تحضير بولي (أكر يلو حامض الهيدروكساميك) من البوليمر (مثيل اكريلات) ودراسة أستخدامة في تنقية المياه من العناصر الفلزية الثقيلة.

صداع عبد عبدالله جمال

قسم الكيمياء / كلية التربية للبنات

جامعة الأنبار

e-mail: Sadda_ab@yahoo.com

ABSTRACT

The aim of this research is the preparation of Poly (Methylacrylate) by a free radical initiating process for polymerization methyacrylate using benzoyl peroxide as an intiator at (70°C) and(10%) ratio of conversion. Conversion of the ester group of the Poly (Methylacrylate) in to Hydroxamicacid was carried out by treatment of (PMA) with hydroxylaminehydrochloride in alkaline medium at (pH=13) using Sodium Hydroxide. The poly hydroxamic acid was identified by (FT-IR) spectroscopy. Sorption Capacity (qe) of the metal ions (Fe^{3+}) , (Cu^{2+}),(Ni^{2+}), (Co^{2+}) ,(Cr^{3+}),(V^{3+}),(Zn^{2+}),(Al^{3+})and (Pb^{2+}) by using (PHA) was determined . Also the study showed that there was an effect of initial (pH) and temperature on the sorption capacity of the metal ions , by poly Hydroxamic acid.

الخلاصة

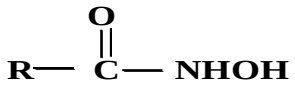
يتضمن البحث تحضير البوليمر (مثيل اكريلات) وذلك باستخدام ميكانيكية الجذور الحرة للبلمرة مثيل اكريلات وبواسطة بيرو كسيد البنزويل كبادئ وبدرجة حرارية (70°c) وبنسبة تحول (10%). ثم تم تحويل البوليمر ا الناتج الى بولي حامض الهيدروكساميك وذلك بمفاعلة البوليمر (مثيل اكريلات) مع هيدروكسيل أمين هيدروكلورايد في وسط قاعدي قوي (pH 13) باستخدام هيدروكسيد الصوديوم مع إجراء تصعيد حراري بدرجة (70°C) ولمدة (18) ساعة . تم تشخيص المركب الناتج باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (IR-FT) . تم تعيين سعة الاحتجاز (sorption Capacity) لأيونات العناصر الفلزية الثقيلة مثل ألحديديك (Fe^{3+})

* *Presented at the second conference on Chemistry, University of Mosul, college of Education, 17-18 Novamber-2013.*

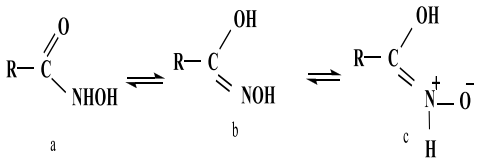
,النحـــاس (Cu^{2+}),النيكـــل (Ni^{2+}) , الكوبلـــت(Co^{2+}) , الكـــروم (Cr^{3+}) , الفنـــاديوم (V^{3+}) , الخارصـين (Zn^{2+}), والرصـاص (Pb^{2+}) بوسـاطة بـولي حـامض الهدروكسـاميك . وكـذلك تـم دراسة تأثير الدالة الحامضية (pH) ودرجة الحرارة على سعة الاحتجاز(q_e) لأيونات العناصر الفلزية الثقيلةمن محاليها المائية بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك .

المقدمة Introduction

يعتبر حامض الهيدروكساميك ومشتقات النيتروجين المعوضة من المركبات العضوية ، وتستخدم كليكاندات ثنائية السن ، ويمكن أن تتاصر مع الحديد الثلاثيFe^{+3} والنحاس الثنائي Cu^{+2} لتعطي معقدات ملونة يمكن استخدامها في التحليل اللوني ،لتقدير ايون الفلز وحامض الهيدروكساميك[1,2]. وأن الصيغة الكيمياوية العامة حوامض الهيدروكساميك هي



حيث أن R مجموعة الكيل مشبعة أو غير مشبعة أو مجموعة أريل معوضة . وتحتفظ المجموعة الفعالة بخواصها مهما كان تركيب بقية الجزيئة[3]. وعلى الرغم من الخواص المهمة لحوامض الهيدروكساميك الا انه يعد واحداً من اقل المركبات التي وصفت خواصها والتي تشكل صعوبة في تحديد التركيب الصحيح لحامض الهيدروكساميك وذلك لأنها تكون بثلاثة أشكال متماثلة في التراكيب الكيمياوية (tautomeric forms) وكما موضح في الصيغ التركيبية (a,b,c).



R = alkyl or aryl group

وفي أول دراسة أجريت من قبل الباحث (H–Lossen) عام (1869) بينت المفاهيم الأساسية لتكوين وتفاعلات وتركيب حوامض الهيدروكساميك. كيمياء حامض الهيدروكساميك حفزت من عزل وفصل بعض المركبات الطبيعية التي وجدت بالدرجة الأولى في الفطريات والطحالب ، والتي تعد مضادات حيوية فعالة ضد عوامل نمو وانقسام الخلايا في الأورام الخبيثة كما يؤدي حامض الهيدروكساميك فعلاً مهما في امتصاص الحديد أثناء العمليات الايضية كما أن التراكيب والمواد المصنعة لحوامض الهيدروكساميك أظهرت بأنها مواد مضادة للفطريات ومضادة لمرض الملا ريا والفعاليات البكتيرية [7,8]من الوسائل البديلة لتصنيع كواشف مخلبية

ثابتة وتمتاز بانتقائية عالية لاسيما مع بعض الأيونات الفلزية الثقيلة مثل الحديد . وتمت من تصنيع بوليمر خاص لهذا الغرض . وان سلسلة هذا البوليمر تحتوي على وحدات من حامض الهيدروكساميك وبمسافات بينية مناسبة بحيث تسمح لحوامض الهيدروكساميك أن تتناسق مع ايون الحديديك لتعطي معقد ثماني السطوح (Octahedral Complex) بنسبة (3:1) وباستقرارية عالية [9,10,11]. وتوجد نوعان ون المركبات المعروفة التي تتكون من ببتيد سداسي حلقي يمتلك ثلاثة سلاسل جانبية كل واحدة تحمل مجموعة حامض الهيدروكساميك النوع الأول هو((Frrioxamines) والتي تمتاز بانتقائية عالية للأرتباط بأيون الحديد والتي يجعل منة عامل مهم في خزن الحديد في الحية .أما النوع هو (Desferrioxmine B) والذي يستخدم سريرا لعلاج التسمم بالحديد من خلال اقتناص أيون الحديد [12,13] .

الجزء العملي:: EXPERIMENTAL

الأجهزة المستحدمة :

تم استخدام الأجهزة الآتية لانجاز البحث ,حمام مائي مزود بجهاز تبريد وتسخين ومضخة لتدوير السائل نوع MGW-Laudu RMS-6 و ميزان حساس نوع BL 210 S , مطياف الأشعة تحت الحمراء نوع مطياف الأشعة تحت الحمراء , مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية نوع GBC, جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectroscopy(AAS) model Berkin مقياس الحموضة pH meter thermometer , وجهاز الطرد المركزي Centrifuge .

المواد الكيمياوية :

المونيمرمثيل أكريلات (BDH 99%) أزيلت منها المواد المثبطة لعملية البلمرة بغسلها عدة مرات بمحلول (10%) هيدروكسيد الصوديوم ثم بالماء المقطر للتخلص من القاعدة ثم جففت تحت ضغط مخلخل وحفظت مع فلز الصوديوم لحين لأستعمال . المذيبات البنزين (**99%**) تمت تنقية بالتقطير تحت ضغط مخلخل بيروكسيد البنزويل (Benzoul Peroxide) تمت تنقية بطريقة التبلور بأستخدام الميثانول . هيدروكسيل أمين هيدروكلورايد (97% GPR) ايثانول مطلق (BDH 99%) خلات الصوديوم (BDH 99%) . غاز النيتروجين [14].

