

key words

polymer degradation

photo-catalyst

pro-oxidant

DMTA

viscometry

Investigation the photo-degradation of low-density polyethylene containing pro-oxidant and photo-catalyst

Abdolnaser Gharehdashli, Saeed Mortazavi*, Hamed Rashidi

Department of Chemical Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Abstract

Research subject: Low biodegradation rate of plastics, especially different grades of the polyethylene leads to many environmental problems. To reduce these effects, pro-oxidant added to the polyethylene to increase the photo-degradation and subsequently the bio-degradation rate of the polymer matrix. Besides the pro-oxidant, it seems that the photocatalysts can affect on the photo-degradation of the polyethylene and the subject of this study is to examine this idea.

Research approach: Photodegradable films of LDPE were prepared by melt blending of the polymer with cadmium selenide (CdSe) and trisilver phosphate (Ag_3PO_4) as photo-catalysts and manganese stearate as pro-oxidant. The samples were irradiated with visible and ultra-violet light. Scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), differential scanning calorimetry (DSC) and viscometry measurements were used to investigate the microstructure of the films.

Main results: FTIR spectra indicated to increment of the carbonyl index (CI) and vinyl index (VI) of the samples with photo-catalysts. In addition, SEM imaged confirmed higher and more homogeneous photo-degradation for these samples in comparison with other ones. Also, the dynamic-mechanical-thermal analysis showed that the polyethylene samples without the additives had higher modulus compared to other samples. However, the crystallinity of the samples with photo-catalysts increased due to nucleating agent effects of their particles. The viscosity of the samples containing the photo-catalysts and pro-oxidants decreased significantly and the modeling results showed that this decrement was due to the polymer chain degradation and reduction of their molecular weights. In general, the results showed that the combination of the photo-catalysts and the pro-oxidants had synergistic effect on the photo-degradation of the LDPE and accelerates its degradation process a lot more in comparison when only the pro-oxidant was used.

*To whom correspondence should be addressed:
s.mortazavi@iau-shahrood.ac.ir

بررسی تخریب نوری پلی اتیلن کم چگالی حاوی پرواکسیدانت و فتوکاتالیست

عبدالناصر قره داشلی، سعید مرتضوی*، حامد رشیدی

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، شاهرود، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: سرعت کند تخریب زیستی پسماندهای پلاستیکها، به خصوص انواع مختلف پلی اتیلن منجر به مشکلات بسیاری برای محیط زیست می‌شود. برای کاهش این معضلات، پرواکسیدانت‌ها به عنوان یک افزودنی به پلی اتیلن اضافه می‌شوند تا با تخریب نوری آن تخریب زیستی را تسریع کنند. در کنار پرواکسیدانت‌ها، به نظر می‌رسد که فتوکاتالیست‌ها نیز می‌توانند بر روی تخریب نوری پلی اتیلن اثرگذار باشند که هدف این مطالعه نیز بررسی همین ایده است.

روش تحقیق: به منظور تسریع در تخریب کامپوزیت‌های LDPE با سلنید کادمیوم (CdSe) و فسفات‌تری نقره (Ag_3PO_4) به عنوان فتوکاتالیست و استئارات منگنز به عنوان پرواکسیدانت از طریق اختلاط مذاب تهیه شدند و بصورت فیلم درآمدند. نمونه‌ها با نور مرئی و فرابنفش تحت تابش قرار گرفتند. آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آزمون حرارتی-مکانیکی-دینامیکی (DMTA)، کالریمتری روبشی-تفاضلی (DSC)، اندازه‌گیری‌های گرانی-سنجی و آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) برای بررسی ریزساختار فیلم‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

یافته‌های تحقیق: طیف‌های FTIR نشان‌دهنده افزایش قابل توجه در شاخص کربونیل و شاخص وینیل برای نمونه‌های دارای فتوکاتالیست بودند. همچنین تصاویر SEM مربوط به این نمونه‌ها مؤید تخریب نوری بیشتر و همگون‌تر برای این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های بدون فتوکاتالیست بودند. آزمون‌های دینامیکی-مکانیکی-حرارتی نیز نشان داد که نمونه‌های پلی اتیلنی بدون افزودنی دارای مدول بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر بودند. هر چند به دلیل خواص هسته زایی ذرات فتوکاتالیست، بلورینگی آنها افزایش داشت. گرانی-سنجی نمونه‌های دارای فتوکاتالیست و پرواکسیدانت نسبت به پلی اتیلن خالص دچار کاهش شدید شد که نتایج مدلسازی نشان داد که این کاهش به دلیل تخریب زنجیره‌ها و کاهش جرم مولکولی آنها رخ داده است. در کل نتایج آزمون‌ها نشان داد که ترکیب فتوکاتالیست‌ها با پرواکسیدانت‌ها اثر هم افزایی بر تخریب نوری LDPE دارد و روند تخریب آن را بسیار بیشتر از زمانی که فقط از پرواکسیدانت به تنهایی استفاده شود، تسریع می‌کند.

کلمات کلیدی

تخریب نوری

فتوکاتالیست

پرواکسیدانت

آنالیز حرارتی-دینامیکی-مکانیکی

گرانی-سنجی

*مسئول مکاتبات:

s.mortazavi@iau-shahrood.ac.ir

۱- مقدمه

پلیمرها موادی نسبتاً ارزان با خواص بسیار خوب هستند که در بسیاری از صنایع برای ساخت طیف وسیعی از محصولات مورد استفاده قرار می گیرند، به طوری که زندگی امروزی بدون آنها غیرقابل تصور است [۱]. در میان انواع گوناگون پلیمرها، گونه های مختلف پلی اتیلن، بزرگ ترین گروه و پرمصرف ترین آنها هستند. پلی اتیلن به دلیل قیمت پایین و فرایندپذیری عالی در کنار خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، گرمانرم بسیار مفیدی است. کاربرد اصلی پلی اتیلن در صنعت بسته بندی است که در آن تولیدات، فقط یک بار مصرف هستند و معمولاً در کمتر از یک سال پس از تولید دور ریخته می شوند. متأسفانه تجزیه زیستی پلی اتیلن بسیار کند است و در نتیجه مشکلات و آلودگی های زیست محیطی فراوانی را به دنبال دارد [۵-۸]. علاوه بر این ضایعات پلی اتیلن در حین تخریب به قطعات کوچک و حتی ذراتی در حد میکرومتر که قابل رویت نیستند شکسته می شوند و مشکلات را تشدید می کند. زیرا این ذرات ریز راحت تر از قطعات بزرگتر در درون خاک و آب جابجا می شوند.

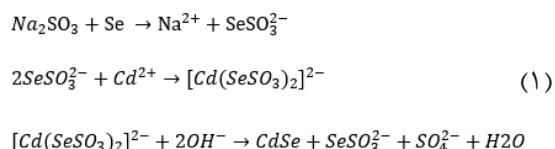
روش های مختلفی برای کاهش اثرات زیانبار اقتصادی و زیست محیطی این بسته بندی های پلی اتیلنی یکبار مصرف پیشنهاد شده است. مستقیم ترین راه حل، بازیافت ضایعات پلی اتیلن و تولید محصولات جدید از آنها است. اما این روش نیازمند سورتنینگ بالادستی و تجهیزات گران قیمت یا نیروی انسانی فراوان است که منجر به غیرقابلیت شدن این مواد در مقایسه با پلی اتیلن خام می شود. بنابراین، تنها درصد کمی از ضایعات پلیمری به طور عملی بازیافت می شوند [۶]. استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر مانند نشاسته و پلی (لاکتیک اسید) به جای پلی اتیلن یا اختلاط پلی اتیلن با آنها روش دیگری است که توسط بسیاری از نویسندگان مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۱-۱۷]. با این حال، فرایند پذیری پایین و خواص مکانیکی ضعیف محصولات نهایی در کنار قیمت بالاتر این پلیمرهای زیست تخریب پذیر، استفاده از آنها را محدود می کند [۱۶-۱۲].

