

## دراسة تأثير إضافة (PEG) على خواص الشبكات

### المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG)

طالبة الدكتوراه: جيما فرزات خليل

كلية: الهندسة البترولية والكيميائية - جامعة البعث

إشراف الدكتور: حسين البكر + د. غزل طهماز

#### ملخص البحث

تم في هذا البحث دراسة تأثير إضافة (PEG) على (PLA) لإنتاج الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً، ودراسة طبيعة التوافق بينهما من خلال إجراء اختبار (DSC). كما تم تحديد تأثيره على المواصفات الحرارية لتلك الشبكات كدرجة حرارة التحول الزجاجي ( $T_g$ ) ودرجة حرارة التبلور ( $T_c$ ) ودرجة حرارة الإنصهار ( $T_m$ ) و نسبة التبلور ( $X_c$ ).

لقد كان هناك تناقصاً في درجة حرارة التحول الزجاجي ( $T_g$ ) ودرجة حرارة التبلور ( $T_c$ ) و نسبة التبلور ( $X_c$ ) بالنسبة للشبكات النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) مع زيادة تركيز (PEG) حتى القيمة (6%) وذلك بالمقارنة مع الشبكات المغزولة كهربائياً من (PLA)، أما عند القيمة (9%) من (PEG) انخفضت ( $X_c$ ) فقط .

وُجد عند إجراء اختبار المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، عدم انهيار بنية الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (6% PLA-PEG) بعد نقعها في المذيبات (الإتانول والماء)، فقط كان هناك انتفاخ في أليافها وتزايدت أقطارها.

**كلمات مفتاحية:** الغزل الكهربائي، اختبار المواصفات الحرارية (DSC)، ( $T_g$ ) درجة حرارة التحول الزجاجي، نسبة التبلور ( $X_c$ ).

# Study The effect of adding (PEG) on properties of electrospinning mats from (PLA-PEG)

## Abstract

In this search the effect of adding (PEG) to (PLA) was studied to produce electrospinning mats, and the compatibility between them was studied through (DSC) test, also its effect on the thermal properties of mats was determined such as (T<sub>g</sub>) transition glass temperature, (T<sub>c</sub>) crystal temperature, (T<sub>m</sub>) melting temperature and (X<sub>c</sub>) crystallization rate.

The (T<sub>g</sub>), (T<sub>c</sub>) and (X<sub>c</sub>) decreased for electrospinning mats from (PLA-PEG) with an increasing in concentration of (PEG) until concentration (6%), by comparing them with electrospinning mats which made from (PLA), But when the concentration of adding (PEG) was (9%) only (X<sub>c</sub>) decreased.

It was found when the test (Scanning Electron Microscope) was made, that the structure of electrospinning mats from (PLA-PEG/6%) which soaked in solvents (H<sub>2</sub>O and ethanol), didn't collapse, but there was a swelling in their fibers and decreasing in their diameters.

**Keyword** :electrospinning, (DSC) differential scanning calorimetry test, (T<sub>g</sub>) glass transition, crystallizing rate (X<sub>c</sub>).

## 1- مقدمة :

هناك عدة عوامل هامة تؤثر على معدل تحلل (PLA) في الأوساط المائية، وأهمها درجة التبلور والوزن الجزيئي ودرجة حرارة الوسط المحيط وحموضته (PH)، فتؤثر كل تلك العوامل بدورها في زمن التحلل الذي يحتاجه (PLA) بشكل كامل ضمن الشروط الفيزيولوجية الطبيعية، وتعتبر خاصية التحلل للـ(PLA) إحدى أهم الخواص المميزة التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار عند استخدامه في مجال التطبيقات الطبية والحيوية.

## 1-2- أنواع المحاليل البوليميرية:

هناك ثلاث أنواع مختلفة رئيسية وهي:

### • محاليل بوليميرية متوافقة :

تكون هنا قيمة إنتالبية حرارة المحلول البوليميري سالبة ( $\Delta H_{mix} < 0$ )، والتي تؤدي بدورها إلى حدوث تفاعلات معينة. و يكون التجانس ملاحظ على المستوى النانومتري أو على المستوى الجزيئي، ويكون لهذه الأنواع من البوليميرات درجة حرارة تحول زجاجي واحدة (Tg) قيمتها واقعة ما بين درجات حرارة التحول الزجاجي للبوليميرين المستخدمين.

### • محاليل بوليميرية متوافقة جزئية :

هنا يذوب جزء بسيط من أحد مكوني البوليميرين المستخدمين بالنسبة للمكون الآخر لتشكيل هذه الأنواع من المحاليل البوليميرية، فيتشكل طوران يكون البوليمير الأول غني في الطور الأول منهما البوليمير الآخر غني في الطور الثاني، كما يكون لهما درجة تحول زجاجي واحدة مغايرة لدرجات التحول الزجاجي لكلا البوليميرين المستخدمين في الحالة النقية لهما.

### • محاليل بوليميرية غير متوافقة :

تكون الحالة البنيوية للطور خشنة والسطوح الداخلية المتصلة حادة ويكون الارتباط بينهما ضعيفاً جداً، ويكون لكل منهما درجة حرارة تحول زجاجي متوافقة مع قيمة درجة حرارة التحول الزجاجي لهما عندما يكون كل منهما في الحالة النقية، فتكون هذه

المحاليل عديمة الفائدة. وعموماً يطلق اسم المحاليل البوليميرية المتوافقة (compatible) على تلك التي لها مزايا مرغوبة و مفيدة من الناحية التجارية، سواء تلك المتوافقة بشكل كلي أو جزئي. [1],[2],[3].

