

تحضير نوعين من نترات السليلوز واطئة المحتوى النتروجيني خاصة بالاستخدامات الطبية

حميد علي حسين – جامعة الكوفة - كلية العلوم

الخلاصة :

تم تحضير نموذجين من نترات السليلوز واطئة المحتوى النتروجيني خاصة بالاستخدامات الطبية هما Pyroxylin 2 , Colloxylin وذلك باستخدام وسط نترنة ثلاثي مكوّن من (حامض النتريك ، حامض الكبريتيك والماء) . كانت النسبة الوزنية للسليلوز إلى وسط النترنة (40:1)، (50:1) على التوالي ، وظروف عملية النترنة (23) م° وزمن مقداره (30) دقيقة . تم تشخيص المادة المحضرة باستخدام جهاز تحليل العناصر C.H.N ، تقنية FTIR وكذلك فحوصات الإذابة في مذيبات مختلفة وحرق المادة .

Abstract:

Two samples of cellulose nitrate with low nitrogen content Pyroxylin 2 and Colloxylin for medical purposes have been prepared by using tertiary nitrating agent , consists of (HNO_3 , H_2SO_4 and H_2O) .

Weight ratio of cellulose to the nitrating agent was (1:40), (1:50) respectively, with nitration conditions 23°c and 30 min.

The Prepared samples were characterized by using elemental analyzer (C.H.N), FTIR technique, and solubility in different solvents and burning of material.

1. المقدمة

نترات السليلوز مادة بوليمرية بيضاء اللون ، ليفية المظهر تشبه إلى حد كبير مادة السليلوز ، تستخدم في العمليات الجراحية وفي طب الأسنان وفي تحضير عدد من المواد الصيدلانية⁽¹⁾، وكذلك تستخدم لإنتاج الأصباغ المختلفة وحبر الطباعة والعوازل الكهربائية⁽²⁾ . أن هدف البحث هو إنتاج نترات سليلوز خاصة بالاستخدامات الطبية وبنقاوة عالية وباستخدام وسط النترنة الثلاثي واتباع نفس المراحل الانتاجية المتبعة على المستوى الصناعي لإنتاج الأنواع الأخرى تبين الأدبيات ان وسائط النترنة والمحتوى النتروجيني درست من قبل (Lin) و(Shu)⁽³⁾ وبيننا ان المحتوى النتروجيني وطاقة التنشيط يختلفان باختلاف وسط النترنة مع ثبات الظروف الأخرى وحصولا على طاقة تنشيط مقدارها 347.27 KJ/mol ، 319.91 KJ/mol لمحتوى نتروجيني مقداره 11.71% ، 11.55% على التوالي. كما درس (Kennedy) و(Phillips)⁽⁴⁾ وسط النترنة وبيننا ان ايون النترونيوم هو الوسط الفعلي لعملية النترنة وان وسائط النترنة المختلفة التي تحتوي على تراكيز متماثلة من هذا الايون تعطي دائما نفس المحتوى النتروجيني. وكذلك درس (Kumer) وجماعته⁽⁵⁾ تأثير الزمن في عملية النترنة واثبت ان المحتوى النتروجيني يزداد اولاً مع زيادة زمن التفاعل ثم يتناقص مع مرور الزمن كنتيجة لعملية التآكل (degradation) التي تحصل في المادة الناتجة. درست عملية النترنة ايضا من قبل (Syroeshkin) و(Panchenko)⁽⁶⁾ وباستخدام وسط مكون من مزيج من حامض النتريك و(Trifluoroacetic acid) وبيننا انه تتكون نترات للسكريات المضاعفة ويتكون نترو لكنين ويفصلان بمعاملة مائية وبقواعد خاصة. كذلك درس (Adekunle)⁽⁷⁾ تحضير نترات السليلوز بمدى واسع من المحتوى النتروجيني وباستخدام وسط النترنة الثلاثي ونشارة الخشب كمصدر للسليلوز وبين ان اعلى حصيله تفاعل (yield) يمكن الحصول عليها عندما تكون النسبة الوزنية للسليلوز الى وسط النترنة (50:1) .

2. الجزء العملي

2-1 الأجهزة و المواد الكيميائية المستعملة

- مطياف فوريير للأشعة تحت الحمراء ، نوع

FTIR Spectrophotometer 8400S ,Shimadzu, Japan

--جهاز تحليل العناصر C.H.N نوع

Euro EA Elemental Analyser 3000 ,Italy

- مجفف كهربائي ، نوع

Oven U40 , memmert ,Germany

-ميزان حساس ، نوع

Sartorius BL 210 S , Germany .

