

تأثير اضافة صبغة الكلوروفيل على الصلادة وخواص التخميد للمطاط الطبيعي وحمايتها من اشعة UV

مسار نجم عبید
مهندس

د. كاظم فنتیل السلطانی
مدرس

د. محمد حمزة المعموري
استاذ مساعد

الخلاصة:

ان الهدف من هذا البحث هو استخدام صبغات طبيعية مستخلصة من النباتات مثل الكلوروفيل كمادة مثبتة (Stabilizer) وملدنة (Plasticizer) وبطريقة مبسطة , وقد تم تحضير عينات مطاطية باضافة نسب مختلفة من صبغة الكلوروفيل (0-25) pphr لدراسة تأثير تلك الصبغة على خواص المطاط الطبيعي. وتبين انه عند اضافة نسب مختلفة من صبغة الكلوروفيل نلاحظ انخفاض الصلادة IRHD (من 37.5 الى 31.5) والارتدادية % (من 77.64 الى 73.66) وزمن التخميد sec (من 57.79 الى 45.96) لكون الكلوروفيل يعمل كملدن اذ تتداخل جزيئاته بين جزيئات البوليمر وتضعف الترابط بينها , وهذا يعني ان صبغة الكلوروفيل تعمل كمادة مزيطة تسهل حركة السلاسل الجزيئية الدقيقة على بعضها. كما تبين انه يعمل كمادة مثبتة اذ انه يحمي المطاط من اشعة UV وذلك لكونه يمتص اشعة UV ويحولها الى حرارة غير مؤذية. لذا يخرج البحث ببديل جيد للمثبتات والملدنات الصناعية والمستخدمه حاليا لتجنب سميتها وكلفتها المرتفعة.

Abstract:

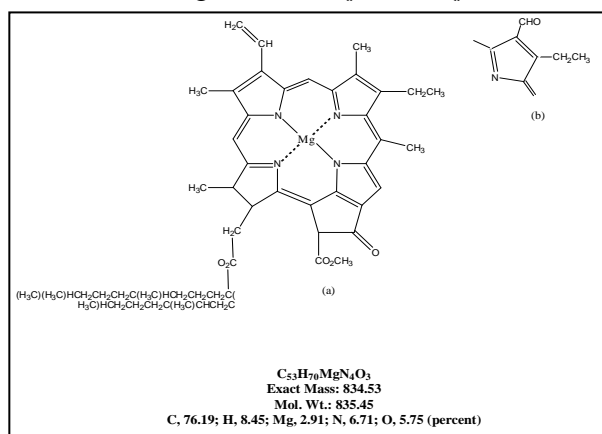
The aim of this research to use extracted natural pigments which extracted plants such as chlorophyll as plasticizer and stabilizer material by simple method. The sample of rubber was prepared with adding different percent from chlorophyll pigment (0-25)pphr to study the effect of this material on properties of natural rubber. When we added chlorophyll pigment we fined chlorophyll act as plasticizer that interact between rubber chains and decrease interaction molecular forces that decrease hardness (from 37.5 to 31.5) IRHD, resilience (from 77.64 to 73.66) % and damping time (from 57.79 to 45.96) sec. This mean that chlorophyll pigment is act as lubricant material to facility the moving of molecules chain one another and act as stabilizer that protect rubber from UV light because it absorbed UV light and transform it to no a harmful heat. Therefore this work exits with a good replacement for synthetics plasticizers and stabilizers materials avoiding their toxicity and their highly cost.

المقدمة :

