دراسة تأثير الفعل التآزري للمضافات في زيادة مقاومة أحتراق راتنج ألايبوكسي

عباس حسن فارس و حميد كاظم عباس و منتهى نعمة الثويني

وزارة العلوم والتكنولوجيا

خلاصة

تم في البحث استخدام مجموعة من المضافات لتثبيط لهوبيه وزيادة مقاومة اشتعال راتنج الايبوكسي وهذه المضافات هي كاربونات الكالسيوم (I)، بارافين مكلور(II) و 50% كاربونات الكالسيوم + 50% بارافين مكلور (III). وذلك باختيار طريقتين قياسيتين لبيان مدى كفاءة المضافات في اعاقة لهوبية راتنج الايبوكسي معتمدة من قبل الجمعية الامريكية للفحص والمواد (ASTM) وهما:1. طريقة قياس معامل الأوكسجين المحدد (LOT) باستخدام طريقة الفحص المعتمدة D: 2863- و ASTM، 2. طريقة قياس سرعة الاحتراق (R.B) ومدى الاحتراق (B.E) والزمن اللازم للاحتراق من خلال طريقة الفحص المعتمدة D: 635- ASTM، ومن خلال نتائج القياسات أعلاه تبين بان للمضافات (III, II, I) فعالية كبيرة في تثبيط لهوبية وزيادة مقاومة الاشتعال لراتنج الايبوكسي. وكانت كفاءة المضافات في تثبيط اللهوبية ومنع الاحتراق وفقاً للترتيب التالي: **III > I > II** . تم في البحث دراسة الفعل التآزري لكاربونات الكالسيوم مع البرافين المكلور. ايضاً ضمنت الدراسة تأثير المضافات على الثبات الحراري لراتنج الايبوكسي من خلال فحص المسح التفاضلي المسعري (DSC) ، ثم دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء للمتبقي من راتنج الايبوكسي مع المضافات. كذلك تمت دراسة مدى حصول التوافقية او الامتزاجية Compatibility بين المضافات وراتنج الايبوكسي والتي تعد من المقومات الأساسية في تحديد مدى انسجام المضافات مع راتنج الايبوكسي والتي تؤثر بشكل كبير وفعال على كفاءة هذه المضافات في اعاقة اللهوبية حيث تنتشر دقائقها بين المادة البوليمرية.

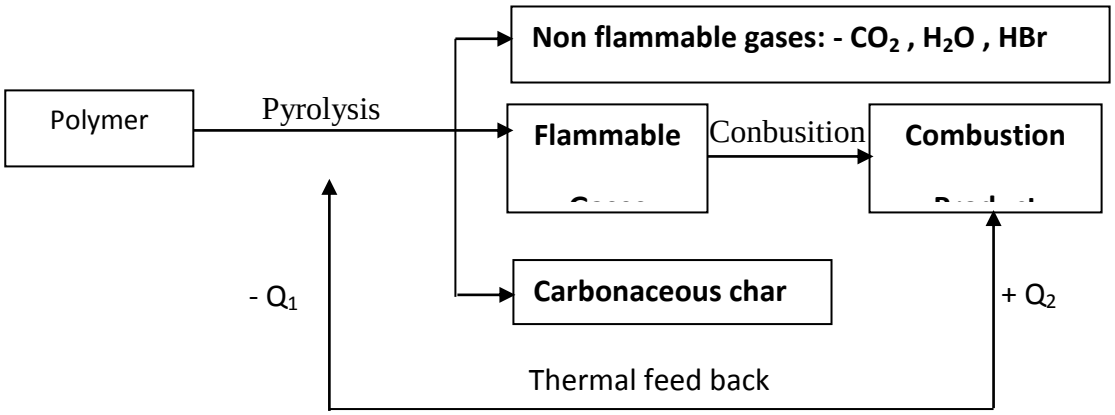
Abstract

In this work three additives were used as flame retardants in different weight percentage (0, 1,3,5,7.5,10) with epoxy resin. They are: 1- Calcium carbonate (I) 2- Chlorinated paraffin (II) and 3- Calcium carbonate with chlorinated paraffin (50:50) (III). The study included the following tests in order to determine the effectiveness of the used additives to increase the combustion resistance and decrease the flammability of epoxy resin. Measurement of limiting oxygen index (LOI) according to ASTM: D-2863, measurement of rate of burning (R.B), burning extent (E.B), and burning time (T.B) according to ASTM: D-635. Results indicated that the additives (I, II, III,) were active to inhibited burning and reduce the flammability of epoxy resin. Their effectiveness follows the following order: III> I >II. The compatibility of additives with epoxy resin was also taking in consideration because the compatibility is a main factor in the flame retardancy of any polymer, which reflects the distribution of additives (flame retardants) in the epoxy resin systems prepared in this study. The overall conclusion of this study indicated that all the percentages of the flame retardants used with epoxy resin have for some extent (low or high) a good effect to reduce the flammability and increase the fire resistance of epoxy resin. As the percentage of additives increase, the polymer system will be non-burning system and self-extinguishing (e.g. 7.5% and 10%).