استراتژی نهایی استفاده از افزودنی های تجزیه کننده با نام عمومی پرواکسیدانت است که می تواند خواص تخریب زیستی پلی اتیلن را افزایش دهد [۱۸-۱۷]. این افزودنی ها نسبتاً ارزان هستند و در حین فرایند با غلظت های بسیار کم (کمتر از ۱ درصد وزنی) به پلی اتیلن اضافه می شوند. بنابراین، آنها نمی توانند خواص نهایی محصولات پلی اتیلن نهایی را در طول چرخه استفاده کاهش دهند. مواد افزودنی تخریب کننده مورد مطالعه، معمولاً نمک های فلزات واسطه هستند، به ویژه آنهایی که دارای اسیدهای چرب بلند مانند اسید استئاریک هستند. منگنز [۱۹، ۲۰]،

آهن [۲۱، ۲۲]، کبالت [۲۳]، نیکل [۲۴] و سایر فلزات واسطه که خاصیت اکسیداسیون نوری موثر و بالایی را از خود نشان می دهند، از جمله مهمترین فلزات واسطه ای هستند که به این منظور مورد مطالعه قرار گرفته اند. اکسیداسیون نوری پلی اتیلن و نقش پرو اکسیدانت در این مکانیسم نسبتاً پیچیده است و هنوز دقیقاً درک نشده است. به طور خلاصه، ابتدا زنجیره های پلی اتیلن در اثر گرما، تنش مکانیکی، مولکول های برانگیخته اکسیژن هوا و آب و یا در اثر پرتوهای پر قدرت الکترومغناطیسی مانند اشعه فرابنفش خورشید تبدیل به ماکرورادیکال های پلی اتیلن با گروه های فعال پراکسیدی می شوند [۲۵]. سپس، یونهای فلزات واسطه، ماکرورادیکال ها و پراکسیدها را تجزیه کرده و آنها را به مولکول های کوچکتری با گروه های عاملی آبدوست مانند کربونیل ها یا اسیدهای کربوکسیلیک تبدیل کنند. در نهایت این مولکول ها می توانند توسط میکروارگانیسم ها مصرف شوند و در نتیجه سرعت تجزیه زیستی پلی اتیلن را افزایش می دهند [۲۶]. هنگامی که ضایعات پلی اتیلن در محیط دور ریخته می شوند، دو عامل اول (حرارت و تنش مکانیکی) معمولاً وجود ندارند و فقط نور خورشید وجود دارد. تنها بخش کوچکی از طول موج نور خورشید در محدوده ای قرار دارد که دارای قدرت کافی برای جدا کردن هیدروژن از زنجیره اصلی پلی اتیلن و تولید ماکرورادیکال و همچنین تولید پراکسید از رطوبت و اکسیژن هوا است. بنابراین، اگر برخی از مواد حساس به نور مانند فتوکاتالیست های با شکاف انرژی کم که می توانند بخش های نور مرئی نور خورشید را جذب کنند به بستر پلی اتیلن اضافه شوند، می توانند با جذب انرژی پرتوهای خورشیدی فعال شده و گروه های پراکسید را روی زنجیره های پلیمری ایجاد کنند [۲۷]. بنابراین ترکیب پرواکسیدانت و فتوکاتالیست می تواند در کنار هم نقش موثری در افزایش سرعت تخریب نوری پلی اتیلن داشته باشد که این ایده تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته و لذا بررسی آن موضوع این پژوهش است.

هدف از این مطالعه بررسی اثرات ترکیب پرواکسیدانت و فتوکاتالیست بر تخریب نوری LDPE است. در این تحقیق یک پرو اکسیدانت قوی (استئارات منگنز) [۲۸-۳۰] همراه با دو فتوکاتالیست با شکاف انرژی بسیار کم بررسی شد. این دو فتوکاتالیست فسفات تری نقره (Ag_3PO_4) و سلنید کادمیوم (CdSe) هستند که به ترتیب دارای شکاف انرژی بسیار پایین برابر با ۲٫۴ [۳۱] و ۱٫۸۵ [۳۲] الکترون ولت (ev) هستند. شکاف انرژی پایین آنها در محدوده انرژی نور خورشید (۱٫۷ تا ۳ الکترون ولت) است. اثر ترکیبی این فتوکاتالیست ها با پرواکسیدانت استئارات منگنز بر روی تخریب نوری پلی اتیلن کم چگالی (LDPE) با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تحلیل حرارتی-

۱۰۰ °C رفلاکس شد که منجر به تشکیل محلول آبی Na₂SeSO₃ گردید. محلول دیگری با حل کردن ۲,۶۸ گرم CdSO₄·۸H₂O در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه تهیه شد و با محلول اول مخلوط شد و به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد. ذرات CdSe ته نشین شدند و پس از جدا شدن از محلول با آب و اتانول شسته و در نهایت در دمای ۶۰ °C به مدت حدود ۳ ساعت خشک شدند. خلاصه مکانیسم واکنش به شرح زیر بود [۳۴]:



ساختار شیمیایی دو فتوکاتالیست (CdSe و Ag₃PO₄) با آزمایش‌های اشعه ایکس و FTIR مورد تأیید قرار گرفت.

۳-۲ فرآیند

گرانول‌های پلی اتیلن با استفاده از مخلوط کن داخلی (Germany, ۹۰ Haake, HBI System) در دمای ۱۶۰ °C و دور موتور ۶۰ rpm به مدت ۵ دقیقه ذوب شدند. در مرحله بعد مقادیر مناسبی از مواد افزودنی (طبق جدول ۱) به پلی اتیلن ذوب شده اضافه شد و در همان دمای ۱۶۰ °C به مدت ۵ دقیقه دیگر با دور موتور rpm

جدول ۱- ترکیب درصد اجزا مختلف نمونه‌ها
Table 1. The name and composition of the samples

Sample code	Low density polyethylene (wt%)	Manganese stearate (wt%)	Trisilver phosphate (wt%)	Cadmium selenide (wt%)
Control*	100	0	0	0
STC000	100	0	0	0
STC100	99	1	0	0
STC110	99	0.5	0.5	0
STC101	99	0.5	0	0.5
STC111	99	0.5	0.25	0.25

۸۰ °C مخلوط شد. در مرحله نهایی، نمونه با استفاده از فرآیند قالب‌گیری فشاری (پرس Toyosiki، توکیو، ژاپن) در دمای ۱۶۰ °C، فشار ۲۵ MPa و زمان ۲ min به یک فیلم نازک تبدیل شد. میانگین ضخامت نمونه‌ها حدود ۸۰ μm بود. همچنین یک فیلم پلی اتیلن کنترل بدون هیچ گونه مواد افزودنی در شرایط مشابه برای مقایسه با نمونه‌های دیگر تهیه شد.

۴-۲ روش تابش

یک جعبه MDF خانگی به ابعاد ۴۰×۵۰×۱۰۰ cm^۳ برای انجام فرآیند تخریب نوری نمونه‌ها با شش لامپ

مکانیکی- دینامیکی (DMTA)، کالری سنجی روبشی- تفاضلی (DSC) و گرانروی سنجی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

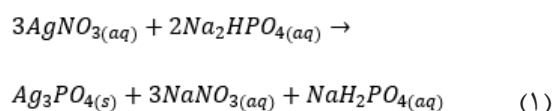
۱-۲ مواد

گرانول‌های LDPE (LDPE0200) (۲,۱۶ kg, ۱۹۰ °C) ، MFI=۲gr/۱۰ min, چگالی=۳۰,۹۲ g/cm^۳ از شرکت بندر امام (ایران) و پودر استنارات منگنز از شرکت استابلایزر ایران خریداری شد. برای سنتز فتوکاتالیست‌های CdSe و Ag₃PO₄ نیز، تمام واکنش دهنده‌های اولیه (CdSO₄·۸H₂O, Na₂SO₃, Na₂HPO₄, AgNO₃) بالا (بیش از ۹۹٪) از شرکت Merck (آلمان) خریداری شدند.

۲-۲ آماده سازی فتوکاتالیست‌ها

برای تولید Ag₃PO₄ ابتدا ۱,۲۲ گرم پودر AgNO₃ در ۲۵ میلی لیتر آب خالص حل شد. در مرحله دوم، ۰,۳۳ گرم پودر Na₂HPO₄ در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه دیگر حل شد و محلول بدست آمده به آرامی به محلول AgNO₃ اضافه شد. محلول تیتتر شده و به مدت حدود ۱ ساعت در دمای ۸۰ °C هم زده شد. ذرات نمک Ag₃PO₄ به دست آمده در ظرف ته نشین شده و جمع‌آوری شد

و به مدت یک شب در آن خشک شد. واکنش حاصل به شرح زیر بود [۳۳]:



مراحل سنتز CdSe با مراحل Ag₃PO₄ متفاوت بود. ابتدا ۲,۲ گرم Na₂SO₃ در ۱۰ میلی لیتر آب خالص حل شد. از سوی دیگر، ۰,۸۴ گرم پودر عنصر Se در محلول پراکنده شد. محلول به مدت ۳ ساعت در دمای

نوسان به ترتیب $300\text{ }\mu\text{m}$ و 1 Hz بود.

