

*Thermal Initiation of Methyl Methacrylate
Polymerization by Iron(II) Chelate Complexes l-tris (diethyl
dithiocarbamate) iron (II) .*

γ- Tris (diphenyl dithiocarbamate) Iron (II) .

Amir .F. Dawood -Al Niimi

Department of Chemistry

College of Science

University of Diala

Abstract

The bulk polymerizations of methylmethacrylate initiated by l--
tris (diethyl dithiocarbamate)iron(II) .

γ- Tris (diphenyl dithiocarbamate)iron(II) .

has been studied at ٨٠°C in the dark, without inhibition or
retardation is observed, and the rate of polymerization is directly
proportional to the square root of initiator concentration, the
order with respect to the initiator concentration is (٠,٥),while
the order with respect to monomer concentration was found to
be close to (١,٨) for initiators and this means that the rate of
initiation is dependent on monomer concentration.

The total activation energy (E_t),initiation energy (E_i) and the
values of the kinetic parameter ratio K_p / K_t^{1/2}(where K_p & k_t
the rate constants of propagation and termination respectively)
were determined .

Gravimetric technique is used for determination of the rate
polymerization and viscosity is used for determination of
average degree of polymerization .

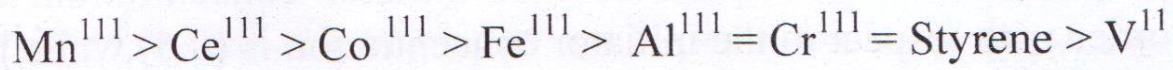
The UV-Vis spectrophotometer is used to determine the rate of
initiator decomposition and the end group in the polymer and IR
spectrophotometer is used to identify the initiators structure
there thermal decomposition products and the tacticity of the
polymer structure chain.

According to the experimental results obtained a mechanism of
thermal initiation reaction is proposed .

المقدمة

يعد ارينت ومندلسون (Arentt & Mendelson) أول من وجد أن كليتا العناصر الانتقالية المتضمنة ذرات واهبة O,O في جزيئه الليكاند لها القابلية لإنتاج جذور حرة أثناء التفكك الحراري لمعقد ثلاثي (اسيتونات الأستيل) الحذب (١١١) $Fe(acac)_3$. ومنذ ذلك الحين، تركز الاهتمام على دراسة حركات وميكانيكية الابتداء للبلورة بالجذور الحرة لمونومات الفايثيل والداينيات بوساطة كليتا العناصر.

واستخدم فعلا $Fe(acac)_3$ كبادئ لبلورة المثل ميثا اكريلات (MMA) حر أريا" عند درجة حرارة (٧٠°C) من قبل براها وناندي (Prabha&Nandi). وتمت بلورة الستايرين عند درجة حر مرة (١١٠°C) بوجود عدد من معقدات العناصر الانتقالية لأستونات الأستيل وفعاليتها تزداد حسب الترتيب الأتي:



واثبت كاستنك ومساعدوه (Kastning & Co-workers) (٣) إن معقدات اسيتونات الأستيل لعناصر (Co^{III} ، Mn^{III}) هي الأكثر فعالية كبادئ حر حرارية في محلول البنزين عند درجة حرارة (٨٠ .C).

و درس كل من مامفورد ولند (Bamford & Lind) (٤) ميكانيكية الابتداء الحر أري بوساطة $M(acac)_3$ ومعقد ثلاثي (ثلاثي فلورو اسيتونات الاستيل) المنغيز $Mn(tfac)_3$ (لبلورة الستايرين والمثل ميثا اكريلات والاكريلونايتريل إذ وجد أن $Mn(acac)_3$ تحفز البلورة بسرعه ملائمة عند درجة حرارة (٨٠ °C) ، ويتضمن التفاعل انشطار أحد الليكاندات على شكل جذر حر- هو البادئ لعملية البلورة ومصحوبا" باختزال (Mn^{III}) إلى (Mn^{II}). وجد مامفورد ولند إن $Mn(tfac)_3$ هو من البادئات الانتخابية للمونومر، إذ انه ذو فعالية أعلى بكثير من $Mn(acac)_3$ اتجاه مونومات المثل ميثا اكريلات والاكريلونايتريل ضمن مدى حر أري (٦٠ - ٨٠ C) ولكنه غير فعال نسبيا" تجاه خلال الفايثيل وعديم الفعالية

تجاه الستايرين، نتيجة للجذب الالكتروني القوي من قبل مجموعة (-Cf₃) فأنها تفرض أن تتم عملية البدء عن طريق مسلك قطبي.

