

بررسی مقایسه‌ای اثر مقدار پروتئین موجود در کائوچوی طبیعی به‌دست‌آمده از روش کجدال و طیف‌سنجی FTIR بر ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه این کائوچو

معصومه صادقی^۱، مرسده ملک زاده^{۲*}، سعید تقوایی گنجه‌علی^۳ و فرشته مطیعی^۲

۱. دانشجوی دکترا شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۰ بازنگری: بهمن ۱۴۰۰ پذیرش: بهمن ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.1948413.2006



20.1001.1.27835324.1402.17.2.3.9

چکیده

پروتئین یکی از ترکیب‌های غیرلاستیکی موجود در کائوچوی طبیعی است که تأثیرات مهمی بر روی ویژگی آن دارد. در این مطالعه، بررسی مقایسه‌ای اثر مقدار پروتئین کائوچوی طبیعی، به‌دست‌آمده از دو روش کجدال و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه بر ویژگی کششی آمیزه‌های لاستیکی انجام و مدل‌های همبستگی درجه دو به‌دست آمد. این مدل‌ها برای پیش‌بینی ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه کائوچوی طبیعی به‌کار رفت. نتیجه‌ها نشان داد که روش طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، موفقیت بیشتری در پیش‌گویی ویژگی‌ها دارد. مقادیر استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ با خطای کمتر از ۱۰٪ و ازدیاد طول در نقطه پارگی و مدول ۳۰۰٪ نیز با خطای کمتر از ۲۵٪ با به‌کارگیری مدل‌ها به‌دست آمد. این رویکرد جدید، امکان پیش‌بینی ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی را پیش از تهیه آمیزه و با مصرف مقدار کمی از کائوچوی طبیعی و با روش سریع و غیرمخرب امکان‌پذیر می‌سازد.

واژه‌های کلیدی: پروتئین، کائوچوی طبیعی، روش کجدال، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، ویژگی‌های کششی.

مقدمه

را در تولید مصنوعات لاستیکی حفظ کرده است. بخش عمده کائوچوی طبیعی از لاتکس درخت هیوا برازیلینسیس^۱ که در جنگل‌های بارانی آمازون در نواحی جنوب آمریکا رشد می‌کند، به‌دست می‌آید [۲ و ۳]. لاتکس، سیالی شیری رنگ و کلوئیدی است که طی فرایند ضربه‌زدن و خراشیدن تنه درخت جمع‌آوری

کائوچوی طبیعی^۱ به‌طور چشمگیری در صنعت لاستیک استفاده شده و مصرف آن در سال ۲۰۲۱ حدود ۱۴ میلیون تن بوده است [۱]. این نوع کائوچو، به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی چون استحکام بالا و منعطف‌بودن، برای سالیان طولانی جایگاه خود

1. Natural rubber

2. Hevea brasiliensis

از آنجاکه تقاضای کائوچوی طبیعی در جامعه جهانی بالا است، لازم است که روش‌های مناسب، آسان، کم هزینه و سریع، برای واپایش کیفیت آن ارائه شود. در کار پیشین این گروه، همبستگی بین مقدار پروتئین به دست آمده از روش کجلدال و جذب بهنجار شده پیوند آمین در طیف بازتاب کلی تضعیف شده-تبدیل فوریه فروسرخ (ATR-FTIR) بررسی شد و داده‌های به دست آمده از طیف ATR-FTIR برای پیشگویی ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی بر پایه کائوچوی طبیعی استفاده شد [۳۳]. در کار پژوهشی حاضر به بررسی مقایسه‌ای دو روش کجلدال و ATR-FTIR برای بررسی ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی پرداخته شده است. این رویکرد جدید امکان پیشگویی ویژگی‌های کششی آمیزه لاستیکی را، پیش از تهیه آن فراهم می‌سازد.

بخش تجربی

مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش شامل 20 SMR^{۱۲} از شرکت Deligon Sdn Bhd مالزی؛ SMR 20 CR از کارخانه Tiong Huat Rubber مالزی؛ SMR 20 JV و SMR 20 Southland Tatt Win Rubber Sdn Bhd از شرکت Bhd. مالزی؛ 20 STR^{۱۳} از شرکت Von Bundit International تایلند؛ 20 SIR^{۱۴} از شرکت Barena Group مالزی؛ 15 RSS^{۱۵} از شرکت Thomson Rubbers, PVT هند؛ 20 ISNR^{۱۶} از شرکت Palappillil Techno Rubbers هند؛ 20 SVR^{۱۷} از شرکت Huy Anh Rubber ویتنام؛ 20 SPR^{۱۸} از شرکت Infante فیلیپین؛ دوده N-۶۶۰ از شرکت دوده صنعتی پارس

