



ضرورت تثبیت مواد نرم کننده سالم سازی فرآورده‌های پلی‌وینیل کلراید

اصغر بدافی، معلم شیمی ناحیه ۳ قم، پژوهش سرای برقی

چکیده

پلی‌وینیل کلراید پس از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، پرکاربردترین پلیمر در تهیه فرآورده‌های پلاستیکی است. پلی‌وینیل کلراید سخت و شکننده است. برای بالا بردن انعطاف‌پذیری و فرایندپذیری، باید آن را با مقدار زیادی نرم‌کننده، اغلب از نوع نرم‌کننده‌های فتالاتی، مخلوط کرد. مهاجرت نرم‌کننده از بافت پلیمر از یک سو موجب تغییر خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر می‌شود و از سوی دیگر موجب آلودگی موادی می‌شود که با فرآورده ساخته شده از PVC تماس دارند. برای حل این مشکل راهکارهای گوناگونی استفاده شده است. بهترین راهکاری که به تازگی توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده، استفاده از نرم‌کننده‌های واکنش‌پذیر است. این نرم‌کننده‌ها با پیوند کووالانسی به PVC متصل می‌شوند و از مهاجرت نرم‌کننده جلوگیری می‌کنند.

کلیدواژه‌ها: پلی‌وینیل کلراید، نرم‌کننده واکنش‌پذیر، مهاجرت، استر فتالات

مقدمه

پلی‌وینیل کلراید، PVC، پس از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، سومین پلیمری است که به‌طور گسترده در سراسر دنیا مورد استفاده قرار می‌گیرد. PVC خواصی همچون استحکام مکانیکی بسیار عالی، پایداری گرمایی، اشتعال‌ناپذیری و ویژگی‌های یک نارسانا را دارد و به‌عنوان رزین با کارایی بالا در فرآورده‌های زیادی استفاده شده است.

فرمول‌بندی PVC انعطاف‌پذیر، به‌طور گسترده‌ای در تولید بسیاری از فرآورده‌ها برای نمونه در پزشکی به شکل کیسه‌های خون و ادرار، لوله‌های انتقال خون و ... استفاده می‌شود و برای بسته‌بندی، اسباب‌بازی، پرده‌های حمام یا کف آشپزخانه نیز کاربرد دارد اما نرم‌کننده‌های مرسوم استفاده شده در پردازش آن برای انسان خطرناک است.



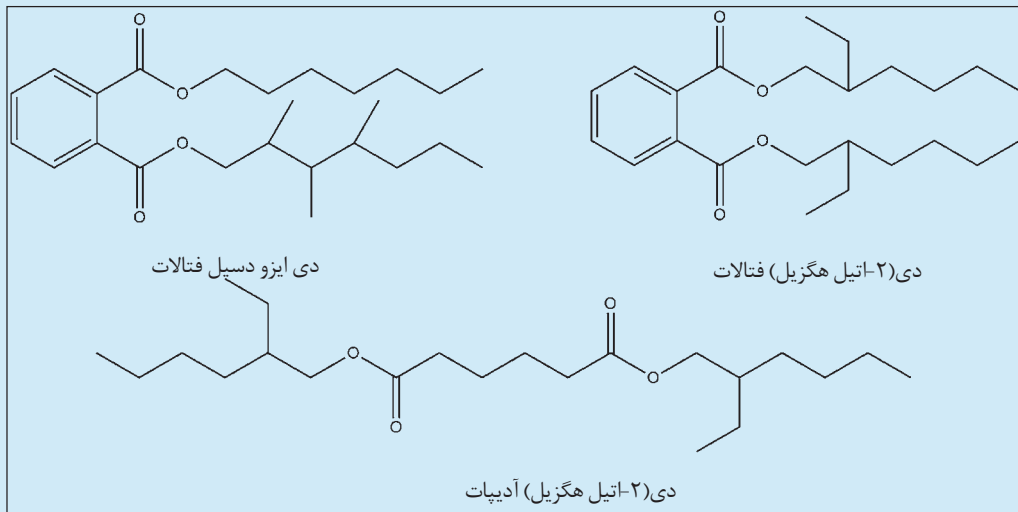
شکل ۱ وجود مواد نرم‌کننده همراه PVC در اسباب‌بازی‌ها برای کودکان خطرناک است.



