Study of Optical Properties for Polystyrene Composite Material

دراسة الخصائص البصرية لمادة البولي ستايرين المتراكب

م.م. وسن كامل حسن
جامعة كربلاء / كلية العلوم

الخلاصة :

تمت في هذه الدراسة ادخال مالئات سيراميكية لها القابلية على التفاعل مع بوليمر بولي ستايرين(PS) بطريقة الخلط فاضيفت المادة المالئة (كاؤولينKao) بعد غسلها بالماء المقطر وتجفيفها وحرقها بدرجة 100 م^{o} ومن ثم تحفيزها بمادة بولي فاينيل الكحول(PVA) وتجفيفها ومن ثم تهجينها باضافة مركب الامونيوم الرباعي(Thac) لتكوين (طين مهجن) قادر على التفاعل مع البولي ستايرين المذاب في التلوين(Toul) ومن ثم اضافة مادة رابطة Tris(hydroxyl methyl) methyl amine ومادة مانع التاكسد (bis dimethyl benzyl) di phenyl amine للخليط وتم دراسة الخصائص البصرية لهذا المتراكب كالامتصاصية والنفاذية ومعامل الامتصاص ، وحسبت فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر وغير المباشر المسموح والممنوع وتضمنت الحسابات البصرية ايضا حساب الثوابت البصرية كمعامل الخمود ومعامل الانكسار وكذلك تم حساب الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي.

Abstract:

The present study suggests the introduction of ceramic fillers cabable to react with polystyrene polymer (PS) through mixing .Thus filler material (kaolinite Kao) after washing by distill water and drying and toasting to powder with temperature degree (100°C) and surfactant process of bentonite have been done on them by using poly vinyl alcohol(PVA) and hybrid by adding quaternary ammonium compound (Thac) to onstruct (hybrid clay) cbable to react with dissolved polystyrene in toluene(Toul) have been added also binder material Tris(hydroxyl methyl) methyl amine and anti-oxidant material(bis dimethyl benzyl) di phenyl amine and study of optical properties to this composite such as absorbance and transmittance and absorbance coefficient ,a calculation were carried out for measuring forbidden energy gap for direct and indirect allowed and forbidden ,also calculation of the optical constant carried out such as extinct coefficient refractive index , and real imaginary part of dielectric constant.

1- المقدمة :

تعد المواد المتراكبة ذات الاساس البوليميري واحدة من اكثر المواد المتراكبة شيوعا اذ استخدمت في تطبيقات كثيرة لما تمتاز به من خفة الوزن والمتانة العالية والتي قادت الى الحصول على مواد مثالية كلفتها قليلة واستهلاكها للطاقة قليل ولذلك فقد اكتسبت الراتنجات المسلحة شهرة واسعة مكنتها من الدخول في الصناعة [1] .

والمادة المتراكبة هي مزيج لمادتين احدهما تسمى بطور التدعيم (Reinforcement Phase) والتي تكون بشكل رقائق او الياف او صفائح مطمورة في مادة اخرى تسمى المادة الاساس (Matrix) [2] وعملية الدمج تتيح الفرصة للحصول على مادة جديدة ذات خصائص هندسيه وفيزياوية تختلف عن خصائص المادة الداخلة في تركيبها [3] .

يعد البولي ستايرين من البوليمرات الزجاجية Polymer Glass المهمة صناعيا كما ويعد من البلاستيكات المطاوعة للحرارة (Thermoplasting)اذ تبلغ درجة انتقاله الزجاجي ^{o}C 80 ويقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائيه كالحوامض والقواعد ويذوب في العديد من المذيبات غير القطبيه وله الكثير من الاستخدامات للاغراض المنزلية ولذلك اجريت دراسات عديدة لتحسين المواصفات (Modifications) التطبيقية كالتحسينات الفيزيائية (Physical Modification) باجراء عملية خلط للبوليمر مع مواد اخرى قابلة للامتزاز لتكوين معقد (بوليمر- طين) باضافة بوليمر مذاب في مذيب معين الى طين جاف او معلق طيني يمتز الطور العضوي الى سطح الجسم اللاعضوي وان المالئات الطينية غير العضوية هي بصورة عامة مواد الفة للماء (Hydrophilic) وهذه الخاصية تعيق انتشاره في الوسط العضوي وتؤدي الى سرعة ترابطه ولمعالجة هذه المشكلة فهناك ضرورة لعمل سطوح غير الفة للماء (Hydrophopic) والفة للعضويات (Organic Philic) تسبق عملية الخلط ومقدار التفاعل بين الطين والبوليمر يعتمد على درجة تشتتها داخل وسط البوليمر وحجم حبيبات الطين وشكلها وخصائص سطح الحبيبات [4] .