می‌شود و شامل سیس ۱ و ۴ ایزوپرن و سایر اجزای غیرلاستیکی مانند پروتئین، لیپید و مواد معدنی است [۴ تا ۶]. سه فاز متفاوت در لاتکس با دستگاه‌های گریزانه با سرعت بالا قابل جداسازی هستند. فاز بالایی شامل ذره‌های لاستیک^۱، فاز میانی دارای سی-سرم سیتوپلاسمی^۲ و فاز زیرین حاوی لوتوئیدها^۳ است. پروتئین‌ها یکی از اجزای غیرلاستیکی هستند و تاکنون ۱۴۹۹ نوع از آن‌ها در لاتکس یافت و گزارش شده است که ۱۸۶ نوع از آن‌ها از ذره‌های لاستیک و ۱۶۹ نوع از لوتوئیدها جدا می‌شوند [۷]. برای مثال، هیوین^۴ یکی از مهم‌ترین پروتئین‌های موجود در کائوچوی طبیعی است که ۲۰٪ ماده خشک فاز زیرین را تشکیل می‌دهد [۸]. پروتئین‌ها می‌توانند ویژگی پخت و فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی را تحت تاثیر قرار دهند [۹]. آن‌ها می‌توانند در کاهش زمان برشتگی^۵ [۱۰]، افزایش اندیس سرعت پخت^۶ [۱۰ تا ۱۲] و استحکام کششی^۷ [۱۳] و ایفای نقش کنند. افزون‌براین، با عنوان‌های نرم کننده^۸ [۱۴]، پاداکسنده^۹ طبیعی [۱۶] و شتاب‌دهنده^{۱۰} در آمیزه‌های لاستیکی شناخته می‌شوند [۱۷]. وجود برهم کنش‌های متفاوت بین زنجیره‌های بسپار در پروتئین‌ها موجب بروز خواص ویژه‌ای در این درشت مولکول‌های پیچیده شده است [۱۸] و می‌تواند ویژگی‌های کائوچوی طبیعی را نیز تحت تاثیر قرار دهد. امروزه روش‌های متنوعی برای اندازه‌گیری پروتئین موجود در کائوچوی طبیعی شناخته شده که برخی از آن‌ها شامل داماس، کجلدال، برد فورد و غیره است [۱۹ تا ۲۵]. از سوی دیگر طیف‌های FTIR نیز برای شناسایی وجود پروتئین‌ها در نمونه‌های متفاوت به کار گرفته می‌شوند [۲۶ تا ۳۲].

1. Rubber particles	2. Cytoplasmic C-serum	3. Lutoids	4. Hevein
5. Scorch time	6. Cure rate index	7. Tensile strength	8. Plasticizer
9. Antioxidant	10. Accelerator	11. Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared	
12. Standard Malaysian rubber	13. Standard Thai rubber	14. Standard Indonesian rubber	
15. Ribbed smoked sheet 1	16. Indian standard natural rubber	17. Standard Vietnamese rubber	
18. Standard Philippine rubber			

جدول ۱ کاتوچوهای طبیعی استفاده شده در تهیه آمیزه‌ها

شماره آمیزه	نوع کاتوچو
۱	SIR 20
۲	SMR 20
۳	SMR 20 CR
۴	SVR 20
۵	ISNR 20
۶	STR 20
۷	RSS1
۸	SPR 20
۹	SMR 20 JV
۱۰	SMR 20 JU

نتیجه‌ها و بحث

در کار پیشین این گروه پژوهشی، پروتئین موجود در کاتوچوی طبیعی به روش کج‌لدال اندازه گیری شد و همگرایی آن با جذب بهنجار شده (نسبت جذب بیشینه N-H به C=C) به دست آمده از روش ATR-FTIR تایید شد [۳۳]. در پژوهش حاضر به بررسی مقایسه‌ای کارایی دو روش کج‌لدال و ATR-FTIR برای بررسی ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی پرداخته شده است.

بررسی همگرایی بین داده‌های به دست آمده از دو روش کج‌لدال و ATR-FTIR با استحکام کششی

استحکام کششی مقدار نیرویی است که لاستیک پیش از پارگی، توان تحمل آن را دارد. رابطه بین استحکام کششی و محتوای پروتئین به دست آمده به روش کج‌لدال و جذب بهنجار شده ATR-FTIR در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. همگرایی‌های به دست آمده نیز به ترتیب با معادله‌های ۱ و ۲ و ضرایب تعیین ۰/۸۲ و ۰/۸۶ مشخص شده است. نمودارها رفتار دوگانه‌ای را برای پروتئین‌ها در غلظت‌های متفاوت نشان می‌دهند. به این ترتیب که با افزایش پروتئین در مرحله اول

ایران؛ روغن آروماتیک از شرکت ایرانول ایران؛ روی اکسید (۹۶٪) از شرکت شکوهیه ایران؛ استتاریک اسید (۹۵٪)، گوگرد (۹۹/۷۰٪) و شتاب‌دهنده (۹۸/۵۰٪) CBS^۱ هر سه از Taizhou Chemical چین و پاداکسند TMQ^۲ از شرکت Rongcheng چین تهیه شدند.