يوجد مدى واسع من المضافات للبوليمرات, ومن أهم هذه المضافات هي الملدنات, المزيئات, مضافات لمقاومة التقادم, الملونات, معوقات الاشتعال, العناصر النافخة, عناصر التشابك, الحاميات من أشعة UV والمالئات. يطلق مصطلح الإضافة على أية مادة تندمج بتركيز صغيرة مع المركبات البوليمرية لتغير خواصها ولتسهيل عمليات التصنيع أو لتغيير الخواص الفيزيائية والكيميائية للمنتج النهائي [1,2]. يجب أن لا تؤثر المادة المضافة على صفات المركب عدا الصفة التي من أجلها تم إضافة هذه المادة ويجب أن لا تسبب المادة المضافة أي تغير باللون وان لا تظهر لون غير مرغوب به وان لا تسبب رائحة كريهة ولا تكون سامة عند استعمالها في صناعة الأدوات التي تكون في تماس مباشر مع الأطعمة [3]. ومن اهم المضافات المثبتات وموانع التأكسد التي لها أهمية كبيرة في صناعة البوليمرات وذلك لأنها تعمل على زيادة من مدى درجة حرارة الاستخدام وعمر المنتج, حيث في صناعة البوليمرات الصناعية فان الحماية من التلف تكون مطلوبة أثناء عمليات التصنيع والخزن, كما إنها تكون مطلوبة في المنتج النهائي للحفاظ على الخواص الأصلية له. في كثير من الحالات فان المثبت للبوليمر الخام يعمل كمانع للأكسدة والتي تعرف على إنها المادة التي تعكس عملية الأكسدة أو تثبط التفاعل المسموح به بواسطة الأوكسجين والبيروكسيدات, وعندما تستخدم المضافات مع البوليمرات يجب أن تصنف إلى مثبتات حرارية, موانع للأكسدة ومثبتات اتجاه أشعة UV [4]. المضافات لمقاومة التقادم (Anti-aging) تكون مرتبطة مع تحسين مقاومة التشكيل والأمثلة على التقادم تتضمن الهجوم بالأوكسجين والأوزون والتحلل بأشعة UV, أما موانع الأكسدة فهي تضاف لمنع أو إيقاف تفاعلات الجذور الحرة والتي تحدث أثناء الأكسدة يقود الامتصاص لأشعة UV من قبل البوليمر إلى إنتاج الجذور الحرة والطريقة الوحيدة لإنتاج الثبات اتجاه أشعة UV هي بإضافة مواد ماصة لأشعة UV مثل اسود الكربون فهو يعمل على تبديد الطاقة بصيغة غير مؤذية كما تضاف معوقات للاشتعال مثل الفوسفات التي تعتبر صنف مهم من معوقات الاشتعال كما تستخدم مواد أخرى لإعاقة الاشتعال مثل اوكسيد الزنك وثاني اوكسيد التيتانيوم والفسفور الأحمر [1]. وفي هذا البحث تم اضافة صبغة الكلوروفيل الى المطاط الطبيعي كمادة مثبتة طبيعية بدل من المثبتات الصناعية المضرة بالصحة.

الكوروفيل Chlorophyll:

الكوروفيل هي عبارة عن جزيئة خضراء في خلايا النبات وتعمل على تركيز الطاقة الكبيرة في عملية البناء الضوئي إضافة إلى ذلك فهي تعمل كعامل مساعد في عملية البناء الضوئي. والكوروفيل هو ليس في الحقيقة جزيئة مفردة وإنما عائلة من الجزيئات المرتبطة مع بعضها [5] أو عادة تكون مرتبطة بالبروتين ولكنها تستخلص بسرعة في المذيبات الشحمية مثل الأسيتون والايثر [1]. كيميائيا , جزيئة الكوروفيل تتضمن نواة من Porphyrin (Tetrapyrrole) مع ذرة مغنيسيوم في المركز وسلسلة جانبية طويلة (ذيل طويل) من الهيدروكربون مرتبطة خلال مجموعة الحامض الكربوكسيلي , ويوجد خمسة أنواع من الكوروفيل في النبات وجميعها لها نفس التركيب الأساسي ولكنها تظهر اختلافات في طبيعة السلاسل الجانبية المرتبطة مع نواة Porphyrin كما في الشكل (1) حيث الكوروفيل b يختلف فقط في امتلاكه لمجموعة الالدهايد بدل من المثل المرتبطة إلى الجانب الأيمن العلوي لحلقة (Pyrrole) [1], والكوروفيل a يوجد في جميع الخلايا النباتية في حين كلوروفيل b يوجد في الطحالب البحرية [5], أما الأنواع من c إلى e فهي تتواجد في الطحالب [1].



الشكل (1) التركيب لجزيئة الكوروفيل من نوع a و b [6]

العملي:-

استخلاص صبغة الكوروفيل

يستخلص الكوروفيل من نبات الكرفس (Celery) بواسطة الاسيتون تبعا للخطوات التالية:

1. تنظيف (غسل) اوراق الكرفس وتجفيفها عند درجة حرارة $40^{\circ}C$.
2. طحن اوراق الكرفس المجففة وخلطها مع الاسيتون بنسبة (1g من مسحوق الكرفس في 5ml من الاسيتون).
3. تصفية المحلول بواسطة قطعة من القماش ومحلول الصبغة المستخلص يحفظ في علبه محكمة الغطاء لحين استخدامها.