۲-۵-۴ آزمون گرانیروی سنجی

آنالیز گرانیروی سنجی با استفاده از رئومتر $\text{MCR}300$ (Graz, Austria), Paar Physica rheometer انجام شد. از هندسه صفحات موازی با قطر صفحه 25 mm میلی متر و حالت چرخشی برای اندازه گیری گرانیروی نمونه‌ها استفاده شد. فاصله بین صفحات روی 1 mm میلی متر تنظیم شد. نرخ برش از 0.1 s^{-1} به 600 s^{-1} تغییر یافت. دمای انجام آزمون 160°C بود و تمامی آزمایش‌های گرانیروی سنجی تحت جو نیتروژن انجام شد.

۲-۵-۵ آزمون FTIR

طیف سنجی مادون قرمز از فیلم‌های نمونه قبل و بعد از تابش با استفاده از طیف سنج (Shimadzu) FTIR مدل 8100 ، ژاپن) با اندازه‌گیری شدت عبور امواج مادون قرمز در طول موج‌های $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ و با حداقل هشت بار اسکن با وضوح cm^{-1} انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ تصاویر SEM

شکل ۱ تصاویر SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. پلی اتیلن خالص و بدون تابش، سطحی صاف و بدون هیچ گونه بی نظمی دارد. برای پلی اتیلن خالص تابش شده، مقداری تغییر شکل از طریق بستر به دلیل فرآیند تابش وجود دارد. سطح نمونه $\text{STC}100$ (که فقط حاوی پرو اکسیدانت است) دارای اعوجاج‌های زیادی است که تخریب بیشتری را نسبت به پلی اتیلن خالص نشان می‌دهد. از سوی دیگر، سطوح نمونه‌های حاوی پرو اکسیدانت و یکی از دو فوتوکاتالیست، دارای عیوب بسیاری مانند سوراخ‌ها و ساختارهای پوسته‌پوسته هستند که الگوی تخریب رایج در پلاستیک‌ها هستند. این نتایج، افزایش تخریب بستر را به دلیل اثر هم افزایی از بکار بردن همزمان فوتوکاتالیست و پرو اکسیدانت تأیید می‌کنند.

علاوه بر شدت تخریب نوری، توزیع نواحی تخریب شده در کل بستر نیز برای تخریب زیستی پلی اتیلن مهم است. زیرا اگر نواحی خاصی بدون تخریب نوری باقی بماند، بعداً نمی‌تواند توسط میکروارگانیسم‌ها مصرف شود و در نتیجه همچنان دست نخورده باقی مانده و باعث آلودگی زیست محیطی می‌شود. بنابراین برای بررسی نحوه توزیع تخریب نوری بستر، تحلیل کمی تصاویر انجام شد. برای این منظور هر تصویر به هفت قسمت با مساحت مساوی تقسیم شد و نحوه توزیع نواحی تخریب شده در این قسمت‌ها بررسی شد (شکل ۲).

به این منظور تعداد نواحی تخریب شده در هر ناحیه با استفاده از نرم افزار ImageJ شمارش و هیستوگرام

ساخته شد. در این جعبه لامپ از دو لامپ فرابنفش با توان $W18$ (شرکت هیتاچی ژاپن)، یک لامپ ال ای دی با توان $W10$ (شرکت لامپ پارس شهاب، ایران) با طول موج 390 nm و سه لامپ نور مرئی هالوژن $W50$ (Osram GmbH، آلمان) برای شبیه سازی نور خورشید استفاده شد. یک دایره به قطر 10 cm سانتی متر از هر نمونه بریده شد و در جعبه و در فاصله 5 cm سانتی متری از لامپ‌ها قرار داده شد. مکان نمونه‌ها در طول زمان تغییر کرد تا اطمینان حاصل شود که همه نمونه‌ها در شرایط یکسانی قرار گیرند. رطوبت و دما به ترتیب روی 40% و 45°C با کنترل کننده (مدل TH-CTL-200، Electronic plus، ایران) تنظیم گردید. زمان تابش نیز برای همه نمونه‌ها 45 روز بود.

۲-۵ آزمون‌ها

۲-۵-۱ آزمون SEM

مورفولوژی نمونه‌ها پس از تابش، با میکروسکوپ SEM (Mitra SEM ۳- XMU, Tescan, czech Republic) مورد بررسی قرار گرفت. فیلم‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند و قبل از آنالیز SEM یک لایه طلا-پالادیوم روی سطح مقطع آنها پوشانده شد. آنالیز کمی تصویر با استفاده از نرم افزار ImageJ انجام شد.

۲-۵-۲ آزمون DSC

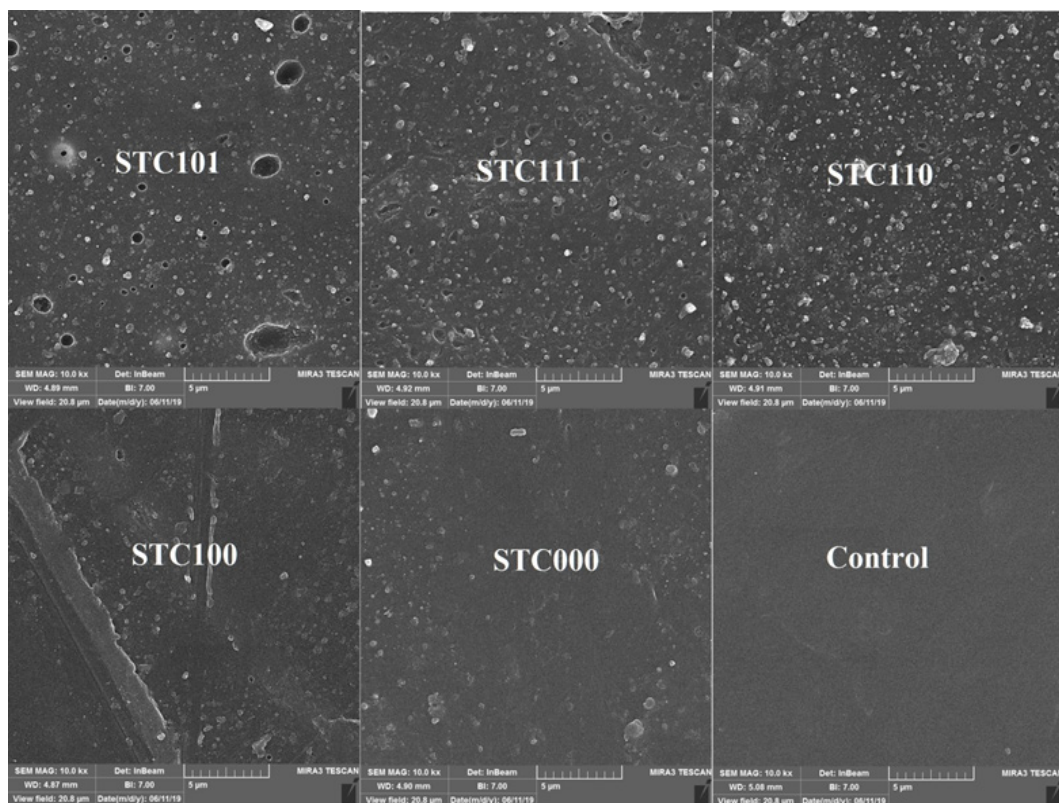
آنالیز DSC با استفاده از دستگاه DSC (سوئیس، Mettler-822) در جو نیتروژن انجام شد. نمونه‌ها ابتدا از 25°C تا 160°C حرارت داده شدند و به مدت 5 دقیقه در این دما قرار گرفتند تا هرگونه تنش باقیمانده از بین برود. در مرحله بعد مجدداً دما از 160°C به 25°C کاهش داده شد و پس از 5 دقیقه دوباره نمونه تا دمای 160°C گرم شد تا همه بلورهای باقی مانده ذوب شوند. نرخ گرمایش برای تمام چرخه‌های گرمایش/سرمایش روی 10°C/min تنظیم شد. آنتالپی ذوب (ΔH_m) یا تشکیل بلورها (ΔH_c)، از مساحت زیر قله منحنی‌های DSC (ΔH_{peak}) به دست آمد. از مقادیر آنتالپی‌ها برای محاسبه درصد بلورینگی با استفاده از معادله زیر استفاده شدند:

$$\%Crystallinity = \frac{\Delta H_{(peak)}}{\Delta H_{(x100\text{ crystalline})}} \quad (3)$$

