تاثير اضافة صبغة الكلوروفيل على الصلادة وخواص التخميد للمطاط الطبيعي

د. محمد حمزة المعموري — **استاذ مساعد** — **جامعة بابل**
د. كاظم فنطيل السلطاني — **مدرس** — **جامعة بابل**
مسار نجم عبيد — **مهندس** — **جامعة بابل**

الخلاصة:

ان الهدف من هذا البحث هو استخدام صبغات طبيعية مستخلصة من النباتات مثل الكلوروفيل كمادة ملدنة Plasticizers وبطريقة مبسطة, وقد تم تحضير عينات مطاطية باضافة نسب مختلفة من صبغة الكلوروفيل pphr(0 -25) لدراسة تاثير تلك الصبغة على خواص المطاط الطبيعي, وتبين حصول انخفاض في 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 . كما تم دراسة تاثير هذه المادة على خواص التخميد في درجات الحرارة الواطئة C ° (0,-8) ,اذ لوحظ تحسن في خواص التخميد في درجات الحرارة الواطئة C ° (0,-8) للعينات المضاف لها صبغة الكلوروفيل بنسبة اكبر من العينة الغير مضاف لها هذه المادة . وهذا يعني ان صبغة الكلوروفيل تعمل كمادة مزيتة تسهل حركة السلاسل الجزيئية الدقيقة على بعضها. وبالتالي يخرج البحث ببديل جيد للملدنات الصناعية والمستخدمة حاليا لتجنب سميتها وكلفتها المرتفعة.

Effect of Addition Chlorophyll Pigment on Hardness And Damping Properties

Abstract:

The aim of this research to use extracted natural pigments which extracted plants such as chlorophyll as plasticizer 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. Also developed from damping properties of rubber at low temperatures (0,-8) °C by good percent in compare with pure sample, this mean is chlorophyll pigment is doing as lubricant material to facility the moving of molecules chain one anther and this

work exists with a good replacement for synthetics plasticizers 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].

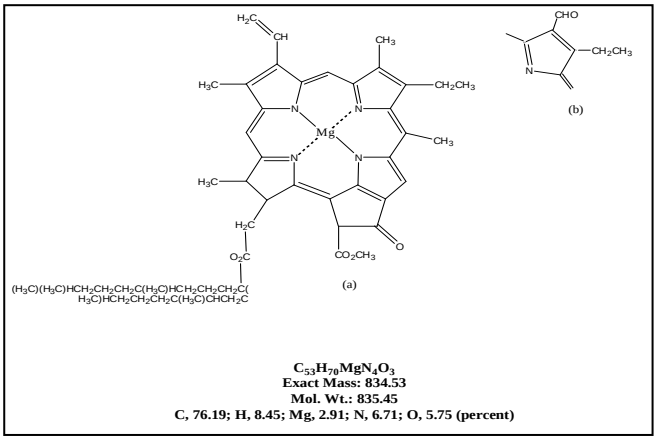
يجب أن لا تؤثر المادة المضافة على صفات المركب عدا الصفة التي من اجلها تم إضافة هذه المادة ويجب أن لا تسبب المادة المضافة أي تغير باللون وان لا تظهر لون غير مرغوب به وان لا تسبب رائحة كريهة ولا تكون سامة عند استعمالها في صناعة الأدوات التي تكون في تماس مباشر مع الأطعمة [3] . حيث ان معظم المضافات الصناعية تكون سامة وتسبب امراض كثيرة منها مرض السرطان ,ومن اهم المضافات التي تضاف الى البوليمرات والتي تسبب الكثير من الامراض والمخاطر الصحية على الانسان هي ملدنات الفثالت (Phthalate Plastizers) اذ تكون المواد البوليمرية النقية صلدة Rigid وهشة ولذا تضاف الملدنات الى المواد البوليمرية بكميات كبيرة قد تصل إلى 60% وزنا من المنتج النهائي لصنع منتجات بوليمرية مرنة Flexible مثل مواد التسقيف ومغلفات الجدران , اما بالنسبة للمطاط فتضاف الملدنات لتحسين من مرونته (Flexibility) [4].ولذا تم اضافة صبغة الكلوروفيل الى المطاط كملدن طبيعي بدل من الملدنات الصناعية المضرة بالصحة.

