"دراسة بعض خواص البولي اثيلين كلايكول(PEG 4000)في ظروف مختلفة"

زينب فاضل كاظم العبيدي
جامعة بابل–كلية هندسة المواد
قسم المواد المعدنية

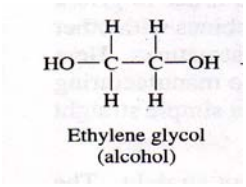
في هذا البحث تم دراسة تاثير كل من زيادة التركيز و التسخين والاشعة فوق البنفسجيةو التقوية على خواص البولي اثيلين كلايكول(PEG4000) و التي تشمل الامتصاصية و قابلية الذوبان و اللزوجة والصلادة.تبين النتائج أن قابلية الذوبان تقل مع زيادة التركيز بتاثير التشعيع والتسخين تقل قابلية الذوبان بعد التشعيع و التسخين عدا العينة ذات الوزن 3 غم التي تزداد قابلية الذوبان بزيادة سمك العينة (زيادة تركيز المحلول). اللزوجة النسبية تزداد بزيادة التركيز و تقل الزوجة الذاتية بزيادة التركيز ويقل كلا نوعي اللزوجة بتاثير التسخين و الجرعة الاشعاعية الأولى (48ساعة) و يزداد بالجرعة الإشعاعية الثانية (96ساعة)و زمن الانسياب يسلك نفس سلوك اللزوجة النسبية من حيث الزيادة و المقصان بالإضافة إلى ذلك فان الامتصاصية تزداد بزيادة التركيز ونقصانها بتاثير الجرعة الاشعاعية الأولى(48ساعة) و زيادتها بتاثير الجزعة الاشعاعية الثانية(96ساعة) مع زيادة التركيزاما النفاذية تسلك سلوك معاكس للامتصاصية أما صلادة شور فإنها تقل مع زيادة النسبة الوزنية للامنيوم للعينات غير المشععة وتزداد الصلادة بعد التشعيع لكلا الفترتين.

"Studying some Properties of Polyethylene Glycol4000 in Different Conditions"

Abstract:

In this research, studying the increase in concentration ,heating, ultra-violet rays, and reinforcement on properties of polyethylene glycol (PEG4000) which include the absorbance, ability of dissoluble, viscosity and hardness. The results represent the solubility decreases with the increase of concentration by effecting the heat and radiation except the specimen of 3 gm which increase its solubility by increasing sample thickness(increasing the concentration of solution). The relative viscosity increases by augmenting the concentration while the intrinsic viscosity decreases with the increase in concentration and each of them decrease by heating and first time of radiation(48hr)and increase in the second time of radiation(96hr),and the flow time follow the same manner of relative viscosity in increasing an decreasing ,as well as, the absorbance increases with concentration and decreases with heating and the first time of radiation (48 hr) , but it increases with increasing the time of radiation to (96 hr)with increasing the concentration ,but the permeability is opposite manner of the absorbance at the same conditions, while Shore hardness decreases with increasing the weight ratio of AL for the samples without radiation and it increases after the radiation for each intervals.

المقدمة:-تصنف مادة البولي اثيلين كلايكول 4000 من البوليمرات الخطيةحيث تكون وحدات المير متحدة مع بعضها في خط واحد يشبه السلسلة دون أي تشعبات جانبية و تكون من البوليمرات المطاوعة بالحرارة حيث تنصهر بدرجة C ˚(54-58) (مصطفى،2008). تكون مادة البولي اثيلين كلايكولPEG4000المختبرية بشكل قشور بيضاء او حبيبات وتمتاز بقابليتها على الذوبان في الماء و الايثانول .يمتلك البولي اثيلين كلايكول وزن جزيئي مقدارة4000 وبصيغةجزيئية كالتاليHO-$(CH_2CH_2O)_nH$ وهو من البوليمرات المطاوعة للحرارة وله استخدامات واسعة في الصناعات الدوائية كمحسن للأدوية ويستخدم كمزيت. (Schey2000, Bennett,2003)



يمكن الحصول على البولي اثيلين كلايكول من اكسدة الاثيلين ،وتعتبر المادة الأساس للحصول على البولي استر من خلال استخدام البلمرة بالتكثيف للبولي اثيلين كلايكول و حامض الاديبيك و الحصول على الماء كمنتج جانبي،.والحصول علىبولي (اثيلين تيرفثالات)من خلال تفاعل البولي اثيلين كلايكول مع الداي مثيل ترافثلات من خلال البلمرة بالتكثيف وكحول المثيل كمنتج جانبي (الدهشان،Schey,2000&2002) .

يستخدم البولي اثيلين كلايكول مع المادة الدوائية المسماة(interferon alfa)في عملية تسمى "pegylation"من اجل زيادة الوزن الجزيئي للمركب الجديد و بهذا سوف يزداد عمر النصف للدواء من 4 ساعات الى 40 ساعة ويقل عدد مرات اعطاؤه لمرضى التهاب الكبد الفايروسي نوع Cمن ثلاث مرات اسبوعيا الى مرة واحدة اسبوعيا(Bennett,2003).

يمتلك البولي اثيلين كلايكول4000 استخدامات واسعة في المجالات الطبية و الصناعية ،حيث تستخدم المحاليل المائية له في تنقية و فصل المنتجات الحيوية مثل الإنزيمات و البروتينات من مركباتها المعقدة،ويخلط مع مانعات الأكسدة (فيتامين Cو E)ليضاف إلى العسل لتحسن خواصه في معالجة الحروق،ويوثر على معدل ذوبان الدواء سلفاثايزول (Sulfathiazol) باشكاله المتعددة،واستخدامه في مواد التجميل وكمزيت وكعامل مستحلب.
(Mansori&Modarress,1998-Subrahmanyam,1996- Niazi,2006)

يسبب الإشعاع تأثير كبير على خواص البوليمرات ،حيث يغير الإشعاع المسلط الخواص الفيزيائية التي تشمل الخواص الريولوجية مثل اللزوجة وزمن الانسياب و الخواص الكيميائية مثل قابلية الذوبان في الماء، وكذلك تشمل الخواص البصرية مثل الامتصاصية والنفاذية (الميالي, 2001) ،هذا التاثير يحصل نتيجة حدوث احدى او كلا العمليتين التاليتين:

1-الانحلال(degradation) :ويقصد به انشطار السلاسل البوليمرية الرئيسية و الناتج من التاين او الاثارة الناتجة من التحلل الاشعاعي(الدهشان،2002)كما في المعادلة الاتية:

$$R\text{-}R\text{-}R\text{-}R \longrightarrow R\text{-}R^{*}\text{-}R^{*}\text{-}R$$

حيث R تمثل الوحدة البنائية للبوليمر،*R تمثل طرفي السلسلة المقطوعة ،و ان وجود الاوكسجين يساعد على حدوث عملية التحلل حيث يتكون البيروكسيد الذي يتالف من ذرتين من الاوكسجين مرتبطة باصرة تساهمية مفردة ويكون هو البادئ لحدوث البلمرة الذي يمنع اتحاد الجذور التي تكونت من نهايتي السلسلة المقطوعة

$$-R\text{-}R+O_2 \longrightarrow -R\text{-}R\text{-}O_2$$

و الجذر الحرهو عبارة عن ايون او مادة فعالة تحمل اليكترونا غير مزدوج ،و يتكون من تحلل جزيئة ما تكون نسبيا غير مستقرة كيميائيا (الميالي،2001).

2-الترابط العرضي :ويقصد به ارتباط جزيئتين او جذرين في اوساط السلاسل البوليمرية المتجاورة مع بعضها من نفس النوع وهنالك ثلاث عمليات لتكوين التشابك يشترك الجذر الحر في كل عملية وهذه العمليات هي:

1-انشطار سلسلة C-H 2.-تفاعل المجاميع غير المشبعة .3-هجرة مواقع الجذر الحر لتكون الهلام و الذي يكون اشارة لظهور التشابك(النصراوي،1998).

