تحضير عدد من قواعد شف والجالكونات ومعقداتهما ودراسة استخدامهم كمضادات للحريق لغرض تحسين البوليمرات الصناعية

أحمد سعدي محمود ، علي طه علي
قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

الملخص

تضمن البحث تحضير بعض مركبات قواعد شف والجالكونات، وشخصت المركبات المحضرة من خلال قياس درجة الانصهار، وباستخدام التقنيات (FT-IR)، (NMR)، (C.H.N) وتم قياس قابلية المركبات المحضرة كمضادات للحريق باستخدام نوعين من المواصفات القياسية (ASTMs) وهي المواصفة القياسية (ASTM E285-80)و المواصفة القياسية (ASTM D3014).

وأظهرت نتائج اختبار المواصفة القياسية (ASTM E285-80) ان المركبين (O،F) كان لهما افضل نتيجة في خفض زمن الاحتراق لألواح البولي استر غير المشبع، اما بالنسبة للمضافات الاخرى فقد اظهرت قابلية جيدة الى ضعيفة في تقليل زمن الاحتراق، وأظهرت نتائج فحص المواصفة القياسية (ASTM D 3014) كفاءة المركبين (O،F) كمضادات للحريق، اذ حدث اطفاء ذاتي عند النسبة المضافة (3%) وعدم القابلية على الاشتعال عند النسبة المضافة (5%) مع انخفاض في طول اللهب الى اقل من (0.5cm)، اما بالنسبة للمضافات الاخرى فقد اظهرت قابلية جيدة الى ضعيفة كمضادات للحريق.

المقدمة

ان قابلية الاشتعال في المواد البوليمرية يتم اختيارها عادة كمعدل احتراق النموذج المحدد[1]، حيث من الممكن ان تكون البوليمرات الحاوية على مضادات الحريق قابلة للاشتعال ولكن يكون من الصعب اشتعالها بمجرد تعرضها للهب المباشر، وفي حالات اخرى فان البوليمرات قد تحترق ولكنها تعاني من انطفاء ذاتي (Self-Extinguish) بعد ازالة مصدر اللهب الخارجي وفي احيان اخرى قد تحترق البوليمرات المضادة للحريق ولكن ببطء، وهذا يبين الغاية المطلوبة من مضادات الحريق وهي اما الاطفاء الذاتي او ابطاء معدل الاحتراق [2].

وتمتاز بعض البوليمرات المحتوية على الهالوجينات مثل ال (PVC) بعدم قابليتها على الاحتراق[3،4]، وان مضادات الحريق الجيدة لابد ان تتوفر فيها بعض الشروط والتي اهمها[5] ان يكون البوليمرات مستقرة حرارياً حتى عند درجة حرارة معالجة البوليمر، مستقرة تجاه الضوء، لا تتفاعل مع السلسلة الرئيسية للبوليمر، ينبغي أن تكون غير سامه و أن لا تؤثر سلباً على الخصائص الفيزيائية للبوليمر.

وان المركبات العضوية الحاوية على الهالوجينات (خصوصاً Br،Cl) تعتبر مركبات مهمة من الناحية التطبيقية حيث انها تعتبر مواد غير موصلة وغير مسببة للتآكل بالإضافة الى انها تتأثر بشدة بإخماد الحريق الفيزيائي والكيميائي وأنها تترك مخلفات قليلة بعد احتراقها ونتيجة لهذه العوامل فان هذه المركبات تعتبر مهمة في تقليل حرارة الاشتعال وكذلك تقليل معدل الاشتعال [6،7].

وبشكل عام فان عوامل اطفاء الحريق تقسم الى مجموعتين حيث ان المجموعة الأولى تمثل العوامل الفيزيائية الفعالة مثل الماء، CO_2 وكذلك الغازات الخاملة والتي تعمل بشكل أساسي على امتصاص الحرارة، اما المجموعة الثانية تتضمن الهالونات والتي هي عوامل كيميائية فعاله لأنها تعمل على أزاله الجذور الحرة ,يقاف تفاعل نمو السلسلةا ,خماد الحريق[8].