2- الجانب النظري:

ينتج طيف الامتصاص من ظاهرة الفقدان في الطاقة الناتجة من التفاعل الحاصل بين الضوء والشحنات التي تحويها المادة ,اذ انه عندما تسقط حزمة ضوئية شدتها I_o على غشاء فالشعاع النافذ تكون شدته I حسب قانون لامبرت [5]:

$$I = I_o \exp(-\alpha t) \quad \text{----------(1)}$$

α : معامل الامتصاص (Absorption coefficient (cm^{-1})) ويعرف بانه نسبة النقصان في فيض طاقة الاشعاع او الشدة بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط .

t :سمك الغشاء الرقيق (cm)

ويمكن كتابة العلاقة (1) بالصيغة الاتية [5]:

$$\text{Ln } I / I_o = -\alpha t$$

$$\alpha t = 2.303 \text{ Log } I_o / I \quad \text{----------(2)}$$

وبما ان المقدار (Lin I_o /I) تمثل الامتصاصية (Absorption) A للمادة فيمكن كتابة المعادلة (3) بالصورة الاتية [5]:

$$\alpha = 2.303\ A / t \quad \text{----------(3)}$$

يعتمد معامل الامتصاص على خصائص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة البصرية ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم طاقته .وتحسب طاقة الفوتون الساقط (hυ) من العلاقة التالية [5]:

$$h\upsilon\ (eV) = 1240 / \lambda \text{----------(4)}$$

حيث λ : الطول الموجي (nm) .

ان السمة المميزة المشتركة في مخطط الامتصاص لجميع المواد شبه الموصلة هي الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تصبح طاقة الاشعاع الممتص مساوية تقريبا الى حافات الامتصاص الاساسية للمادة (Fundamental absorption edge) وان دراسة موقع الحافة الاساسية وتركيبها يعطي معلومات عن فجوة الطاقة وعن خصائص قمة حزم الطاقة [6,7] .

ففي حالة كون الانتقال بين اعلى نقطة من حزمة التكافؤ واوطأ نقطة في حزمة التوصيل ولنفس قيمة متجه الموجة فان هذا النوع من الانتقال يدعى بالانتقال المباشر المسموح اما عندما يكون الانتقال من المناطق المجاورة لمنطقة الانتقال المباشر المسموح مع بقاء شرط عدم تغير قيمة متجه الموجة فان هذا النوع من الانتقالات يدعى بالانتقالات المباشرة الممنوعة [5].

$$(\alpha h\upsilon) = \beta\ (h\upsilon - Eg)^r \text{----------(5)}$$

حيث α : معامل الامتصاص .

hυ : طاقة الفوتون الساقط .

Eg :فجوة الطاقة البصرية .

r : معامل اسي يعتمد على نوع الانتقال .

β : ثابت التناسب .

وان قيمة (r) تساوي (1/2) للانتقالات المباشرة المسموحة و(3/2) للانتقالات المباشرة الممنوعة .

ويعبر عن النسبة بين الإشعاع المنعكس والإشعاع الساقط عند الحد الفاصل بين وسطين بالمعادلة [5]:

$$R + A + T = 1 \quad \text{----------(6)}$$

حيث R : الانعكاسية

A : الامتصاصية

T : النفاذية

يعتبر معامل الخمود للجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد الذي يمثل الانحلال الاسي للموجة داخل المادة والذي يعبر عنه بالمعادلة الآتية [5]:

$$K = \alpha\lambda / 4\pi \quad \text{----------(7)}$$

ويمكن التعبير عن معامل الانكسار n_o بالمعادلة الاتية [5]:

$$n_o = \{(1+R / 1-R)^2 - (K^2 + 1)\}^{1/2} + (1+R) / (1-R) \text{----------(8)}$$

تحدث عملية فقدان الطاقة في المادة بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات الوسط ويوصف هذا الاستقطاب عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط .

$$\varepsilon_r = n_o^2 - K_o^2 \quad \text{----------(9)}$$

$$\varepsilon_i = 2 n_o K_o \quad \text{---------- (10)}$$

3- الجزء العملي :-

المواد المستعملة في هذه الدراسة قسمت الى :

1) المادة الأساس Matrix Material

ان المادة الأساس المستعملة في هذه الدراسة هي بوليمر البولي ستايرين (polystyrene) وهو من البوليمرات الزجاجية المطاوعة للحرارة ذو درجة انتقال زجاجي (80 ^{o} C) وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية كالحوامض والقواعد ويذوب في العديد من المذيبات .علما ان المذيب المستعمل هو التلوين (Toluene) بنسب معينة وبدرجة حرارة ^{o}C (70-80) والجدول (1) يوضح الخصائص النموذجية للبولي ستايرين [8].