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 ليس 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 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 [1].



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

<u>الجزء العملي:-</u>

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

الجدول رقم (1) مكونات العجنة المطاطية المستخدمة بدون اضافة

Compounding ingredients	pphr
SVR3مطاطي طبيعي	100
حامض الستاريك	2
اوكسيد الخارصين	5
MBTS	1
كبريت	2.75

تم اضافة صبغة الكلوروفيل 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

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

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 العينات

تحضير عينات الصلادة التي تستخدم في فحص الارتدادية وزمن التخميد

تحضر عينات الفحص باتباع الخطوات التالية:

1. تسخين أولي للقوالب 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. يتم 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.

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) لقياس الصلادة المتسببة بواسطة الحمل الرئيسي والفحص يتم طبقا للمواصفة (ASTM D-1415).

يستخدم التأزيز (Bazzaring) لمنع الاحتكاك بين سطح المطاط والمثلم (indenter) والذي يكون بواسطة آلة الاهتزاز ، و ينفذ الاختبار عند درجة حرارة ($23\pm2c^o$).

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 4 ملم وعلى بعد 260mm من مركز القرص ، الاختبار يجري حسب المواصفات القياسية الأمريكية ASTM-D1054 حيث تضيف الكرة

والمسند مجتمعتين 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 أستقراريه فإن الكرة تلامس مركز السطح لنموذج الفحص.

قبل وضع القرص المطاطي في جهاز فحص الارتدادية يجب تسخين القرص الى درجة حرارة 50 ºC ولمدة (30min.) ثم يوضع في جهاز الفحص حيث ان موضع وضع القرص (حامل النماذج) مسخن اليا بدرجة حرارة 50 ºC 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 45º وتسجل مقدار الارتدادية (R%) والجهاز مبرمج لحسابها انيا وحسب المعادلة (1)

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

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.

فحص خواص الارتدادية وزمن التخميد بدرجة حرارة منخفضة

A – فحص خاصية الصلادة والارتدادية وزمن التخميد بدرجة الصفر المئوي

1. تبريد العينات الى درجة حرارة الصفر المئوي وذلك بوضع العينات في اكياس نايلون محكمة ومن ثم وضعها في ماء مقطر وتركها في الثلاجة لغاية الانجماد .
2. قياس الارتدادية وزمن التخميد للعينات باستخدام جهازالارتدادية المذكور اعلاه.

B - فحص خاصية الصلادة والارتدادية بدرجة (-8ºC).

1. وضع العينات في كيس وغمرها في ماء مالح مشبع بالملح وتركها في الثلاجة حتى ينجمد الماء المالح مع وجود محرار.
2. قياس الارتدادية وزمن التخميد للعينات باستخدام جهازالارتدادية المذكور اعلاه.

النتائج والمناقشة:-

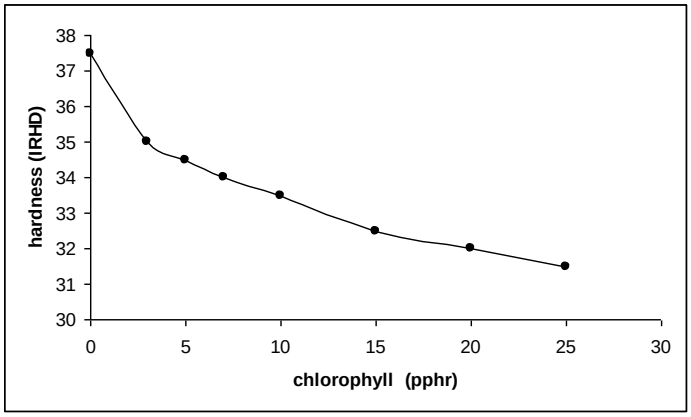
يناقش هذا الفصل نتائج بعض الاختبارات الفيزيائية و الميكانيكية للعجنات المطاطية التي تم اضافة لها صبغة الكلوروفيل . علما ان اضافة المستخلصات النباتية الى البوليمربشكل عام والمطاط بشكل خاص يفتقر الى البحوث العلمية لذا ستكون المقارنة بين العجنات المضاف لها المستخلصات النباتية والغير مضاف لها ,تم دراسة تأثير هذه المستخلصات على بعض الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعجنات المطاطية.

