**مجله علوم و صنایع غذایی ایران**

سایت مجله: www.fsct.modares.ac.ir

مقاله علمی_پژوهشی

# مقایسه ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر رسانای پلی‌لاکتیک‌اسید حاوی پلی‌پیرول/اکسیدمس با پلی‌آنیلین/ اکسید مس

**پریسا عبدالستاری[۱]، محمود رضازاد باری[۲*]، سجاد پیرسا[۳]**

۱-دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

۲-استاد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

۳-دانشیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

**اطلاعات مقاله**

**تاریخ های مقاله :**

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۶

**کلمات کلیدی:**

فیلم زیست‌تخریب‌پذیر،

فیلم رسانا،

نانوکامپوزیت،

اکسیدمس،

پلی‌پیرول،

پلی‌آنیلین.

DOI: 10.52547/fsct.19.123.161

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2

* مسئول مکاتبات:

m.rezazadehbari@urmia.ac.ir

**چکیده**

با توجه به اینکه کاربرد فیلم‌های زیست‌تخریب پذیر سبب کمک به حفاظت از محیط زیست می‌شود لذا در این مطالعه ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی، آنتی‌اکسیدانی و حرارتی فیلم پلی‌لاکتیک اسید حاوی پلی‌پیرول، پلی‌آنیلین و اکسیدمس بررسی شد. نتایج نشان داد که در اثر افزودن نانوذرات اکسیدمس ضخامت فیلم‌ها افزایش و میزان نفوذپذیری به بخار آب آن‌ها کاهش معنی‌داری داشت. حلالیت فیلم‌ها نیز با افزایش میزان نانوذرات اکسیدمس افزوده شده، کاهش معنی‌داری نشان داد($p<0/05$). فیلم‌های حاصله در اثر افزودن پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول انعطاف‌پذیری کمتری را از خود نشان دادند در حالی‌که مقاومت آن‌ها به شکست افزایش نسبی نشان داد. فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسیدحاوی پلی پیرول/ اکسید مس و پلی‌آنیلین/اکسیدمس افزایش معنی‌داری نسبت به پلی‌لاکتیک اسیدخالص نشان داد. فیلم پلی‌لاکتیک اسید خالص هیچ فعالیت هدایت الکتریکی نشان نداد در صورتی‌که افزودن پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین سبب افزایش هدایت الکتریکی فیلم‌ها شد نانوذرات اکسیدمس نیز اثر معنی‌داری بر میزان هدایت الکتریکی نداشت. این فیلم‌ها به علت قابلیت رسانایی و ویژگی‌های مناسب حرارتی، مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب قابلیت استفاده به عنوان حسگرهای زیستی در بسته‌بندی مواد غذایی را دارند.



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]

[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]

[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

## ۱- مقدمه

بخش قابل توجهی از پلاستیک‌های مورد استفاده در صنایع غذایی از منابع تجدید ناپذیر به دست می‌آیند که ظرف مدت زمان کوتاهی دور انداخته می‌شوند و بالطبع سبب ایجاد مشکلات قابل توجه زیست محیطی می‌شوند، همین امر تمایل به استفاده از منابع تجدیدپذیر برای تولید کالاهای مصرفی زیست تخریب‌پذیر با قیمت رقابتی مناسب را در سال‌های اخیر افزایش داده است. پلی‌لاکتیک‌اسید[1]نیز به علت زیست‌تخریب‌پذیری بالا، فرآیندپذیری خوب، زیست سازگاری مناسب و مصرف انرژی پایین در فرایند تولید و شکل پذیری خوب مورد توجه قرار گرفته است[۱]. این پلیمر به عنوان پلیمری امتزاج‌پذیر و قابل ارتجاع در اثر حرارت شناخته می‌شود[۲]. پلی‌لاکتیک‌اسید توسط اداره غذا و داروی ایالات متحده درلیست محصولات ایمن[2]قرار داده شده و برای بسته‌بندی تمام مواد غذایی ایمن شناخته شده است[۳].

با اینکه استفاده از پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر روز به روز در حال گسترش است، اما نمی‌توان گفت این جایگزینی بطور کامل صورت گرفته است. دلیل اصلی این امر نیز، برخی معایب این پلیمرها از جمله خواص مکانیکی ضعیف، آب دوستی بالا، دمای تغییر شکل پایین، نفوذپذیری بالای گازو فرآیندپذیری ضعیف آن‌ها باشد که سبب محدودیت کاربرد این پلیمرها شده است[٤]. به همین دلیل از طریق وارد کردن یک سری ترکیبات آلی از قبیل برخیپلیمرهای دیگر یا تقویت کننده‌های فلزی نظیر اکسیدمس، اکسیدروی، دی اکسید تیتانیوم و ... در مقیاس نانو به آمیزه پلیمرهای طبیعی و یا با روش‌هایی مانند ایجاد پیوند بر روی اسکلت پلیمر، تهیه کامپوزیت و سیستم‌های هیبریدی، فرآیند اصلاح خواص پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر صورت می‌پذیرد[۵].

در این سال‌هادسته نوینی از پلیمرها اختراع شده‌اند که مشخصادارای خاصیت رسانایی الکتریکی هستند و به نام پلیمرهای هادی یا پلیمرهای رسانا معروفند[٦، ۷]. از جمله شاخص‌ترین پلیمرهای رسانا که کاربردهای مختلفی در صنایع دارند می‌توان به پلی‌پیرول (PPy)[3]، پلی‌تیوفن (PT)[4]، پلی‌آنیلین (PAni)[5] و ... را اشاره کرد [۸، ۹]. پلی‌پیرول از جمله پلیمرهای رساناست که به دلیل خواص مناسب رسانایی، پایداری محیطی خوب و سنتز آسان دارای کاربرد گسترده صنعتی و تجاری است [۱۰، ۱۱]. از جمله مزایای بالای این پلیمر سازگاری مناسب آن با سلول‌های پستانداران است[۱۲]. پلی‌پیرول در حالت اکسیدی نیز دارای رسانایی عالی می‌باشد [۱۳،۱٤]. پلی‌پیرول در طراحی زیست حسگرها، حسگرهای گازی، پوشش‌های ضدالکترواستاتیک، سیم‌ها، باتری‌های پلیمری، دستگاه‌های الکترونیکی و... استفاده می‌شود[۱۵]. پلی‌آنیلین نیز یکی از قدیمی‌ترین پلیمرهای هادی است که با توجه به هدایت الکتریکی بالامورد توجه بالایی قرار گرفته است. آنیلین به علت ویژگی‌هایی از قبیل پایداری بالا، سهولت تولید،کاربرد گسترده، هزینه پایین، در دسترس بودن مواد اولیه بیشتر و راندمان بالاپلیمریزاسیون، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. خصوصیات مناسب الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری آن را به ماده ای جذاب برای کاربرد در صنایع الکترونیکی، حسگرها، پوشش‌های ضد الکتریسیته ساکن و پوشش‌های ضدخوردگی تبدیل کرده است [۱٦، ۱۷].

در میان انواع مختلف نانومواد، نانوذرات فلزی و اکسیدی مصارف بالایی دارند و ترکیبات بزرگی از نانوذرات تولید شده را تشکیل میدهند. نانوذرات دارای خواص فیزیک و شیمیایی جدیدی هستند که در ابعاد نانو برسیستم‌های بیولوژیکی تاثیر می‌گذارند[ ۱۹،۱۸]. خواص ضدباکتریایی و ضدقارچی نانوذرات مس، نقره، تیتانیوم و روی در کاهش رشد میکروارگانیسم‌های مختلف ثابت شده است[۲۰]. مس یکی مواد معدنی ضروری موجود در موادغذایی است، جگر و کاکائو از جمله منابع غنی از مس هستند. مس در غلظت‌های کم، برای پروتئین‌های فلزی و آنزیم‌ها کوفاکتور بوده و همچنین دارای خاصیت شدید ضدمیکروبی نیز می‌باشد. خاصیت ضدمیکروبی مس بر میکروارگانیسم‌های متعدد از جمله *اشرشیاکلای*[6]، *استافیلوکوکوس اورئوس*[7]، *انتروباکترآئروژنز*[8]و *پریپیونی باکتر آئروژنیزا*[9] ثابت شده است[۲۱].

