Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 6, No.3 page 3-18 ,fall 2022

key words

polymer degradation

photo-catalyst

pro-oxidant

DMTA

viscometry

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

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 پلیاتیلن کمچگالی حاوی پرواکسیدانت و فتوکاتالیست عبدالناصر قره داشلی، سعید مرتضوی [*] ، حامد رشیدی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، شاهرود، ایران	یژوہش می کاربردی چ مہندسی سمی - پلیمر
چگیسده موضوع تحقیق: سرعت کند تخریب زیستی پسماندهای پلاستیکها، به خصوص انواع مختلف پلیاتیلن منجر به مشکلات بسیاری برای محیط زیست می شود. برای کاهش این معضلات، پرواکسیدانتها به عنوان یک افزودنی به پلیاتیلن اضافه می شوند تا با تخریب نوری آن تخریب زیستی را تسریع کنند. در کنار پرو اکسیدانتها، به نظر می رسد که فتوکاتالیستها	فصلنامه علمی – پژوهشی بین رشته ای سال ششم، شماره ۳، نسخه ۱ پاییز ۱۴۰۱ ، صفحه ۱۸–۳
نیز میتوانند بر روی تخریب نوری پلیاتیلن اثر گذار باشند که هدف این مطالعه نیز بررسی همین ایده است. روش تحقیق: به منظور تسریع در تخریب کامپوزیتهای LDPE با سلنید کادمیوم (CdSe) و فسفات تری نقره (Ag ₃ PO) به عنوان فتو کاتالیست و استئارات منگنز به عنوان پرو اکسیدانت از طریق اختلاط مذاب تهیه شدند و بصورت فیلم درآمدند . نمونه ها با نور مرئی و فرابنفش تحت تابش قرار گرفتند. آزمون های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آزمون حرارتی- مکانیکی- دینامیکی (DMTA)، کالریمتری روبشی- تفاضلی (DSC) ، اندازه گیری های گرانروی سنجی	
و آزمون طیف سنجی مادن قرمز (FTIR) برای بررسی ریزساختار فیلمها مورد استفاده قرار گرفتند. افته در است تسبیبا نیسان TTIP نیسان است از است.	کلمـات کلیـدی
یافته های تحقیص خطیفهای ۲۱۱۶ ساندهنده افزایت قابل توجه در شاخص کربونیل و شاخص وینیل برای نمونه های دارای فتو کاتالیست بودند. همچنین تصاویر SEM مربوط به این نمونه ها مؤید تخریب نوری بیشتر و همگون تر برای این نمونه ها نسبت به نمونه های بدون فتو کاتالیست بودند.	تخریب نوری فتو کاتالیست
آزمون های دینامیکی-مکانیکی- حرار تی نیـز نشـان داد کـه نمونه های پلیاتیلنـی بـدون افزودنـی دارای مـدول بالاتـری نسـبت بـه نمونه های دیگـر بودنـد. هـر چنـد بـه دلیـل خـواص هسـته زایـی ذرات فتوکاتالیسـت، بلورینگـی آنهـا افزایـش داشـت. گرانـروی نمونههـای دارای فتوکاتالیسـت و پرواکسـیدانت نسـبت بـه پلیاتیلـن	پرواکسیدانت آنالیز حرارتی-دینامیکی-مکانیکی
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 انتایج آزمونها نشان داد کهترکیب فتوکاتالیستها با پرو اکسیدانتها اثر هم افنار می تخریب نمری LDPE دا د می مند تخریب آن را سیار بیشت از زمانی که	گرانرویسنجی

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-05-14]

مس**ئول مکاتبات:** افزایتی بر تحریب بوری ۲ ۱۹۵۵ داره و رونت تحریب ای را بسیار بیسر s.mortazavi@iau-shahrood.ac.ir فقـط از پرواکسـیدانت بـه تنهایـی اســتفاده شـود، تسـریع میکنـد.