الجزء العملي

المواد الكيميائية المستخدمة

1- المواد العضوية المستخدمة في تحضير قواعد شف والجالكون: الالديهايدات الأروماتية (4-كلوروبنزالديهايد مجهز من شركة B.D.H) و (4-برموبنزالديهايد و9-انثرالديهايد مجهزة من شركة Aldrich) و (سلسلديهايد مجهز من شركة Fluka)، والامينات الاروماتية (6,5,3,2-رباعي كلورو انيلين، 4,2- ثنائي برومو انيلين و6- أمينو ايندازول مجهزة من شركة Aldrich)، والكيتونات الاروماتية (4-برومو اسيتوفينون مجهز من شركة B.D.H).

2- المذيبات: ايثانول) مجهز من شركة JCC بنقاوة 99%) وميثانول (مجهز من شركة B.D.H) وكلوروفورم (مجهز من شركة Fluka) وحامض HCl مركز (مجهز من شركة B.D.H).

3- البولي استر غير المشبع وهو من النوع التجاري (وهو بولي استر بولي – اول+ ستايرين) مجهز من قبل شركة (Marmolit).

تحضير قواعد شف[9]:

استخدمت مولات متكافئة من كل من الالديهايد والامين المذابين في (30ml) ايثانول مطلق، وتم تسخين مزيج التفاعل حتى بلوغه مرحلة التصعيد واستمرت العملية لمدة (4-8 ساعات) لحين انتهاء التفاعل، بعدها تم تبريد المزيج وترشيح الراسب الناتج والجدول (1) يوضح تراكيب قواعد شف المحضرة وبعض خصائصها الفيزيائية.

تحضير الجالكونات[10]:

تم مزج مولات متكافئة من كلا الالديهايد والكيتون المذابين في (30ml) ايثانول مطلق وبعد اذابتها بشكل تام تم اضافة (1ml) من حامض HCl المركز الى المزيج، مع التحريك المستمر لمدة (3-4

ساعات) والحفاظ على التفاعل مبرداً وعند درجة حرارة (5c°-0) حتى يتكون مزيج سميك القوام يحفظ مبرداً لمدة (24 ساعة) ثم يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بالماء المقطر ويجفف، والجدول (2) يوضح مركبات الجالكون المحضرة مع بعض الخصائص الفيزيائية لها.

تحضير النماذج البوليمرية:

تم تحضير نماذج المواصفة (ASTM E285-80)[11] بشكل الواح من الراتنج التجاري وابعاد (150×20×4mm) وكانت النسبة المضافة من كل من المواد المحضرة الى الراتنج (1%).اما بالنسبة لنماذج المواصفة (ASTM D3014)[12] فقد حضرت الواح من الراتنج التجاري بأبعاد (100×20×4mm) وتم اضافة نسب مئوية وزنية متزايدة من كل من المواد المحضرة (7%،5،3،1،0.5) بعد خلطها جيدا للحصول على التجانس المطلوب الذي يضمن انتشار دقائق المضاف في النموذج .

طرائق الفحص القياسية:

تم اختيار طريقتين قياسيتين لغرض معرفة كفاءة المركبات المحضرة كمضادات حريق وان هذه المواصفات معتمدة من قبل الجمعية الامريكية لفحص المواد (ASTM) وهي:

1- المواصفة القياسية (ASTM E285-80)[11]: لقياس زمن الاحتراق (sec) وثابت العزل (sec\mm) والذي ينتج من قسمة زمن الاحتراق على سمك لوح النموذج المحضر، وايجاد التآكل (mm\sec) التي تمثل مقلوب ثابت العزل .