هدف از این مقاله بررسی تولید و ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی، رسانایی و حرارتی پلیمر رسانای زیست

1. PLA (Pply lactic Acid)
2. GRAS (Generally recognized as safe)
3. PPy (Polypyrrole)
4. PT (Polythiophene)
5. PAni (Polyaniline)

6. *Escherichia coli*
7. *Staphylococcusaureus*
8. *Enterobacter aerogenes*
9. *Propionibacterium aerogenes*



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

تخریب‌پذیرپلی‌لاکتیک‌اسید حاوی پلی‌پیرول یا پلی‌آنیلین با نانوذرات اکسیدمس است.

## ۲-مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارت بودند از پلی‌لاکتیک اسید (خاتم پلیمر، ایران)، پیرول (مرک، آلمان)، آنیلین (مرک، آلمان)، نانوذرات اکسیدمس درجه خلوص ۹۹درصد (یو اس نانو، آمریکا)، کلروفرم با درجه خلوص ۹۹ درصد (مرک، آلمان) و سایر مواد شیمیایی نیز از شرکت مرک (آلمان) و سیگما آلدریچ (آمریکا) تهیه شدند.

### ۲-۱-تولید فیلم

برای تهیه فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید میزان ۱ گرم گرانول پلی‌لاکتیک اسید به ۵۰ میلی‌لیتر کلروفرم اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ٦ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس نانوذرات اکسیدمس (۰، ۱/۵ و ۳ درصد وزنی/حجمی) به محلول افزوده شد، مخلوط حاصل مجددا بروی همزن مغناطیسی قرار گرفت سپس ۰/۱ مولار پیرول یا آنیلین به ترکیب اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسوند قرار گرفتند در نهایت به مدت ۲ ساعت دیگر روی همزن مغناطیسی گذاشته شد محلول‌ها پس از گذشت زمان در پلیت‌های شیشه‌ای ریخته شدند و بعد از گذشت ۲٤ ساعت و تبخیر حلال از قالب‌ها جدا شدند سپس در محلول کلریدآهن ۰/۲ مولار غوطه‌ور شدند و پس از گذشت ۱۸ ساعت از محلول خارج شدند با آب مقطر آبکشی شده و به مدت ۲٤ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند تا خشک شوند (شکل ۱).

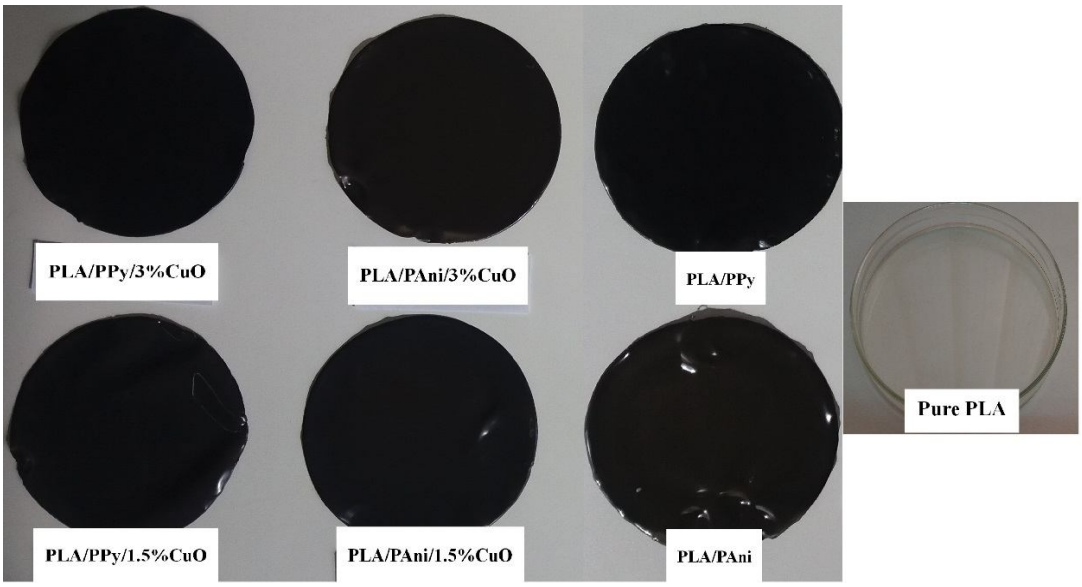


**Fig 1** Polylactic acid film and its active nanocomposites containing PAni or PPy/CuO

### ۲-۲-ضخامت

ضخامت نمونه فیلم‌ها با استفاده از میکرومتر دیجیتالی در ۵ نقطه تصادفی از هر فیلم (پیرامون و مرکز هر فیلم) اندازه‌گیری گردید. میانگین ضخامت نقاط مختلف هر فیلم در محاسبات خواص مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب مورد استفاده قرار گردید [۲۲].

### ۲-۳-حلالیت

جهت ارزیابی حلالیت در آب فیلم‌ها در ابتدا قطعات $cm^2$ ۲×۲ از فیلم‌ها تهیه و وزن شدند، سپس فیلم‌های توزین شده در۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور شدند و به مدت ۲٤ ساعت در دمای محیط بر روی شیکر قرار گرفتند. آب اضافی فیلم‌ها توسط کاغذ صافی گرفته شد و نمونه‌هادر آون با دمای ۱۰۵°C به مدت ۲٤ ساعت خشک گردیدند. درصد حلالیت در آب فیلم‌ها مطابق معادله زیر محاسبه گردید ($M_1$ و $M_2$ به ترتیب وزن اولیه و نهایی فیلم‌هاست)[۲۳].

$$Solubility(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

### ۲-٤-رطوبت

برای محاسبه میزان رطوبت، نمونه‌های فیلم در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم (دمای°C ۲۵) به مدت ۲٤ ساعت مشروط شدند. ۰/۲ گرم ($W_0$) از هر نمونه در آون با دمای



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

۱۰۵°Cخشک و پس از گذشت ۲٤ ساعت از آون خارج و توزین ($w_1$) شد. وزن نهایی بر اساس اختلاف دوتوزین متوالی تعیین و ثبت گردید. میزان رطوبت نیز طبق رابطه‌ی زیر تعیینگردید[۲٤].

$$MC(\%) = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \times 100$$

## ۲-۵-نفوذ پذیری به بخار آب

برای محاسبه نفوذپذیری به بخار آب از استاندارد مصوب ASTM E-96که توسط حسینی و همکاران ۲۰۰۱ اصلاح شده است استفاده گردید. ابتدا درون ویال‌ها حدود ۳ گرم کلریدکلسیم بدون آب ریخته و سطح ویال‌ها به وسیله فیلم‌های بدون چروکیدگی و سوراخ با کمک پارافین مذاب پوشانده شد. برای حفظ گرادیان رطوبت نسبی ۷۵ درصد عبوری از فیلم‌ها، از محلول اشباع کلریدسدیم در دمای ۲۰ °C داخل دسیکاتور استفاده شد. سپس با گذشت زمان تغییرات وزن ویال‌ها اندازه گیری شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه‌ی رگرسیون خطی، شیب خط حاصلمحاسبه گردید. از تقسیم شیب خط کاهش وزن مربوط به هر ویال به سطح فیلم که در معرض انتقالبخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب (WVTR) و نفوذپذیری به بخار آب (WVP) طبق روابط زیرمحاسبه شد [۲۵].

$$WVTR = \frac{LineSlope}{FilmSurfac\,eArea}$$

$$WVP = \frac{WVTR}{\Delta p} \times FilmThickness$$

## ۲-٦-تعیین خاصیت آنتی اکسیدانی

توانایی از دست دادن اتم هیدروژن توسط ترکیبات فنولیک یا میزان بی رنگ کردن محلول بنفش ۲و ۲دی‌فنیل-۱پیکریل-هیدرازیل[10] عصاره متانولی فیلم‌ها مورد سنجش قرار گرفت. در این آزمون ازDPPHبه عنوان ترکیبات رادیکالی پایدار استفاده گردید. میزان جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (Model T60 UV، ساخت آمریکا) در طول موج۵۱۷nm ثبت شد. ظرفیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها به صورت درصد بازدارندگی DPPHبا استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید[۲٦].

10. 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

$$AntioxidantActivity(\%) = \frac{1 - A_{Sample}}{A_{Control}} \times 100$$

## ۲-۷-اندازه گیری مقاومت الکتریکی فیلم‌ها

جهت ارزیابی میزان مقاومت الکتریکی فیلم‌ها از دستگاه مولتی‌متر (Victor, 86D، ساخت چین) استفاده شد.دو الکترودستگاه با فاصله ۱ سانتی‌متری از هم روی فیلم قرار گرفت، سپس مقدار مقاومت الکتریکی از رویدستگاه قرائت و ثبت گردید[۲۷].