المقدمة

مقاومة الاشتعال Flame – Resistance:

اصبح للمواد البوليمرية تطبيقات واسعة جداً حيث امتد استعمال هذه المواد والمواد المركبة الى ان شمل معظم جوانب الحياة، ويعد هذا الامتداد والانتشار السريع ظاهرة استثنائية تدل على استمرار وزيادة استخدام هذه المواد مستقبلاً ، وبما ان قسماً من هذه التطبيقات تتضمن التعرض الى خطر الاشتعال او الحرائق بوجود نسبة كافية من الحرارة او وجود مصدر حراري اضافة الى وجود نسبة كافية من اوكسجين الجو مما يزيد من مخاطر الحريق الناشئة عنها. كما تختلف البوليمرات في درجة أشتعالها وقد يعتمد هذا الاختلاف على نوع المادة البوليمرية ومكوناتها ودرجة تعرضها الى مصدر الاشتعال. ان عملية احتراق المواد البوليمرية بوجود مصدر حراري وكمية كافية من اوكسجين الجو تتضمن سلسلة من التغيرات الفيزيائية والكيميائية التي تحدث لكل من البوليمر والمحيط. يمكن تمثيل دوره عملية احتراق البوليمر بالشكل التالي.



Schematic representation of the flammability cycle

ان الغـازات غيـر القابلـة للاشـتعال Non Flammable Gases تخفـف مـن المـواد المتطايرة Volatile Materials القابلـة للاشـتعال وتوفر جواً خاملاً Inert Atmosphere يشكل غطـاءاً غازيـاً بـين الاوكسـجين والمنطقـة المحترقـة، اما الفحم Char المتكون من خلال عملية التحلل الحـراري فأنـه يشـكل عـازلً مسـتقر حراريـاً يحمـي البوليمر من الحرارة.

أن عملية الاحتراق تتضمن سلسلة تفاعلات جذور حرة Free–Radical Chain Reaction التي تتضـمن خطـوات الابتـداء Initiation والنمـو Propagation والانتهـاء Termination . وعلـى الرغم من حدوث انواع مختلفة من التفاعلات اثناء احتراق المادة البوليمرية فأن تفاعلات الجذور الحرة هـي السـائدة والمعـادلات التاليـة توضـح اهـم التفاعلات المتسلسلة اثناء الاحتراق.

Hydrocarbon Fragment (RH) +

$$H\dot{O} \rightarrow \dot{R} + H_2O \quad (3\text{-}1)$$

$$\dot{R} + O_2 \rightarrow Aldehyde + H\dot{O} \quad (4\text{-}1)$$

$$2H\dot{O} + CO \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (5\text{-}1)$$

$$\dot{H} + O_2 \rightarrow HO + \dot{O} \quad (7\text{-}1)$$

$$\dot{O} + H_2 \rightarrow H\dot{O} + \dot{H} \quad (6\text{-}1)$$

إن الجذور الحرة $\dot{H}, H\dot{O}, HO\dot{O}, \dot{O}$ تكون الاساس في استمرار اللهب.

وعلـى الـرغم مـن ان معظـم المـواد البوليمريـة تمتلـك مقاومـة ذاتيـة للاحتـراق تحـت ظـروف معينـة مـن تـدفق Flux الحـرارة والاوكسـجين ،

فأنه لتقليل لهوبية البوليمرات بصورة عامة تم استخدام مواد كيمياوية كمعوقات للهب Flame Retardant – وهذه المواد اما تكون بشكل مضافات Additives والتي تسمى ايضاً بمعوقات اللهب الخارجية External-Flame Retardant وهي عبارة عن مواد كيمياوية غير فعالة تضاف وتمزج مع المواد البوليمرية دون حدوث أي تفاعل كيميائي معها ،او تكون كجزء أساسي من تركيب البوليمر وهذا مايطلق عليه بمعوقات اللهب الداخلية-Internal Flame retardant.

الجزء العملي Experimental

المواد المستخدمة Materials

A- البوليمر Polymer

تم في هذا البحث استخدام راتنج الايبوكسي السائل Epoxy Resin من نوع CY223 وهو من النوع التجاري ، المجهز من شركة سيبا كايكا.

B- مادة التقسية (المصلب) Curing Reagent (Hardener)

تم استخدام مصلب (Hardener) من نوع HY 956المجهز من شركة سيبا كايكا.

C- معوقات اللهب Flame-Retardant

تم استخدام مجموعة من المضافات Additives كمعوقات للهب لتثبيط لهوبية راتنج الايبوكسي السائل CY223 وهي كما يأتي:-

1. كاربونات الكالسيوم Calcium Carbonate مضاف (I)

تم تجهيزه من قبل شركة Fluka-Garentieوكانت النقاوة هي بنسبة 99%

2. بارافين مكلور Chlorinated Paraffin مضاف (II)

مجهز من مركز البحث والتطوير النفطي التابع إلى وزارة النفط وهي تحتوي على نسبة (70%) كلور.

3. إجراء فعل تآزري Synergistic بأستخدام كاربونات الكالسيوم والبارافين المكلور مضاف (III)بنسبة (50%:50%)

تحضير النماذج البوليمرية Preparation Of Polymer Specimen:

تم تحضير النماذج البوليمرية لراتنج الايبوكسي السائل CY223 والمصلبHY956 والمضافات على شكل ألواح أو رقائق بأبعاد (0.3×13×13) سم من خلال صب Casting هذه المواد في قالب مصنوع من البلاستك وبالأبعاد المذكورة وهذا القالب مستند على قاعدة مصنوعة من البلاستك أيضا.

