

## المواد الملدنة Plasticizers

تعريف: يوجد تعريفات عديدة للملدنات:

- هي مواد ذات وزن جزيئي منخفض تضاف للبوليمرات أو البويات، أو المواد اللاصقة لتحسين مرونتها.
- الملدنات عبارة عن مركبات تعمل على تليين البوليمر لتجعله لدناً أو ليناً في درجة حرارة أقل من المعتاد ( درجة حرارة التلين - التزجج ) أثناء عملية التشغيل. وقد تكون الملدنات مواد صلبة مثل الكافور أو سوانل عضوية ذات قوام زيتي وذات درجة تطاير منخفضة.
- مواد غير مرتبطة بالبوليمير في صيغته وشكله النهائي وتبقى ما بين جزيئات البوليمير بشكل حر والهدف الأساسي من إضافتها مساعدة جزيئات البوليمير في الانزلاق المرن فوق بعضها البعض مما يكسب البوليمير اللدونة الكافية .
- الملدنات تقلل من درجة التحول الزجاجي  $T_g$  ، وتخفف درجة حرارة الانصهار، وتحسن من الظروف التشغيلية للبوليمر.
- أي أنها إضافتها تؤدي إلى انخفاض لزوجة المواد السائلة و يعمل على ليونة صلابة المواد الصلبة.

### أنواع الملدنات

• يوجد ملدنات داخلية **internal plasticizer** وملدنات خارجية **external plasticizer**

- الملدنات الداخلية تضاف أثناء عملية البلمرة، أما الملدنات الخارجية فتضاف للبوليمر أو الراتنج أثناء التشكيل.
- كذلك فإنه يوجد ملدنات أولية **primary plasticizers** وملدنات ثانوية **secondary plasticizer** والفرق بينهما أن الثانوية ضعيفة التوافق مع البوليمر وتضاف لتقليل التكلفة وأحياناً تسمى **extender plasticizer**.

### أقسام الملدنات:

- و يمكن تصنيف الملدنات إلى خمس أنواع رئيسية حسب تركيبها الكيميائي:
- ١- ملدنات الميلايين.
  - ٢- ملدنات النفثالين.
  - ٣- ملدنات اللينوسيلفونات.
  - ٤- ملونات كربوكسيلية.
  - ٥- ملدنات البولي أكريلات.

## ميكانيكية عمل الملدنات:

تقوم المادة الملدنة بالتغلب على قوى الجذب و الترابط الداخلية بين سلاسل البوليمر وتعمل على تفكيكها والفصل بينها ومنع التشابك فيما بينها، وتلتف حول الجزيئات فتحررها وتصبح حرة الحركة، فتزلق سلاسل البوليمر بسهولة فوق بعضها البعض، وبالتالي تقل لزوجة مصهور البوليمر ( زيادة السيولة )، وهذا يؤدي إلى سهولة تشكيل البوليمر دون أي تأثير على البنية التركيبية للبوليمر.

- كذلك فإن الملدنات لها تأثير كبير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمر
- ويضيف المصنعون الملدنات إلى راتينجات صناعية معينة لجعلها أكثر ليئاً وأكثر مرونة وأسهل تشكيلاً.

## أثر الملدنات على خواص البلاستيك ( البوليمرات ):

للملدنات تطبيقات واسعة لتحسين العديد من الخواص للبوليمر حسب المنتج النهائي المطلوب:

- ١- خفض درجة حرارة التحول الزجاجي  $T_g$  ، وهذا من أهم أهداف استخدام الملدنات عموماً، ويتضح ذلك من ميكانيكية عمل الملدنات .
- ٢- تجعل المادة أكثر ليونة، بناءً على التغير في الشكل البنائي للبوليمر، ويقاس ذلك بمقدار الانخفاض في درجة حرارة التحول الزجاجي  $T_g$
- ٣- زيادة الاستطالة  $elongation$  وخفض قوة الشد  $tensile strength$  من النتائج الطبيعية لانخفاض في درجة حرارة التحول الزجاجي  $T_g$  ، نتيجة إضافة الملدنات .
- ٤- خفض قابلية الطرق  $ductility$  وتحسين مقاومة التصادم  $impact resistance$ .
- ٥- تحسين خواص العديد من المواد عند درجات الحرارة المنخفضة بالتحكم في مختلف الأنواع والتراكيز للملدنات المضافة.
- ٦- التحكم في اللزوجة، حيث أن معظم الملدنات عبارة عن سوائل ذات لزوجة منخفضة، فإن إضافة الملدنات لمحلول أو مصهور البوليمرات يؤدي لخفض اللزوجة، مما يحسن من الظروف التشغيلية، وهناك العديد من الحالات التي تزداد فيها اللزوجة نتيجة ذوبان البوليمر في الملدن، مثل: ذوبان البولي في سي في  $PVC$  البلاستيكسول.
- ٧- تحسين خواص السيولة.
- ٨- تؤثر على الفعالية الكيميائية للبوليمر، إضافة الملدنات تخفض اللزوجة وتخفف التركيز، مما يزيد من حرية حركة جزيئات البوليمر، فتتفاعل كيميائياً مع بعضها.
- ٩- تقلل من درجة حرارة ذوبان البوليمر، وكذلك درجة حرارة التماسك بالنسبة للمواد اللاصقة، و من رقة ومتانة طبقة الدهان بالنسبة لمواد الطلاء .
- ١٠- تقلل من زمن الخلط  $Mixing time$  ، وضغط البثق  $pressure of extrusion$  ، وحرارة الانصهار  $melting temperature$  ، وكذلك درجة التحلل  $degradation rate$ .