## ۲-۸-مطالعه ریز ساختار فیلم‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

ویژگی‌های ساختاری نانو سلولز بلوری با استفاده از میکروسکوپ عبور الکترونی (Zeiss-EM10C- 80 KV، ساخت آلمان) مورد مطالعه قرار گرفت. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری ازسطح فیلم‌ها، ابتدا نمونه‌ها در ازت مایع شکسته و سپس از سمت مقابل قسمت شکسته شده به کمک چسب دو طرفه کربنی روی پایه فلزی چسبانده شد. نمونه‌ها با ذرات طلا پوشش داده شدند و تصویربرداری از نمونه‌ها در بزرگنمایی‌های مختلفی انجام گرفت[۲۷].

## ۲-۹-اندازه گیری خواص حرارتی (DSC)

نمونه‌ها با وزن تقریبی۱۰ mgبا شدتگرمادهی ۱۰°C/min در محدوده دمایی ۵ تا ۲۱۰°C توسط دستگاه کالری متر روبشی تفاضلی[11] که از قبل با نمونه مرجع ایندیوم کالیبره شده بود، اسکن شدند. برای اندازه گیری خواص حرارتی فیلم‌ها از دستگاه (مدلDSC Pyris 6, Perkin Elmer ، ساخت آمریکا) استفاده شد. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع وازت به عنوان اتمسفر آزمون، مورد استفاده قرار گرفتند. سپس با توجه به ترموگرامحاصل، دمای گذر شیشه‌ای ($T_g$ °C)،دمای ذوب($T_m$°C)، آنتالپی ذوب ( $\Delta H_m$ j/g) و درصد بلوریشدن (X٪) اندازه‌گیری شد.

## ۲-۱۰-اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها

آزمایش‌های کشش با دستگاه آنالیز بافت Stable Micro Systems(مدل TA-XT Plus، ساخت انگلیس) انجام گرفت. قبل از انجام آزمایش‌ها فیلم‌های مشروط شده

11. DSC (Differential Scanning Calorimetry)



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

بـه صـورتدمبلی با دستگاه برش پنوماتیکی به ابعاد $۲×۱۰cm^2$ بریده شدند. فاصله بین دو فک دسـتگاه۵۰ mm و سـرعت حرکـت ۵۰mm/min انتخاب شد. سپس ویژگی‌هایی کششی فیلم‌ها شامل مقاومت کششی ((TS (Mpa)، درصد کشش در نقطه پارگی (%EAB) و مدول کششی ((TM (Mpa) مطـابق روش اسـتاندارد مصـوب ASTM از روی منحنـی نیـرونسبت به تغییرات طول ارزیابی شدند[۲۱].

## ۲-۱۱-آنالیز آماری

کلیه آزمون‌ها حداقل در ۳ تکرار انجام شد و نتایج باآنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA)و در صورت لزوم آزمون تعقیبی دانکن (Dancan) در سطح معنی‌داری (α=۰/۰۵) مورد استفاده قرار گرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها با کمک نرم‌افزارSPSSورژن ۲۶ انجام شد. نمونه‌های بهینه با توجه به آزمون‌های فیزیکی و شیمیایی انتخاب شدند و آزمون‌های دستگاهی برای ۵ فیلم ( Pure PLA, PLA/PPy, PLA/PPy/3%CuO, PLA/PAni, PLA/PAni/CuO) انجام گرفت.

# ۳-نتایج و بحث

## ۳-۱-ضخامت

جدول ۱ تاثیر مقدار نانوذرات اکسیدمس بر روی ضخامت و خواص آبی فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول حاوی اکسیدمس را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است افزودن نانوذرات اکسیدمس تاثیر معنی داری بر روی افزایش ضخامت فیلم در هر دو سری کامپوزیت‌های حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول داشته است و بالاترین ضخامت فیلم مربوط به فیلم حاوی ۳ درصد اکسیدمس می‌باشد. افزایش ضخامت در حضور نانوذرات به این دلیل است که این ذرات ماده جامد موجود در فیلم را افزایش داده و منجر به افزایش ضخامت فیلم می‌شوند. از طرف دیگر با قرار گیری نانوذرات اکسیدمس در بین زنجیره‌های پلیمری پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول ضخامت فیلم را افزایش می‌دهند.

## ۳-۲-محتوای رطوبت و حلالیت

با توجه به نتایج گزارش شده در جدول ۱ مشاهده می‌شود، که از میان خواص آبی فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول، نفوذپذیری به بخار آب در حضور نانوذرات اکسیدمس کاهش می‌یابد، که احتمالا به این دلیل است که این نانوذرات فضاهای خالی بین پلیمری در زنجیره‌های پلیمری را کاهش می‌دهد و بنابراین مولکول‌های بخار آب برای عبور از عرض فیلم فضای بیشتری را طی می‌کند و نفوذپذیری به بخار آب کاهش می‌یابد. همچنین نانوذرات اکسیدمس باعث کاهش انحلال‌پذیری و محتوای رطوبت شده است. محتوای رطوبت فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسیدی (با توجه به ماهیت آبگریزی این پلیمر) احتمالا به دلیل وجود خلل و فرج‌های احتمالی موجود در سطح و عرض فیلم می‌باشد که باعث نفوذ مولکول‌های آب به این فضاهای خالی می‌شود. اسدی و پیرسا در سال ۲۰۲۰ فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید اصلاح شده با رنگدانه لیکوپن و نانوذرات اکسیدتیتانیوم را ساخته و ضخامت و ویژگی‌های آبی آن را بررسی کرده اند. نتایج تحقیق آن‌ها با نتایج تحقیق همخوانی مناسبی دارد [۲۸].

## ۳-۳- نفوذ بخار آب

مقدار نفوذپذیری به بخار آب به دلیل نقش تعیین کننده آب در واکنش‌های تخریبی، شیمیایی، آنزیمی ورشد میکروبی در بسته‌بندی مواد غذایی دارای اهمیت است نرخ انتقال بخار آب مقدار رطوبتی است که قابلیت رد شدن از ساختار پلیمر را داراست[۲۹]. صنعت بسته‌بندی نفوذپذیری در برابر بخار آب، نه تنها به دلیل حفظ رطوبت ماده غذایی بلکه به دلیل خاصیتدیواره ای پلیمر در مقابل نفوذ رطوبت محیط امری مهم تلقی می‌گردد[۳۰]. نفوذپذیری نسبت به بخار آب و سرعت عبور بخار آب از فیلم‌ها تحت تأثیر عوامل متعددی همچون ماهیت آبدوست یا آبگریز بودنمواد، فرآیند تولید فیلم، نوع، مقدار و نحوه توزیع افزودنی‌های مورد استفاده، وجود حفرات، شکافها، پیچ وخم‌ها و سرانجام چگونگی نظم در ساختار پلیمر می‌باشد[۳۱]. جدول ۱، نشان دهنده تاثیر مقدار نانوذرات اکسیدمس بر روی خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول است. با اضافه شدن نانوذرات اکسیدمس به فیلم، خلل و فرج‌های موجود پر شده و مولکول‌های آب قادر به نفوذ با ساختار فیلم نخواهد بود و همین امر سبب کاهش نفوذپذیری بخار آب در فیلم‌های حاوی نانوذرات اکسید مس است. کمترین میزان نفوذپذیری مربوط به فیلم حاوی ۳٪ اکسیدمس است. نتایج مطالعه پیرسا(۲۰۱۶) نشان داد به طور کلی فیلم‌هایی با بیشترین سطوح نانوذره بیشترین میزان ضخامت را داشتند که ممکن است به علت افزایش مواد جامد باشد[۳۲]. در واقع افزایش غلظت نانو ذرات و توزیع و پراکندگی بهتر و یکنواخت تر آن‌ها در ماتریس پلیمری باعث کاهش فضاهای خالی و به دنبال آن



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

کاهش نفوذپذیری به بخار آب در فیلمهای کامپوزیتی می‌شود. دلپووو همکاران در سال ۲۰۱۲ ویژگی ممانعت از نفوذ بخار آب توسط فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید را بررسی کرده اند. نتایج تحقیق آن‌ها نتایج تحقیق حاضر را تایید می‌کند [۳۳].