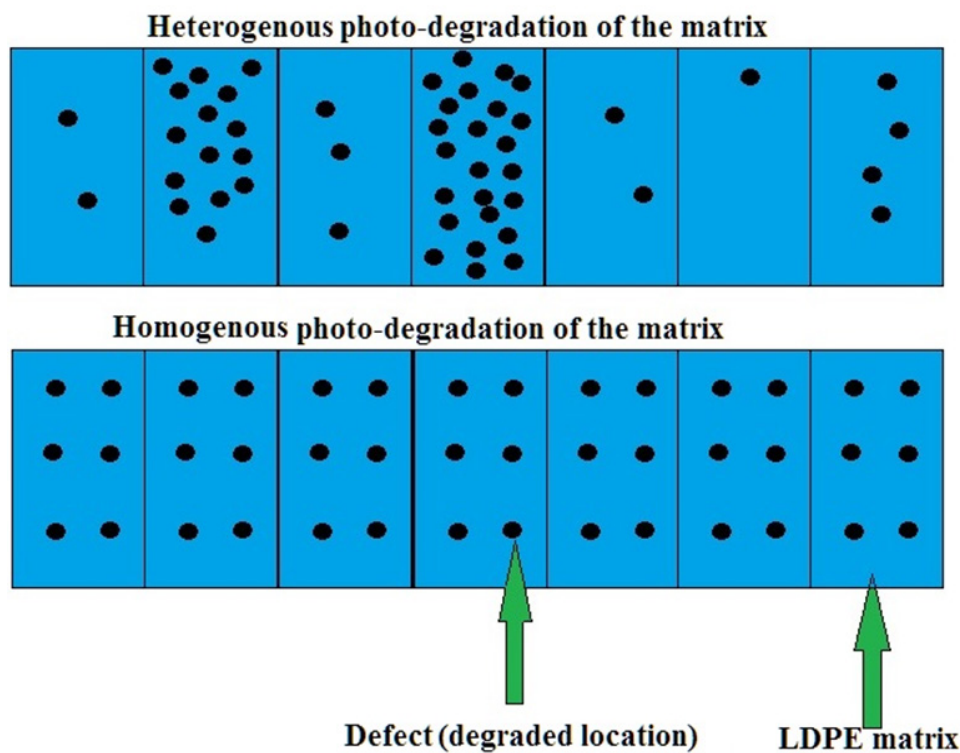
که در آن $\Delta H_{(crystalline \times 100)}$ آنتالپی ذوب یک گرم LDPE با درجه بلورینگی 100% است و مقدار آن برابر با 105 J/g است [۳۵].

۲-۵-۳ آزمون DMTA

آزمون‌های DMTA با استفاده از دستگاه DMA- (instrument, (England 2000 TRITON, TRITEC شد. فیلم‌های نمونه به شکل مستطیلی با ابعاد $3 \times 4 \times 1\text{ mm}$ برش داده شدند. دما از 140°C به 120°C با نرخ گرمایش 10°C/min افزایش یافت. دامنه و فرکانس



شکل ۱- تصاویر SEM مربوط به سطح نمونه‌ها.
Figure 1. SEM micrographs of the film samples.



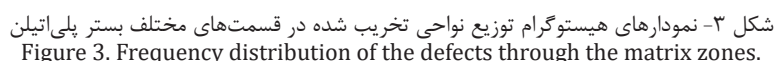
شکل ۲- نمایش نحوه توزیع همگون و ناهمگون نواحی تخریب شده در بستر پلی اتیلن.
Figure 2. Schematic representation of homogenous and heterogeneous distribution of the photo-degradation of the matrix.

توزیع آنها تهیه شد. با استفاده از این هیستوگرامها می‌توان همگنی و توزیع تخریب نوری را در بستر تعیین کرد. شکل ۳ توزیع تناوب تخریب نوری را برای همه نمونه‌ها نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، برای نمونه‌های دارای فتوکاتالیست، تناوب و تکرار در هر ناحیه تقریباً یکسان است، در حالی که برای فیلم پلی‌اتیلن بدون مواد افزودنی، شدت تخریب نوری در هر ناحیه بسیار متفاوت است که نشان دهنده توزیع ناهمگونی آنها است.

فیلم LDPE بدون هیچ گونه افزودنی تخریب کننده در رتبه دوم قرار دارد. مدول کشسانی فیلم ۱۰۰ STC بالاتر از نمونه‌هایی است که دارای هر دو افزودنی پرواکسیدانت و فتو اکسیدانت هستند. این نشان می‌دهد که ترکیب فتوکاتالیست و پرو اکسیدانت می‌تواند تخریب زنجیره‌های پلی‌اتیلن را افزایش داده و خواص مکانیکی آن را کاهش دهد. مقایسه دو فتوکاتالیست LDPE نشان می‌دهد که سلنید کادمیوم از نظر تخریب LDPE مزیت بیشتری نسبت به فسفات‌تری نقره دارد. فیلم حاوی تمام مواد افزودنی (نمونه ۱۱ STC) کمترین مدول کشسانی را دارد و اثر هم افزایی ترکیب

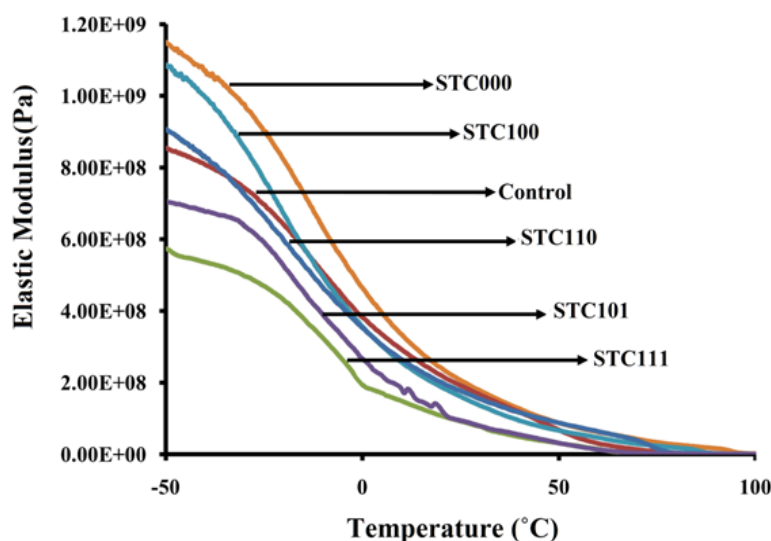
برای راحتی بیشتر، پارامترهای آماری هر هیستوگرام در جدول ۲ خلاصه شده است. تعداد نواحی دارای تخریب نوری برای نمونه‌های دارای فتوکاتالیست‌ها به میزان قابل توجهی بالاتر از پلی‌اتیلن خالص است. همچنین انحراف استاندارد برای این نمونه‌ها، کمتر از پلی‌اتیلن خالص و حتی پلی‌اتیلن دارای پرو اکسیدانت است که به توزیع همگون و یکنواخت تخریب نوری بستر پلی‌اتیلنی دلالت دارد.

۳-۲ آزمون DMTA



جدول ۲- داده‌های آماری مربوط به هیستوگرام توزیع نواحی تخریب شده نمونه‌ها
Table 2 Statistical parameters of the distribution histograms of the samples

Code	Total number of defects	Average (AV)	Standard deviation (STD)	STD/AV
Stc000	99	14.14	8.45	0.60
Stc100	298	42.57	8.54	0.20
Stc101	372	53.14	4.41	0.08
Stc110	316	45.14	7.38	0.16
Stc111	417	59.57	5.62	0.09



شکل ۴- مدول کشسانی نمونه‌ها در دماهای مختلف
Figure 4. Elastic modulus of the samples at various temperatures.

