مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران
سال یازدهم، شماره 3، پاییز 1395، صفحات 114-103

تولید و بررسی ویژگی‌های فیلم پلی‌اتیلنی با دانسیته پایین حاوی نانوذرات خاک رس اصلاح شده با نانوذرات مس

سیدهادی پیغمبردوست[1]، سهیلا صمدپور هندواری[2]، سید جمال الدین پیغمبردوست[3]

1- نویسنده مسئول: استاد تکنولوژی مواد غذایی، گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، ایران
پست الکترونیکی: peighambardoust@tabrizu.ac.ir
2- دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
3- استادیار علوم و تکنولوژی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: 94/7/25 تاریخ پذیرش: 94/10/11

چکیده

سابقه و هدف: با توجه به اینکه امروزه خطر عفونت با میکروارگانیسم‌ها مثل کپک، باکتری، ویروس و... سلامتی انسان‌ها را تهدید می‌کند و از طرفی به کار بردن مستقیم مواد ضدمیکروبی در مواد غذایی برای سلامت مصرف‌کنندگان مضر است، استفاده از مواد ضدمیکروبی در بسته‌بندی غذا اهمیت زیادی یافته است. هدف این مطالعه تولید و بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی و ضدباکتریایی فیلم‌های بسته‌بندی فعال ضدباکتریایی پلی‌اتیلنی با دانسیته پایین حاوی نانو ذرات رس اصلاح شده با یون‌های مس از طریق واکنش تبادل یونی بود.

مواد و روش‌ها: ریزساختار و ویژگی‌های فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات خاک رس اصلاح‌شده با مس با استفاده از آزمون‌های فلورسانس پرتو ایکس، طیف‌سنجی مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون‌های مکانیکی و میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. حضور و اتصال یون مس در فضای بین لایه‌ای خاک‌های رس و نیز ایجاد ساختار ورقه‌ای در نانوکامپوزیت‌های مورد بررسی توسط آنالیزهای فلورسانس پرتو ایکس و طیف‌سنجی مادون قرمز اثبات شد.

یافته‌ها: آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که نانوذرات در ماتریکس پلی‌اتیلن به‌طور مطلوب پخش شده‌اند. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی هر دو فیلم نانوکامپوزیتی مورد بررسی، مورفولوژی ناهمگن‌تر و زبرتری نسبت به پلی‌اتیلن خالص نشان دادند و معلوم گردید که خاک رس اصلاح شده با مس نسبت به خاک رس اصلاح نشده، با ماتریس پلیمری سازگاری بیشتری دارد. همچنین نانوذرات خاک رس در داخل ماتریکس پلیمری توزیع بهتری یافته بودند. نتایج آزمون‌های مکانیکی نیز نشان دادند که افزودن خاک‌های رس اصلاح شده با مس، ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های پلی‌اتیلنی را به مقدار زیادی بهبود می‌بخشد. با افزودن نانوذرات مس به ماتریکس پلیمری نیروهای برهم کنشی بین نانوذرات فلزی و زنجیرهای پلیمری بیشتر شده که به استحکام فیزیکی فیلم منجر می‌گردد. اثر ضدمیکروبی در تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی مشاهده شد، ولی فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس اثر ضدمیکروبی بیشتری نسبت به فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با مس و نیز نسبت به فیلم‌های پلی‌اتیلن خالص نشان داده‌اند.

نتیجه گیری: فیلم‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با فیلم پلی‌اتیلنی خالص دارای خواص مکانیکی بهبود یافته و اثر ضدمیکروبی در مقابل *اشریشیا کلای* و *استافیلوکوکوس اورئوس* بودند. همچنین اثر ضدمیکروبی این نانوکامپوزیت‌ها در باکتری‌های گرم منفی بیشتر از باکتری‌های گرم مثبت بود.

واژگان کلیدی: خاک رس، فیلم بسته‌بندی، پلی‌اتیلن دانسیته سبک، خواص فیزیکی، مکانیکی و ضدمیکروبی

• مقدمه

بسته‌بندی مواد غذایی در سال‌های اخیر دچار تغییرات بنیادی شده است. بدین صورت که بسته‌بندی غیرفعال (Passive packaging) که یک ظرف ساده و مانع بین ماده غذایی و محیط بیرون است، با بسته‌بندی فعال (Active packaging) که مواد واکنش دهنده با غذا را جذب می‌کند و ماندگاری و کیفیت غذا را افزایش می‌دهد، جایگزین شده است. با توجه به این که افزودن مستقیم مواد ضد باکتریایی برای سلامت مصرف‌کننده مضر است، استفاده از

