تحضير ودراسة خلائط بوليمرية كمواد تعبئة متفككة احيائياً

أ.د. ناهده جمعة

أسراء جاسم محمد

الجامعة الكنولوجية / قسم العلوم الطبيقية / فرع المواد /2016

الخلاصة:-

أجريت هذه الدراسة على ثلاث مراحل: المرحلة الاولى: تحضير خلائط نشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) متفككة احيائياً لاغراض التعبئة والتغليف .حضرت خلائط ثنائية من النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) وبنسب مختلفة من النشا (5,10,15,25,and35%) .والمرحلة الثانية: تحضير خلائط ثلاثية من النشا/السكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) وبنفس النسب السابقة وذلك بطريقة الاذابة للحصول على نماذج بشكل شرائح رقيقة. والمرحلة الثالثة اختيار النسبة ذات الأعلى قيمة لمتانة الشد لاجراء عملية البلمرة المشتركة باستخدام المثيل ميثا اكريليت(MMA). اجريت فحوص التحليل التفاضلي الكالورميتري (Differential Scanning Calorimetry (DSC)). أظهرت نتائج دراسة درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g), ودرجة حرارة الانصهار(T_m) تناقص في (T_g و T_m) بأزدياد نسبة النشا والسكر لخلائط النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) وخلائط النشا/السكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) على التوالي. لوحظ وجود درجة انتقال زجاجي (T_g) واحدة ولجميع منحنيات (DSC) والتي تؤكد بأن الخلائط قابلة للامتزاج (Miscible blend).اجريت الفحوصات الميكانيكية واظهرت النتائج تناقص في متانه الشد بزيادة نسبة النشا وبشكل متدرج ومنتظم. تناقص متانة الشد ايضا بأزدياد نسبة السكر في خلائط النشا/السكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) ولكنها أعلى مما هو عليه الحال فى خلائط النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) وبشكل خاص عند (5%Sugar/5%Starch/PVA) تظهر تأثيرات لدنة في متانة الشد لأفلام الخلائط . وان اعلى متانة للشد كانت بالنسبة لخلائط (5% Starch/PVA) وكانت بحدود(23.16MPa) ولخلائط (5% Starch/Sugar/PVA) وكانت مساوية الى (57.1MPa) كما بينت النتائج تناقص في متانة الشد بزيادة نسبة السكر ,فعليه اجريت عملية التطعيم بالمثيل ميثا اكريلت وبالنسب (5, 10, and15%) ولوحظ أيضاً أن متانة النماذج المطعمة بالمثل ميثا أكرليت (MMA) ذات متانة أقل مما هو عليه الحال قبل التطعيم. أظهرت النتائج ان زمن الذوبانية لافلام الخلائط النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) يقل بزيادة نسبة النشا في الخلائط. اظهرت النتائج زيادة في قابلية الخلائط مدار البحث على التفكك بالماء وبالتالي يمكن استخدامها كاكياس تسوق قابلة للتحلل او الذوبان في الماء وفي تصنيع المنتجات ذات الاستخدام لمرة واحدة (Disposable products). أظهرت النتائج ان قابليه التفكك البايولوجي تزداد بشكل سريع خلال الاسابيع الستة الاولى (6weeks) ولجميع النماذج , وأن اعلى نسبه لفقدان الوزن كانت (12.5% ,11.3%), (14.9% ,13.4%), (14.7% ,12.4%) وذلك لخلائط (35%Starch/PVA), (35%Sugar/35%Starch/PVA) و(15%Sugar/15% Starch /PVA grafted with MMA) على التوالي. كما أن فحوص (FTIR) و(SEM) قد تم تفسيرها.

1-المقدمة

بذلت جهود في جميع أنحاء العالم لتطوير الأبحاث كخيار لإدارة نفايات البوليمرات القابلة للتحلل في البيئة. التحلل البايولوجي (التدهور الأحيائي) هو التحلل الكيميائي للمواد(البوليمرات) الناجم عن نشاط الكائنات المجهرية مثل البكتيريا, والفطريات, والطحالب .التعريف الأكثر شيوعا للبوليمرات القابلة للتحلل هو تحلل البوليمرعن طريق آلية التدهور الأولية وتكون من خلال عمليه الأيض بواسطة الكائنات الحية الدقيقة وتشير هذه العملية إلى تحلل واستيعاب البوليمرات بواسطة الكائنات الحية الدقيقة التي تعيش على منتجات التحلل .الكائنات الحية الأكثر أهمية في التحلل البيولوجي هي الفطريات والبكتيريا والطحالب[1].

البوليمرات الطبيعية (البروتينات والسكريات والأحماض النووية) تكون متحللة في النظم البايولوجية عن طريق الأكسدة والتحلل المائي[2]. المواد القابلة للتحلل تتحلل إلى الكتلة الحيوية (Biomass) وثاني أوكسيد الكربون (CO_2) والميثان(CH_4).في حالة البوليمرات الاصطناعية، استخدام الميكروبات هو العمود الفقري لمصدر الكاربون المطلوب[3].

التحلل البايولوجي للمواد يحدث في ثلاثة مراحل:[4]

1-التدهور الأحيائي BioDeterioration
2-التجزئة الأحيائية BioFragmentation
3-الاستيعاب Assimilation

حدوث التدهور الاحيائي (Biodeterioration) للمواد هو النتيجة الإجمالية لكثير من العوامل الهادمة مثل التحلل الميكانيكي، والتحلل الحراري, والتدهور بسبب وجود الرطوبة, والأوكسجين, الأشعة فوق البنفسجية, والملوثات البيئية .وسبب ذلك الكمية الضخمة من الكائنات الحية الدقيقة التي تتشبث على سطح المواد.

أما التجزئة الأحيائية (Bio fragmentation) فأن الكائنات الحية الدقيقة تزايد تكاثرها في هذه العملية وتفرز إنزيمات وجذور حرة، والذي يكسر الجزيئات الضخمة الى أوليغومرات، ومركبات ذات جزيئات مكونة من مونمرات متشابهة, والمونومرات.

وخطوة الاستيعاب (Assimilation) تشمل , الطاقة, والكتلة الحيوية الجديدة, ومختلف نواتج الأيض التي تستخدمها الكائنات الدقيقة المنتجة, والجزيئات الغازية البسيطة, والاملاح المعدنية يتم إطلاقها في البيئة.

يعتبر (PVA) مادة متوافقة بايلوجيا وغير سامة يستعمل بشكل رئيسي في منتجات الالياف والشرائح مثل الاغلفة الورقية وفي الصناعات الصيدلانية والتغليف[5] . يمكن استخدام (PVA) كخليط مع النشا حيث يمكن استخدام هذه الخلائط في تصنيع الاغشية البلاستيكية القابلة للتحلل المستخدمة في التعبئة والتغليف [6], عادة مايستخدم النشا كخلائط لتعزيز التحلل البايلوجي لمصفوفة البوليمر من خلال تحلل النشا تاركاً وراءه مسامات يمكن اختراقها في البوليمرات الصناعية التي تكون بطيئة التحلل[7].

ويعتبر السكر من المواد الملدنة ذات الاوزان الجزيئية الواطئة التي تضاف للبوليمرات للتغلب على الهشاشية الناتجة عن قوى الربط العالية بين الجزيئات.حيث تعمل هذه المواد الملدنة على تقليل القوى وزيادة الحركية للسلاسل البوليمرية وبالتالي تحسين المرونة, وامكانية المعالجة. يضاف السكر للمواد المتحللة بايلوجيا لزيادة معدل التحلل . ويعتبر السكر مادة ملدنة آمنة بيئياً وغير سامة وخاصة إذا كان المنتج سيستعمل في تعبئة وتغليف الأغذية[8].

2- الجانب العملي:

2-1 المواد المستخدمة

المواد المستخدمة	الشركة المجهزة	درجة النقاوة
البولي فينيل الكحول (PVA)	Barcelona Espana	99.9
النشا (starch)	SCR (China)	99.9
السكر(sugar)	Barcelona Espana	99.9
البنزوفينون	Sigma	99.0
المثل ميثا اكريليت(MMA)	New Stetic	99.0
الميثانول	------	99.9
الايثانول	------	99.9
الايثر	------	99.9
الماء المقطر	------	99.0

2-2 تحضير النماذج

A-تحضير نماذج (PVA)

لتحضير نماذج (PVA) تتم أذابة (7g) من مسحوق (PVA) في (100ml) من الماء المقطر ويتم وضع المحلول في حمام مائي مع زيادة درجة الحرارة تدريجياً الى (80^oC). ويستعمل أيضاً خلاط مغناطيسي(Magnetic Stirrer) لمدة ساعة لخلط المحلول والحصول على محلول متجانس .بعدها يتم تبريد المحلول تدريجياً الى درجة حرارة الغرفة مع الاستمرار بالتحريك لمدة ساعة لضمان تجانس المحلول. ويتم صب المحلول على صفائح زجاجية Glass (Plat). وتترك على سطح مستوي مدة 24hr. ويمكن أزاله النماذج المحضرة باستعمال الملقط .

B- تحضير الخلائط البوليمرية الثنائية نشا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA)

يتم تحضير خلائط نشا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) بواسطة خلط محلول (PVA) المحضر في الفقرة السابقة (A) مع النشا وبالنسب الموضحة في الجدول (1).

الجدول 1. يبين خصائص الخلائط البوليمرية المحضرة.

الخلائط البوليمريه Polymer Blend	النسبة Ratio%	السمك (mm)
Starch/PVA	5%starch/PVA	0.11
Starch/PVA	10%Starch/PVA	0.11
Starch/PVA	15%starch/PVA	0.12
Starch/PVA	25%starch/PVA	0.13
Starch/PVA	35%starch/PVA	0.14

وتجرى عملية الخلط عند مرحلة التبريد لمحلول (PVA) حيث تضاف اليه النسب المئوية من النشا وحسب التراكيز المذكورة في الجدول أعلاه. ويتم ذلك بخلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي للحصول على محلول متجانس. وتصب النماذج المحضرة على الصفائح الزجاجية (Glass Plat).

C- تحضير خلائط البوليمرية الثلاثية نشا/ سكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar /PVA)

ويتم ذلك بخلط محلول (PVA) المحضر في الفقرة (A) مع النشا والسكر والنسب موضحة في الجدول الاتي(2). حيث تضاف النسب الموضحة في مرحلة التبريد (عند تبريد محلول PVA الى درجة حرارة الغرفة) ثم تصب النماذج كما ورد في الفقرة (A).

الجدول 2. يبين خصائص النماذج البوليمرية المحضرة.

الخلائط البوليمريه Polymer Blend	النسبة Ratio%	السمك (mm)
Sugar/Starch/PVA	5%Sugar/ 5%starch/PVA	0.1
Sugar/Starch/PVA	10%Sugar/ 10%starch/PVA	0.12
Sugar/Starch/PVA	15%Sugar/ 15%starch/PVA	0.13
Sugar/Starch/PVA	25%Sugar/ 25%starch/PVA	0.14
Sugar/Starch/PVA	35%Sugar/ 35%starch/PVA	0.15

D- تحضير محلول البادئ الضوئي والمثل ميثا اكريليت (MMA/Photo initiator)

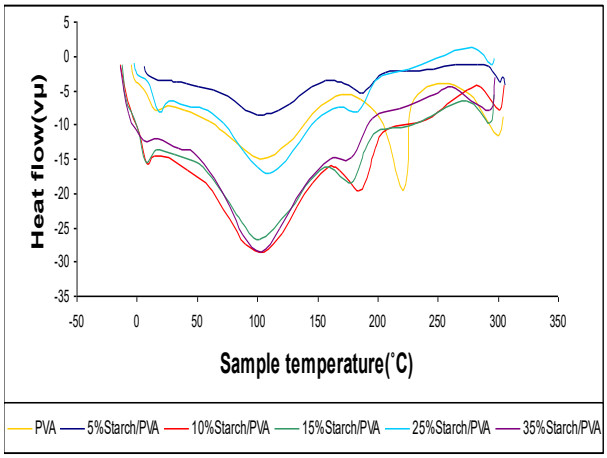
يحضر محلول البنزوفينون (Benzophenone) بأذابة (1g) من مسحوق البنزوفينون في (6ml) من الايثر(Ether) و(7.5ml) من الايثانول (Ethanol). وبعدها يتم خلطه مع المثل ميثا أكريليت MMA ويحضر المحلول بالنسب التالية: (93%Methanol, 2%photoinitiator 5%MMA) وبعد تحضير المحلول يتم غمر العينات ذات التراكيز (5%Starch/5% (Sugar /PVA), 10%Starch/10%Sugar) ,(/PVA, 15%Starch/15%Sugar/PVA)(المحضرة في الفقره (C) فيه لمدة ثلاث دقائق بعدها تترك لتجف ثم يتم تعريضها للاشعة فوق البنفسجية بأستخدام جهاز (UV-Weatherizing) المصنع من قبل شركة ((Accelerated(Weathering Tester-QUV/Spray, وبأستخدام طول موجي(254-313nm) ولمدة (25hr) للحصول على التشابك وتكوين البلمرة المشتركه (Copolymerizing).