طرق الفحص القياسية المستخدمة لقياس إعاقة اللهوبية:

تم اختيار ثلاث طرق قياسية لفحص وقياس كفاءة المواد المستخدمة كمضافات Additives لغرض إعاقة لهوبية Flame Retardancy راتنج الايبوكسي السائل CY223 وهذه الطرق معتمدة

من قبل الجمعية الأمريكية للفحص والمواد وهذه الطرق هي:-

قياس معامل الأوكسجين المحدد(LOI) باستخدام طريقة الفحص ASTM:D-2863-74:

تحضير نماذج الفحص:

تم اخذ ثلاث عينات لكل نموذج من النماذج المحضرة وكانت هذه العينات بطول(130±5) ملم وعرض (6.5±0.5) ملم وسمك(3.0± 0.1) ملم.

حساب معامل الأوكسجين المحدد بطريقة الفحص (ASTM: D2863-74:

يتم حساب معامل الأوكسجين المحدد (LOI) اللازم لإنجاز الاختبار من المعادلة التالية:

$$n\% = \frac{O_2\%}{O_2\% + N_2\%} \times 100$$

N % = معامل الأوكسجين المحدد

O_2 = سرعة الجريان الحجمية لغاز الأوكسجين سم3 / دقيقة

N_2 = سرعة الجريان الحجمية لغاز النتروجين سم3 / دقيقة

قياس معاملات سرعة الاحتراق – مدى الاحتراق – الزمن اللازم للاحتراق لحين حصول إطفاء ذاتي باستخدام ASTM:D-635:طريقةالفحص_

تهيئة نموذج الفحص:

تم اختيار ثلاث عينات على الأقل لكل نموذج وكانت كل عينة بطول 5 ± 125 ملم وعرض 12.5 – 13 ملم وقطر 0.1 ± 3 ملم وجعلت حافات العينة ملساء بعد عملية القطع.

$$ATB = \frac{\sum (T - 30)}{No\,of\ samples}$$

$$AEB = \frac{100 - X}{No.of\ samples}$$

المتغيرات المحسوبة بطريقة الفحص (ASTM:D-635):

1- معدل زمن الاحتراق/ دقيقة Average Time Of Burning (ATB)

2- معدل الحد المحترق/سم Average Extent Of Burning(AEB)

3- سرعة الاحتراق سم/ دقيقة Rate Of Burning (RB) cm/min

4- احتمالية حدوث إطفاء ذاتي Self – Extinguishing (SE)

5- عدم استمرار الاشتعال في النموذج بعد إبعاد المصدر الحراري Non Burning (NB).

6- قياس طول الجزء غيير المحترق (المتبقي) من النموذج عند حصول اطفاء ذاتي (X).

7- الزمن اللازم لاحتراق 100 ملم طولا من النموذج او عند حصول اطفاء ذاتي في النموذج المحترق(T).

قياس ارتفاع اللهب باستخدام طريقة الفحص (ASTM:D-3014):

نموذج الفحص:

أخذت عينتان لكل نموذج بطول 5 ± 125 ملم وعرض 0.1 ± 10 ملم وسمك 0.1± 0.3 ملم وجعلت العينة ملساء بعد عملية القطع.

المتغيرات المحسوبة:

1. W_1 وزن العينة قبل الاحتراق.
2. W_2 وزن المادة المفقودة.
3. PWR النسبة المئوية الوزنية المتبقية من الاحتراق.
4. H أقصى ارتفاع يصل إليه اللهب سم.

النتائج والمناقشة

تثبيط لهوبية الراتنجات الايبوكسيديه:

Retardation of Epoxy Resin Flame:

تعتبر الراتنجات الايبوكسيديه من البوليمرات المتصلبة حرارياً سريعة الالتهاب والاشتعال مقارنة مع بعض البوليمرات الاخرى من نفس الصنف ، حيث تشير الادبيات بأن معامل الاوكسجين المحدد (LOI) لراتنج الايبوكسي يبلغ (19.8) مقارنة مع راتنج ميلامين – فورمالدهايد Melamine – Formaldehyde Resin الذي يعتبر بطيئ الاشتعال ويبلغ معامل الاوكسجين المحدد (LOI) له (42.8) وراتنج الفينول – فورمالدهايد Phenol – Formaldehyde Resin الذي يبلغ الـ (LOI) لـه (35.0) والبولي استر (20.6). ان راتنج الايبوكسي يمتاز بلهوبية Flammability اقل من بعض البوليمرات المطاوعة للحراره مثل البولي اثلين الذي يبلغ معامل الاوكسجين المحدد له (LOI) (17.4) والبولي ستايرين (18.1).

