مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (6) العدد(2) 2022

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies - engineering Sciences Series Vol. (6) No. (2) 2022

دراسة تأثير غضار سوري بني معدل على خواص أفلام محضرة من البولي فنيل كلورايدPVC

ا.د.يوسف جوهر*

ا.د.عماد الحداد**

د.مصطفى البيش***

م.أحلام حبيب****

(تاريخ الإيداع 25 /11 /2021 . قُبِل للنشر في 28 /2 /2022)

□ ملخّص□

يتناول هذا البحث دراسة تأثير اضافة حبيبات من الغضار السوري البني، الذي تم معالجة سطحه بأملاح الأمونيوم الإكليلية الرباعية، لتحويله من سطح محب للماء الى سطح كاره للماء والحصول على الغضار السوري البني المعدل، على خواص أفلام بوليميرية محضرة من بوليمير البولي فنيل كلورايد PVCالمستخدم في التعبئة والتغليف في الصناعة الدوائية والغذائية.

أضيف الغضار إلى البوليميربالنسب الوزنية (0%، 2.5% ، 5%، 7.5%، 10%)،يتميز هذا النوع من الغضار السوري بلونه البني واحتواءه على نسبة مرتفعة من السيلكات، وتم تحضير العينات بطريقة المزج بالمحلول باستخدام الهكسانول كمذيب ،وتم مزج الغضار مع بوليمير PVC عند درجة الحرارة 150C باستخدام محرك مغناطيسي.

إن الغاية الرئيسية من هذا العمل معرفة تأثير الغضار المعدل على خواص امتصاص الماء ونسبة الرطوبة وهجرة المكونات و الثباتية الحرارية للأفلام البوليميرية المحضرة من البولي فنيل كلورايد PVC ، ومدى تأثير الغضار على تحسين خواص العزل والكتامة للرطوبة لهذه الأفلام.

كلمات مفتاحية : البولي فينيل كلورايد، الغضار، امتصاص الماء، الرطوبة ،الهجرة، الثباتية الحرارية، السيلكات.

1-.د.يوسف جوهر – أستاذ في قسم الهندسة الكيميائية– كلية الهندسة الكيميائية والبترولية – جامعة البعث – حمص – سوريا.

2- د.عماد الحداد –أستاذ في كلية الصيدلية – جامعة البعث – حمص – سوريا.

3- د. مصطفى البيش – كلية الصيدلية – جامعة الأندلس الخاصة للعلوم الطبية– طرطوس – سوريا

4- م.أحلام حبيب – طالبة دكتوراة في قسم الهندسة الكيميائية – كلية الهندسة الكيميائية والبترولية – جامعة البعث – حمص – سوريا.

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (6) العدد(2) 2022

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies - engineering Sciences Series Vol. (6) No. (2) 2022

Study of the effect of modified brown Syrian clay on the properties ofFilms prepared from PVC

Dr.Yosef Joher*
Dr.Emad Al Haddad**
Dr.Mustafa Beesh***
En.Ahlam Habib****

(Received 25/ 11/ 2021 . Accepted 28 / 2/ 2022)

□ ABSTRACT □

This research study of the effect of adding granules of Syrian brown clay; whose surface was treated with quaternary alkyl ammonium salts, to convert it from a hydrophilic surface to a hydrophobic surface and to obtain a modified brown Syrian clay; on the properties of polymeric films prepared from the PVC polymer used in the packaging. in the pharmaceutical and food industry.

The clay was added to the polymer by weight (0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%). This type of Syrian clay is characterized by its brown coluor and containing a high percentage of silicate. The samples were prepared by mixing the solution using hexanol as a solvent, The clay was mixed with the PVC polymer at a temperature of 150 C using a magnetic stirrer.

The main objective of this work is to know the effect of modified brown clay on the properties of water absorption, moisture content, component migration and thermal stability of polymeric films prepared from PVC, and the extent of the effect of clay on improving the insulating and moisture-proof properties of these films.

Keywords:poly vinyl chloride PVC, Theclay, water absorption, moisture,migration of components, thermal stability, silicate.

* Department of chemical Engineering , Faculty of Chemical and petroleum Engineering, Al Baath University Homs, Syria.

** Faculty of pharmacy, Al Baath University Homs, Syria.

*** Faculty of pharmacy, Al Andalus University, Tartous, Syria.

**** Department of chemical Engineering , Faculty of Chemical and petroleum Engineering, Al Baath University Homs, Syria.

1- المقدمة:

تحتاج العديد من التطبيقات الهندسية إلى خواص مثالية كالمقاومة النوعية العالية والمتانة والكتامة والعزل وقابلية التشكل، وهذا المزيج من الخواص غير متوفر في المواد الهندسية المنفردة مثل اللدائن والسبائك، فظهرت الحاجة إلى المواد المركبة، وهي عبارة عن مزج مواد بأطوار مختلفة لتكوين مركب بالخواص المطلوبة، بشرط أن لا تذوب أو تتفاعل أي من هذه المواد مع بعضها البعض، بل تحتفظ كل مادة بخصائصها الخاصة بها، وينتج عن ضم هذه المواد مع بعضها البعض مادة جديدة بخواص جديدة مغايرة عن خواص المواد الداخلة في تشكيل المواد المركبة.[8,7,6,5,4,3,2,1]

يعد علم وهندسة المواد من العلوم المهمة والمتجددة، إذ إنه العلم الذي يقود إلى معرفة وفهم المواد، ويدرس العلاقة بين بنية المادة الهندسية وخواصها، وتكثر في هذا العلم الأبحاث التي تعنى بالحصول على مواد جديدة، ذات خواص مميزة.[13,12,11,10,9]

تتالف المواد البوليميرية المركبة من مادة بوليميرية تدعى الأساس مثل البوليسيتير أو البولي اتيلين أو البولي فنيل كلورايد وهي مواد شاع استخدامها في العالم بسبب مميزاتها الكثيرة واضافات تسمى المواد الداعمة مثل الألياف الكربونية وكربونات الكالسيوم والسيلكات والغضار الطبيعي، تتشكل المواد البوليميرية المركبة من اضافة المواد الداعمة إلى البوليميرات (مادة الأساس) بنسب وزنية أو حجمية معينة، وخلط المواد الداعمة مع مادة الاساس جيدا بما يضمن الحصول على مادة مركبة جديدة متجانسة، حيث تتوزع بداخلها حبيبات المواد الداعمة توزيعا مثاليا، وينتج مركبات بخصائص ميكانيكية وحرارية وخصائص عزل أفضل من البوليميرات الأساسية، ولايمكن الحصول عليها من المواد الاصلية لوحدها. تعتمد خواص المركبات المركبة الناتجة بشكل كبير على العوامل التالية: نسبة المالئ، حجم الحبيبات، التشتت الجيد للموالئ ضمن سلاسل البوليمير .[18,17,16,15,14,9,3]

يعد البولي فنيل كلورايد PVC من أكثر المواد البوليميرية المستخدمة في الصناعة، وتعددت استخداماته في مجالات متنوعة لخصائصه المميزة. فكان من الضروري تطوير مركبات منه باستراتيجيات فعالة وبكلفة منخفضة، لتوسيع مدى تطبيقاته.[21,20,19,17,16] إن المواد المركبة البوليميرية المدعمة بالحبيبات أهم المواد الهندسية المستخدمة في التطبيقات الهندسية الصناعية حاليا،وذلك لإمكانية استخدامها في مجالات كثيرة، أهمها استخدامها، كخيوط جراحية، أو كحشوات للأسنان، وفي التعبئة والتغليف في مجال الصناعة الدوائية والغذائية.....[23,22]