### 1-3- مفهوم درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg):

تعتبر (Tg) مقياساً لحركة الأجزاء والسلاسل البوليميرية، ويمكن تحديد درجة التحول الزجاجي (Tg) للمحاليل البوليميرية إذا كانت درجات حرارة التحول الزجاجي لمكوناتها معروفة ومحددة، فيمكن حصول أمران إما أن يكون للمحلول درجة حرارة تحول زجاجي مطابقة لـ (Tg) لأحد مكوناته المستخدمة وعندها تكون غير متوافقة، وإما أن يكون هناك درجة حرارة تحول زجاجي واحدة للمحلول وعندها تكون المكونات متوافقة، وتعطى درجة التحول الزجاجي (Tg) للمحاليل البوليميرية بالعلاقة التالية:

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

حيث أن :

W1 و W2: هي مقدار النسبة الوزنية للبوليميرين المستخدمين.

Tg1 و Tg2: هي درجات التحول الزجاجي لمكونات المحلول المحضر.

كما أن درجة حرارة الإنصهار (  $T_m$  ) للبلورات تعتمد على الوجود الكبير للاكتيك في التركيب والذي يسبب الانخفاض فيها وفق العلاقة التالية: [1],[2],[3].

$$Tm = 175^{\circ}C - 300Wm$$

حيث أن:

(Wm) : يشير إلى مقدار النسبة الوزنية لوجود اللاكتيك، و(175°C) تشير إلى

درجة حرارة انصهار (PLA) المكون من (100%) من (L.Lactic). [4],[5],[6].

## 2-هدف البحث:

- دراسة المواصفات الحرارية المختلفة للشبكات النانوية المغزولة كهربائياً المصنّعة من (PLA-PEG)، وإمكانية الإستفادة من خصائصها البنوية الناتجة عن عملية الغزل الكهربائي لتوظيفها لاحقاً في مجالات التكنولوجيا الحيوية.
- دراسة تأثير إضافة (PEG) على بوليمير (PLA) عند تصنيع الشبكات المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) وعلى مواصفاتها الحرارية المختلفة، وأهميته الفعالة في تحسين مواصفاته، وتحديد طبيعة التوافق.
- دراسة تأثير المذيبات(الماء و الإتانول) على بنية الشبكات المغزولة كهربائياً من(PLA-PEG) من خلال فحص المجهر الإلكتروني(SEM).

## 3-أهمية البحث:

إمكانية الحصول على بوليميرات جديدة صديقة للبيئة وبالتالي التقليل من التلوث الناتج عن تراكم عوادم منتجات البوليميرات الصناعية (غير القابلة للتحلل) والمكلف تصنيعها والتي لها تأثير ضار على البيئة لسنوات عديدة، و إمكانية استخدامها وتوظيفها في مجالات التطبيقات الطبية المختلفة منها كدعامات لعلاج الجروح والحروق (ضماذ) أو كدعامات في هندسة النسيج ( لنمو الغضاريف، والأوعية الدموية، ونسج الأعصاب).

## 4 - مواد وطرق البحث:

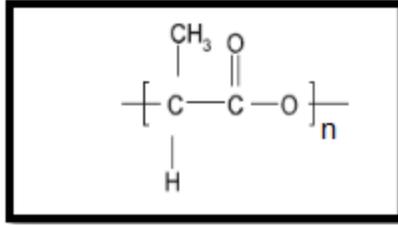
### 4-1- الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

- الأدوات الزجاجية (كأس زجاجي وماصة زجاجية وميزان إلكتروني..)، وميزان حراري زئبقي لقياس درجة حرارة .
- المجفف الكهربائي وسخان مزود بخلاط كهربائي.
- جهاز الغزل الكهربائي الموجود في قسم هندسة الغزل والنسيج.
- جهاز اختبار(DSC131) الحراري التفاضلي في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.
- جهاز المجهر الإلكتروني (SEM) الموجود في هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

#### 4-2- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

##### - بوليمير بولي لاكتيك أسيد (PLA):

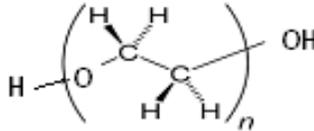
وهو عبارة عن بوليمير صناعي لونه شفاف ينتج من موارد متجددة، رمزه ROHS(6441H3D0046)، وزنه الجزيئي (2000 g/mol) كثافته (1.25g/cm<sup>3</sup>)، من إنتاج شركة صينية، التركيب الكيميائي لبوليمير بولي لاكتيك أسيد (PLA):



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

##### - بوليمير بولي إيثيلين غليكول (PEG):

وهو مادة شمعية صلبة، وزنه الجزيئي (4000 g/mol)، وكثافته (1.093 g/cm<sup>3</sup>) وتركيبه الكيميائي:



الشكل (2): التركيب الكيميائي لبوليمير (PEG).

##### - المذيبات المستخدمة لتحضير المحاليل البوليميرية:

الجدول (1): المذيبات المستخدمة لتحضير المحاليل البوليميرية

المذيبات	درجة الغليان (°C)	اللزوجة (mPa.s)
Aceton (AC)	56	0.308
chloroform (CHCl <sub>3</sub> )	61	0.563

#### 4-3- تحضير العينات الناتجة وتحليلها:

- تحضير محلول الغزل الكهربائي من (PLA-PEG) لتصنيع الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً.

- إجراء إختبار (DSC) لتحديد الخواص الحرارية المختلفة المتعلقة بالشبكات الناتجة عن عملية الغزل الكهربائي من (PLA-PEG)، وتحديد طبيعة البوليميرين.

- دراسة تأثير المذيبات (الماء و الإيتانول) من خلال إجراء إختبار فحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وذلك من أجل الإستخدام اللاحق في التطبيقات الطبية.