ونظراً للاستخدامات المتعددة والواسعة وفي كل جوانب الحياة لراتنج الايبوكسي استخدمت الكثير من المركبات الكيميائية في إعاقة اشتعاله مثل مركبات الهالوجين المختلفة كمركبات البروم والكلور وبالتاكيد فأن مركبات البروم اكثر كفاءة من مركبات

الكلور على الرغم من النسبة المئوية الوزنيه للكلور بحدود 26%-30 بينما تكون النسبة المئوية الوزنية للبروم هي بحدود 13%-15. وقد تستخدم مركبات الهالوجين بمفردها او من خلال العمل التآزري مع ثالث اوكسيد الانتيمون. كذلك استخدمت مركبات الفسفور بمفردها او من خلال العمل التازري مع المركبات النايتروجينية او المركبات الهالوجينية. عموماً يمكن زيادة الاستقرارية الحرارية لراتنج الايبوكسي من خلال زيادة الاروماتية (Aromaticity) او التراكيب الحلقية (Cyclic Ring Stricture) في سلسلة الراتنج . وفي بحثنا هذا فقد اظهرت نتائج الفحوصات القياسية ASTM بان للمضافات (I ، II ، III) كفاءة جيدة في اعاقة وتثبيط لهوبية راتنج الايبوكسي.

الظروف المثلى لأعلى كفاءة في اعاقة احتراق راتنج الايبوكسي:

لغرض معرفة الظروف المثلى التي تظهرها المضافات(I ، II ، III)في تثبيط لهوبية وزيادة مقاومة احتراق راتنج الايبوكسي لابد من استعراض النتائج التي تم الحصول عليها من اجراء الفحوصات القياسية وكما يأتي:-

Measurement of Limiting Oxygen Index (LOI) قياس معامل الأوكسجين المحدد

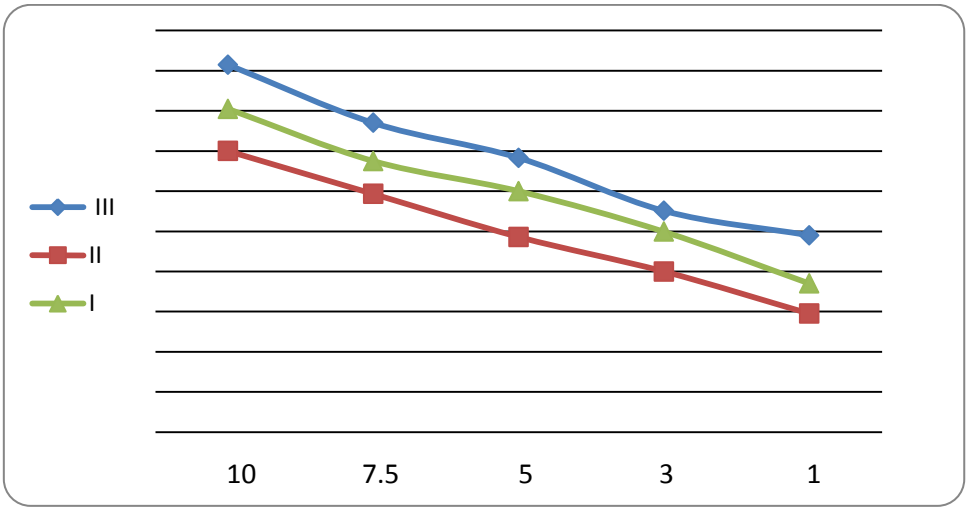
تعتبر هذه الطريقة من طرق الفحص القياسية المهمة والتي تستخدم بشكل واسع في قياس كفاءة معوقات اللهب ويمثل معامل الاوكسجين المحدد (LOI) ، نسبة الاوكسجين في مزيج غازي الاوكسجين والناتروجين الموجهة االى عمود النموذج المحترق واللازمة لاستمرار اشتعال النموذج لفترة اكثر من ثلاث دقائق او لمسافة 50 ملم على الاقل. وقد اوجد كل من فينمور Fennimore ومارتن Martin هذه الطريقة في اواخر عام1960 م. ويبين الشكل (2) زيادة معامل الاوكسجين المحدد (LOI) مع زيادة النسبة المئوية الوزنية للمضافات في راتنج الايبوكسي وان زيادة معامل الاوكسجين المحدد (LOI) تدل على انخفاض لهوبية راتنج الايبوكسي حيث تعمل المضافات على تكوين جو خامل.

اللهب يؤدي إلى تقليل ومنع وصول الاوكسجين اللازم لاستمرار الاشتعال. ويبين الجدول (1) نتائج قياس معامل الاوكسجين المحدد (LOI) لراتنج الايبوكسي باستخدام المضافات المختلفة وعند نسب مئوية وزنية تتراوح من 1% - 10% والتي من خلالها يمكن الاستنتاج على ان كفاءة المركبات المضافة في زيادة معامل الاوكسجين المحدد (LOI) تكون وفق الترتيب التالي: III > I >II

جدول 1. نتائج فحوصات معامل الاوكسجين المحدد بطريقة الفحص القياسية ASTM:D-2863 لراتنج الايبوكسي مع نسب مختلفة من المضافات.

Types Of Additives / Additives %	I	II	III
1	21.70	20.95	22.90
3	22.99	22.00	23.51
5	24.00	22.86	24.83
7.5	24.75	23.93	25.70
10	26.05	25.00	27.15

LOI FOR Epoxy Resin Without Additives =19.5



شكل 1. العلاقة بين معامل الاوكسجين المحدد والنسبة المئوية الوزنية للمضافات.