قام كاسبا وآخرون بعام 2013 في هنغاريا باختيار مجموعة من البولميرات المختلفة ثم قاموا بتضمين هذه البولميرات مادة الزيوليت لتحضير مادة تغليف بخصائص جيدة. وحسب هذه الدراسة كان امتصاص الماء بطي جدا في PVC و HDPE وسريع جدا في PC.[1]كما قامLukasz klapiszewsk بتحضير ودراسة خصائص المركبات PVC/Silica–Lignin، وأظهرت النتائج أن الخصائص الميكانيكية والحرارية للمركبات PVC/Silica–Lignin جيدة، وأفضل من PVC الأساسي. [14]وحضر سيدجات وغمامي مركبات من البولي فنيل كلورايد(PVC) والمونتموريلونيت(MMT) بطريقة المزج بالصهر وبنسب مختلفة من المكونات.بينت نتائج التحاليل أن المركبات الجديدة PVC/OMMT تملك خصائص ميكانيكية وحرارية وفيزيائية معززة وأفضل من PVCالاساسي.[15]كما قامت هلا بركات واخرين عام 2013 في باريس بمعالجة البولمير Cyclo Olefin

Copolymer بحزم من الأمواج الراديوية بجرعات مختلفة والنتيجة تحسنت الخصائص التغليفية للمادة البولميرية بعد المعالجة.[24] وقام بيتر وآخرون بعام 2014 بهنغاريا بإضافة المركب آيزو فتالات أميد الى البولمير المشترك المكون من البولي ايتلين والبولي فنيل الكحول والنتيجة انخفضت نفاذية الأوكسجين للأفلام البولميرية الناتجة بشكل كبير .[25]

يتبين مما سبق الأهمية الكبيرة للدراسة الحالية في انتاج مادة أفضل كتامة وأكثر عزلاً للرطوبة وامتصاص الماء وأقل هجرة للمكونات وأفضل ثباتية حرارية منالبوليمير الأساسي، وبالتالي تطوير مركبات بوليمرية جديده بفعالية أفضل وخواص أكثر مثالية.

2- هدف البحث:

2-1- تحضير أفلام بوليميرية من البولي فنيل كلورايد PVCوالغضار السوري البني المعدل.

2-2- دراسة تأثير اضافة الغضار على خصائص الأفلام البوليميرية الناتجة.

3- الجزء العملي:

أولاً: المواد المستخدمة:

1- الغضار السوري:

جرى العمل على نوع من الغضار السوري الطبيعي يدعى البيلون الحلبي ،حيث بعد التحليل تبين أنه يتميز بلونه البني واحتوائه على نسبة مرتفعة من السيلكات، غُسلت التربة الغضارية وجففت وطحنت إلى أن بلغت درجة النعومة للحبيبات 75 ميكرومتر. حللت التربة للحصول على التركيب الكيميائي للغضار، ثم تم معالجة سطح الغضار بأملاح الامونيوم الالكيلية الرباعية لتحويل طبيعة السطح الكيميائية من محب للماء (هيدروفيلي) الى كاره للماء(هيدروفوبي)، والحصول على الغضار السوري المعدل..

لقد تم تحليل الغضار بطريقتين:

الطريقة الاولى جهاز OXFORD Instruments Analytical X-RAY Type: XRF

الجدول (1) نتائج تحليل التربة الغضارية بجهاز XRF

اللون	Al_2o_3	Fe_2o_3	Cao	Mgo	Na_2o	K_2o	Sio_2	So_3	$CaCo_3$
بني غامق	%13.76	%10.47	%4.64	%10.23	%0.45	%0.57	%49.40	%0.00	%0.00

الطريقة الثانية: التحليل الكيميائي (المخبري):وقمنا بتحليل عينة الغضار كيميائيا كالتالي:

نأخذ بيشرين نظيفين وجافين سعة كل منهما 100مل ونضع فيهما قضيبان زجاجين، ثم نزن 1غرام من العينة لكل بيشر.

بيشر1: (للمواد غير الذوابة والكبريتات)، نضيف نقطة ماء مقطر إلى 1غرام اسمنت مع التحريك ونضيف 40ml حمض (0.5N- Hcl) نحرك ونسخن حتى تمام الذوبان ثم نرشح بورق خاص للمواد غير الذوابة، نحصل على راسب ورشاحة.

A–الراسب: نأخذه ونضعه في بيشر250ml ونضع فيه 100mlكربونات الصوديوم وتغلي لمدة 5 دقائق ثم نرشح (رشاحة المحلول غير لازمة)، أما الراسب نجففه ونفحمه في بوتقة موزونة سابقا ونضعه في الفرن بعد التفحيم بساعة.(الفرق بين الوزنين هو قيمة المواد غير الذوابة).

B–الرشاحة: نضيف لها (15مل كلور الباريوم) ونسخن حتى الغليان ونضيف قطرات أحمر الكونغو ونسخن حتى الغليان ونبرد لمدة ساعة ونصف ثم نرشح بورق خاص (الكبريتات)، نحصل على رشاحة وراسب (رشاحة لاتلزم) أما الراسب نجفف ونفحم لمدة ساعة(800مْ) والفرق بين الوزنين مضروب بالثابت 0.343 هو قيمة الكبريتات.

بيشر2:(للسيلس والأكاسيدSiO_2)، نضيف 1غرام من كلوريد أمونيوم ثم نمزج بشكل جيد ونضيف (10 مل حمض كلور الماء مركز) ونحرك بشكل جيد ونغطيه بزجاجة ساعة ونضعه على حمام رملي أو مائي لمدة نصف ساعة مع التحريك، ينتج مزيج هلامي نضيف له (20–40مل Hcl ممدد) ونكمل الحجم بالماء المقطر ونرشح في دورق سعة 500مل بورق خاص بالسيليس.

A–الراسب: نأخذه ونجففه ونضعه في بوتقة موزونة سابقا ونفحمه ونضعه في الفرن مدة ساعة ونوزن فيكون الفرق بين الوزنين هو وزن السيليس.

B–الرشاحة: نكمل حجم الرشاحة إلى 500مل ماء مقطر، نحرك ونبرد حتى 20مْ .

نأخذ 4 أرلينات في كل واحدة 50مل بواسطة مماس.

1– تحليل CaO:

1. نضيف 15مل تري ايتانول أمين ونحرك
2. نضيف ماءات البوتاسيوم حتى pH=13نضيف كاشف فلوركسون فيصبح لون أخضر.
3. نعاير بالسحاحة بمحلول EDTA تركيزه 0.05 حتى يتحول اللون إلى الأزرق أو البنفسجي.
4. نقرأ التدريجة (الاستهلاك) ونضربه بـ2.804 تكون نسبة Cao.

2– تحليل MgO:

1– نضيف 15 مل تري ايتانول أمين ونحرك.

2– نضيف أمونيوم بوفار حتى pH=10

3– نضيف بضع قطرات معقد نحاسي ثم (1–2) كاشف بار فيصبح اللون وردي، نعاير بـ0.05 EDTA حتى يتحول اللون الأصفر.

4– نطرح قيمة استهلاك CaO من MgO فيكون الفرق هو استهلاك MgO نضرب بالثابت 2.016 والناتج فيه أوكسيد المغنيزيوم MgO.