#### 5 - طريقة العمل:

5-1- تحضير محلول الغزل الكهربائي من (PLA-PEG) لتصنيع الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG):

لتصنيع شبكات مكونة من ألياف نانوية بطريقة الغزل الكهربائي، تم استخدام مزيج من المذيبات (CHCl<sub>3</sub>/ AC) الأسيتون و الكلوروفورم بنسبة حجمية (2:1)، وتركيز (5%) من (PLA) و كانت تراكيز (PEG) المستخدمة (0%-3%-6% و9%)، فحصلنا على عينات الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً (1) و(2) و(3) و(4) على التوالي، و كانت بارامترات عملية الغزل الكهربائي المضبوطة خلال التصنيع، المسافة بين الإبرة والمجمع (10cm) والتدفق (4ml/h) والجهد المطبق حوالي (20kv)، وسعة إبرة البثق (50ml). [7]

يوضح الشكل (3) بعض أجزاء جهاز الغزل الكهربائي المستخدم في قسم الغزل والنسيج جامعة البعث والذي يعمل بتقنية المحلول :

- حجرة الغزل الكهربائي.

- معدات البثق : المضخة والمحقن والإبرة.

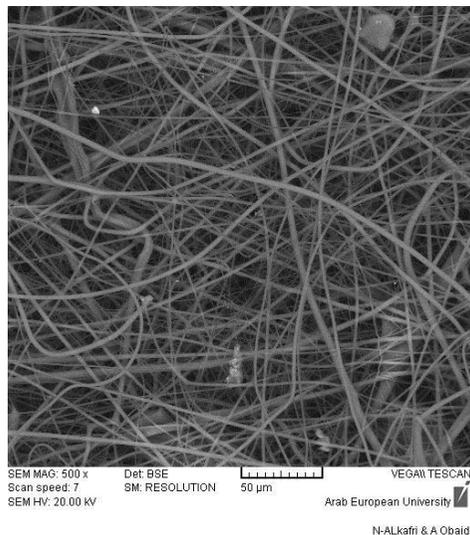
- أداة التجميع.

- مزود قدرة عالي الجهد: يولد هذا الجهاز جهداً كهربائياً عالياً جداً يصل إلى (40kv)، علماً أن المجال المستخدم في إجراء عملية الغزل الكهربائي يتراوح بين (25-10 kv).

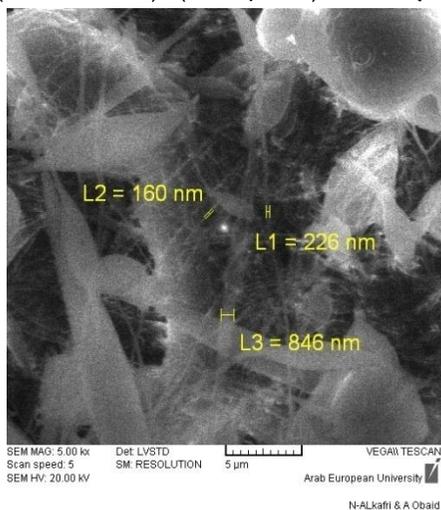


الشكل (3): أجزاء جهاز الغزل الكهربائي المستخدم في تصنيع الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً.

توضح الأشكال (4) و(5) و(6) و(7) صور اختبار فحص المجهر الإلكتروني (SEM) الموجود في هيئة الطاقة الذرية، من أجل العينات (1) و(2) و(3) و(4):

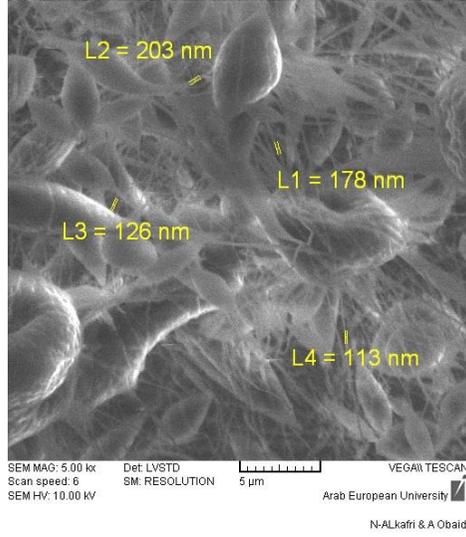


الشكل (4): صور (SEM) للعينه (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%) (عينة المقارنة).



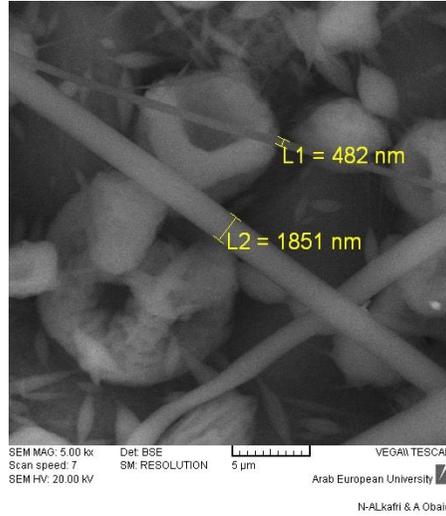
الشكل (5): صور (SEM) للعينه (2) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/3%) .



الشكل (6): صور (SEM) العينة (3) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%).



الشكل (7): صور (SEM) للعينة (4) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/9%).

5-2- - فحص و تحليل العينات الناتجة :

5-2-1- إجراء إختبار (DSC) للعينات الناتجة :

**(Differential Scanning Calorimetry):**

تم تحليل العينات على جهاز التحليل الحراري التفاضلي ذو الرمز (DSC131) من شركة (SETARAM) الفرنسية الموجود في هيئة الطاقة الذرية بدمشق، حيث تم تسخين العينات حتى الدرجة (250°C) بمعدل (10°C/min) للتخلص من الرطوبة، ونستمر بالتسخين عند هذه الدرجة لمدة (5 min)، ثم يتم التبريد حتى الدرجة (0°C) تدريجياً بمعدل (10°C/min) و تثبت الحرارة عند هذه الدرجة لمدة (5 min).

