تاثير قشور حبوب زهره الشمس على خصائص مقاومة اللهوبية لبوليمر الاثيلين واطئ الكثافة

حميد عبد الرزاق حمادي

جامعه البصرة – مركز ابحاث البوليمر – قسم علوم المواد

المستخلص:

تم في هذا البحث دراسة مقاومة اللهوبية لبوليمر الاثيلين واطئ الكثافة والمصنع في معمل بتروكيمياويات البصرة كدالة لنسبة قشور حبوب زهرة الشمس الوزنية (5%، 10%، 15%، 20%، 25%، 50%) وعند حجم دقيق مساو او اقل من (425>) مايكرومتر حيث تمت الدراسة من خلال دراسة عدة متغيرات مثل زمن الاحتراق ومعدلة والنسبة المئوية لزمن الاحتراق وبينت النتائج المستحصلة ان قشور زهرة الشمس المضافة ملائمة كمضاف طبيعي وان زيادة نسبة المالئات تضفي نقصاناً في زمن الاحتراق عند النسب الوزنية (10%– 50 %) ويشذ عن هذا السلوك نسبة المضاف الوزنية 5 % حيث يزداد زمن الاحتراق وهو ذات السلوك لمعدل زمن الاحتراق ودلت النتائج أيضاً على ان النسبة المئوية لزمن الاحتراق تتراوح بين القيم الموجبة عند النسب الوزنية العالية من المضاف(≤ 10 %) وتكون سالبة عند النسب الوزنية الاقل حيث سالبية الاشارة تشير الى مقاومة بوليمر الاثيلين واطئ الكثافة أتجاه سرعة الاحتراق نسبة للحالة النقية.

المقدمة:

من المعروف ان البوليمرات تستخدم على نطاق واسع في العديد من ميادين الحياة وتطبيقاتها كثيرة وبالتحديد في المجالات الميكانيكية والحرارية والكهربائية وهنالك تطبيقات اخرى لا تقل اهمية عن التي ذكرت الا وهي مقاومة اللهوبية لهذه البوليمرات (1) ومن المعروف ايضا ان هنالك نوع من البوليمرات التي تمتلك صفة مقاومة اللهوبية مثل بوليمر كلوريد الفاينيل (POLY VINYLE CHLORID) او يمكن تغيير مقاومة البوليمر للالتهاب بطلائه بمواد ملتهبة او اضافة مواد معيقة للالتهاب وفي هذه الحالة فان مثل هذه المواد سوف ترفع درجة تحلل البوليمر حرارياً. حيث تحتوي معظم معوقات الالتهاب المهمة على بعض العناصر مثل الفسفور او القصدير او الكلور او البروم او البورون او النتروجين (2–3) او مركبات مثل aluminum hydroxide، magnesium hydroxide، antimony trioxide، various hydrates، red phosphorus، compoundsboron ، borates mostly (4–5).

Print to PDF without this message by purchasing novaPDF (http://www.novapdf.com/)

وتعد عملية احتراق البوليمر من العمليات المعقدة والتي تقسم الى مراحل متعددة تشمل التسخين والتحلل الحراري والاتقاد ثم الاحتراق ففي المرحلة الاولى تسخن المادة حتى تصل الى درجة الاتقاد وتكون هذه العملية سريعة في المواد ذات السعة الحرارية الواطئة والتوصيل الحراري العالي. وفي التحلل الحراري يتفكك البوليمر الى مركبات ذات اوزان جزيئية واطئة قد تتفحم في مرحلة الالتهاب بدون تسليط طاقة خارجية او قد تتقد نتيجة لتماسها مع شرارة او لهب خارجي ويبدا الاحتراق عند مرحلة الاتقاد من خلال تفاعلات متسلسلة للجذور الحرة الناتجة، ينتج عنها حرارة اضافية تساعد على تفكك واحتراق بقية المادة (6-7)،n.

