

Effect of Organoclay on Photooxidation of Mulching Films Based on Low Density Polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate Containing Ca-stearate as a Pro-oxidant

Samaneh Rajabi and Mitra Tavakoli*

Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Yazd University,
P.O. Box: 89195-741, Yazd, Iran

Received: 3 March 2015, accepted: 21 November 2015

ABSTRACT

Polymer materials have been increasingly accumulated in the environment and led to an interest in solving waste disposal problems through replacement of inert and non-biodegradable materials by biodegradable alternatives. A very high demand on low density polyethylene (LDPE)/ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers as suitable film materials applicable in the agricultural industry, because of their flexibility and high quality features, has particularly increased concerns over the degradation of these films. The effect of organoclay Cloisite15A and calcium stearate on the photo-degradation behavior of lowdensity polyethylene (LDPE)/ethylene-vinyl acetate (EVA) (70/30) films was investigated in this study. First the best feeding sequence was found by X-ray diffraction (XRD) for nanoclay dispersion, and the extruded cast films of LDPE/EVA (60-80 μm) containing 2% w/w calcium stearate and 2% w/w organoclay were prepared. Photocatalytic degradation of the LDPE/EVA composite films was carried out under ultraviolet (UV-A) light irradiation for 72 h. The progress of degradation was followed by monitoring the changes incurred in the samples using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and carbonyl index calculation, thermogravimetric analysis (TGA) and tensile properties (tensile strength and elongation-at- break). It was observed that the LDPE/EVA samples with no additives did not exhibit significant changes when subjected to photooxidation but calcium stearate showed a strong accelerating effect on the rate of photooxidation of films. The presence of organoclay, in enhancing the mechanical, thermal and barrier properties, did not influence the photooxidation mechanism significantly. In other word, the susceptibility of LDPE/EVA composite containing calcium stearate and organoclay to photooxidation was similar to that of LDPE containing Ca-stearate.

Keywords:

low density polyethylene (LDPE), ethylene-vinyl acetate (EVA), pro-oxidant, organoclay, calcium stearate

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mtavakoli@yazd.ac.ir

اثر نانو خاک رس اصلاح شده بر اکسایش نوری فیلم‌های کشاورزی پلی اتیلن کم‌چگالی (LDPE) - اتیلن وینیل استات (EVA) حاوی کلسیم استئارات به عنوان کمک‌اکسنده

سمانه رجیبی، میترا توکلی*

یزد، دانشگاه یزد، مجتمع فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۲، پذیرش: ۱۳۹۴/۸/۳۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۱،
صفحه ۵۴-۴۵، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

مواد پلیمری به مقدار بسیار زیادی در محیط زیست انباشته شده‌اند. آلودگی‌های زیست‌محیطی ایجاد شده به مواد پلیمری باعث توجه زیاد پژوهشگران به روش‌های جایگزینی مواد پلیمری تخریب‌ناپذیر با مواد زیست‌تخریب‌پذیر شده است. با توجه به حجم زیاد مصرف پلاستیک‌ها در صنعت کشاورزی و اینکه کوپلیمرهای پلی‌اتیلن کم‌چگالی-اتیلن وینیل استات به دلیل بهبود کیفیت و انعطاف‌پذیری بهتر در تولید فیلم‌های کشاورزی استفاده می‌شوند، در این پژوهش، اثر نانو خاک رس اصلاح شده و کلسیم استئارات بر اکسایش نوری فیلم پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE)-اتیلن وینیل استات (EVA) به نسبت ۲۰/۷۰ بررسی شده است. ابتدا بهترین ترتیب خوراکی برای پراکنش نانو خاک رس در آمیخته با آزمون پراش پرتو X (XRD) بررسی شد. سپس، فیلم‌های پلی‌اتیلن کم‌چگالی-اتیلن وینیل استات حاوی ۲٪ وزنی ترکیبات کلسیم استئارات و نانو خاک رس با ضخامت ۸۰-۶۰ μm تهیه و به مدت ۷۲ h در معرض پرتو فرابنفش (UV-A) قرار گرفتند. برای بررسی مقدار اکسایش نوری نمونه‌ها، آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR) و محاسبه شاخص کربونیل، آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) و آزمون‌های خواص کششی (استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی) انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد، نمونه بدون افزودنی LDPE/EVA تغییرات شایان توجهی در طول اکسایش نوری نشان نمی‌دهد، اما کلسیم استئارات اثر بسیار زیادی بر تسریع اکسایش نوری کامپوزیت دارد، همچنین، وجود نانو خاک رس اصلاح شده با وجود اثر آن بر بهبود خواص مکانیکی و خواص ممانعتی گرمایی، اثر چندانی بر سازوکار اکسایش نوری آمیخته ندارد. به عبارت دیگر، اکسایش نوری آمیخته حاوی ترکیبات کمک‌اکسنده (استئارات کلسیم) و نانو خاک رس، اکسایش و اکسایش نوری مشابه با آمیخته حاوی کلسیم استئارات به تنهایی دارد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE)،
اتیلن وینیل استات (EVA)،
کمک‌اکسنده،
نانو خاک رس اصلاح شده،
کلسیم استئارات

مقدمه

از آنجا که در دنیا استفاده از پلاستیک‌ها به تدریج افزایش یافته، مشکلات زیست‌محیطی این مواد به دلایل اقتصادی و زیست‌محیطی به چالشی مهم تبدیل شده است [۱]. همین موضوع توجه پژوهشگران را به استفاده از پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر جلب کرده است. استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر راه حل بسیار مناسبی برای کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی است [۲]. امروزه از سه روش عمده برای ساخت پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر استفاده می‌شود که عبارت از پلاستیک‌های بر پایه نشاسته (هایدرو)، پلاستیک‌های بر پایه پلیمر ترکیبی با هایدرو [۳] و پلاستیک‌های بر پایه پلیمر به همراه افزودنی‌های کمک‌اکسنده هستند. این مواد، ترکیبات و کمپلکس‌های پیچیده فلزات اند، به طوری که ابتدا از ترکیبات کمپلکس عناصر فلزی مانند سرب و کادمیم استفاده می‌شود. اما از آنجا که این عناصر جزء عناصر سنگین و به شدت آلاینده محیط‌زیست بودند، دیگر از آنها استفاده نشد. در حال حاضر، از عناصر فلزات واسطه مانند آهن و حتی در سال‌های اخیر از کلسیم استنارات به عنوان کمک‌اکسنده استفاده می‌شود. این افزودنی‌ها با هر نوع آمیخته حاوی پلی اتیلن و پلی پروپیلن در ابتدای فرایند، آمیخته می‌شوند و به عنوان کاتالیزور سرعت فرایند تجزیه را با قرار گرفتن در معرض هر گونه نور، گرما و تنش افزایش می‌دهند. بررسی‌ها نشان داد، نوع اول از لحاظ اقتصادی و استحکام و نوع دوم از نظر سازگاری با محیط زیست مشکلاتی را در پی دارند [۴]. به همین دلیل پلاستیک‌های اکسوزیست‌تخریب‌پذیر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. اصطلاح تجزیه زیستی مواد پلیمری حاوی کمک‌اکسنده برای توصیف فرایند طی دو مرحله تخریب پلی‌اولفین استفاده می‌شود. مرحله اول شامل واکنش اکسیژن موجود در هوا با پلیمر است. کربن زنجیر اصلی پلیمر اکسید شده و در نهایت قطعه‌های مولکولی کوچک‌تر شکل می‌گیرد. این مرحله فرایند غیرزنده (abiotic) است. [۵].