لقد تم تحديد المواصفات الحرارية المختلفة من درجة حرارة الإنصهار (Tm) ودرجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة حرارة التبلور (Tc) لعينات الشبكات المغزولة كهربائياً (1) و(2) و(3) و(4) وفق التراكيز المضافة من (PEG) (0%- 3%- 6%- 9%) على التوالي، كما تم تحديد حرارة الإنتالبية (ΔH) ونسبة التبلور (Xc) والتي تُحسب من العلاقات التالية: [10]

$$Xc(\%) = \frac{\Delta Hm - \Delta Hc}{\phi(PLA) * \Delta H^{\circ}m} * 100 \% \quad \dots(1)$$

$$XC = \frac{\Delta Hm}{\Delta H^{\circ}m} * 100 \% \quad \dots(2)$$

حيث تستخدم العلاقة (1) لحساب نسبة تبلور (Xc) عينات الشبكات المغزولة كهربائياً المصنعة من (PLA-PEG)، أي من أجل العينات (2) و(3) و(4)، بينما تُستخدم العلاقة (2) لحساب نسبة تبلور (XC) عينات الشبكات المغزولة كهربائياً فقط من بوليمير (PLA)، أي من أجل العينة (1).

حيث أن :

$\Delta H_m$  : الإنتالبية عند انصهار العينات (J/g) .

$\Delta H_c$  : الإنتالبية عند تبلور العينات بعملية التبريد (J/g).

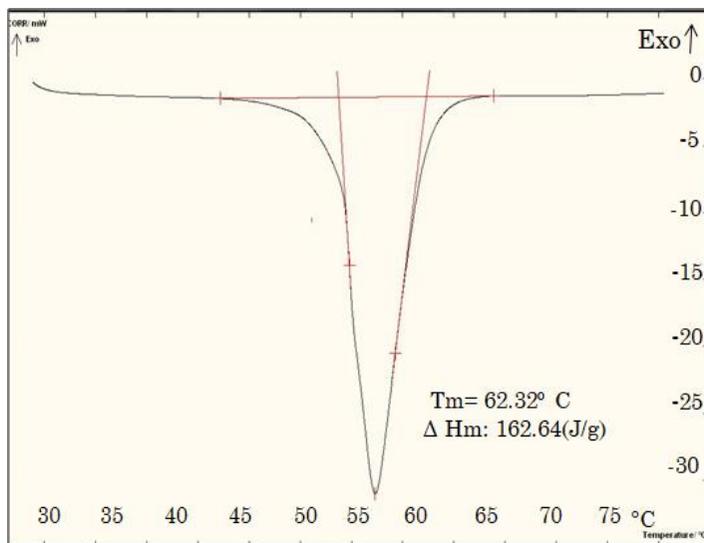
$\Delta H^{\circ}_m$ : إنتالبية الانصهار للبولي لاكتيك أسيد (PLA) لمقدار وجوده بقيمة (100%) في العينة وقيمتها (93.6 J/g) و إنتالبية الإنصهار لبوليمير (PEG) لمقدار وجوده بقيمة (100%) حوالي (179 J/g).

$\phi(PLA)$ : الكسر الوزني لـ (PLA) ضمن المحلول البوليميري المحضر للتحليل والاختبار .

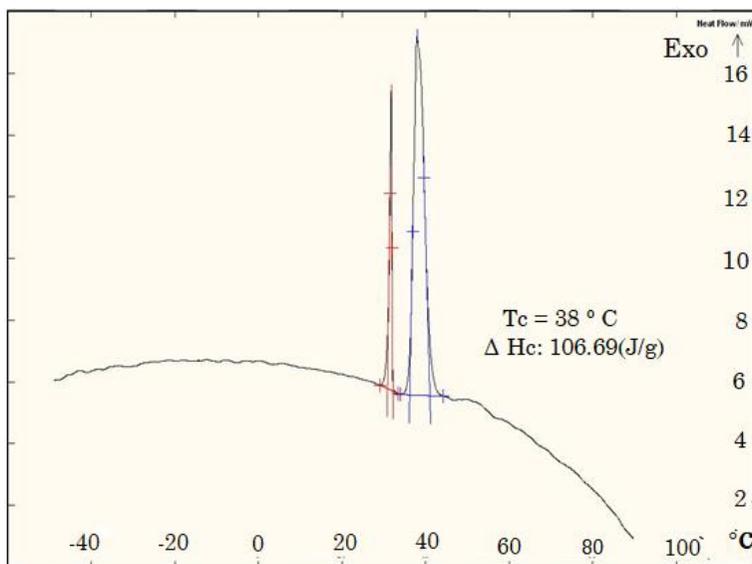
- نتائج اختبار (DSC):

لقد حصلنا على النتائج التالية :

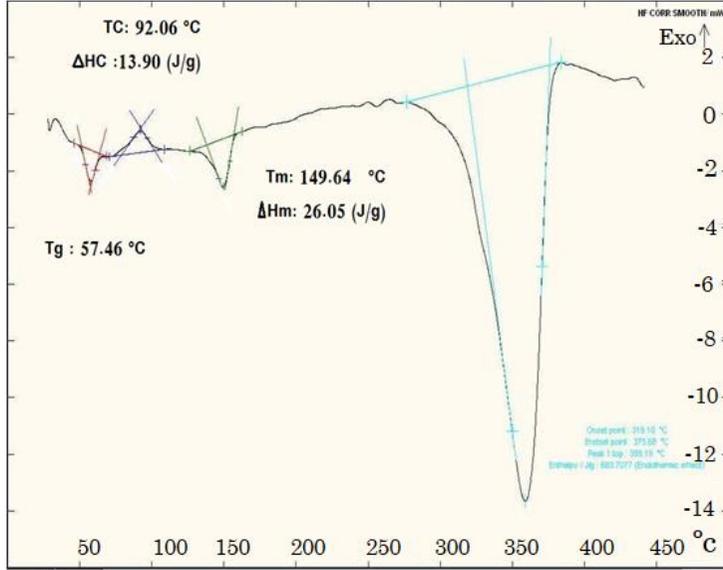
كانت المواصفات الحرارية للمواد المستخدمة من (PLA) و (PEG) كما في الأشكال (8) و (9) الذي يبين قيمة درجة الإنصهار ( $T_m$ ) وإنتالبية الإنصهار ( $\Delta H_c$ ) لبوليمير (PEG4000)، والشكل (9) الذي يبين قيمة درجة حرارة التبلور ( $T_c$ ) وإنتالبية التبلور ( $\Delta H$ ) له، بينما يوضح الشكل (10) المواصفات الحرارية لبوليمير (PLA) المستخدم في التصنيع.