3- النتائج والمناقشة:

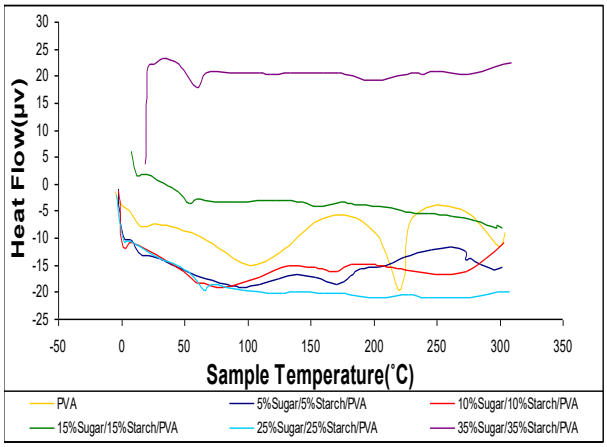
3-1 دراسة نتائج التحليل التفاضلي الكالورميتري (DSC)

يتم تفاعل التفكك البايلوجي من خلال دراسة درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g), ودرجة حرارة الانصهار (T_m) وذلك بأستخدام تقنية التحليل التفاضلي الكالورميتري (Differentiol Scanning Calorimetry) .أظهرت النتائج تناقص في T_g و T_m بأزدياد نسبة النشا والسكر لخلائط النشا/بولي فينيل الكحول(Starch/PVA) وخلائط النشا/السكر/بولي فينيل الكحول

(Starch/Sugar/PVA) على التوالي :الاشكال (1) الى (2) لوحظ وجود درجة انتقال زجاجي (T_g) واحدة ولجميع منحنيات (DSC) والتي تؤكد بأن الخلائط قابلة للامتزاج. وتعزى هذه القابلية على الامتزاج الى الاواصر الهيدروجينية مابين PVA والنشا (Starch) وهذا يتفق مع نتائج (FTIR) والتي تبين قابلية الذوبان للخلائط والتي تكون مقرونة مع تفاعلات التأصر الهيدروجيني مابين مجاميع الهيدروكسيد (OH) في البولي فينيل الكحول والنشا. ونلاحظ من الجدول (3) ان نتائج T_g وT_m تعتمد بشكل رئيسي على محتوى المواد الملدنة حيث تقل بزيادة نسبة النشا والسكر [11, 12] . يعمل النشا مرشح للبولي فينيل الكحول (PVA) نظراً لكونه يعمل على تخفيض (T_g) لشرائح الخلائط . على اية حال, فأن اسهام السكر يعمل على تقليل (T_m) لخلائط النشا/ سكر/ بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) وبشكل ملحوظ. وعند ادخال السكر فأنه يعمل بشكل فعال على تقليل (T_g) للبوليمر الاساس (PVA) [13]. من المعروف ان (PVA) يحتوي على طور بلوري وطورعشوائي فعليه فأنه يمتلك سلوك معقد جداً عند تسخينه. وأن درجة الانتقال الزجاجي له (85.5°C) والناجمة عن عملية الاسترخاء الناتجه عن (Micro-Brownian Motion) الخاصة بالسلسلة الرئيسية للبولي فينيل الكحول (PVA) , أن مقارنة مخطط (PVA) مع خلائط نشا / بولي فينيل الكحول(Starch/PVA) لانلاحظ وجود (T_g) خاصة بالنشا يرجع ذلك الى حركية المقطع الخاصة بالبولي فينيل الكحول النقي العشوائي والتي تزداد بزيادة المواد الملدنة مثل السكر والنشا وتصبح اقل صلابة . وعند الدرجة الاعلى من (250°C) لانلاحظ هناك حصول تفكك حراري للنماذج ان التفاعل مابين الجزيئات يعود الى وجود اواصر هيدروجينية مابين (PVA) والنشا, وبالعكس بالنسبة للخلائط ذات نسبة نشا اعلى تكون المنطقة البلورية اقل والعشوائية اكثر ولاتحتاج الى طاقة عالية لتكسير الاواصر لتحويلها الى قوى جزيئية ضعيفة وبالتالي فأن الفرق القوي مابين البلورية في الحالتين عند التركيز (25%Sugar,35%Sugar) يعود الى معدل التبلور العالي لخليط النشا/سكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) خلال عملية التبريد ويبين ارتفاع في درجة الانصهار لكن اقل من (PVA)[14].



شكل 1 .منحنيات DSC لل(PVA) وخلائط (Starch/PVA)



شكل 2 .منحنيات DSC لل(PVA) وخلائط (Sugar/Starch/PVA)

جدول 3 .يوضح درجات حرارة الانصهارT_m وحرارة التحول الزجاجي T_g للنماذج المحضرة.

Polymer System	T_g °C	T_m° C
PVA	85.5	224
5%Starch/PVA	64.5	190
10%Starch/PVA	65	194
15%Starch/PVA	65	195

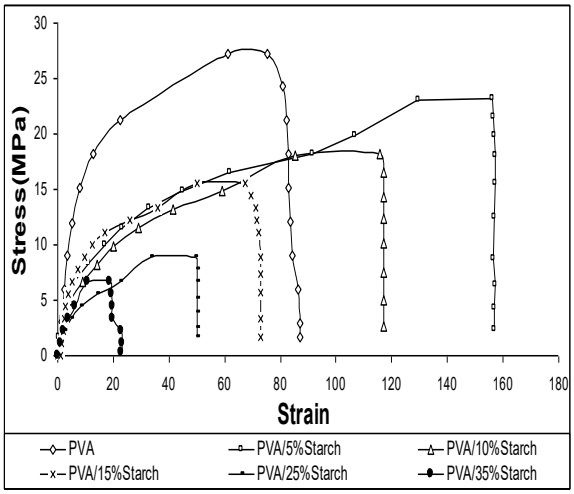
25%Starch/PVA	65	192
35%Starch/PVA	65	194
5%Sugar/5%Starch/PVA	32	182
10%Sugar/10%Starch/PVA	42	180
15%Sugar/15%Starch/PVA	40.5	174
25%Sugar/25%Starch/PVA	46	210
35%Sugar/35%Starch/PVA	49	210

2-3 دراسة الخواص الميكانيكية Mechanical Properties Study

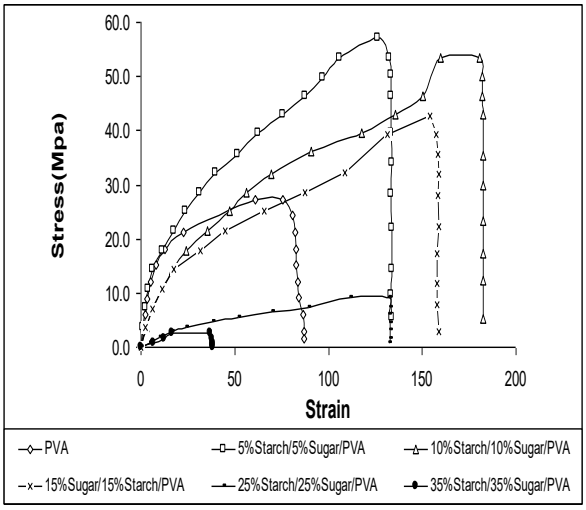
يبين الشكل (3) منحني الاجهاد –المطاوعة (Stress-Strain) للبولي فينيل الكحول (PVA) قبل وبعد خلطه بالنشا وبمختلف النسب(5, 10, 15, 25,and 35%) ;لوحظ تناقص في متانة الشد بزيادة نسبة النشا وبشكل متدرج ومنتظم , ويرجع ذلك الى زيادة التبلور في شرائح الخلائط [10]. وقد أعزي ذلك الى أن (PVA) يمتلك عدد أكبر من مجاميع الهيدروكسيل والتي تمتلك متانة أعلى من النشا وخواص ميكانيكية أفضل .من ناحية اخرى يحتوي النشا ايضاً على مجاميع الهيدروكسيد (OH-) ,ولكن خلال عملية ألأستلة (Acetylation) تقل تلك المجاميع مما يقلل من متانة الخليط [13,15].

في الشكل (4) نلاحظ تناقص متانة الشد بأزدياد نسبة السكر في خلائط النشا/سكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) ولكنها أعلى مما هو عليه الحال في خلائط النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) وبشكل خاص عند (5%Sugar/5%Starch/PVA) تظهر تأثيرات لدنة في متانة الشد لشرائح الخلائط .أن زيادة نسبة السكر تظهر تناقصاً أيضاً في متانة الشد ولكنها أعلى من خلائط النشا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) الخالية من السكر وذلك لتناقص نسبة النشا فيها [13].حيث أنه زيادة نسبة السكر تعمل على زيادة التأثيرات اللدنة والذي يزيد من لدونة النموذج وأستطالته ثم كسر النموذج [13]شكل (5).

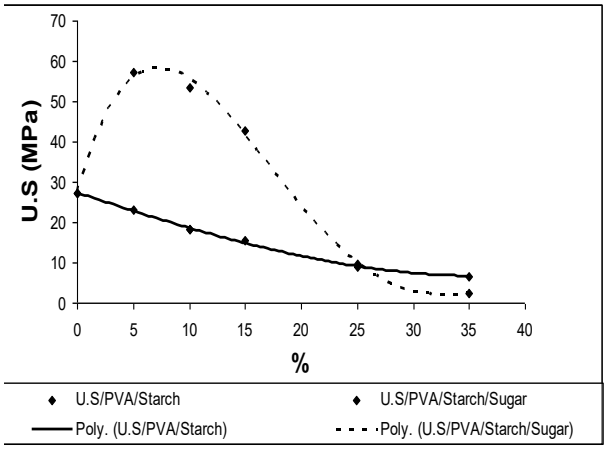
الشكل (6) يبين متانة الشد لنماذج النشا/سكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) ولثلاث تراكيز (5%,10%,15%) بعد التطعيم بالمثل ميثا أكرليت (MMA). لوحظ أيضاً تناقص في متانة الشد بزيادة نسبة السكر ولوحظ أيضاً أن متانة النماذج المطعمة بالمثل ميثا أكرليت (MMA) ذات متانة أقل مما هو عليه الحال قبل التطعيم شكل (7) ويعود ذلك الى تأثير اللدونة للسكر على سلاسل الاميلوز (Amylose) الموجودة في النشاعلى مجاميع سلاسل (PVA) الجانبية .الاشكال (8) و(9) تبين لاستطالة (Elongation) للنماذج مدار البحث والنماذج قبل وبعد التطعيم بالمثل ميثا أكرليت (MMA). نلاحظ اقصى أستطالة لخلائط (Starch/PVA) عند (5%Starch/PVA) ثم تقل ,(10%Sugar/10%Starch/PVA) وبعد التطعيم (10%Sugar/10%Starch/PVA grafted with MMA)ان التناقص في الاستطالة بزيادة نسبة السكر يعود الى ان الزيادة في تركيزالمواد اللدنة يؤدي الى تقليل قوة التماسك للتجاذب مابين المادة الملدنة النشا والمادة اللدنة (PVA) فالذلك نلاحظ تناقص في معامل يونك (Young Modulus) والذي يعاكس الأستطالة (Elongation) شكل (10),(11) [13].