تتاثر مادة البولي البولي اثيلين كلايكول 4000 بالاشعة فوق البنفسجية التي تمتلك طاقة عالية و طول موجي اقصرمن اللون الأزرق و هو يتراوح بين10-400nm وتكون طاقتها كافية لتكوّن الجذور الحرة في المادة البوليمرية.(Massey, 2007)

تتميز محاليل البوليمرات بصفة فريدة عن محاليل المواد الأخرى بكونها أكثر لزوجة،وان هذه اللزوجة تعتمد على الوزن الجزيئي للبوليمر و تركيز المحلول والتركيب الكيميائي لسلسلة البوليمر سواء كانت متفرعة أو خطية أو متشابكة و كذلك درجة الحرارة وطبيعة المذيب لذا يمكن تعريف اللزوجة على إنها المقاومة التي يعانيها المحلول أثناء الجريان (ادم وكاشف الغطاء،1983).

تعتبر الامتصاصية من الخواص المهمة للمادة الهندسية،حيث أن مصطلح الامتصاص يشير إلى العملية الفيزيائية للامتصاص بينما الامتصاصية تشير إلى الكمية الرياضية حيث تكون الامتصاصية متناسبة مع سمك العينة و تركيز الجسيمات الماصة في العينة على عكس النفاذية.(النعماني،2000)

المعادلة التي تم من خلالها حساب اللزوجة النسبيةrelative viscosity :-

$$\eta_{rel} = \frac{t_s}{t_o} = \frac{\eta_s}{\eta_o}$$

حيث ان η_s, η_o تمثل اللزوجة القصية للمحلول و الماء المقطر على التوالي . t_s, t_o هي زمن انسياب المحلول و الماء المقطر على التوالي.

اما اللزوجة الذاتية intrinsic viscosity فهي تحسب من العلاقة التالية والتي تسمى بمعادلة (Arrhenius) تحسب كالاتي:-

$$\ln \eta_{rel} = [\eta]c$$

اما النفاذية يتم حسابها بالشكل التالي:

Permeability = 1- Absorbance(النصراوي ،2001)

الجزء العملي Experimental:

1-تم اخذ اوزان متعددة من البولي اثيلين كلايكول تتراوح بين (1-3)g و تم اذابتها في100ml من الماء المقطر للحصول على تراكيز بين (3g/100ml-1g/100ml)

2-تم اخذ نفس الأوزان السابقة ثم إذابتها في الماء المقطر للحصول على نفس التراكيز أعلاه و تعريضها إلى الاشعة فوق البنفسجية بتثبيت الطول الموجي للاشعة المستخدمةوه و الذي يمثل الضوء الاخضر المزرق500nm لمدة 48 ساعة.

3- تم اعادة نفس الخطوة السابقة لمدة تشعيع وهي 96 ساعة.

4-تم اخذ الاوزان اعلاه وتم صهرها بفرن كهربائي بدرجة 55 $^{\circ}$C ثم تصليدها بالتبريد البطئ ثم إذابتها في الماء المقطر بالتراكيز السابقة.

5-اخذ اربع عينات بوزن 2g من البولي اثيلين كلايكول و تقويته بنسب وزنية من دقائق الالمنيوم تتراوح بين(0.001-0.003)%w مع زيادة مقدارها0.01.

6- تم اعادة الخطوة رقم 5 وتشعيع العينات لمدة 48hr و96hr.

7- تم اذابة العينات المذكورة باستخدام جهاز الخلط المغناطيسي (Magnetic stirrer).

8-استخدام ورق الترشيح لغرض ترشيح العينات المقواة بAl عند إذابتها بالماء لقياس الامتصاصية.

القياساتMeasurement:

1-تم إجراء القياسات الريولوجية والمتضمنة اللزوجة(viscosity) و زمن الانسياب (flow time) باستخدام مقياس اوستولد للزوجة ،وهو مقياس يتالف من أنبوبة شعرية على شكل حرف (U) ،الساق الأولى تحتوي على بصلة قريبة من الطرف السفلي و الثانية تحتوي على بصلة قريبة من الطرف العلوي ،و تكون الساق الأولى ذات قطر اكبر من الثانية و من خلال قياس

زمن الانسياب للمحلول في هذه الأنبوبة و بالاستعانة بساعة الكترونية لحساب زمن الانسياب ثم اللزوجة.

2-تم استخدام جهاز شور(TH 200 Digital Durometer) لقياس الصلادة الذي يتالف من شاشة رقمية ومجس الصلادة حيث بمجرد ملامسة المجس لسطح العينة بشكل عمودي و يتم قياس الصلادة.

3-استخدام جهاز (Spectrophotometer Labo Med) لقياس الامتصاصية لمحاليل العينات بطول موجي ثابت وهو (40nm).

4-جهاز الاشعة فوق البنفسجية نوع(Oviel Corporation) اذيعمل بقدرة 16Watt(380 $kJ.mol^{-1}$) وبطول موجي 380nm حسب المواصفات القياسية ASTM.D-1148-70.

النتائج و المناقشة(Results and Discussion):-

لقد أثبتت النتائج الموضحة في الأشكال رقم(1,2) ان قابلية الذوبان تقل بعد التسخين و التشعيع بزيادة وزن العينة و ذلك لان التشعيع و التسخين يعمل على حل السلاسل البوليمرية و إعادة تشكيلها بصورة أخرى حيث يتحول البوليمر من الحالة غير البلورية الى الحالة البلورية وكذلك تكوين الروابط التشابكية التي تتالف منها البنية المجهرية للبوليمر وهذا يتفق مع ماتوصل له الباحث الميالي، ،عدا العينة ذات الوزن 3غم وذلك بسبب سمك العينة الكبير و الذي يحتفظ بجزء من حرارته عند تكوين العينة حيث إن هذه الحرارة تتحرر عند إذابة العينة في الماء المقطر بشكل تفاعل باعث للحرارمما يساعد على اذابة العينة و التسريع من قابلية الذوبان وهويتفق مع ماتوصل له الباحث الدهشان.

لقد اظهرت النتائج نقصان صلادة شور مع زيادة النسبة الوزنية للالمنيوم كما في الشكل رقم (3) وذالك لان دقائق الالمنيوم تعمل على منع تكون الحالة البلورية في الكلايكول وبزيادة النسبة تزداد الفراغات داخل البنية اما بتعريض العينة للأشعة فوق البنفسجية فأنها تؤدي إلى زيادة الصلادة بزيادة النسبة الوزنية للجسيمات لان التشعيع يعمل على حل السلاسل البوليمرية و إعادة ترتيبهابشكل تشابكي بحيث يعطي وقت كافي لتكون المناطق البلورية داخل البوليمر مما يؤدي إلى زيادة درجة التبلور و زيادة التشابكات و بالتالي يودي الى زيادة الصلادة وهذا يتفق مع الباحثان الميالي والدهشان.اما الشكل رقم (4) فيوضح تاثير زيادة النسبة الوزنية لدقائق الالمنيوم على قيم الامتصاصية للعينات المقواة بدقائق الالمنيوم حيث تقل الامتصاصية بزيادة النسبة الوزنية لمادة التقوية لان الدقائق تمتص جزء من الاشعاع الساقط على المادة المركبة و تزداد الامتصاصية بازدياد الاشعاع وذلك بسبب تكون الروابط التشابكية والتي تؤدي الى تكون المناطق البلورية وهذا يتفق مع الباحث Pamela.

الشكل رقم (5) يوضح العلاقة بين الامتصاصية وتركيز البولي اثيلين كلايكول تحت تاثير التشعيع فقط حيث يوضح الشكل زيادة قيمة الامتصاصية بزيادة التركيز وتقل بعد التشعيع لاول فترة زمنية ، ثم تبدا بالزيادة للفترة الزمنية الثانية وذلك لان الاشعاع يعمل على حل السلاسل البوليميرية للفترة الاولى (hr 48) ومنع تكون السلاسل التشابكية مما يؤدي الى نقصان الامتصاصية مع زيادة التركيز اما التشعيع للفترة الثانية فنلاحظ ان التشعيع يعمل على زيادة الامتصاصية بسبب تكون الروابط التشابكية وهذا يتفق مع الباحث النعماني .