الشكل (8): مخططات (DSC) لقياس درجة حرارة الإنصهار و إنتالبية الإنصهار لبوليمير (PEG 4000).



الشكل (9): مخططات (DSC) لقياس درجة حرارة التبلور وإنتالبية التبلور لبوليمير (PEG 4000).



الشكل (10): مخطط (DSC) لبوليمير (PLA) المستخدم.

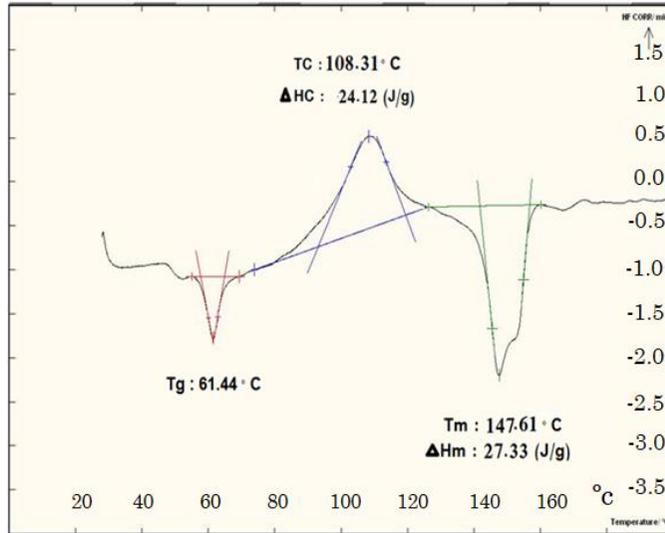
الجدول (2): يوضح الخصائص الحرارية للمواد المستخدمة لتحضير العينات:

المادة المستخدمة	Tg °C	Tc °C	Tm °C	ΔHc (J/g)	ΔHm (J/g)	Xc %
(PLA)	57.46	92.06	149.64	13.90	26.05	27.83
(PEG)	<0	38	62	106.69	162.64	82.55

إن درجة التحول الزجاجي للبولي إيثيلين غليكول تكون (أقل من الصفر)  $Tg = 0$  ، لأن مجال التسخين في الجهاز من (0 °C - 200).

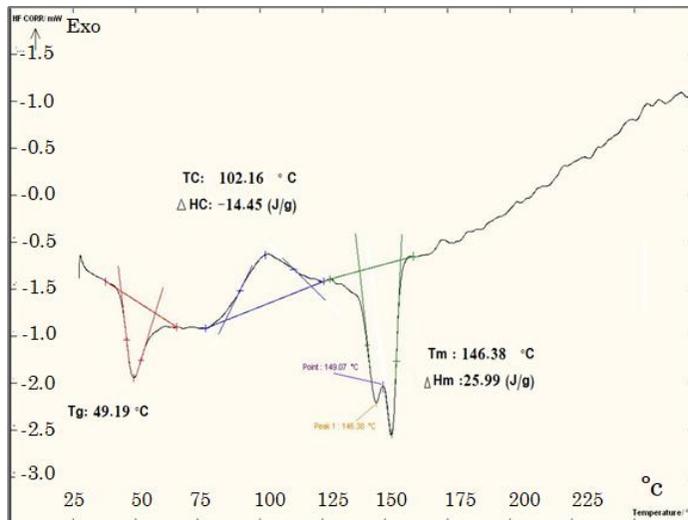
توضح الأشكال (11) و(12) و(13) و(14) المواصفات الحرارية المتعلقة بالشبكات النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) ، للعينات (1) و(2) و(3) و(4):

يوضح الشكل (11) مخطط المواصفات الحرارية (DSC) للشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من بوليمير (PLA) عينة المقارنة.

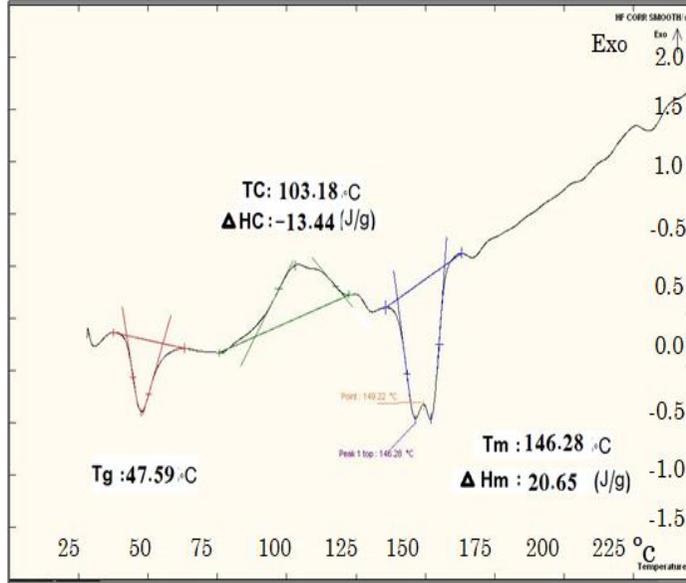


الشكل (11): مخطط (DSC) للعينة (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من بوليمير (PLA).

يوضح الشكل (12) مخطط المواصفات الحرارية (DSC) للشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/3%) كما يوضح الشكل (13) مخطط المواصفات الحرارية (DSC) للشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%).



