

# Bioplasticizers: A Path Towards Sustainable Polymer Engineering

Polymerization

Quarterly, 2024

Volume 14, Number 4

Pages 65-83

ISSN: 2252-0449

Mohammad Reza Zamani Farahani<sup>1</sup>, Ezzatollah Joudaki<sup>2\*</sup>

1. Faculty of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology

(Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Technology and Engineering,

Arak University, Arak, Iran

Received: 30 June 2024, Accepted: 29 December 2024

## Abstract

Plasticizers, as one of the key components in the polymer industry, play a fundamental role in improving the mechanical and thermal properties of rigid polymers and improving their processability. In this paper, the chemical mechanisms of plasticizers, especially dioctyl phthalate (DOP), and their effects on the flexibility, elasticity, and durability of polymers are reviewed. The use of plasticizers reduces the fragility of polymers and provides them with wider industrial applications. However, synthetic plasticizers such as phthalates have significant environmental and health concerns due to their potential toxicity and long-term persistence in the ecosystems. In response to these problems, bioplasticizers, which are derived from renewable resources and are considered as more sustainable alternatives, are being developed. Bioplasticizers are assessed based on their performance in comparison to traditional plasticizers and their potential to mitigate environmental risks. This article also highlights regulatory frameworks that have imposed greater restrictions on harmful substances such as phthalates and encourage the use of biodegradable plasticizers, such as vegetable oils. While bioplasticizers comply with regulatory standards and retain the beneficial properties of polymers, challenges related to cost-effectiveness and industrial scalability remain unresolved. This article reviews recent advances in plasticizer technology and emphasizes the need for further research and development to optimize the formulations of these materials. It is also shown that achieving a balance between technical performance, environmental safety, and regulatory requirements paves the way for greener and more efficient innovations in industrial applications.

## Key Words

plasticizer technology,  
bioplasticizer,  
dioctyl phthalate,  
flexibility,  
sustainable polymer engineering

(\*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: e-joudaki@araku.ac.ir

## زیست نرم‌کننده‌ها: مسیری به سوی مهندسی پلیمر پایدار

محمد رضا زمانی فراهانی<sup>۱</sup> و عزت‌الله جودکی<sup>۲\*</sup>

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، دانشکده مهندسی شیمی

۲- اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

دریافت: ۱۴۰۳/۴/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۹

نرم‌کننده‌ها به‌عنوان یکی از اجزای کلیدی در صنعت پلیمر، نقش اساسی در بهبود خواص مکانیکی و گرمایی پلیمرهای سخت و افزایش فراورش‌پذیری آن‌ها دارند. در این مقاله، سازوکارهای شیمیایی نرم‌کننده‌ها، به‌ویژه دی‌اکتیل فتالات (DOP) و اثر آن‌ها بر انعطاف‌پذیری، کشش و دوام پلیمرها بررسی شده است. استفاده از نرم‌کننده‌ها باعث کاهش شکنندگی پلیمرها شده و کاربردهای صنعتی گسترده‌تری برای آن‌ها فراهم می‌آورد. با این حال، نرم‌کننده‌های سنتزی مانند فتالات‌ها به دلیل سمیت بالقوه و ماندگاری طولانی‌مدت در محیط، نگرانی‌های زیست‌محیطی و بهداشتی درخور توجهی به‌همراه دارند. در پاسخ به این مشکلات، زیست‌نرم‌کننده‌ها می‌پردازد که از منابع تجدیدپذیر تولید می‌شوند و به‌عنوان جایگزین‌های پایدارتر در نظر گرفته می‌شوند. زیست‌نرم‌کننده‌ها از نظر رقابت با نرم‌کننده‌های سنتی و کاهش خطرهای زیست‌محیطی تحلیل شده‌اند. همچنین در این مقاله به چارچوب‌های نظارتی اشاره شده است که محدودیت‌های بیشتری برای مواد مضر مانند فتالات‌ها وضع کرده‌اند و استفاده از نرم‌کننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر، نظیر روغن‌های گیاهی را تشویق می‌کنند. هرچند این مواد از نظر مقررات مناسب هستند و ویژگی‌های مطلوب پلیمرها را حفظ می‌کنند، اما چالش‌هایی مانند هزینه-اثربخشی و مقیاس‌پذیری صنعتی آن‌ها هنوز به‌طور کامل حل نشده است. در مقاله حاضر، پیشرفت‌های اخیر در فناوری نرم‌کننده‌ها مرور شده و بر ضرورت پژوهش و توسعه بیشتر برای بهینه‌سازی فرمول‌بندی‌های این مواد تأکید دارد. همچنین نشان داده می‌شود، دستیابی به تعادل میان عملکرد فنی، ایمنی زیست‌محیطی و الزامات نظارتی، راه را برای نوآوری‌های سبزتر و کارآمدتر در کاربردهای صنعتی هموار می‌سازد.

### چکیده



محمد رضا زمانی فراهانی



عزت‌الله جودکی

### واژگان کلیدی

فناوری نرم‌کننده،  
زیست‌نرم‌کننده،  
دی‌اکتیل فتالات،  
انعطاف‌پذیری،  
مهندسی پلیمر پایدار

نرم‌کننده‌ها به‌عنوان افزودنی‌های ضروری به‌منظور بهبود ویژگی‌ها و افزایش فراورش‌پذیری پلیمرها استفاده می‌شوند. این مواد به‌طور درخور توجهی خاصیت کشسانی، انعطاف‌پذیری و فراورش‌پذیری پلیمرها را با کاهش دمای انتقال شیشه‌ای ارتقا می‌دهند [۴-۱]. نرم‌کننده‌ها با افزایش تحرک مولکولی و انعطاف‌پذیری زنجیرهای پلیمری، مواد را نرم‌تر کرده و امکان تغییرشکل و تولید آسان‌تر را فراهم می‌کنند. این ویژگی‌ها موجب می‌شوند تا پلیمرها در محصولات و کاربردهای متنوعی به‌کار روند که نیازمند انعطاف‌پذیری و شکل‌پذیری هستند. به‌عبارت دیگر، نرم‌کننده‌ها نقش کلیدی در ایجاد این ویژگی‌ها به پلیمرهای سخت و شکننده ایفا می‌کنند. سالانه در حدود ۵ Mt نرم‌کننده به‌عنوان افزودنی برای پاسخ به نیاز بیش از ۳۰ گروه از محصولات مصرفی و ۶۰ نوع پلیمر مختلف، تولید می‌شود [۷-۵].

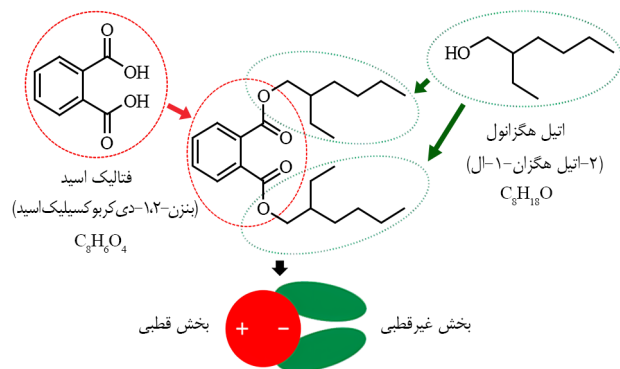
از اوایل دهه ۱۸۰۰، نرم‌کننده‌ها به‌عنوان افزودنی‌های صنعت پلاستیک برای تنظیم میزان سختی و بهبود فراوری پلیمرها استفاده شده‌اند و تولید کالاهای پلاستیکی انعطاف‌پذیر را امکان‌پذیر ساخته‌اند. در گذشته، روغن کرچک و کافور طبیعی به‌عنوان نرم‌کننده در لاک‌های سلولوئیدی به‌کار می‌رفتند، اما این مواد برای بسیاری از کاربردها مناسب نبودند [۱۰-۸]. عصر نرم‌کننده‌های سنتزی برپایه‌استر از سال ۱۹۱۲ با توسعه تری‌فنیل فسفات به‌عنوان جایگزینی برای روغن کافور آغاز شد. استرهای فتالیک اسید که در دهه ۱۹۲۰ معرفی شدند، امروزه بزرگ‌ترین گروه نرم‌کننده‌ها از نظر حجم مصرف به‌شمار می‌روند. طی قرن گذشته، گروه‌های دیگری از نرم‌کننده‌های سنتزی از جمله آدیپات‌ها، روغن‌های اپوکسیدشده، فسفات‌ها، سترات‌ها و پلی‌استرها تولید شده‌اند. در فرایند آماده‌سازی پلیمرها، می‌توان از ترکیب چند نوع نرم‌کننده برای کنترل دقیق سختی، انعطاف‌پذیری، استحکام، فراورش‌پذیری و کاهش هزینه تولید یک محصول پلیمری خاص بهره برد [۱۲، ۱۱، ۵]. دی‌اکتیل فتالات (DOP) از دهه ۱۹۳۰ به‌عنوان نرم‌کننده غالب در سراسر جهان استفاده شده و به‌طور گسترده برای ایجاد انعطاف‌پذیری در پلی‌وینیل کلرید (PVC) و سایر پلیمرها به‌کار رفته است. بااینحال، از دهه ۱۹۸۰ نگرانی‌های فزاینده‌ای درباره خطرهای بهداشتی و آثار زیست‌محیطی دی‌اکتیل فتالات و برخی از سایر نرم‌کننده‌های فتالات مطرح شد. در نتیجه، استفاده از نرم‌کننده‌های فتالاتی به‌دلیل مشکلات احتمالی مربوط به سمیت آن‌ها زیر سؤال رفته است [۱۳، ۱۱، ۱۰]. این مسئله موجب شد تا برخی از کشورها مقررات جدید و محدودکننده در زمینه استفاده از نرم‌کننده‌های

فتالاتی در محصولات پلی‌وینیل کلرید انعطاف‌پذیر وضع کنند. باوجوداین، نرم‌کننده‌ها همچنان به‌عنوان افزودنی‌های ضروری برای افزایش انعطاف‌پذیری در بسیاری از پلیمرها استفاده می‌شوند. صنعت نرم‌کننده‌ها طی سال‌ها گزینه‌های متعددی را برای تأمین الزامات عملکردی پلاستیک‌ها توسعه داده است، زیرا پلاستیک‌ها در محصولات و کاربردهای متنوع به‌کار می‌روند. درحالی‌که مشکلات مربوط به سمیت نرم‌کننده‌ها همچنان به قوت خود باقی است، چشم‌انداز کنونی به استفاده گزینشی‌تر از نرم‌کننده‌های کمتر سمی برای کاربردهای حساس‌تر اشاره دارد [۱۳، ۱۱].

با توجه به افزایش نگرانی‌های بهداشتی و زیست‌محیطی، نرم‌کننده‌های طبیعی با سمیت کمتر در حال جلب توجه و محبوبیت بیشتری هستند. این دسته از مواد شامل تری‌گلیسیریدهای اپوکسیدشده مشتق از روغن‌های گیاهی مختلف، از جمله استرهای اسیدهای چرب و روغن‌های سویا، بذر کتان، کرچک و آفتابگردان است [۱۴، ۹، ۸]. انگیزه قوی پژوهشگران و دانشمندان برای یافتن نرم‌کننده‌های طبیعی برپایه گیاهان، ارتباط مستقیمی با افزایش پژوهش‌ها و علاقه‌مندی تجاری به پلیمرهای جدید برپایه منابع زیستی دارد که از منابع کشاورزی تجدیدپذیر، پایدار و زیست‌تخریب‌پذیر تولید می‌شوند. این تلاش‌ها به‌منظور کاهش وابستگی به پلاستیک‌های سنتزی و تجزیه‌ناپذیر انجام می‌پذیرد. انتظار منطقی است که نرم‌کننده‌های زیست‌پلیمری نیز به‌طور کامل زیست‌تخریب‌پذیر باشند. استفاده از نرم‌کننده‌های مشتق از منابع زیستی قابلیت ارتقای پایداری، زیست‌تخریب‌پذیری و رخ‌نماهای بهبودیافته سلامت و ایمنی محیطی مرتبط با پلیمرها را دارد [۸، ۵]. بااین‌حال، برخی از پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر، مانند پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات) (PHB) با اکثر نرم‌کننده‌های متداول برپایه نفت که برای پلیمرهای سنتزی استفاده می‌شوند، سازگاری ندارند. این مسئله لزوم انجام پژوهش‌ها و پیشرفت‌های بیشتر در این زمینه را تقویت می‌کند. هرچند احتمال جایگزینی کامل نرم‌کننده‌های سنتزی با انواع طبیعی ممکن است دشوار باشد، اما حداقل برای برخی کاربردهای تخصصی راه‌حل امیدوارکننده و عملی به‌نظر می‌رسد. زیست‌نرم‌کننده‌ها قابلیت بالقوه بهبودبخشی پایداری و زیست‌تخریب‌پذیری مواد پلاستیکی را دارند [۱۵، ۵].

### ویژگی‌ها و عملکرد نرم‌کننده‌ها

نرم‌کننده‌ها به‌منظور افزایش انعطاف‌پذیری و نرمی مواد به‌کار می‌روند. این مواد عمدتاً از مایعاتی با دمای جوش زیاد تشکیل شده‌اند که زنجیرهای کربنی بلند به‌صورت خطی یا حلقوی با



شکل ۱- ساختار دی‌اکتیل‌فتالات (DOP) [۱۶].

که به منظور افزایش نرمی و انعطاف پذیری مواد استفاده می‌شود. این ماده دارای فرمول شیمیایی  $C_{26}H_{42}O_4$  و وزن مولکولی تقریباً  $386 \text{ g.cm}^{-3}$  است. دمای جوش آن در حدود  $386^\circ\text{C}$  بوده که نشانگر دمای زیادی است که در آن تبخیر می‌شود. افزون‌براین، دی‌اکتیل‌فتالات دارای زنجیرهای کربنی خطی است که این ویژگی به آن امکان می‌دهد تا در دماهای مختلف بدون تغییر حالت باقی بماند [۵].

در شکل ۱، ساختار DOP نمایش داده شده است. این ویژگی‌ها، دی‌اکتیل‌فتالات را به یکی از گزینه‌های پرکاربرد در تولید محصولاتمانند پلاستیک‌ها و لاستیک‌ها تبدیل کرده است. در جدول ۱، نقاط قوت و ضعف آن به‌طور جامع بررسی شده است. این ماده که به‌عنوان نرم‌کننده در صنایع مختلف به‌کار می‌رود، دارای

تعداد اتم‌های کربن ۱۴ تا ۴۰ دارند. وزن مولکولی آن‌ها معمولاً بین  $300 \text{ g/mol}$  تا  $600 \text{ g/mol}$  است. از جمله انواع رایج این نرم‌کننده‌ها می‌توان به فتالات‌ها، فسفات‌ها، آدیپات‌ها و سیترات‌ها اشاره کرد.