اما الشكل رقم (6) فنلاحظ نقصان الامتصاصية بالتسخين والتشعيع للفترة الزمنية الاولى بسبب نقصان لزوجة البوليمر و انحلال السلاسل البوليمرية اما بعد تشعيع المادة لمدة hr96 تزداد الامتصاصية مع ازدياد فترة التشعيع حيث يعمل التشعيع في ال ــ48 ساعة على حل و انشطار السلاسل البوليمرية بسبب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تؤدي الى تكوين البيروكسيدهو عبارة عن ذرتين من الاوكسجين ملرتبطه باصرة تساهمية مفردة الذي يمنع اتحاد نهايتي السلسلة المقطوعة وبسبب امتلاك هذه الاشعة طاقة عالية فسوف تحصل عملية تشتت اكثر من عملية الامتصاص وبدوره يؤدي الى نقصان الامتصاصية تحت تاثير الاشعاع اما بزيادة الجرعة الاشعاعية أي زيادة زمن التشعيع تزداد الامتصاصية بسبب زيادة التشابك بين السلاسل البوليمرية و ظهور الهلام وهذا يتفق مع الباحثان الميالي و الدهشان.اما بالنسبة للنفاذية فنلاحظ من الأشكال (7&8) أنها تسلك سلوك معاكس للامتصاصية تحت نفس الظروف .

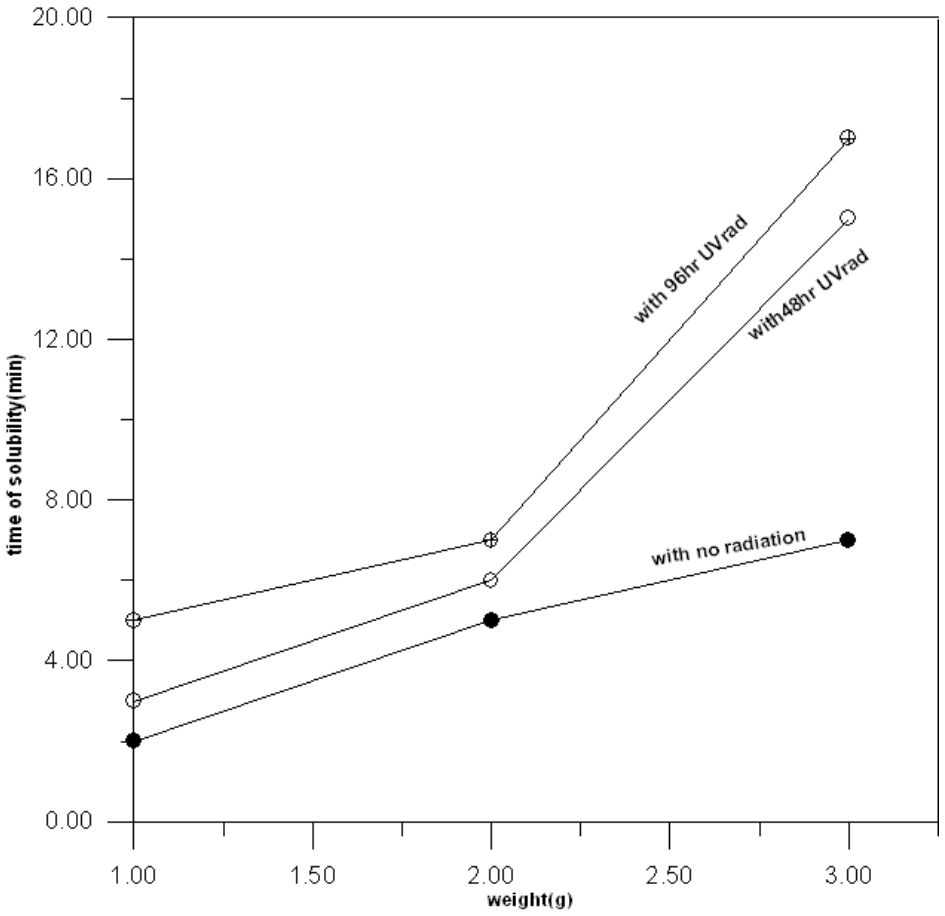
عند ملاحظة الشكل (9,10) فان زمن الانسياب للمحاليل يزداد بزيادة التركيز بسبب زيادة قوى الاحتكاك بين جزيئات البوليمر بسبب زيادة حجم هذه الجزيئات مع زيادة التركيز و التي تعيقها عن الانسياب داخل الانبوب الشعري ويقل بعد فترة التشعيع الاولىبسبب الانحلال و يزداد بعد فترة التشعيع الثانية لان التشعيع يؤدي الى زيادة كثافة المحلول و بالتالي زيادة قوى الاحتكاك بين جزيئات البوليمر وجدران الانبوبة من جهة و مابين جزيئات البوليمر من جهة اخرى وهذا يتفق مع الباحث النعماني،و يتناقص زمن الانسياب عند التسخين بسبب تفكك الآصرة و قلة قوة التماسك بين جزيئات البولي اثيلين كلايكول إما بتأثير التشعيع حيث نلاحظ نقصان زمن الانسياب للجرعة الاشعاعية الأولى ثم زيادته بزيادة التشعيع إلى (96hr) بسبب الانحلال و التشابك ويتفق في ذلك مع الباحث النعماني.

يتضح من الشكل (11&12)لوحظ ان العينات بشكل مسحوق تمتلك اعلى قيم للزوجة النسبية حيث تزداد اللزوجة النسبية بازدياد التركيز وتقل بعد اول جرعة اشعاعية ثم تزداد بزيادة الجرعة الاشعاعية ولنفس السبب السابق ذكره وهذا يتفق مع الباحث النصراوي، أما بالنسبة إلى اللزوجة الذاتيةمن الشكل(13&14) فإنها تقل بازدياد التركيز حيث تتناسب عكسيا مع

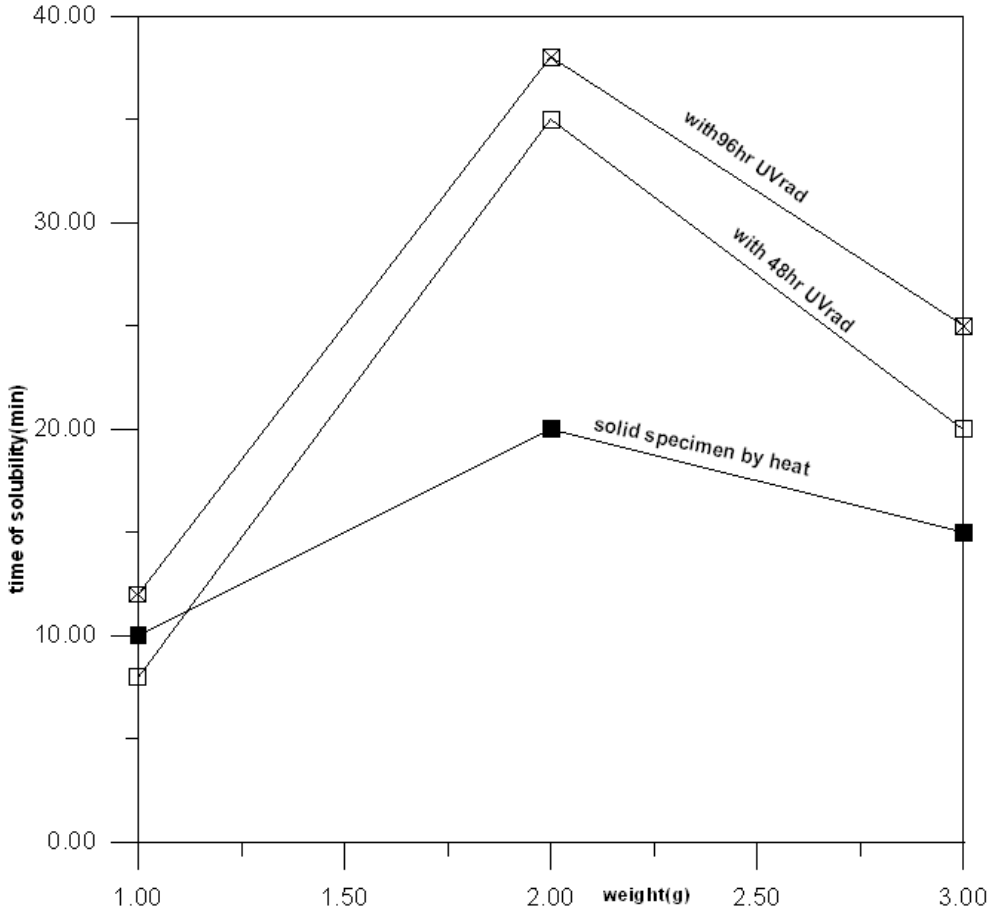
التركيز حيث تنخفض اللزوجة الذاتية في اول جرعة اشعاعية نتيجة انحلال و انشطار السلاسل البوليمرية وبزيادة الجرعة الاشعاعية يحدث التشابك بين السلاسل البوليمرية وبالتالي تزداد قيم اللزوجة الذاتيةبالاستزاد الى معادلة ارينوس.