طريقة تحضيربولي مثيل أكريلات: (Poly(methacrylate

أستخدمت طريقة البلمرة الجذرية باستخدام البادئ بيرو كسيد البنزويل (B.P) وبدرجة (70°c) حيث تم وضع ((30)مل من مثيل أكريليت و (0.03) غم من بيروكسيد البنزويل في دورق كروي جاف ذو سدادة مطاطية محكمة ومهيأة لهذا الغرض . مرر تيار من غاز النيتروجين لمدة (10) دقائق لطرد الأوكسجين المذاب . غطس الدورق في حمام مائي بدرجة

(70°C) لمدة (15) دقيقة ثم رفع الدورق وبرد بشكل مفاجئ في كأس يحتوي على الثلج . ثم رسب البوليمر المتكون باستعمال الميثانول المحمض بقليل من حامض الهيدروكلوريك المركز رشح باستعمال (Glass Contere Filter) جفف في فرن تجفيف ثم وزن لعدة مرات لحين ثبوت الوزن شخص باستخدام جهاز (F.T.I.R) [15,16] .

تحضير بولي حامض الهيدروكساميك :

تم إذابة (14) غرام من هيدروكسيل أمين هيدروكلورايد في (70) مل بنسبة (5:1) ماء :ايثانول و (11) غرام من هيدروكسيد البوتاسيوم المذاب بقليل من الماء المقطر برد المزيج مع المراعاة عدم السماح لدرجة الحرارة إن ترتفع أكثر من (10°C) وذلك بوضع المزيج في حمام ثلجي .لكي يترسب كلوريد البوتاسيوم الذي يتخلص منة بالترشيح . تم مزج الرشح والذي هو هيدروكسيل أمين مع (20)غرام من البوليمر المحضر في الخطوة السابقة بولي مثيل أكريلات يضاف محلول هيدروكسيد البوتاسيوم إلى أن تصبح PH تساوي (12-13) يربط الدورق إلى مكثف عاكس تم أجراء التصعيد الحراري لمدة (18) ساعة .جمع الناتج النهائي بالترسيب وغسل بالماء المقطر المحمض ب (0.5) حامض الكبريتيك والأسيتون [17,18,19] . شخص المركب الناتج باستخدام جهاز (F.TI.R) .

دراسة خصائص بولي (حامض الهيدروكساميك)

تعيين سعة الاحتجاز (Sorption) لأيون الحديديك Fe^{+3} :

تم مزج (50) مل بتركيز (100 ppm) من محلول أيون الحديديك **Fe^{+3}** مع واحد غرام من رزن بولي حامض الهيدروكساميك وباستخدام جهاز الرج الكهربائي (Shaker) بدرجة (25° c) لمدة (5) ساعة لزيادة أمتصاص ايون الحديديك من قبل بولي حامض الهيدروكساميك بعد ذالك فصل النموذج بواسطة جهاز الطرد المركزي (Centerfuge) . ثم جرى بعد ذلك تعيين التركيز المتبقي لأيون الحديديك في الرشح وباستخدام مطياف لأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV.Vis) ومن المنحي القياسي لقيم الامتصاصية تم تعيين تركيز الاتزان لأيون الحد يديك , تم تعيين سعة الأحتجاز(Sorption)باستخدام المعادلة الآتية [20,21,22] :

$$Sorption\ Capacity \quad (q) = \frac{(C_\circ - C_e) \times V}{M}$$

حيث أن $C_\circ$ = التركيز الابتدائي لأيون الحد يديك

C_e = تركيز الاتزان لأيون الحد يديك mg/liter بعد 15 ساعة

V = حجم المحلول

q = mg / g سعة الامتصاص

M = gm وزن الماد الماصة (بولي حامض الهيدروكساميك)

بالطريقة نفسها تم تعيين سعة سعة الاحتجاز (Sorption) لأيونات النحاس Cu^{2+} (),النيكل (Ni^{2+}) , الكوبالت(Co^{2+}) , الكروم (Cr^{3+}) , الفناديوم (V^{3+}) .

