

تحضير متراكب (بوليمر- فلز) بخصائص مغناطيسية و صديق للبيئة بأعتماد منظومة مغناطيسية مبتكرة

د.احمد حسين اسماعيل / الجامعة المستنصرية – كلية العلوم – قسم الكيمياء

د.عامر صالح مهدي / الجامعة المستنصرية – كلية العلوم – قسم الكيمياء

م.وصال متعب خميس علي / الجامعة المستنصرية – كلية العلوم – قسم الكيمياء

الخلاصة :

بغية تحضير بوليمر بخصائص مغناطيسية تم تحضير مشترك لبوليمر اكريل امايد مرافق لتحضير مادة المغنتايت (Fe_3O_4) والذي يعتبر مادة المغناطيس (مادة المغناطيس الطبيعي) حيث تم التحضير للمادتين بشكل مشترك وفق ظروف مختبرية والحصول على قيم مختلفة للإشباع المغناطيسي للبوليمرات المحضرة والوصول الى اشباع عالي يصل بحدود (١٠٢٥ كاوس) وبذلك نتجاوز عقبة عدم قبولية مادة المغنتايت حيث ان البوليمر المحضر والحاوي على المادة المذكورة قابل للتقريب حسب الاحتياج وباشكال هندسية مختلفة وكما أن البوليمر المحضر يتميز بكونه صديق للبيئة بسبب امكانية عزله وتدويره من المخلفات وذلك عن طريق تسليط مجال مغناطيسي خارجي وسحبه ومن ثم التعامل معه بإذابته بالماء لنحصل على مادة المغنتايت كراسب والبوليمر كمادة ذائبة في الماء. ويمكن الحصول على بوليمرات بخصائص مغناطيسية مختلفة اعتمادا على كمية مادة المغنتايت الموجودة ضمن البوليمر المحضر وحسب الحاجة .

عمل البوليمر يحتاج الى منظومة لقياس الإشباع المغناطيسي وبالاعتماد على الأسس النظرية للمغناطيسية تم تهيئة أجزاء المنظومة والمكونة من جهاز

لقياس الفيض المغناطيسي ومقياس المجال المغناطيس المسلط وملف ومجهز القدرة (وكما موضح في الجزء العملي من هذا البحث) وبالاعتماد على المعادلات الرياضية الموضحة في البحث تم استخراج قيم الإشباع المغناطيسي للبوليمرات المحضرة .

١- المقدمة :-

بوليمر اكريل امايد :

البولي اكريل امايد احد انواع البوليمرات المحضرة سابقا حيث يمتلك الصيغة التركيبية $[CH_2-CH(CONH_2)]_n$ كما له استخدامات واسعة ومهمة في مجالات صناعية وطبية ودوائية مختلفة^(١)، وقد عرف منذ القدم ولكن ظلت صناعته محدودة إلى أن توسعت في الوقت الحاضر حيث يدخل بشكل واسع في عملية معالجة المياه ويستخدم في تلبد المواد الصلبة في السائل بشكل كبير وفي الجراحة التجميلية للوجه كمادة مالئة تحت الجلد وفي صناعة الورق وفي تصنيع العدسات اللاصقة اللينة وفي تصنيع مواد قابلة للانتفاخ هلامية رطبة ماصة للماء لها تطبيقات واسعة في الزراعة والصناعة والكثير الكثير من الاستخدامات^(٢-٧). وهو عديم الرائحة صلب ذو لون ابيض زجاجي وذو سمية قليلة. النوع الجاف منه يتواجد بشكل باودر أو بشكل حبيبات بحجوم جزئية مختلفة اعتمادا على نوع البلمرة. وعمليات التجفيف يتراوح الوزن الجزيئي البولي اكريل امايد 10^4-10^7 غم/مول حيث يذوب في الماء والفورمالديهايد والاثلين كلايكول . يمتلك البوليمر الجاف منه استقرارية حرارية أعلى من ١٠٠ م° لذا فان البولي اكريل امايد ممكن أن يتشابك بواسطة تكوين مجاميع الايميد ويبدأ البوليمر بالتجزؤ عند درجة حرارة ٢٢٠م. هناك بحوث كثيرة تناولت دراسات مختلفة لاستخدامات جديدة ومفيدة لبولي اكريل امايد، تم تقديم عدة تحليلات لإمكانات تطبيقات عالية الكفاءة لبوليمرات مساعدات الأكريلاميد في مختلف فروع الصناعة والزراعة، بما في ذلك صناعات النفط والمنسوجات، حيث وظيفة المضافات النشطة تعمل على تقليل لزوجة السوائل المتدفقة بقو، وللحصول على كفاءة عالية تشكل صفات البوليمر المشتق من مساعدات الأكريلاميد، مثل الوزن الجزيئي، وتكوين وتوزيع الوزن الجزيئي وتكوينها، وما إلى ذلك، على كفاءة عمليات التلبد^(٨) ومن الدراسات في هذا المجال اجريت دراسة في ٢٠٠٨ من قبل (Wioletta) وزملائه تقوم على مبدأ اعتبار بوليمر الاكريل امايد كمادة اساس او قاعدة يتم ترسيب مواد مختلفة عليها للحصول على بوليميرات مشاركة مختلفة مع الاكريل امايد حيث كان لها تأثير جيد في تقنيات معالجة الصرف الصحي^(٩). أجريت دراسة حديثة اعتمدت على تحضير بوليمر حراري من اكريل امايد وايون الحديد او الكوبلت عزز من الخصائص المغناطيسية من خلال التوزيع العشوائي لدقائق نانوية للعناصر اللاعضوية على سطح البوليمر^(١٠).

٢- الجزء العملي :-

أولا- تهيئة منظومة لقياس المغناطيسية (الإشباع المغناطيسي):

في هذا المحور تتحقق عبر سلسلة من الخطوات النظرية والعملية أولها دراسة الأسس النظرية المعتمدة لتنظيم مثل هذه المنظومة وتنظيم الحسابات الرياضية المتعلقة باستخراج قيمة الإشباع المغناطيسي Magnetic Saturation (Ms) والتي تعتبر الخاصية الرئيسية المعتمدة في دراسة المتغيرات الخاصة بمادة المغناتيت وفيما يخص عملية قياس الإشباع المغناطيسي (Ms) للمواد ذي الخصائص المغناطيسية فإنه لا يتم بشكل مباشر إنما يتحقق عبر علاقات رياضية مستعينة بالقيم المستحصلة من منظومة القياس إذ يتطلب قياس المغناطيسية للنماذج المحضرة توفر مجال مغناطيسي مسط وفضل أن يكون ناتج تيار كهربائي في سلك معدني (ملف) ولتحديد قيمة المجال المغناطيسي المسط يتطلب توفر جهاز يتحكم بقيمة التيار (مجهز القدرة) ومن ثم يتطلب توفر جهاز لقياس قيمة المجال المغناطيسي المسط Magnetic Field يرمز له (H) مقاس بوحدة الاورستد (Oe) فعند إمرار تيار كهربائي في سلك يولد مجال مغناطيسي حوله يعمل على توجيه اتجاه الحقول المغناطيسية للمادة المفحوصة فيتولد قراءة يتحسس بها كهربائياً، لذا يتوجب وجود جهاز Flux meter لقياس هذه القيمة الذي يستخرج منه قيمة الفيض المغناطيسي للنموذج سواء (مادة المغنتيت أو البوليمر ذي الخصائص المغناطيسية) (Φ) ومن ثم قيمة كثافة الفيض المغناطيسي (Magnetic Induction) الذي يرمز له بالرمز (B) ونستمر في اخذ القراءات بتسليط مجال مغناطيسي متصاعد (H) حتى نصل الى قيمة ثابتة يسمى حث الإشباع (Saturation Indication) (Bs) ومن هذه القيمة وقيمة المجال المسط (Hs) نستخرج قيمة الإشباع المغناطيسي (Ms) ولغرض تنظيم منظومة لقياس الفيض المغناطيسي للسوائل المحضرة تم اعتماد الأجهزة الآتية لغرض تجهيز المنظومة والتي تتمثل بالأجزاء التالية :

- ١- مجهز القدرة المتغير (Current Regulation) والمتمثل بجهاز (D.S.Power Supply) من اجل التزود بالطاقة الكهربائية وتنظيم التيار من اجل السيطرة على قيمة قوة المجال المغناطيسي المسط H .
- ٢- المجال المغناطيسي والمتمثل بملف كبير (Coil)

يتصل في نهايته بقطبين مغناطيسين (Magnetic Pole) توضع بينهما حاوية النموذج المطلوب فحصه ويتصل الملف بمجهز القدرة ليتولد مجال مغناطيسي .

