

Preparation and Study the Physical, Mechanical and Antimicrobial Properties of Polyethylene/Polylactic Acid Nanocomposite Films Reinforced with Nano-graphene Oxide

M. Fathifar¹, N. Sedaqhat^{1*}, M.R. Abdollahi Moghadam²

1- Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

(*- Corresponding Auteur Email: sedaqhat@um.ac.ir)

2- Department of Green Food Technologies, Research Institute of Food Science and Technology, Mashhad, Iran

Received: 06.01.2025

Revised: 15.03.2025

Accepted: 07.04.2025

Available Online: 18.08.2025

How to cite this article:

Fathifar, M., Sedaqhat, N., & Abdollahi Moghadam, M.R. (2025). Preparation and study the physical, mechanical and antimicrobial properties of polyethylene/polylactic acid nanocomposite films reinforced with Nano-graphene oxide. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 21(4), 377-391. (In Persian with English abstract).
<https://doi.org/10.22067/ifstrj.2025.91530.1397>

Introduction

Packaging is an intermediary between the produced food products and the customer, which maintains the quality of the product and provides the information required by the customer. The primary function of packaging is to preserve the nutritional quality of products and extend their shelf life. Conventional packaging materials, such as polyethylene, polypropylene, and polystyrene, are derived from petroleum-based sources and are widely utilized in food packaging due to their advantageous properties, including high durability, lightweight nature, cost-effectiveness, ease of manufacturing, and low water vapor permeability. However, degradation of these synthetic materials is very slowly in the environment, leading to significant ecological pollution. In response to this issue, there has been growing interest in the use of biopolymer materials as a sustainable alternative to non-biodegradable, petroleum-derived packaging. Biodegradable biopolymers offer several benefits, such as environmental degradability and lower production costs compared to synthetic polymers. Additionally, in certain applications, biopolymers can enhance product shelf life and quality, making them a promising solution for sustainable packaging.

Materials and Methods

In this study, a polylactic acid/polyethylene blend film reinforced with graphene oxide nanoparticles was produced and then its mechanical, physical, and antimicrobial properties were investigated in two phases.

Phase 1

In this phase, three-component blends of blown film-type linear low-density polyethylene, general film-type low-density polyethylene, and extruded sheet-type polylactic acid were prepared. For this purpose, 80 wt% linear low-density polyethylene with 20 wt% low-density polyethylene and part 3, 6, and 9 part per hundred (phr) polylactic acid in the presence of 0.05 phr of maleic anhydride-linked polyethylene compatibilizer were melt-blended in a high-performance twin-screw extruder. Before mixing and extruding, linear polyethylene, polyethylene, and polylactic acid granules were dried in a dryer at 80°C for 6 hours to remove moisture before the process. After mixing, a blown film was prepared from the mixture using a single-layer blown extrusion machine. In this stage, the optimal film was selected by performing various analyses.

Phase 2

The optimal film selected from the first stage was used to investigate the effect of graphene nanooxide in the second stage. For this purpose, first, graphene nanooxide with phr concentrations of 0, 1, 3 and 5 relative to the three-component mixture was well dispersed in the polylactic acid solution by ultrasonication. After drying in a



©2025 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/ifstrj.2025.91530.1397>

thermal oven, the solution was poured into a co-rotating twin-screw extruder along with linear low-density polyethylene, low-density polyethylene, and maleic anhydride-linked polyethylene compatibilizer for processing and granulation. After that, a nanocomposite film was prepared according to the first phase method. In order to investigate the effect of nano graphene oxide on the properties of the produced films, all relevant analyses were performed.

Results and Discussion

The results showed that with the addition of PLA to the polyethylene matrix, due to the immiscibility of these two materials, two peaks appeared at 122 and 165 °C in the thermogram of the blend, which was related to the melting temperatures of polyethylene and polylactic acid, respectively. The tensile strength and tensile modulus of the blends increased significantly with increasing PLA and GO content, so that the sample with 9 phr of polylactic acid and 5 phr of graphene oxide (LDP9-G5), had the highest tensile strength and tensile modulus, 19.2 and 224 MPa. The oxygen transfer rate decreased with increasing GO content. So that the transmission rate for sample LDP9 was 425 cm³/m².d and for samples LDP9-G1, LDP9-G3 and LDP9-G5 were 417, 402 and 380 cm³/m².d, respectively. The ultraviolet light transmittance also showed that with increasing GO content in the film, the ultraviolet light transmittance and transparency of the films decreased. The antimicrobial and antifungal test of nanocomposite films also showed a decrease in the microbial population with increasing GO concentration. Positively charged ions on the GO surface react with negative charges on the bacterial membrane and inactivate the bacterial function. Sample LDP9-G5 had the highest antifungal activity in the culture medium of *Candida albicans*. Also, the biodegradability of sample LDP9-G5 was 11% within 8 weeks.

Conclusion

According to the results obtained, it can be said that the obtained nanocomposite film showed excellent mechanical and antimicrobial properties compared to the control film sample due to the presence of graphene oxide in its structure.

Keywords: Biodegradability, Biopolymer, Packaging, Reinforced, Tensile strength

مقاله پژوهشی

جلد ۲۱، شماره ۴، مهر- آبان ۱۴۰۴، ص. ۳۷۷-۳۹۱

تهیه و بررسی خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و ضد میکروبی فیلم‌های نانو کامپوزیتی پلی اتیلن / پلی لاکتیک اسید تقویت شده با نانواکسید گرافن

مریم فتحی فر^۱ - ناصر صداقت^۱  - محمدرضا عبدالمهی مقدم^۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۱۸

چکیده

در سال‌های اخیر به موضوع بسته‌بندی مواد غذایی از نظر حفظ ارزش غذایی محصول و افزایش ماندگاری محصولات توجه بیشتری شده است. فیلم‌های حاصل از ترکیب نانو مواد و پلیمرها/ پلیمرهای زیستی، خواص کاربردی مناسب‌تری نسبت به پلیمرهای پایه نشان می‌دهند. بهبود خصوصیات مکانیکی و ممانعت‌کنندگی و افزایش خاصیت ضد میکروبی فیلم‌ها در صورت برخورداری نانو مواد از ویژگی ضد میکروبی از جمله این ویژگی‌ها می‌باشند. در این تحقیق، فیلم نانو کامپوزیتی پلی اتیلن سبک / پلی لاکتیک اسید تقویت شده با نانوذرات اکسید گرافن توسط اکسترودر فیلم دمیده تهیه شد و خواص فیزیکی مکانیکی، ممانعت‌کنندگی و ضد میکروبی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. افزودن نانواکسید گرافن در غلظت‌های یک، سه و پنج درصد وزنی باعث افزایش مقاومت کششی، مدول الاستیک، خاصیت ضد میکروبی، خاصیت ضد قارچی و زیست تخریب‌پذیری فیلم و برعکس کاهش افزایش طول در نقطه پارگی، نرخ انتقال بخار آب، نرخ انتقال اکسیژن و انتقال نور مرئی و اشعه ماوراء بنفش آن شد. فیلم آمیزه پلی اتیلن سبک / پلی لاکتیک اسید و فیلم آمیزه حاوی پنج درصد وزنی نانواکسید گرافن دارای مقاومت کششی ۱۷/۲ و ۱۹/۲ مگاپاسکال، مدول الاستیک ۲۰۰ و ۲۲۴ مگاپاسکال، قطر هاله عدم رشد باکتری / استافیلوکوکوس / اورئوس صفر و هشت میلی‌متر، زیست تخریب‌پذیری ۱۰ و ۱۱ درصد، افزایش طول در نقطه پارگی ۱۹۸ و ۱۷۰ درصد، نرخ انتقال بخار آب ۱۸/۸ و ۱۶/۴ گرم بر متر مربع ساعت، نرخ انتقال اکسیژن ۴۲۵ و ۳۸۰ سانتی‌متر مکعب بر متر مربع روز، میزان انتقال نور مرئی ۷۳/۲ و ۱۸/۵ درصد و میزان انتقال اشعه ماوراء بنفش ۵۳/۵ و ۲۳/۵ درصد بودند.