دستگاه‌ها

۱. برای تهیه آمیزه‌ها از غلتک "۲۰×۸" Well Shyang، تایوان، استفاده شد.
 ۲. برای انجام آزمون‌ها، نمونه‌ها با پرس آزمایشگاهی PTP ۶۰۰ شرکت PGH در دمای °C ۱۶۰ و فشار ۲۲۰ کیلو نیوتن تهیه شد.
 ۳. خواص کششی نمونه‌های دمبلی شکل برپایه استاندارد D412 ASTM دس-تگاه M-350-5019، شرکت Testometric، انگلستان، تعیین شد. اندازه‌گیری‌ها سه بار برای هر نمونه تکرار و مقادیر میانگین گزارش شد.

تهیه آمیزه‌های لاستیکی

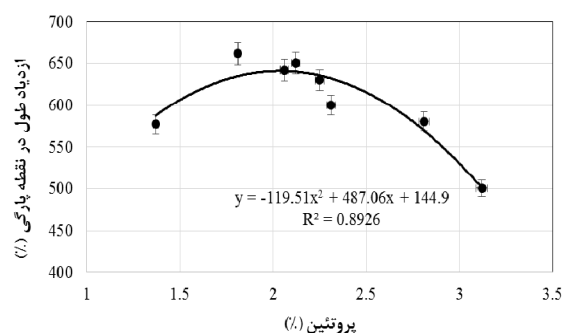
۱۰ نوع آمیزه برای بررسی ویژگی‌های مورد نظر، با استفاده از ۱۰۰/۰ phr^۳ از انواع متفاوت کاتوچوی طبیعی تهیه شدند. در جدول ۱ شماره آمیزه‌ها و نوع کاتوچوی استفاده شده در آن‌ها، ارائه شده است. پس از نرم شدن و کاهش گران روی کاتوچوی طبیعی، سایر اجزای آمیزه لاستیکی به ترتیب و پس از گذشت مدتی معین به غلتک افزوده شدند که شامل ۲/۰ phr استتاریک اسید و ۴/۰ phr روی اکسید (۱/۵ دقیقه)، ۲/۰ phr از روغن آروماتیک و ۳۰/۰ phr از دوده (۳ دقیقه)، ۱/۰ phr از TMQ (۷/۵ دقیقه)، ۱/۵ phr CBS و ۱/۵ phr گوگرد (۱۲/۵ دقیقه) بودند. در هنگام مخلوط کردن، زمان و تعداد برش‌ها به طور دقیق و پایش و دما در °C ۸۰ ثابت نگه داشته شد. همچنین، همه آمیزه‌ها در شرایط یکسان تهیه شدند.

1. N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulphenamide

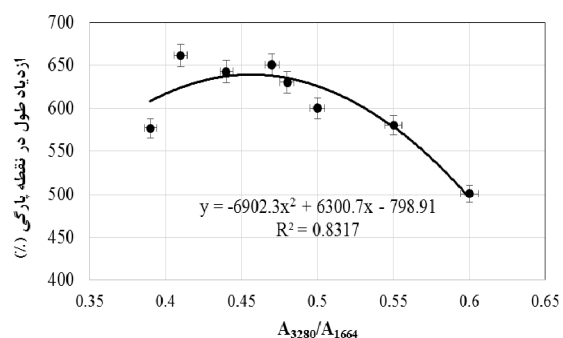
2. 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline

3. Parts per hundred rubber

بررسی همگرایی بین داده‌های به دست آمده از دو روش کج‌لدال و ATR-FTIR با ازدیاد طول در نقطه پارگی و ازدیاد طول در نقطه پارگی^۱ در آمیزه‌های کائوچوی طبیعی، به‌طور عمده تابعی از مقدار پرکننده به کار رفته در آمیزه، درجه ولکانیزاسیون^۲ و تعداد پیوندهای عرضی، است. به‌طور کلی، افزایش طول نهایی آمیزه این نوع کائوچو بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰٪ (و بیشتر) است. رابطه بین ازدیاد طول در نقطه پارگی و محتوای پروتئین به دست آمده به روش کج‌لدال و جذب بهنجار شده ATR-FTIR در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