2- المواصفة القياسية (ASTM D3014)[12]: لقياس زمن الاحتراق (sec)، واقصى ارتفاع يصل اليه اللهب (Hcm)، والنسبة المئوية الوزنية للمتبقي من المادة غير المحترقة (PWR%) وحسب العلاقة التالية:

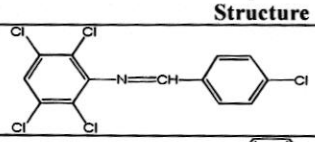
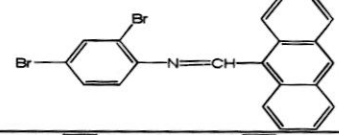
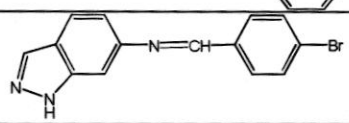
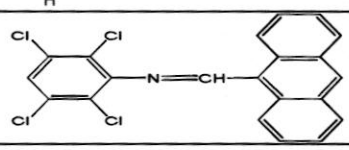
$$PWR = [(W1-W2)/W1] \times 100$$

النتائج والمناقشة:

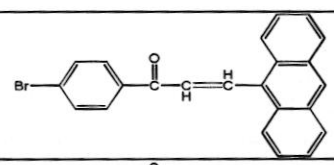
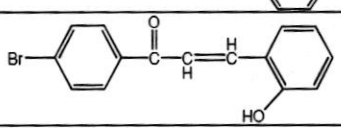
تم تشخيص المركبات المحضرة باستخدام تقنية طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR)[13] كما في الجدول (3) وبالنسبه لقواعد شف فقد لوحظ اختفاء حزمة الامين الاولي وحزمة مجموعة الكاربونيل العائدة لمركب الالديهايد فضلاً عن ظهور حزمة امتصاص مجموعة الازوميثين(-CH=N-) المميزة لقواعد شف ضمن المدى (1600-1630cm^{-1})، اما بالنسبة لمركبات الجالكونات فقد لوحظ اختفاء حزمة الكاربونيل العائدة لمركب الالديهايد وظهور حزمة امتصاص ضمن المدى (1594-1596 cm^{-1}) عائدة لمجموعة (-CH=CH-) المميزة لمركبات الجالكونات. وشخصت بعض المركبات المحضرة باستخدام تقنية طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) ففي المركب (N) لوحظ ظهور حزمة احاديه تعود لمجموعة الازوميثين في الموقع (8.727ppm)،وفي المركب (J) تظهر حزمة ثنائية في الموقع (8.095-8.117ppm) وحزمة ثنائية اخرى في الموقع (7.787-8.808ppm) وان هاتين الحزمتين تعودان لبروتوني مجموعة (-CH=CH-) المميزة للأصرة المزدوجة لمركبات الجالكونات. وتم اجراء التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وأظهرت النتائج تقارباً كبيراً بين النسبة المئوية المقاسة للعناصر مع القيم النظرية للمركبات المحضرة مما يدل على صحة التراكيب الكيميائية المحضرة وكما في الجدول (4). وان نتائج المواصفة القياسية (ASTM E285-80) المدونة في الجدول (6) توضح انخفاضاً هائلاً في زمن الاحتراق للمركبين (F، O)، وتعود فعالية هذين المركبين الى وجود ذرات الكلور (Cl) وبنسبة عالية في تركيبهما حيث ان لمركبات الكلور دور كبير في خفض زمن الاحتراق، ويسلك عنصر الكلور في مركباته كمضاد حريق من خلال ازالته للجذور الحرة وايقاف تفاعل نمو السلسلة واخماد الحريق[8].