٣-جهاز لقياس كثافة الفيض المغناطيسي للنموذج (Indication for flux density)

والمتمثل في نهايته بسلك معدني ملفوف حول (Flux meter) وهذا القياس متمثل بجهاز)

حاوية النموذج بعدد معين من الدورات.

٤-جهاز قياس المجال المغناطيسي المسط (H)(Indicator for field) وهذا القياس متمثل بجهاز (Magneto meter) والمتصل بمتحسس (Probe) يوضع بين القطبين المغناطيسين للملف من اجل قياس شدة المجال الخارجي H.

٥-حاوية بلاستيكية اسطوانية الشكل تحوي السائل المغناطيسي المراد فحصه .وتكون إبعادها ١,٥ سم قطر الحاوية ٢.٥× سم (ارتفاع الاسطوانة) تغلق بصورة محكمة عند القياس.

١.٢- طريقة ربط المنظومة المقترحة لقياس الإشباع المغناطيسي للمركب
المحضر:

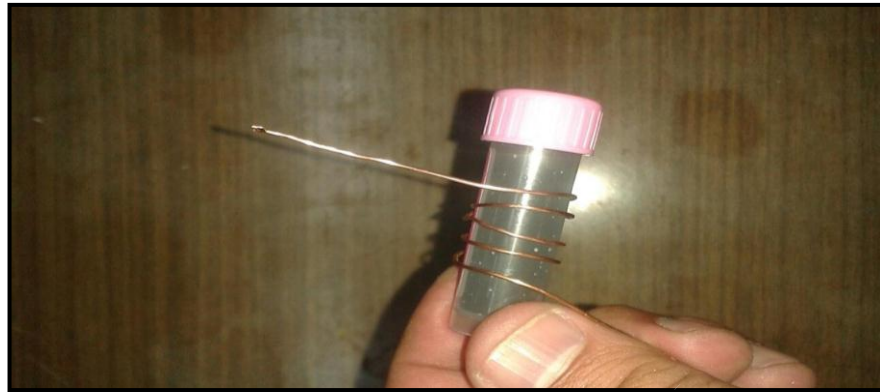
ان عملية ربط المنظومة المقترحة الخاصة بقياس الاشباع المغناطيسي يتضمن
الخطوات التالية:

أ- يوضع المركب المغناطيسي في الحاوية البلاستيكية وتغلق بإحكام شكل (١).



شكل (١) انبوبة بلاستيكية تحتوى على المركب المغناطيسى

ب- يلف حول الحاوية (حاوية النموذج) سلك معدني وتتراوح عدد الدورات السلك بين
١٠-٥ دورة كما في الشكل (٢) وتوضع الحاوية البلاستيكية بين قطبي الملف وتربط
طرفي السلك بجهاز قياس الفيض المغناطيسي Flux meter لمعرفة الفيض
المغناطيسي .



شكل(٢) يوضح حاوية نموذج المادة المغناطيسية وحوله عدد من دورات
السلك .

ج-يربط الملف (coil) الخاص بتوليد المجال المغناطيسي بمجهر القدرة.

د-وضع المتحسس probe والخاص بجهاز قياس المجال (H) (Magneto meter)

بقرب الأقطاب المغناطيسية للملف .

٢.٢ عملية تشغيل منظومة القياس :

ا- ربط الأجهزة فيما بينها.

ب-تشغيل مجهر القدرة DC power supply لتوليد مجال مغناطيسي في الملف ويمكن التحكم بقيمة المجال المغناطيسي من خلال التحكم في مقدار التيار (Coil) الكهربائي المار فيه (التحكم بمجهر القدرة).

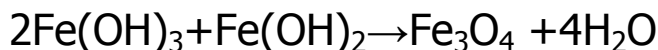
ج-مقدارالمجال المغناطيسي المسلط يمكن متابعته من خلال تشغيل جهاز Magneto meter . ومعرفة قيمة المجال المغناطيسي المسلط (H) والمقاس بوحدة الاورستد Oe ولغرض معرفة كثافة الفيض المغناطيسي (Φ) للنموذج المفحوص لابد من تحديد قيمة أولية للمجال المغناطيسي المسلط (H) عند قيمة محددة وعلى سبيل المثال القيمة ١٠٠ اورستد .

د-تشغيل جهاز (flux meter) ليعطي القراءة الخاصة لاستخراج قيمة الفيض المغناطيسي (Φ) للنموذج المحضر عند القيمة ($H = 100$ اورستد) وبذلك نحصل على قيمة (β) تستمر في رفع مقدارالمجال المغناطيسي المسلط للحصول على أعلى قيمه لـ (H) بالتحكم بمجهر القدرة ومعرفة ما يقابلها من قراءات لاستخراج قيمة الفيض المغناطيسي (Φ) للنموذج ويستفاد من القراءة الأخيرة لمعرفة قيمة الحث المغناطيسي (Magnetic Induction) (β) حتى تصل إلى قيمة ثابتة من β مهما زادت فيه قيمة المجال المسلط (H) والتي تمثل قيمة كثافة الفيض المغناطيسي المشبع (Saturation Induction)

ومن معرفة قيمة (H) و ($s\beta$) نستخرج قيمة الإشباع المغناطيسي كما موضحة لاحقا .

ثانيا-١- تحضير مادة المغنتيت

تدعى مادة (magnetite) (Ferro Ferric) أو (Ferro Oxide) وقد تدعى المغنتيت (Iron oxide magnate) ويرمز لها بـ ($FeO \cdot Fe_2O_3$) أو Fe_3O_4 وتشير الأدبيات^(11, 12) إلى كونها مادة بلون اسود مزرق Bluish Blach وذات وزن نوعي مقداره (٥.١٨) كما أن درجة أنصارتها ١٥٢٨م° وتم الاعتماد بتحضيرها على طريقة الترسيب المشترك لايونات Fe^{3+} / Fe^{2+} باستخدام هيدروكسيد الامونيوم كمادة مرسبة وفق التفاعل الآتي :



تكون طريقة التحضير وفق التفاعل المذكور في بيكر مفتوح بحجم (١٥٠ مل) حيث تتم إضافة ٢.٦ غم من مادة كبريتات الحديدوز اللامائية (FeSO_4) مع ٤.٦ مل) محلول المائي لكلوريد الحديدك (FeCl_3) بتركيز (٤٦%) ويضاف (١٠ مل) من الماء المقطر إلى المزيج الموضوع في حمام ثلجي تكون درجة المزيج في البداية ١٨ م° بعد ذلك تتم إضافة ٦ مل من هيدروكسيد الامونيوم NH_4OH بتركيز ٢٥% من اجل الترسيب المشترك لايونات $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ حيث يتكون راسب اسود من مادة (Fe_3O_4) Slurry of (precipitated Iron oxide) من اجل تجنب حالة الأكسدة للمغنتيت ويتم العمل على ترشيح المحلول بصورة سريعة وتحت ضغط منخفض يتم غسل الراسب Fe_3O_4 بـ ١٥ مل ماء يتبعها غسله بالاسيتون للحصول على مادة (Activated Magnetite) الفعالة . (Ferro Ferric oxide)