تعيين سعة الاحتجاز (Sorption) لأيون الرصاص(Pb^{2+}):

تم مزج (50) مل بتركيز (100 ppm) من محلول أيون الرصاص(Pb^{2+}) مع واحد غرام من رزن بولي حامض الهيدروكساميك وباستخدام جهاز الرج الكهربائي (Shaker) بدرجة (25° c) لمدة (5) ساعة لزيادة امتصاص ايون الرصاص(Pb^{2+}) من قبل بولي حامض الهيدروكساميك بعد ذالك فصل النموذج بواسطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) . ثم جرى بعد ذلك تعيين التركيز المتبقي لأيون الرصاص(Pb^{2+}) في الراشح وباستخدام جهاز الامتصاص الذري (AAS)ومن المنحي القياسي لقيم الامتصاصية تم تعيين تركيز الاتزان لأيون الرصاص(Pb^{2+}), تم تعيين سعة الاحتجاز(Sorption)باستخدام المعادلة الآتية :[20,21,22]

$$Sorption\ Capacity \quad (q) = \frac{(C_\circ - C_e) \times V}{M}$$

حيث أن $C_\circ$ = التركيز الابتدائي لأيون الحد يديك

C_e = تركيز الاتزان لأيون الحد يديك mg/liter بعد 15 ساعة

V = حجم المحلول

q = mg / g سعة الامتصاص

M = gm وزن الماد الماصة (بولي حامض الهيدروكساميك)

بالطريقة نفسها تم تعيين سعة الاحتجاز (Sorption) لأيون الخارصين (Zn^{2+}) .

دراسة تأثير PH على سعة الاحتجاز (Sorption) بولي حامض الهيدروكساميك للأيونات الفلزية:

تم تحضير سلسلة من المحاليل وذلك بمزج 50 مل بتركيز 500ppm لأيون الحديديك وبمدى PH (2,4,6,8,10,12) مع واحد غرام من بولي حامض الهيدروكساميك في قناني محكمة الغلق وحرك المزيج في جهاز الرج الكهربائي (Shaker) لمدة خمسة ساعات . بعد ذلك تم فصل الراشح باستخدام جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وعين تركيز ايون ألحديديك المتبقي في الرشح بالطريقة نفسها في الخطوة السابقة [23,24] . بالطريقة نفسها تم تعيين سعة الاحتجاز (Sorption) لأيونات (Cu^{2+}),ا (Ni^{2+}) , (Co^{2+}) , (Cr^{3+}) , (V^{3+}) (Zn^{2+}) و (Pb^{2+}) .

دراسة تأثير درجة الحرارة على سعة الاحتجاز (Sorption) بولي حامض الهيدروكساميك للأيونات الفلزية:

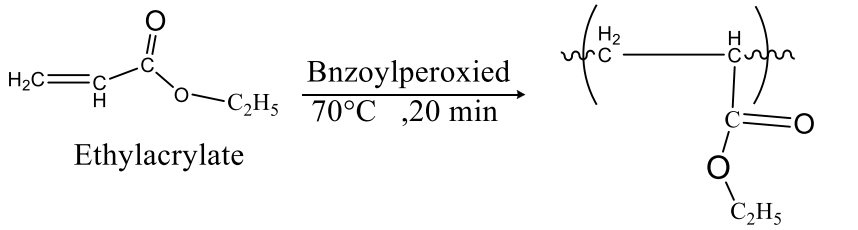
تم تحضير سلسلة من المحاليل وذلك بمزج 50 مل بتركيز 500ppm لأيون الحد يديك مع واحد غرام من بولي حامض الهيدروكساميك في قناني محكمة الغلق وحرك المزيج في جهاز الرج الكهربائي (Shaker) لمدة خمسة ساعات وبدرجات حرارية (10,20,30,40,50,60,70,) درجة مئوية . بعد ذلك تم فصل الراشح باستخدام جهاز الطرد المركزي Centrifuge) وعين تركيز ايون الحد يديك المتبقي في الرشح بالطريقة نفسها في الخطوة السابقة [25,26] . بالطريقة نفسها تم تعيين سعة الاحتجاز (Sorption) لأيونات Cu^{2+} (), (Ni^{2+}),(Co^{2+}),(Cr^{3+}) , (V^{3+}) , (Zn^{2+}) و(Pb^{2+}) .

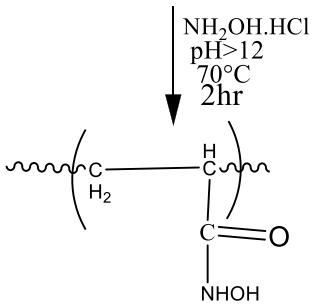
النتائج والمناقشة

خواص بولي حامض الهيدروكساميك :

Characterizationof Poly(hydroxamic acid)

تم في هذه الدراسة تحضير البوليمر (Poly(methacrylate باستخدام البلمرة الحرارية لتكوين الجذور الحرة بواسطة البادئ بيروكسيد البنزويل (B.P) وبدرجة حرارية (70 °c) وبنسبة خلط مولية (1:1) وبنسبة تحول (17%) شخص البوليمر الناتج باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (F.T I.R) شكل (1) "ملحق 2" وجاءت حزم الامتصاص مطابقة مع الصيغة البنائية المقترحة .حيث اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمت امتصاص في المنطقة $1737)Cm^{-1}$) تعزى الى اهتزاز مجموعة الكاربونيل (—C—O—) وحزمة امتصاص مميزة للمجموعة (C–H) عند ($2954)Cm^{-1}$)وحزمة امتصاصAsym (C– O) عند($1389)Cm^{-1}$) . ثم تم تحويل البوليمر الناتج (PMA) الى بولي حامض الهيدروكساميك (PHA) وذلك بمعاملة البوليمر المشترك (PMA) مع هيدروكسيل امين هيدروكلورايد وفي وسط قاعدي PH (12–13) باستعمال هيدروكسيد البوتاسيوم او الصوديوم مع إجراء تصعيد حراري لمدة (18) ساعة .ويعتقد إن عملية التحول تتم وفق التقنية الآتية والموضحة بالتفاعلات الكيميائية الآتية [29,30]:



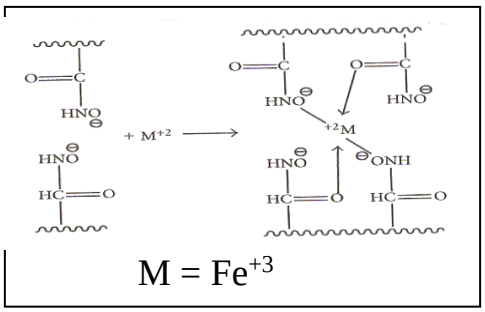


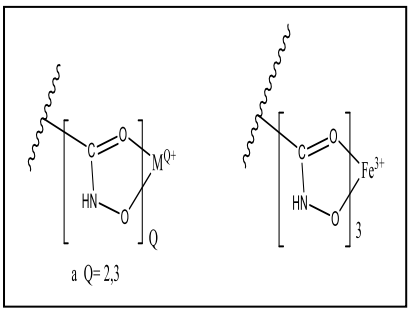
Poly(styrene-co-Ethylacrylo) Hydroxamic acid