در مرحله دوم، تجزیه محصولات اکسایش به وسیله میکروارگانیسم‌هاست که در آن کربن اکسید شده زنجیر اصلی پلیمر را مصرف کرده و در نتیجه مواد را به H_2O ، CO_2 و کود تبدیل می‌کنند. در مرحله اول تجزیه، تخریب اکسایشی پلیمر با پرتو فرابنفش (UV) (اکسایش نوری) یا با اکسایش گرمایی با استفاده از گرما طی گذشت زمان، شتاب می‌گیرد. اکسایش غیرزنده اولیه مرحله مهمی است که آن را به عنوان سرعت معین‌کننده در تمام مراحل کار می‌شناسند [۶]. از سال ۱۹۵۰ فیلم‌های پلی اتیلنی در صنعت کشاورزی رواج یافت [۷]. مطالعات بسیاری روی تخریب فیلم‌های پلیمری حاوی کمک‌اکسنده انجام شده و زیست‌تخریب‌پذیری این فیلم‌ها در

مجاورت استنارات‌های گوناگون و اثر استنارات بر انواع مختلف ماتریس‌های پلیمری بررسی شده است [۸-۱۲]. Roy [۱۳] اثر کبالت استنارات به عنوان کمک‌اکسنده را بر فیلم‌های پلی اتیلن کم‌چگالی خطی (LLDPE) بررسی کرد. وی نشان داد، درصد ازدیاد طول تا شکست فیلم‌های LLDPE خالص پس از اکسایش گرمایی (قرارگیری نمونه‌ها در گرم‌خانه) و نوری (در معرض لامپ زنون) نسبت به پیش از آن تغییر شایان توجهی ندارد. در حالی که این مقادیر در فیلم‌های حاوی کبالت استنارات به شدت کاهش می‌یابد و با افزایش غلظت کبالت استنارات اثر آن در شروع اکسایش گرمایی و نوری افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد، غلظت‌های بیش از ۰/۵٪ وزنی، باعث شروع فرایند تخریب در مراحل اولیه و ایجاد شرایط نامطلوب در محصول می‌شود. Roy نشان داد، اکسایش نوری نسبت به اکسایش گرمایی مقدار تخریب بیشتری را در نمونه‌ها ایجاد کرده و فیلم‌های حاوی ۰/۵٪ کبالت استنارات پس از ۱۰۰ h قرار گرفتن در معرض لامپ زنون رفتاری مشابه با ۴۰۰ h قرارگیری داخل گرم‌خانه را نشان می‌دهند. در نتیجه، اثر کبالت استنارات بر تسریع در اکسایش نوری بسیار بیشتر از اثر آن در اکسایش گرمایی است. Reddy و همکاران [۱۴] اکسایش گرمایی نانوکامپوزیت پلی اتیلن حاوی و فاقد ترکیبات کمک‌اکسنده را نیز در همان سال بررسی کردند. آن‌ها وجود کمک‌اکسنده را در نمونه‌های نانوکامپوزیتی به عنوان عاملی مؤثر در اکسایش نمونه‌ها معرفی کردند. سازوکار آن شامل تولید رادیکال‌های آزاد است که با مولکول‌های اکسیژن واکنش داده و به افزایش سرعت اکسایش منجر می‌شوند. همچنین نشان دادند، افزودن نانو خاک بر تغییر چشم‌گیری در سازوکار اکسایش گرمایی پلی اتیلن‌های اکسوزیست‌تخریب‌پذیر ایجاد نمی‌کند. Vogt و همکاران [۱۵] نمونه‌های پلی اتیلن و پلی پروپیلن حاوی ۲٪ افزودنی‌های کمک‌اکسنده بر پایه آهن را پس از قرار گرفتن در معرض هوا در محیط تاریک و گرم (دمای $70^{\circ}C$) قرار دادند. آن‌ها روند تخریب نمونه‌ها را با اندازه‌گیری افزایش طول تا شکست و بررسی استحکام کششی به مدت ۴۵ روز بررسی کردند. پلی‌اولفین‌های حاوی کمک‌اکسنده بر پایه آهن تا پیش از زمان قرارگیری در برابر نور، تخریب بسیار کمی را داشتند و اکسایش گرمایی آن‌ها بسیار کمتر از اکسایش نوری بود. این مسئله نشانگر آن است که افزودنی‌های اکسوزیست‌تخریب‌پذیر بر پایه آهن می‌توانند برای تولید محصولات با زمان انبارداری یا زمان استفاده طولانی، تخریب کمتر در طول بازیافت و پس از آن تخریب سریع در معرض نور خورشید یا حتی در محیط تاریک استفاده شوند. Abrusci و همکاران [۱۶] اکسایش نوری کوپلیمر اتیلن وینیل استات (۹٪ وینیل استات) حاوی

15A (Cloisite 15A)، با چگالی $1/66 \text{ g/cm}^3$ از Southern Clay آمریکا خریداری شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن داخلی Brabender، مدل WHT 55 ساخت آلمان با ظرفیت 355 cm^3 مجهز به همزن نوع غلتکی، پرس داغ فشاری هیدرولیک مدل Dr. Collin, P200P ساخت آلمان، دستگاه XRD مدل Philips ساخت هلند، سرعت $0/2 \text{ s}^{-1}$ بین زاویه‌های 2θ برابر 12° – 2° ، دستگاه FTIR مدل EQUINOX ساخت آلمان با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} و شرایط 16° روبش در دقیقه در محدوده عدد موجی 4000 – 400 cm^{-1} ، دستگاه TGA-PL مدل TGA 1500 ساخت انگلستان با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا 600°C در جو N_2 ، دستگاه کشش SDL مدل MICRO350 ساخت شرکت شرلی انگلستان براساس استاندارد ASTM D638 و با سرعت $100 \text{ mm}/\text{min}$ و محافظه فرابنفش (UV-A) ساخت ایران به کار گرفته شد. در این پژوهش، برای شبیه‌سازی شرایط آب و هوایی ایران، شهر یزد در نظر گرفته شد که در ناحیه کویری کشور از آفتاب شدید و بنابراین شدت پرتوی فرابنفش زیاد برخوردار است.