3– تحليل Fe_2O_3:

1. نضيف بضع نقاط ماء أوكسجين ونسخن حتى الغليان لـ5 ثم نبرد تحت صنبور الماء وبعد التبريد نضيف محلول بوفار أسيتات حتى pH=12.
2. نضيف من (5–7) نقاط SSA فيصبح اللون أحمر وردي، نسخه حتى 60 مْ.
3. نعاير EDTA نقرأ التدريجة ثم نضرب الرقم بـ2 ثم نضرب بالثابت 1.996.

4- تحليل Al_2o_3:

1. نضيف بضع نقاط ماء أوكسجين ونسخن حتى الغليان لـ 5 دقائق ثم نبرد تحت صنبور الماء لـ 20 مْ.
2. نضيف محلول بوفار أسيتات حتى pH=3
3. نضيف إلى المحلول نفس استهلاك EDTA للحديد ثم نضيف (5-7قطرات) معقد محاس +كاشف بار ونعاير
4. نقرا التدريجة ونضرب بـ2 ثم الثابت 1.275 فيكون نسبة Al_2O_3

2- لقد كانت نتائج التحاليل المخبرية كما هو في الجدول التالي:

الجدول(2) نتائج التحليل الكيميائية للتربة الغضارية

اللون	Al_2o_3	Fe_2o_3	Cao	Mgo	Na_2o	K_2o	Sio_2	So_3	$CaCo_3$
بني غامق	%13.90	%10.60	%4.55	%10.10	%0.48	%0.51	%50.00	%0.00	%0.00

-الطريقة الكيميائية لمعالجة سطح الغضار:

أذيب 20 غرام من الغضار في 500 مل ماء مقطر وتم مزجه لمدة ساعتين باستخدام محرك مغناطيسي عند الدرجة 80 درجة مئوية للحصول على معلق متجانس، ثم أذيب 9.20 غرام من مادة N,N-Dimethyl-n-octadecyl amine في 500 مل ماء مقطر وتم اضافتها الى معلق الغضار ومزجه لمدة 24 ساعة باستخدام التحريك المغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة ثم ترشيح وغسل الصلب بالماء المقطر عدة مرات حتى يتم التخلص من الرغوة تماما، ثم يتم تجفيف الصلب في الفرن عند الدرجة 70 درجة مئوية لمدة ساعتين.[15]

3- بوليمير PVC: يبين الجدول التالي مواصفات PVC المستخدم في التجارب.

يبين الجدول (3) مواصفات البولي فنيل كلورايد

مواصفات البولي فينيل كلورايد	
الكثافة	1.4
الوزن الجزيئي	30000-40000 g/mol
المظهر	أبيض مصفر
قيمة-K	42±1
اللزوجة (20% in MEK)	28±5 mpa s

4- الملدن: الغليسرين الطبي

5- المثبت: أوكسيد الزنك

6- أملاح الأمونيوم الالكيلية الرباعية: N,N-Dimethyl-n-octadecyl amine

ثانياً: طرق تحضير الأفلام البوليميرية:

وفقاًللدراسات المرجعية إن أهم الطرائق لتحضير الأفلام البوليميرية المطلوبة هي إما طريقة المزج بالصهر (Melt mixing)أوطريقة المزج بالمحلول(Solution mixing).[26,15,6]

حضرت العينات بطريقة المزج بالمحلول(Solution mixing)، حيث تعتمد هذه الطريقة على اختيار مذيب خامل مناسب لاذابة البوليمير، كالهكسانول، تم وضع المكونات (البوليمير، الغضار، الغليسرين، أوكسيد الزنك، الهكسانول) بحسب النسب المذكورة لاحقا في بيشر ومزجها باستخدام محرك مغناطيسي على سخانة كهربائية عند درجة الحرارة 150C،ثم تم تجفيف العينات قي مجفف عند الدرجة 60 لمدة 8ساعات ثم تركت في درجة حرارة غرفة المخبر 20C، حتى تجف تماما، وزن الأفلام الناتجة، تحضيرا للاختبارات اللاحقة.

ثالثاً: الاختبارات:

1- قياس الرطوبة (Moisture):

وزنت الأفلام البوليميرية المحضرة في هذا العمل للحصول على الوزن الأولي لها (First weight)، ثم وضعتفي مجفف عند درجة الحرارة 105C حتى ثبات الوزن للحصول على الوزن بعد التجفيف (Second weight) لها، ومن هذه القيم تم تحديد نسبة الرطوبة حسب العلاقة التالية:

Moisture(%) = (First weight – Second weight) / (First weight)

هذه الطريقة مطبقة حسب المواصفة القياسية السورية المتبعة في مخابر وزارة الصناعة لقياس كمية الرطوبة للمواد البوليميرية والبلاستيك.

2- اختبار الهجرة (Migration study):

تم وزن الأفلام للحصول على الوزن الأصلي لها (Original weight)، ثم وضعت الأفلامفي ثلاث عبوات زجاجية، وأضيف إلى العبوة الأولى100ml ماء مقطر، وأضيف إلى العبوة الثانية100ml محلول حمضي من حمض كلور الماء حيث pH=1 له،وأضيف إلى العبوة الثالثة 100ml محلول قلوي من كربونات الصوديوم حيث pH=12 له، وأغلقت العبوات الثلاثة باحكام لمدة ستة أسابيع في درجة حرارة المخبر 25 درجة مئوية، تم وزن الأفلام بعد نزعها من الماء والمحاليل الحمضية والقلوية للحصول على الوزن الرطب (Wet weight)، ثم تم وضعها في مجففات زجاجية(Pesiccator) حاوية على كبريتات الكالسيومماللامائية لمدة أسبوع، للحصول على وزنها الجاف (Dry weight)، ومن هذه القيم تم الحصول على تم تحديد الفاقد بالوزن حسب المعادلة التالية[12]:

Weight Loss (%) =(Original weight – Dry weight) / (Original weight)

3- اختبار امتصاص الماء:

تم اجراء هذا الاختبار بطريقتين، في الطريقة الأولى: تم وزن الأفلام للحصول على الوزن الأصلي لها (Originalweight)، ثم وضعت في عبوة زجاجية وغمرت بالماء المقطر وأغلقت العبوة باحكام لمدة ستة أسابيع في درجة حرارة المخبر 25 درجة مئوية، تم وزن الأفلام بعد نزعها من الماء للحصول على الوزن الرطب (Wet weight)، ثم تم وضعها في مجففات حاوية على كبريتات الكالسيوم لمدة أسبوع، للحصول على وزنها الجاف (Dry weight)، تم تحديد قيم امتصاص الماء حسب العلاقة التالية:[27,13]

Water absorption (%)=(Wet weight – Dry weight) / Dry weight

الطريقة الثانية: وزنت الأفلام للحصول على الوزن الأولي لها (First weight)، ثم وضعت في حمام مائي عند الدرجة 95C لمدة 24 ساعة،، ثم وزنت الأفلام بعد نزعها من الماء للحصول على الوزن الرطب (Wet weight)، ثم تم وضعها في مجفف عند الدرجة 105C لمدة 3 ساعات للحصول على الوزن الجاف (Dry weight)، (هذه الطريقة مطبقة حسب المواصفة القياسية السورية المتبعة في مخابر وزارة الصناعة لقياس كمية الرطوبة للمواد البوليميرية والبلاستيك) تم تحديد قيم امتصاص الماء حسب العلاقة التالية:

Water absorption (%)=(Wet weight – Dry weight) / Dry weight

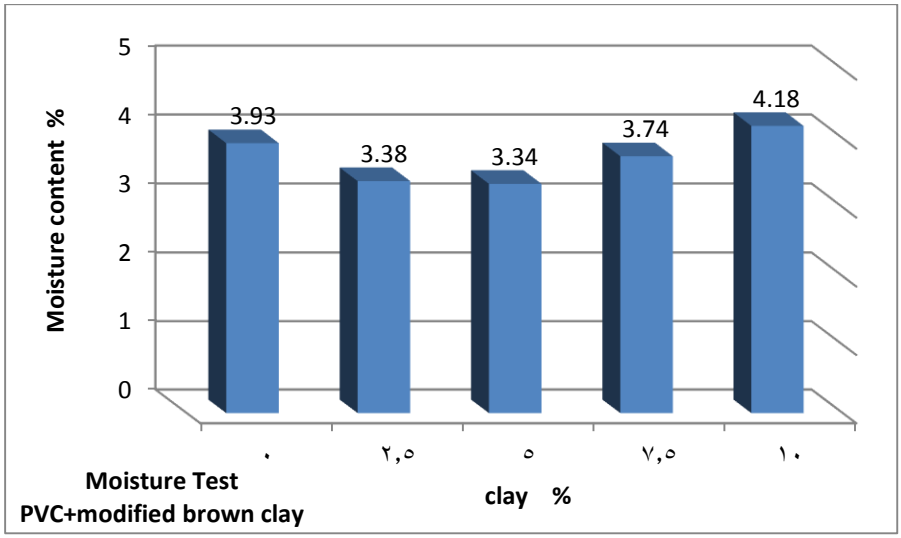
4- اختبار الثباتية الحرارية:

تم وزن الأفلام للحصول على الوزن الأصلي لها (Original weight)، ثم تم وضعها في فرن بدرجة حرارة 20C، ثم تم رفع درجة الحرارة 10 درجات مئوية كل ساعة، لغاية 180 درجة مئوية، وتحديد الوزن للافلام عند كل درجة حرارة.

رابعا : النتائج والمناقشة:

1-قياس الرطوبة(Moisture)

يبين الشكل (1) نتائج اختبار قياس محتوى الرطوبة للأفلام بوليميرية محضرة من البولي فنيل كلورايد والغليسرين بنسبة ثابتة لكل العينات 5%، وأوكسيد الزنك بنسبة ثابتة 0.01%، وغضار سوري بني معدل بنسب مختلفة، حيث تم اضافة المكونات كنسب مئوية من وزن البوليمير PVC.

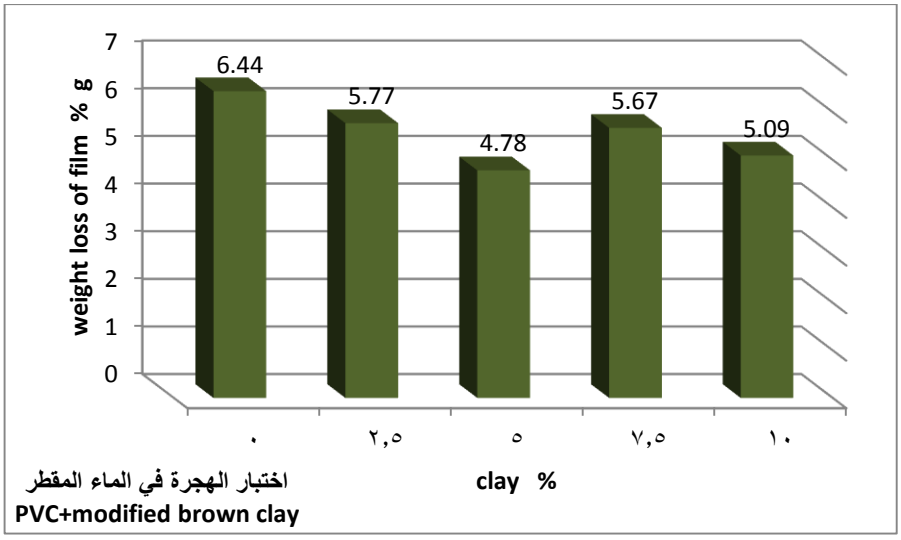


الشكل(1) نتائج اختبار الرطوبة

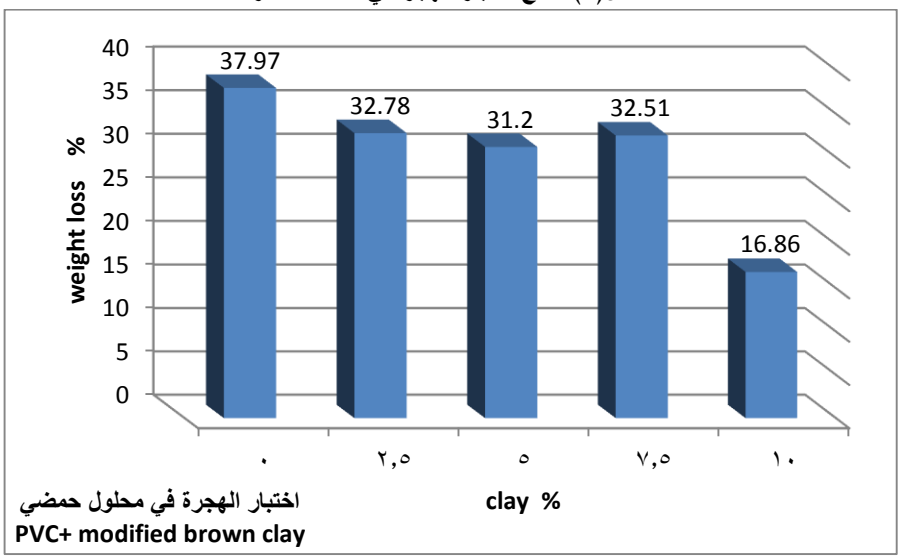
تبين النتائج انخفاض في كمية محتوى الرطوبة للفيلم البوليميري عند إضافة حبيبات الغضار البني المعدل ضمن بنية البوليمير أكثر من البوليمر النقي والخالي من الغضار، اذ انخفضت كمية الرطوبة حوالي 15% عند اضافة الغضار البني المعدل بنسبة 5% ضمن بنية البوليمير،مقارنة بالبوليمير النقي والخالي من الغضار.

2-اختبار الهجرة (Migration study):

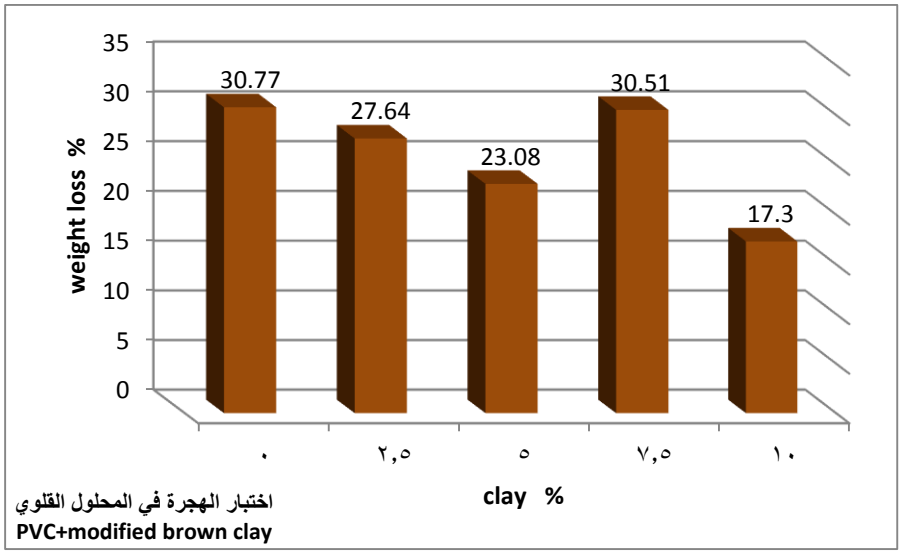
تبين الأشكال(4,3,2) نتائج اختبار الهجرة لأفلام بوليميرية محضرة من بوليمير البولي فنيل كلورايد والغليسرين بنسبة ثابتة لكل العينات 5%، وأوكسيد الزنك بنسبة ثابتة 0.01%، وغضار سوري بني معدل بنسب مختلفة، حيث تم اضافة المكونات كنسب مئوية من وزن بوليمير PVC



