تاثير اضافة صبغة الكلوروفيل على الوزن النوعي وخواص الشد للمطاط الطبيعي وحمايتها من اشعة UV

د. محمد حمزة المعموري*, د. كاظم فنطيل السلطاني* و مسار نجم عبيد*

تاريخ التسلم:2008/12/15
تاريخ القبول:2009/5/7

الخلاصة

ان الهدف من هذا البحث هواستخدام 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 pphr(25-0) لدراسة تاثير تلك الصبغة على خواص المطاط الطبيعي وتبين انه عند اضافة نسب مختلفة من صبغة الكلوروفيل نلاحظ انخفاض الوزن النوعي (من 0.997 الى 0.986) ومقاومة الشد MPa(من 13.295 الى 8.384) ومعامل المرونة MPa (من 2.745 الى 1.312) وذلك لكون الكلوروفيل يعمل كملدن اذ تتداخل جزيئاته بين جزيئات البوليمر وتضعف الترابط بينها . وهذا يعني ان صبغة الكلوروفيل تعمل كمادة مزيتة 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 والمستخدمة حاليا لتجنب سميتها وكلفتها المرتفعة.

Effect Chlorophyll Pigment on Specific Gravity And Tensile Properties For Natural Rubber And Protect It From UV Ray

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 specific gravity (from 0.997 to 0.986), tensile strength (from 13.295 to 8.384)MPa, modulus of elasticity (from 2.745 to 1.312) MPa. This mean is chlorophyll pigment is doing as lubricant material to facility the moving of molecules chain one on anther and act as stabilizer that protect rubber from UV light because it absorbed UV light and transmit it to no harm heat .Therefore this work exists 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, المزيتات, مضافات لمقاومة التقادم, الملونات, معوقات الاشتعال, العناصر النافخة, عناصر التشابك, الحاميات من أشعةUV والمالئات.يطلق مصطلح الإضافة على أية مادة تندمج بتراكيز 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 اجلها 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

* قسم هندسة المواد, كلية الهندسة, جامعة بابل/ بابل

https://doi.org/10.30684/etj.27.15.20
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.

سامة عند استعمالها في صناعة الأدوات التي تكون في تماس مباشر مع المستخدم (2003)[3].

ومن اهم المضافات المثبتات ومانعات التأكسد التي لها أهمية كبيرة في صناعة البوليمرات وذلك لأنها تعمل على زيادة من مدى درجة حرارة الاستخدام وعمرالمنتج,فعند صناعة البوليمرات 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 ,مانعات للأكسدة ومثبتات اتجاه أشعة UV (1964)[4] .المضافات لمقاومة التقادم (Anti-Aging) تكون مرتبطة مع تحسين مقاومة التشكيل والأمثلة على التقادم تتضمن الهجوم بالأوكسجين والأوزون والتحلل بأشعة UV, أما مانعات الأكسدة فهي تضاف لمنع أو إيقاف تفاعلات الجذور الحرة والتي تحدث أثناء الأكسدة.يقود الامتصاص لأشعةUV من قبل البوليمرإلى إنتاج الجذور الحرة والطريقة الوحيدة لإنتاج الثبات اتجاه أشعة UV هي بإضافة مواد ماصة لأشعة UV مثل اسود الكاربون فهو يعمل على تبديد الطاقة بصيغة غير مؤذية[1] .وفي هذا البحث تم اضافة صبغة الكلوروفيل الى المطاط الطبيعي كمادة مثبتة طبيعية بدل من المثبتات الصناعية المضرة بالصحة.ودراسة تأثير ذلك على بعض الخواص الميكانيكية والفيزيائية للمركب الناتج.

الكلوروفيل Chlorophyll:

الكلوروفيل 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. والكلوروفيل 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 (2007)[1].