با توجه به اینکه مقدار سالانه UV-A در یزد $87960 \text{ kJ}/\text{m}^2$ است، فاصله شعاعی تنظیم شده میان لامپ و نمونه‌ها 14 mm معین شد. با توجه به مشخصات لامپ UV استفاده شده و با در نظر گرفتن فواصل مزبور می‌توان شدت تابش (W/m^2) لامپ در نمونه‌ها را از معادله (1) محاسبه کرد (لامپ استفاده شده 18 W با طول 600 mm و قطر $25/6 \text{ mm}$ است):

$$\frac{P}{A} = \frac{18}{\pi * d * l} \text{ w}/\text{m}^2$$

زمان تابش در معرض UV در شهر یزد به مدت سه ماه که معادل با 72 h در معرض لامپ UV-A است

رایج‌ترین زمان مصرف فیلم‌های کشاورزی که با عنوان فیلم‌های مالچ شناخته می‌شوند، سه ماه است.

برای رطوبت‌زدایی، ابتدا نانوخاک رس به مدت 8 h در دمای 80°C در گرم‌خانه خلأ خشک شد. برای دستیابی به بهترین ترتیب خوراک‌دهی نمونه‌ها به سه روش آماده شدند. در روش اول نانوخاک رس به پلی‌اتیلن اضافه شده و پس از آن با EVA و کلسیم استئارات مخلوط شد (C-LDPE). در روش دوم نانوخاک رس با EVA مخلوط شده و

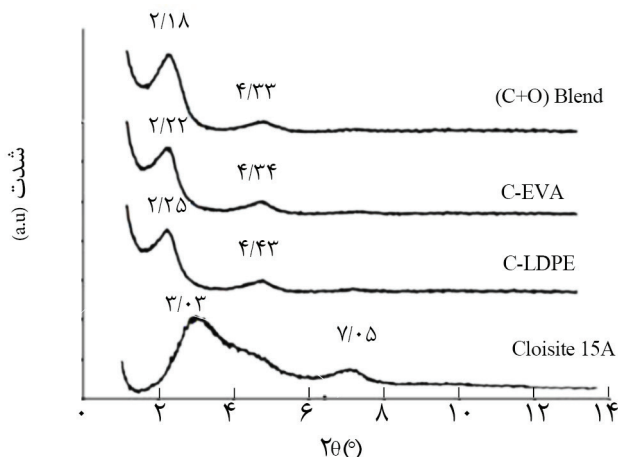
استئارات آهن و کلسیم را با استفاده از آزمون TGA بررسی کردند. نتایج حاکی از شکست زنجیرها و در نتیجه کاهش پایداری گرمایی فیلم‌های EVA بود. همچنین، تغییر نکردن موقعیت پیک‌های مرحله اول و دوم در نمودار DTGA بیانگر عدم اثر کاهش وزن مولکولی بر بیشینه مقدار تخریب بود. برای دستیابی به فرمول‌بندی افزودنی مناسب برای اکسایش فیلم‌های اکسوزیست تخریب‌پذیر پس از اتمام طول عمر مفید، مطالعه‌ای انجام گرفت تا خواص آن‌ها در مدت زمان مصرف در حد مطلوب باقی بماند و پس از آن اکسایش گرمایی با سرعت مناسب آغاز شد [17]. نشان داده شد، با استفاده هم‌زمان از کمک‌اکسنده و ضد اکسنده فنولی به مقدار مناسب می‌توان به تخریب کنترل شده فیلم‌ها دست یافت. نتایج نشان داد، $0/1\%$ وزنی از هر یک از افزودنی‌های ضد اکسنده و کمک‌اکسنده در طول فرایند مذاب، پایداری مناسبی نشان می‌دهند. این موضوع باعث می‌شود، خواص آن‌ها در طول زمان مصرف در حد مطلوب باقی بماند و پس از آن اکسایش گرمایی، با سرعت مناسبی داشته باشد.

امروزه به دلیل خواص و انعطاف‌پذیری بهتر EVA نسبت به LDPE، استفاده از آن در فیلم‌های پلیمری به‌ویژه به شکل آمیخته این دو پلیمر اهمیت بسیاری یافته است [18]. بنابراین، بررسی اثر کمک‌اکسنده روی این آمیخته از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همچنین از آنجا که نانوخاک رس نیز به‌عنوان عاملی مؤثر در بهبود خواص پلیمرها شناخته شده است. با توجه به اهمیت موضوع زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها برای کاهش آلودگی محیطی، در پژوهش حاضر اثر افزودن نانوخاک رس اصلاح شده بر اکسایش نوری آمیخته‌های پلی‌اتیلن-اتیلن وینیل استات حاوی افزودنی‌های کمک‌اکسنده بررسی شد. بررسی مقدار تخریب نمونه‌ها با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR) و محاسبه شاخص کربونیل، آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) و آزمون کشش انجام شد.

تجربی

مواد

گرانول پلی‌اتیلن کم چگالی، LF0200، با چگالی $0/920 \text{ g}/\text{cm}^3$ و شاخص جریان مذاب (MFI) $2 \text{ g}/10\text{min}$ ، از پتروشیمی بندر امام ایران، کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) با 18% وزنی استات، VS430 با چگالی $0/939 \text{ g}/\text{cm}^3$ و شاخص جریان مذاب $2/5 \text{ g}/10\text{min}$ ، از پتروشیمی Honam کره جنوبی، کلسیم استئارات با چگالی توده $0/5 \text{ g}/\text{cm}^3$ از سینا پلیمر اصفهان و نانوخاک رس اصلاح شده با نام تجاری کلویزیت



شکل ۱- الگوهای XRD ذرات نانو خاک رس و نانوکامپوزیت تهیه شده حاوی ۲٪ وزنی نانو خاک رس و کلسیم استئارات.

لایه‌های سیلیکاتی بوده در نتیجه باعث افزایش میان نانوصفحه‌های نانو خاک رس شده و بیانگر تشکیل ساختار نانوکامپوزیت میان لایه‌ای است. مشاهده می‌شود، بیشترین انتقال به زاویه‌های کمتر در این پیک متعلق به نانوکامپوزیت (C+O) Blend است. بنابراین، اگر ابتدا LDPE با EVA مخلوط شده و سپس نانو خاک رس کلویزیت 15A و کلسیم استئارات به آمیخته اضافه شود، بدین ترتیب خوراک‌دهی به باز شدن بیشتر لایه‌ها منجر می‌شود. به بیان دیگر، نانو خاک رس کلویزیت 15A دارای قرارگیری ترجیحی نسبت به دو فاز LDPE و EVA نیست. بنابراین، ترتیب خوراک‌دهی (C+O) Blend به‌عنوان مناسب‌ترین فرایند اختلاط انتخاب و برای یکسان‌سازی شرایط در تهیه نمونه‌ها از همین ترتیب برای تهیه سایر نمونه‌ها استفاده شد (جدول ۱).