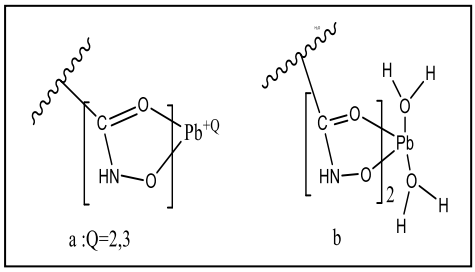
شخص المركب الناتج باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (F.T.I.R) شكل (2) "ملحق 2" حيث اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة عريضة في المنطقة Cm^{-1} (3622-3376) تعزى إلى اهتزاز مجموعة (O-H) و حزمت امتصاص في المنطقة Cm^{-1}(3439) و Cm^{-1} (3376) تعزى إلى مجموعة مجموعة الأمايد (N-H) و حزمت امتصاص في المنطقة Cm^{-1}(1734) تعزى الى مجموعة الكاربونيل (—C=O) العائدة للبولي حامض الهيدروكساميك .

دراسة سعة الأحتجاز(Sorption Capacities) بولي حامض الهيدروكسامك (PHA) للأيونات الفلزية:

تعد مركبات حامض الهيدروكساميك ليكاندات ثنائية السن (O,O,Bidenate Ligand) ذات شحنة سالبة واحدة وبفقد الحامض بروتون مجموعة الهيدروكسيل حيث يرتبط كل ليكاند مع الأيون الفلزي (M) عن طريق أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل وكذلك عن طريق أوكسجين مجموعة الكاربونيل العائد لحامض الهيدروكساميك نتيجة هذا التئاصر تتكون حلقة خماسية مستقرة والتي يكون الأيون الفلزي جزء من هذه الحلقة وكما موضح في هذا المخطط [20,21,27] :







تم تعيين سعة الاحتجاز(Sorption Capacity) بولي حامض الهيدروكساميك (PHA) للأيونات الفلزية وذلك من خلال تعيين تركيز الاتزان (C_e) والذي يمثل التركيز المتقي من الأيون الفلزي في رشح الفصل بعد معاملته مع بولي حامض الهيدروكساميك . حيث تم تعيين تركيز الأتزان للأيونات الفلزية باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (U.V – Vis) وجهاز الامتصاص الذري (AAS)عن طريق منحني المعايرة القياسية حيث تم تثبيت قيمة (λ max) لكل المحاليل القياسية ثم قيست الامتصاصية لتلك المحاليل عند (λ max) , وبرسم المنحني القياسي بين الامتصاصية والتركيز أي تطبيق قلنون لامبرت –ببر حيث تم الحصول على منحني المعايرة القياسي شكل (3) و (4) "ملحق رقم 2" حيث وجد تركيز الاتزان (Ce) وسعة الامتصاص والأمتزاز (q) للأيونات الفلزية (Fe^{3+}), (Cu^{2+}), (Ni^{2+}),(Co^{2+}),(Cr^{3+}) , (V^{3+}) , (Zn^{2+}) و(Pb^{2+}) وكما مبين في الجدول (1) "ملحق رقم 1. [18,22] .

تأثير الدالة الحامضية (PH): .

