تأثير قشور البيض على خصائص مقاومة اللهوبية لبوليمر البولي أثيلين واطئ الكثافة (LDPE).

ناظم عبد الجليل عبد الله
جامعة البصرة، مركز أبحاث البوليمر، قسم علوم المواد.

المستخلص:
تم في هذا البحث دراسة مقاومة اللهوبية لبوليمر البولي اثيلين واطئ الكثافة والمصنع في معمل بتروكيمياويات البصرة كدالة لنسبة قشور البيض الوزنية wt.% (5%, 10%, 20%, 30%, 40%) وعند حجم دقيقة مساوي الى أو اقل من (125µm) حيث تمت الدراسة من خلال اعتماد عدة متغيرات مثل زمن الاحتراق ومعدله والنسبة المئوية لزمن الاحتراق، وبينت النتائج المستحصلة إن دقائق قشور البيض المضافة الى البولي اثيلين الواطئ الكثافة تكون ملائمة كمضاف طبيعي وان زيادة نسبة المالئات تضفي نقصانا في زمن الاحتراق عند النسب الوزنية الأعلى من (25%) ويشذ عن هذا السلوك نسب المضاف الأقل، حيث يزداد زمن الاحتراق وهو ذات السلوك لمعدل الاحتراق إلا عند نسبة المضاف (10%) حيث الانخفاض يكون ملحوظاً، ودللت النتائج أيضا على إن النسبة المئوية لزمن الاحتراق تتراوح بين القيم الموجبة والسالبة عند النسب الوزنية حرجة من المضاف (25%). إذ تكون سالبة عند النسب الأعلى من هذه النسب الحرجة وموجبة عند النسب الأقل منها وان سالبية الإشارة تشير إلى مقاومة بوليمر البولي اثيلين واطئ الكثافة تجاه سرعة الاحتراق نسبة للحالة النقية.

المقدمة:
إن التوسع الكبير في استخدام المواد البوليمرية وخصوصا في المجالات الكهربائية والالكترونية وفي تغليف أسلاك الكهرباء والأدوات المنزلية وتغليف المواد الغذائية وفي أدوات البناء والأنابيب والأغطية البلاستيكية وغيرها من تطبيقات الحياة العامة، كل هذا أدى وبشكل واسع الى ازدياد المخاطر الناجمة عن احتراق هذه المواد ومالها من تأثير على صحة وحياة الإنسان. وتعد عملية احتراق البوليمر من العمليات المعقدة والتي تقسم الى مراحل متعددة تشمل التسخين والتحلل الحراري والاتقاد ثم الاحتراق، ففي المرحلة الأولى 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 أوزان جزيئية واطئة قد تتفحم في مرحلة الالتهاب بدون تسليط طاقة خارجية او قد تتقد نتيجة لتماسها مع شرارة او لهب خارجي ويبدأ الاحتراق عند مرحلة الاتقاد من خلال تفاعلات متسلسلة للجذور الحرة الناتجة، ينتج عنها حرارة إضافية تساعد على تفكك واحتراق بقية المادة[1-2].
إن أفضل الطرق لتقليل هذه المخاطر من خلال استخدام مضافات ذات صفات خاصة، تعمل هذه المضافات على تقليل او منع الاحتراق في هذه البوليمرات من حيث امتصاصيتها للحرارة وتقليل درجة الاتقاد داخل الشبيكة البوليمرية أو توليد حاجز بخاري يقلل من كمية الأوكسجين، وبالتالي يمنع عملية انتشار الاحتراق وهنالك مواد أخرى تمتاز بقابليتها على التشابك او الانتفاخ بالتالي تمنع دخول الأوكسجين الى داخل البوليمر أو التخفيف من تركيز الأوكسجين الضروري لانتشار الجذور الحرة والتي هي عامل أساسي في ميكانيكية الاحتراق[3-5]. أيضا تعمل هذه المضافات على تقليل تآكل البوليمر، وتقلل أيضا كمية الدخان المنبعثة من هذه البوليمرات أثناء عملية الاحتراق، حيث تكون أغلب هذه الأدخنة مكونة من غازات سامة ضارة على صحة الإنسان فمثلا التعرض الى غاز اول اوكسيد الكاربون الذي ينتج في حالة عدم الاحتراق الكلي للبوليمر، حيث يعمل على منع تكوين معقد الأوكسجين هيموغلوبين عن طريقة تشكيل كاربوكسي هيموغلوبين وبالتالي منع الأوكسجين من الوصول الى كل أجزاء الجسم وبالتالي حصول حالة إغماء عند نسبة (2%) من الهواء، مما يتوجب معالجة طبية سريعة أو النتيجة الحتمية هي الموت، فعلى سبيل المثال لا الحصر يموت في الولايات المتحدة الأمريكية سنويا حوالي ثمانية وأربعون ألف شخص سنويا بسبب التعرض لدخان الحرائق [6،7].
ومن نواتج الدخان الأخرى والأكثر سمية من أول اوكسيد الكاربون هو سيانيد الهيدروجين (Hydrogen Cyanide)، والذي هو احد نواتج الاحتراق للبوليمرات الحاوية على النتروجين والذي يشمل الصوف وبولي يورثان وبولي اميد وراتنجات يوريا فورمالديهيد واكريلونايترايت والذي هو أكثر سميه بحوالي عشر الى أربعين مره من أول أوكسيد الكاربون حيث تحدث الوفاة عند التعرض لهذا الغاز السام ولو بنسب قليله جدا [8].
ومن هنا فان إحدى خصائص المضاف التقليل من انبعاث الدخان الناجم عن عملية الاحتراق إضافة الى الهدف الأساسي من وراء إضافة هكذا مضافات وهي إلغاء كل او إحدى مراحل الاحتراق التي تتمثل في تقليل كمية الحرارة داخل البوليمر الى اقل من كمية الحرارة الحرجة واللازمة لبدء الاحتراق، وثانيا تقليل الأوكسجين أو منعه وثالثا الوقود والذي يتمثل هنا بالمادة البوليمرية والتي تعمل مصدرا لإدامة الاحتراق، وهذا بدوره يعتمد على نوع البوليمر ونوع المضاف ومن أفضل هذه المضافات وأكثرها استخداماً في العالم هو ثلاثي هايدرات ألمنيوم (Aluminum Tri-hydrate)، حيث يستخدم حوالي (200) ألف طن سنوياً في إطفاء الحرائق لما يمتاز به من صفات من حيث تحرير الماء والتبلور ومنع الأوكسجين من الوصول الى اللهب وبالتالي امتصاص الحرارة وخفضها [9-10].