كيميائيا , جزيئة الكلوروفيل تتضمن نواة من (Porphyrin (Tetrapyrrole مع ذرة مغنيسيوم في المركز وسلسلة جانبية طويلة (ذيل طويل) من الهيدروكاربون مرتبطة خلال مجموعة الحامض الكاربوكسيلي , ويوجد خمسة أنواع من الكلوروفيل في النبات وجميعها لها نفس التركيب الأساسي ولكنها تظهر اختلافات في طبيعة السلاسل الجانبية المرتبطة مع نواة Porphyrin كما في الشكل (1) حيث الكلوروفيل b يختلف فقط في امتلاكه لمجموعة الالديهايد بدل من المثل المرتبطة إلى الجانب الأيمن العلوي لحلقة (Pyrrole)[1] , والكلوروفيل 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 Algae (2007) [1].

العملي: -

استخلاص صبغة الكلوروفيل

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

1. تنظيف (غسل) اوراق الكرفس وتجفيفها عند درجة حرارة 40ºC.
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 علبة محكمة الغطاء لحين استخدامها.

العجنة الأساس (Master Batch)

تتكون العجنة الأساس من المطاط الطبيعي نوع SVR3مع بعض المضافات والتي تم اعتمادها على أساس المواصفات القياسية العالمية المذكورة في المصدر رقم

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

(1987)[7] . والجدول(1) يبين محتويات العجنة المستخدمة.

تم اضافة صبغة الكاوروفيل بنسب مختلفة pphr (3,5,7,10,15,20,25) الى العجنة المطاط الطبيعي كما مبين في الجدول (2) . وقد تم اجراء بعض الفحوصات الفيزيائية والميكانيكية لمعرفة مدى تاثير الكلوروفيل على الوزن النوعي وخواص الشد للمطاط الطبيعي

عملية الخلط (Mixing Process)

إن عملية الخلط (Mixing) والمجانسة أو ما يسمى بعملية المضغ للمواد الداخلة في العجنة المطاطية يتم باستخدام العصارة 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 $70C^{o}$, واضافة بقية المكونات حسب التسلسل المبين في الجدول (1) مع الخلط المستمر عدة مرات عند اضافة كل مادة · وبعد اكمال العجنة الاساسية يتم اضافة محلول صبغة الكاوروفيل الى العجنة المطاطية ومع الخلط المستمروحسب النسب المذكورة اعلاه. ومن ثم تبريد العجنة الى درجة حرارة الغرفة .

تحضير وفحص العينات

تحضير و فحص عينات الوزن النوعي

اولا: تحضر عينات الفحص باتباع الخطوات التالية:

1. تسخين أولي للقالب المعدني إلى درجة 150ºC وهذا القالب بأبعاد (طول×عرض×سمك) mm (200× 180 ×6.5) 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. ويملئ بالكمية المطلوبة من العجنة .
3. يوضع القالب في المكبس الهيدروليكي تحت ضغط 200psi ودرجة حرارة 150ºC لمدة (30 min.)لإنجاز عملية الفلكنة .
4. تستخرج العينات من القالب وتترك لمدة (24hrs.) للتبريد قبل الاختبار.

ثانيا: يتم الفحص باستخدام جهاز (Mansanto-Densitorn)الموجود في معمل اطارات بابل وذلك بوزن النموذج في الهواء أولا ومن ثم في الماء إذ تحسب حسب المعادلة الآتية :

$$\text{الوزن النوعي} = \frac{\text{وزن الجسم في الهواء}}{\text{وزن الجسم في الهواء – وزنه في الماء}}$$

تحضير وفحص عينات مقاومة الشد ومعامل المرونة:

اولا: تحضر عينات الفحص باتباع الخطوات التالية:

1. تسخين القالب الى درجة حرارة 145ºC.
2. وباستخدام القفازات تم استخراج القالب من الفرن ثم يلي ذلك تزييت كل اء القالب ويملئ بالكمية المطلوبة من العجنة .
3. بعد وضع الغطاء على القالب في المكبس الهيدروليكي يسلط ضغط على القالب بحدود 200psi وبدرجة حرارة 145ºC لمدة 45min. وحسب المواصفات القياسية الأمريكية ASTM-D3182 وكذلك ASTM-D13192 .
4. بعد الفترة(45min.) يفتح القالب وتستخرج الشريحة (Slice) وتترك لمدة (24hrs.) للتبريد .
5. تقطع اربعة اوثلاث عينات اختبارية قياسية (Dumbbell Specimen) من الشريحة المفلكنة (Vulcanized Slice) حيث يتم القطع بواسطة قاطع يدوي.