این مواد با داشتن زنجیرهای کربنی بلند و دمای جوش زیاد می‌توانند در دماهای مختلف بدون تبخیر به‌خوبی عمل کنند [۵۸، ۱۱، ۱۳]. این مایعات دارای ویژگی‌های خاصی هستند که آن‌ها را به‌عنوان نرم‌کننده مناسب می‌سازد. دمای جوش آن‌ها بسیار زیاد و معمولاً  $300^\circ\text{C}$  تا  $400^\circ\text{C}$  است که این ویژگی، پایداری در دماهای زیاد را بدون تبخیر امکان‌پذیر می‌سازد. وزن مولکولی آن‌ها نشانگر اندازه و پیچیدگی ساختار مولکولی این مواد بوده و از چگالی معمولاً  $0.98 \text{ g.cm}^{-3}$  تا  $1.2 \text{ g.cm}^{-3}$  برخوردارند که تراکم ماده را بیان می‌کند. گرانروی این مایعات بسته به دما و ساختار مولکولی متغیر بوده و نشانگر ضخامت آن‌هاست. دمای ذوب آن‌ها نیز کمتر از دمای جوش بوده و معمولاً  $50^\circ\text{C}$  تا  $150^\circ\text{C}$  است که به دمای تغییر حالت از جامد به مایع اشاره دارد. این مایعات به‌دلیل برخورداری از زنجیرهای کربنی بلند و دمای جوش زیاد در دمای محیط به‌حالت مایع باقی می‌مانند و به‌راحتی تبخیر نمی‌شوند. این ویژگی‌ها آن‌ها را برای استفاده در محصولات متنوعی مانند پلاستیک‌ها، لاستیک‌ها و محصولات مراقبت شخصی ایده‌آل می‌سازد [۲، ۵، ۱۱، ۱۳].

دی‌اکتیل‌فتالات (DOP) یکی از نرم‌کننده‌های شناخته شده است

جدول ۱- تحلیل مقایسه‌ای مزایا و معایب دی‌اکتیل‌فتالات (DOP) به‌عنوان نرم‌کننده و کاربردهای آن در صنایع مختلف [۱۷-۱۹].

مزایا	معایب	کاربردها
مقرون به صرفه	خطر بالقوه سلامتی	محصولات PVC انعطاف‌پذیر
بهبود انعطاف‌پذیری، دوام و کارایی محصولات	باقی ماندن در محیط برای طولانی مدت	چرم سنتزی
بهبود کیفیت و طول عمر محصولات	محدودیت‌های نظارتی مانند ممنوعیت استفاده از آن با غلظت‌های بیش از ۰/۱٪ در اسباب‌بازی‌ها و محصولات مراقبت از کودکان در کشور آمریکا	مواد بسته‌بندی و فیلم‌ها و محصولاتی مانند چکمه و دستکش
مقاومت در برابر دمای زیاد	زیست‌تخریب‌ناپذیری	کیسه‌های خون و تجهیزات دیالیز
ژل‌سازی سریع در تولید	سرطان‌زایی، مختل‌کننده غدد درون‌ریز؛ آثار منفی بر بارداری، رشد و تکامل کودکان و نوزادان و باروری	آماده‌سازی پوشش‌ها، درزگیرها، چسب‌ها، صفحه‌ها، رنگ‌ها، لاک‌ها و درزگیرها
بهبود ظاهر نهایی و کیفیت لمسی محصولات لاک، جلوگیری از ایجاد ترک در هنگام خشک شدن لاک و افزایش دوام آن، صافی و یکنواختی روکش یا لاک	تجمع در بدن موجودات زنده که منجر به آثار طولانی مدت بر سلامتی می‌شود، وجود جایگزین‌های ایمن‌تر با خطرهای بهداشتی و زیست‌محیطی کمتر	به‌عنوان حلال در عطرها و آماده‌سازی‌های آرایشی و بهداشتی

کاربردهای متنوعی است که در این جدول به طور دقیق مطالعه و تحلیل شده‌اند.

بر اساس داده‌های ارائه شده در جدول ۱، استفاده از نرم‌کننده‌های سنتزی نظیر دی‌اکتیل فتالات، دی‌اتیل هگزیل فتالات، دی‌بوتیل فتالات و دی‌ایزونونیل فتالات به دلیل خطرهای احتمالی برای سلامت انسان باید محدود شود. در مقابل، استفاده از نرم‌کننده‌های طبیعی پیشنهاد می‌شود. این نرم‌کننده‌ها عمدتاً از منابع تجدیدپذیر به دست می‌آیند و در مقایسه با نرم‌کننده‌های سنتزی که غالباً از منابع نفتی تولید می‌شوند از سازگاری بیشتری با محیط‌زیست برخوردارند [۵،۸،۱۰،۲۰]. این رویکرد به کاهش استفاده از منابع تجدیدناپذیر و کاهش کربن مرتبط با تولید و دفع کمک می‌کند. به طور کلی، نرم‌کننده‌های طبیعی در مقایسه با نمونه‌های سنتزی، تخریب‌پذیری بیشتری دارند و در نتیجه آلودگی زیست‌محیطی کمتری ایجاد می‌کنند که به کاهش آثار منفی بر اکوسامانه منجر می‌شود. بسیاری از نرم‌کننده‌های سنتزی، مانند فتالات‌ها با آثار منفی بر سلامت انسان مرتبط هستند، از جمله ایجاد اختلال در عملکرد غدد درون‌ریز و احتمال سرطان‌زایی [۵،۷،۸]. استفاده از نرم‌کننده‌های طبیعی این مخاطرات را کاهش می‌دهد، زیرا این مواد عموماً غیرسمی هستند، مواد شیمیایی مضر را به محیط آزاد نمی‌کنند و خطری برای سلامت انسان ایجاد نمی‌کنند. این ویژگی، به‌ویژه در کاربردهای شامل بسته‌بندی مواد غذایی، اسباب‌بازی‌های کودکان و دستگاه‌های پزشکی که مستلزم ایمنی هستند، اهمیت بیشتری دارد. فشارهای نظارتی فزاینده‌ای برای محدود کردن استفاده از مواد خطرناک در فرایندهای تولید وجود دارد. نرم‌کننده‌های طبیعی اغلب با مقررات سخت‌گیرانه زیست‌محیطی و استانداردهای ایمنی تعیین شده توسط نهادهایی مانند آژانس مواد شیمیایی اروپا (European Chemicals Agency, ECHA) و آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (United States Environmental Protection Agency, US EPA) هم‌خوانی دارند [۸،۱۲،۲۱،۲۲].

این مسئله می‌تواند از مواجهه با مسائل قانونی بالقوه و محدودیت‌های بازار جلوگیری کند و باعث اطمینان از عملیات روان‌تر و دسترسی به بازار شود. نرم‌کننده‌های طبیعی قابلیت آن را دارند تا ویژگی‌های عملکردی برابر یا حتی برتر نسبت به نرم‌کننده‌های سنتزی ارائه دهند. به‌عنوان مثال، این مواد می‌توانند انعطاف‌پذیری، دوام، و مقاومت عالی در برابر تغییرات دما را بدون کاهش یکپارچگی مواد فراهم کنند. افزون‌براین، نرم‌کننده‌های طبیعی اغلب با طیف وسیعی از پلیمرها سازگارند و این سازگاری، کاربرد آن‌ها را در صنایع مختلف افزایش می‌دهد. ترجیح مصرف‌کنندگان

به محصولات سازگار با محیط‌زیست و غیرسمی در حال افزایش است. شرکت‌هایی که از نرم‌کننده‌های طبیعی استفاده می‌کنند، می‌توانند شهرت برند خود را بهبود بخشند و جذابیت بیشتری برای مصرف‌کنندگان حساس به مسائل زیست‌محیطی ایجاد کنند. این مسئله می‌تواند به‌عنوان نوعی مزیت رقابتی در بازار عمل کرده و وفاداری مشتری را تقویت کند که به‌طور بالقوه به رشد فروش منجر شود [۲۳-۲۵]. در جدول ۲، تعدادی از نرم‌کننده‌های طبیعی متداول به‌کاررفته در کاربردهای صنعتی، ارائه شده است.

نرم‌کننده‌ها به دلیل اندازه مولکولی کوچک، قابلیت پرکردن فضاهای بین‌مولکولی موجود میان زنجیرهای پلیمری را دارند که موجب کاهش نیروهای ثانویه بین‌زنجیری می‌شود [۵،۱۱]. سازمان‌دهی مولکولی سه‌بعدی پلیمرها تحت تأثیر مولکول‌های نرم‌کننده قرار می‌گیرد. این موضوع، انرژی لازم برای حرکت مولکول‌ها و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرها را کاهش می‌دهد. بنابراین، ساختار شیمیایی نرم‌کننده شامل ترکیب شیمیایی، وزن مولکولی و گروه‌های عاملی، اثر چشمگیری بر انعطاف‌پذیری پلیمرها دارد. تغییر نوع و غلظت نرم‌کننده می‌تواند بر کیفیت محصول نهایی انعطاف‌پذیر اثرگذار باشد [۲۴،۲۵،۳۴]. در جدول ۳، آثار نرم‌کننده‌های طبیعی متداول بر پلیمر پرکاربرد پلی‌اتیلن بررسی شده است.

در انتخاب سامانه سازگاری اجزا، عواملی مانند مقدار ماده لازم برای نرم‌کنندگی، ویژگی‌های فرآورش‌پذیری پلیمر، خواص گرمایی، الکتریکی و مکانیکی مطلوب محصول نهایی، دوام، مقاومت در برابر آب، مواد شیمیایی و تابش خورشیدی، سمیت و هزینه‌بری، نقش مهمی ایفا می‌کنند. اثربخشی فرایند پلاستیک‌سازی به‌طور اساسی به‌میزان سازگاری نرم‌کننده و پلیمر بستگی دارد. این سازگاری می‌تواند تحت تأثیر عواملی مانند قطبیت، قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی، ثابت دی‌الکتریک و پارامترهای حل‌پذیری قرار گیرد [۸،۱۱،۲۲،۳۵].

حل‌پذیری از عوامل مهمی است که بر فرایند نرم‌سازی پلیمرها اثر درخور توجهی دارد، زیرا نرم‌کننده‌هایی که خواص حل‌پذیری مشابهی با پلیمر دارند به انرژی کمتری برای ذوب یا حل شدن پلیمر نیاز دارند. قدرت حل‌پذیری و اندازه مولکولی نرم‌کننده بر دمای ذوب یا ژل شدن اثرگذار است. افزون‌براین، فراریت و مقاومت نرم‌کننده در برابر حرکت و استخراج در آب، حلال‌ها و روغن‌ها بر دوام و پایداری آن نقش دارد. در نتیجه، نرم‌کننده باید سرعت انتشار در پلیمر و فشار بخار کمی داشته باشد تا ماندگاری بهتری فراهم کند [۳۵،۵]. بیشتر محصولات پلاستیکی با استفاده از فنون موسوم به آمیزه‌سازی گرم تولید می‌شوند که طی آن، مواد اولیه

جدول ۲- مشخصات تعدادی از نرم‌کننده‌های طبیعی متداول [۲۶-۲۹].

نرم‌کننده طبیعی	مزایا	معایب	روش تولید	مواد اولیه	کاربرد	جایگزین سنتزی
روغن سویا	زیست تخریب پذیر، تجدیدپذیر و غیرسمی	احتمال اکسایش و کاهش بازده نرم‌سازی	استخراج از سویا	دانه سویا	بسته‌بندی مواد غذایی و زیست پلاستیک‌ها	DEHP <sup>۱</sup> و DINP <sup>۲</sup>
روغن کرچک	خواص پلاستیک‌سازی عالی و تجدیدپذیر	گران‌روی زیاد و قابلیت ایجاد حساسیت	استخراج از لوبیای کرچک	لوبیای کرچک	تجهیزات پزشکی و چسب	DBP <sup>۳</sup> ، DIDP <sup>۴</sup> و TOTM <sup>۵</sup>
روغن سویا اپوکسید شده	غیرسمی، پایداری گرمایی خوب و تجدیدپذیر	بازده کمتر در مقایسه با جایگزین‌های سنتزی	اپوکسید کردن روغن سویا	سویا	محصولات PVC و پوشش	DEHP، DINP و DIDP
تری‌اتیل سیترات	بی‌خطر و غیرسمی، سازگار با پلیمرهای مختلف مانند PVC و مواد سلولوزی، فراریت کم و زیست تخریب پذیر	گران‌تر از نرم‌کننده سنتزی، محدودیت کاربرد در دمای زیاد و بازده نرم‌سازی کم	استری کردن سیتریک اسید با اتانول	سیتریک اسید، اتانول و سولفوریک اسید	بسته‌بندی مواد غذایی، کیسه‌های خون، پوشش‌ها و فیلم‌های دارویی، محصولات مراقبت شخصی، فیلم‌ها و ورق‌های پلیمری انعطاف پذیر	DEHP و ATBC <sup>۶</sup>
گلیسرول مونولئات	زیست تخریب پذیر، غیرسمی و سازگار با انواع پلیمرها	گران‌تر از نرم‌کننده سنتزی و پایداری گرمایی محدود	استری کردن اولئیک اسید با گلیسرول	اولئیک اسید و گلیسرول	بسته‌بندی مواد غذایی، سامانه‌های دارورسانی، لوازم آرایشی و محصولات مراقبت شخصی	DBP، DEHP و DEHA <sup>۷</sup>
گلیسرول مونولارات	خواص ضد میکروب و غیرسمی	گران‌تر از نرم‌کننده سنتزی و محدودیت کاربرد در دمای زیاد	استری کردن لوریک اسید با گلیسرول	لوریک اسید و گلیسرول	افزودنی مواد غذایی، لوازم آرایشی و محصولات مراقبت شخصی و آماده‌سازی دارو	DBP، DEHP و DEHA
گلیسرول مونواستارات	غیرسمی و عامل امولسیون‌ساز	گران‌تر و کارایی کمتر از نرم‌کننده سنتزی	استری کردن استتاریک اسید با گلیسرول	استتاریک اسید و گلیسرول	صنایع غذایی، آماده‌سازی دارو و لوازم آرایشی	DBP، DEHP و DEHA
گلیسرول تری‌استات	غیرسمی، افزایش انعطاف پذیری و کارایی پلیمرها	فراریت بیشتر و پایداری گرمایی محدود	استری کردن گلیسرول با استیک اسید	گلیسرول و استیک اسید	افزودنی و طعم‌دهنده مواد غذایی، آماده‌سازی دارو، لوازم آرایشی و محصولات مراقبت شخصی	DEHP و DBP
کاردانول گلیسیدیل اتر	غیرسمی، تجدیدپذیر، سازگار با طیف وسیعی از پلیمرها و زیست تخریب پذیر	گران‌تر و کارایی کمتر از نرم‌کننده سنتزی	واکنش کاردانول با اپی کلروهیدرین	کاردانول (از مایع پوسته بادام هندی) و اپی کلروهیدرین	پوشش‌ها و چسب‌های اپوکسی، آماده‌سازی پلاستیک و مواد کپسول‌سازی الکترونیکی	DEHP و DINP
دی‌اتیل سوکسینات	غیرسمی، زیست تخریب پذیر، تجدیدپذیر، حلال مؤثر و پلاستیک‌سازی خوب	فراریت زیاد، مستعد آبکافت در رطوبت	استری کردن سوکسینیک اسید با اتانول	سوکسینیک اسید و اتانول	افزودنی و طعم‌دهنده مواد غذایی، آماده‌سازی دارو، پوشش‌ها و چسب‌ها	DEHP و DBP
دی‌بوتیل سوکسینات	غیرسمی و فراریت کم	محدودیت کاربرد در دمای زیاد و کارایی کمتر از نرم‌کننده سنتزی	استری کردن سوکسینیک اسید با بوتانول	سوکسینیک اسید و بوتانول	لوازم آرایشی، بسته‌بندی مواد غذایی، آماده‌سازی روان‌کننده‌ها و گریس‌ها	DEHP و DBP
دی‌اتیل تارتارات	غیرسمی، زیست تخریب پذیر، تجدیدپذیر و حلال مؤثر	فراریت بیش از سایر نرم‌کننده‌ها و مستعد آبکافت در رطوبت	استری کردن تارتاریک اسید با اتانول	تارتاریک اسید و اتانول	افزودنی و طعم‌دهنده مواد غذایی، آماده‌سازی دارو، پوشش‌ها و چسب‌ها	DEHP و DINP
اکتیل استتارات	غیرسمی، نوسانات کم و سازگار با محیط زیست	کارایی و بازدهی کمتر از نرم‌کننده سنتزی	استری کردن استتاریک اسید با اکتانول	استتاریک اسید و اکتانول	لوازم آرایشی، بسته‌بندی مواد غذایی و آماده‌سازی روان‌کننده‌ها و گریس‌ها	DEHP و DBP