الجزء العملي:

أستخدم في هذا البحث بوليمر البولي أثلين واطئ الكثافة (Low Density Polyethylene) والمنتج من قبل الشركة العامة لصناعات البتروكيمياوية (بصرة-عراق). ويوضح الجدول رقم (1) بعض خصائص بوليمر البولي أثلين واطئ الكثافة المستخدم في البحث.

جدول (1) يبين خصائص بوليمر البولي أثيلين واطئ الكثافة المستخدم.

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

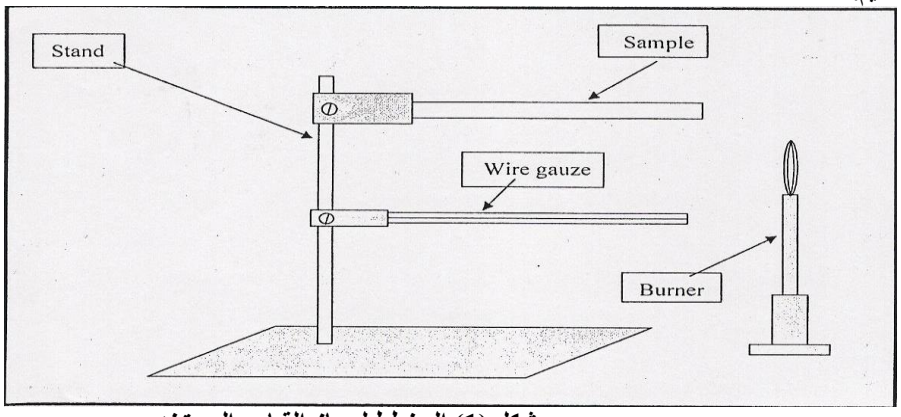
استخدمت دقائق قشور البيض (Egg Sells powder) كمضافات محلية رخيصة وبنسب وزنيه ,5%, 10%, 20% 30%, 40% wt.% وتقع قشور البيض ضمن صنف الحشوات العضوية الطبيعية. يوضح الجدول(2) تركيب قشور البيض المستخدمة في هذا البحث.

جدول (2) يبين تركيب قشور البيض المستخدمة.