العجينة الأساس (Master Batch)

تتكون العجينة الأساس من المطاط الطبيعي نوع SVR3 (مطاط طبيعي بنسبة شوائب 3% فنتامي المنشأ) مع بعض المضافات والتي تم اعتمادها على أساس المواصفات القياسية العالمية المذكورة في المصدر رقم [7]. والجدول (1) يبين محتويات العجينة المستخدمة. ونسبة الاضافة كانت مبنية على اساس نظام (pphr) والذي يمثل الدرجة الوزنية لكل مادة بقيمة الجزء لكل مئة جزء من المطاط.

الجدول رقم (1) مكونات العجينة المطاطية المستخدمة بدون اضافة الكوروفيل

Compounding ingredients	pphr
مطاطي طبيعي SVR3	100
حامض الستاريك	2
اوksيد الخارصين	5
MBTS	1
كبريت	2.75

تم اضافة صبغة الكوروفيل بنسب مختلفة (0,3,5,7,10,15,20,25) pphr الى (100)pphr من العجينة المطاطية المبينة في الجدول رقم (1). وقد تم اجراء بعض الفحوصات الفيزيائية والميكانيكية لمعرفة مدى تأثير الكوروفيل على الصلادة وخواص التخميد للمطاط الطبيعي

عملية الخلط (Mixing Process)

إن عملية الخلط (Mixing) والمجانسة أو ما يسمى بعملية المضغ للمواد الداخلة في العجينة المطاطية يتم باستخدام العصاره المختبرية نوع (Comerio Ercole Busto Avsizo) ايطالية الصنع ، تحتوي على رولتين (2-Roll Laboratory Mill) قطر الرولة الواحدة (150mm) وطولها (300 mm) وجرت عملية الخلط والمجانسة بإمرار المطاط بين الرولتين مرات عدة مع تصغير الفتحة بين الرولتين وتتم هذه العملية عند درجة حرارة 70°C ، وإضافة بقية المكونات حسب التسلسل المبين في الجدول (1) ، إذ مادة MBTS تمثل نوع من انواع المعجل مع الخلط المستمر عدة مرات عند اضافة كل مادة . وبعد اكمال العجينة الاساسية يتم اضافة محلول صبغة الكاوروبيل الى العجينة المطاطية ومع الخلط المستمر وحسب النسب المذكورة اعلاه. ومن ثم تبريد العجينة الى درجة حرارة الغرفة.

تحضير العينات

تحضير عينات الصلادة وهي نفسها تستخدم في فحص الارتدادية وزمن التخميد

تحضر عينات الفحص باتباع الخطوات التالية:

1. تسخين أولي للقوالب إلى درجة 150°C وهذا القالب بأبعاد (طول×عرض×سمك) (200×180×6.5) mm والذي يحتوي على تسعة اقراص دائرية متساوية في الحجم (قطر القرص 45mm وسمكه 3mm) .
2. وباستخدام القفازات تم استخراج القالب من الفرن ثم يلي ذلك تزييت كل اجزاء القالب. ويملى بالكمية المطلوبة من العجينة .
3. يوضع القالب في المكبس الهيدروليكي تحت ضغط 200 psi ودرجة حرارة 150°C لمدة (30 min.) لإنجاز عملية الفلكنة .
4. تستخرج العينات من القالب وتترك لمدة (24hrs.) للتبريد قبل الاختبار.

فحص العينات

فحص عينات الصلادة

يتم فحص الصلادة باستخدام جهاز [Wallace Dead Load Hardness Testers] حيث يعتمد اختبار الصلادة (hardness test) على قياس الاختراق للكرة الجاسئة في عينة المطاط تحت الظروف القياسية . حيث يتم تسليط القوة بواسطة الحمل الساكن (dead load) إذ يستخدم تركيب ميكانيكي لتسليط القوة الثانوية (قوة التلامس) أو القوة الرئيسية على المثلم، حيث الوسيلة للقياس هي عبارة عن (Dial Gauge) بسيط مدرج بمقياس IRHD (International Rubber Hardness Degree) لقياس الصلادة المتسببة بواسطة الحمل الرئيسي والفحص يتم طبقا للمواصفة (ASTM D-1415). يستخدم التآزير (Bazzaring) لمنع الاحتكاك بين سطح المطاط والمثلم (Indenter) والذي يكون بواسطة آلة الاهتزاز ، و ينفذ الاختبار عند درجة حرارة (23±2°C).