## ادامه جدول ۲-

DEHP و ATBC و DINP	لوازم آرایشی، بسته‌بندی مواد غذایی و آماده‌سازی روان‌کننده‌ها و گریس‌ها	استئاریک اسید و بوتانول	استری کردن استئاریک اسید با بوتانول	محدودیت کاربرد در دمای زیاد و کارایی کمتر از نرم‌کننده‌ستزی	غیرسمی، تقویت انعطاف‌پذیری و کارایی پلیمرها و نوسانات کم	بوتیل استئارات
DEHP و ATBC	افزودنی و طعم‌دهنده مواد غذایی، آماده‌سازی دارو، پوشش‌ها و چسب‌ها	لاکتیک اسید و بوتانول	استری کردن لاکتیک اسید با بوتانول	فراریت زیاد و مستعد آبکافت در رطوبت	غیرسمی، زیست‌تخریب‌پذیر، حلال مؤثر، نرم‌کنندگی مناسب	بوتیل لاکتات

دی (۲-اتیل هگزیل) فتالات، <sup>۱</sup> دی‌ایزونوئیل فتالات، <sup>۲</sup> دی‌بوتیل فتالات، <sup>۳</sup> دی‌ایزودسیل فتالات، <sup>۴</sup> تری‌اکتیل تری‌ملینات، <sup>۵</sup> تری‌اکتیل تری‌ملینات، <sup>۶</sup> استیل تری‌بوتیل سیترات، <sup>۷</sup> دی (۲-اتیل هگزیل) آدیپات

## جدول ۳- آثار نرم‌کننده‌های طبیعی متداول بر پلیمر پر کاربرد پلی‌اتیلن [۳۳-۳۰].

نرم‌کننده	آثار
روغن سویا	افزایش طول تا پارگی (۲۰٪ تا ۳۰٪)، کاهش استحکام کششی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۱۰٪ تا ۱۵٪)، کاهش سختی (۵٪ تا ۱۰٪)، افزایش پایداری گرمایی (۵ °C تا ۱۰ °C)، افزایش انعطاف‌پذیری، بهبود فرآورش‌پذیری و کاهش شکنندگی
روغن کرچک	افزایش طول تا پارگی (۲۵٪ تا ۳۵٪)، کاهش استحکام کششی (۸٪ تا ۱۲٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۱۵٪ تا ۲۰٪)، کاهش سختی (۵٪ تا ۱۰٪)، افزایش پایداری گرمایی (۵ °C تا ۱۰ °C)، بهبود فرآورش‌پذیری و کشسانی
روغن سویا اپوکسیدشده	افزایش طول تا پارگی (۳۰٪ تا ۴۰٪)، کاهش استحکام کششی (۱۰٪ تا ۲۰٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۲۰٪ تا ۲۵٪)، کاهش سختی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، افزایش پایداری گرمایی (۱۰ °C تا ۱۵ °C)، افزایش انعطاف‌پذیری، بهبود فرآورش‌پذیری و کاهش شکنندگی
تری‌اتیل سیترات	افزایش طول تا پارگی (۵٪ تا ۱۰٪)، حداقل کاهش استحکام کششی (زیر ۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۵٪ تا ۱۰٪)، کاهش سختی (۳٪ تا ۵٪)، حداقل اثر بر پایداری گرمایی، به دلیل حداقل تأثیر بر خواص مکانیکی و انعطاف‌پذیری با پلی‌اتیلن استفاده نمی‌شود.
گلیسرول مونولئات	افزایش طول تا پارگی (۱۵٪ تا ۲۵٪)، کاهش استحکام کششی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۱۰٪ تا ۱۵٪)، کاهش سختی (۵٪ تا ۱۰٪)، افزایش پایداری گرمایی (۵ °C تا ۱۰ °C)، افزایش انعطاف‌پذیری، بهبود فرآورش‌پذیری و کاهش سفتی
گلیسرول مونولارات	افزایش طول تا پارگی (۱۰٪ تا ۲۰٪)، کاهش استحکام کششی (۵٪ تا ۱۰٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۵٪ تا ۱۰٪)، کاهش سختی (۵٪ تا ۸٪)، حداقل اثر بر پایداری گرمایی، بهبود انعطاف‌پذیری کمتر نسبت به سایر نرم‌کننده‌ها و مناسب برای کاربردهای با انعطاف‌پذیری متوسط
گلیسرول مونو استئارات	افزایش طول تا پارگی (۱۵٪ تا ۲۵٪)، کاهش استحکام کششی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۱۰٪ تا ۱۵٪)، کاهش سختی (۵٪ تا ۱۰٪)، افزایش پایداری گرمایی (۵ °C تا ۱۰ °C)، افزایش انعطاف‌پذیری، بهبود فرآورش‌پذیری و کاهش سفتی
گلیسرول تری استات	افزایش طول تا پارگی (۵٪ تا ۱۰٪)، حداقل کاهش استحکام کششی (زیر ۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۵٪ تا ۱۰٪)، کاهش سختی (۳٪ تا ۵٪)، حداقل اثر بر پایداری گرمایی، به دلیل حداقل تأثیر بر خواص مکانیکی و انعطاف‌پذیری با پلی‌اتیلن استفاده نمی‌شود.
کاردانول گلیسیدیل اتر	افزایش طول تا پارگی (۲۰٪ تا ۳۰٪)، کاهش استحکام کششی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۱۵٪ تا ۲۰٪)، کاهش سختی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، افزایش پایداری گرمایی (۱۵ °C تا ۲۰ °C)، افزایش درخور توجه انعطاف‌پذیری و بهبود فرآورش‌پذیری
دی‌اتیل سوکسینات	افزایش طول تا پارگی (۲۵٪ تا ۳۵٪)، کاهش استحکام کششی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۱۵٪ تا ۲۰٪)، کاهش سختی (۱۰٪ تا ۱۲٪)، افزایش پایداری گرمایی (۵ °C تا ۱۰ °C)، افزایش انعطاف‌پذیری
دی‌بوتیل سوکسینات	افزایش طول تا پارگی (۳۰٪ تا ۴۰٪)، کاهش استحکام کششی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۲۰٪ تا ۲۵٪)، کاهش سختی (۱۰٪ تا ۱۲٪)، افزایش پایداری گرمایی (۵ °C تا ۱۰ °C)، افزایش انعطاف‌پذیری، بهبود فرآورش‌پذیری و کاهش شکنندگی
دی‌اتیل تارتارات	افزایش طول تا پارگی (۵٪ تا ۱۰٪)، حداقل کاهش استحکام کششی (زیر ۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۵٪ تا ۱۰٪)، کاهش سختی (۳٪ تا ۵٪)، حداقل اثر بر پایداری گرمایی، به دلیل حداقل تأثیر بر خواص مکانیکی و انعطاف‌پذیری با پلی‌اتیلن استفاده نمی‌شود.
اکتیل استئارات	افزایش طول تا پارگی (۲۰٪ تا ۳۰٪)، کاهش استحکام کششی (۸٪ تا ۱۲٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۱۰٪ تا ۱۵٪)، کاهش سختی (۵٪ تا ۱۰٪)، افزایش پایداری گرمایی (۵ °C تا ۱۰ °C)، افزایش انعطاف‌پذیری و فرآورش‌پذیری و مناسب برای کاربردهای با انعطاف‌پذیری متوسط
بوتیل استئارات	افزایش طول تا پارگی (۲۵٪ تا ۳۵٪)، کاهش استحکام کششی (۱۰٪ تا ۱۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۱۵٪ تا ۲۰٪)، کاهش سختی (۵٪ تا ۱۰٪)، افزایش پایداری گرمایی (۵ °C تا ۱۰ °C)، افزایش انعطاف‌پذیری و فرآورش‌پذیری و مناسب برای برنامه‌های کاربردی انعطاف‌پذیر
بوتیل لاکتات	افزایش طول تا پارگی (۵٪ تا ۱۰٪)، حداقل کاهش استحکام کششی (زیر ۵٪)، بهبود مقاومت ضربه‌ای (۵٪ تا ۱۰٪)، کاهش سختی (۳٪ تا ۵٪)، حداقل اثر بر پایداری گرمایی، به دلیل حداقل تأثیر بر خواص مکانیکی و انعطاف‌پذیری با پلی‌اتیلن استفاده نمی‌شود.

پلیمر زیستی پیدا شود. علاوه بر این، ممکن است از سازگارکننده‌ها برای بهبود سازگاری بین نرم‌کننده و پلیمر زیستی استفاده شود. انتخاب صحیح و سازگار نرم‌کننده، پراکندگی همگن آن را در پلیمر زیستی در طول فرایند تولید و عمر مفید محصول تضمین می‌کند، که در نهایت منجر به حفظ انعطاف‌پذیری و عملکرد پایدار پلیمر زیستی خواهد شد [۲۰،۲۱،۳۷].

### طبقه‌بندی نرم‌کننده‌ها

نرم‌کننده‌ها در علم پلیمر به دو دسته خارجی و داخلی تقسیم‌بندی می‌شوند. نرم‌کننده‌های خارجی مواد شیمیایی با فراریت کم هستند که به پلیمرها اضافه می‌شوند. در این نوع، مولکول‌های نرم‌کننده با زنجیرهای پلیمری برهم‌کنش می‌کنند، اما به‌طور شیمیایی از طریق پیوندهای اولیه به آن‌ها متصل نمی‌شوند. بدین دلیل، امکان تبخیر یا استخراج این نرم‌کننده‌ها در طول زمان وجود دارد [۱۴،۳۴].

نرم‌کننده‌های خارجی از طریق نیروهای واندروالس و سایر برهم‌کنش‌های ثانویه با زنجیرهای پلیمری پیوند برقرار می‌کنند و فاقد پیوندهای شیمیایی اصلی هستند. این نوع نرم‌کننده‌ها ممکن است به‌مرور زمان بر اثر تبخیر یا استخراج از پلیمر جدا شوند و به تدریج از بین بروند. در مقابل، نرم‌کننده‌های داخلی به‌طور ذاتی بخشی از ساختار پلیمر بوده و از طریق پیوندهای کووالانسی به مولکول‌های پلیمری متصل می‌شوند. این نرم‌کننده‌ها یا می‌توانند با ساختار اصلی پلیمر واکنش دهند و پیوند برقرار کنند یا مستقیماً به‌عنوان بخشی از ساختار پلیمر به شکل کوپلیمر وارد شوند [۱،۴،۱۴،۲۵،۳۴].

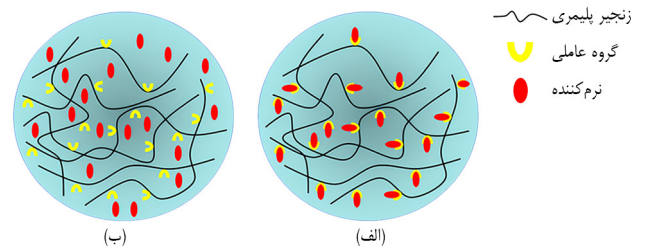
به‌طور کلی، نرم‌کننده‌های داخلی اغلب دارای ساختارهای حجیمی هستند که فضای بیشتری برای حرکت در اطراف زنجیرهای پلیمری فراهم می‌کنند و از نزدیکی بیش از حد زنجیرها به یکدیگر جلوگیری می‌کنند. این نرم‌کننده‌ها با کاهش مدول کشسانی و دمای انتقال شیشه‌ای به نرم‌تر شدن پلیمرها کمک می‌کنند [۴،۱۴]. اگرچه این ویژگی در نرم‌کننده‌های داخلی آشکارتر است، هر دو نوع نرم‌کننده به‌طور درخور توجهی بر خواص مواد با توجه به دما اثرگذارند. یکی از مزایای نرم‌کننده‌های خارجی نسبت به انواع داخلی، انعطاف‌پذیری بیشتر در انتخاب مواد شیمیایی بسته به خواص محصول نهایی است [۱۴،۲۵]. شکل ۲، مقایسه‌ای از فرایند نرم‌شدن پلیمر با نرم‌کننده‌های داخلی و خارجی را نمایش می‌دهد. نرم‌کننده‌ها را می‌توان به دو دسته اصلی و فرعی تقسیم کرد. هنگامی که در غلظت‌های زیاد پلیمر در یک محلول نرم‌کننده حل شود، نرم‌کننده اصلی به‌عنوان پلیمر محسوب می‌شود. این نوع

فرمول‌بندی شده تحت گرما و نیروهای برشی مخلوط می‌شوند تا پلاستیک مذاب ایجاد شود. سپس پلاستیک مذاب به شکل محصول نهایی درمی‌آید و در حین خنک‌شدن به استحکام و یکپارچگی مطلوب دست می‌یابد. روش‌هایی نظیر کلندرسازی، اکستروژن کردن، تزریق و قالب‌گیری فشاری از جمله مراحل فن‌آمیزه‌سازی گرم هستند [۲۰،۲۲].