الإستنتاجاتconclusion:

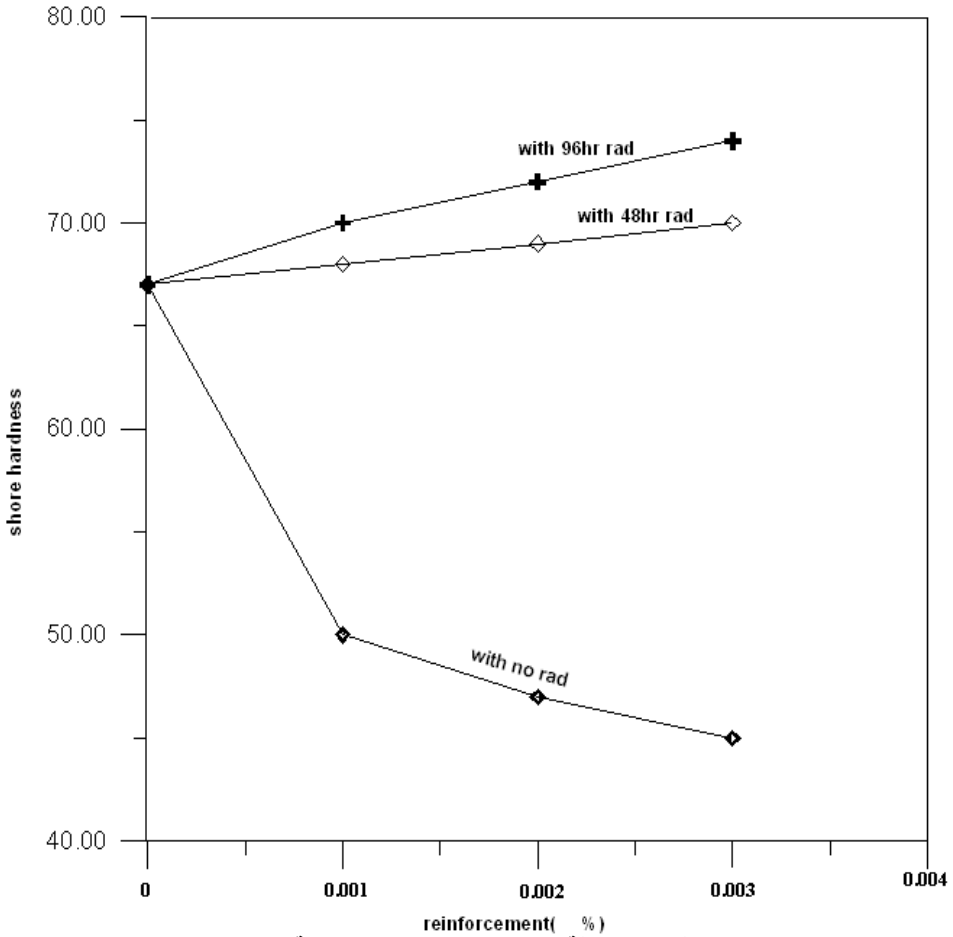
يتاثر البولي اثيلين كلايكول 4000 بالتشعيع و التسخين حيث تتاثر خواص الامتصاصية بهذين العاملين مما يجعل امكانية استخدامه في الوقاية من الاشعة فوق البنفسجية ،كما تتاثر الامتصاصية بالتقوية مما يزيد من متانته بعد التشعيع ممايعطي دعم لاستخداماته العملية .هنالك علاقة وثيقة بين اللزوجة والوزن الجزيئي حيث يمكن الحصول على بوليمرات بأوزان جزيئية عالية ولزوجة عاليةمن بعد التشعيع لاستخدامات واسعة مثل المجالات الطبية والهندسي.



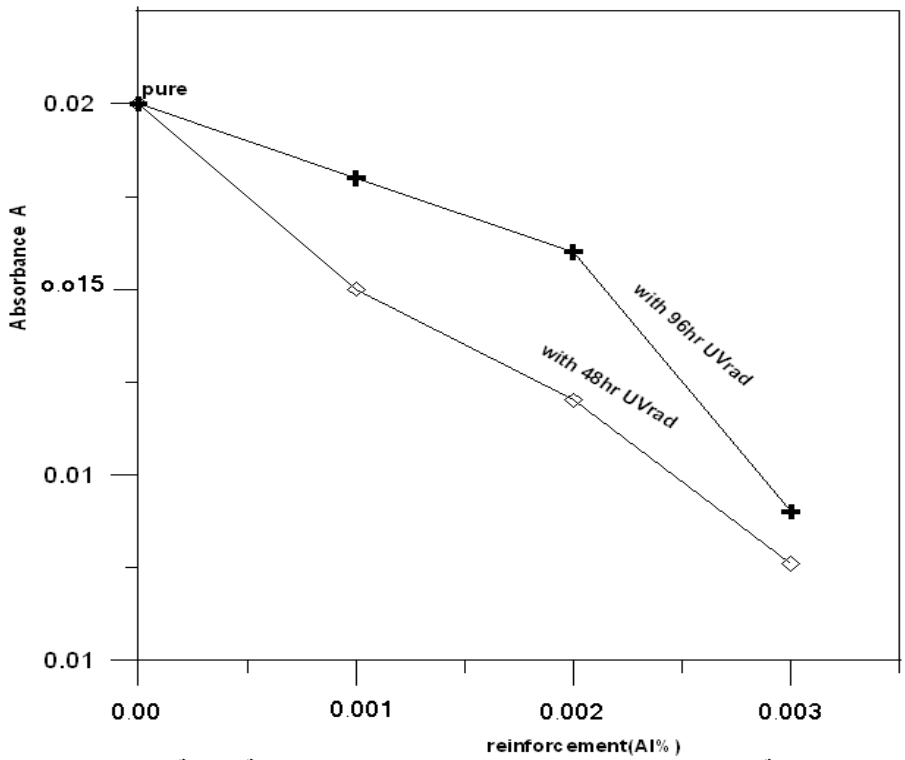
شكل رقم(1):-تغير زمن الذوبان لمساحيق من البولي اثيلين كلايكول بتراكيز مختلفة و لفترات اشعاعية مختلفة.