من الجدير بالذكر ان البوليمر المثالي المقاوم للهوبيةAn Ideal Flame Retardant polymer)) يجب ان يمتلك الصفات التالية:

1- مقاومة عالية للقدح

2- انتشارية اللهب الضئيلة

3- نسبة احتراق واطئة

4- نسبة قليلة من الدخان المتولد اثناء عملية الاحتراق

5- سمية قليلة للغازات المتولدة اثناء عملية الاحتراق

6- ثبوتية مقاومة اللهوبية مع الزمن ومع كثرة الاستخدام (E.L.M)

ونتيجة للتوسع الكبير في مجال الالكترونيات وخصوصاً في قارة اسيا نرى ان هناك تزايداً كبيراً قي البوليمرات المقاومة اللهوبية لارتباطها المباشر مع هذه الاجهزة الالكترونية مما دعا الى زيادة كبيرة في مجال ابحاث البوليمرات المقاومة اللهوبية ولما للبوليمرات المقاومه للاحتراق واللهوبية من اثر بيئي كبير وفي المحافظه على صحه الانسان لما لنواتج الاحتراق من اثر سلبي كبير على صحه الانسان والدخان المتصاعد (8).

وفي الاونة الاخيرة اتجه الى استخدام الدقائق المتناهية في الصغر (nano particles) مع البوليمرات لزيادة قابليتها على مقاومة اللهوبية والاحتراق مما نتج عن نوعاً جديداً من البوليمرات التي اجتازات العديد من اختبارات الاحتراق مما يفتح المجال امام امالاً وافاقاً بيئية وصحية واقتصادية جديدة (9). ان الغرض من هذه الدراسة هو استخدام مضافات محلية رخيصة ومتوفرة بكثرة لغرض تطعيم بوليمر الاثيلين الواطئ الكثافة.

الجزء العملي:

استخدم في هذا البحث البولي أثلين واطئ الكثافه (Low Density Polyethylene) والمنتج من قبل الشركة العامة لصناعات البتروكيمياوية (بصرة-عراق) على شكل مسحوق ويوضح الجدول رقم (1) بعض خصائص البولي أثلين واطئ الكثافه المستخدم في البحث.

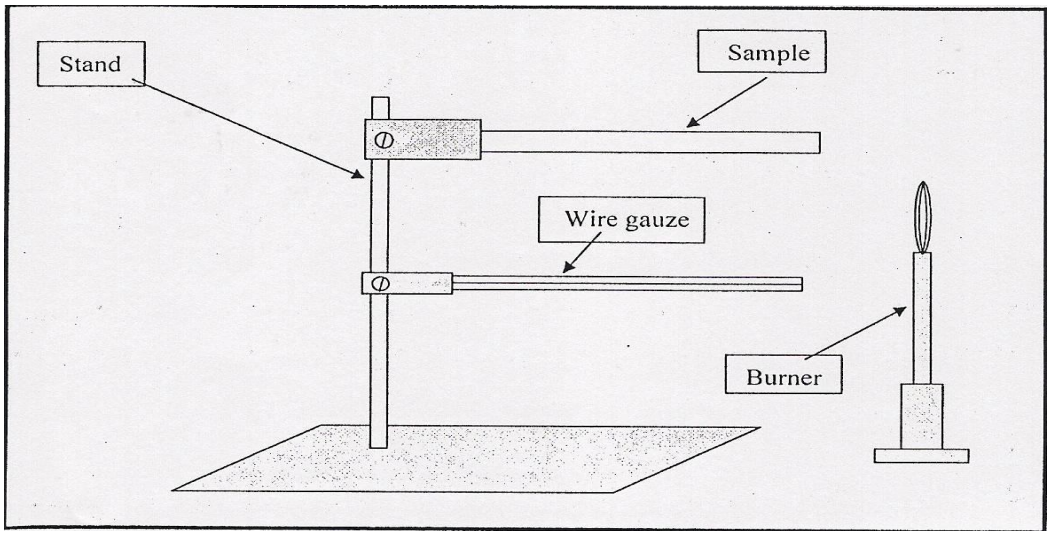
Print to PDF without this message by purchasing novaPDF (http://www.novapdf.com/)

جدول (1): خصائص بوليمر الاثيلين واطئ الكثافة

Property	LDPE
Trade Name	Scpilex (463)
Density (g/cm^3)	0.921-0.924
Melt Index (g/10min)	0.28-0.38