الشكل(2) نتائج اختبار الهجرة في الماء المقطر



الشكل(3) نتائج اختبار الهجرة في المحلول الحمضي



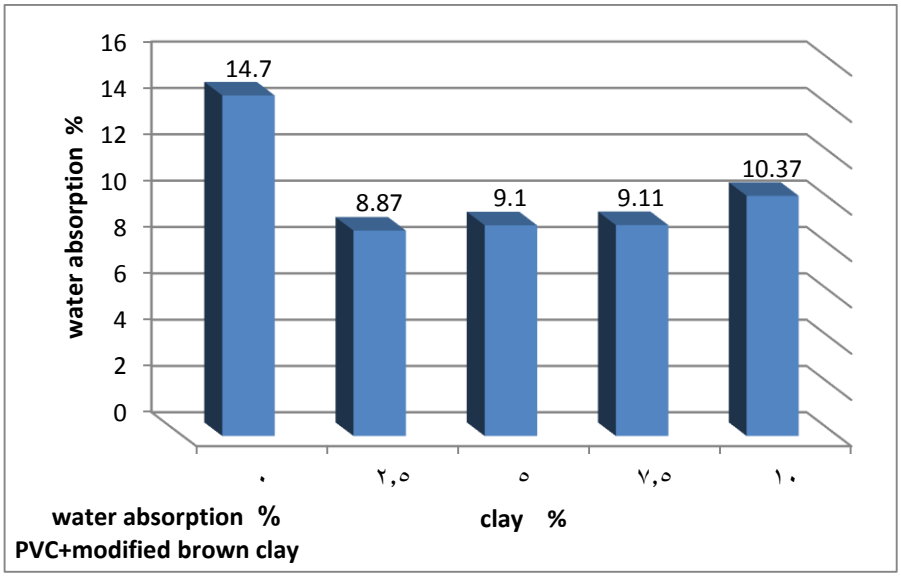
الشكل(4) نتائج اختبار الهجرة في المحلول القلوي

بشكل عام نلاحظ انخفاض في نسبة هجرة المكونات للفيلم البوليميري عند إضافة حبيبات الغضار البني المعدل ضمن بنية البوليمير أكثر من البوليمر النقي والخالي من الغضار،اذ انخفضت نسبة هجرة المكونات حوالي 25%في الماء المقطر عند اضافة الغضار البني المعدل بنسبة 5%، وانخفضت نسبة هجرة المكونات حوالي 17%في الوسط الحمضي عند اضافة الغضار البني المعدل بنسبة 5%، وانخفضت نسبة هجرة المكونات حوالي 25%في الوسط القلوي عند اضافة الغضار البني المعدل بنسبة 5%، مقارنة بالبوليمير الأساسي(الخالي من الغضار)، لذلك يمكن القول أن اضافة حبيبات الغضار قد خفض من نسبة هجرة مكونات الفيلم البوليميري في الأوساط الحمضية والقلوية والمعتدلة، السبب تموضع حبيبات الغضار في الفراغات البينية بين سلاسل البوليمير معطية بنية متماسكة ومقاومة بشكل أفضل وبالتالي انخفاض في نسبة هجرة المكونات من الفيلم البوليميري أثناء وجوده في الأوساط المائية الحمضية والقلوية والمعتدلة.

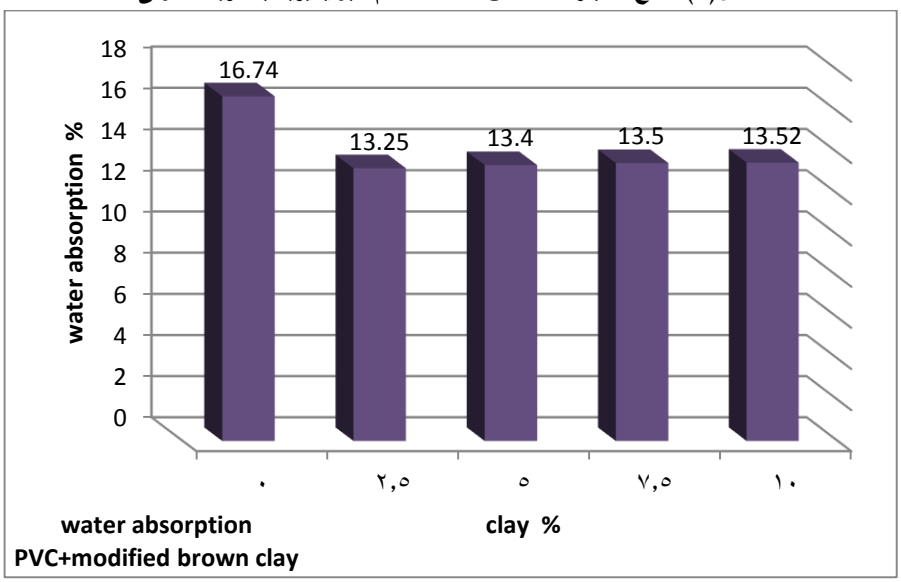
ملاحظة: تحول الحموض القوية المركب Zno إلى ملح ذواب في الماء، بينما تحلمه الاسس القوية إلى حلمهة ذرة الكلور وتتشكل مجموعة كحولية بدلا عنها في البوليمير وقد يؤدي ذلك مع الحرارة العالية إلى تشكل بوليدن مما يغير في خصائص المادة البوليميرية، كما يحول المركب Zno إلى زنكات منحلة.

3- اختبار امتصاص الماء(Water absorption):

يبين الشكل(6,5) نتائج اختبار امتصاص الماء لأفلام بوليميرية محضرة من بوليمير البولي فينيل كلورايد والغليسرين الطبي، بنسبة ثابتة لكل العينات 5%، وأوكسيد الزنك بنسبة ثابتة 0.01%، وغضار بني معدل بنسب مختلفة، تم اضافة المكونات كنسب مئوية من وزن بوليمير PVC.