وبين بامفورد (Bamford) ^(٥) بأن Cu(acac)₂ بالاقتران مع ثلاثي كلورو خلات الأمونيوم تحفز الابتداء الحراري بوساطة ميكانيكية الجذور الحرة للـMMA عند درجة حرارة (٨٠ °C).

أما اندكثور ولندر (Indictor & Linder) ^(٦) فبينوا أن (Cu(acac)₂, Co(acac)₂, Fe(acac)₂ تحفز عملية البلمرة بوجود هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي.

واثبت عليوي وبامفورد ^(٧) (Aliwi & Bamford) إن المعقد (Vo(acac)₂Cl) بادئ ضوئي جيد لعملية البلمرة الفايينيلية بالجذور الحرة عند طول موجي (T=٣٦٥nm) وبدرجة حرارة (٢٥°C) ومن ثم أنبت فعاليتها كبادئ حراري البلمرة ضمن مدى حراري من (٤٠ °C) إلى (٨٠ °C).

ومن ثم قام عليوي (Aliwi) ^(٨) بدراسة معقدات ميثوكسو- أو كسو بس (٨- كوينولوكسو) فناديوم V واثبت كفاءتها كبادئ ضوئي لبلمرة ال MMA عند طول موجي (T=٣٦٥nm) وبدرجة حرارة (٢٥°C).

قام كل من ثاكاراجان وناندي وكالبكام (Nandi ، Thiagarajan & Kalpagam) بدراسة المعقد N،N ، أثيلين بس (سالسليدين امينيتو) (بنزويل اسيتونيتو) كوبلت (١١١) Ba(CoSalen) كبادئ حراري لبلمرة المثيل ميلثاكريلات عند مدى حراري بين (٧٠ °C) إلى (٨٠ °C).

وتمكن أنكاونيك ^(١٠) S.Lenka & P.Nayak ان من استخدام معقدات الأستيل اسيتونات للعناصر ٣ + ٣ + ٣ Mn ، Fe+٣، Co+٣ كبادئ حرارية في البلمرة المشتركة لمونمر أت ال MMA مع النايلون.

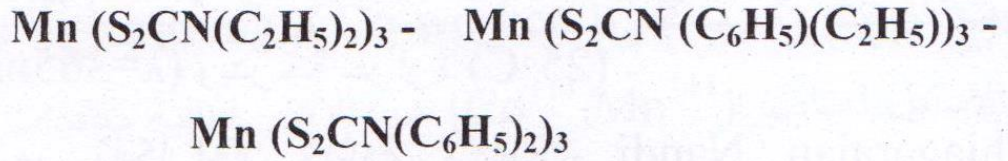
وقام عبد الله و خليوي ^(١١) (Aliwi & Abdullah) بدراسة معقدات ثلاثي (ثنئي الكيل نتائج ثايوكارباماتو) أو كسي فناديوم v كبادئات ضوئية لبلمرة الستايرين عند طول موجي (y=٣٦٥nm) (وبدرجة حرارة مرة) (٢٥ °C) وقد اثبت فعاليتها كبادئات حرارية للبلمرة ضمن المدى الحراري (٦٠-٨٠ °C) ^(١٢)

قامت صالح (N.J.Saleh) ^(١٣) إن بدراسة المعقد كلورو او كسو (٤)-N برونو فنيل (سالسليدين امينيتو) فناديوم v وأثبتت بأنه يستطيع بدء بلمرة الستايرين والمتبل

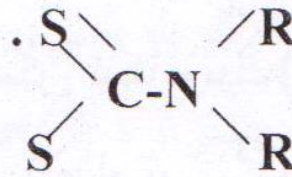
ميثا اكريلات عند تعريضه لضوء طوله الموجي ($y=365nm$) وبدرجة حرارة (٢٥- C) . ووجدت إن هذا المعقد يمكن أن يعمل كبادئ حراري أيضا" البلمرة عند (٨٠٥ C)^(١٤).

