

Study some specifications of copolymer (PLA-PEG)

Gema Farzat Khلیل

Husine Ahmed Baker

Ghazal Mohamad Tohmaz

Faculty of Chemical and Petroleum Engineer || Albaath University || Syria

Abstract: This study about the blends of Poly Lactic Acid/ Poly Ethylene Glycol (PLA/PEG) 4000 copolymer at concentrations (9%,6%,3%,0%) (wt%) from (PEG) and (PLA) (5%) (w/w) by using casting solvent method to production films. The nonwoven nano fibrous mats were obtained by electro spinning of (PLA/PEG) solutions in chloroform, at weight ratios (70/30) (v/v), respectively. DSC is employed to measure the crystallinity difference between (PLA/PEG) blends and their nonwovens mats. the thermal properties (DSC) of (PLA/PEG) copolymer blends films and electrospun nano fiber mats such as (Tm) melting temperature, (Tg) glass transition temperature, (Tc) crystallization, Xc crystallinity rate and enthalpy ΔH . the FTIR test was done for all samples to figure the nature linking between (PLA) and (PEG), the results were that (6%) (w/w) of (PEG) was the optimized rate to apply Electrospinning method. data of DSC test defined that (Tg) and (Tm) were decreased, and that refer to occurrence physicist cross linking between the used substances (Completely miscible blend) when the electrospinning method was applied, also Xc for these nonwoven mats was decreased which has in turn an important effect on the speed of biodegradable for poly lactic acid (PLA).

Keywords: electrospinning, Copolymer (PLA-PEG), DSC test, FTIR test.

دراسة بعض الخصائص لمزائج البوليميرات المشتركة من بولي لاکتیک أسید وبولي إیتیلين (PLA-PEG) غلیکول

جیما فرزات خلیل

حسین أحمد بکر

غزل محمد حافظ طهماز

كلية الهندسة الكيميائية والبترونية || جامعة البعث || سورية

المستخلص: في هذا البحث تم دراسة بعض الخصائص الحرارية منها والكيميائية لكل من الأفلام المشكلة من هذه المزائج البوليميرية المشتركة من بولي لاکتیک أسید وبولي إیتیلين غلیکول (PEG4000) (w/w) (9%، 6%، 3%، 0%) للبولي لاکتیک أسید (PLA) ذو التركيز (w/w) (5%) والأفلام مشكلة وفق طريقة اختبار المذيب وللشبيكات الألياف النانوية الناتجة أيضاً باستخدام طريقة الغزل الكهربائي من أجل النسبة (v/v) (70/30). ولقد تم تحديد الخصائص الحرارية المختلفة بتطبيق اختبار (DSC)، الذي يمكن من خلاله معرفة درجة الانصهار (Tm) ودرجة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة التبلور (Tc)، كما تم تحديد قيمة حرارة الإنتالبية (ΔH) لكل العينات المختبرة. ومن ثم تم حساب نسبة التبلور (Xc)، لمعرفة تأثير عملية الغزل الكهربائي (Electrospinning) المواصفات الحرارية على محاليل الغزل المحضرة. كما تم إجراء اختبار الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينات السابقة لتحديد طبيعة الارتباط الحاصل ما بين البوليميرين المستخدمین.

تبين من خلال الاختبارات السابقة، أن التركيز الأنسب لإضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول (PLA) للبولي لاكتيك أسيد هو (6%) لإجراء عملية الغزل الكهربائي، وتبين من اختبار (DSC) انخفاض كلاً من (Tg) و (Tm) وهذا دليل حدوث الامتزاج الكامل بينهما، وحدث ارتباط فيزيائي (البلمرة الفيزيائية) بتطبيق الحقل الكهربائي، كما سبب انخفاض في درجة التبلور (Xc) وهذا له دور في التأثير على سرعة التحلل البيولوجي بولي لاكتيك أسيد (PLA).

الكلمات المفتاحية: الغزل الكهربائي، بوليمير مشترك، اختبار الخواص الحرارية المختلفة DSC، اختبار أشعة تحت الحمراء (FTIR).

1- أنواع المزائج البوليميرية.

يمكن تمييزها بشكل أسامي وفق ثلاث أنواع مختلفة رئيسية:

• بوليميرات قابلة للامتزاج (Completely miscible blends):

وهنا تكون انتالبية حرارة المزيج ($\Delta H_{mix} < 0$) أي قيمتها سالبة) تؤدي إلى حدوث تفاعلات معينة (ارتباطات)، والتجانس يكون ملاحظ من خلال مقياس النانومتر أو من على مستوى الجزيئات، وهذه الأنواع من البوليميرات يكون لها درجة تلدن واحدة (Tg) تكون ما بين مكونات تلدن البوليميرين الداخليين في تركيب المزيج.

• بوليميرات لها قابلية امتزاج جزئية (Partially miscible blendz):

وهنا جزء بسيط أو صغير من أحد مكوني البوليميرين المستخدم يذوب مع المكون الآخر لتشكيل هذه الأنواع من المزائج، التي تظهر في مورفولوجيتها أطوار صغيرة جداً لها خصائص مرضية، ويشار لها بالمتوافقة (compatible). فيتشكل هناك طورين البوليمير الأول غني في الطور الأول منهما والطور الآخر غني بالبوليمير الثاني ويكون الطوران الممتزجان متجانسين، ولهما درجة تلدن واحدة، حيث تتغير درجات التلدن لكلا البوليميرين في الحالة النقية لهما إلى قيمة (Tg) درجة تلدن أحد مكوني البوليميرين المستخدم.

• بوليميرات غير قابلة للامتزاج (Fully Immiscible blends):

وتكون مورفولوجية الطور خشنة والسطوح الداخلية المتصلة حادة ويكون الارتباط بينهما ضعيفاً جداً ولكل منهما درجة تلدن متوافقة مع تلك في الحالة النقية لكل منهما فتكون هذه المزائج عديمة الفائدة لكونها غير متوافقة ومنسجمة. وعموماً يطلق اسم المزائج المتوافقة compatible على تلك التي لها مزايا مرغوبة ومفيدة من الناحية التجارية، سواء تلك القابلة للامتزاج بشكل كلي أو جزئي أو لها تقنيات تطبيقية مناسبة.

1-2- مفهوم درجة التلدن للمزيج البوليميري:

يمكن تحديد درجة تلدن (Tg) polyblends للمزائج البوليميرية إذا كانت درجات تلدن مكوناتها معروفة ومحددة، فيمكن حصول أمران، إما أن يظهر في المزيج درجات تلدن تابعة للمكونات المستخدمة وعندها تكون غير متوافقة، وإما أن يكون هناك درجة تلدن واحدة للمزيج وعندها تكون المكونات متوافقة، حيث تعتبر Tg هي مقياس لحركة الأجزاء والسلاسل البوليميرية فإذا ظهرت Tg للمزيج نفس Tg لمكوناته فهذا يعني بأن السلاسل البوليميرية المستخدمة تكون ضمن نفس نوعها، وتعطى درجة تلدن Tg للمزائج البوليميرية بالعلاقة التالية:

$$Tg = W1 * Tg1 + W2 * Tg2$$

حيث أن:

W1 و W2: هي النسبة الوزنية للبوليميرين المستخدم في التحضير.

Tg1 و Tg2: هي درجات تلدن مكوني المزيج المحض.

2- مميزات تحضير المزائج البوليميرية المشتركة:

- الفوائد المميزة والاقتصادية المختلفة المنجزة لعملية مزج وتحضير الكوبوليميرات:
- تخفيض كلف المواد مع إمكانية تغيير بسيط في خصائصها.
- السماح بالتغيير السريع للمواد البوليميرية المعدلة المستخدمة لتلبي الاحتياجات المطلوبة عن طريق تجاوز خطوة البلمرة.
- إطالة مجال درجة الحرارة المستخدمة.
- وزن خفيف للمنتج.
- زيادة المتانة.
- القدرة على تحسين قابلية معالجة المواد التي يكون لها قدرة محدودة إلى أن تتحول إلى منتجات تامة الصنع.
- تحسين معامل الصلابة.
- تحسين مواصفات مثبطات اللهب.
- تحسين تأثير ومقاومة انهيار الإجهاد البيئي. [1]، [4]، [3]، [2]

3- هدف البحث:

- إمكانية تصنيع جيل جديد من مزائج بوليميرية من بوليميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد (PLA-PEG) لتحسين مواصفاتها المختلفة الفيزيائية والكيميائية والحرارية.
- دراسة تأثير إضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول لبوليمير بولي لاكتيك أسيد (PLA) وأهميته الفعالة في تحسين مواصفاته وتحديد طبيعة الترابط.
- دراسة تأثير عملية الغزل الكهربائي على درجة تبلور وارتباط البوليميرين باستخدام طريقة مزيج من المذيبين بتطبيق حقل كهربائي وفق تقنية الغزل الكهربائي بدلاً من استخدام طريقة الصهر، وهذه المنتجات يمكن استخدامها في المجالات الطبية المختلفة كضمادات للجروح، أو دعومات للنسج الحية (للغضاريف والعظام وغيرها من التطبيقات المختلفة).

4- مواد وطرق البحث.

- 4-1- الحصول على الأفلام المكونة من مزائج البوليميرات المشتركة بطريقة اختيار المذيب (casting solvent) :
- تحديد المذيب المستخدم لتحضير تلك الأفلام من البوليميرين المستخدمين وتراكيز وكمية المواد المستخدمة لتحضير العينات.
- تحديد درجة حرارة تحضير المزيج المتجانس لعملية الغزل الكهربائي وسرعة الخلط خلال التحضير.
- 4-2- إجراء عملية الغزل الكهربائي لتشكيل شبكات الألياف النانوية من المزائج البوليميرات المشتركة:
- تحديد البارامترات المختلفة المتعلقة بعملية الغزل الكهربائي.
- وتحضير محاليل الغزل بالتراكيز (w/w) 3%، 6%، 9%، من إضافة بولي إيثيلين غليكول (PEG) لبوليمير بولي لاكتيك أسيد (PLA).

