

## مروری بر پلیمرهای اکسازيست تخریب پذیر: راهکار و چالش‌ها

مهشید معروف‌خانی

قزوین، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی شیمی، مواد و پلیمر.

### چکیده ...

افزایش تولید و مصرف پلاستیک‌ها، به‌ویژه پلی‌الفین‌هایی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، به دلیل خواصی همچون پایداری شیمیایی بالا، استحکام مناسب و قیمت مقرون‌به‌صرفه، به مشکلات زیست‌محیطی منجر شده است. پلی‌الفین‌ها به دلیل ساختار غیرقطبی و جرم مولکولی بالا، به‌سختی در طبیعت تجزیه می‌شوند و ممکن است صدها سال باقی بمانند. توسعه روش‌هایی برای بهبود تجزیه‌پذیری این مواد ضروری است. راهکارهای مختلفی از جمله آمیزه‌سازی با پلیمرهای طبیعی، افزودن ترکیبات اکسازيست تخریب‌پذیر، اکسایرها و اعمال فرایندهای فیزیکی مانند امواج فرابنفش، برای افزایش زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها پیشنهاد شده‌اند. افزودنی‌های اکسازيست تخریب‌پذیر با تسریع اکسایش و تغییر ساختار مولکولی، پلیمرها را به ترکیبات ساده‌تر و قابل جذب در طبیعت تبدیل می‌کنند. این افزودنی‌ها شامل ترکیبات آلی-فلزی مانند آهن و منگنز و ترکیبات بدون فلز نظیر پراکسیدها هستند. همچنین، استفاده از پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته به‌عنوان یکی از پلی‌ساکاریدهای پرکاربرد در آمیزه‌سازی با پلی‌الفین‌ها رایج است. در ایران، به دلیل دسترسی آسان و هزینه‌های پایین، استفاده از پلیمرهای طبیعی و افزودنی‌های اکسازيست تخریب‌پذیر رواج یافته است. با این حال، چالش‌هایی مانند عدم تجزیه زیستی کامل و مشکلات بازیافت این مواد مطرح است. این مقاله به بررسی راهکارهای صنعتی برای زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها، مرور تحقیقات انجام‌شده و استانداردها، و تحلیل چالش‌های موجود در این زمینه می‌پردازد.

### واژه‌های کلیدی:

پلی‌الفین،  
اکسازيست تخریب‌پذیر،  
اکسایش

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maroufkhani@bzte.ac.ir

## ۱ مقدمه

پلیمرهای سنتزی و طبیعی با طیف گسترده‌ای از خواص، نقش حیاتی در زندگی بشر و رشد اقتصادی جوامع ایفا می‌کنند. گروه بزرگی از پلیمرهای با منشأ نفتی طی سال‌ها به دلیل ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مطلوب، استحکام مکانیکی بالا و صرفه اقتصادی گسترده به کار رفته‌اند. با این حال، استفاده از این پلیمرها به دلیل تجزیه‌ناپذیری، مخاطرات زیست‌محیطی، نگرانی از اتمام منابع نفتی و تهدیدات بالقوه برای سلامت انسان‌ها با محدودیت‌هایی مواجه شده است. به همین دلیل، توجه پژوهشگران و صنعتگران به سمت تولید و استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر معطوف شده است.

پلیمرهای مصنوعی امروزه در طیف وسیعی از کاربردها مانند بسته‌بندی، کشاورزی، مواد غذایی، محصولات مصرفی، تجهیزات پزشکی، مصالح ساختمانی، صنایع مختلف و هوافضا استفاده می‌شوند. با این حال، مقاومت این پلیمرها در برابر تخریب شیمیایی، فیزیکی و زیستی به خصوص در زمینه‌هایی مانند جراحی، داروسازی و کشاورزی، نگرانی‌های زیست‌محیطی را تشدید کرده است. نیاز به مواد پلیمری با قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری به عنوان جایگزینی برای پلیمرهای موجود آشکار است.

طبق آمار، در سال ۲۰۲۲ تولید جهانی پلاستیک‌ها ۴۰۰ میلیون تن بوده است و پیش‌بینی می‌شود این رقم تا سال ۲۰۵۰ به ۱۰۰۰ میلیون تن افزایش یابد [۱]. مشکلات زیست‌محیطی جدی نظیر افزایش روزافزون زباله‌های پلاستیکی و تهدیدات گرمایش جهانی ناشی از دی‌اکسیدکربن آزادشده طی سوزاندن این زباله‌ها، بر ضرورت تغییر رویکردها به سمت مواد پایدارتر تأکید دارند. به‌ویژه پلیمرهایی مانند پلی‌اتیلن که در بسته‌بندی و کشاورزی کاربرد زیادی دارند، به دلیل تجزیه‌ناپذیری طولانی مدت به یکی از معضلات اصلی زیست‌محیطی تبدیل شده‌اند. اکثر پلاستیک‌های موجود در بازار از فرآورده‌های نفتی و زغال سنگ تولید شده و تخریب و تبدیل آن‌ها به عناصر اولیه، صدها سال طول می‌کشد. دلیل این امر، طویل بودن زنجیره‌های مولکولی پلیمرها، ماهیت غیرقطبی و پیوند قوی اشتراکی بین مونومرها بوده که سرعت تخریب غیرزنده (Abiotic Degradation) پلیمرها را به‌طور محسوسی کاهش می‌دهد [۲]. در تخریب غیرزنده عوامل محیطی مانند رطوبت، تنش‌های مکانیکی، نور خورشید و اکسیژن نقش پررنگی دارند که به دلیل ماهیت آب‌گریز بودن زنجیره‌های پلیمری، اکسیژن و رطوبت نمی‌توانند زنجیر طویل پلیمر را تحت تأثیر قرار دهند و به زنجیره‌هایی با طول کمتر تبدیل کنند. همین امر سبب می‌شود که ریزسازواره‌ها (Microor-