و درست الابتداء الحراري للمثيل ميثاكريلات بواسطة المعقد ميثوكسي اوكسو ثنائي ٤ (N- بر ومو فنيل) سالسليدين امينيتو) فناديوم v عند درجة حرارة (C٨٠) وكانت رتبة التفاعل بالنسبة لتركيز البادئ (٠,٥) بينما كانت الرتبة (٨ . ١) بالنسبة لتركيز المونمر^(١٥).

وتم دراسة الابتداء الحراري لبلمرة المثيل ميثا اكريلات ١٦ باستخدام بادئات حرارية جديدة لمعقدات المنغنيز (١١١) لثنائي أثيل وأريل ثنائي ثايوكاربامات والتي هي:



إذ تمت عملية الابتداء بواسطة الانقسام المتجانس للاصرة Mn-S لإنتاج جذر حر لثنائي الكيل ثنائي ثايوكاربامات والذي يمتلك التركيب الآتي



ويهدف البحث الحالي إلى استخدام بادئات حرارية جديدة لمعقدات الحديد (Fe+٣) لبلمرة المثيل ميثا اكريلات بدرجة (٨٠٥ C) وهذه المعقدات هي:

١- لا يثني (ثنائي أثيل ثنائي ثايوكاربامتو) حديد (١١١)

٢- ٣ - Fe [S^٢CN(C^٢H^٥)^٢] (Iron (diethyl dithiocarbamate) (١١١)

٢- تلا ثي (ثنائي فنيل ثنائي ثايوكاربامتو) حديد(١١١)

Tris (di phenyl dithiocarbarnato)Iron (١١١) Fe [S₂CN(C₆H₅)₂]₃ ومقارنة فعالية الجذور الحرة المتكونة من تجزئة هذه البادئات تجاه عملية الابتداء وتأثير مجموعة الفينيل في الجذور الحرة على استقراريتها الرنينية وكفاءتها في عملية ابتداء البلمرة. وتعيين بعض الثوابت الحركية وطاقة التنشيط الكلية لعملية البلمرة ولعملية البدء بالبادئات أعلاه.

٢- الجزء العملي

٤,٢ تنقية المواد الكيميائية:

تم تنقية المتبل ميثا اكريلات بإتباع الطريقة المتبعة من قبل بامفورد ولند^(٤). إما البنزين تم تنقيته بتجفيفه بإضافة CaH₂ إليه^(١٧)، ثم يقطر تحت الضغط الجوي الاعتيادي.

٢.٢- تحضير المواد الكيميائية:

١- ثلاثي وثنائي أنيل ثنائي ثايوكاربامتو) حديد (١١١):-

تم تحضيره حسب الطريقة المتبعة من قبل White & Co-workers^(١٨) بمزج المحلول المائي ل ٣٥. ١غم (٠,٠٠٥ مول) من FeCl₃. ٦H₂O مع المحلول المائي لملح الليكاند NaS₂CN(C₆H₅)₂ ٢,٥٧غم (٠,٠١٥ مول) مع التحريك تكون مباشرة راسب اسود بعد ترشيحه وغسله بالماء المقطر جفف تحت ضغط مخلخل وبدرجة حرارة المختبر وأن درجة انصهار هذا المعقد (٢٤٠ °م).