۱– مقدمه

پلیمرها موادی نسبتاً ارزان با خواص بسیار خوب هستند که در بسیاری از صنایع برای ساخت طیف وسيعى از محصولات مورد استفاده قرار مى گيرند، به طوری کے زندگی امروزی بدون آنہا غیرقابل تصور است[1]. در میان انواع گوناگون پلیمرها، گونههای مختلف پلی اتیلن، بزرگترین گروه و پرمصرفترین آنها هستند. پلیاتیلن به دلیل قیمت پایین و فرایندپذیری عالی در کنار خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، گرمانـرم بسـیار مفیـدی اسـت. کاربـرد اصلـی پلیاتیلـن در صنعت بسته بندی است که در آن تولیدات، فقط یک بار مصرف هستند و معمولاً در کمتر از یک سال پس از تولیـد دور ریختـه میشـوند. متأسـفانه تجزیـه زیسـتی پلیاتیلن بسیار کند است و در نتیجه مشکلات و آلودگیهای زیست محیطی فراوانی را به دنبال دارد]۵-۲[. 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 میکند. زیرا این ذرات ریز راحت را قطعات بزرگتر در درون خـاک و آب جابجـا می شـوند.

روش های مختلفی برای کاهش اثرات زیانبار اقتصادی و زیست محیطی این بسته بندیهای پلیاتیلنی یکبار مصرف پیشنهاد شده است. مستقیم ترین راه حل، بازیافت ضایعات پلیاتیلن و تولید محصولات جدید از آنها است. اما این روش نیازمند سورتینگ بالادستی و تجهیزات گران قیمت یا نیروی انسانی فراوان است کے منجر بے غیررقابتی شدن این مواد در مقایسہ با پلیاتیلن خام میشود. بنابراین، تنها درصد کملی از ضایعات پلیمری به طور عملی بازیافت می شوند [۶]. استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر مانند نشاسته و پلے (لاکتیک اسید) بے جای پلی اتیلن یا اختلاط پلیاتیلن با آنها روش دیگری است که توسط بسیاری از نویسندگان مورد مطالعه قرار گرفته است[۱۱-۷]. با این حال، فرآیند پذیری پایین و خواص مکانیکی ضعیف محصولات نهایی در کنار قیمت بالاتر این پلیمرهای زیست تخریب پذیر، استفاده از آنها را محدود مىكند[18-١٢].

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، معمولا نمکهای فلزات واسطه هستند، به ویژه آنهایی که دارای اسیدهای چرب بلند مانند اسید استئاریک هستند. منگنز[۲۰،۱۹]،

آهن [۲۱،۲۲]، كبالت [۲۳]، نيكل [۲۴] و ساير فلزات واسطه که خاصیت اکسیداسیون نوری موثر و بالایے را از خود نشان میدهند، از جمله مهمترین فلزات واسطه ای هستند که به این منظور مورد مطالعه قرار گرفته اند. اکسیداسیون نوری پلیاتیلن و نقش پرو اکسیدانت در ایــن مکانیســم نســبتاً پیچیــده اســت و هنــوز دقیقــاً درک نشده است. به طور خلاصه، ابتدا زنجیرههای پلیاتیلن در اثر گرما، تنش مکانیکی ، مولکول های برانگیختـه اکسیژن هـوا و آب و یا در اثـر پرتوهای پرقدرت الكترومغناطيسي مانند اشعه فرابنفش خورشيد تبديل به ماكروراديكال هاى پلى اتيلن با گروهماى فعال پراکسیدی می شوند [۲۵]. سیس، یونهای فلزات واسطه، ماکرورادیکال ها و پراکسیدها را تجزیه کرده و آنها را به مولکلولهای کوچکتری با گروههای عاملی آبدوست مانند کربونیل ها یا اسیدهای کربوکسیلیک تبديل كنند. در نهايت اين مولكول ها مي توانند توسط میکروارگانیسمها مصرف شوند و در نتیجه سرعت تجزیه زیستی پلیاتیلن را افزایش میدهند[۲۶]. هنگامی که ضایعات پلی اتیلن در محیط دور ریخته می شوند، دو عامل اول (حرارت و تنش مكانيك) معمولاً وجود ندارند و فقلط نور خورشيد وجود دارد.تنها بخش كوچكي از طـول مـوج نـور خورشـيد در محـدوده اى قـرار دارد كـه دارای قدرت کافی برای جداکردن 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 فتوکاتالیستهای با شکاف انرژی کم که میتوانند بخش های نور مرئی نور خورشید را جذب کنند به بستر پلیاتیلن اضافه شوند، می توانند با جـذب انرژی پر توهای خور شـیدی فعال شده و گروههای پراکسید را روی زنجیرههای پلیمری ایجاد کنند[۲۷]. بنابراین ترکیب پرواکسیدانت و فتوكاتالیست میتواند دركنار هم نقش موثری در افزایے سرعت تخریب نوری پلی اتیلن داشته باشد که این ایده تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته و لذا بررسی آن موضوع اين 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) [۳۰–۲۸] همراه با دو فتوکاتالیست با شکاف انرژی بسیار کم بررسی شد. این دو فتوکاتالیست فسفاتتری نقره (مAg,PO) و سلنید کادمیوم (CdSe) هستند که به ترتیب دارای شکاف انرژی بسیار پایین برابر با ۲٫۴ [۳۱] و ۱٫۸۵ [۳۳] الکترون ولت (ev) هستند. شکاف انرژی پایین آنها در محدوده انرژی نور خورشید (۲٫۲ تا ۳ پایین آنها در محدوده انرژی نور خورشید (۱٫۷ تا ۳ پلیاین کمچگالی (LDPE) با استفاده از آنالیزهای پلیاتیلن کمچگالی (SEM) با استفاده از آنالیزهای

