

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 وتكنولوجيا البوليمرات - مركز ابحاث البوليمر - جامعة البصرة

[*enasalnasi@yahoo.com](mailto:enasalnasi@yahoo.com)[**ziyad.almalki@yahoo.com](mailto:ziyad.almalki@yahoo.com)**المخلص**

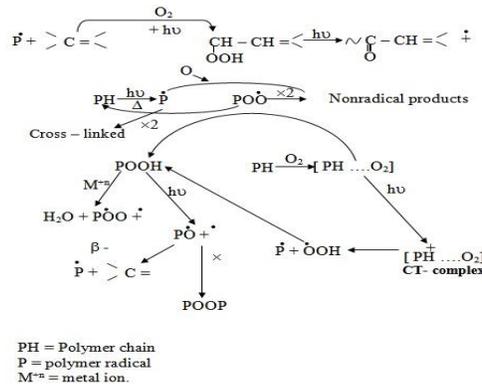
تم في هذا البحث تحضير ودراسة مركب الكركمين لاستخدامه كصبغة مثبتة عاكسة للأشعة فوق البنفسجية وممضاد للأكسدة لمادة البولي اثلين واطيء الكثافة في الوقت ذاته ، حيث تمتاز المادة المحضرة بأحتوائها على مجاميع فينولية (Ar-OH group) والتي تعد من المجاميع المهمة في قنص الجذور الحرة وتنشيط عملية الانتشار الحاصل في السلسلة البوليمرية . تم تقييم المادة المستخلصة وذلك بأضافتها بنسب مختلفة (١٠٠، ٢٠٠، ٣٠٠) جزء بالمليون الى البوليمر ومزجها معه حيث اظهرت النماذج الحاوية على المادة المحضرة 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 .

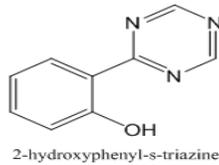
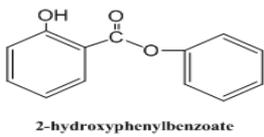
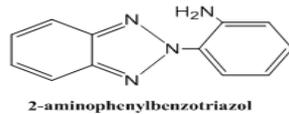
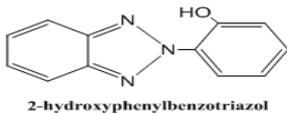
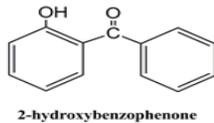
١- المقدمة**١-١ التحلل الضوئي للبولي اثلين واطيء الكثافة Low density polyethylene photodegradation**

يحتوي البولي اثلين واطيء 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 بأشعة الشمس لعدم احتواء تركيبه على مجاميع تتأثر بالضوء ، لكن البولي اثلين الواطيء 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 أذخال 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 الفندلين 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 اثلين عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية (طول موجي يتراوح بين ٢٨٠-٤٠٠) نانومتر. [1-2] بصورة عامة الاكسدة الضوئية Photo Oxidation للبولي اثلين واطيء الكثافة المبدوءه او المحفزة بوساطة العوامل المذكورة سابقاً يمكن توضيحها من خلال المخطط (١) : [3]



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



ومن بين العديد من المضافات المستخدمة عادة في رقائق البولي ايثيلين واطىء 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

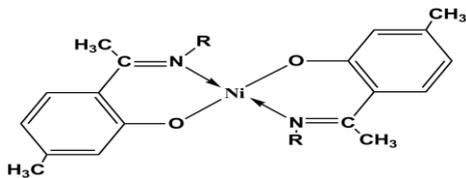
تعمل هذه المضافات كعاكسات للاشعة وهي بذلك تقلل من نفاذ الاشعة فوق البنفسجية للمادة البوليمرية مما يؤدي إلى الحد من تأثيرها الضار. وهذه المثبتات يمكن استخدامها إما على شكل طلائع للبوليمر او تدخل ضمن تركيب البوليمر. ومن الامثلة عليها المعادن والصبغات ومن هذه الصبغات (الصبغات غير الشفافة) حيث تعمل على عكس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

٢-١-١ 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 امتصاصية عالية في مدى الطول الموجي المؤثر بالنسبة للبوليمر. ومن المركبات المهمة التي تعمل كماصات للاشعة فوق البنفسجية هي مركبات الأتية [٧,٦,٥,٤]:

٣-١-١ 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-C₄H₉, C₆H₅

كروي سعة ١٠٠٠ مل مرتبط بمكثف. ثم اضيف للمزيج ٩٤ مل من - N,N ثنائي مثيل اسيتاميد 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°).