ثانيا: يتم الفحص باستخدام جهاز فحص خواص الشد (MonsantoT10tensometerEquipment) الموجود في معمل اطارات بابل والذي يكون متحكما به المعالج الدقيق (microprocessor) مع راسم بياني

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

(Plotter) ومنظومة تثبيت هوائي للعينة (Pneumatic Sample Holder) وهو مصمم لاختبار مقاومة الشد ومعامل المرونة ونسبة الاستطالة عند القطع طبقا للمواصفة ASTM (D-412-88).

قبل عملية الفحص يتم إدخال أبعاد العينة (السمك والعرض) لذاكرة الجهاز وهذا يساعد على الحصول على الاستطالة والإجهاد المطلوب لها والذي يسجل من قبل الجهاز ، حيث تكون حركة احد الفكين الى الاعلى وبسرعة (.mm/min 50) والفك الاخر ثابت ,وبواسطة الراسم البياني (Plotter) نحصل على منحني اجهاد – انفعال.

جهاز فحص تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV)

وقد تم استخدام عينات الشد وعينات الوزن النوعي المحضرة سابقا إذ توضع في جهاز (UV) نوع (Oviel Corporation) إذ يعمل هذا الجهاز بقدرة مقدارها Watt 16 ($380kJ.mol^{-1}$) ومدى موجي nm (275-380)وحسب المواصفات القياسية الأمريكية (ASTM-D-1148-70) وتترك هذه العينات لفترات زمنية مختلفة اذ تترك عينات الشد لمدة اسبوع وثلاث اسابيع وبعدها يتم فحصها ومقارنة النتائج مع نتائج العينات الغير متعرضة لاشعة UV , اما عينات الوزن النوعي فتوضع في الجهازوتترك لمدة اسبوعان واربعة اسابيع وبعدها يتم فحصها ومقارنة النتائج مع نتائج العينات الغير متعرضة لاشعة UV.

النتائج والمناقشة:-

ان اضافة المستخلصات النباتية الى البوليمربشكل 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.

تأثير إضافة 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:

الوزن النوعي Specific Gravity

من خلال الشكل (2) نلاحظ ان المنحني a يبين انخفاض الوزن النوعي (Specific Gravity) مع زيادة نسبة اضافة صبغة الكلوروفيل الى العجنة المطاطية . ويعود ذلك إلى إن جزيئات الكلوروفيل تعمل كملدن(Plasticizer) اذ تتغلغل وتنتشر مابين سلاسل المطاط مما يؤدي الى اضعاف لقوى التجاذب الجزيئي الداخلي (Intermolecular Interaction Forces) بين سلاسل المطاط و تباعد السلاسل لكونها جزيئات كبيرة مما يؤدي الى خلق فراغات نسبية ما بين السلاسل , وايضا لكون الكلوروفيل يضاف الى العجنة وهو مذاب في الاستون واثناء القولبة يتبخرالاستون تاركا فراغات داخل السلاسل المطاطية مما يؤدي الى خفض الكثافة لوحدة الحجم وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثين اخرين [1] .

وعند تعرض العينات الى اشعة UV ولفترات زمنية مختلفة وكما مبين في المنحني (b) وكذلك المنحني (c) اذ نلاحظ ان الوزن النوعي يقل عند التعرض لاشعة UV مقارنة بالقيمة المناضرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لاشعة UV (منحني a) وذلك بسبب ان اشعة UV تعمل على كسر بعض الاواصر وتكوين الجذور الحرة وحصول التشابكات (Cross Linking) مما تؤدي الى تحرر غازات كناتج عرضي والتي تفقد من وزن العينة لوحدة الحجم , وأيضا نتيجة إلى نسبة التشابكات الكبيرة المتكونة بفعل اشعة UV سوف يحدث انكماش بالعينة تؤدي الى خلق شقوق في العينة تزداد بزيادة فترة التعرض لاشعةUV , حيث تعمل هذه الشقوق على خفض الكثافة وبالتالي يقل الوزن النوعي وكما هو الحال بالنسبة الى العينة الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل حيث نلاحظ حصول نقصان كبير بالوزن النوعي بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان وأربعة أسابيع مقارنة بالعينات