بررسی اکسایش نوری نمونه‌ها

اندازه‌گیری شاخص کربونیل

شکل ۲، طیف‌های حاصل از آزمون FTIR نمونه‌ها را پس از ۳۲ و ۷۲ h قرارگیری در معرض پرتو UV نشان می‌دهد. با توجه به سازوکار ارائه شده برای تخریب پلی اتیلن کم چگالی که در آن در اثر تخریب زنجیره‌های LDPE، گروه‌های کربونیل کتون و استری تولید می‌شود (افزایش در شاخص کربونیل استری) [۲۰] و اتیلن وینیل استات که در ساختار خود کربونیل استری دارد و در اثر تخریب آن این شاخص کاهش می‌یابد (کاهش در شاخص کربونیل استری و پیک جذب در 1242 cm^{-1}) [۱۶]، دو پیک جذبی در اعداد موجی 1739 cm^{-1} (کربونیل استری) و 1242 cm^{-1} (ارتعاش کششی نامتقارن پیوند (C-O-C)) برای بررسی اکسایش نوری آمیخته انتخاب شد. پیک 1465 cm^{-1} مربوط به گروه متیلن ($-\text{CH}_2-$) بوده و به دلیل تغییر بسیار

جدول ۱- فرمول‌بندی آمیخته‌ها.

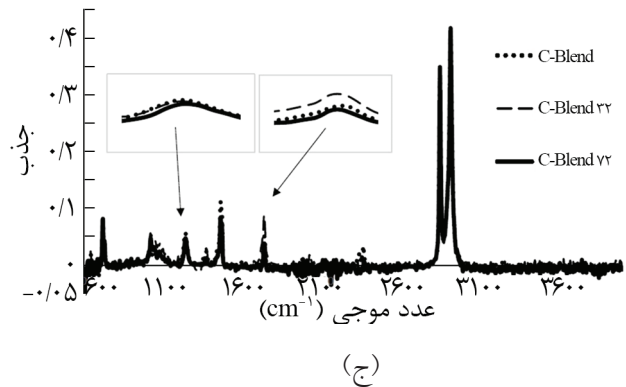
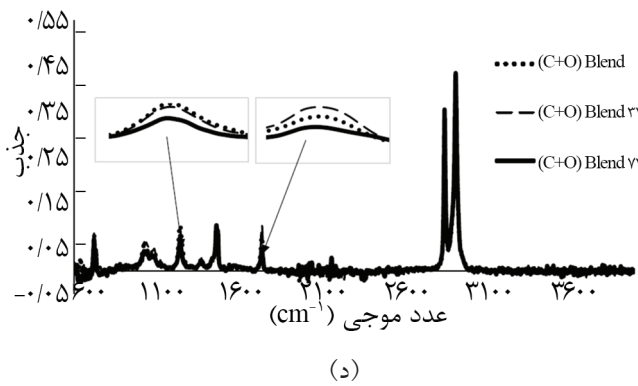
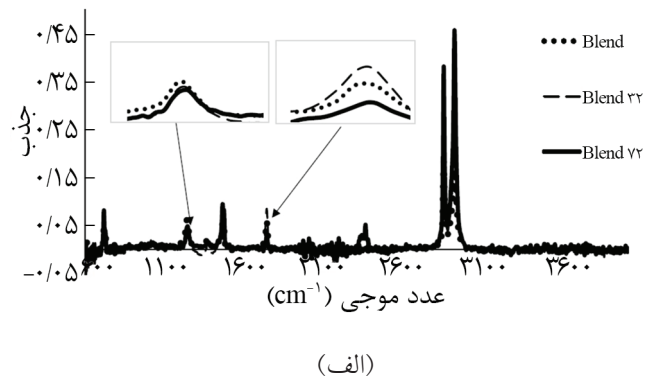
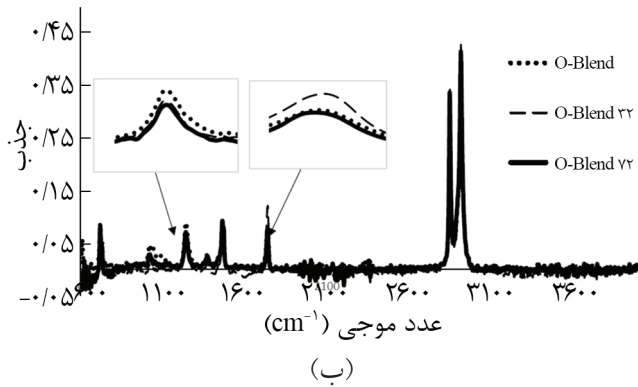
کد نمونه	مقدار افزودنی (wt./)		
	DPE/EVA	کلسیم استئارات	کلویزیت 15A
Blend	۷۰/۳۰	۰	۰
O-Blend	۷۰/۳۰	۲	۰
C-Blend	۷۰/۳۰	۰	۲
(O+C)Blend	۷۰/۳۰	۲	۲

سپس LDPE و کلسیم استئارات اضافه شد (C-EVA). در روش سوم نانو خاک رس و کلسیم استئارات به آمیخته LDPE/EVA افزوده شد ((C+O)Blend). نمونه‌ها با نسبت ۷۰/۳۰ برای پلی اتیلن کم چگالی (۷۰٪) و اتیلن وینیل استات (۳۰٪)، نانو خاک رس اصلاح شده و کلسیم استئارات هر یک ۲٪ وزنی در مخلوط‌کن داخلی، با ضریب پرشدگی ۰/۷۵ مخلوط شدند. اختلاط در دمای 160°C ، سرعت چرخانه ۶۰ rpm و زمان کل ۱۲ min انجام شد. درجه میان‌لایه‌ای شدن ذرات نانو خاک رس برای انتخاب بهترین ترتیب خوراک‌دهی با استفاده از دستگاه XRD ارزیابی شد. پس از انتخاب بهترین ترتیب خوراک‌دهی نمونه‌ها مطابق با جدول ۱ تهیه شدند. شایان ذکر است، زمان قرارگیری نمونه در معرض پرتو UV برحسب ساعت با یک خط فاصله از نام نمونه قرار گرفته است. به‌عنوان مثال، UV-32 یعنی پس از ۳۲ h قرارگیری در معرض UV است. نمونه‌های تهیه شده، با استفاده از دستگاه پرس گرم در دمای 180°C و فشار ۲۵ bar به شکل فیلم‌هایی با ضخامت $60-80\text{ }\mu\text{m}$ آماده شدند.