3-4- اختبار العينات الناتجة وتوصيفها:

- إجراء اختبار (DSC) لتحديد الخواص الحرارية المختلفة المتعلقة بالأفلام للبوليميرين المستخدمين في عملية التحضير.
 - تحديد بعض الخواص الكيميائية المتعلقة بالبوليمير المشترك الناتج اختبار (FTIR) الأشعة تحت الحمراء.
- #### 5- الأجهزة والأدوات المستخدمة:
- الأدوات الزجاجية (كأس زجاجية ومخابير مدرجة وماصة زجاجية وميزان إلكتروني) في تحضير محاليل العينات البوليميرية.
 - المجفف الكهربائي وسخان مزود بخلاط كهربائي من أجل تحقيق الترابط اللازم خلال تزايد درجة الحرارة أثناء التسخين.
 - ميزان حراري زئبقي لقياس درجة حرارة العينات خلال عملية تحضيرها وأثناء غزلها كهربائياً.
 - جهاز الغزل الكهربائي.
 - جهاز اختبار (DSC) الحراري التفاضلي الموجود في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.
 - جهاز اختبار (FTIR) الأشعة تحت الحمراء الموجود في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

6- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

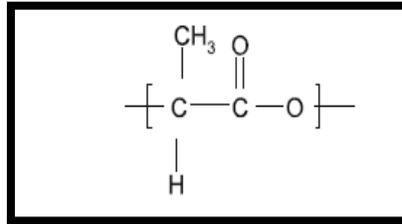
المواد المستخدمة لتحضير محاليل أفلام المزائج البوليميرية المشتركة من بوليميرين بولي لاكتيك أسيد وبولي إيثيلين غليكول (PEG-PLA):

6-1- بوليمير بولي لاكتيك أسيد (PLA) القابل للتحلل الحيوي:

وهو عبارة عن بوليمير اصطناعي مكون من حامض اللبنيك ($C_3H_6O_3$) وينتج من تخمر الموارد الزراعية مثل حبوب الذرة، وزنه النوعي 1.25 kg/m^3 .

فهو بولي استر أليفاتي وينتج من موارد متجددة سنوية، وأول الألياف الطبيعية القابلة للتحلل، ويجمع بين المزايا البيئية والأداء الممتاز في مجال المنسوجات.

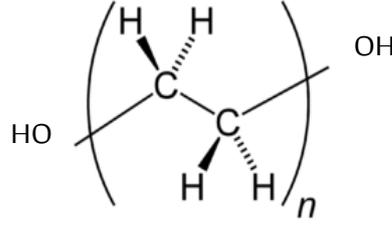
التركيب الكيميائي للبولي لاكتيك أسيد:



الشكل (1): يوضح التركيب الكيميائي للبولي لاكتيك أسيد (PLA)

6-2- بوليمير بولي إيثيلين غليكول (PEG 4000):

وقد تم إنتاجه لأول مرة بشكل عملي في شركة أمبريال الأمريكية، وهو مركب مرن وقابل للذوبان بالماء وله أشكال هندسية (PEG) بولي إيثيلين غليكول مختلفة وهو مادة شمعية صلبة.



الشكل (2): يوضح التوضع الفراغي للبولي إيثيلين غليكول

3-6- المذيبات المستخدمة لتحضير المحاليل البوليميرية المشتركة المختلفة لتحضير كل من الأفلام والشبكات النانوية الناتجة عن غزلها كهربائياً: [5]

الجدول (1): يوضح المذيبات المستخدمة لتحضير المحاليل البوليميرية المشتركة

المذيبات	درجة الغليان (°C)	اللزوجة (mPa.s)
Aceton (AC)	56	0.308
Chloroform (CHCl ₃)	61	0.563

7- طريقة العمل:

7-1- تحضير أفلام من مزائج لبوليميرات المشتركة (PLA-PEG) من بوليميري بولي لكتيك أسيد وبولي إيثيلين غليكول باستخدام طريقة المذيب casting solvent:

- قبل المعالجة تم تجفيف البولي لكتيك أسيد في المجفف لمدة نصف ساعة عند الدرجة (45°C) لإزالة محتوى الرطوبة الغير مرغوب بها. [8]

- ثم تم استخدام الكلوروفورم كمذيب واحد لكلا البوليميرين المستخدم بنسبة وزنية (w/v) (5% من بولي لكتيك أسيد (PLA). ثم تم تحريكه أي خلطه بشدة (1600 rpm) لمدة (60 min) عند الدرجة (55°C)، ثم تمت إضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول مع استمرار التحريك والخلط لمدة (15 min)، حيث كانت الكميات المضافة من (PEG 4000) بولي إيثيلين غليكول إلى بولي لكتيك أسيد (PLA) بتركيز مختلفة (0.3%، 6%، 9%) (w/w).

7-2- تحضير محلول الغزل الكهربائي للبوليمير المشترك المكون من (PLA-PEG) لغزله كهربائياً باستخدام طريقة مزيج من المذيبات:

- تم تحضير محلول الغزل للبوليمير المشترك باستخدام مزيج من المذيبات ((AC/CHCl₃ الأسيتون (binary solvent) والكلوروفورم بنسبة (2:1) (v/v)، وكانت نسبة المزج الأنسب لتشكيل شبكات الألياف النانوية الناتجة وفق هذه التقنية (70/30) (v/v)، وكان تركيز (PEG) بولي إيثيلين المضاف (w/w) (6% بالنسبة لبولي لكتيك أسيد (PLA)، وكانت قيمة متوسط الأقطار الناتجة (230.4) nm عند إجراء اختبار الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) الموجود في هيئة الطاقة الذرية بدمشق. [9]، [10].

7-3- فحص وتحليل العينات الناتجة:

7-3-1- إجراء اختبار ((DSC للعينات الناتجة): (Differential Scanning Calorimetry):

تم تحليل العينات على جهاز تحليل حراري تفاضلي ويحمل الرمز (DSC131) من شركة (SETARAM) صنع فرنسا الموجود في هيئة الطاقة الذرية بدمشق، تم تسخين العينات حتى الدرجة (200°C) للتخلص من أي حرارة أولية أو رطوبة وللتخلص من تأثير المذيبات، ثم نستمر بالتسخين عند هذه الدرجة لمدة (5min)، ثم يتم التبريد حتى

الدرجة (-20°C) تدريجياً بمعدل (10°C/min) وتثبت الحرارة عند هذه الدرجة لمدة (5min) أيضاً قبل البدء بالتسخين للدورة الثانية كذلك من (-20°C) حتى (200°C).



الشكل (3): يوضح جهاز اختبار (DSC131) في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

وهنا تم تحديد درجة انصهار T_m ودرجة التحول الزجاجي (التلدن) (T_g) ودرجة التبلور (T_c) لكل من العينات الناتجة (1 و 2 و 3 و 4 و 5 و 6 و 7 و 8) ذات التركيز المختلفة (w/w) (0% و 3% و 6% و 9%)، سواء أفلام أم شبكات نانوية ناتجة كما تم تحديد حرارة الإنتشار أو الإنتالبية (ΔH) ونسبة التبلور (X_c) والتي تحسب من العلاقة التالية:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\phi(PLA) * \Delta H^{\circ m}} * 100\%$$

حيث أن:

ΔH_m : الإنتالبية عند انصهار العينات (J/g).

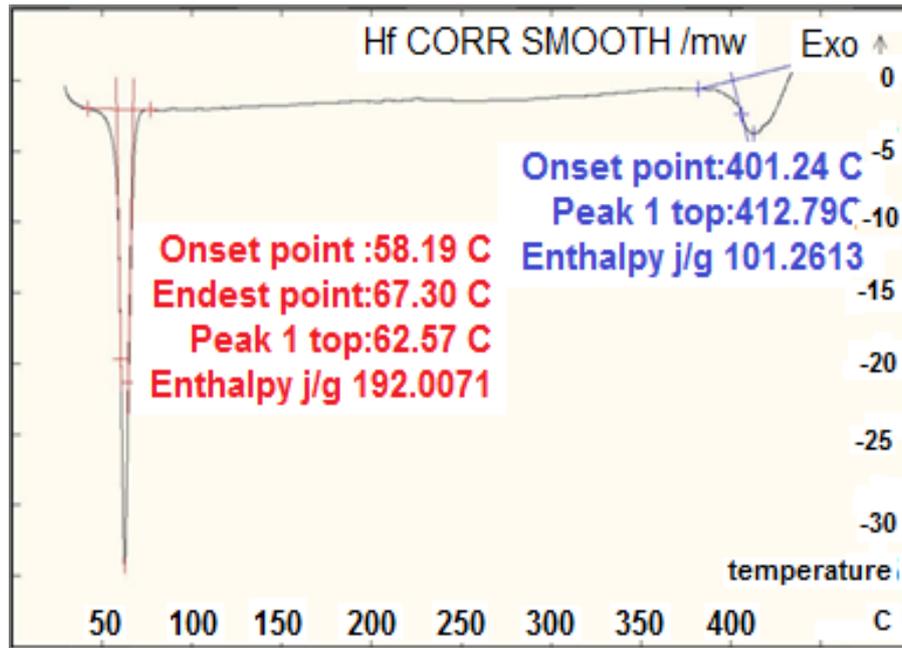
ΔH_c : الإنتالبية عند تبلور العينات بعملية التبريد (J/g).