٢- دراسة الظروف المتعلقة بتحضير مادة المغنتيت وإثرها في الاشباع المغناطيسي Ms:

تعد مادة المغنتيت المادة المغناطيسية المسؤولة عن إظهار الخواص المغناطيسية الايجابية للبوليمرات المغناطيسية المحضرة منها فكان لابد من دراسة تأثير الظروف المتعلقة بتحضير هذه المادة وتبيان اثر ذلك في البوليمرات المحضرة منها ومن الأمور التي تمت متابعتها في تحضير مادة المغنتيت هي تأثير حجم القاعدة المضافة لترسيب ايونات الحديد وعملية الأكسدة أثناء الترشيح للحصول على مادة المغنتيت وعملية الترسيب وكما مبين من سلسلة التجارب الآتية :

١.٢- دراسة تأثير حجم القاعدة (هيدروكسيد الامونيوم) المستخدمة في ترسيب ايونات $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ على الإشباع المغناطيسي (Ms) للبوليمر المحضر:

من اجل دراسة تأثير حجم القاعدة المضافة من هيدروكسيد الامونيوم والخاصة بتحضير مادة

في الإشباع المغناطيسي بالاعتماد على نفس الطريقة المثبتة في الفقرة (ثانيا-1) مع تغيير حجم القاعدة المضافة في كل تجربة من التجارب حيث تتراوح إجماعها (٧,٦,٥,٤,٣) بعدها يتم اخذ وزن ثابت من مادة المغنتيت الناتجة من كل تجربة ويتم قياس قيمة الإشباع المغناطيسي لها .

٢.٢-دراسة مكونات مادة المغنتيت لتبيان شكل الدقائق :

تم الاستعانة بالمجهر الالكتروني لتبيان شكل الدقائق فقد تم تصوير مادة (Fe_3O_4) بعد تحضيرها لتبيان شكل الدقائق المتكون لمادة المغنتيت بتكبيرات ١٠٠٠، ٥٠٠٠، ١٠٠٠٠، ١٥٠٠٠ مرة . حسب ما موضح في الاشكال من (٢-٤) الى (٢-٧)

٣- فحص انجذاب المادة المغنتيت نحو المجالات المغناطيسية :

تم تحضير سائل مغناطيسي مستخدما مادة المغنتيت المحضر بإضافة وزن منه إلى حجم من حامض الاولييك كمادة منشطة للسطح في وسط مادة حامل وقد تم استخدام النفط . وتم مزجهم لمدة نصف ساعة، المحلول الناتج وضع في حاوية ومن التقريب المغناطيسي باتجاه المحلول الناتج وتم تصوير الانجذاب للسائل المغناطيسي باتجاه المجال المغناطيسي الخارجي (أجريت التجربة للتأكد من صلاحية المادة المتكونة حسب الاشكال) من ٧ الى ١١.

ثالثا-أ تحضير بوليمر الاكريل امايد (تثبيت طريقة تحضير البوليمر الاعتيادي)

١-تم اذابة 0.5 غرام من مونمر الاكريل امايد في (١٠ مل) الماء المقطر وضيفت إليه ٠.٠١ غرام من البادئ(بيرسلفات البوتاسيوم) و ثم تُغلق فوهة أنبوبة الاختبار بسداده الفليني أو المطاطي وتوضع في حمام مائي بدرجة حرارة ٧٠ م لمدة ١٥ دقيقة .

٢-يبرد المحلول بعد ذلك إلى درجة حرارة الغرفة ثم يرسب البوليمر المتكون في ٢٠ مل من

الكحول الاثيلي ويترك لمدة ١ دقيقة ليترسب ثم يرشح ويوضع على زجاجة ساعة نظيفة ويوضع في الفرن ليجف عند درجة حرارة ٤٠ م ومن ثم يوزن البوليمر.

تم تشخيص البوليمر المحضر بتقنية الأشعة تحت الحمراء للتأكد من تكوينه^(١٣) الاشكال (١١ و ١٢).

ب-تحضير البوليمر ذي الخصائص المغناطيسية العالية :

تمت عملية تحضير البوليمر المغناطيسي الجديد وذلك بالاعتماد على التحضير المشترك بين بوليمر الاكريل امايد ومادة المغنتيت لتكون ضمن مادة واحدة بحيث تم الجمع بين خصائص البوليمر والخصائص المغناطيسية العالية للمغنتايت وهي كما يلي :

١- في انبوبة اختبار تم اضافة ٠.٥ غرام من مونمر الاكريل امايد مذابة في ١٠ مل من الماء المقطر واطيقت إليه ٠.٠١ غم من البادئ (بيرسلفات البوتاسيوم) وتم غلق فوهة الأنبوبة بسدادة مطاطية ومن ثم وضعها في حمام مائي بدرجة حرارة ٧٠ م لمدة ١٥ دقيقة.

٢- تم تحضير مادة المغنتيت وفق الفقرة المذكورة (ثانيا-ا) ثم اخذ وزن من مادة المغنتيت وتضاف إلى البوليمر في مرحلة التحضير عند إتمام المرحلة الأولى من التحضير(عند الدقيقة ١٥) ويكون الناتج سائل اللزج وتم تبريد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة وتم ترسيب البوليمر المتكون في (٢٠ مل) من الكحول الايثيلي وترك لمدة ١٥ دقيقة ليترسب وتم ترشيحه ووضع على زجاجة ساعة نظيفة ومن ثم وضع في الفرن ليحفظ عند درجة حرارة ٤٠ م. تم اخذ أوزان مختلفة من مادة المغنتيت لنحصل على بوليمرات بخواص مغناطيسية مختلفة وهي مادة متراكبة (بوليمر- فلز).

ج- تأثير تغير مادة المغنتيت في الإشباع المغناطيسي للبوليمر المحضر منه

تم تحضير متراكب (بوليمر-فلز) بالاعتماد على كميات متغيرة من مادة Fe_3O_4 والمحضرة وفق الفقرة ثانيا-ا حيث كان التغير الوحيد هو كمية مادة Fe_3O_4 في كل بوليمر محضر وهي المدة المعول عليها في اظهار الخواص المغناطيسية وكانت الكميات المضافة في كل تحضير هي (٩,٨,٧,٦ غم) لغرض تبيان اثر كمية مادة المغنتيت للبوليمرات المحضرة .