ان النتائج المدونة في الجدول تتطابق مع استنتاجات كل من فرتز Fretz وكرين Green حيث لوحظ ان معامل الاوكسجين المحددة (LOI) لراتنج الايبوكسي بدون استخدام أي مضافات هو 19.8 ، وعند استخدام مضاف بنسبة 50% الومينا (Al_2O_3) فأن معامل الاوكسجين المحدد هو 25 . وان استخدام بعض مركبات الفسفور العضوية وبنسب مئوية وزنية تتراوح من 5 %-26% فأن

معامل الاوكسجين المحدد يتراوح بين 30.4 و 34.3. يتضح من نتائج فحوصات معامل الاوكسجين المحدد لراتنج الايبوكسي وباستخدام المضافات (I , II, III) في بحثنا هذا بأن فعاليتها في تثبيط لهوبية وزيادة مقاومة اشتعال راتنج الايبوكسي ومن خلال كمية الاوكسجين اللازمة لاستمرار اشتعال راتنج الايبوكسي لمدة ثلاث دقائق او استمرار اشتعال النموذج بطول 50 ملم على الاقل تزداد بزيادة النسبة المئوية الوزنية للمضافات مما يدل على فعالية هذه المركبات في الاعاقة مقارنة بما مدون في الادبيات. فمعامل الاوكسجين المحدد لراتنج الايبوكسي لوحدة يبلغ 19.5 ، في حين اصبح معامل الاوكسجين المحدد (LOI) 27.15 عند استخدام 10% من المركب IIIكمضاف لتثبيط اللهب. ان زيادة معامل الاوكسجين المحددة (LOI) لراتنج الايبوكسي الحاوي على نسب مختلفة من المضافات. يمكن ان تعزى الى تحرير هاليد الهيدروجين (HCl) الذي يعمل على إزالة الجذور الحرة الفعالة في سلسلة اللهب وكذلك يعمل على تثبيط عملية التجزئة الحرارية التي تحدث في مقدمة اللهب بسبب فعلها المؤثر في التقليل من كمية الحرارة المتولدة من اللهب. بالإضافة الى ذلك تكوين مجموعة من الغازات الغير قابلة للاشتعال Non-Flammable Gases مثل H_2O ، CO_2 ، و CO التي تخفف من المواد المتطايرة القابلة للاشتعال وتوفير جو خامل يشكل غطاء بين الاوكسجين والمنطقة المحترقة. اما الفحم Char المتكون من التحلل الحراري Thermal Analysis فانه يشكل عازلاً يحمي البوليمر من الحرارة.

قياس سرعة انتشار اللهب بطريقة ASTM: D–635:

Measurement Of Rate Of Burning According To ASTM: D–635, (R.B):

اظهرت نتائج قياس سرعة انتشار اللهب انخفاضاً كبيراً في سرعة الاشتعال (RB) بالنسبة لراتنج الايبوكسي ، وهذا ماهو واضح في الجداول (2، 3، 4، 5، 6) وتم قياس سرعة انتشار اللهب لنماذج راتنج الايبوكسي بدون مضافات وباستخدام المضافات وحسب طريقة الفحص القياسية ASTM:D–635 وهذا الانخفاض في سرعة انتشار اللهب يتناسب عكسياً مع زيادة النسبة المئوية الوزنية للمواد المضافة الى راتنج الايبوكسي أي انها تنخفض بشكل ملحوظ مع زيادة نسبة هذه المضافات وهذا مايشير اليه شكل 2.

لقد اثبتت القياسات التي تم اجراءها بان افضل نسبة فعالة للمواد المضافة لتثبيط لهوبية راتنج الايبوكسي كانت 10% بالنسبة للمركب II، حيث ان هذه النسبة ادت الحدوث اطفاء ذاتي لراتنج الايبوكسي بعد (1.99) دقيقة للمضافII من ابعاد المصدر الحراري . وكانت سرعة انتشار اللهب 1.075 سم / دقيقة للمركب II وكما موضح في الجدولين 3 و 4.

اما بالنسبة للمضافين I و III فقد اظهرت فعالية عالية في تثبيط لهوبية راتنج الايبوكسي مع زيادة النسبة لمئوية الوزنية للمضافات ، حيث حصل اطفاء ذاتي للنموذج بداية من النسبة 5% بعد مرور 2.91 دقيقة وكانت سرعة الاشتعال 1.305 سم / دقيقة للمضاف I وحصل اطفاء ذاتي بعد

مرور 2.71 دقيقة وكانت سرعة الاشتعال 1.07 سم / دقيقة للمضاف IIIوعند نفس النسبة 5% . وعند النسبة 7.5% ايضاً حصل اطفاء ذاتي لنماذج راتنج الايبوكسي وبوجود المضافين I و III بعد مرور 2.16 دقيقة وسرعة الاشتعال 0.69 سم /دقيقة، 2.51 دقيقة وسرعة الاشتعال 0.56 سم / دقيقة على التوالي وكما موضح بالجدولين (3 و4) اما عند النسبة 10% فلم يحترق نموذج راتنج الايبوكسي (أي حصل اطفاء ذاتي بعد ابعاد المصدر الحراري مباشرة) بوجود المضاف III وكما هو موضح بالجدول (4) بينما حصل اطفاء ذاتي لنموذج راتنج الايبوكسي عند النسبة 10% من المضاف I بعد مرور 2.00 دقيقة وكانت سرعة لاشتعال 0.65 سم / دقيقة. مما تقدم يمكن القول بان كفاءة المضافات المستخدمة في تثبيط سرعة انتشار اللهب في راتنج الايبوكسي التسلسل التالي:

III > II > I

وهذه النتائج تتفق مع النتائج التي تم الحصول عليها من قياس معامل الاوكسيجين المحدد (LOI). يمكن تفسير ذلك اعتماداً على تركيب هذه المضافات حيث نلاحظ ان فعالية المضاف IIIيمكن ان تعزى الى الفعل التأزري للبرافين الكلور مع كاربونات الكالسيوم حيث يعتمد ذلك على وجود نسبة عالية من الهالوجين (70% كلور) ، اضافة الى تحرير مجموعة من الغازات الغير قابلة للاشتعال H_2O,CO,CO_2 والفحم الكاربوني Carbonaceous Char وكل ذلك يؤدي الى حجز الاوكسجين عن المادة البوليمرية وبالتالي يساهم في ايقاف الاشتعال او تقليل اللهوبية. ومن خلال تجارب قياس سرعة انتشار اللهب فأن هناك مجموعة من العوامل التي تؤثر على دقة نتائج حساب سرعة انتشار اللهب بطريقة الفحص القياسية ASTM: D – 635 ومن اهمها:

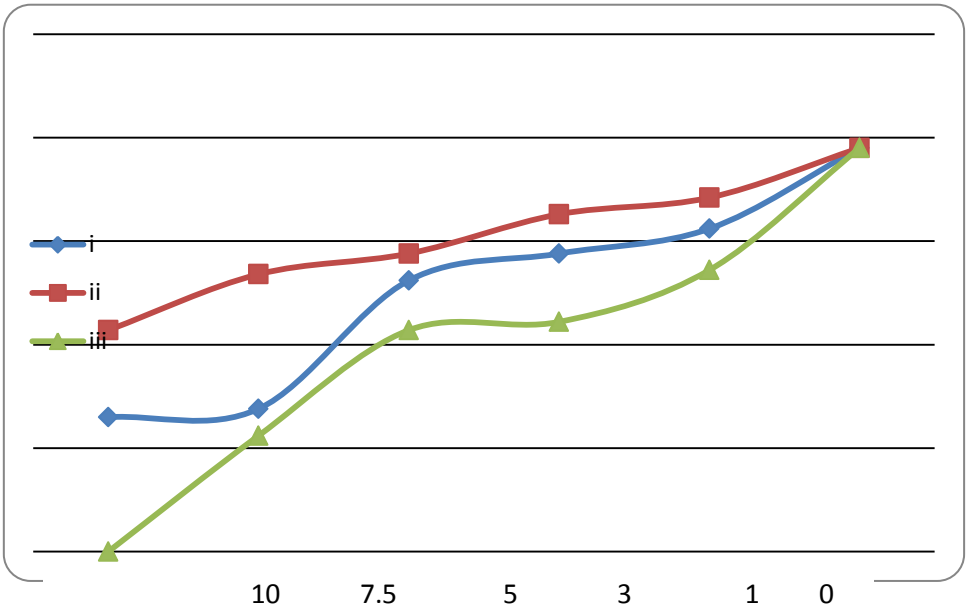
1. حجم وشكل المنوذج.
2. مقدار الطاقة الحرارية المتولدة من المصدر الحراري وزاوية تسليط اللهب.
3. دقة حساب الوقت وحساب طول الجزء المحترق.

ولقد بين كل من فاربانوف Varbanov وفاسيف Vaseva ان سرعة انتشار اللهب (R.B) في راتنج الايبوكسي تنخفض بزيادة النسبة المئوية الوزنية للمضافات، حيث ادى تحوير راتنج الايبوكسي مع مجموعة من مركبات الفسفور الهالوجينية مثل:

Halogenated tertiary phosphine oxide , Dimethy (2,4,6, trichloro phenoxy , methyl phosphine oxide (DMPO) Methy – bis (2,4,6, trichloro phenoxy ,methy) phosphine oxide (MBPO), Tris (2,4,6,trichloro phenoxy methyl) phosphine oxide (TPO).

لقد وجد ان سرعة الاحتراق Combustion Rate مقاسه بـ(سم /دقيقة) تنخفض بزيادة النسبة المئوية الوزنية للمضافات ويلاحظ انه عند استخدام (DMPO) بتركيز 5% فان سرعة الاحتراق (R.B) كانت (3.1 سم/ دقيقة) وان هذه القيمة تنخفض الى (2.0 سم / دقيقة) عندما يصبح تركيز الـ (DMPO) 10 % ، لكن عندما يصبح

تركيز (DMPO) 15% او 20% يلاحظ ان نماذج | راتنج الايبوكسي لاتحترق نهائياً (NB).



شكل 2. العلاقة بين سرعة الاشتعال والنسبة المئوية للمضافات.

جدول 2. نتائج فحوصات سرعة الاحتراق، مدى الاحتراق، الزمن اللازم للاحتراق بطريقة الفحص القياسية ASTM:D-635 لراتنج الايبوكسي مع نسب مختلفة فوسفات الصوديوم.

Additives%	NON	1	3	5	7.5	10
AEB cm	10	10	10	3.8	1.5	1.3
ATB min	5.12	6.43	6.96	2.91	2.16	2.00
R.B cm/min	1.95	1.56	1.44	1.31	0.69	0.65
S.E	–	–	–	Yes	Yes	Yes
N.B	–	–	–	–	–	–

جدول 3. نتائج فحوصات سرعة الاحتراق ، مدى الاحتراق ، الزمن اللازم للاحتراف بطريقة الفحص القياسية ASTM: D – 635 لراتنج الايبوكسي مع نسب مختلفة من البرافين المكلور.