$\Delta H^{\circ m}$: انتالبية الانصهار للبولي لاکتیک أسيد (PLA) بفرض حصول تبلور كامل للعيونة 100% وقيمتها

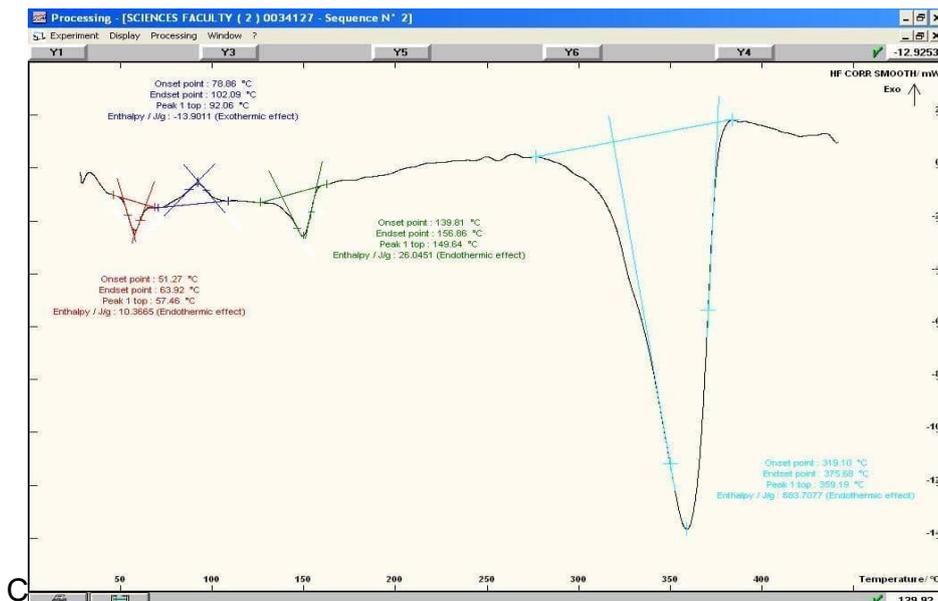
(J/g) (93.6).

(PLA) ϕ : الكسر الوزني لمقدار لوجود (PLA) ضمن المزيج المحضر للتحليل والاختبار. [5]، [9]، [10]. فكان

لدينا النتائج التالية:



الشكل (4): يوضح مخطط (DSC) لبوليمير بولي إيثيلين غليكول (PEG 4000) المستخدم.



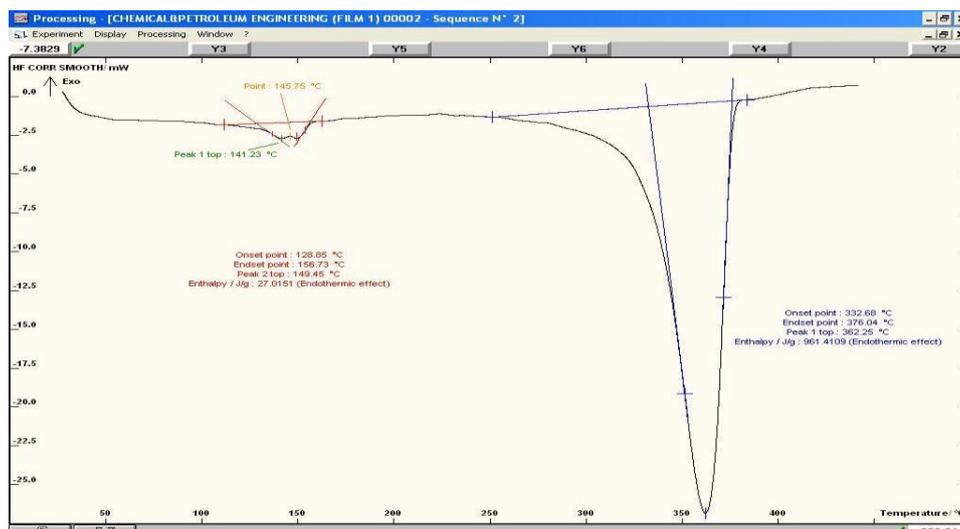
الشكل (5): يوضح مخطط (DSC) لبولي ميري بولي لاكتيك أسيد (PLA) المستخدم.

وبعد إجراء تحليل (DSC) كما في الشكلين (4) و(5) من أجل المواد المستخدمة من (PLA) النقي و(PEG) بولي إيثيلين غليكول 4000 دون مزج حصلنا على النتائج وفق الجدول التالي:

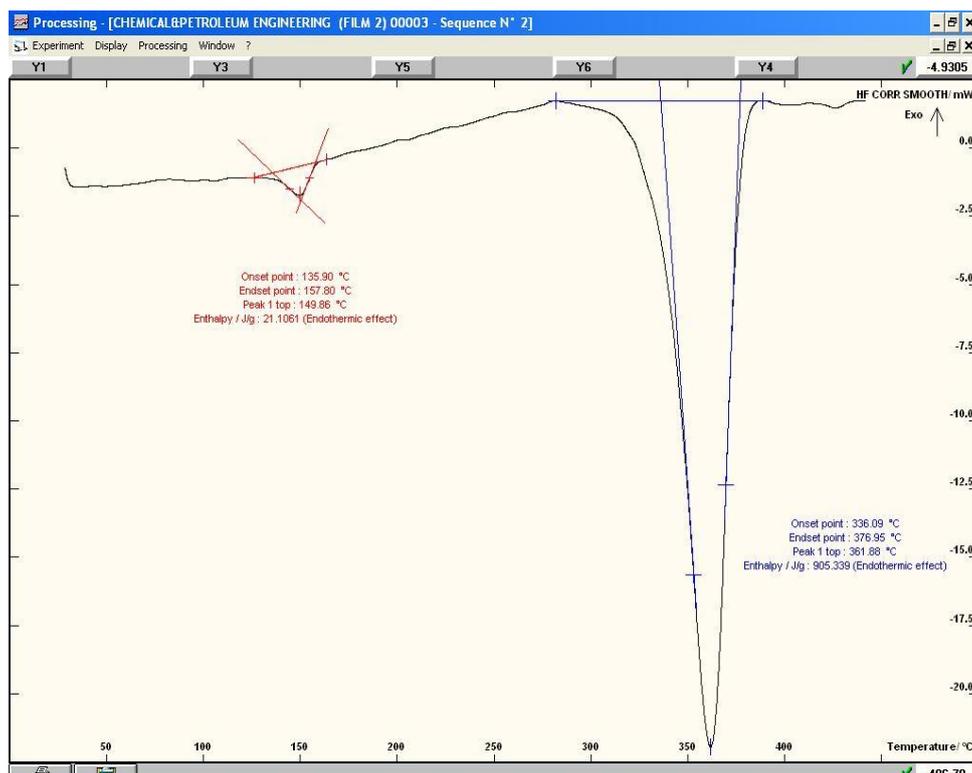
الجدول (2): يوضح الخصائص الحرارية للمواد المستخدمة لتحضير العينات:

المادة المختبرة	T _g °C	T _c °C	T _m °C	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c %
pure (PLA)	57	92	149	13.90	26.05	12.98
4000(PEG)	-20>	-	62	-	-	-

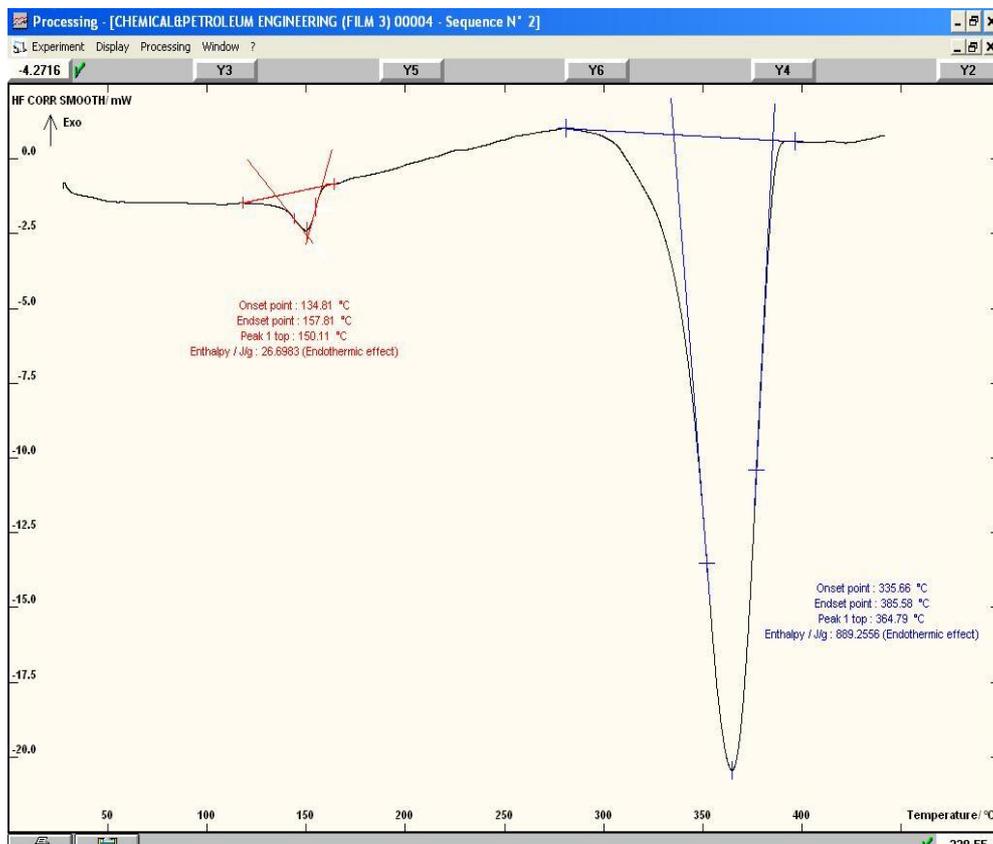
وفق الجدول (2) السابق تكون درجة تلدن (PEG 4000) بولي إيثيلين غليكول أقل من (T_g = -20°C) ودرجة انصهاره (T_m = 62°C) وهي قريبة من درجة تلدن أفلام (PLA) النقية (T_g = 57°C) وفق المخططات DSC:



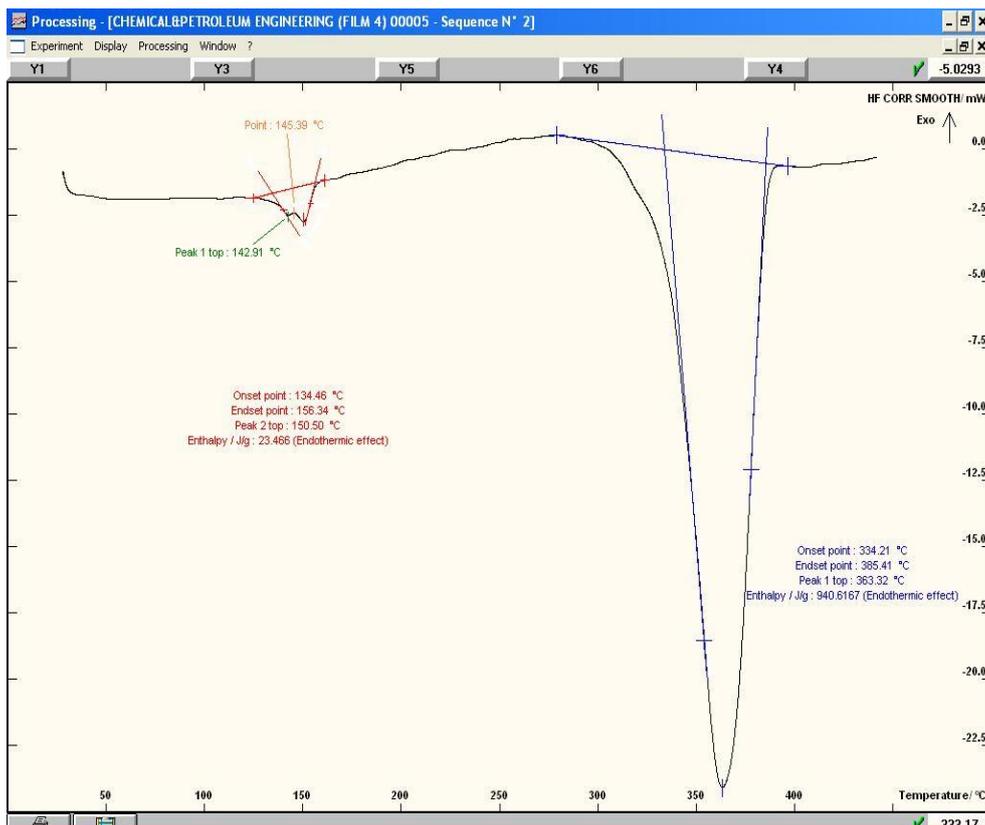
الشكل (6) مخطط (DSC) للعينه (1) فيلم من مزيج (PLA 5%-PEG 0%) من بوليميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد أي (عينة المقارنة).



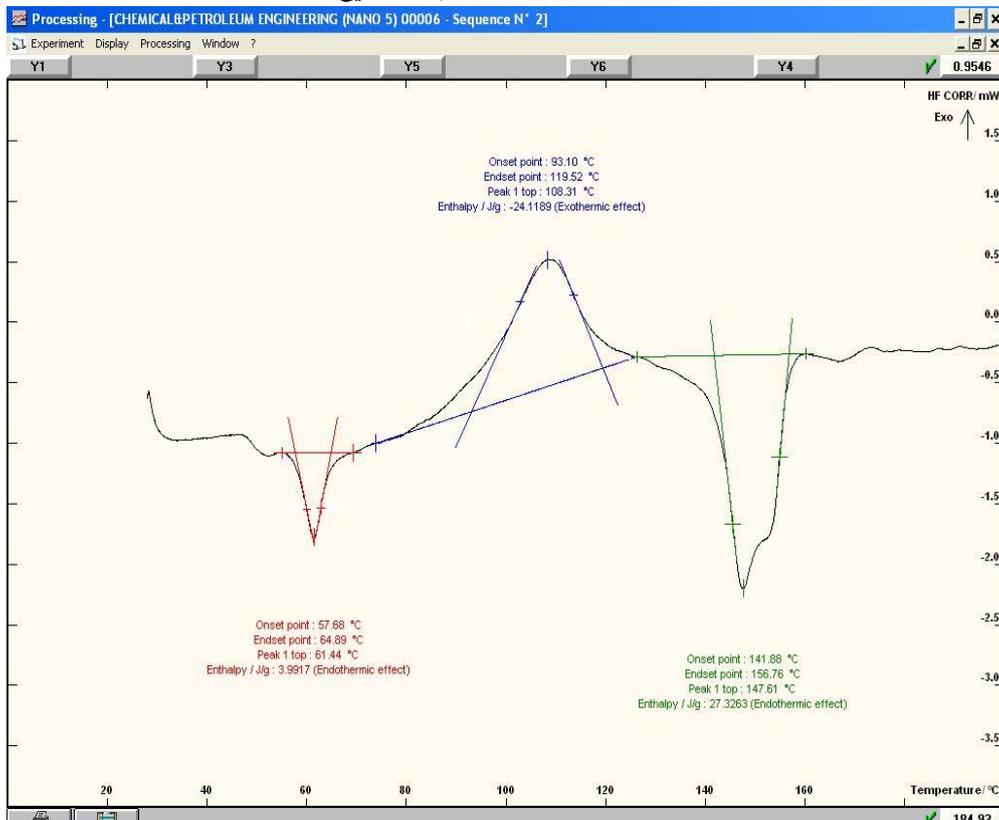
الشكل (7) مخطط (DSC) للعينة (2) فيلم من مزيج (PLA 5%-PEG 3%) بولي إيثيلين غليكول وبولي لكتيك أسيد



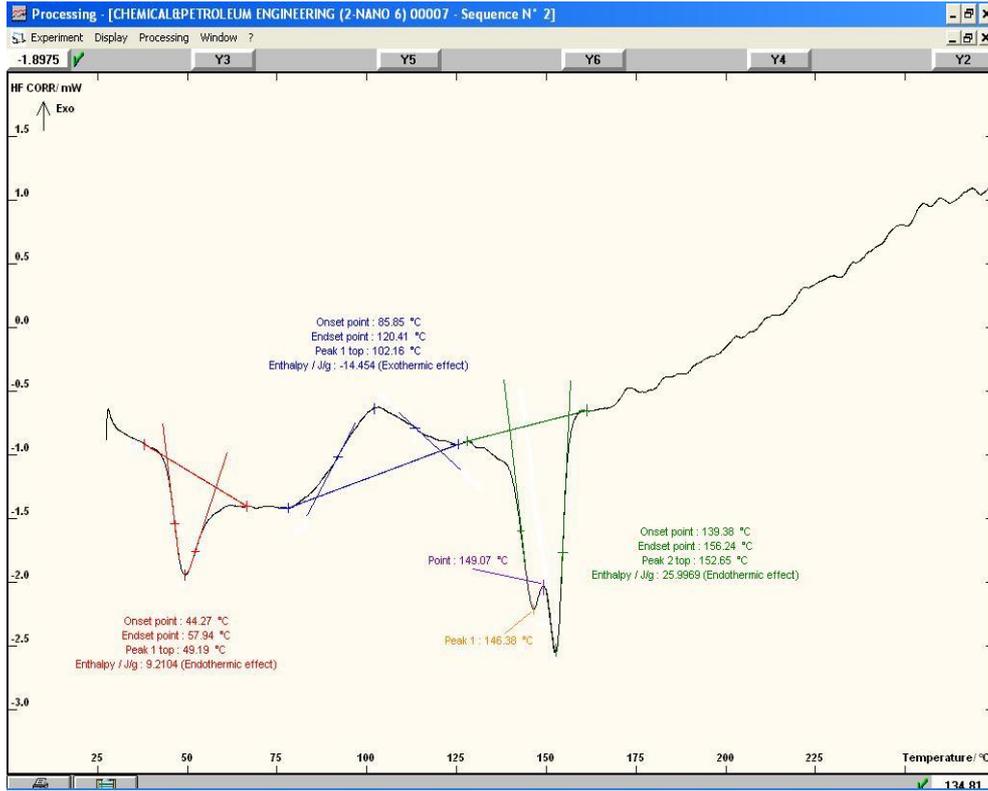
الشكل (8) مخطط (DSC) للعينة (3): فيلم من مزيج (PLA 5%-PEG 6%).



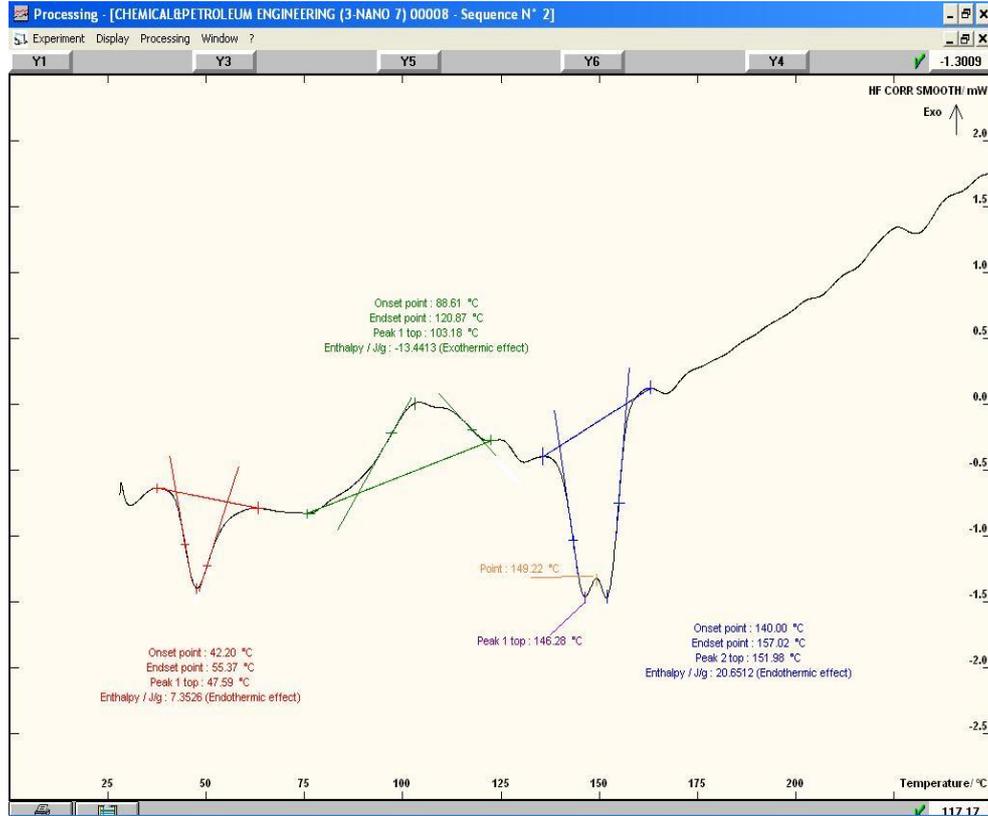
الشكل (9) مخطط (DSC) للعينة (4): فيلم من مزيج (PLA 5% - PEG 9%).