الشكل(5) نتائج اختبار امتصاص الماء للأفلام البوليميرية بالطريقة الأولى



الشكل(6) نتائج اختبار امتصاص الماء للأفلام البوليميرية بالطريقة الثانية

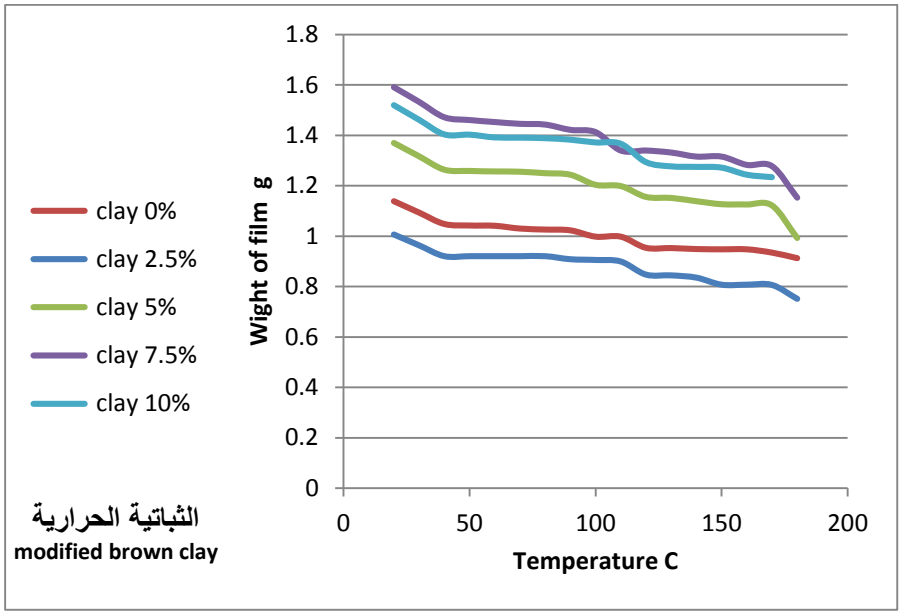
تظهر النتائج في الشكل(5): انخفاض في نسب امتصاصية الماء للفيلم البوليميري باضافة حبيبات الغضار البني المعدل مقارنة بالبوليمير النقي والخالي من الغضار، حيث كانت أقل نسبة امتصاصية للماء عند النسبة 2.5% من الغضار البني المعدل، اذ انخفضت حوالي 39% باضافة الغضار البني المعدل بنسبة 2.5%عند وضع الأفلام في الماء بدرجة حرارة الغرفة مقارنة بالبوليمير الأصلي، كما يظهر الشكل(6) انخفاض في نسبة امتصاصية الماء للفيلم البوليميري حيث انخفضت حوالي 21% عند اضافة الغضار بنسبة 2.5% عند وضع الأفلام في محم مائي بدرجة حرارة 95C،مما يعني أن إضافة حبيبات الغضار ضمن بنية البوليمير قد خفضت من نسبة امتصاص بوليمير البولي فينيل كلورايد للماء بدرجات الحرارة العادية و المرتفعة، مقارنة مع البوليمير النقي والخالي من الغضار، لذلك نقول أن اضافة حبيبات الغضار قد حسن من مادة البوليمير وقلل من نسبة امتصاص الفيلم البوليميري للماء أثناء التماس الطويل مع المحاليل المائية وبدرجات حرارة مرتفعة.

تبين المراجع [17,16] أنه تحسنت خصائص بوليمير البولي فنيل كلورايد الحرارية والميكانيكيةعند اضافة الغضار Na^{+}–MMT والغضار المعدل ضمن بنية بوليمير البولي فنيل كلورايد بطريقة المزج بالصهر، وكانت النسبة المثلى لاضافة الغضار 5–0.3%، وعند اضافة الغضار فوق النسبة 5% بقيت الخصائص الميكانيكية والحرارية جيدة ولكن انخفضت الشفافية البصرية.

تتوافق النتائج في المراجع [17,16] مع النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث، اذ تحسنت خصائص محتوى الرطوبة وامتصاصية الماء والثباتية الحرارية للفيلم البوليميري للبولي فنيل كلورايد باضافة الغضار السوري البني المعدل، والنسبة المثلى لاضافة الغضار الناتجة في هذا البحث هي 5% و2.5%.

4–اختبار الثباتية الحرارية:

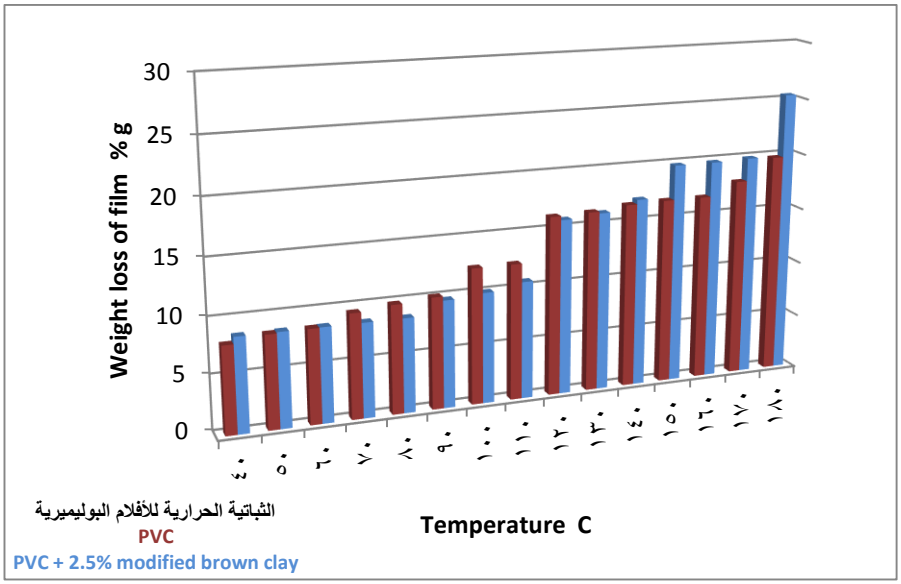
يبين الشكل (7) نتائج اختبار الثباتية الحراريةللأفلام البوليميرية المحضرة من بوليمير البولي فينيل كلورايد والغليسرين الطبي بنسبة ثابتة لكل العينات 5%، وأوكسيد الزنك بنسبة ثابتة 0.01%، وغضار بني معدل بنسب مختلفة، لقد تم اضافة المكونات كنسب مئوية من وزن بوليمير PVC. لقد تم وضع الأفلام في فرن ورفع درجة الحرارة 10Cكل ساعة، سُجلت أوزان الأفلام عند كل درجة حرارة.



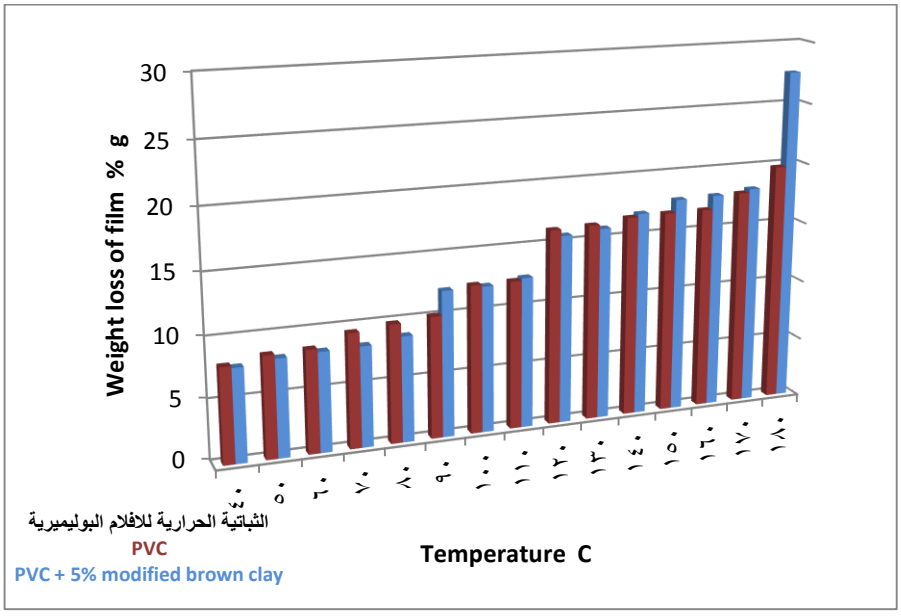
الشكل(7) نتائج اختبار الثباتية الحرارية للافلام البوليميرية مع الغضار البني المعدل

