

تهیه و بررسی فیلم‌های پلی‌اتیلن حاوی کیتوسان، نانوذرات روی اکسید و کافئین با ویژگی‌های همزمان ضد باکتریایی و آنتی‌اکسیدانی برای بسته بندی مواد غذایی

کازم نوربخش و علیرضا کیاست*

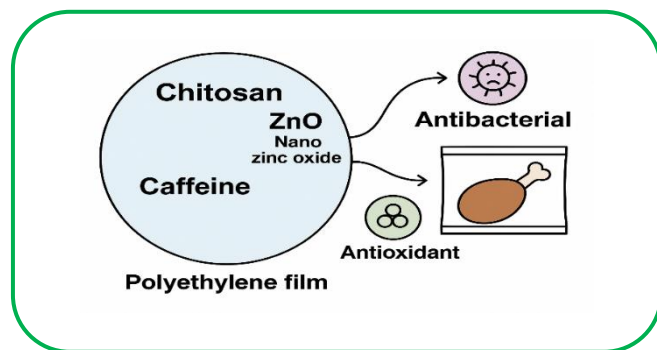
ایران، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۱۵ فروردین ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: ۹ تیر ۱۴۰۴

چکیده: در این مطالعه، تولید و ارزیابی فیلم‌های پلی‌اتیلن سبک خطی اصلاح شده برای بسته بندی مواد غذایی و بهداشتی بررسی شده است. با توجه به نیاز به بهبود عملکرد زیستی و افزایش ایمنی بسته بندی، مسترپیج‌های حاوی کیتوسان، نانوذرات روی اکسید و کافئین به پلی‌اتیلن سبک خطی پیوند شده با مالئیک انیدرید، (LLDPE-g-MAH)، افزوده شده‌اند تا تأثیرشان بر ویژگی‌های ضد باکتریایی، آنتی‌اکسیدانی و ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های تولیدی بررسی شود. نتایج نشان داد که افزودن این مواد زیست فعال به ساختار پلیمری، به افزایش قابل توجه مقاومت فیلم‌ها در برابر رشد میکروارگانیسم‌ها و تقویت ظرفیت آنتی‌اکسیدانی آنها منجر گردید. این اصلاح ساختاری، افزایش ماندگاری محصولات بسته بندی شده و کاهش احتمال فساد مواد غذایی را به دنبال خواهد داشت. همچنین، بررسی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نشان داد که استفاده از این افزودنی‌ها در غلظت‌های مناسب، بدون ایجاد اثرهای منفی بر استحکام کششی و انعطاف پذیری، امکان تولید فیلم‌هایی با عملکرد مطلوب و پایدار را فراهم می‌آورد. این پژوهش می‌تواند گامی مؤثر در توسعه فیلم‌های پلیمری زیست فعال با ویژگی‌های بهینه برای مصارف ایمن و پایدار در صنایع بسته بندی باشد و به کاهش پسماند مواد غذایی و بهبود کیفیت نگهداری آن‌ها کمک کند.

کلید واژه: ویژگی ضد اکسیدانی، ویژگی ضد باکتریایی، کافئین، کیتوسان، نانوذرات روی اکسید



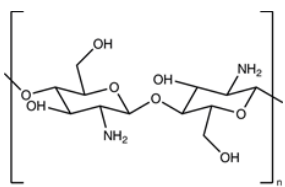
۱- مقدمه

اکسیداتیو که منجر به فساد و کاهش کیفیت مواد می‌شوند، جلوگیری می‌کنند. این ویژگی‌ها به ویژه در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی از اهمیت بالایی برخوردارند. پلی‌اتیلن سبک (LDPE) و پلی‌اتیلن سبک (LLDPE) خطی به دلیل هزینه مقرون به صرفه، فرآیندپذیری مناسب و خواص مکانیکی مطلوب، به طور گسترده‌ای در صنعت بسته بندی استفاده می‌شود. با این حال، این

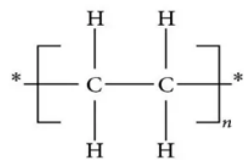
دهه‌های اخیر، توجه به بسته بندی‌های فعال که علاوه بر حفاظت فیزیکی از مواد غذایی، خواص ضدباکتریایی و آنتی‌اکسیدانی آنها ارتقا یافته باشند، به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. این نوع بسته‌بندی‌ها نه تنها ماندگاری مواد غذایی را افزایش می‌دهند، بلکه از رشد میکروارگانیسم‌ها و فرآیندهای

طول عمر نگهداری محصولات غذایی را به شکل چشمگیری افزایش دهد.

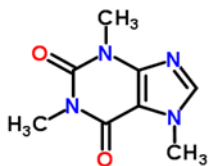
در این تحقیق، فیلم‌های مبتنی بر پلی‌اتیلن سبک خطی (شکل ۱) از طریق افزودن سه مستر بیچ مجزا شامل کیتوسان (شکل ۲)، نانوذرات روی اکسید (شکل ۳) و کافنن (شکل ۴) تهیه گردیدند. هر یک از این افزودنی‌ها به طور مستقل خواص ضد باکتریایی و آنتی‌اکسیدانی قابل توجهی دارند، اما کاربرد همزمان آنها به منظور ایجاد اثرات هم افزایی و ارتقاء چندجانبه ویژگی‌های زیستی، حرارتی و مکانیکی فیلم‌ها، نوآوری اصلی این مطالعه به شمار می‌رود. این رویکرد نه تنها به بهبود عملکرد بسته بندی فعال کمک می‌کند، بلکه به افزایش ایمنی و کیفیت محصولات غذایی و همچنین افزایش طول عمر ماندگاری آنها می‌انجامد. در بخش‌های آتی، سازوکارهای عملکرد این ترکیبات و تأثیر آنها بر خواص فیلم‌ها به صورت دقیق‌تر مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



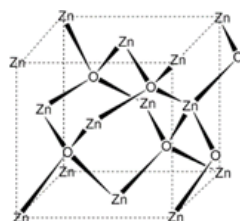
شکل ۲. ساختار کیتوسان



شکل ۱. ساختار کلی پلی‌اتیلن.



شکل ۴. ساختار کافنن



شکل ۳. ساختار روی اکسید.

کیتوسان از طریق سه سازوکار اصلی عملکرد ضدباکتریایی خود را اعمال می‌کند. اولین سازوکار، برهمکنش الکترواستاتیکی است که در آن کیتوسان به دلیل وجود گروه‌های آمونیوم، با گروه‌های با بار منفی روی سطح سلول‌های باکتریایی واکنش می‌دهد و باعث اختلال در غشا و مرگ سلول می‌شود [۱۴]. دومین سازوکار، مهار سنتز اسیدهای نوکلئیک است که طی آن کیتوسان با اتصال به DNA باکتری، از رونویسی و ترجمه ژنها جلوگیری می‌کند [۱۵]. سومین سازوکار نیز کیلیت کردن یون‌های فلزی است که در این فرآیند، کیتوسان یون‌های

پلیمرها فاقد خواص ذاتی ضدباکتریایی و آنتی‌اکسیدانی هستند. به منظور بهبود این ویژگی‌ها، افزودن ترکیبات فعال زیستی به ماتریس پلیمری مورد توجه قرار گرفته است [۵-۱].