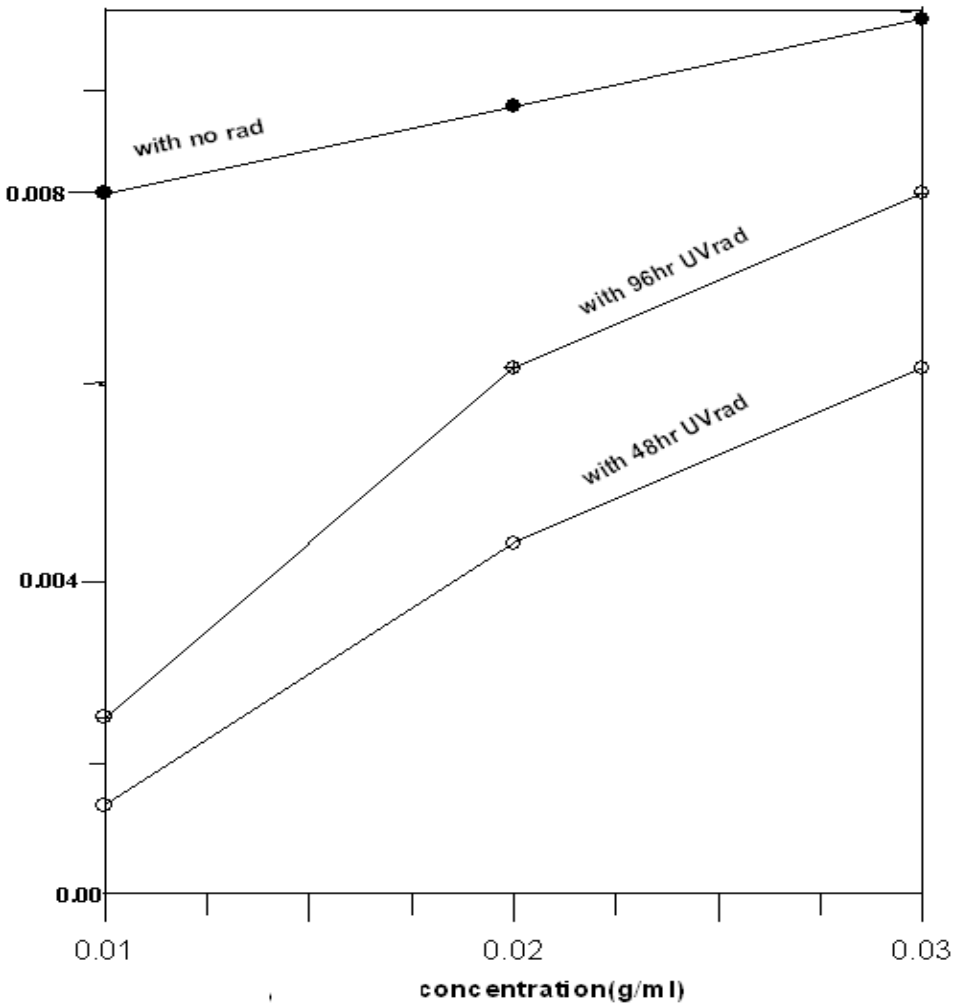
شكل رقم(2):-تغير زمن الذوبانلعينات مصلدة بالتبريدالبطئ من البولي اثيلين كلايكول بتراكيز مختلفة و لفترات اشعاعية مختلفة.



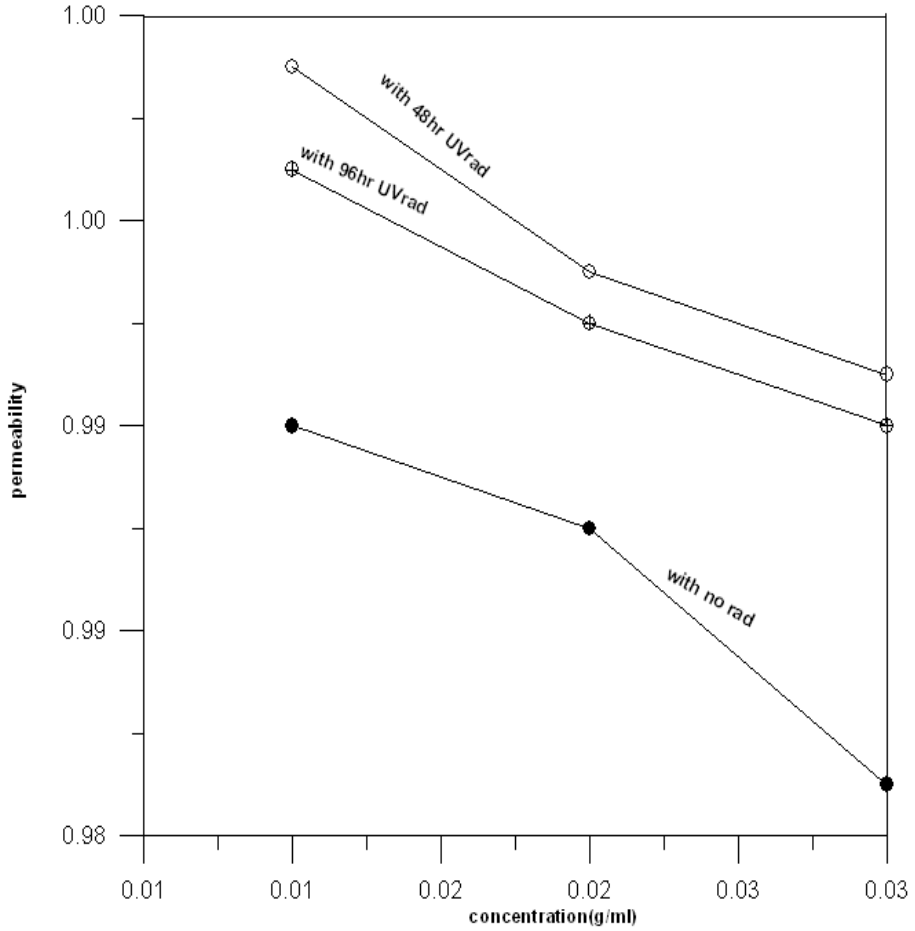
شكل رقم(3): العلاقة بين صلادة شور و نسب التقوية بالالمنيوم بتاثير الاشعاع.



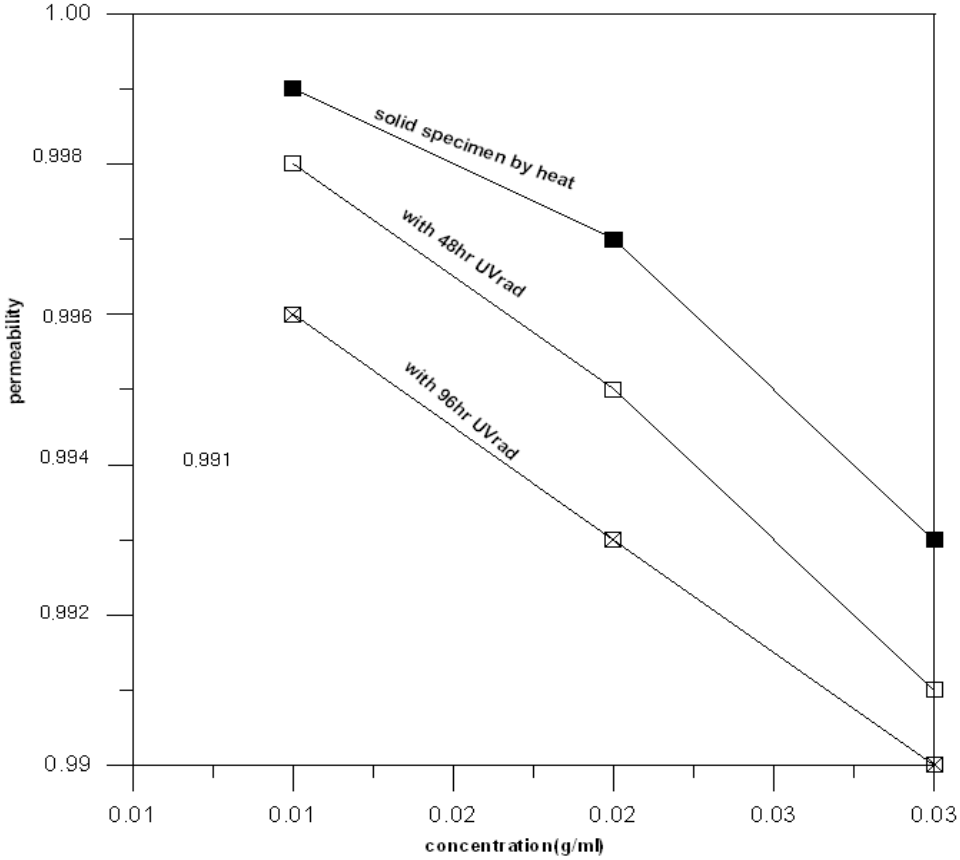
شكل رقم (4):تغير امتصاصية البولي اثيلين كلايكول المسلح بدقائق الالمنيوم مع تغير النسة الوزنية للدقائق و زمن التشعيع.