## ۳-٤-خاصیت آنتی اکسیدانی

خاصیت آنتی اکسیدانی از مهمترین ویژگی‌های فیلم‌های فعال می‌باشد که در بسته‌بندی محصولات غذایی حساس به اکسیداسیون مورد توجه است. فیلم‌های فعال آنتی اکسیدان به راحتی با جذب عوامل اکسنده می‌تواند منجر به افزایش ماندگاری محصولات غذایی مانند روغن‌ها شود. عوامل آنتی اکسیدان مانند اسانس‌ها و اسانس و همچنین نانوذرات اکسیدهای فلزی با تماس در عوامل اکسنده باعث خاموشی آن‌ها شده ماده غذایی را از فرایند اکسیداسیون حفظ می‌کند. جدول ۱، تاثیر مقدار نانوذرات اکسیدمس بر روی خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، نانوذره اکسیدمس به شدت خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم را افزایش داده است. خاصیت آنتی اکسیدانی نانوذرات مختلف مانند اکسید تیتانیوم، اکسیدمس و اکسیدروی توسط محققین مختلف تایید شده است. خاصیت آنتی اکسیدانی به صورت توانایی جذب رادیکال‌های آزاد DPPH مورد بررسی قرار می‌گیرد که جذب این رادیکال‌های آزاد یا از طریق واکنش‌های اکسایش/کاهش یا الکترواستاتیکی توسط عوامل آنتی اکسیدان اتفاق می‌افتد و یا اینکه این رادیکال به صورت فیزیکی بر روی عوامل آنتی اکسیدان جذب شده و غیرفعال می‌گردند. در مورد نانوذرات اکسیدمس می‌توان گفت که عمل غیرفعال‌سازی رادیکال‌های آزاد هم می‌تواند به دلیل برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین نانوذرات و رادیکال‌های DPPHباشد و هم می‌تواند به دلیل جذب فیزیکی رادیکال‌های آزاد بر روی سطح نانوذرات اتفاق بیوفتد. داس و همکاران در سال ۲۰۱۳ خاصیت آنتی اکسیدانی نانوذرات اکسید فلزی (اکسیدمس) را بررسی کرده‌اند. نتایج تحقیق آن‌ها نتایج این تحقیق را تایید می‌کند [۳٤].

## ۳-۵-خاصیت الکتریکی

فیلم‌های هادی الکتریسیته توانایی استفاده به عنوان فیلم هوشمند در بسته‌بندی مواد غذایی را دارند. هدایت الکتریکی این فیلم‌ها در تماس با گازهایی شیمیایی تولید شده در محصول غذایی یا در اثر فشار مکانیکی ایجاد شده در داخل محصول غذایی تغییر می‌یابد. می‌توان با رصد کردن میزان تغییرات هدایت الکتریکی و ایجاد ارتباط بین شرایط نگهداری (دما و زمان نگه داری)، خواص شیمیایی ماده غذایی و ویژگی الکتریکی فیلم هادی الکتریسیته، مدل‌های ریاضی بدست آورد که توانایی تشخیص زمان ماندگاری، تاریخ انقضا و شرایط شیمیایی محصول را به مصرف کننده می‌دهد. ویژگی اولیه الکتریکی فیلم هادی الکتریسیته می‌تواند حساسیت این فیلم‌ها به تغییرات محیطی را تحت تاثیر قرار دهد. از این رو برسی خواص الکتریکی اولیه این فیلم‌ها اهمیت فراوانی دارد. طبق نتایج گزارش شده در جدول ۱، فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص فاقد هدایت الکتریکی بود (عایق هدایت الکتریکی) در حالی‌که فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین یا پلی‌پیرول/اکسیدمس دارای هدایت الکتریکی مناسب (۵۰۰kΩ) بود که نشان دهنده ایجاد ویژگی الکتریکی بسیار مناسب در حضور پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول بود. همانطور که از نتایج گزارش شده در جدول۱ برمی‌آید تاثیر نانوذرات اکسیدمس بر روی مقاومت الکتریکی فیلم‌ها مشخص است، این نانوذرات تاثیر معنی داری بر روی خاصیت الکتریکی فیلم داشته است که بیانگر این مطلب است که با قرارگیری پلی‌آنیلین یا پلی‌پیرول در بین زنجیره‌های پلی‌لاکتیک‌اسید هدایت الکتریکی قابل توجهی در فیلم ایجاد شده است که قرار گیری نانوذرات اکسیدمس بر روی نانوذرات پلی‌آنیلین یا پلی‌پیرول ممانعتی در انتقال بارهای الکتریکی ایجاد نمی‌کند. رسانش الکتریکی در پلیمرهای ذاتاً رسانا مانند پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول ناشی از حاملان متحرکی است که در اثر آلایش کردن در سامانه الکترونی π به دست می‌آیند. با آلایش کردن، یعنی با برداشتن الکترون‌ها از نوار والانس (آلایش مثبت)، یا افزودن الکترون به نوار رسانایی (آلایش منفی) بارالکتریکی به پیکره زنجیره پلیمری القا و موجب دگرگونی جزئی ولی مهم در موقعیت اتم‌های محل القای بار می‌شود که نهایتا هدایت الکتریکی آن را تغییر می‌دهد. پیرسا و همکاران در سال ۲۰۱۸ از پلی‌پیرول برای تهیه فیلم‌های هوشمند هادی الکتریسیته بر مبنای فیلم سلولوز باکتریایی استفاده کردند. آن‌ها ایجاد هدایت الکتریکی مناسب در فیلم زیست‌تخریب‌پذیر در حضور پلی‌پیرول را تایید کردند. نتایج تحقیق آن‌ها با نتایج تحقیق حاضر کاملا مطابقت دارد [۲۷].



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

**Table 1** Physical and electrical properties of polylactic acid film and its active nanocomposites

| WVP ($g\ s^{-1}m^{-1}Pa^{-1}$) | Electrical resistance (kΩ) | Antioxidant activity (%) | Moisture content (%) | Solubility (%) | Thickness (µm) | Film |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $2.4\times10^{-6}\pm6\times10^{-3a}$ | Nd** | $10.56\pm0.49^{f}$ | $8.13\pm0.32^{d}$ | $1.68\pm0.08^{e}$ | $0.127\pm0.003^{f*}$ | PLA |
| $1.3\times10^{-6}\pm5\times10^{-4b}$ | $134.6\pm6.9^{e}$ | $71.82\pm3.62^{b}$ | $9.72\pm0.28^{bc}$ | $4.49\pm0.13^{c}$ | $0.141\pm0.004^{e}$ | PLA/PPy |
| $8.7\times10^{-7}\pm1\times10^{-3d}$ | $1656\pm66.9^{d}$ | $75.99\pm2.34^{b}$ | $8.77\pm0.37^{d}$ | $4.12\pm0.51^{c}$ | $0.182\pm0.004^{c}$ | PLA/ PPy/ 1.5%CuO |
| $4.5\times10^{-7}\pm8\times10^{-4c}$ | $277.6\pm13.3^{e}$ | $81.49\pm4.37^{a}$ | $9.0\pm0.1^{c}$ | $3.64\pm0.23^{d}$ | $0.233\pm0.001^{ab}$ | PLA/ PPy/ 3%CuO |
| $2.3\times10^{-6}\pm2\times10^{-3a}$ | $3440\pm57.1^{c}$ | $16.91\pm1.29^{e}$ | $12.84\pm0.41^{a}$ | 7.65±0.29a | $0.154\pm0.003^{d}$ | PLA/PAni |
| $1.8\times10^{-6}\pm7\times10^{-3b}$ | $29020\pm225.2^{a}$ | $20.19\pm2.62^{d}$ | $10.28\pm0.29^{b}$ | $6.63\pm0.18^{b}$ | $0.211\pm0.002^{b}$ | PLA/ PAni/ 1.5%CuO |
| $7.8\times10^{-7}\pm7\times10^{-4d}$ | $11180\pm85.9^{b}$ | $26.99\pm2.93^{c}$ | $6.45\pm0.09^{a}$ | $6.45\pm0.73^{b}$ | $0.234\pm0.001^{a}$ | PLA/PAni/ 3%CuO |

* Different lowercase letters represent a significant difference ($p < 0.05$) at a confidence level of 95% percolumn

**Not detected

## ۳-۶-بررسی خصوصیات مورفولوژی و ساختاری فیلم‌ها

شکل ۲ تصاویر SEM فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید و کامپوزیت‌های آن با پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و اکسیدمس را نشان می‌دهد. همانطور که از تصاویر SEM مشخص است، فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص سطحی صاف‌تر دارد که شکاف‌های سطحی در برخی نقاط آن مشاهده می‌شود. وجود پلی‌پیرول در فیلم حاوی پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌پیرول به صورت نامنظم در سطح فیلم مشاهده می‌شود که منجر به تغییر در زنجیره‌های پلیمر شده که این امر منجر به باز شدن فضای بین ماتریس شده است ولی افزودن نانوذرات اکسیدمس سبب یکنواختی بیشتر در سطح فیلم پراکنش منظم‌تر این نانوذرات است.