در سال ۲۰۱۱، دانکن به بررسی کاربردهای نانوذرات، به ویژه نانوذرات نقره (AgNPs)، در بسته‌بندی مواد غذایی پرداخت و تأثیر مثبت آنها به عنوان عوامل ضد میکروبی مؤثر را برجسته کرد [۶]. آزلین-هاسیم و همکاران در سال ۲۰۱۵ با مطالعه اثر همزمان استفاده از فیلم نانوکامپوزیتی بر پایه پلی‌اتیلن سبک حاوی نانوذرات نقره و بسته بندی در شرایط اتمسفر اصلاح شده، نشان دادند که این رویکرد موجب افزایش ماندگاری فیله‌های مرغ تا ۸ روز می‌شود [۷].

احمد و همکاران در سال ۲۰۱۷ خواص رئولوژیکی، ساختاری، مقاومت در برابر اشعه فرابنفش و قابلیت ممانعت نفوذ اکسیژن فیلم‌های پلی‌اتیلن سبک خطی تقویت شده با نانوذرات روی اکسید را مورد مطالعه قرار دادند و بهبود چشمگیری در این ویژگی‌ها مشاهده کردند [۸]. مارتینز و همکاران نیز در همان سال ۲۰۱۷ پوشش‌های کامپوزیتی کیتوسان-نانوذرات روی اکسید را روی فیلم‌های پلی‌اتیلن اعمال کردند و نشان دادند که آماده سازی سطح فیلم با پلاسمای اکسیژن موجب افزایش چسبندگی پوشش به سطح پلی‌اتیلن می‌شود [۹].

در سال ۲۰۱۸، خاکسار و استاد فیلم‌های پلی‌اتیلن سبک حاوی نانوذرات روی اکسید را تهیه و فعالیت ضد میکروبی بالایی علیه باکتری اشریشیا کلی گزارش کردند [۱۰]. محبی و مارکز در سال ۲۰۲۰ فیلم‌های پلی‌اتیلن حاوی عصاره برگ و صمغ انقوزه را بررسی کردند و خواص ضد قارچی مطلوبی را گزارش نمودند [۱۱]. بریتو و همکاران نیز در همان سال فیلم‌های پلی-اتیلن سبک حاوی نانوذرات نقره را تهیه نمودند که فعالیت ضد میکروبی قابل توجهی در برابر طیف وسیعی از میکروارگانیسم‌ها از خود نشان دادند [۱۲].

در نهایت، رودریگز-گونزالس و همکاران در سال ۲۰۲۱ فیلم‌های ضد باکتریایی پلی‌اتیلن حاوی پرکننده‌های دوطرفه سیلیکای فوم فلزی را مطالعه کردند و فعالیت ضد باکتریایی برجسته‌ای علیه پاتوژن‌های غذایی گزارش نمودند [۱۳].

این مجموعه مطالعه‌ها، به روشنی اثبات می‌کنند که استفاده از نانوذرات و ترکیب‌های دیگر مثل کیتوسان در فیلم‌های پلی‌اتیلنی، به ویژه پلی‌اتیلن سبک و پلی‌اتیلن سبک خطی، نقش مؤثری در ارتقای خواص عملکردی بسته بندی‌های غذایی دارد و می‌تواند کیفیت، ایمنی و

پراکسایش لیپیدهای غشایی جلوگیری کرده و به این ترتیب از سلول‌ها در برابر آسیب اکسایشی محافظت می‌نماید [۲۲].

۲- روش‌های تجربی ۱-۲- مواد اولیه

پلی‌اتیلن سبک خطی گرید (LL209) تولیدی شرکت پتروشیمی امیرکبیر و کیتوسان، نانوذرات روی اکسید با اندازه متوسط ۵۰ نانومتر، کافئین، مالئیک انیدرید و دی-بنزوتیل پراکسید یا بنزوتیل پراکسید (BP) از شرکت مرک خریداری شدند.

۲-۲- تهیه مستریج

در ابتدا مستریج‌های ۱۰ درصد کیتوسان، ۱۰ درصد روی اکسید و ۵ درصد کافئین با ماتریس پلی‌اتیلن تهیه شدند. برای بهبود واکنش و سازگاری مواد افزودنی به پلیمر، ۱/۵ درصد مالئیک انیدرید به عنوان سازگارکننده و ۰/۵ درصد دی‌بنزوتیل پراکسید به‌عنوان آغازگر واکنش به کار گرفته شد، در تهیه مستریج کافئین، مقادیر ۰/۷۵ درصد و ۰/۲۵ درصد از مالئیک انیدرید و بنزوتیل پراکسید استفاده گردید (جدول ۲).

۳-۲- روش تهیه مستریج

کیتوسان، روی اکسید و کافئین در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت و گرانول‌های پلی‌اتیلن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹ ساعت در آن خشک شدند تا از بروز مشکلات ناشی از رطوبت در فرایند تولید جلوگیری شود. پس از خشک‌سازی، هر یک از مواد فعال (کیتوسان، روی اکسید و کافئین) به همراه مالئیک انیدرید و دی‌بنزوتیل پراکسید به‌طور مجزا و با نسبت‌های مشخص (طبق جدول ۲) در مخلوطکن داخلی، به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۶۰ دور در دقیقه مخلوط شدند تا پراکنش یکنواخت مواد در ماتریس پلی‌اتیلن به‌دست آید. سپس، هر یک از این مخلوط‌ها جداگانه وارد اکسترودر دو مارپیچ شدند. سرعت تغذیه در اکسترودر، ۱۰ گرم بر ثانیه تنظیم شد. دماهای اکسترودر در نواحی مختلف به شرح زیر تنظیم گردید:

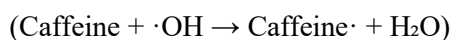
ناحیه تغذیه در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد، ناحیه انتقال در دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد، ناحیه واکنش و پراکنش در دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد و ناحیه خروجی در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد. همچنین، سرعت مارپیچ در اکسترودر روی ۵۵ دور در دقیقه تنظیم گردید تا از تخریب حرارتی مواد جلوگیری شود. مدت زمان ماند مواد در اکسترودر ۲/۵ دقیقه در نظر گرفته شد تا واکنش

فلزی ضروری برای رشد باکتری مثل Ca^{2+} و Mg^{2+} را کلیت کرده و از دسترس باکتری خارج می‌کند [۱۶].

نانوذرات روی اکسید از طریق سه سازوکار اصلی عملکرد ضدباکتریایی خود را اعمال می‌کنند. اولین سازوکار، تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) است که طی آن هنگام تحریک روی اکسید با نور، یک الکترون (e^-) از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شود و جای خالی الکترون به عنوان حفره (h^+) شناخته می‌شود ($ZnO + h\nu \rightarrow e^- + h^+$). این حفره‌های مثبت در واکنش‌های اکسایش شرکت کرده و با آب یا یون‌های هیدروکسید واکنش داده تا رادیکال‌های هیدروکسیل تولید کنند ($h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$).

همچنین، الکترون‌ها با اکسیژن واکنش داده رادیکال سوپراکسید تولید می‌کنند ($e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$) که این رادیکال‌های آزاد به پروتئین‌ها، لیپیدها و DNA حمله کرده و باکتری را نابود می‌کنند [۱۷ و ۱۸]. دومین سازوکار، آزادسازی یون Zn^{2+} است که در محیط اسیدی واکنش ($ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$) رخ می‌دهد و یون‌های Zn^{2+} آزاد شده با آنزیم‌های سلولی برهم کنش کرده و عملکرد طبیعی سلول را مختل می‌سازند [۱۹]. سومین سازوکار، تخریب فیزیکی غشای سلولی است که در آن اتم‌های روی در سطح نانوذرات تمایل دارند الکترون‌های خود را تا حدی از دست بدهند و بار مثبت نسبی روی سطح ایجاد کنند، به ویژه در محیط‌هایی با pH پایین‌تر که گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح اکسید روی، پروتون جذب کرده و سطح را مثبت‌تر می‌نمایند، و این ویژگی باعث می‌شود که نانوذرات روی اکسید به‌طور الکترواستاتیکی به سطوح باکتری‌ها که معمولاً بار منفی دارند جذب شوند و اثر ضدباکتریایی خود را اعمال کنند [۲۰].

کافئین از طریق دو سازوکار اصلی نقش آنتی‌اکسیدانی خود را ایفا می‌کند. اولین سازوکار، مهار رادیکال‌های آزاد است که طی آن کافئین با گرفتن رادیکال‌های آزاد و تبدیل آنها به مواد بی‌ضرر، نقش محافظتی برای سلول‌ها داشته و از آسیب به DNA و غشای سلولی جلوگیری می‌کند، به طوری که این فرآیند باعث می‌شود رادیکال‌های آزاد خطرناک مانند $\cdot OH$ قبل از اینکه بتوانند به DNA یا غشای سلولی آسیب برسانند، توسط کافئین خنثی شوند [۲۱].



دومین سازوکار، جلوگیری از پراکسایش لیپید است که در آن کافئین با مهار رادیکال‌های آزاد، از تخریب و

گیرد. در ناحیه تغذیه، دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد برای گرم شدن اولیه مواد اعمال شد. سپس در ناحیه فشرده سازی، دما به ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و در ادامه به ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد رسید. در این مرحله، مواد تحت فشار بیشتری قرار می‌گیرند و فرآیند ذوب‌شدن پلی‌اتیلن و اختلاط بهتر مواد انجام می‌شود. در ناحیه متراکم سازی، دما ۱۹۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد تا اطمینان حاصل شود که همه اجزا به خوبی در پلیمر پراکنده شده‌اند. در نهایت، در ناحیه خروجی، دما ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید تا پلی‌اتیلن به صورت یکنواخت از اکسترودر خارج و کیفیت مواد حفظ شود.

پس از خروج مواد از اکسترودر، ترکیب مذاب به شکل فیلم‌هایی درآمدند که آزمایش‌های نهایی بر روی آنها انجام شد. این فیلم‌ها تحت ارزیابی‌های مکانیکی، زیستی و حرارتی قرار گرفتند تا مشخص شود که ترکیب نهایی از لحاظ خواص ضدباکتریایی، آنتی‌اکسیدانی و فرآیندپذیری در شرایط بهینه قرار دارد.

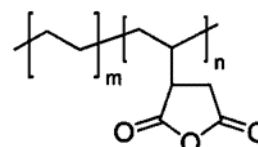
نتایج نشان داد که استفاده از مقادیر ۴۰ گرم پلی‌اتیلن سبک خطی، ۲۴ گرم مستریج کیتوسان ۱۰ درصد، ۲۰ گرم مستریج روی اکسید ۱۰ درصد و ۱۶ گرم مستریج کافئین ۵ درصد، منجر به تولید ترکیبی با تعادل مناسب بین فعالیت زیستی، فرآیند پذیری و پایداری حرارتی می‌شود. این ترکیب علاوه بر بهبود خواص ضد باکتریایی و آنتی‌اکسیدانی، پایداری مناسب و قابلیت پردازش صنعتی مطلوبی نیز دارد. فیلم‌های پلی‌اتیلنی که از این روش تولید می‌شوند، قابلیت استفاده در بسته بندی مواد غذایی را دارند و از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه هستند.

۶-۲- مشخصه یابی

در این تحقیق، فیلم‌های پلی‌اتیلنی حاوی کیتوسان، نانوذرات روی اکسید و کافئین با هدف بهبود خواص ضدباکتریایی و آنتی‌اکسیدانی تهیه شد بدون اینکه از خواص حرارتی و مکانیکی آن کاسته شود. برای ارزیابی این خواص، از روش‌های استاندارد بین‌المللی استفاده شد که در ادامه به تفصیل شرح داده می‌شوند.

۶-۲-۱- خواص ضد باکتریایی. ارزیابی خواص ضد باکتریایی فیلم‌ها با استفاده از روش دیسک دیفیوژن و مطابق با دستورالعمل CLSI در برابر دو گونه باکتری گرم منفی اشریشیا کلی ATCC 25922 و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس ATCC 25923 انجام گرفت. برای هر نمونه، قطر ناحیه عدم رشد باکتری اندازه‌گیری و تأثیر افزودنی‌ها بر مهار رشد میکروارگانیسم‌ها تعیین شد [۲۳ و ۲۴].

مالئیک انیدرید با پلی‌اتیلن به طور کامل انجام شود. سپس، افزودنی‌های کیتوسان، روی اکسید و کافئین به طور مجزا با پلی‌اتیلن قطبی شده با مالئیک انیدرید (شکل ۵) واکنش داده شد و از هر یک از این افزودنی‌ها به طور مستقل مستریج اختصاصی خود تهیه گردید. مستریج‌های تولید شده به صورت رشته‌ای از قالب اکسترودر خارج و بلافاصله وارد حمام آب سرد با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد شدند تا فرآیند سرد شدن و تثبیت شکل آنها انجام گیرد. در نهایت، رشته‌های جامد شده توسط دستگاه گرانول‌ساز به ذراتی با ابعاد ۳ تا ۵ میلی‌متر تبدیل گردیدند.



شکل ۵. ساختار پلی‌اتیلن گرافت‌شده با مالئیک انیدرید.

۴-۲- ویژگی مستریج‌های تولیدی

مستریج‌هایی که به این روش تهیه شدند، از توزیع یکنواخت و پایداری برخوردارند که امکان استفاده مؤثر از آنها در تولید فیلم‌های پلیمری با خواص بهبود یافته را فراهم می‌کند. میزان ماده فعال در مستریج‌های تولیدی به گونه‌ای تنظیم شده است که در هر گرم مستریج کیتوسان، ۰/۱ گرم کیتوسان فعال، در هر گرم مستریج روی اکسید، ۰/۱ گرم روی اکسید فعال و در هر گرم مستریج کافئین، ۰/۰۵ گرم کافئین فعال وجود دارد. این ترکیب‌بندی منجر به دستیابی به مستریج‌هایی با ماتریس پلی‌اتیلن شده است که برای کاربرد در تولید فیلم‌های پلیمری با ویژگی‌های ضدباکتری و آنتی‌اکسیدانی مناسب هستند.

۵-۲- تهیه فیلم

در فرآیند تولید فیلم، درصدهای متفاوت از سه مستریج با پلی‌اتیلن اصلاح شده مخلوط شدند و چندین ترکیب مختلف ساخته شد. برای این منظور، مخلوط کردن اولیه در یک مخلوط‌کن خشک صورت گرفت تا مستریج‌ها به صورت یکنواخت در پلی‌اتیلن خالص پراکنده شوند. این مرحله اهمیت زیادی در توزیع همگن مواد فعال در ساختار فیلم‌های نهایی دارد.

پس از اختلاط اولیه، مخلوط حاصل به قیف تغذیه اکسترودر تک مارپیچ منتقل شدند. دماهای مختلف نواحی اکسترودر به طور دقیق تنظیم گردید تا از تخریب مواد فعال جلوگیری شود و فرآیند اختلاط به‌طور مؤثر انجام

افزودنی‌هایی همچون نانوذرات، ترکیب‌های زیست‌فعال و آنتی‌اکسیدانها بر عملکرد حرارتی فیلم‌های پلیمری ایفا می‌کنند [۲۸].

۲-۶-۴-۴- خواص مکانیکی. خواص مکانیکی فیلم‌ها شامل استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست با استفاده از دستگاه آزمون کشش اینسترون ۵۵۶۶ و طبق استاندارد ASTM D882 اندازه‌گیری شدند. آزمون‌ها با سرعت کشش ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه انجام شدند. این بررسی‌ها به منظور ارزیابی تأثیر افزودنی‌های فعال بر افزایش مقاومت و انعطاف پذیری فیلم‌های پلی‌اتیلنی انجام گردید [۲۹].

۳- نتایج و بحث

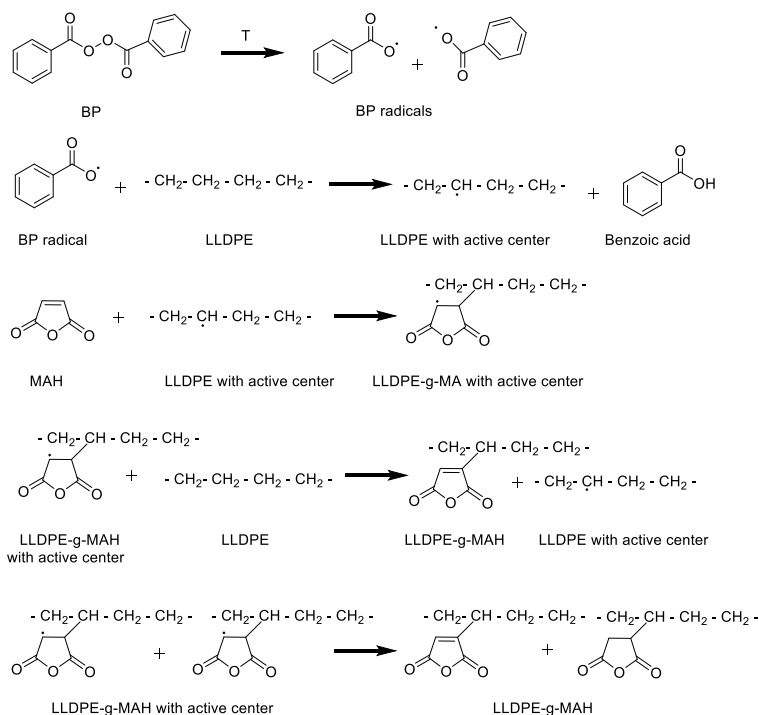
۳-۱- واکنش قطبی‌کردن پلی‌اتیلن با مالنیک انیدرید

واکنش‌های شیمیایی نقش مهمی در بهبود خواص مواد دارند. در پلیمرها، اصلاح ساختار شیمیایی از طریق این واکنش‌ها باعث افزایش چسبندگی، پایداری حرارتی و سازگاری با سایر مواد می‌شود. یکی از روش‌های رایج اصلاح پلی‌اتیلن، اتصال مالنیک انیدرید به زنجیره‌های آن است که با افزودن گروه‌های عاملی فعال، واکنش‌پذیری پلیمر را افزایش می‌دهد و خواص آن را بهبود می‌بخشد. در ادامه، سازوکار و واکنش‌های این اتصال بررسی خواهد شد.

۲-۶-۲- خواص آنتی‌اکسیدانی. فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها با استفاده از روش ۲،۲-دی‌فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل مطابق روش بلوئیس ارزیابی شد. درصد مهار رادیکال‌های آزاد ۲،۲-دی‌فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل محاسبه گردید تا عملکرد فیلم‌ها در مهار رادیکال‌های آزاد و کاهش تخریب ناشی از اکسایش بررسی شود [۲۵].

۲-۶-۳- خواص حرارتی. ویژگی‌های حرارتی فیلم‌ها با استفاده از آزمون‌های گرماسنجی روبشی تفاضلی و تجزیه وزن سنجی گرمایی بررسی شد. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی مطابق با استاندارد ASTM D3418 در محدوده دمایی ۱۸۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه و تحت جریان گاز نیتروژن انجام گرفت. این آزمون به منظور تعیین دمای ذوب (Tm) و بررسی تأثیر افزودنی‌ها بر رفتار حرارتی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۲۶]. آزمون تجزیه وزن‌سنجی گرمایی نیز جهت تحلیل پایداری حرارتی و الگوی تخریب فیلم‌های پلیمری مطابق با استاندارد ASTM E1131 و در محدوده دمایی ۶۰۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با همان نرخ گرمایش انجام شد. در این آزمون، سنجه‌هایی نظیر دمای شروع تخریب، دمای بیشینه نرخ تخریب و درصد ماده باقیمانده اندازه‌گیری شد [۲۷].

این دو آزمون نقش کلیدی در تحلیل اثر



شکل ۶. واکنش‌های قطبی‌کردن پلی‌اتیلن با سازگارکننده مالنیک انیدرید.

نانوذرات روی اکسید قادرند با پلی اتیلن اصلاح شده با مالئیک انیدرید از طریق برهم کنش‌های شیمیایی و فیزیکی پیوند برقرار کنند. این پیوند بیشتر به واسطه واکنش گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح روی اکسید و گروه‌های انیدرید یا کربوکسیلیک موجود در LLDPE-g-MAH صورت می‌پذیرد. در این فرآیند، پیوند شیمیایی استری یا برهم‌کنش هیدروژنی قوی ایجاد می‌شود. این پیونددهی موجب بهبود چسبندگی و پراکندگی یکنواخت روی اکسید در ماتریس پلیمری شده و در نتیجه خواص مکانیکی و عملکردی کامپوزیت نهایی را به طور قابل توجهی ارتقا می‌دهد. استفاده از مالئیک انیدرید به عنوان سازگارکننده، نقش مهمی در افزایش چسبندگی بین روی اکسید و پلی اتیلن ایفا می‌کند که منجر به بهبود خواص نهایی کامپوزیت می‌شود.

با توجه به ساختار شیمیایی کافئین و پلی اتیلن اصلاح شده، اگر کافئین تنها از طریق نیروهای فیزیکی مانند برهم‌کنش‌های قطبی-قطبی یا واندروالسی روی سطح پلیمر قرار گیرد، این نیروها به اندازه‌ای قوی نیستند که مانع از رهائش و مهاجرت تدریجی کافئین شوند. در چنین شرایطی، کافئین به مرور زمان و تحت تأثیر عواملی مانند رطوبت، حرارت، تماس با حلال‌ها یا حتی گذر زمان، از سطح پلیمر جدا شده و به محیط اطراف مهاجرت می‌کند.

دلیل اصلی این موضوع، ضعف نسبی نیروهای فیزیکی در مقایسه با پیوندهای شیمیایی است. پیوندهای فیزیکی به راحتی توسط عوامل محیطی شکسته می‌شوند و برای تثبیت طولانی مدت و جلوگیری از رهائش کافئین کافی نیستند.

۳-۲- مقایسه کلی فعالیت‌های ضد باکتریایی و آنتی اکسیدانی افزودنی‌ها

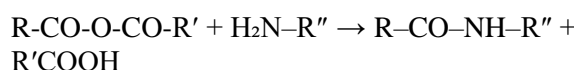
مواد افزودنی مختلفی به منظور بهبود خواص ضد باکتریایی و آنتی اکسیدانی در صنایع مختلف به کار می‌روند. کیتوسان، نانو ذرات روی اکسید و کافئین از جمله این افزودنی‌ها هستند که هر یک با سازوکارهایی متفاوت، نقش مهمی در کنترل رشد میکروارگانیسم‌ها و مهار فرآیندهای اکسایشی ایفا می‌کنند. جدول ۱ مقایسه‌ای از فعالیت‌های ضد باکتریایی و آنتی اکسیدانی این سه ماده را نشان می‌دهد.

۳-۳- ترکیب درصد مسترَبچ‌ها و پلی اتیلن

مسترَبچ‌ها به عنوان مخلوط‌های غلیظی از پلیمر پایه و افزودنی‌ها، نقش مهمی در بهبود خواص مواد پلاستیکی ایفا می‌کنند. ترکیب دقیق درصد وزنی هر افزودنی در ماتریس پلی اتیلن سبک خطی، تأثیر قابل توجهی بر عملکرد نهایی محصول دارد. جدول ۲ ترکیب درصد وزنی مسترَبچ‌های حاوی کیتوسان، نانو ذرات روی اکسید و کافئین را نشان می‌دهد.

۳-۴- نحوه اتصال افزودنی‌های به کار رفته، به پلی اتیلن اصلاح شده

واکنش بین کیتوسان و مالئیک انیدرید نشاندهنده شده بر پلی اتیلن یکی از روش‌های مهم برای بهبود چسبندگی و پراکندگی کیتوسان در ماتریس پلی اتیلن می‌باشد. این واکنش بیشتر از طریق گروه‌های عاملی فعال موجود در هر دو ترکیب صورت می‌گیرد.



جدول ۱. مقایسه ویژگی‌های ضد باکتریایی و آنتی اکسیدانی کیتوسان، نانوذرات روی اکسید و کافئین

افزودنی	فعالیت ضد باکتریایی (باکتری‌های گرم مثبت)	فعالیت ضد باکتریایی (باکتری‌های گرم منفی)	فعالیت آنتی اکسیدانی	سازوکار آنتی اکسیدانی
کیتوسان	زیاد (استافیلوکوکوس اورئوس)	متوسط (اشریشیا کلی)	متوسط	تا حدودی توانایی در مهار رادیکال‌های آزاد
نانو ذرات روی اکسید	زیاد (استافیلوکوکوس اورئوس)	زیاد (اشریشیا کلی)	کم	اثر محدود در مهار رادیکال‌های آزاد
کافئین	کم (استافیلوکوکوس اورئوس)	کم (اشریشیا کلی)	زیاد	خیلی خوب در مهار رادیکال‌های آزاد

جدول ۲. ترکیب درصد مسترَبچ‌های حاوی کیتوسان، نانوذرات روی اکسید و کافئین در ماتریس پلی اتیلن سبک خطی

افزودنی	ماتریس اصلی	درصد وزنی ماتریس اصلی	درصد وزنی افزودنی به ماتریس اصلی	درصد وزنی مالئیک انیدرید	درصد وزنی دی‌بنزونیل پراکسید	درصد وزنی مسترَبچ خروجی
کیتوسان	پلی اتیلن سبک خطی	۸۸	۱۰	۱/۵	۰/۵	۱۰۰
نانو ذرات روی اکسید	پلی اتیلن سبک خطی	۸۸	۱۰	۱/۵	۰/۵	۱۰۰
کافئین	پلی اتیلن سبک خطی	۹۴	۵	۰/۷۵	۰/۲۵	۱۰۰

اکسید و کافئین با استفاده از آزمون‌های گرماسنجی رویشی تفاضلی و آنالیز وزن‌سنجی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون گرماسنجی رویشی تفاضلی نشان می‌دهد که نقطه ذوب پلی‌اتیلن اصلاح شده برابر با ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. با اضافه نمودن افزودنی‌ها، این مقدار در نمونه‌های حاوی کیتوسان (۲/۴ درصد وزنی)، روی اکسید (۲ درصد وزنی) و کافئین (۰/۸ درصد وزنی) به ترتیب به ۱۳۴، ۱۳۶ و ۱۳۲ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. بیشترین افزایش در نمونه حاوی هر سه افزودنی مشاهده شد که نقطه ذوب آن به ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد رسید. این افزایش در دمای ذوب نشان‌دهنده بهبود نظم ساختار بلوری و افزایش تعامل بین زنجیرهای پلیمری و افزودنی‌ها است. اثر هم‌افزایی میان کیتوسان، روی اکسید و کافئین در نمونه ترکیبی، بهبود قابل توجهی در خواص حرارتی ایجاد کرده است [۳۴].

نتایج آزمون وزن‌سنجی گرمایی نیز نشان داد که دمای شروع تخریب حرارتی در نمونه پایه برابر با ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد است. با افزودن کیتوسان، این مقدار به ۳۸۲ درجه سانتی‌گراد، با افزودن روی اکسید به ۳۸۹ درجه سانتی‌گراد و با افزودن کافئین به ۳۷۶ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. بیشترین دمای شروع تخریب حرارتی مربوط به نمونه حاوی هر سه افزودنی بوده که به ۳۹۵ درجه سانتی‌گراد رسیده است. این افزایش در پایداری حرارتی بیانگر نقش مؤثر افزودنی‌ها در افزایش مقاومت فیلم‌ها در برابر تجزیه حرارتی است [۳۵].

۳-۶-۳- تحلیل علمی افزایش استحکام کششی در فیلم‌های پلی‌اتیلن اصلاح شده. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۳، افزایش استحکام کششی در تمامی نمونه‌های حاوی افزودنی‌های مختلف قابل مشاهده است. این پدیده را می‌توان از طریق بررسی سازوکارهای مولکولی و ساختاری هر یک از افزودنی‌ها به صورت جداگانه و سپس اثرات تعاملی آنها تبیین نمود.

به همین دلیل، در کاربردهایی که پایداری و ماندگاری کافئین روی پلیمر اهمیت دارد (مانند بسته بندی‌های فعال، دارورسانی یا محصولات کنترل شده)، معمولاً تلاش می‌شود با اصلاح شیمیایی کافئین یا استفاده از عامل‌های پیونددهنده، پیوندهای کووالانسی یا شیمیایی قوی تر بین کافئین و پلیمر ایجاد شود تا مهاجرت و رهایش آن به حداقل برسد.

۳-۵- ویژگی فیلم‌های تهیه شده

با توجه به درصد بهینه افزودنی‌ها در محصول نهایی، نتایج آزمایش‌های خواص ضد باکتریایی، آنتی‌اکسیدانی، حرارتی و مکانیکی فیلم‌های پلی‌اتیلنی تولید شده در جدول زیر ارائه شده است.

۳-۶-۳- تحلیل داده‌های جدول ۳

۳-۶-۳-۱- خواص ضد باکتریایی و آنتی‌اکسیدانی. فیلم‌های پلی‌اتیلن حاوی هر سه افزودنی کیتوسان، روی اکسید و کافئین بیشترین قطر هاله عدم رشد را در برابر باکتری‌های اشریشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس نشان داده‌اند. کیتوسان با دارا بودن گروه‌های آمینی مثبت، موجب تخریب دیواره سلولی باکتری‌ها و اختلال در فعالیت‌های متابولیکی آنها می‌شود [۳۰]. روی اکسید با تولید گونه‌های فعال اکسیژن موجب ایجاد استرس اکسیداتیو در سلول‌های باکتریایی و در نهایت نابودی آنها می‌شود [۳۱]. همچنین، کافئین با خاصیت آنتی‌اکسیدانی خود، توان مهار رادیکال‌های آزاد را داشته و از واکنش‌های اکسایشی مضر جلوگیری می‌کند [۳۲]. توزیع یکنواخت این سه افزودنی در ماتریس پلی‌اتیلنی موجب افزایش سطح تماس با محیط و اثر هم‌افزایی در مهار رشد میکروبی و پایداری اکسیداتیو فیلم‌ها شده است [۳۳].

۳-۶-۳-۲- خواص حرارتی فیلم‌های پلی‌اتیلن حاوی کیتوسان، روی اکسید و کافئین. خواص حرارتی فیلم‌های پلی‌اتیلن اصلاح شده با افزودنی‌های فعال کیتوسان، روی

جدول ۳. نتایج خواص ضد باکتریایی، آنتی‌اکسیدانی، حرارتی و مکانیکی فیلم‌های پلی‌اتیلن حاوی کیتوسان، روی اکسید و کافئین

نمونه نهایی	قطر هاله عدم رشد (mm)	مهار رادیکال‌های آزاد (%)	نقطه ذوب (DSC, °C)	دمای شروع تخریب (TGA, °C)	استحکام کششی (MPa)	ازبید طول (%)
پلی‌اتیلن اصلاح شده (LLDPE-g-MAH)	۰	۰	۱۳۰	۳۷۴	۲۰	۳۰۰
پلی‌اتیلن اصلاح شده + کیتوسان (۲/۴٪)	۸ (اشریشیا کلی) و ۱۲ (استافیلوکوکوس اورئوس)	۹	۱۳۴	۳۸۲	۲۲	۳۱۰
پلی‌اتیلن اصلاح شده + نانو روی اکسید (۲٪)	۱۰ (اشریشیا کلی) و ۱۱ (استافیلوکوکوس اورئوس)	۵	۱۳۶	۳۸۹	۲۴	۳۰۵
پلی‌اتیلن اصلاح شده + کافئین (۰/۸٪)	۰	۱۷	۱۳۲	۳۷۶	۲۱	۳۰۰
پلی‌اتیلن اصلاح شده + هر سه افزودنی	۱۶ (اشریشیا کلی) و ۱۹ (استافیلوکوکوس اورئوس)	۲۳	۱۴۰	۳۹۵	۲۶	۳۱۵

اکسیدانی فیلم را نیز بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، نانو-ذرات کوچکتر با زنجیره‌های پلیمری تعامل بیشتری داشته و چسبندگی بین سطحی، کاهش نفوذپذیری به گازها و رطوبت، و افزایش پایداری نوری و گرمایی را به همراه دارند. بنابراین، کنترل اندازه و توزیع ذرات و نحوه پراکندگی آنها در بستر پلیمری، نقش کلیدی در دستیابی به خواص مطلوب و عملکرد بهینه محصول ایفا می‌کند [۳۶-۳۸].

۳-۳-۶-۳- نقش کافئین و مالنیک انیدرید در بهبود استحکام و کاهش مهاجرت در فیلم‌های پلی‌اتیلن. افزودن کافئین با غلظت پایین (۰/۸ درصد وزنی) به فیلم پلی‌اتیلن موجب افزایش جزئی استحکام کششی از ۲۰ به ۲۱ مگاپاسکال می‌شود، که این افزایش به دلیل ساختار آروماتیک و گروه‌های قطبی کافئین است. این گروه‌ها با ایجاد برهم کنش‌های غیرکووالانسی دوقطبی-دوقطبی با زنجیره‌های پلی‌اتیلن-مالنیک انیدرید و سایر ترکیبات قطبی، سبب بهبود سازگاری بین فازی و پراکنش یکنواخت تر افزودنی‌ها در ماتریس پلیمری می‌شوند. نتیجه این فرایند، کاهش عیوب ساختاری و محدود شدن حرکت زنجیره‌های پلیمری است که در نهایت به افزایش مقاومت کششی فیلم منجر می‌شود. مشاهدات مشابهی در سایر پلیمرها مانند پلی‌اتیلن ترفتالات بی‌شکل نیز گزارش شده است که در آنها کافئین بدون ایجاد خاصیت نرم‌کنندگی، استحکام و مدول را افزایش می‌دهد [۳۹].

با این حال، ماهیت قطبی و اندازه کوچک کافئین موجب می‌شود که این ترکیب پتانسیل بالایی برای مهاجرت از ماتریس پلی‌اتیلن داشته باشد. برای مقابله با این مشکل، اصلاح ساختاری پلی‌اتیلن با مالنیک انیدرید انجام می‌شود تا گروه‌های قطبی جدیدی بر روی زنجیره‌های پلیمری ایجاد شود. این گروه‌ها امکان برقراری پیوندهای قوی تر با کافئین را فراهم می‌کنند، که نتیجه آن افزایش چگالی، بلورینگی و یکنواختی توزیع کافئین در فیلم و در نهایت کاهش قابل توجه مهاجرت آن است. این اصلاح نه تنها پایداری عملکردی فیلم را افزایش می‌دهد، بلکه موجب دوام بیشتر خواص آنتی‌اکسیدانی و جلوگیری از رهائش سریع افزودنی‌ها در محیط‌های غذایی می‌شود.

در مجموع، ترکیب کافئین و مالنیک انیدرید در ساختار پلی‌اتیلن، ضمن ارتقاء خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، نقش کلیدی در کاهش مهاجرت کافئین و افزایش پایداری عملکردی فیلم‌های پلیمری ایفا می‌کند [۴۰ و ۴۱].

۳-۳-۶-۳- نقش کیتوسان در افزایش استحکام کششی. کیتوسان به عنوان یک زیست پلیمر طبیعی دارای ساختار خطی با گروه‌های عاملی آمینی و هیدروکسی می‌باشد. در نمونه حاوی ۲/۴ درصد کیتوسان، استحکام کششی از ۲۰ به ۲۲ مگاپاسکال افزایش یافته است. این بهبود عملکرد مکانیکی ناشی از چندین عامل مهم است:

اول این که، گروه‌های عاملی کیتوسان قادر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های قطبی موجود در پلی‌اتیلن اصلاح شده با مالنیک انیدرید هستند. این پیوندهای بین مولکولی باعث ایجاد شبکه سه بعدی پایدارتر و افزایش چسبندگی بین زنجیره‌های پلیمری می‌شود. دوم این که، کیتوسان به دلیل ساختار نیمه بلوری خود، می‌تواند به عنوان یک فاز تقویت کننده در ماتریس پلیمری عمل کند و مقاومت در برابر تغییر شکل را افزایش دهد. سوم این که، حضور کیتوسان باعث بهبود توزیع تنش در سراسر فیلم شده و از تمرکز تنش در نقاط ضعیف جلوگیری می‌کند.

۳-۳-۶-۳- نقش نانوذرات روی اکسید و کنترل اندازه ذرات در بهبود خواص مکانیکی و عملکرد فیلم‌های پلیمری. افزودن نانوذرات روی اکسید با غلظت ۲ درصد به ماتریس پلیمری، موجب ارتقای قابل توجه استحکام کششی تا ۲۴ مگاپاسکال می‌شود. این افزایش بیشتر ناشی از ویژگی‌های منحصر به فرد نانو مواد است؛ به طوری که نانوذرات روی اکسید به دلیل ابعاد بسیار کوچک و نسبت سطح به حجم بالا، تعامل گسترده‌ای با زنجیره‌های پلیمری برقرار می‌کنند و به عنوان مراکز هسته زایی برای شکل‌گیری ساختارهای بلوری منظم تر عمل می‌نمایند. این فرایند، علاوه بر افزایش پایداری حرارتی، موجب انتقال مؤثر بار مکانیکی و توزیع یکنواخت تر تنش در فیلم شده و از ایجاد ترک‌های موضعی جلوگیری می‌کند.

همچنین، پیوندهای قوی فیزیکی و شیمیایی بین سطح نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری، مانع لغزش زنجیره‌ها نسبت به یکدیگر شده و مقاومت مکانیکی کلی را افزایش می‌دهد. افزایش نقطه ذوب تا ۱۳۶ درجه سانتی‌گراد نیز مؤید بهبود ساختار بلوری و پایداری حرارتی فیلم است.

اندازه ذرات روی اکسید عامل تعیین‌کننده‌ای در عملکرد نهایی سامانه پلیمری محسوب می‌شود. کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانو، سطح ویژه و پراکندگی را در ماتریس افزایش می‌دهد و موجب ارتقای سطح تماس بین فاز پرکننده و پلیمر می‌گردد. این ویژگی‌ها نه تنها خواص مکانیکی و حرارتی، بلکه عملکرد ضدباکتریایی و آنتی

هر دو گروه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی هستند، دامنه اثر بخشی ضد باکتریایی فیلم‌ها به طور چشم‌گیری افزایش یافته است [۴۶]. افزون بر این، نتایج آزمون‌های میکروبی نشان داد که حضور کافئین در کنار کیتوسان و روی اکسید موجب ایجاد اثر هم‌افزایی قابل توجهی شده و بازدارندگی در برابر گونه‌های مقاوم تر از جمله اش‌ریشیا کلی به طور معنی‌داری بهبود یافته است، نکته‌ای که در تحقیقات پیشین کمتر مورد توجه قرار گرفته بود.

در بسیاری از مطالعات پیشین، بیشتر نقش نانوذرات اکسیدی در کنترل رشد میکروارگانیسم‌ها و خواص ضدباکتریایی آنها مورد بررسی قرار گرفته است [۴۶ و ۴۷]، اما تأثیر ترکیبات طبیعی مانند کافئین بر ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی و پایداری فیلم‌های بسته‌بندی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، افزودن کافئین به عنوان یک آنتی‌اکسیدان طبیعی مؤثر، موجب بهبود قابل توجه خواص آنتی‌اکسیدانی فیلم شد و توانست مقاومت ساختاری آن را در برابر فرآیندهای تخریبی افزایش دهد. این دستاورد، با توجه به کاربرد محدود کافئین در فیلم‌های پلی‌اتیلنی، نشان‌دهنده نوآوری و ارزش افزوده این مطالعه در زمینه بهبود عملکرد فیلم‌های بسته‌بندی است.

از نظر ساختاردهی و پایداری ترکیبات فعال، در برخی مطالعات قبل از روش پوشش دهی سطحی برای بارگذاری ترکیبات زیست‌فعال استفاده شده است که اغلب منجر به آزادسازی سریع و کاهش اثر بخشی در طی زمان می‌شود [۴۸]. در مقابل، در این تحقیق، استفاده از مخلوط سازی داخلی در اکسترودر دو مارپیچ، موجب توزیع یکنواخت و تثبیت پایدار مواد فعال در ماتریس پلی‌اتیلن شد؛ امری که موجب حفظ کارایی زیستی ترکیبات طی دوره نگهداری شده و برای کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی اهمیت اساسی دارد.

علاوه بر این، برخلاف تحقیقاتی که از نانو کیتوسان استفاده کرده‌اند و با محدودیت‌هایی مانند دشواری سنتز و هزینه بالا مواجه‌اند [۴۹]، در این پژوهش از کیتوسان معمولی استفاده شد که علاوه بر دسترسی بهتر، امکان فرآیند پذیری در مقیاس صنعتی را بدون افت معنادار در خواص عملکردی فراهم ساخته است.

در نهایت، جایگزینی نانو روی اکسید با نانوذراتی مانند نقره و تیتانیوم دی‌اکسید که به واسطه سمیت زیست محیطی و نگرانی‌های ایمنی کمتر برای کاربرد در مواد غذایی توصیه می‌شوند [۴۶]، گامی مؤثر در راستای تولید فیلم‌های بسته‌بندی ایمن تر و سازگارتر با محیط زیست محسوب می‌شود.

۳-۶-۴- اثر هم‌افزایی در نمونه ترکیبی. نکته بسیار مهم در نتایج ارائه شده، عملکرد برجسته نمونه حاوی هر سه افزودنی است که استحکام کششی ۲۶ مگاپاسکال را نشان می‌دهد. این مقدار نه تنها از مجموع اثرهای جداگانه هر افزودنی بیشتر است، بلکه نشان‌دهنده وجود اثر هم‌افزایی مطلوب بین این ترکیبات می‌باشد.

در این سامانه ترکیبی، کیتوسان نقش یک فاز تقویت‌کننده زیستی را بازی می‌کند، روی اکسید به عنوان تقویت‌کننده معدنی عمل می‌کند، و کافئین به عنوان عامل سازگارساز و تسهیل‌کننده توزیع یکنواخت سایر افزودنی‌ها فعالیت می‌نماید. این ترکیب منجر به تشکیل ساختار ترکیبی پیچیده‌ای می‌شود که خواص مکانیکی بهتری نسبت به مجموع اثرات جداگانه نشان می‌دهد.

افزایش نقطه ذوب به ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه ترکیبی نیز تأیید کننده بهبود قابل توجه ساختار بلوری و پایداری حرارتی است. این بهبود ساختاری مستقیماً با افزایش استحکام مکانیکی مرتبط بوده و نشان‌دهنده تعامل مطلوب بین تمامی اجزای سیستم است [۴۲-۴۴]. در نتیجه افزایش استحکام کششی در تمامی نمونه‌های حاوی افزودنی ناشی از سازوکارهای مختلف اما مکمل هر یک از ترکیبات است. کیتوسان از طریق تقویت زیستی و ایجاد پیوندهای قوی، روی اکسید از طریق تقویت نانو مقیاس و بهبود انتقال بار، و کافئین از طریق بهبود سازگاری و همگنی ساختاری، هر کدام سهم مؤثری در افزایش عملکرد مکانیکی دارند. ترکیب این سه افزودنی منجر به ایجاد اثر هم‌افزایی شده و نتیجه‌ای بهتر از مجموع اثرهای جداگانه آنها ارائه می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، فیلم‌های فعال بر پایه پلی‌اتیلن سبک خطی با هدف ایجاد خواص هم‌زمان ضد باکتریایی، آنتی‌اکسیدانی و مکانیکی مطلوب با استفاده از ترکیب کیتوسان، نانوذرات روی اکسید و کافئین تهیه و ارزیابی شدند. یافته‌ها نشان دادند که این فرمول بندی سه جزئی نه تنها باعث بهبود چشمگیر عملکرد زیستی فیلم‌ها شد، بلکه از نظر ویژگی‌های فیزیکی و پایداری در شرایط ذخیره سازی نیز نسبت به فرمول بندی‌های پیشین برتری داشت.