شکل ۵، $\tan \delta$ نمونه‌های پلی اتیلنی را نشان می‌دهد. نمونه شاهد، فیلم پلی اتیلن بدون هیچ گونه افزودنی و فیلم LDPE که فقط حاوی پرواکسیدانت است، روندهای یکسانی دارند و تنها یک پیک پهن وجود دارد. در حالی که نمونه‌هایی که شامل هر دو پرواکسیدانت و فتوکاتالیست هستند، پیک‌های متعددی را نشان می‌دهند. پیک‌های $\tan \delta$ پلی اتیلن LDPE به شدت تحت تأثیر ساختار بلوری بستر LDPE قرار دارند [۳۸-۴۰]. بنابراین، درجه بلورینگی و اندازه سلول بلورهای پلی اتیلن می‌تواند باعث جابجایی، حذف یا ایجاد برخی از پیک‌های جدید در نمودارهای ضریب اتلاف شود. بنابراین بررسی بلورینگی لایه‌های پلی اتیلن برای مطالعه نمودارهای $\tan \delta$ ضروری است که این اندازه گیری توسط آزمون DSC انجام شد. درجه بلورینگی هر نمونه در جدول ۳ نشان داده شده است. فیلم‌های حاوی فتوکاتالیست دارای بالاترین درصد بلورینگی هستند. این را می‌توان به وجود ذرات

دو فتوکاتالیست را ثابت می‌کند. برخی از مطالعات اثر هم افزایی ترکیب CdSe با سایر کاتالیزورهای نوری را نشان دادند. به عنوان مثال، هو و یو [۳۶] با استفاده از یک روش فوتوشیمیایی، CdSe حساس شده با TiO_2 را ساختند. نتایج آنها تأیید کرد که حساس کننده نور CdSe با اندازه کوانتومی، پاسخ طیفی نانوذرات TiO_2 را به مناطق مرئی گسترش می‌دهد و همچنین انتقال الکترون بین ذره‌ای از CdSe به TiO_2 را تسهیل می‌کند. در مطالعه دیگر، جو و همکاران [۳۷]، نانوکامپوزیت‌های $\text{CdS-Ag}_3\text{PO}_4$ را با رشد بلور فسفات‌تری نقره با عامل پوشاننده و متعاقباً نقاط کوانتومی CdS با بار مثبت، سنتز کردند. نانوکامپوزیت فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نانوبلورهای CdS یا Ag_3PO_4 به تنهایی نشان داد. این موضوع به طول عمر طولانی الکترون‌ها و حفره‌ها و بهبود جذب نور مرئی کامپوزیت‌های فتوکاتالیست نسبت داده شد.

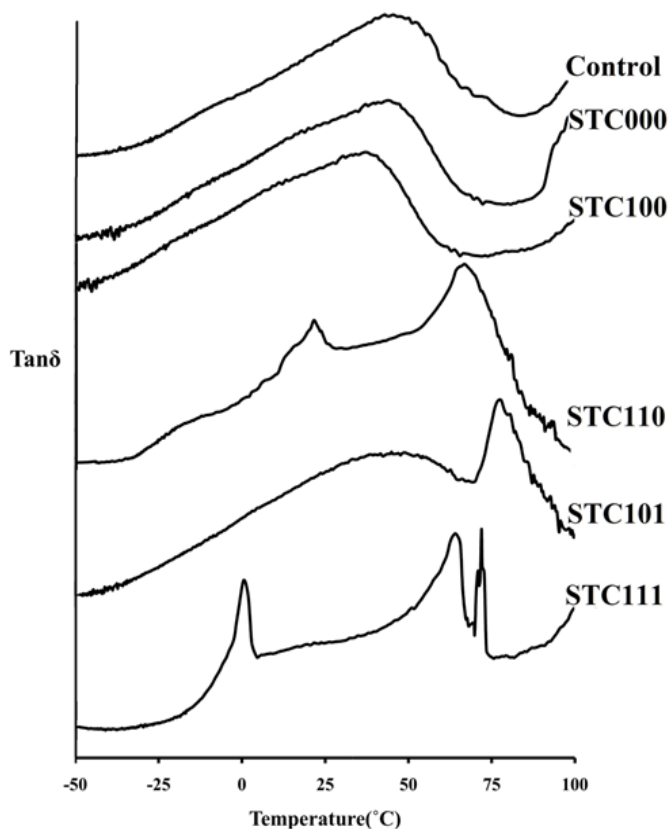
۳-۲-۲- ضریب میرایی و ارتباط آن به بلورینگی

دلالیت دارد زیرا دمای ذوب با افزایش ضخامت صفحات بلوری بیشتر می‌شود [۴۵]. از طرف دیگر نمونه‌های حاوی افزودنی‌های فتوکاتالیست به شدت تخریب شده اند و در نتیجه وزن مولکولی آنها و دماهای انتقال آنها کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، ذرات فتوکاتالیست اثرات متناقضی بر ساختارهای بلوری و دماهای انتقال LDPE دارند. آنها از یک طرف صفحات بلوری را ضخیم‌تر کرده و دماهای انتقال را افزایش می‌دهند و از طرف دیگر برخی زنجیره‌های پلیمری را تخریب کرده و دماهای انتقال آنها را کاهش می‌دهند. در نتیجه نمودارهای $\tan\delta$ آنها پیک‌های انتقال چندگانه را از خود نشان می‌دهند که دلیلی بر وجود زنجیره‌های پلیمری به طول‌های مختلف و بلورهای با ضخامت متفاوت می‌باشد.

همانطور که در بخش قبل بحث شد، خواص دینامیکی لایه‌های LDPE در حالت جامد تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند بلورینگی و وزن مولکولی قرار دارند. بنابراین، برای حذف اثر بلورینگی و ارزیابی فرآیند تخریب نوری بر وزن مولکولی زنجیره‌های LDPE، بررسی خواص آنها در حالت مذاب که ساختار بلوری وجود ندارد، ضروری است. گرانیروی بهترین انتخاب برای تخمین تغییرات وزن مولکولی نمونه‌ها است. شکل ۶ گرانیروی نمونه‌ها را در مقابل سرعت

فتوکاتالیست نسبت داد که به عنوان عوامل هسته زای قوی عمل می‌کنند و باعث تشکیل بلورهای پلی اتیلن می‌شوند [۴۱-۴۲]. ابعاد ذرات فتوکاتالیست بسیار ریز و نزدیک به اندازه‌های نانو است که باعث تشدید اثرات هسته زایی آنها می‌شود [۴۳]. این در حالی است که اندازه ذرات استئارات منگنز نسبتاً درشت و بسیار بزرگتر از کاتالیزورهای نوری است. علاوه بر این، نقطه ذوب استئارات منگنز تقریباً با پلی اتیلن خالص یکسان بوده و حتی اندکی کمتر از بستر پلی اتیلن است [۴۴]. بنابراین استئارات منگنز ممکن است قبل از اینکه بتواند به عنوان یک عامل هسته‌زا عمل کند، ذوب شود. همچنین استئارات منگنز دارای یک زنجیره اصلی هیدروکربنی طولانی با ۱۸ کربن است و ساختار آن شبیه به پارافین است که به عنوان یک نرم کننده برای بستر پلی اتیلن عمل می‌کند و باعث کاهش بلورینگی آن می‌شود. برخی مطالعات نیز این نظر را تایید می‌کنند. به عنوان مثال، Akishino و همکاران رفتار حرارتی و دینامیکی موم پلی اتیلن و مخلوط پارافین را بررسی کردند و منحنی‌های DMTA آنها نشان می‌دهد که افزودن جزء پارافین باعث کاهش دمای انتقال پلی اتیلن می‌شود.

دمای ذوب نمونه‌های حاوی فتوکاتالیست نیز بالاتر از بقیه است. این امر به ضخامت بلور بالاتر این نمونه‌ها

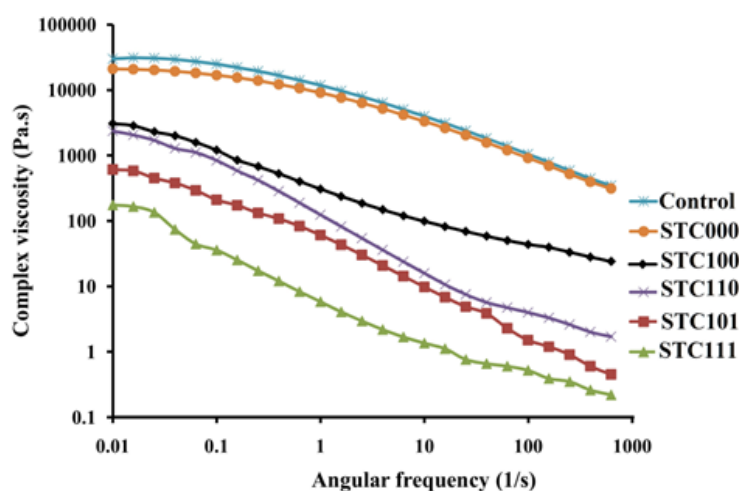


شکل ۵- تغییرات ضریب اتلاف ($\tan\delta$) نمونه‌ها بر حسب دما
Figure 5. Damping factor ($\tan\delta$) of the samples.