٣- النتائج والمناقشة :

حضرت مادة المغنتيت (Fe_3O_4) في المرحلة الاولى للبحث بحيث تكون ملائمة لتحضير البوليمر المغناطيسي ووقع الاختيار على مادة المغنتيت كونها تتمتع بخصائص مغناطيسية أعلى من بقية مركبات الفرايت^(١٤) ومن ثم تحضير متراكب (البوليمر- فلز) المغناطيسي بطريقة جديدة بالاستعانة بمادة الدقائق المحضرة كما تطلب إتمام هذا البحث توفر منظومة لقياس الخصائص المغناطيسية(الإشباع المغناطيسي) للبوليمرات المحضرة لذا كانت تهيئة هذه المنظومة من مكملات هذا البحث وتم توفير هذه

المنظومة من خلال دراسة متطلباتها النظرية ومن ثم تحقيق ذلك عمليا وتطلب الموضوع أيضا التقصي عن العلاقات الرياضية التي تظهر لنا قيمة الإشباع المغناطيسي Magnetic saturation (Ms) من القراءات المستحصلة والتي توفرها هذه المنظومة، وعليه فقد تم تثبيت طريقة عملية لحساب قيمة (Ms) وكانت القياسات المستحصلة من هذه المنظومة دليلا لدراسة تأثير تغير الظروف الخاصة بتحضير مادة المغنتيت والمعتمد عليها في إظهار الخواص المغناطيسية الايجابية للبوليمر المغناطيسي المحضر من خلالها والخطوات العملية والرياضية لاستخراج قيمة الإشباع المغناطيسي Ms للبوليمر المحضر ومتابعة حصول المغنطة لهذا البوليمر(عمليا) من تحضير المغنتيت ووصولاً إلى تحضير البوليمر المغناطيسي مرورا بالعوامل المؤثرة في ترسيب دقائق المغنتيت.

تم تثبيت طريقة عملية لحساب قيمة Ms وكانت القياسات المستحصلة من هذه المنظومة للبوليمر مع المادة المغناطيسية بقصد تحضير متراكب (البوليمر- فلز) المغناطيسي يتبعه دراسة تأثير البوليمر المغناطيسي في قيمة Ms على كما سيوضح في الفقرة (٣-٣) دليلاً لدراسة تأثير تغير الظروف الخاصة بتحضير مادة المغنتيت والمعتمد عليها في إظهار الخواص المغناطيسية الايجابية للبوليمر المغناطيسي المحضر منها .

سيتم عرض النتائج على المحاور الآتية :-

أ- تثبيت طريقة قياس الإشباع المغناطيسي Ms والذي سيتم شرحه في الفقرة (٣-٣). (١)

ب- تأثير ظروف التفاعل لتحضير مادة الغنتيت وقياس Ms والعوامل المؤثرة عليها والذي سيتم شرحه في الفقرة (٣-٣).

ج- تحضير بوليمر الاكرايل امايد وفحص طيف الأشعة تحت الحمراء ومقارنته بطيف المادة الأصلية القياسية الاشكال (١٢-٢) و(١٣-٢). ومن ثم التحضير المشترك.

د- فحوص انجذاب البوليمر المغناطيسي اتجاه المجالات المغناطيسية الثابتة والذي سيتم شرحه في الفقرة (٣-٤).

(١-٣): قياس الخصائص المغناطيسية للبوليمرات المحضرة :

يعد الإشباع المغناطيسي Magnetic saturation والذي يرمز له بالرمز (Ms) من أهم القياسات المستخدمة في الدراسة والتي تمثل محصلة عزوم البرم المغناطيسي

لذرات المادة التي تمثل الخصائص المغناطيسية الداخلية للبوليمر المحضر من دون إدخال التأثيرات المغناطيسية الخارجية وتكون قيمة ($M_s = 4\pi I$) المقاسه بوحدة الكاوز (Gauss) تتمثل ربط اجزاء اجهزة المنظومة وفق مامدون في الفقرة (١.٢)-العملي (١-٢) الشكل (١-٢) ثم وضع (٤ غم) من المادة المغناطيسية المحضرة في حاوية النموذج الخاصة بالمنظومة ثم لفها بالسلك (سلك معدني) بعدد من الدورات (٥ دورات)* والمتصل بالجهاز المتحسس لقيمة الفيض المغناطيسي له وبعدها تم تشغيل المنظومة وفق ما مذكور في الفقرة (٢.٢) العملي (٢) وذلك بتسليط مجال مغناطيسي (H) متزايد ناتج من إمرار التيار الكهربائي في الملف والمقاس بجهاز (Magnetometer) بوحدة الاورستد Oe اما القراءة المستحصلة من جهاز Flux meter فانها تستخدم لاستخراج قيمة الفيض المغناطيسي ϕ وكما موضح في المعادلة :

$$\phi = R \cdot 10^5 / 2 N \dots\dots\dots(1)$$

حيث أن:

R = القيمة المستحصلة من جهاز Flux meter.

N = عدد دورات السلك حول حاوية النموذج والمثبتة بخمس دورات

ϕ = الفيض المغناطيسي والقيمة المستخرجة بوحدة الماكسويل Maxwell

بعدها يتم استخراج قيمة كثافة الفيض المغناطيس وكما موضحة بالمعادلة الآتية:

$$B = \phi / A \dots\dots\dots(2)$$

gauss = كثافة الفيض المغناطيسي تقاس بوحدة B

ϕ = قيمة الفيض المغناطيسي المستخرجة من المعادلة

A = مساحة المقطع الدائري لحاوي النموذج وتحسب كما يلي :

مساحة المقطع الدائري = (نصف القطر)^٢ × النسبة الثابتة

قطر الحاوية = 1.5 سم

مساحة المقطع الدائري = $3.14 \times (1.5 / 2)^2$

= 1.767 سم^٢

ومن ثم نستخرج $4\pi I$ من المعادلات التالية :

$$B = H + 4\pi I \dots\dots\dots(3)$$

$$4\pi I = B - H \dots\dots\dots(4)$$

$$M_s = 4\pi I s \dots\dots\dots(5)$$

حيث أن :

B : كثافة الفيض المستخرجة من معادلة رقم (٢)

H : قيمة المجال المغناطيسي المسلط

$M_s =$ الاشباع المغناطيسي

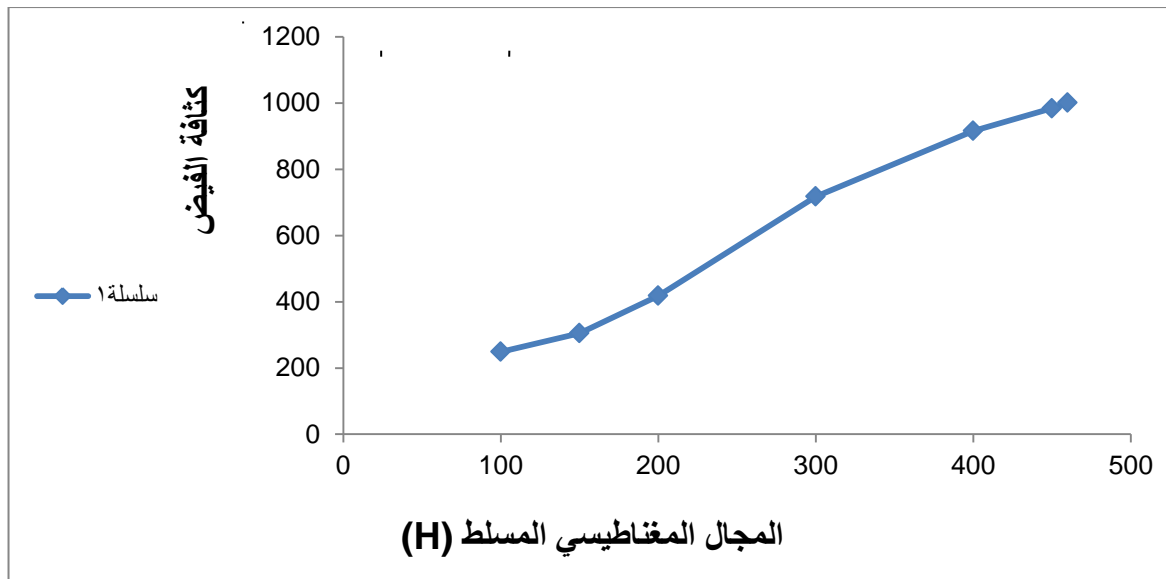
$I_s =$ الاشباع المغناطيسي

فيما يلي القياسات المستحصلة من منظومة القياس واسـتخراج قيمة الاشباع المغناطيسي (الخصائص الداخلية للسائل المغناطيس $4\pi I s$) وكما موضحة في الجدول رقم (١)

جدول (١-٢) يوضح قيم الإشباع المغناطيسي للبوليمر ذي الخصائص المغناطيسية.