نوع و مقدار نرم‌کننده‌ها، همراه با سایر افزودنی‌های اولیه، می‌تواند به‌مقدار درخور توجهی بر ساده یا پیچیده‌بودن فرایند ساخت و تولید پلاستیک اثرگذار باشد. نرم‌کننده‌ها را می‌توان به‌عنوان افزودنی‌های فراوری در نظر گرفت، زیرا افزون بر بهبود خواص فیزیکی پلیمرها، ویژگی‌های ساخت و فراوری را نیز بهینه می‌سازند. این افزودنی‌ها با کاهش گرانروی، کاهش مصرف انرژی و تولید گرما طی فراوری و نیز بهبود جریان، چسبندگی و رهایی از قالب، فرایند ساخت و تولید پلاستیک را آسان می‌کنند. برای نمونه، نرم‌کننده‌ها می‌توانند دمای انتقال ثانویه و مدول کشسانی پلیمر را کاهش دهند و انعطاف‌پذیری آن را در دماهای پایین بهبود بخشند. اثر نرم‌کنندگی این افزودنی‌ها به بهبود فراوری از طریق اختلاط و توزیع بهتر پرکننده‌ها، کاهش دمای فراوری و بهبود خواص جریان منجر می‌شود [۲۲،۳۶].

برای تولید فیلم‌ها و پوشش‌های برپایه زیست‌پلیمرها، نرم‌کننده‌ها از جمله افزودنی‌های اساسی محسوب می‌شوند، زیرا قابلیت بهبود قابل توجه انعطاف‌پذیری، شکل‌پذیری، مقاومت در برابر پارگی و ویژگی‌های جابه‌جایی فیلم‌ها را دارند. نرم‌کننده‌ها با حفظ یکپارچگی فیلم از ایجاد منافذ، ترک‌ها و پارگی‌های نامطلوب در پلیمر طی فراوری و در کاربردهای نهایی جلوگیری می‌کنند [۲،۳۷]. با این حال، ناسازگاری نرم‌کننده پدیده‌ای رایج است که معمولاً با جداسازی فازی بین پلیمر زیستی و افزودنی نرم‌کننده مشخص می‌شود. این جداسازی می‌تواند به‌صورت بصری به شکل قطرات تراوش شده روی سطح فیلم، بلافاصله پس از اختلاط یا در طول کاربرد نهایی محصول، قابل مشاهده باشد. این ناسازگاری منجر به تبخیر نرم‌کننده از پلیمر زیستی در طول زمان می‌شود که در نتیجه آن، پلیمر سفت و شکننده شده و انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر ضربه کاهش می‌یابد و عملکرد کلی آن نیز تضعیف می‌شود. از این رو، یکی از اهداف اصلی در توسعه فیلم‌ها و پوشش‌های زیست‌پلیمری، دستیابی به سازگاری مطلوب بین نرم‌کننده و پلیمر از طریق برهم‌کنش‌های قوی بین مولکولی و امتزاج‌پذیری مناسب است. برای دستیابی به این هدف، نیاز به پژوهش‌ها گسترده‌ای وجود دارد تا تطابق بهینه‌ای بین سیستیک شیمیایی و ساختار نرم‌کننده و





شکل ۲- مقایسه فرایند نرم شدن داخلی و خارجی در پلیمرها: (الف) نرم شدن داخلی با نرم کننده‌های یکپارچه شده به طور شیمیایی در ماتریس پلیمری و (ب) نرم شدن خارجی که در آن نرم کننده‌ها آزادند و به طور شیمیایی به زنجیرهای پلیمری متصل نیستند [۳۸].

نرم کننده، زمانی که به تنهایی یا به عنوان جزء اصلی در ترکیب نرم کننده استفاده می‌شود، باید بتواند در دمای معمولی فرایند، به سرعت پلیمر را ژل کند و از مواد پلاستیکی تراوش نکند. برخلاف نرم کننده‌های اصلی که از ظرفیت زیاد ژل شدن و سازگاری بیشتر با پلیمرها برخوردارند، نرم کننده‌های فرعی به دلیل ظرفیت کمتر ژل شدن و سازگاری محدود با پلیمرها، اغلب به همراه نرم کننده‌های اصلی استفاده می‌شوند. این ترکیب برای بهبود خواص محصول یا کاهش هزینه‌ها انجام می‌گیرد [۱۲، ۱۵، ۲۰، ۳۹]. برای فیلم‌های برپایه زیست پلیمرها، نرم کننده‌ها را می‌توان به دو دسته محلول و نامحلول در آب تقسیم بندی کرد. نوع و مقدار نرم کننده اثر درخور ملاحظه‌ای بر فرایند تشکیل لایه‌ها در پلیمر دارد. هنگامی که نرم کننده‌های آب دوست به لایه‌های پلیمری افزوده می‌شوند، در محیط آبی حل می‌شوند. در صورت حل شدن در غلظت‌های زیاد، می‌توانند باعث نفوذ آب به درون پلیمر شوند. در مقابل، نرم کننده‌های آب گریز ممکن است با بستن منافذ میکروسکوپی فیلم پلیمری، میزان جذب آب را کاهش دهند. با اینحال، نرم کننده‌های نامحلول در آب قابلیت بالقوه جداسازی فاز را دارند که می‌تواند به کاهش انعطاف پذیری منجر شود و حتی در فرایند خشک شدن فیلم پلیمری، نواحی ناپیوسته ایجاد کند، در نتیجه سرعت نفوذ پذیری بخار آب افزایش می‌یابد [۹، ۱۰].

### نرم کننده‌های موجود در بازار

در حال حاضر، انواع متعددی از نرم کننده‌ها موجود است که هر یک ویژگی‌های منحصر به فردی دارند و ممکن است برای کاربردهای ویژه انتخاب شوند. همچنین، بیش از ۱۲۰۰ نوع نرم کننده به طور تجاری تولید می‌شود، با اینکه تنها حدود ۱۰۰ نوع از آن‌ها به طور گسترده استفاده شده‌اند. بیش از ۳۰ دسته محصول و تقریباً ۶۰ نوع

پلیمر مختلف از این نرم کننده‌ها بهره برده‌اند [۵، ۹].

پلی وینیل کلرید (PVC)، پلی وینیل بوتیرال (PVB)، پلی وینیل استات (PVA)، آکریلیک‌ها، ترکیبات سلولوزی، نایلون، پلی آمیدها و کوپلی آمیدهای مختلف از رایج ترین پلیمرهای نرم شده در صنعت هستند [۵، ۹، ۲۳]. بیشترین مصرف نرم کننده‌ها در پلی وینیل کلرید بوده که بیش از ۸۰٪ از تولید جهانی این مواد به آن اختصاص دارد (۸۸٪ در اروپا و ۸۵٪ در آمریکای شمالی). مقدار نرم شدن پلیمرها به طور درخور ملاحظه‌ای به ساختار شیمیایی نرم کننده وابسته است که شامل ترکیب شیمیایی، جرم مولکولی و گروه‌های عاملی می‌شود. نرم کننده‌هایی که وزن مولکولی کمی دارند و تعداد گروه‌های قطبی آن‌ها کمتر است، معمولاً انعطاف پذیری بیشتری ایجاد می‌کنند. انتخاب روان کننده‌ها معمولاً براساس معیارهای زیر انجام می‌گیرد:

۱- سازگاری نرم کننده با پلیمر مشخص؛

۲- فراورش پذیری؛

۳- خواص گرمایی، الکتریکی و مکانیکی محصول نهایی؛

۴- مقاومت در برابر آب، مواد شیمیایی، تابش خورشید، هوا، خاک و ریزاندامگان؛

۵- اثر نرم کننده بر خواص رئولوژیکی پلیمر؛

۶- سمیت؛

۷- تحلیل حجم و هزینه [۴۱، ۴۰، ۱۱].

رایج ترین نرم کننده‌های استفاده شده در جهان، استرهای فتالیک اسید هستند که شامل دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) یا دی اکتیل فتالات، دی ایزودسیل فتالات (DIDP)، دی ایزوتری دسیل فتالات (DITDP) و دی ایزونونیل فتالات (DINP) می‌شوند. بیش از ۸۵٪ از کل مصرف نرم کننده‌ها به استرهای فتالیک اسید اختصاص دارد که عمدتاً از استرهای کربوکسیلیک اسید تشکیل شده‌اند و با الکل‌های آلیفاتیک خطی یا شاخه‌ای با طول زنجیر متوسط (معمولاً C-۶ تا C-۱۱) ترکیب می‌شوند [۴۰، ۲۲، ۱۳]. با وجود بیش از ۳۰ نوع فتالات مختلف در بازار، DEHP یا DOP، پرمصرف ترین نوع فتالات محسوب می‌شود. استرهای فتالات به طور گسترده در ترکیبات قالب گیری استر سلولوز گرمانرم، پلی وینیل کلرید و سایر کوپلیمرهای وینیل کلرید به مدت بیش از ۶۰ سال استفاده شده‌اند. فتالات‌ها ۹۲٪ از نرم کننده‌های تولیدی در جهان را تشکیل می‌دهند که از این مقدار، ۵۱٪ به DEHP یا DOP اختصاص دارد [۱۱، ۱۳]. به طور کلی، فتالات‌ها دارای بسیاری از ویژگی‌های مطلوب یک نرم کننده از جمله حداقل برهم کنش با رزین‌ها در دمای محیط، خواص ذوب مناسب، عایق بندی مطلوب برای کابل‌ها، تولید ترکیبات

درعینحال به افزایش تولید دود منجر می‌شوند. درمقابل، آلکیل و آریل فسفات‌ها نیز اشتعال‌پذیری را کاهش می‌دهند، اما برخلاف تری‌آریل فسفات‌ها، تولید دود را افزایش نمی‌دهند. افزون‌بر فتالات‌ها و فسفات‌ها، طیف گسترده‌ای از نرم‌کننده‌ها به‌طور تجاری در دسترس هستند که هر یک ویژگی‌های خاصی را به مواد پلیمری اضافه می‌کنند. به‌عنوان مثال، استرهای دی‌کربوکسیلیک اسید آلیفاتیک مانند آدیپات‌ها، آزلات‌ها و سبات‌ها با پلی‌وینیل کلرید و پلی‌وینیل الکل بسیار سازگارند و انعطاف‌پذیری فوق‌العاده‌ای را در دماهای کم ارائه می‌دهند [۲۵-۲۳].

باینحال، این استرها فقط در محدوده وزن مولکولی مشخصی اثربخش هستند. استرهای دی‌کربوکسیلیک اسید آلیفاتیک با وزن مولکولی  $300 \text{ g/mol}$  تا  $350 \text{ g/mol}$  برای بسیاری از کاربردها بیش از حد فرارند. درحالی‌که انواع با وزن مولکولی بیش از  $400 \text{ g/mol}$  با پلیمرها ناسازگارند. این استرها خواص نرم‌کنندگی مناسبی را ارائه می‌دهند. همچنین، استرهای اسید چرب اپوکسیدشده به‌دلیل خواص خاص خود، هم به‌عنوان نرم‌کننده و هم پایدارکننده در PVC استفاده می‌شوند. این استرها با قابلیت پیوند با کلرید هیدروژنی که در اثر تجزیه PVC آزاد می‌شود، نقش پایدارکننده را نیز ایفا می‌کنند. تری‌ملیتات‌ها، سولفونیک اسید پارافینی، فنیل استرها، پلی‌استرها، هیدروکربن‌های کلردار، استرهای مونوکربوکسیلیک آلیفاتیک-آروماتیک اسید مانند بنزوات‌ها و انواع الاستومرها، سال‌ها به‌عنوان نرم‌کننده استفاده شده‌اند. نرم‌کننده‌ها برای پاسخگویی به نیازهای کاربردهای تخصصی به تکامل خود ادامه می‌دهند. این روند تکامل اخیراً به‌دلیل مباحث و نگرانی‌های مربوط به ایمنی بسیاری از نرم‌کننده‌های سنتی شدت گرفته است. این موضوع باعث ظهور نسل جدیدی از نرم‌کننده‌ها مانند استرهای سیتریک اسید، اولیگومرها، نرم‌کننده‌های پلیمری، روغن سویای اپوکسیدشده، پلیمرهای پیوندی پلی‌وینیل کلرید-تیلن وینیل استات و تریپلیمرها شده است که بسیاری از آن‌ها در دو دهه اخیر به‌صورت تجاری در دسترس قرار گرفته‌اند. بنابراین، بسته به فراورش‌پذیری و نیازهای نهایی مصرف‌کننده، تعداد زیادی از نرم‌کننده‌ها برای انتخاب موجودند [۴۱، ۴۰، ۴۰، ۹].

در جدول ۴، دسته‌های اصلی نرم‌کننده‌ها به‌همراه مثال‌های مشخص و برخی از کاربردهای رایج آن‌ها به‌طور خلاصه درج شده است. شکل ۳ نیز ساختار شیمیایی برخی از نرم‌کننده‌های تجاری موجود را نشان می‌دهد.

### طبقه‌بندی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر

بسته به روش سنتز و منابع استفاده‌شده، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر

بسیار کثشان با مقاومت مطلوب در برابر سرما، فراریت نسبتاً کم در شرایط محیط و هزینه‌بری کم هستند. در ساختار فتالات‌ها، هسته بنزن به‌دلیل قابلیت قطبش با PVC سازگاری زیادی دارد و انعطاف‌پذیری زیادی به زنجیرهای پلیمری می‌بخشد. باینحال، این سازگاری با افزایش طول زنجیر آلکیل در استرهای جایگزین، کاهش می‌یابد. استفاده از فتالات‌های زنجیر کوتاه در فرمول‌بندی‌ها به‌دلیل انتشار سریع آسان‌تر است، اما میزان فراریت آن‌ها نیز بیشتر است. با انشعاب زنجیرها، اثربخشی نرم‌کنندگی کاهش می‌یابد و هر چه شاخه‌های زنجیر به گروه قطبی نزدیک‌تر باشند، این اثر بیشتر نمایان می‌شود و زنجیر اصلی کوتاه‌تر می‌شود. این فرایند همراه با افزایش گرانروی رخ می‌دهد، به‌طوری‌که گرانروی و اثربخشی نرم‌کننده به یکدیگر مرتبط هستند [۳۹، ۳۷، ۲۰، ۶].