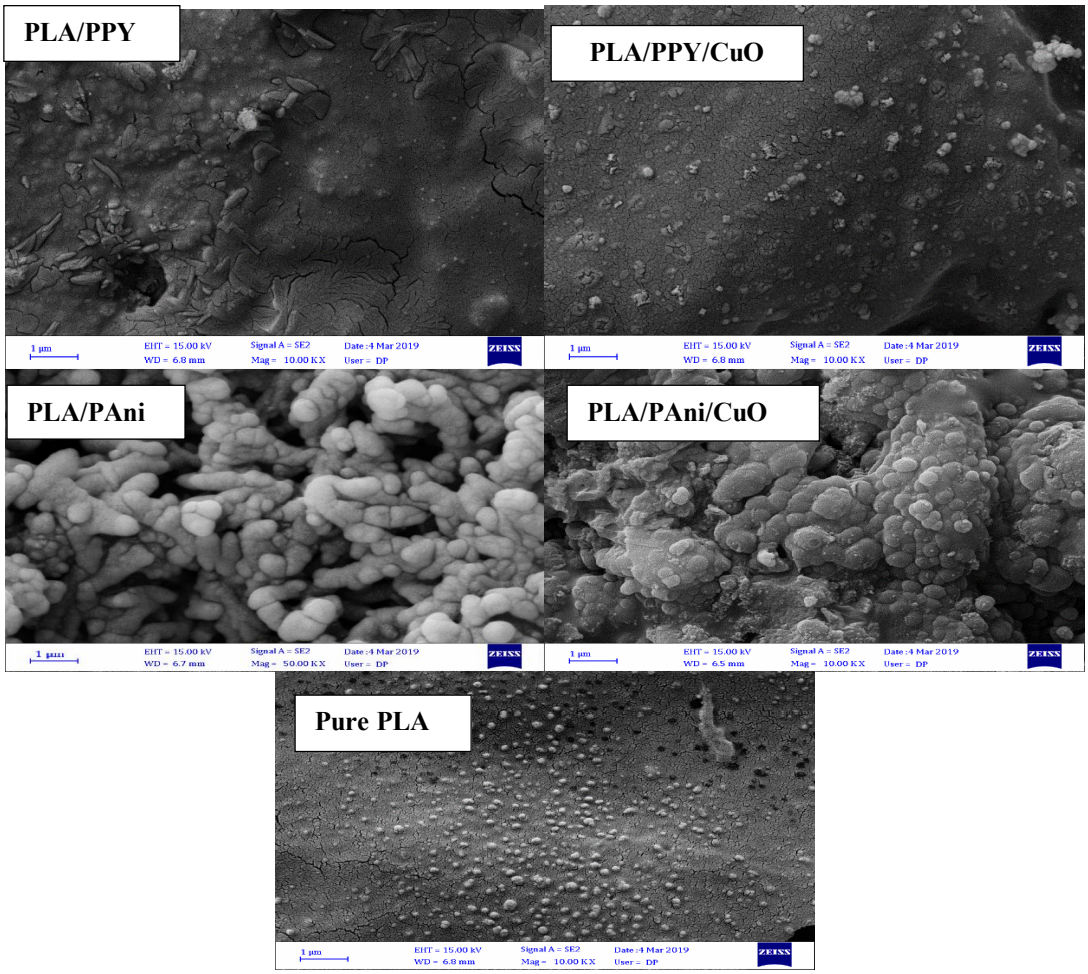


**Fig 2** SEM images of polylactic acid film and its active nanocomposites



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

در فیلم کامپوزیت پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین، وجود دانه های پلی‌آنیلینی در سطح پلیمر مشاهده می‌شود.

در این فیلم دانه‌های پلی‌آنیلین مانند دانه‌های تسبیح به هم پیوسته هستند. وجود پلی‌آنیلین در سطح پلی‌لاکتیک‌اسید می‌تواند ضخامت، نفوذپذیری به بخار آب، خواص مکانیکی و سایر خواص فیلم را تحت تاثیر قرار دهد. مورفولوژی سطحی فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین، پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین/اکسیدمس بسیار به هم شبیه هستند. فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین/اکسیدمس نسبت به فیلم‌های فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌پیرول/اکسیدمس ساختار منظم‌تری دارد که احتمالا به این دلیل است که نانوذرات پلی‌آنیلین نسبت به پلی‌پیرول ساختار هندسی منظم‌تری دارد. وانگ و همکاران (۲۰۲۰)، ساختار فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید و کامپوزیت‌های آن با پلی‌آنیلین را بررسی کرده اند. نتایج تحقیق حاضر با نتایج وانگ و همکاران از لحاظ مورفولوژی سطحی و تصاویر SEMمطابقت دارد [۳۵]. تانگ و همکاران (۲۰۲۰)، ساختار فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید و کامپوزیت‌های آن با نانوذرات اکسیدروی را بررسی کرده‌اند. نتایج تانگ و همکاران از لحاظ مورفولوژی سطحی و پخش‌شدگی نانوذرات در سطح پلیمر نتایج تحقیق حاضر را تایید می‌کند [۳۶].

## ۳-۷-آنالیز DSC فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید و کامپوزیت‌های آن

از تکنیکDSC می‌توان برای اندازه‌گیری شماری از خواص مشخص یک نمونه استفاده کرد. این تکنیک برای محاسبه گرما یا دمای انجماد، کریستالیزاسیون و دمای شیشه‌ای استفاده شود. انتقال شیشه‌ای زمانی که دمای یک جامد بی‌نظم افزایش یابد به عنوان یک پله در ابتدای منحنیDSCآشکار می‌شود. این پیک ناشی از آن است که با افزایش دما جسم دچار یک تغییر ظرفیت گرمایی می‌شود (تغییر فاز نمی‌دهد). در برخی نقاط دمایی مولکول‌ها ممکن است به آزادی کافی برای حرکت به سمت آرایش خودبه خودی به سمت یک ساختار کریستالی دست یابند که به عنوان دمای کریستالیزاسیون شناخته می‌شود. این انتقال از جامد بی‌نظم به جامد کریستالی یک روند گرمازا است و به صورت یک پیک آشکار می‌شود و زمانی که دما افزایش می‌یابد سرانجام نمونه به دمای ذوب می‌رسد. روند ذوب نتیجه‌اش یک پیک گرماگیر در منحنیDSC است. توانایی تعیین دمای انتقال و آنتالپیDSC را به یک ابزار ارزشمند در تولید نمودار فاز برای مواد مختلف شیمیایی ساخته‌است.

شکل ۳ طیف‌های DSC و جدول ۲ مشخصات حرارتی (دمای انتقال شیشه ای (Tg)، دمای کریستالیزاسیون (Tc) و دمای ذوب (Tm)) فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید خالص (PLA)، پلی‌لاکتیک‌اسید اصلاح شده با پلی‌پیرول (PLA/PPy)، پلی‌لاکتیک‌اسید اصلاح شده با با پلی‌پیرول/اکسیدمس (PLA/PPy/CuO)، پلی‌لاکتیک‌اسید اصلاح شده با با پلی‌آنیلین (PLA/PAni) و پلی‌لاکتیک‌اسید اصلاح شده با با پلی‌آنیلین/اکسیدمس (PLA/PAni/CuO) را نشان می‌دهد.