٢- ثلاثي (ثنائي فنيل ثنائي ثايوكاربامتو حديد (١١١) :

حضر هذا المعقد حسب الطريقة المقترحة من قبلي^(١٩)

٣ تحضير ثنائي فنيل ثنائي ثايوكاربامات الصوديوم:

تم تحضيره بإتباع الطريقة المقترحة من قبل فوكل (Vogel)^(٢٠) في تحضير NaS₂CN(C₆H₅)₂ والمحضر من قبلي مسبقا^(١٩)

٣,٢- التقنيات المستخدمة

١,٣,٢- تعيين سرعة البلمرة:

تم استخدام الطريقة الوزنية في تعيين سرعة البلمرة (∞) وذلك بوضع (٥) مل من محلول البادئ المذاب في ال MMA وبتراكيز معينة في أنابيب التفاعل وزجاج البايركس بقطر (١,٥) سم وهو (١٥) سم منتهي بصنوبر يربط بمنظومة غاز النتروجين لطراد الأوكسجين المذاب والذي يسلك كعامل مثبت في عملية البلمرة بالجذور الحرة (٢١). وذلك بأمر أر غاز النتروجين المشبع بالمثيل ميثا اكريلات لفترة (٢٠) دقيقة بعدها تغلق أنبوبة التفاعل بشكل محكم وتغطي بورق الألمنيوم لحجبها عن ضوء المختبر، وتوضع في حمام مائي بدرجة حرارة ٨٠ م وبعد انتهاء فترة التفاعل يتم ترسيب البوليمر الناتج في (٥٠) ملي من الكحول المتبقي أي بنسبة (١٠:١) لضمان الترسيب التام، يترك البوليمر المترسب لليوم التالي قبل أن يرشح باستخدام (٤ Filter center crucible type)، بعد ذلك يغسل البوليمر الناتج بالكحول المثيلي ثم يجفف تحت ضغط مخلخل وبدرجة (٨٠م) في فرن التفريغ ثم يوزن البوليمر مرات عدة لحين الحصول على وزن ثابت، ومنه نجد معدل سرعة البلمرة (٣) بتطبيق المعادلة (١):-

$$\omega = - \partial [M] / \partial t = \frac{[M^{\circ}] \times \text{conv}\%}{100 \times t \text{ (sec)}} \dots\dots\dots (1)$$

إذ أن

$$[M^{\circ}] = \text{التركيز الابتدائي للمونمر (مول / لتر)}$$

$$t = \text{زمن البلمرة الثواني}$$

$$\text{conv}\% = \text{النسبة المئوية للمونمر المتحول إلى بوليمر وتم حسابها من المعادلة}$$

-(2):

$$\text{conv}\% = \frac{\text{Wt .of produced polymer (gm)}}{\text{wt .of monomer (gm)}} \times 100 \dots (2)$$

Diala , Jour , Volume , ٤٢ , ٢٠١٠

Diala , Jour , Volume , ٤٢ , ٢٠١٠

Diala , Jour , Volume , ٤٢ , ٢٠١٠

حرارة ٢٥ م، فلا نجد من الضروري تصحيح معدل سرعة البلمرة بسبب تغير لزوجة محلول ال MMA في البنزين. نتفق هذه النتائج المستحصلة في هذا البحث مع النتائج السابقة فالنتائج التي حصل عليها مامفورد ولند (٤) كانت رتبة المونومر (١,٥) في بلمرة ال MMA بواسطة $Mn(acac)_3$ (C ٨٠ ٥) وكذلك (١,٥) عند بلمرة الستايرين في البنزين و (١,٢) في خلال الأثيل. وكذلك ما حصل عليه ثاكاراجان ومساعديه ١٩ في بلمرة ال MMA بواسطة (CoSalenBa) عند درجة حرارة C ٨٠ إذ كانت رتبة المونومر ٤. ١. وكانت قيم رتبة المونومر مقاربة إلى (٢) عند بلمرة ال MMA بواسطة معقدات ثايوكاربمات المنغنيز (١٦) . ومقاربة إلى (١,٨) عند البلمرة الحرارية ل MMA عند درجة حرارة C -٨٠ باستخدام البادئ [VO(BrC_٦H_٤N:CHOC_٦H_٤)_٢OCH)_٣]^(١٥) وغيرهم جميع الباحثين اقترحوا تكون معقد بين الكلويت والمونومر ويعاني تفاعل أكسدة واختزال حراري وأن سرعة الابتداء تعتمد على تركيز المونومر. وبهذا يمكن الاستنتاج ان رتبة المونومر في البلمرة الجذرية الفايينيلية تكون دائما بين-٢) و١,٢ وهذا يؤكد إن آلية مرحلة الابتداء في البلمرة الجذرية الحرارية الفايينيلية بواسطة معقدات العناصر الانتقالية تختلف عن آلية مرحلة الابتداء بواسطة البادئات التقليدية، وذلك بمشاركة جزئية المونومر بعملية الابتداء عند استخدام بادئات غير تقليدية كمعقدات العناصر الانتقالية