المكونات	النسبة المئوية %
Calcium carbonate	94
Chitosan polymer	4
Magnesium carbonate	1
Calcium phosphate	1

حيث تم طحن القشور بواسطة مطحنة كهربائية ومع استمرار عملية الطحن حتى الحصول على مسحوق، والذي بدوره يعالج بواسطة المنخل (μm 125≤) للحصول على حجوم دقائق أقل من أو مساوية الى (μm 125)، تم ذلك باستخدام المحلل المنخلي (Sieve Analyzer) من نوع (Allen-Bradley Sonic Sifter Model L3P)، تستمر عملية تصنيع النماذج من خلال استخدام جهاز لمازج البائق (Mixer and extruder) من نوع (Haake System 90 Torgue Rheameter)، تم في درجة حرارة (160^oC) بإضافة النسب الوزنية المعينة 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 أثناء عملية المزج وقابلية التسخين والتبريد السريعة وان أكبر كمية يمكن مزجها بهذا الجهاز تتراوح بين gm(60-45) اعتماداً على كثافتها، وبعدها يكبس المزيج باستخدام المكبس الهيدروليكي (F&R.Al.Haddad)، والمصنع داخل القطر والمجهز بنظام تبريد ومنظومتين للتسخين، وتمت عملية الكبس للنماذج بواسطة تحت درجة حرارة (175^oC) وضغط (5 tan) ولمدة (3min)، يرفع الضغط في مرحلة ثانية الى (15tan) لمدة (6 min).

يسحب النموذج ذو الأبعاد (20cmX20cm) الى جهاز التقطيع حيث تقطع النماذج باستخدام الجهاز (Automatic Diepunch-code 6050/000 Hollow) 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 الأبعاد 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)[11]، حيث تم حساب الزمن اللازم لاحتراق النموذج الى مسافة (.75mm) من النهاية الحرة له، كذلك تم إعادة القياس ثلاث مرات لكل نموذج وتم استخراج متوسط القيم.



شكل (1) المخطط لجهاز القياس المستخدم

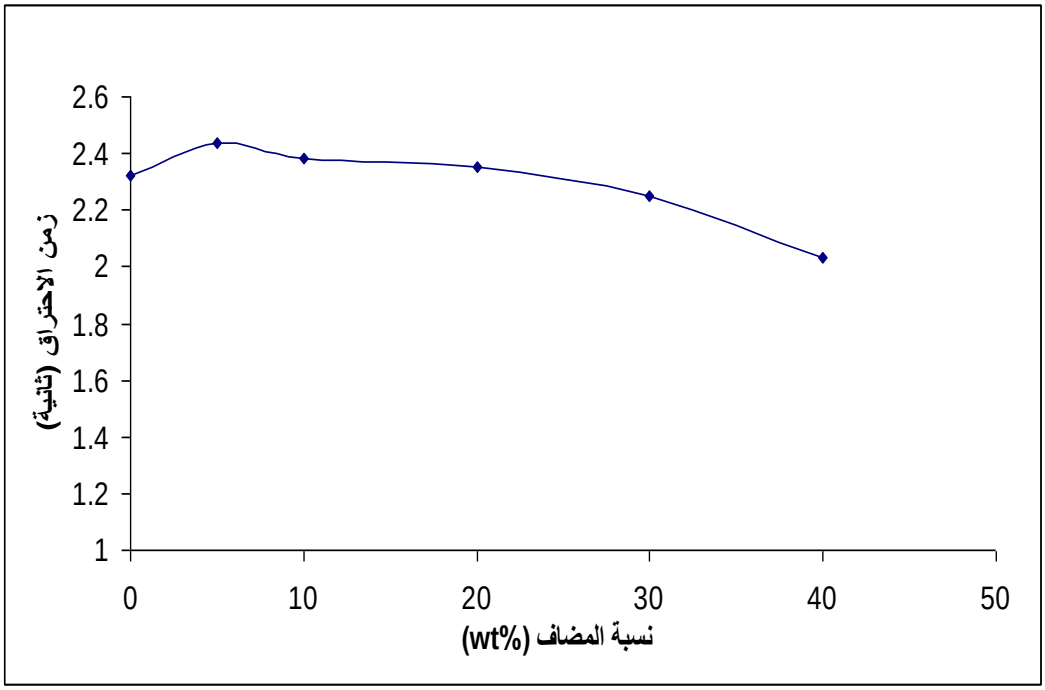
النتائج والمناقشة:

في هذا البحث تم استخدام مضافات محلية رخيصة متمثلة بقشور البيض الى بوليمر الاثلين واطئ الكثافة لمعرفة إمكانية هذه المضافات في مقاومة اللهوبية وانتشارها في المصفوفة البوليمرية. حيث نرى من الشكل (2) التغير الحاصل في معدل زمن الاحتراق كدالة الى نسبة المضاف ألوزنيه من قشور البيض وان هنالك سلوكا" عاما" وهو الخطي في زمن الاحتراق لبوليمر الاثيلين واطئ الكثافة مع تزايد نسبة المضاف ألوزنيه. نلاحظ إن هنالك زيادة ونقصان طفيفين حتى نصل الى أقل زمن احتراق عند نسبة مضاف وزنيه مساوية الى 40%.