واژه‌های کلیدی: استحکام کششی، بسته‌بندی، پلیمر زیستی، تقویت‌شده، زیست تخریب‌پذیری

مقدمه

سهولت فرآیند شدن و نفوذپذیری کم در برابر بخار آب در بسته‌بندی مواد غذایی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. تجزیه این مواد در طبیعت بسیار کند بوده و موجب آلودگی محیط زیست می‌شوند. در حال حاضر، استفاده از مواد پلیمر زیستی به‌عنوان روشی برای حل مشکل استفاده از مواد اولیه بسته‌بندی سنتزی زیست تخریب‌ناپذیر حاصل از مشتقات نفتی مورد توجه قرار گرفته است. پلیمرهای زیستی زیست تخریب‌پذیر مزایای مختلفی نظیر تجزیه‌پذیری و کاهش هزینه‌های تولید را نسبت به پلیمرهای سنتزی دارند و در مواردی، استفاده از این پلیمرهای زیستی می‌تواند زمان ماندگاری و کیفیت محصول را افزایش دهد. پلی لاکتیک

بسته‌بندی، واسطه‌ای بین محصولات غذایی تولیدشده و مشتری محسوب می‌شود و موجب حفظ کیفیت محصول و ارائه اطلاعات مورد نیاز مشتری می‌گردد. مهم‌ترین نقش بسته‌بندی، حفظ ارزش تغذیه‌ای محصول و افزایش زمان ماندگاری محصولات بسته‌بندی شده است. صنعت بسته‌بندی اهمیت بسیاری در اقتصاد و جوامع دارد. این صنعت از دو جهت اقتصادی و اجتماعی اهمیت دارد. مواد پلیمری حاصل از مشتقات نفتی مانند پلی اتیلن، پلی پروپیلن و پلی استایرن موادی هستند که به دلیل ویژگی‌هایی نظیر مقاومت بالا، وزن پایین، قیمت پایین،

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(Email: sedaghat@um.ac.ir)

*) نویسنده مسئول:

۲- گروه فناوری‌های سبز مواد غذایی، مؤسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران

مناسبی جهت ممانعت از ورود آلودگی به ماده غذایی ایجاد می‌گردد. اخیراً استفاده از نانوتکنولوژی و استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند PLA در فیلم پلی‌اتیلن مورد توجه قرار گرفته است (Ashaq, Khursheed, Fatima, Anjum, & Younis, 2022; Primožic, Knez, & Leitgeb, 2021; Emamhadi et al., 2020).

استفاده از نانوتکنولوژی در بسته‌بندی‌های نوین شامل استفاده از نانو مواد، نانوفیلرها، نانو حسگرها، ترکیبات زیست‌فعال و پلیمرهای ترکیبی می‌باشد (Kaufmann & Hesselbarth, 2007; Chen et al., 2024; Faraji Kafshgari et al., 2016; al., 2016). تاکنون، تعداد زیادی از عوامل ضدمیکروبی، از جمله نانوذرات فلزی، نانوذرات اکسید فلزی (Silva-Leyton et al., 2019) و نانو مواد کربنی (Hu et al., 2017) به‌عنوان پرکننده‌ها برای تقویت ماتریس‌های پلیمری استفاده شده‌اند. نانوذرات گرافن یکی از جدیدترین تکنولوژی‌ها و مواد نانو در زمینه صنعت بسته‌بندی می‌باشد که تأثیرات بسیار مثبتی بر روی عملکرد بسته‌بندی و حفاظت از محصولات دارد. خواص ضدمیکروبی گرافن به‌عنوان یک نانو ماده نسبت به باکتری‌ها و میکروب‌ها بسیار موردتوجه قرار گرفته است و در صنایع مختلف مانند پزشکی، بسته‌بندی، و مواد غذایی کاربردهای متعددی دارد (Alimardani, Abolmaali, & Borandeh, 2019; Kumar, Huo, Zhang, & Liu, 2019). روگووینا و همکاران (Rogovina et al., 2019) به تولید و بررسی ساختار و خواص کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن- پلی‌لاکتیک اسید پرداختند. در این پژوهش، پودرهای آمیزه PLA با پلی‌اتیلن سبک^۲ تحت شرایط تغییر شکل‌های برشی با دمای بالا در دیسپرسر روتور^۳ به‌دست آمدند. بررسی خواص مکانیکی آمیزه‌ها نشان داد که افزایش محتوای PLA منجر به افزایش مدول الاستیک و مقاومت کششی نهایی و کاهش ازدیاد طول در هنگام شکست شد. تجزیه و تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده با روش DSC نشان داد که PLA و LDPE ناسازگار هستند که با ویژگی منحنی‌های ذوب و تبلور این پلیمرها همخوانی داشت (Boubekeur, Belhaneche-Bensemra, & Massardier, 2015). بوبکور و همکاران (Boubekeur et al., 2015)، پلی‌اتیلن پیوندشده با گلیسیدیل متاکریلات^۴ را به‌عنوان سازگارکننده برای مخلوط‌های LDPE/PLA انتخاب کردند و به بررسی اثر محتوای آرد ضایعات چوب^۵ بر خواص مکانیکی، حرارتی و ریخت‌شناسی LDPE/PLA پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که ادغام ضایعات آرد چوب در ماتریس LDPE/PLA/PE-g-GMA (۲۰/۸۰/۵)، مدول یانگ را بهبود بخشید، درحالی‌که مقاومت کششی و افزایش طول در نقطه شکست کاهش یافت.

اسید^۱ پلیمر زیستی است که به‌دلیل سهولت تولید و خواص مکانیکی مطلوب، به‌عنوان جایگزینی مناسب برای پلیمرهای سنتزی به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. پلی‌لاکتیک اسید یک پلی‌استر ترموپلاستیک با زنجیر خطی است که اسیدلاکتیک به‌عنوان مونومر تشکیل‌دهنده آن از تخمیر مواد اولیه گیاهی نظیر ذرت (Zea mays L.) به‌دست می‌آید، اما این پلیمر علی‌رغم مزایای مختلف آن، برخی ضعف‌ها در مقایسه با پلیمرهای سنتزی دارد که این ضعف‌ها، کاربرد آن را به‌عنوان جایگزین پلیمرهای با منشأ مشتقات نفتی در بسته‌بندی مواد غذایی محدود کرده است. از جمله موارد ضعف PLA می‌توان به ویژگی شکنندگی بالا، پایداری پایین حرارتی و خواص ممانعت‌کنندگی ضعیف آن در مقابل رطوبت و اکسیژن اشاره نمود (Lau, 2022; Escursell, Llorach-Massana, & Roncero, 2021; Khademi Shurmasti, Nourkami, & Momenian, 2024; Karimi Zarchi, Fathi, Raeesi Nafchi, & Safar Mohammad Luo, 2024; Swetha et al., 2023).

پلی‌اتیلن در بین پلی‌اولفین‌ها، به‌دلیل فرآیندپذیری مناسب، ایمنی تماس با ماده غذایی، دوخت‌پذیری خوب، قیمت پایین و ممانعت‌کنندگی مناسب در برابر رطوبت، به ماده بسته‌بندی با کاربرد زیاد در صنایع غذایی تبدیل شده است (Schyns, & Shaver, 2021; Yildirim et al., 2018; Faraji Kafshgari, Akbarian Meymand, & Habibi Najafi, 2024; Wyrwa & Barska, 2017). اگرچه بسته‌بندی‌های با مواد اولیه طبیعی حاصل از پلیمرهای زیستی خالص از زیست‌تخریب‌پذیری بالاتری نسبت به فیلم‌های مرکب برخوردارند، ولی خواص مکانیکی ضعیف این ترکیبات زیستی و نفوذپذیری بخارآب بالا از ضعف‌های آن‌ها محسوب می‌گردد. بدین ترتیب، با ترکیب پلیمرهای زیستی و سنتزی می‌توان از مزیت‌های هر دو دسته استفاده کرد. خاصیت ممانعت‌کنندگی این فیلم‌ها ممکن است با افزودن ترکیبات ضدمیکروبی و یا آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی افزایش یابد. فیلم‌های حاصل از ترکیب نانو مواد و پلیمرهای زیستی یا به‌اصطلاح نانو کامپوزیت‌های زیستی، خواص کاربردی مناسب‌تری نشان می‌دهند. بهبود خصوصیات مکانیکی و ممانعت‌کنندگی و همچنین افزایش خاصیت ضدمیکروبی (در صورت برخورداری نانو مواد از ویژگی ضدمیکروبی) از جمله این ویژگی‌ها می‌باشند. استفاده از نانوتکنولوژی در بسته‌بندی مواد غذایی می‌تواند خواص کاربردی پلیمرها را بهبود و معایب آن‌ها را کاهش دهد و این عمل موجب پیشرفت در استفاده از نانوذرات و نانو کامپوزیت‌ها، جهت افزایش دامنه بسته‌بندی فعال و هوشمند شود. در این نوع بسته‌بندی هم کیفیت مواد غذایی و هم زمان ماندگاری آن‌ها افزایش می‌یابد، علاوه بر این، شرایط

4- Polyethylene grafted Glycidyl Methacrylate (PE-g-GMA)
5- Wood flour

1- Polylactic acid (PLA)
2- Low density polyethylene (LDPE)
3- Rotor disperser

مواد و روش‌ها

مواد

مشخصات مواد مصرفی در این تحقیق، همراه با نام شرکت سازنده و کاربرد هر یک از آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