ganism) امکان حمله به پلیمرها به دلیل وزن مولکولی بالای زنجیر نداشته باشند و پلیمرها مدت زیادی دست‌نخورده در طبیعت باقی می‌مانند [۳]. در چند دهه اخیر تلاش‌های زیادی برای تسریع تخریب پلیمرها پیشنهاد شده است که از این میان استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و اکساززیست‌تخریب‌پذیر توجه بیشتری را به خود جلب کرده است.

پلیمرها به‌طور کلی در کاربری‌های مختلف تحت انواع فرایندهای تخریبی قرار می‌گیرند که این فرایندها بسته به نوع عامل تخریبی و شرایط محیطی متفاوت هستند. تخریب گرمایی یکی از رایج‌ترین انواع تخریب است که در دماهای بالا هنگام فراوری یا استفاده از پلیمرها رخ می‌دهد. این نوع تخریب ممکن است به همراه اکسایش (تخریب حرارتی-اکسایشی) (Thermo-oxidation Degradation)) یا بدون دخالت اکسیژن (تخریب حرارتی) اتفاق بیفتد. در صورتی که پلیمر تحت نیروی مکانیکی قرار گیرد، تخریب مکانیکی رخ می‌دهد که می‌تواند شامل شکست فیزیکی و همچنین شکست زنجیره‌ای مولکول پلیمر باشد. تخریب مافوق صوتی (Ultrasonic Degradation) نیز زمانی رخ می‌دهد که پلیمر تحت تأثیر امواج صوتی با بسامدهای خاص قرار گیرد. این امواج باعث ارتعاش زنجیره‌های پلیمری و در نهایت پاره شدن آن‌ها می‌شوند. علاوه بر این، پلیمرهایی که دارای گروه‌های فعال حساس به آب هستند، مانند پلیمرهایی که رطوبت زیادی جذب می‌کنند، در معرض تخریب آبی (Hydrolytic Degradation) قرار می‌گیرند. این نوع تخریب به‌ویژه در پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مشهود است. تخریب شیمیایی به دلیل واکنش پلیمر با مواد شیمیایی خورنده یا گازهایی مانند اکسیژن و اوزون اتفاق می‌افتد. در این تخریب زنجیره‌های پلیمری شکسته می‌شوند و ساختار مولکولی پلیمر تغییر می‌کند. تخریب زیستی تنها در پلیمرهایی با گروه‌های فعال خاصی که توسط موجودات میکروسکوپی مورد حمله قرار می‌گیرند، اتفاق می‌افتد. در نهایت، تخریب تشعشعی (Radiation Degradation) به دلیل جذب اشعه توسط پلیمر یا ناخالصی‌های موجود در آن رخ می‌دهد. در این فرایند، تشعشعات پرنانرژی یا نور خورشید می‌توانند زنجیره‌های پلیمری را مستقیماً پاره کنند و موجب کاهش خواص پلیمر شوند.

تخریب پلیمرها منجر به تغییرات فیزیکی و شیمیایی قابل توجهی در خواص آن‌ها می‌شود. از تغییرات فیزیکی می‌توان به کاهش وزن مولکولی، افت خواص مکانیکی (مانند کاهش مقاومت کششی و ضربه‌ای)، کاهش ازدیاد طول در نقطه پارگی، کاهش شفافیت، ایجاد ساییدگی در سطح و ظهور ترک‌های ریز در توده پلیمر اشاره کرد. تغییرات شیمیایی به‌دنبال تخریب پلیمر نیز

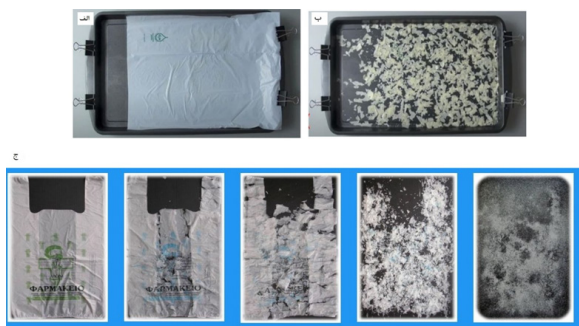
نشان می‌دهد:

مرحله اول، تخریب غیرزنده که در آن اکسایش زنجیره‌های پلیمری رخ داده و منجر به شکستن زنجیره و تشکیل محصولات با وزن مولکولی پایین می‌شود. مرحله دوم تخریب زیستی (Bi-otic Degradation) که در آن ریزسازواره‌ها محصولات اکسایشی مرحله قبل را مصرف می‌کنند و آن‌ها را به  $CO_2$ ، آب و زیست‌توده تبدیل می‌کنند. شکل ۱ الف کیسه پلاستیکی اکسو تخریب‌پذیر در زمان صفر (حالت اولیه)، شکل ۱ ب همان کیسه پلاستیکی را پس از گذشت ۲۴ ماه نشان می‌دهد که نشانه‌های تخریب قابل مشاهده است. شکل ۱ ج مطالعه‌ای بر روی کیسه یک‌بارمصرف تجاری پشت‌ورو (Revert) که این تغییرات را در شرایط واقعی محیطی نشان می‌دهد [۶].

بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۲۳۴۰۳، فرایند ارزیابی زیست‌تخریب‌پذیری پلاستیک‌ها شامل سه مرحله متوالی است که هرکدام شرایط خاص و آزمون‌های مشخصی دارند [۷].

در مرحله اول که به تخریب غیرزنده معروف است، پلاستیک‌ها در شرایط کنترل‌شده‌ای تحت آزمایش‌های حرارتی و نوری قرار می‌گیرند. این مرحله به منظور بررسی مقاومت پلاستیک‌ها در برابر عوامل فیزیکی انجام می‌شود. نمونه‌ها در این آزمون در دمای بین ۷۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و برای مدت ۲۰۰ تا ۵۰۰ ساعت در معرض تابش نور فرابنفش (UV) قرار می‌گیرند. این مرحله با اندازه‌گیری کاهش وزن مولکولی و تغییرات در مقاومت کششی، نتایج تخریب غیرزنده را ارزیابی می‌کند.

مرحله دوم شامل آزمون تخریب زیستی در محیط‌های طبیعی شبیه‌سازی شده مانند خاک، کمپوست یا دفن زباله است. هدف این مرحله، سنجش قابلیت تجزیه پلاستیک در شرایط نزدیک به واقعیت است. در این آزمون، پلاستیک‌ها در دمای ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد و برای مدت ۹۰ تا ۱۸۰ روز در محیط نگهداری می‌شوند. شاخص اصلی ارزیابی در این مرحله، میزان



شکل ۱ الف) کیسه پلاستیکی اکسو تخریب‌پذیر در زمان صفر (حالت اولیه)، ب) کیسه پلاستیکی اکسو تخریب‌پذیر پس از ۲۴ ماه، ج) مطالعه‌ای روی کیسه یک‌بارمصرف پشت‌ورو [۶].

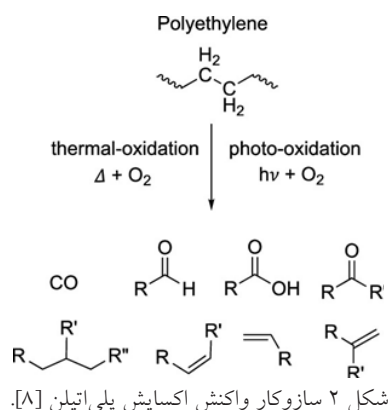
شامل تغییر در ساختار شیمیایی پلیمر است که در نتیجه آن گروه‌های فعال نظیر هیدروکسیل، کربونیل و هیدروپراکسید تولید می‌شوند. این گروه‌ها می‌توانند سبب کاهش خواص الکتریکی و تغییرات در رفتار شیمیایی پلیمر شوند. سازوکار تخریب زنجیره پلیمری معمولاً به دلیل شکست پیوندهای شیمیایی یا شکست‌های رادیکالی آغاز می‌شود. این فرایندهای تخریبی می‌توانند به کاهش وزن مولکولی و تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرها منجر شوند. عوامل مختلفی همچون تابش UV، حرارت بالا و مواد شیمیایی خورنده می‌توانند این نوع تخریب را تسریع کنند [۴].

استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان جایگزین، در سال‌های اخیر توجه بسیاری را جلب کرده است. با این حال، پلیمرهای تخریب‌پذیر موجود تا همین اواخر دارای نقاط ضعفی مانند استحکام پایین، پایداری ابعادی کمتر، هزینه‌های بالا و دشواری در فرایندپذیری بودند. در نتیجه، تلاش‌های زیادی برای رفع این مشکلات از طریق افزودن ویژگی‌های زیست‌تخریب‌پذیری به پلیمرهای نفتی با انجام اصلاحات ساختاری صورت گرفته است.

