الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690

website : http:// jsci.utq.edu.iq Email: utjsci@utq.edu.iq

تحضير صبغة الكركمين ودراسة تأثيرها في زيادة ثباتية البولي اثلين الواطيء الكثافة

إيناس عبد العزيز الناصر* زياد طارق المالكي** علياء عبد الحسن عبد الكريم

قسم كيمياء وتكنلوجيا البوليمرات – مركز ابحاث البوليمر – جامعة البصرة

*einasalnasir@yahoo.com

**ziyad.almalki@yahoo.com

الملخص

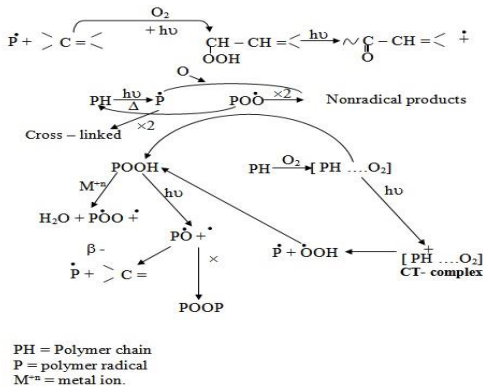
تم في هذا البحث تحضير ودراسة مركب الكركمين لاستخدامه كصبغة مثبته عاكسة للاشعة فوق البنفسجية وممضاد للأكسدة لمادة البولي اثلين واطئ الكثافة في الوقت ذاته ، حيث تمتاز المادة المحضرة بأحتوائها على مجاميع فينولية (Ar–OH group) والتي تعد من المجاميع المهمة في قنص الجذور الحرة وتثبيط عملية الانشطار الحاصل في السلسلة البوليمرية . تم تقييم المادة المستخصلة وذلك بأضافتها بنسب مختلفة (١٠٠، ٢٠٠، ٣٠٠) جزء بالمليون الى البوليمر ومزجها معه حيث اظهرت النماذج الحاوية على المادة المحضره ثباتية عالية ضد التفكك الضوئي مقارنة بالنماذج غير الحاوية على هذه المادة.

الكلمات المفتاحية : بولي اثلين واطيء الكثافة ، تحلل ضوئي ، تثبيت ضوئي ، كركمين ، مثبت ضوئي .

١ – المقدمة

١-١ التحلل الضوئي للبولي اثلين واطئ الكثافة Low density polyethylene photodegradation

يحتوي البولي أثلين واطئ الكثافة (LDPE) على نوعين من الاواصر فقط ،هي الاصرة كاربون كاربون (C–C) والاصرة كاربون هيدروجين (C–H) وعليه فانه نظرياً يجب ان لا يتأثر باشعة الشمس لعدم احتواء تركيبه على مجاميع تتأثر بالضوء ، لكن البولي أثلين الواطئ الكثافة التجاري يحتوي على عدد من الشوائب قد تكون داخلية او خارجية (Internal or External) تدعى بالمواد المتحسسة للضوء (Photosensitizes) تجعل البوليمر يمتص الضوء وتحفز التفاعلات الكيميائية الضوئية (Photo Chemical Reactions) وهذه الشوائب يمكن ان تنشأ من خلال عوامل متعددة منها على سبيل المثال عمليات التصنيع (Processing and Fabrication) حيث تؤدي هذه العمليات إلى أدخال مواد شائبة متحسسة للضوء في البوليمر مثل :الهيدروبيروكسيدات ومجاميع الكاربونيل التي تتكون بالاكسدة بتأثير درجات الحرارة العالية، وكذلك يمكن أن يحتوي على مواد متحسسة للضوء تكونت خلال عملية بلمرة المونيمر مثل مجموعة الفنلدين الغير مشبعة وبقايا العامل المساعد. ان وجود واحدة او أكثر من هذه الشوائب المتحسسة للضوء يمكن ان تكون مسؤولة عن خطوة البدء للاكسدة الضوئية في البولي أثلين عند تعريضهللاشعة فوق البنفسجية (طول موجي يتراوح بين (٢٨٠–٤٠٠) نانومتر. [2–1] بصورة عامة الاكسدة الضوئية Photo Oxidation للبولي أثلين واطيء الكثافة المبدوءه او المحفزة بوساطة العوامل المذكورة سابقاً يمكن توضيحها من خلال المخطط (١) : [3]



المخطط (١) الاكسدة الضوئية للبولي أثيلين واطىء الكثافة (LDPE)