٣-٢ تحضير نماذج الفحص (التشيع) Preparation of

LDPE Sample for UV - Irradiation

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

١-٣-٢ القولية بالضغط

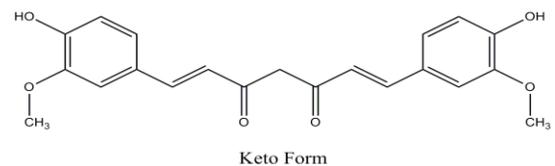
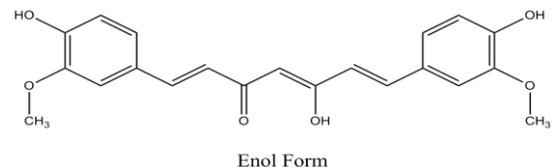
وضعت كمية من المخاليط المحضرة في الخطوة السابقة وبمقدار (3.5) غم في قالب التشكيل وبواسطة المكبس الهيدروليكي (F&R.AI.Haddad) والصنع داخل القطر والمجهز بنظام تبريد ومنظومتين للتسخين وكما في الشكل (1). حيث تم الحصول على نماذج الفحص بسمك (1mm). وتتضمن ظروف التحضير للنموذج وضع قالب التشكيل في المكبس الهيدروليكي ودرجة 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.

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

هذا النوع من المثبتات تكون فيه عملية التثبيت في من خلال اقتتاص 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 البنفسجية. [4]

١-٢ صبغة الكركمين

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



٢- الجزء العملي

١-٢ المواد الكيميائية

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

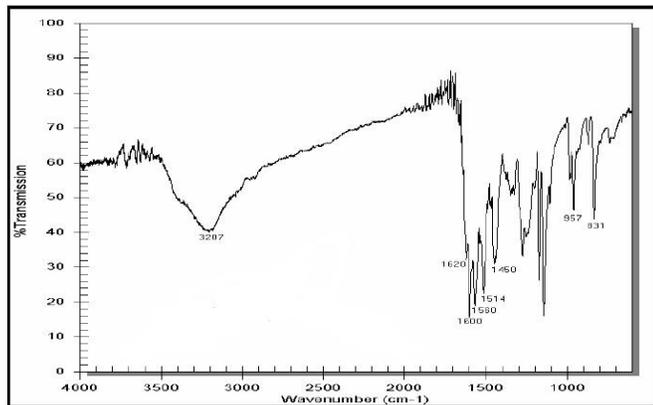
٢-٢ تحضير الكركمين [17]

وضعت ٥٠ غم (٠.١٣ مول) من ٣-ميثوكسي - ٤-هيدروكسي بنزالديهيد و ١٣.٦٢ غم (٠.١٩ مول) من اوكسيد البورون في ورق

جدول (١) قيم الأشعة تحت الحمراء (IR)

Curcumin	Assignment
3207 s,br	OH (moisture)
3020 w	$\nu(\text{C}=\text{N}-\text{H})$ stretching
2957 w	$\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromatic symmetric stretching
1620 s	$\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching
0156 s	$\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching Aromatic & Olefinic
957 S	$\nu(\text{C}=\text{N}-\text{H})$ Olefinic out of plane deformation
891s	$\nu(\text{C}=\text{N}-\text{H})$ Aromatic out of plane deformation

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



الشكل (٢) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الكركمين المحضر

٢-٣ 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 للأشعة فوق البنفسجية باستخدام مصباح زئبق (200w) كما موضح بالمخطط (٢) ،حيث كانت الألواح 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 الواطيء الكثافة تم تتبعها بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء من خلال قياس التغير في شدة النفاذية لمجموعة الكربونيل في المنطقة (1790 - 1700cm⁻¹) (1) قبل وبعد التشميع بفترات زمنية مختلفة .