اما بالنسبة للمركبات (L.N and J) التي تمتلك ذرة بروم واحدة في تركيبها والمركب (H) الحاوي على ذرتي بروم في تركيبه فقد كانت لها قابلية جيدة في تقليل زمن الاحتراق، ويعزى ذلك الى فعالية ذرات البروم (Br) في خفض زمن الاحتراق من خلال ايقاف تفاعل نمو السلسلة بتكوين الجذور الحرة ويؤدي انخفاض زمن الاحتراق الى تقليل ثابت العزل (Insulation Index) وبشكل واضح، وزيادة نسبة التآكل (Erosion Rate) وكما هو واضح في الجدول (5). اما بالنسبة لنتائج المواصفة القياسية (ASTM D3014) فان نموذج المسطرة للبوليمر التجاري بدون اي اضافه والبالغ وزنه (7gm) قد احترق بزمن (427 sec) وبلهب طوله (11cm) وكان وزن المادة الناتجة عن عملية الاحتراق (6.74gm) لذلك فان قيمة (PWR%) كانت قليلة جداً حيث بلغت (3.71%)، وفي طريقة الاختبار القياسية هذه تم قياس عاملين مهمين وهما ارتفاع اللهب (Hcm) والنسبة المئوية الوزنية (PWR%) بالإضافة الى زمن الاحتراق (sec) ومن الجدول (6) يتضح ان المركبين (F،O) كانت لهما افضل النتائج حيث انخفضت كمية الرماد الناتج عن عملية الحرق بشكل كبير وبزيادة النسبة المضافة من كلا المركبين، بالإضافة الى حدوث اطفاء ذاتي ولكلا المركبين عند النسبة المضافة (3%) وعدم اشتعاليه (No Burning) عند النسبة المضافة (5%) وخفض زمن الاحتراق بالإضافة الى تقليل ارتفاع اللهب الى اقل من (0.5cm) كما هو موضح في الجدول (7)، اما بالنسبة للمركبات (N،L،J،H) فقد كانت جيدة نوعاً ما في تقليل طول اللهب وزمن الاحتراق وكمية الرماد ولوحظ ان النتائج تكون افضل بزيادة النسبة المضافة من المركبات وان افضل نتيجة كانت عند النسبة المضافة (7%) ويمكن الاستنتاج ان زيادة نسبة الهالوجين في التراكيب المحضرة تعمل بشكل كبير على زيادة كفاءة المركب كمضاد حريق وقد يعزى ذلك الى تكون الجذور الحرة التي من شأنها ايقاف تفاعل نمو السلسلة[14] بالإضافة الى ذلك فقد تتشكل مجموعه من الغازات غير القابلة للاشتعال مثل (H_2O،CO_2،CO) والتي تنقل من المواد المتطايرة القابلة للاشتعال وان الفحم المتشكل نتيجة التحلل الحراري سيغطي السطح الخارجي للبوليمر ويعزل الاوكسجين وبالتالي يمنع استمرار حدوث تفاعل التحلل الحراري[15] وبذلك يتم اخماد الحريق [17،16].

جدول (1) تراكيب المركبات المحضرة وبعض الخصائص الفيزيائية لها

Compound symbol	Compound Structure	Color	M.P ^{0}C	Yield%	.Re-Cry.Solv,
F		Brown	68 – 66	72%	Ethanol 99%
H		Yellow	188–186	88%	Ethanol %99
N		Beige	215–213	78%	Ethanol %99
O		Yellow	102–100	89%	Methanol

جدول (2) تراكيب مركبات الجالكونات المحضرة وبعض خصائصها الفيزيائية

Compound symbol	Compound Structure	Color	M.P ^{0}C	% Yield	.Re-Cry.Solv,
J		Orange	156–154	86%	—
L		Light green	134–132	90%	Hexane

جدول (3) مواقع أهم حزم الامتصاص لأطياف الأشعة تحت الحمراء العائدة للمركبات المحضرة

Symbol of Compound	I.R- KBr , ν (cm)$^{-1}$							
	C=N	C=C aromatic	C-H aromatic	C=C aliphatic	C-H aliphatic	C-Cl	C-Br	C=O
F	1600s	1535s	3051 w	---	---	813s	---	---
H	1630 s	1587 m	3066 w	---	---	530 m	---	---
N	1626 s	1577 m	3071s	---	---	---	566 s	---
O	1607 s	1583 m	3064 m	---	---	767s	---	---
J	---	1533 m	3181 w	1596 s	3064w	---	610m	1627s
L	---	1546 s	3172 w	1594 s	3061w	---	622w	1646s

s=strong, m=medium, w=weakly, b=broad

جدول (4) قيم النظرية والعملية للتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S)

Symbol of Compound	Found (Calc.) %		
	C	H	N
F	44.17 (43.88)	1.17 (0.91)	3.96 (4.72)
O	60.18 (59.89)	2.65 (2.26)	3.34 (3.03)

جدول (5) النتائج التي تم الحصول عليها من فحص المركبات بحسب المواصفة القياسية (ASTM E285-80).