$y = 0.77$ عند درجة حرارة 80°C (٢٦،١٣،١٦) وهذه العلاقة تنطبق فقط على البلمرة بالجذور الحرة التي تكون خالية من تعقيدات الإعاقة والمنع وانتقال السلسلة.

إن قيم $(K_t / K_p^{1/2})$ متقاربة وتساوي (٠،١٦٢،٠،١٦٧) لكل من البادئين (١١،١) على التوالي. وهذه القيم متقاربة مع ما وجدته بامفورد ولند^(٤) البلمرة MMA J بواسطة $\text{Mn}(\text{acac})_3$ عند (80°C) والتي تساوي $1.17 \cdot 10^{-1} \text{mol}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ ومع القيمة التي حصل عليها ثاكاراجان وناندي وكاليكام^(٤) البلمرة ال MMA بواسطة بدرجة حرارة (80°C) تساوي $1.174 \cdot 10^{-1} \text{mol}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ وأن قيمة K_p / K_t $(1/2)$ تبلغ $1.091 \cdot 10^{-1} \text{mol}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ عند بلمرة ال MMA بوجود البادئ (AIBN) بدرجة حرارة (77°C) ومع القيمة $1.1 \cdot 10^{-1} \text{mol}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ عند بلمرة ال MMA بوجود البادئ $[\text{VO}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N:CHOC}_6\text{H}_4)_2\text{OCH}_3]$ عند (80°C) ^(١٥). أن معدل سرعة الابتدء (p) المحسوبة من معادلة سرعة البلمرة (المعادلة رقم ٧) وقيم الثابت $(K_p / K_t^{1/2})$ تمثل في المعادلتين الاتيتين: لكل من البادئين (١١،١) على التوالي.

Diala , Jour , Volume , ٤٢ , ٢٠١٠

٣,٣- التغيير في طيف الامتصاصية وتعيين ثابت تجزئ البادئ (kd):

إن الامتصاصية^(١٩) بين (٦٠٠-٤٠٠) نانومتر تكون عريضة وواطئة الشدة وتمثل طيف المجال الليكائدي وينشأ نتيجة لانتقال الألكترونات بين أوربتالات (d) للعنصر الانتقالي، أما الامتصاصية بين (٤٠٠-٣٠٠) نانومتر تمثل طيف انتقال الشحنة، في حين إن الامتصاصات بين (٣٥٠-٢٨٠) نانومتر تمثل طيف الليكائدي وينشأ نتيجة انتقال الألكترونات بين الأوربتالات الجزيئية لليكائدي ثنائي الكيل (أو أريل ثنائي ثايوكاربامات إذ يتم الانتقال من الأوربتالات ألتر ابطية (π) أو من الأوربتالات غير ألتر ابطية (σ)، ان إلى أوربتالات مضادة لارتباط (π)).

ولغرض تحديد رتبة تفاعل التجزئة الحرارية لهذه المعقدات تم تسجيل مطيافية I JV/VIS للمحاليل عند تسخين البادرات في إل MMA بدرجة حرارة (٨٠ ° C) (لوحظ إن أطيف المعقدات تتغير مع زمن التسخين وأظهرت نقصان في امتصاصية المعقدات بمرور زمن التسخين، وأن النقصان في شدة حزم انتقال الشحنة نتيجة لاختزال Fe^{+3} إلى Fe^{+2} أي عملية تأكسد واختزال ذاتي، وهذا السلوك للمعقدات ثلاثية التكافؤ معروف عند تعرضها للضوء أو الحرارة تتجزأ ولذا تستعمل كبادئات بلمرة. ولحساب ثابت التجزئة الحرارية للمعقدات تم رسم العلاقة بين زمن التسخين (t) و $\ln(A_t - A_{\infty})$ وبدرجة حرارة (٨٠ ° C) نحصل على خط مستقيم يمثل ميله القيمة (kd) المبينة في أدناه مما يدل على أن التجزئة الحرارية من المرتبة الأولى وهذا يتفق مع التجزئة الضوئية لهذه المعقدات^(١٩).