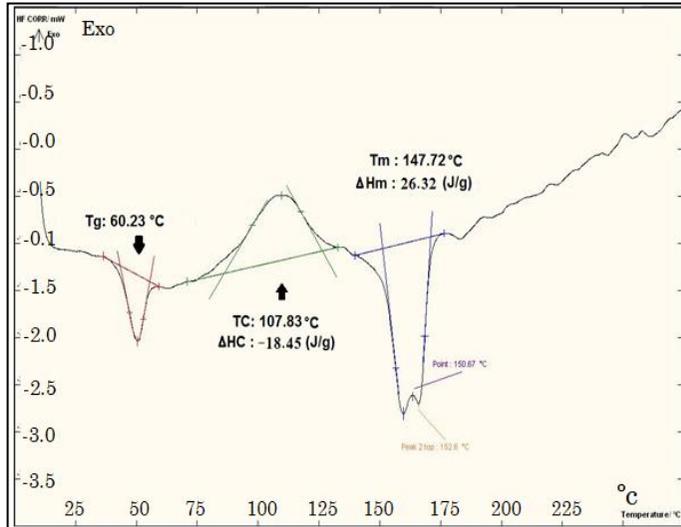
الشكل (12): مخطط (DSC) للعينة (2) الشبكة النانوية من (PLA/5%-PEG/3%) .



الشكل (13): مخطط (DSC) للعينة (3) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) .

يوضح الشكل (14) مخطط المواصفات الحرارية (DSC) للشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/9%).



الشكل (14): مخطط (DSC) للعينة (4) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/9%) .

كما يوضح الجدول (3) المواصفات الحرارية للعينات (1) و (2) و (3) المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) عند تراكيز (PEG) المستخدمة (0%-3%-6%)، كما يبين الجدول (4) المواصفات الحرارية للعيينة (4) المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/9%) بالمقارنة مع العينة (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%).

الجدول (3): المواصفات الحرارية للشبكات النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) عند التراكيز (0%-3%-6%) من (PEG):

رقم العينة NANO	PLA/PEG	Tg °C	Tc °C	Tm °C	ΔHc (J/g)	ΔHm (J/g)	Xc (%)
1	100/0	61.44	108.31	147.61	24.12	27.33	29.20
2	85/15	49.19	102.16	146.38	-14.45	25.99	12.71
3	70/30	47.59	103.18	146.28	-13.44	20.65	8.17
4	55/45	60.23	107.83	147.72	-18.45	26.32	9.13

- مناقشة نتائج اختبار (DSC):

- نجد من الجدولين (2) و (3) والشكلين (10) و (11) وعند مقارنة العينة رقم (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من بوليمير (PLA) مع مادة (PLA) المستخدمة في عملية التصنيع، أن هناك تأثيراً بسيطاً جداً ( $T \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) على درجتي حرارة التحول الزجاجي ( $T_g = 61.44^{\circ}\text{C}$ ) و الإنصهار ( $T_m = 147.61^{\circ}\text{C}$ )، كما كان هناك تزايداً في درجة حرارة التبلور ( $T_c = 108.3^{\circ}\text{C}$ )، علماً أن قيمة درجة حرارة تبلور (PLA) المستخدم ( $T_c = 92.06^{\circ}\text{C}$ )، فكان مقدار الزيادة بقيمة ( $16.24^{\circ}\text{C}$ )، كما كان هناك تزايداً صغيراً في قيمة نسبة تبلور العينة (1) المغزولة كهربائياً من (PLA) ( $X_c = 29.20\%$ ) بالمقارنة مع نسبة تبلور بوليمير (PLA) المستخدم

( $X_c=27.83\%$ )، وكان مقدار الزيادة بقيمة ( $1.37\%$ )، ويعود السبب في ذلك إلى محاليل الغزل الكهربائي المستخدمة (الكلوروفوم و الأستون) والتي لها تأثيراً واضحاً في تلك المواصفات الحرارية للشبكة الناتجة.

- تبين من الجدول (3) والأشكال (11) و(12) و(13) و عند مقارنة العينة (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA) مع العينتين (2) و(3) المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) عند التركيزين (3%) و(6%) من (PEG) على التوالي، وجود تناقص في قيمة درجة حرارة التبلور ( $T_c$ ) بمقدار ( $5-6^\circ C$ )، و يعود سبب هذا التغيير بسبب التبخير السريع للمذيبات وقوة السحب التي تسبب شد للسلاسل الناتجة عن تطبيق الحقل الكهربائي، وقدرتها في التغلب على التوتر السطحي للمحلول البوليميري المستخدم، كما تكون عملية التبريد الحاصلة تابعة إلى المقدار  $(\Delta T = T_m - T_c)$ .

- تبين من الجدول (3) والأشكال (11) و(12) و(13) وجود تناقص في درجة حرارة التحول الزجاجي ( $T_g$ ) مع زيادة تركيز (PEG) عند القيم (3%) و(6%) في العينتين (2) و(3)، حيث وصلت للقيم ( $49.19^\circ C$ ) و ( $47.59^\circ C$ )، وذلك بالمقارنة مع العينة رقم (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من بوليمير (PLA) المادة المستخدمة في التصنيع والتي قيمتها ( $T_g = 61.44^\circ C$ )، وكان مقدار التناقص بقيمة ( $12.25^\circ C$ ) و( $13.85^\circ C$ ) على التوالي، كما انخفضت نسبة التبلور في العينتين (2) و(3) السابقتين حتى القيم ( $12.71\%$ ) و( $8.17\%$ ) بالمقارنة مع نسبة تبلور العينة (1) ( $X_c=29.20\%$ ) وكان مقدار التناقص بقيمة ( $X_c=16.49\%$ ) و( $X_c=21.03\%$ ) على التوالي، والسبب في ذلك يعود إلى التوزيع الثنائي المتجانس ما بين البوليميرين المستخدمين.