- السليلوز مجهز من شركة Whatman International LTD البريطانية .

- حامض النتريك مجهز من شركة Grain land Chemical Co.UK البريطانية.

- كاربونات الصوديوم ، والمذيبات المختلفة الأخرى من مجهز محلي وهي من مصادر عالمية معروفة .

2-2 تحضير النماذج

هذه العملية تمت على ثلاثة مراحل هي :

المرحلة الأولى:

تحضير وسط النترة (عامل النترة) Nitrating agent

لهذه المرحلة أهمية خاصة تتمثل في ضرورة السيطرة التامة على مكونات عامل النترة (المزيج الثلاثي) وظروف العملية للحصول على المحتوى النتروجيني المطلوب ، ولأجل ذلك تم تحديد مكونات مزيج النترة من خلال اعتماد منطقة ذ'كرت في المصادر العلمية (8) تسمى منطقة النترة التقنية (Technical Nitration zone) (تمثل منحنيات مختلفة ضمن مثلث متساوي الأضلاع ومنها تم الحصول على النسب المطلوبة ، بحيث عند تشكيل المزيج بتلك النسب سنحصل على نترات سليلوز بمحتوى نتروجيني محدد (بشرط السيطرة التامة على ظروف التشكيل والنترة) وكانت النسب الوزنية لعامل النترة التي تم اعتمادها لتحضير كلا النموذجين كما يلي :

(H₂O 15.5% , H₂SO₄ 62.5% , HNO₃ 22%)

اما حجوم المكونات التي تم مزجها لأجل الحصول على النسب الوزنية المذكورة أعلاه فكانت كما يلي(9 مل حامض نترريك ، 14.5 مل حامض كبريتيك ، 1 مل ماء) ، إذ أن النسب أعلاه وحسب المنطقة التقنية تعطي محتوى نتروجيني بحدود 12% ، ولأجل إجراء تغيير بسيط في هذا المحتوى من النتروجين بين نموذج وآخر فقد أجرينا تغيير في نسبة وزن السليلوز المستخدم إلى وزن وسط النترة، بحيث نحصل على المحتويات النتروجينية المطلوبة والمطابقة لكلا النوعين المطلوبين في البحث ، علماً أن مدى النتروجين المطلوب لمادة Pyroxylin 2 هو (12.2% - 12.5%) ، Colloxylin هو (10.7% - 12.2%) (9)

المرحلة الثانية:

مرحلة تفاعل النترة

تبلغ الكمية التي تم تحضيرها (2) غم ، حيث تمت مفاعلة (1) غم من السليلوز مع (40) غم من وسط النترة للحصول على النموذج الاول(pyroxylin2) ثم مفاعلة (1) غم من السليلوز مع (50) غم من وسط النترة للحصول على النموذج الثاني(colloxylin)

علماً أن هذه النسب تقع ضمن النسب المعتمدة صناعياً لإنتاج نترات السليلوز (8) . اعتمد زمن تفاعل النترة مقداره (30) دقيقة ودرجة حرارة (23) م ، تم بعد ذلك إجراء عملية تثبيت فيزيائي وآخر كيميائي عن طريق المعاملة المائية للنماذج .

المرحلة الثالثة:

المعاملة المائية

تمت المعاملة أولاً في وسط حامضي (pH = 5) وذلك بواسطة غلي المادة وهي بشكل عالق عند (100)م بعد أن فصل الحامض الفائض عن المادة الناتجة من عملية النترة وغسلت لمرات متعددة بالماء المقطر بدرجة (30)م تم بعدها تبريد المادة وغسلها بالماء المقطر وتقطيعها تمهيداً للمعاملة اللاحقة والتي تضمنت معاملة مائية بإضافة كاربونات الصوديوم بنسبة وزنية تعادل (1%) لمدة ساعة واحدة وعند درجة حرارة (100) م . بعد المعاملات المائية تم غسل المادة بشكل جيد بالماء المقطر وتجفيفها عند (70)م لمدة ساعة ونصف وأصبحت جاهزة لإجراء الفحوصات المختلفة عليها .