يتضح إن سرعة تجزئة البادئين تزداد حسب الترتيب (١١ > ١) وهذا يتفق تماما مع كفاءة البادئات حيث أتضح إن بسرعة ابتداء البلمرة تزداد بالترتيب التالي ١ < ١١

٣,٤- تشخيص الانتظامية الفراغية للبوليمر (Tacticity):

تم تعيين الانتظامية الفراغية لرقائق البولي MMA الناتج وباستخدام مطيافية ال IR وذلك بإعادة ترسيب البوليمر الناتج ثلاث مرات من الكلوروفورم بواسطة

الكحول الميثيلي وتم عمل رقائق من البولييمر وذلك باذابته في الكلوروفورم وتركه ليتبخر بدرجة حرارة الغرفة. وعند مقارنة مطيافية ال IR الرقيقة بولي MMA المنتجة باستخدام بيروكسيد ثنائي البنزويل كبادئ (بوليمر عشوائي) ^(٢٩) ولرقيقة بولي MMA المحضرة في هذا البحث أتضح إن المطيافيتين متماثلة مما يدل على إن البولييمر المحضر هو بولييمر عشوائي (Atactic) .

٥,٣- تشخيص المجموعة النهائية للبوليمر:

تم الاعتماد على طيف الأشعة فوق البنفسجية من خلال ما اقترحه أوستو (٣٠-٣٢) (Ostu) من أن مجموعة ثنائي الكيل ثنائي ثايوكاربامات (R₂NCS₂) عندما تكون متصلة بسلسلة بولييمر (S₂CN R₂) كسلسلة بولي MMA فان لها قمة امتصاص عند (٢٧٨-٢٨٢ nm) والتي يكون لها معامل امتصاص مولاري يساوي ١٣٥٠٠ لتر/مول. سم باستخدام السايكلو هسكان كمذيب. إن طيف الأشعة فوق البنفسجية للبوليمر الناتج يظهر حزمة امتصاص قوية لها قمة امتصاص عند طول موجي ٢٨٣ nm وهذا يتفق مع ما وجدته أروستو وزملاؤه للبولي مثل ميثا اكريلات.

و حصل عبد الله ^(١٢) على نتيجة مشابهة عند تشخيص المجموعة النهائية للبولي ستايرين عند استخدامه لبادئ أوكسو ثلاثي (ثنائي أثيل ثنائي ثايوكاربامات) فناديوم مما إذ ظهر حزمة امتصاص قوية عند طول موجي للبوليمر ٣٠٨ nm. وحصلت عبير ^(١٦) على نتائج مشابهة عند تشخيص المجموعة النهائية للبوليمر MMA استخدامها بادنات ثلاثي (ثنائي أثيل ثنائي ثايوكاربامات) المنغيز حيث ظهرت

حزمة امتصاص قوية لها قمة امتصاص عند طول موجي (٢٨٥,٥ nm) .

Diala , Jour , Volume , ٤٢ , ٢٠١٠

References :