تأثير إضافة الكلوروفيل :

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

الصلادة Hardness

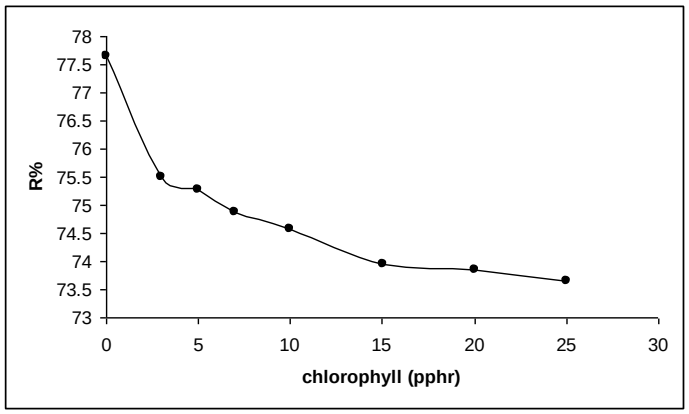
من خلال الشكل (2) نلاحظ انخفاض الصلادة (Hardness) مع زيادة نسبة اضافة الكلوروفيل الى العجنة المطاطية ويعود السبب الى ان الكلوروفيل يعمل كملدن(Plasticizer) ومضعف لقوى التجاذب الجزيئي الداخلي (Intermolecular Interaction Forces) بين سلاسل المطاط وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثين اخرين [1] .



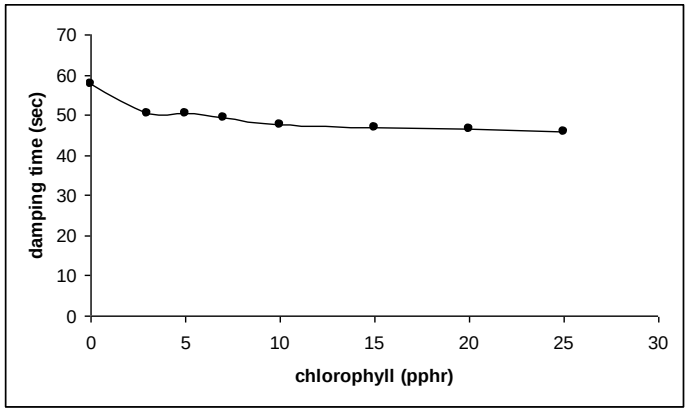
الشكل (2) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على الصلادة

الارتدادية Resilience و زمن التخميد Damping Time

من خلال الشكل (3) و الشكل (4) نلاحظ انخفاض الارتدادية (Resilience) وزمن 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].



الشكل (3) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على الارتدادية R%



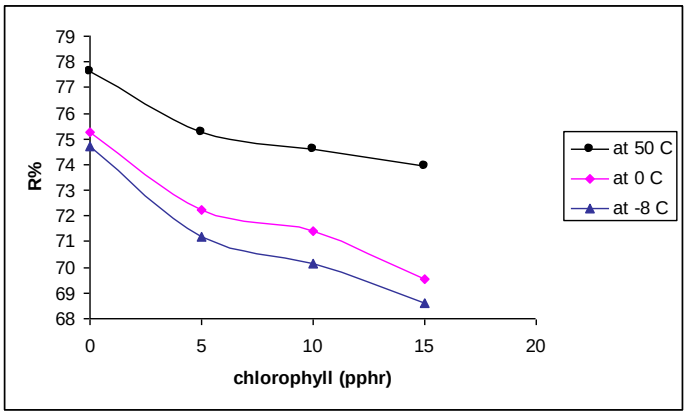
الشكل (4) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على زمن التخميد (sec)