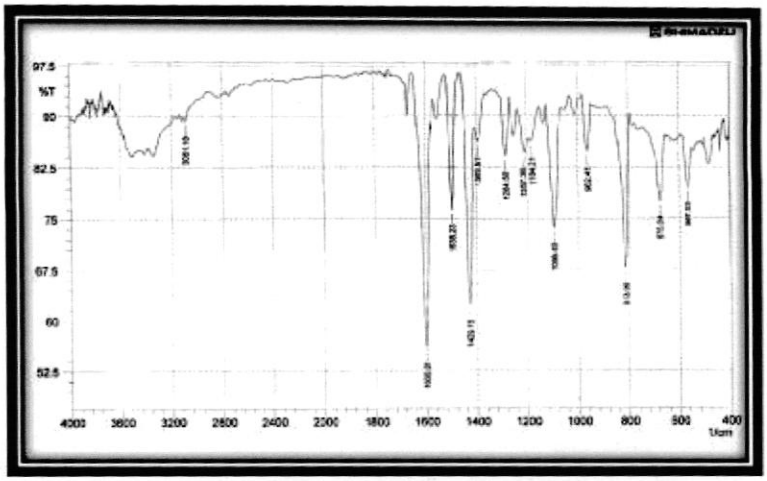
Symbol of Compound	Burning Time (sec)	Insulation Index (sec/mm)	Erosion Rate (mm/sec)
Styrene + Poly ester Poly-ole	716	179	0.005
F	9	2.25	0.444
H	197	49.75	0.02
N	145	36.25	0.027
O	18	4.5	0.222
J	233	58.25	0.017
L	176	44	0.022

جدول (6) الأوزان (W_1gm) المأخوذة للمساطر المحضرة قبل عمليه الحرق والاوزان (W_2gm) للرماد الناتج من إحراق مساطر النماذج وبحسب المواصفة القياسية (ASTM D3014) .

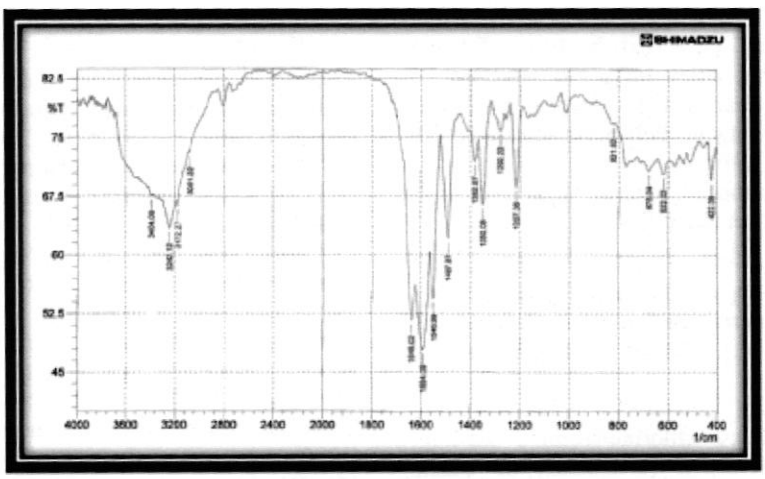
Test \ %	0.5	1	3	5	7	Symbol of Compound
W_1gm	7.04	7.09	7.09	7.20	7.23	F
	7.12	7.20	7.29	7.34	7.46	H
	7.09	7.14	7.26	7.34	7.40	N
	7.07	7.10	7.18	7.22	7.25	O
	7.18	7.25	7.36	7.43	7.51	J
	7.10	7.17	7.25	7.38	7.44	L
W_2gm	0.35	0.18	0.03	0.11	---	F
	3.60	3.33	3.18	2.92	2.86	H
	3.36	3.22	2.87	2.62	2.56	N
	0.67	0.29	0.12	0.21	---	O
	4.10	3.80	3.58	3.46	3.20	J
	3.50	3.24	2.89	2.76	2.60	L

جدول (7) زمن الاحتراق (sec)، اقصى ارتفاع يصل اليه اللهب (Hcm) والنسبة الوزنية المئوية للمتبقي من النماذج بعد الحرق (PWR%).