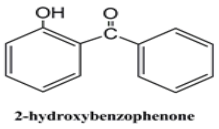
ومن بين العديد من المضافات المستخدمة عادة في رقائق البولي اثلين الواطئ الكثافة تكون المثبتات الضوئية هي الاكثر أهمية من الناحية التطبيقية قسمت المثبتات الضوئية حسب ميكانيكية تأثيرها في عمليات التفكك الضوئي إلى اربعة اصناف وهي:

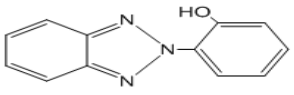
١-١-١ عاكسات الاشعة فوق البنفسجية Ultraviolet Screeners

تعمل هذه المضافات كعاكسات للاشعة وهي بذلك تقلل من نفاذ الاشعة فوق البنفسجية للمادة البوليمرية مما يؤدي إلى الحد من تأثيرها الضار. وهذه المثبتات يمكن أستخدامها إما على شكل طلائات للبوليمر او تدخل ضمن تركيب البوليمر. ومن الامثلة عليها المعادن والصبغات ومن هذه الصبغات (الصبغات غير الشفافة) حيث تعمل على عكس الاشعة فوق البنفسجية من خلال سلوكها كعاكسات وبالتالي تقلل من نفوذها إلى البوليمر.

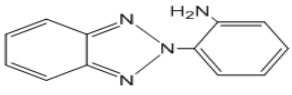
١-١-٢ ماصات الأشعة فوق البنفسجية UV – Absorbers

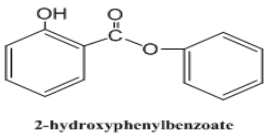
يعمل هذا النوع من المثبتات على امتصاص الاشعة الضارة مباشرة ومن ثم تشتيتها بشكل غير ضار عن طريق عمليات غير اشعاعية (Non– radioactive processes) ولهذا السبب يكون المثبت الاكثر فعالية هو الذي يمتلك أمتصاصية عالية في مدى الطول الموجي المؤثر بالنسبة للبوليمر. ومن المركبات المهمة التي تعمل كماصات للاشعة فوق البنفسجية هي مركبات الأتية [٤،٥،٦،٧]:

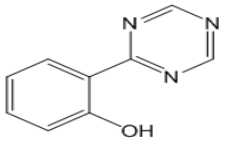




OR

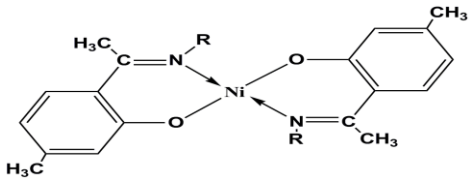






١-١-٣ مخمدات الحالة المثارة Excited – State Quenchers

حيث يعمل هذا النوع من المثبتات من خلال تثبيط الكروموفورات المثارة ضوئياً الموجودة في البوليمر قبل ان تدخل في تفاعلات كيميائية ضوئية ينتج عنها تفكك في البوليمر . وتعد معقدات النيكل الكلابية من بين مثبتات الأشعة فوق البنفسجية الأولى التي صنفت بوصفها مخمدات للحالة المثارة ومن أمثلتها المركب ذو التركيب التالي : [8,9]



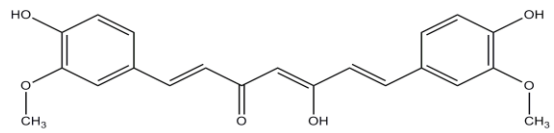
Diamagnetic nickel (II) Oxime chelates
R= OH, n-C_4H_9, C_6H_5

١-١-٤ محطمات الهيدروبيروكسيدات وقانصات الجذور الحرة Hydroperoxide Decomposer and Free-Radical Scavenger

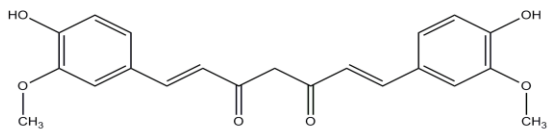
هذا النوع من المثبتات تكون فيه عملية التثبيت في من خلال أقتناص الجذور الحرة المتكونة بفعل قانصات الجذور الحرة او من خلال تحطيم الهيدروبيروكسيدات المتكونة وبذلك يتم تثبيط عملية النمو المتسلسل لتفاعلات تفكك السلسلة البوليمرية التي تؤدي إلى تحطيم البوليمر . وتعمل هذه المثبتات بالميكانيكيات نفسها التي تعمل بها في العمليات الحرارية عدا أنه يجب ان تمتلك أسقرارية جيدة تجاه الاشعة فوق البنفسيجة. [4]