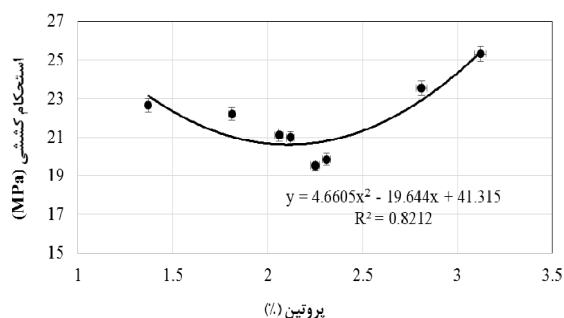


شکل ۱ ارتباط بین ازدیاد طول در نقطه پارگی و درصد پروتئین



شکل ۲ ارتباط بین ازدیاد طول در نقطه پارگی و جذب بهنجار شده

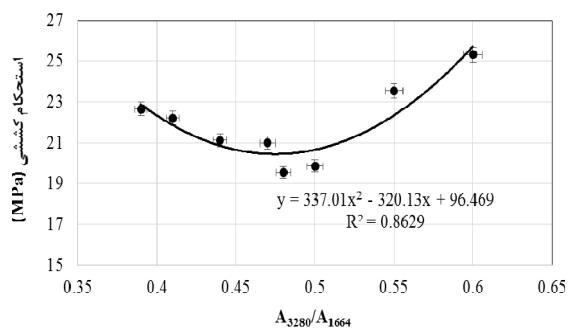
استحکام کششی کاهش می‌یابد که می‌تواند در نتیجه گران‌روی پایین آمیزه‌ها به دلیل اثر نرم‌کنندگی پروتئین‌ها باشد [۱۵]. در غلظت‌های بالای پروتئین، استحکام کششی افزایش می‌یابد. در این حالت، تشکیل پیوندهای هیدروژنی و وجود برهم‌کنش بین زنجیرهای پروتئین‌ها با یکدیگر و زنجیرهای کائوچوی طبیعی می‌تواند ساختار شبکه‌ای به وجود آورد و استحکام ترکیب را افزایش دهد [۳۴].



شکل ۳ ارتباط بین استحکام کششی و درصد پروتئین

$$y = 4.6605x^2 - 19.644x + 41.315 \quad (1)$$

که در آن x درصد پروتئین و y استحکام کششی است.

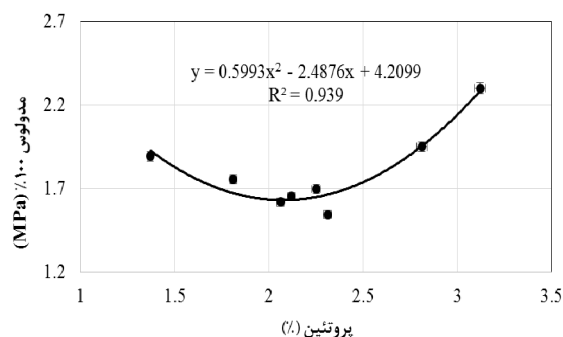


شکل ۴ ارتباط بین استحکام کششی و جذب بهنجار

$$y = 337.01x^2 - 320.13x + 96.469 \quad (2)$$

که در آن x جذب بهنجار و y استحکام کششی است.

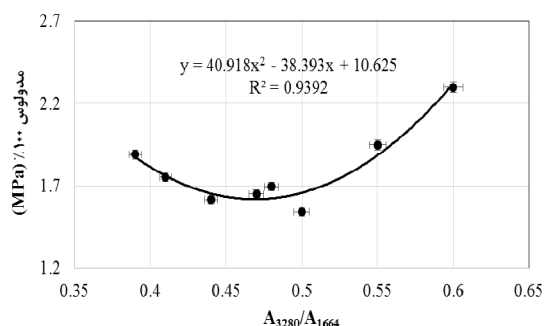
بهتری دارند و نیروی کمتری برای ازدیاد طول آن‌ها لازم است. درحالی‌که در غلظت‌های بالای پروتئین به دلیل تشکیل پیوندهای عرضی [۳۵]، شبکه بسپار، در برابر ازدیاد طول مقاومت کرده و در مقدار مدول ۱۰۰٪ افزایش مشاهده می‌شود.



شکل ۵ ارتباط بین مدول ۱۰۰٪ و درصد پروتئین

$$y = 0.5993x^2 - 2.4876x + 4.2099 \quad (5)$$

در معادله ۵، x درصد پروتئین و y مدول ۱۰۰٪ است.



شکل ۶ ارتباط بین مدول ۱۰۰٪ و جذب بهنجار

$$y = 40.918x^2 - 38.393x + 10.625 \quad (6)$$

در معادله ۶، x جذب بهنجار و y مدول ۱۰۰٪ است.

همگرایی‌های به دست آمده نیز به ترتیب با معادله‌های ۳ و ۴ و ضرایب تعیین ۰/۸۹ و ۰/۸۳ مشخص شده است.

$$y = -119.51x^2 + 487.06x + 144.9 \quad (3)$$

در معادله ۳، x درصد پروتئین و y ازدیاد طول در نقطه پارگی است.

$$y = -69.023x^2 + 630.07x - 798.91 \quad (4)$$

در معادله ۴، x جذب بهنجار و y ازدیاد طول در نقطه پارگی است.