۲- بخش تجربی ۲-۱ مواد

گرفـت.

گرانول های LDPE0200) LDPE ز(۲,۱۶ kg, ۱۹۰°C) , ,MFI=۲gr/۱۰min چگالیی=MFI امام (ایران) و یودر استئارات منگنز از شرکت استابلایزر ايران خريدارى شد. براى سنتز فتوكاتاليستهاى 4g,PO و CdSe نيـز ، تمـام واكنـش دهندههـاي اوليـه (CdSO_{ϵ}, $AH_{\epsilon}O_{\epsilon}$ Na_{ϵ}SO_{ϵ} , $Na_{\epsilon}HPO_{\epsilon}$, $AgNO_{\epsilon}$) با خلوص بالا (بیش از ۹۹٪) از شرکت Merck (آلمان) خریداری ش_دند.

۲-۲ آماده سازی فتوکاتالیستها

برای تولید ،Ag,PO، ابتدا ۱٫۲۲ گرم پودر ،AgNO در ۲۵ میلی لیتر آب خالص حل شد. در مرحله دوم، ۳۳،۰ گرم پودر ،Na_rHPO در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه دیگر حـل شـد و محلـول بدسـتآمده بـه آرامـی بـه محلـول AgNO_" اضافه شد. محلول تیتر شده و به مدت حدود ۸ ساعت در دمای C° ۸۰ هـم زده شـد. ذرات نمک Ag PO بهدستآمده در ظرف ته نشین شده و جمع آوری شد

بررسی تخریب نوری پلیاتیلن کمچگالی...

°C ۱۰۰ رفلاکس شد که منجر به تشکیل محلول آبی NatSeSO۳ گردیـد. محلـول دیگـری بـا حـل کـردن ۲٫۶۸ گرم CdSO₂, AH₂O در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه تهیه شـد و با محلـول اول مخلـوط شـد و بـه مـدت ۳ سـاعت رفلاکس شد. ذرات CdSe ته نشین شدند و یس از جدا شـدن از محلـول بـا آب و اتانـول شسـته و در نهایـت در دمای [°] ۶۰ به مدت حدود ۳ ساعت خشک شدند. خلاصـه مكانيسـم واكنـش بـه شـرح زيـر بـود[۳۴] :

 $Na_2SO_3 + Se \rightarrow Na^{2+} + SeSO_3^{2-}$

 $2SeSO_3^{2-} + Cd^{2+} \rightarrow [Cd(SeSO_3)_2]^{2-}$ (1)

 $[Cd(SeSO_3)_2]^{2-} + 2OH^- \rightarrow CdSe + SeSO_3^{2-} + SO_4^{2-} + H2O$

ساختار شیمیایی دو فتوکاتالیست (¿Ag, PO و CdSe) با آزمایش های اشعه ایکس و FTIR مورد تأیید قرار گرفـت. ۲-۳ فرآیند