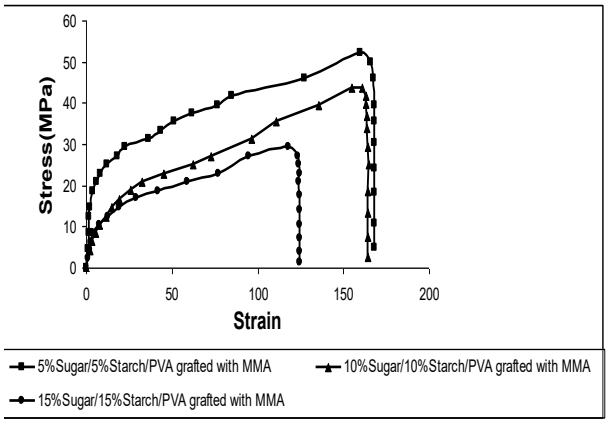
الشكل3. منحنيات اجهاد- انفعال (Stress-Strain Curve) لخلائط (Starch/PVA)



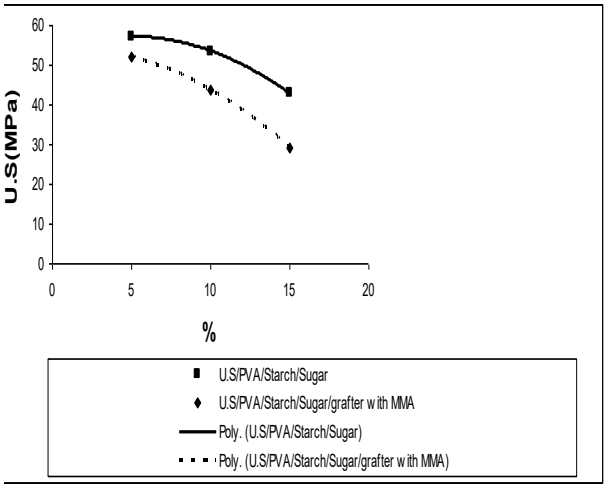
الشكل 4 .منحنيات اجهاد- انفعال (Stress-Strain Curve) لخلائط (Starch/Sugar/PVA)



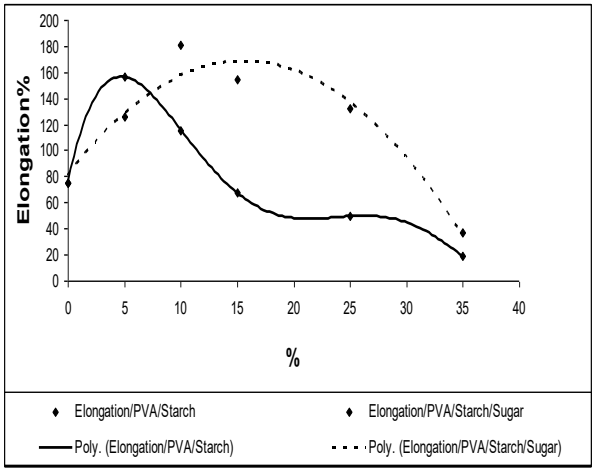
الشكل 5. يوضح اعلى متانه شد لنماذج (Sugar/Starch/PVA),(Starch/PVA)



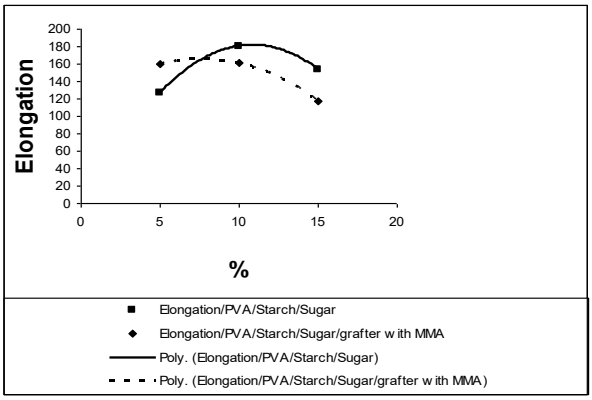
الشكل6 .منحنيات اجهاد- انفعال (Stress-Strain Curve) لخلائط (Starch/Sugar/PVA/grafted (with MMA



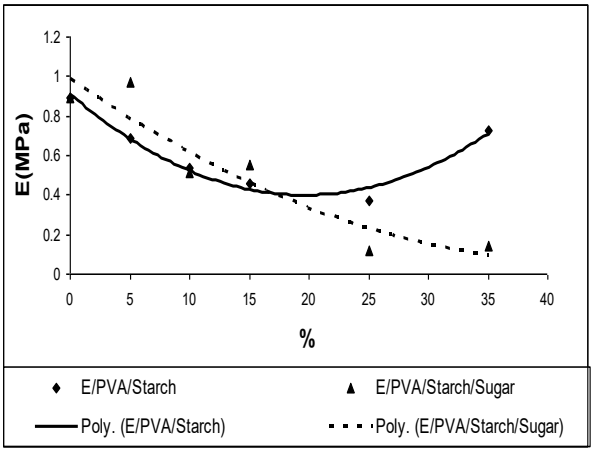
الشكل 7. يوضح اعلى متانة شد لخلائط (Sugar/Starch/PVA) (Starch/Sugar/PVA/grafted with MMA)



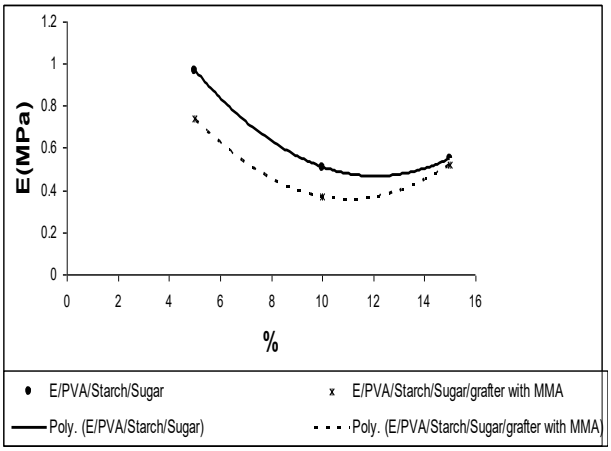
شكل 8 .يوضح الاستطالة للنماذج (Starch/PVA) (Starch/Sugar/PVA)



شكل 9 .يوضح الاستطاله لنماذج (Starch/Sugar/PVA) (Sugar/Starch/PVA grafted with MMA),



الشكل 10 .يوضح معامل يونك لنماذج (Starch/PVA)و (Starch/Sugar/PVA)



الشكل 11. يوضح معامل يونك لنماذج (Sugar/Starch/PVA) (Sugar/Starch/PVA grafted with MMA),

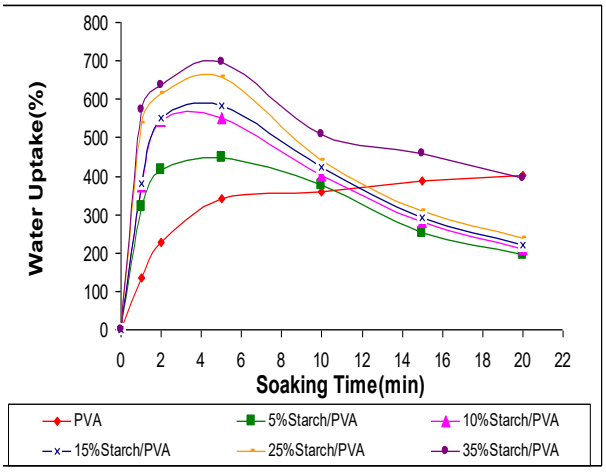
3-3 دراسة امتصاص الماء Water Study Uptake

ان تأثير محتوى (PVA) على ذوبان شرائح خلائط النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) وبالنسب (5, 10, 15, 25, and35%) قبل وبعد اضافة السكر وبنفس النسب السابقة, وقبل وبعد التطعيم (بالمثيل ميثا اكرليت (MMA) مبينة بالاشكال(12) و(13) و(14) على التوالي. أظهرت النتائج ان زمن الذوبانية لشرائح الخلائط النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) يقل بزيادة نسبة النشا في الخلائط وقد اعزي ذلك الى مجاميع الهيدروكسيل (Hydroxyl groups) الموجودة في PVA [16, 17]. على اية حال ان الاواصر الهيدروجينية مابين الجزيئات او داخل الجزيئة والموجودة في مجاميع الهيدروكسيل في (PVA) والنشا تعزز من عملية ذوبان شرائح خلائط النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) في الماء . ان اضافة الماء الى مجاميع الاستيت المتبقية من عملية تحلل (PVA) جزئياً والذي يمتلك خاصية المواد المحبة للماء (Hydrophobic) تعمل على تلاشي التأصر الهيدروجيني مابين الجزيئات والذرات في مجاميع الهيدروكسيل, مما يؤدي الى اذابة اعلى لشرائح الخلائط في الماء وهذا يتفق مع الدراسات السابقة [18].

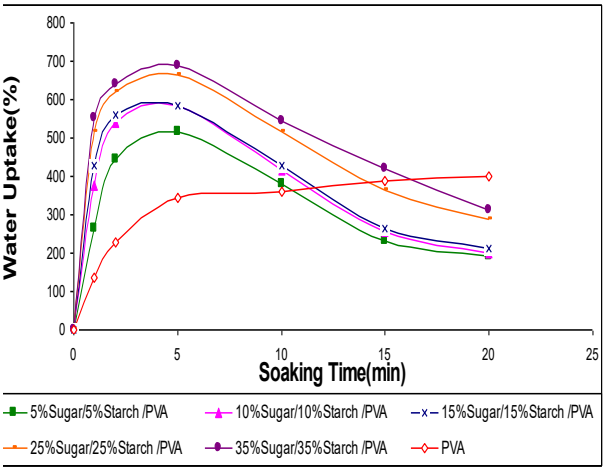
نظراً لان ازدياد اذابة النماذج مدار البحث بالماء تزداد بأزدياد محتوى (Citric acid contents) في الخلائط. وعلى العموم اذابة المواد غالباً مايبين انه يعود الى خاصية الطاقة الفعالة مابين المركبات وقوة التشتت ومركبات الحامض – قاعدة أضافة الى خواص التأصر الهيدروجيني [16, 19, 20]. من ناحية اخرى, فأن ذوبانية البوليمر في المحاليل المائية تعتمد على عدة عوامل مثل الوزن الجزيئي وعلى المواد المضافة [21, 22], حيث تقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي لخلائط (Starch/PVA) [21].

أن سعة امتصاص الماء والقابلية على التحلل يعتبران من الخواص الاكثر اهمية في المواد المتفككة بايولوجيا.يعتبر النشا والسكر من المواد الحساسة للماء كما ان مادة النشا تعتبر من المواد المطاوعة للحرارة تؤثر في الخواص الميكانيكية للخلائط. حيث تعمل على تقليل خاصية الحساسة للماء (Water

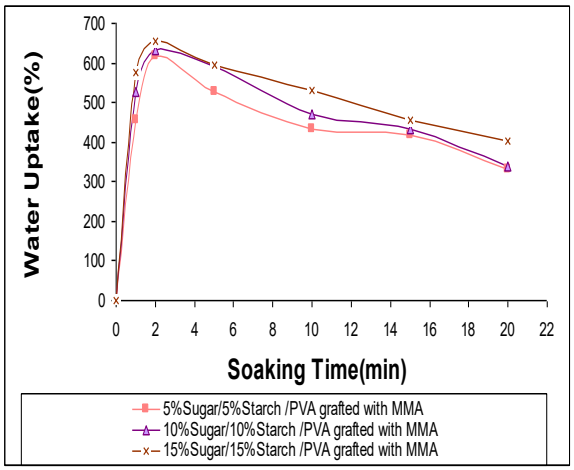
Sensitivity) وتعزز من مقاومة المواد المطاوعة للحرارة للماء . يبين الشكل (12) و(13) حيث نلاحظ انها تسلك سلوك مثالي , حيث ان ربح الوزن الابتدائي ,ثم تبدأ مرحلة الاستقرار في عملية الامتصاص ثم يتم امتصاص الماء بشكل بطيء .يعمل التأصر الهيدروجيني مابين الجزيئات وبشكل خاص مابين المجاميع الهيدروكاربونية (Hydrocarbons Groups) للنشا والPVA او السكر والPVA وكذلك السلاسل الجانبية تعمل على تعزيز عملية امتصاص الماء . بالنسبة للشكل (14) ,نلاحظ ان عملية التطعيم بالمثيل ميثا اكرليت (MMA) تعمل على تعديل سطح شرائح الخلائط النشا/سكر /بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/ PVA), ويعود ذلك الى حقيقة ان سلسلة (Poly Saccharide) الخاصة بالنشا وبمجاميع (OH) الخاصة ب(PVA) تكون مشغولة ب(MMA) لذا فأن هنالك فرصة بسيطة جداً لجزيئة الماء للامتصاص او الدخول الى داخل الشريحة [10]. أن مجاميع (MMA) يمكن ان تكون اواصر هيدروجينية قوية مع مجاميع الهيدروكسيل في (PVA) والنشا وذلك تعمل على تحسين التفكك مابين الجزيئات وتماسك الاساس البوليمري البايولوجي وتقلل حساسية الماء ويظهر امتصاص بسيط للماء وفقدان في الوزن واضح [9]. ان تأثير السكر على المجاميع المطعمة يزيد من امتصاص الماء لخلائط النشا/سكر /بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) المطعمة بال(MMA) ويقلل من تراص الشريحة ويقل التأصر الهيدروجيني مابين المجاميع الهيدروكاربونية الخاصة بالنشا وال(PVA) والمجاميع الجانبية ويزيد من أمتصاص الماء [23].