- نجد من الجدول (3) والشكل (14)، عندما يكون تركيز (PEG) المستخدم (9%) في تصنيع الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً في العينة (4) عدم تأثيره على مواصفاتها الحرارية من ( $T_g$ ) و( $T_c$ ) و( $T_m$ )، وكانت قيمها مطابقة للمواصفات الحرارية في العينة رقم (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA)، لكن كان هناك تأثيراً واضحاً في تخفيض نسبة تبلورها، حيث وصلت للقيمة ( $X_c=9.13\%$ ) وكان مقدار

التخفيض بقيمة (20.07%)، ويعود السبب في ذلك إلى حدوث ظاهرة انفصال الطور، وعدم حدوث التوزيع الثنائي المتجانس بين البوليميرين المستخدمين في عملية التصنيع، و التي أصبحت عملية رش كهربائي (electrospraying) وليس غزل كهربائي (electrospinning).

- تبين من الجدول (3) والأشكال (11) و(12) و(13) و(14)، وجود تأثير بسيط ومهمل في قيمة درجة حرارة الإنصهار ( $T_m \pm 2$ )، وذلك من أجل كافة التراكيز المستخدمة من (PEG) لتصنيع الشبكات المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) في العينات (1) و(2) و(3) و(4).

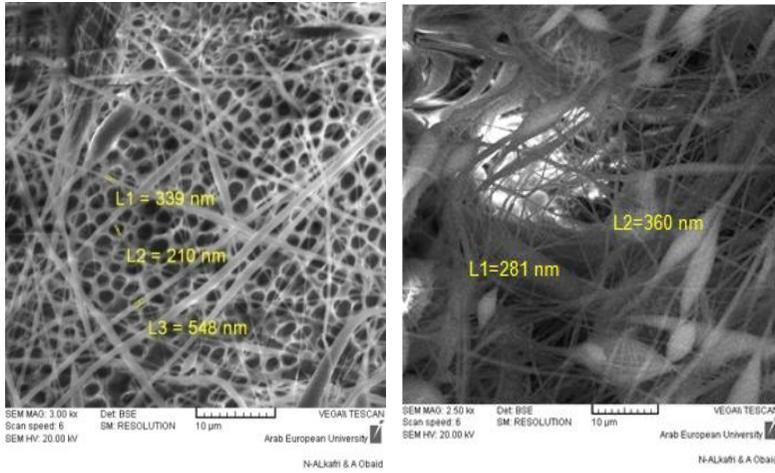
- نجد من الجدول (3) والأشكال (11) و(12) و(13) و(14) أنّ قيم الإنتالبية عند التبريد (enthalpy cold) لها قيم سالبة ويعود السبب في ذلك إلى أن (PEG) له دور عامل مخفف للإحتكاك ما بين سلاسل الأوليغوميرية ضمن المحاليل البوليميرية المحضرة من (PLA) و(PEG)، كما أن قيمة درجة التحول الزجاجي في العينة (2) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/3%) هي ( $T_g=49.19^\circ\text{C}$ ) وقيمتها ( $T_g=47.59^\circ\text{C}$ ) في العينة (3) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) ، وهي واقعة بين قيمتي درجتي التحول الزجاجي من أجل المواد المستخدمة (PLA) و(PEG)، وهذا دليل على توافقهما وفق تلك الشروط.

5-2-2- تحديد تأثير المذيبات على مورفولوجية الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PEG-PLA):

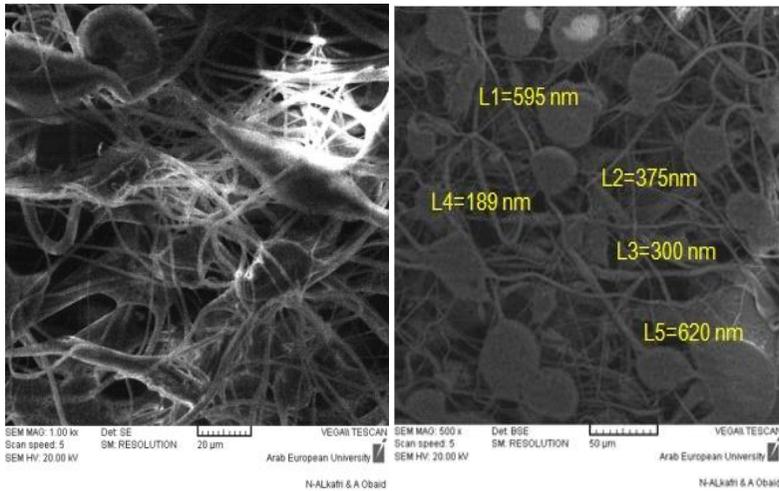
من أجل الاستخدامات اللاحقة للشبكات النانوية المصنعة من (PEG-PLA) في التطبيقات الطبية، لا بدّ من معرفة تأثير المذيبات (الماء و الإيثانول) الأكثر استخداماً، ولذلك تمت معالجة العينة رقم (3) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) والتي تتميز بنعومة أقطار أليافها الناتجة (245 nm) وفق الشكل (17)،

فُغمرت لمدة (72h) ثم فحصها باستخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتم أخذ متوسط القراءات لقياسات أقطارها الناتجة [8],[9].  
-النتائج :

يوضح الشكلان (15) و(16) صور المجهر الإلكتروني (SEM) للعينة (3) الشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG6%) بعد معالجتها بالماء والإتانول.

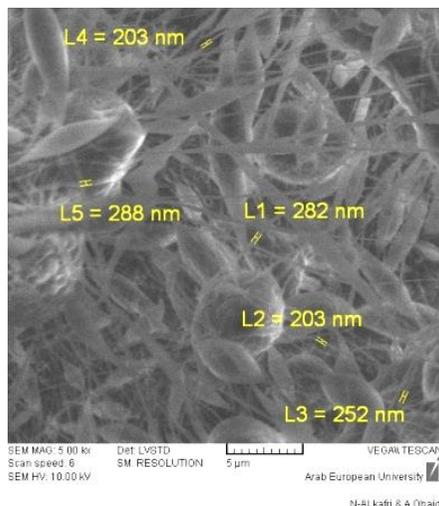


الشكل (15): صور (SEM) للعينة (3) الشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) بعد معالجتها بالماء .