گرانول های یلی اتیلن با استفاده از مخلوط کن داخلی (Germany ,۹۰ Haake, HBI System) در دمای° ۱۶۰ و دور موتور ۳pm ۶۰ به مدت ۵ دقیقه ذوب شدند. در مرحله بعد مقادیر مناسبی از مواد افزودنی (طبق جـدول ۱) بـه پلی اتیلـن ذوب شـده اضافـه شـد و در همـان دمای C° ۱۶۰ 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 مخلـوط شـد. در مرحلـه نهایـی، نمونـه بـا اسـتفاده از فرآيند قالبگيري فشاري (پرس Toyosiki، توکيو، ژاپـن) در دمـای C° ۱۶۰، فشـار ۲۵ MPa و زمـان ۲ min بـه یک فیلے نازک تبدیل شد. میانگین ضخامت نمونهها حدود μm بود. همچنین یک فیلم پلیاتیلن کنترل بدون هیچ گونه مواد افزودنی در شرایط مشابه برای مقایسه با نمونههای دیگر تهیه شد.

۲-۴ روش تابش

یـک جعبـه MDF خانگـی بـه ابعـاد۳MDF خانگـی برای انجام فرآیند تخریب نوری نمونهها با شش لامپ و به مدت یک شب در آون خشک شد. واکنش حاصل به شرح زیر بود[۳۳] :

 $3AgNO_{3(aq)} + 2Na_2HPO_{4(aq)} \rightarrow$

$$Ag_{3}PO_{4(s)} + 3NaNO_{3(aq)} + NaH_{2}PO_{4(aq)}$$
(1)

مراحل سنتز CdSe با مراحل Ag PO متفاوت بود. ابتـدا ۲٫۲ گـرم "Na_sSo در ۱۰ میلـی لیتـر آب خالـص حـل شـد. از سـوی دیگـر، ۰٫۸۴ گـرم پـودر عنصـر Se در محلول پراکنده شد. محلول به مدت ۳ ساعت در دمای

ساخته شد. در این جعبه لامپ از دو لامپ فرابنفش با توان ۱۹۸۸ (شرکت هیتاچی ژاپن)، یک لامپ ال ای دی با توان ۱۹۷۷ (شرکت لامپ پارس شهاب، ایران) با طول موج ۳۹۰ nm و سه لامپ نور مرئیهالوژن ۷۵۰ (Osram GmbH)، آلمان) برای شبیه سازی نور خورشید استفاده شد. یک دایره به قطر ۱۰ سانتی متر از هر نمونه بریده شد و در جعبه و در فاصله ۵ 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 ۴۰ پ و ۲۵ ۴۹ با کنترل کننده (مدل حال تابش نیز برای همه نمونهها ۴۵ روز بود.

۲-۵ آزمونها

SEM آزمون SEM

مورفولوژی نمونهها پس از تابش، با میکروسکوپ Mitra (XMU, Tescan, czeck Republic-۳ SEM) 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.

T-۵-۲ آزمون DSC

 $\text{%}Crystallinity = \Delta H_{(peak)} / \Delta H_{(z_1 \dots crystalline)}$

(٣)

کـه در آن _(crystallinex) ΔH آنتالپـی ذوب یـک گـرم LDPE بـا درجـه بلورینگـی ۱۰۰٪ اسـت و مقـدار آن برابـر بـا ۲۸۵J/g اسـت[۳۵] .

DMTA آزمون DMTA

آزمونهای DMTA با استفاده از دستگاه (-DMA instrument, (England 2000 TRITON, TRITEC شد. فیلمهای نمونه به شکل مستطیلی با ابعاد^۳ ۲۰×۳×۲۰برش داده شدند. دما از C° ۱۴۰ به C° ۱۲۰ با نرخ گرمایش C/min افزایش یافت. دامنه و فرکانس

نوسان به ترتیب ۳۰۰μm و ۱Hz بود.

۲-۵-۴ آزمون گرانروی سنجی

آنالیـز گرانرویسـنجی بـا اسـتفاده از رئومتـر MCR۳۰۰ انجـام شـد. (Graz,Austria) ، Paar Physica rheometer انجـام شـد. از هندسـه صفحـات مـوازی بـا قطـر صفحـه ۲۵ میلـی متـر و حالـت چرخشـی بـرای انـدازه گیـری گرانـروی نمونهها اسـتفاده شـد. فاصلـه بیـن صفحـات روی ۱ میلیمتـر تنظیم شد. نـرخ بـرش از ۱۰/۰ بـه ۲۰۱۶ تغییـر یافت. دمـای انجـام آزمـون ۲° ۱۶۰ بـود و تمامـی آزمایشهـای گرانرویسـنجی تحـت جـو نیتـروژن انجـام شـد.