١-٢ صبغة الكركمين

مركب الكركمين هو عبارة عن صبغة طبيعية ، وبصورة عامة هو عبارة عن مركب بولي فينولك فيتوكونستيتيونت polyphenolic phytoconstituent ويعزل من جذور نبات كوركما لونكا لين Curcuma longa Linn [10,11] ،او يمكن تحضيره مختبرياً ، ويعد من بين الملونات الغذائية المهمة المصرح بها عالمياً في مجال الاغذية والمستحضرات الدوائية [١٦-١٢]. وكما في التراكيب التالية :



Enol Form



Keto Form

٢- الجزء العملي

٢-١ المواد الكيميائية

٣-ميثوكسي- ٤-هيدروكسي بنزالديهايد ، اوكسيد البورون، ثلاثي مثيل بورات و البيوتيل امين مجهزة من شركة Fluka. N, N- ثنائي مثيل اسيتمايد ، اسيتايل اسيتون مجهزة من شركة Merck.

٢-٢ تحضير الكركمين [17]

وضعت ٥٠ غم (٠.١٣ مول) من٣-ميثوكسي- ٤-هيدروكسي بنزالديهايد و ١٣.٦٢ غم (٠.١٩ مول) من اوكسيد البورون في دورق كروي سعة ١٠٠٠ مل مرتبط بمكثف. ثم اضيف للمزيج ٩٤ مل من N,N- ثنائي مثيل اسيتمايد و ٢٠ غم (0.2 مول) من الاسيتايل اسيتون المقطرانياً و ٤٨.١٩ غم (٠.٤٦ مول) من ثلاثي مثيل بورات. سخن المزيج مع التحريك المستمر الى ٨٠ °م. ثم اضيف اليه ٨.٤١ غم (٠.١١ مول) من البيوتيل امين على شكل اجزاء خلال ساعتين من الزمن واستمرت عملية التسخين مدة ساعة اخرى. سكب في مزيج التفاعل وهو ساخن ٥٨٤ مل من محلول ٥ % حامض الخليك الساخن مع التحريك مدة ساعة. بعدها رشح الراسب المتكون وغسل بالماء المقطر (٥٠ مل، ثلاث مرات). ثم جفف الناتج واعيدت بلورته من الاسيتونتريل، إذ حُصل على بلورات برتقالية من الكركمين (نقطة انصهارها ١٧٧ - ١٧٨ °م).

٢-٣ تحضير نماذج الفحص (التشعيع) Preparation of LDPE Sample for UV – Irradiation

حضرت اللواح البولي أثلين الواطئ الكثافة الحاوية على المثبتات الضوئية (المركبات المحضرة في هذه الدراسة) بنسبة (% ٠.٣) في الشركة العامة للصناعات البتروكيمياوية من خلال استخدام جهاز المازج الباثق (Mixer and extruder) من نوع (Haake system torgue rheameter) 90 والمجهز من قبل شركة (Haak) الامريكية في درجة حرارة (160oC) [18] . حيث مزج 0.15 غم من كل مركب مع 49.85 غم من البولي أثلين واطئ الكثافة باستخدام المازج الميكانيكي في درجة حرارة تتراوح بين °C (١٥٠ - ١٤٠) وعدد دوراته (٣٢) دورة في الدقيقة ولمدة ١٥ دقيقة.

٢-٣-١ القولبة بالضغط

وضعت كمية من المخاليط المحضرة في الخطوة السابقة وبمقدار (3.5) غم في قالب التشكيل وبواسطة المكبس الهيدروليكي (F&R.Al.Haddad) والصنع داخل القطر والمجهز بنظام تبريد ومنظومتين للتسخين وكما في الشكل (1) . حيث تم الحصول على نماذج الفحص بسمك (1mm) . وتتضمن ظروف التحضير للنموذج وضع قالب التشكيل في المكبس الهيدروليكي وبدرجة حرارة (175°C) وتحت ضغط 5 ton لمدة 3 min ثم يرفع بعد ذلك الضغط إلى 15 ton ولمدة 9 min ثم يبرد بواسطة الماء حتى يصل إلى درجة حرارة الغرفة.

الشكل (1) جهاز المكبس الهيدروليكي

٣- النتائج والمناقشة

٣-١ التشخيص

استخدمت مطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR) نوع Buck 500 مجهز من شركة Buck الامريكية في تشخيص المركب المحضر باستخدام اقراص (KBr) ، والجدول (1) يلخص أهم الحزم للمركبات المحضرة والشكل (2) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للكركمين المحضر . حيث نلاحظ من الجدول التالي :

١- حزمة عريضة وقوية تظهر في 3207 سم -١ تعزى إلى الاهتزاز ألاتساعي لمجموعة O-H.