## ۲ پلیمرهای اکسازست تخریب‌پذیر

اصطلاح اکسازست تخریب‌پذیر برای توصیف فرایند دومرحله‌ای تجزیه پلی‌اولفین استفاده می‌شود که با استفاده از اکسایش مواد را برای تجزیه باکتری‌ها و قارچ‌ها در دسترس قرار می‌دهد. مرحله اول شامل واکنش اکسیژن هوا با پلیمر است و زنجیره کربنی پلیمر اکسید می‌شود و در نتیجه قطعات مولکولی کوچکتری تشکیل می‌شود. پلاستیک‌های اکسازست تخریب‌پذیر متشکل از پلیمرهایی مانند پلی‌اتیلن یا پلی‌پروپیلن حاوی کاتالیزور تجزیه کننده هستند. مرحله اول تجزیه اکسو فرایندی غیر زنده است و ادغام اکسیژن در زنجیره کربنی منجر به تشکیل گروه‌های عاملی مانند اسیدهای کربوکسیلیک یا هیدروکربوکسیلیک، استرها و همچنین آلدهیدها و الکل‌ها می‌شود. پلیمرهای هیدروکربنی رفتار خود را از آب‌گریز به آب دوست تغییر می‌دهند و در نتیجه به پلیمرهای جداساز شده اجازه می‌دهند آب را جذب کند. مرحله دوم، تجزیه زیستی (Biolog-ical) محصولات اکسایش توسط ریزسازواره‌ها (باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها) است که بخش‌های زنجیره کربنی اکسید شده را برای تشکیل دی‌اکسیدکربن، آب و زیست‌توده مصرف می‌کنند [۵].

در شکل ۱، تصویری از سازوکار تخریب اکسوزست تخریب‌پذیری نمایش داده شده است. این نمودار دو مرحله اصلی این فرایند را



واکنش‌های رادیکال محدود می‌کند. این واکنش‌ها با فرایندهای شکست پیوند آغاز می‌شوند که توسط انرژی ورودی به شکل گرما، اشعه فرابنفش، تنش مکانیکی یا ترکیبی از این‌ها تسریع می‌شود. از آنجایی که حساسیت پیوندهای اشباع به شکست به انرژی پیوند وابسته است، واکنش‌های اولیه شکست پیوند تا حد زیادی به نقص‌های ساختاری، مانند نقاط انشعاب و پیوندهای دوگانه محدود می‌شود. پیوندهای کربن-هیدروژن سوم که با گروه‌های متیلن در امتداد زنجیره‌های پلی پروپیلن متناوب می‌شوند، آشکارا آسیب‌پذیر هستند. پس از شکستن پیوند اولیه، مجموعه‌ای از واکنش‌های رادیکال آزاد ممکن است منجر به تخریب کامل مولکول‌ها شود [۹]. تخریب غیرزنده کنترل‌کننده تخریب زنجیر پلیمری است و این مرحله سرعت سینتیکی بسیار کمی دارد.

در ادامه افزودنی‌های مورد استفاده برای سرعت بخشیدن به اکسایار (Pro-oxidant) معرفی می‌شوند، این افزودنی‌ها به دو دسته بر پایه فلزات واسطه و ترکیبات غیرفلز واسطه تقسیم‌بندی می‌شود.

#### ۴ ترکیبات فلزات واسطه

یون‌های فلزات واسطه شایع‌ترین افزودنی‌های اکسیدکننده

تولید دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) است که میزان تجزیه زیستی پلاستیک را نشان می‌دهد.

مرحله سوم به ارزیابی سمیت زیستی (Ecotoxicity Assess-ment) مربوط می‌شود. در این مرحله بررسی می‌شود که آیا محصولات تجزیه‌شده تأثیرات منفی بر موجودات زنده دارند یا خیر. نمونه‌های تجزیه‌شده در محیط کشت‌های استاندارد قرار می‌گیرند و تأثیر آن‌ها بر جوانه‌زنی بذرها و رشد گیاهان سنجیده می‌شود. این مرحله معمولاً بین ۳۰ تا ۶۰ روز به طول می‌انجامد و تضمین می‌کند که محصولات نهایی تجزیه برای محیط زیست خطری ندارند. جدول ۱ به بررسی شرایط هر مرحله می‌پردازد. این فرایند سه مرحله‌ای به منظور ارزیابی جامع زیست‌تخریب‌پذیری پلاستیک‌ها و اطمینان از عدم ایجاد آسیب زیست‌محیطی توسط این مواد طراحی شده است.

#### ۳ افزودنی‌های مورد استفاده در افزایش سرعت اکسایش

افزودنی‌هایی که باعث واکنش اکسایش می‌شود تا زمانی که ضداکسنده (Antioxidant) وجود دارند، باعث اکسایش یا تخریب نمی‌شود. بنابراین، ماندگاری و عمر استفاده از پلاستیک‌ها برای مدتی حفظ می‌شود که مقدار ضداکسنده موجود در فرمول‌بندی کنترل شود. هنگامی که تثبیت‌کننده‌ها تخلیه می‌شوند، تجزیه‌کننده تجزیه اکسایشی پلیمر را کاتالیز می‌کند و با سرعت تخریب مربوط به غلظت ماده تجزیه‌کننده با کنترل غلظت این افزودنی، عملاً «طول عمر» پلاستیک کنترل می‌شود [۸]. سازوکار اکسایش غیرزنده زنجیر پلی اتیلن در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پلی اتیلن در حضور گرما یا نور می‌تواند به ترکیباتی تبدیل شود که شامل گروه کربونیل است و در نهایت حضور اکسیژن در زنجیر مولکولی، فرایند تخریب را تسهیل می‌کند.