FTIR آزمون

طیفسنجی مادون قرمز از فیلم های نمونه قبل و بعد از تابش با استفاده از طیف سنج Shimadzu) FTIR (سیام مدل ۸۱۰۰ ، ژاپن) با اندازه گیری شدت عبور امواج مادون قرمز در طول موجهای ^۲-۴۰۰۰ وبا حداقل هشت بار اسکن با وضوح ^۲ m انجام شد.

۳- نتایج و بحث ۳-۱ تصاویر SEM

شـكل ۱ تصاویـر SEM نمونهها را نشـان میدهـد. پلیاتیلـن خالـص و بـدون تابـش، سـطحی صـاف و بـدون هیچ گونـه بـی نظمـی دارد. بـرای پلیاتیلـن خالـص تابـش شـده، مقـداری تغییـر شـكل از طریـق بسـتر بـه دلیـل فرآینـد تابـش وجـود دارد. سطح نمونـه STC100 (كـه فقط حـاوی پـرو اكسـیدانت اسـت) دارای اعوجاجهای زیـادی است كـه تخریب بیشتری را نسبت بـه پلیاتیلـن خالص نشان میدهـد. از سـوی دیگـر، سـطوح نمونههای حـاوی نشان میدهـد. از سـوی دیگـر، سـطوح نمونههای حـاوی بـرو اكسـیدانت و یكی از دو فوتوكاتالیست، دارای عیـوب بسـیاری ماننـد سـوراخها و سـاختارهای پوستهپوسـته هسـتند كـه الگـوی تخریـب رایـج در پلاسـتیکها شـتند. ایـن نتایـچ، افزایـش تخریـب بسـتر را بـه دلیـل اثـر هـم افزایـی از بـکار بـردن همزمـان فتوكاتالیست و پـرو

علاوه بر شدت تخریب نوری، توزیع نواحی تخریب شده در کل بستر نیز برای تخریب زیستی پلیاتیلن مهم است. زیرا اگر نواحی خاصی بدون تخریب نوری باقی بماند، بعدا 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 شرمارش و هیستوگرام



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

Heterogenous photo-degradation of the matrix



Homogenous 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 می شود، برای نمونههای دارای فتوکاتالیست، تناوب و تکرار در هر ناحیه تقریباً یکسان است، در حالی که برای فیلم پلی اتیلن بدون مواد افزودنی، شدت تخریب نوری در هر ناحیه بسیار متفاوت است که نشان دهنده توزیع ناهمگونی آنها است.

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.

۳-۲-۱ مدول کشسانی

شـکل ۴ تغییـر مـدول کشسـانی نمونههـا را در مقابـل دمـا نشـان میدهـد. همانطـور کـه مشـاهده میشـود، مـدول کشسـانی فیلـم LDPE کنتـرل کـه مـورد تابـش قرار نگرفتـه است، بزرگتـر از نمونههای دیگـر در کل بازه دمایـی مـورد مطالعـه اسـت کـه نشـان میدهـد هیچ گونـه تخریبـی صـورت نگرفتـه اسـت.

فیلم LDPE بدون هیچ گونه افزودنی تخریب کننده در رتبه دوم قرار دارد. مدول کشسانی فیلم STC۱۰۰ ک 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 فتوکاتالیست EDPE نشان میدهد که سلنید کادمیوم از نظر تخریب حاوی تمام مواد افزودنی (نمونه STC۱۱۱) نقره دارد.فیلم حاوی تمام مواد افزودنی (نمونه STC۱۱۱)



Cumulative





فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر

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

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



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

شـکل tanδ ، ۵ نمونههای پلی اتیلنے را نشان مىدهـد. نمونـه شـاهد، فيلـم پلىاتيلـن بـدون هيـچ گونـه افزودنے و فیلے LDPE کے فقےط حےاوی پرواکسےبدانت است، روندهای یکسانی دارند و تنها یک پیک پهن وجـود دارد. در حالـی کـه نمونههایـی کـه شـامل هـر دو یرواکسیدانت و فتوکاتالیست هستند، پیکهای متعددی را نشان میدهند. پیکهای tanδ پلیاتیلن LDPE به شدت تحت تأثیر ساختار بلوری بستر LDPE قرار دارند [۴۰-۳۸]. بنابراین، درجه بلورینگی و اندازه سلول بلورهای پلی اتیلن می تواند باعث جابجایی، حذف یا ایجاد برخی از پیک های جدید در نمودارهای ضریب اتــلاف شــود. بنابرايــن بررســى بلورينگــى لايەهـاى یلیاتیلن برای مطالعه نمودارهای tanδ ضروری است کے این اندازہ گیری توسط آزمون DSC انجام شد. درجه بلورینگی هر نمونه در جدول ۳ نشان داده شده است. فيلم هاى حاوى فتوكاتاليست داراي بالاترين درصد بلورینگے هستند. این را میتوان به وجود ذرات