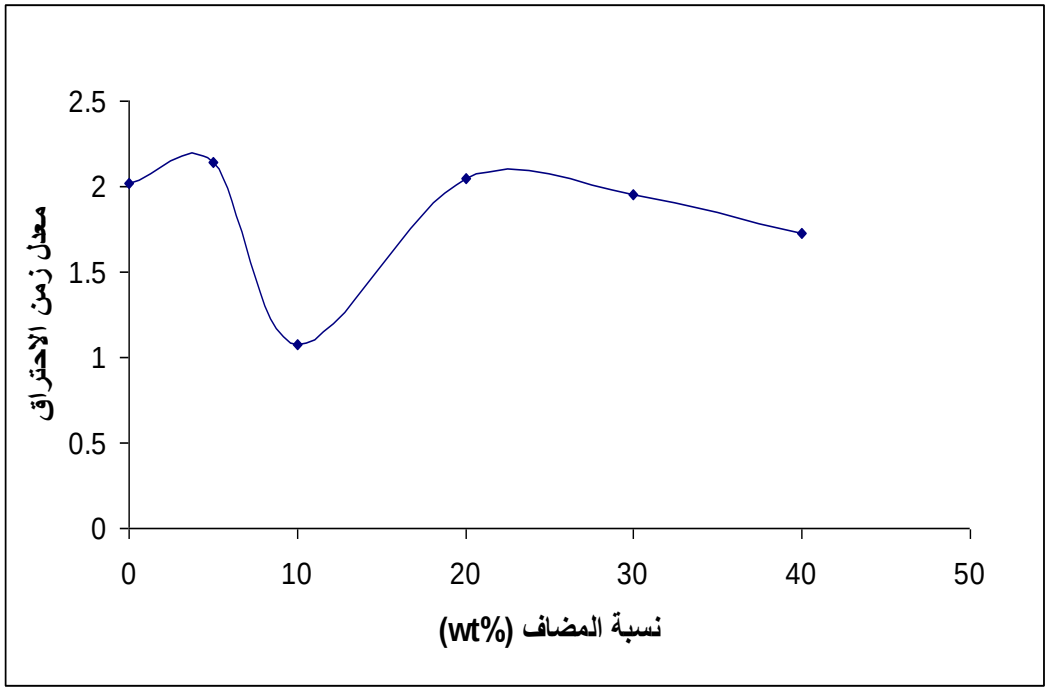
يوضح الشكل (3) تغير معدل الاحتراق كدالة الى نسبة المضاف حيث نلاحظ ان السلوك يشذ عند نسبة 10% من المضاف الوزنية حيث الانخفاض الملحوظ في هذا المعدل عند هذه النسبة، ولا يرى هذا التغير مع بقية نسب المضاف ويمكن القول ان هذه النسبة تشكل نسبة حرجة حيث يليها الانخفاض البسيط في زمن الاحتراق ومعدله و يسبقها زيادة في هذين المتغيرين.