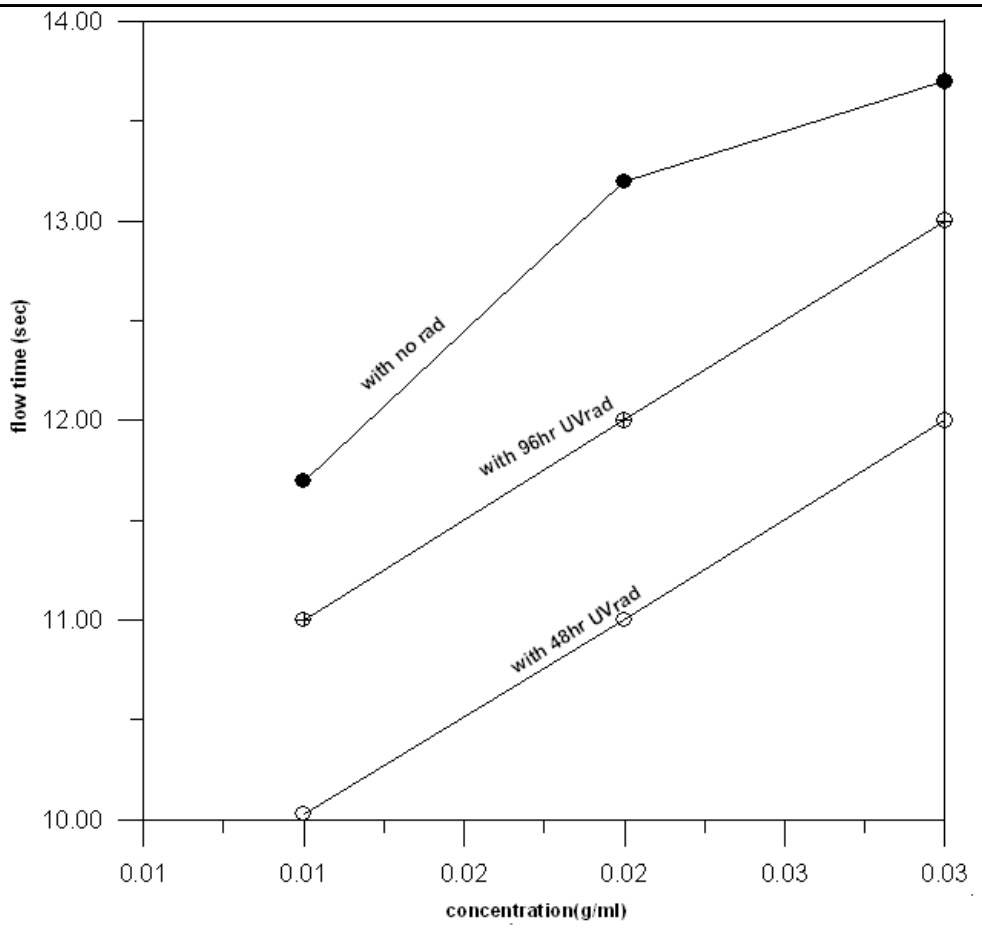
شكل رقم(5):- تغير الامتصاصية لعينات بشكل مساحيق بتراكيز مختلفة وفترات إشعاعية مختلفة.



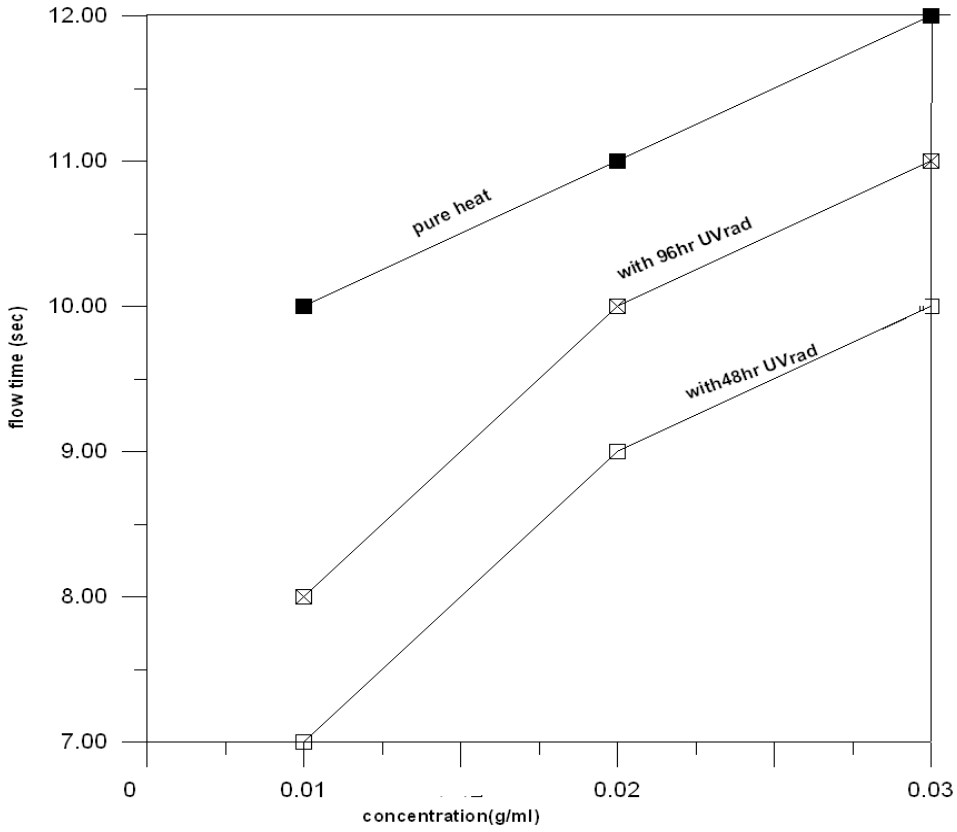
شكل رقم (7) تغير النفاذية للعينات بشكل مساحيق بتراكيز مختلفة بتاثير