تبين الأشكال(11,10,9,8) نتائج الثباتية الحرارية للأفلام البوليميرية ذات نسب الغضار البني المعدل المختلفة، بحساب الفاقد بالوزن للأفلام البوليميرية عند كل درجة حرارة، من الدرجة 60C إلى الدرجة 150C، للحصول على الفاقد بالوزن للأفلام البوليميرية حسب المعادلة التالية:

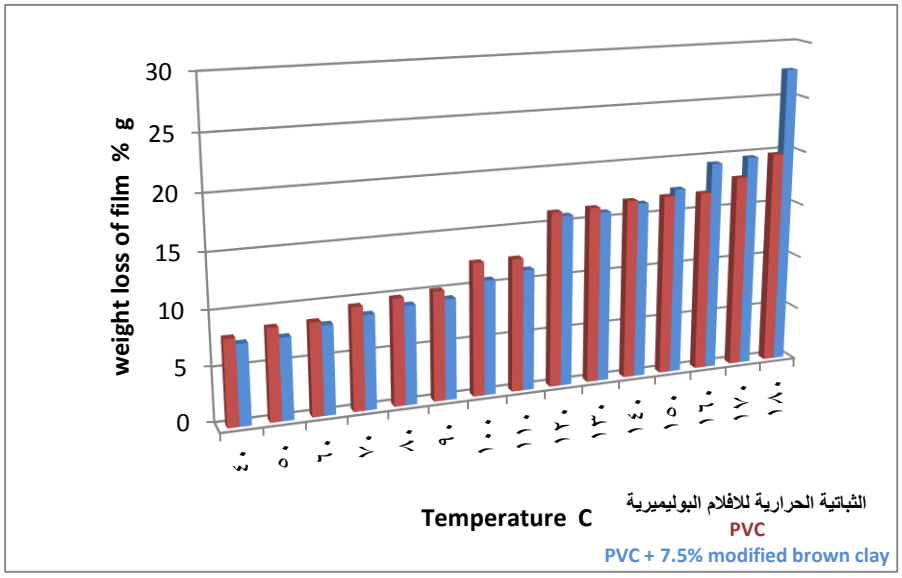
Weight Loss (%) =(Original weight – Dry weight) / (Original weight)



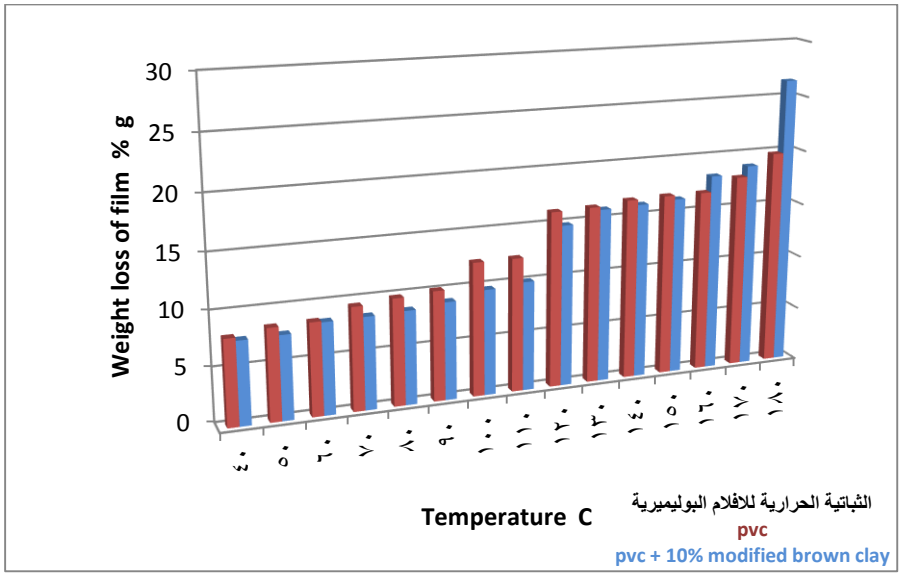
الشكل(8) نتائج الفاقد بالوزن لأفلام بوليميرية تحوي 2.5% غضار بني معدل



الشكل(9) نتائج الفاقد بالوزن لأفلام بوليميرية تحوي 5% غضار بني معدل



الشكل(10) نتائج الفاقد بالوزن لافلام بوليميرية تحوي 7.5% غضار بني معدل



الشكل (11) نتائج الفاقد بالوزن لافلام بوليميرية تحوي 10% غضار بني معدل

تبين الاشكال (11,10,9,8)زيادة في نسبة الفاقد بالوزن للفيلم البوليمري مع ارتفاع درجة الحرارة، كما تظهر الأشكال انخفاض في نسبة الفاقد بالوزن للفيلم البوليميري عند إضافة حبيبات الغضار البني المعدل ضمن بنية البوليمير مقارنة بالبوليمير النقي والخالي من الغضار مع ارتفاع درجات الحرارة حتى الدرجة 130C في الشكلين (8 و9) وحتى الدرجة 140C في الشكلين (10 و 11)لكن بعد هذه الدرجتين يصبح الفاقد بالوزن من الفيلم البوليميري النقي الخالي من الغضار هو الأقل.

5-النتائج:

1) أظهرت النتائج انخفاض جيد في كمية محتوى الرطوبة للفيلم البوليميري بإضافة الغضار السوري البني المعدل مقارنة مع البوليمير الاساسي، وأعطت النسبة 5% للغضار البني المعدل أقل نسبة في كمية الرطوبة مقارنة مع البوليمير الاساسي وبقية النسب المضافة من الغضار البني المعدل.

2) أظهرت النتائج انخفاض جيد في هجرة المكونات من الفيلم البوليميري أثناء التماس الطويل مع المحاليل المائية المعتدلة والحمضية والقلوية باضافة الغضار مقارنة مع البوليمير الاساسي، وأبدى الفيلم البوليميري الحاوي النسبة 5% من الغضار البني المعدل أقل نسبة في هجرة المكونات من الفيلم البوليميري في الماء المقطر أو الاوساط المعتدلةوالأوساط الحمضية والقلوية أثناء التماس الطويل مع المحاليل المعتدلة والحمضية والقلوية مقارنة بالبوليمير الأصلي.

3) بينت النتائج تحسن جيد في انخفاض نسبة امتصاصية الفيلم البوليميري للماء باضافة الغضار البني المعدل بالنسبة 2.5% مقارنة بالبوليمير الاساسيأثناء التماس الطويل مع المحاليل المائية.

4) لقد أبدت الأفلام البوليميرية ذات نسب الغضار المختلفة ثباتية حرارية جيدة، مقارنةبالبوليمير الاساسي الخالي من الغضار البني المعدل، وانخفضت نسب الفاقد بالوزن للفيلم البوليميري بارتفاع الحرارة بوجود الغضار.

5) لقد تحسنت خصائص الرطوبة والهجرة وامتصاصية الماء والثباتية الحرارية للفيلم البوليميري للبولي فنيل كلورايد بإضافة حبيبات من الغضار السوري البني المعدل الحاوي نسبة مرتفعة من السيلكات والمعدل سطحه(طبيعة سطح الغضار عدلت من هيدروفيلية إلى هيدروفوبية)، وبالتالي تحسنت خصائص العزل والكتامة للفيلم البوليميري PVC أكثر من البوليمير الأصلي، والنتيجة: تحسنت الخصائص التغليفية للفيلم البوليميري PVC بإضافة الغضار البني المعدل.