3. النتائج والمناقشة

من الثابت علمياً أنه لا يمكن استخدام نترات السليلوز بأنواعها المختلفة، ما لم تكن ثابتة كيميائياً ولذا تم معالجة المادة الخام التي حصلنا عليها من المرحلة السابقة بمجموعة معالجات فيزيائية وكيميائية مختلفة للتخلص من المواد الجانبية (الاسترات الكبريتية) (2) التي تسبب عدم استقرار المادة، وقد شمل ذلك معاملة مائية بوسط حامضي ثم بوسط قاعدي .
التشخيص للمادة شمل تشخيص أولي للتأكد من حصول عملية النترنة وتشخيص نوعي آخر باستخدام تقنية FTIR واعتمدت أقراص KBr في هذا المجال ، كما استخدم كذلك جهاز تحليل العناصر (C.H.N) لتحديد المحتوى النروجيني ، وكذلك إذابة المادة في مذيبات مختلفة و ملاحظة حرق المادة ومقارنة ذلك مع حرق السليلوز النقي و مشتق آخر للسليولوز هو خلاص السليلوز . حيث أجري تشخيص أولي بهدف التأكد من حصول عملية النترنة إذ أن المظهر الخارجي لنترات السليلوز مماثل تماماً لمادة السليلوز النقي ، وتم هذا التشخيص بإذابة المادة بالكحول الايثيلي عند حرارة الغرفة وكانت النتيجة أذابتها إذابة جزئية لكلا النموذجين وهذا دليل على أن المادة تمت عليها النترنة بدرجة معينة إذ ان السليلوز النقي لا يذوب في الكحول الايثيلي (10).

1-3 التشخيص باستخدام تقنية FTIR

إن المادة موضوع البحث تعتبر من الوجهة العلمية من الاسترات (11)، وان ارتباط المجموعة (NO₂) مع ذرة الكربون يكون غير مباشراً وإنما عن طريق جسر اوكسجيني وبالشكل التالي (C – O – NO₂) وان ذلك يؤخذ بنظر الاعتبار عند تفسير الطيف الخاص بالمادة .

كما أن المادة التي تم تحضيرها خاصة بالاستخدامات الطبية أي واطئة المحتوى النروجيني وبالتالي لم يحصل استبدال لكل مجاميع الهيدروكسيل الثلاثة في جزئ السليلوز وبالتالي لانزال المادة المحضرة تحتوي على مجاميع هيدروكسيل غير مستبدلة لذا لا بد من ظهور الحزمة المتعلقة بهذه المجاميع ضمن طيف المادة .

في كلا النموذجين الشكل (1) والشكل (2) ظهرت حزمة امتصاص عند (1657) سم⁻¹ تعود إلى اهتزازات مط غير متناظر (Asymmetrical Stretching) عائدة للمجموعة (O – NO₂) تسبب في امتصاص قوي وهو يظهر عادة عند المدى (1660 – 1625) سم⁻¹ (12) (13).

ظهرت كذلك حزمة امتصاص قوية عند (1280) سم⁻¹ تعود إلى الاهتزازات المتناظرة لمط المجموعة السابقة وهي تظهر في المدى (1300 - 1255) سم⁻¹ (12).

كما ظهرت أيضاً القمة (1050) سم⁻¹ في منطقة بصمة الأصابع وتفسر بأنها عائدة إلى مط الأصرة (C – O) (12) . يمكن اعتبار الامتصاص الذي ظهر عند (838) سم⁻¹ في النموذج الأول وظهر عند (844) سم⁻¹ في النموذج الثاني ناتجة من مط الأواصر (π) التابع الاقتران (N-O) حيث يُظهر هذا الاقتران امتصاص قرب (833 – 870) سم⁻¹ (13).

ومن المعروف أن طيف نترات السليلوز النقية (الشكل 3) يظهر فيه امتصاص عند المدى (763 – 690) (14) ناجم من اهتزازات الانحناء للمجموعة (NO₂) وهذه ظهرت كذلك في طيف النموذجين المحضرين عند (750) سم⁻¹ و (748) سم⁻¹ . وبسبب الاستبدال غير التام لمجاميع الهيدروكسيل فقد ظهرت القمة العريضة في المنطقة التي تسمى ((منطقة ترددات المجاميع)) عند (3421) سم⁻¹، (3454) سم⁻¹ وهو عائد لمط الهيدروكسيل (11) .

أن المقارنة المتقدمة تظهر بلا شك تكون المجموعة الفعالة (NO₂) وارتباطها بجزء السليلوز وبالتالي توفر دليل ساند لتكون المادة المطلوبة . ويمثل الجدول (1) قيم IR التي تم الحصول عليها للنموذجين.

2-3 تحليل العناصر

أظهر جهاز تحليل العناصر C.H.N أن المحتوى النروجيني يقع ضمن الحدود المطلوبة حيث ظهر (N=12.215%) للمادة Pyroxylin2 وللمادة Colloxylin (N=11.646%) كما في الشكلين (4) ، (5) في حين أن السليلوز لا يشتمل في تركيبته على النروجين .