دو فتوكاتالیست را ثابت مىكند. برخي از مطالعات اثر ہے افزایے ترکیب CdSe با سایر کاتالیزورہای نوری را نشان دادند. به عنوان مثال، هو و يو [۳۶] با استفاده از یک روش فوتوشیمیایی، CdSe حساس شده با TiO را سـاختند. نتایـج آنهـا تأییـد کـرد کـه حسـاسکننده نـور cdSe با اندازہ کوانتومے، یاسخ طیفے نانوذرات TiO را به مناطق مرئی گسترش میدهد و همچنین انتقال الکتـرون بیـن ذرهای از CdSe بـه TiO, را تسـهیل می کنـد. در مطالعه دیگر، جو و همکاران [۳۷]، نانوکامپوزیتهای CdS-Ag PO را با رشد بلور فسفات ری نقره با عامل پوشاننده و متعاقباً نقاط کوانتومی CdS با بار مثبت، سنتز كردند. نانوكامپوزيت فعاليت فتوكاتاليستي بالاتري نسبت به نانوبلورهای CdS یا Ag, PO, به تنهایی نشان داد. این موضوع به طول عمر طولانی الکترون ها و حفرهها و بهبود جذب نور مرئی کامپوزیتهای فتوكاتاليست نسبت داده شد.

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

فتوكاتالیست نسبت داد كه به عنوان عوامل هسته زاى قوى عمل مىكنند و باعث تشكيل بلورهاى پلى اتيلن مے ، شـوند [۴۲–۴۱]. ابعـاد ذرات فتو کاتالیسـت بسـیار ریـز و نزدیـک بـه اندازههـای نانـو اسـت کـه باعـث تشـدید اثــرات هســـته زايـــي آنهــا ميشــود [۴۳]. ايــن در حالــي است که اندازه ذرات استئارات منگنز نسبتاً درشت و بسیار بزرگتر از کاتالیزورهای نوری است.علاوه بر این، نقطه ذوب استئارات منگنز تقریبا با یلی اتیلن خالص یکسان بودہ و حتی اندکی کمتر از بستر پلیاتیلن 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 پلیاتیلن عمل میکند و باعث کاهش بلورینگی آن می شود. برخی مطالعات نیز این نظر را تایید میکنند. به عنوان مثال، Akishino و همکاران رفتار حرارتی و دینامیکی موم پلیاتیلن و مخلوط پارافین را بررسی کردند و منحنی های DMTA آنها نشان می دهد که افزودن جزء پارافین باعث کاهش دمای انتقال پلی اتیلن می شود.

> 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.

فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر

دلالت دارد زیرا دمای ذوب با افزایش ضخامت صفحات بلوری بیشتر می شود [۴۵]. از طرف دیگر نمونههای حاوی افزودنی های فتو کاتالیست به شدت تخریب شده اند و در نتیجه وزن مولکولی آن ها و دماهای انتقال آنها کاهش می یابد. به عبارت دیگر، ذرات فتو کاتالیست اثرات متناقضی بر ساختارهای بلوری و دماهای انتقال محیم تر کرده و دماهای انتقال را افزایش میدهند و از طرف دیگر برخی زنجیره های پلیمری را تخریب کرده و دماهای انتقال آنها پیکهای انتقال چندگانه را از خود نمودارهای مختلف را کاهش میدفند و از نشان میدهند که دلیلی بر وجود زنجیره های پلیمری به طول های مختلف و بلورهای با ضخامت متفاوت می باشد.