مقدار المجال المغناطيسي المسلط H بوحدة Oe	القراءة المستحصلة من الجهاز FLUX METER	قيمة الفيض المغناطيسي $\Phi = R \times 10^5 / 2 \times 5$	كثافة الفيض المغناطيسي $B = \Phi / A = \Phi / 1.767$	$4\pi I s = B - H$ GAUSS $M_s = 4\pi I s$
100	0.004	440	249	149
150	0.054	540	305	178.2
200	0.085	850	418	281
300	0.127	1270	718	418.7
400	0.162	1620	916.0	516.8
450	0.174	1740	984.7	534
460	0.177	1770	Bs1001	Ms541

والمتمثلة بالقراءة الاخيرة وتعني توجه اتجاه المجالات المغناطيسية للدقائق المغناطيسية الموجودة في البوليمر المغناطيسي بشكل موازي لاتجاه المجال المغناطيسي المسلط وهذه القيمة لا تتغير مهما زدنا من قيمة (H) لذا تسمى مرحلة الاشباع المغناطيسي نلاحظ في الجدول أن زيادة شدة المجال المغناطيسي (H) كلما زادت قيمة (B) والوصول الى قيمة ثابتة لـ (B) تزيد كثافة الفيض المغناطيسي وتدعى هذه القيمة حث الاشباع (Saturation Induction) ^(15,16) والذي يرمز له (Bs). وان العلاقة بين كثافة الفيض والمجال المغناطيسي المسلط يمكن ان يتمثل من خلال لشكل (٣).



شكل (٣) يوضح منحنى العلاقة بين H-B) واستخراج قيمة Bs

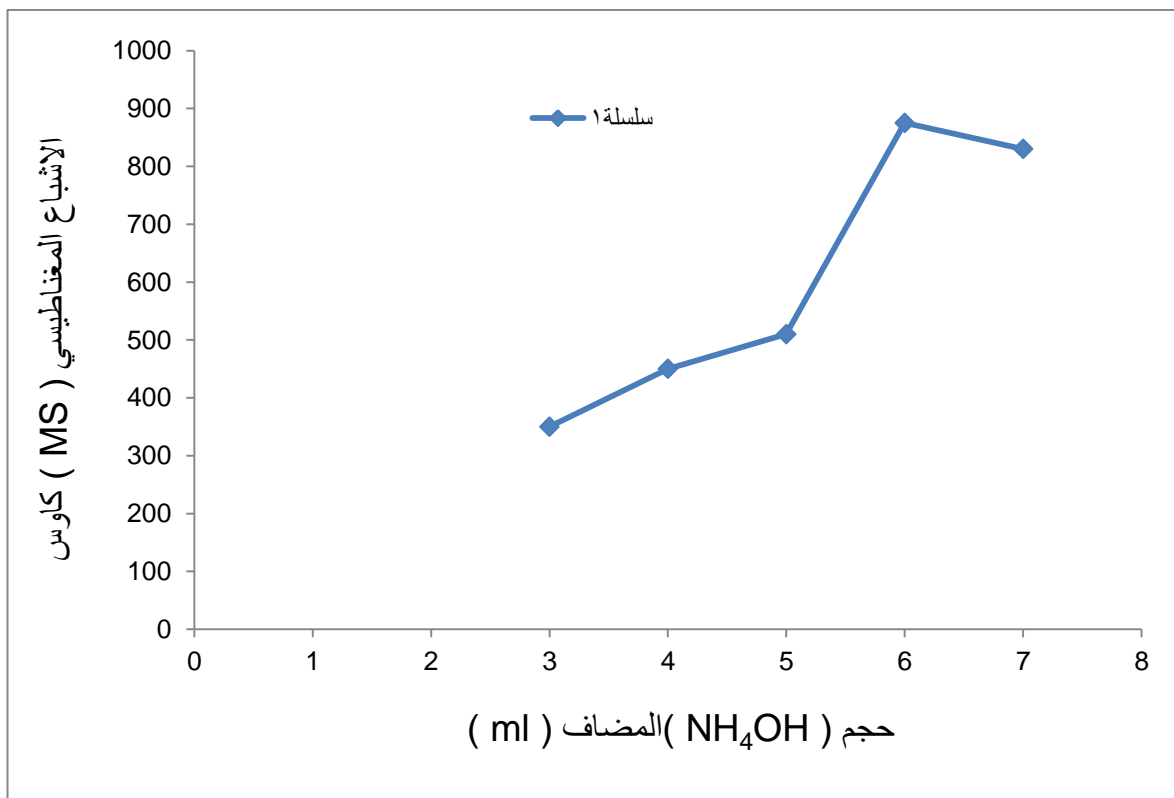
(٢-٢) تأثير تغير ظروف تحضير مادة المغنتيت في قيمة Ms للبوليمر المحضر

في هذه المجموعة من التجارب ستمين تأثير حجم القاعدة المضافة لغرض الترسيب المشترك ومن ثم Ms في قيمة Fe_3O_4 لايونات الحديدك والحديدوز وتبيان تأثير غسل الراسب ايضاح تأثير عملية الاكسدة لمادة المغنتيت اثناء عملية الترشيح وكذلك زمن اكسدته نتيجة تعرضه للهواء. واعتمادا على الطريقة القياسية لتحضير مادة المغنتيت المثبتة في الفقرة (ثانيا - أ -العملي) .

(١- ٢-٢) تأثير حجم هيدروكسيد الامونيوم في لترسيب Fe^{3+} / Fe^{2+} في تحضير Fe_3O_4 في الاشباع المغناطيسي Ms للبوليمر المغناطيسي

بالاعتماد على الطريقة المنتخبة لتحضير مادة المغنتيت وفق الفقرة (ثانيا-أ) تم دراسة حجم القاعدة المضافة لترسيب ايونات Fe^{3+} / Fe^{2+} وتكوين مادة Fe_3O_4 وذلك باستخدام الحجم (٧,٦,٥,٤,٣) من القاعدة ومفاعلة كل حجم منها مع مادة $FeSO_4$ (ومادة $FeCl_3$) لتحضير مادة Fe_3O_4 ثم اخذ وزن ٤غم من المادة الناتجة من كل تجربة من التجارب وتحضير البوليمرات المغناطيسية والنتائج المستحصلة مبينة في الشكل (٢-٢) التي من خلالها يلاحظ بأن البوليمر المحضر باضافة (٧مل) من القاعدة المرسبة NH_4OH لتحضير مادة Fe_3O_4 ذو إشباع مغناطيسي Ms مقداره ٨٨٤ كاوز ويمثل أعلى قيمة من البوليمرات المغناطيسية والمحضرة باستخدام حجوم اقل أو أكثر من القاعدة المرسبة (٧,٦,٥,٤,٣) كان الإشباع المغناطيسي لهذه البوليمرات (٢٥٠ ، ٤٥٠ ، ٥١٠ ، ٨٧٥ ، ٨٣٠ كاوز) وقد يعزى السبب في ذلك كون مادة المغنتيت الناتجة من التفاعل تحتوي على جزء من المواد الاولية $FeSO_4$ و $FeCl_3$ غير المتفاعلة بسبب عدم كفاية كمية القاعدة المرسبة كما في التجارب المستخدم فيها كميات ٢,٤,٥ مل وتمتاز المواد الاولية غير المتفاعلة بخواص مغناطيسية اقل من الخواص المغناطيسية لمادة Fe_3O_4 بسبب ان مادة $FeCl_3$ تعتبر بارا مغناطيسية والتي تكون ذات صفة مغناطيسية

اضعف بكثير من مواد الفرايت والتي من ضمنها Fe_3O_4 هذا بالإضافة الى وجود الاملاح غير المتفاعلة من ($FeCl_3$ و $FeSO_4$) والموجودة مع المادة Fe_3O_4 الناتجة وهي مواد محبة للماء ولها القدرة على امتصاص الرطوبة من الهواء الذي يساعد على اكسدة مادة الدقائق Fe_3O_4 وتحولها الى اوكسيد الحديد نوع كما (Fe_2O_3) بسبب أن هذا التفاعل يحدث بسرعة في الوسط الغير الجاف.