3-3 حرق المادة

أخيراً تم إجراء فحص تضمن حرق المادة ومقارنة احتراقها مع مشتق آخر للسليولوز هو خلاص السليلوز والذي احترق ببطء في حين أن النموذجين (1) ، (2) احترق كل منهما بشدة وبلهب ساطع وهذه من الخواص المعروفة لنترات السليلوز (2) . يبين الجدول رقم (2) النتائج التي تم الحصول عليها للفحوصات اعلاه.

جدول رقم (1) نتائج قيم (IR) للنموذج (1) ، (2)

1068(s), 852(m), 619(shoulder)	838(s), 748(m), 1073(s)	1280(s), 2914(m), 1280(s)	1674(s), 3454(m), 1280(s)	Pyroxylin 2 نموذج(1)
3421(m) 1646(s) 619(shoulder).	844(s)	1073(s)	1280(s) 2908(m)	colloxylin نموذج(2)

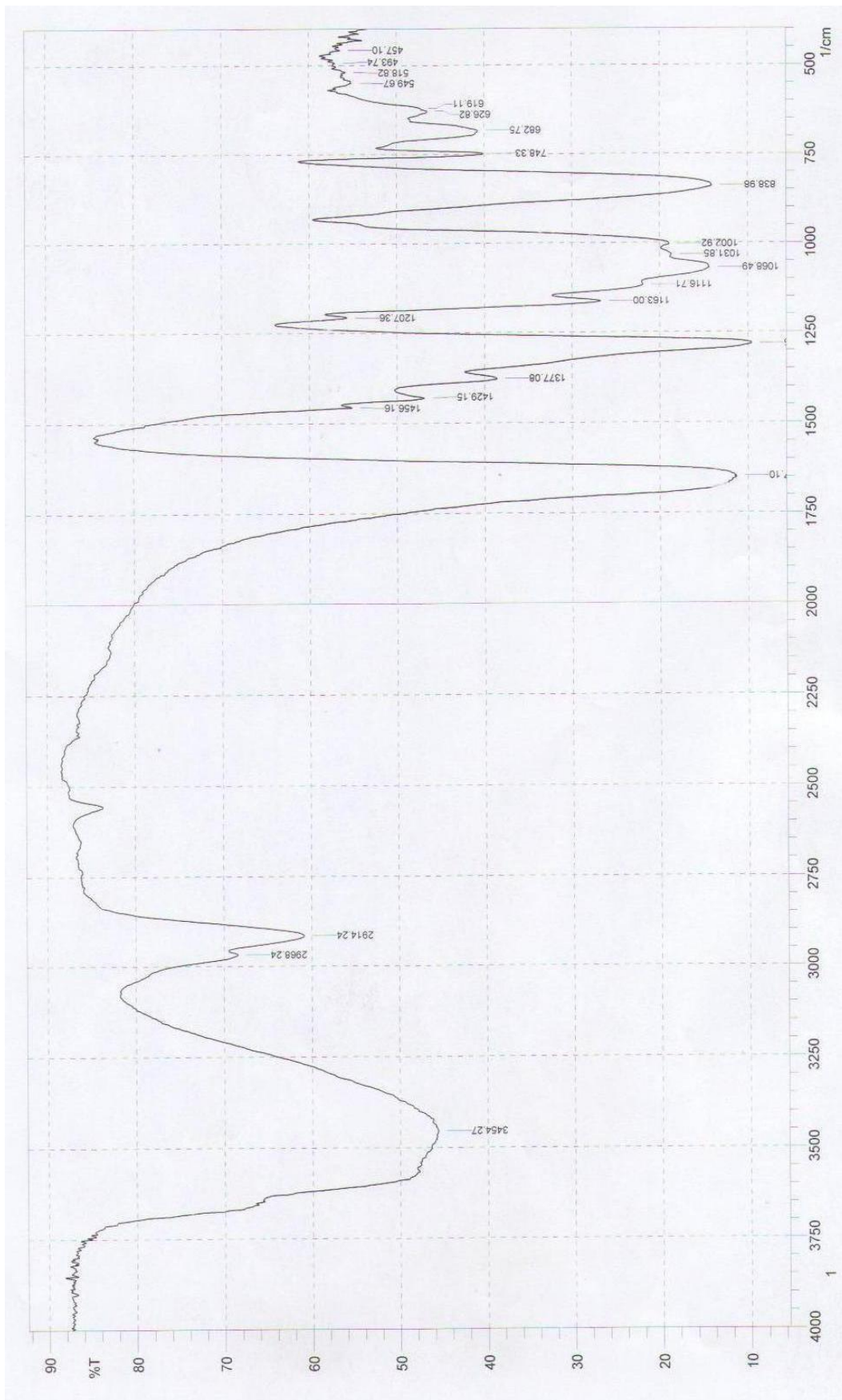
S=strong m=medium w=weak

جدول رقم(2) نتائج تحليل العناصر C.H.N والاذابة للنموذج (1) ، (2)