نلاحظ من الشكل (4) التغيير الحاصل في النسبة المئوية لزمن الاحتراق كدالة الى النسبة المضاف ألوزنيه، نلاحظ الانتقال بين القيم الموجبة للنسبة المئوية عند نسبة مضاف (20%-30%)، مما يوضح التأثير لإضافة قشور البيض على التركيب الداخلي لبوليمر البولي اثيلين المطعم بهذه القشور وهذا التأثير أنعكس سلباً وإيجاباً على مقاومته الى الاحتراق وانتشار اللهوبية. إلا أن حجم هذا التأثير يكون ضئيلا على الرغم من النسبة المرتفعة من المضاف التي تصل الى (40%) من وزن البوليمر، ويبدو من النتائج المستحصله ان حدود النسبه (25%) من المضاف تمثل نقطة انقلاب بين الزيادة والنقصان في مقاومة اللهوبية، ويمكن تفسير السلوك هذا اعتماد على تركيب المضاف وكما مبين في الجدول (2). حيث نلاحظ وجود مواد مقاومة للاحتراق وهي كاربونات الكالسيوم وكاربونات المغنسيوم وفوسفات الكالسيوم وهي كلها مواد مقاومة للاحتراق وتستخدم بشكل واسع في مقاومة اللهوبية، حيث تعمل على 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 وأسرع وهذا ما نلاحظه مع زيادة نسبة المضاف وعند حدود (25%)، وكما هو مبين في الشكل (4). حيث إن التسارع في عملية الانتشار للحرارة من المناطق المحترقة الى غيرها من غير المحترقة وهي عمليه تعرف بتكون الجذر الحر في الطور الغازي، ومن جهة أخرى فان لبوليمر الكايتوسين (chitosan polymer) دور عكسي لما ذكر في أعلاه لما له من دور كبير في تسارع أنتقال الجذور الحرة، وبالتالي له دورا تسارعياً في زيادة زمن الاحتراق ومن هنا جاء التغير في الشكل أعلاه ما بين القيم السالبة والقيم الموجبة، حيث الصراع بين المواد التي تقلل من انتشار اللهوبية ونقيضاتها المتمثلة بالكايتوسين، حيث إن تأثير الكايتوسين عند نسب المضاف الأقل من (25%) ويعمل على زيادة نسبة الاحتراق وأيضا زيادة عملية التآكل لما يحويه من أيونات موجبة (Cations) ومجاميع قطبية (Polar Groups) [12].

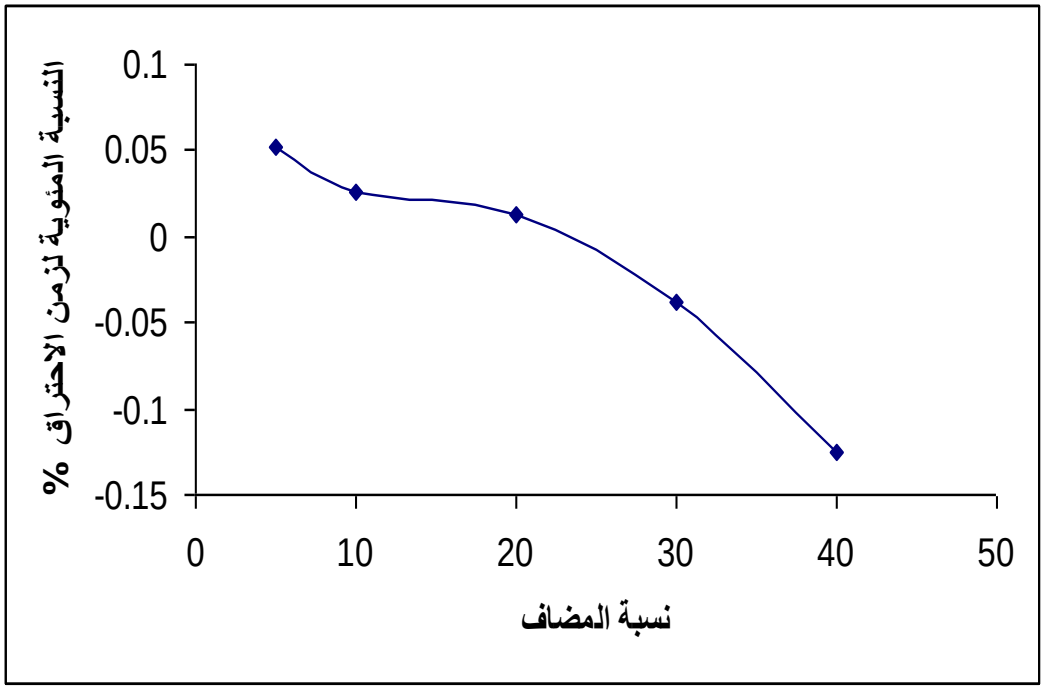
مما يوفر وقودا أكثر للاحتراق متمثلا بأجزاء البوليمر غير المحترقة في حين يقل هذا التأثير مع زيادة نسبة المضاف نتيجة لزيادة تأثير المواد الأخرى الموجودة ضمنا في قشور البيض.



شكل (2) معدل زمن الاحتراق كدالة الى نسبة المضاف.



شكل (3) معدل الاحتراق كدالة لنسبة المضاف.



شكل (4) تغير النسبة المئوية لزمن الاحتراق كدالة لنسبة المضاف.