نتایج و بحث

چگونگی پراکنش نانو خاک رس در نمونه‌ها

آزمون XRD روشی بسیار مفید برای ارزیابی مقدار فاصله لایه‌های نانوسیلیکات و توزیع صفحه‌های نانو خاک رس در بستر پلیمری است [۱۹]. نتایج به‌دست آمده از آزمون XRD نانو خاک رس و نیز نمونه‌های تهیه شده با ترتیب خوراک‌دهی مختلف در شکل ۱ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک مشخصه مربوط به نانو خاک رس از 2θ برابر $3/03^\circ$ در هر سه نمونه تهیه شده به زاویه‌های کمتر انتقال یافته است. این انتقال به دلیل برهم‌کنش زنجیره‌های پلیمری و اصلاح‌کننده آلی موجود در میان لایه‌های سیلیکاتی و نفوذ زنجیره‌های پلیمری در میان



شکل ۲- طیف FTIR نمونه‌ها پیش و پس از ۳۲ و ۷۲ قرارگرفتن در معرض پرتو UV: (الف) نمونه فاقد افزودنی‌های نانوآکرس و کمک‌اکسنده (Blend)، (ب) نمونه حاوی کمک‌اکسنده (O-Blend)، (ج) نمونه حاوی نانوآکرس (C-Blend) و (د) نمونه حاوی هر دو افزودنی نانوآکرس و کمک‌اکسنده ((O+C)Blend).

جدول ۳ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، تغییرات محسوسی در پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی، پس از قرارگرفتن در معرض پرتو فرابنفش مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، برای تمام نمونه‌ها شاخص کربونیل استری در پیک جذبی استری در عدد موجی 1739 cm^{-1} پس

کم به‌عنوان مرجع داخلی برای نرمال‌سازی سایر پیک‌ها در اکسایش نوری به‌کار برده شده است که معمولاً برای اندازه‌گیری شاخص کربونیل در اکسایش نوری فیلم‌های پلیمری حاوی LDPE و EVA استفاده می‌شود [۲۱]. داده‌های مربوط به تغییرات نسبی گروه‌های عاملی پیش و پس از ۳۲ و ۷۲ قرارگیری در معرض پرتو UV در

جدول ۲- شاخص کربونیل نمونه‌های تهیه شده برپایه آمیخته پلی اتیلن-اتیلن وینیل استات پیش و پس از ۳۲ و ۷۲ قرارگیری در معرض UV.

*%Δ	A_{1242}/A_{1465}			A_{1739}/A_{1465}			نمونه
	(h) مدت قرارگرفتن در معرض UV						
	۷۲	۳۲	۰	۷۲	۳۲	۰	
۰/۰۰	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۳	۱/۱۶	۰/۰۵	Blend
۰/۴۹	۰/۵۹	۱/۰۲	۱/۰۸	۰/۶۴	۱/۱۴	۰/۹۷	O-Blend
۰/۰۲	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۷۹	۰/۴۳	۱/۲۹	۰/۴۵	C-Blend
۰/۴۴	۰/۶۳	۱/۰۲	۱/۰۷	۰/۴۸	۱/۱۱	۰/۷۹	(O+C)Blend

*%Δ بیانگر درصد اختلاف مقدار شاخص کربونیل (A_{1242}/A_{1465}) پس از ۷۲ h اکسایش نوری نسبت به پیش از تخریب است.

جدول ۳- نتایج آزمون TGA نمونه‌ها پیش و پس از ۷۲ h قرارگیری در معرض پرتو UV.

پس از اکسایش نوری				بدون اکسایش				نتایج
(O+C) Blend	C- Blend	O- Blend	Blend	(O+C) Blend	C- Blend	O- Blend	Blend	
۲۸۸	۳۱۸	۲۴۶	۲۹۱	۳۶۰	۳۵۷	۳۵۷	۳۷۰	T _{Onset} (°C)
۳۹۲	۴۲۶	۳۴۴	۴۱۷	۴۳۲	۴۴۰	۴۴۵	۴۴۷	T ₁₀ (°C)
۴۶۱	۴۶۰	۴۶۷	۴۷۲	۴۷۲	۴۶۸	۴۷۷	۴۷۹	T ₅₀ (°C)
۱۰/۱	۶/۱	۱۲/۲	۸/۶	۴/۲	۳/۶	۴/۵	۴/۵	ΔW (%)

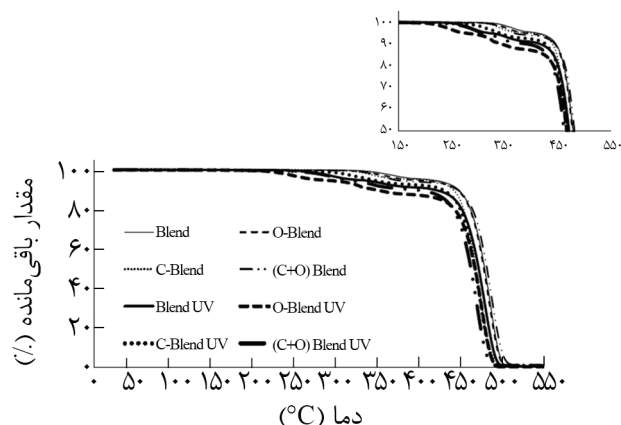
این آزمون پیش و پس از ۷۲ h قرارگیری نمونه‌ها در معرض پرتو فرابنفش در شکل ۳ نشان داده شده است و داده‌های عددی متناظر با آن در دماهای ۳٪ کاهش وزن (Onset) [۱۶]، ۱۰ و ۵۰٪ کاهش وزن و نیز درصد کاهش وزن (ΔW٪) نمونه‌ها در اولین مرحله تخریب گرمایی در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تخریب گرمایی نمونه‌های تهیه شده بر پایه آمیخته LDPE/EVA در دو مرحله اصلی اتفاق می‌افتد. مرحله اول کمتر از ۴۰۰°C به علت دی‌استیل‌دار شدن خودکاتالیزوری در استات موجود در EVA و مرحله دوم در فاصله دمایی ۴۰۰-۵۲۰°C مربوط به شکست کامل زنجیرهای باقی‌مانده، است [۱۶]. در جدول ۴ دیده می‌شود، شروع تخریب در تمام نمونه‌ها پیش از قرارگیری در معرض UV حدود ۳۶۰°C است که برای نمونه حاوی نانو خاک کرس (C-Blend) این تخریب در دماهای بیشتر (۳۷۵°C) و در نمونه حاوی افزودنی کمک‌اکسنده (O-Blend) در دماهای کمتر (۳۵۷°C) نسبت به سایر نمونه‌ها آغاز می‌شود. دلیل پایداری بیشتر C-Blend مربوط به وجود لایه‌های سیلیکاتی در آمیخته است. وقتی که گرمادهی زیر جو گاز بی‌اثر شروع می‌شود، تخریب بدون اکسایش پلیمر آغاز می‌شود. افزایش نانوذرات دارای دو اثر است: ۱- اثر عایق‌مانند در برابر احتراق، در واقع لایه‌های سیلیکاتی مانند سد

