نشریه علمی پژوهشی



علوم و فناوری **کامپوزیست** http://jstc.iust.ac.ir



مطالعه خواص مکانیکی، حرارتی و آنتی باکتریال فیلم پلیمری پلی لاکتیک اسید/کیتوسان/نانوذرات اکسید تیتانیوم

محمد هادی مشکنانی¹، حمزه شاهرجبیان²*

1- کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد 2- استادیار، مهندسی مکانیک، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد * نجف آباد، صندوق پستی h.shahrajabian@pmc.iaun.ac.ir ،8514143131

چکیدہ	اطلاعات مقاله
هدف از این تحقیق، بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و آنتی باکتریال فیلم پلیمری پلی لاکتیک اسید/کیتوسان با اضافه کردن نانوذرات	دريافت: 98/02/07
اکسید تیتانیوم میباشد. فیلم های پلیمری به روش محلول تهیه شدند. نانو ذرات اکسید تیتانیوم به مقدار 1، 3 و 5 درصد وزنی (wt.%	پذيرش: 99/02/13
به زمینه پلیمری اضافه شد. آزمون کشش به منظور تعیین استحکام کششی، مدول الاستیک، و انعطاف پذیری، آزمون حرارتی DSC به	15.1 14
منظور بررسی رفتار حرارتی نمونهها و آزمون آنتی باکتریال به منظور بررسی رفتار آنتی باکتریال نمونهها انجام شد. به منظور بررسی	کلیدواژ کان:
مورفولوژی نمونهها و توزیع نانوذرات اکسید تیتانیوم در زمینه پلیمری تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت.	پلی لاکتیک اسید/کیتوسان
نتایج SEM نشان داد که ذرات اکسید تیتانیوم به خوبی در زمینه پراکنده شدهاند. نتایج آزمون کشش نشان داد اضافه کردن نانوذرات	نانوذرات اكسيد تيتانيوم
اکسید تیتانیوم به مقدار %.wt 3 باعث بهبود قابل توجهی در استحکام کششی و مدول الاستیک میشود. نتایج آزمون DSC نشان داد	خواص انتی باکتریال
که اضافه کردن نانوذرات اکسید تیتانیوم باعث افزایش دمای تبلور و درصد بلورینگی فیلم پلیمری میشود. نانو ذرات اکسید تیتانیوم باعث	حواص حرارتی
افزایش خواص آنتی باکتریال فیلم پلیمری پلی لاکتیک اسید/کیتوسان شد.	

The Study of The mechanical, Thermal and Antibacterial Properties of PLA/Chitosan/TiO₂ nanocomposite film

Mohammad Hadi Meshkenani¹, Hamzeh Shahrajabian^{*1}

1- Department of Mechanical Engineering, Najafabad branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran. * P.O.B. 8514143131 Najafabad, Iran, h.shahrajabian@pmc.iaun.ac.ir

Keywords	Abstract
Polylactic Acid/Chitosan Titanium Oxide nanoparticles Anti-bacterial properties Thermal properties	The purpose of this study is the improvement of the mechanical, thermal, and anti-bacterial properties of the Polylactic Acid (PLA)/Chitosan films by adding the Titanium Oxide nanoparticles. The titanium oxide nanoparticles in content of 1, 3, and 5 wt.% were added into PLA/Chitosan matrix. Tensile test for determining the tensile strength, elastic modulus and elongation, Differential Scanning Calorimetry test for evaluating the thermal properties of the samples, and anti-bacterial test for determining the anti-bacterial behavior of the polymer samples were done. The Scanning Electron microscopy (SEM) mages were taken to investigate the morphology and nanoparticles dispersion in the polymer matrix. The SEM images showed that the nanoparticles were dispersed in the matrix homogenously. The tensile test showed that the nanoparticles in content of 3 wt.% improved the tensile strength and elastic modulus significantly. DSC test showed that the addition of the titanium oxide nanoparticles into PLA/Chitosan increases the crystalline temperature and degree of crystallinity. The nanoparticles improved the anti-bacterial properties of the PLA/Chitosan matrix.

Please cite this article using: برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید: Meshkenani, M.H. Shahrajabian, H., "The Study of The mechanical, Thermal and Antibacterial Properties of PLA/Chitosan/TiO2 nanocomposite film", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 7, No. 1, pp. 747-752, 2020. مىدهد [16]. لى و همكاران خواص آنتى باكتريال فيلمهاى نانوكامپوزيتى

PLA/TiO₂ را بررسی کردند و دریافتند که نانوذرات اکسید تیتانیوم خواص

آنتی باکتریال را بهبود میدهد [17]. مالیک و همکاران خواص حرارتی،

الكتريكي و زينترينگ فيلم PLA را با اضافه كردن نانوذرات TiO2 بهبود

دادند[18]. مالیک و همکاران دریافتند که اضافه کردن نانوذرات TiO₂ به

مقدار 3 درصد وزنی به PLA خواص آنتی باکتریال و حرارتی فیلم PLA را

آنتی باکتریال مناسب به روش حلال است. برای این منظور، نانوذرات TiO₂ با

درصدهای وزنی 1، 3 و 5 به فیلم پلیمری اضافه شد تا خواص مکانیکی،

حرارتی و آنتی باکتریال فیلم PLA را افزایش دهد. آزمونهای کشش، DSC و

آنتی باکتریال روی نمونه ها انجام شد تا خواص مکانیکی، حرارتی و آنتی

پلی لاکتیک اسید با نام تجاری Bio-flex®F 6510 با چگالی 1.3 gr/cm³،

وزن مولكولى gr/mol و دماى ذوب C° 160 ساخت شركت Fkur

GmbH (آلمان) به عنوان ماده زمینه استفاده شد. کیتوسان با وزن مولکولی

متوسط با شماره تجاری 6448877 ساخت شرکت Sigma-Aldrich آلمان

از شرکت تتراچم ً تهیه شد. نانوذرات اکسید تیتانیوم (TiO₂) روتایل با قطر

متوسط 30 نانومتر از شركت نانوسانی⁶ ايران تهيه شده و به عنوان تقويت

24 قبل از فرآوری، همه مواد درون آون خلاء در دمای $^\circ\mathrm{C}$ 80 به مدت

ساعت خشک شدند. برای تهیه فیلمهای نانوکامپوزیتی از روش ریخته گری

حلال استفاده شد [20,10]. در این روش، gr 5 از PLA و 0.5 gr از CH

درون 100 cc كلروفروم حل شد و محلول توسط همزن مكانيكي به مدت 4

ساعت مخلوط شد تا PLA و CH درون كلروفروم به خوبی حل شوند. برای

تهيه فيلم نانوكامپوزيتي PLA/CH/TiO₂ مقادير 0.055، 0.165 و 0.275

gr از TiO₂ درون to cc استون توسط همزن التراسونيک با توان w 70 به

مدت 30 دقيقه پراكنده شد، و سپس به محلول PLA/CH و كلروفروم اضافه

شده و مخلوط به مدت 1 ساعت زیر همزن مکانیکی قرار داده شد. پس از

اینکه اختلاط انجام شد، محلول درون قالب شیشهای ریخته شد. به این

ترتیب فیلمهای نانوکامپوزیتی PLA/CH/TiO₂ با مقادیر 1، 3 و 5 درصد

وزنی TiO₂ تولید شد. جدول 1 ترکیب نمونههای ساخته شده را نشان می-

دهد. خشک شدن فیلمها در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، فیلمها به

مدت 24 ساعت در دمای محیط کاملاً خشک شدند. هرچند فیلمها در دمای

محيط كاملأ خشك شدهاند اما هنوز مقادير قابل توجهى حلال درون فيلمها

وجود دارد. به منظور حذف حلال، فيلمها به مدت 7 روز درون آون خلاء در

دمای $^{\circ}\mathrm{C}$ نگهداری شد. ضخامت نمونههای تهیه شده 0.3 میلیمتر می-

کننده خواص مکانیکی و آنتی باکتریال استفاده شد.

2-2 تهیه فیلمهای نانوکامپوزیتی

هدف از این تحقیق تولید فیلمهای پلیمری با خواص مکانیکی، حرارتی و

افزايش مىدهد [19].

باكتريال نمونهها را ارزيابي كند.

2- مواد و روشها

1-2 مواد

1–مقدمه

در سالهای اخیر ملاحظات زیست محیطی نسبت به پلاستیکهای غیرقابل تجدید و غیرزیستی که در صنعت بسته بندی استفاده می شوند باعث شده که توجه به سمت استفاده از پلاستیکهای تجدیدپذیر و زیستی که از منابع طبيعي استخراج مي شوند جلب شود [1]. مخلوط دو يا چند ماده پلیمری با یکدیگر تکنیک مهمی برای توسعه مواد جدید است، بطوریکه خواص این مواد در در مواد پلیمری تکی قابل حصول نیست [2]. پلیمرهای گرمانرم به دلیل خواصی از قبیل دمای فرآورش پایین (در مقایسه با فلزات و شیشه) خواص مانع مطلوب، انتقال حرارت پایین، و سادگی فراوری برای تبدیل به شکلهای مختلف، برای کاربرد در صنعت بسته بندی ایدهآل هستند [3]. پلی لاکتیک اسید^۲، یک پلی استر که از تخمیر نشاسته ذرت و دیگر منابع پلی ساکارید بدست میآید، یکی از پرکاربردترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر است [4]. پلی لاکتیک اسید به دلیل شفاف بالای آن بصورت فیلم و توانایی تولید با تجهیزات موجود، دارای پتانسیل بالایی برای برای استفاده در صنعت بسته بندی میباشد. اما خواص حرارتی، چقرمگی، قابلیت جلوگیری از نفوذ بخار آب و گاز این نوع پلیمر نسبت به پلیمرهایی که از منابع نفتى توليد مىشوند پايين تر است [5].

کیتوسان⁷ یک پلی ساکارید کاتیونی است که از کیتین بدست میآید. کیتوسان در کنار زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری ، دارای خواص ضدباکتری بسیار مناسبی است [6]. کیتوسان قابلیت ذوب نداشته [7] و فقط از طریق حل شدن در حلال مناسب میتواند بصورت فیلم تهیه شود [8]. کیتوسان به رطوبت حساس بوده و خاصیت مانع آب پایینی دارد. بنابراین برای بسیاری از کاربردهای غذایی، نیاز است که با پلیمرهای مقاوم به آب مخلوط شود، بگونهای که زیست تخریب پذیری محصول را حفظ کند.

1-1- اشاره به مراجع

چن و همکاران مخلوط پلیمری PLA/CH را تهیه کرده و مشاهده کردند CH باعث کاهش دمای تبلور و میزان تبلور PLA میشود [9]. گراند و همکاران مخلوط سه تایی پلی لاکتیک اسید/پلی وینیل الکل/کیتوسان را به روش حلال تهیه کرد [7]. سباستین و همکاران فیلم PLA/CH را به روش حلال برای کاربرد در بسته بندی مواد غذایی تهیه کردند [10]. کورلو و همکارا مخلوط HLA/CH را به روش ذوبی تهیه کردند و مشاهده کردند اضافه کردن کیتوسان باعث کاهش استحکام کششی و ترد شدن مخلوط می-شود [11].

امروزه برای غلبه بر محدودیتها و ضعفهای پلیمرها و ترکیبهای پلیمری از نانوذرات استفاده میشود. پیکارسا و همکاران خواص مکانیکی و حرارتی پلی لاکتیک اسید را با نانوذرات کلی، سلولوز و کربنات کلسیم بهبود دادند [12]. استلوکا و همکاران سرعت زیست تخریب پذیری پلی لاکتیک اسید را با افزودن نانوکلی افزایش دادند [13]. لین و همکاران هدایت حرارتی پلی لاکتیک اسید را با افزودن نانوصفحات گرافن بهبود دادند [14]. لیو و همکاران با اضافه کردن نانوذرات اکسید گرافن به پلی لاکتیک اسید توانستند داربست استخوانی با استحکام و مدول الاستیک بالا تولید کنند [15].

بوزاروسکا نانوذرات TiO₂ را به PLA اضافه کرده و مشاهده کرد که نانوذرات TiO2 درصد تبلور و دمای انتقال شیشهای فیلم PLA را افزایش

ىاشد.

748

¹ Barrier properties

² Polylactic acid (PLA) ³ Chitosan (CH)

NY

⁴ Titrachem ⁵ NANOSANY

جدول 1 تركيب نمونهها

TiO2	Chitosan	PLA	diani
(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	
-	10	90	PCH
1	10	90	PCHT1
3	10	90	PCHT3
5	10	90	PCHT5

3-2- مشخصه يابی

مورفولوژى نمونههاى نانوكامپوزيتى توسط ميكروسكوپ الكترونى روبشى مدل MIRA3 TESCAN بررسی شد. نمونهها درون نیتروژن مایع شکسته شدند و پس از پوشش دهی با لایه نازکی از طلا تصویر برداری SEM انجام شد. به منظور بررسی خواص مکانیکی، آزمون کشش انجام شد. آزمون کشش توسط دستگاه کشش مدل H25KS ساخت شرکت HOUNSFIELD انگلستان در دمای اتاق و با سرعت 30 mm/min به منظور تعیین مدول یانگ، استحکام کششی و انعطاف پذیری انجام شد. نمونههای آزمون کشش در ابعاد mm 30×160 بريده شدند. آزمون كالريمتري روبشي تفاضلي در بازه دمايي 25 تا ℃200 و با نرخ دمايي C/min° 10 براي تعيين خواص حرارتی فیلمها از قبیل دمای ذوب، دمای انتقال شیشهای، دمای تبلور و درصد تبلور استفاده شد. برای تعیین خواص آنتی باکتریال نمونهها از روش دیسک دیفیوژن آگار استفاده شد. سویههای استاندارد استافیلوکوس اورئوس ٔ (ATCC:25923) و ای کولی^۵ (ATCC:25922) به شکل پودر استفاده شد. همه سویه ها در محیط های کشت آگار خون ً و تریپتیک سوی براث^۲ کشت داده شده و در انکوباتور در دمای ۲°37 به مدت 24 ساعت انکوبه گذاری می شوند. برای تایید این سویه، چند آزمایش تاییدی مانند رنگ آمیزی گرم، تست کاتالاز، همولیز و تخمیر قند انجام می گیرد. پس از کشت های 18 تا 24 ساعته، چند کلنی تکی از باکتری های رشد یافته در پلیت برداشته و به سرم فیزیولوژی منتقل میشود. سپس بر اساس روش کربی بائر^ کدورتی از سوسپانسیون میکروبی به میزان نیم مک فارلند * تهیه و از این تعلیق باکتری دار برای کشت سطحی استفاده می گردد. سواپ آغشته به باکتری روی سطح پلیت مولر هینتون اگار به روش چمنی کشت داده می شود. پس از min 3-5 min بی حرکت گذاشتن پلیت های کشت برای جذب رطوبت آنها، دیسک های کاغذی آغشته به محلول های مورد نظر و داربست-های ساخته شده را به کمک پنس استریل به آرامی در سطح پلیت قرار داده تا کاملاً در تماس با آگار باشد. پلیت ها یک ساعت در دمای $^{
m O}$ قرار داده می شود تا مواد موجود در داربستها و دیسکها جذب آگار شود. سپس محیطهای کشت به انکوباتور $^{
m oC}$ انتقال داده می شود و قطر هاله عدم رشد بعد از یک شبانه روز انکوباسیون بر حسب میلی متر اندازه گیری می شود.

3- نتايج و بحث

"شکل 1 (الف) و (ب)" تصاویر SEM از فیلم تهیه شده از PLA و CH را در دو بزرگنمایی مختلف نشان میدهد. همانطور که در تصویر مشخص است ماده CH به خوبی در ماده PLA حل شده است. "شکل 1 (ج)" پراکندگی

نانوذرات TiO₂ را در فیلم با زمینه PLA/CH شامل Wt.% از TiO₂ نشان میدهد. همانطور که در "شکل 1 (ج)" نشان داده شده است، نانوذرات بصورت یکنواخت در زمینه پلیمری پراکنده شدهاند. به دلیل کوچک بودن نانو ذرات اکسید تیتانیوم، در برخی نقاط تجمعات کوچکی مشاهده میشود. یکی از نیازهای مهم فیلمهای پلیمری که به خصوص در صنایع بسته بندی و غذایی مورد استفاده قرار می گیرند این است که خواص مکانیکی مناسبی به منظور تحمل بارهای خارجی داشته باشند [21]. به منظور ارزیابی خواص مكانيكى فيلمهاى تهيه شده، آزمون كشش انجام شد. منحنى تنش-كرنش نمونهها در "شکل 2" نشان داده شده است. نتایج آزمون کشش شامل مدول یانگ، استحکام کششی، و کرنش در نقطه شکست در جدول 2 نشان داده شده است. بر اساس دادههای جدول 2 اضافه کردن نانوذرات اکسید تیتانیوم به فيلم PLA/CH باعث افزايش مدول يانگ، و استحكام كششى نسبت به فيلم PLA خالص شده است. با افزايش درصد نانوذرات اكسيد تيتانيوم تا 3 wt.%، میزان استحکام و مدول یانگ افزایش یافته است، بطوریکه برای نمونه PCHT3 میزان استحکام کششی و مدول یانگ به ترتیب %136 و 112% نسبت به فيلم PLA/CH افزايش يافته است. با افزايش بيشتر نانوذرات اكسيد تيتانيوم تا %.wt ، استحكام كششى به مقدار 1.7 MPa كاهش يافته، ولى مدول يانگ 167 MPa افزايش يافته است. كاهش اندك استحکام کشش در نمونه PCHT5 احتمالاً به دلیل تجمع ذرات است. با مشاهده جدول 2 می توان دریافت که کرنش در نقطه شکست تغییر چندانی در نمونههای مختلف نداشته است. نتایج آزمون کشش مشابه نتایج بیندهو وهمكاران و است [22]. آنها اثر ذرات نيتريد بور را بر PLA بررسي كردند و نتایج مکانیکی مشابهی را کسب کردند. آنها دریافتند که با افزودن 2 درصد وزنى نيتريد بور استحكام كششى افزايش يافته و با افزايش بيشتر ذرات تا 4 درصد استحكام كششى كاهش مىيابد. افزايش همزمان مدول الاستيك و کرنش در نقطه شکست برای نمونههای PCHT3 و PCHT5 نسبت به PCH می تواند به این دلیل باشد که اندازه نانو ذرات بسیار ریز و در حد زنجیرههای مولکولی زمینه بوده و میتواند مانند پیوندعرضی بین زنجیرههای مولکولی عمل كند [23].

رفتار حرارتی فیلمها توسط آزمون DSC بررسی شد. نمودار ذوب و سرمایش رفتار حرارتی فیلمها توسط آزمون DSC بررسی شد. نمودار ذوب و سرمایش نمونهها به ترتیب در شکل 3 و شکل 4 نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از آزمون DSC شامل دمای انتقال شیشهای (T_g) دمای شروع تبلور (T_g)، دمای دوب (T_m) ، عرض در نصف ارتفاع پیک ($T_{C,onset}$)، دمای تبلور ((T_m))، عرض در نصف ارتفاع پیک تبلور ((ΔH_m))، سطح زیر پیک ذوب ((ΔH_m))، سطح زیر پیک ذوب ((ΔH_m))، سطح زیر پیک ذوب ((ΔH_m))، سطح زیر ((ΔH_m)) در جدول 3 آمده است. درصد تبلور نمونهها بر اساس رابطه (1) محاسبه شده است:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_m^c} \times 100 \tag{1}$$

که در آن ΔH^c_m آنتالپی ذوب برای پلی لاکتیک اسید کاملاً بلوری بوده که مقدار آن برابر با 23 j g⁻¹ میباشد.

با توجه به نتایج جدول 3 میتوان دریافت که با اضافه کردن نانوذرات اکسید تیتانیوم دمای انتقال شیشههای از C° 35 برای نمونه PCH تا C° 51.8 برای نمونه PCHT5 افزایش یافته است که نشان دهنده اثر هسته گذاری موثر نانوذرات میباشد. این نتیجه در کارهای لیو و همکاران و بوزاروسکا و همکارن هم مشاهده شد [16,15]. لیو و همکاران افزایش دمای انتقال شیشهای را برای PLA تقویت شده با نانواکسید گرافن و هیدروکسی

نشریه علوم و فناوری **کا میو زیت**

¹ Scanning electron microscopy (SEM)

 ² Differential scanning calorimetry (DSC)
 ³ Agar disk-diffusion

⁴ Staphylococcus aureus

E. coli Blood agar (BA)

⁷ Tryptic soy broth (TSB)

⁸ Kirby-Bauer

⁹ Makfarland

¹⁰ Bindhu

مطالعه خواص مکانیکی، حرارتی و آنتی باکتریال فیلم پلیمری...

آپاتیت مشاهده کرند، و بوزاروسکا و همکاران برای PLA تقویت شده با اکسید تیتانیوم این افزایش را مشاهده کرند.

PLA با افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم دمای شروع تبلور و دمای تبلور PLA افزایش یافته است. این نتیجه نشان می دهد اضافه شدن نانوذرات اکسید تیتانیوم باعث شده هسته گذاری زودتر در PLA شده است. این افزایش در دمای تبلور در تحقیق عبدالخانی و همکاران هم مشاهد شد [24]. آنها مشاهد کردند که دمای تبلور از PLA با اضافه کردن % wt.% نانوسلولوز حدود $^{\circ}$ 6 افزایش یافت.

نتایج دمای ذوب نشان میدهد که با اضافه کردن نانوذرات، تغییر چندانی در دمای ذوب ایجاد نشده است. عدم تغییر در دمای ذوب در تحقیقات دیگر هم مشاهده شده است [17,16].

نانوذرات در درصدهای 3 و 5 درصد وزنی باعث کاهش مقدار FWHM شده است. مقدار FWHM نشان دهنده توزیع اندازه گویچهها میباشد. کاهش FWHM نشاندهنده هسته گذاری بیشتر و توزیع یکنواخت تر گویچههای بلورین میباشد که به شکل منظم تشکیل شدهاند. با توجه به نتایج درصد تبلور می توان دریافت که با افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم تا %.1 T بلور افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر نانوذرات تا %.5 مقدار تبلور کاهش افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر نانوذرات تا %.5 مقدار تبلور کاهش یافته است. افزایش درصد تبلور تا %.1 t نانوذرات به دلیل اثر هسته گذاری نانوذرات بوده و کاهش درصد تبلور با افزایش بیشتر نانوذرات می تواند به دلیل نانوذرات بوده و کاهش درصد تبلور با افزایش بیشتر نانوذرات می تواند به دلیل اضافه کردن نانوسلولوز و مخرجی و همکاران با افزودن میکرو کریستال سلولوز اضافه کردن %.5 t یانوسلولوز درصد تبلور افزایش مییابد. فرون و همکاران الاولوز اضافه کردن %.5 t یانوسلولوز درصد تبلور میا وزی میکرو کریستال سلولوز افزایش دادند و مخرجی و همکاران اوز 2.5 هم با اضافه کردن %.5 t میکروکریستال سلولوز درصد تبلور AI وازیش مییابد. فرون و همکاران [25] با



(a) (الف)



 L2 = 62.94 nm.

 L1 = 94.33 nm.

 L3 = 72.44 nm

 SEM HV: 40.6V
 W0: 7.70 nm

 Det: SE
 500 nm

 Sem MAG: 75.0 kx
 Det: SE

 View field: 2.77 µm
 Det: SE

 Soon m
 Soon m

(c) (ج)

Fig .1 SEM image of a) PCH in magnification of 500X, b) PCH in magnification of 2000X, and c) PCHT3 in magnification of 1000X 75000X

شکل 1 تصویر SEM از الف) PCH در بزرگنمایی 500X، ب) PCH در بزرگنمایی 200X، ب) PCH در بزرگنمایی 2000X، و ج) PCH در بزرگنمایی 25000X



Fig .2 Stress-strain curve of the samples

شكل 2 نمودار تنش-كرنش نمونهها

اندازه گیری می شود. قطر هاله عدم رشد نشان دهنده این است که نمونه یلیمری حاوی ذرات آنتی باکتریال توانستهاند از رشد باکتریها جلوپیری كنند. هر چه خاصیت آنتی باكتریال نمونه پلیمری بیشتر باشد، قطر هاله عدم رشد بیشتر است. آزمون آنتی باکتریال برای سویههای مثبت (استافیلوکوس اورئوس) و منفى (اى كولى) انجام شد. شكل 5 تصاوير هاله عدم رشد را براى نمونههای مختلف برای سویههای مثبت و منفی نشان میدهد. قطر هالههای عدم رشد در جدول 4 نشان داده شده است. بر اساس شکل 5 و جدول 4 مشاهده می شود که در نمونه PCH که دارای هیچ نانوذراهای نیست هم هاله عدم رشد وجود دارد که نشان دهنده خاصیت آنتی باکتریال کیتوسان است. از دادههای جدول 4 مشاهده می شود که با افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم به نمونه پلیمری، قطر هاله نور برای هر دو سویه افزایش یافته است بطوریکه برای سویه ای کولی قطر هاله از mm 25 برای نمونه PCH تا 35 mm برای نمونه PCHT5 افزایش یافته، و برای سویه استافیلو کوس اورئوس قطر هاله از 27.5 mm تا PCHT5 براى نمونه PCHT5 افزايش يافته است. اين نتايج نشان دهنده اثر مثبت نانوذرات اكسيد تيتانيوم در جلوگیری از رشد باکتریها میباشد. از مقایسه نتایج برای دو سویه مختلف می توان فهمید که سویه ای کولی مقاومت بیشتری برای رشد از خود نشان داده است. به عبارت دیگر نانوذرات اکسید تیتانیوم و کیتوسان از رشد سویه استافیلوکوس اورئوس بهتر جلوگیری کردهاند. لی و همکاران [17] دریافتند که اضافه کردن %.wt 5 نانوذرات اکسیدتیتانیوم اثر مثبتی بر بهبود خواص آنتی باکتریال فیلم PLA برای کاربرد در صنایع بسته بندی مواد غذایی دارد.



Fig .5 Sample images in agar disk-diffusion test شكل 5 تصاوير نمونهها در تست ديسك ديفيوژن آگار

جدول 2 نتایج آزمون کشش فیلمها

Table 2 Tensile properties various films					
کرنش شکست (%)	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	نمونه		
1.006±0.10	7.4±1.5	864±115	PCH		
1.01 ± 0.08	8.1±1.2	929±75	PCHT1		
1.34 ± 0.11	17.5 ± 2.5	1837 ± 110	PCHT3		
1.06 ± 0.07	15.8±1.5	2004±160	PCHT5		



Fig. 3 DSC melting scans for the samples

شکل 3 منحنی ذوب نمونهها در آزمون DSC



Fig .4 DSC cooling scans for the samples شکل 4 منحنی سرد شدن نمونهها در آزمون DSC

جدول 3 نتايج آزمون DCS

Table 3	The	results	of DS	C test	
I uble c	1110	results	OI DDG		

PCHT5	PCHT3	PCHT1	РСН	نمونه
				ویژگی
51.8	37.6	36.5	35	T _g (°C)
112.1	111.2	111.7	109.8	T_{c} (°C)
122.5	119.5	119.9	119.4	T _{C,onset} (°C)
149.1	149.5	148.8	150.7	T_m (°C)
9.820	9.640	11.73	10.25	FWHM (°C)
11.4	14.1	26.1	15.7	ΔHc (°C)
24.7	29	19.8	26.8	ΔHm (°C)
38	47.5	49.5	45	χ _c (%)

آزمون آنتی باکتریال روی نمونهها به روش دیسک دیفیوژن آگار انجام گرفت. در این روش از فیلمهای پلیمری، نمونههایی به قطر 20 mm 20 تهیه شده و روی سطح پلیت مولر هینتون آگار که بر روی آن سویههای مثبت (استافیلوکوس اورئوس) و منفی (ای کولی) کشت داده شده قرار داده شده، سپس به انکوباتور 2° 37 منتقل میشود و در نهایت قطر هاله عدم رشد

- [7] Grande, R., and Carvalho, A.J.F., "Compatible ternary blends of chitosan/poly(vinyl alcohol)/poly(lactic acid) produced by oil-inwater emulsion processing" Biomacromolecules, Vol. 12, pp. 907– 914, 2011.
- [8] Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., and González-Martínez, C., "Characterization of chitosan–oleic acid composite films" Food Hydrocolloids, Vol. 23, pp. 536–547, 2009.
- [9] Chen, C., Dong, L., and Cheung, M.K., "Preparation and characterization of biodegradable poly(L-lactide)/chitosan blends "European Polymer Journal, Vol. 41, pp. 958–966, 2005.
- [10] Sébastien, F., Stéphane, G., Copinet, A., and Coma, V., "Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains" Carbohydrate Polymers, Vol. 12, No. 1, pp. 185–193, 2006.
- [11] Correlo, V.M., Boesel, L.F., Bhattacharya, M., Mano, J.F., Neves, N.M., and Reis, R.L., "Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends "Materials Science and Engineering A, Vol. 403, pp. 57–68, 2005.
- [12] Piekarska, K., Sowinski, P., Piorkowska, E., Md.M.-Ul., and Pracella, M., "Structure and properties of hybrid PLA nanocomposites with inorganic nanofillers and cellulose fibers "Composites Part A, Vol. 82, pp. 34-41, 2016.
- [13] Stloukal, P., Pekařová, S., Kalendova, A., Mattausch, H., Laske, S., Holzer, C., Chitu, L., Bodner, S., Maier, G., Slouf, M., and Koutny, M., "Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process "Waste Management, Vol. 42, pp. 31-40, 2015.
- [14] Lin, H., Pei, L., and Zhang, L., "Enhanced thermal conductivity of PLA- based nanocomposites by incorporation of graphite nanoplatelets functionalized by tannic acid" In Persian, Journal of Science and Technology of Composites Applied Polymer Science, Vol. 135, pp. 46397-46401, 2018.
- [15] Liu, Ch., Wong, H.M., Yeung, K.W.K., and Tjong, S.Ch., "Novel Electrospun Polylactic Acid Nanocomposite Fiber Mats with Hybrid Graphene Oxide and Nanohydroxyapatite Reinforcements Having Enhanced Biocompatibility" polymers, Vol. 287, No. 8, pp. 1-19, 2016.
- [16] Buzarovska, A., "PLA nanocomposites with functionalized TiO2 nanoparticles" Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 52, No. 3, pp. 280-286, 2013.
- [17] Li, W., Zhang, Ch., Chi, H., Li, L., Lan, T., Han, P., Chen, H., and Qin, Y., "Development of antimicrobial packaging film made from poly (lactic acid) incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles" Molecules, Vol. 22, No. 7, pp. 1170, 2017.
- [18] Mallick, Sh., Ahmad, Z., Touati, F., Bhadra, J., Shakoor, R.A., and Al-Thani, N.J., "PLA-TiO2 nanocomposites: Thermal, morphological, structural, and humidity sensing properties" Ceramics International, Vol. 44, No. 14, pp. 16507-16513, 2018.
- [19] Zhuang, W., Liui, J., Zhang, J., Hu, B.X., and Shen, J., "Preparation, Characterization, and Properties of TiO₂/PLA Nanocomposites by In Situ Polymerization" Polymer Composites, pp. 1074-1080, 2009.
- [20] Shaari, A., Abu Seman, M.N., and Faizal, C.K.M., "Optimization of Mechanical Properties of Silver Nanoparticles (AgNPS)-Loaded Chitosan/Polylactic Acid (PLA) Biofilms by Using Response Surface Methodology (RSM)" MATEC Web of Conferences 109, 2017.
- [21] Fakhreddin, H.S., Rezaei, M., Zandi,M., and Ghavi, F.F., "Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible filmseparation, Characterization, and Properties of TiO₂/PLA Nanocomposites by In Situ Polymerization" Food Chem, pp. 1490, 2013.
- [22] Bindhu, B., Renisha, R., Roberts, L., and Varghese, T.O., "Boron Nitride reinforced polylactic acid composites film for packaging: Preparation and properties "Polymer Testing, Vol. 66, pp. 172–177, 2018.
- [23] Kontou, E., and Niaounakis, M., "Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO₂ nanocomposites " Polymer, Vol. 47, pp. 172– 177, 2006.
- [24] Abdulkhani, A., Hosseinzadeh, J., Ashori, A., Dadashi, S., and Takzare, Z., "Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite "Polymer Testing, Vol. 35, pp. 73–79, 2014.

جدول 4 قطر هاله عدم رشد اطراف نمونه در تست دیسک دیفیوژن آگار Table 4 The diameter of inhibition growth zone

PCHT5	PCHT3	PCHT1	РСН	نمونه نوع باکتری
35 mm	30 mm	27.5 mm	25 mm	E-coli
37.5	35 mm	30 mm	27.5 mm	Staphylococcus
mm	55 1111	50 1111		aureus

4- نتيجەگىرى

در این تحقیق اثر ذرات اکسید تیتانیوم بر خواص مکانیکی و حرارتـی فـیلم پلیمری پلی لاکتیک اسید/کیتوسان بررسی شد و نتایج زیر حاصل شد:

1- افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم باعث بهبود خواص مکانیکی فیلم پلیمری PLA/CH شد، بطوریکه برای نمونه حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات اکسید تیتانیوم استحکام کششی و مدول یانگ به ترتیب 130٪ و 112٪ افزایش یافت.

2- نانوذرات اكسید تیتانیوم باعث افزایش دمای تبلور و درصد تبلور فیلم پلیمری شد. البته برای تنونه حاوی 5 درصد وزنی نانوذرات اكسید تیتان، درصد تبلور كاهش یافت.

3- اضافه کردن نانوذرات اکسید تیتانیوم باعث بهبود خواص آنتی باکتریال زمینه پلیمری شد. برای باکتری ای کولی، قطر هاله عدم رشد از 25mm برای نمونه PLA/CH تا 35mm برای نمونه حاوی 5 درصد وزنی نانواکسید تیتانیوم افزایش یافت.

5- فهرست علايم

CH کیتوسان FWHM عرض پیک در نصف شدت پیک PLA پلی لاکتیک اسید T_c دمای تبلور (°C) Tm دمای ذوب (°C)

علايم يوناني

(j.gr⁻¹) آنتالپی تبلور (j.gr⁻¹) آنتالپی ذوب (ΔHm (%) درصد تبلور (%)

6-مراجع

- Rhim, J.W., Hong, S.I., and Ha, C.S., "Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films" LWT – Food Science and Technology, Vol. 42, pp. 612–617, 2009.
- [2] Chen, C.H., Wang, F.Y., Mao, C.F., Liao, W.T., and Hsieh, C.D., "Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films" International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 43, pp. 37–42, 2008.
- [3] Lim, L.-T., Auras, R., and Rubino, M., "Processing technologies for poly(lactic acid)" Progress in Polymer Science, Vol. 33, pp. 820– 852, 2008.
- [4] Fortunati, E., Armentano, I., Iannoni, A., and Kenny, J.M., "Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites" Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, pp. 2200– 2206, 2010.
- [5] Petersen, K., Nielsen, P., and Olsen, M., "Physical and mechanical properties of biobased materials-starch, polylactate and polyhydroxybutyrate" Starch, Vol. 53, pp. 356–361, 2001.
- [6] Cuero, R.G., "Antimicrobial action of exogenous chitosan. In: Jollés, P., Muzzarelli, R.A.A. (Eds.), Chitin and Chitinases" Birkhäuser Verlag, Basel, Siwitzerland, pp. 315–333, 1999.