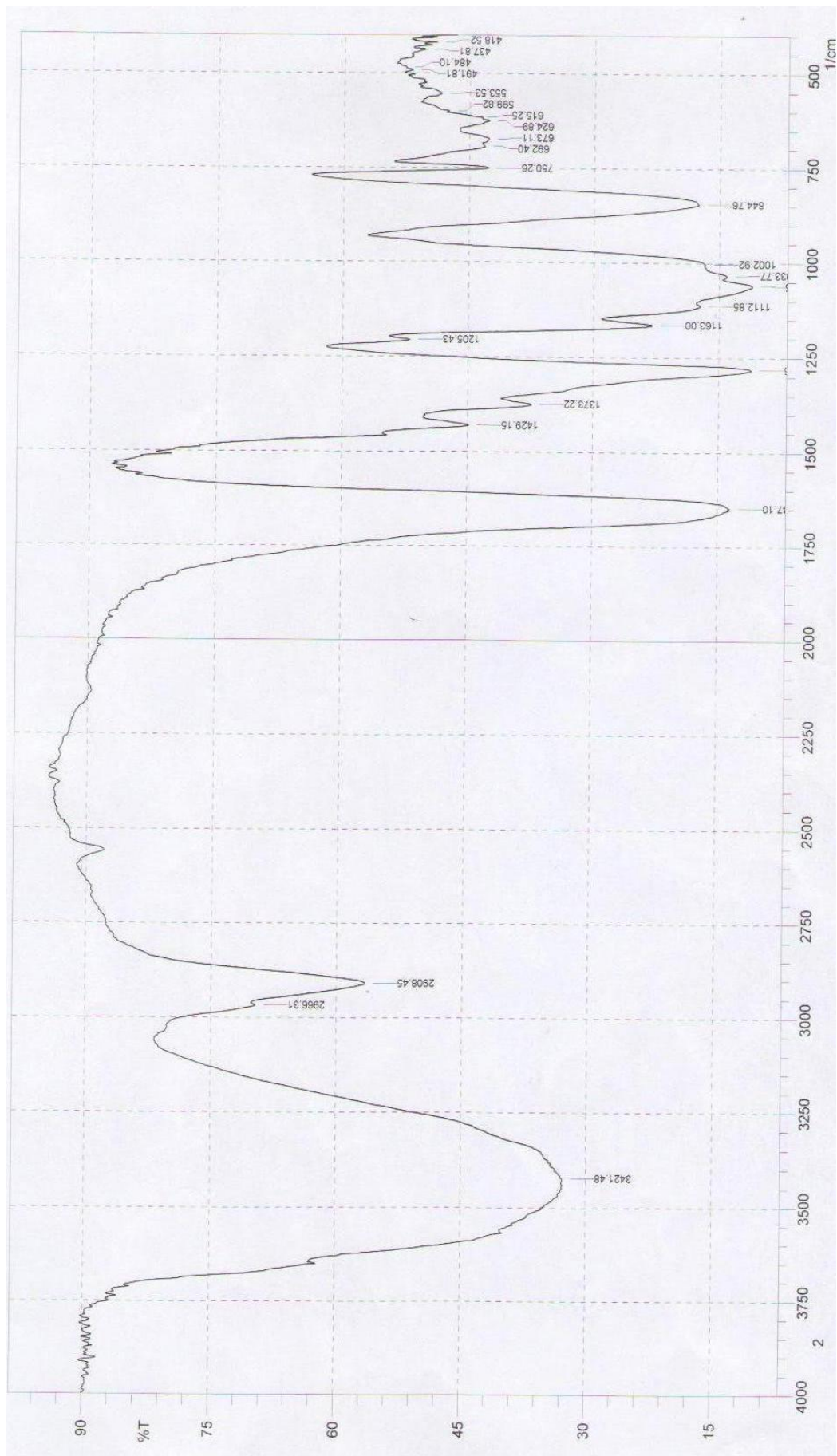
الذوبانية بعد (1 ساعة) بدرجة حرارة الغرفة				تحليل العناصر C% H% N%			المظهر الخارجي واللون	رقم النموذج
البنزين	الايثانول	الاسيتون	الماء المقطر					
غير ذائب	ذائب جزئياً	اذابة تامة	غير ذائب	27.717	3.050	12.215	الياف ناعمة بيضاء	نموذج (1) Pyroxylin2
غير ذائب	ذائب جزئياً (أكثر اذابة من النموذج (1))	اذابة تامة	غير ذائب	29.710	3.389	11.646	الياف ناعمة بيضاء	نموذج (2) Colloxylin