٢- ظهور حزمة حادة وقوية عند ١٦٢٠ سم -١ تعزى إلى الاهتزاز ألاتساعي لمجموعة C=O .

٣- نلاحظ ظهور حزمة تتراوح شدتها بين المتوسط الى الضعيف تظهر ضمن المنطقة ٢٩٦٠ - ٢٨٥٠ سم -١ ناتجة عن الاهتزاز ألاتساعي لمجموعة CH الاليفاتية.

٤- حزم تتراوح شدتها بين القوية والقوية جدا تقع ضمن المنطقة ١٦٠٠ - ١٤٦٥ سم -١ تعزى إلى الاهتزاز ألاتساعي لمجموعة C=C الاروماتية والاليفاتية.

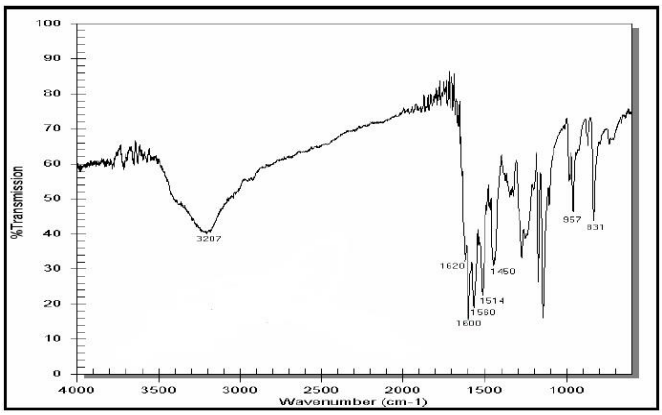
٥- ظهور حزمة ضعيفة عند ٣٠٢٠ سم -١ التي تعزى إلى الاهتزاز ألاتساعي لمجموعة C-H الاروماتية.

٦- حزم تقع في المنطقة مابين ٩٥٠- ٨٩١ سم -١ تعزى الى الاهتزاز الانحنائي خارج المستوي لمجموعة C-H الاروماتية والاليفاتية.

جدول (١) قيم الاشعة تحت الحمراء (IR)

Curcumin	Assignment
3207 s,br	OH (moisture)
3020 w	υ(C=N–H)stretching
2957 w	υ(C–H) Aromatic symmetric stretching
1620 s	υ(C=O) stretching
0156 s	υ(C=C) stretching Aromatic &Olefinic
957 S	υ(C=N–H) Olefinic out of plane deformation
891s	υ(C=N–H) Aromatic out of plane deformation

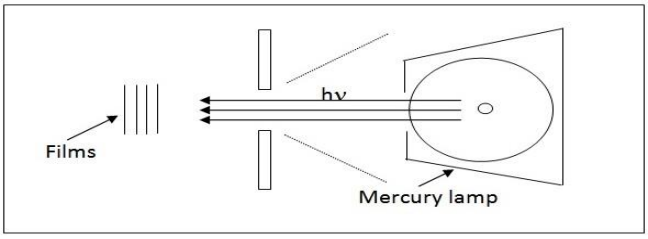
br: broad, m: medium, s: strong, w: weak, υ: vibration frequency.



الشكل (٢) طيف الاشعة تحت الحمراء لمركب الكركمين المحضر

٣-٢ دراسة وتقييم كفاءة التثبيت الضوئي

تم تقييم مركب الكركمين (curcumine) المحضرة كمثبت ضوئي للبولي أثلين الواطيء الكثافة من خلال تعريض رقائق البولي أثلين الواطيء الكثافة الحاوي على نسب مختلفة من هذا المركب للاشعة فوق البنفسجية باستخدام مصباح زئبق (200w) كما موضح بالمخطط (٢) ،حيث كانت الالواح تبعد بنفس المسافة وعرضت جميعها لنفس الفترة الزمنية وفي نفس الوقت وتحت نفس الظروف مع وجود الواح لا تحتوي على المثبتات الضوئية لغرض المقارنة (control)(٢). ان عملية التفكك الضوئي Photo degradation للبولي أثلين الواطئ الكثافة تم تتبعها بوساطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء من خلال قياس التغير في شدة النفاذية لمجموعة الكاربونيل في المنطقة -1700cm) (1790 - (1 قبل وبعد التشميع بفترات زمنية مختلفة .