همانطور که از شکل ۳ مشخص است برای همه طیف‌های پلی‌لاکتیک‌اسید و کامپوزیت‌های آن به طور واضح سه پیک شامل پیک گرماگیر دمای انتقال شیشه ای در محدوده دمایی ٤١ تا ٥٨ درجه سانتی گراد، پیک گرمازای دمای کریستالیزاسیون در محدوده دمایی ٨٨ تا ١٢٠ درجه سانتی گراد و پیک گرما گیر دمای ذوب در محدوده دمای ١٤٧ تا ١٥٣ دیده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن پلی‌پیرول و اکسیدمس به ساختار پلی‌لاکتیک‌اسید دمای انتقال شیشه ای، دمای کریستالیزاسیون و دمای ذوب کاهش می‌یابد. دلیل کاهش دمای ذوب، دمای انتقال شیشه ای و دمای کریستالیزاسیون با افزودن پلی‌پیرول، اکسیدمس می‌تواند به این دلیل باشد که نانوذرات اکسیدمس به صورت فیزیکی در داخل زنجیره‌های پلیمری پلی‌لاکتیک‌اسید قرار گرفته و نیروهای جاذبه بین مولکولی را کاهش می‌دهد که منجر به این می‌شود که پلیمر در دماهای پایینتر ذوب می‌شود. با توجه به ساختار کریستالی اکسیدمس کاملا انتظار می‌رفت که با افزودن این نانوذره به ساختار فیلم دمای کریستالیزاسیون کاهش یابد که این نتیجه نیز حاصل شده است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که وجود ذرات کریستالی اکسیدمس، به فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید کمک می‌کند در دماهای پایین حالت کریستالی نشان دهد. با افزودن نانوذرات در همه نمونه‌ها رفتار بلورینگی با دمای بلورینگی سرد ($T_c$) در حال کاهش مشاهده شد. این پدیده ناشی از عملکرد نانوذرات به عنوان عامل هسته زایی در بلورینگی بیان شده است[۳۷، ۳۸]. دمای ذوب ($T_m$) نیز با افزودن نانوذرات کاهش نشان داد این پدیده می‌تواند به دلیل اثر محدودکنندگی نانوذرات در مرحله تشکیل بلور باشد به طوری‌که مانع از نفوذ و تا خوردن زنجیرها داخل شبکه بلوری در حال رشد



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

می‌شوند. تن و همکاران مشاهده کردند الیاف سلولز نیز اثر مشابهی بر روی نانوکامپوزیت پلیمری دارند[۳۹]. واسیل و همکاران در سال ۲۰۱۷ ویژگی‌های حرارتی و طیف‌های DSC پلی‌لاکتیک‌اسیدخالص و کامپوزیت‌های آن با اکسیدروی، مس و نقره را بررسی کرده‌اند. آن‌ها نشان دادند که افزودن اکسیدروی، مس و نقره به ساختار فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید، دمای ذوب، دمای انتقال شیشه ای و دمای کریستالیزاسیون آن را کاهش می‌دهد. نتایج واسیل و همکاران نتایج این مطالعه را تایید می‌کند[۴۰]. آلام و همکاران در سال ۲۰۱۴ ویژگی‌های حرارتی و طیف های DSCپلی‌لاکتیک‌اسید خالص و کامپوزیت آن با نانو لوله‌های کربنی و روغن کتان را بررسی کردند. نتایج تحقیق آلام و همکاران منطبق با نتایج تحقیق حاضر می‌باشد[۴۱].

**Table 2** Thermal properties of polylactic acid film and its nanocomposites

| X% | $\Delta H_m$(J/g) | $T_m$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_g$ (°C) | Film |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 13.85 | 153 | 120 | 58 | PLA |
| 25 | 22.24 | 151 | 95 | 49 | PLA/PPy |
| 29 | 26.54 | 150 | 91 | 44 | PLA/ PPy/3%CuO |
| 39 | 37.29 | 146 | 87 | 40 | PLA/PAni |
| 45 | 44.14 | 140 | 81 | 36 | PLA/PAni/3%CuO |

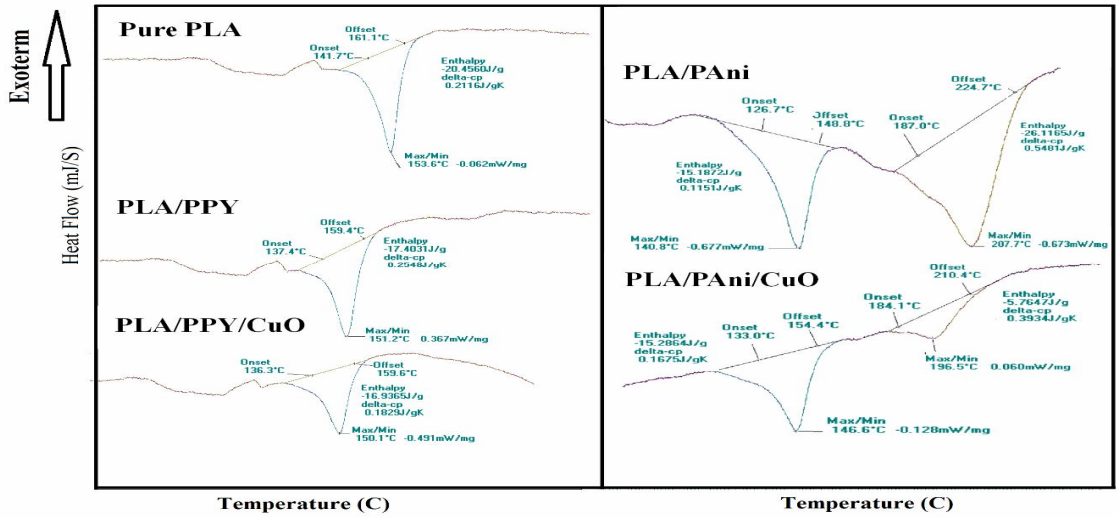


**Fig 3** DSC analysis of polylactic acid film and its active nanocomposites

## ۳-۸-بررسی خواص مکانیکی فیلم

از ویژگی‌های مطلوبی که می‌بایست هر فیلمی جهت بسته‌بندی داشته باشد، تحمل مناسب در برابر فشارهای رایج حاصل از استفاده، حمل و نقل و دستکاری فیلم‌ها به منظور نگهداری مواد غذایی است[۴۲]. سه عامل مهم در سنجش خواص مکانیکی فیلم‌های پلیمری شامل مقاومت کششی، مدول الاستیسیته و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی می‌باشد[۴۳]. شاخص‌های خواص مکانیکی وابسته به خصوصیات میکروساختاری فیلم‌ها می‌باشد[۴۴]. مدول یانگ بیانگر شیب ناحیه خطی نمودار تنش نسبت به کرنش است، نشان‌دهنده سختی فیلم‌هامی‌باشد؛ لذا مدول الاستیسیته بیشتر بیانگر سختی بیشتر فیلم‌هاست. چندین مطالعه تأیید کرده اند که افزودن نانوذرات و سایر افزودنی ها به فیلم های پلیمرهای زیستی می‌تواند خواص مکانیکی آن‌ها را تغییر دهد[۴۱، ۴۴، ۴۵].

جدول ۳ خواص مکانیکی (کشش پذیری تا نقطه شکست و مقاومت کششی) فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید و کامپوزیت‌های آن با پلی‌آنیلین یا پلی‌پیرول با اکسیدمس را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص بیشترین مقاومت کششی و بیشترین کشش پذیری را دارد که نشان می‌دهد فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید علی رغم اینکه مقاومت کششی مناسبی دارد انعطاف پذیری مناسبی نیز دارد. افزودن پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و اکسیدمس خواص مکانیکی فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید را تغییر داده و هم مقاومت در برابر کشش و انعطاف پذیری فیلم را کاهش داده است. پلی‌آنیلین ذاتا پلیمری صلب، خشک و انعطاف ناپذیر می‌باشد که این خاصیت کشش



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

ناپذیری را به فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید القا کرده است. همچنین برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین زنجیره‌های پلیمری پلی‌لاکتیک‌اسید و پلی‌آنیلین می‌تواند پیوندهای درون مولکولی پلی‌لاکتیک‌اسید را تحت تاثیر قرار داده و کشش پذیری زنجیره‌های پلیمری پلی‌لاکتیک‌اسید آن را کاهش دهد. افزودن نانوذرات اکسیدمس به برخی فیلم‌های آب دوست مانند ژلاتین و آلژینات در برخی موارد شاید بتواند باعث افزایش کشش پذیری فیلم شود، زیرا در این فیلم ها، پلیمرهای استفاده شده آب دوست هستند و وجود نانوذره اکسیدمس می‌تواند با ایجاد برهمکنش‌های هیدروژنی باعث افزایش درصد آب در ساختار فیلم شود. از آنجا که مولکول‌های آب در پلیمرهای زیست تخریب پذیر نقش پلاستی سایزر دارند، بنابراین در این فیلم‌ها در برخی موارد وجود نانوذرات اکسیدمس باعث افزایش انعطاف‌پذیری می‌شود. ولی در مورد پلی‌لاکتیک‌اسید، با توجه اینکه این پلیمر اساسا به شدت آب گریز می‌باشد، بنابراین وجود نانوذرات اکسیدمس نیز نمی‌تواند باعث جذب یا نگهداری مولکول‌های آب در ساختار فیلم کامپوزیت شود. هرچند با توجه به نتایج جدول ۳ وجود نانو ذرات اکسید مس تا حدودی خواص مکانیکی فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین/اکسیدمس نسبت به فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین را بهبود بخشیده است. وانگ و همکاران (۲۰۲۰) تاثیر نانوذرات سلولز کریستالی بر روی خواص مکانیکی فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین را بررسی کرده و گزارش داده اند که نانوذرات خواص مکانیکی فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌آنیلین را بهبود داده است که نتایج تحقیق آنها نتایج تحقیق حاضر را تایید می‌کند[۳۵]. شکری و همکاران (۲۰۱۵) نیز تاثیر نانوذرات سیلیکا بر روی بهبود خواص مکانیکی فیلم کامپوزیت پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌پیرول را تایید کرده‌اند[٤٦].

**Table 3** Mechanical properties of polylactic acid film and its nanocomposites

| YM (MPa) | EAB (%) | TS (MPa) | Speed (mm/min) | With (mm) | Film |
|---|---|---|---|---|---|
| 1482.3±24.2[a] | 120.5±4[a] | 14.4±2[a*] | 10 | 3 | PLA |
| 1376.6±19.6[b] | 11.7±1.3[c] | 10.74±1.2[b] | 10 | 3 | PLA/PPy |
| 1265.2±20.3[c] | 21.4±1.4[b] | 13.64±0.9[a] | 10 | 3 | PLA/ PPy/3%CuO |
| 707.8±14.7[d] | 7.2±0.9[d] | 8.1±0.8[c] | 10 | 3 | PLA/PAni |
| 606.4±12.1[e] | 12.6±1.2[c] | 10.2±1.1[b] | 10 | 3 | PLA/PAni/3%CuO |

* Different lowercase letters represent a significant difference ($p< 0.05$) at a confidence level of 95% per column

## ٤- نتیجه گیری

در سال‌های اخیر نانوفناوری و کاربردهای آن در صنعت غذادر پژوهش‌ها مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از نانو ذرات فلزاتی نظیر اکسیدمس، اکسیدروی، دی اکسیدتیتانیوم، اکسیدمنیزیم و ... بعنوان مواد ضدمیکروب و تقویت کننده ساختار فیلم رواج پیدا کرده است. قابلیت خاص پلیمرهای هادی نیز استفاده از آن‌ها بعنوان و نیز نانوحسگرها جهت اطمینان از سلامتی غذا از جمله برخی کاربردهای جدید نانو در حوزه غذا است. نانوذرات می‌توانند به عنوان ترکیبات زیست فعال در غذاهای عملگرا استفاده شوند. در این مطالعه فیلم زیست تخریب‌پذیر هادی الکتریسیته بر پایه پلی‌لاکتیک‌اسید اصلاح شده با پلی‌آنیلین یا پلی‌پیرول اکسیدمس تهیه گردید. طبق نتایج بدست آمده، نانوذرات اکسید مس باعث کاهش انحلال‌پذیری و محتوای رطوبت شدند. همچنین فیلم‌های حاوی پلی‌پیرول/ اکسیدمس نسبت به پلی‌آنیلین/اکسیدمس شدت خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم را بیشتر افزایش دادند. همچنین نفوذ پذیری به بخار آب فیلم در حضور نانوذرات اکسیدمس در هر دو سری فیلم‌های حاوی پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین کاهش نشان داد. با بررسی خاصیت هدایت الکتریکی فیلم‌ها مشخص شد، فیلم پلی لاکتیک اسید خالص فاقد هدایت الکتریکی است (عایق هدایت الکتریکی) در حالی‌که فیلم‌های پلی لاکتیک اسید/پلی‌آنیلین یا پلی‌پیرول/اکسیدمس هدایت الکتریکی خوبی نشان دادن با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی با افزودن پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین در سطح فیلم‌ها نسبت به فیلم پلی‌لاکتیک اسید خالص اشکال نامنظم بیشتر شده و پخش نانوذرات بخوبی قابل مشاهده است. آنالیز حرارتی نمونه با DSC نشانگر بهبود ویژگی‌های حرارتی کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات اکسیدمس نسبت به فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص بود و در نهایت بررسی خواص مکانیکی فیلم‌ها نیز نشان از بهبود نسبی خواص



[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

مکانیکی فیلم‌های حاوی پلی‌پیرول یا پلی‌آنیلین/نانوذرات اکسیدمس بود.

## ٤- منابع


[1] Rasal, R.M., Janorkar, A.V. and Hirt, D.E., 2010. Poly (lactic acid) modifications. Progress in polymer science, 35(3),338-356.

[2] Jamshidian, M., Tehrany, E.A., Imran, M., Jacquot, M. and Desobry, S., 2010. Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. Comprehensive reviews in food science and food safety, 9(5), 552-571.

[3] Conn, R.E., Kolstad, J.J., Borzelleca, J.F., Dixler, D.S., Filer Jr, L.J., LaDu Jr, B.N. and Pariza, M.W., 1995. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. Food and Chemical Toxicology, 33(4), 273-283.

[4] Ray, S.S. and Bousmina, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. Progress in materials science, 50(8), 962-1079.

[5] Ray, S.S. and Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in polymer science, 28(11), 1539-1641.

[6] Pirsa, S., 2017. Design of a portable gas chromatography with a conducting polymer nanocomposite detector device and a method to analyze a gas mixture. Journal of separation science, 40(8), 1724-1730.

[7] Pirsa, S. and Nejad, F.M., 2017. Simultaneous analysis of some volatile compounds in food samples by array gas sensors based on polypyrrole nano-composites. Sensor Review.

[8] Pirsa, S., 2017. Chemiresistive gas sensors based on conducting polymers. In Handbook of Research on Nanoelectronic Sensor Modeling and Applications (pp. 150-180). IGI Global.

[9] Pirsa, S., 2013. Fabrication of 1, 1-dimethylhydrazine gas sensor based on nano structure conducting polyaniline. Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran, 24(3), 209-215.

[10] Pirsa, S., Heidari, H. and Lotfi, J., 2016. Design selective gas sensors based on nano-sized polypyrrole/polytetrafluoroethylene and polypropylene membranes. IEEE Sensors Journal, 16(9), 2922-2928.

[11] Alizadeh, N., Pirsa, S., Mani-Varnosfaderani, A. and Alizadeh, M.S., 2015. Design and fabrication of open-tubular array gas sensors based on conducting polypyrrole modified with crown ethers for simultaneous determination of alkylamines. IEEE Sensors Journal, 15(7), 4130-4136.

[12] Li, Y., Li, G., Peng, H. and Chen, K., 2011. Facile synthesis of electroactive polypyrrole–chitosan composite nanospheres with controllable diameters. Polymer International, 60(4), 647-651.

[13] Alizadeh, N., Pirsa, S., Mani-Varnosfaderani, A. and Alizadeh, M.S., 2015. Design and fabrication of open-tubular array gas sensors based on conducting polypyrrole modified with crown ethers for simultaneous determination of alkylamines. IEEE Sensors Journal, 15(7), 4130-4136.

[14] Alizadeh, N., Ataei, A.A. and Pirsa, S., 2015. Nanostructured conducting polypyrrole film prepared by chemical vapor deposition on the interdigital electrodes at room temperature under atmospheric condition and its application as gas sensor. Journal of the Iranian Chemical Society, 12(9), 1585-1594.

[15] Ghasemi, F., Pirsa, S., Alizadeh, M. and Mohtarami, F., 2018. Extraction and determination of volatile organic acid concentration in pomegranate, sour cherry, and red grape juices by PPy-Ag nanocomposite fiber for authentication. Separation Science and Technology, 53(1), 117-125.

[16] Pirsa, S., Alizadeh, M. and Ghahremannejad, N., 2016. Application of nano-sized poly N-phenyl pyrrole coated polyester fiber to headspace microextraction of some volatile organic compounds and analysis by gas chromatography. Current Analytical Chemistry, 12(5), 457-464.

[17] Alizadeh, M., Pirsa, S. and Faraji, N., 2017. Determination of lemon juice adulteration by analysis of gas chromatography profile of volatile organic compounds extracted with nano-sized polyester-polyaniline fiber. Food analytical methods, 10(6), 2092-2101.


[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]

[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]

[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

cellulose nanofibers modified by conductive polypyrrole and zinc oxide nanoparticles. Journal of Applied Polymer Science, 135(34), 46617.

[28] Asadi, S. and Pirsa, S., 2020. Production of biodegradable film based on polylactic acid, modified with lycopene pigment and TiO2 and studying its physicochemical properties. Journal of Polymers and the Environment, 28(2), 433-444.