نرم‌کننده‌ها و کاستی آن‌ها

متأسفانه PVC خالص بسیار سخت و شکننده است. برای به دست آوردن فرآورده‌های پلیمری انعطاف‌پذیر، بادوام و نرم، مقدار زیادی ماده نرم‌کننده، تا ۷۰ درصد وزنی، با پلیمر مخلوط می‌شود. نرم‌کننده‌هایی که بیشترین استفاده را دارند، استرهای فتالیک‌اسید و آدیپیک‌اسید با الکل‌های خطی یا شاخه‌دار زنجیر بلند هستند. دی‌اکتیل فتالات (DOP) معمول‌ترین نرم‌کننده استفاده شده برای PVC است. دیگر نرم‌کننده‌ها بر پایه فتالات،

دی (ایزودسیل) فتالات (DIDP) و دی (۲-اتیل هگزیل) آدیپات (DEHA) هستند، شکل ۱. این دو نرم‌کننده ۷۰ درصد تقاضای جهانی نرم‌کننده‌ها را در سال ۲۰۱۴ به خود اختصاص داده‌اند. با این حال، بسیاری از پژوهشگران گزارش دادند که استرهای فتالات در طول پردازش، به آسانی از پلیمر زمینه به سمت محیط مهاجرت می‌کنند و باعث کاهش عمر سودمند فرآورده‌های پلیمری و افزایش سمیت آن‌ها برای انسان می‌شوند.



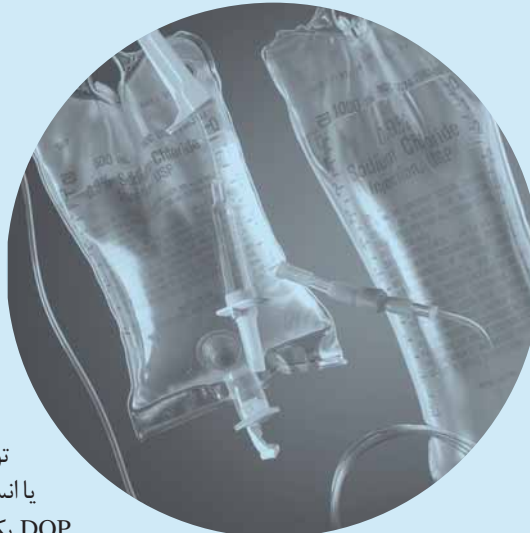
جایگزین‌های زیادی برای نرم‌کننده‌های فتالات کشف شده‌اند. صدها نرم‌کننده مصنوعی غیرسمی مشتق شده از منابع تجدیدپذیر، به‌عنوان نرم‌کننده تجاری مانند نرم‌کننده بر پایه کاردانول، روغن آفتابگردان اپوکسید شده، روغن گلرنگ اپوکسید شده، استرهای گلیسرول، اسید چرب برنج، تری‌اتیل سیترات، اسید چرب و استیل تری-n بوتیل سیترات توسعه‌یافته یا استفاده شده‌اند. با این حال، تمام این نرم‌کننده‌ها خارجی هستند و با گذشت زمان، جلوگیری از مهاجرت امکان‌ناپذیر است.

مهاجرت و اثرهای نامطلوب آن

نرم‌کننده‌ها تمایل دارند به سطح یک کالای ساخته شده مهاجرت کنند. از یک‌سو، این پدیده به از دست رفتن فزاینده خواص اولیه ماده منجر می‌شود و از سوی دیگر، زمانی که کالای ساخته شده از PVC برای کاربردهای زیست‌پزشکی یا اسباب‌بازی کودکان

برای به دست آوردن فرآورده‌های پلیمری انعطاف‌پذیر، بادوام و نرم، مقدار زیادی ماده نرم‌کننده، تا ۷۰ درصد وزنی، با پلیمر مخلوط می‌شود

شکل ۳ مهاجرت استرهای فتالات از بافت پلیمر به محیط، باعث کاهش عمر سودمند کالاهای پزشکی و سمیت آنها برای انسان می‌شود.