شكل (٢-٢) يوضح تأثير اضافة NH_4OH في تحضير مادة Fe_3O_4

٢-٢-٣ دراسة مكونات مادة المغنتيت لبيان شكل الدقائق:

التعامل مع البوليمرات المغناطيسية من خلال تحضير المغنتيت وهي دقائق صغيرة الحجم تقاس بالنانو فقد تمت دراسة شكل دقائق المادة المغناطيسية والمحضرة وفق الفقرة (ثانيا- ١ العملي) ومن خلال تصوير هذه الدقائق بالمجهر الالكتروني الماسح بتكبير مقداره ١٠٠٠ مرة الشكل (٤-٢) وضمن تكبير ٥٠٠٠ مرة الشكل (٥-٢) . وضمن تكبير ١٠٠٠٠ مرة كما في الشكل (٦-٢) وضمن تكبير ١٥٠٠٠ مرة كما في الشكل (٧-٢) ويتضح بأن دقائق المغنتيت تأخذ شكل كروي .

٢-٢-٣-٢ -- فحص انجذاب المادة المغنتيت نحو المجالات المغناطيسية :

اهم صفة تمتاز بها مادة المغنتيت (Fe_3O_4) هو الانجذاب نحو المجالات المغناطيسية الدائمة الخارجية بعد أن تم تحضير المادة تطلب التأكد من خواصها المغناطيسية تم تحضير سائل مغناطيسي للاستدلال على حالة الانجذاب المادة (Fe_3O_4) للمجالات المغناطيسية الثابتة بإضافة مادة منشطة للسطح (surfactant) للمغنتيت وتم استخدام حامض الاوليك وكما تم استخدام مادة النفط الابيض (الكيروسين) كحامل للمادة ومزجها لمدة نصف ساعة ووضعت في حاوية زجاجية وملاحظة انجذابها نحو

المجالات المغناطيسية وتم تشخيص مراحل هذا الانجذاب من خلال زيادة شدة المجال المغناطيسي بتقريب المغناطيس من الحاوية الزجاجية التي تحوي على السائل المحضر. وكما موضح في الأشكال (٨-٢)، (٩-٢)، (١٠-٢)، (١١-٢)، أجريت التجربة للتأكد من صلاحية المادة المتكونة في تحضير البوليمر المغناطيسي فضلا عن القياسات المستحصلة من المنظومة للتأكد عن الخواص المغناطيسية للبوليمر المحضر.

٣.٣ دراسة تأثير البوليمر المغناطيسي في قيمة Ms

١-٣-٣ تحضير البوليمر اكريل امايد :

تم تحضير بولي اكريل امايد وكان الناتج مادة بيضاء اللون مرنة وتم تفاعل التحضير بواسطة البلمرة الجذرية ذات النمو المتسلسل أو البلمرة الأيونية ويكون البادئ المستخدم في البلمرة الجذرية هو بيرسلفات البوتاسيوم $K_2S_2O_8$ أو مركبات الازو⁽¹⁷⁾ وتم استخدام كمية كمية قليلة من البادئ وذلك لتفادي حصول زيادة بالجذور الحرة النامية عند زياده البادئ وبالتالي عدم حصول زيادة بعدد السلاسل البوليمرية مما يؤدي إلى قلة السلسلة البوليمرية إي قلة الوزن الجزيئي للبوليمر وهذا غير مرغوب فيه . وتحدث البلمرة في الوسط المائي كون المونمر ذائب في الماء وتتميز عملية البلمرة بسرعتها مع تكوين بوليمر ذو جزيئي عالي ، وتم معرفة ذلك من خلال اجراء تجربة قياس المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (M_v)⁽¹⁸⁾ وكما يلي :

١- تم تحضير محلول البوليمر بتركيز ٠.٠٦٥ غرام / ١٠٠ مل.

٢- تم قياس لزوجة المذيب المستخدم (الماء المقطر) بدرجة حرارة الغرفة ثلاثة مرات ومن ثم تم احتساب المعدل الزمني لنزول المذيب (t°) وكانت قيمته مساوية الى ١٣٧.٣ ثانية باستخدام الة قياس اللزوجة (الفسكوميتير).

٣- تم احتساب المعدل الزمني لنزول محلول البوليمر (t) وكانت قيمته مساوية الى ١٥٢.٤ ثانية.

$$[\eta] = K M^a \text{-----(1)}$$

$$t^\circ = 137.3 \text{ second} , \quad t = 152.4 \text{ second}$$

$$\text{Relative viscosity } \eta_{rel} = t/t^\circ = 152.4/137.3 = 1.10997815$$

$$\text{Specific viscosity } \eta_{sp} = (t/t^\circ) - 1 = 0.10997815$$

$$\text{Reduced viscosity } \eta_{red} = \eta_{sp} / c = 0.10997815 / 0.065 = 1.6919715$$

$$\text{Inherent viscosity } \eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / c = \ln(1.10997815 / 0.065) = 208377$$

$$\text{Intrinsic viscosity } [\eta] = 1/2c(\eta_{sp} + \eta_{red}) = 1/2 \times 0.065(0.10997815 + 1.6919715) = 4.269$$

بالتعويض في معادلة رقم (١)

$$[\eta] = K M^a$$

- قيم (a و K) هي ثوابت تعتمد على نوع البوليمر والمذيب ودرجة الحرارة)
(وتستخرج من الجداول (polymer handbook)

$$K=0.0000631 , a= 0.8$$

نطبق المعادلة ونأخذ ln المعادلة

$$\ln [\eta] = \ln K + a \ln M$$

$$\ln [4.269] = \ln 0.0000631 + 0.8 \ln M$$

$$\ln M = 13.9 , M = 1091116.2 \text{ g/mol}$$
 الوزن الجزيئي للبوليمر

وان طول السلسلة البوليمرية (n) يتم معرفتها من خلال قسمة الوزن الجزيئي للبوليمر على الوزن الجزيئي للمونمر وذلك لان البلمرة من نوع الجذور الحرة ، وان عملية حساب قيمة (n) كما يلي

$$n = M_{wt}(\text{polymer}) / M_{wt}(\text{monomer})$$

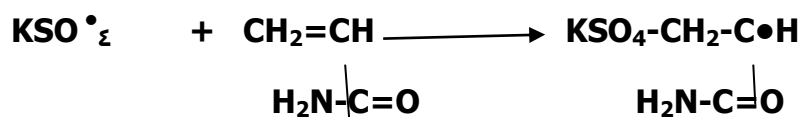
$$\text{الوزن الجزيئي للمونمر} = 71 \text{ g/mol}$$

$$n = 1091116.2 / 71 = 15367.8338$$

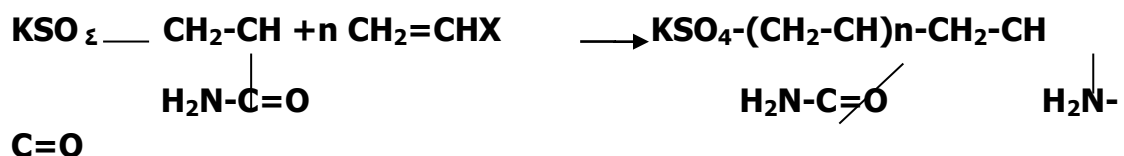
والخطوات المدرجه في ادناه تمثل الميكانيكيه العامه لبلمرة الجذور الحرة (٢٠).