- ١-E.M.Arnett
and Mendelson, J. Amer. Chem. Soc, ٨٤, ٣٨٢١ (١٩٦٢).
- ٢-R-prabha and U.S. Nandi J. polym. sci, polymer letters, ١٤, ١٩
(١٩٧٦).
- ٣-E.G.Kastning, H. Naamann, H. Reis and C. Berding, Angew.
Chem. Inter. Edn, ٣, ٣٢٢ (١٩٦٥).
- ٤-C.H. Bamford and D.J. Lind, Proc. Roy. Soc, A, ٣٠٢, ١٤٥ (١٩٦٨).
- ٥- C.H. Bamford G.C. Eastmond and J. A. Rippon, -Trans. Faraday
.soc, ٥٩, ٢٥٤٨ (١٩٦٣).
- ٦-N. Indictor and C. Linder, J. Polym. Sci, A, ٣, ٣٦٦٨ (١٩٦٥).
- ٧-S.M. Aliwi and C.H. Bamford, j. chem. soc, Faraday Trans, ١, ٧٠,
٢٠٩٢ (١٩٧٤).
- ٨- S.M. Aliwi, Ph .D. Thesis, univ of Liverpool. ١٩٧٦.
- ٩.-Thiagarajan, U.S. Nandi and V. Kalpagam, Eur-polym. j, ١٨,
٢٦١ (١٩٨٢)
- ١٠-S. Lenka and P. Nayak, I. Applied. polymer Science ٢٧, ١٩٥٩ (١٩٨٢).
- ١١ - S.M. Aliwi and S.M. Abdullah, Iraqi .J. of chem. , No. 1, ٢٤, ١٥
(١٩٩٨).
- ١٢- S.M. Abdulah, M. Sc. Thesis Univ .of Mustansiriah ١٩٩٤.
- ١٣-N.J. Saleh and S.M. Aliwi, Basrah. J. Sci, No, ١٥, ٨٩ (١٩٩٧).

- ١٤- N.J. Saleh and S. M. Aliwi eng and Technology, No.٣,١٧, ٢٨٣(١٩٩٨).
- ١٥-N.J.Saleh Eng and Technology,vol.٢٥,No.1, (٢٠٠٧).
- ١٦-A.H.Mustafa ,M. Sc. Thesis, Univ. of Mustansiriah ١٩٩٩.
- ١٧- F.A.cotton|&G.Wilkinson, advanced Inorganic Chemistry " ٤th ed John Wiley&Sons,NewYork-١٩٨٠-p.٢٤٩.
- ١٨-A.H.White,R.Roper,E.Kokot,H.Waterman and R.L.Martin Aust, J.Chem., ١٧,٢٩٤(١٩٦٤).
- ١٩-A.F.Dawood,Ph.D.Thesis, Univ. of Mustansiriah ١٩٩٩.
- ٢٠- Vogel practical Organic Chemistry" ٣rd ed Longman, London(١٩٦٤),page ٦٤٢.
- ٢١ -E.A.Collins, experimental in Polymer Science ",john Wily& Sons, New York-١٩٧٣
- ٢٢-R.Houwink ,J . Pract .Chem., ١٥٧ ,١٥ (١٩٤٠).
- ٢٣- J Brandrap and E.H.Immergat, Polymer Handbook" ٢ nd John Wily &sons ,Inc., NewYork (١٩٧٥).
- ٢٤-L.M.Arnett,J.Amer.Chem.Soc., ٧٤,٢٠٢٧(١٩٥٢).
- ٢٥-E.C.Leonard ,vinyl&Diene monomer, Part ١ &٢ ,Wiley Interscience,1٩٧1.
- ٢٦- G.V. Schulz , G.H.Olive and S.O'live., Maltromol.chem., ٣١,٨٨(١٩٥٩).
- ٢٧-M.S.Matheson,E.E.Auer,E.B.Bevilacqua and E.J.Hart J.Amer . Chem.Soc., ٧١,٤٩٧(١٩٤٩).

٢٨-M.H.Mackay and H. W. Melville, Trans. Faraday Soc.,
٤٦,٦٣(١٩٥٠).

٢٩-Hummel School ,Atlas of Polymers plastics Analysis," V ol
١,٢ nd ed Carl Hanser Verlag Chemie ,Munich -١٩٧٨.

٣٠-T.Otsu& M.Yoshida,Macromol .Rapid commun., ٣,١٢٧-
١٩٨٢.

٣١- T.Otsu& M.Yoshida,polymer Bulletin ,٧,٤٥-١٩٨٢.

٣٢- T.Otsu& M.Yoshida,polymer bulletin,١ ١-١٣٥-١٩٨٤.

Diala , Jour , Volume , ٤٢ , ٢٠١٠

Diala , Jour , Volume , ٤٢ , ٢٠١٠

Diala , Jour , Volume , ٤٢ , ٢٠١٠