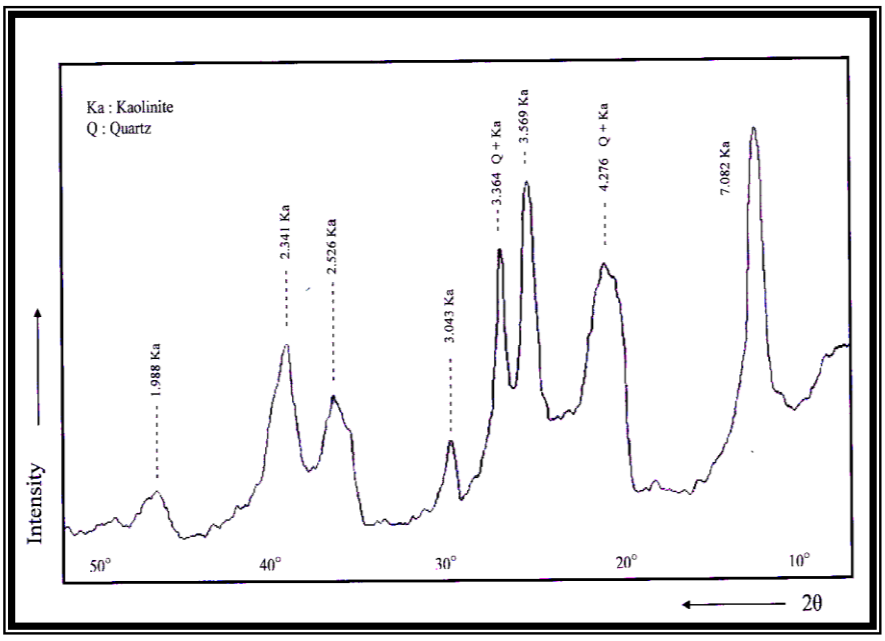
الجدول(1) خصائص البولي ستايرين	
درجة الانتقال الزجاجي Tg	100 م°
درجة الانصهار البلوري Tm	240 م°
قوة الشد كغم /م2	105
الاستطالة %	2.5-1.0
الكثافة غم /سم3	1.04-1.09
معامل الانكسار	1.60-1.59
ثابت العزل الكهربائي	2.65-2.4
تأثير ضوء الشمس	اصفرار
تأثير الحوامض القوية والقواعد القوية	يهاجم من قبل الحوامض ولا يتأثر بالقواعد

2) المادة المالئة Filler Material

تم اختيار مواد محلية عراقية (كاؤولين دويخلة)كمادة مالئة لتشكيل المتراكب والجدول (2) يوضح التحليل الكيميائي لهذه المادة والشكل(1) يبين تحليل حيود الشعة السينية لمادة الكاؤولين [9]

جدول (2) يبين التحليل الكيميائي للمادة المالئة			
نوع الاوكسيد Oxides	النسبة المئوية %	نوع الاوكسيد Oxides	النسبة المئوية %
SiO_2	52.35	MgO	1.11
Al_2O_3	34.02	SO_3	1.45
FeO_3	1.31	Na_2O	-
TiO_3	0.12	K_2O	-
CaO	1.2	L.O.I.	12.54

L.O.I: المواد التي تنفذ بالحرق .



شكل (1) يبين تحليل حيود الاشعة السينية لمادة الكاؤلين

3)المادة العضوية غير الأيونية Organic Material non-ionic
هي مادة بولي فاينيل الكحول (P.V.A) وهي من البوليمرات الخطية غير المشحونة الذائبة في الماء وتكون معقدات مع المعادن الطينية لامتلاكها عدد هائل من المجاميع القطبية (المجاميع الفعالة) على امتداد سلسلتها التي تدخل في التفاعل مع سطح المعدن الطيني لتكوين طين معدل modified clay بعملية امتزاز المواد الطينية[10] .
4)مركب الامونيوم الرباعي Quarternary ammonium compound
هو حامض ذو سلسلة طويلة لانتاج طين مهجن عضويا بوساطة التبادل الكاتيوني (hybrid clay) والامتزاز ويتكون من مجموعة من الهيدروكاربونات الاروماتية او الاليفاتية الخطية او المتفرعة والتي تمتلك من (30-8) ذرة كاربون . وان المادة الخام لصنع المركب هو النفط الخام ويشمل زيوت خضر منوعة مثل زيت الحنطة,جوز الهند,الخروع وانواع متعددة من الزيوت الثقيلة والخفيفة ومن الضروري امتلاك المركب على الاقل (10) ذرات كاربون والمادة المستعملة هي (Tetra hyxyl ammonium chloride) .
5) المضافات Additives : تتضمن المضافات كل من المواد التالية :-
مادة محفز لسطح البوليمر Poly oxy glycols
مادة مانع التأكسد (bis dimethyl benzyl) di phenyl amine
مادة رابطة Tris(hydroxyl methyl) methyl amine
ودراسة تأثير كل مادة على حدة على المتراكب العضوي المهجن .
6) تهيئة الخليط :-
1- تحضير الأطيان : اختيرت نماذج الاطيان الجيدة بالاعتماد على خصائصها العامة من حيث خفة وزنها وخلوها من الشوائب واخضعت لفحص X-Ray ومن ثم غسلها بالماء المقطر واجريت عملية التجفيف والطحن والنخل بمدى حجم حبيبي (D<100μm) بعدها حضرت ثلاث مجاميع تم تحميصها الى ثلاث درجات حرارية (200،400،600 ^{o} C) في فرن كهربائي ولمدة ساعتين .
2- تحضير محلول P.V.A : يحضر المحلول باضافة (1wt ٪) نسبة وزنية الى (100ml) من الماء المقطر باستعمال خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) بسرعة (350 rpm) وبدرجة حرارة (60 ^{o}C) لمدة (15min) ويضاف له البنتونايت المحمص مع استمرار المزج ليكون رائقا ذو لزوجة عالية . بعد ذلك يجفف ويطحن ويمرر عبر منخل بحجم حبيبي (D<100μm) وتعاد الطريقة للمجاميع الاخرى وتسمى هذه الطريقة بالطين المعالج (Modified clay) [9] .
3- تحضير مركب الامونيوم الرباعي : تم اجراء المعاملة الكيميائية باذابة (10 gm)من هذه المادة في (60ml) من كحول (Isopropanol) برجة حرارة 90 C^{o} في خلاط مغناطيسي لحين ترسبها وتجمعها بصورة متتالية ثم يرشح وبعدها يخلط مع العينات المحضرة مسبقا كل على انفراد بدرجة (70 ^{o}C) لمدة (45min) ويرشح الراسب ويجفف بدرجة (65 ^{o}C) في فرن ومن ثم ينتقى بحجم حبيبي(D<100μm) بعد طحنه وفقا لبراءة الاختراع الامريكية [11] وتسمى هذه الطريقة بالطين المهجن .
4- تحضير متراكب بولي ستايرين-كاؤولين : ان العينات المعاملة حراريا والمحفزة بمادة (P.V.A) والمهجنة باضافة الملح الرباعي اضيفت الى مادة البولي ستايرين المذابة في التولوين بدرجة حرارة (70-80 ^{o}C) بعدها تم اضافة مادة محفزة لسطح البوليمر ومادة مانع التاكسد ومادة رابطة منفردة ومجتمعة للخليط وبعدها صبت في اطباق زجاجية وتركت في حاوية تفريغ لحين الجفاف لتكوين عينات اختبار الخواص البصرية للمادة المتراكبة .