Additives%	NON	1	3	5	7.5	10
AE B cm	10	10	10	10	10	2.14
ATB min	5.12	5.84	6.11	6.93	7.45	1.44
R.B cm/min	1.45	1.71	1.63	1.44	1.34	1.07
S.E	–	–	–	–	–	Yes
N.B	–	–	–	–	–	–

جدول 4. نتائج الفحوصات سرعة الاحتراق ، مدى الاحتراق ، الزمن اللازم للاحتراق بطريقة الفحص القياسية ASTM: D – 635 لراتنج الايبوكسي مع نسب مختلفة 50% كاربونات الكالسيوم + 50% بارفين مكلور (III).

Additives%	NON	1	3	5	7.5	10
AE B cm	10	10	10	2.90	1.42	–
ATB min	5.12	7.33	9.00	2.71	2.51	–
R.B cm/min	1.95	1.36	1.11	1.07	0.56	–
S.E	–	–	–	Yes	Yes	Yes
N.B	–	–	–	–	–	Yes

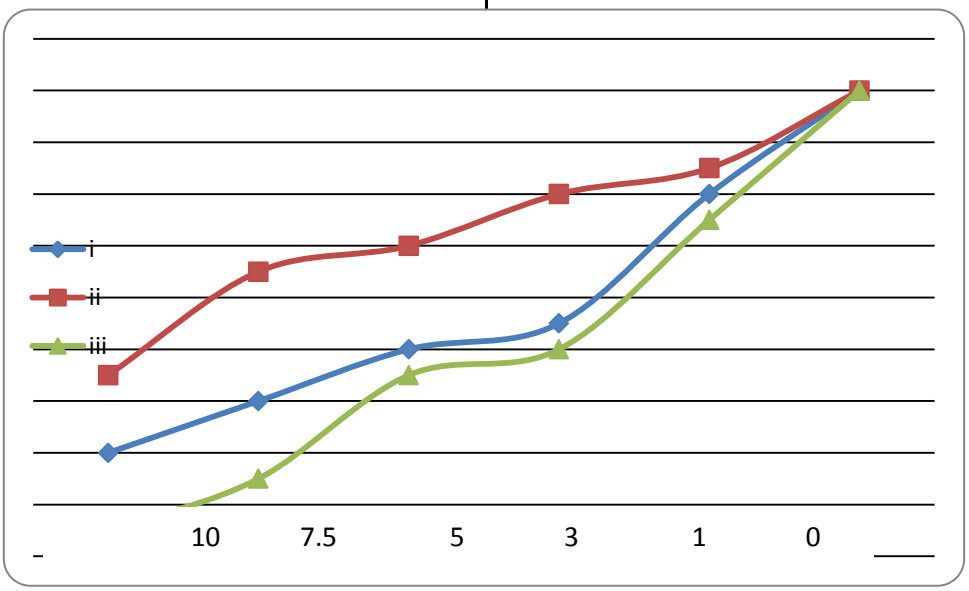
قياس اقصى ارتفاع للهب بطريقة الفحص ASTM:D-3014:

Measurment Of Flame Highet (H), According To ASTM:D-3014:

يعتبر قياس اقصى ارتفاع يصل اليه اللهب اثناء الاحتراق وحساب النسبة المئوية الوزنية للمادة المتبقية من الاشتعال من طرق الاختبار القياسية المستخدمة لمعرفة كفاءة المواد المضافة. ويظهر الشكل 4 قياسات ارتفاع اللهب الناتج من احتراق نماذج راتنج الايبوكسي مع نسب مختلفة من المضافات I , , II, III , يتناسب عكسياً مع زيادة النسبة المئوية للمضافات المستخدمة مع راتنج الايبوكسي. ان الانخفاض في ارتفاع اللهب هو نتيجة لفعالية المضافات المستخدمة في تثبيط تفاعلات سلسلة اللهب من خلال اعاقة سلسلة تفاعلات الاكسدة وذلك بازالة الجذور الحرة الفعالة (H , OH , O , HOO) والتي تعتبر مهمة في استمرار اشتعال المادة البوليمرية بالاضافة الى ذلك فعاليتها في تقليل كمية الاجزاء الهيدروكاربونية المتدفقة الى منطقة اللهب والناتجة اثناء التجزئة الحرارية لراتنج الايبوكسي. ان هذه العوامل مجتمعة سوف تعمل على منع انتشاراللهب وخفض ارتفاعه وحدوث اطفاء ذاتي للمادة المحترقة. كذلك تمت ملاحظة بأن النسبة المئوية للمادة المتبقية من احتراق نماذج راتنج الايبوكسي تكون اكبر ما يمكن عند النسبة 1% من المضافات ثم تبدأ بالانخفاض عند النسبة المئوية الاعلى ، ولكن بصورة عامة تكون النسبة المئوية للمادة المتبقية من احتراق راتنج الايبوكسي مع المضافات عند كافة النسب اعلى من النسبة المئوية للمادة المتبقية من احتراق راتنج الايبوكسي بدون مضاف وسبب ذلك ان المضافات في البحث تتجزأ حرارياً وتتطاير الى منطقة اللهب. مما تقدم ان الجداول 5 و 6 و7 يمكن الاستنتاج على ان كفاءة المضافات في اعاقة وتثبيط لهوبية راتنج الايبوكسي يتبع الترتيب الاتي :-

II > III >I

وهذا يتطابق مع الفحوصات الاخرى التي تمت مناقشتها.