با توجه به مطالعات انجام‌شده و عدم دریافت منابعی موثق در خصوص بررسی اثر اضافه نمودن نانواکسیدگرافن به فیلم آمیزه PLA/LLDPE/LDPE بر خواص مختلف فیلم، در این تحقیق فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن سبک/پلی‌اتیلن سبک خطی/پلی‌لاکتیک اسید/نانواکسیدگرافن^۲ تهیه شد و سپس ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی و ضدمیکروبی آن مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱- مشخصات مواد مصرفی در تحقیق

Table 1- Specifications of materials used in the research

نام ماده Name of the substance	ویژگی Property	شرکت سازنده Manufacturer	کاربرد Application
پلی‌اتیلن سبک Low density polyethylene	چگالی ۰/۹۱-۰/۹۴ Density 0.91-0.94 g.cm ⁻³ نوع هموپلیمر جریان مذاب در دمای ۱۹۰ °C Homopolymer type Melt flow at 190 (2 g.10 min ⁻¹)	شرکت پتروشیمی اراک Arak Petrochemical company	ماتریس فیلم پلیمری Polymer film matrix
پلی‌اتیلن سبک خطی Linear low density polyethylene	چگالی ۰/۹۱-۰/۹۲ Density 0.91-0.92 g.cm ⁻³ نوع هموپلیمر جریان مذاب در دمای ۱۹۰ °C Homopolymer type Melt flow at 190 °C (2 g.10 min ⁻¹)	شرکت پتروشیمی اراک Arak Petrochemical company	ماتریس فیلم پلیمری Polymer film matrix
پلی‌لاکتیک اسید Polylactic acid	چگالی ۱/۲۵ Density 1.25 g.cm ⁻³ وزن مولکولی ۱۹۶۰۰۰ Molecular weight 196,000 g.mol ⁻¹ جریان مذاب در دمای ۱۹۰ °C Melt flow at 190 °C (2.5 g.10 min ⁻¹)	شرکت Kunststoff GmbH Siemensring Kunststoff GmbH Siemensring company	فیلم زیست‌تخریب‌پذیر - عامل بهبود خواص Biodegradable film - property improvement agent
نانواکسیدگرافن Nano graphene oxi	وزن مولکولی ۴۲۳۹/۴۸ Molecular weight 4239.48 g.mol ⁻¹ ۱۵-۲۰ صفحه 15-20 plates چگالی ۱/۴۸ Density 1.48 g.cm ⁻³	Merck	عامل بهبود خواص - عامل ضدمیکروبی Property-improving agent - antimicrobial agent
پلی‌اتیلن پیوندشده با انیدرید ^۳ مالئیک Polyethylene crosslinked with maleic anhydride	دمای جوش ۲۰۲ °C Boiling point 202 °C چگالی ۱/۴۹ Density 1.49 g.cm ⁻³	Merck	سازگارکننده Compatibilizer
کلروفرم Chloroform	دمای جوش ۶۲ °C Boiling point 62 °C	Merck	حلال Solvent

تهیه نانوکامپوزیت PLA/GO

گرانول‌های پلی‌لاکتیک اسید و نانواکسیدگرافن، قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. پلی‌لاکتیک اسید به میزان ۱۰۰ قسمت در ۱۰۰ قسمت مخلوط پلی‌اتیلن‌ها (۱۰۰ قسمت در صد^۴) در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم به مدت

هشت ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد و با دستگاه هموژنایزر با سرعت ۷-۸ هزار دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه هموژن گردید و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرآیند التراسونیک قرار گرفت. برای تهیه نانوکامپوزیت علاوه بر تهیه محلول پلی‌لاکتیک اسید که اشاره شد، مقدار یک، سه و پنج phr اکسیدگرافن (نسبت به وزن مخلوط

3- Polyethylene grafted anhydride maleic (PE-g-MA)
4- Part Per Hundred (phr)

1- Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)
2- Nano-Graphene Oxide (NGO)

پخش شد، توسط گاز حامل نیتروژن به سنسور منتقل گردید. نتایج OTR برحسب سانتی مترمکعب بر مترمربع روز گزارش شد. فشار جزئی اکسیژن در سمت گاز سلول انتشار معمولاً یک اتمسفر بود.

تهیه گرانول نانوکامپوزیت LDPE/LLDPE/PLA/GO

نانوکامپوزیت PLA/GO به همراه پلی اتیلن سبک، پلی اتیلن سبک خطی و سازگارکننده پلی اتیلن پیوندشده با مالئیک انیدرید (برابر سه phr مخلوط پلی اتیلن ها) مطابق جدول ۲ (همه مواد به صورت خشک) به اکسترودر دویچه همسوگرد (BRABENDER) ساخت کشور آلمان) با قطر ماردون ۲۵ میلی متر و طول ۷۵۰ میلی متر و با شرایط کارکرد سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و پروفیل دمایی ۱۶۰/۱۷۰/۱۸۰/۱۹۰/۲۰۰/۲۱۰/۲۲۰ درجه سانتی گراد برای نواحی مختلف اکسترودر، تغذیه شدند. رشته خروجی از قالب اکسترودر در دستگاه گرانول ساز تبدیل به گرانول شده و سپس گرانول ها به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

تهیه فیلم نانوکامپوزیت LDPE/LLDPE/PLA/GO

برای تهیه فیلم نانوکامپوزیت، گرانول های LDPE/LLDPE/PLA/GO به دست آمده به دستگاه اکسترودر فیلم دمی (HN-650 ساخت کشور چین) با قطر مارپیچ ۵۵ میلی متر و نسبت L/D ۱:۲۸ و سرعت ۵۰ دور بر دقیقه تغذیه شدند. پروفیل دمایی مورد استفاده در اکسترودر برای همه نمونه ها ۱۳۰/۱۵۵/۱۷۰/۱۹۰/۲۱۰/۲۲۵/۲۳۵ درجه سانتی گراد برای نواحی مختلف اکسترودر بود. فیلم به دست آمده از اکستروژن، حالت مسطح و صافی داشت (سرعت دمش چهار کیلوگرم بر ساعت) و دارای ضخامت متوسط ۸۵/۷ میکرومتر بود. در ابتدا که دمای ناحیه قالب ۱۳۰ درجه سانتی گراد انتخاب شد، نانوکامپوزیت های LDPE/LLDPE/PLA/GO ویسکوزیته بالایی داشتند، از این رو دمای ناحیه به ۲۳۵ درجه سانتی گراد افزایش یافت (Winotapun et al., 2019; Kumar & Soundararajan, 2016).

پلی اتیلن ها) در کلو فرم به مدت هشت ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس به مدت ۱۵ دقیقه با دستگاه هموژنایز هموژن گردید و به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرآیند التراسونیک قرار گرفت. سپس این دو محلول با یکدیگر مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی و ۱۵ دقیقه دستگاه هموژنایز و ۳۰ دقیقه فرآیند التراسونیک هموژن شدند. سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ با دمای ۶۰ درجه خشک گردید (Winotapun et al., 2019).

آزمون کشش

به منظور تعیین خواص کششی، نمونه ها تحت آزمون کشش تک محوری براساس استاندارد ASTM-D882-02 واقع شدند (ASTM, 2002). نمونه ها به ابعاد ۰/۰۸۶ × ۵۰ × ۲۰ میلی متر از فیلم خروجی به دست آمده از دستگاه اکسترودر فیلم دمی تهیه شدند. خواصی که در این آزمون مورد ارزیابی قرار گرفت، عبارت است از مقاومت کششی، مدول الاستیک (مدول کششی) و افزایش طول تا نقطه پارگی. سرعت کشش فیلم با توجه به جنس آن ها برابر پنج میلی متر در دقیقه در نظر گرفته شد. لودسل ۵۰۰۰ نیوتن برای دستگاه مورد استفاده قرار گرفت و آزمون در دمای محیط (شرایط استاندارد) انجام شد. دستگاه کشش مورد استفاده، مدل STM-50 ساخت شرکت طراحی مهندسی ستام بود.

آزمون نرخ انتقال اکسیژن (OTR)

نرخ انتقال اکسیژن (OTR) در دمای ۲۳ درجه سانتی گراد مطابق با استاندارد ASTM D3985-05، به وسیله Mocon Oxtran-2/21، ایالات متحده آمریکا) اندازه گیری شد (ASTM, 2005). نرخ انتقال اکسیژن بر اساس روش ایزواستاتیک تعیین گردید. جریان پیوسته در هر دو طرف فیلم ها در یک سلول آزمایش نفوذ اعمال شد تا غلظت نفوذپذیر ثابت را فراهم کند. سطح استاندارد نمونه ۱۰۰ سانتی مترمربع بود. اکسیژن خالص (۹۹/۸ درصد) به یک محفظه از سلول انتشار وارد شد و مولکول های اکسیژنی که از طریق فیلم به محفظه دیگری

جدول ۲- ترکیب درصد و کدگذاری نمونه ها

Table 2- Percentage composition and coding of samples

کد نمونه Sample code	مقدار LLDPE LLDPE content (percentage weight)	مقدار LDPE LDPE content (percentage weight)	مقدار PLA PLA content (phr)	مقدار GO GO content (phr)	مقدار PE-g-MA PE-g-MA content (phr)
LDP9	80	20	9	-	3
LDP9-G1	80	20	9	1	3
LDP9-G3	80	20	9	3	3
LDP9-G5	80	20	9	5	3

آزمون نرخ انتقال بخار آب (WVTR)^۱

نرخ انتقال بخار آب (WVTR) نمونه‌ها به روش وزن سنجی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۴ درصد مطابق استاندارد ASTM E96-95, 1995 اندازه‌گیری شد (ASTM, 1995). دهانه لوله‌های شیشه‌ای کوچک به قطر دو سانتی‌متر پر شده با پنج میلی‌لیتر آب مقطر توسط نمونه فیلم پوشانده شده و به خوبی مهر و موم شد و در دسیکاتورهایی با دما و رطوبت ثابت (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۵۴ درصد) قرار گرفت.