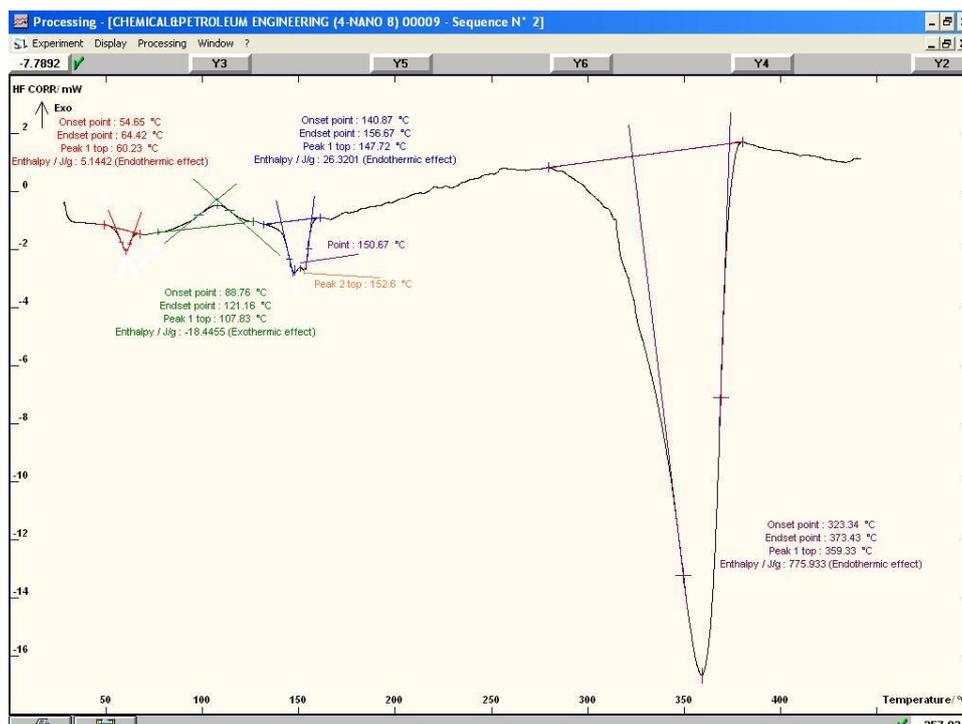
الشكل (10) مخطط (DSC) للعينة (5): شبكات نانوية من مزيج (PLA 5% - PEG 0%).



الشكل (11) مخطط (DSC) للعينة (6): شبكات نانوية من مزيج (PLA 5% -PEG 3%).



الشكل (12) مخطط (DSC) للعينة (7) شبكات نانوية من مزيج (PLA 5% -PEG 6%).



الشكل (13) مخطط (DSC) للعينة (8): شبكات نانوية من مزيج (PLA 5%-PEG 9%).

كما تم الحصول على المواصفات الحرارية المختلفة لكافة العينات من المخططات السابقة للأفلام والشبكات النانوية وفق الجدول التالي:

الجدول (3): يوضح المواصفات الحرارية المختلفة لمزائج الأفلام البوليميرية من بوليميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد (PLA-PEG).

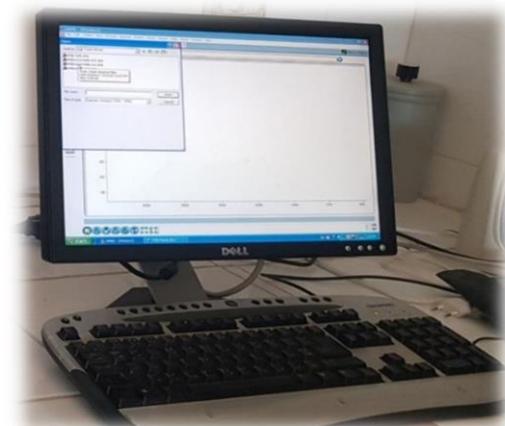
رقم العينة FILM	PLA/PEG (%)	ϕ (PLA)	Tg °C	Tc °C	Tm °C	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
1	100/0	100	62	-	149.45	-	27.02	28.86
2	96/4	85	-	-	149.86	-	21.11	23.25
3	94/6	70	-	-	150.11	-	26.69	30.33
4	91/9	55	-	-	150.50	-	23.47	27.55

الجدول (4) يوضح المواصفات الحرارية المختلفة للشبكات الغير منسوجة المغزولة كهربائياً من بوليميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد (PLA-PEG):

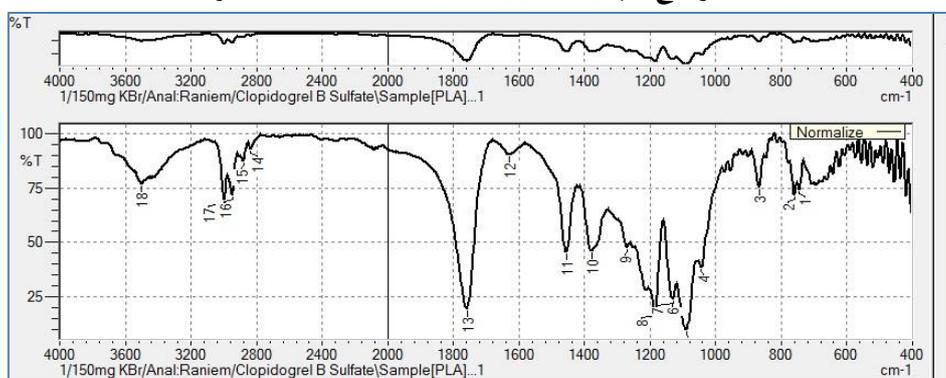
رقم العينة NANO	ϕ (PLA)	Tg °C	Tc °C	Tm °C	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
5	100	61.44	109.31	147.61	24.12	27.33	3.43
6	96	49.19	102.16	146.38	14.45	25.99	12.71
7	94	47.59	103.18	146.28	13.44	20.65	8.19
8	91	60.23	107.83	147.72	18.46	26.32	9.28

2-37- إجراء اختبار الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينات الناتجة: (Fourier Transform Infrared (FTIR):

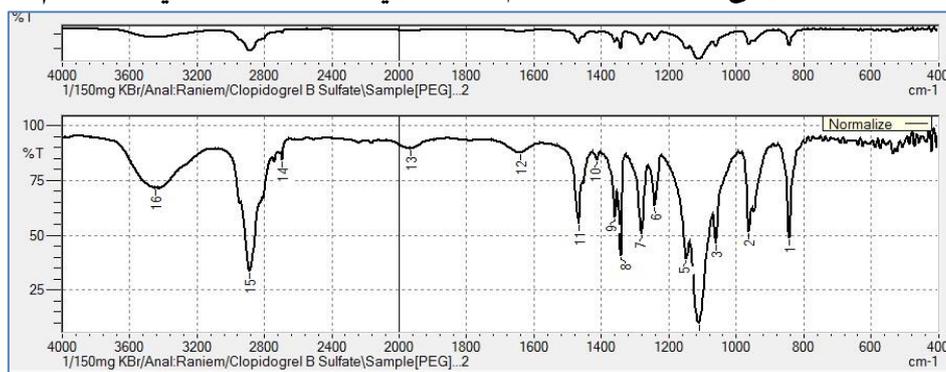
تم تحليل العينات واختبارها باستخدام جهاز اختبار الأشعة تحت الحمراء الموجود في هيئة الطاقة الذرية (THERMO ELECTRON CORPORATION -USA). وذلك لتحديد نوعية الترابط من خلال قياس طاقة الأشعة الممتصة من قبل الروابط المكونة للمركبات المراد اختبارها ومجال القياس يتراوح بين $4000-500 \text{ cm}^{-1}$. حيث يتم تطبيق أشعة تحت الحمراء من $10.000-100 \text{ cm}^{-1}$ على العينات المراد اختبارها، ويعتمد عليها من أجل تحديد هوية المواد المختلفة العضوية والبوليميرية منها وفي بعض الحالات المواد الغير عضوية، من خلال تعريف وتوصيف المواد المجهولة (صلبة، بودرة، سائلة، فيلم)، أو من خلال تحديد نقاوة المادة (جزيئات أو ألياف)، تحديد الإضافات بعد الحصول على تركيب البوليمير كالأكسدة والتحلل أو المونوميرات الغير معالجة في التحاليل الكيميائية. [11],[12],[13],[14].



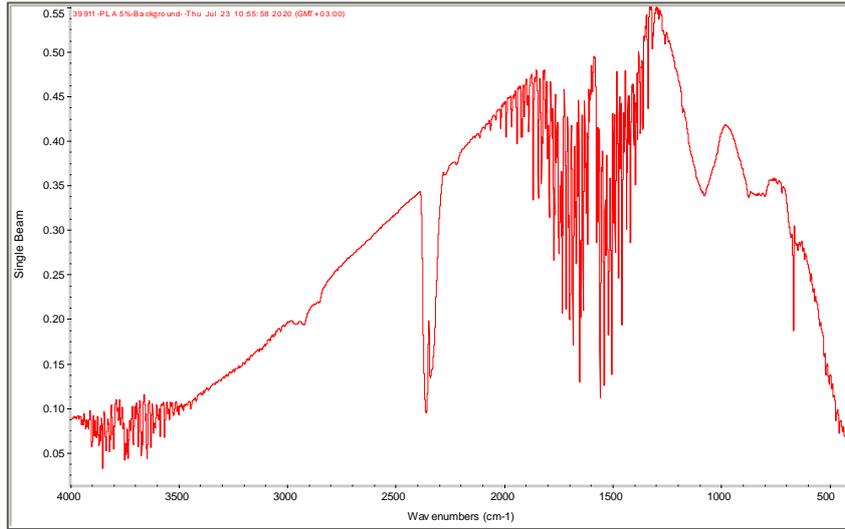
الشكل (14) يوضح جهاز اختبار وتحليل الأشعة تحت الحمراء (FTIR).