از گذشت ۳۲ h قرارگرفتن نمونه‌ها در معرض پرتو UV افزایش و پس از ۷۲ h کاهش نشان می‌دهد. با توجه به اینکه برای تخریب اتیلنی افزایش در شاخص کربونیل استری در عدد موجی 1739 cm^{-1} [۲۱] و در تخریب استاتی در EVA کاهش در این عدد موجی [۱۶] گزارش شده است، بنابراین در این پژوهش به دلیل اینکه نمونه‌ها بر پایه آمیخته هر دو پلیمر LDPE و EVA تهیه شده‌اند، با بررسی این شاخص کربونیل نمی‌توان به مقدار تخریب نمونه‌ها پی برد. به هر حال، تغییرات آن بیانگر تخریب نمونه‌هاست. اما از آنجا که تغییر پیک جذب در عدد موجی 1242 cm^{-1} فقط در اثر تخریب اتیلن وینیل استات گزارش شده است [۱۶]، مقدار کاهش آن می‌تواند نشان‌دهنده مقدار تخریب استاتی در نمونه‌ها باشد که برای تمام نمونه‌ها پس از ۳۲ و ۷۲ h قرارگیری در معرض پرتو UV روند کاهشی داشته است.

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، درصد کاهش پیک (Δ٪) در عدد موجی 1242 cm^{-1} برای نمونه حاوی کمک‌اکسنده (O-Blend) پس از ۷۲ h نسبت به پیش از آن، از همه بیشتر (۰/۴۹) و برای نمونه فاقد نانو خاک کرس و کمک‌اکسنده (Blend) تقریباً صفر است. به نظر می‌رسد، این رفتار به دلیل قابلیت کمک‌اکسنده در اثر افزایش مقدار اکسایش و اکسایش نوری در نمونه باشد. همچنین، مقدار Δ٪ برای نمونه حاوی کمک‌اکسنده و نانو خاک کرس، (O+C) Blend، ۰/۴۴ است که تغییر شایان توجهی نسبت به نمونه حاوی کمک‌اکسنده بدون نانو (O-Blend) ندارد. با توجه به مشاهدات پژوهشگران برای فیلم پلی‌اتیلن حاوی کمک‌اکسنده مبنی بر عدم تأثیر نانو خاک کرس را بر اکسایش نوری پیوند اتیلنی [۱۴]، می‌توان دریافت، اثر نانو خاک کرس بر اکسایش نوری آمیخته بر پایه LDPE/EVA حاوی افزودنی‌های کمک‌اکسنده نیز بسیار ناچیز است. به عبارت دیگر، افزودن نانو خاک کرس به آمیزه حاوی کمک‌اکسنده اثر بسیار ناچیزی بر اکسایش نوری پیوند استاتی دارد.

پایداری گرمایی نمونه‌ها

پایداری گرمایی نمونه‌ها با استفاده از آزمون TGA معین شد. نتایج

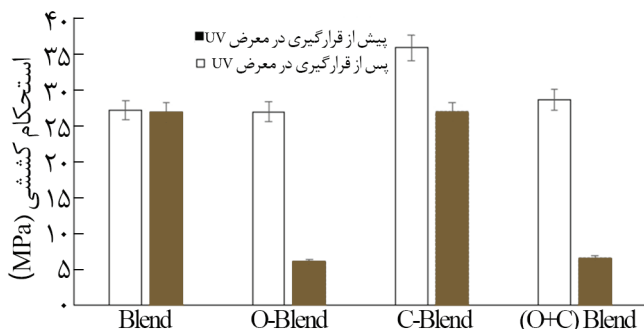


شکل ۳- نمودار TGA نمونه‌ها پیش و پس از ۷۲ h قرارگرفتن در معرض پرتو UV.

نمونه Blend از $107/8 \text{ kJ/mol}$ به $68/8 \text{ kJ/mol}$ ، نمونه O-Blend از $134/3 \text{ kJ/mol}$ به $118/7 \text{ kJ/mol}$ ، نمونه C-Blend از $41/7 \text{ kJ/mol}$ به $127/3 \text{ kJ/mol}$ و برای نمونه Blend (O+C) از $120/5 \text{ kJ/mol}$ به $57/5 \text{ kJ/mol}$ کاهش یافته است. هر چه مقدار کاهش انرژی فعال‌سازی پس از اکسایش نوری نسبت به پیش از آن بیشتر و در نتیجه Δ بیشتر باشد، تخریب بیشتری در نمونه‌ها رخ می‌دهد [۲۴]. در اینجا نیز کاهش بیشتر انرژی فعال‌سازی برای نمونه حاوی کمک‌اکسنده (O-Blend) پس از تخریب نشان‌دهنده تخریب بیشتر این نمونه و تأییدی بر نتایج به‌دست آمده از شاخص کربونیل محاسبه شده از آزمون FTIR است.

خواص مکانیکی نمونه‌ها

خواص مکانیکی آمیزه‌های حاوی نانوکاکرس و کمک‌اکسنده پیش و پس از ۷۲ h قرارگیری در معرض پرتو UV با بررسی استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی بررسی شد. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. مطالعات نشان داده که استحکام کششی و درصد ازدیاد طول به‌خوبی نشان‌دهنده مقدار اکسایش هستند [۲۵]. همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، پیش و پس از اکسایش نوری، استحکام کششی نمونه‌های حاوی نانوکاکرس (C-Blend و (O+C)-Blend) بیشتر از نمونه‌های فاقد نانوکاکرس (Blend و O-Blend) است. دلیل بهبود خواص کششی، برهم‌کنش‌های قوی میان سیلیکات‌های لایه‌ای و زنجیرهای پلیمری است. همچنین، مقدار استحکام کششی در نمونه فاقد نانوکاکرس و کمک‌اکسنده (Blend) و نمونه‌های حاوی کمک‌اکسنده (O-Blend و (C+O)Blend) پیش از اکسایش نوری تقریباً مشابه هستند که نشان‌دهنده عدم اکسایش در طول فرایند تهیه نمونه‌هاست. پس از ۷۲ h قرارگیری نمونه‌ها در معرض تابش پرتو UV، نمونه فاقد افزودنی (Blend) تغییر شایان توجهی در مقدار استحکام کششی نشان نمی‌دهد. در حالی که مقدار استحکام کششی برای نمونه حاوی نانوکاکرس



شکل ۴- استحکام کششی نمونه‌ها پیش و پس از ۷۲ h قرارگرفتن در معرض پرتو UV.