فحص الارتدادية Resilience وزمن التخميد Damping Time

يتم الفحص باستخدام جهاز (Wallace R2-Dunlop Tripsometer) يتألف هذا الجهاز من بندول والذي يكون على شكل قرص فولاذي صلب يحمل القرص ومثبت على محيطه مسند (bracket) والذي يحمل كرة فولاذية بقطر 4mm وعلى بعد 260mm من مركز القرص، الاختبار يجري حسب المواصفات القياسية الأمريكية ASTM-D1054 حيث تضيف الكرة والمسند مجتمعين كتلة غير متوازنة للقرص مقدارها 60g تقاس الإزاحة الزاوية للقرص بواسطة مؤشر يتحرك على طول المقياس مدرج بدرجات القوس ويحمل على أطار الماكينة (Frame). يوضع النموذج بحيث عندما يكون البندول في موضع استقراره فإن الكرة تلامس مركز السطح لنموذج الفحص. قبل وضع القرص المطاطي في جهاز فحص الارتدادية يجب تسخين القرص الى درجة حرارة 50 °C ولمدة (30min) ثم يوضع في جهاز الفحص حيث ان موضع القرص (حامل النماذج) مسخن اليا بدرجة حرارة 50 °C لضمان اتمام الفحص تحت هذه الدرجة. حيث يسمح للبندول بالسقوط على النموذج ويقاس الارتفاع الذي يرتد اليه البندول ، ويتم الفحص بالسماح للبندول بالسقوط من زاوية 45° وتسجل مقدار الارتدادية (R%) والجهاز مبرمج لحسابها انيا وحسب المعادلة (1)

$$R = \frac{1 - \cos(\text{angle of rebound})}{1 - \cos(\text{angle of fall})} \times 100 \quad (1)$$

وايضا يتم حساب زمن التخميد حيث يتم حساب الزمن من لحظة سقوط البندول الى ان يتوقف البندول عن الحركة. وعند الفحص تراعى الامور التالية:

- يجب حماية النماذج من الضوء خلال الفترة الفاصلة بين الفلكنة والفحص.
- لايجرى الفحص الا بعد مرور 16hrs. بعد الفلكنة .
- تعرض النماذج لعدد من الصدمات المتعاقبة لحد الوصول لقراءات ثابتة لثلاثة ضربات متتالية.

جهاز فحص تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV)

وقد تم استخدام عينات الصلادة والارتدادية المحضرة سابقا إذ توضع في جهاز (UV) نوع (Oviel Corporation) إذ يعمل هذا الجهاز بقدرة مقدارها 16 Watt (380kJ.mol⁻¹) ومدى موجي (275-380) nm وحسب المواصفات القياسية

الأمريكية (ASTM-D-1148-70) وتترك هذه العينات لفترات زمنية مختلفة اذ تترك في الجهاز لمدة اسبوعان واربعة اسابيع وبعدها يتم فحصها ومقارنة النتائج مع نتائج العينات الغير متعرضة لاشعة UV.

النتائج والمناقشة:-

يناقش هذا الفصل نتائج بعض الاختبارات الميكانيكية للعجنات المطاطية التي تم اضافة لها صبغة الكلوروفيل . علما ان اضافة المستخلصات النباتية الى البوليمر بشكل عام والمطاط بشكل خاص يفتقر الى البحوث العلمية لذا ستكون المقارنة بين العجنات المضاف لها المستخلصات النباتية والغير مضاف لها , لدراسة تأثير هذه المستخلصات على بعض الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعجنات المطاطية , وقد تم استخدام مطاط طبيعي (NR) الى هذه العجنات لكونه مادة نباتية تكون تجانسها وتفاعلها مع المستخلصات النباتية اكثر وضوح.