شكل 12. يبين امتصاص الماء لل PVA ولخلائط (Starch/PVA)



شكل13 .يبين امتصاص الماء لل PVA وخلائط(Starch/Sugar/PVA)



شكل 14 .يبين امتصاص الماء لل (PVA) وخلائط (Starch/Sugar/PVA grafted with MMA)

4-3 دراسة عملية الطمر في التربة Soil Burial Study

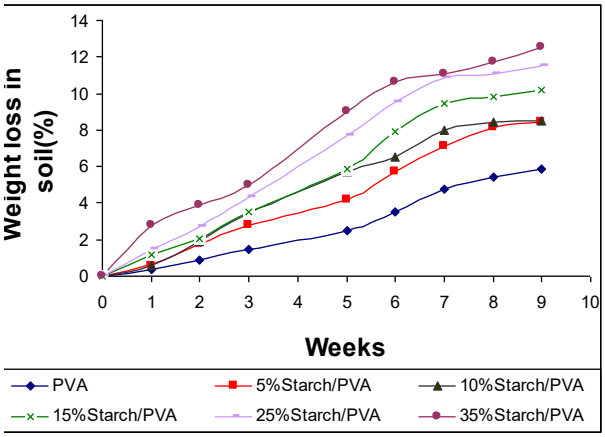
اجريت هذه الفحوصات من خلال طمر النماذج المحضرة في تربة جافة وعلى عمق (4cm) و (13cm) لدراسة تأثير الاوكسجين على عملية التفكك البايولوجي . تبين الاشكال من (15) الى (20) فقدان الوزن (Weight Loss) مع زمن الطمر ((Soiling Time (Week) .

أظهرت النتائج ان قابلية التفكك البايولوجي تزداد بشكل سريع خلال الاسابيع الستة الاولى (6weeks) ولجميع النماذج , وأن اعلى نسبة لفقدان الوزن كانت (12.5%, 11.3%) , (14.9%, 13.4%) ,(14.7%, 12.4%) وذلك لخلائط (35%Starch/PVA) و (35%Sugar/35%Starch/PVA)و(15% Sugar/15%Starch/PVA grafted with MMA) على التوالي. نلاحظ ان النماذج المطمورة على مسافة (4cm) يكون فقدان الوزن فيها أعلى من تلك التي تم طمرها على مسافة (13cm) ولو ان الاختلاف بسيط وذلك لقلة الاوكسجين الواصل الى تلك المنطقة. حيث ان وجود الاوكسجين يعمل على تكوين البيروكسيدات والتي تقوم بمهاجمة السلسلة البوليمرية, تتنتج البيروكسيدات من تفاعل الاوكسجين مع الجذور الحرة (Free Radical) الناتجة عن عملية التفكك الاحيائي وتعمل كمحفزات لعملية التفكك حيث تقوم بمهاجمة السلاسل البوليمرية وبذلك تحدث عملية تفكك ذاتي للبوليمر مدار البحث (Autodegredation) [24,25].

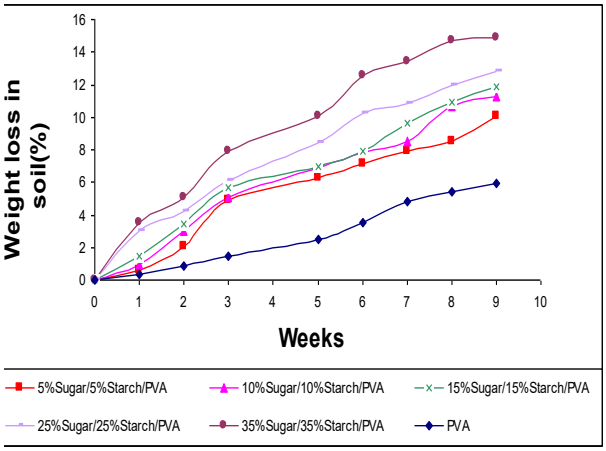
من ناحية اخرى لوحظ ان (PVA) يمتلك اقل نسبة في فقدان الوزن حيث ان (PVA) يكون اكثر صموداً للتفكك الاحيائي [13,26]. في الشكل (17) و(20) نلاحظ ان خلائط النشا/سكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) المطعم بالMMA ,أظهر فقدان بالوزن أعلى مقارنة بالنتائج غير المطعمة , حيث ان عملية فقدان الوزن تتأثر بتركيب الخليط , أضافة الى طبيعة ونوع الاحياء المجهرية الموجودة في التربة وأظهرت النتائج ان اعلى نسبة لفقدان الوزن كانت ايضاً لاعلى محتوى من خلائط النشا/سكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA). نلاحظ هناك تغيير في نسبة فقدان الوزن تختلف بأختلاف نسبة النشا ونسبة السكر وقبل وبعد تطعيمها بالمثيل ميثا أكرليت مما يدل على ان فقدان الوزن او التفكك الاحيائي يعتمد على طبيعة ونوع الخليط . وهذا يتفق مع ماجاء في المصادر [23]. كما انه يعتمد على فيما أذا كانت التربة جافة ام رطبة, حيث انه من الواضح يقل فقدان الوزن بازدياد الوزن الجزيئي (PVA) وأذا كانت التربة جافة (كما هو عليه الحال في التربة المستخدمة لطمر النماذج مدار البحث). حيث ان التفكك في وسط رطب يتحقق خلال فترة اقصر. تشير هذه النتيجة ان عمليه خلط النشا/بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) يعزز من عملية التفكك الاحيائي حيث تبدأ عملية التفكك الاحيائي للنشا تاركاً المادة الاساس (PVA) ذي مسامات وذي قابلية على التفكك ايضاً لذا يقل الفقدان بالوزن بعد ازدياد مدة الطمر عن ستة اسابيع , وان استخدام التربة الجافة يعمل على تقليل قابلية التفكك في حين التربة الرطبة ونظراً لوجود الماء فيها يعزز ذلك من ذوبان خلائط النشا /بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) مؤدياً الى حدوث عملية التفكك الاحيائي بشكل اسرع وهذا يتفق مع المصادر السابقة [11,23] .

في المرحلة الاولى فأن معدل التفكك الاحيائي (rate Biodegradation) يكون اسرع. وحيث ان فقدان الوزن يتأثر حسب نوع الخلائط مدار البحث وطبيعة الاحياء المجهرية الموجودة في التربة ,وكما ذكرنا سابقا ان اعلى نسبة كانت للنماذج التي تحتوي على اعلى نسبة من النشا, حيث خلال عملية التفكك تظهر فجوات كروية ناجمة عن مهاجمتها من قبل مستعمرات من الاحياء المجهرية المسؤولة عن التفكك. ويعتبر النشا والمواد الملدنة السكر هي اول من يتم استهلاكها من قبل الاحياء المجهرية مع الجزء العشوائي من (PVA). حيث عندما يتم تفكك النشا بشكل تام والسكر يتم تفكك (PVA) ايضا ولكن بشكل ابطأ من النشا والسكر [23]. فعليه نلاحظ جميع الشرائح المطمورة في التربة تعاني من فقدان الوزن وتزداد نسبة الفقدان بالوزن بزيادة زمن الطمر وكذلك نلاحظ الفقدان بالوزن يقل بأزدياد محتوى (PVA). ان التفكك الحيوي للخلائط مدار البحث اعلى من (PVA) يعود ذلك الى قابلية التحلل العالي للنشا والسكر لذا تكون نسبة فقدان الوزن في الاسابيع الستة الاولى اسرع ومن ثم يكون ابطأ ولكن تستمر عملية

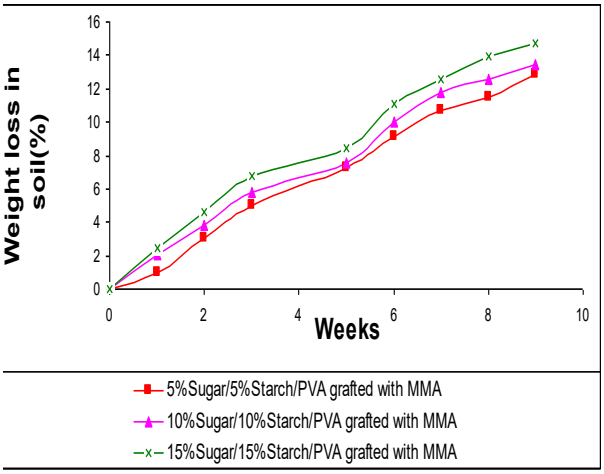
التفكك الاحيائي بشكل بطيئ حتى يتم استهلاك ماتبقى من (Nutiriente) من قبل الاحياء المجهرية ويتحول جميع الكاربون الى اوكسيد الكاربون[27].



شكل 15. يوضح الطمر الهوائي (aerobic) لخلائط Starch (/PVA)

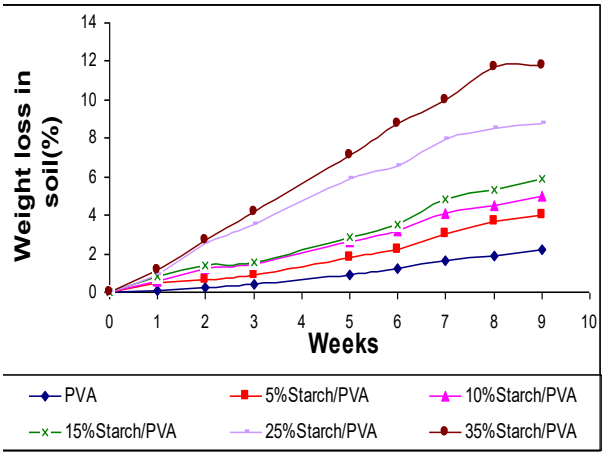


شكل 16. يوضح الطمر الهوائي (aerobic) لخلائط ((Starch/Sugar /PVA



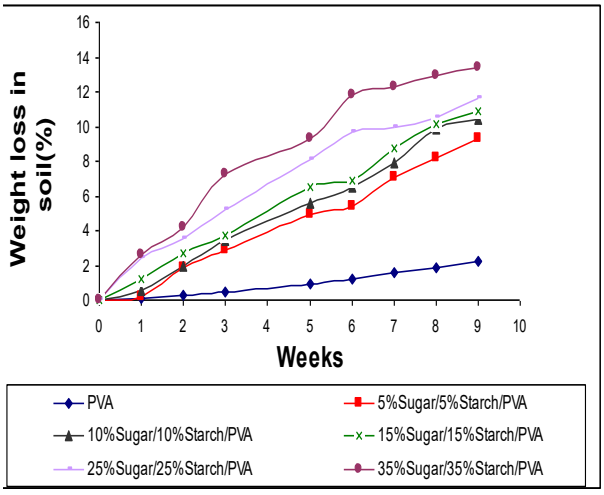
شكل 17. يوضح الطمر الهوائي (aerobic) لخلائط