جدول ۳- درصد بلورینگی (X_c و X_f)، دمای بلورنگی و ذوب (T_c و T_f) و آنالتیهای ذوب و بلورینگی (ΔH_c و ΔH_f) برای نمونه‌ها در طی فرایند سرمایش (با زیرنویس c) و گرمایش (با زیرنویس f).

Table 3. Crystallinity percentages (X_c or X_f), crystallinity temperatures (T_c or T_f) and enthalpies (ΔH_c or ΔH_f) of the samples during cooling (index c) or heating cycles (index f).

Sample	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	X_f (%)
control	98.2	109.8	131	127	46	45
SEC000	100.3	109.9	97	86	34	30
SEC100	105.6	113.1	84	74	29	26
SEC110	104.7	112.6	143	121	50	42
SEC101	104.9	112.9	195	180	68	63
SEC111	105.1	113.0	150	140	53	49



شکل ۶- تغییرات گرانروی مذاب نمونه‌های مختلف بر حسب سرعت برشی.
Figure 6. Changes of the molten sample viscosities versus shear rate.

درد که اثر برهم نهی فتوکاتالیست‌ها و پرو اکسیدانت را در تخریب نوری زنجیره‌ها تایید می‌کند. برای بررسی بیشتر لازم است داده‌های گرانروی با مدل‌های رئولوژیکی مقایسه شود. مقادیر گرانروی در کل محدوده سرعت برشی را می‌توان با معادله Carreau-Yasuda برآزش داد.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = (1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

که در آن η ، η_0 ، η_{∞} ، λ ، $\dot{\gamma}$ و a و n به ترتیب گرانروی، گرانروی در سرعت برشی صفر، گرانروی در سرعت برشی بینهایت، یک ثابت زمانی، سرعت برشی، پارامتر بدون بعد که نحوه انتقال بین منطقه نیوتنی به ناحیه

برشی نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، گرانروی فیلم‌های پلی اتیلن شاهد بالاترین مقدار بین نمونه‌ها است. با این حال، LDPE خالص و بدون هیچ افزودنی (که تحت تابش بوده است) دارای گرانروی تقریباً یکسانی در کل محدوده سرعت برشی است که نشان می‌دهد تقریباً هیچ تخریبی صورت نگرفته است. جایگاه سوم متعلق به LDPE حاوی افزودنی‌های استئارات منگنز است که به دلیل تخریب نوری زنجیره‌های آن و کاهش وزن مولکولی، گرانروی بسیار پایین‌تری نسبت به نمونه خالص دارد. گرانروی نمونه‌های حاوی استئارات منگنز و فتوکاتالیست نیز کاهش بسیار بیشتری نشان می‌دهد. نمونه STC111 که شامل سه افزودنی تخریب کننده است، کمترین مقدار گرانروی را بین تمام نمونه‌ها

در نمونه‌های تابش شده ظاهر می‌شود و در فیلم کنترل LDPE وجود ندارد، طول موج جذب گسترده بین 1700 الی 1800 cm^{-1} است که به گروه کتونی ($C=O$) مربوط است. همچنین برخی پیک‌های دیگر از قبیل هیدروکسیل ($3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) و همچنین اتر ($1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) و حتی گروه‌های آلکان ($960 - 730 \text{ cm}^{-1}$) ظاهر شدند که تایید می‌کند تعداد بیشتری از یک نوع محصولات اکسیداسیونی وجود دارد. در حقیقت فرآیند اکسیداسیون پلی اتیلن ممکن است منجر به تشکیل محصولات مختلف مانند کتونها، آلدهیدها، الکل‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک، اترها، استرها، آلکانها و آلکنها شود [47]. تخریب فیلمهای LDPE توسط شاخص کربونیل قابل اندازه گیری است. شاخص کربونیل (CI) یک پارامتر مشترک برای ارزیابی تخریب فیلمهای پلی اتیلن است که با استفاده از تقسیم بیشینه جذب محدوده کربونیل در 1750 cm^{-1} (Acarbonyl) بر پیک جذب گروه‌های متیل LDPE در 1450 cm^{-1} (Amethylene) به عنوان یک مرجع داخلی بدست می‌آید:

جدول ۴- پارامترهای مدل Carreau-Yasuda به همراه نسبت وزن مولکولی نمونه‌های تحت تابش (M) نسبت به وزن مولکولی نمونه کنترل (M_0)
Table 4. The Carreau-Yasuda equations parameters fitted to the viscometric data of the samples and the ratio of molecular weight of the samples to that of the control film (M/M_0).

Code	η_0 (Pa.s)	η_{∞} (Pa.s)	λ (s)	a	n	M/M0
Control	32106	156	26.3	4.45	0.61	1.00
STC000	22536	210	4.5	0.74	0.53	0.90
STC100	3543	32	52.5	1.51	0.35	0.52
STC110	2471	1.78	63.3	2.98	0.28	0.47
STC101	630	2	66.8	10.08	0.47	0.31
STC111	173	1.62	52.4	7.96	0.37	0.21

$$CI = \frac{A_{\text{carbonyl}}}{A_{\text{methylene}}} \times 100\%$$

(۶)

پارامتر دیگر برای بررسی تخریب پلی اتیلن شاخص وینیل (CV) است که از تقسیم بیشینه جذب در محدوده پیوندهای دوگانه ($1620 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ Avinyl) بر پیک جذب گروه‌های متیلن LDPE بدست می‌آید:

$$CV = \frac{A_{\text{vinyl}}}{A_{\text{methylene}}} \times 100\%$$

(۷)

جدول ۵ مقدار CV و CI نمونه‌های LDPE مورد تابش را نشان می‌دهد. از نتایج مشخص است که فیلم‌های LDPE که حاوی پرواکسیدانت هستند، مقدار CI و CV بالاتری نسبت به نمونه‌های بدون پرواکسیدانت دارند که نشان‌دهنده تخریب نوری بالاتر آنها است. همچنین فیلم پلی اتیلنی که فقط پرواکسیدانت دارد، نیز میزان

غیرنیوتنی را نشان می‌دهد و توان پاورلا است. جدول ۴ پارامترهایی را نشان می‌دهد که برای برازش داده‌ها برای هر نمونه استفاده شده است. گرانیروی در برشی صفر ($0 - \eta$) مفیدترین داده به دست آمده از خواص رئولوژیکی است و می‌تواند برای تخمین میانگین وزن مولکولی پلیمرها استفاده شود. ساده‌ترین معادله ای که گرانیروی صفر را به وزن مولکولی (M_w) مرتبط می‌کند به شرح زیر است [46]:

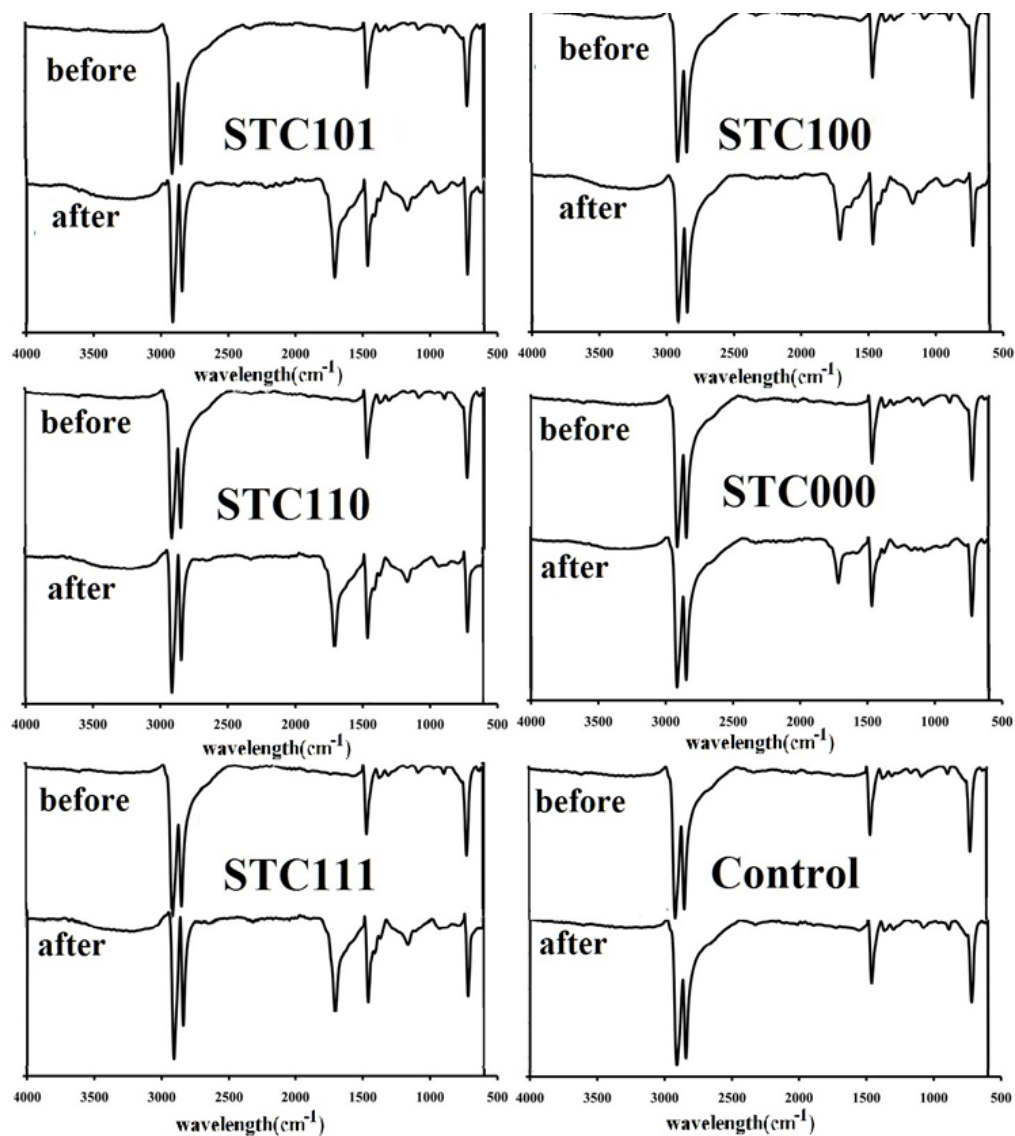
$$\eta_0 \propto M_w^{3.4} \quad (5)$$

نسبت وزن مولکولی تخمین زده شده با استفاده از این معادله به نمونه پلی اتیلن شاهد (که فرض می‌شود هیچ تغییری در وزن مولکولی آن نداشته باشد) در ستون آخر جدول ۴ نشان داده شده است. LDPE خالص بدون هیچ افزودنی تنها ۱۰ درصد کاهش وزن مولکولی نسبت به پلی اتیلن خالص تابش نشده نشان می‌دهد. این در حالی است که پرو اکسیدانت به تنهایی وزن مولکولی

را نزدیک به ۵۰٪ کاهش می‌دهد. کاهش وزن مولکولی برای نمونه حاوی CdSe شدیدتر از نمونه با Ag_3PO_4 است. شکاف انرژی CdSe بسیار کمتر از Ag_3PO_4 است و بنابراین ظرفیت جذب پرتوهای الکترومغناطیسی بالاتری دارد که منجر به تأثیر بیشتر آن بر تخریب زنجیره‌های پلی اتیلن می‌شود. ترکیب فتوکاتالیست‌ها با افزودنی‌های پرواکسیدانتی منجر به تخریب شدیدتر بستر پلی اتیلنی در مقایسه با استنارات منگنز به تنهایی می‌شود که این خود باز هم اثر برهم‌نهی این دو نوع افزودنی تخریب‌کننده را بر تخریب نوری LDPE تأیید می‌کند.

۳-۴ آزمون FTIR

شکل ۷ طیف FTIR نمونه‌ها، قبل و بعد از تابش و اکسیداسیون را نشان می‌دهد. مهمترین پیک که



شکل ۷- طیف FTIR نمونه قبل و بعد از تابش.

Figure 7. FTIR spectrum of the samples before and after irradiation.

جدول ۵- شاخص کربونیل و وینیل نمونه‌ها
Table 5. Carbonyl and vinyl indexes of the samples

sample name	carbonyl index	vinyl index
STC000	64	25
STC100	92	42
STC110	116	57
STC101	113	53
STC111	109	51

که مدول نمونه‌های حاوی فتوکاتالیست و پرواکسیدانت با شدت بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر کاهش می‌یابد. این در حالی بود که نتایج آزمون DSC تبلور بالاتری را برای نمونه‌های حاوی فتوکاتالیست به دلیل اثر عامل هسته‌زایی آنها نسبت به LDPE خالص نشان می‌داد. نمودار $\tan\delta$ نمونه‌ها، پیک‌های متعددی را برای فیلم‌های حاوی فتوکاتالیست نشان داد که نشان‌دهنده وجود زنجیره‌های پلی اتیلن به طول‌های مختلف و وجود صفحات بلوری به اندازه‌های متفاوت بود. گرانیروی نمونه‌های تابش شده به طور قابل توجهی در مقایسه با فیلم شاهد کاهش یافته و مدل سازی داده‌های گرانیروی سنجی کاهش شدید وزن مولکولی بستر پلی اتیلن را هنگامی که افزودنی‌های تخریب کننده نوری و پرواکسیدانت به طور همزمان استفاده می‌شوند تأیید کرد. نتایج آزمون طیف سنجی FTIR نیز نشانگر وجود تعداد بالاتر گروه‌های کربونیل و همچنین گروه‌های وینیل در نمونه‌های دارای هر دو افزودنی بود. این نتایج اثر هم افزایی فتوکاتالیست و پرو اکسیدانت را بر تخریب نوری پلی اتیلن تأیید می‌کند.

تغییرات بالایی را دو شاخص فوق نشان می‌دهد. هر چند مقدار آنها کمتر از نمونه‌هایی است که حاوی هر دو افزودنی پرواکسیدانت و اکسید کننده نوری است که این موضوع بار دیگر اثر بر هم نهی این افزودنی‌ها در کنار یکدیگر را بر تخریب نوری پلی اتیلن نشان می‌دهد.

۴- نتیجه گیری

فیلم‌های کامپوزیتی از پلی اتیلن با چگالی پایین با استئارات منگنز به عنوان پرواکسیدانت و فسفات‌تری نقره و سلنید کادمیوم به عنوان کاتالیزورهای نوری با قابلیت تخریب نوری تهیه شد. فیلم‌های کامپوزیتی، تحت نور مرئی و UV تحت تابش قرار گرفتند و تغییرات ساختاری آن‌ها با استفاده از آزمون‌های SEM، DMTA، DSC و گرانیروی سنجی بررسی شد. تصاویر SEM ثابت کردند که نمونه‌های حاوی فتوکاتالیست دارای حفره‌های بیشتر و سطوح ناهموارتری نسبت به نمونه‌های دیگر هستند. آنالیز تصاویر، تخریب نوری یکنواخت و همگن بستر پلی اتیلن را برای نمونه‌های حاوی فتوکاتالیست نشان داد. نتایج DMTA نشان داد