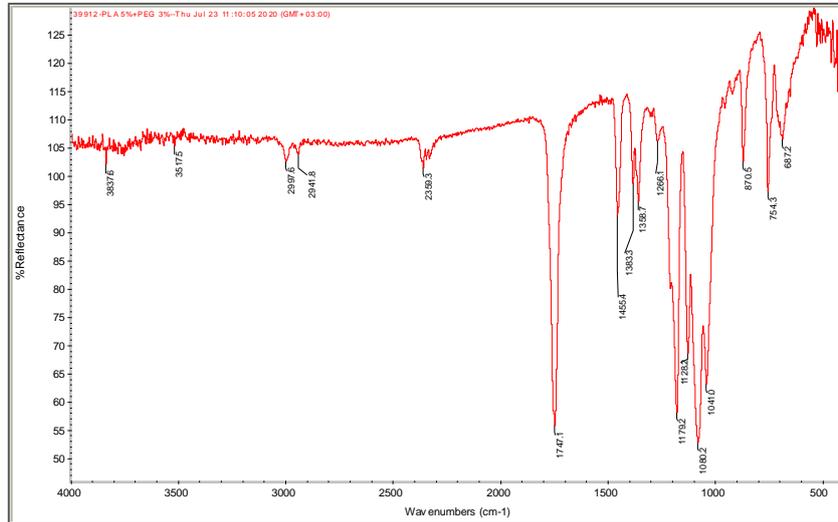
الشكل (15) يوضح مخطط FTIR لفيلم (PLA) بولي لاکتیک أسيد النقي المستخدم.



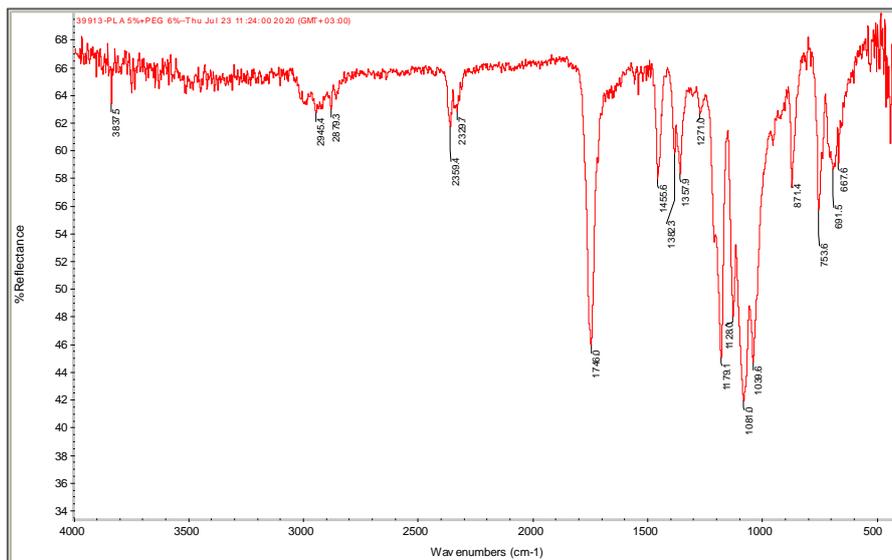
الشكل (16) يوضح مخطط FTIR لبوليمير (PEG) 4000 بولي إيثيلين غليكول.



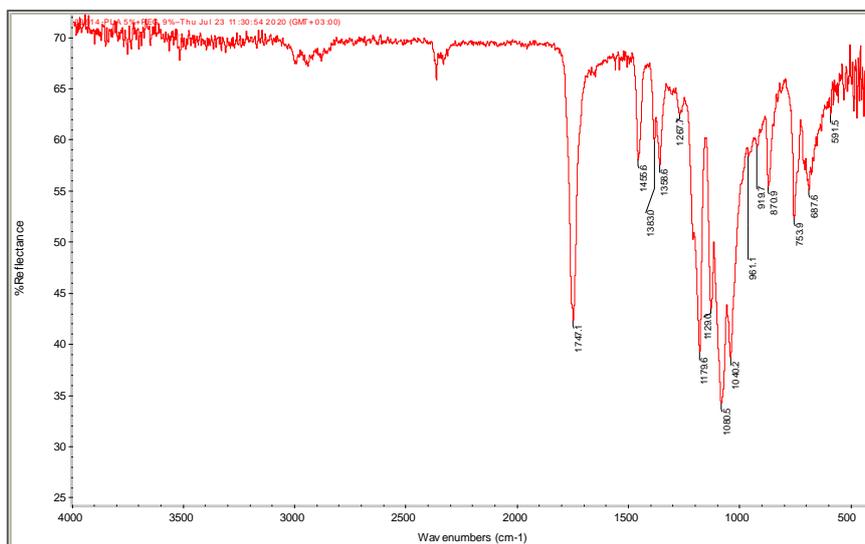
الشكل (17) يوضح مخطط FTIR لعينة الشاهد (1)، فيلم (5 % (PLA) دون إضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول.



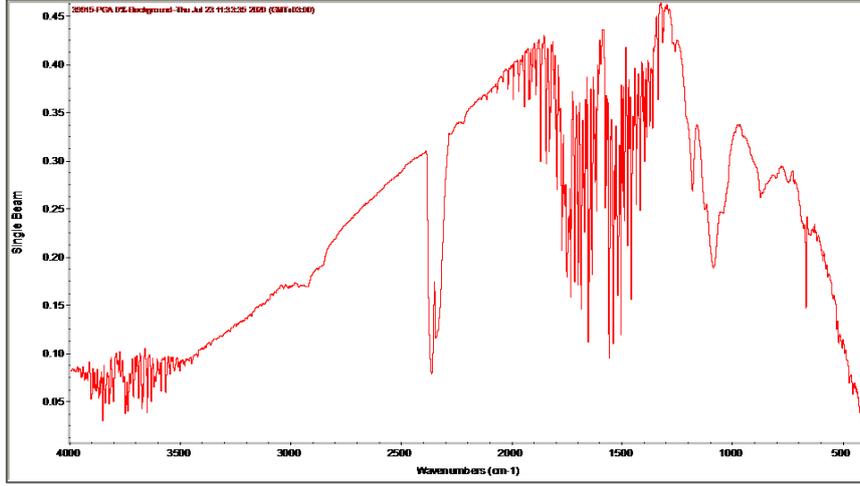
الشكل (18) يوضح مخطط FTIR للعينة (2)، فيلم (5 % (PLA) مع إضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول تركيز (3%).



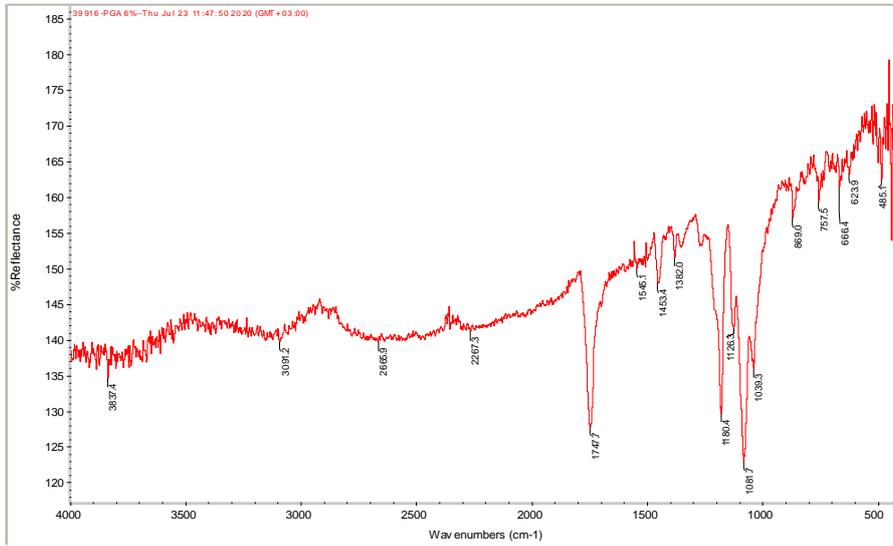
الشكل (19) يوضح مخطط FTIR للعينة (3)، فيلم (5 %) (PLA) مع إضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول بتركيز (6%).



الشكل (20) يوضح مخطط FTIR للعينة (4)، فيلم (5 %) (PLA) مع إضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول تركيز (9%).

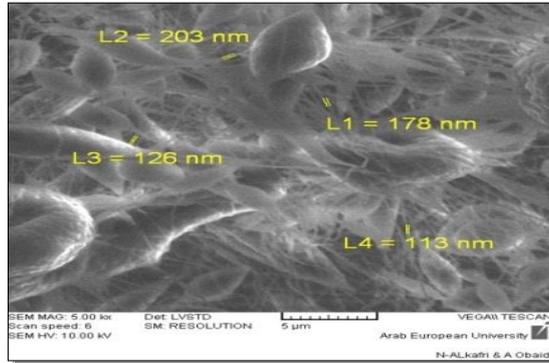


الشكل (21) يوضح مخطط FTIR لعينة الشاهد (5)، شبكة ألياف نانوية (5%) (PLA) فقط مغزولة كهربائياً



الشكل (22) يوضح مخطط FTIR لعينة (7)، شبكة ألياف نانوية (5%) (PLA) - (6%) (PEG) بولي إيثيلين غليكول مغزولة كهربائياً.

والشكل (23) يوضح صور المجهر الإلكتروني (SEM) باستخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope) ماركة (VEGA II XMU) صنع جمهورية التشيك، من أجل العينة (7) التي المغزولة كهربائياً والتي يظهر فيها الارتباط على شكل التفاف حلزوني ما بين البولييميرين المستخدمين من بولييميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد (PLA-PEG):



الشكل (23) يوضح صور المجهر الإلكتروني (SEM) من أجل العينة (7).