(Starch/Sugar /PVA grafted with MMA)

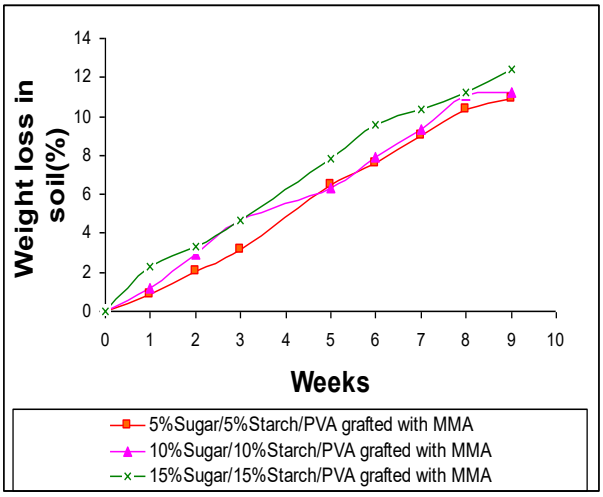


شكل 18 . يوضح الطمر اللاهوائي (Anaerobic) لخلائط

(Starch /PVA)



شكل 19. يوضح الطمر اللاهوائي (Anaerobic) لخلائط (Starch/Sugar /PVA)



شكل 20 .يوضح الطمر اللاهوائي (Anaerobic) لخلائط (Starch/Sugar /PVA grafted with) MMA

3-5 دراسة أطياف تحولات فورير (FT-IR)

تبين الاشكال (21) و(22) و(23) أطياف تحولات فورير للنماذج المحضرة مدار البحث, حيث ان اطياف تحولات فورير للبولي فينيل الكحول (PVA) نلاحظ ظهور حزم عند (cm^{-1} 828.34) ,($916.28cm^{-1}$) تعود الى ألتواء الاصرة (C-H) [(C-H) bending] وتمدد الاصرة (C-O) ([(C-O Stretching] على التوالي .يظهرفي الطيف أيضاً حزم عند($1324cm^{-1}$),($1376cm^{-1}$) تعزى الى ألتواء الأصرة ($-CH_2$) [($-CH_2$ bending],وحزم عند ($1578.89cm^{-1}$) تعود الى اهتزاز الاصرة($-CH_2$) [($-CH_2$) Wagging] وتمدد الاصرة (C=O) [(C=C) Stretching] نلاحظ ايضاً حزم عند ($1578.89cm^{-1}$) ,($1655.79cm^{-1}$), ($1708.51cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (C=O) [(O=C) Stretching] وأن الحزمة ($1708.51cm^{-1}$) تعود الى مجاميع الاستيت المتبقية من عملية تصنيع (PVA) بعملية تحلل البولي فينيل أستيت; كما نلاحظ ظهور حزم عند ($2935.72cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (C-H) الالفاتية . وأن الحزمة ($3266.08cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (OH)[(OH)Stretching].[11]

وأطياف تحولات فورير(FT-IR) للنشا ;نلاحظ ظهور حزم عند المدى ($704.55cm^{-1}$-$926.26cm^{-1}$) تعود الى التواء الاصرة (C-H) [(C-H)bending] وظهور حزم عند ($926.26cm^{-1}$,$996.45cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (C-O) [(C-O)Stretching] وظهور حزم عند ($1339.62cm^{-1}$) تعود الى التواء الاصرة($-CH_2$) [($-CH_2$) bending] وأن الحزمة ($1602.87cm^{-1}$) تعود الى أهتزاز الاصرة (CH_2) [($-CH_2$) Wagging] وتمدد الاصرة (C=C) [(C=C)Stretching] ;وظهورمدى من الحزم يقع مابين (1602.87-$1734.29cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (C=O) [(C=O) Stretching] وحزم عند ($2925.52cm^{-1}$) ترجع الى تمدد الاصرة الاروماتية (C-H) ;الحزمتين ($3279.85cm^{-1}$),($3588.83cm^{-1}$) ترجع الى تمدد الاصرة (OH-) [(OH-)Stretching] . [14] [

أما أطياف تحولات فورير(FT-IR) للسكر ; نلاحظ فيه ظهورعدة حزم تقع مابين ($915.40cm^{-1}$-$715.79cm^{-1}$) تعود الى التواء الاصرة[(C-H) bending] (C-H) وحزمتين عند ($996.21cm^{-1}$),($915.40cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة ([(C-O) C-O Stretching] ; كما يظهر في الطيف حزمتين عند ($1338.23cm^{-1}$) و($1372.92cm^{-1}$) تعودان الى تمدد الاصرة الاليفاتية (C-H) [(C-H) Stretching] مع ظهور حزمة عند المدى ($3247.3cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (OH-) [(-OH) Stretching] .[28]

وأطياف تحولات فورير (FT-IR) للمثيل مثيا أكريليت (MMA) :لوحظ ظهور حزم عند ($815.97cm^{-1}$) و($880.52cm^{-1}$) تعود الى التواء الاصرة (C-H)[(C-H) bending] مع تمدد

الاصـــرة (C-O) [(C-O)Stretching] علـــى التـــوالي , وظهـــور حـــزم عنـــد ($1305.30cm^{-1}$) و($1329.52cm^{-1}$) يعـود الى التـواء الاصـرة (CH_2-)[(-CH_2) bending], وظهـور حزمـة عنـد ($1725.98cm^{-1}$) تعـزى الى تمـدد الاصـرة (C=O) [(C-O)Stretching] مـع ظهـور حـزمتين عنـد ($2944.67cm^{-1}$) و($2831.84cm^{-1}$) تعـــود الى تمـدد الاصـرة الالفاتيـة (C-H) [(C-H)Stretching] مع ظهور حزمة عنـد ($3330.55cm^{-1}$) تعـود الى تمـدد الاصـرة (O-H) [(O-H)Stretching] الموجـودة في الميثـانول (Methanol) لان النمـوذج عبارة عـن محلول (MMA+Benzophenon+ Methanol).

امـا أطيـاف تحـولات فـوريـر(FT-IR) لخلائـط النشـا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) وللتراكيز (5, 10, 15, 25, 35%) مـن النشـا. لـوحظ ان الخلـط الفيزيـاوي والتفـاعلات الكيمياويـة تحـدث تغـيرات في خـواص حـزم الاطيـاف ,نلاحـظ هنـاك أختفـاء لـبعض الحـزم عنـد المـدى ($625-970cm^{-1}$), (-$1550-1750cm^{-1}$ تعـود الى التـواء الاصـرة (H-C) [(C-H)bending], وتمـــدد الاصـــرة (O=C-O) [(C)Stretching] علـى التـوالي ,مـع ظهـور حـزم جديـــدة عنـــد التركيـــز(35%Starch) عنـد($2853.22cm^{-1}$) تعـود الى تمـدد الاصـرة الاروماتيـة (H-C)[(H-C) Streching] كمـا نلاحظ أختفاء لبعض الحزم أيضآ عند المدى (-$1550-1610cm^{-1}$) تعـــود الى أهتـــزاز الاصـــرة (CH_2-)[(CH_2)Wagging] وتمـدد الاصـرة (C=C)[(C=C)Stretching] .تـبين الاطيـاف وجود زحف في الحزم نظرآ للتغيير في التشكيل الحاصل للمنظومات مدار البحث بتأثير الخلط الفيزياوي ,كما لوحظ ظهور حزم عند المدى ($3100-3600cm^{-1}$) تعـود الى تمـدد الاصـرة (O-H) [(O-H)Stretching]. وجـد هنـاك نمـط (C-H)Rocking المحـدد(PVA) عنـد المـدى ($918-945cm^{-1}$) ولجميع الخلائط وأن ظهورالحزم عند المدى (-$1714-1734cm^{-1}$) تعـود الى تمـدد الاصـرة (C- H) [(C-H)Stretching] مـن مجاميع الالكيـل ويـتم تحديـدها عنـد المـدى ($2917-2923cm^{-1}$) . وأن حزم الاهتزاز الناتجة والمحددة بتمدد الاصرة (O-H) ,تمدد الاصرة (C-H),تمدد الاصرة (C=O) وألتـواء الاصرة (C-H),والاصرة (CH_2-) الموجودة في أطياف تحولات فوريـر (FT-IR) لخلائط النشا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) تشير الى أن النماذج مدار البحث قد تم خلطها بنجاح في عملية خلط (PVA) بالنشا وتتفق مع البحوث السابقة [14].

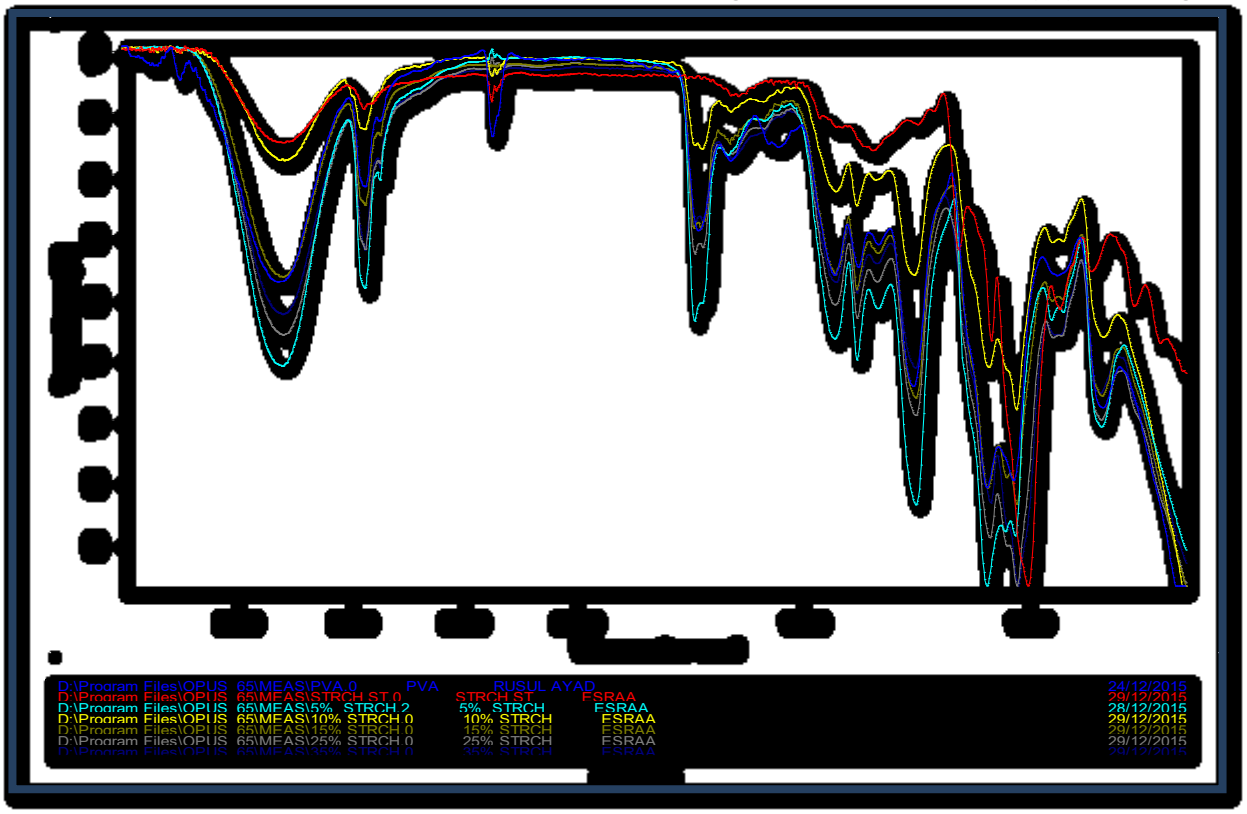
بعـد الخلـط ظهـرت حـزم عريضـة عنـد المنطقـة ($3100-3500cm^{-1}$) تعـود الى تمـدد الاصـرة (-O H) وحـــــزم عنـــــد ($1077.33cm^{-1}$) و ($1240.44cm^{-1}$) تعـود الى تمـدد الاصـرة (C-O) مـــن مجـــاميع (C-O-H) وعنـــد المـــدى ($1240.44cm^{-1}$) تعـود الى تمـدد الاصـرة (C-O) الخاصـــة بمجـــاميع (C-O-C) الخاصـــة بوحـــدة (Glucose) الموجـودة في النشـا .وأن الحـزم عنـد ($1766cm^{-1}$), ($1734cm^{-1}$), ($1374cm^{-1}$), ($1330cm^{-1}$) تعـود الى النشـا وأن الحـزم (-830 $840cm^{-1}$) تعود الى النشا أيضآ وهذا يتفق مع [11].