تغییرات وزن لوله‌های شیشه‌ای در فواصل ۳۰ دقیقه در ۲۴ ساعت کنترل شده و نرخ انتقال بخار آب از طریق معادله ۱ تعیین شد:

$$WVTR = (W_0 - W_t) / t \cdot A \quad (1)$$

که در آن، W_0 : وزن اولیه لوله مهر و موم شده، W_t : وزن لوله در زمان t و A : مساحت فیلم نمونه مورد آزمون (cm^2) است.

آزمون انتقال نور^۲

خواص نوری فیلم‌ها با اندازه‌گیری طیف انتقال در محدوده ۷۰۰-۲۰۰ نانومتر با استفاده از یک طیف‌سنج اسپکتروفتومتر ماوراءبنفش/مرئی (مدل 8451A، ایالات متحده آمریکا) آزمایش شد. خاصیت غریبالگری نور مرئی و اشعه ماوراءبنفش فیلم‌ها با اندازه‌گیری درصد عبوری به ترتیب در ۶۶۰ نانومتر (T_{660}) و ۲۸۰ نانومتر (T_{280}) ارزیابی گردید. ابتدا نمونه فیلم به یک قطعه مستطیلی برش داده شده و مستقیماً بین دو سلول مغناطیسی اسپکتروفتومتر قرار گرفت و سپس طیف جذبی نمونه‌ها در طول موج ۷۰۰-۲۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد (Wang & Rhim, 2016).

آزمون ضد میکروبی

در این آزمون، خواص ضدباکتریایی نمونه‌های فیلم (قطعات دایره‌ای شکل به قطر دو سانتی‌متر)، علیه باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس*^۳ کشت داده شده در محیط کشت جامد Colony Count Agar بعد از گذشت ۲۴ ساعت و در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. در محیط کشت مورد نظر، خاصیت ضدباکتریایی نمونه‌های فیلم با بررسی چشمی و اندازه‌گیری قطر هاله عدم رشد باکتری که نشان از عدم رشد باکتری و میزان اثر ضدباکتریایی فیلم‌ها بود، ارزیابی شد (Huang et al., 2015).

آزمون ضد قارچی^۴

برای بررسی چسبندگی و رشد قارچ، از کشت سلول‌های مخمر *کاندیدا آلبیکنس*^۵ و *اشریشیا کلی*^۶ استاندارد روی سطح استفاده می‌شود. تعداد سلول‌هایی که به سطح می‌چسبیدند به کمک میکروسکوپ نوری محاسبه گردید. محلول‌های تعلیقی^۷ شامل *کاندیدا آلبیکنس* و *اشریشیا کلی* (ATCC 90028) با پنج میلی‌لیتر SDB^۸ به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد کشت داده شد. سپس از محلول PBS^۹ برای شستشوی سلول‌های کشت داده شده، استفاده گردید. برای ارزیابی چسبندگی *کاندیدا آلبیکنس* بر روی نمونه‌های فیلم، پنج میلی‌لیتر محلول تعلیقی سلولی (۱۰۴ سلول در میلی‌لیتر) به هر چاهک (جایگاه نمونه) که نمونه‌ها در آن قرار گرفته بود، اضافه شد. چسبندگی *کاندیدا آلبیکنس* و *اشریشیا کلی* روی نمونه‌ها در طی تکان دادن مداری صفحات، پس از انکوباسیون به مدت شش ساعت و در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد رخ داد. مجدداً شستشوی *کاندیدا آلبیکنس* آزاد، با PBS انجام شد. برای اندازه‌گیری عددی، روش شمارش صفحه *کاندیدا آلبیکنس* مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی تشکیل زیست‌فیلم *کاندیدا آلبیکنس* روی نمونه‌ها نیز از همان روش استفاده شد، با این تفاوت که سه میلی‌لیتر SDB به نمونه‌ها اضافه و انکوباسیون در شرایط هوازی انجام شد. تکرار این آزمون‌ها با انجام هر سنجش دو بار مورد بررسی قرار گرفت.

آزمون زیست‌تخریب‌پذیری

تجزیه‌پذیری زیستی نمونه‌ها به روش دفن در خاک مورد بررسی قرار گرفت و کاهش وزن نمونه‌ها به مدت تقریباً هشت هفته بررسی شد. نمونه‌ها با ابعاد 20×20 میلی‌متر مربع با وزن اولیه (m_0) در فاصله ۱۰ سانتی‌متری زیر خاک دفن شدند و به‌طور دوره‌ای توسط لجن فعال (جمع‌آوری شده از یک تصفیه‌خانه فاضلاب شهری) آبیاری شدند تا تخریب زیستی انجام شود. کمپوست با پاشیدن آب در فواصل زمانی معین مرطوب نگه داشته شد. نمونه‌های دفن شده به‌صورت دوره‌ای بازیابی شده، سپس با آب مقطر شسته شده و تا وزن ثابت خشک شدند، و در نهایت برای به‌دست آوردن وزن نهایی (m_t) وزن شدند. نتایج زیست‌تخریب‌پذیری برحسب تغییرات درصد وزن باقی‌مانده (R_w) مطابق معادله ۲ محاسبه شدند.

6- *Escherichia coli* (E. coli)

7- Suspension solution

8- Sabouraud Dextrose Broth (SDB)

9- Phosphate- Buffered Saline (PBS)

1- Water Vapor Transmission Rate (WVTR)

2- Light transmission

3- *Staphylococcus Aureus*

4- Antifungal

5- *Candida Albicans* (C. albicans)

$$R_w(\%) = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

تجزیه و تحلیل آماری

آزمون‌ها در سه تکرار انجام و نتایج به صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار (SD) گزارش شدند. تجزیه و تحلیل آماری از طریق طرح کاملاً تصادفی ساده و تحلیل واریانس یک طرفه (ANOVA) در سطح پنج درصد ($P < 0.05$) با استفاده از نرم افزار SPSS (نسخه ۲۳) انجام شد.