جدول ۴- انرژی فعال‌سازی نمونه‌ها در اولین مرحله تخریب پیش و پس از ۷۲ h ساعت قرارگیری در معرض پرتو UV.

نمونه	E_a (kJ/mol)	
	پس از اکسایش نوری	بدون اکسایش
Blend	68/8	107/8
O-Blend	41/7	118/7
C-Blend	127/3	134/3
(O+C) Blend	57/5	120/5

* Δ بیانگر درصد اختلاف انرژی فعال‌سازی پیش و پس از اکسایش نوری است.

گرمایی رفتار می‌کنند.

۲- ایجاد سدی در برابر انتقال جرم وقتی که ترکیبات فرار ایجاد می‌شوند [۲۲].

بنابراین، آزمون TGA روش مناسبی برای بررسی تخریب نمونه‌های حاوی نانوکاکرس نیست. همچنین مشاهده می‌شود، در تمام نمونه‌ها پیش از قرارگیری در معرض پرتو UV و اکسایش نوری، اولین درصد کاهش وزن ($\Delta W\%$) شامل تخریب در حدود ۵٪ مقدار استات موجود در EVA است که نشان‌دهنده دی‌استیل‌دارشدن مؤثر در اولین مرحله تجزیه گرمایی است. پس از ۷۲ h قرارگیری در معرض تابش، کاهش وزن در مرحله اول نسبت به پیش از تابش UV افزایش یافته و در فیلم حاوی کمک‌اکسنده (O-Blend) این مقدار از ۴/۵٪ به ۱۲/۲٪ و در نمونه حاوی هر دو افزودنی نانوکاکرس و کمک‌اکسنده ((Blend(O+C)) از ۴/۲٪ به ۱۰/۱٪ افزایش یافته است. هر چه اختلاف $\Delta W_1\%$ پیش و پس از قرارگیری در معرض UV برای هر کدام از نمونه‌ها بیشتر باشد، نشان‌دهنده تخریب بیشتر آن نمونه است [۱۶].

بنابراین، بیشترین مقدار تخریب در نمونه O-Blend و پس از آن به ترتیب در نمونه‌های (O+C)Blend، Blend و C-Blend مشاهده می‌شود. برای تمام نمونه‌ها نیز پس از ۷۲ h قرارگیری در معرض پرتو UV دماهای مهم در آزمون TGA در دماهای ۳ (T_{onset})، ۱۰ و ۵۰٪ کاهش وزن، کاهش می‌یابد که تأییدی بر اثر شکست زنجیرها بر پایداری گرمایی است [۱۶].

با استفاده از نتایج آزمون TGA و روش انتگرال Broido [۲۳] می‌توان سینتیک تخریب گرمایی در TGA را بررسی کرد. مقدار انرژی فعال‌سازی (E_a) برای نمونه‌ها در اولین مرحله کاهش وزن در جدول ۴ نشان داده شده است.

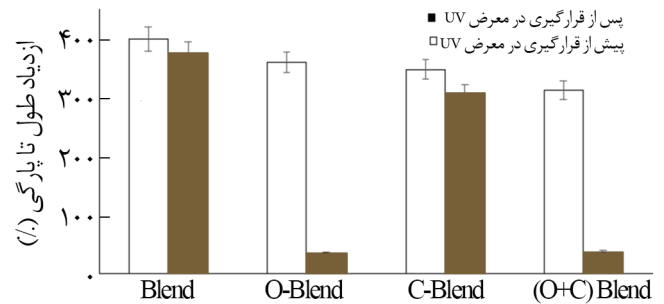
با توجه به نتایج به‌دست آمده در جدول ۴، پس از اکسایش نوری (۷۲ h قرارگیری در معرض پرتو UV) مقدار انرژی فعال‌سازی برای

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر نانو خاک رس بر اکسایش نوری (غیرزیستی) نمونه LDPE/EVA (۷۰/۳۰٪ وزنی) حاوی کلسیم استئارات (کمک‌اکسنده) بررسی شد. پس از ارزیابی الگوهای XRD برای ترتیب خوراک‌دهی آمیخته و پراکنش مناسب نانو خاک رس، نمونه‌های فاقد و حاوی نانو خاک رس و کلسیم استئارات تهیه شد. سپس، اکسایش نوری این نمونه‌ها با آزمون‌های FTIR، TGA و کشش پس از ۷۲ h قرارگیری در معرض پرتو UV بررسی شد. ارزیابی اکسایش نوری (غیرزیستی) نمونه‌ها با آزمون FTIR نشان داد، اکسایش در نمونه‌های حاوی کمک‌اکسنده به تخریب (تشکیل ترکیباتی با وزن مولکولی کم) منجر می‌شود. همچنین، کاهش بیشتر شاخص کربونیل (A_{1242}/A_{1465}) در تخریب غیرزیستی برای نمونه‌های حاوی کمک‌اکسنده دلالت بر تخریب استاتی بیشتر آن‌ها نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. پایداری کمتر گرمایی نمونه‌های حاوی کمک‌اکسنده با توجه به نتایج آزمون TGA نسبت به سایر نمونه‌ها و کاهش بیشتر انرژی فعال‌سازی این نمونه‌ها در اثر اکسایش نوری، نشان‌دهنده تخریب غیرزیستی بیشتر این نمونه است. به نظر می‌رسد، نمی‌توان به نتایج TGA برای نمونه حاوی نانو خاک رس استناد کرد، زیرا نانو خاک رس به دلیل اثر عایق‌مانند در برابر گرما، تخریب را در این آزمون تحت تأثیر قرار می‌دهد. مقایسه خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز نشان داد، استحکام کششی نمونه حاوی نانو خاک رس به دلیل برهم‌کنش‌های قوی میان سیلیکات‌های لایه‌ای و زنجیرهای پلیمری، پیش از اکسایش نوری بیشتر از سایر نمونه‌هاست. همچنین، وجود کلسیم استئارات موجب کاهش بسیار زیاد استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی و در نتیجه به شکننده‌تر شدن نمونه‌ها منجر می‌شود. به‌طور کلی از بررسی اکسایش نوری نمونه‌ها می‌توان چنین استنباط کرد که نانو خاک رس ضمن ارتقای خواص آمیخته در مدت زمان مصرف اثر محسوسی بر سازوکار اکسایش نوری آمیخته LDPE/EVA حاوی کمک‌اکسنده ندارد.