4- الاستنتاج

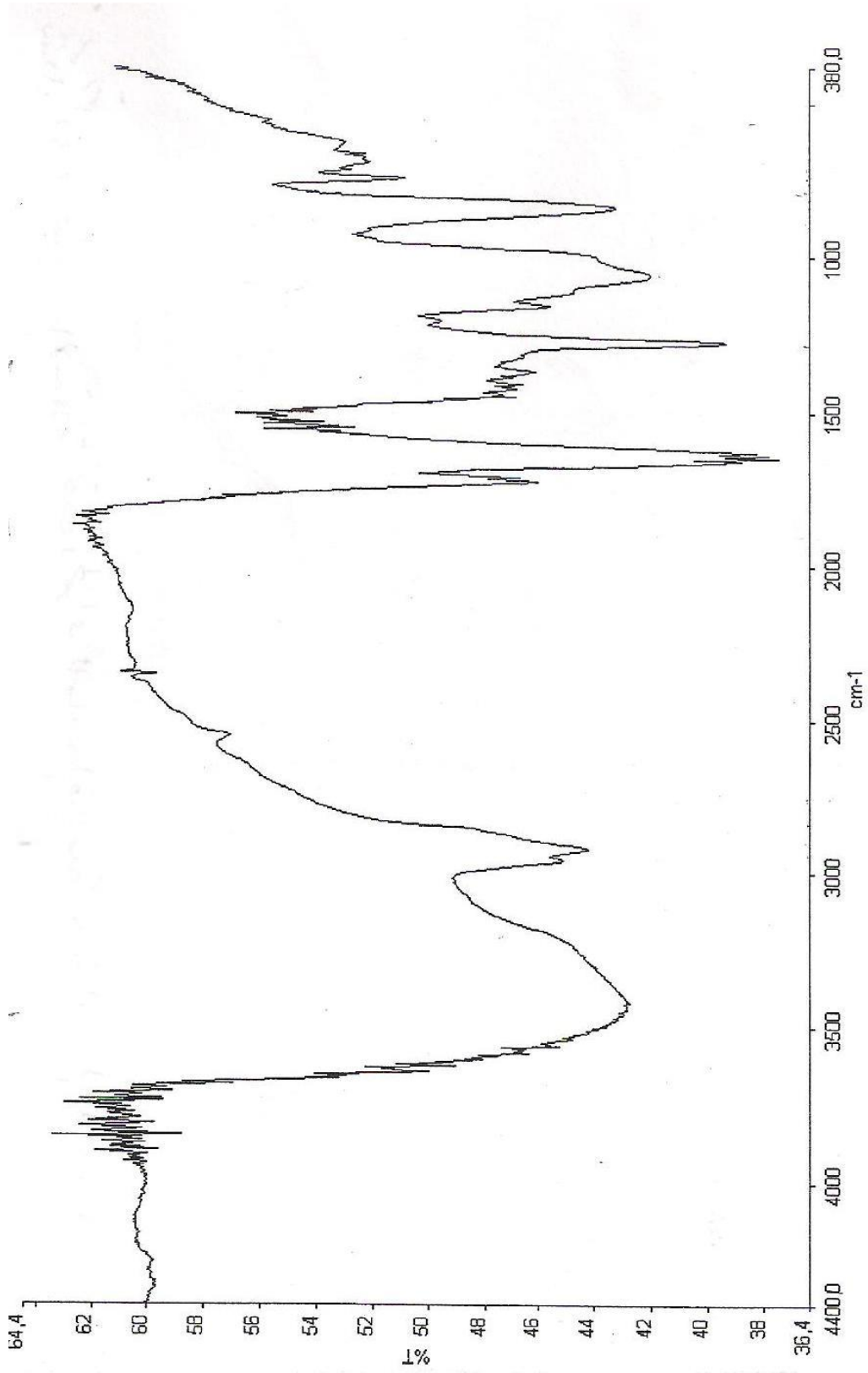
أظهر البحث إمكانية تحضير نوعين مهمين جداً من نترات السليلوز خاصين للاستخدامات الطبية هما Pyroxylin2 و Colloxylin وبنقاوة عالية، وذلك باستخدام المواد الأولية المستخدمة على المستوى الصناعي وبنفس المراحل الانتاجية .



شكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للنموذج رقم (1) Pyroxylin2



شكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للنموذج رقم (2)



شكل رقم (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة القياسية (نترات السليوز) (15)

EuroEA Elemental Analyser



AutoRun name : YA-FA (80)
Date of print : 21 Jul 2011
Time of print : 12:13:04

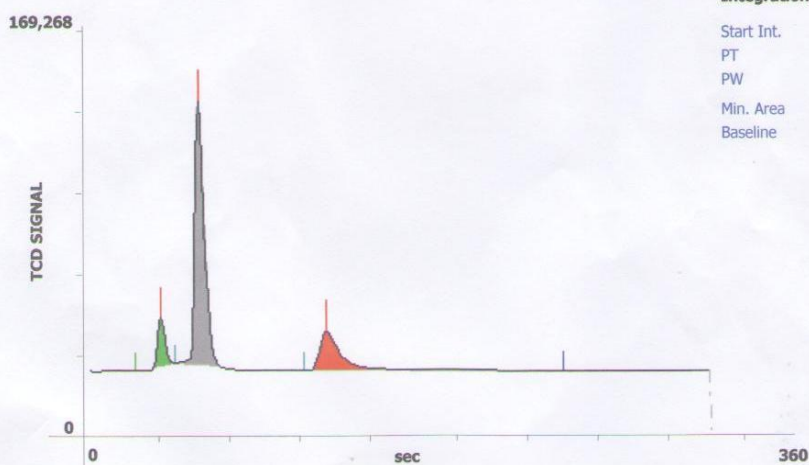
Operator : EVR
Balance Operator : EVR
Configuration : CHNS

Sample name : SAM1
Sample position # : 8
Type : Smp
Sample weight : 0.725 (mg)
Calibration type : Linear

Instrumental Parameters

Carrier (kPa)	Purge (ml/min)	Oxygen (ml)	Delta P O2 (kPa)	Sampling Delay (s)	Run Time (s)	Front (°C)	Rear (°C)	Oven (°C)
85	80	20	35	6	320	980	Off	115

Chromatogram



Integration Parameters

Start Int.	1
PT	1
PW	1
Min. Area	500
Baseline	Valley-Valley

Results

R

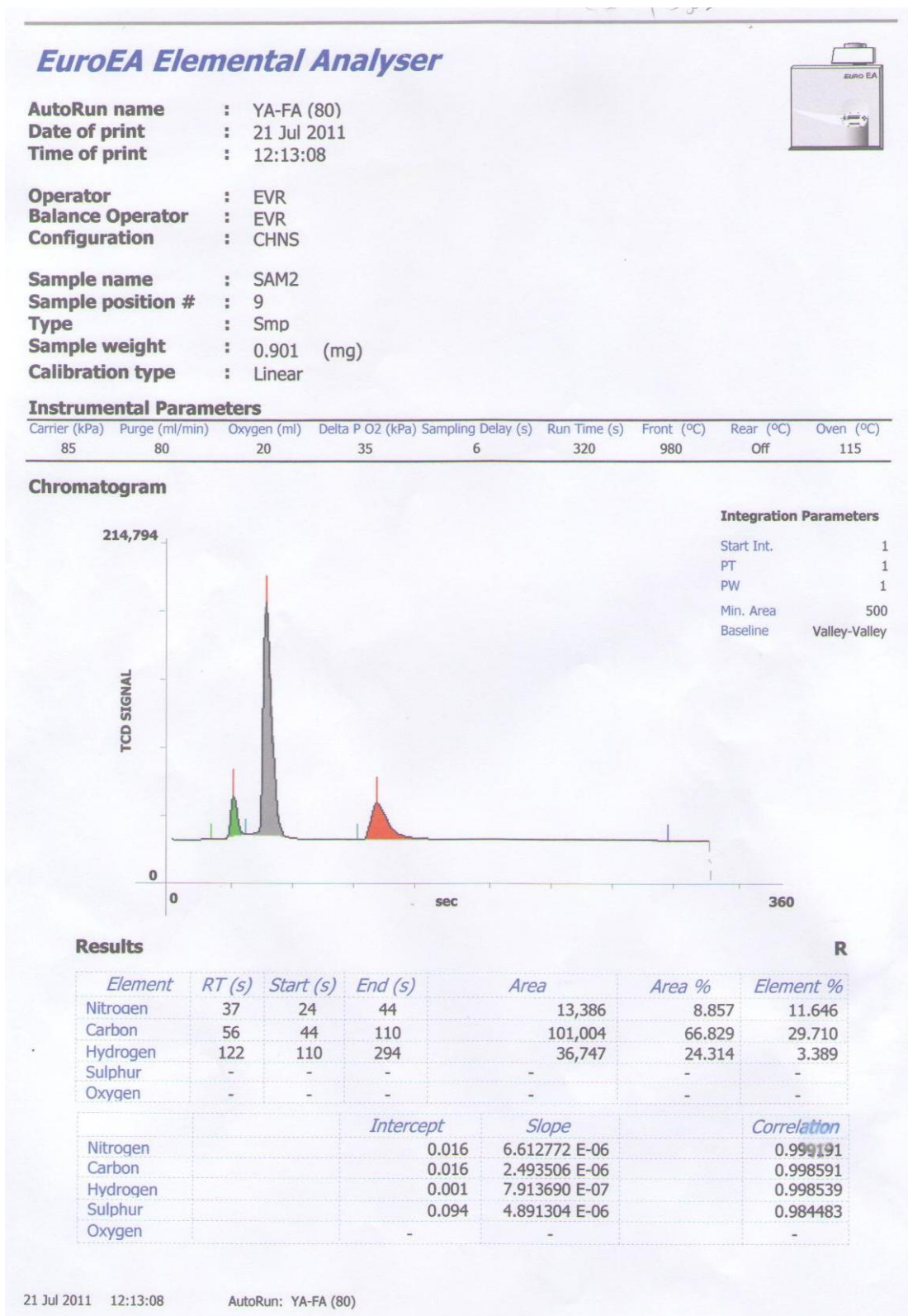
Element	RT (s)	Start (s)	End (s)	Area	Area %	Element %
Nitroaen	37	24	44	10,911	9.833	12.215
Carbon	56	44	110	73,946	66.642	27.617
Hydrogen	122	110	243	26,104	23.525	3.050
Sulphur	-	-	-	-	-	-
Oxygen	-	-	-	-	-	-