رفتار دوگانه پروتئین‌ها در اینجا نیز مشهود است. نمودارها نشان می‌دهد که با افزایش پروتئین در مرحله اول، ازدیاد طول تا نقطه پارگی افزایش می‌یابد که ممکن است به دلیل اثر نرم‌کنندگی پروتئین و قابلیت ارتجاع بیشتر کائوچو باشد [۱۵]. در غلظت‌های بالای پروتئین، ازدیاد طول در نقطه پارگی کاهش می‌یابد. این حالت می‌تواند به دلیل برهم‌کنش و تشکیل پیوند، بین پروتئین‌ها و زنجیرهای کائوچوی طبیعی باشد که تعداد پیوندهای عرضی را در آمیزه افزایش می‌دهد و موجب می‌شود که تحت اثر نیروی وارد شده، ازدیاد طول تا نقطه پارگی کاهش یابد [۳۴].

بررسی همگرایی بین داده‌های به دست آمده از دو روش کج‌لدال و ATR-FTIR با مدول ۱۰۰٪

مدول ۱۰۰٪ نیرویی است که برای ۱۰۰٪ ازدیاد طول نمونه لاستیکی مورد نیاز است. رابطه‌ی بین مدول ۱۰۰٪ و پروتئین به دست آمده به روش کج‌لدال و جذب بهنجار شده ATR-FTIR در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. همگرایی‌های به دست آمده نیز به ترتیب با معادله‌های ۵ و ۶ و ضرایب تعیین ۰/۹۴ و ۰/۹۴ مشخص شده است. با افزایش پروتئین در بخش اول نمودار، مدول ۱۰۰٪ کاهش یافته است. در این حالت زنجیرهای بسپار به دلیل گرانروی پایین تحرک

بررسی همگرایی بین داده‌های به‌دست‌آمده از دو روش کج‌دال و ATR-FTIR با مدول ۳۰۰٪

$$y = 172.12x^2 - 161.02x + 43.965 \quad (8)$$

در معادله ۸، x جذب بهنجار و y مدول ۳۰۰٪ است.

مطالعه موردی نتیجه‌ها

برای اطمینان از کارایی معادله‌های همگرایی به‌دست‌آمده برای پیشگویی ویژگی‌ها، مطالعه موردی با تهیه دو آمیزه با پایه‌های بسپاری SMR 20 JV و SMR 20 JU (آمیزه‌های شماره ۹ و ۱۰ در جدول ۱) انجام شد.

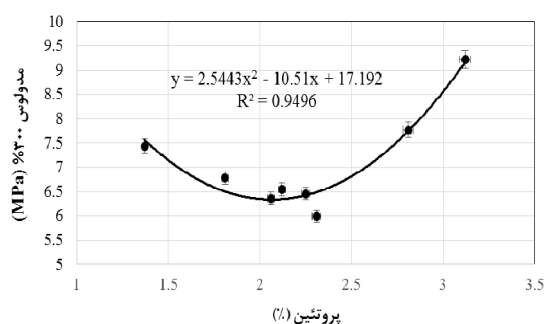
مدل‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، با به‌کارگیری مقادیر پروتئین و جذب بهنجار شده [۳۳] برای پیش‌بینی استحکام کششی (معادله‌های ۱ و ۲)، ازدیاد طول در نقطه پارگی (معادله‌های ۳ و ۴)، مدول ۱۰۰٪ (معادله‌های ۵ و ۶) و مدول ۳۰۰٪ (معادله‌های ۷ و ۸) در آمیزه‌های لاستیکی بررسی شد. نتیجه‌های بررسی‌ها در جدول‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده‌اند. درصد خطا از معادله ۹ و میانگین درصد خطا از معادله ۱۰ به‌دست آمد که مقادیر آن در جدول ۶ آورده شده است.

$$\text{درصد خطا} = \left| \frac{\text{مقدار تجربی} - \text{مقدار محاسبه‌شده}}{\text{مقدار تجربی}} \right| \times 100 \quad (9)$$

$$\text{میانگین درصد خطا} = (1/n) \sum | \text{درصد خطا} | \quad (10)$$

که در آن، n تعداد اندازه‌گیری‌ها است.

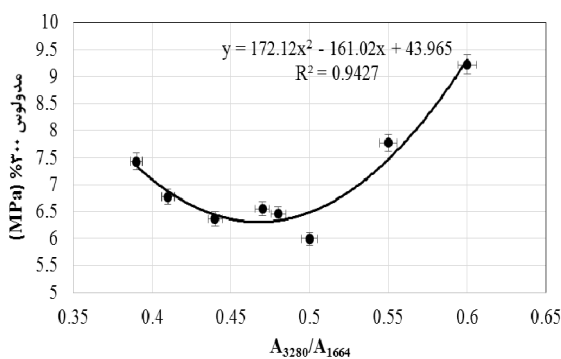
مدول ۳۰۰٪ نیرویی است که برای ۳۰۰٪ ازدیاد طول نمونه لاستیکی مورد نیاز است. رابطه بین مدول ۳۰۰٪ و مقدار پروتئین به‌دست‌آمده به‌روش کج‌دال و جذب بهنجار شده ATR-FTIR در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همگرایی‌های به‌دست‌آمده نیز به‌ترتیب با معادله‌های ۷ و ۸ و ضرایب تعیین ۰/۹۴ و ۰/۹۵ مشخص شده است. چگونگی تغییرهای مدول ۳۰۰٪ مشابه با مدول ۱۰۰٪ است.