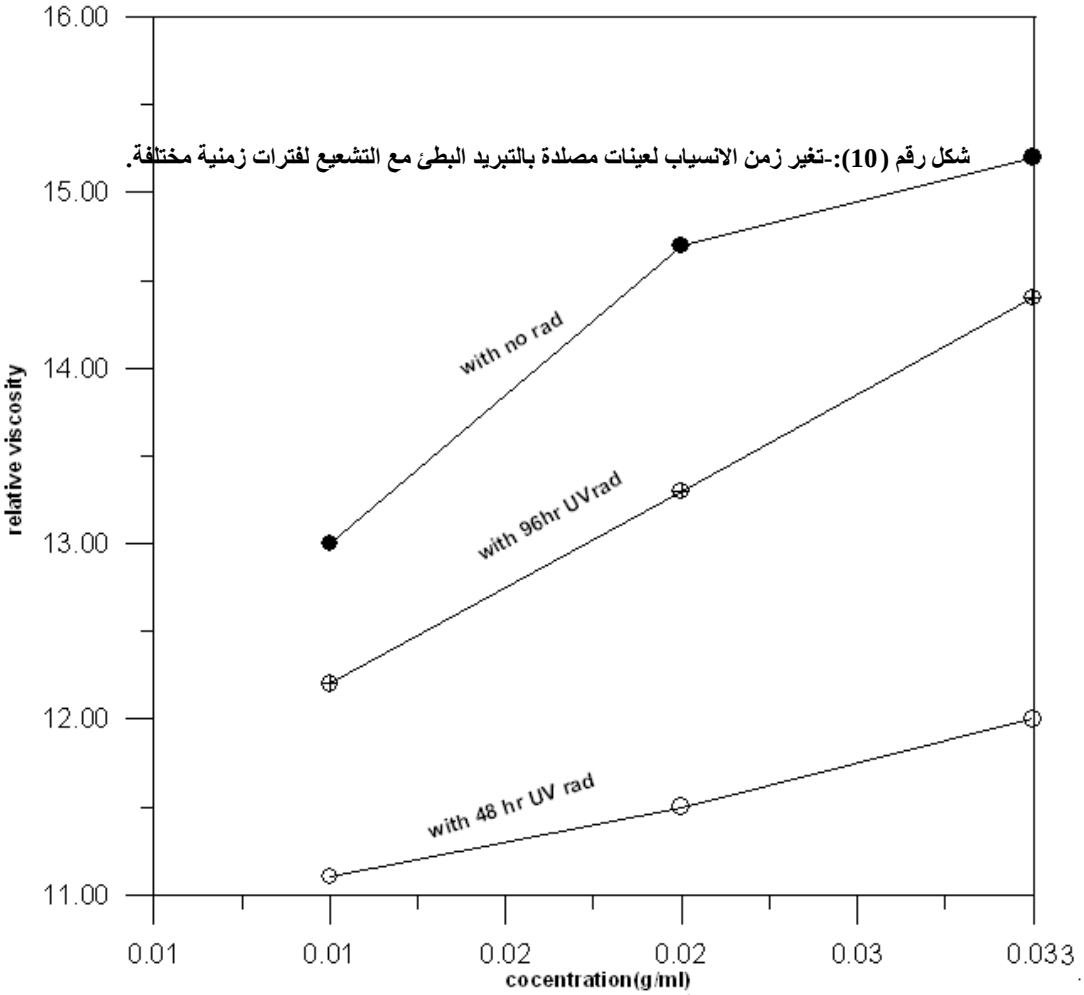
شكل رقم (8):-تغير النفاذية لعينات مصلدة بالتبريد البطئ لتراكيز متعددة و لفترات تشعيع مختلفة.



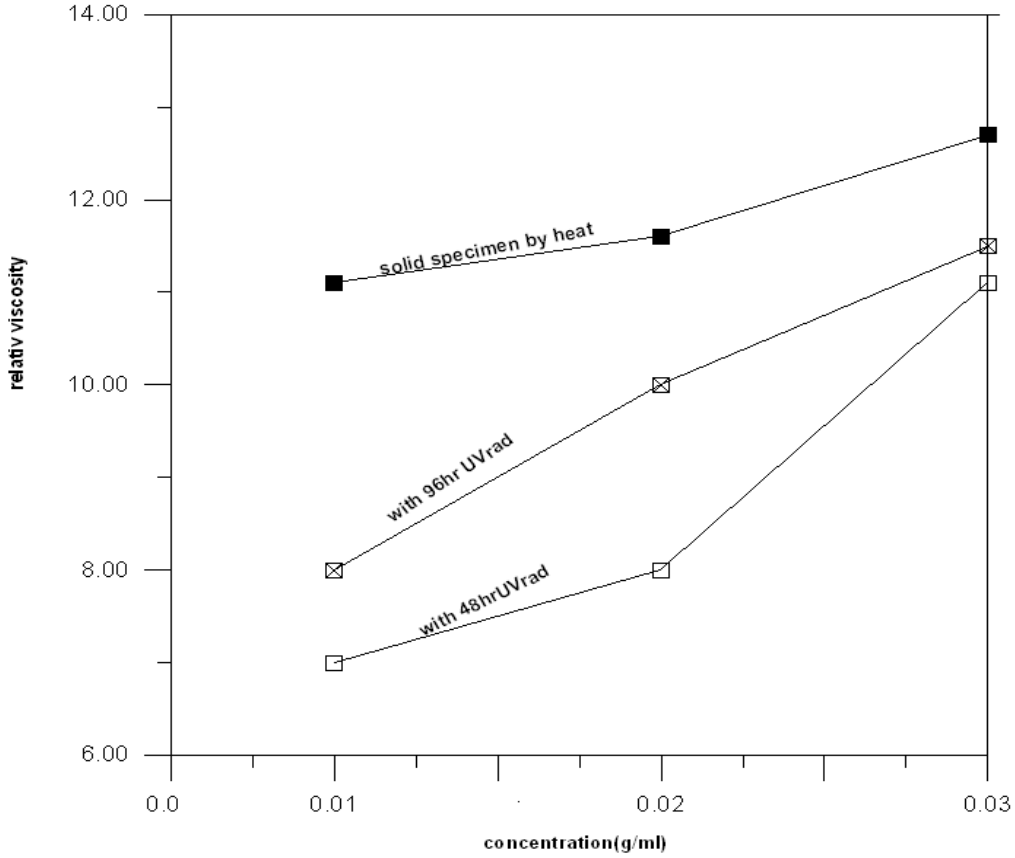
شكل رقم(9)-:تغير زمن الانسياب لعينات بشكل لمساحيق مشععة بنسب و تراكيز مختلفة.



شكل رقم (10):-تغير زمن الانسياب لعينات مصلدة بالتبريد البطئ مع التشعيع لفتوات زمنية مختلفة.