نتایج و بحث

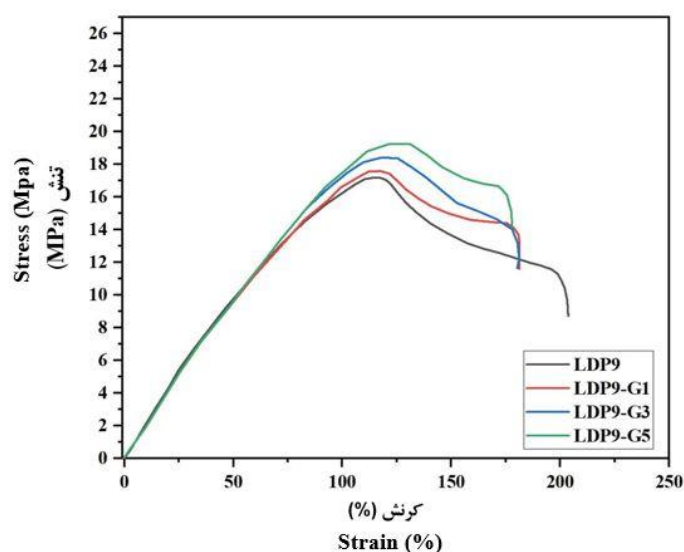
خواص کششی

ویژگی‌های مکانیکی یکی از مهم‌ترین عوامل برای تعیین فیلم‌های مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی محسوب می‌شود. هرچه میزان مقاومت کششی و افزایش طول در نقطه پارگی یک فیلم بالاتر باشد، فیلم بسته‌بندی کارآمدتر خواهد بود. لازم به ذکر است که معمولاً افزایش مدول کششی فیلم‌ها موجب کاهش میزان افزایش طول در نقطه پارگی آن‌ها می‌شود. در شکل ۱ منحنی تغییرات تنش-کرنش برای نمونه‌های LDP9، LDP9-G1، LDP9-G3 و LDP9-G5 نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده در این پژوهش، با افزودن GO به ماتریس LDPE/LLDPE/PLA، میزان مقاومت کششی ماتریس افزایش یافت. همچنین روند افزایش مدول الاستیک و کاهش ازدیاد طول در نقطه پارگی نمونه‌ها بدین صورت بود که با افزایش ترکیب درصد GO در ماتریس، مدول الاستیک نمونه‌ها افزایش و افزایش طول در نقطه پارگی آن‌ها کاهش محسوسی پیدا کرد، به طوری که میزان مدول کششی برای نمونه‌های LDP9، LDP9-G1، LDP9-G3 و LDP9-G5 به ترتیب ۲۰۰، ۲۰۸، ۲۱۶ و ۲۲۴ مگاپاسکال و مقدار افزایش طول در نقطه پارگی آن‌ها به ترتیب ۱۹۸، ۱۷۸، ۱۷۷ و ۱۷۰ درصد بود (جدول ۳). اکسیدگرافن به علت وجود گروه‌های عاملی گوناگونی که در سطح ورقه‌های خود دارد، این امکان را به وجود می‌آورد که با واسطه سازگارکننده پلی اتیلن پیوندشده با انیدرید مالئیک پیوندهای قوی با ماتریس پلیمری برقرار کند و از آنجاکه دارای سفتی و مدول کششی (۴۲-۶ گیگاپاسکال) (Liu, Zhang, Zhao, & Liu, 2012) بسیار بیشتر از ماتریس می‌باشد، لذا

افزودن آن سبب افزایش مقاومت کششی و مدول کششی و برعکس کاهش ازدیاد طول در نقطه پارگی نمونه‌ها می‌شود. سیلوا-لیتون و همکاران (Silva-Leyton et al., 2019) نشان دادند که حضور اکسیدگرافن از غلظت یک تا پنج درصد در ماتریس پلی اتیلن باعث افزایش مقاومت کششی و مدول الاستیک و برعکس کاهش ازدیاد طول در نقطه پارگی شد. افزایش مدول یانگ گزارش شده توسط آن‌ها از حدود ۰/۱۵ تا ۰/۲۰ گیگاپاسکال^۱ و کاهش ازدیاد طول در نقطه پارگی از حدود ۹۰۰ تا ۶۰۰ درصد بود.

نرخ انتقال اکسیژن

میزان OTR مربوط به آمیزه LDPE/LLDPE/PLA و آمیزه‌های حاوی غلظت‌های مختلف نانواکسیدگرافن در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان نرخ انتقال اکسیژن با افزایش درصد نانواکسیدگرافن کاهش یافت، به طوری که نرخ انتقال برای نمونه LDP9 ۴۲۵ سانتی‌متر مکعب بر متر مربع روز و برای نمونه‌های LDP9-G1، LDP9-G3 و LDP9-G5 به ترتیب ۴۱۷، ۴۰۲ و ۳۸۰ سانتی‌متر مکعب بر متر مربع روز بود. حضور نانوذرات اکسیدگرافن در ماتریس پلیمری از طریق دو سازوکار باعث کاهش OTR می‌شود. مطابق آزمون پراش اشعه ایکس^۲ که نتایج آن در این مقاله آورده نشده است، افزودن اکسیدگرافن باعث افزایش بلورینگی آمیزه شده و افزایش بلورینگی باعث کاهش میزان فضای خالی بین زنجیرها و کاهش OTR می‌شود. به علاوه نانوذرات با نفوذ به درون خلل و فرج موجود بین زنجیرها مانند یک سد نفوذ گاز عمل کرده و مانع از عبور آسان اکسیژن از فیلم می‌شوند. کومار و سوندراجان (Kumar & Soundararajan, 2018) نیز در تحقیق خود کاهش نرخ انتقال اکسیژن را برای حضور نانورس در ماتریس آمیزه پلی اتیلن/پلی لاکتیک اسید (۴۰/۶۰) نشان دادند. مطابق نتایج تحقیق ذکر شده، ماتریس پلیمری و ماتریس حاوی یک، دو و سه درصد وزنی نانورس به ترتیب دارای نرخ انتقال اکسیژن ۲۰۲/۴، ۱۹۸/۵، ۱۹۷/۲ و ۱۹۲/۵ سانتی‌متر مکعب بر متر مربع روز بودند.



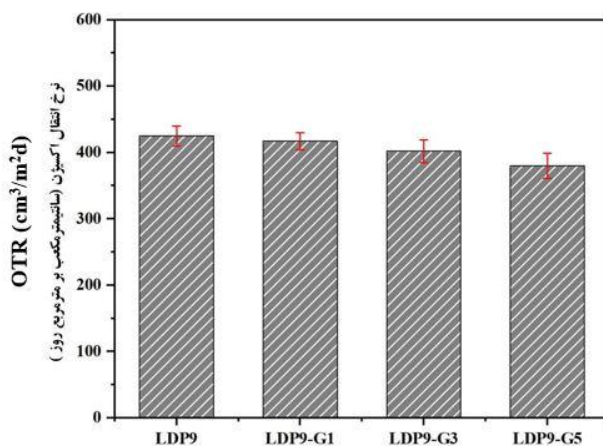
شکل ۱- منحنی تنش-کرنش مربوط به آمیزه LDPE/LLDPE/PLA و آمیزه‌های حاوی غلظت‌های مختلف GO

Fig. 1. Stress-strain curve of LDPE/LLDPE/PLA blend and blends containing different concentrations of GO

جدول ۳- میزان مقاومت کششی، مدول کششی و افزایش طول در نقطه پارگی آمیزه LDPE/LLDPE/PLA و آمیزه‌های حاوی غلظت‌های مختلف GO

Table 3- Tensile strength, tensile modulus, and elongation at break of LDPE/LLDPE/PLA blends and blends containing different concentrations of GO

نمونه Sample	مدول کششی Tensile modulus (MPa)	مقاومت کششی Tensile strength (MPa)	افزایش طول در نقطه پارگی Elongation at break (%)
LDP9	200 ± 8	17.2 ± 0.3	198 ± 8
LDP9-G1	208 ± 12	17.7 ± 0.4	178 ± 5
LDP9-G3	216 ± 5	18.3 ± 0.5	177 ± 11
LDP9-G5	224 ± 9	19.2 ± 0.2	177 ± 4



شکل ۲- نرخ انتقال اکسیژن مربوط به آمیزه LDPE/LLDPE/PLA و آمیزه‌های حاوی غلظت‌های مختلف GO

Fig. 2- Oxygen transfer rates of LDPE/LLDPE/PLA blends and blends containing different concentrations of GO

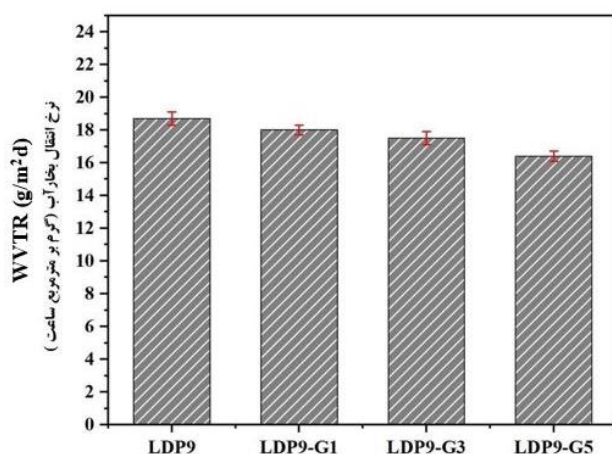
نیاز است. به‌منظور بررسی میزان انتقال بخار آب نمونه‌ها، آزمون WVTR مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۳ نمودار WVTR مربوط به نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، با افزودن اکسیدگرافن به آمیزه و افزایش درصد آن، میزان WVTR کاهش پیدا

نرخ انتقال بخار آب

نفوذپذیری بخار آب در فیلم‌های بسته‌بندی عامل مهمی در ماندگاری و حفظ کیفیت مواد غذایی محسوب می‌شود، بنابراین در بسیاری از مواقع، فیلم بسته‌بندی با خاصیت سد نفوذ بخار آب بالا مورد

سیلوا- لیتون و همکاران (Silva-Leyton et al., 2019)، میزان نفوذپذیری بخار آب برای ماتریس پلی اتیلن سبک حاوی یک درصد اکسیدگرافن ۰/۵ گرم میلی متر بر متر مربع روز پاسکال و برای نمونه حاوی سه درصد اکسیدگرافن ۰/۳ گرم بر متر مربع روز پاسکال گزارش شد که نشان دهنده پرمیوگرافی حفره های ماتریس توسط نانوذرات می باشد. در پژوهش کومار و سونداراجان (Kumar & Soundararajan, 2018) نیز کاهش نرخ انتقال بخار آب برای حضور نانورس در ماتریس آمیزه پلی اتیلن سبک/پلی لاکتیک اسید (۴۰/۶۰) گزارش شد. مطابق نتایج پژوهش ذکر شده، ماتریس پلیمری و ماتریس حاوی یک، دو و سه درصد وزنی نانورس به ترتیب دارای نرخ انتقال بخار آب ۰/۷۹۴، ۰/۰۷۳۳، ۰/۰۶۷۲ و ۰/۰۶۰۰ گرم بر متر مربع روز بودند.