ترفتالات‌ها، اولیگواسترهای فتالیک اسید و استرهای فتالات جامد مانند دی‌سیکلوهگزیل فتالات و دی‌فنیل فتالات، اگرچه دارای برخی خواص پلاستیک‌سازی هستند، اما به‌علت هزینه‌بری تولید به‌ندرت استفاده می‌شوند. در ابتدا، استرهای فتالات به‌عنوان مواد بی‌خطر برای انسان شناخته می‌شدند و در محصولاتمانند اسباب‌بازی‌های کودکان و پلاستیک‌های پزشکی در تماس با بدن انسان، به‌کار گرفته می‌شدند. باینحال، گزارش‌های جدیدتر این مواد مشتق از نفت را به‌سبب احتمال ایجاد اختلالات غدد درون‌ریز در آزمون‌های برون‌تنی حیوانی، به‌ویژه موش‌های آزمایشگاهی، مورد انتقاد قرار داده‌اند. هنگامی که مشخص شد، فتالات‌ها از پلاستیک‌های پزشکی مانند کیسه‌های داخل‌وریدی (IV) و لوله‌های دیالیز به خارج نشت می‌کنند، این نگرانی‌ها تشدید شد [۲۰، ۱۰، ۷]. مواد شیمیایی دیگری که به‌عنوان نرم‌کننده در پلیمرها استفاده می‌شوند شامل آدیپات‌ها، سیترات‌ها، استرهای اسیدی، دی‌کربوکسیلات‌ها، گلیکول‌ها، فسفات‌ها و استرهای فتالات هستند [۱۳، ۱۱، ۵۸].

فسفات‌ها از نخستین نرم‌کننده‌های شناخته‌شده PVC به‌شمار می‌روند و به‌علت ویژگی‌های ضدشعله اهمیت دارند. این مواد در مقایسه با فتالات‌ها، کمتر اشتعال‌پذیرند که احتمالاً به‌سبب تولید پلی‌فسفریک اسیدها از طریق واکنش‌های تراکمی در حین گرمایش است. این فرایند موجب واکنش‌های زغالی شدن می‌شود که در آن لایه‌های کربنی شکل می‌گیرند، به‌عنوان سد گرمایی عمل کرده و از گسترش شعله جلوگیری می‌کنند [۳۵، ۲۲، ۱۱]. استرهای فسفات تجاری بسته به ساختار مولکولی آن‌ها به سه دسته اصلی تری‌آلکیل، تری‌آریل و آلکیل-آریل فسفات تقسیم می‌شوند. تری‌آریل فسفات‌ها با کاهش اشتعال‌پذیری فرمول‌بندی‌های پلیمری که در آن‌ها استفاده می‌شوند به‌عنوان ماده مؤثر در کاهش آتش‌گیری شناخته شده و

جدول ۴- خواص و کاربردهای تعدادی از نرم‌کننده‌های تجاری [۴۴-۴۲].

نرم‌کننده	خواص اصلی	نمونه‌های رایج	کاربرد نهایی
فتالات‌ها	سازگاری و قابلیت ژل شدن زیاد، فراریت کم، مقاومت در برابر آب و قیمت ارزان	.DINP, .DIDP, .DEHP DBP و .DITDP <sup>۱</sup>	پلاستیک‌های پزشکی، کف‌پوش آشپزخانه، دیوارپوش‌های وینیلی، پشت‌پوش‌های فرش، سیم و کابل، اسباب‌بازی، شیلنگ، پرده حمام، بسته‌بندی مواد غذایی و قطعات خودرو
فسفات‌ها	تأخیراندازی شعله، مقاومت گرمایی، دمای ذوب کمتر از DEHP، حل‌پذیری بسیار زیاد رزین وینیل و عملکرد نامناسب در دمای کم	تری فینیل فسفات، تریس(۲-اتیل هگزیل) فسفات، تری‌کریسیل فسفات و Kronitex	محصولات کلندر و اکستروژن‌شده و مشتق از پلاستی سول با نایلون، سولفونامیدها و سایر ترکیبات بسیار قطبی، PVC، پلی‌آکریلات‌ها، مشتقات سلولوزی، لاستیک‌های سنتزی به‌کاررفته در نگهداری و بسته‌بندی مواد غذایی
آدیپات‌ها	گران‌روی کم، قابلیت ژل شدن زیاد، دمای ذوب کمتر از DEHP، فراریت نسبی، آسانی استخراج، عملکرد نامناسب در دمای کم و انعطاف‌پذیری زیاد	دی‌بوتیل آدیپات، بیس(۲-اتیل هگزیل) آدیپات و دی‌ایزودسیل آدیپات	قطعات خودرو و فضای داخلی هواپیما
آزلات‌ها	عملکرد مناسب در دمای کم و حساس‌تر از آدیپات‌ها در برابر آب	بیس(۲-اتیل هگزیل) آزلات	رزین‌های سلولوزی و الاستومرها، بسته‌بندی و ظروف مواد غذایی ساخته‌شده از پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌استر
سبکات‌ها	عملکرد خوب در سرما، بهره‌وری و اثربخشی زیاد	دی‌بوتیل سبکات، دی‌اکتیل سبکات	پلی‌ایزوپرن، بسته‌بندی مواد غذایی و تجهیزات پزشکی و دارویی
استرهای اسید چرب اپوکسیدشده	مقاومت در دماهای کم، فراریت بسیار کم، اثر هم‌افزایی گرمایی با پایدارکننده‌های کلسیم-روی	بوتیل اپوکسی استنارات، سیکلو هگزیل اپوکسی استنارات	محصولات پلی وینیل کلرید و ترکیبات آن
بنزوات‌ها	حل‌پذیری زیاد، حساسیت کم به رطوبت، مقاومت به استخراج آلی و نور خورشید و عدم تغییر رنگ، تشکیل ژل یکنواخت، مناسب از نظر زیست‌محیطی، بهداشتی و ایمنی و گران‌روی زیاد	.Benzoflexw, دی‌بنزیل بنزوات و پروپیلن گلیکول دی‌بنزوات	کف‌پوش‌های وینیلی، چسب‌های PVA، پوشش‌ها، جوهرها، درزگیرهای پلی‌یورتانی و لاتکسی، چسب‌های مذاب داغ
پلی‌استرها	فراریت بسیار کم، کمترین احتمال مهاجرت، افزایش عمر مفید محصولات، مقاومت به هوازدگی و ترکیب با نرم‌کننده‌های با گران‌روی کم	پلی(۱،۳-بوتیلن گلیکول آدیپات) و پلی‌اتیلن گلیکول	PVC، استات سلولوز بوتیرات و نیترات سلولوز، پراکنده وینیل، فیلم، ورق، پوشش کف، عایق کابل و رزین‌های روکش مقاوم در برابر روغن و چربی
تری‌ملیتات‌ها	فراریت کم، مقاومت به آب و رطوبت، پایداری در دمای زیاد، سازگاری و کارایی مشابه فتالات‌ها، مهاجرت کمتر درون مواد، مقاومت در برابر استخراج با روغن‌ها و هیدروکربن‌ها و قیمت زیاد	TOTM و اکتیل دی‌بنزیل تری‌ملیتات	لوله‌های PVC، کیسه‌های نگهداری خون، لوله‌های همودیالیز، لوله‌های پزشکی برای تزریق یا خروج مایعات از بدن
استرها و سولفونامیدهای سولفونیک اسید	تبخیر کمتر از فتالات‌ها، احتمال تغییر رنگ، مقاومت به هوازدگی، قابلیت تشکیل ژل بهتر از DEHP، مقاومت به تجزیه در محلول‌های قلیایی و ناسازگاری با PVC	n-بوتیل بنزن سولفون آمید و تولوئن سولفونامید	PVC، رزین‌های پلی‌آمید و سلولوزی قالب‌گیری
استرهای مونوکربوکسیلیک اسید	تبخیر شدید (استرهای کوتاه‌زنجیر)، حساسیت به آب و رطوبت، قابلیت تشکیل ژل ضعیف و نداشتن سازگاری خوب (استرهای بلندزنجیر)	n-بوتیل فرمات و اتیل لاکتات	نرم‌کننده کمکی و روان‌کننده در فرایند تولید PVC سخت و انعطاف‌پذیر
روغن‌های گیاهی اپوکسیدشده	مقاومت به گرما، نور، استخراج، ممانعت از مهاجرت به وسیله روغن سویای اپوکسیدشده با جرم مولکولی زیاد (1000 g/mol)	روغن‌های سویا و بذر کتان اپوکسیدشده	عمدتاً به‌عنوان پایدارکننده و پایدارساز گرمایی

## ادامه جدول ۴-

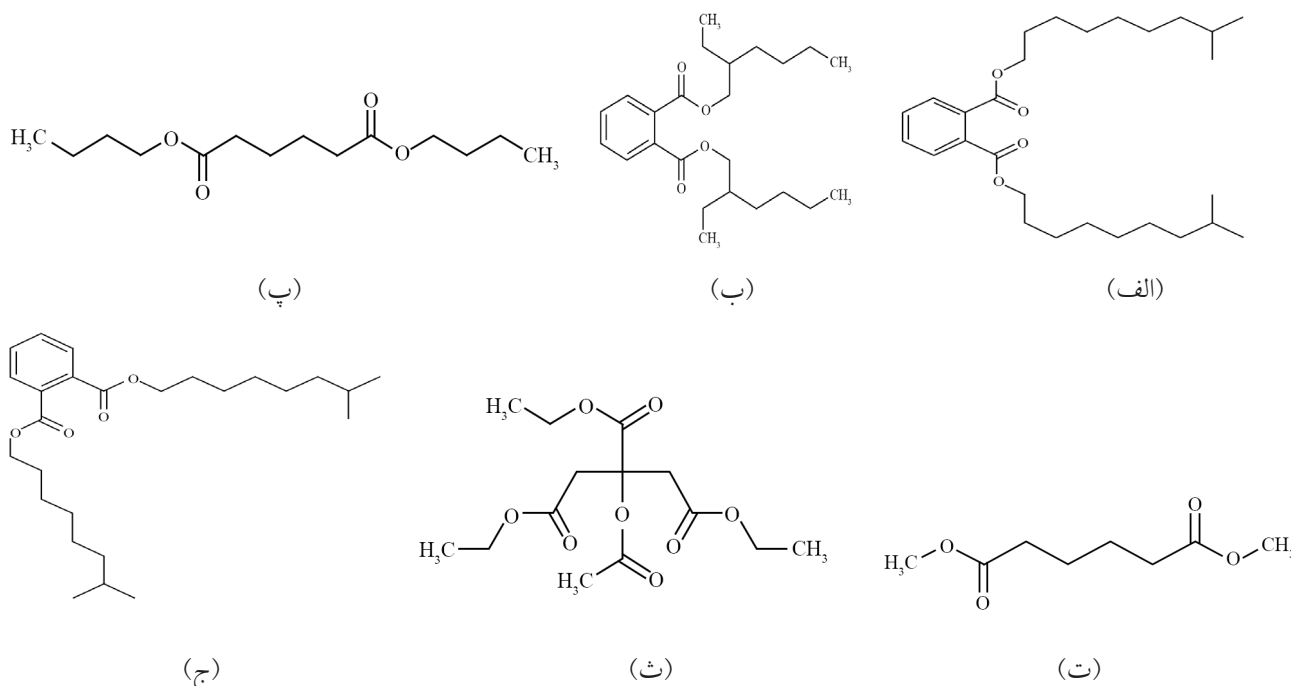
مقاومت نسبی به آتش‌سوزی و شعله، سازگاری محدود با برخی مواد، رنگ و بوی خاص، پایداری کم در برابر گرما و نور، احتمال خروج از محصولات ذوب‌شده	هیدروکربن‌های کلردار
بی‌فنیل‌ها و ۱-دودسن، ۱-تترادسن و ۱-هگزادسن پلی‌کلردار	سیترات‌ها
قابلیت زیاد در حل کردن PVC و استات سلولوز، بهره‌وری زیاد، بی‌خطر برای سلامتی، سیترات‌های غیراستیل فرارتر از DEHP و به آب حساس‌تر	اولیگومرها
فیلیم‌ها و لوله‌های پلیمری، پلاستیک‌های پزشکی و بسته‌بندی و نگهداری مواد غذایی	نرم‌کننده‌های پلیمرشدنی
رزورسینول بیس‌دی‌فنیل فسفات و پلی‌بوتادی‌ان دی‌متاکریلات	الاستومرها
اسباب‌بازی، پاشنه کفش و اقلام صنعتی خاص نیازمند استحکام زیاد	دی‌ایزوتری‌دسیل فتالات، ۲-استیل تری-n-هگزیل سیترات، ۲-n-بوتیریل تری-n-هگزیل سیترات
روکش‌های ابزار دقیق، محافظ بالشتک‌ها، زیره کفش، پوشش محافظ کابل، لوله‌ها و اقلام داخلی هواپیما	لاستیک نیتریل، کوپلیمرهای اتیلن-وینیل استات و ABS
	افزایش مقاومت به جابه‌جایی و انتقال مواد در PVC، حالت صابونی مانند در واکنش با مواد قلیایی، بهبود حفظ خاصیت در دماهای کم، افزایش انعطاف‌پذیری، پایداری مکانیکی و مقاومت اکسایشی در دماهای زیاد

۱-دی‌ایزوتری‌دسیل فتالات، ۲-استیل تری-n-هگزیل سیترات، ۲-n-بوتیریل تری-n-هگزیل سیترات

به چهار گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

- الف- پلیمرهای مشتق از زیست‌توده، مانند پلیمرهای کشاورزی که از منابع کشاورزی تولید می‌شوند [۴۰، ۴۱، ۴۶]؛  
 ۱- پلی‌ساکاریدها: پکتین‌ها، کیتوسان-کتین، صمغ‌ها و

- نشاسته‌ها مانند نشاسته‌های گندم، سیب‌زمینی و ذرت [۳، ۱۴، ۲۳، ۲۴].  
 ۲- پروتئین‌ها و لیپیدها: پروتئین‌ها و چربی‌های گیاهی مانند گلوتن، سویا و زئین و حیوانی مانند کازئین، آب‌پنیر و کلاژن-ژلاتین [۱، ۳۴، ۳۷، ۳۹].



شکل ۳- ساختار شیمیایی تعدادی از نرم‌کننده‌های تجاری: (الف) دی‌ایزودسیل فتالات (DIDP)، (ب) دی‌(۲-تیل هگزیل) فتالات (DEHP)، (پ) دی‌بوتیل آدیپات، (ت) استیل تری‌اتیل سیترات، (ث) دی‌متیل آدیپات و (ج) دی‌ایزونونیل فتالات (DINP) [۴۵].