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

المضاف لها كلوروفيل لكون ان الكلوروفيل يمتص اشعة UV ويحولها الى طاقة حرارية غير مؤذية وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثين اخرين [1,8] . وهذه الالية تشابه الية عملية التركيب الضوئي, حيث ان معظم جزيئات الكلوروفيل تعمل على تحويل الضوء الى حرارة غير مؤذية تستعمل في عملية البناء الضوئي [1,9,10]. وهذا يعني ان الكلوروفيل يكون له القدرة على حماية المطاط ,اي انه يعمل كمثبت (Stabilizer) [1,11]

مقاومة الشد Tensile Strength و معامل المرونة Modulus of Elasticity

من خلال الشكل (3) و الشكل (4) نلاحظ ان المنحني a يبين انخفاض مقاومة الشد ومعامل المرونة 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 ولفترات زمنية مختلفة وكما مبين في المنحني (b) يبين عند تعرض العينات لاشعة UV لمدة اسبوع واحد نلاحظ تحسن طفيف بخاصية الشد ومعامل المرونة مقارنة بالقيمة المناضرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لاشعة UV (منحني a) ويعزى ذلك الى خلق جذور حرة في السلاسل المطاطية بفعل اشعة UV التي تعمل على كسر بعض الاواصرالقريبة من السطح , وتعمل هذه الجذور على تكوين التشابكات (Cross Linking) بنسبة قليلة بين السلاسل المطاطية مما سبب في زيادة مقاومة الشد ومعامل المرونة.

ولكن عند تعرض العينات لمدة اطول كما هو الحال في المنحني (c) نلاحظ حصول نقصان بقاومة الشد ومعامل المرونة نتيجة لكثرة التشابكات التي تؤدي الى انكماش العينة وتكوين الشقوق (Crack) وتزداد هذه الشقوق مع زيادة مدة تعرضها لاشعة UV وبالتالي تنخفض مقاومة الشد ومعامل المرونة , ولكن نلاحظ ان معدل الانخفاض في مقاومة الشد ومعامل المرونة بالنسبة للعينات المضاف لها صبغة الكلوروفيل كان طفيفا قياسا بالعينة الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل وهذا يعطي نتيجة واضحة على قيام صبغة الكلوروفيل بحماية المطاط من الانحلال باشعة UV وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثين اخرين [1] .

الأستنتاجات: -

1. باضافة صبغة الكلوروفيل الى المطاط سوف تنخفض مقاومة الشد ومعامل المرونة والوزن النوعي اي ان الكلوروفيل يعمل كملدن (Plasticizer) ومضعف لقوى التجاذب الجزيئية الداخلية مابين سلاسل المطاط.
2. عندما يزداد زمن التعرض لأشعة UVيعمل الكلوروفيل كمثبت (Stabilizer) اي انه يحمي المطاط من اشعة UV , اذ انه يقلل من مقدارالانخفاض بالوزن النوعي ومقاومة الشد ومعامل المرونة مقارنة بالعينات الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل.
3. ان افضل نسب الكلوروفيل المضافة الى المطاط الطبيعي والتي تعمل موازنة بين الخواص الفيزيائية والميكانيكية 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).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[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] Luiz Guillherme M. and Uilame Umbelino G., "Viability of Use of PVC Tubes in Solar Collevtors : An Analysis of Materials", Brazil, (2003).
[9] Joanna Ston,"Ogeanologia" 42 (4), PP. 449 – 471, Institute of Oceanology PAS, (2000).
[10] Raymond Chang,"Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences", University science Book, (2000).
[11] Dr. Gertraund Goldhan, and Dr. Johannes Ehrlenspiel, "Light-Protection for Food Packaging", Fraunhofer- Gesellschoft- Presse, (2006).