کرد، به طوری که نرخ انتقال بخار آب برای نمونه های LDP9-G1، LDP9-G3 و LDP9-G5 به ترتیب ۱۸/۸، ۱۷/۵ و ۱۶/۴ گرم بر متر مربع روز بود. علت کاهش نرخ انتقال بخار آب، نقش سدکنندگی نانوذرات اکسیدگرافن در فیلم ماتریس LDPE/LLDPE/PLA در برابر نفوذ بخار آب می باشد. نفوذ نانوذرات به درون خلل و فرج فیلم باعث این کاهش در میزان نرخ انتقال می باشد. از این رو، آمیزه های حاوی اکسیدگرافن جهت بسته بندی مواد غذایی بدون تخریب هوازی برای مدت طولانی تر نسبت به آمیزه تنها مناسب تر هستند (Shankar, Bang, & Rhim, 2019; Kumar & Soundararajan, 2018). به علاوه یکی دیگر از دلایل کاهش نرخ انتقال بخار آب را می توان به پراکندگی خوب اکسیدگرافن در ماتریس و اثر پرپیچ و خم ناشی از نسبت بزرگ صفحات اکسیدگرافن نسبت داد که مسیر عبور مولکول های آب را طولانی تر کرده و نفوذپذیری بخار آب را کاهش داده است. در تحقیق



شکل ۳- میزان WVTR مربوط به آمیزه LDPE/LLDPE/PLA و آمیزه های حاوی غلظت های مختلف نانواکسیدگرافن

Fig. 3. WVTR values of LDPE/LLDPE/PLA blends and blends containing different concentrations of nano-graphene oxide

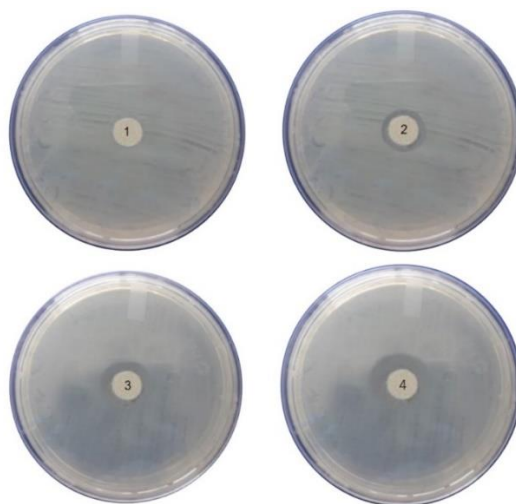
میزان انتقال نور مرئی و ماوراءبنفش به ترتیب ۶۸/۵ و ۴۵/۴ و ۴۳/۲ و ۳۸/۸، ۱۸/۵ و ۲۳/۵ درصد بودند. این نتیجه نشان داد که حضور اکسیدگرافن با توجه به داشتن گروه های عاملی قطبی در ساختار خود باعث جذب نور ماوراءبنفش شده و از عبور آن جلوگیری می کند. گروه تحقیقاتی شانکار و همکاران (Shankar et al., 2019)، کامپوزیت پلی اتیلن سبک حاوی نانوذرات اکسیدروی را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که نمونه LDPE به ترتیب دارای $T_{۶۶۰}$ و $T_{۲۸۰}$ به میزان ۶۲/۷ و ۸۵/۳ درصد و نمونه LDPE/ZnO دارای $T_{۶۶۰}$ و $T_{۲۸۰}$ به ترتیب به میزان ۵/۷ و ۵۶/۷ درصد بودند که نشان دهنده کاهش عبورپذیری نور در حضور نانوذرات در ماتریس بود (جدول ۴).

انتقال نور

میزان انتقال نور نمونه های فیلم در جدول ۴ ارائه شده است. میزان انتقال نور فیلم آمیزه LDPE/LLDPE/PLA تا حد زیادی تحت تأثیر ترکیب با اکسیدگرافن قرار گرفت. نمونه LDP9 میزان عبور نور بالایی در محدوده های طول موج ماوراءبنفش و مرئی نشان داد. میزان عبور نور در طول موج ۶۶۰ نانومتر ($T_{۶۶۰}$) برای این نمونه ۷۳/۲ درصد و در طول موج ۲۸۰ نانومتر ($T_{۲۸۰}$) ۵۳/۵ درصد بود. با اضافه شدن درصد اکسیدگرافن، میزان انتقال نور فیلم ها به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافت، به طوری که LDP9-G1، LDP9-G3 و LDP9-G5 دارای

جدول ۴- میزان عبور نور مرئی و ماوراءبنفش آمیزه LDPE/LLDPE/PLA و آمیزه‌های حاوی درصدهای مختلف GO
Table 4- Visible and ultraviolet light transmittance of LDPE/LLDPE/PLA blends and blends containing different percentages of GO

نمونه Sample	T _{۲۸۰} T ₂₈₀ (%)	T _{۲۶۰} T ₂₆₀ (%)
LDP9	53.5 ± 1.4	73.2 ± 1.7
LDP9-G1	45.4 ± 2.4	68.5 ± 1.9
LDP9-G3	38.8 ± 1.3	43.2 ± 2.3
LDP9-G5	23.5 ± 1.5	18.5 ± 1.1



شکل ۴- تصاویر هاله عدم رشد باکتری در آزمون ضد میکروبی نمونه‌های فیلم ۱: LDP9، ۲: LDP9G1، ۳: LDP9G3 و ۴: LDP9G5 علیه باکتری استافیلوکوکوس اورئوس

Fig. 4. Images of the bacterial growth inhibition zone in the antimicrobial test of film samples 1: LDP9, 2: LDP9G1, 3: LDP9G3, and 4: LDP9G5 against *Staphylococcus aureus* bacteria

نشان دادند که با افزایش میزان GO در فیلم پلی اتیلن، میزان خواص ضد میکروبی فیلم افزایش یافت.

اثر ضد میکروبی ناشی از اکسیدگرافن روی باکتری‌ها می‌تواند به علت تفاوت در ساختار غشایی آن‌ها باشد. سلول‌های باکتری دارای یک لایه لیپوپلی ساکارید اضافی در دیواره سلولی بیرونی خود هستند، بنابراین منطقی است که فرض شود این لایه مکمل یک مانع اضافی برای میزان فعالیت ضد باکتری برای استافیلوکوکوس اورئوس است. احتمالاً ورقه‌های اکسیدگرافن می‌توانند به سطح سلول‌ها چسبیده و آن‌ها را بپوشانند و در نتیجه، ممکن است مکان‌های فعال آن‌ها را روی غشاها مسدود کرده و از تکثیر سلولی جلوگیری نمایند (Alimardani et al., 2019).

آزمون ضد قارچی

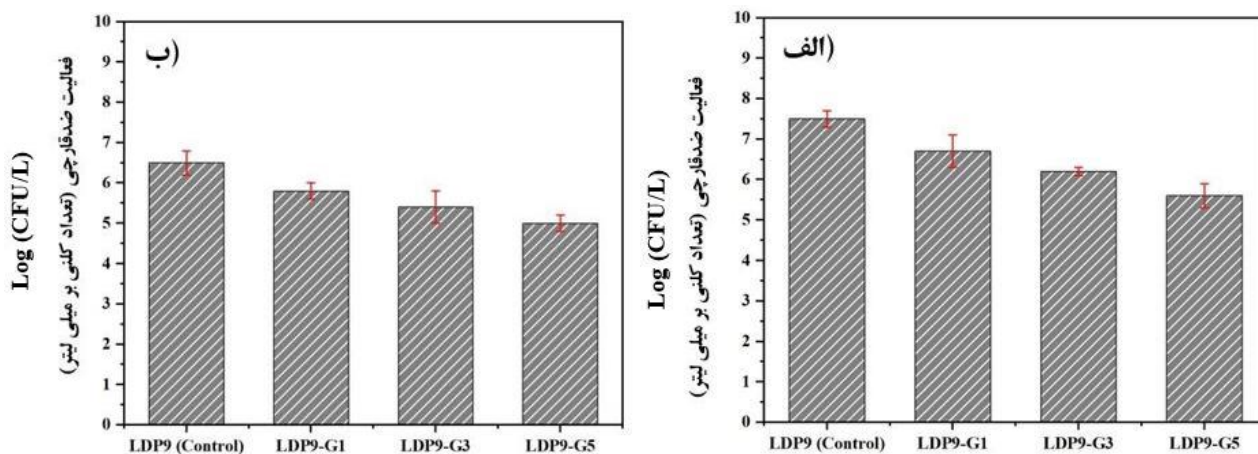
چسبندگی کاندیدا آلبیکنس و اشیریشیا کلی روی سطح نانوکامپوزیت‌ها، اولین مرحله تشکیل زیست‌فیلم است. میزان فعالیت