ب- پلیمرهایی که توسط ریزاندامگان تولید می‌شوند، مانند پلی‌هیدروکسی‌آلکانوات‌ها (PHA) از جمله پلی‌هیدروکسی بوتیرات (PHB) و پلی‌هیدروکسی بوتیرات-کو-هیدروکسی والرات (PHBV) [۴۰، ۴۱، ۴۶].

ج- پلیمرهای تولیدشده به‌طور شیمیایی با استفاده از مونومرهای مشتق از منابع کشاورزی، مانند پلی‌لاکتیک اسید (PLA) [۵، ۴۰].

د- پلیمرهایی مانند پلی‌کاپرولاکتون‌ها (PCL)، پلی‌استرآمیدها (PEA)، کوپلی‌استرهای آلیفاتیک و آروماتیک که مونومرها و پلیمرهای آن‌ها از طریق سنتز شیمیایی با استفاده از منابع فسیلی تولید می‌شوند [۱۳، ۳۶].

تنها گروه آخر از منابع تجدیدناپذیر به دست می‌آیند. گروه اول به‌عنوان پلیمرهای کشاورزی و سایر گروه‌ها به‌عنوان پلی‌استرهای زیست‌تخریب‌پذیر شناخته می‌شوند. مواد زیست‌تخریب‌پذیر، به‌ویژه آن‌هایی که از منابع طبیعی تولید می‌شوند، به‌دلیل این ویژگی به‌تدریج جایگزین پلیمرهای سنتزی شده‌اند. پیشرفت‌های اخیر در زمینه فیلم‌های پلیمری خوراکی یا زیست‌تخریب‌پذیر نیز در پژوهش‌های اخیر بررسی شده‌اند و مزایای متعدد آن‌ها در حوزه بسته‌بندی مواد غذایی، کاربردهای جراحی و مصارف دارویی نشان داده شده است [۴۰، ۴۱].

### نرم‌کننده‌های افزودنی به فیلم‌های زیست‌پلیمری

عملکرد فیلم‌های ساخته‌شده از لایه‌های پلیمری طبیعی به عوامل متعددی بستگی دارد از جمله هزینه‌ریزی، دسترس‌پذیری، خواص عملکردی، مقاومت و انعطاف‌پذیری مکانیکی، شفافیت و کدورت، کیفیت سدگری (در برابر بخار آب، O<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub>)، مقاومت به آب، نوع زیست‌پلیمر استفاده‌شده (ترکیب، وزن مولکولی و توزیع بار الکتریکی)، شرایط ساخت (نوع حلال، pH، غلظت، دما و غیره) و همچنین نوع و غلظت مواد افزودنی (مانند نرم‌کننده‌ها، اتصال‌دهنده‌های عرضی، مواد ضد میکروب، ضد اکسندرها و غیره) [۱۵، ۴۶]. لایه‌های چسبنده قوی در اثر کم‌آبی ساختارهای پلیمری شکل می‌گیرند که اغلب نیازمند استفاده از نرم‌کننده‌ها هستند. نرم‌کننده‌ها با کاهش نیروهای بین‌مولکولی در طول زنجیرهای پلیمری، موجب افزایش تحرک و انعطاف‌پذیری این زنجیرها می‌شوند. برای افزایش انعطاف‌پذیری فیلم‌ها، کاهش شکنندگی و جلوگیری از انقباض در حین جابه‌جایی و ذخیره‌سازی، نرم‌کننده‌ها به این ساختارها افزوده می‌شوند [۲-۴].

باینحال برخی از مطالعات، اثر منفی نرم‌کننده‌ها بر خواص فیلم‌های خوراکی را نشان داده‌اند. کاهش پیوستگی در درجه اول

بر خواص مکانیکی اثرگذار است، درحالی‌که اثر منفی نرم‌کننده‌ها بر خواص فیلم‌های خوراکی بیشتر به‌صورت افزایش نفوذپذیری گازها، نمک‌ها و بخار آب نمایان می‌شود. بنابراین، خواص فیلم‌های زیست‌پلیمر به‌نوعی تعادل میان درجه اتصال عرضی شبکه پلیمری (که گاهی برای کاهش حل‌پذیری در آب ضروری است، اما منجر به شکنندگی می‌شود) و افزودن نرم‌کننده‌ها برای بهبود کارایی بستگی دارد. معمولاً جداسازی فاز و حذف نرم‌کننده بیش از یک غلظت بحرانی رخ می‌دهد، جایی که نرم‌کننده از حد سازگاری با زیست‌پلیمر فراتر می‌رود [۲۰، ۲۰].

از آنجاکه زیست‌پلیمرها و نرم‌کننده‌های استفاده‌شده در فیلم‌های زیست‌پلیمری اغلب به‌طور طبیعی نمی‌گیرند، مقدار رطوبت محیط در طول تولید، ذخیره‌سازی و استفاده اثر درخور توجهی بر میزان رطوبت فیلم‌ها دارد. افزون‌براین، آب به‌عنوان حلال اصلی در بسیاری از فناوری‌های فیلم‌های زیست‌پلیمری به‌کار می‌رود. از طریق نرم‌سازی، مولکول‌های آب به‌طور چشم‌گیری در کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و افزایش حجم آزاد مواد زیستی مؤثرند، بنابراین قوی‌ترین نرم‌کننده طبیعی برای فیلم‌های زیست‌پلیمری برپایه هیدروکلئید ممکن است آب باشد. گزارش‌های متعددی درباره آثار نرم‌کنندگی مولکول‌های آب بر زیست‌پلیمرهای مختلف وجود دارد [۲۵-۲۳]. افزون بر آب، پلی‌ال‌هایی نظیر گلیسرول [۷، ۱۴، ۳۷]، سوربیتول [۴، ۵، ۱۴] و زایلیتول [۶، ۳۹]، همچنین مونو، دی و اولیگوساکاریدهایی مانند گلوکوز، فروکتوز، ساکاروز و شربت ذرت [۱۴، ۲۳، ۳۴]، به‌طور رایج به‌عنوان نرم‌کننده‌ها در فیلم‌های زیست‌پلیمری استفاده می‌شوند.

پلی‌ال‌ها به‌عنوان نرم‌کننده‌های مؤثر ویژه برای ماتریس‌های زیست‌پلیمری آب‌دوست شناخته شده‌اند. اکثر فیلم‌های برپایه هیدروکلئید حاوی گلیسرول هستند که رایج‌ترین نرم‌کننده فیلم‌های زیست‌پلیمری به‌شمار می‌آید. دلیل این است که گلیسرول نوعی ماده شیمیایی بسیار مرطوب است که معمولاً به محلول‌های پلیمری تشکیل‌دهنده فیلم در غلظت‌های نسبتاً زیاد تا ۳۰٪ اضافه می‌شود. این کار به جلوگیری از شکنندگی فیلم‌های پلیمری و تأمین انعطاف‌پذیری مناسب برای فیلم‌های زیست‌پلیمری نهایی کمک می‌کند [۲۵-۲۳]. سوربیتول [۴، ۵، ۱۴]، زایلیتول [۶، ۳۹]، پروپیلن گلیکول [۵، ۱۴] و پلی‌اتیلن گلیکول [۵، ۱۴، ۳۴] نرم‌کننده‌های پلی‌ال هستند که کمتر مورد توجه پژوهش‌ها قرار گرفته‌اند. نمگیری و اندازه مولکولی این پلی‌ال‌ها بر مقدار نرم‌کنندگی آن‌ها و کیفیتی اثرگذار است که به فیلم‌های زیست‌پلیمری می‌بخشند [۳۹]. مونو و دی‌ساکاریدها از جمله گلوکوز، فروکتوز، ساکاروز و



مقایسه با پلی‌ساکاریدها از نظر ویژگی‌های مکانیکی و عملکرد سدگری برتری بیشتری نشان می‌دهند [۲۳،۳۷،۳۹،۴۶]. اگرچه لایه‌های لیپیدی سدگری مؤثری در برابر رطوبت فراهم می‌آورند، اما می‌توانند حواس لامسه و چشایی را مختل کرده و مشکلات بافتی و حسی ایجاد کنند. پژوهش‌های اخیر برای افزایش سد رطوبتی در زمینه فیلم‌های کامپوزیت ساخته‌شده از لیپیدها و شبکه‌های هیدروکلوئیدی متمرکز شده است. همچنین، پیشرفت‌های جدیدی در استفاده از نرم‌کننده‌های طبیعی برای فیلم‌های تهیه‌شده از پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، لیپیدها و زیست‌پلیمرهای مشتق از ریزاندامگان مشاهده می‌شود [۱۵،۲۴،۳۷].

نرم‌کننده برای هر فیلم زیست‌پلیمری ضروری است تا در عین حفظ ویژگی‌های مکانیکی و خواص سدگری مناسب، سطح مطلوبی از انعطاف‌پذیری را در فیلم زیست‌پلیمری ایجاد کند. برخی از نرم‌کننده‌های طبیعی استفاده‌شده در فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر که از مواد زیست‌توده (فیلم‌های برپایه پلی‌ساکارید، پروتئین و لیپید) به‌دست آمده‌اند، در جدول ۵ مطالعه شده‌اند. به‌منظور گسترش استفاده از فناوری‌های فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و خوراکی، پژوهش‌های بیشتری برای درک کامل برهم‌کنش نرم‌کننده‌ها و زیست‌پلیمرها و نیز سازگاری آن‌ها ضروری است [۱۵،۳۷].

#### فیلم‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه پلی‌ساکاریدها

فیلم‌های ساخته‌شده از پلی‌ساکاریدها، از جمله نشاسته [۳۶،۳۷،۴۰،۷]، آلژینات [۲۳،۲۴]، اترهای سلولوز [۴۱،۲۳،۵]، کیتوسان و پکتین‌ها [۴۱،۱۲،۵]، معمولاً خواص سدی خوبی در برابر

شربت ذرت با مقدار فروکتوز زیاد نیز، افزون بر پلی‌ال‌ها، قابلیت بالقوه امیدبخشی به‌عنوان نرم‌کننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر برای شبکه‌های خاص زیست‌پلیمری، نشان داده‌اند. برای بهبود انعطاف‌پذیری، فراورش‌پذیری و عملکرد فیلم‌های زیست‌پلیمری، نوع و غلظت نرم‌کننده باید به‌طور بهینه برای فیلم پلیمری انتخاب شود [۳۹،۳۴،۱۴،۵].

در سال‌های اخیر، استفاده از پلی‌ال‌های مختلف، اسیدهای چرب، قندها و سایر مواد شیمیایی طبیعی به‌عنوان نرم‌کننده برای فیلم‌های خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر موضوع پژوهش‌های متعددی بوده است [۱۰،۵]. گلیسرول [۳۴،۲۳،۵،۷]، اتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول، تری‌اتیلن گلیکول، پروپیلن گلیکول [۳۴،۶،۵]، سوربیتول [۱۴،۵،۴]، مانیتول، زایلیتول [۳۹،۱۴،۵،۴]، گلوکوز، فروکتوز و ساکاروز [۳۴،۲۳،۱۴،۵]، اوره و آب [۳۷،۲۰،۷،۵] به‌طور گسترده مطالعه شده‌اند. هر یک از این مولکول‌ها به‌واسطه قابلیت آن‌ها در نرم کردن فیلم‌های زیست‌پلیمری ساخته‌شده از پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، لیپیدها و سایر منابع تجدیدپذیر با حفظ استحکام مکانیکی کافی، آزمون شده‌اند. برای بهینه‌سازی نوع و غلظت نرم‌کننده‌ها برای کاربردهای خاص فیلم‌های زیست‌پلیمری، پژوهش‌ها بیشتری لازم است [۱۵،۳۷].

پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدها به‌عنوان زیست‌پلیمرهای اصلی در تولید فیلم‌های خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر شناخته می‌شوند [۳۴،۳۷،۴۶]. اگرچه فیلم‌های پلی‌ساکاریدی در سدگری رطوبت ناکارآمد هستند، اما در جلوگیری از نفوذ روغن و گریس عملکرد بهتری دارند. به‌طور معمول فیلم‌های برپایه پروتئین در

جدول ۵- نرم‌کننده‌های طبیعی به‌کاررفته در فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر.

مرجع	نرم‌کننده	کاربردهای سامانه	انواع فیلم‌ها
۲۰	گلیسرول و اتیلن	نشاسته سیب‌زمینی	فیلم‌های برپایه پلی‌ساکارید
۱۹،۲۰	گلیسرول، سوربیتول و آب	نشاسته ذرت	
۲۲	زایلن استات	سلولوز از باگاس نیشکر و سلولوز استات	
۱۶	گلیسرول، سوربیتول و اوره	نشاسته جو دوسر	
۲۲،۲۳	گلیسرول	آلژینات-پکتین	
۱۹،۲۴	سوربیتول	ژلاتین پوست خوک	فیلم‌های برپایه پروتئین و لیپید
۱۵،۱۹،۲۴	سوربیتول	ژلاتین گاوی	
۲۵	گلیسرول، پروپیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول و اتیلن گلیکول	پروتئین ماهیچه‌های ماهی	
۱۵،۱۷،۱۹	گلیسرول و سوربیتول	پروتئین آب پنیر	
۲۶	گلیسرول	گلوتن گندم	



گازها نشان می دهند. ساختار خطی برخی از این پلی ساکاریدها، نظیر سلولوز، آمیلوز و کیتوسان، موجب بهبود استحکام، انعطاف پذیری و شفافیت لایه های آن ها می شود [۵،۲۳،۲۴،۴۱]. فیلم های بر پایه پلی ساکاریدها، مقاومت مناسبی در برابر روغن ها و چربی ها نشان می دهند. با این حال، ماهیت آب دوستی این پلی ساکاریدها به ایجاد سد ضعیف در برابر بخار آب منجر می شود [۷،۲۳،۳۶،۳۷]. از میان پلی ساکاریدها، نشاسته به دلیل فراوانی، هزینه کم و قابلیت تشکیل فیلم، به عنوان یکی از امیدبخش ترین مواد برای استفاده در پلاستیک های زیست تخریب پذیر محسوب می شود. با این حال، شکنندگی آن ممکن است محدودیتی برای استفاده از فیلم های بر پایه نشاسته باشد که اصلاح فیلم را ضروری می سازد [۲۰،۳۶،۳۷]. به طور کلی، پلی ساکاریدها تشکیل دهنده فیلم هایی با کاربردهای متنوع هستند، اما معمولاً برای کاهش خاصیت آب دوستی و بهبود خواص مکانیکی و سدگری در برابر رطوبت، نیاز به اصلاح دارند [۷،۳۷]. استفاده از نشاسته به عنوان نوعی زیست پلیمر طبیعی برای ایجاد گرمانرم های زیست تخریب پذیر به روش های مختلف بررسی شده است. فرایندهای قالب گیری اکسترودی و تزریق برای ترکیب چند نوع نشاسته با الیاف تجاری و نرم کننده های طبیعی به کار رفته اند. لایه های نشاسته معمولاً با مواد آب دوست مانند گلیسرول و سوربیتول به عنوان نرم کننده اصلاح می شوند [۷،۲۰،۳۶،۳۷]. همچنین، قندها و اسیدهای چرب می توانند برای افزایش کیفیت مکانیکی و خواص سدی به فیلم های بر پایه نشاسته افزوده شوند [۱،۵]. با این حال، شکنندگی ذاتی آمیخته های با مقدار نشاسته زیاد، مانع مهمی در توسعه فیلم های بر پایه نشاسته به شمار می رود. سفتی و شکنندگی ناشی از بلورش نشاسته در فرایند ذخیره سازی درازمدت، باعث محدودیت کاربردهای آن می شود. غلبه بر شکنندگی نشاسته و ایجاد زیست پلیمرهای بر پایه نشاسته که بتوانند انعطاف پذیری، فراورش پذیری و عملکرد خود را طی زمان حفظ کنند در تولید زیست پلیمرها مؤثر بسیار حائز اهمیت است. استفاده از نرم کننده های زیست تخریب پذیر می تواند به غلبه بر شکنندگی نشاسته و تولید آمیخته های کاملاً زیست تخریب پذیر کمک کند. نرم کننده بهینه برای مواد نشاسته ای باید انعطاف پذیری را افزایش دهد و از برگشت و بازبلورش نشاسته گرمانرم در طول زمان جلوگیری کند [۲،۳۷].