- ١١- تساعد على جودة انتشار الإضافات الأخرى بين سلاسل البوليمر، مثل المواد المائلة أو الملونات سواء كانت إضافات سائلة أو صلبة، وخاصة تلك التي تذوب في الملدنات، وذلك يؤدي إلى جودة إتحداهم، وذلك يعمل على تحسين جودة المنتج.
- ١٢- التأثير على الخواص الكهربائية يعتمد على الخصائص الكهربائية للملدنات والتي يمكن أن تكون موصلة أو عازلة.
- ١٣- خواص الاحتراق: معظم الملدنات تزيد من قابلية المواد للاشتعال والانسياب أثناء الاشتعال وتكوين دخان، ولكن بعض الملدنات ( مثل فوسفات أو كلورات البارافينات ) فإنها تقلل من قابلية المواد للاشتعال وتكوين دخان.
- ١٤- مقاومة التحلل البيولوجي- معظم الملدنات تزيد من جهد الهجوم البيولوجي، وبعض المواد المحتوية على ملدنات تحتاج لحمايتها بواسطة البيوسيد.
- أما في حالة المواد المتحللة بيولوجياً فإنه يضاف ملدنات خاصة لزيادة معدل التحلل .
- ١٥- تتحسن خواص العزل الصوتي والاهتزازي.
- ١٦- تتحسن النقاوة الضوئية والتفادية وذلك نتيجة التجانس بين مكونات النظام.
- ١٧- بصفة عامة تنخفض درجة التبلور **crystallinity** ، ولكنه في أحيان كثيرة تزداد لزيادة حرية حركة جزيئات البوليمر المتبلرة.
- ١٨- زيادة التوافق بين الإضافات وبعضها، وبين الإضافات والبوليمر، كذلك بين البوليمر والبوليمر في المخاليط. **blends**
- ١٩- تحسن خواص الإنعكاس الضوئي في بعض التراكيبات . **compositions**
- ٢٠- تزيد من الهجرة والهجرة العكسية للمركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض، وهذا هام في عملية صبغ الأقمشة، وغيرها من التطبيقات.
- ٢١- تزيد من نفاذية الغازات.

## أهمية الملدنات:

### ١- الأهمية الاقتصادية:

- أ- تتميز الملدنات برخص ثمنها، وعند خلطها بالبوليمرات فإن ذلك ينعكس على سعر التكلفة للمنتج النهائي، حيث تصل نسبة الملدنات في بوليمرات الفينيل إلى ٥٠% بينما تتراوح نيبتها بين ١٠-٢٠% في بوليمرات السيلولوزية .
- ب- تضاف المواد الملدنة لأكساب البوليمر اللينة و المرونة اللازمة و إضافة كمية كبيرة ينتج البوليمرات السائلة مثل الدهانات أو المواد اللاصقة، وفي ذلك توسيع لمجالات استخدام البوليمر.

### ٢- الأهمية التقنية:

- حيث أن الملدنات تعمل على تحسين الخواص التشغيلية، وكذلك الخواص الميكانيكية والفيزيائية للمنتج النهائي، ولذلك ينبغي للواد الملدنة أن يتوفر فيها بعض الخصائص مثل:
- أ- التوافق مع الراتنج التي تضاف إليه بحيث يصعب انفصالها عنه بعد الخلط.
- ب- عدم النزوح، ويمكن أن تقلل خاصية ميل الملدن للنزوح نحو السطح باستعمال مادة ملدنة

مبلمرة مثل البولي إسترات والزيوت الإيبوكسية . **Epoxidized oils**  
ت- يجب أن يكون الملدن أقل تطايراً، وغير ملون.  
ث- أن تكون المادة الملدنة آمنة بيئياً وغير سامة وخاصة إذا كان المنتج سيستعمل في تعبئة وتغليف الأغذية.  
ج- أن يكون عديم الرائحة ولا يتأثر بالمثبتات والملونات وغير قابل للاشتعال.

### الأهمية البيئية والصحية:

هناك تساؤلات طرحت حول تسرب هذه الملدنات إلي الأطعمة المعبأة بداخل الحاوية المصنوعة من البلاستيك، والمشكلة تتفاقم إذا تعرضت الحاوية أو الطعام للحرارة أو في وجود الأطعمة التي تتحلل عند وجود المواد الكيميائية اللدائنية ومنها علي سبيل المثال: الزيت – الحمض – أو الكحوليات.

وبسبب عدم ارتباط المواد الملدنة كيميائياً مع بنية البولييمير , تستطيع هذه المواد أن تهاجر إلى الأغذية من خلال مواد التغليف المستخدمة وخاصة إذا كانت من رقائق الـ pvc حاملة معها المواد الأخرى المستخدمة في صناعة هذا البولييمير كالمثبتات والملدنات مما قد يحمل ضرراً على صحة الانسان.

ويعتمد هروب هذه المواد الكيميائية " أو هجرتها كما يطلق عليها " **Migration** إلي داخل الأطعمة علي طول المدة التي تبقي المادة الغذائية فيها داخل العبوة ودرجة الحرارة التي تتعرض لها. وتسجل أعلى معدلات الهجرة للأطعمة التي تتصل بمادة العبوة اتصالاً مباشراً والعالية في نسبة دهونها