ان أطيـاف تحـولات فـوريـر (FT-IR) لخلائـط النشـا/ بولي فينيـل الكحـول (Starch/PVA) بعـد خلطها بالسـكر وبـالتراكيز (5,10,15,25,35%) نلاحـظ ظهـــور حـــزم جديـــدة الى التراكيـــز (15,25,35%Sugar) تعود الى ألتـواء الاصـرة(-C H) [(C-H) bending], وأختفـاء حـزم عنـد ($1550-1610cm^{-1}$) بأزديـاد نسـبة السـكر وذالـك يعـود الى أهتـزاز الاصـرة (CH_2) [Wagging (CH_2-)] وتمـــدد الاصـــرة (C=C) [(C=C)Stretching] , مـع أختفـاء بعـض الحـزم عنـد المـدى ($1550-1750cm^{-1}$) بزيـادة نسـبة السكر (15%), وذالك يعود الى تمدد الاصرة (C=O) [(C=O)Stretching] وأختفـاء الحـزم عنـد المـدى ($2800-3000cm^{-1}$) يعـود الى ألتـواء الاصـرة الاروماتيـة (C-H) مـع ظهورحزمـة عنـد المـدى ($3100-3600cm^{-1}$) تعـود الى تمـدد الاصـره

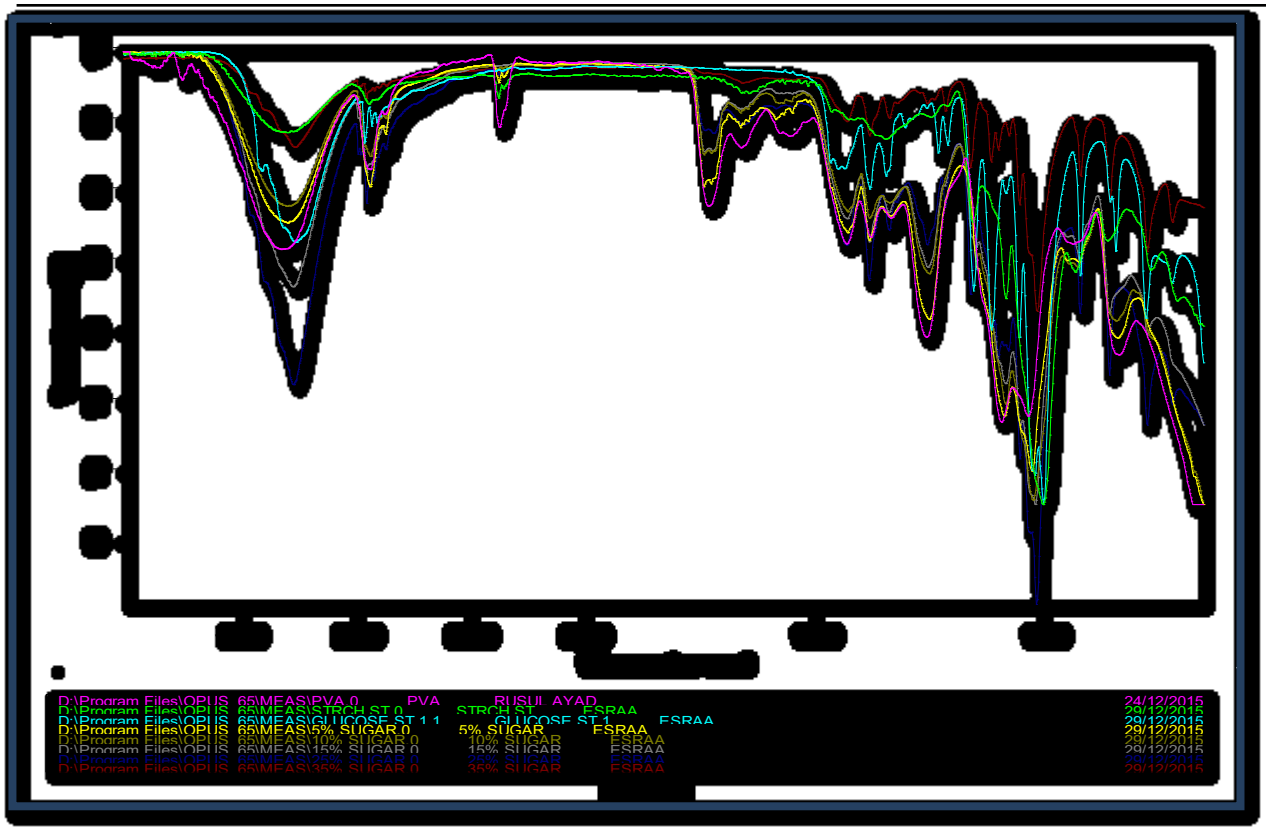
[(O-H)Stretching](O-H) . عند أضافة السكر والنشا نلاحظ توسع في الحزمة ($3266.08cm^{-1}$) وهذا يرتبط بأهتزاز أصرة (O-H) الخاصة بالنشا الشبة البلوري والسكر مشيرة الى تكوين أصرة هيدروجينية قوية (H-bond).وأن الزحف في الحزم يعود الى ألتواء الاصرة[(CH_2)](C-H)bending] عند ($1420.36cm^{-1}$)و($1730cm^{-1}$) والتوسع في الحزم يؤكد وجود الاصرة الهيدروجينية(H-bond) [13,28].

ببينت أطياف تحولات فوريير(FT-IR) للنماذج مدار البحث بعد تطعيمها بالمثل ميثا أكرليت (MMA) وبالتراكيز(5,10.15%) فقط من السكر (5%Sugar/5%Starch/PVA),10%) Sugar/10%Starch/PVA),(15%Sugar /

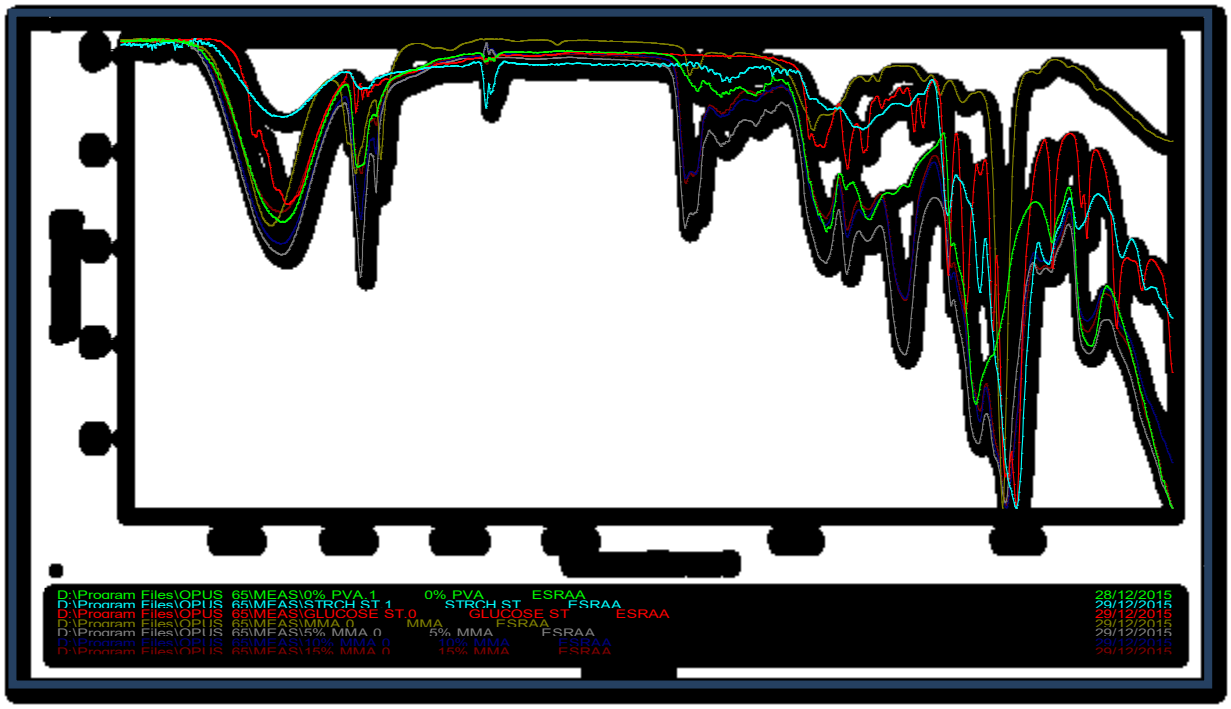
(15%Starch/PVA) نلاحظ أختفاء بعض الحزم عند المدى ($625.970cm^{-1}$) تعود الى ألتواء الاصرة (C-H)[(C-H) bending], وأختفاء الحزم عند المدى ($1550-1610cm^{-1}$) يعود الى أهتزاز الاصرة (CH_2)[($-CH_2$) Wagging] وتمدد الاصرة (C=C)[(C=C)Stretching] ظهور حزمة جديدة عند المدى ($1550-1750cm^{-1}$) عند ($1655.77cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (C=C)[(C=C)Stretching].مع ظهورحزمة عند ($3100-3600cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (O-H)[(O-H)Stretching] وهذا يتفق مع الجدول (4) يوضح قيم الاواصر لاطياف تحولات فوريير-FT (IR) للنماذج مدار البحث[15,28] .



شكل 21 .يوضح أطياف تحولات فوريير(FT-IR) لل (PVA), (Starch) وخلائط (Starch/PVA)



شكل 22. يوضح أطياف تحولات فوريير(FT-IR) لل (PVA), (Starch), (Sugar) وخلائط (Sugar/Starch/PVA)



شكل 23. يوضح أطياف تحولات فوريير(FT-IR) لل (PVA), (Starch), (Sugar), ومحلول (MMA) وخلائط Sugar/Starch/PVA grafted with MMA)

الجدول 4 .يوضح قيم الاواصر لاطياف تحولات فورير(FT-IR) للنماذج مدار البحث.