شکل ۷ ارتباط بین مدول ۳۰۰٪ و درصد پروتئین

$$y = 2.5443x^2 - 10.51x + 17.192 \quad (7)$$

در معادله ۷، x درصد پروتئین و y مدول ۳۰۰٪ است.



شکل ۸ ارتباط بین مدول ۳۰۰٪ و جذب بهنجار

جدول ۲ نتیجه مطالعه موردی با به کارگیری مقادیر پروتئین به دست آمده در روش کج‌للال برای SMR 20 JV و معادله‌های همبستگی

ویژگی	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده	خطا (%)
استحکام کششی (MPa)	۱۸,۷۴	۲۰,۶۵	۱۰,۱۹
ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	۵۰,۷,۱۰	۶۳,۸,۳۸	۲۵,۸,۹
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۸۴	۱,۶۴	۱۰,۸۷
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۷,۸۸	۶,۳۸	۱۹,۰۳

جدول ۳ نتیجه مطالعه موردی با به کارگیری مقادیر پروتئین به دست آمده در روش کج‌للال برای SMR 20 JU و معادله‌های همبستگی

ویژگی	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده	خطا (%)
استحکام کششی (MPa)	۲۱,۳۷	۲۰,۹۵	۱,۹۶
ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	۵۴,۴,۵۶	۶۳,۶,۴۸	۱۶,۸۸
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۶۸	۱,۶۶	۱,۱۹
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۷,۷۶	۶,۵۰	۱۶,۲۴

جدول ۴ نتیجه مطالعه موردی با به کارگیری مقادیر جذب بهنجار شده برای SMR 20 JV و معادله‌های همبستگی

ویژگی	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده	خطا (%)
استحکام کششی (MPa)	۱۸,۷۴	۲۰,۴۵	۹,۱۲
ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	۵۰,۷,۱۰	۶۳,۵,۱۴	۲۵,۲۵
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۸۴	۱,۶۲	۱۱,۹۶
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۷,۸۸	۶,۳۳	۱۹,۶۷

جدول ۵ نتیجه مطالعه موردی با به کارگیری مقادیر جذب بهنجار شده برای SMR 20 JU و معادله‌های همبستگی

ویژگی	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده	خطا (%)
استحکام کششی (MPa)	۲۱,۳۷	۲۱,۱۳	۱,۱۲
ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	۵۴,۴,۵۶	۶۳,۴,۱۵	۱۶,۴۵
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۶۸	۱,۶۸	۰,۰۰
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۷,۷۶	۶,۵۵	۱۵,۵۹

جدول ۶ خطای میانگین اندازه‌گیری‌ها در به‌کارگیری معادله‌های همبستگی

خطای میانگین با به‌کارگیری		ویژگی
جذب بهنجار شده (%)	پروتئین به‌دست‌آمده در روش کج‌دال (%)	
۵٫۱۲	۶٫۰۷	استحکام کششی (MPa)
۲۰٫۸۵	۲۱٫۳۸	ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)
۵٫۹۸	۶٫۰۳	مدول ۱۰۰٪ (MPa)
۱۷٫۶۳	۱۷٫۶۳	مدول ۳۰۰٪ (MPa)

- پیش‌بینی ویژگی کششی آمیزه با اندازه‌گیری جذب بهنجار شده در مقایسه با مقدار پروتئین به روش کج‌دال، خطای کمتری را نشان می‌دهد.

- مقادیر استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ با به‌کارگیری این مدل‌ها با خطای کمتر از ۱۰٪ پیش‌بینی شد که قابل قبول است.

- مقادیر ازدیاد طول تا نقطه پارگی و مدول ۳۰۰٪ با خطای کمتر از ۲۵٪ پیش‌بینی شد که می‌تواند بسته به نوع فرایند قابل قبول باشد.

- طیف‌سنجی ATR-FTIR کائوچوی طبیعی، امکان پیش‌بینی استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ را در آمیزه‌های لاستیکی برپایه این کائوچو، پیش از تهیه آمیزه، با مصرف مقدار کمی از نمونه کائوچو و به‌کارگیری روشی سریع و غیرمخرب، به‌گونه مطلوبی امکان‌پذیر می‌سازد.