تأثير اضافة الكلوروفيل:

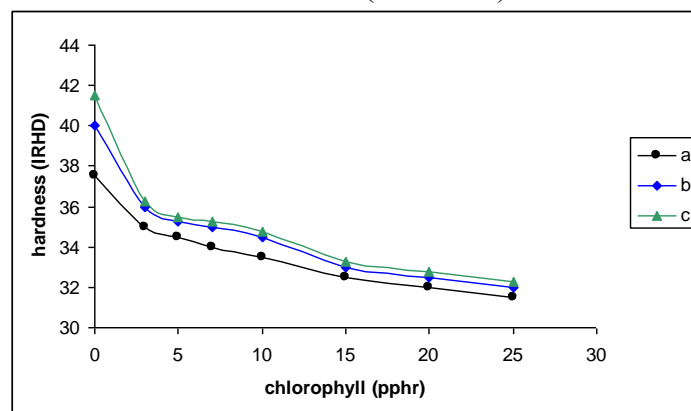
تم اضافة صبغة الكلوروفيل إلى عجنة المطاط الطبيعي بنسبة (3,5,7,10,15,20,25)pphr (و اختبار تأثيره على بعض الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للمركب المطاطي الناتج . وكما مبين ادناه:

الصلادة Hardness

من خلال الشكل (2) نلاحظ ان المنحني a يبين انخفاض الصلادة (Hardness) مع زيادة نسبة اضافة الكلوروفيل الى العجنة المطاطية ويعود السبب الى ان الكلوروفيل يعمل كملدن (Plasticizer) ومضعف لقوى التجاذب الجزيئي الداخلي (Intermolecular Interaction Forces) بين سلاسل المطاط وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثين اخرين [1] .

وعند تعرض العينات الى اشعة UV وفترات زمنية مختلفة وكما مبين في المنحني (b) وكذلك المنحني (c) اذ نلاحظ ان الصلادة تزداد عند التعرض لاشعة UV مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لاشعة UV (منحني a) وذلك بسبب حصول تشابكات (Cross Linking) بين السلاسل المطاطية وذلك بسبب ان اشعة UV تعمل على كسر بعض الاواصر وتكوين الجذور الحرة وحصول التشابكات (Cross Linking) , وكلما زادت مدة التعرض لاشعة UV زادت نسبة التشابكات وبالتالي زادت الصلادة , حيث ان العلاقة بين الصلادة ونسبة التشابكات هي علاقة طردية .

ولكن عند المقارنة بين العينات المضاف لها صبغة الكلوروفيل و العينة الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل نلاحظ حصول زيادة كبيرة بالصلادة بعد التعرض لاشعة UV للعينة الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل بسبب زيادة نسبة التشابكات بفعل اشعة UV. وهذا يدل ايضا على قيام الكلوروفيل بعمل المثبت (Stabilizer).



الشكل (2) تأثير التعرض لاشعة UV على الصلادة بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل

(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV

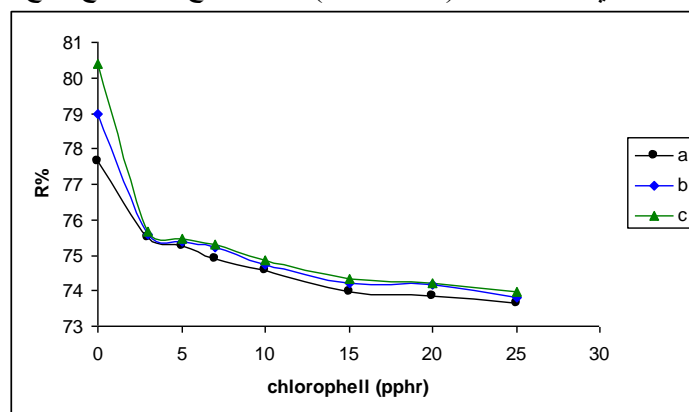
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان

(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اربعة اسابيع

الارتدادية Resilience و زمن التخميد Damping Time

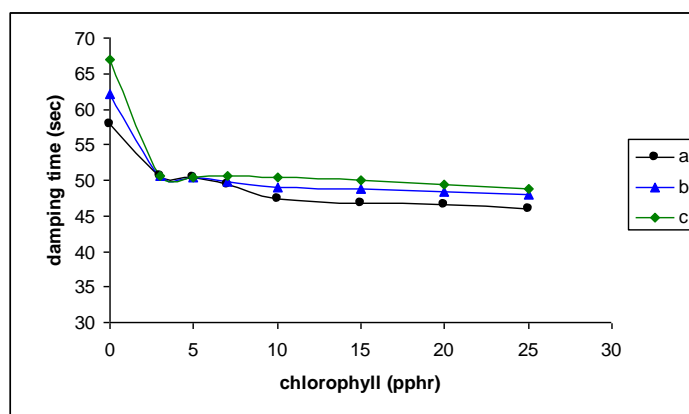
من خلال الشكل (3) و الشكل (4) نلاحظ ان المنحني a يبين انخفاض الارتدادية (Resilience) و زمن التخميد (Damping Time) مع زيادة نسبة اضافة الكلوروفيل الى العجنة المطاطية. ويعود ذلك الى زيادة كثافة الفراغات بين السلاسل المطاطية بفعل الكلوروفيل الذي يعمل كملدن , حيث تعمل هذه الفراغات على تخميد قوة الصدم وهذا يوافق باحثين اخرين [8]. وعند تعرض العينات الى اشعة UV وفترات زمنية مختلفة وكما مبين في المنحني (b) وكذلك المنحني (c) اذ نلاحظ ان الارتدادية وزمن التخميد تزداد عند التعرض لاشعة UV مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لاشعة UV (منحني a) وذلك بسبب زيادة كثافة التشابكات الحاصلة بسبب الجذور الحرة المتولدة بفعل اشعة UV , وهذه التشابكات تقيد حركة السلاسل المطاطية وبالتالي زيادة التشابكات تخفض من خواص التخميد ولذا ارتفعت الارتدادية وزمن التخميد. ولكن بالنسبة للعينة الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل نلاحظ حصول زيادة كبير بالارتدادية وزمن التخميد بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان واربعة

اسباب مقارنة بنسبة الزيادة بالارتدادية وزمن التخميد للعينات المضاف لها كلوروفيل لكون ان الكلوروفيل يمتص اشعة UV ويحولها الى طاقة حرارية غير مؤذية اي يعمل كمثبت (Stabilizer) وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثين آخرين [1,9,10].



الشكل (3) تأثير التعرض لأشعة UV على الارتدادية بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل

(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لأشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة اربعة اسابيع



الشكل (4) تأثير التعرض لأشعة UV على زمن التخميد بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل

(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لأشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة اربعة اسابيع

الاستنتاجات:-

1. بإضافة صبغة الكلوروفيل الى المطاط سوف تنخفض الصلادة الارتدادية وزمن التخميد اي ان الكلوروفيل يعمل كملدن (Plasticizer) ومضعف لقوى التجاذب الجزيئية الداخلية ما بين سلاسل المطاط.
2. يعمل الكلوروفيل كمثبت (Stabilizer) اي انه يحمي المطاط من اشعة UV , اذ انه يقلل من مقدار الارتفاع بالصلادة والارتدادية فزمن التخميد مقارنة بالعينات الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل.
3. ان افضل نسب الكلوروفيل المضافة الى المطاط الطبيعي والتي تعمل موازنة بين الخواص الميكانيكية تتراوح % (3-10).

المصادر References

- 1- AL- Asadee " Addition of Some Natural Pigments as Colorants and Stabilizers Materials for Polymers" Ph.D. thesis, Engineering College, Babylon University, 2007.
- 2- Milgrom L., "Chlorophyll is Thicker than Water", New Scientist, PP. 12,(1985).
- 3-Potrykus I., "Nutritional Improvement of Rice to Reduce Malnutrition in Developing Contries, in Plant Biotechnology", Kluwer Academic Publishers, (2003).
- 4- Galt, B. Maxell, Mod. "Plastics", vol. 42, No. 12, PP 175, (1964).

- 5 - <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/>
- 6- Harborne, "phytochemical Methods", 2nd edition, London, Chapman and Hall, (1984).
- 7- Robert O. Babbit" the Vanderbilt Rubber Handbook" Published by R.T. Vanderbilt Company Inc, 1987.
- 8- المسعودي, عودة جبار "تحضير مواد مطاطية مركبة ودراسة استخدامها في الوسائد لامتصاص الاهتزازات" أطروحة ماجستير, جامعة بابل كلية الهندسة , 2008
- 9- Luiz Guilherme M. and Uilame Umbelino G., "Viability of Use of PVC Tubes in Solar Collectors : An Analysis of Materials", Brazil, (2003).
- 10- Dr. Gertraund Goldhan, and Dr. Johannes Ehrlenspiel, "Light- Protection for Food Packaging", Fraunhofer- Gesellschoft- Presse, (2006).