Polymer system	C-H out phase bending 625-970	C-O Stretch 880-1000	CH_2 Bending 1300-1380	CH_2wagging C=C Stretch 1550-1610	C=O Stretch 1550-1750	C-H Stretch Aromatic 2800-3060	C-H Stretch aliphatic 2800-3000	Hydroxyl 3100-3600
PVA	828.34 916.28	916.28	1324 1376	1578.89	1578.89 1655.79 1708.51	----------	2935.72	3266.08
Starch	704.55 762.97 856.97 926.26	926.26 996.45	1339.62	1602.87	1602.87 1636.00 1669.73 1697.70 1734.29	2925.52	----------	3279.55 3588.83
Sugar	715.79 772.45 838.14 915.40	915.40 996.21	1338.23 1372.92	----------	----------	----------	2880.98 2913.29 2943.26	3241.73
MMA+ Benzophenon+ Methanol	815.97 880.52	880.25	1305.30 1329.52	----------	1725.98	----------	2831.84 2944.67	3330.85
5%Starch/PVA	834.47 945.09	945.09	1327.82 1374.07	----------	1732.60	2921.35	----------	3285.96
10%Starch/ PVA	830.71 919.35 943.12	919.35 943.12	1333.56 1374.90	----------	1652.20 1716.61	2922.17	----------	3277.22
15%Starch /PVA	833.23 943.46	943.46	1328.49	----------	1666.46 1718.71	2920.01	----------	3284.29
25%Starch/ PVA	835.10 941.48	914.48	1329.37 1373.62	----------	1658.40 1731.95	2919.31	----------	3282.29
35%Starch/ PVA	836.80 938.79	938.79	1329.73 1373.75	----------	1651.06 1732.49	2853.64 2921.25	----------	3284.34
5%Sugar/ 5%Starch/PVA	833.98 919.18	919.18	1328.86 1374.61	1577.73	1577.73 1654.88 1734.43	----------	2852.68 2920.71	3280.35
10%Sugar / 10%Starch/PVA	837.19 920.41	920.41	1330.63 1374.44	1571.09	1571.09 1656.19 1734.33	----------	2919.20	3281.60
15%Sugar/ 15%Starch/PVA	769.90 852.21 916.94	916.94	1331.18 1374.56	----------	1656.37 1732.88	----------	2936.18	3257.62
25%Sugar/ 25%Starch/PVA	715.37 770.28 852.32 916.15	916.04	1331.14 1374.81	----------	1661.18 1713.74	----------	2936.14	3252.80
35%Sugar/ 35%Starch/PVA	715.36 769.60 851.72 915.01	915.01	1330.50 1373.60	----------	1649.70	----------	2936.92 2971.81	3249.86
5%Sugar/ 5%Starch/PVA Grafted with MMA	834.55 945.01	945.01	1329.15 1375.12	----------	1655.77 1735.79	----------	2852.97 2922.17	3277.59

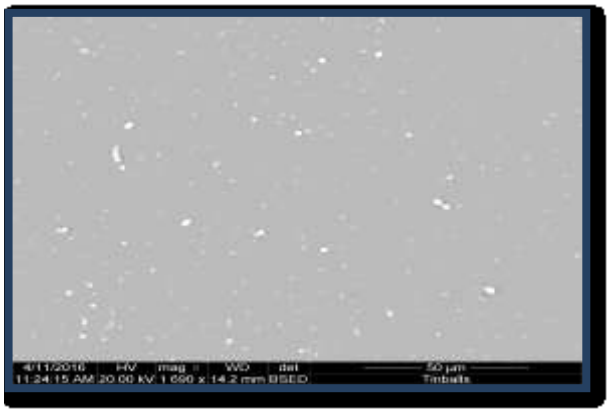
10%Sugar/ 10%Starch/PVA Grafted with MMA	838.09 922.41	922.41	1374.06	----------	1657.13 1734.73	---------	2853.25 2921.75	3279.10
15%Sugar/ 15%Starch/PVA Grafted with MMA	837.32	--------	1326.83 1374.35	----------	1654.68 1734.37	----------	2919.18	2383.16

3-6 دراسة صور المجهر الالكتروني الماسح (Scanning Electron Microscopy (SEM))

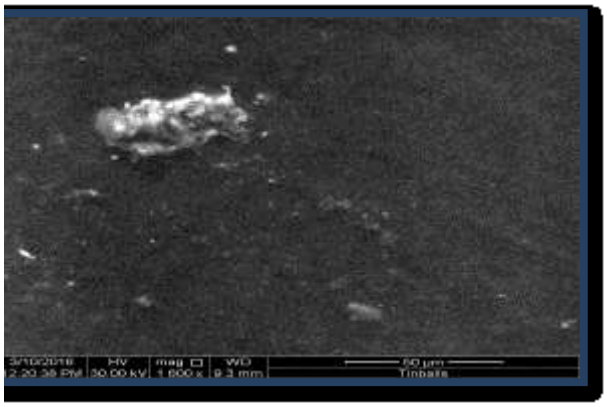
الاشكال من (24) الى (30) توضح صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لنماذج مدار البحث. نلاحظ ظهور عدد من الفجوات في ال(PVA) والتي تشير الى وجود فقاعات قد تم اقتناصها من خلال عملية الصب [26,29,11]. بزيادة نسبة النشا فأن طور النشا (الطور المشتت) يكون قابل للذوبان في (PVA) , لذا نلاحظ ان الخلائط ذات تركيب متجانس مما يدل على ان الخلائط قابلة للأمتزاج ويعود ذلك الى خاصية (PVA) المحبه للماء والتي تزيد من ترابط الهيدروجين ويزيد من الالتصاق مابين سلاسل النشا ويتفق هذا مع البحوث السابقة [26]. كما نلاحظ ان نسبة المسامات تزداد بزيادة نسبة (PVA) ويعزى ذلك الى قابلية ذوبان الخلائط مدار البحث[26].

بالنسبة للخلائط المطعمة بالمثيل ميثا اكريليت (MMA) تعزز الصور سلوك الملئ من خلال تفاعله مع السطح الخارجي ونظرآ لاحتواءه على خليط مونومير (MMA Mixture) سيتم بلمرته بشكل متجانس , ويعزى ذلك الى حدوث تفاعل قوي مابين السطوح للنشا, و(PVA) والسكر, والمثيل ميثا أكريليت (MMA) والتي يتم فيها تفاعل (PVA) مع مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في النشا, والسكر, وتحدث البلمرة المشتركة مع (MMA) (PVA-CO-MMA) والذي يعزز من عملية اللصق ويزيد من توافق الخلائط [29].

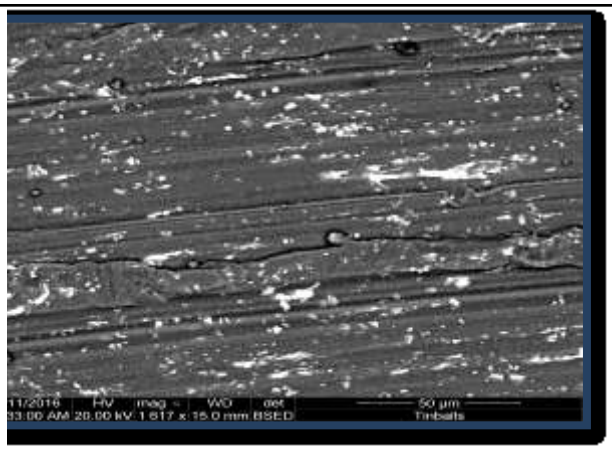
في التركيز (5%Sugar/5%Starch/PVA) نلاحظ ظهور تجمعات في السكر والمسامات والقنوات المفتوحة مكونة تركيب دقيق يشبه القناة (Channel like) من المسامات كما هو مبين في الشكل والتي تعطي متانة اقوى من تلك الخاصة بال(PVA) وهذا يتفق مع نتائج فحوصات الخواص الميكانيكية [29]. بأزدياد نسبة السكر نلاحظ تناقص في تجمعات السكر اي زيادة في توافق الخلائط مدار البحث [29]. بالنسبة للنماذج (5%Sugar/5%Starch/PVA) المطعمة بالمثيل ميثا أكريليت (MMA) نلاحظ أزدياد في تجمعات السكر نتيجة لحدوث عملية التشابك (Crosslinking) نتيجة للتعرض للأشعة فوق البنفسجية[13].



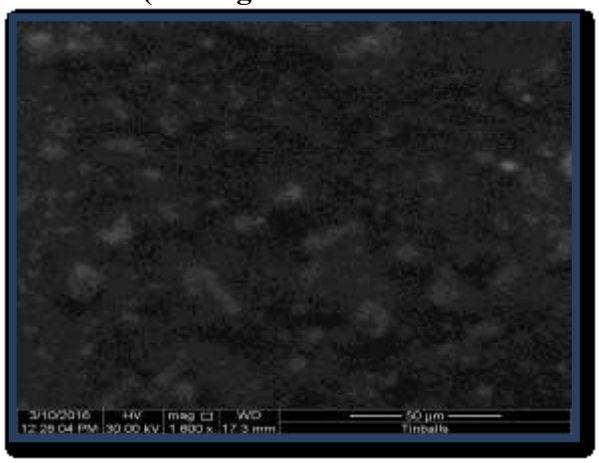
شكل 24. صورة المجهر الالكتروني الماسح SEM لل(PVA)



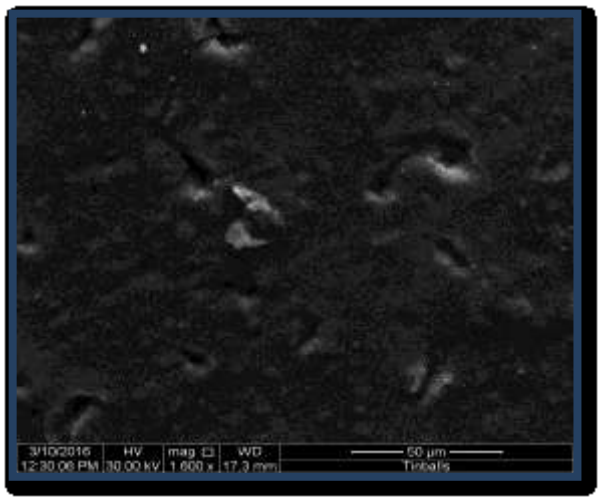
شكل 25 .صورة المجهر الالكتروني الماسح SEM للتركيز 5%Sugar/5%Starch/PVA grafted) with (MMA



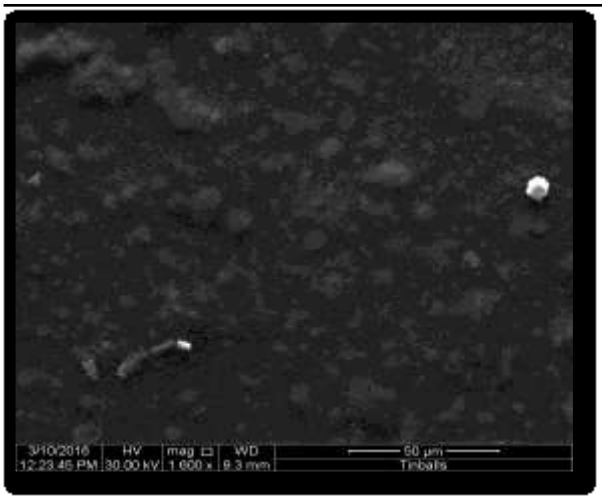
شكل 26. صورة المجهر الالكتروني الماسح SEM للتركيز ((5%Sugar/5%Starch/PVA



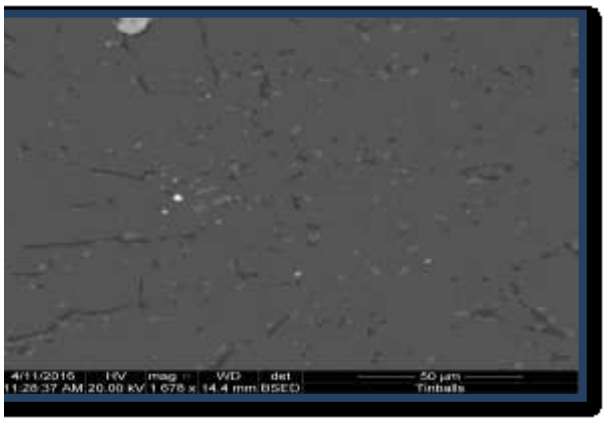
شكل 27. صورة المجهر الالكتروني الماسح SEM للتركيز (grafted) 10%Sugar/10%Starch/PVA) with MMA



شكل 28. صورة المجهر الالكتروني الماسح SEM للتركيز (10%Sugar/10%Starch/PVA)



شكل 29. صورة المجهر الالكتروني الماسح SEM للتركيز (grafted) 15%Sugar/10%Starch/PVA) with MMA)



شكل 30. صورة المجهر الالكتروني الماسح SEM للتركيز (15%Sugar/10%Starch/PVA)

4- الاستنتاجات Conclusions

1. أظهرت نتائج دراسة درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g), ودرجة حرارة الانصهار(T_m) وذلك بأستخدام تقنية التحليل التفاضلي الكالومتري (Differential Scanning Calorimetery) تناقص في(T_g و T_m) بأزدياد نسبة النشا والسكر لخلائط النشا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) وخلائط النشا/ سكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) على التوالي. لوحظ وجود درجة انتقال زجاجي (T_g) واحدة ولجميع منحنيات (DSC) والتي تؤكد بأن الخلائط قابلة للامتزاج.