الشكل (16): صور (SEM) للعينة (3) الشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA%/5-PEG/6%) بعد معالجتها بالإتانول .

يوضح الجدول (4) متوسط قيم أقطار الألياف النانوية المكونة للشبكة المغزولة كهربائياً العينة (3) من (PLA-PEG)، والتي تم قياسها من خلال صور المجهر الإلكتروني (SEM) و وفق برنامج (Imaje):



الشكل (17): صور (SEM) للعينة (3) الشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5% - PEG/6%) قبل معالجتها بالإتانول.

الجدول (4): قيم أقطار الألياف النانوية المكونة للشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) من أجل العينة (3) بعد معالجتها بالماء والإتانول: [10].

معامل الاختلاف (CV)%	الانحراف المعياري (S)	متوسط قطر الألياف (nm)	تأثير المذيبات
37	86.3	245.6	عينة المقارنة (3)
38	135.43	347.6	تأثير OH <sub>2</sub>
41	149.44	365.7	تأثير C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (OH)

## مناقشة النتائج:

نجد من الجدول (5) والأشكال (15) و(16) و(17) عدم حدوث أي إنهيار في بنية الشبكة النانوية الناتجة، ولكن كان متوسط قياسات أقطار أليافها الناتجة بقيمة (347.6 nm) بعد الغمر في الماء وبقيمة (365.7 nm) بعد الغمر في الإتانول وهو أكبر بالمقارنة مع متوسط قياسات أقطار أليافها (245.6nm) قبل الغمر، وكان مقدار الزيادة بقيمة (102 nm) و(120.1 nm)، و يعود السبب في ذلك إلى إنتفاخ أليافها.

## 6-النتيجة النهائية:

- تبين حدوث توافق جيد بين البوليميرين (PEG) و(PLA) المستخدمين في عملية الغزل الكهربائي حتى تركيز محدد مناسب من إضافة (PEG).
- إن لمحاليل الغزل الكهربائي (الكلوروفورم والأسيتون) دوراً في زيادة درجة حرارة تبلور (Tc) الشبكات المغزولة كهربائياً.
- تؤثر إضافة (PEG) على المواصفات الحرارية لـ (PLA) عند إجراء عملية الغزل الكهربائي، من تناقص بسيط في درجة حرارة التبلور (Tc) وتناقص كبير في نسبة (Xc) التبلور مع تزايد تراكيزه حتى (6%) من (PEG)، ولكن عند التركيز (9%)، لا يؤثر على تلك المواصفات الحرارية بسبب حدوث ظاهرة انفصال الطور وعدم التوزيع الثنائي المتجانس بين البوليميرين المستخدمين.
- كان لإضافة (PEG) دوراً في تناقص درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) وهذا بدوره يؤثر على حركة السلاسل الأوليغيميرية لبوليمير (PLA) بتأثير الحرارة، وخصوصاً عند تطبيقها اللاحق في ترميم الجروح عند الدرجة (37.5°C).
- لا تسبب المذيبات (الماء والإتانول) أي انهيار في بنية الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG)، فقط انتفخت أقطار أليافها.

## 7- المقترحات:

- دراسة خواص التحلل للشبكات المتشكلة من (PLA)، من خلال الخواص الميكانيكية أو قياس الفاقد الوزني.
- إمكانية قياس معدل التبلور من خلال طريقة قياس زاوية التبعثر الضوئية (-small angle light scattering SALS).
- تحديد إمكانية استخدام مواد مثل كلوريد الصوديوم أو كربونات الكالسيوم و تأثيرها الفعال على عملية الغزل الكهربائي وعلى بنية الألياف المكونة للشبكة المغزولة كهربائياً.
- استخدام أوزان جزيئية أخرى مختلفة من (PEG) بولي إيثيلين غليكول لتحديد تأثيرها أيضاً على بنية و خواص الألياف النانوية الناتجة.
- استخدام أنواع (PLA) أخرى ذات تشعبات مختلفة، لتحديد أهميتها وتأثيرها على خواص ومواصفات الألياف النانوية المتشكلة.
- إجراء اختبار (FTIR) الأشعة تحت الحمراء للشبكات المغزولة كهربائياً الناتجة.

● **REFERENCES:**

- 1 –John Wiley & Sons, Inc, 2005 , polymer blends,ncyclopedia of Polymer Sceince and Technology.
- 2– C. Vasile and A. K. Kulshreshtha, eds.2003, Handbook of Polymer Blends, Vol3A, 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–Adrián Leonés 1,2, Laura Peponi, 2020,In Vitro Degradation of Plasticized PLA Electrospun, Fiber Mats: Morphological, Thermal and Crystalline Evolution,Polymers 2020, 12, 2975; doi:10.3390/polym12122975.
- 6–P. J. Brown and K. Stevens,Nanofibers and nanotechnology in textiles, 2007, woodhead publishead limited Cambridge, England.
- 7–M.SPASOVA,O.STOILOVA, N. MANOLOVA,2014, Preparation PLLA/(PEG)Nanofibers by Electrospinning and Potential Applications,Institute of Biophysics, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria, June 5, 2014.
- 8–Kullawadee Sungsanit ,2011,Rheological and Mechanical Behaviour of Poly(Lactic Acid)/Polyethylene Glycol Blends, RMIT University ,March 2011.

9-G.Gauglitz and T. Vo-Dinh,2003, Handbook of spectroscopy, WILEY-VCHVerlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN 3-527-29782-0.

10-Peter X.Ma,2004, Scaffolds for tissue fabrication, Department of Biologic and Materials Sciences,materials today, May 2004.