الشكل (1) جهاز المكبس الهيدرووليكي

٣- النتائج والمناقشة

٣-١ التشخيص

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

١- حزمة عريضة وقوية تظهر في 3207 سم⁻¹ تعزى إلى الاهتزاز الأتساعي لمجموعة H-O.

٢- ظهور حزمة حادة وقوية عند 1620 سم⁻¹ تعزى إلى الاهتزاز ألتساعي لمجموعة C=O .

٣- نلاحظ ظهور حزمة تتراوح شدتها بين المتوسط الى الضعيف تظهر ضمن المنطقة 2960 - 2850 سم⁻¹ ناتجة عن الاهتزاز ألتساعي لمجموعة CH الاليفاتية.

٤- حزم تتراوح شدتها بين القوية والقوية جدا تقع ضمن المنطقة 1600 - 1460 سم⁻¹ تعزى إلى الاهتزاز ألتساعي لمجموعة C=C الاروماتية والاليفاتية.

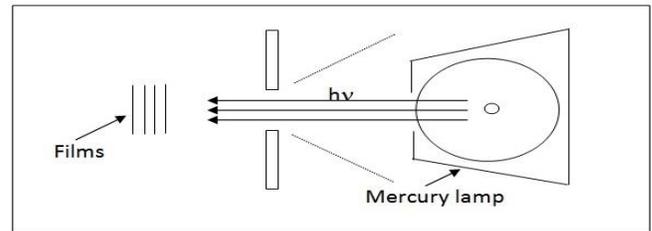
٥- ظهور حزمة ضعيفة عند 3020 سم⁻¹ التي تعزى إلى الاهتزاز ألتساعي لمجموعة C-H الاروماتية.

٦- حزم تقع في المنطقة ما بين 950 - 891 سم⁻¹ تعزى الى الاهتزاز الانحنائي خارج المستوي لمجموعة C-H الاروماتية والاليفاتية.

Decomposer and Free-Radical Scavenger لوجود مجاميع ال (OH) الفينولية .

٤- المصادر

- 1-B.Banby and J.F. Rabek "Photoxidation , photodegradation and Photostabilisation 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 subdivision, 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.



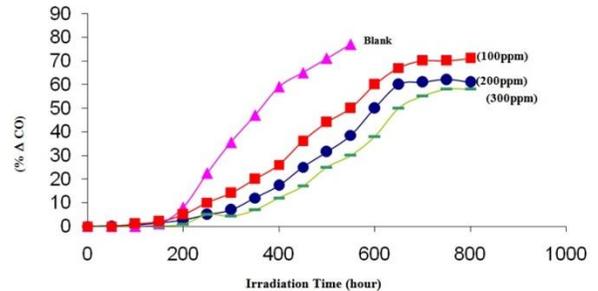
المخطط (2) مخطط مصباح التشعيع

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] :

$$(\% \Delta \text{CO}) = [(T_t - T_o) / T_t] \times 100$$

اذ ان: T_o : مقدار نفاذية حزمة الكاربونيل قبل التشعيع.
 T_t : 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 للأشعة فوق البنفسجية للبولي أثلين الحاوي على نسب مختلفة 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 الإضافات (Blank) ، ونلاحظ من المخطط (2) بأن مركب الكركمين المحضر يمتلك كفاءة تثبيئية جيدة جداً مقارنة مع النموذج الخالي من الإضافات ويعزى السبب في ذلك الى كون المثبت المحضر يمتلك أكثر من خاصية تثبيئية جمعت فيه بوقت واحد حيث يمتلك خاصية عكس الأشعة فوق البنفسجية لكونه صبغة ذات لون أصفر وكذلك يمتلك خاصية محطّات الهيدروبيروكسيدات وقانصات الجذور الحرة Hydroperoxide