المخطط (2) مخطط مصباح التشعيع

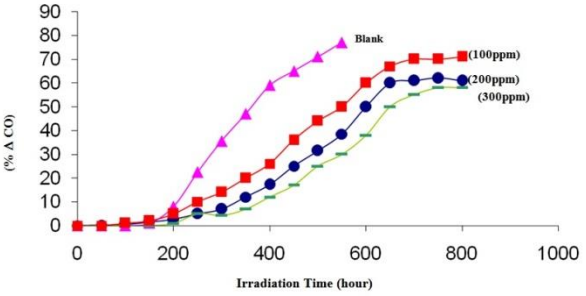
ولتوضيح ودراسة كفاءة التثبيت الضوئي للنسب المختلفة من الكركمين تم رسم النسبة المئوية للتغير في تركيز مجموعة الكاربونيل (Δ % CO) مع زمن التشعيع بالساعات ، حيث تم حساب القيمة (Δ % CO) من العلاقة الاتية [19,20,21] :

$$(\%\ \Delta\ CO) = [(Tt - To) \ / \ Tt] \ X\ 100$$

اذ ان: To: مقدار نفاذية حزمة الكاربونيل قبل التشعيع.

Tt: مقدار نفاذية حزمة الكاربونيل بعد زمن مقدار (t) ساعة من التشعيع.

حيث كانت نتائج التثبيت كالتالي :



المخطط (3) يوضح العلاقة بين (Δ CO %) وزمن التعرض للاشعة فوق البنفسجية للبولي أثلين الحاوي على نسب مختلفه من الكركمين (100,200,300ppm)

درست كفاءة التثبيت الضوئي لنسب مختلفة من الكركمين الممزوج مع البولي أثلين واطيء الكثافة من خلال مقارنته مع نموذج من البولي أثلين الواطيء الكثافة الخالي من المضافات (Blank) ، ونلاحظ من المخطط (2) بأن مركب الكركمين المحضر يمتلك كفاءة تثبيتية جيدة جداً مقارنة مع النموذج الخالي من المضافات ويعزى السبب في ذلك الى كون المثبت المحضر يمتلك أكثر من خاصية تثبيتية جمعت فيه بوقت واحد حيث يمتلك خاصية عكس الاشعة فوق البنفسجية لكونه صبغة ذات لون أصفر وكذلك يمتلك خاصية محطمات الهيدروبيروكسيدات وقانصات الجذور الحرة Hydroperoxide Decomposer and Free-Radical Scavenger لوجود مجاميع الـ (OH) الفينولية .

٤- المصادر

References

1-B.Banby and J.F. Rabek "Photoxidation , photodegradation and Photostablisation of Polymers" Jhon Wiley and Sons , London (1975).

2- J.F. Rabek "Mechanism of photophysical processes and photochemical" , Jhonwiley and Sons , London (1987) .

3- A.J. Chirions ,J.photochem. Photobiology.49. 1 (1988).

4- J.F. Mckeller and N.S. Alle " Photchemistry of man – made polymer" , Applied Science Pubishers Ltd , London (1979).

5- H.J. Berger , Giba – Geigy , additives subdivition, CH-4002 Basel (1973).

6- N.S. Allen and A. Cpadron , Polym . Deg. Stab. 13, 31 (1985) .

7- D. J. Carlsson , A. Garton and D. M. Wiles " Development in Polymer stabilization-1" Ed. G. Scott , Chapter 7, Applied Science Publishers Ltd , London (1979).

8- G.Scott, Polym. Deg. Stab. 10, 97 (1985).

9 - N.S. Allen and J.F. Mckeller , J.Polym. Sci. 22, 614 (1978).

10- M.M. Giusti and R. E.Wrolstad, Journal ofFood Science, vol. 61, no. 4, pp. 688–694, 1996.

11-H. Spilgies, Investigations on the photostability of cephalosporins and beta-lactamase inhibitors,thesis,Ludwig Maximilians University,Munchen, Germany, 1998.

12- S. R. Sampathu, S. Lakshminarayanan, H. B. Sowbhagya, N. Krishnamurthy, and M. R. Asha, "Use of curcumin as a natural yellow colourant in ice cream," in Proceedings ofthe National Seminar on Natural Colouring Agents, Lucknow, India, February 2000.

13- P. Schuck, "Spray drying of dairy products: state of the art," Lait, vol. 82, no. 4, pp. 375–382, 2002.

14- S. Gouin, "Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends," Trends in Food Science and Technology, vol. 15, no. 7-8, pp. 330–347, 2004.