همانط ور که در بخش قبل بحث شد، خواص دینامیکی لایه های 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 زنجیره های LDPE، بررسی خواص آنها در حالت مذاب که ساختار بلوری وجود ندارد، ضروری است. گرانروی بهترین انتخاب برای تخمین تغییرات وزن مولکولی نمونه ها است. شکل ۶ گرانروی نمونه ها را در مقابل سرعت

جدول ۳- درصد بلورینگی (_c X و X_f)، دمای بلورنگی و ذوب (_c T و T) و آنتالپیهای ذوب و بلورینگی (ΔH و ΔH و ΔH) 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 of	$\text{or }\Delta H_{f}$) of the
samples during cooling (index c) or heating cycles (index f).	

Sample	Tc (°C)	Tf (°C)	ΔHc (J/g)	ΔHf (J/g)	Xc (%)	Xf (%)
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.

برشی نشان میدهد.

دارد 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 برازش داد.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^a\right)^{\frac{n-1}{a}} \tag{(f)}$$

که در آن η، ،η₀، η₀ ، γ، λ و η 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 بر ی س ی ی همانط ور ک مشاهده می شود، گران وی فیلمهای پلی اتیل شاهد بالاترین مقدار بین نمونه ها است. با این حال، LDPE خالص و بدون هیچ افزودنی (که تحت تابش بوده است) دارای گران وی تقریباً یکسانی در کل محدوده سرعت برشی است که نشان می دهد تقریبا معیچ تخریبی صورت نگرفته است. جایگاه سوم متعلق به LDPE حاوی افزودنی های استئارات منگنز است که به دلیل تخریب نوری زنجیره های آن و کاهش وزن مولکولی، گران وی بسیار پایین تری نسبت به نمونه خالص دارد. گران وی نمونه های حاوی استئارات منگنز و فتوکاتالیست نیز کاهش بسیار بیشتری نشان می دهد. فتوکاتالیست نیز کاهش بسیار بیشتری نشان می دهد. است، کمترین مقدار گران وی را بین تمام نمونه ها

غیرنیوتنی را نشان میدهد و توان پاورلا است. جدول ۴ پارامترهایی را نشان میدهد که برای برازش دادهها برای هر نمونه استفاده شده است. گرانروی در برشی صفر (η_۰) مفیدترین داده به دست آمده از خواص رئولوژیکی است و میتواند برای تخمین میانگین وزن مولکولی پلیمرها استفاده شود. سادهترین معادله ای که گرانروی صفر را به وزن مولکولی (M) مرتبط میکند به شرح زیر است[۴۶] :

 $\eta_0 \propto {
m M}_{
m w}^{3.4}$

(۵)

نسبت وزن مولکولی تخمین زده شده با استفاده از این معادله به نمونه پلیاتیلن شاهد (که فرض می شود 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 پلیاتیلن خالص تابش نشده نشان میدهد. این در حالی است که پرو اکسیدانت به تنهایی وزن مولکولی

جدول ۴- پارامترهای مدل Carreau-Yasuda به همراه نسبت وزن مولکولی نمونه های تحت تابش (M) نسبت به وزن مولکولی نمونه کنترل (M۰) 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/M0).

بدس

ـت می آیــد:

Code	η0 (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

 $CI=A_{carbonyl}/A_{methylene} \times 1 \cdot \cdot \chi$

(۶)

پارامتر دیگر برای بررسی تخریب پلیاتیلن شاخص وینیل(CV) است که از تقسیم بیشینه جذب در محدوده پیوندهای دوگانه (۱۶۲۰– ۲۰۵۰ Avinyl:) بر پیک جذب گروه های متیلن LDPE بدست میآید: CV=A_{vinvl}/A_{methvlene} ×۱۰۰٪

در نمونههای تابیش شده ظاهر می شود و در فیلم

كنتـرل LDPE وجـود نـدارد، طـول مـوج جـذب گسـترده

بیـن ۱۷۰۰ الـی ^۱-۱۸۰۰ اسـت کـه بـه گـروه کتونـی

(C=O) مربوط است. همچنین برخی پیکهای دیگر از قبیل هیدروکسیل (^۲-۳۵۰۰ ۳۵۰۰) و همچنین

اتر (^۱-۱۳۰۰ - ۱۳۰۰) و حتی گروه های آلکان (۱۹۰۰ - ۹۶۰ - ۲۳۰) ظاهر شدند که تایید می کند تعداد