شكل 3. العلاقة بين ارتفاع اللهب (H) والنسبة المئوية الوزنية للمضافات.

جدول 5. نتائج فحوصات اقصى ارتفاع للهب في راتنج الايبوكسي بطريقة الفحص القياسية : ASTM :D 3014 مع نسب مختلفة من المركب I.

Test / Additives%	W1	W2	PWR	H
NON	4.51	1.45	67.85	12
1	5.13	1.28	75.11	10
3	5.20	1.34	74.25	7.5
5	5.29	1.38	73.87	7.0
7.5	5.36	1.47	72.51	6.0
10	5.45	1.57	71.21	5.0

جدول 6. نتائج فحوصات اقصى ارتفاع للهب في راتنج الايبوكسي بطريقة الفحص القياسية : ASTM :D 3014 مع نسب مختلفة من المركب II .

Test / Additives%	W1	W2	PWR	H
NON	4.51	1.45	67.85	12
1	4.92	1.24	73.90	10.5
3	5.00	1.33	73.42	10
5	5.08	1.40	72.47	9.0
7.5	5.15	1.45	71.77	8.5
10	5.24	1.55	70.46	6.5

جدول 7. نتائج فحوصات اقصى ارتفاع للهب في راتنج الايبوكسي بطريقة الفحص القياسية : ASTM :D 3014 مع نسب مختلفة من المركب III .

Test / Additives%	W1	W2	PWR	H
NON	4.51	1.450	67.85	12
1	5.22	1.19	77.13	9.5
3	5.30	1.26	76.23	7
5	5.45	1.33	75.59	6.5
7.5	5.54	1.42	74.37	4.5
10	5.62	1.52	73.01	3.5

الاستنتاجات Conclusions

1. ان المضافات (I , II , III ,) المستخدمة كانت كفوءة بشكل كبير في اعاقة لهوبية ومنع احتراق راتنج الايبوكسي وان هذه الكفاءة تتبع الترتيب التالي :-
2. III > II > I
3. ان الفعل التآزري Synergstic Action بين فوسفات الصوديوم والبرافين المكلور اعطى نتائج جيدة في اعاقة لهوبية راتنج الايبوكسي مقارنة مع المضافين الاخرين
4. يزداد معامل الاوكسجين المحدد (LOI) لراتنج الايبوكسي بصورة اضطرادية بزيادة النسبة المئوية الوزنية للمضافات.
5. تقل سرعة الاشتعال (R.B) لراتنج الايبوكسي بزيادة النسبة المئوية الوزنية للمضافات.
6. ينخفض ارتفاع أللهب بزيادة النسبة المئوية الوزنية للمظافات.

Reference

1. A.R. Harrocks , D. price , and M.thne , *J. Appl. Polym. Sci*, 34, 1901(1987).
2. Factor, *J. Chem . Educ* , 51, 453 (1974).
3. Y. P. Khanna and E.M. pearce,*Acs Symp. Ser*, 285, 305 (1985).
4. *Fire Protection HandBook*",16th Edn,National Protection Association Quiney Mass (1986).
5. Jha . N.K. , misra , A.C. and bajaj, p., flame retadanants for Polypropylene *Jms. Rev Macromol. Chem. Phys* , C24(1),69-116 (1984).
6. *Anuual Book Of Astm* , Part , 35 (1983).
7. *Anuual Book Of ASTM Standard* , Vol 08-04 (1984)
8. *Anuual Boolk Of ASTM Standard* Part. , 35 , (1983)
9. *Anuual Book Of ASTM Standard* Vol. 08-02 , (1986)
10. *Anuual Book Of ASTM* Part., 35 (1976)

11. A.C. Small, M. Rogers, L. Sterner, T. Amos, and A.Johnson, “A Novel Non-Halogenated Flame Retardant for Composite Materials”, Composites Research Journal,1, 12, (2007).

12. A.C. Small, T. Plaisted, M. Rogers, F. Davis, and L.Sterner, “A Non-Halogenated Flame Retardant Additive for Pultrusion”, Composites Research Journal, 2, 15,(2008).

13. 13-J. Sheu and J. Meeks, “Methods for flame-retarding and products produced therefrom”, U.S. Pat. 6,290,887 (2001).

14. J. Reilly, W. Grilliot, M. Grilliot, “Protective pad for protective garment”, U.S. Pat. 6,317,889 (2001).

15. M.E. Rogers, P. Deschatelets, J.P. Phillips, “Flame retardant thermoset resins and methods for making the same”, U.S. Pat. 7,001,942 (2006).

16. Sorathia, “Fire Performance of Composites”,SAMPE 2006 (May 2006).

17. U. Sorathia and I. Perez, “Navy R & D Programs for Improving the Fire Safety of Composite Materials”, in Fire and Polymers IV, C. Wilkie and G. L. Nelson Eds.(2006).