مراجع

- [1] Y. Chen, A.K. Awasthi, F. Wei, Q. Tan, J. Li, Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts, *Sci. Total Environ.* (2020) 141772.
- [2] A.C. Albertsson, Biodegradation of synthetic polymers. II. A limited microbial conversion of ^{14}C in polyethylene to $^{14}\text{CO}_2$ by some soil fungi, *J. Appl. Polym. Sci.* 22(12) (1978) 3419-3433.
- [3] A.C. Albertsson, Z. Banhidi, Microbial and oxidative effects in degradation of polyethene, *J. Appl. Polym. Sci.* 25(8) (1980) 1655-1671.
- [4] A.C. Albertsson, Z. Baanhidi, L.L. Beyer-Ericsson, Biodegradation of synthetic polymers. III. The liberation of $^{14}\text{CO}_2$ by molds like *fusarium redolens* from ^{14}C labeled pulverized high-density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 22(12) (1978) 3435-3447.
- [5] A.-C. Albertsson, S.O. Andersson, S. Karlsson, The mechanism of biodegradation of polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 18(1) (1987) 73-87.
- [6] T.R. Curlee, S. Das, Identifying and assessing targets of opportunity for plastics recycling, *Resour Conserv Recycl RESOUR CONSERV RECY* 5(4) (1991) 343-363.
- [7] P. Umaraw, P.E. Munekata, A.K. Verma, F.J. Barba, V. Singh, P. Kumar, J.M. Lorenzo, Edible films/coating with tailored properties for active packaging of meat, fish and derived products, *Trends Food Sci. Technol.* 98 (2020) 10-24.
- [8] S. Kalia, A. Dufresne, B.M. Cherian, B. Kaith, L. Avérus, J. Njuguna, E. Nassiopoulou, Cellulose-based bio-and nanocomposites: a review, *Int. J. Polym. Sci.* 2011 (2011).
- [9] N. Follain, C. Joly, P. Dole, C. Bliard, Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 97(5) (2005) 1783-1794.
- [10] B. Saberi, R. Thakur, Q.V. Vuong, S. Chockchaisawasdee, J.B. Golding, C.J. Scarlett, C.E. Stathopoulos, Optimization of physical and optical properties of biodegradable edible films based on pea starch and guar gum, *Ind Crops Prod* 86 (2016) 342-352.
- [11] L. Ren, X. Yan, J. Zhou, J. Tong, X. Su, Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films, *Int. J. Biol. Macromol.* 105 (2017) 1636-1643.
- [12] G.-Z. Yin, X.-M. Yang, Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go, *J. Polym. Res.* 27(2) (2020) 1-14.
- [13] J. Wróblewska-Krepsztul, T. Rydzkowski, G. Borowski, M. Szczypiński, T. Klepka, V.K. Thakur, Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposite-based packaging materials for sustainable environment, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 23(4) (2018) 383-395.
- [14] J. Rydz, M. Musioł, B. Zawidlak-Węgrzyńska, W. Sikorska, Present and future of biodegradable polymers for food packaging applications, *Biopoly. food des.* (2018) 431-467.
- [15] A.S. Luyt, S.S. Malik, Can biodegradable plastics solve plastic solid waste accumulation?, *Plastics to Energy*, Elsevier 2019, pp. 403-423.
- [16] D.G. Hayes, M.B. Anunciado, J.M. DeBruyn, S. Bandopadhyay, S. Schaeffer, M. English, S. Ghimire, C. Miles, M. Flury, H.Y. Sintim, Biodegradable plastic mulch films for sustainable specialty crop production, *Polymers for Agri-food applications*, Springer 2019, pp. 183-213.
- [17] Y.V. Vazquez, J.A. Ressa, M.L. Cerrada, S.E. Barbosa, E.M. Valles, Prodegradant additives effect onto comercial polyolefins, *J. Polym. Environ.* 27(3) (2019) 464-471.
- [18] P. Rizzarelli, M. Rapisarda, L. Ascione, F. Degli Innocenti, F.P. La Mantia, Influence of Photo-Oxidation on the Performance and Soil Degradation of Oxo-and Biodegradable Polymer-Based Items for Agricultural Applications, *Polym. Degrad. Stab.* (2021) 109578.
- [19] I. Jakubowicz, Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE), *Polymer degradation and stability* 80(1) (2003) 39-43.
- [20] F. Khabbaz, A.-C. Albertsson, Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system, *J. Appl. Polym. Sci.* 79(12) (2001) 2309-2316.
- [21] G.M. Ferguson, M. Hood, K. Abbott, Photodegradable high density polyethylene-based shopping bags—environmental hazard or blessing?, *Polym. Int.* 28(1) (1992) 35-40.
- [22] C. David, M. Trojan, A. Daro, W. Demartean, Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 37(3) (1992) 233-245.
- [23] P. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, V. Choudhary, Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant, *Express Polym Lett* 1(4) (2007) 208-216.

- [24] Y.-Z. Wang, K.-K. Yang, X.-L. Wang, Q. Zhou, C.-Y. Zheng, Z.-F. Chen, Agricultural application and environmental degradation of photo-bio-degradable polyethylene mulching films, *J. Polym. Environ.* 12(1) (2004) 7-10.
- [25] P.K. Roy, M. Hakkarainen, I.K. Varma, A.-C. Albertsson, Degradable polyethylene: fantasy or reality, *Environ. Sci. Technol.* 45(10) (2011) 4217-4227.
- [26] P. Tribedi, S. Dey, Pre-oxidation of low-density polyethylene (LDPE) by ultraviolet light (UV) promotes enhanced degradation of LDPE in soil, *Environ. Monit. Assess.* 189(12) (2017) 1-8.
- [27] F. Magalhães, F.C. Moura, R.M. Lago, TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants, *Desalination* 276(1-3) (2011) 266-271.
- [28] P.K. Roy, P. Singh, D. Kumar, C. Rajagopal, Manganese stearate initiated photo-oxidative and thermo-oxidative degradation of LDPE, LL-DPE and their blends, *Journal of Applied Polymer Science* 117(1) (2010) 524-533.
- [29] A.S. Babetto, M.C. Antunes, S.H. Bettini, B.C. Bonse, A Recycling-Focused Assessment of the Oxidative Thermomechanical Degradation of HDPE Melt Containing Pro-oxidant, *Journal of Polymers and the Environment* 28(2) (2020) 699-712.
- [30] G. Sunil, Y. Yang, A. Jae-Hyung, H. Hor-Gil, Biodegradation of polyethylene: a brief review, *Appl. Biol. Chem.* 63(1) (2020).
- [31] J. Liu, X. Fu, S. Chen, Y. Zhu, Electronic structure and optical properties of Ag₃PO₄ photocatalyst calculated by hybrid density functional method, *Appl. Phys. Lett.* 99(19) (2011) 191903.
- [32] W. Wu, F. He, Y. Wang, Reversible ultra-fast melting in bulk CdSe, *J. Appl. Phys.* 119(5) (2016) 055701.
- [33] P.-Q. Wang, Y. Bai, P.-Y. Luo, J.-Y. Liu, Ag₂O/Ag₃PO₄ heterostructures: highly efficient and stable visible-light-induced photocatalyst for degradation of methyl orange and phenol, *Micro Nano Lett.* 8(7) (2013) 340-344.
- [34] A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Y. Kuchmiy, Preparation of colloidal CdSe and CdS/CdSe nanoparticles from sodium selenosulfate in aqueous polymers solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 302(1) (2006) 133-141.
- [35] M. Sebaa, C. Servens, J. Pouyet, Natural and artificial weathering of low-density polyethylene (LDPE): Calorimetric analysis, *Journal of Applied Polymer Science* 47(11) (1993) 1897-1903.
- [36] W. Ho, C.Y. Jimmy, Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ nanoparticles, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 247(1-2) (2006) 268-274.
- [37] Y.P. Khanna, E.A. Turi, T.J. Taylor, V.V. Vickroy, R.F. Abbott, Dynamic Mechanical Relaxations in Polyethylene, *Macromolecules* 18(6) (1985) 1302-1309.
- [38] H. Zhou, G.L. Wilkes, Orientation anisotropy of the mechanical α relaxation of high-density polyethylene films having a well-defined stacked lamellar morphology, *Macromolecules* 30(8) (1997) 2412-2421.
- [39] K. Kuwabara, H. Kaji, F. Horii, Solid-state ¹³C NMR analyses for the structure and molecular motion in the α relaxation temperature region for metallocene-catalyzed linear low-density polyethylene, *Macromolecules* 33(12) (2000) 4453-4462.
- [40] I.S. Kolesov, R. Androsch, H.-J. Radusch, Effect of crystal morphology and crystallinity on the mechanical α - and β -relaxation processes of short-chain branched polyethylene, *Macromolecules* 38(2) (2005) 445-453.
- [41] Y. Cheng, G. Yu, The Research of Interface Microdomain and Corona-Resistance Characteristics of Micro-Nano-ZnO/LDPE, *Polymers* 12(3) (2020) 563.
- [42] H.L. Shen, P.C. Zhou, Research in Non-isothermal Crystallization Kinetics of LDPE and inorganic particle composite films, *Advanced Materials Research, Trans Tech Publ*, 2014, pp. 8-12.
- [43] J.P. Jose, L. Chazeau, J.-Y. Cavaillé, K. Varughese, S. Thomas, Nucleation and nonisothermal crystallization kinetics in cross-linked polyethylene/zinc oxide nanocomposites, *RSC Adv.* 4(60) (2014) 31643-31651.
- [44] N.R.M. Aras, I.M. Arcana, Synthesis of manganese stearate for high density polyethylene (HDPE) and its biodegradation, *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing LLC, 2015, p. 070024.
- [45] S. Wang, J. Zhang, Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/titanium dioxide composites via melt blending, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115(1) (2014) 63-71.
- [46] C.D. Han, *Rheology and processing of polymeric materials: Volume 1: Polymer Rheology*, Oxford University Press on Demand 2007.

[47] M. Hakkarainen, S. Karlsson, A.-C. Albertsson, Rapid (bio) degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms—low molecular weight products and matrix changes, *Polymer*, 41 (2000) 2331-2338.