6) يعزى ذلك الى تموضع حبيبات الغضار بين فراغات السلاسل البوليميرية ضمن بنية البوليمير، والتي تعمل كحاجز لمرور جزئيات الماء والرطوبة، وبالتالي انخفاض في نسبة امتصاص الماء والرطوبة وازدياد كتامة وعزل الفيلم البوليميري للماء والرطوبة، كما تزيد هذه الدقائق من تماسك بنية البوليمير وتقويتها وبالتالي انخفاض في نسبة هجرة المكونات أثناء التماس مع المحاليل المائية المختلفة درجة الحموضة(المعتدلة والحمضية والقلوية)، أيضا تتحمل هذه الحبيبات جزء كبير من الحرارة المسلطة على البوليمير وبالتالي تزيد من مقاومته للحرارة، وتؤدي إلى تحسن في الفاقد بالوزن للفيلم البوليميري بارتفاع درجة الحرارة، ولكن هذا الامر يتطلب تشتت جيد للحبيبات ضمن السلاسل البوليميرية.

المراجع:

1-Csaba Kenyó&Dóra Andrea Kajtár&Károly Renner &ChristophKröhnke&Béla Pukánszky,2013," Functional packaging materials: factors affecting the capacity and rate of water adsorption in desiccant composites". *J Polym Res*, 20:294

2-Bo yin, Minna Hakkarainen,2013," Flexible and strong ternary blends of polyvinyl chloride, poly butylene adipate and nanopartical-plasticizers*" Materials chemistry and physis.*

3-DONGYAN WANG, DANIEL PARLOW, QIANG YA02, and CHARLES A. WILKIE,2002,"Melt Blending Preparation of PVC-Sodium Clay Nanocomposites",*JOURNAL OF VINYL & ADDITIVE TECHNOLOGV*, JUNE.

4-María C. Carrera, Eleonora Erdmann, and Hugo A. Destéfanis,2013," Barrier Properties and Structural Study of Nanocomposite ofHDPE/Montmorillonite Modified with Polyvinylalcohol*",Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry.*

5-Rajendran Baskaran, MuthusamySarojadeviand ChinnaswamyThangavel Vijayakumar,2014," Mechanical and thermal properties of unsaturated polyester/calcium carbonate nanocomposites*" Journal of Reinforced Plasticsand Composites.*

6- KatlenPriscilaSchlickmanna, JanaínaLisiLeiteHowarthb, Denise Abatti Kasper Silvaa, Ana Paula Testa Pezzina,2019,"Effect of The Incorporation of Micro and Nanoparticles of Calcium Carbonate in Poly (Vinyl Chloride) Matrix for Industrial Application*" Materials Research.*

7-Abou El fettouhAbd El Moneim ABD EL-HAKIM1, Ahmed Abd Allah HAROUN2, Abdel Gawad Mohamed RABIE3, GomaaAbdelgawad Mohammed ALI4, Mohamed YahiaMarei ABDELRAHIM,2019, "Improving the mechanical and thermal properties of chlorinated poly(vinyl chloride) by incorporating modified CaCO3 nanoparticles as a filler" *Turkish Journal of Chemistry.*

8-FengGuo, SamanAryana, Yinghui Han, Yunpeng Jiao,2018, "A review of the synthesis and applications of polymer-nanoclay composites*", MDPI, Applied sciences.*

9- J. W. Gilman, T. Kashiwagi, M. Nyden, J. E. T. Brown,C. L. Jackson, S. *Lomaldn*, E. P. Giannellis, and E. Manias,1998,"Chemistry and Technology of polymer Additives; s.Al-Maliaka. A. Golovoy, and C. A. Wilkie, eds.; BlackwellScientific": *London.*

10-JulienLostea, b, Jose-Marie Lopez-Cuestab, Laurent Billona, Helene Garayb, Maud Savea,2018" nanocompositesTransparent polymer: An overview on their synthesis and advancedProperties*" Progress in Polymer Science.*

11-Boussaha Bouchoul, Mohamed TaharBenaniba, Valerie Massardier,2017 "Thermal and mechanical properties of bio-based plasticizers mixtures on poly vinyl chloride", polimeros.

12-Renan M. B. Dezena, Renan C. Coelho Silva, Gabriel Ferreira Luiz,2019" Chemical Approaches for the Identification of PVC and PVDC in Pharmaceutical Packaging Materials", *. J. Anal. Chem.*

13-Hossein Omidian, Kinam Park, and Patrick J. Sinko,2009,Sixth Edition: published as Chapter 20 (Pharmaceutical Polymers). *MARTIN'S PHYSICAL PHARMACY AND PHARMACEUTICAL SCIENCES,*

14-Lukasz Klapiszewski, FranciszekPawlak, JolantaTomaszewska, TeofilJesionowski, 2015, "Preparation and characterization of novel PVC/silica-Lignin composites",polymer.

15-Sadjad Sedaghat, Shahriar Ghammamy,2014,"Synthesis of polyvinyl chloride /MMT nanocomposites and evaluation of their morphological and thermal properties

proceedingsof the 5 international conference on nanotechnology: fundamentals and applaication", *prague, Czech Republic*, August 11-12.

16-Chaoying Wan, XiuyingQiao, Yong Zhang, Yinxi Zhang,2003,"Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites", *ELSEVIER, Polymer Testing* 22,453–461

17-Dongyan Wang, Daniel Parlow, Qiang Yao, Charles A.Willie,2001,"PVC-CLAY nanocomposites: preparation, thermal and mechanical properties*", journal of vinyl & additive technology*, December, vol,7,no.4

18-Dr. P.H. Sharma, S.N. Kalasare, R.A. Kamble,2013" Review on Polymers Used for Film Coating", *Asian Journal of Pharmaceutical Technology & Innovation*, 01(02); 01-16

19- YaseminTurhan, Mehmet Dogˇan, and Mahir Alkan,2010" Poly(vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal andOptical Properties" *Ind. Eng. Chem. Res.*

20-Halina KACZMAREK,y Krzysztof BAJER, and Andrzej PODGO´ RSKI,2005, "Properties of Poly(vinyl chloride) Modified by Cellulose", *Polymer Journal.*

21-M.G ILBERT, Loughborough university, UK,2012,"Poly(vinyl chloride)(PVC)- based nanocomposites", *Woodhead publishing limited.*

22-M. Alexandre and P. Dubois,2000, *Materials Science and Engineering*, R28,1

23-E. P. Giannelis, R. Krishnammrti, and E. Manias,1999,Advances in *Polymer Science*, 138,107.

24-Hala Barakat, Johanna Saunier, Caroline AymesChodur, Pascal Aubert, Jackie Vigneron, Arnaud Etcheberry, Najet Yagoubi,2013," Modification of a cyclo-olefin surface by radio-sterilization: Is there any effect on the interaction with drug solutions*?". International Journal of Pharmaceutics* 456- 212–222

25-Zs. Péter, Cs. Kenyó, K. Renner, Ch. Kröhnke , B. Pukánszky,2014," Decreased oxygen permeability of EVOH through molecular interactions". *eXPRESS Polymer Letters* Vol.8, No.10, 756–766

26-Patil.C.B, Kapadi.U.R, Hundiwale.D.G, Mahulikar.PP.2009, Preparation and characterization of poly (vinyl chloride) calcium carbonate nanocomposites via melt intercalation, Journal of Materials Science. 44(12).3118-3124.

27-Imran NazirUnar, Suhail Ahmed Soomro,Shaheen Aziz,2010, "Effect of Various Additives on the Physical Properties of Polyvinylchloride *Resin, Pak. J. Anal. Environ. Chem*. Vol. 11, No. 2,44 . 50