8- مناقشة النتائج.

8-1- مناقشة نتائج اختبار (DSC):

تم إجراء تحليل للمواصفات الحرارية من خلال اختبار (DSC) لكافة العينات لتحديد ترابط البوليميرين المستخدمين باستخدام طرق البلمرة الفيزيائية، فيعتبر تحديد درجة التلدن لكلا البوليميرين المكونين (Tg_1 و Tg_2) والمزيج البوليميري الناتج Tg حيث أن إضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول يعد سبباً أساسياً في زيادة معدل التحلل لبوليمير (PLA) عند إضافة تراكيز مختلفة من (PEG) بولي إيثيلين غليكول، فكان هناك بعض الملاحظات التالية:

1- من الجداول (2) و(3) و(4) تأثرت درجة بلورة (PLA) بإضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول وشكلت بنية نصف بلورة (شبه بلورات) مشابهة لتكوين عينة (PLA) الصافي (النقي) بالنسبة للأفلام المتشكلة أما بالنسبة لشبكات النانو كان هناك تغيرات وتعديلات كتلية وسطحية وتوزع ما بين الطورين للبوليميرين المختلفين المترابطين في مناطق عديدة كما كان موضعاً من خلال اختبار (SEM).

2- درجة بلورة (PEG) بولي إيثيلين غليكول صغيرة جداً من أجل كل التراكيز المضافة كما هو موضح من الجدول (2) والشكل (4)، فمن أجل إعادة بلورة المزايج (أي تشكيل الأفلام) سيكون لدينا بشكل أساسي بلورات متناظرة من (PLA) وتراكيب غير بلورية من (PEG) بولي إيثيلين غليكول الذواب في الماء، وهذا ما يقودنا إلى فهم السبب الرئيسي لظاهرة التحلل المميزة والغير عادية التي تسببها هذه الإضافة.

3- تبين النتائج أيضاً أن كلاً من درجات الحرارة والطاقة تتناقص مع تزايد إضافة تراكيز (PEG) بولي إيثيلين غليكول المضافة من % (3-9) (w/w). وهذا يعود إلى اللزوجة المناسبة لبوليمير (PLA) بولي لاكتيك أسيد في خلال عملية الخلط وبعد ارتباطه مع مكونات (PEG) بولي إيثيلين غليكول عند تحضير المحاليل. حيث يلعب (PEG) بولي إيثيلين غليكول كعامل ملدن أو مادة مخفف للاحتكاك ضمن المزايج المتشكلة وهذا سبب انخفاض طاقة وحرارة الخلط الذي كان متوقعاً.

4- كما نجد من الجدولين (3) و(4) والشكل (10) و(11) و(12) و(13) من أجل العينات (5) و(6) و(7) و(8)، يخفض وجود (PEG) بولي إيثيلين غليكول درجة التحول الزجاجي للعينات التي تم غزلها كهربائياً بشكل ملحوظ عند التراكيز الكبيرة منه، ولكن هذا الإنخفاض فيها غير واضح من أجل العينات المشكلة (الأفلام) من أجل العينات (1) و(2) و(3) و(4) وفق الأشكال (6) و(7) و(8) و(9) بسبب التراكيز المنخفضة له، وبالتالي التخفيض في درجة الانصهار للعينات يكون صغيراً، والسبب في ذلك يكون بانصهار جزء (PEG) بولي إيثيلين غليكول عند الدرجة 60°C ~ ولذلك تأثيره مهم عند انصهار بولي لاكتيك أسيد (PLA).

5- كما نجد أن درجة التحول الزجاجي ($Tg_1 = 57^{\circ}\text{C}$) للعينات المحضرة من بوليمير (PLA) بولي لاكتيك أسيد النقي تتداخل مع درجة انصهار بولي إيثيلين غليكول (PEG) عند 60°C ، نتيجة لذلك تكون درجة التحول الزجاجي من أجل العينات (1) و(2) و(3) و(4) أي أنها بالنسبة للأفلام المحضرة بطريقة استخدام المذيب والتجفيف تكون غير واضحة، والتي تتطابق مع درجة انصهار بولي إيثيلين غليكول (PEG)، يكون (PLA) بولي لاكتيك أسيد غير بلوري ويمكن هنا تحديد القمة المعبرة عن درجات تلدن (PLA) بولي لاكتيك أسيد وانصهار بولي إيثيلين غليكول (PEG) المتطابقتان تقريباً، وتنخفض لقيمة 47°C وذلك فقط من أجل العينة (7) الشبكة النانوية ذات التركيز المضاف من (6%) (w/w) (PEG) بولي إيثيلين غليكول والمغزولة كهربائياً، وهذا الانخفاض يفسر بسبب الارتباط ما بين سلاسل كلا البوليميرين المستخدمين. كما يمكن استنتاج أن ذلك الارتباط يصبح

أقل مع زيادة تركيز بولي إيثيلين غليكول (PEG) كما في العينة (10) (w/w) وبما أنه في الحالة العامة سيكون هناك تفاعلات أكثر ما بين المكونين الاثنين الداخليين في تركيب المزيج ومع ذلك كانت بقيمة 60.23°C ، وهذا ما يفسر بسبب ظاهرة هامة وهي ظاهرة انفصال الطور.

6- تكون درجة تلدن T_g للمزائج (PEG/PLA) بوليميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد، غير واضحة وقيمته غير موجودة عند حدوث التبلور للأفلام وفق العينات (1) و(2) و(3) و(4)، والسبب المحتمل هو أن (PEG) بولي إيثيلين غليكول يكون محجوز ضمن بلورات بولي لاكتيك أسيد (PLA) ذات الترتيب الجيد وتكون كمية الحرارة المعطاة ممتصة من قبل البلورات فقط دون مرحلة الانتقال والتحول. لذا يحافظ (PEG) بولي إيثيلين غليكول الصلب على الحرارة العالية جدا ضمن مجالات واسعة أي أن قمة الامتصاص للحرارة عند الذوبان تتمدد (وتصغر).

7- ومن المهم التنويه إلى أن درجة التلدن لم تكن ظاهرة عند الأفلام للمزائج (95/5)، أي من أجل العينة (4)، وكذلك بالنسبة للعينة (8) أي الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً، وهذا مرتبط بسبب عدم وجود تبلور في تلك العينات المتشكلة منها بالنسبة للأفلام، وهذا يمكن أن ينسب لإمكانية مرحلة التبلور أن تعيق أو تخرب من ترتيب نظام التوزع والتوافق لكلا البوليميرين، وهذا ما يسبب حدوث طور الانفصال أو نزوح المادة المضافة لزيادة التلدن.

8- نلاحظ عند تشكيل الأفلام من المزائج بإضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول لـ (PLA) كان التغير في درجة الانصهار بسيط جداً وقريبة من فيلم بولي لاكتيك أسيد (PLA) المستخدم النقي أي من أجل العينات (1) و(2) و(3) و(4) الأفلام المشكلة، حيث أنها كانت عند القمة ($T_m = 150 \pm 2^{\circ}\text{C}$)، أما بالنسبة للشبكات النانوية انخفضت درجة الانصهار إلى $T_m = 144 \pm 2^{\circ}\text{C}$ عند نسبة المزج (v/v) $\sim (70/30)$ عند المقارنة مع العينة (7) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً، وكذلك حرارة الإنتالبية (ΔH_m) المقابلة لها انخفضت من القيمة (26.05 J/g) عند إجراء عملية الغزل الكهربائي وتشكيل الشبكات النانوية إلى القيمة (20.65 J/g) وهذا الإنخفاض يعود أيضاً بسبب درجة حرارة الخلط المنخفضة عند التحضير.

9- كما نجد من الجدول (3) بالنسبة للأفلام المشكلة لم يتم تحديد درجة التبلور (T_c) ودرجة التلدن (T_g) أي من أجل العينات (1) و(2) و(3) و(4) كما هو موضح من خلال اختبار (DSC)، لأن عملية التبريد لتشكيل الأفلام تحتاج زمن أطول ليتم تبخر المذيب وحدث الترابطات والتداخلات لسلاسل (PEG) بولي إيثيلين غليكول ضمن تركيبية وبنية (PLA) بولي لاكتيك أسيد، بينما كان لها قيم واضحة خلال إجراء عملية الغزل الكهربائي فكانت قيمتها بالنسبة للشبكات المكونة من (PLA) بولي لاكتيك أسيد النقي أي بالنسبة للعينة (5) أعلى من فيلم بولي لاكتيك أسيد (PLA) النقي أي بالمقارنة مع المواد المستخدمة، وفق القيم التالية ($T_c = 92^{\circ}\text{C}$) و($T_c = 109^{\circ}\text{C}$) من الجدولين (2) و(3) بسبب التبخر السريع للمذيب والسحب الناتج عن قوة الشد للسلاسل الناتج عن الحقل الكهربائي المطبق، كما هو مبين من الجدول (4) فبالنسبة للشبكات المشكلة انخفضت درجة التلدن (T_g) من (57°C) للبوليمير النقي المستخدم حتى (47.59°C)، بينما انخفضت درجة التبلور (T_c) من (109°C) وحتى (103°C) للشبكات النانوية المغزولة كهربائياً بالنسبة للعينات (5) و(6) و(7) و(8) مع زيادة تركيز (PEG) بولي إيثيلين غليكول، الذي يعمل كدور عامل ملدن ويعطي صفات المرنة للعينات الناتجة أي سهولة في حركة السلاسل البوليميرية.

10- كما نجد من الجداول (2) و(3) و(4) أن نسبة التبلور (X_c) تكون بالنسبة للأفلام في هذه الدراسة عند مقارنة العينات (1) و(2) و(3) و(4) مع الزيادة في تركيز بولي إيثيلين غليكول (PEG) عند إضافة بالمقارنة مع الفيلم

النقي لمبولي لاكتيك أسيد (PLA) أيضاً أنها ازدادت حتى وصلت لأعلى قيمة %30.33 من أجل العينة (3)، ولكن بالمقارنة مع عينات الشبكات المغزولة كهربائياً أي مع العينات (5) و(6) و(7) و(8) كان هناك انخفاض في نسبة البلورة فمن أجل العينة (7) وصلت حتى القيمة %8.19 أي عموماً انخفضت Xc مع زيادة تركيز (PEG) بولي إيثيلين غليكول نتيجة عملية الغزل الكهربائي وكافة البارامترات المتعلقة بها، وهذا له دور هام في التطبيقات الحيوية اللاحقة التي سيتم دراستها بالتفصيل.