در این مرحله، ساختار شیمیایی پلی‌اولفین‌ها مهم‌ترین عاملی است که می‌تواند بر فرایندهای تخریب اکسایشی تأثیر بگذارد. در مورد پلی اتیلن پیوندهای غیرقطبی کربن-کربن و کربن-هیدروژن به‌طور قابل توجهی فرایندهای تخریب را توسط

جدول ۱ شرایط تخریب زیستی در استاندارد ۲۳۴۰۳

معیارها	مدت زمان	شرایط دمایی	نوع آزمون	مرحله
کاهش وزن مولکولی، تغییر در مقاومت مکانیکی	۲۰۰-۵۰۰ ساعت	۷۰ °C - ۱۰۰ °C	حرارتی و نوری	تخریب غیرزنده
تولید $CO_2$ به‌عنوان شاخص تجزیه	۹۰-۱۸۰ روز	۲۵-۳۰ °C	در خاک/کمپوست/دفن زباله	تخریب زیستی
تأثیر بر رشد گیاهان و جوانه‌زنی بذرها	۳۰-۶۰ روز	شرایط محیطی استاندارد	تأثیرات بر موجودات زنده	ارزیابی سمیت زیستی

تغییرات شیمیایی می‌شوند، زیرا حاوی ناخالصی‌ها یا افزودنی‌هایی هستند که دارای گروه‌های کروموفوریک (Chro-mophoric) هستند که می‌توانند نور یا فوتون انرژی داده شده را جذب کنند. طیف نور خورشید که به سطح زمین نفوذ می‌کند از ۲۹۰ تا ۳۰۰ نانومتر با نور پرتو فرابنفش در محدوده ۲۹۵-۳۸۰ نانومتر متغیر است. در حالی که ترکیبات اشباع دارای پیوندهایی مانند کربن-کربن، کربن-هیدروژن، اکسیژن-هیدروژن نور را در طول موج‌های زیر ۲۰۰ نانومتر جذب می‌کنند، هر دو گروه کربونیل و پیوندهای دوگانه مزدوج حداکثر جذب بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر دارند [۱۷]. از ترکیباتی که به واکنش اکسایش کمک می‌کنند و از جنس فلزات واسطه نیستند کولپلیمرهای کتون، الکل‌ها یا استرهای غیراشباع، گروه‌های ۱،۲-اکسو هیدروکسی، بنزوفنون‌ها و پراکسیدها می‌توان اشاره کرد.

همچنین می‌توان از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و همچنین پلیمرهای با پایه طبیعی برای افزایش سرعت تخریب پلیمرهای پایه نفتی استفاده کرد. پلی‌هیدروکسی‌بوتیرات به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری جایگزین مناسبی برای پلیمرهایی است که زیست‌تخریب‌پذیری کمی دارند؛ اما گران و شکننده بودن این پلیمر کاربردهای آن را محدود می‌کند به‌عنوان مثال در پژوهشی، فلاویو و همکارانش با استفاده از پلی‌پروپیلن در کنار پلی‌هیدروکسی بوتیرات و دی‌اکسیدتیتانیم به‌عنوان عامل تجزیه‌کننده از طریق ارزیابی اثرات این نانوذرات تحت پرتو فرابنفش بر ساختار و خواص مواد را بررسی کردند. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم تا ۵ درصد وزنی توانستند مانند عوامل تقویت‌کننده معمولی برای ترکیب پلی‌پروپیلن/پلی‌هیدروکسی بوتیرات عمل کنند و همچنین سرعت تخریب پلی‌پروپیلن را افزایش دادند [۱۳].

شرکت‌های مختلفی افزودنی‌های کمک فرایند اکسایش را تولید کرده‌اند که در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. جدول ۳، فهرستی از تولیدکنندگان صنعتی این افزودنی‌ها و میزان مورد نیاز برای دستیابی به خواص زیست‌تخریب‌پذیری را نشان می‌دهد.

### ۶ چالش‌های پلیمرهای اکسازیسیت تخریب‌پذیر

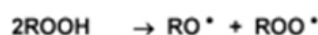
در سال ۲۰۲۱، اتحادیه اروپا ممنوعیتی را برای استفاده از پلاستیک‌های اکسازیسیت‌تخریب‌پذیر اعمال کرد. این تصمیم به دلیل نگرانی‌های مربوط به تأثیرات زیست‌محیطی این پلاستیک‌ها و ناکارآمدی آن‌ها در تجزیه کامل و بی‌خطر در محیط طبیعی اتخاذ شد. از دلایل این ممنوعیت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