الاستنتاج:

دلت النتائج المستحصلة في هذا البحث على موائمة قشور البيض كمالئات طبيعية الى بوليمر الاثيلين الواطئ الكثافة وبينت أيضا إن تغير زمن الاحتراق ومعدل الاحتراق في هذا البوليمر يرتبط ارتباطا مباشرا مع نسبة المضاف الوزنية سلباً أو إيجاباً مع وجود نسبة مضاف حرجة (25%). وان هذا التأثر مرتبط مباشرة بمكونات المضاف وطبيعة البوليمر، حيث عند النسب الواطئة من المضاف لا نرى تأثير جليا على مقاومة اللهوبية لكل من كاربونات الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم وكاربونات المغنسيوم عند النسبة الواطئة من المضاف، بل الغلبة تكون لبوليمر الكايتوسين حيث تكون عملية تحلله مع ارتفاع درجة الحرارة من النوع الماص مما يقلل زمن الاحتراق ومعدله ونسبته المئوية. حيث أن تحلله يؤدي الى تكوين مركبات تساهم في تآكل البوليمر وتسريع عملية الاحتراق وكمية هذه المواد الناتجة ترتبط مباشرة بنسبة المضاف ومع ارتفاع هذه النسبة يظهر فان تأثير كربونات الكالسيوم يكون واضحا بسبب عملية تحللها الماصة للحرارة، وان معدل

الاحتراق يتناسب عكسيا مع نسبة المضاف الوزنية نتيجة لمساهمة هذه المضافات في رفع درجة حرارة المحيط البوليمري، أولا ذاتية المضاف القابلة للاحتراق، والثاني لمساهمة هذه المضافات في زيادة انتشار اللهوبية والحرارة على الأبعاد الثلاث للشبكية البوليمرية اعتماد على نسب المضاف المضاف الوزنية.

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 and I.M. Robinson, **"Fire Hazards and Some Common Polymers"**, Polymer Degradation & Stability, 67, 383, **"In-situ Polymerized Fire Resistant Nylon 6/Clay Nanocomposites"**, (2000).

3- G. Inan, P.K. Patra and S.B.Warner, Polymeric Materials: Sci. & Eng. 69, 726, (2003).

4- T. Kasahiwagi, Proc. 25th Internat. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, pp 1423–1437, (1994).

5- M. Xanthos, **"The Physical and Chemical Nature of Plastics Additives"**, Chapter 14 of Mixing and Compounding of Polymers – Theory and Practice (Eds.: Manas Zloczower, I., Tadmor, Z.), Carl Hanser Verlag, Munich, New York, pp 471–492, (1994).

6- Fire and Smoke, Understanding the Hazards, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington DC, (1986).

7- G. E. Hartzell, Fire and Materials, 13, 53–60, (1988).

8- D. T. Gottuk, et al., Fire Safety Journal, 24, 315–331, (1995).

9- B. Arkles, et al., Modern Plastics, 55(4), 138–143, (1987).

10-J. Gilman and T. Kashiwagi, Chapter 10 in "**Polymer-Clay Nanocom-posites**", (Eds.: Pinnavaia, T. J., Beal, G. W.), John Wiley & Sons, New York, (2000).

11- Annual Book Of ASTM Standard, Section8, Vol.08.02, D635-81, (1984).

12- Shen-Kun Liao and Chi-Chih Hung Macromolecular Research, Vol.12, No. 5, pp:466-473, (2004).

The Effect of Egg Shell on Low-Density Polyethylene (LDPE) Flame Retardant Properties.

Nadhim A. Abdullah
Basrah University, Polymer Research Center, Department of Materials Science.

Abstract:
In this present paper, experimental results on fire retardant efficacy of low-density polyethylene added with various contents ratio of egg shell were reported. The ratio of doping were (5%, 10%, 20%, 30% and 40%) wt%. The particle size of egg shell used in this research were equal or less than (125μm). Several parameters were studied like average of burning time, burning rate and percentage of burning rate. The obtained results showed that egg shell was a suitable additive to low density polyethylene and the increase of doping ratio leads to decrease in average of burning time at doping ratios above 25% which is a critical ratio. For small doping ratio the opposite is obtained hence there is an increase in time of burning. A similar results were obtained when calculating burning rate with some kind of exception at 10% doping ratio since the reduction was obvious. Also the percentage of burning time has two values positive for doping ratio equal or less than (25%). while negative value was found at doing ratio (25%) relatively to it's pure value where negative sign explaining the mode of burning resistance of low density polyethylene.