يبين الجدول (2) "ملحق رقم 1" والشكل (5) " ملحق رقم 2" تاثير قيم (PH) على سعة الأحتجاز (q) للأيونات الفلزية (Fe^{3+}), (Cu^{2+}), (Ni^{2+}),(Co^{2+}),(Cr^{3+}) , (V^{3+}) , (Zn^{2+})و(Pb^{2+}) بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك(PHA) ومن خلال قيم التركيز الأولية ($C_\circ$) والتراكز عند الاتزان (C_e) وسعة الامتصاص والأمتزاز (Sorption) نجد ان قيم (q) تكون اكبرعند قيم (pH=6 وpH=8) بينما نجد قيم (q) تقل عند ارتفاع أو انخفاض قيم (pH) عن (PH=6 و pH=8) وهذا يعزى إلى أن الأيون الفلزي في الوسط القاعدي تتكون مركبات جيلاتينية والتي تترسب على شكل هيدروكسيد الحديديك ($Fe(OH)_3$) وهيدروكسيد النحاس ($Cu(OH)_2$) أما في الوسط ألحامضي تنفصل الأيونات الفلزية من سطح المادة المازة وهذا يؤدي إلى انخفاض سعة الاحتجاز (q) ويعزى ذلك الى حصول التنافس بين ايونات الهيدروجين, والتي تزداد بارتفاع الحامضية والأيونات الفلزية في المحلول, على مواقع الارتباط الموجودة في بولي حامض الهيدروكساميك .ولكون حجم أيونات الهيدروجين أصرمن حجم

الأيونات الفلزية , لذلك سوف ترتبط بمجموعة حامض الهيدروكساميك الموجودة في البوليمر . وهذا يؤدي إلى انخفاض سعة الاحتجاز بازدياد الحامضية [22] .

تأثير درجة الحرارة على سعة الأحتجازالكلية :

يبين الجدول (2) "ملحق رقم 1" تأثير درجة الحرارة على سعة الأحتجازالكلية (*Total* Sorption Capacities) للأيونات الفلزية (Fe^{3+}), (Cu^{2+}), (Ni^{2+}),(Co^{2+}),(Cr^{3+}) , (V^{3+}) , (Zn^{2+}) و(Pb^{2+}) بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك ومن خلال قيم (q) والتي تنخفض بارتفاع درجة الحرارة وأن قيمة سعة الاحتجاز ترتفع بانخفاض درجة الحرارة حيث نجد أن قيمة (q) عند (10) درجة مئوية تكون أعلى ما يمكن ثم يحصل أنخفاض في قيم سعة الأحتجازبأرتفاع درجة الحرارة لأن ذلك يؤدي الى أنفصال الأيونات الفلزية من سطح المادة المازة [20,23] .

الاستنتاجات :

1- يمكن تحضير بوليمرات حامض الهيدروكساميك من البوليمرات الحاوية على مجموعة أستر حرة مثل البوليمرات التي يحتوي تركيبها على وحدات من مثيل أكريلات .وذلك من التفاعل المباشر بين بولي مثل أكريلات مع هيدروكسيل امين هيدروكلورايد بوسط قاعدي .

2- تمتاز بوليمرات الحاوية على مجاميع حامض الهيدروكساميك كونها ليكاندات انتقائية ثنائية السن مع أيونات العناصرالأنتقالية مثل الحديديك ,النحاس,النيكل , الكوبلت .....الخ .

3- تزداد سعة الاحتجاز (Sorption Capacity) للأيونات الفلزية عندما يكون مدى الحامضية PH من (8 -6) .

4- تقل سعة الاحتجاز (Sorption Capacity) للأيونات الفلزية بأرتفاع درجة الحرارة وتزداد سعة الأمتزاز ضمن مديات درجات حرارية (25°c -10) .

6- يمكن استعمال بوليمرات حامض الهيدروكساميك كمبادلات أيونية لتنقية المحاليل المائية من العناصر الفلزية الثقيلة مثل الحديد , النحاس,النيكل , الكوبلت ,الرصاص ,الفناديوم .....الخ