در جدول ۶ مشاهده می‌شود که استفاده از همگرایی‌های به‌دست‌آمده از مقادیر جذب بهنجار، پیشگویی ویژگی‌های کششی را با درصد خطای کمتری انجام می‌دهد. با به‌کارگیری این مدل‌ها، مقادیر استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ با خطای کمتر از ۱۰٪ پیش‌بینی شد که قابل قبول است. مقادیر ازدیاد طول تا نقطه پارگی و مدول ۳۰۰٪ با خطای کمتر از ۲۵٪ پیشگویی شد که می‌تواند بسته به نوع فرایند قابل قبول باشد [۳۶].

نتیجه‌گیری

- پروتئین‌ها می‌توانند بر ویژگی کششی آمیزه‌های لاستیکی اثر گذارند.
 - همگرایی بین مقدار پروتئین اندازه‌گیری‌شده به روش کج‌دال و ویژگی کششی، با ضریب تعیین بالاتر از ۰٫۸۰ به‌دست آمد.
 - همگرایی بین جذب بهنجار شده پیوند آمین در طیف FTIR و ویژگی کششی، با ضریب تعیین بالاتر از ۰٫۸۰ به‌دست آمد.

مراجع

- [1] Pinizzotto S. Natural rubber economy: A strategic approach. Paper presented at: Multi-Year Expert Meeting on Commodities and Development; 2021 Feb 8-9; Geneva, Switzerland.
- [2] Kampan P. Sustainability and competitiveness of Thailand's natural rubber industry in times of global economic flux. Asian Soc Sci. 2018;14(1):169-82. doi: 10.5539/ass.v14n1p169
- [3] Venkatachalam P, Geetha N, Sangeetha P, Thulaseedharan A. Natural rubber producing plants: An overview. Afr J Biotechnol.

- 2013;12(12):1297-310. doi: **10.5897/AJBX12.016**
- [4] Claramma NM. Studies on prevulcanization of rubber latex with special reference to influence of storage and after treatments on properties of films [Ph.D Thesis]. [India]: The Cochin University of Science and Technology; 1997. 227p.
- [5] Mark JE, Erman B, Eirich FR. The science and technology of rubber. 3rd ed. Massachusetts: Elsevier Academic Press; 2005.
- [6] Roslim R, Hashim MYA, Augurio PT. Natural latex foam. J Eng Sci. 2012;8:15–27.
- [7] Berthelot K, Peruch F, Lecomte S. Highlights on Hevea brasiliensis (pro) hevein proteins. Biochimie. 2016;127:258-70. doi: **10.1016/j.biochi.2016.06.006**
- [8] Kongkaew C, Intiya W, Loykulnant S, Sae-oui P. Effect of protein crosslinking by Maillard reaction on natural rubber properties. Pruffen und Messen Testing and Measuring KGK. 2017;5:37–41.
- [9] Zhou Y, Kosugi K, Yamamoto Y, Kawahara S. Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber. Polym Adv Technol. 2017;28(2):159-65. doi: **10.1002/pat.3870**
- [10] Sarkawi SS, Dierkes WK, Noordermeer JWM. The influence of non-rubber constituents on performance of silica reinforced natural rubber compounds. Eur Polym J. 2013;49:3199–209. doi: **10.1016/j.eurpolymj.2013.06.022**
- [11] Morton M. Rubber technology. 3rd ed. Berlin: Springer; 1999.
- [12] Smitthipong W, Tantatherdtam R, Rungsanthie K, Suwanruji K, Sriroth K, Radabutra S, Thanawan S, Vallet M, Nardin M, Mougin K, Chollakup R. Effect of non-rubber components on properties of sulphur crosslinked natural rubbers. Adv Matter Res. 2013;844:345-48. doi:**10.4028/www.scientific.net/AMR.844.345**
- [13] Maznah KS, Baharin A, Hanafi I. Effect of acid treatment on extractable protein content, crosslink density and tensile properties of natural rubber latex film. Polym Test. 2008;27(7):823-26. doi: **10.1016/j.polymertesting.2008.06.004**
- [14] Hofmann W. Rubber technology handbook. Munich: Carl Hanser Verlag; 1989.
- [15] Lhamo D, McMahan C. Effect of protein addition on properties of guayule natural rubber. Rubber Chem Technol. 2017;90:387-404. doi: **10.5254/rct.17.83746**
- [16] Tuampoemsab S, Sakdapipanich J. Role of naturally occurring lipids and proteins on thermal aging behaviour of purified natural rubber. KGK Rubberpoint. 2007;60(12):678-84.
- [17] Montha S, Suwandittakul P, Poonsrisawat A, Oungeun P, Kongkaew C. Maillard reaction in natural rubber latex: characterization and physical properties of solid natural rubber. Adv Mater Sci Eng. 2016;5:1-6. doi:**10.1155/2016/7807524**
- [18] Vasudevan D, Vaidyanathan K. Textbook of biochemistry. New Delhi: Jaypee Brothers Medical Publisher; 2016.
- [19] ASTM D3533-05(2005) Standard Test Method for Rubber-Nitrogen Content. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005. Available from: <https://www.astm.org/d3533-05.html>
- [20] ISO 1656, Rubber, Raw Natural, and Rubber Latex, Natural - Determination of Nitrogen content. The International Organization for Standardization, Geneva, 2014. Available from: <https://www.iso.org/standard/63607.html>
- [21] Qi NL, Li PW, Zeng XH, Huang HH, Yang ZM, Gong X. Comparison of Kjeldahl and the elemental analysis methods for determination of nitrogen content in raw natural rubber. Adv Matter Res. 2013;815:722–26. doi: **10.4028/www.scientific.net/AMR.815.722**
- [22] Loadman MJR. Analysis of rubber and rubber-like polymers. 4th ed. Dordrecht: Springer; 1998.
- [23] Kalapat N, Watthanachote L, Nipithakul T. Extraction and characterization of Proteins from skim rubber. Kasetsart J Nat Sci. 2009;43:319–25.