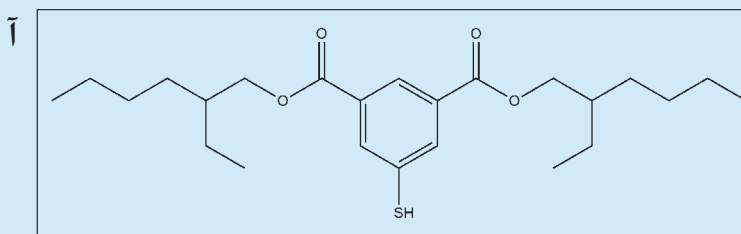


مورد استفاده قرار می‌گیرند آسیب‌های جدی به سلامتی انسان وارد می‌کند، زیرا هنگامی که مواد افزودنی به سطح کالا مهاجرت می‌کنند می‌توانند مایع‌های زیست‌شناختی مانند خون، سرم یا پلاسما را آلوده کنند. بنابر پژوهش‌ها، دی‌اکتیل فتالات (DOP) مسئول تولید اثرهای سمی و زیان‌آور، در بافت‌های جانوری یا انسانی مانند غده هیپوفیز، کبد یا بیضه‌هاست. از این رو، DOP یکی از چند نرم‌کننده فتالاتی است که از سال ۲۰۰۹ توسط کمیته ذخیره‌سازی مصرف‌کننده فرآورده‌ها، CPSC، در ایالات متحده برای ساخت فرآورده‌های مراقبت از کودکان و اسباب‌بازی‌های حاوی فتالات ممنوع شده است. همچنین ثابت شده است که فرآورده‌های حاصل از سوخت و ساز DOP به‌عنوان عوامل سرطان‌زا عمل می‌کنند. به علت چنین خطرهایی که تماس با DOP برای انسان دارد، راهکارهایی برای کاهش مهاجرت نرم‌کننده از PVC انعطاف‌پذیر، به محیط پیرامون توسعه داده شده است.

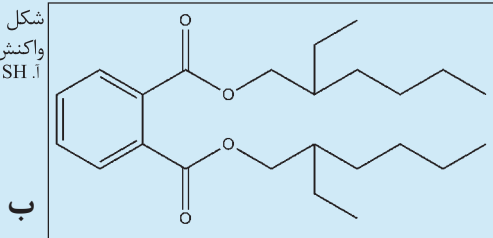
راهکارها

روش‌هایی که برای حل مهاجرت استرهای فتالات مورد بررسی قرار گرفته است، به این قرارند:

- توسعه نرم‌کننده‌های جایگزین
 - هم‌بسپارهای (کوپلیمر) بلوک PVC
 - اصلاح سطح PVC و ترکیب نانومواد.
- اگرچه این روش‌ها مهاجرت نرم‌کننده را تا حد معینی مهار می‌کنند اما خواص فیزیکی PVC نرم شده را کاهش می‌دهند و نیز باز هم از مهاجرت، کاملاً جلوگیری نمی‌شود. یکی از گسترده‌ترین راهکارهای بررسی شده برای توسعه نرم‌کننده، استفاده از نرم‌کننده‌های جایگزین مانند روغن‌های گیاهی اپوکسید شده، نرم‌کننده پلیمری، استر پلی‌اول و نرم‌کننده فسفات است اما باز هم نرم‌کننده‌های مولکولی کوچک مانند روغن گیاهی اپوکسید شده، استر پلی‌اول و نرم‌کننده فسفات با گذشت زمان از فرآورده‌های PVC مهاجرت می‌کنند. به این منظور، برخی از پژوهشگران روی روش اتصال کووالانسی نرم‌کننده با زنجیرهای PVC متمرکز شده‌اند. مواد حاوی PVC با افزایش فاصله زنجیرهای PVC، کاهش نیروی برهم‌کنش و افزایش حرکت زنجیره PVC، نرم می‌شوند.



شکل ۴ فرمول ساختاری دو نرم‌کننده واکنش‌پذیر تیولی: iso (DOP-SH) و iso (DOP-SH) آ

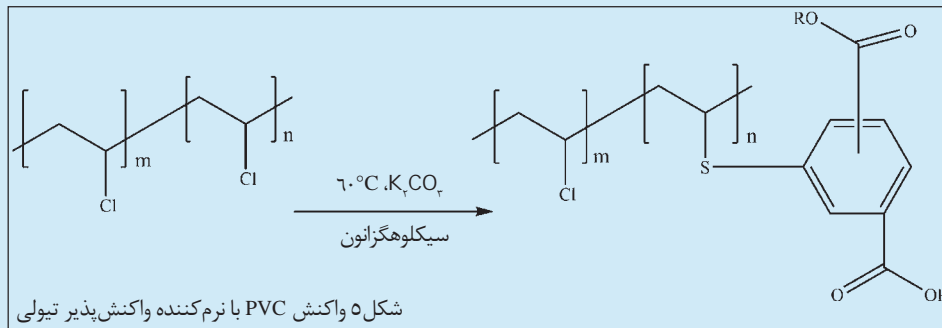


هنگامی که مواد افزودنی به سطح کالا مهاجرت می‌کنند می‌توانند مایع‌های زیست‌شناختی مانند خون، سرم یا پلاسما را آلوده کنند