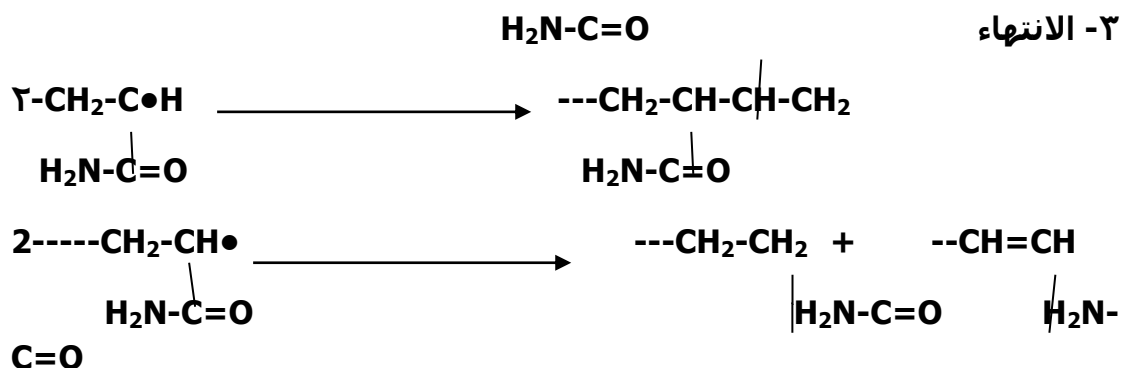
١-البداء



٢-التكاثر



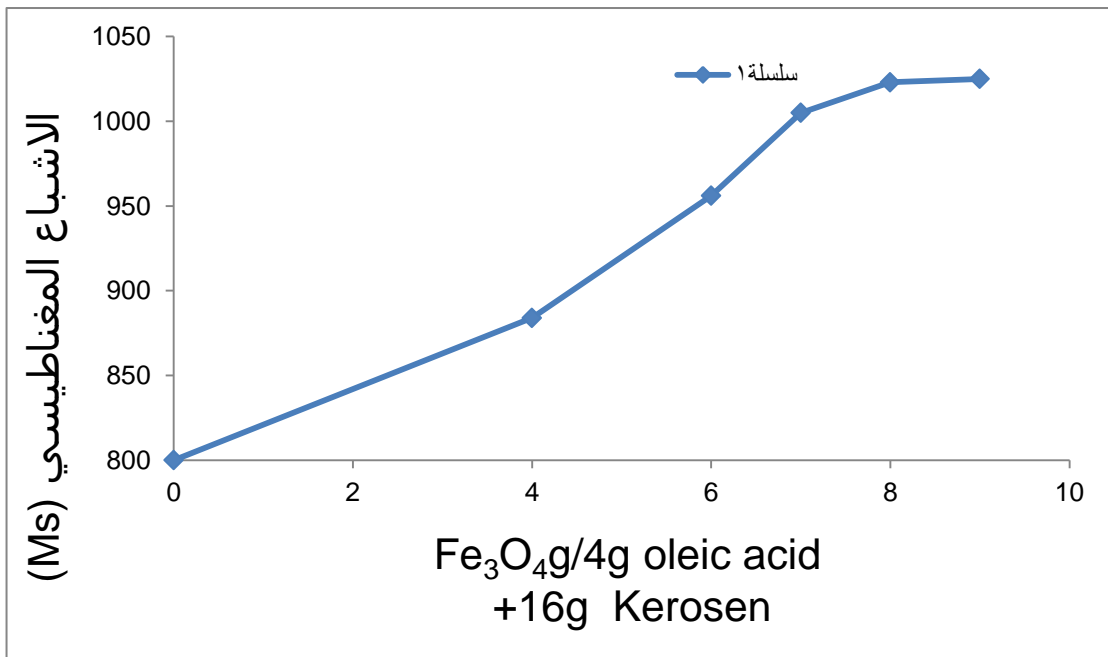
٣-الانتهاء



في تفاعل التحضير تم غلق فوهة انبوبة التحضير بسداد فليني وذلك لان الهواء الجوي يمكن أن يؤثر على عملية البلمرة وذلك لان الأوكسجين فعال تجاه الجذور في وسط التفاعل مما يؤدي إلى إعاقه أو منع عملية البلمرة. وكما تم استخدام الايثانول كعامل مرسب وذلك الايثانول يتداخل مع المذيب (الماء) مما يؤدي إلى تقليل قابليته على إذابة البوليمر وظهوره بسرعة

٤-٣ تأثير تغير كمية مادة المغنتيت في مقدار Ms للبوليمر المغناطيسي الإشباع المغناطيسي

تم تحضير مجموعة من البوليمرات بالاعتماد على طريقة التحضير المذكوره في الفقرة) ثالثا-ب-العملي المتضمنة اضافة الكميات (٩,٨,٧)غم من مادة Fe_3O_4 في كل تجربة من تجارب تحضير البوليمر المغناطيسي وكانت قيمة الاشباع لمغناطيسي Ms المستحصلة للبوليمرات المحضرة مساوية الى (٩٥٦ ، ١٠٠٥ ، ١٠٢٣ ، ١٠٢٥) كاوز ويلاحظ من الشكل(٤) انه بزيادة كمية مادة المغنتيت (المادة المعول عليها في اظهار الصفات المغناطيسية للبوليمرات المحضرة) تزداد قيمة الاشباع المغناطيسي (Ms).



شكل (٤) يوضح تأثير زيادة تركيز مادة Fe_3O_4 في قيمة الاشباع المغناطيسي

٥-٣ دراسة خواص المادة المحضرة (المغنتيت) وانجذابها نحو المجالات المغناطيسية :

احدى اهم الخواص التي تميز بها المادة المحضرة (المغنتيت) انجذابه نحو المجالات المغناطيسية الخارجية الثابتة فقد تم اعداد سائل مغناطيسي من خلال اضافة مادة حامض الاوليك كمادة منشطة للسطح و تحيط بدقائق المغنتيت حيث تم وضعها في وسط سائل حامل الكيروسين وتم مزجها لمدة نصف ساعة .ومن ثم تم وضعها في حاوية زجاجية وملاحظة انجذابها نحو المجالات المغناطيسية الاشكال من (٢-٨) الى (٢-١١).

٦-٣ فحص انجذاب البوليمر المغناطيسي نحو مجال مغناطيسي ثابت:

تم تحضير البوليمر ذي الخصائص المغناطيسية على هيئة قالب صغير وتم متابعة انجذابه نحو المجال المغناطيسي الخارجي وكما موضح في الاشكال (٣-٤) الى (٣-٩)

ويلاحظ شدة انجذابه للمجال المغناطيسي الثابت بالرغم من ضعف المغناطيس المستخدم .