4- النتائج والمناقشة :-

1) اطياف الامتصاصية والنفاذية :
يوضح الشكلين (3,2) تغير اطياف الامتصاصية والنفاذية للمتراكب البوليميري بدرجة حرارة الغرفة مع الطول الموجي . حيث يتبين من الشكل (2) حصول امتصاصية عالية مستقرة عند الاطوال الموجية القصيرة والتي تكون بحدود(350-650 nm) في حين تقل الامتصاصية عند الاطوال الموجية الكبيرة والتي تكون بحدود (650>) . اما الشكل (3) يبين ان النفاذية تقل بزيادة الطول الموجي وتكون اوطا قيمة لها عند الطول الموجي بحدود (1025-1100)nm أما أعلى نفاذية فقد بلغت (0.18) عند الطول الموجي 200nm ان هذا التغير يمكن ان يعزى الى عدم الاستمراريه للحدود الحبيبية واختلال انتظامها وبشكل عام لوحظ ذلك في المواد البلورية أي ان نقصانها يشير الى التبلور الضعيف .
2) معامل الامتصاص البصري $\alpha(cm)^{-1}$:
تم حساب معامل الامتصاص للنموذج المحضر بدلالة طيف الامتصاصية باستخدام العلاقة (3) وأظهرت النتائج المستحصلة من هذه العلاقة وكما موضح بالشكل (4) حصول زيادة سريعة في قيم معامل الامتصاص التي تتراوح بين ($62.4\text{-}64.6cm^{-1}$) ضمن الطاقة الفوتونية (1.1-1.9eV) ومن ثم ثبوتها . وتدل القيم العالية لمعامل الامتصاص على ان احتمالية الانتقال الالكتروني تكون كبيرة وتصنف ضمن الانتقالات الالكترونية المباشرة كما يلاحظ ان حافة الامتصاص كانت حادة وهذا يدل على ان النماذج المحضرة بهذه الطريقة هي ذات تركيب احادي التبلور [12] . كما ان عملية تحسين المتراكب الكيمياوي بالمضافات تعطي الوقت الكافي للذرات لترتب نفسها بالاتجاه الصحيح مما يؤدي الى زيادة كبر حجم الحبيبات وبالتالي تحسن الترتيب البلوري .

3) فجوة الطاقة البصرية Eg(eV) :

تم حساب فجوة الطاقة البصرية (Eg) للانتقال المباشر المسموح والممنوع وفق العلاقة (5) المذكورة سابقاً عند القيم (r=2/3,r=2,r=1/3,r=1/2) على التوالي وذلك من خلال رسم العلاقة بين (αhυ)^r وطاقة الفوتون (hυ) اذ تمثل Eg نقطة امتداد الخط المستقيم المرسوم بصورة مماسة لمنحني الامتصاص مع محور طاقة الفوتون ليعطي فجوة الطاقة المحظورة وتوضح الاشكال (9,10,11,12) على التوالي قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المسموح والممنوع للمتراكب البوليميري .

يعزى نقصان فجوة الطاقة البصرية المحظورة الى تكوين مستويات موضعية قريبة من حزمة التوصيل ساهمت بزيادة عدد الالكترونات التي تصل الى حزمة التوصيل وعندما جربت قيم (r) على النتائج المستحصلة كانت افضل القيم عندما قيمة r=1/2 مما يدل على ان الانتقال المباشر مسموح ورسمت العلاقة لتعيين فجوة الطاقة . وقد تم حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقال غير المباشر المسموح للمتراكب عند قيمة r=2 مما يدل على ان الانتقال هو انتقال غير مباشر مسموح .

ورسمت العلاقة بين $(\alpha E)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون وعن طريق المماسات لافضل الخطوط المستقيمة الموجودة في المنحني فتمكننا من الحصول على فجوة الطاقة البصرية المحظورة لهذا الانتقال تساوي (0.5)ev [13].