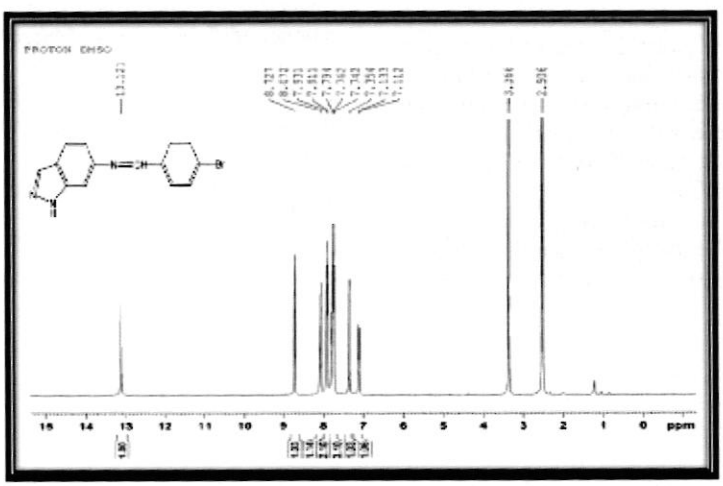
Test \ %	0.5	1	3	5	7	Symbol of Compound
PWR%	95.02	97.46	99.58	98.47	---	F
	49.89	53.75	56.37	60.21	61.52	H
	53.20	55.58	61.00	64.30	65.40	N
	90.52	96.05	98.46	97.09	---	O
	42.89	47.58	51.35	53.43	57.39	J
	50.70	54.81	60.13	62.60	65.05	L
T (sec)	30	11	2	N.B	N.B	F
	219	196	182	170	164	H
	178	149	136	124	111	N
	47	20	6	N.B	N.B	O
	241	229	204	190	185	J
	203	180	164	148	132	L
H (cm)	1.6	1.0	0.3	N.B	N.B	F
	7.8	7.2	6.7	6.1	5.4	H
	6.5	6.0	5.5	5.0	4.6	N
	1.9	1.3	0.4	N.B	N.B	O
	8.5	7.9	7.3	6.6	6.0	J
	7.1	6.6	6.1	5.5	5.0	L



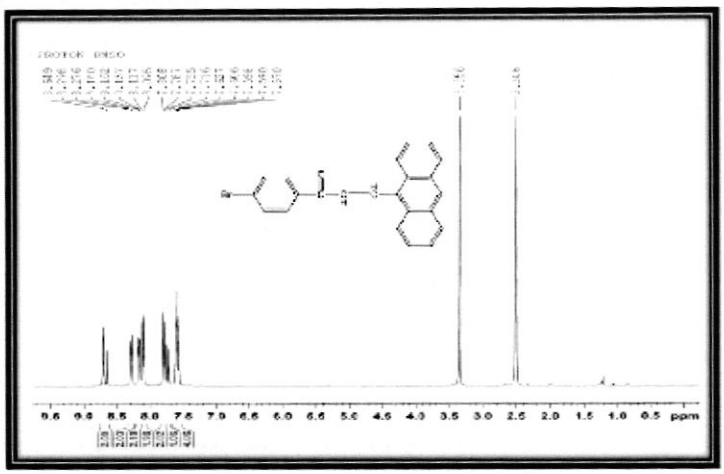
شكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (F)



شكل (2) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (L)



شكل (3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (N)



شكل (4) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (J)

المصادر

1) F.W. Billmayer, (Jr.)"Text book of Polymer Science",2nd Edition, Wiley Int.,p.130, (1971).