(٧-٣) دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر المغناطيسي

عند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر المغناطيسي المحضر شكل(٢-١٢) ومقارنته بطيف البولي اكريل امايد شكل (٢-١٣) فقد لوحظ ان طيف الاشعة تحت الحمراء لمركب البولي اكريل امايد يظهر حزمتين حادة عند المواقع (٣٣٦٠ و ٢٣٠٤) سم^{-١} التي تم تاشيرها الى حزم الاهتزاز الاتساعي غير المتماثل والمتماثل لمجموعة (NH₂) على التوالي^(٢١) اما فيما يخص الحزمة الظاهرة عند الموقع (١٦٥١) سم^{-١} فانها تعود الى الاهتزاز الاتساعي لكاربونيل لمجموعة الامايد، كما وظهرت الحزمة التي تعود الى الاهتزاز الانحنائي لمجموعة (N-H) عند الموقع ١٥٩٥ سم^{-١} وفيما يخص البوليمر ذات الخصائص المغناطيسية فقد اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء الخاص به شكل(٢-١٣) حزمة عريضة ضمن مدى الاهتزازات الاتساعية لمجموعة الامايد عند (٣٦٠٠-٢٨٠٠) سم^{-١} مع انخفاض ملحوظ في الشدة ، اما بالنسبة لاهتزاز مجموعة الكاربونيل فرافقها ايضا انخفاض في شدة الحزمة مع ازاحة حمراء للتردد بحدود ١٦ سم^{-١} فضلا عن الانخفاض الملحوظ في شدة الاهتزاز الانحنائي لمجموعة (N-H) وان التأثير الهايبركرومي الذي لوحظ في الاهتزازات الاتساعية والانحنائية للمجاميع الفعالة في طيف البوليمر المغناطيسي المحضر يدل على تطعيم مادة البولي اكريل امايد بمادة المغنتايت لكون المادة الناتجة ذات لون مائل للسواد مما ادى الى نقصان واضح في نفاذية الاشعة^(٢٠).

الاستنتاجات :

ان تحضير البوليمر المغناطيسي تعتمد على عدد من العوامل التي بدورها تكون مؤثره على خواصه المغناطيسية والفيزيائية الأخرى واهم هذه العوامل مدرجه في ادناه:

١- أن انتخاب مادة الدقائق يجب أن تكون ملائمة لنوعية البوليمرات المغناطيسية الذي يحضر

منها ويجب أن يراعى طريقة تحضير مادة الدقائق من حيث أتمام تفاعل التحضير بتوفر مواد

أولية وكميات محسوبة كما مبين في التجارب (١,٢,٣) باستخدام كميات متغيرة من القاعدة المرسية لايونات Fe³⁺/Fe²⁺ وكذلك يراعى نقاوة مادة الدقائق واهمية مراعاة ظروف التحضير للحيولة دون حدوث أكسدة مادة المغنتيت إلى اوكسيد الحديد نوع كما ذات الخصائص المغناطيسية الأقل.

٢- تحضير هكذا بوليمر ذو خصائص مغناطيسية عالية يتحول إلى مغناطيس دائمى إي الاستمرار في القياس نحصل على حلقة الهسترة التي تدلل على التحول إلى مغناطيس دائمى .

٣- يمكن الاعتماد على مواد الفرايت الأخرى والتي لها خصائص مغناطيسية عالية أيضا ولكن

اقل مما لدى مادة المغنتيت .

٤- تم تجنب الحرارة العالية خلال عملية البلمرة وذلك لان الحرارة العالية تعمل على تكوين بوليمر متشابك مما يؤدي إلى تصلبه وعدم مطاويعته للحرارة أو المذيبات وبالتالي سوف تكون صعوبة التخلص منه عند عدم الاحتياج.

REFERNCES:

1. Gabriela Craciuna, Daniel Ighigeanua, Elena Manailaa, Maria Daniela Stelescu, Synthesis and Characterization of Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Flocculant Obtained by Electron Beam Irradiation, Materials Research. 2015;18(5): 984-993
2. Vihola, H.; Laukkanen, A.; Valtola, L.; Tenhu, H.; Hirvonen, J. Cytotoxicity of thermo sensitive polymers poly(N-isopropylacrylamide), poly(N-vinylcaprolactam) and amphiphilically modified poly(N-vinylcaprolactam). Biomaterials 2005, 26, 3055–3064.
3. Kujawa, P.; Winnik, F.M. Volumetric studies of aqueous polymer solutions using pressure perturbation calorimetry: A new look at the temperature-induced phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water and D2O. Macromolecules 2001, 34, 4130–4135.
4. Wang, W.; Troll, K.; Kaune, G.; Metwalli, E.; Ruderer, M.; Skrabania, K.; Laschewsky, A.; Roth, S.V.; Papadakis, C.M.; Cubitt, R.; et al. Thin films of poly (N-isopropylacrylamide) end-capped with N-butyltrithiocarbonate. Macromolecules 2008, 41, 3209–3218.
5. Wang, W.; Metwalli, E.; Perlich, J.; Papadakis, C.M.; Cubitt, R.; Müller-Buschbaum, P. Cyclic switching of water storage in thin block copolymer films containing poly(N-isopropylacrylamide). Macromolecules 2009, 42, 9041–9051.
6. Laschewsky, A.; Müller-Buschbaum, P.; Papadakis, C.M. Thermo-responsive amphiphilic di- and triblock copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide) and poly (methoxy diethylene glycol acrylate): Aggregation and hydrogel formation in bulk solution and in thin films. Prog. Colloid Polym. Sci. 2013, 140, 15–34.
7. Schild, H.G. Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application. Progr. Polym. Sci. 1992, 17, 163–249. Polymers 2015, 7 920
8. [V. A. Myagchenkov](#) & [V. F. Kurenkov](#), ``Applications of Acrylamide Polymers and Copolymers`` Journal [Polymer-Plastics Technology and Engineering](#), 22 Sep 2006, Volume 30, 1991 - [Issue 2-3](#), Pages 109-135

9. Wioletta M. Bajdur , Application of acrylamide polymers as flocculants in sewages coagulation process, Proceedings of ECOpole ,2008, Vol. 2, No. 2,291-297.
10. E.Sówka,M.Leonowicz,J. A. D.Pomogailo,G.I.Dzhardimalieva,J.Ka□mierczak, A. lawska-Waniewska and M.Kopcewicz` `Structure and Properties and properties of Magnetic Nanoparticales Containing Co and Fe` ` Rev.Adv.Mater.Sci.,2008,18, 649-652
11. Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles Journal of Alloys and Compounds Volume 466, Issues 1-2, 20 October 2008, Pages 451-456
12. Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles Materials Research Bulletin 2006, 41, 3.
13. Polymer Chemistry A practical Approach fred J.Davis , Oxford University ,2004
14. Mei Fang, Valter Ström, Richard T. Olsson, Lyubov Belova, K. V. Rao, Rapid mixing: A route to synthesize magnetite nanoparticles with high moment, *Appl. Phys. Lett.* 99, 222501
15. Reits. Z.R. & Milford.F.J.,Foundations of Electromagnetic Theory Addison-(1967) Wesley Publishing Co , Amsterdam,
16. M.M Rahman,P.K.Halder, F, Ahmed,T.Hossain (2012) Journal of Scientific
17. Cowie. J.M.G ; Arrighi, Valeria (2008)., Polymers : Chemistry and physics of Modern Materials (3rd ed.) , Scotland : CRC Press.
18. J.Brandrup and E .H.Immergut, " Polymer Handbook ", (3rd ed.), Wiley ,New York (1989) .
19. Polymer Chemistry An introduction , Maccolm P .Stevens University of Hartford, Oxford University press1994.
20. Silverstein R. M., " *Spectrophotometric Identification of Organic Compounds*" 2009; 2nd Ed .John Wiley, New York, NY, USA.
21. Nakamoto K." *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.,.,. 1997; 5th Ed John Wiley and Sons Inc New York*