4) معامل الخمود (K) :

تم حساب معامل الخمود باستخدام المعادلة (7)ويوضح الشكل (5) تغير معامل الخمود مع الطول الموجي حيث يلاحظ تزايد قيم معامل الخمود مع الطول الموجي حيث ان المعامل يكون اقل مايمكن عند الاطوال الموجية القصيرة ومن ثم ياخذ بالزيادة وبشكل اسي مع زيادة الطول الموجي وسبب ذلك يعود الى حصول انتقالات الكترونية مباشرة وذلك لاعتماد معامل الخمود على معامل الامتصاص حسب العلاقة (7) .

5) معامل الانكسار (N) :

تم حساب معامل الانكسار استنادا للمعادلة (8) ويبين الشكل (6) تغير معامل الانكسار مع الطول الموجي ويلاحظ من الشكل ان معامل الانكسار يتزايد بشكل تدريجي كلما ازداد الطول الموجي حيث كلما كانت كثافة الثنائيات القطبية في المادة اكبر كلما زادت قيمة معامل الانكسار نتيجة زيادة استقطاب البوليمر ففي الذرات ذات العدد الذري الاكبر تكون كثافة الالكترونات كبيرة ومن ثم فانه معامل انكسارها اكبر الناتجة من زيادة الكثافة الالكترونية . وكلما يزداد معامل الانكسار تقل فجوة الطاقة المحظورة .

6) ثابت العزل الكهربائي المعقد (ε) :

تم حساب ثابت العزل الكهربائي المعقد بجزئيه الحقيقي والخيالي للمتراكب باستخدام العلاقة (9,10) على التوالي اذ تم رسم علاقة بيانية بين الطول الموجي وثابت العزل الكهربائي .

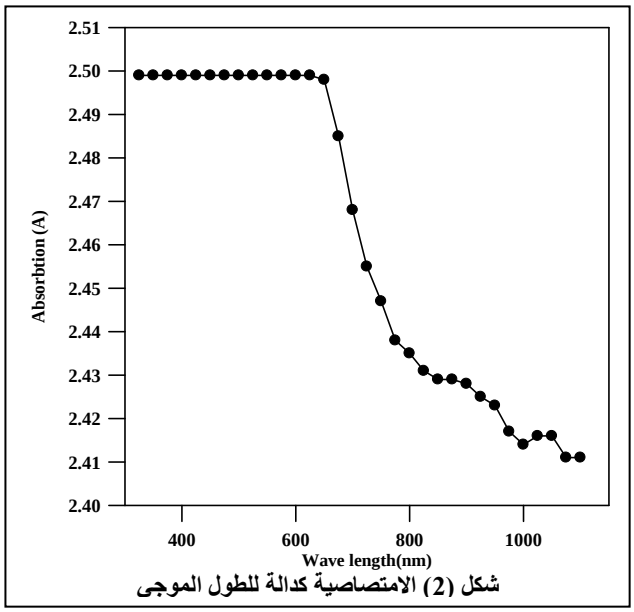
يبين الشكل (7) قيم ثابت العزل الحقيقي كدالة للطول الموجي للمتراكب ويتبين ان قيم ثابت الجزء الحقيقي لثابت العزل تزداد مع الطول الموجي . ويلاحظ تشابه طبيعة منحني الجزء الحقيقي لثابت العزل مع الطول الموجي مع منحني معامل الانكسار مع الطول الموجي وهذا يتفق مع العلاقة (9) حيث يكون تاثير معامل الخمود قليلا مقارنة بتاثير معامل الانكسار وكذلك لاعتماد ثابت العزل على معامل الانكسار .

ويمثل الشكل (8) قيم ثابت العزل الخيالي كدالة للطول الموجي للمتراكب قيد الدراسة ونلاحظ زيادة اكثر وضوحا من الشكل عند نفس الطول الموجي ومن هذا يتبين ان زيادة قيمة ثابت العزل يؤدي الى زيادة قابلية المادة على الاستقطاب [14,15].

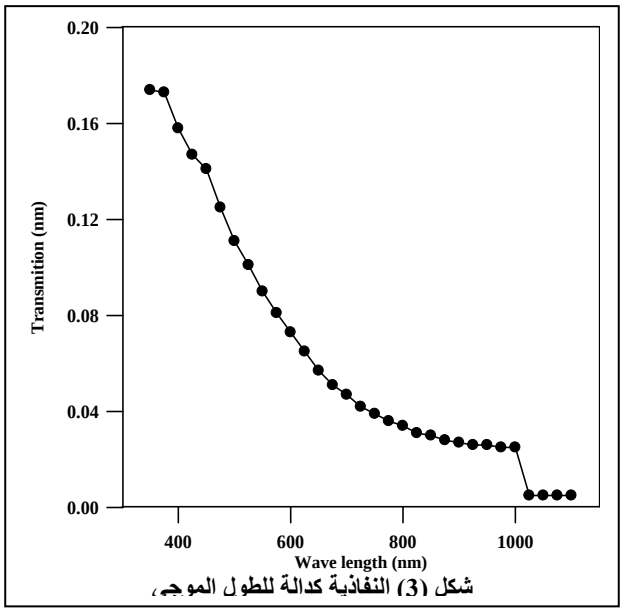
5- الاستنتاجات :