خواص ضد میکروبی

جهت بررسی اثر نانواکسیدگرافن بر خواص ضد میکروبی فیلم‌ها، این آزمون در محیط کشت جامد از طریق بررسی چشمی و گزارش نمودن قطر هاله عدم رشد باکتری انجام گرفت (شکل ۴). جهت بررسی خاصیت ضد باکتری، نمونه‌ها تحت تأثیر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس قرار گرفتند. طبق نتایج شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش درصد اکسیدگرافن در فیلم‌های LDP9 میزان خاصیت ضد باکتریایی نمونه‌ها افزایش یافت. به این صورت که نمونه LDP9G1 دارای سه میلی‌متر و نمونه LDP9G5 دارای هشت میلی‌متر قطر هاله عدم رشد باکتری بودند. این مشاهدات بیانگر این مطلب است که اکسیدگرافن دارای اثر ضد باکتریایی روی باکتری استافیلوکوکوس اورئوس می‌باشد. مشابه نتایج این تحقیق، سیلوا-لیتون و همکاران (Silva-Leyton et al., 2019) نیز اثر ضد میکروبی فیلم حاوی نانواکسیدگرافن علیه باکتری‌های سالمونلا تیفی^۱ و لیستریا مونوسایتوزنز^۲ را گزارش کردند و

همه نمونه‌ها، میزان فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت علیه باکتری *C. albicans* بیشتر از باکتری *E. coli* بود (Shankar et al., 2019; Faraji Kafshgari et al., 2024).

ضدقارچی فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی GO در برابر ریزجانداران مختلف، یعنی *E. coli* و *C. albicans* در شکل ۵ ارائه شده است. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که افزایش غلظت GO، خاصیت ضدقارچی فیلم علیه هر دو باکتری افزایش یافت، ضمن اینکه برای



شکل ۵- فعالیت‌های ضدقارچی نمونه‌های فیلم علیه باکتری‌های، الف: *Escherichia coli* و ب: *Candida albicans* پس از انکوباسیون یک روزه در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد

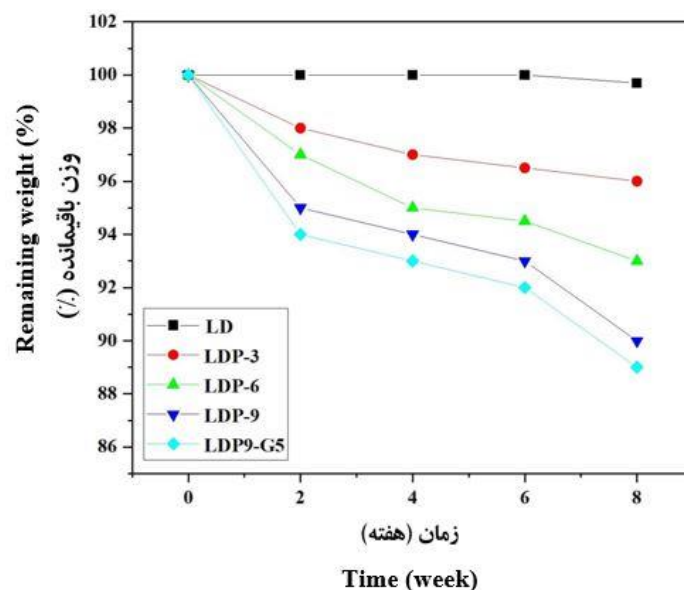
Fig. 5. Antifungal activities of film samples against bacteria, a: *Escherichia coli* and b: *Candida albicans* after 1 day incubation at 37°C

(H₂O)) تسریع می‌یابد. همچنین، در نمونه LDP9-G5، قابلیت تجزیه زیستی پس از ادغام GO در ماتریس، به مقدار بسیار کمی افزایش یافت و به میزان ۱۱ درصد رسید. این نتیجه به گروه‌های قطبی ساختار GO نسبت داده می‌شود که منجر به افزایش آب‌دوستی نمونه شده و اجازه نفوذ آسان‌تر آب را از محیط تخریب داده و باعث افزایش سرعت تخریب هیدرولیتیک زنجیره‌های پلی‌لاکتیک اسید می‌شود. بنابراین، افزایش آسیب‌پذیری آمیزه در برابر حملات ریزجانداران اساساً به دلیل نقش کاتالیزوری GO می‌باشد که باعث جذب آب بالاتر و به دنبال آن شکسته شدن زنجیره‌های پلی‌لاکتیک اسید شده و سطح تماس بزرگ‌تری بین نمونه پلیمری و محیط تخریب‌کننده ایجاد می‌کند (Medjdoub et al., 2017).

علت بهبود عملکرد فیلم ضدقارچی را می‌توان به اتصال یون‌های با بار مثبت GO به غشاء باکتریایی با بار منفی دانست، که در پی آن پروتئین اطراف باکتری را جامد کرده و آنزیم را برای تکثیر سلولی غیرفعال می‌کند (Wang et al., 2016). نمونه LDP9-G5 در هر دو محیط‌کشت باکتری دارای بیشترین فعالیت ضدقارچی بود. همچنین حضور GO نیز با تضعیف غشاء بیرونی سلول به هم‌افزایی در فعالیت ضد میکروبی کمک کرده و در نتیجه، سلول‌ها را در معرض تخریب قرار می‌دهد.

زیست‌تخریب‌پذیری

شکل ۶ تغییرات درصد وزن باقی‌مانده (R_w) در مقابل زمان تخریب شدن زیستی را برای نمونه‌های LDP9، LDPE/LLDPE و LDP9-G5 نشان می‌دهد. فیلم آمیخته LDPE/LLDPE تقریباً هیچ کاهش وزنی را نشان نمی‌دهد. پلیمرهای نفتی شامل زنجیره‌ی کربنی هستند که از پیوندهای کربن-کربن کووالانسی به‌دست می‌آیند که برای تخریب آن‌ها به زمان بسیار بیشتر و/یا حضور کاتالیزور نیاز می‌باشد. اما، فیلم پلی‌لاکتیک اسید به دلیل خواص زیست‌تخریب‌پذیری خود می‌تواند زودتر در طبیعت تخریب شود. همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد، با افزودن پلی‌لاکتیک اسید به ماتریس پلی‌اتیلن، طی زمان کاهش وزن قابل‌ملاحظه‌ای در ماتریس رخ می‌دهد، به‌طوری‌که نمونه LDP9 پس از هشت هفته دارای میزان زیست‌تخریب‌پذیری حدود ۱۰ درصد بود که علت افزایش تخریب‌پذیری نمونه به دلیل تخریب هیدرولیتیکی پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد. این نتیجه با تحقیقات مدوب و همکاران (Medjdoub, Guessoum, & Fois, 2017) نیز مطابقت دارد. آن‌ها گزارش کردند که حضور پلی‌لاکتیک اسید باعث افزایش تخریب‌پذیری زیستی فیلم LLDPE-LDPE/PLA (۵۰/۵۰) می‌شود. در درصدهای بالاتر پلی‌لاکتیک اسید، به دلیل دسترسی آسان ریزجانداران به زنجیره‌های پلیمری از طریق حجم آزاد موجود بین آن‌ها، فرآیند تجزیه‌پذیری زیستی (آزادسازی دی‌اکسید کربن (CO₂) و آب



شکل ۶- نتایج زیست تخریب پذیری برای نمونه‌های LDPE/LLDPE، LDP9 و LDP9-G5
Fig. 6. Biodegradability results for LDPE/LLDPE, LDP9 and LDP9-G5 samples

سپاسگزاری

از کارکنان و مسئولین حوزه معاونت پژوهشی و آموزشی دانشگاه فردوسی مشهد که در تأمین بودجه و امکانات لازم جهت اجرای این پروژه همکاری داشته‌اند تقدیر و تشکر می‌شود (کد طرح ۵۸۸۸۵).

میزان مشارکت نویسندگان

مریم فتحی‌فر: نوشتن - پیش‌نویس اصلی، مفهوم‌سازی، تحقیق و بررسی، نرم‌افزار، ناصر صداقت: مدیریت داده‌ها، مدیریت پروژه، نظارت، محمدرضا عبدالمهدی مقدم: تحلیل رسمی، روش‌شناسی، نظارت.

منابع تأمین مالی

این پژوهش با حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد (گرنه طرح شماره ۵۸۸۸۵) انجام شد.

علاوه بر اثر فردی آن، فعل و انفعالات بین GO و همچنین گونه‌های اکسیژن فعال^۱ را برای القاء پراکسیداسیون لیپیدی و فلج کردن قابلیت‌های تکثیر *E. coli* ایجاد می‌کند (Ghosh et al., 2023; Silva-Leyton et al., 2019).