مراجع

- Sudip. K. and Sangeeta R., Microbial Degradation of Low Density Polyethylene (LDPE): A Review, *Env. Chem. Eng.*, **9**, 539, 1-13, 2015.
- Gross RA. and Kalra. B., Biodegradable Polymers for the Environment, *Science*, **297**, 7-802, 2002.
- Arevalo-Ninio K., Sandoval C.F., Galan L.J., Imam S.H., Gordon S.H., and Greene R. V., Starch-based Extruded Plastic Films and Evaluation of Their Biodegradable Properties, *Biodegradation*, **7**, 231-237, 1996.
- Gontard N. and Guilbert S., Food Packaging and Preservation,



شکل ۵- درصد ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها پیش و پس از ۷۲ h قرارگرفتن در معرض پرتو UV.

C-Blend) پس از قرارگیری در معرض تابش حدوداً ۲۵٪ کاهش یافته است. در حالی که کاهش استحکام کششی در نمونه‌های حاوی کمک‌اکسنده (O-Blend و (C+O)Blend)) پس از قرارگیری در معرض تابش مقدار بیشتری را نشان می‌دهد. برای این دو نمونه مقدار استحکام کششی پس از اکسایش نوری به حدود ۶ MPa کاهش یافته است. که حدوداً ۲۲٪ استحکام کششی اولیه نمونه‌ها پیش از تخریب است. نتایج برای درصد ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. وجود نانو خاک رس و افزودنی کمک‌اکسنده باعث شکننده‌تر شدن و کاهش مقادیر ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌ها پیش از اکسایش نوری نسبت به آمیزه خالص (Blend) شده است که به دلیل افزایش برهم‌کنش، عدم تحرک زنجیرهای پلیمری در اثر تنش وارده و در نتیجه کاهش خاصیت کشسانی آمیزه‌هاست. تغییرات در درصد ازدیاد طول تا پارگی برای هر یک از نمونه‌های Blend و C-Blend پیش و پس از اکسایش نوری نسبتاً کم است. درصد کاهش ازدیاد طول تا پارگی برای این نمونه‌ها به ترتیب ۶ و ۱۲/۹٪ است، در حالی که این مقدار برای نمونه‌های O-Blend و (C+O)Blend به ترتیب به ۹۰/۰۶ و ۸۹/۴۴٪ رسیده است. این نتایج به‌خوبی نشان می‌دهد، کمک‌اکسنده‌ها نقش بسیار مؤثری در اکسایش نوری داشته و به شکننده‌شدن نمونه‌ها منجر می‌شوند، اما نانو خاک رس اثری بر مقدار اکسایش و اکسایش نوری نمونه‌ها ندارد.

- Springer, USA, 159-181, 1994.
5. Chiellini E., Corti A., Antone S., and Baciú R., Oxo-biodegradable Carbon Backbone Polymers–Oxidative Degradation of Polyethylene under Accelerated Test Conditions, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 2739-2747, 2006.
 6. Ammala A., Bateman S., Dean K., Petinakis E., Sangwan P., Wong S., and Leong K.H., An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1015-1049, 2011.
 7. Garnaud J.C., *Plasticulture Magazine: A Milestone for a History of Progress in Plasticulture*, *Plasticulture*, **119**, 30-43, 2000.
 8. Pablos J., Abrusci C., Marín I., López-Marín J., Catalina F., Espí E., and Corrales T., Photodegradation of Polyethylenes: Comparative Effect of Fe and Ca-stearates as Pro-oxidant Additives, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 2057-2064, 2012.
 9. Ioanna K., Demetres B., Miltiadis H., and Epifaneia B., Analysis of Photo-chemical Degradation Behaviour of Polyethylene Mulching Flm with Pro-oxidants, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 2237-2252, 2011.
 10. Alejandro B., Johan J., Sánchez M., Arnal A., Oliverio R., and Graciela M., Abiotic Degradation of LDPE and LLDPE Formulated with a Pro-oxidant Additive, *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 490-501, 2012.
 11. Marion B., Mark P., Carol M., Debra A., Biodegradable Plastic Agricultural Mulches and Key Features of Microbial Degradation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **99**, 1039-1056, 2014.
 12. Rajabi S. and Tavakoli M., Effect of Organoclay on the Abiotic Degradation of LDPE/EVA Film Containing Calcium Stearate, *5th International Congress on Nanoscience and Nanotechnology (ICNN)*, 2014.
 13. Roy P.K., Surekha P., Rajagopal C., and Chatterjee S.N., Accelerated Aging of LDPE Films Containing Cobalt Complexes as Pro-oxidants, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1791-1799, 2006.
 14. Reddy M.M., Deighton M., Bhattacharya S., and Parthasarathy R., Biodegradation of Montmorillonite Filled Oxo-Biodegradable Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2826-2832, 2009.
 15. Vogt N.B., Oxo-biodegradable Polyolefins Show Continued and Increased Thermal Oxidative Degradation after Exposure to Light, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 659-663, 2009.
 16. Abrusci C., Pablos J.L., Corrales T., and Catalina F., Photodegradation and Biodegradation by Bacteria of Mulching Films Based on Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer: Effect of Pro-oxidant Additives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 1664-1675, 2012.
 17. Mohammadhosseini M. and Jahanmardi R., Investigating Effect of Ferric Stearate on Stabilization Efficiency of a Phenolic Antioxidant During Thermal Oxidation of Polyethylene, *Iran. Polym. J.*, **23**, 801-807, 2014.
 18. Fasce L., Chiaverano G., Lach A.R., and Frontini P., Essential Work of Fracture of Photo-oxidized LDPE/EVA Films, *Macromolecules*, **247**, 271-281, 2014.
 19. Barbosa R., Morais D.D.S., Nóbrega K.C., Araújo E.M., and Mélo T.J.A., Influence of Processing Variables on the Mechanical Behavior of HDPE/Clay Nanocomposites, *Mater. Res.*, **15**, 477-482, 2012.
 20. Feldman D., Polymer Weathering: Photo-oxidation, *Polym. Env.*, **10**, 163-173, 2002.
 21. Khabbaz F., Albertsson A., and Karlsson S., Chemical and Morphological Changes of Environmentally Degradable, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 127-138, 1999.
 22. Kaur N.D.I., and Kumar A., Starch Grafted Polypropylene: Synthesis and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 602-612, 2011.
 23. Broido A., A Simple Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.*, **10**, 1761-1773, 1969.
 24. Sangram K., Samal E., and Fernandes G., Bio-based Polyethylene–Lignin Composites Containing a Pro-oxidant/Pro-degradant Additive: Preparation and Characterization, *Polym. Env.*, **22**, 58-68, 2014.
 25. Reddy M.M., Rahul K., Rakesh K., Gupta S.N., and Parthasarathy R., Abiotic Oxidation Studies of Oxo-biodegradable Polyethylene, *Polym. Env.*, **16**, 27-34, 2008.