مطالعات انجام شده درباره ورقه های نشاسته سیب زمینی اصلاح شده با نرم کننده گلیسرول نشان داد، بلورش اثر شایان توجهی بر ویژگی های مکانیکی زیست پلیمر دارد. غلظت اولیه گلیسرول و نفوذ رطوبت به وضوح با تغییرات بلورینگی مرتبط است [۱۲،۳۶]. تفاوت

در خواص مواد را می توان به شکل گیری شبکه (ماتریس) نشاسته در هم تنیده و پیوندهای زنجیری نشاسته نسبت داد که به محتوای نرم کننده مربوط است. به منظور حفظ انعطاف پذیری نشاسته گرمانرم در طول زمان و غلبه بر محدودیت های شکنندگی طبیعی، نرم کننده های زیست تخریب پذیر مؤثری مانند گلیسرول استفاده می شود تا از کاهش کیفیت نشاسته و بازبلورش آن جلوگیری کنند [۷،۲۳،۲۴،۳۶].

در فراوری نشاسته گرمانرم، استفاده از نرم کننده جدیدی به نام اتانول آمین به منظور حل کردن دانه های نشاسته و تبدیل آن ها به فاز پیوسته و همگن امکان پذیر است. نشاسته گرمانرم سنتی که به وسیله گلیسرول نرم می شود، ممکن است به آسانی در شرایط ویژه دوباره بلور نشود. این مسئله می تواند انعطاف پذیری مکانیکی و گرمایی آن را افزایش دهد. به منظور بررسی نرم شدن داخلی و خارجی استات های نشاسته، چند سامانه پلاستیک سازی شامل کاپروئیک اسید، لوریک اسید و تری استات گلیسرول (تری استین) سنتز شده اند. شواهد نشان داده است، وجود استرهای اسید چرب موجب کاهش دمای انتقال شیشه ای می شود و این اثر کاهش دما ممکن است با افزایش مقدار اسید چرب تقویت شود [۱،۲،۳۴]. وارد کردن لیپیدها، نوع نشاسته و نرم کننده می تواند بر ساختار فیلم ها و خواص نفوذپذیری گاز و بخار آب در آن ها اثرگذار باشد. به منظور کاهش میزان بخار آب و نفوذپذیری گازها در فیلم ها، دو نوع نشاسته ذرت تجاری و ذرت با مقدار آمیلوز زیاد به همراه دو نرم کننده شامل سوربیتول و گلیسرول و همچنین روغن آفتابگردان در دامنه ای از غلظت ها (از  $1 \text{ g.L}^{-1}$  تا  $8 \text{ g.L}^{-1}$ ) آزمودند [۷،۲۳،۳۶،۳۷]. با افزایش سدگری در برابر بخار آب در پوشش های بر پایه نشاسته و حفظ نفوذپذیری گزینشی گازها، افزودن نرم کننده ها به بهبود عملکرد این پوشش ها منجر شد. گلیسرول و سوربیتول به دلیل قابلیت آن ها در کاهش جاذبه های بین مولکولی، سازگاری مناسبی با آمیلوز نشان می دهند و ویژگی های مکانیکی فیلم ها را بهبود بخشیدند [۱،۲،۳۷]. برهم کنش های نرم کننده ها و نشاسته می تواند بسیار خاص باشد. مطالعات انجام شده درباره سامانه های آمیلوز و آمیلوپکتین نشان داد، نرم کننده هایی نظیر گلیسرول و اتیلن گلیکول با افزایش دما طی دوره انبارش، پیوندهای هیدروژنی با نواحی بلوری و بی شکل تشکیل می دهند. آمیلوپکتین بلوری نسبت به آمیلوپکتین بی شکل، سرعت برهم کنش کمتری را نشان می دهد. این برهم کنش مشخص، به ویژه با افزایش دما رخ می دهد که احتمالاً به دلیل افزایش پیوندهای هیدروژنی باعث تحرک بیشتر ماتریس می شود و گرانروی را کاهش می دهد [۳،۲۵]. نرم کننده های حاوی گروه های آمید، مانند اوره، فرامید و استامید، برای ارزیابی آثار آن ها بر نشاسته گرمانرم با

استفاده از گلیسرول به عنوان مرجع، بررسی شده‌اند. به نظر می‌رسد، گروه‌های آمید اثر درخور توجهی بر سرکوب پدیده بازبلورش و بازگشت به وضعیت اولیه نشاسته داشته باشند. اثر این گروه‌ها بر خواص مکانیکی و بازبلورش عمدتاً به قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان مولکول‌های نرم‌کننده و نشاسته مربوط می‌شود. به طوری که این قابلیت به ترتیب زیر افزایش می‌یابد:

اوره < فراماید < استامید < پلی‌ال‌ها

اثر نرم‌کننده‌های طبیعی معمولی مانند گلیسرول و سوربیتول در غلظت‌های مختلف بر فیلم‌های پلی‌ساکارید در مطالعات متعددی بررسی شده است. غلظت نرم‌کننده و خاصیت آب‌دوستی به طور شایان توجهی بر تمایل جذب رطوبت در فیلم‌های نشاسته اثرگذارند. فیلم‌های گلیسرول طی دوره انبارش نسبت به فیلم‌های سوربیتول، آب بیشتری جذب می‌کنند. همچنین، گلیسرول بر اساس خواص مکانیکی، انعطاف‌پذیری مؤثرتری نسبت به سوربیتول نشان داد [۷،۲۰،۳۷].

افزودن گلیسرول به لایه‌های آمیلوز و آمیلوپکتین، تحرک زنجیری آن‌ها را افزایش می‌دهد و بر بازبلورش غلبه می‌کند، در نتیجه انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد. مطالعات انجام‌شده درباره لایه‌های کامپوزیت آلژینات-پکتین نشان داد، افزایش غلظت گلیسرول، شفافیت و همگنی فیلم را بهبود می‌بخشد. اما در مقابل، مقاومت کششی را کاهش می‌دهد و حل‌پذیری در آب، رطوبت و ازدیاد طول تا پارگی را افزایش می‌دهد. توصیه می‌شود، برای متعادل کردن مقاومت مکانیکی و انعطاف‌پذیری در شرایطی که حل‌پذیری آب کم است، غلظت گلیسرول در مرحله اتصال عرضی تکمیلی بین ۵٪ تا ۱۰٪ باشد. غلظت‌های زیر ۳٪ گلیسرول به ایجاد لایه‌های شکننده منجر می‌شود، در حالی که مقادیر بیش از ۱۲٪ باعث جداسازی فاز در سطح فیلم می‌شود. محدوده مناسبی برای غلظت گلیسرول لایه‌های آلژینات-پکتین وجود دارد که انعطاف‌پذیری را بدون به خطر اندازی استحکام یا پایداری فیلم پلیمری تأمین می‌کند. استفاده از نرم‌کننده به مقدار بسیار کم، موجب شکنندگی فیلم می‌شود. در حالی که مقدار زیاد آن می‌تواند استحکام کششی را کاهش داده و حل‌پذیری را افزایش دهد و به جداسازی فاز منجر شود [۷،۲۳،۲۴،۳۶].

### فیلم‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه پروتئین‌ها و لیپیدها

پروتئین‌ها ساختارهای منحصر به فردی هستند که بر اساس ۲۰ مونومر مختلف شکل می‌گیرند. بدین ترتیب، طیف وسیعی از خواص عملکردی و قابلیت بالقوه زیادی برای ایجاد پیوندهای بین‌مولکولی

متعدد فراهم می‌آورند. فیلم‌های خوراکی بر پایه پروتئین قابلیت ایجاد پیوند در موقعیت‌های مختلف را دارند و از قابلیت بالقوه درخور توجهی برای برقراری پیوندهای عرضی برخوردارند [۱۵]. وزن مولکولی، تعداد و موقعیت گروه‌های هیدروکسیل در یک نرم‌کننده، از جمله متغیرهایی هستند که بر قابلیت نرم‌کنندگی پلیمر بر پایه پروتئین اثرگذارند [۱۵،۳۷،۳۹].

در پژوهشی، پروتئین ذرت زئین با استفاده از اسیدهای چرب اولئیک و لینولئیک به عنوان نرم‌کننده مطالعه شد. نتایج نشان داد، ورقه‌های تولیدشده، انعطاف‌پذیری و شفافیت زیادی دارند و ازدیاد طول و چقرمگی آن‌ها نیز شایان توجه بوده، هرچند که استحکام کششی آن‌ها کم است [۴،۳۷،۳۹]. نرم‌کننده‌های اسید چرب می‌توانند موجب تجمع زئین، کاهش انعطاف‌پذیری و افزایش جذب آب شوند. لینولئیک اسید به طور مؤثرتر از اولئیک اسید، جذب آب را کاهش داد. با اینحال، زئین نرم‌شده با اولئیک اسید، ورقه‌های نسبتاً سخت و مقاوم در برابر آب تولید کرد که به طور بالقوه برای سینی‌های بسته‌بندی مناسب است. همچنین پلی‌ال‌ها، سوربیتول و نرم‌کننده‌های ساکاروز اثر درخور توجهی بر خواص پروتئین و فیلم‌های لیپیدی دارند [۴،۱۵،۳۷]. هنگامی که گلیسرول، سوربیتول و ساکاروز با غلظت مولکولی یکسان در فیلم‌های ساخته‌شده از پروتئین‌های ماهیچه تارچه‌ای (myofibril) ماهی استفاده می‌شوند، این ترکیبات آثار نرم‌کنندگی مشابهی دارند و به طور شایان توجهی خواص فیلم را تغییر نمی‌دهند. گلیسرول به عنوان نرم‌کننده برای لایه‌های پروتئینی ماهی به کار می‌رود و باعث کاهش شفافیت، تغییر رنگ و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود [۴،۱۴،۱۵].

همچنین پژوهش‌ها نشان داده است، غلظت‌های بیشتر نرم‌کننده‌های گلیسرول و پلی‌اتیلن گلیکول موجب کاهش استحکام کششی لایه‌های پروتئین ماهی می‌شود. با اینحال، ازدیاد طول تا پارگی و نفوذپذیری بخار آب آن‌ها را افزایش می‌دهد. فیلم‌های نرم‌شده با اتیلن گلیکول، ساکاروز و سوربیتول به طور درخور توجهی شکننده بودند. غلظت اتیلن گلیکول عمدتاً بر استحکام کششی فیلم‌های پلیمری اثر می‌گذارد، در حالی که گلیسرول اثر بیشتری بر ازدیاد طول تا پارگی دارد. اثر گلیسرول به عنوان نرم‌کننده، به دلیل ویژگی‌های بسیار آب‌دوست آن، عملکرد پروتئین را با کاهش پیوندهای هیدروژنی داخلی آن تحت تأثیر قرار می‌دهد. در نتیجه، نیروهای داخلی را کاهش داده و فاصله بین مولکولی را افزایش می‌دهد. ترکیب گلیسرول و اتیلن گلیکول می‌تواند خواص مکانیکی و نفوذپذیری را تغییر دهد [۱۴،۳۴]. برای فیلم‌های  $\beta$ -لاکتوگلوبولین، گلیسرول و اتیلن گلیکول به عنوان

کارآمدترین نرم‌کننده‌ها برای دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب شناخته شده‌اند [۱۴، ۱۵، ۱۶].

در فیلم‌های ژلاتینی حاصل از پوست خوک، پلی‌ال‌هایی نظیر گلیسرول، پروپیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول و اتیلن گلیکول توانسته‌اند خواص گرمایی و عملکردی را در طیف وسیعی از غلظت‌ها بدون ایجاد جداسازی فاز بهبود بخشند. گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده بیشترین اثر و کارایی را نشان داده است. سایر نرم‌کننده‌ها شامل ساکاروز، اولئیک اسید، سیتریک اسید، تارتاریک اسید، مالیک اسید، سوربیتول، مانیتول، اتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول و تری‌اتیلن گلیکول نیز بر خواص مکانیکی و سدی فیلم‌های ژلاتینی را تحت اثرگذارند. دراینمیان، مالیک اسید، اتیلن گلیکول، سوربیتول، دی‌اتیلن گلیکول و تری‌اتیلن گلیکول به‌عنوان نرم‌کننده‌هایی با آثار امیدوارکننده‌تر شناخته شده‌اند. اتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول و تری‌اتیلن گلیکول بیشترین نفوذپذیری بخار آب و مقدار آب را نشان دادند، درحالی‌که مالیک اسید و سوربیتول کمترین مقادیر را داشته‌اند [۱۴، ۱۵، ۲۵، ۳۴، ۳۷].