واستخدمت قشور حبوب زهرة الشمس كمضافات محلية رخيصة والتي تقع ضمن صنف الحشوات العضوية الطبيعية حيث تتكون من (30% -35%) بروتينات و(40%-5%) مواد كربوهيدرائية و(6%) زيت. والتي تعتبر من المواد غير الفعالة نسبياً. وهي من الفضلات التي يمكن تضمينها في البوليمرات الصناعية حيث تم طحن القشور بواسطة ماكنة طحن كهربائية من نوع (Moulinex Model Depose-Brevete S.G.D.G)) صنع فرنسا، مع وجوب استمرار عملية الطحن حتى الحصول على مسحوق والذي بدوره يتم معالجته بواسطة مرشح (≤ 425 µm) للحصول على حجوم دقائق اقل من (425 µm) تلا ذلك استخدام المحلل المنخلي (Sieve Analyzer) من نوع (Allen-Bradley Sonic Sifter Model L3P) والمجهز من قبل شركة (ATM corp.) الامريكية والذي من خلاله يمكن الحصول على مديات عديدة من حجوم الدقائق للمساحيق. وتستمر عمليه تصنيع النماذج من خلال استخدام جهاز لمازج الباثق(Mixer and extruder) من نوع (Haake System 90 Torgue Rheameter) والمجهز من قبل شركة (Haake) الامريكية في درجة حرارة (160°C) بأضافة النسب الوزنية المعينة حيث ثم تمت عملية المزج بالحفاظ على العوامل التالية، عدد دورات (32 R.P.M) ولمدة (15) min . استخدم في التحضير المازج من نوع (Rheometer 600 mixer) والذي يتميز بالسيطرة الدقيقة على درجة الحرارة اثناء عملية المزج وقابلية التسخين والتبريد السريعة وان اكبر كمية يمكن مزجها بهذا الجهاز تتراوح بين gm(60-45) اعتمادا" على كثافتها وبعدها يكبس المزيج باستخدم لمكبس الهيدروليكي (F&R.Al.Haddad) والمصنع داخل القطر والمجهز بنظام تبريد ومنظومتين للتسخين ثم تمت عملية الكبس للنماذج بواسطة المكبس الهيدروليكي تحت درجة حرارة (175°C) وضغط (5 tan) ولمدة (3 min) ثم يرفع الضغط الى (15 tan) لمدة (6 min) ثم يسحب النموذج ذو الابعاد (20X20) cm الى جهاز التقطيع حيث تقطع النماذج باستخدام الجهاز (Automatic Hollow) (Diepunch-code 6050/000) والمجهز من قبل شركة (CEAST) الايطالية حيث تم عمل صفائح من البوليمر المحضر بسمك 3 مليمتر بواسطة جهاز المكبس الهيدروليكي،وبعد ذلك تم تقطيع الصفائح الى النماذج وحسب الابعاد المطلوبة للطريقة القياسية (12.5 سم X12.5 سم).وتم قياس معدل زمن الاحتراق (Average Time of Burning ATB) ومعدل الاحتراق (Burning Rate) لكل نموذج بواسطة جهاز قياس معدل الاحتراق الموضح مخططه في الشكل رقم (1) وحسب الطريقة القياسية ASTM D635 −81 حيث تم حساب الزمن اللازم لاحتراق النموذج الى مسافة 75 ملمتر من النهاية الحرة له،كذلك تم اعادة القياس ثلاث مرات لكل نموذج وتم استخراج متوسط القيم

Print to PDF without this message by purchasing novaPDF (http://www.novapdf.com/)



شكل (1): المخطط لجهاز القياس المستخدم

النتائج والمناقشة:

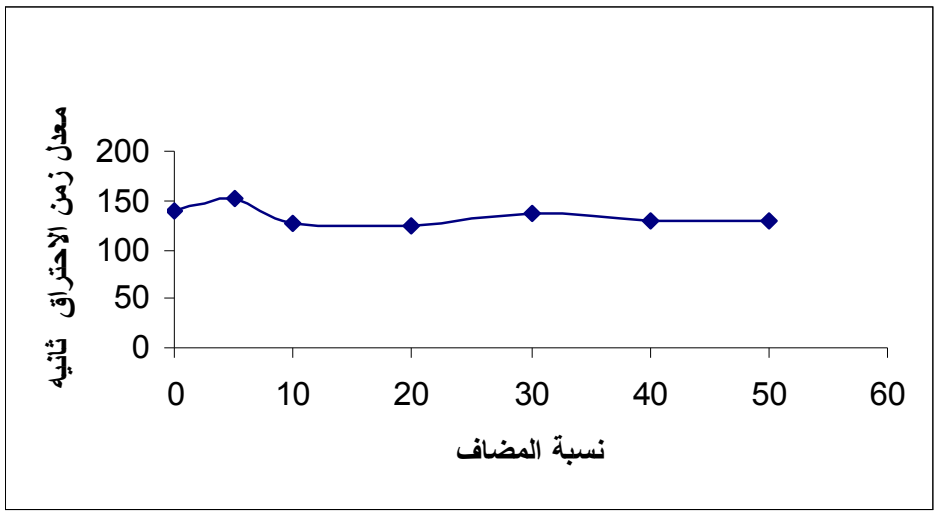
من المعروف ان العديد من البوليمرات لها القابلية الكبيرة على الاحتراق مما يقلل من استخدامها خصوصاً في الاماكن حيث الاحتمالية الكبيرة للاحتراق والطريقة الامثل هي من خلال المضافات والتي تزيد من مقاومة اللهوبية للبوليمرات (10).