بیشتری از یک نوع محصولات اکسیداسیونی وجود

دارد. در حقیقت فرآیند اکسیداسیون پلیاتیلن ممکن است منجر به تشکیل محصولات مختلف مانند کتونها

، آلدهیدها، الکلها، اسیدهای کربوکسیلیک، اترها، استرها، آلکانها و آلکنها شود[۴۷]. 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 جـذب محـدوده کربونیـل در ۱۷۵۰ cm

(Acarbonyl) بر پیک جذب گروہ ہای متیل LDPE در

(Amethylene) ۱۴۵۰ cm^{-۱}) به عنوان یک مرجع داخلی

(Y)

جـدول ۵ مقـدار IDو CV نمونههای LDPE مـورد تابـش را نشـان میدهـد. از نتایـج مشـخص اسـت کـه فیلمهای LDPE کـه حـاوی پرواکسـیدانت هسـتند، مقـدار ID وCV بالاتـری نسـبت بـه نمونههای بـدون پرواکسـیدانت دارنـد کـه نشـاندهنده تخریـب نـوری بالاتـر آنهـا اسـت. همچنیـن فیلـم پلیاتیلنـی کـه فقـط پرواکسـیدانت دارد، نیـز میـزان

برای نمونه حاوی CdSe شدیدتر از نمونه با مAg, PO است. است. شکاف انرژی CdSe بسیار کمتر از مونه با Ag, PO است و بنابرایین ظرفیت جـذب پرتوهای الکترومغناطیسی بالاتری دارد که منجر به تأثیر بیشتر آن بر تخریب زنجیرههای پلیاتیلین می شود. ترکیب فتوکاتالیستها با افزودنیهای پرواکسیدانتی منجر به تخریب شدیدتر بستر پلیاتیلنی در مقایسه با استئارات منگنز به تنهایی می شود که این خود باز هم اثر برهمنهی این دو نوع افزودنی تخریبکننده را بر تخریب نوری

را نزدیک به ۵۰٪ کاهـش میدهـد. کاهـش وزن مولکولـی

۳–۴ آزمون FTIR

شـکل ۲ طیف FTIR نمونهها ، قبل و بعد از تابش و اکسیداسیون را نشان میدهد. مهمترین پیک که



شكل ۲- طيف FTIR نمونه قبل و بعد از تابش. Figure 7. FTIR spectrum of the samples before and after irradiation.

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

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

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 پلیاتیلن نشان میدهد.

۴– نتیجه گیری

فیلمهای کامپوزیتی از پلیاتیلن 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 SEM، DSC و گرانرویسنجی 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 پلیاتیلن را برای نمونههای حاوی فتوکاتالیست نشان داد. نایج MTA ک

که مدول نمونه های حاوی فتو کاتالیست و پرواکسیدانت با شدت بیشتری نسبت به نمونههای دیگر کاهش می یابد. این در حالی بود که نتایج آزمون DSC تبلور بالاتری را برای نمونه های حاوی فتو کاتالیست به دلیل اثر عامل هستهزایی آنها نسبت به LDPE خالص نشان میداد. نمودار tanδ نمونهها، پیکهای متعددی را برای فیلمهای حاوی فتوکاتالیست نشان داد که نشاندهنده وجود زنجيرههای پلیاتیلن به طولهای مختلف و وجود صفحات بلوری به اندازههای متفاوت بود.گرانـروی نمونههـای تابـش شـده بـه طـور قابـل توجهـی در مقایسه با فیلم شاهد کاهش یافته و مدل سازی داده ای گرانروی سنجی کاهش شدید وزن مولکولی بستر پلیاتیلن را هنگامیکه افزودنیهای تخریب کننده نوری و پرواکسیدانت به طور همزمان استفاده می شوند 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. ایـن نتایـج اثـر هـم افزایـی فتوکاتالیسـت و پـرو اکسـیدانت را بر تخریب نوری پلی اتیلن تایید می کند.

[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 14C in polyethylene to 14CO2 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 14CO2 by molds like fusarium redolens from 14C labeled pulverized highdensity 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. Avérous, J. Njuguna, E. Nassiopoulos, 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 poly-

mers: 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, Elsevier2019, 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, Springer2019, pp. 183-213.

[17] Y.V. Vazquez, J.A. Ressia, 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. Demarteau, 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-biodegradable 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 ultrafast 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 Demand2007.

[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.

کی فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر