

سنتر نانو کامپوزیت کیتوزان - پلی آنیلین و بررسی ویژگی های ساختاری و زیستی و ضدباکتریایی آن

بهزاد محمدی^{x1}

تاریخ دریافت مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۹

تاریخ پذیرش مقاله: شهریورماه ۱۳۹۹

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی تأثیر نانو پلیمر رسانای پلی آنیلین بر خصوصیات ساختاری و عملکردی و زیستی بیوکامپوزیت کیتوزان است. در این پژوهش از نانوذرات رسانای پلی آنیلین برای بهبود خصوصیات ساختاری کیتوزان استفاده شد که بدین منظور نانو کامپوزیت کیتوزان- پلی آنیلین در ترکیب غلظت‌های مختلف پلی آنیلین و زمان سنتز (۱-۶۰ دقیقه) با هدف تولید بسته‌بندی آنتی‌باکتریال و زیست‌تخریب‌پذیر سنتز شده و نیز خصوصیات فیزیکی، ساختاری و عملکردی فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. خصوصیات ساختاری با استفاده از روش طیف‌سنجی مادون قرمز و پراش اشعه ایکس و اندازه، شکل و مورفولوژی ذرات سنتز شده با استفاده از روش میکروسکوپ پوشش الکترونی بررسی شد. نتایج نشان دادند نانو ذرات پلی آنیلین سنتز شده در ماتریکس پلیمری کیتوزان کروی شکل و در ابعاد ۴۵-۵۰ نانومتر می‌باشند. بررسی تأثیر پلی آنیلین بر خصوصیات فیزیکی فیلم کیتوزان هم نشان داد که با افزایش غلظت پلی آنیلین و زمان سنتز میزان حلالیت آبی، نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها کاهش یافت. همچنین نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به دلیل کدر بودن، در غلظت بالای پلی آنیلین می‌توانند در بسته‌بندی مواد غذایی حساس به نور مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی

کیتوزان، پلی آنیلین، پلیمرهای رسانا و زیست تخریب‌پذیری

۱- مقدمه

فیلم‌ها و پوشش‌های بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر به دلیل ویژگی‌های دوستدار محیط زیست بودن و وابستگی کم به منابع غیرقابل تجدید، جایگزین مناسبی برای فیلم‌های سنتزی در صنعت بسته‌بندی می‌باشند که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. نتایج زیست‌محیطی مصرف پلاستیک در صنعت غذا، صنعت بسته‌بندی را تشویق به تولید بسته‌بندی از مواد تجدیدپذیر نموده است.

بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر با حفاظت از محصول در برابر آسیب‌های مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی محصولات غذایی مانع از کاهش کیفیت آن‌ها می‌شوند. همچنین می‌توانند به‌عنوان حامل مواد ضد میکروب به صورت بسته‌بندی‌های ضد میکروبی، از فعالیت‌های میکروبی جلوگیری کرده و موجب افزایش مدت زمان نگهداری محصولات غذایی شوند. در طی سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی جایگزینی پلیمرهای سنتزی با بیوپلیمرهای زیست تخریب‌پذیر به ویژه با هدف بسته‌بندی مواد غذایی صورت گرفته است. اغلب معایب و مشکلات در مورد پلیمرهای سنتزی، در مورد بیوپلیمرها به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها در طبیعت مطرح نیست و همین امر توجه بسیاری از محققین صنعت بسته‌بندی مواد غذایی را به سمت مطالعه بر روی استفاده از انواع بیوپلیمرها برای ساخت بسته‌بندی‌های زیست تخریب‌پذیر

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی،

دانشکده کشاورزی مؤسسه غیر انتفاعی آفاق ارومیه.

(x نویسنده مسؤل)

(behzadmohammadi722@gmail.com)

معطوف کرده است [۱]. نانو کامپوزیت ماده مرکبی است که حداقل یکی از فازهای تشکیل دهنده آن دارای ابعاد نانو (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) می‌باشد [۲]. نانو کامپوزیت‌ها جایگزین‌های جدید برای روش‌های سنتی بهبود خصوصیات پلیمرها به حساب می‌آیند. نانو کامپوزیت‌ها به دلیل خصوصیات حرارتی، مقاومت و رسانایی بهبود یافته در حال حاضر برای بسته‌بندی نوشابه‌های غیرالکلی و مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. کیتوزان پلی ساکاریدی خطی متشکل از واحدهای D-گلوکز آمین و N-استیل D-گلوکز آمین می‌باشد که از استیلن‌زدایی کیتین تهیه می‌گردد. دارای خواص منحصر به فرد از قبیل: زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگاری، ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی می‌باشد. منبع اصلی کیتین منابع دریایی از قبیل: سخت پوستان میگو و خرچنگ می‌باشد. ساختار سخت و حضور پیوندهای هیدروژن در کیتین منجر به حلالیت ضعیف آن در حلال‌های آلی می‌گردد. در صورتی که کیتوزان به دلیل حضور گروه‌های آمین و تشکیل پلی‌الکترولیت کاتیونی در حلال‌های اسیدی رقیق حل می‌شود. عوامل مختلفی مانند دما درجه استیل‌زدا، اندازه ذرات و وزن مولکولی بر روی حلالیت کیتوزانتأثیرگذار است. از جمله خصوصیات این پلیمر می‌توان به هزینه کم، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیر، چسبندگی، ضد میکروبی، غیرسمیت، ضدقارچی و توانایی تشکیل فیلم اشاره نمود [۴]. مکانیسم‌های مختلفی برای خاصیت ضد میکروبی کیتوزان عنوان شده است که واکنش بین مولکول کیتوزان دارای بار مثبت با غشای سلول دارای بار منفی میکروب منجر به نشت ترکیبات پروتئین دار و سایر ترکیبات درون سلول به خارج سلول می‌شود [۵]. همچنین کیتوزان به عنوان دفع کننده عمل کرده که فلزات کم مقدار را مقید کرده در نتیجه از تولید سموم و رشد باکتری جلوگیری می‌کنند. کیتوزان به عنوان یک عامل اتصال دهنده با آب، باعث فعال شدن فرایندهای مختلف در بافت میزبان می‌شود. و از فعالیت آنزیم‌های مختلف جلوگیری می‌کند [۶]. ویژگی

مقاومت حرارتی، سختی، ممانعت آن در برابر گازها و هزینه تهیه آن، کاربرد تنهای آن را در صنعت بسته‌بندی با مشکل روبه‌رو کرده است در نتیجه خواص ممانعتی کیتوزان می‌تواند در ترکیب با سایر پلیمرها مانند پلی آنیلین بهبود یابد. پلیمرهای رسانا پلیمرهایی با الکترون‌های مزدوج هستند که دارای خواص الکترونیکی می‌باشند. از جمله خواص پلیمرهای رسانا می‌توان به خاصیت الکتریکی، مغناطیسی، نوری، ترشوندگی، مکانیکی و جذب امواج الکترومغناطیسی باشد. تاکنون تحقیقات زیادی روی پلیمرهای رسانا انجام گرفته است که در میان پلیمرهای رسانا پلی آنیلین و پلی پیرول^۱ به دلیل سهولت تولید، پایداری بیشتر، و در دسترس بودن مواد اولیه بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷]. اصولاً پلی آنیلین به عنوان یک ردوکس^۲ پلیمر شناخته می‌شود و به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی در محیط اسیدی تهیه می‌شود که انتخاب روش به نوع کاربرد آن بستگی دارد. در صورت نیاز به فیلم‌های نازک، خواص و خلوص بهتر، روش الکتروشیمیایی توصیه می‌شود. پلی آنیلین به دلیل ساختار متنوع، پایداری حرارتی و تابشی، هزینه پایین، آسانی سنتز و خاصیت رسانایی در زمینه‌های مختلف از جمله میکروالکترونیک‌ها، پوشش‌های خوردگی و حس‌گرها کاربرد دارد. از بیشترین کاربردهای این پلیمرها می‌توان به استفاده از آن‌ها در تهیه لایه‌های از بین برنده الکتروسیسته ساکن، و تهیه پوشش‌های مقاوم به خوردگی اشاره کرد. تبدیل پلیمرهای رسانا به شکل فیلم و الیاف را برای استفاده گسترده از این پلیمرها هموار می‌کند [۸]. استفاده از آن برای جلوگیری از خوردگی، یک انقلاب در محافظت از فلزات را به وجود آورده است. محافظت عالی آن در مقابل بارهای الکتریکی ساکن موجب کاربرد آن در ساخت اجزای الکترونیک باکیفیت بالا شده است. جذب و انتقال عناصر سنگین از محلول‌های آبی و کاهش آلودگی محیط‌زیست نیز از کاربردهای اخیر آن محسوب می‌شود.

1- Polypyrrole

2- Redox

کامپوزیت های پلی آنیلین با پلیمرهایی چون: پلی استر، نایلون ها، PVC و غیره با بهره جویی از خواص مکانیکی پلیمر کلاسیک (عایق) به عنوان ماتریس، خواص الکتریکی و ردوکس پلی آنیلین می تواند دنیای جدیدی را در گسترش دامنه کاربردهای پلی آنیلین باز کند [9].

۲- مواد و روش ها

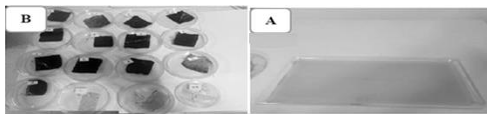
مواد آزمایشی استفاده شده: کیتوزان (مارک هند)، گلیسرول خلوص ۹۸٪ (مرک-آلمان)، اسید استیک ۱٪ (مرک-آلمان)، آب مقطر، پلی آنیلین (سیگما)، پتاسیم دی کرومات (سیگما)، اتانول (مرک)، HCl غلیظ (مرک)، DPPH شرکت سیگما (آمریکا)، کلسیم کلرید (مرک-آلمان)، محیط کشت نوترینت آگار (سیگما)، دستگاه های مورد استفاده: ترازوی دیجیتالی RADVAG با دقت ۰/۰۰۱ مدل WTB200، هیتز استریل PECO ایران، دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS مدل UNICO 2100 (یونیکو- آمریکا)، لوازم شیشه ای (بشر، ارلن، پیپت، دماسنج و ...) سینا شیشه ایران، دستگاه رنگ سنج colorimeter مدل Minolte model CR-410 japan، دستگاه پراش ایکس MPD مدل B.V (ساخت کشور هلند)، دستگاه پراش ایکس Mpd مدل (Philips- Xpert) ساخت کشور هلند، میکروسکوپ روبش الکترونی Tescan Vega-3، انکوباتور (شیماز ایران)، دستگاه اسپکترومتر (FTIR) مدل 2002 آلمان.

۲-۱- سنتز فیلم کیتوزان

ابتدا ۵ گرم پودر کیتوزان (مارک هند) در ۳۰۰ میلی لیتر محلول اسید استیک (۱٪ v/v) و آب تهیه شد. سپس به منظور بهبود خاصیت انعطاف پذیر فیلم ۲ میلی گرم گلیسرول (مرک) با درصد خلوص ۹۸٪ به عنوان پلاست سایزر به محلول اضافه شد و در آخر محلول به مدت ۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه بر رو هیتز استریل هم زده شد و بعد از یکنواختی کامل ۱۵۰ میلی لیتر از محلول به قالب های پلاستیکی (به علت خشک شدن یکنواخت و جدا شدن خود به خود و یکنواختی از قالب) اضافه شدند و به مدت ۷۲ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند تا خشک شوند.

۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت کیتوزان - پلی آنیلین

۵۰۰ میلی گرم پتاسیم دی کرومات در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شده و سپس به آن ۳۵ میلی لیتر اتانول اضافه شد. برای اسیدی شدن محیط و سنتز پلی آنیلین به محلول فوق ۲/۵ میلی لیتر HCl غلیظ اضافه شد و پلی آنیلین برحسب درصدهای موجود برای هر تیمار در (جدول ۱) به محلول اضافه شده و طبق زمان های موجود در (جدول ۱) برای هر تیمار اجازه سنتز داده شد. این روش برای تمامی نمونه ها تکرار شد (شکل ۱).



شکل ۱- (آ) فیلم قالب گر شده کیتوزان شاهد، (ب) فیلم ها نانو

کامپوزت اصلاح شده با پلی آنیلین

جدول ۱- طرح آزمون مرکب مرکزی اثر غلظت های

نانوپلیمر پلی آنیلین و غلظت های سنتز بر خصوصیات عملکردی

فیلم کیتوزان

تیمار	عامل ۱: زمان سنتز (دقیقه)	عامل ۲: غلظت پلی آنیلین (مول بر لیتر)
۱	۴۷/۵	۰/۰۵۵
۲	۶۰	۰/۰۱
۳	۲۲/۵	۰/۰۵۵
۴	۳۵	۰/۰۳۲۵
۵	۳۵	۰/۰۵۵
۶	۶۰	۰/۰۱
۷	۳۵	۰/۰۵۵
۸	۳۵	۰/۰۷۷۵
۹	۳۵	۰/۰۵۵
۱۰	۳۵	۰/۰۵۵
۱۱	۳۵	۰/۰۵۵
۱۲	۱۰	۰/۰۱
۱۳	۱۰	۰/۰۱
۱۴	۱	۰/۰۱
۱۵	۵	۰/۰۱
۱۶	نمونه شاهد	نمونه شاهد

۲-۳- اندازه گیری میزان بار الکتریکی فیلم ها

هدایت یا مقاومت الکتریکی فیلم ها توسط دستگاه

مولتی متر HIOKI مدل DT۴۲۵۲ انجام گرفت. ابتدا

یکبار فالكون‌ها وزن شدند. مقدار بخارآب انتقال یافته از فیلم از روی کاهش وزن فالكون‌ها تعیین شد. منحنی کاهش وزن فالكون‌ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصله محاسبه گردید. از تقسیم شیب خط کاهش وزن مربوط به هر فالكون به سطح فیلم که در معرض انتقال بخارآب قرار داشت، آهنگ انتقال بخارآب $WVTR^2$ و نفوذپذیری به بخارآب WVP طبق روابط (۲ و ۳) محاسبه گردید:

$$(2) \quad \text{شیب منحنی} = \frac{\text{شیب منحنی}}{\text{مساحت سطحی فیلم}} = \text{نرخ انتقال بخارآب}$$

$$(3) \quad \text{نرخ انتقال} \times \text{ضخامت} = \frac{\text{نرخ انتقال} \times \text{ضخامت}}{\text{اختلاف فشار}} = \text{نفوذپذیری بخارآب}$$

۲-۶- آزمون پراش اشعه X

آزمون پراش اشعه X بر روی فیلم‌ها توسط دستگاه پراش سنج MPD (مدل فلیس ساخت کشور هلند) واقع در آزمایشگاه X-Ray دانشگاه تربیت مدرس انجام گرفت. ابتدا نمونه‌ها بر روی دیسک‌هایی فشرده شدند. تولید اشعه CuK فیلتر شده با نیکل با طول موج 0.145 nm انجام شد. برای انجام آزمون ژنراتور تولید اشعه ایکس در 40 kV و 40 mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض اشعه X قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه در دمای محیط و در محدوده زاویه 20° از 2° تا 70° سرعت انجام آزمون $1^\circ/\text{min}$ و اندازه گام‌ها 0.02° اندازه‌گیری شد. شاخص بلورینگی ۳ که نشان‌دهنده میزان نظم آرایشی رشته‌های فیبر می‌باشد از رابطه (۴) به دست می‌آید:

$$(4) \quad CrI\% = [(I_{002} - I_{am})/I_{002}] \times 100$$

I_{002} شدت بازتابش از سطح کریستال فیلم و I_{am} شدت پخش اشعه X می‌باشد که ناشی از بخش آمورف نمونه می‌باشد (شدت پراش در زاویه $2\theta = 18^\circ$ انجام گرفت). اندازه بلورها هم با استفاده از فرمول شرر (۵) اندازه‌گیری شد.

$$(5) \quad \text{Crystallite size} = \lambda 0.9/(\beta \cos \theta)$$

دستگاه بر روی مقاومت سنج تنظیم شد و دو الکتروود دستگاه با فاصله ۱ سانتی‌متری از هم روی فیلم‌ها قرار گرفتند سپس مقدار مقاومت الکتریکی نمونه‌ها ثبت گردید. اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی در پنج نقطه از پشت و روی فیلم‌ها انجام شد و از اعداد میانگین گرفته شد.

۲-۴- حلالیت فیلم در آب

حلالیت در آب عبارت است از: درصد ماده خشک فیلم که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب به حالت محلول درمی‌آید [۱۰]. برای اندازه‌گیری حلالیت در آب طبق روش ریم و همکاران (۲۰۱۰) انجام گرفت. تکه‌های فیلم برای رسیدن به وزن خشک اولیه به مدت ۶ ساعت در آن در دمای 105° درجه سانتی‌گراد توزین شده سپس وزن گردید (W_1). سپس 0.245 میلی‌گرم از نمونه‌های فیلم در 50 میلی لیتر آب مقطر غوطه‌ور شده و درحالی‌که به صورت مقطعی هم زده می‌شد در دمای 25° درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت با دور 250 rpm قرار گرفت. سپس محلول از کاغذ صافی واتمن شماره ۴ عبور داده شد و در آخرین وزن (W_2) آن بعد از خشک‌کردن در آن به دست آمد [۱۱]. میزان حلالیت با استفاده از رابطه (۱) به دست می‌آید:

$$(1) \quad \text{وزن خشک نهایی} - \text{وزن خشک اولیه} = \frac{\text{وزن خشک نهایی} - \text{وزن خشک اولیه}}{\text{وزن خشک اولیه}} \times 100 = \text{درصد حلالیت}$$

۲-۵- اندازه‌گیری نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP)^۱

اندازه‌گیری انتقال بخارآب طبق روش ASTM E96-92 در تحقیق کاساریکو و همکاران (۲۰۰۹) انجام گرفت. برای این کار از فالكون‌هایی با قطر 2 CM استفاده شد. 10 میلی‌لیتر آب مقطر با فشار بخارآب 103 Pa در $2/733 \times$ در دمای 20°C و $RH=100\%$ داخل فالكون‌ها ریخته شد. قطعه‌ای از فیلم‌ها به اندازه قطر دهانه فالكون برش داده شده و با ذوب پارافین جامد به دهانه فالكون چسبانده شدند. سپس فالكون‌ها توزین شده و درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل در دمای 20° درجه سانتی‌گراد، صفر $RH=0\%$ با فشار بخارآب صفر پاسکال قرار گرفتند. به مدت 10 ساعت هر دو ساعت

2- Water Vapor Transmission Rate

3- Crystallinity Index

1- Water Vapour Permeability

λ طول موج اشعه X، β (0.154 nm) عرض پیک پراش در نصف ارتفاع مربوط به نمونه و θ زاویه بازتاب^۱ است.

۷-۲- آزمون طیف سنج FTIR

برای انجام آزمون FTIR از دستگاه (Perkin FTIR (Spectrum Two, Elemer, USA موجود در دانشگاه ارومیه استفاده شد. قرص های نازک با ضخامت کمتر از یک میلی متر از اختلاط آب و آسیاب نمونه های فیلم و یا نانو ذرات پوشش دار شده با پتاسیم برمید خشک به نسبت ۱:۲۰ و اعمال فشار حدود ۶۰ KPa به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه تهیه قرص به دست آمد و طیف عبور نمونه ها در محدوده عدد موجی 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} و با قدرت تفکیک $1\text{ cm}^{-1}/0.5$ مورد آنالیز قرار گرفت [۱۲].

۸-۲- عبور نور و شفافیت فیلم ها

ویژگی ممانعت کنندگی در برابر عبور نور مرئی در فیلم ها با استفاده از دستگاه UV-Vis اسپکتروفتومتر^۳ مدل (UNICO2100) در طول موج ها تعیین شده ۴۴۰ نانومتر (شفافیت) و ۶۴۰ نانومتر (عبور نور) انجام گرفت. بدین منظور قطعات 1×4 از فیلم ها بریده شد و ضخامت آن ها در ۵ نقطه در امتداد فیلم اندازه گیری شد. سپس قطعه های بریده شده فیلم در دیواره شفاف داخل سل کوارتزی^۴ قرار داده شد و میزان جذب و شفافیت هر یک از نمونه ها قرائت گردید [۱۳]. میزان عبور نور از رابطه (۶) محاسبه شد:

$$\text{شفافیت} = \frac{A600}{X} \quad (6)$$

A600 میزان جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر و X متوسط ضخامت فیلم بر حسب میلی متر است.

۹-۲- آزمون میکروسکوپ روبش الکترونی

بررسی ریزساختاری فیلم های تولیدی به وسیله میکروسکوپ پویش الکترونی روبشی-Tescan Vegan3

موجود در پژوهشکده متالوژی رازی (تهران) انجام پذیرفت. به منظور بررسی تأثیر افزودن پلی آنیلین بر روی ریزساختاری فیلم های تولید شده تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم ها تهیه گردید. ابتدا فیلم ها به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه ها در یک دستگاه پوشش دهنده / پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شده و به مدت پنج دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی با کاربردی ۲۰ کیلووات و در بزرگنمایی ۶ نانومتر انجام پذیرفت [۱۴].

۱۰-۲- اندازه گیری خواص رنگی

برای اندازه گیری رنگ سطحی از دستگاه رنگ سنج مدل (CR-410 Japan) موجود در گروه باغبانی دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه استفاده شد. ابتدا دستگاه توسط صفحه سفید استاندارد کالیبره شد. سپس فیلم ها بر روی یک پلیت سفید قرار گرفته و میزان رنگ آن ها با استفاده از دستگاه رنگ سنج اندازه گیری شد. این دستگاه چهار طول موج در محدوده امواج ناحیه مرئی را اندازه می گیرد. نتایج شامل اندازه سه بعد رنگ با شاخص های L^* ، a^* و b^* می باشد، که به ترتیب نمایانگر روشنایی (از $L=0$ برای سیاه تا $L=100$ برای سفید)، سبز تا قرمز ($a = -60$ برای سبز $a=60$ برای قرمز) و آبی تا زرد (از $b = -60$ تا $b = 60$ برای زرد) می باشند. با استفاده از روابط (۷، ۸، ۹ و ۱۰) مقادیر اختلاف کل رنگ و سفیدی محاسبه گردید [۱۵].

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

$$YI = \frac{145/86b}{L} \quad (8)$$

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2] \quad (9)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (10)$$

۲-۱۱- اندازه‌گیری خواص ضد میکروبی و ضد قارچ فیلم

اندازه‌گیری خواص ضد میکروبی فیلم با استفاده از روش انتشار در سطح آگار انجام گرفت. خواص ضد میکروبی فیلم در محیط کشت جامد بر روی باکتری‌های آسپیریلوس نایجر و ایکولی در سطح NA و PDA انجام گرفت. ابتدا محیط کشت‌های مخصوص هر باکتری تهیه شده و به روش چمنی محلول حاوی باکتری به محیط اضافه شده و تکه‌های فیلم به اندازه ۶ ml برش داده شده و در داخل پلیت گذاشته شد و به مدت ۷۲ ساعت در انکوباتور^۱ با دمای ۳۷ درجه قرار گرفت تا کامل رشد کنند. بعد از پایان رشد قطر متوسط هاله ایجاد شده توسط کولیس اندازه‌گیری شده و مساحت هاله ایجاد شده محاسبه گردید [۱۶].

۳- تجزیه و تحلیل آماری

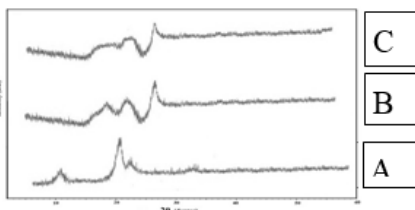
آزمایشات این تحقیق بر اساس طرح آماری مرکب مرکزی در سطح احتمال ۹۵ درصد و با استفاده از نرم‌افزار آماری Design expert-7 انجام گرفت و نمودارها با استفاده از همین نرم‌افزار و نیز به کمک نرم‌افزار Excel رسم شدند.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- نتایج آزمون پراش اشعه X (XRD)

شکل (۲) نتایج آزمون XRD بر روی فیلم خالص کیتوزان (قسمت آ)، پلی آنیلین (قسمت ب) و نانو کامپوزیت کیتوزان - پلی آنیلین (قسمت ث) را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس فیلم کیتوزان (در قسمت آ) پیک‌های پراکندگی ضعیفی را در محدوده زاویه $2\theta = 11.7^\circ$ نشان می‌دهد که مربوط به یکنواختی سطح می‌باشد و باعث تشکیل پیک در زاویه پایین‌تر و ارتفاع کمتر می‌شود و پیک‌های زاویه $2\theta = 21$ هم مورفولوژی بلورین بالا برای فیلم کیتوزان را نشان می‌دهد [۱۷]. قسمت (ب-ث) هم به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس برای پلی آنیلین و نانو کامپوزیت کیتوزان - پلی آنیلین را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس (در

قسمت ب) پیک‌های پهن مشخصی را برای پلی آنیلین نشان می‌دهد در حالی که الگوی پراش پرتو ایکس کیتوزان - پلی آنیلین (در قسمت ث) کاهش نسبی قله‌ها را در محدوده زاویه $2\theta = 15.8$ و $2\theta = 21.3$ در مقایسه با حداکثر پیک‌های مربوط به پلی آنیلین در محدوده زاویه $2\theta = 24.6$ نشان می‌دهد. این کاهش شدت قله در نانو کامپوزیت کیتوزان - پلی آنیلین می‌تواند به اختلال در دو سطح پایه (۱۰) و (۱۰۰) مربوطه باشد که نشان‌دهنده شکل‌گیری پیوند شیمیایی جدید بین کیتوزان - پلی آنیلین در این دو سطح پایه می‌باشد [۱۸ و ۱۹]. به عبارت دیگر، نفوذ ذرات پلی آنیلین به ماتریکس فیلم کیتوزان و پخش یکنواخت آن در سرتاسر ماتریکس باعث کاهش حالت کریستالی کیتوزان و تشکیل پیک در زاویه پایین‌تری می‌شود. مطابق با قانون براگ، هرچه زاویه پراش ایجاد شده کمتر باشد یعنی پخش شدن نانوذرات در ماتریکس پلیمر بهتر رخ داده است [۲۰ و ۲۱].



شکل ۲- آزمون پراش اشعه ایکس کیتوزان (آ)، پلی آنیلین (ب)، کیتوزان - پلی آنیلین (ث)

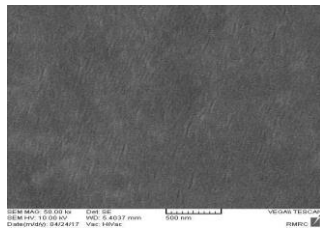
۴-۲- نتایج آزمون FTIR

طیف‌سنجی مادون قرمز ابزار جهت بررسی وضعیت پیوندها و ریز ساختار مواد و مطالعه باندهای هیدروژنی و قابلیت آمیختن پلیمرها می‌باشد [۲۲]. شکل (۳) طیف FTIR پلی آنیلین (آ)، کیتوزان (ب)، کیتوزان - پلی آنیلین (ث) را نشان می‌دهد. طیف FTIR کیتوزان خالص (در شکل ۳) قسمت آ طیف FTIR برای پلی آنیلین را نشان می‌دهد. پیک تشکیل شده در فرکانس 845 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوندهای خمشی N-H گروه‌های عاملی شرکت‌کننده در پیوند هیدروژنی می‌باشد. وجود پیوندهای بنزوئیدی در فرکانس 1520 cm^{-1} و ارتعاشات کینوئیدی در فرکانس 1590 cm^{-1} بیان‌گر این مطلب می‌باشد که

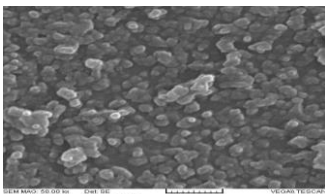
- 1- Incubator
- 2- X-Ray Diffraction

۴-۳- ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی (SEM)

با استفاده از SEM^۱ می توان به همگن بودن کامپوزیت، حضور حفره، سطح پراکندگی نانوذرات پلی آنیلین در ماتریس و وجود کلوخه و در مواردی برای جهت گیری نانو ذرات پی برد. میکروگراف SEM برای فیلم کیتوزان خالص نشان داد که این فیلم بدون منفذ صاف و بدون خلل فرج می باشد. که نشانگر همگن بودن و یکپارچگی ساختاری فیلم تهیه شده است. شکل (۴) میکروگراف SEM ساختاری با ذرات مترکم را برای کیتوزان اصلاح شده با نانو پلیمر پلی آنیلین نشان می دهد. سنتز ذرات تقریباً به شکل کروی و در ابعاد نانو با اندازه ۴۵ الی ۵۰ نانومتر می باشد. گرچه بعضی انباشتگی ها هم مشاهده می شود باید توجه داشت ذرات به طور غیریکنواخت و حالت کلوخه ای در ماتریس کیتوزان پخش شده اند [۳۰].



شکل ۴- sem فیلم کیتوزان شاهد

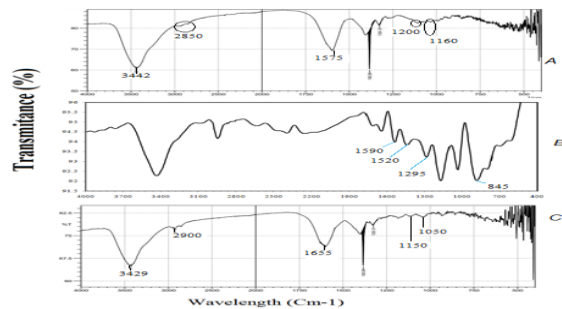


شکل ۵- sem فیلم بهینه اصلاح شده با پلی آنیلین

۴-۴- هدایت الکتریکی فیلم ها

هدایت الکتریکی فیلم ها به عنوان عامل بسیار مهمی می تواند در بسته بندی هوشمند مواد غذایی حسگرهای بی حس کننده، سنسور گاز و غیره مورد استفاده قرار گیرد. شکل (۶) مقاومت الکتریکی تیمارها را نسبت به مدت زمان پلیمریزاسیون و غلظت نانو پلیمر پلی آنیلین نشان می دهد. به طوری که با افزایش زمان سنتز و غلظت نانو پلیمر پلی آنیلین مقاومت الکتریکی کاهش یافته و هدایت

پلی آنیلین به کار رفته در فرم نمک امرآلدین می باشد. وجود پیک در فرکانس 3400 cm^{-1} نشان دهنده باندهای کششی متقارن و نامتقارن N-H حلقه آروماتیک در پلی آنیلین می باشد [۲۳]. قسمت ب در (شکل ۳) طیف FTIR برای کیتوزان خالص را نشان می دهد. کیتوزان خالص دارای پیک های جذبی متمایز در فرکانس 3442 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن NH_2 و پیوندهای خمشی NH_2 در فرکانس 1557 cm^{-1} می باشد. پیک ظاهر شده در فرکانس 2850 cm^{-1} مربوط به باند کششی C-H (کربن مرکزی) باند هیدروژنی در فیلم کیتوزان می باشد که این امر می تواند دلیلی برای بالا بودن نسبی استحکام این فیلم ها تلقی شود [۲۷]. پیک در فرکانس 1200 cm^{-1} ناشی از کشش نامتقارن C-O-C و پیک در فرکانس 1600 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-O می باشد که بیانگر ساختار ساکاریدی برای کیتوزان می باشد [۲۵]. قسمت ث در (شکل ۳) طیف FTIR کیتوزان و پلی آنیلین را نشان می دهد. که بیانگر تشکیل پیوند بین کیتوزان و پلی آنیلین بوده و همچنین پیوند هیدروژنی ناشی از گروه های OH فعال، مابین کیتوزان و پلی آنیلین در فرکانس 2900 cm^{-1} ، 2800 cm^{-1} می باشد [۲۶-۲۷]. در فرکانس 2800 cm^{-1} کاهش شدت پیک برای نانو کامپوزیت کیتوزان - پلی آنیلین در مقایسه با کیتوزان خالص رخ می دهد به طوری که برخی پیک ها ناپدید می شوند. این نتایج نشان دهنده واکنش بین کیتوزان و پلی آنیلین بوده و بیانگر تشکیل پیوند شیمیایی بین کیتوزان و پلی آنیلین است که تشکیل کامپوزیت را اثبات می کند [۲۸-۲۹].

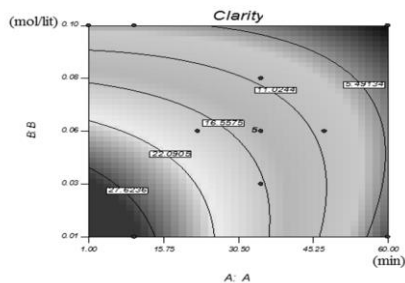


شکل ۳- آزمون FTIR پلی آنیلین (آ) کیتوزان (ب) فیلم

نانو کامپوزیتی (ث)

1- Electron Microscopy

کیتوزان با درصد پلیمر بیشتر و زمان سنتز بیشتر می‌باشد. کمترین میزان شفافیت و عبور نور در نمونه‌های ۱، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، می‌باشد که نشان از کدورت فیلم‌های سنتز شده می‌باشد. علت عدم عبور پرتوهای UV از فیلم‌های نانو کامپوزیتی تفرق این پرتوها توسط نانو ذرات پلی آنیلین می‌باشد. قابل ذکر است که نور یکی از مهم‌ترین عوامل فساد مواد غذایی می‌باشد و برخی از محصولات به حدی نسبت به نور حساس هستند که رنگ، بو و طعم آن‌ها با حداقل اکسیداسیون حاصل از تأثیرات نور، دچار تغییر شدیدی می‌شود. چالش عمده برای چنین محصولاتی، محافظت از محتویات بسته در برابر ورود نور از منابع مختلف می‌باشد، بنابراین فیلم‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده از پتانسیل بالایی برای بسته‌بندی مواد غذایی که نسبت به نور حساس هستند، برخوردار می‌باشند، بنابراین پلی آنیلین می‌تواند به عنوان پرده نوری در ترکیب با سایر پلیمرهای بسته‌بندی مواد غذایی به کار رود تا محتویات بسته را در برابر اکسیداسیون نوری حفظ نماید.

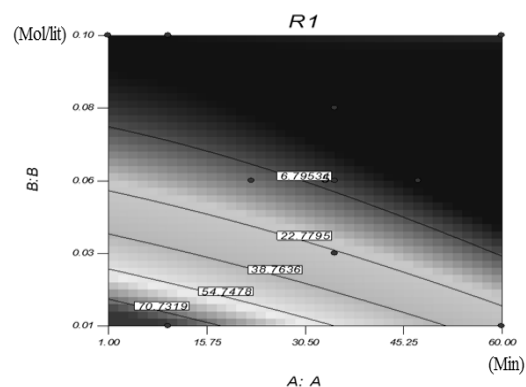


شکل ۷- تأثیر زمان سنتز (آ) و غلظت‌های نانو پلیمر پلی آنیلین (ب) در عبور نور و شفافیت فیلم‌ها

۴-۶- حلالیت در آب (TSM%)

میزان حلالیت در آب فیلم‌ها مقاومت به آب این فیلم‌ها را زمانی که در تماس با ماده غذایی آبی باشند، نشان می‌دهد. به عبارتی، بیانگر کارایی آن در حفاظت از مواد غذایی با فعالیت آبی بالا و یا مواد تازه و یخ‌زده است [۳۱]. نمودار (۱) قسمت (آ) تأثیر درصدهای سنتز شده نانو پلیمر پلی آنیلین را بر روی حلالیت آبی فیلم کیتوزان نشان

الکتریکی افزایش می‌یابد که علت این امر برهم کنش بین زنجیره پلیمری و نانو ذرات می‌باشد که با افزایش زمان نانو ذرات بیشتری بر روی فیلم سنتز می‌شود و با افزایش مقدار نانو ذرات این برهم‌کنش بیشتر شده و انتقال الکترون بین زنجیره‌ها افزایش یافته و منجر به کاهش مقاومت الکتریکی و افزایش هدایت الکتریکی می‌شود و همچنین با افزایش درصد نانو پلیمر به دلیل خاصیت رسانایی، مقاومت الکتریکی کاهش پیدا می‌کند. قابل ذکر است که رسانایی در پلی آنیلین بیشتر درون زنجیره‌ای بوده و برخی هم بین زنجیره‌ای می‌باشد. بنابراین با قرارگیری نانو ذرات پلی آنیلین در بین زنجیره‌های کیتوزان هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد فیلم‌های تولید شده از ظرفیت بالایی برای استفاده در بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی برخوردار هستند.

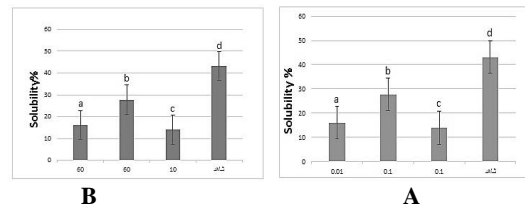


شکل ۶- تأثیر زمان سنتز (آ) غلظت نانو پلیمر پلی آنیلین (ب) بر هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها

۴-۵- عبور نور و شفافیت نانوکامپوزیت‌ها

شفافیت یک ویژگی بسیار مهم و همچنین یک شاخص مهم در تعیین اطلاعات مربوط به اندازه ذرات پراکنده شده در ماتریکس پلیمر است، به طوری که ذرات و گرانول‌های بزرگ‌تر از طول موج مرئی، مسیر عبور نور را مسدود نموده و باعث افزایش کدورت فیلم می‌شوند. آنالیز داده‌ها در (شکل ۷) حاکی از آن است که تفاوت شفافیت در انواع فیلم‌های مورد آزمون معنی‌دار است. به طوری که فیلم خالی کیتوزان و نانو کامپوزیت با درصد کم و زمان سنتز کم، شفاف‌تر از فیلم اصلاح شده

می دهد. نمودار (۱) قسمت (ب) تأثیر زمان سنتز بر روی حلالیت آبی فیلم کیتوزان را نشان می دهد.

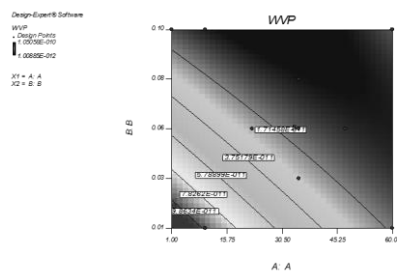


نمودار ۱- (آ) تأثیر غلظت های پلی آنیلین، (ب) تأثیر زمان سنتز بر حلالیت آبی فیلم کیتوزان

فیلم کیتوزان خالص به دلیل طبیعت هیدروفیلک^۱ (آب دوستی) آن حلالیت آبی بالایی حدود ۴۳٪ حلالیت نشان داد، اما نانو پلیمر پلی آنیلین به دلیل خاصیت هیدروفوبی (آب گریزی) آن باعث کاهش معنادار حلالیت آبی فیلم کیتوزان شد. دلیل این کاهش را می توان افزایش خواص ممانعتی کیتوزان با استفاده از خاصیت آب گریزی نانو پلیمر پلی آنیلین بیان کرد که به علت عدم اتصال مولکول های آب به ماتریس بیوپلیمر کیتوزان با کاهش گروه های هیدروژنی آزاد جهت تشکیل پیوندهای آب دوست می باشد. دلیل دیگر ساختار دیسک مانند و یا فعل و انفعالات ناشی از تشکیل پیوند بین کیتوزان و نانو پلیمر پلی آنیلین و بهبود و تثبیت ساختار فیلم کیتوزان در نتیجه این پیوند می تواند باشد. از طرفی بیشترین حلالیت مربوط به کیتوزان شاهد، کمترین میزان حلالیت به ترتیب در فیلم با غلظت پلیمر ۰/۱ (زمان سنتز ده دقیقه) و ۰/۱ درصد (زمان سنتز ۶۰ دقیقه) و ۰/۱ (زمان سنتز ۶۰ دقیقه) می باشد. نتایج نشان می دهد زمان سنتز در مقایسه با درصد پلیمر تأثیر چندانی در کاهش حلالیت آبی فیلم کیتوزان ندارد به طوری که در درصد بیشتر نانو پلیمر و زمان سنتز کم کمترین حلالیت آبی را نشان داد. قابل ذکر است که حلالیت بالا در فیلم بهینه با درصد نانو پلیمر ۰/۱ (زمان سنتز ۶۰ دقیقه) نسبت به سایر فیلم های بهینه می تواند مربوط به حلالیت نانو پلیمر در آب باشد. نتایج به دست آمده در توافق خوبی با نتایج سایر محققین می باشد [۳۲].

۴-۷- میزان نفوذ پذیری فیلم ها به بخار آب (WVP)

آب به عنوان حلال یا حامل عمل می کند و موجب تخریب بافت واکنش های آنزیمی و شیمیایی می شود. نفوذ پذیری به بخار آب به حلالیت و دیفوزیون^۲ آب در داخل پلیمر بستگی دارد [۳۳]. انتقال بخار آب از فیلم ها به دو عامل حلالیت و نفوذ پذیری مولکول های آب در ماتریکس فیلم بستگی دارد. نتایج ارائه شده نشان می دهد که میزان نفوذ پذیری به بخار آب فیلم های نانوکامپوزیتی به طور معنی داری کمتر از فیلم شاهد کیتوزان می باشد. همان طور که در (شکل ۸) نشان داده شده است با افزایش درصد نانو پلیمر پلی آنیلین و افزایش زمان سنتز نفوذ پذیری کاهش پیدا می کند علت این امر می تواند وجود نانو پلیمر پلی آنیلین با نسبت منظر بالا که باعث واکنش بین مولکولی قوی با کیتوزان و کاهش فواصل بین مولکولی و در نهایت تشکیل فیلم های فشرده تر و افزایش خاصیت آب گریزی با افزایش درصد پلی آنیلین باشد که باعث کاهش نفوذ پذیری به بخار آب فیلم کیتوزان می شود. علت دیگر وجود پیوندهای هیدروژنی بین مولکول های پلی آنیلین و کیتوزان و اتصالات عرضی قوی از نوع کووالانسی^۳ در ساختار پلیمر می تواند باشد که در نتیجه انسجام و یکپارچگی فیلم افزایش یافته و حساسیت آن به نفوذ رطوبت کاهش می یابد. نتایج به دست آمده در توافق خوبی با نتایج تحقیق سایر محققین می باشد [۳۴، ۳۵ و ۳۶].



شکل ۸- تأثیر غلظت های نانو پلیمر پلی آنیلین (ب) و زمان سنتز بر نفوذ پذیری فیلم کیتوزان (آ)

- 2- Diffusion
- 3- Covalent Bond

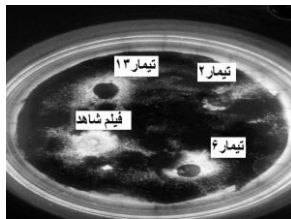
- 1- Hydrophile

۴-۸- آنالیز رنگ

شماره ۲ می‌باشد که دارای کمترین درصد نانو پلیمر می‌باشد.

جدول ۲- نتایج خاصیت ضد قارچی فیلم‌های بهینه تولید شده در برابر قارچ آسپرژیلوس نایجر

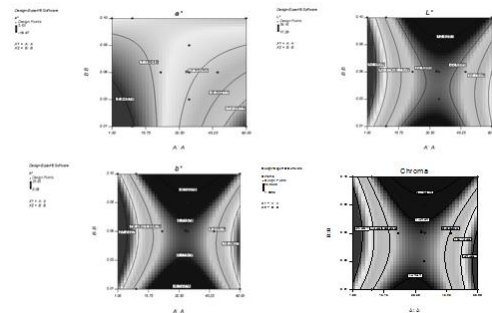
تیمار	زمان سنتر(دقیقه)	غلظت پلی‌آنیلین (مول برلیتر)	قطر فیلم (مل متر)	مساحت هاله (mm ²)
شاهد	-	-	۶	۴۵/۳۸
۲	۶۰	۰/۱	۶	۴/۱۲
۶	۶۰	۰/۱	۶	۶۱/۴۷
۱۳	۱۰	۰/۱	۶	۵۱/۴۵



شکل ۱۰- قدرت بازدارندگی نانو کامپوزیت‌های بهینه در برابر آسپرژیلوس نایجر

نتایج بیان شده نشان می‌دهد زمان سنتر تأثیر چندانی بر روی خاصیت ضد قارچی نانو کامپوزیت‌ها در مقایسه با درصد نانوپلیمر ندارد به طوری که فیلم با درصد نانوپلیمر بالا و زمان سنتر بالا بیشترین هاله عدم رشد و فیلم با درصد نانوپلیمر پایین با زمان سنتر بالا کمترین هاله عدم رشد بر روی قارچ آسپرژیلوس را از خود نشان دادند. نتایج خاصیت ضد میکروبی در (جدول ۳) بر روی باکتری اشیریشیاکلی گزارش شده است. شکل (۱۰) خاصیت ضد میکروبی فیلم شاهد و فیلم‌های بهینه را در برابر باکتری اشیریشیاکلی نشان می‌دهد. فیلم شاهد (کیتوزان خالص) و ۳ فیلم بهینه استفاده شده هاله، عدم رشد در برابر باکتری اشیریشیاکلی از خود نشان دادند. نتایج بیانگر آن است که درصد نانوپلیمر پلی‌آنیلین بیشترین تأثیر را در مقایسه با زمان سنتر بر روی خاصیت ضد میکروبی نانو کامپوزیت‌ها دارد به طوری که بیشترین تأثیر در نانو کامپوزیت با درصد نانوپلیمر بالا و زمان سنتر بالا می‌باشد و کمترین در نانو کامپوزیت با علت استفاده از لامت شیشه‌ای در نانو کامپوزیت شماره ۱۳ جمع شدن فیلم در محیط کشت می‌باشد (شکل ۱۱).

نتایج حاصل از رنگ سنجی نمونه‌ها نشان داد با افزایش غلظت پلی‌آنیلین و زمان سنتر، مقدار روشنایی کاهش یافته و فیلم‌ها به سمت مات شدن میل کردند. شاخص a^* (قرمزی-سبزی) با افزایش غلظت پلی‌آنیلین دچار کاهش شده و رنگ نمونه‌ها سبز می‌باشد که با توجه به رنگی بودن پلی‌آنیلین این انتظار می‌رفت. شاخص b^* (زردی - آبی) در ابتدا به دلیل زرد رنگ بودن کیتوزان خالص میزان زردی بالا بوده ولی با افزایش زمان و غلظت نمونه‌ها دارای تک رنگ آبی می‌باشند. کروما که معیار خلوص تعریف می‌شود فیلم کیتوزان خالص و نمونه‌های اصلاح شده با غلظت پلیمر کم بیشترین میزان خلوص رنگ را دارا می‌باشند در نمونه‌های اصلاح شده با غلظت بالا کمترین میزان کروما مشاهده می‌شود که با رنگی بودن پلی‌آنیلین این انتظار می‌رفت. نتیجه در توافق با یافته‌های سایر محققین می‌باشد (شکل ۹) [۳۷ و ۳۸].



شکل ۹- تأثیر غلظت‌های نانوپلیمر پلی‌آنیلین (ب) و زمان

سنتر (آ) بر خصوصیات رنگی فیلم کیتوزان

۴-۹- خاصیت ضد باکتریایی و ضد قارچی فیلم‌ها

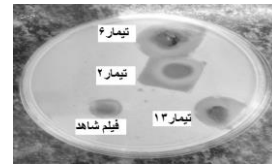
نتایج خاصیت ضد قارچی در (جدول ۲) بر روی قارچ آسپرژیلوس نایجر^۱ گزارش شده است. فعالیت ضد قارچی بر روی قارچ آسپرژیلوس نایجر در (شکل ۱۰) نشان داده شده است. با توجه به طبیعت ضد قارچی و ضد باکتریایی کیتوزان هر چهار فیلم انتخاب شده هاله عدم رشد را از خود نشان دادند به طوری که بیشترین هاله در فیلم شماره ۶ می‌باشد که هم دارای زمان سنتر بالاست و هم نانوپلیمر بیشتری می‌باشد. و کمترین هاله عدم رشد مربوط به فیلم

1- Aspergillus Niger

جدول ۳- نتایج خاصیت ضد میکروبی فیلم شاهد و

نانو کامپوزیت های سنتزی

تیمار	زمان سنتز (دقیقه)	غلظت پلی آنیلین (مول بر لیتر)	قطر فیلم (مل متر)	مساحت هاله (mm ²)
شاهد	-	-	۶	۵۶/۸۰
۲	۶۰	۰/۱	۶	۹۰/۸۰
۶	۶۰	۰/۱	۶	۱۸۷/۲۷
۱۳	۱۰	۰/۱	۶	۱۸۲/۷۲



شکل ۱۱- تأثیر نانو کامپوزیت های بهینه بر روی رشد باکتری اشریشیا کلی

۵- نتیجه گیری

به کارگیری نانو پلیمرهای رسانای پلی آنیلین باعث بهبود عملکرد کلی بیوکامپوزیت کیتوزان بوده و عاملی برای گسترش استفاده از آن به عنوان بسته بندی زیست تخریب پذیر می باشد. تعامل مناسب بین کیتوزان و ناپلیمر پلی آنیلین که در الگوی XRD قابل مشاهده است، باعث کاهش ۷۰٪ نفوذ پذیری به بخار آب فیلم کیتوزان و حلالیت آبی فیلم کیتوزان گردید. شفافیت فیلم کیتوزان با افزایش غلظت نانو پلیمر پلی آنیلین ۹۰٪ کاهش یافته و فیلم ها کدر و مات شدند که این موضوع می تواند در بسته بندی مواد غذایی که به نور حساس هستند و نیاز به پوشش های کدر و مات دارند مفید باشد. نتایج حاصل از ارزیابی خصوصیات ضد میکروبی نانو کامپوزیت ها که یک خصوصیت مهم برای مواد بسته بندی به حساب می آید نتایج افزایش را در پی داشت. بررسی بارالکتریکی فیلم ها نشان داد که فیلم کیتوزان خالص بیشترین مقاومت الکتریکی را دارا بود ولی افزایش غلظت نانو پلیمر پلی آنیلین باعث افزایش هدایت الکتریکی و کاهش مقاومت الکتریکی شد که این امر می تواند در طراحی بسته بندی های هوشمند مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد. نوآوری های این پژوهش را که تاکنون در منابع دیگری به آن ها پرداخته نشده می توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- استفاده از خصوصیات آبگریزی نانو پلیمر رسانای پلی آنیلین برای بهبود خصوصیات ممانعت
- استفاده از نانوذرات پلی آنیلین در ماتریکس پلیمری کیتوزان برای افزایش خاصیت ضد میکروبی ها و طراح بسته بندی آنتی باکتریال زیست تخریب برای مواد غذایی
- افزودن نانوذرات پلی آنیلین به ماتریکس پلیمری کیتوزان برای تولید فیلم مات برای بسته بندی مواد غذایی حساس به نور که دچار اکسیداسیون و تخریب بافت می شوند.

۶- پیشنهادات

- به طور کلی بر اساس مطالعات صورت پذیرفته در این پژوهش و نتایج حاصله موارد زیر جهت ادامه مسیر پژوهش و تکمیل یافته ها پیشنهاد می شوند:
- توسعه و بررسی نانو کامپوزیت های جدید با پایه بیوپلیمری با هدف زیست سازگاری بیوپلیمرها و یافتن جایگزین مناسب برای پلیمرهای مرسوم.
- تلفیق بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر با پلیمرهای سنتزی برای بهره گیری از خاصیت ضد میکروبی و آنتی اکسیدانی بیوپلیمرها و تسریع تجزیه شدن پلیمرهای سنتزی در محیط زیست و تولید فیلم های فعال کاربردی با قابلیت تولید صنعتی.
- طراحی بسته بندی های هوشمند بر پایه نانوذرات پلی آنیلین و بهره گیری از خاصیت هادی الکتریسیته بودن پلی آنیلین.
- استفاده از نانو کامپوزیت تولید شده در بسته بندی مواد غذایی و ارزیابی خاصیت آنتی اکسیدانی، ضد میکروبی و زیستی آن.

۷- منابع

1. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. (2011). "Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid." International Journal of Biological Macromolecules, 48,44-49.
2. Teng, B , k. G. (2012). "Strengthening of steel structures

- Journal Twenty-seventh volume, 3, 231-239.
13. Han, j. H. (2014). **"Chapter 9 - Edible Films and Coatings: A Review. In "Innovations in Food Packaging (Second Edition)"** (J. H. Han, ed.), pp. 213-255. Academic Press, San Diego.
 14. Casariego, A., Souza, B., Cerqueira, M., Texeira, J., Cruz, Diaz, R., and Vicente, A. (2009). **"Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles concentration."** Food Hydrocolloids 23, 1895- 1902.
 15. Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., Miraki, R. (2013). **"Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles."** International journal of biological macromolecules, 54, 166-173.
 16. Saadatmand, M., Yazdanshenas, M., Rezaie Zarachi, S., Yousefi Tellouri, B. (2012). **"Antimicrobial activity of chitosan-TiO2 nanocomposite and its application on hospital sterilized gas. Journal of Experimental Sciences."** Spring and Summer, 6, 1: 59-62.
 17. Z. Abdeen, Somaia G. Mohammad. (2014). **"Study of the Adsorption Efficiency of an Eco-Friendly Carbohydrate Polymer for Contaminated Aqueous Solution by Organophosphorus Pesticide,"** Journal of Organic Polymer Materials, 4, 16-28.
 18. Pouget, J. P., Jozefowicz, M. E., Epstein, A. E. A., Tang, X., & MacDiarmid, A. G. (1991). **"X-ray structure of polyaniline."** *Macromolecules*, 24(3), 779-789.
 19. Zilberman, M., Titelman, G. I., Siegmann, A., Haba, Y., Narkis, M., & Alperstein, D. (1997). **"Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers."** *Journal of applied polymer science*, 66(2), 243-253.
 20. Abdollahi, M., Rezaei, M., and farzi, G. (2012). **"A novel active bionanocomposite incorporating rosemary essential oil and nonoclay into chitosan."** Journal of **with fiber-reinforced polymer composites."** Journal of Constructional Steel Research, 78, 131-143.
 3. Alexandre, M., and Dubois, P. (2000). **"Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation. Properties and uses of a new class of materials."** Materials Science and Engineering: R :Reports 28, 1-63.
 4. Luo, Y., and Wang. Q. (2013). **"Recent advances of chitosan and its derivatives for novel applications in food science."** J. Fd. Proc. Bev. 1.13.
 5. Je J. and Kim S., (2006) **"Chitosan derivatives killed bacteria by disrupting the outer and inner membrane,"** Journal of Agricultural Food Chemistry, vol. 54, pp. 6629–6633.
 6. Rabea E.I., Badawy M.E.-T., Stevens C.V., Smaghe G., and W. S., (2003). **"Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action,"** Biomacromolecules, vol. 4, pp. 1475–1465.
 - Malinauskas A., (2001). **"Chemical Decomposition of Conducting Polymers,"** Polymer, 42, 3957-3972. 7.
 8. Wesling B. and Postorefer J. (1999). **"Corrosion Prevention with an Organic Metallo Po Trachora,"** M., Zemerck, J., Charls un. (2002). Czech Republic, 8, 180. Iyaniline, Electrochimi Acta, 4, 2139-2147.
 9. Trachora, M., Zemerck, J., Charls un. (2002). Czech Republic, 8, 180.
 10. Pasquini, D., Teixeira, E. M., Curvelo, A.S., Belgasem, M. N., & Dufresne, A. (2008). **"Surface esterification of cellulose Fibres: Processing and Characterisation of low – density polyethylene / cellulose fibres composites."** Composites Science & Technology. 68:193-201.
 11. Peng, Y., Wu, Y., and Li, Y. (2013). **"Development of tea extracts and chitosan composite film for active packaging materials."** International journal of biological macromolecules 59, 282- 289.
 12. Mogadas Kia, E., Alizadeh, M., Wrdast, M., Rezazad, M. (2016). **"Synthesis of nanoplimate of absorbent surface molecular mold Cholesterol based on magnetic iron-silica particles and functional properties review,"** Urmia Medical

32. Casariego, A., Souza, B., Cerqueira, M., Teixeira, J., Cruz, Diaz, R., and Vicente, A. (2009). "Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticales concentration." *Food Hydrocolloids* 23, 1895- 1902.
33. Zhong, Y., song, X. Y., Li, Y, F. (2011). "Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite film as a function of acid solvent types." *Carbohydrate polymers*, 84(1), 335-342.
34. Rhim, J.W. (2011). "Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier propertie of agar-based nanocomposite films *Carbohydrate Polymers*," 86, 691-699.
35. Ojag, M., Shariatmadari, F., Adeli, A., Kordjezi, M., Abdollahi M. (2017). "Preparation of chitosan-kitty composite film and evaluation of its physical and mechanical properties." *Quarterly Journal of Nutrition Sciences*, Year 4, No. 15, pp. 151-161.
36. Casariego, A., Souza, B., Cerqueira, M., Teixeira, J., Cruz, Diaz, R., and Vicente, A. (2009). "Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticales concentration." *Food Hydrocolloids* 23, 1895- 1902.
37. Bourtom , T.,and Chinnnan, M. S.(2008). "Preparation and properties of rice atarch-chitosan blend biodegradable film." *LWT-Food Science and Technology* 41 ,1633-1641.
38. Ojagh, S.M., Rezaei, M., Razavi, S.H., and Hosseini, S.M.H. (2010). "Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water." *Food Chemistry*, 122, 161-166.
21. Z.-H. Zhang, Z. Han, X.-A. Zeng, X.-Y. Xiong, Y.-J. Liu. (2015). "Enhancing mechanical properties of chitosan films viamodification with vanillin," *International Journal of Biological Macromolecules*.
22. Zhang, M., Li, X, H., Gong, Y, D., Zhao, N, M., Zhang, X, F. (2002). "Properties and biocompositibility of chitosan films modified by blending With PEG." *Bio-mater.*, 23, 2641-2648.
23. M. Trchov´a and J. Stejskal, *Pure Appl.*(2011). "Chemical Engineering Chem"., 83, 1803. 24
24. A. G. Yavuz, A. Uygun and V. R.(2009). *Bhethanabotla*, *Carbohydr. Polym.*, 75, 448.
25. A. G. Yavuz, A. Uygun and V. R.(2010). "Bhethanabotla, *Carbohydr.*" *Polym.*, 81, 712.
26. Khan, R., & Dhayal, M. (2009). "Chitosan/polyaniline hybrid conducting biopolymer base impedimetric immunosensor to detect". *Ochratoxin-A. Biosensors and Bioelectronics*, 24(6), 1700-1705.
27. A. G. Yavuz, A. Uygun and V. R.(2010). "Bhethanabotla," *Carbohydr. Polym.*, 81, 712.
28. Eslahi, N., Dadashian, F., Hematinejad, N. (2013). "Provides biodegradable packaging film using chitosan and gelatin." *Quarterly Journal of the Promotion of Science and Technology*, Year 4, issue 16, pp. 58-65.
29. Ojag, M., Shariatmadari, F., Adeli, A., Kordjezi, M., Abdollahi M.(2017). "Preparation of chitosan-kitty composite film and evaluation of its physical and mechanical properties." *Quarterly Journal of Nutrition Sciences*, Year 4, No. 15, pp. 151-161.
30. Mirhosseini M., Yazdani Keshkooli, N. Dehghan, Ali. (2016). "Antimicrobial activity of chitosan-zinc oxide nanocomposite," *Journal of Razi Journal of Nursing Sciences* Volume 23, Issue 147.
31. Bourtom , T.,and Chinnnan, M. S. (2008). "Preparation and properties of rice atarch-chitosan blend biodegradable film." *LWT-Food Science and Technology* 41 ,1633-1641.

آدرس نویسنده

استان آذربایجان غربی- ارومیه- خیابان
دستغیب(مافی)- مؤسسه آموزش عالی
آفاق- کد پستی ۵۶۶۵۱-۷۷۹۴۱