[29] Li, H., Nie, W., Deng, C., Chen, X. and Ji, X., 2009. Crystalline morphology of poly (L-lactic acid) thin films. European polymer journal, 45(1), 123-130.

[30] Sung, S.Y., Sin, L.T., Tee, T.T., Bee, S.T., Rahmat, A.R., Rahman, W.A.W.A., Tan, A.C. and Vikhraman, M., 2013. Antimicrobial agents for food packaging applications. Trends in Food Science & Technology, 33(2), 110-123.

[31] Vásconez, M.B., Flores, S.K., Campos, C.A., Alvarado, J. and Gerschenson, L.N., 2009. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan–tapioca starch based edible films and coatings. Food Research International, 42(7), 762-769.

[32] Pirsa, S., 2016. Fast determination of water content of some organic solvents by smart sensor based on PPy-Ag nanoco. Nanoscience & Nanotechnology-Asia, 6(2), 119-127.

[33] Delpouve, N., Stoclet, G., Saiter, A., Dargent, E. and Marais, S., 2012. Water barrier properties in biaxially drawn poly (lactic acid) films. The Journal of Physical Chemistry B, 116(15), 4615-4625.

[34] Das, D., Nath, B.C., Phukon, P. and Dolui, S.K., 2013. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 101, pp.430-433.

[35] Wang, X., Tang, Y., Zhu, X., Zhou, Y. and Hong, X., 2020. Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/nanocrystalline cellulose nanocomposite films. International journal of biological macromolecules, 146, 1069-1075.

[36] Tang, Z., Fan, F., Chu, Z., Fan, C. and Qin, Y., 2020. Barrier properties and characterizations of poly (lactic acid)/ZnO nanocomposites. Molecules, 25(6), 1310.

[37] Xie, S., Zhang, S., Wang, F., Yang, M., Seguela, R. and Lefebvre, J.M., 2007. Preparation, structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites with

[18] Sheikh-Mohseni, M.A. and Pirsa, S., 2016. Nanostructured Conducting Polymer/Copper Oxide as a Modifier for Fabrication of L-DOPA and Uric Acid Electrochemical Sensor. Electroanalysis, 28(9), 2075-2080.

[19] Pirsa, S., Zandi, M., Almasi, H. and Hasanlu, S., 2015. Selective hydrogen peroxide gas sensor based on nanosized polypyrrole modified by CuO nanoparticles. Sensor Letters, 13(7), 578-583.

[20] Bruna, J.E., Peñaloza, A., Guarda, A., Rodríguez, F. and Galotto, M.J., 2012. Development of MtCu2+/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. Applied clay science, 58, 79-87.

[21] Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P.A., Trbojevich, R. and Fernandez, A., 2012. Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. Trends in Food Science & Technology, 24(1), 19-29.

[22] Peng, B., Fan, H. and Zhang, Q., 2013. A giant electrocaloric effect in nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases coexisting in a relaxor Pb0. 8Ba0. 2ZrO3 thin film at room temperature. Advanced Functional Materials, 23(23), 2987-2992.

[23] Pirsa, S. and Shamusi, T., 2019. Intelligent and active packaging of chicken thigh meat by conducting nano structure cellulose-polypyrrole-ZnO film. Materials Science and Engineering: C, 102, 798-809.

[24] Jabraili, A., Pirsa, S., Pirouzifard, M.K. and Amiri, S., 2021. Biodegradable nanocomposite film based on gluten/silica/calcium chloride: physicochemical properties and bioactive compounds extraction capacity. Journal of Polymers and the Environment, 1-15.

[25] Hosseini, M.H., Razavi, S.H. and Mousavi, M.A., 2009. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. Journal of food processing and preservation, 33(6), 727-743.

[26] Siripatrawan, U. and Harte, B.R., 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. Food hydrocolloids, 24(8), 770-775.

[27] Pirsa, S., Shamusi, T. and Kia, E.M., 2018. Smart films based on bacterial

[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]

[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]

[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

[42] Aguirre, A., Borneo, R. and León, A.E., 2013. Antimicrobial, mechanical and barrier properties of triticale protein films incorporated with oregano essential oil. Food Bioscience, 1, 2-9.

[43] Jamshidian, M., Tehrany, E.A., Imran, M., Akhtar, M.J., Cleymand, F. and Desobry, S., 2012. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA–antioxidant films. Journal of Food Engineering, 110(3), 380-389.

[44] Pelissari, F.M., Grossmann, M.V., Yamashita, F. and Pineda, E.A.G., 2009. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch− chitosan films incorporated with oregano essential oil. Journal of agricultural and food chemistry, 57(16), 7499-7504.

[45] Ezati, P. and Rhim, J.W., 2020. pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications. Food Hydrocolloids, 102, 105629.

[46] Shokry, H., Vanamo, U., Wiltschka, O., Niinimäki, J., Lerche, M., Levon, K., Linden, M. and Sahlgren, C., 2015. Mesoporous silica particle-PLA–PANI hybrid scaffolds for cell-directed intracellular drug delivery and tissue vascularization. Nanoscale, 7(34), 14434-14443.

lamella-type and fiber-type sepiolite. Composites science and technology, 67(11-12), 2334-2341.

[38] García-López, D., Fernández, J.F., Merino, J.C., Santarén, J. and Pastor, J.M., 2010. Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. Composites Science and Technology, 70(10), 1429-1436.

[39] Ten, E., Bahr, D.F., Li, B., Jiang, L. and Wolcott, M.P., 2012. Effects of cellulose nanowhiskers on mechanical, dielectric, and rheological properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(7), 2941-2951.

[40] Vasile, C., Râpă, M., Ştefan, M., Stan, M., Macavei, S., Darie-Niţă, R.N., Barbu-Tudoran, L., Vodnar, D.C., Popa, E.E., Ştefan, R. and Borodi, G., 2017. New PLA/ZnO: Cu/Ag bionanocomposites for food packaging. Express Polymer Letters, 11(7).

[41] Alam, J., Alam, M., Raja, M., Abduljaleel, Z. and Dass, L.A., 2014. MWCNTs-reinforced epoxidized linseed oil plasticized polylactic acid nanocomposite and its electroactive shape memory behaviour. International journal of molecular sciences, 15(11), 19924-19937.

[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]

[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]

[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]

Iranian Journal of Food Science and Technology

Homepage:www.fsct.modares.ir

Scientific Research

# Comparison of physicochemical properties of biodegradable conductive films of polylactic acid containing polypyrrole / copper oxide with polyaniline / copper oxide

**Abdolsattari, P. [1], Rezazadeh-Bari, M. [2]*, Pirsa, S. [3]**

1. Ph.D student, Department Food Science and Technology, Urmia Campus, University of Urmia, Iran.
2. Professor, Department Food Science and Technology, Urmia Campus, University of Urmia, Iran.
3. Assistant Professor, Department Food Science and Technology, Urmia Campus, University of Urmia, Iran.

**ARTICLE INFO**

**Article History:**

Received 2021/ 10/ 27
Accepted 2022/ 02/ 05

**Keywords:**

Biodegradable film,
Conductive film,
Nanocomposite,
Copper oxide,
Polypyrrole,
Polyaniline.

**DOI: 10.52547/fsct.19.123.161**

**DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2**

*Corresponding Author E-Mail:
m.rezazadehbari@urmia.ac.ir

**ABSTRACT**

Due to the fact that the use of biodegradable films helps to protect the environment, in this study, the physical, mechanical, antioxidant and thermal properties of polylactic acid films containing polypyrrole, and copper oxide were investigated. The results showed that due to the addition of oxidant nanoparticles, the thickness of the films increased and their water vapor permeability decreased significantly. The solubility of the films also decreased significantly with increasing the amount of copper oxide nanoparticles. The resulting films showed less flexibility due to the addition of polyaniline and polypyrrole, while their resistance to failure showed a relative increase. Antioxidant activity of polylactic acid films containing polypyrrole / CuO and polyaniline / CuO showed a significant increase compared to pure polylactic acid ($p<0.05$). Pure polylactic acid film did not show any electrical conductivity, If the addition of polypyrrole and polyaniline increased the electrical conductivity of the films, the copper oxide nanoparticles also had no significant effect on the electrical conductivity. These films can be used as biosensors in food packaging due to their conductivity and suitable thermal, mechanical and water vapor permeability properties.

[ Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-06-01 ]
[ DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.27.2 ]
[ DOI: 10.52547/fsct.19.123.161 ]