2. تناقص في متانة الشد بزيادة نسبة النشا وبشكل متدرج ومنتظم. تناقص متانة الشد ايضا بأزدياد نسبة سكر في خلائط النشا/ سكر/بولي فينيل الكحول (Starch/Sugar/PVA) ولكنها أعلى مما هو عليه الحال فى خلائط النشا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) وبشكل خاص عند (5%Sugar/5%Starch/PVA) تظهر تأثيرات لدنة في متانة الشد لشرائح الخلائط . كما بينت النتائج تناقص في متانة الشد بزيادة نسبة السكر ولوحظ أيضاً أن متانة النماذج المطعمة بالمثل ميثا أكرليت (MMA) ذات متانة أقل مما هو عليه الحال قبل التطعيم.علما بان متانة الخلائط المستحصلة اعلى بكثير من النتائج في البحوث السابقة للمواد المراد استخدامها لاغراض التعبئة والتغليف.

3. أظهرت النتائج ان زمن الذوبانية لشرائح الخلائط النشا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) يقل بزيادة نسبة النشا في الخلائط وقد اعزي ذلك الى مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في. (PVA)ان الاواصر الهيدروجينية مابين الجزيئات او داخل الجزيئة والموجودة في مجاميع الهيدروكسيل في (PVA) والنشا تعزز من عملية ذوبان شرائح خلائط النشا/ بولي فينيل الكحول (Starch/PVA) في الماء . ان اضافة الماء الى مجاميع الاستيت المتبقية من عملية تحلل (PVA) جزئياً والذي يمتلك خاصية المواد المحبة للماء تعمل على تلاشي التأصر الهيدروجيني مابين الجزيئات والذرات في مجاميع الهيدروكسيل, مما يؤدي الى اذابة اعلى لشرائح الخلائط في الماء . أن سعة امتصاص الماء والقابلية على التحلل يعتبران من الخواص الاكثر اهمية في المواد المتفككة بايولوجيا (Biodegradable material) .يعتبر النشا والسكر من المواد الحساسة للماء كما ان مادة النشا تعتبر من المواد المطاوعة للحرارة تؤثر في الخواص الميكانيكية للخلائط.اظهرت النتائج زيادة في قابيلية الخلائط مدار البحث على التفكك بالماء وبالتالي يمكن استخدامها كاكياس تسوق قابلة للتحلل او الذوبان في الماء وفي تصنيع المنتجات ذات الاستخدام لمرة واحدة.

4. أظهرت النتائج ان قابلية التفكك البايولوجي تزداد بشكل سريع خلال الاسابيع الستة الاولى (6weeks) ولجميع النماذج , وأن اعلى نسبة لفقدان الوزن كانت (12.5% ,11.3%) , (13.4% ,14.9%, 12.4% ,14.7%) وذلك لخلائط (35%Starch/PVA) و(35%Sugar /35%Starch/PVA) و(15%Sugar /15% Starch/PVA grafted with MMA) على التوالي. نلاحظ ان النماذج المطمورة على مسافة (4cm) يكون فقدان الوزن فيها أعلى من تلك التي تم طمرها على مسافة (13cm) ولو ان الاختلاف بسيط وذلك لعدم وصول الاوكسجين الى تلك المنطقة.وان التفكك الحيوي السريع لهذه النتائج يجعلها من المواد الصالحة للاستخدام لاغراض التعبئة والتغليف وبنفس الوقت يمكن ان تكون صديقة للبيئة من خلال تفككها احيائيا.

5. وجد من خلال فحوصات FTIR بعد الخلط بالنشا ظهور حزم عريضة عند المنطقه(-3100 $3500cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (O-H) وحزم عند ($1077.33cm^{-1}$) و($1240.44cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (C-O) من مجاميع(C-O-H) وعند المدى ($1240.44cm^{-1}$) تعود الى تمدد الاصرة (C-O) الخاصة بمجاميع (C-O-C) الخاصة بوحدة (Glucose) الموجودة في النشا .كما لوحظ زحف في بعض الحزم مع ظهور واختفاء في بعض الحزم بالنسبة للخلائط مدار البحث قبل وبعد التطعيم MMA وقد اعزي ذلك الى حدوث تغير بالتشكيل.

قائمة المراجع :

1- Gautam R., Bassi A.S., and Yanful E. K, 2007. "A Review of Biodegra-dation of Synthetic Plastic and Foams. Appl Biochem Biotechnol", pp. 141.

2- Kyrikou J., and Briassoulis D., 2007 ." Biodegradation of Agricultur- al Plastic Films: A Critical Review". J Polym Environ, pp.15, 125.

3- Jayasekara R.,Harding I., Bowater I.,and Lonergan G., , 2005." Biodegr- adability of Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Metho- ds for Assessment of Biodegradation" .J Polymer Environ. pp.13, 231.

4- Falkiewicz D., Michalina, Janda, Katarzyna, Wypych, and George ,2010." Handbook of biodegradation, bio deterioration and bio stabilization ". Toro- nto Chemtec Publishing, pp .250.

5- Sunisa P.,2005. "Electro spinning of Poly(Vinyl alcohol)/Chitosan Fibers for Wound dressing application ", M.Sc. Thesis, Graduate College /Department of Industrial Chemistry ", Graduate College, pp.7.

6- طارق اسماعيل كاخيا,2006. "كيمياء وتكنلوجيا النشا والجلوكوز ومشتقاته م1",41-39pp, .

7-Lee S.Y., and Hanna M.A.,2009 "Tapio- ca starch-poly(lactic acid)-Cloisite 30 B nanocomposite foams". Polymer Composites, vol.30, pp.665-672.

8- Parra D., Tadini C., Ponce P., and Lugao A.,2004 "Carb Polymer", pp.58,475.

9- Mohammad T.T., Narges S. and Babak G.,2013." Polyvinyl alcohol :starch : carboxymethyl cellulose containing sodium montmorillonite clay blends; mechanical properties and biodegradeation behavior". Vol.2.

10-Fahmida P., Arifur R., Jahid M. M. I., Mubarak A. K., and Saadat A. H. M., 2010" Preparation and Characterization of Starch/PVA Blend for Biodegradable Packaging Material ".Advanced Materials Research Vols .pp.123-125, pp351-354.

11- Elsayed N., Raichan R., Gulzha- khan Y., Perizat U., Saltanat P., Daulet K., Jamal K., Grigory M., and Craig W.,2014."Improving biodegra- deeability of polyvinyl alcohol /starch blend films for packaging applications ".International Journal of Basic and Applied Sciences, Vol.3, No 3.

12- Sreedhar B., Sairam M.,Chattop- adhyay D. K., Syamala R. P. A. and Mohan R. D.V.,2005 "Thermal, mechanical, and surface characterize- ation of starch–poly(vinyl alcohol) blends and boraxcrosslinked films", Vol. 96, pp.1313–1322.

13- Fahmida P. , Mubarak A. K. , Saadat A. H. M. , Anwar M. H. K. , Jahid M. M. ,Islam M. A. , and Gafur M. A., 2011" Preparation and Charac- terization of Gamma Irradiated Sugar Containing Starch/Poly (Vinyl Alcoh-ol)-Based Blend Films". Journal of Polymers

and the environment, Vol.19, Issue 4, pp. 1013-1022.

14- Elisabeta E. T , Mona E. P., Maria R.,and Ovidiu P.,2015." Preparation and characterization of Biopolymer blends based on polyvinyl alcohol and starch", Roma- nian Biotechnological Letters, Vol. 20, No. 2.

15- Susmita D. S., Anshuman S. , Shivani G. V. , and Meenakshi G., 2014. "Preparation of Starch-Poly Vinyl Alcohol (PVA) Blend Using Potato and Study of Its Mechanical Properties". International Journal of Pharmaceutical Science Invention ISSN (Online), Vol.3, Issue 3, pp.33-37.

16- Gontard N., Guiherd S., and Cers J.L.J.,1993. "Food sci", Vol .58, pp.206-211, http/dx.dot-org/o.1111/g. 1365-2621.

17-Oh S.H, Kang S., Kim E.S.C., and Lee J.H.,2003 "Biomaterials", pp.22-24.

18-Yu D., and Warg N.M. X,2005. "Starch" vol.57, pp.494-504, http /ds .dot .org /10 1002/starch-200500423.

19-Thawien B., and Songkharnd J.H. ,2008."Sci Techard", vol. 30, pp.149-165.

20-Comyn J,1997. "Adhesion science ", RSC.Paper base, The Royal society of chemistry. Cambridge .uk.

21- Schmaljoham D., 2006"Adhanced Drug , Dilivery ".Reviewo, vol .58, pp .1655-1670. http//dx. dotorg 110. 1016, add.

22-James E. M. ,2007. "Physical properties of polymers ", Handbook, sprilser science Bu. siness media, LLC, 2007.

23- Marufa N. and Zainul A.,2013" Effect of Sugar, Urea, and Molasses and the Influence of Radiation on the Plasticization of Acacia catechu Extract Incorporated Starch/Poly-(Vinyl Alcohol) Based Film", Isrn Polymer Science, pp.10.

24- Harith I. J., Kawakib J. M., and Mohanad I. K., 2014. "Biodegradation Behavior of PVA/Corn Starch Blend Films under the Influence of α-amylase Solution Immersion, Soil Burial and Water immersion". Department of Physics, College of Science, University of Baghdad, Baghdad, Iraq. Vol.55, No.2A, pp.419-424.

25-Hiba S.A., 2016. "Study the effect of SiO_2 addition on the properties of (PVA) for adhesion application , M.SC.thesis, University of Technolo-gogy , Applied Sciences.

26- Azahari N. A., Othman N., and Ismail H., 2011. "Biodegradation Studies of Polyvinyl Alcohol/Corn Starch Blend Films in Solid and Solution Media". Journal of Physical Science, Vol. 22(2), pp. 15–31.

29- Saiful I., Sinin H., Mansor B. A., Mahbub H., Azman H., Mohamad H. M. K., and Jawaid M., 2014." Effect of PVA-co-MMA Copolymer on the Physical, Mechanical and Thermal Properties of Tropical Wood Materials", Advances in Materials Science and Engineering, Vol.8.

27- Hader W.Q., 2015."Weathering Effect on the Physical Properties of Polymer Composites", M.SC. Thesis, University of Technology , Applied Sciences.

28- Anuj K., Negi Y. S., Bhardwaj N. K., and Choudhary.V.,2013. " Synth- esis and characterization of cellulose Nano crystals/PVA based bionano- composite", vol.4(8), pp.626-631.

Preperation and Characterization of polymer Blend for Biodegradable Packaging Material

Prof, Dr. Nahida J.H
Esraa J. M.
University of Technology / Applied Sciences,

ABSTRUCT

This work was carried out in three stage: the first stage was preparation of (Starch/PVA) blends as a biodegradable materials for packaging applications ,at different ratio (5,10,15,25,and35%).The second stage ternary blends were prepared of (Sugar/Starch/PVA) of the same ratio(5,10,15,25,and 35%) by using casting method to samples as a thin film. The third stage selects the ratio of the best ultimate strength to copolymerizing with MMA. The(DSC: Differential Scanning Calorimeter))test was carried out ,and the result showed there were decrease in T_g ,and Tm by starch ,and sugar ratio increase .It was noted that there was one T_g for all curves of DSC ,that was assured that the blebs involved were miscible .The mechanical tests was carried out; the results showed decrease in ultimate strength with starch, and sugar ratio increase in Sugar/Starch/PVA blends; but it was more than Starch/PVA especially at (5%sugar/5%starch/PVA). The plasticizing effects appeared in ultimate strength for blend films .The highest ultimate strength was (23.16MPa) for (5%starch/PVA),and(57.1MPa) for (5%Sugar/5%Starct/PVA).For this reason the MMA grafting was done at(5,10,and 15%).It was seen that the ultimate strength decreased with sugar ratio. The results showed the time of solubility for starch/PVA blends decreased with starch ratio. The water absorption capacity and the capacity of degradability were studied for the samples involved as biodegradable materials. The results showed the increase in degradability of the blends involved, then it can be used for packing application as water degradable shopping packaging, and in manufacturing of disposable products. It was found tha the biodegradability rapidly increased at first six weeks for all samples. The highest weight loss was (12.5%, 11.3%),(14.9% ,13.4%), (14.7% ,12.4%) for these blend (35%Starch/PVA),(35%Starch/35%Sugar/PVA), (15%Starch/15%Sugar/PVA grafted with MMA) irrespectively . For Fourier transformation infra-red (FTIR) tests and SEM test were carried out.