وفي هذا البحث تم استخدام مضافات محلية رخيصة متمثلة بقشور حبوب زهرة الشمس الى بوليمر الاثلين واطئ الكثافة لمعرفة امكانية هذه المضافات كحشوات مالئة ودورها في مقاومة اللهوبية وانتشارها في المصفوفة البوليمرية حيث نرى من الشكلين (2) و(3) إن التغير الحاصل في كل من معدل زمن الاحتراق ومعدل الاحتراق متشابه ولهما نفس السلوك تقريباً W من حيث التغير مع نسبة المضاف الوزنية من دقائق قشور زهره الشمس حيث نلاحظ ومن الشكلين أعلاه إن السلوك العام هو الانخفاض لكل من زمن الاحتراق ومعدل الاحتراق لبوليمر الاثيلين واطئ الكثافة مع تزايد نسبة المضاف الوزنية والتي تتراوح بين 5% الى 50% ويشذ هذا السلوك عند نسبة مضاف وزنية 5% مما يدل على ان الزيادة في نسبة قشور حبوب زهرة الشمس لها تأثير سلبي" على مقاومة اللهوبية وانتشارالحرارة خلال المصفوفة البوليمرية حيث نحصل على اعلى انخفاض في كل من معدل الاحتراق وزمن الاحتراق عند نسبه 50% ان هذه الزيادة في معدل الاحتراق تعود الى الدور الذي تلعبه هذه المضافات في زيادة الانتشار اللهوبية ومن خلال المصفوفة البوليمرية ومن جهة اخرى ترجع الى ذاتية المضاف من حيث القابلية للاحتراق مع ارتفاع درجة الحرارة اما عند نسبة 5% فأن لكمية الزيوت المتبقية في قشور حبوب زهرة الشمس لها تأثير عكسي على انتشار اللهوبية من خلال امتصاص الحرارة المتولدة اثناء الاحتراق مما يسبب الانخفاض في حرارة محيط المصفوفة البوليمرية وبالتالي يزيد من مقاومة اللهوبية داخل شبيكة البولي الاثلين واطيء الكثافة ككل مسبباً ومع انخفاض في معدل الاحتراق ومعدله عند نسبة 50% .

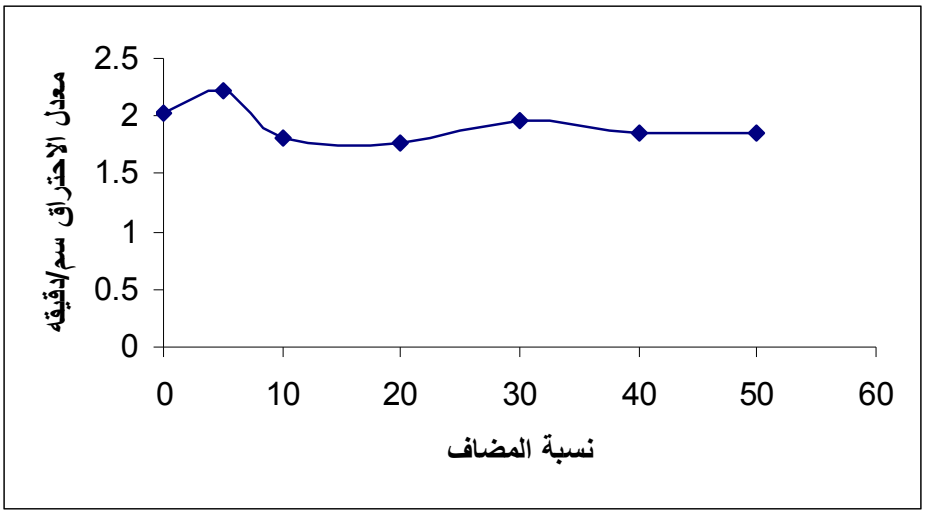
ومن الشكل (4) الذي يوضح التغيير الحاصل في النسبة المئوية لزمن الاحتراق كدالة الى النسبة المضاف الوزنية والتي تم حسابها باعتماد الفرق بين قيمتيها للحالتين المشوبة والنقية مقسوماً على قيمتها