- [24] ASTM D5712-15 Standard Test Method for Analysis of Aqueous Extractable Protein in Natural Rubber and Its Products Using the Modified Lowry Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. Available from: <https://www.astm.org/d5712-15r20.html>
- [25] Tomazic-Jezic VJ, Lucas AD, Lamanna A, Stratmeyer ME. Quantitation of natural rubber latex proteins: evaluation of various protein measurement methods. *Toxicol Methods*. 1999;9:153–64. doi:10.1080/105172399242663
- [26] Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L, Sainte-Beuve J, Bonfils F. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. *Polym Test*. 2015;43:83–93. doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.02.011
- [27] Xu L, Huang C, Luo M, Qu W, Liu H, Gu Z, Jing L, Huang G, Zheng J. A rheological study on non-rubber component networks in natural rubber. *RSC Adv*. 2015;5:91742-50. doi: 10.1039/C5RA07428B
- [28] Colom X, Anwar F, Formela J, Canavate J. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. *Polym Test*. 2016;52:200–08. doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.020
- [29] Wei Y, Zhang H, Wu L, Jin L, Liao S. A review on characterization of molecular structure of natural rubber. *MOJ Polym Sci*. 2017;1(6):197–99. doi: 10.15406/mojps.2017.01.00032
- [30] DeButts BL, Hanzly LE, Barone JR. Protein-polyisoprene rubber composites. *J Appl Polym Sci*. 2018;135(12):46026. doi: 10.1002/app.46026
- [31] Manaila E, Stelescu MD, Gabriela C. Degradation studies realized on natural rubber and plasticized potato starch based eco-composites obtained by peroxide cross-linking. *Int J Mol Sci*. 2018;19:2862–80. doi: 10.3390/ijms19102862
- [32] Grange J. Functionalization of polyisoprene: Toward the mimic of natural rubber [Ph.D Thesis]. [France]: Universite de Bordeaux; 2018. 255p.
- [33] Sadeghi M, Malekzadeh M, Taghvaei-Ganjali S, Motiee F. Correlations between natural rubber protein content and rapid predictions of rheological properties, compression set and hardness of rubber compound. *J Indian Chem Soc*. 2021;98:100162. doi: 10.1016/j.jics.2021.100162
- [34] Huang C, Zhang J, Cai X, Huang G, Wu J. The effects of proteins and phospholipids on the network structure of natural rubber: a rheological study in bulk and in solution. *J Polym Res*. 2020;27:158. doi: 10.1007/s10965-020-02147-9
- [35] Whitford D. Proteins: structure and function. Chichester: John Wiley & sons; 2005.
- [36] Motiee F, Taghvaei-Ganjali S, Malekzadeh M. Investigation of correlation between rheological properties of rubber compounds based on natural rubber/styrene-butadiene rubber with their thermal behaviors. *Int J Ind Chem*. 2013;4:16. doi: 10.1186/2228-5547-4-16

Comparative study on the effect of natural rubber protein content obtained by Kjeldahl method and FTIR spectroscopy on the tensile properties of the natural rubber based compound

M. Sadeghi¹, M. Malekzadeh^{2,*}, S. Taghvaei-Ganjali³, F. Motiee²

1. PhD student of Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Assistant prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3. Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: Protein is one of the non-elastomeric constituents in natural rubber that has important effects on its properties. In this work, a comparative study on the effect of the natural rubber protein content obtained by Kjeldahl method and Fourier transform infrared spectroscopy was conducted on the tensile properties of rubber compounds and second order correlation models were obtained. These models were used to predict the tensile properties of natural rubber based compounds. The results showed that the Fourier transform infrared spectroscopy method is more successful for prediction of the properties. Tensile strength and modulus 100% were predicted by less than 10% error, elongation at break and modulus 300% were also estimated by less than 25% error. This new approach makes it possible to predict the tensile properties of rubber compounds before preparing, by consuming a small amount of natural rubber and using a fast and non-destructive technique.

Keywords: Protein, Natural Rubber, Kjeldahl method, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy; Tensile properties.