از منظر اثرهای ضد باکتریایی، مقایسه با مطالعه‌های پیشین که تنها از کیتوسان به عنوان عامل زیست‌فعال بهره برده‌اند، نشان می‌دهد که این ترکیب به تنهایی بیشتر در مقابله با باکتری‌های گرم مثبت مؤثر بوده است [۴۵]. با این حال، در پژوهش حاضر، با افزودن نانوذرات روی اکسید که دارای طیف اثر گسترده‌ای بر

- [18] A. Sirelkhatim et al., *Nano-Micro Lett.*, **7**, 219 (2015).
- [19] A. Premanathan et al., *Nanomedicine*, **7**, 184 (2011).
- [20] T. Padmavathy, R. Vijayaraghavan, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 035004 (2008).
- [21] J. D. Arnaud, *Caffeine: Chemistry and physiological effects*, Springer Science, (1987).
- [22] E. Devasagayam et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **1282**, 63 (1996).
- [23] Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), *Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing*, CLSI Supplement M100, 30th ed., (2020).
- [24] A. W. Bauer et al., *Am. J. Clin. Pathol.*, **45**, 493 (1966).
- [25] M. S. Blois, *Nature*, **181**, 1199 (1958).
- [26] ASTM D3418-15, *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*, ASTM International, (2015).
- [27] ASTM E1131-20, *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*, ASTM International, (2020).
- [28] M. E. Brown, P. K. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 1, Elsevier, (1998).
- [29] ASTM D882-18, *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, ASTM International, (2018).
- [30] R. Helander et al., *Int. J. Food Microbiol.*, **71**, 235 (2001).
- [31] D. Emamifar et al., *Food Bioprocess Technol.*, **3**, 807 (2010).
- [32] N. Foroughi et al., *LWT - Food Science and Technology*, **106**, 383 (2019).
- [33] A. Ghaffari et al., *J. Food Safety*, **41**, e12874 (2021).
- [34] H. Wang et al., *Carbohydr. Polym.*, **84**, 1150 (2011).
- [35] M. Arafat et al., *Int. J. Biol. Macromol.*, **97**, 395 (2017).
- [36] Investigating the use of zinc oxide (ZnO) nanoparticles in the production of antimicrobial and biodegradable polyvinyl alcohol/zinc oxide (PVA/nano ZnO) films and the effect of nanoparticle concentration on the mechanical, physical, and antimicrobial properties of the films. "Civilica," Article Code: 283624.
- [37] Investigating the effect of polyvinyl alcohol/zinc oxide (PVA/nano ZnO) nanocomposite film on physical, mechanical, and antimicrobial properties; increasing mechanical strength and reducing water vapor permeability. "Civilica," Article Code: 334396.
- [38] Study of the effect of zinc oxide (ZnO) nanoparticles on the physical and mechanical properties of biodegradable films; increasing mechanical strength and improving crystalline structure. "Civilica," Article Code: 334386.
- [39] S. Burgess, J. S. Lee, C. R. Mubarak et al., *Polymer*, **65**, 92 (2015).
- [40] S. Mahdavi et al., *Packag. Technol. Sci.*, **28**, 689 (2015).
- [41] A. Azevedo et al., *Food Packag. Shelf Life*, **23**, 100454 (2020).
- [42] F. Shahbazi, *Food Packag. Shelf Life*, **12**, 18 (2017).

در مجموع، نوآوری کلیدی این پژوهش در ترکیب هم‌افزای سه ماده فعال با عملکرد مکمل، به کارگیری فرآیند صنعتی اکستروژن، و ارزیابی همزمان خواص زیستی، فیزیکی و شیمیایی نهفته است که منجر به تولید فیلمی شد که عملکرد آن از بسیاری از نمونه‌های گزارش شده در مطالعات گذشته فراتر می‌رود. این دستاورد می‌تواند مسیر توسعه نسل جدیدی از فیلم‌های فعال بسته بندی را برای افزایش ایمنی، ماندگاری و کیفیت مواد غذایی هموار سازد [۵۰].

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه شهید چمران اهواز و تمامی افراد و واحدهایی که در پیشبرد این پژوهش همکاری و مساعدت نمودند، کمال تشکر را دارد.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی. پیام نگار: akiasat@scu.ac.ir

منابع

- [1] J. H. Han, *Innovations in Food Packaging*, 2nd ed. Elsevier, (2014).
- [2] S. Yildirim et al., *Food Biosci.*, **24**, 1 (2018).
- [3] G. L. Robertson, *Food Packaging: Principles and Practice*, 3rd ed. CRC Press, (2016).
- [4] J. -W. Rhim et al., *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1629 (2013).
- [5] X. Li et al., *Food Chem.*, **275**, 122 (2019).
- [6] T. V. Duncan, *J. Colloid Interface Sci.*, **363**, 1 (2011).
- [7] S. Azlin-Hasim, M. C. Cruz-Romero, M. A. Morris, E. Cummins, J. P. Kerry, *Food Packag. Shelf Life*, **4**, 26 (2015).
- [8] J. Ahmed, Y. A. Arfat, H. Al-Attar, R. Auras, M. Ejaz, *Food Packag. Shelf Life*, **13**, 20 (2017).
- [9] L. M. T. Martinez, O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, *Food Bioprocess Technol.*, **10**, 654 (2017).
- [10] R. Khaksar, S. N. Ostad, *Mater. Chem. Phys.*, **219**, 32 (2018).
- [11] E. Mohebi, L. Marquez, *Adv. Polym. Technol.*, **2020**, 4098472 (2020).
- [12] S. da C. Brito, J. D. Bresolin, K. Sivieri, M. D. Ferreira, *Food Sci. Technol.*, **40**, 168 (2020).
- [13] C. Rodriguez-Gonzalez, M. Fernandez-Garcia, J. B. Gonzalez-Campos, *Food Packag. Shelf Life*, **29**, 100703 (2021).
- [14] R. M. Younes et al., *J. Appl. Environ. Biol. Sci.*, **5**, 43 (2015).
- [15] L. Kong et al., *Int. J. Food Microbiol.*, **44**, 51 (2010).
- [16] M. Rabea et al., *Biomacromolecules*, **4**, 1457 (2003).
- [17] A. Azam et al., *Int. J. Nanomedicine*, **7**, 6003 (2012).

-
- [43] J. Liu et al., *Appl. Surf. Sci.*, **268**, 298 (2013).
[44] L. Li et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **154**, 1 (2018).
[45] S. Divya, K. A. Jisha, *Environ. Chem. Lett.*, **16**, 101 (2018).
[46] H. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi, M. Soleimani-Zad, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **11**, 742 (2010).
[47] A. Akbar, A. Anal, *Food Control*, **38**, 88 (2014).
[48] M. Hosseini, M. Razavi, M. Khodaiyan, *Carbohydr. Polym.*, **199**, 1 (2018).
[49] D. Dutta, C. Das, *Trends Food Sci. Technol.*, **111**, 513 (2021).
[50] A. Nisar, S. A. Rahman, R. Majeed, *Food Packag. Shelf Life*, **25** (2020).