هستند که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند. جذابیت این افزودنی‌ها در توانایی آن‌ها در کاتالیز کردن تجزیه هیدروپراکسیدها به رادیکال‌های آزاد است. متداول‌ترین فلزات واسطه شامل آهن، کبالت و منگنز هستند. آهن در تسریع تجزیه نوری بسیار موثر است در حالی که منگنز و کبالت به تخریب حرارتی حساس هستند. یون‌های فلزی به‌طور کلی در سطوح کمی به شکل کمپلکس آلی وارد می‌شوند که شامل مواد افزودنی مانند استیل استون‌های منگنز، کبالت، کروم، وانادیم، آلکیل استواستات‌ها و آلکیل بنزوئیل استات‌های مس، آهن، نیکل و روی است. نمونه‌های ترجیحی مواد تخریب‌کننده نیز شامل استئارات منگنز، اولئات منگنز، استات منگنز، استات کبالت، استئارات کبالت، اولئات مس و استات آهن است. بسیاری از عوامل کمپلکس‌کننده آلی را می‌توان برای اتصال یون فلز استفاده کرد، مشروط بر اینکه این کمپلکس توسط اشعه فرابنفش تجزیه شود. همچنین لیگاند‌های گوگرد بر نیتروژن، اکسیژن یا فسفر ترجیح داده می‌شوند [۹]. به‌طور مثال، دی‌بوتیل تیوکاربامات (Dibutylidithiocarbamate) نمونه‌ای از آنیون کمپلکس حاوی گوگرد است. سازوکار اکسایش زنجیر پلیمری با استفاده از فلزات واسطه در شکل ۳ آورده شده است.

افزودنی‌های پلیمری اکسیدفلز مانند دی‌اکسیدتیتانیم و اکسیدروی به‌عنوان جاذب‌های پرتو فرابنفش شناخته می‌شوند و همچنین اغلب برای ایجاد رنگ سفید اضافه می‌شوند. پایداری نور اکسیدهای فلزی بسیار به عملیات سطحی، اندازه ذرات و شکل بلوری بستگی دارد. سرعت تخریب نوری را می‌توان با استفاده از ذرات پوشش داده شده دی‌اکسیدتیتانیم یا دی‌اکسیدتیتانیم آلاییده‌شده با یون‌های کروم یا منگنز افزایش داد. برخی تحقیقات محققان در حوزه استفاده از ترکیبات فلزات واسطه و نتایجی که کسب کرده‌اند به‌طور خلاصه در جدول ۲ آورده شده است.

### ۵ ترکیبات بدون فلزات واسطه

بیشتر پلی‌اولفین‌های تجاری تحت نور پرتو فرابنفش دچار



شکل ۳. سازوکار اکسایش پلیمر با استفاده از فلزات واسطه. در این واکنش‌ها M نماد فلز واسطه است [۱۰].



جدول ۲ تحقیقات انجام شده در حوزه افزودنی‌های زیست‌تخریب‌پذیر پلیمرها می‌شود [۱۳].

نویسنده	سال	افزودنی مورد استفاده	نتیجه‌گیری اصلی مقاله	مرجع
AMMALA	۲۰۱۱	نمک‌های فلزات واسطه و سامانه‌های بدون فلزات واسطه	پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر در نتیجه اکسایش در هوا، در ساختار شیمیایی تغییراتی ایجاد می‌کنند و در نتیجه باعث تجزیه مولکول‌ها به قطعات کوچکی می‌شوند سپس تخریب زیستی شکل می‌گیرد.	[۱۰]
RIZZARELLI	۲۰۲۱	(TDPA): استئارات‌های فلزی (Fe, Ce, Co) و اسیدسیتریک	پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر تحت تخریب نوری، نرخ تخریب بالاتری دارند، اما به تخریب کامل زیستی در خاک نمی‌رسند و می‌توانند منجر به تولید مقادیر بیشتری از میکروپلاستیک‌ها و بقایای مقاوم شوند.	[۱۱]
CONTAT-RO-DRIGO	۲۰۱۳	ترکیبی از کربوکسیلات فلز واسطه و اسید آلفاتیک پلی (هیدروکسیل-کربوکسیل) به‌عنوان سامانه تجزیه‌کننده	افزودن عوامل اکسیدکننده، تخریب کل نمونه‌های پلی‌پروپیلن را ارتقا می‌دهد و تخریب زنده و غیرزنده تسریع شده می‌شود.	[۱۲]
FONSECA	۲۰۱۸	پلی‌هیدروکسی بوتیرات و دی‌اکسیدتیتانیوم	نتایج DSC و TGA نشان می‌دهد که ماتریس پلیمری با افزایش محتوای نانوذرات به‌طور موثری تخریب می‌شود	[۱۳]
ALDAS	۲۰۱۸	(d2w): استئارات و تثبیت‌کننده‌های فلزی (معمولاً منگنز)	تمام نتایج آزمایش نشان داد که استفاده از مواد تخریب‌پذیر باعث کاهش قابل توجهی در خواص ماتریس پلیمر و افزایش زیست‌تخریب‌پذیری می‌شود.	[۱۴]
OJEDA	۲۰۰۹	(d2w): استئارات و تثبیت‌کننده‌های فلزی (معمولاً منگنز)	پلی‌اتیلن‌های حاوی مواد پرواکسیدانت با قرار گرفتن در معرض محیط تخریب می‌شوند و اکسیژن در زنجیره به شکل گروه‌های کربوکسیلیک گنجانده می‌شود.	[۱۵]
PA-DERMSHOKE	۲۰۲۲	۲۰ درصد مستریج P-Life شرکت ژاپنی	افزودنی‌ها سرعت تخریب اکسایشی ناشی از UV را افزایش داده و تخریب بیشتر در نواحی سطحی و آمورف رخ داده است.	[۱۶]