2) I. Wilkie, C.A.(Charles A.)II. Morgan, Alexander B. III, "Fire Retardancy of Polymeric Materials",2th Ed. CRC Press, 2 ,(2010).

3) H.L. Stern; Rubber:" Natural and Synthetic" Maclaren & Sons, London ,(1954).

4) D.C. Blackley,"High Polymer Latices;. Their Science and Technology," Palmerton, London,(1966).

5) J. Troitsch, "International plastics flammability handbook". (2nd ed.), Hanser Verlag, München, (1980).

6) Ozone depletion potentials, global warming potentials, and future chlorine/bromine loading, Chap. 13, in: "Scientific Assessment of Ozone Depletion";, U.N. Environmental Programme; World Meteorogical Organisation (WMO),Report No. 37, Geneva,(1995).

7) A. Mcculloch ,"CFC and halon replacements in the environment", J. Fluorine Chem,100,163, (1999).

8) S. Manahan, "Environmental Science and technology", Ed., Bocca Raton,2, 5,(1998).

9) S. G. Cummings & R. E. Sivers, Inorg. Chem., Vol. 11, P (1483), (1972).

10) B. Furniss & S. Hannaford., "Synthesis of chalcone". Vogel's Textbook of practical Organic Chemistry Longman Group UK Limited, (1986).

11) M. Al-Barbooti, A. M. Naji, "Thermal and Ablative Properties of IPN's and Composites of High Ortho Resole Resin and Difurfuraledine Acetone" Leonardo Elect. J. , 13, 34-36, (2008).

12) American society for testing materials. Annual Book of ASTM standard. Textiles, Fibers; ASTM: philadephia. Part – 35, (1976).

13) R.M. Silverstein, F.X. Webster,"Spectrometric Identification of Organic Compounds" 6th ed (1980).

14) E .Ott, H.M. Spurlin and M.W. Grafflin, eds., "Cellulose and Cellulose Derivatives," 2nd Ed., Wiley -Interscience, New York;(1954).

15) Hilado CJ. "Flammability handbook for plastics". Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Co.; (1998).

16) Georlette P, Simons J, Costa L. In: Grand AF, Wilkie CA, editors." Fire retardancy of polymeric materials: halogen-containing fire-retardant compounds". New York: Marcel Dekker, Inc.; p. 245, (2000).

17) Weil ED. In: Grand AF, Wilkie CA, editors. "Fire retardancy of polymeric materials: synergists, adjuvants, and antagonists in flame-retardant systems". New York: Marcel Dekker, Inc.; p. 115, (2000).

Synthesis of some Schiff bases and Chalcones and their complexes and study of this use as fire retardant for improvement of industrial polymers

Ahmed Saadi Mahmood , Ali Taha Ali
Chemistry Dep., College of Science , Tikrit University , Tikrit , Iraq

Abstract

The research includes preparation of some compounds, Schiff bases and chalcons, the chemical analysis of the prepared compounds were carried from their MP, IR, NMR, and C.H.N. The fire retardant ability of the prepared compounds were measured using two ASTMs, those ASTMs are (ASTM E 285-80): to measure the burning time (sec), insulation index (sec/mm) and corrosion rate (mm/sec). Standard (ASTM D3014): to measure the maximum flame height up him (Hcm), ignition time (sec) and weighted percentage of the remaining material after burning (PWR %).

The results of the examination standard (ASTM E 285-80) showed compounds (F,O) had a better result in reducing time for burning unsaturated poly ester resin panels, but for the other additives they have shown good scalability weak to accepted reduction of burning time. The results of the test standard (ASTM D 3014) showed the efficiency of compounds (F,O) as fire retardants, they showed self-extinguishing when the percentage added (3%) and inability on the ignition when the percentage added (5%) with a decrease in the length of the flame to less than(0.5cm), but for the other additives they have shown good scalability weak to accepted reduction of burning time.