References : المصادر

1) Crumbiss,A.L., "Handbook of Microbial Iron Chelate"; Ed.G. CRC Press, New York, (1991)
2) Crumbliss, A.L., "Handbook of Microbial Iron Chelate"; Ed. G. Winkelmann CRC Press, New York, (1991) .
3) Bauer, L., Exner, O., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., 13, 376, (1974).
4) Manisha, A.A., Jeena, H., Rama, P., *J. Phys. Org. Chem*. 12, 103, (1999) .
5) Shigeke, H., Yushin, N., *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. I, (1996) .
6) Hoffman, R.V., Naygar, N.K., Wenting, C., *J.Am. Chem. Soc.,* 115, 5031,(1993)
7) Lipezynska, K.E., Iwamura, H., *J. Org. Chem*. 47, 5277, (1982).
8) Bango, A., Comuzzi, C.; Scorrano, G., *J. Chem. Soc., Perkin, Trans*. 2, 283, (1993)
9) Bango, A., Lovato, G., Scorrano, G., Wijnen, J.W., *J. Phys. Chem.* 97, 4601, (1993).
10) Ji, G.J.; Xue, C.B., Zeng, J.N.; Li, L.P., Chai, W.G., Zhao, Y.F., *Synthesis*, 444, (1988).
11) Omara,H.A., Hassan ,K.F., Kandil, S.A., Hegazy,F.E., and Saleh,Z.A., Radionuclide Acta,Vol,97,No.9,p:467-471,(2009).
12) Shen, G.,Huan,G., J. Biochem pharmacol, 73(12): 1901-1909. Epub,(2007).
13) Suzuku,M., Endo,M., Shinhara,F., Cancer Chemother Pharmacal .,64 (6):p (1115-1122).Epub (2009).
14) Pyriadi, Thanun, M. A.; "Pratical Polymer Chemistry", P. 99, (1985).
15) Ferruti, P.; Bettelli, A., *J. Polymer*. 13, 462, (1972)
16) Khodada, R.; Fakhri, S. A.; Entezami, A. A.; Iranian *Polymer Journal/ Vol. 4 No.*, (242 – 274), (1995) .
17) Rikiishi ,H., Shionohara ,F., Satto , Y., - Suzuku,M., Int. Joncol , 30 (5) : p(1181-1188) , (2007).
18) Haron ,M,J., Shah,I.I., and Wan,W.Z.,m., The Malaysian Journal of Analytical Sciences ,Vol 10,No 2 p :261-268 ,(2006) .
19) Dursun ,s., Yasemin ,C.I., J Polymer- Plastics Technology 2324 and Engineerig ,45:p: 729-734 .(2006) .
20) Hossein, H., Ali,K.E., Iranian Jornal of polymer Sciences and Technology ,Vol 4 No 2 (1995).
21) Taek ,S.L., Suny, H., Jornal of polymer Builletin .32 ,p: 273-279 ,(1994).
22) Haron ,M,J., Maiati,T.,Nor, A.I., Anuar,K., and Wan, Y.m., BioResources,4(4),p: 1305-1318.(2009).

23) Ucun ,H., Aksakal,O., and Yildz,E., Journal of Hazardous Materials 161, p: 1040-1045 .(2009).
24) Wan Ngah ,W.S., Hanafiah, M.A., Journal of Environmental Sciences ,20 ,p:1168-1176, (2008).
25) Raju,G., Ratnam,C.T., Ibrahim, N.A., Rahman, M.Z.A., and Wan Yunus,W.M.Z., Technology and Engineerig ,46 (10),p : 949-955 ,(2007).
26) Taek, S.L., Dong ,W.J., Jai ,K.K., and Sung ,H., Fibers and Polymers ,Vol ,2,No,1 p:13-17.(2001).
27) Khalde,F.H., Shaban,A.K., Hossam,.M., A.,and Tharwat,S.,Chromatography Research International ,Volume 6,Articale ID 638090,p:doi;10.406 ,(2011).
28) Mohammed, D.M., The Analyst ,Vol .112,p 1179- 1181, (1987) .
29) Jemal,A., Siegel ,R., Ward, E., Hao, Y., Xu, J., and Thun ,M.J., CA:A Cancer Journal For Clinicians ,Vol ,59 ,p:225-249, (2009) .
30) Dutt, P.K., Ray,A.K., Sharma, V.K.,and Millero, F.J.,Journal . Coll .Interfaces .Sci. 278, p: 270- 275 ,(2004).