این قابلیت را ندارند و صرفاً به قطعات کوچک‌تر تقسیم می‌شوند، بدون آنکه از محیط زیست حذف شوند. گمراه‌کننده بودن برای مصرف‌کنندگان: این پلاستیک‌ها به دلیل نام‌گذاری و برجسب‌های زیست‌تخریب‌پذیر، مصرف‌کنندگان را به اشتباه می‌اندازند و این تصور را ایجاد می‌کنند که این محصولات بی‌خطر و به سرعت تجزیه‌پذیر هستند. در حالی که تجزیه آن‌ها در شرایط واقعی محیط زیست به زمان زیادی نیاز دارد و ممکن است هرگز به‌طور کامل تجزیه نشوند.

• اثرات منفی بر بازیافت: حضور پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر در جریان‌های بازیافت سنتی می‌تواند کیفیت مواد بازیافتی را کاهش دهد و فرایند بازیافت را مختل

• تشکیل میکروپلاستیک‌ها: پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر با افزودنی‌هایی که موجب اکسایش زنجیره‌های پلیمری می‌شوند، طراحی شده‌اند تا با قرار گرفتن در معرض نور و حرارت تجزیه شوند. با این حال، این تجزیه معمولاً به قطعات کوچک‌تر یا میکروپلاستیک‌ها منجر می‌شود، که به‌طور کامل در محیط‌زیست تجزیه نمی‌شوند و می‌توانند اثرات مخرب و طولانی‌مدتی بر زیست‌سامانه‌های آبی و خاکی بگذارند.

• عدم تجزیه‌پذیری زیستی کامل: برخلاف پلیمرهای کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر که توسط ریزسازواره‌ها تجزیه شده و به محصولات نهایی بی‌ضرری مانند آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شوند، پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر در بیشتر موارد

جدول ۳ شرکت‌های تولیدکننده افزودنی‌های زیست‌تخریب‌پذیر و کاربرد آن‌ها.

نام تجاری	ترکیبات فعال	شرایط تخریب	درصد وزنی	پلیمر پای
TDPA	استئارات‌های فلزی مانند Fe, Ce و CO و اسیدسیتریک	بدون پرتو فرابنفش	۲-۳	پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی استایرن
Reverte	بازدارنده نوری، تجزیه‌کننده یون فلزی و محرک‌های تجزیه زیستی (سلولز میکروبیوز)	بدون پرتو فرابنفش	۱-۵	پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی استایرن، پلی اتیلن ترفتالات، آکریلونیتریل بوتادین استایرن
d2W	استئارات و تثبیت‌کننده‌های فلزی (معمولاً منگنز)	در پرتو فرابنفش	۱-۳	پلی پروپیلن، پلی اتیلن
Addiflex	کربوکسیلات فلزی مانند آهن، منگنز، مس و نیکل، نشاسته و $CaCO_3$	بدون اشعه ماوراء بنفش	۱۰-۲۰	پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی استایرن
Renatura	استئارات آهن و تثبیت‌کننده‌های فلزی معمولاً منگنز	در معرض اشعه ماوراء بنفش	۲	پلی اتیلن، پلی پروپیلن

مبتنی بر فلزات واسطه و ترکیبات غیرفلزی. همچنین، پلیمرهای طبیعی و نانومواد مانند نانورس و نانوذرات تیتان در تسریع واکنش اکسایش نقش دارند. فلزات واسطه، با مشارکت در واکنش‌های اکسایشی، کاربرد گسترده‌ای در پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر یافته‌اند. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودنی‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر حتی با مقادیر کم می‌توانند موجب تخریب پلیمرها شوند. با این حال، از سال ۲۰۲۱، نگرانی‌های زیادی پیرامون استفاده از پلیمرهای اکسازیسیت تخریب‌پذیر در اروپا مطرح شده و این مواد در این منطقه ممنوع شده‌اند. دلیل اصلی این نگرانی‌ها عدم اطمینان کافی از کارایی و اثرات زیست‌محیطی بلندمدت این پلیمرها است، چرا که برای ارزیابی کامل آن‌ها نیاز به مطالعه طولانی‌مدت بسته‌بندی‌های حاوی این مواد در شرایط طبیعی وجود دارد. علاوه بر این، نگرانی‌هایی نیز در خصوص تولید و باقی‌ماندن میکروپلاستیک‌ها و اثرات احتمالی آن‌ها بر محیط زیست وجود دارد. بنابراین، انجام تحقیقات بیشتر در این زمینه ضروری به نظر می‌رسد تا بتوان چالش‌های پیش روی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر را شناسایی و راهکارهای مناسبی برای رفع آن‌ها ارائه کرد.

کند، زیرا این پلاستیک‌ها در ترکیب با دیگر پلاستیک‌ها در حین بازیافت به‌طور مناسبی عمل نمی‌کنند.