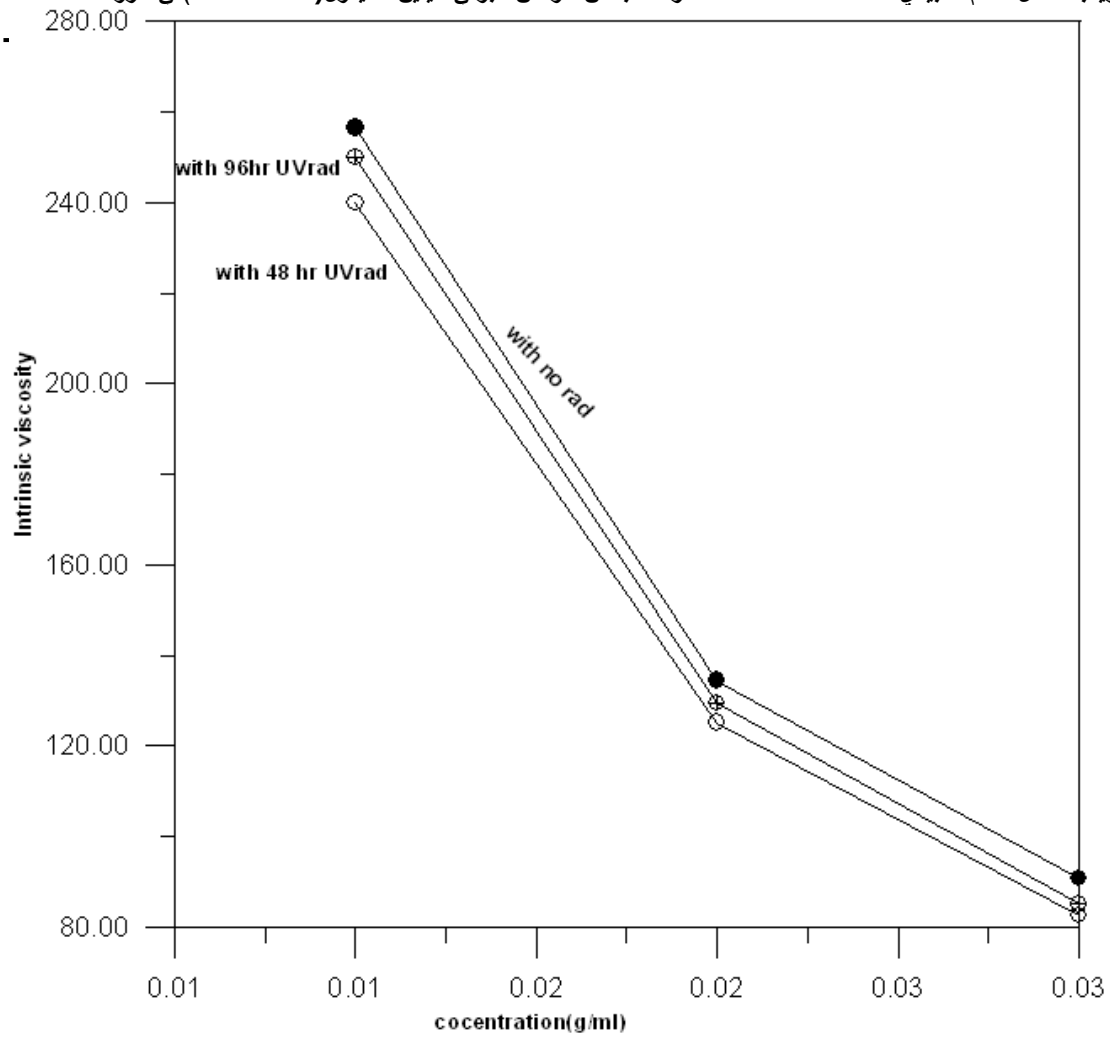


شكل رقم (10):-تغير زمن الانسياب لعينات مصلدة بالتبريد البطئ مع التشعيع لفترات زمنية مختلفة.

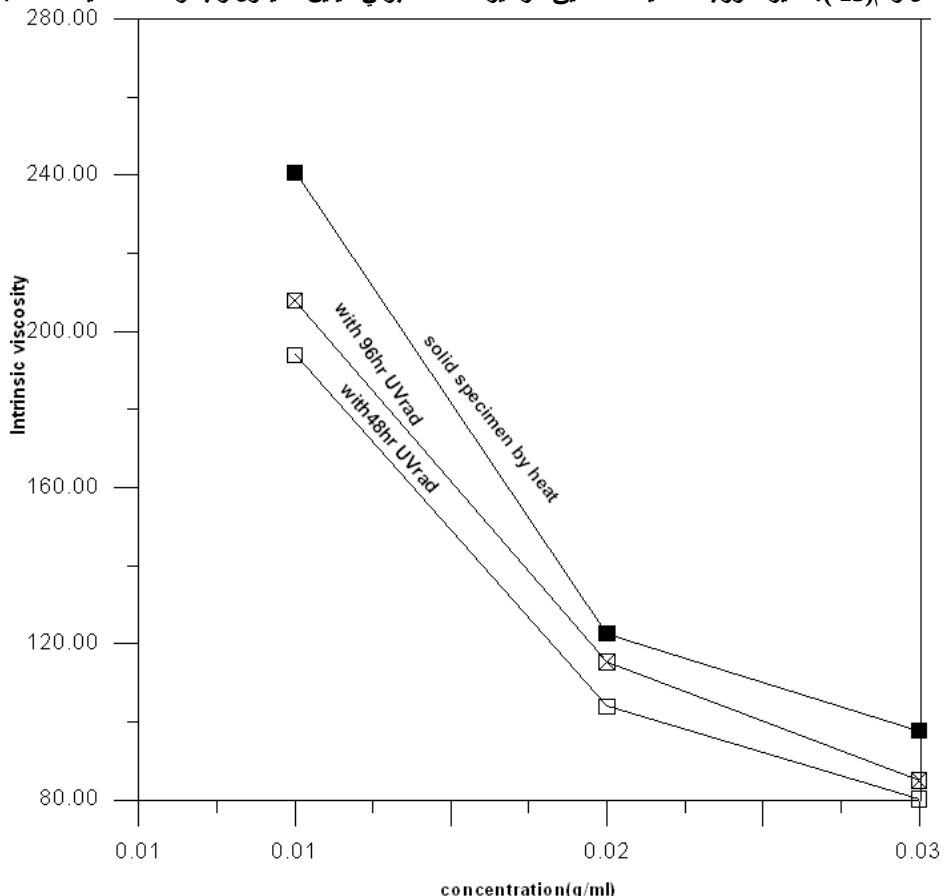


شكل رقم (11):-تغير اللزوجة النسبية لعينات بشكل مساحيق بتراكيز مختلفة وفترات اشعاعية مختلفة.

شكل رقم(12):-تغير اللزوجة النسبية لعينات مصلدة بالتبريد البطي بالنسة الى التركيز مع اختلاف التشعيع.



شكل رقم(13):-تغير اللزوجة الذاتية لمساحيق لتراكيز مختلفة للبولي اثيلين كلايكول و بفترات اشعاعية مختلفة.



شكل رقم(14):- تغير اللزوجة الذاتيةلعينات مصلدة بالتبريد البطئ لتراكيز مختلفة للبولي اثيلين كلايكول و بفترات إشعاعية مختلفة.

References

- Mansoori Ali & Modarress Hamid,. (1998) "**Densities of Poly(ethylene glycol)+Water Mixtures in the 298.15-328.15K Temperature Ranges"**,J.Chem.Eng.,43,p.719-721.
- Askeland Donald R. (1991)"**The Sience &Engineering of Materials**", Second Edition, Chapmen &Hall,London.
- Schey A. John (2000)**"Introduction to Manufacturing Processes"**, McGraw-Hill, Third Edition.
- Massey Liesl K. (2007**)"The Effects of UV Light and Weather on Plastic and Elastomers"**, second edition, United State of America, Willam Andrew, Inc.
-Pamela J.(2007**)"The Life of Composite Materials"**,Engineering Magazine,April.http://66.195.41.10/Aryicles/Feature/The-Life-of-composite-Materials 200704101800.html.
- Bennett P. N. & Brown M. J. (2003**)"Clinica Pharmacology**", Churchill Livingston, Ninth Edition.
-Subrahmanyam N.(1996**)"Addition of Antioxidants and Polyethylene Glycol 4000 Enhance The Healing Properties of Honey in Burns"** Department of Surgery, India, Annals of burns and Fire Disaslers, Vol. IX, n.2,June.
- Niazi Sarfaraz (2006) "**Effect of Polyethylene Glycol 4000 on Dissolution Properties of Sulfathiazole"**, Journal of Pharmaceutical Sciences,Vol.65,Issue2,page302-304.

-ادم وكاشف ال غطاء،د. كوركيس عبد وحسين علي (1983) "**تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات** "،جامعة البصرة،كلية العلوم.

-الدهشان،محمدعز (2002) "**مدخل الى علوم المادة وهندستها**" ،الجزء الثاني،الرياض-السعودية.

-الميالي, خالدة حسين، (2001)"**تاثير اشعة كاما على بعض الخواص الفيزيائية لبولي ايزوبيوتلين**"،رسالة ماجستير،جامعة بابل، كلية العلوم

-مصطفى،صالحة سعادة (2008) "**الكيمياء الهندسية** "،مكتبة المجتمع العربيللنشر ،عمان،الاردن.

-النصراوي، سمير حسن (1998)"**تأثير أشعة كاما على بعض الخصائص الفيزيائية لكاربوكسي مثيل سليلوز عالي اللزوجة و واطئ اللزوجة**"،رسالة ماجستير ،جامعة بابل ،كلية العلوم.

-النعماني،عباس هادي (2000)"**تاثير اشعة كاما في بعض الخصائص الفيزيائية لمادتي هيدروكسيد اثيل سيليلوزو مثيل سليلوز**"،رسالة ماجستير ،جامعة بابل،كلية العلوم.