## نتیجه‌گیری

این مطالعه به ارزیابی جامع نقش نرم‌کننده‌ها در بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و فرایندی مواد پلیمری می‌پردازد. یافته‌ها نشان می‌دهند، ترکیب نرم‌کننده‌های سنتزی و تجدیدپذیر، به‌طور درخور توجهی ویژگی‌هایی مانند انعطاف‌پذیری، استحکام کششی، ازدیاد طول تا شکست و پایداری گرمایی پلیمرها را بهبود می‌بخشد. نرم‌کننده‌های تجدیدپذیر نظیر روغن کرچک و روغن سویا اپوکسیدشده، قابلیت بالقوه جایگزینی نرم‌کننده‌های متداولی چون دی‌اکتیل فتالات را بدون کاهش عملکرد نشان داده‌اند. همچنین، بر اهمیت تعادل میان بهینه‌سازی خواص مکانیکی و پاسخگویی به چالش‌های زیست‌محیطی تأکید شده است. نرم‌کننده‌های تجدیدپذیر، به‌ویژه آن‌هایی که از منابع زیستی استخراج می‌شوند، راه‌حل نویدبخشی برای کاهش آثار زیست‌محیطی تولید پلیمرها به‌شمار می‌رود و در برخی موارد، حتی از نرم‌کننده‌های سنتی

نیز عملکرد بهتری دارند. این مواد، افزون بر کاهش وابستگی به منابع نفتی، با اهداف جهانی کاهش آثار زیست‌محیطی سازگاری بیشتری دارند، زیرا زیست‌تخریب‌پذیر بوده و سمیت کمتری دارند. سازوکارهای مولکولی این نرم‌کننده‌ها با افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری، به کاهش شکنندگی و بهبود انعطاف‌پذیری پلیمرها منجر می‌شود که باعث آسانی فرایند تولید و ایجاد مواد بادوام‌تر می‌شود. همچنین نشان داده شد، ساختار مولکولی، اندازه و سازگاری نرم‌کننده‌ها با سامانه‌های پلیمری مختلف، در تعیین میزان تأثیر آن‌ها نقش مهمی دارد. بررسی برهم‌کنش‌های نرم‌کننده‌ها و پلیمرها اطلاعات ارزشمندی در زمینه سفارشی‌سازی خواص پلیمرها برای کاربردهای صنعتی متنوع ارائه می‌دهد. یافته‌ها حاکی از آن است، انتخاب نوع نرم‌کننده، اعم از سنتزی یا تجدیدپذیر، اثر عمده‌ای بر عملکرد نهایی پلیمر دارد. نرم‌کننده‌های با وزن مولکولی کم یا گروه‌های عاملی قطبی، به‌ویژه در کاهش دمای انتقال شیشه‌ای مؤثرند و انعطاف‌پذیری پلیمر را افزایش می‌دهند. دراینمیان، زیست‌نرم‌کننده‌هایی نظیر روغن سویای اپوکسیدشده و استیل تری‌اتیل سیترات نشان می‌دهند، افزودنی‌های تجدیدپذیر می‌توانند عملکردی مشابه با جایگزین‌های سنتی داشته باشند و مزایای زیست‌محیطی بیشتری ارائه دهند. با وجود پیشرفت‌های موجود در توسعه نرم‌کننده‌های تجدیدپذیر، همچنان چالش‌هایی باقی است. مسائلی مانند سنتز، هزینه و پایداری بلندمدت این نرم‌کننده‌ها نیاز به بررسی‌های بیشتری دارد تا اطمینان حاصل شود که می‌توان آن‌ها را به‌طور مؤثر در مقیاس صنعتی تولید و به فرایندهای موجود افزود. همچنین، پژوهش‌های آینده باید بر بهینه‌سازی پایداری گرمایی و اکسایشی این مواد متمرکز شود تا نیازهای صنعتی به بهترین نحو برآورده شود. به‌طور خلاصه، این مطالعه تأیید می‌کند، نرم‌کننده‌های تجدیدپذیر به‌عنوان جایگزین‌های زیست‌سازگار نرم‌کننده‌های سنتی، قابلیت بالقوه زیادی دارند و پیشرفت‌های چشمگیری در عملکرد و پایداری مواد پلیمری ایجاد می‌کنند. نوآوری‌های پیوسته در این زمینه، به‌ویژه در بهره‌گیری از منابع زیستی، برای مقابله با چالش‌های زیست‌محیطی و ارتقای مواد پلیمری با کارایی و پایداری زیاد، امری حیاتی است.

## مراجع

1. Thakur R., Pristijono P., Scarlett C.J., Bowyer M., Singh S.P., and Vuong Q.V., Starch-Based Films: Major Factors Affecting their Properties, *Int. J. Biol. Macromol.*, **132**, 1079-1089, 2019.
2. Tan S.X., Andriyana A., Ong H.C., Lim S., Pang Y.L., and Ngoh G.C., A Comprehensive Review on the Emerging Roles of Nanofillers and Plasticizers towards Sustainable Starch-Based Bioplastic Fabrication, *Polymers*, **14**, 664, 2022.
3. Islam H.B.M.Z., Susan M.A.B.H., and Bin Imran A., Effects of Plasticizers and Clays on the Physical, Chemical, Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Potato Starch-Based Nanocomposite Films, *ACS Omega*, **5**, 17543-17552, 2020.
4. Shahidi F. and Hossain A., Preservation of Aquatic Food Using Edible Films and Coatings Containing Essential Oils: A Review, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **62**, 66-105, 2022.
5. Godwin A.D., Plasticizers, In *Applied Plastics Engineering Handbook*, Kutz M. (Ed.), 2nd ed., William Andrew, 533-553, 2017.
6. Arfat Y.A., *Plasticizers for Biopolymer Films*, In *Glass Transition and Phase Transitions in Food and Biological Materials*, 1st ed., Blackwell-Wiley, 159-182, 2017.
7. Abotbina W., Sapuan S.M., Sultan M.T.H., Alkbir M.F.M., and Ilyas R.A., Development and Characterization of Cornstarch-Based Bioplastics Packaging Film Using a Combination of Different Plasticizers, *Polymers*, **13**, 3487, 2021.
8. Paraskar P.M., Prabhudesai M.S., Hatkar V.M., and Kulkarni R.D., Vegetable Oil-Based Polyurethane Coatings—A Sustainable Approach: A Review, *Prog. Org. Coatings*, **156**, 106267, 2021.
9. Di Michele A., Gutiérrez C.L.P., Pagano C., Beccari T., Ceccarini M.R., Luzi F., Puglia D. et al., Formulation and Characterization of Sustainable Bioadhesive Films for Wound Treatment Based on Barley B-Glucan Extract Obtained Using the High Power Ultrasonic Technique, *Int. J. Pharm.*, **638**, 122925, 2023.
10. Montilla-Buitrago C.E., Gómez-López R.A., Solanilla-Duque J.F., Serna-Cock L., and Villada-Castillo H.S., Effect of Plasticizers on Properties, Retrogradation, and Processing of Extrusion-Obtained Thermoplastic Starch: A Review, *Starch-Stärke*, **73**, 2100060, 2021.
11. Zhang Z., Jiang P., Liu D., Feng S., Zhang P., Wang Y., and Fu J., Research Progress of Novel Bio-Based Plasticizers and their Applications in Poly(vinyl chloride), *J. Mater. Sci.*, **56**, 10155-10182, 2021.
12. Bodaghi A., An Overview on the Recent Developments in Reactive Plasticizers in Polymers, *Polym. Adv. Technol.*, **31**, 355-367, 2020.
13. Perito E.D., Guerra N.B., Giovanela M., Machado G., and da Silva Crespo J., Chemical, Thermal and Mechanical Evaluation of Poly(vinyl chloride) Plastisol with Different Plasticizers, *J. Elast. Plast.*, **54**, 1277-1294, 2022.
14. Dong Y., Li Y., Ma Z., Rao Z., Zheng X., Tang K., and Liu J., Effect of Polyol Plasticizers on Properties and Microstructure of Soluble Soybean Polysaccharide Edible Films, *Food Packag. Shelf Life*, **35**, 101023, 2023.
15. Kandasamy S., Yoo J., Yun J., Kang H.B., Seol K.H., Kim H.W., and Ham J.S., Application of Whey Protein-Based Edible Films and Coatings in Food Industries: An Updated Overview, *Coatings*, **11**, 1056, 2021.
16. Yuan J. and Cheng B., A Strategy for Nonmigrating Highly Plasticized PVC, *Sci. Rep.*, **7**, 9270, 2017.
17. Dalagnol R.D., Francisquetti E.L., and Santana R.M.C., Influence of Alternative Polymeric Plasticizer to DOP in Thermal and Dynamic-Mechanical Properties of PVC, *Matéria (Rio Janeiro)*, **27**, e13183, 2022.
18. Yang S.L., Wu Z.H., Meng B., and Yang W., The Effects of Dioctyl Phthalate Plasticization on the Morphology and Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Chemical Crosslinked Polylactide, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 1136-1145, 2009.
19. Luo Y.M., Guo H.Y., Wang Z.J., and Liu Z.R., Effects of Dioctyl Phthalate on Performance of Asphalt Sealant, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 5385586, 2022.
20. Majeed T., Dar A.H., Pandey V.K., Dash K.K., Srivastava S., Shams R., Jeevarathinam G. et al., Role of Additives in Starch-Based Edible Films and Coating: A Review with Current Knowledge, *Prog. Org. Coat.*, **181**, 107597, 2023.
21. Moeini A., Germann N., Malinconico M., and Santagata G., Formulation of Secondary Compounds as Additives of Biopolymer-Based Food Packaging: A Review, *Trends Food Sci. Technol.*, **114**, 342-354, 2021.
22. Wang J., Du Z., and Lian T., Extrusion-Calendering Process of Single-Polymer Composites Based on Polyethylene, *Polym. Eng. Sci.*, **58**, 2156-2165, 2018.
23. Nešić A., Cabrera-Barjas G., Dimitrijević-Branković S., Davidović S., Radovanović N., and Delattre C., Prospect of Polysaccharide-Based Materials as Advanced Food Packaging, *Molecules*, **25**, 135, 2019.
24. Cazón P., Velazquez G., Ramírez J.A., and Vázquez M., Polysaccharide-Based Films and Coatings for Food Packaging: A Review, *Food Hydrocoll.*, **68**, 136-148, 2017.
25. Bakry N.F., Isa M.I.N., and Sarbon N.M., Effect of Sorbitol at

- Different Concentrations on the Functional Properties of Gelatin/Carboxymethyl Cellulose (CMC)/Chitosan Composite Films, *Int. Food Res. J.*, **24**, 2017.
26. Fu Q., Long Y., Gao Y., Ling Y., Qian H., and Wang F., Synthesis and Properties of Castor Oil-Based Plasticizers, *RSC Adv.*, **9**, 10049-10057, 2019.
  27. Yang D., Peng X., Zhong L., Cao X., Chen W., and Zhang X., "Green" Films from Renewable Resources: Properties of Epoxidized Soybean Oil Plasticized Ethyl Cellulose Films, *Carbohydr. Polym.*, **103**, 198-206, 2014.
  28. Waskiewicz S., Langer E., Tannenberg M., Dziendziol P., and Jurczyk S., Synthesis and Study of Properties of New Oligoesters Based on Soybean Oil as Potential Poly(vinyl chloride) Plasticizers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, e54865, 2024.
  29. Khalil H.A., Tehrani M., Davoudpour Y., Bhat A.H., Jawaid M., and Hassan A., Natural Fiber Reinforced Poly(vinyl chloride) Composites: A Review, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **32**, 330-356, 2013.
  30. Teixeira S.C., Silva R.R.A., de Oliveira T.V., Stringheta P.C., Pinto M.R.M.R., and de F.F. Soares N., Glycerol and Triethyl Citrate Plasticizer Effects on Molecular, Thermal, Mechanical, and Barrier Properties of Cellulose Acetate Films, *Food Biosci.*, **42**, 101202, 2021.
  31. Aguilar J.M., Bengoechea C., Pérez E., and Guerrero A., Effect of Different Polyols as Plasticizers in Soy-Based Bioplastics, *Ind. Crops Prod.*, **153**, 112522, 2020.
  32. Chen J., Liu Z., Li K., Huang J., Nie X., and Zhou Y., Synthesis and Application of a Natural Plasticizer Based on Cardanol for Poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 2015.
  33. Lim H. and Hoag S.W., Plasticizer Effects on Physical-Mechanical Properties of Solvent Cast Soluplus® Films, *AAPS PharmSciTech*, **14**, 903-910, 2013.
  34. Özeren H.D., Wei X.F., Nilsson F., Olsson R.T., and Hedenqvist M.S., Role of Hydrogen Bonding in Wheat Gluten Protein Systems Plasticized with Glycerol and Water, *Polymer*, **232**, 124149, 2021.
  35. Langer E., Bortel K., Lenartowicz-Klik M., and Waskiewicz S., *Plasticizers Derived from Post-consumer PET: Research Trends and Potential Applications*, 1st ed., William Andrew, United States, 67-198, 2019.
  36. Islam H.B.M.Z., Susan M.A.B.H., and Imran A.B., High-Strength Potato Starch/Hectorite Clay-Based Nanocomposite Film: Synthesis and Characterization, *Iran. Polym. J.*, **30**, 513-521, 2021.
  37. Hassan B., Chatha S.A.S., Hussain A.I., Zia K.M., and Akhtar N., Recent Advances on Polysaccharides, Lipids and Protein-Based Edible Films and Coatings: A Review, *Int. J. Biol. Macromol.*, **109**, 1095-1107, 2018.
  38. Sazali N., Salleh W.N.W., and Ismail A.F., Polymeric Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, in *Polymeric Membranes for Water Purification and Gas Separation*, Materials Research Foundations, Millersville, Pennsylvania, **113**, 203-242, 2021.
  39. Chen H., Wang J., Cheng Y., Wang C., Liu H., Bian H., Pan Y. et al., Application of Protein-Based Films and Coatings for Food Packaging: A Review, *Polymers*, **11**, 2039, 2019.
  40. Baidurah S., Methods of Analyses for Biodegradable Polymers: A Review, *Polymers*, **14**, 4928, 2022.
  41. Samir A., Ashour F.H., Hakim A.A.A., and Bassyouni M., Recent Advances in Biodegradable Polymers for Sustainable Applications, *Npj Mater. Degrad.*, **6**, 68, 2022.
  42. Hosney H., Nadiem B., Ashour I., Mustafa I., and El-Shibiny A., Epoxidized Vegetable Oil and Bio-Based Materials as PVC Plasticizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46270, 2018.
  43. Yin B. and Hakkarainen M., Oligomeric Isosorbide Esters as Alternative Renewable Resource Plasticizers for PVC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2400-2407, 2011.
  44. Bocqué M., Voirin C., Lapinte V., Caillol S., and Robin J.J., Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **54**, 11-33, 2016.
  45. Al-Natsheh M., Alawi M., Fayyad M., and Tarawneh I., Simultaneous GC-MS Determination of Eight Phthalates in Total and Migrated Portions of Plasticized Polymeric Toys and Childcare Articles, *J. Chromatogr. B: Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, **985C**, 103-109, 2015.
  46. Kocira A., Kozłowicz K., Panasiewicz K., Staniak M., Szpunar-Krok E., and Hortyńska P., Polysaccharides as edible films and coatings: Characteristics and influence on fruit and vegetable quality—A review, *Agronomy*, **11**, 813, 2021.