اتضح من الدراسة الحالية ان قيم الامتصاصية تكون عالية ومستقرة عند الاطوال الموجية القصيرة وتقل عند الاطوال الموجية الطويلة اما النفاذية فلوحظ بانها تقل بزيادة الطول الموجي .كذلك يتبين حصول تزايد في قيم معامل الامتصاص بصورة سريعة مما يدل على حصول انتقالات مباشرة ضمن هذا المدى من الطاقات ومن خلال دراسة فجوة الطاقة البصرية للمتراكب البوليميري بظروف التحضير المبينة كانت افضل النتائج للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة والممنوعة وكذلك فان معامل الخمود يرتبط بثابت العزل الخيالي كما لوحظ ارتباط معامل الانكسار بثابت العزل الكهربائي للجزء الحقيقي عند نفس الطول الموجي وهذا يتفق مع العلاقة (9) ومن ذلك نستنتج بان زيادة قيمة ثابت العزل الحقيقي للمادة يؤدي الى زيادة قابلية المادة على الاستقطاب .

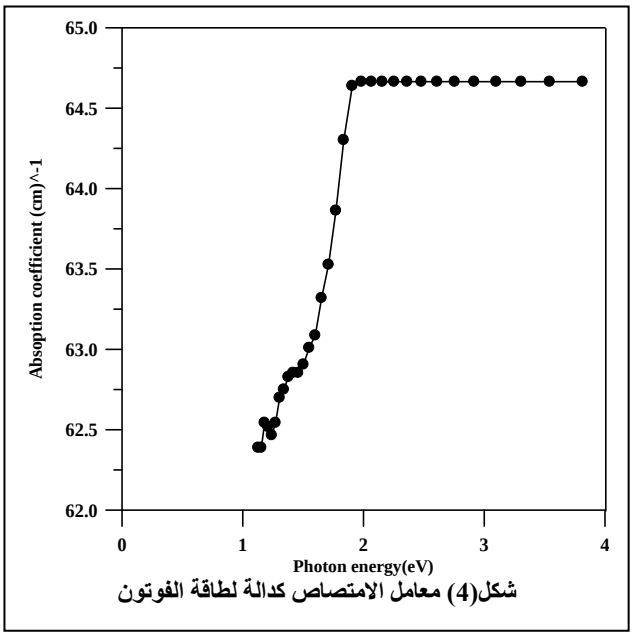
تكمن اهمية هذا البحث في استخدام المادة تحت الدراسة في تطبيقات عدة اهمها في صناعة الاجزاء الخارجية للطائرات .



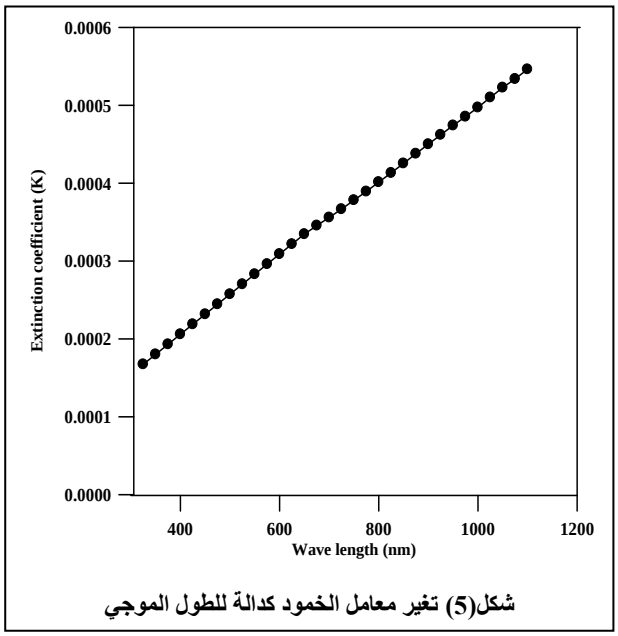
شكل (2) الامتصاصية كدالة للطول الموجي



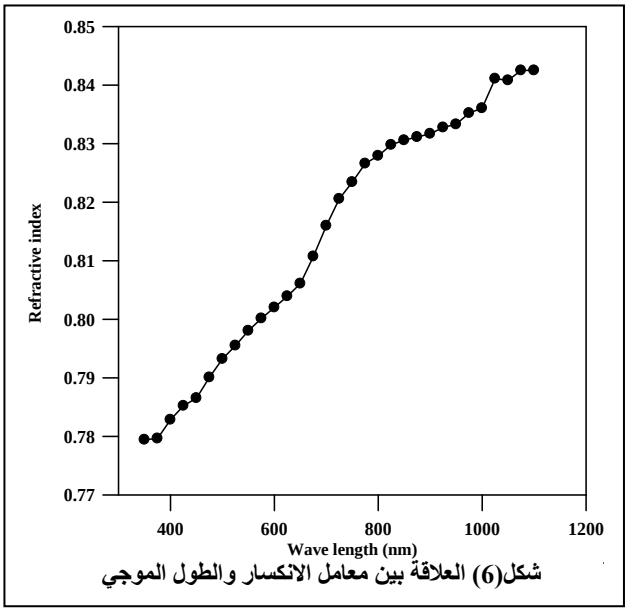
شكل (3) النفاذية كدالة للطول الموجي



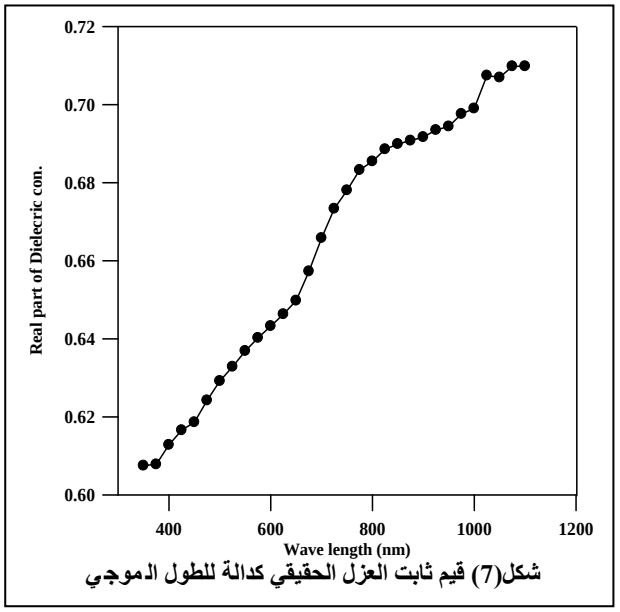
شكل(4) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون



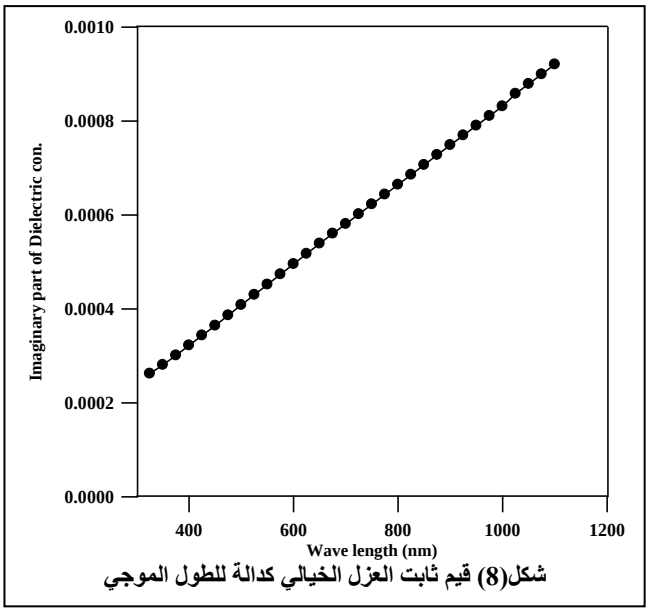
شكل(5) تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي



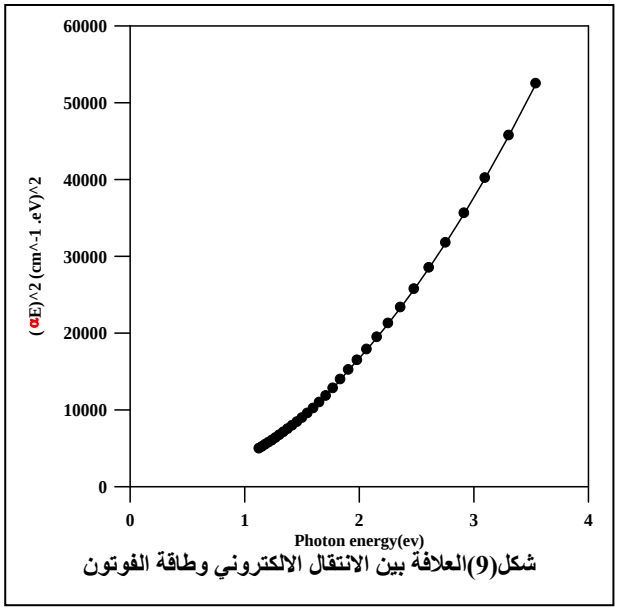
شكل(6) العلاقة بين معامل الانكسار والطول الموجي



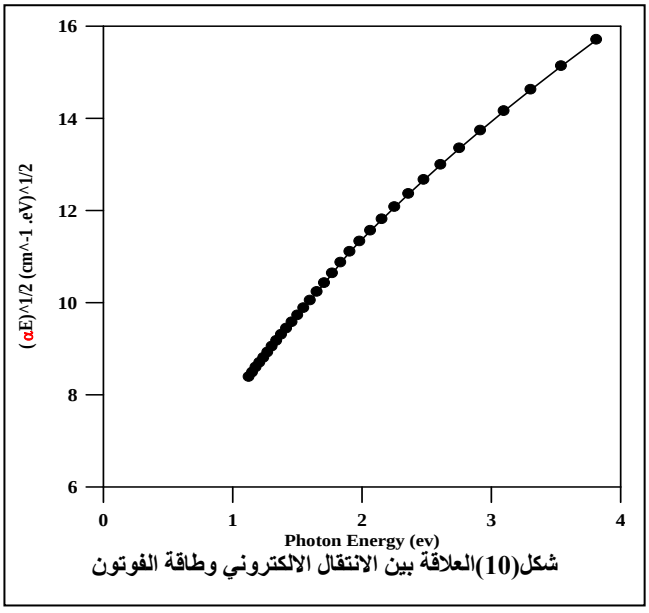
شكل(7) قيم ثابت العزل الحقيقي كدالة للطول الموجي



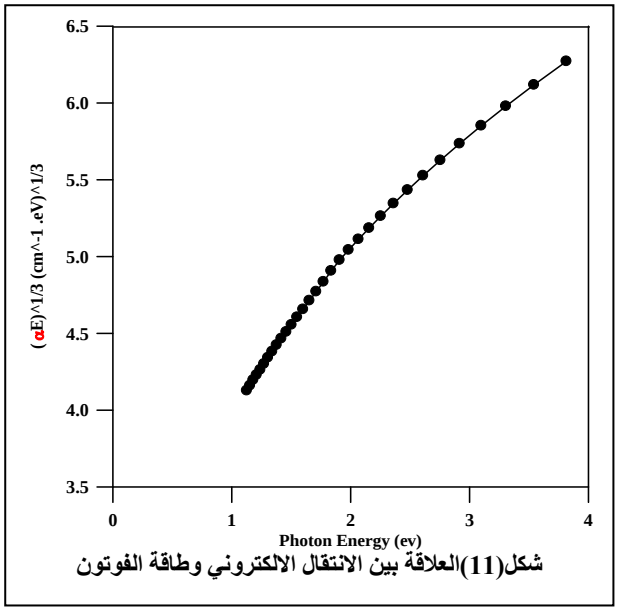
شكل(8) قيم ثابت العزل الخيالي كدالة للطول الموجي



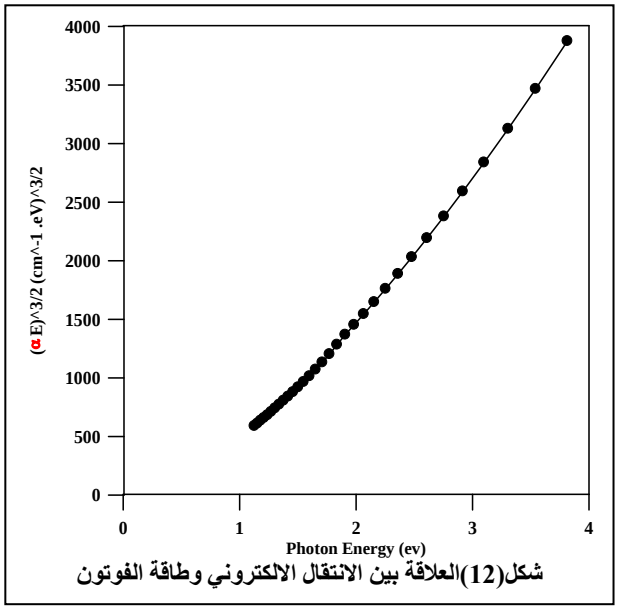
شكل(9)العلاقة بين الانتقال الالكتروني وطاقة الفوتون



شكل(10)العلاقة بين الانتقال الالكتروني وطاقة الفوتون



شكل(11)العلاقة بين الانتقال الالكتروني وطاقة الفوتون



شكل(12)العلاقة بين الانتقال الالكتروني وطاقة الفوتون

المصادر :-

1- ال ادم ,كوركيس عبد , حسين علي , "تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات " , جامعة البصرة / كلية العلوم (1983) .

2- R.J.Craw ford ,"Plastic Engineering",2nd Ed.,Pergamon Press , N.Y, pp. 33-40,(1987) .

3- Flinn .Torgan . " Engineering Materials and Their Applications",3rd Ed., printed in U.S.A. ,pp.50-55,(1986) .

4- Felisbert, Corona E ,"J.of material science" 33, 14,pp.512-530, (1998) .

5- D. Shen, G.Han,D.Pi-Ya ,Q.Duan-lin and K.Son ,"J.Zhenjiang Univ Sci.", 5, 2, pp. 212-217 ,(2004) .

6- R.J.Nassbaumer ,W.R.Caseri ,P.Smith and T.Tervoort ,"Macromol.Mat.and Eng."288,44,(2003) .

7- M.K.Abyaneh ,R.Pasricha ,S.W.Gosvi and S.K.Kulkarini ," Nano technol ",17,4129,(2006) .

8- ال ادم ,كوركيس عبد , البيرياردي , ذنون محمد عزيز,"كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدث " , جامعة الموصل, كلية العلوم,ص (1989) .

9- U.S. Patent 4,017,452,"Polymer modified hydrophilic in organic fillers for Thermo plastic polymeric materials",(1977) .

10- B.K.G.Thing ,"Formation and Properties of clay-polymer complexes",Elsevier Scientific publishing company ,Amesterdam ,oxford,N.Y.,(1977) .

11- U.S. Patent 6,380,295,"Clay organic chemical compositions useful as additives to polymer plastic",(2002) .

12- N.F. Habubi ,K.A. Misjal and A.F. Atwan,"The effect of fast neutron on the optical band gab of cobalt oxide thin film",J.of college of Education ,No.6,P.41,(2000) .

13- S.Srivastava and J.K.Basu "Phys.Rev.Lett ",98,165701,(2007) .

14- S.Sravastava ,M.Hardas and J.K.Basu " Bull. Mater.Sci. "31,3,pp. 213-217,(2008) .

15- P.G.Etchegoin ,E.C.Le Ru and M.Mayer " J.Chem.Phys. " 25, pp. 64-70 ,(2006) .