Print to PDF without this message by purchasing novaPDF (http://www.novapdf.com/)

عند الحالة النقية ، حيث نلاحظ القيم الموجبة للنسبة المئوية عند نسبة مضاف (10%-50%) في حين تكون هذه النسبة سالبة عند 5% وهذا السلوك يعزى كما اشرنا سابقاً الى قابلية التحلل المنخفضة لقشور حبوب زهرة الشمس عند هذه النسبة وبالتالي تقليل عملية انتشار الحرارة داخل البوليمرات من خلال تقليل الحجم الكلي للبوليمر القابل للاحتراق وهي عملية تعرف بالعزل الحراري ما بين الاجزاء المحترقة والاجزاء غير المحترقة وعند انهيار هذا الحاجز فان عملية الاحتراق تتسارع بشكل كبير واسرع وهذا ما نلاحظه مع زيادة نسبة المضاف عند 10% فما فوق حيث التسارع في عملية الانتشار الحرارة من المناطق المحترقة الى غيرها من غير المحترقة وهي عمليه تعرف بتكون الجذر الحر في الطور الغازي والتي تتولد عن عمليه احتراق المواد الهيدروكربونية والتي تتولد عن عمليه الاحتراق وهذه الاجزاء او المكونات شديده الفعالية في الحالة الصلبة (solid phase) او المكثفة (condensed phase) وحيث انها تتطاير بفعل الحراره متفاعلة مع الاوكسجين ومكونة الجذور الحرة وان عملية تكوين الجذور الحرة هي عملية باعثة للحرارة بصورة كبيرة مما يؤدي الى تحول كميات اخرى من الاجزاء الفعالة من الحالة المتكثفة الى الغازية وهي عملية ذات استمرارية ما لم يتم ايقافها بتكوين نواتج مستقرة (1).

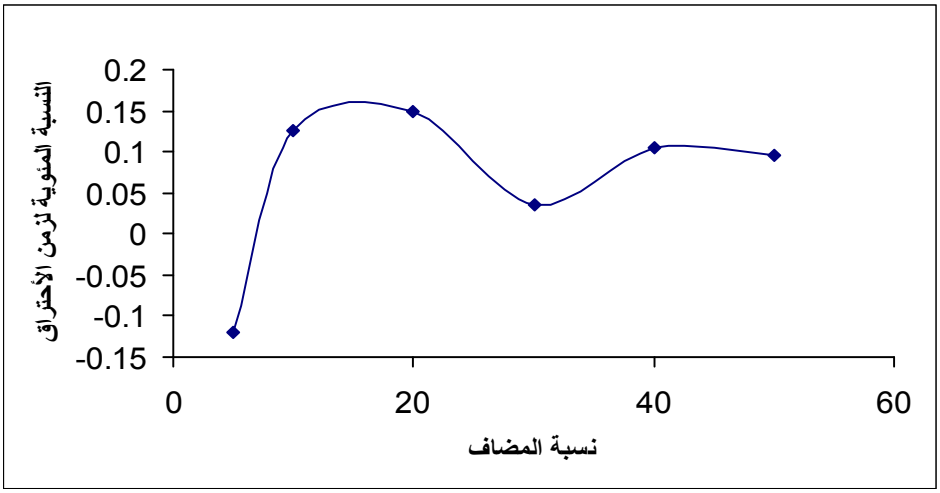


شكل (2): معدل زمن الاحتراق كداله الى نسبه المضاف



شكل(3): معدل الاحتراق كدالة لنسبه المضاف

Print to PDF without this message by purchasing novaPDF (http://www.novapdf.com/)



شكل (4): النسبة المئويه لزمن الاحتراق كدالة الى نسبه المضاف

الاستنتاج:

دلت النتائج المستحصلة في هذا البحث على موائمة قشور حبوب زهرة الشمس كمالئات طبيعية الى بوليمر الاثيلين الواطئ الكثافة وبينت ايضاً النتائج المستحصلة ان تغير معدل زمن الاحتراق في هذا البوليمر يرتبط ارتباطاً مباشراً مع نسبه المضاف الوزنية سلباً او ايجاباً حيث يتاثر سلبياً مع نسب المضاف العالية وايجابياً مع النسب المنخفضة نسبة الى الحالة النقية لبوليمر الاثيلين واطئ الكثافة وان معدل الاحتراق يتناسب عكسياً مع نسبة المضاف الوزنية نتيجة لمساهمة هذه المضافات في رفع درجه حرارة المحيط البوليمري أولاً ذاتية المضاف القابلة للاحتراق والثاني لمساهمة هذه المضافات في زيادة انتشار اللهوبية والحرارة على الابعاد الثلاث للشبيكة البوليمرية بالاعتماد على تركيب قشور حبوب زهرة الشمس المستخدمة في هذا البحث والى نسبة مكوناتها وخصوصاً الزيوت الداخلة في تركيب هذه القشور وان لنسبة المضاف 5% دوراً ملحوظاً في العزل الحراري بين اجزاء البوليمر المحترقة عن غيرها مما يقلل من سرعة انتشار الحرارة داخل الشبيكة البوليمرية ويتنافى هذا العزل مع زيادة نسبة المضاف.

المصادر:

1. G. J. Reid, L. S. Letch, and H. J. Wright, “Composition for thermal insulating material”, International patent application No. PCT/GB98/00875, (March 1998).
2. D.J. Irvine, J.A. McClusky, I.M. Robinson, “Fire Hazards and Some Common Polymers”, *Polymer Degradation & Stability*, 67 (2000), 383.
3. Annual Book Of ASTM Standard, Section8, Vol. 08.02, D635-81, (1984).
4. Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition
5. Grace Han, Luo Xiao Feng and Keith Hughes, 2nd China Exhibition on Engineering Plastics, May 23-26, 2001
6. J. Troitzch: International Plastic Flammability Handbook, Hanser publishers, Munich 1983, Chapter 7.

Print to PDF without this message by purchasing novaPDF (http://www.novapdf.com/)

7. G.E. Bown: Magnesium Hydroxide: A Halogen-free flame and smoke suppressant for polypropylene, 2nd International flam Retardants Symposium, LONDON 1985, PP. 2/1.
8. Y. Lind, P. O. Darnerud, S. Atuma, M. Aune, W. Becker, R. Bjerselius, S. Cnattingius and A. Glynn (2003). "Polybrominated diphenyl ethers in breast milk from Uppsala County, Sweden." Environmental Research 93(2): 186–194. PMID 12963403.
9. A. Genovese and R. A. Shanks 'Fire Performance of Silicone Composites Evaluated by Cone Calorimetry', Proc ACUN-5 "Developments in Composites: Advanced, Infrastructural, Natural, and Nanocomposites", UNSW, Sydney, Australia; 11-14 July 2006.
10. P.R. Hornsby,Int. Mater. Rev., 2001, 46,199.
11. Herbert Jenkner in R.Gachter, H.muller (eds.0"flame retardants for Thermoplastics" Plastics additives handbook, Hanserpublisher, Munchen 2009, p.535.

The Effect of various contents ratio of sun flower on low-density polyethylene Flame retardant Properties

Hameed A. Hamadi

Basrah University -Polymer research center - Materials Science Department

Abstract:

In this present paper, experimental results on fire retardant efficacy of low-density polyethylene added with various contents ratio of sun flower plant as a filler agent were reported .The ratio of doping was 5,10,20,30,40 and 50 Of weight where the size of sun flower particles used in this research was (<425) micrometer .Several parameters were studied like average of burning time , burning rate and percentage of burning rate .The obtained results showed that sun flower as a suitable additive to low density polyethylene and the increase of doping ratio leads to decrease in average of burning time at doping ratio (10%-50 %) where this behavior is opposite to the 5% ratio hence there is an increase in time of burning . A similar results were obtained when calculating burning rate .Also the percentage of burning time has two values positive for doping ratio equal or much than 10% while negative value was found at doing ratio 5% relatively to it's pure value where negative sign explaining the mode of burning resistance of low density polyethylene.

Print to PDF without this message by purchasing novaPDF (http://www.novapdf.com/)