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که فیلم‌های حاصل از ترکیب نانو مواد و پلیمرها/پلیمرهای زیستی، خواص کاربردی مناسب‌تری نسبت به پلیمرهای پایه نشان می‌دهند. بهبود خصوصیات مکانیکی و ممانعت‌کنندگی و افزایش خاصیت ضد میکروبی فیلم‌ها در صورت برخورداری نانو مواد از ویژگی ضد میکروبی از جمله این ویژگی‌ها می‌باشند. آمیزه پلی اتیلن/پلی لاکتیک اسید حاوی پنج درصد وزنی نانواکسید گرافن نسبت به پلیمر ماتریس و نمونه‌های حاوی یک و سه درصد وزنی نانواکسید گرافن، دارای بیشترین مقاومت کششی، مدول الاستیک، خاصیت ضد میکروبی علیه *استافیلوکوکوس اورئوس*، فعالیت ضد قارچی علیه *اشریشیا کلی* و *کاندیدا آلبیکنس* و همچنین بیشترین زیست تخریب پذیری و برعکس کمترین افزایش طول در نقطه پارگی، نرخ انتقال بخار آب، نرخ انتقال اکسیژن، انتقال نور مرئی و اشعه ماوراء بنفش بود.

References

1. Alimardani, V., Abolmaali, S.S., & Borandeh, S. (2019). Antifungal and antibacterial properties of graphene-based nanomaterials: a mini-review. *Journal of Nanostructures*, 9(3), 402-413.
2. ASTM. E 96-95. (1995). *Standard test methods for water vapor transmission of material*,. In Annual book of ASTM. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. <https://doi.org/10.1520/jte11977j>
3. ASTM D882-02. (2002). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, ASTM International.
4. ASTM D3985-05. (2005). Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor, ASTM International. <https://doi.org/10.1520/d3985-95>
5. Ashfaq, A., Khursheed, N., Fatima, S., Anjum, Z., & Younis, K. (2022). Application of nanotechnology in food packaging: Pros and Cons. *Journal of Agriculture and Food Research*, 7, 100270. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100270>
6. Boubekur, B., Belhaneche-Bensemra, N., & Massardier, V. (2015). Valorization of waste jute fibers in developing low-density polyethylene/poly lactic acid bio-based composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34(8), 649-661. <https://doi.org/10.1177/0731684415576354>
7. Chen, S., Ma, W., Xiang, H., Cheng, Y., Yang, S., Weng, W., & Zhu, M. (2016). Conductive, tough, hydrophilic poly (vinyl alcohol)/graphene hybrid fibers for wearable supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 319, 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.030>
8. Emamhadi, M.A., Sarafraz, M., Akbari, M., Fakhri, Y., Linh, N.T.T., & Khaneghah, A.M. (2020). Nanomaterials for food packaging applications: A systematic review. *Food and Chemical Toxicology*, 146, 111825. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111825>
9. Escursell, S., Llorach-Massana, P., & Roncero, M.B. (2021). Sustainability in e-commerce packaging: A review. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124314. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124314>
10. Faraji Kafshgari, S., Akbarian Meymand, M.J., & Habibi Najafi, M. (2024). Investigating types of antimicrobial packaging systems. *Scientific Journal of Packaging Science and Art*, 14(56), 63-78. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22286675.1402.14.56.6.6>
11. Ghosh, S.K., Nath, K., Ganguly, S.S., Das, T.K., Paul, S., Ghosh, T., & Das, N.C. (2023). Improved rheological, barrier, antibacterial, and electromagnetic interference shielding properties of graphene and graphene derivatives based linear low density polyethylene nanocomposites. *Polymer Composites*, 44(9), 5702-5720. <https://doi.org/10.1002/pc.27520>
12. Huang, Y., Wang, T., Zhao, X., Wang, X., Zhou, L., Yang, Y., & Ju, Y. (2015). Poly (lactic acid)/graphene oxide–ZnO nanocomposite films with good mechanical, dynamic mechanical, anti-UV and antibacterial properties. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(9), 1677-1684. <https://doi.org/10.1002/jctb.4476>
13. Hu, X., Ren, N., Chao, Y., Lan, H., Yan, X., Sha, Y., Sha, X., & Bai, Y. (2017). Highly aligned graphene oxide/poly (vinyl alcohol) nanocomposite fibers with high-strength, antilultraviolet and antibacterial properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 102, 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.08.015>
14. Karimi Zarchi, M., Fathi, M.R., Raeesi Nafchi, S., & Safar Mohammad Luo, S. (2024). Providing a framework for sustainable innovation in the packaging industry (case study: Yazd packaging industries). *Scientific Journal of Packaging Science and Art*, 14(56), 1-11. (In Persian with English abstract). <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22286675.1402.14.56.1.1>
15. Kaufmann, J., & Hesselbarth, D. (2007). High performance composites in spun-cast elements. *Cement and Concrete Composites*, 29(10), 713-722. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.06.001>
16. Khademi Shurmasti, D., Nourkami, F., & Momenian, K. (2024). Physical, mechanical and antibacterial properties of active composite film containing thyme of Shiraz extract (*Zataria multiflora* Boiss.) in food packaging. *Packaging Sciences and Techniques*, 15(58), 29-36. (In Persian with English abstract). <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22286675.1403.15.58.3.4>
17. Kumar, K.A., & Soundararajan, S. (2016). Studies on mechanical, barrier, optical and physical properties of LDPE/PLA blend for packaging films. *Journal of Polymer Materials*, 33(3), 491.
18. Kumar, K.A., & Soundararajan, S. (2018). Studies on the mechanical, barrier, optical, and characterization of photo-/biodegradable LDPE-PLA blend with nanoclay for packaging film application. *Polymers from Renewable Resources*, 9(3-4), 87. <https://doi.org/10.1177/2041247918799776>
19. Kumar, P., Huo, P., Zhang, R., & Liu, B. (2019). Antibacterial properties of graphene-based nanomaterials. *Nanomaterials*, 9(5), 737. <https://doi.org/10.3390/nano9050737>
20. Lau, J.H. (2022). Recent advances and trends in advanced packaging. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 12(2), 228-252. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2022.3144461>
21. Liu, L., Zhang, J., Zhao, J., & Liu, F. (2012). Mechanical properties of graphene oxides. *Nanoscale*, 4(19), 5910-5916. <https://doi.org/10.1039/c2nr31164j>

22. Medjdoub, N., Guessoum, M., & Fois, M. (2017). Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly (lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31(7), 787-805. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1232547>
23. Primožic, M., Knez, Ž., & Leitgeb, M. (2021). Nanotechnology in food science—food packaging. *Nanomaterials*, 11(2), 292. <https://doi.org/10.3390/nano11020292>
24. Rogovina, S., Prut, E.V., Aleksanyan, K.V., Krashennnikov, V.G., Perepelitsyna, E.O., Shashkin, D.P., Ivanushkina, N., & Berlin, A.A. (2019). Production and investigation of structure and properties of polyethylene–polylactide composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(22), 47598. <https://doi.org/10.1002/APP.47598>
25. Schyns, Z.O., & Shaver, M.P. (2021). Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromolecular rapid Communications*, 42(3), 2000415. <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>
26. Shankar, S., Bang, Y.J., & Rhim, J.W. (2019). Antibacterial LDPE/GSE/Mel/ZnONP composite film-coated wrapping paper for convenience food packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 100421. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100421>
27. Silva-Leyton, R., Quijada, R., Bastías, R., Zamora, N., Olate-Moya, F., & Palza, H. (2019). Polyethylene/graphene oxide composites toward multifunctional active packaging films. *Composites Science and Technology*, 184, 107888. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107888>
28. Swetha, T.A., Bora, A., Mohanrasu, K., Balaji, P., Raja, R., Ponnuchamy, K., Muthusamy, G., & Arun, A. (2023). A comprehensive review on polylactic acid (PLA)—Synthesis, processing and application in food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 234, 123715. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123715>
29. Wang, L.F., & Rhim, J.W. (2016). Grapefruit seed extract incorporated antimicrobial LDPE and PLA films: Effect of type of polymer matrix. *Lwt*, 74, 338-345. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.07.066>
30. Winotapun, C., Phattarateera, S., Aontee, A., Junsook, N., Daud, W., Kerddonfag, N., & Chinsirikul, W. (2019). Development of multilayer films with improved aroma barrier properties for durian packaging application. *Packaging Technology and Science*, 32(8), 405-418. <https://doi.org/10.1002/pts.2452>
31. Wyrwa, J., & Barska, A. (2017). Innovations in the food packaging market: Active packaging. *European Food Research and Technology*, 243, 1681-1692. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2878-2>
32. Yildirim, S., Röcker, B., Pettersen, M.K., Nilsen-Nygaard, J., Ayhan, Z., Rutkaite, R., Radusin, T., Suminska, P., Marcos, B., & Coma, V. (2018). Active packaging applications for food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(1), 165-199. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12322>