تأثير إضافة صبغة الكلوروفيل لمقاومة تأثير درجة الحرارة الواطئة

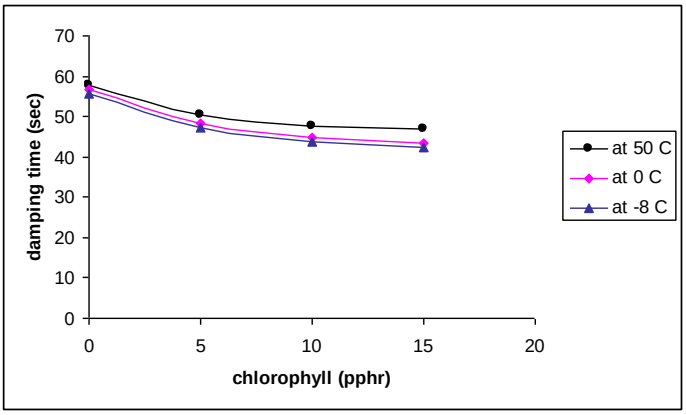
من خلال الشكل (5) و الشكل (6) نلاحظ إن المنحني عند درجة حرارة 0°C وكذلك المنحني عند درجة حرارة 8°C- يبين إن الارتدادية وزمن التخميد تنخفض عند التبريد مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني عند درجة حرارة 50°C ويعود السبب الى ان تركيب المطاط الطبيعي الذي يمتاز بانتظامية عالية لذا فهو يميل للتبلور عند درجات الحرارة الواطئة, مما يؤدي الى تحسن الجساءة وانخفاض الارتدادية وزمن التخميد للمطاط الطبيعي, ولكن عند التسخين يكون العكس بالعكس.

ولكن بالنسبة للعينة الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل نلاحظ حصول انخفاض بالارتدادية وزمن التخميد بمقدار اقل مقارنة بنسبة الانخفلض بالارتدادية وزمن التخميد للعينات المضاف لها صبغة الكلوروفيل لكون إن الكلوروفيل يعمل كملدن ويخفض درجة حرارة الانتقال الزجاجية (Tg) للمطاط إذ انه يكسب سلاسل المطاط مرونة وقابلية على الحركة اكبرمما يؤدي

الى انتظام السلاسل وزيادة نسبة التبلور بمقدار اكبر من العينة الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل ولذا تنخفض الارتدادية وزمن التخميد بمقدار اكبر . ولكن فيما اذا انخفضت درجة الحرارة اوطئ من Tg فان الارتدادية وزمن التخميد تزداد بسبب تغيرسلوك المطاط من الحالة المطاطية المرنة الى الحالة الزجاجية الهشة مما يسبب في ارتفاع الارتدادية وزمن التخميد.



الشكل (5) تاثير التبريد على الارتدادية باضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل



الشكل (6) تاثير التبريد على زمن التخميد باضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل

الأستنتاجات:-

1. باضافة صبغة الكلوروفيل الى المطاط سوف تنخفض الصلادة والارتدادية وزمن التخميد اي ان الكلوروفيل يعمل كملدن (Plasticizer) ومضعف لقوى التجاذب الجزيئية الداخلية مابين سلاسل المطاط.
2. ان افضل نسب الكلوروفيل المضافة الى المطاط الطبيعي والتي تعمل موازنة بين الخواص الفيزيائية والميكانيكية تتراوح %(3-10)
3. مقدار التحسن لخواص التخميد عند درجة حرارة واطئة ^{o}C (0,-8) للعينات المضاف لها الكلوروفيل يكون بنسبة اكبر من العينة الغير مضاف لها الكلوروفيل وذلك لكون الكلوروفيل

يعمل كملدن (Plasticizer) ويخفض Tg للمطاط اذ انه يكسب سلاسل المطاط مرونة وقابلية على الحركة اكبرمما يؤدي الى انتظام السلاسل وزيادة نسبة التبلور بمقدار اكبر من العينة الغير مضاف لها صبغة الكلوروفيل ولذا تنخفض الارتدادية وزمن التخميد بمقدار اكبر.

References ***المصادر***

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- Koemer and Robert M., "Environmental Protection", designing with Geosynthetics, 4th additions, prentice Hall, (2003).

5 - http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/,2008.

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 .