	Intercept	Slope	Correlation
Nitrogen	0.016	6.612772 E-06	0.999191
Carbon	0.016	2.493506 E-06	0.998591
Hydrogen	0.001	7.913690 E-07	0.998539
Sulphur	0.094	4.891304 E-06	0.984483
Oxygen	-	-	-

21 Jul 2011 12:13:04

AutoRun: YA-FA (80)

شكل (4) تحليل العناصر للنموذج رقم (1) Poroxeylin2



شكل (5) تحليل العناصر للنموذج رقم (2) Colloxylin

Reference

1. Merck index (2000)"Merck and Co. Inc.White house station ,NJ,USA Hampden Data Services Ltd.
2. د.ذنون محمد عزيز (1983) ، كيمياء الجزيئات الكبيرة العملي ، مطبعة جامعة الموصل ، ط 1 ، ص 23 .
- 3.G.P.Lin , G. M. Shu , Journal of Thermal Analysis of Calorimetry , 2009 , 95 (2) 547.
4. T.F. Kennedy and Phillips , wood and cellulose , 1987 ,1st Edition , Ellis Harwood , London p 180.
- 5.Kumar et al , Journal of applied polymer science ,2003 ,89(7) , 1991.
6. M.A , Syroeshkin , O.A Panchenko , J. Chemistry natural compounds , 2006 , 42(5) , 592 .
- 7.Adekunle . I.M. ; (2010) " Production of cellulose nitrate polymer from sawdust " E. - Journal of chemistry , Vol 7 , No.3 P709- 716 .
- 8.Fordham . S. ; (1980) . " High explosives and propellants " 2nd Edition , Pergamon press . P39.
9. The Great soviet Encyclopedia .Rogovin ,Z. A. khimiia tselliulozy. Moscow , 3rd Edition (1970-1979).© (2010) The Gale Group , Inc .
10. الجبوري ، طه محمد ، (1986) . " تكنولوجيا المواد المتفجرة " . العراق ، مديرية المطابع العسكرية ، ط 1 ، ص 166 .
11. Bhatnagar , M.S. ; (2008) , Chemistry ad Technology of polymers " Vol 1 . 1st Edition , S. chand and compay LTD. P272.
12. Sharma . , Y.R. ; (2009) " Elementary organic spectroscopy " , New Delhi , S. chand and company LTD. P129 .
- 13.Silverstein . R.M. , Francis , X. , David . J. ; (2005) "Spectrometric identification of organic compounds " 7th Edition . John Wiley and Sons . inc . P104 .
- 14.Gensh . K.V. , Kolosov .P.V , Bazarnova . N.G. (2010) "Quantitative analysis of cellulose nitrate by FTIR spectroscopy " J. chemistry of plant raw material , Vol 1 . P 63-66 .