بر اساس این نگرانی‌ها، اتحادیه اروپا تصمیم گرفت تا استفاده از پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر را در راستای کاهش آلودگی پلاستیکی و حفاظت از محیط‌زیست محدود کند. این ممنوعیت بخشی از راهبرد کلی اتحادیه اروپا برای مقابله با پلاستیک‌های یک‌بار مصرف و آلودگی پلاستیکی در محیط زیست است.

این ممنوعیت بر تولیدکنندگان و توزیع‌کنندگان این پلاستیک‌ها تأثیر گذاشت و موجب شد که صنعت بسته‌بندی و تولید به سمت توسعه پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و پایدارتر حرکت کند که بتوانند به‌طور کامل در شرایط محیط زیستی تجزیه شوند و کمترین اثرات مخرب را داشته باشند.

## نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش توجهات به پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. برای تسریع فرایند تخریب این پلیمرها، از عواملی استفاده می‌شود که موجب اکسایش زنجیره‌های پلیمری می‌شوند. افزودنی‌هایی که به این منظور به کار می‌روند شامل دو دسته عمده هستند: ترکیبات





## مراجع

1. Statista, <https://www.statista.com/> (accessed January 2025).
2. Çokkuvvetli, A. T., & Deniz, S., Antibacterial Thermoplastic starch/sepiolite Bio-nanocomposite Films: Effects of Plasticizer Type and Starch Source, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 87560879241310194, **2025**.
3. Rojas-Trejo, M. F., Valadez-Gonzalez, A., Veleza, L., Benavides, R., Rodriguez-Hernandez, M. T., & Moreno-Chulim, M. V., Impact of Combined Thermo-and Photo-Oxidation on the Physicochemical Properties of Oxo-Biodegradable Low-Density Polyethylene Films, *Polymers*, 17, 193, **2025**.
4. Pielichowski, K., Njuguna, J., & Majka, T. M., Thermal Degradation of Polymeric Materials, *Elsevier*, 1-8, Us, **2023**.
5. Yousef, N. S., Mechanical Degradation of Polyethylene Plastic Film by Oxo-Degradable Additives, *Chem Engineering*, 7, 17, **2023**.
6. Abdelmoez, W., Dahab, I., Ragab, E. M., Abdelsalam, O. A., & Mustafa, A., Bio-and Oxo-degradable Plastics: Insights on Facts and Challenges, *Polymers for Advanced Technologies*, 32, 1981-1996, **2021**.
7. Iranian National Standard Organization, <https://www.inso.gov.ir/> (accessed January 2025).
8. Mamin, E. A., Pantyukhov, P. V., & Olkhov, A. A., Oxo-Additives for Polyolefin Degradation: Kinetics and Mechanism, *Macromol*, 3, 477-506, **2023**.
9. Quecholac-Piña, X., Hernández-Berriel, M. del C., Mañón-Salas, M. del C., Espinosa-Valdemar, R.M., Vázquez-Morillas, A., Degradation of Plastics Under Anaerobic Conditions: A Short Review, *Polymers (Basel)*, 12, 109, **2020**.
10. Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C., Leong, K.H., An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins, *Prog. Polym. Sci*, 36, 1015–1049, **2011**.
11. Rizzarelli, P., Rapisarda, M., Ascione, L., Degli Innocenti, F., & La Mantia, F. P., Influence of Photo-oxidation on the Performance and Soil Degradation of Oxo-and Biodegradable Polymer-based Items for Agricultural Applications, *Polymer Degradation and Stability*, 188, 109578, **2021**.
12. Contat-Rodrigo, L., Thermal Characterization of the Oxo-degradation of Polypropylene Containing a Pro-oxidant/Pro-degradant Additive, *Polym. Degrad. Stab*, 98, 2117–2124, **2013**.
13. Fonseca, F.M.C., Patricio, P.S.O., Souza, S.D., Orfice, R.L., Prodegradant Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Polypropylene–polyhydroxybutyrate Blends, *J. Appl. Polym. Sci*, 135, 46636, **2018**.
14. Aldas, M., Paladines, A., Valle, V., Pazmiño, M., Quiroz, F., Effect of the Prodegradant-additive Plastics Incorporated on the Polyethylene Recycling, *Int. J. Polym. Sci*, 2018, 1–10, **2018**.
15. Ojeda, T.F.M., Dalmolin, E., Forte, M.M.C., Jacques, R.J.S., Bento, F.M., Camargo, F.A.O., Abiotic and Biotic Degradation of Oxo-biodegradable Polyethylenes, *Polym. Degrad. Stab*, 94, 965–970, **2009**.
16. Brandão, J. A. O., Martin, P. T., dal Pont Morisso, F., Francisquetti, E. L., & Santana, R. M. C., Characterization of the Abiotic Degradation of oxo-biodegradable Polypropylene Obtained from Transition Metal-free Pro-oxidant, *Polymer Degradation and Stability*, 223, 110741, **2024**.
17. Wang, Z., He, H., Zhai, Y., Xu, Z., Chen, Y., & Liu, X., Photoaging Processes and Mechanisms of Polyolefin MicroPlastics, *Separation and Purification Technology* 353, 128314, **2025**.