2-8- مناقشة نتائج (FTIR) اختبار الأشعة تحت الحمراء:

- 1- مخطط FTIR ل (PLA) بولي لاكتيك أسيد النقي وفق الشكل (15) الذي يوضح قيم القمم، عند 1770 cm^{-1} القمة (13) لها قمة متطاولة وتذبذب ذو اهتزاز وتردد واضح للرابطة $\text{C}=\text{O}$ وهي المجموعة الوظيفية الرئيسية لبوليمير بولي لاكتيك أسيد (PLA)، وهناك تردد للقمة من أجل الرابطة $\text{C}-\text{O}$ عند 1095 cm^{-1} القمة (6)، وهي الدليل على إمكانية وجود وتشكل روابط الأستر. وهناك القمم عند 1389 cm^{-1} و(11) 1458 cm^{-1} التي تدل على مجموعات المتيلية المجاورة لقمة المجموعة $\text{C}-\text{H}$ ، وتلك الأخيرة تظهر عند القمة 1360 cm^{-1} (10)، وهذه القيم كلها توضح على وجود سلاسل بولي لاكتيك النقي دون مزج. والتردد عند القمة (3) 935 cm^{-1} و 625 cm^{-1} يدل على نظام بنية بولي لاكتيك أسيد (PLA) التركيب الحلقي.
- 2- أما بالنسبة لمزائج (PLA-PEG) (من بوليميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد) فالمخططات وفق الأشكال (17) و(18) و(19) و(20) و(21) و(22) تظهر مشابهة لفيلم (PLA) بولي لاكتيك أسيد النقي وذلك بسبب التشابه في طبيعة تركيب كل من البوليميرين المستخدمين بولي لاكتيك أسيد (PLA) و(PEG) بولي إيثيلين غليكول، ولكن هناك اختلاف قليل في شدة وارتفاع القمم لكل منهما، فعند التردد 1747 cm^{-1} من أجل الرابطة $\text{C}=\text{O}$ ، وعند 1090 cm^{-1} من أجل الرابطة $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ وهذه القمة تميز بولي إيثيلين غليكول (PEG) عن بولي لاكتيك أسيد (PLA)، وهذه تدل على تشكيل الأستر. 1445 cm^{-1} التي تدل على مجموعات المتيل المجاورة لقمة للمجموعة $\text{C}-\text{H}$ ، 2879 cm^{-1} والتردد يدل على قمة CH_2 ، وهنا يظهر الاختلاف، كما أن قمم الإمتصاص لأفلام (PLA-PEG) بوليميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد، أظهرت أن المجموعة $\text{C}=\text{O}$ تنخفض من (انزياح) القيمة 0.105 cm^{-1} وحتى 0.66 cm^{-1} .
- 3- أما بالنسبة للعينتين (2) و(3) فيلم والعينة (7) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) بوليميرين بولي إيثيلين غليكول وبولي لاكتيك أسيد، وعند إضافة التركيز (w/w) (PEG) بولي إيثيلين غليكول (6%) يكون هناك انزياح القمم من (754 750) cm^{-1} وهذا ما يدل على أن هناك بعض أجزاء من (PLA) بولي لاكتيك أسيد تترايط مع (PEG)4000 وكذلك الرابطة $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ تنزاح للتردد 1080 cm^{-1} وهذا ما يوضح بدوره أن التركيز (w/w) (PEG) بولي إيثيلين غليكول (6%) المستخدم له قابلية امتزاج أفضل من باقي التراكيز المضافة خلال عملية تشكيل الأفلام.
- 4- كما نلاحظ بالمقارنة لكافة المخططات الناتجة عن الإختبار، أنه من أجل العينة (7) عند الإضافة (w/w) (6%) (PEG) بولي إيثيلين غليكول المغزولة كهربائياً، يوجد هناك ازدياد في امتصاصية القمة حتى 1271 cm^{-1} وهذا ما يدعم عملية الترابط الناتج أيضاً خلال عملية تشكيل المزيج من البوليميرين المستخدمين.
- 5- كما نجد بالمقارنة لكافة المخططات الناتجة أن وجود وإضافة (PEG) بولي إيثيلين غليكول، يظهر من أجل المجموعات الوظيفية OH - قمماً عريضة وواسعة وخصوصاً عند الترددات من $3400-3600 \text{ cm}^{-1}$ وهذا واضحاً بشكل كبير في المخطط (20) من أجل العينة (4) أي عند إضافة التركيز %9 (w/w) من (PEG) بولي

إتيلين غليكول وللتشكيل الأفلام منها بالمقارنة مع باقي التراكيز المضافة أي مع العينات (1) و(2) و(3)، وكذلك من أجل العينة (7) أي عند تشكيل الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً عند التركيز (w/w) (6%) من (PEG) بولي إتيلين غليكول، نجد ظهور هذه الحزم من المجموعات الهيدروكسيلية الذي يولد الروابط الهيدروجينية التي تظهر بدورها في قمم عريضة وواسعة وتزداد وتصبح أكثر كثافةً وتركيزاً عند تشكيل الشبكة النانوية المغزولة، وعند المقارنة كان هناك انزياح من القيمة 0.66 cm^{-1} من أجل العينة (3)، أي فيلم (6%) (PLA-PEG) حتى القيمة 0.14 cm^{-1} من أجل العينة (7) أي شبكة نانوية مغزولة كهربائياً من (w/w) (6%) (PLA-PEG) بولي لاكتيك أسيد وبولي لاكتيك أسيد.

بالنتيجة نجد أن استخدام تقنية الغزل الكهربائي كان لها تأثيراً وتعتبر كمحفز لحدوث الارتباط ما بين البوليميرين المستخدممين وحدوث الترابط الفيزيائي (الروابط الهيدروجينية والترابط العرضي). والتركيز الأنسب الذي حدث عنده الترابط كان عند التركيز بولي إتيلين غليكول (w/w) (6%) (PEG) كما هو موضح من خلال صور المجهر الإلكتروني (SEM) وفق الشكل (23).

6-الاستنتاجات والتوصيات.

1. دراسة خواص التحلل وسلوك الأفلام المتشكلة من بولي لاكتيك أسيد (PLA) المختلف، من خلال تحديد الفاقد الوزني، والخواص الميكانيكية، خلال فترة تحللها.
2. تحديد القياس الكروي ونمو درجة التبلور من خلال طريقة قياس زاوية التبعثر الضوئية (small angle light - SALS scattering) باستخدام المجهر الضوئي وربطها مع أسلوب بناء وبلورة سلاسل (PLA).
3. تحديد إمكانية استخدام مواد مثل كلوريد الصوديوم و كربونات الكالسيوم وتأثيرها الفعال على عملية الغزل وعلى بنية الألياف المكونة.
4. اختبار أوزان أخرى مختلفة من (PEG) بولي إتيلين غليكول لتحديد تأثيرها أيضاً على بنية وخواص الألياف النانوية الناتجة والأفلام المشكلة.
5. إجراء اختبارات من أجل أنواع (PLA) أخرى ذات درجة وتشعبات مختلفة، لتحديد أهميتها وتأثيرها على خواص ومواصفات الألياف والأفلام المتشكلة.

REFERENCES.

- 1- John Wiley & Sons, Inc., 2005, Encyclopedia of Polymer Science and Technology
- 2- C. Vasile and A. K. Kulshreshtha, eds. 2003, Handbook of Polymer Blends, Vol. 3A, Rapra, Shawbury, 2003.
- 3- D. R. Paul and S. Newman, (1978), Polymer blends, New York, Academic Press., 1.
- 4- R. J. Cereasa, (1973), "A Block and Graft copolymers", John Wiley & sons, London.
- 5- Xiaomin Zhu, 1 Ran Huang, 1 Tian Zhong, 1, 2015, Striking Dispersion of Recrystallized Poly (ethylene glycol)-Poly (lactic acid) Solvent-Casting Blend, School of Chemistry and Chemical Engineering,

- 6- M. SPASOVA, O. STOILOVA, N. MANOLOVA, 2014, Preparation of PLLA/ (PEG) بولي إيتيلين غليكول Nanofibers by Electrospinning and Potential Applications, Institute of Biophysics, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria, June 5, 2014.
- 7- Pillin, L.; Montrelay, N.; Grohens, Y. Polymer, 2006, 47, 4676.
- 8- Gang Xu^{1, 2}, Sihao Chen^{1, 2*}, Xiao Yan, 2016, Synthesis and Hydrophilic Performance of Poly (Lactic Acid)-Poly (Ethylene Glycol) Block Copolymers, American Journal of Analytical Chemistry, 2016, 7, 299-305.
- 9- M. Bijarimi, S. Ahmad, R. Rasid, M. A. Khushairi, and M. Zakir, 2016, Poly (lactic acid)/ Poly (ethylene glycol) Blends Mechanical, Thermal and Morphological Properties, International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS '15). نسبة التبلور.
- 10- Kullawadee Sungsanit, 2011, Rheological and Mechanical Behaviour of Poly (Lactic Acid)/Polyethylene Glycol Blends, RMIT University, March 2011.
- 11- G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, 2003, Handbook of spectroscopy, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN 3-527-29782-0.
- 12- Kurniawan Yuniarto¹, Yohanes Aris Purwanto², Setyo Purwanto³, 2016, Infrared and Raman studies on polylactideacid and polyethylene glycol-400 blend, Published Online: 19 April 2016.
- 13- JOHN WILEY & SONS, LTDm, 2001, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Formerly of Brunel.
- 14- Peter X. Ma, 2004, Scaffolds for tissue fabrication, Department of Biologic and Materials Sciences, materials today, May 2004.