مواد حاوی PVC با افزایش فاصله زنجیرهای، کاهش نیروی برهم کنش و افزایش حرکت زنجیره PVC، نرم می‌شوند

پیوند کووالانسی نرم کننده به PVC

مؤثرترین راهکار برای جلوگیری از مهاجرت نرم کننده از زمینه PVC، ایجاد پیوند کووالانسی نرم کننده با پلیمر است. این گروه از نرم کننده‌ها با نام نرم کننده واکنش پذیر شناخته می‌شوند. به تازگی اصلاح کووالانسی PVC با جایگزینی کلر، در نرم کننده‌های مشتق شده از تیول دی (۲-اتیل هگزیل) -۴- مرکاپتو فتالات (DOP-SH) و دی (۲-اتیل هگزیل) -۵- مرکاپتو ایزوفتالات (iso DOP-SH) گزارش شده است، شکل ۴.



بررسی نتایج، نرم شونده‌گی خوبی نشان داد و هیچ گونه مهاجرتی دیده نشد، با این وجود استفاده از این روش ظریف به خاطر هزینه تهیه استرهای فتالات تیولی محدود است. از سوی دیگر کارایی نرم کننده‌گی در مقایسه با مخلوطی از PVC و فتالات، بسیار کم بود و مخلوط واکنش هنوز مقداری فتالات‌های خطرناک را دربرداشت. PVC با جایگزینی نوکلئوفیلی اتم‌های کلر، اصلاح می‌شود. یکی از معمول ترین نوکلئوفیل‌ها، آزید بوده است. گزارش‌های متعددی از تبدیل PVC به PVC-N_۳ وجود دارد که در آن برخی از اتم‌های کلر، با گروه‌های آزید جایگزین شده‌اند. ایرلاً و همکارانش PVC را از راه جایگزینی اتم کلر با گروه آزید، به PVC اصلاح شده (PVC-N_۳) تبدیل کردند و با استرهای استیلنی واکنش دادند. همچنان که دی‌استرهای تری‌آزول به‌طور کووالانسی به زنجیر PVP متصل می‌شوند، هیچگونه مهاجرتی از طرف نرم کننده مشاهده نمی‌شود. انتظار می‌رود فرآورده آب کافت این PVC اصلاح شده، الکل باشد. در نتیجه از انتشار ترکیب‌های کوچکی - که می‌توانند رفتار مولکول‌های پیام‌دهنده به غده‌های درون ریز را تقلید کنند - جلوگیری می‌شود. پژوهشگران امیدوارند که این راهکار بتواند به حل مشکل جهانی آلودگی استرهای فتالات در یک روش قابل قبول مالی و در مقیاس تجاری پایدار کمک کند.

نتیجه‌گیری

- استفاده از نرم کننده‌های واکنش پذیر در کالاهای ساخته شده از PVC، نتایجی به این قرار را در پی دارد:
- از مهاجرت نرم کننده از زمینه پلیمری جلوگیری می‌شود.
- خواص گرمایی و مکانیکی PVC بهبود می‌یابد.
- خطر و آسیب‌های مربوط به آلودگی با استرهای فتالاتی برطرف می‌شود.
- خواص پلیمر زمینه با گذشت زمان تغییر نمی‌کند.

* پی‌نوشت‌ها

1. Consumer Product Safety Commission
2. Earla, A.

* منابع

1. Earla, A.; Braslau, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 666.
2. P. Jia, P.; Hu, L.H.; Shang, Q.; Wang, R.; Zhang, M.; Zhou, Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6665.
3. Lee, K.W.; Chung, J.W.; Kwak, S.-Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 2045-2051.
4. P. Jia, L. Hu, G. Feng, C. Bo, M. Zhang, "PVC materials without migration obtained by chemical Materials Chemistry and Physics, **2017**, *190*, 25-30.
5. Navarro, R.; Perrino, M.P.; Tardajos, M.G.; Reinecke, H. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 2377-2381.