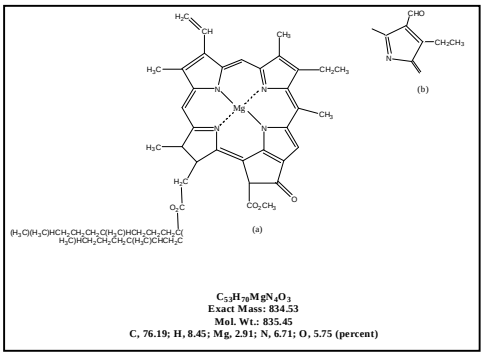
الجدول رقم (1) مكونات العجنة المطاطية المستخدمة بدون اضافة

Compounding ingredients	pphr
مطاطي طبيعيSVR3	100
حامض الستاريك	2
اوكسيد الخارصين	5
MBTS	1
كبريت	2.75

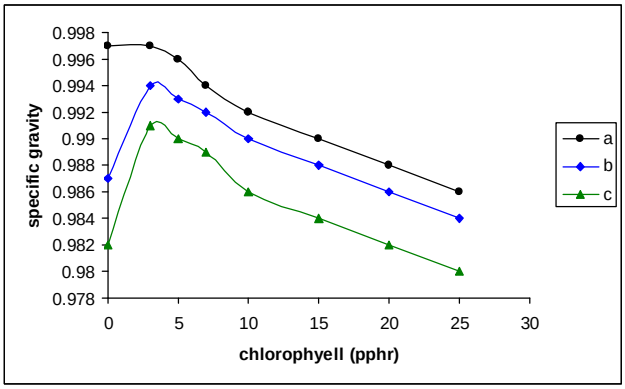
الجدول رقم (2) نسبة الكلوروفيل المضافة الى العجنة المطاطية

نسبة الكلوروفيل pphr	نسبةالعجنة المطاطية pphr
0	100
3	100
5	100
7	100
10	100
15	100
20	100
25	100

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

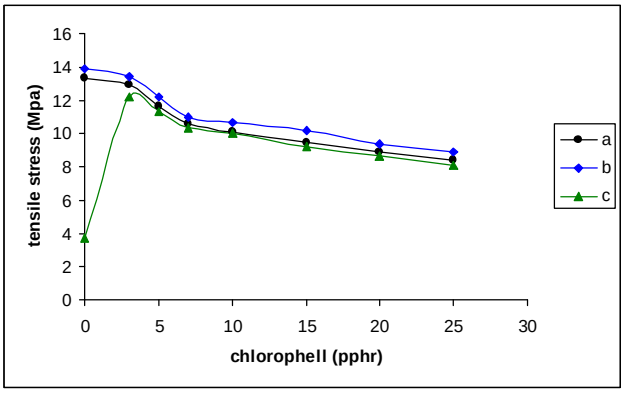


الشكل (1) التركيب لجزيئة الكلوروفيل من نوع a و b [6]

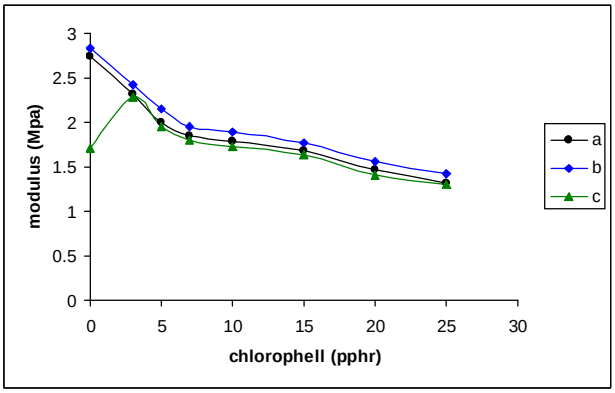


الشكل (2) تأثير التعرض لأشعة UV على الوزن النوعي بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اربعة اسابيع

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل (3) تاثير التعرض لأشعة UV على مقاومة الشد بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوع
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة ثلاثة اسابيع



الشكل (4) تاثير التعرض لأشعة UV على معامل المرونة بإضافة نسب المختلفة من الكلوروفيل
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوع
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة ثلاثة اسابيع

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com