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

مواد ضدباکتری در بسته‌بندی غذا اهمیت پیدا می‌کند. برای این منظور مواد بسته‌بندی ضدباکتریی در غذا باید فاز تأخیر را در دوره رشد میکروارگانیسم‌ها افزایش دهند و سرعت رشد آن‌ها را کاهش دهند تا ماندگاری افزایش یابد و ایمنی و کیفیت غذا حفظ شود (1). بسته‌بندی فعال راه حل مناسبی برای بسته‌بندی غذا فراهم می‌کند که می‌تواند باعث افزایش قابل توجه ماندگاری محصول بدون تأثیر روی غذا یا فرآیند شود. زیرا راه حل در درون ماده بسته‌بندی قرار دارد. بنابراین غذا می‌تواند سالم‌تر، طبیعی‌تر و بدون مواد نگهدارنده باشد، در حالی‌که ویژگی‌های خوب ماده غذایی حفظ می‌شود (4-2). یکی از نکات کلیدی در بسته‌بندی فعال، نوع ماده فعالی است که به‌کار می‌رود و بستگی به هدف کاربردی ماده بسته‌بندی دارد. فساد میکروبی مهم‌ترین عامل محدود کننده ماندگاری مواد غذایی است (5). بسته‌بندی ضدمیکروبی سیستمی است که می‌تواند میکروب‌ها را نابود یا از رشد آن‌ها جلوگیری کند. بنابراین این نوع بسته‌بندی می‌تواند ماندگاری و ایمنی محصولات فسادپذیر را افزایش دهد (6).

فلزات می‌توانند به شکل نانوذرات جامد فلزی یا اکسید فلزات در انواع مختلف مواد مثل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و کیتوزان ترکیب شوند (7). در بین فلزات، مس توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. زیرا بر خلاف فلزات دیگر، طیف گسترده‌ای از فعالیت را علیه باکتری‌ها و کپک‌ها نشان می‌دهد (8). فلز مس دارای ویژگی‌های ضدباکتریایی منحصر بفردی است. این ماده از طریق واکنش با ترکیبات سیتوپلاسمی میکروبی و اسیدهای نوکلوئیک می‌تواند مانع عملکرد آنزیم‌ها شود و در نفوذپذیری غشا دخالت نماید و بدین‌وسیله رشد باکتری‌ها و مخمرها را محدود کند (9). رها شدن مداوم و تدریجی مس در غلظتی که اثر ضدباکتریی داشته باشد، یک عامل مهم برای طراحی این گروه از مواد است (۳،۱۰،۱۱). ترکیبات مس مثل هیدروکسید مس و سولفات مس، عناصر ضدمیکروبی غیرآلی هستند که استفاده تجاری گسترده‌ای دارند، اما یون مس به سختی در آب با باکتری‌ها تماس برقرار می‌کند. بنابراین مقادیر زیادی از یون مس باید استفاده شود. به منظور کاهش استفاده از یون‌های مس، خاک‌های رس اصلاح شده با یون مس مورد استفاده قرار گرفته‌اند. وقتی خاک رس با مساحت سطح ویژه زیاد در آب پخش می‌شود، باکتری‌ها را سریعاً جذب می‌کند. خاک رس می‌تواند به باکتری‌های بیماری‌زا وصل شود و آن‌ها را دفع کند. بنابراین خاک رس اصلاح شده با یون مس می‌تواند اثر ضدمیکروبی را تقویت کند (12). علاوه بر این، پایداری فعالیت ضدمیکروبی در خاک رس اصلاح شده با یون مس بسیار بیشتر از سولفات‌مس است. همچنین خاک رس به عنوان یک حامل مناسب می‌تواند توزیع یون مس را در ماتریس پلیمر بهبود بخشد و تجمع و آگلومریزاسیون این یون را کاهش دهد. آلی‌سازی (organophilization) مناسب، گام کلیدی برای ورقه‌ای کردن موفق ذرات رس در اکثر ماتریس‌های پلیمری است که انرژی فعال‌سازی خاک رس را کاهش داده و سازگاری آن را با پلیمرهای آلی بهبود می‌بخشد. خاک‌های رس اصلاح شده آلی ارزان‌تر از نانو مواد دیگر هستند زیرا به راحتی از منابع طبیعی قابل دسترسی هستند. نانوذرات رس آلی اصلاح شده با جاگیری در ساختار پلیمر سبب کاهش نفوذپذیری بسته در مقابل نفوذ گازها می‌شود (13).

متداول‌ترین و اقتصادی‌ترین ماده بسته‌بندی غذا و محصولات کشاورزی، پلی‌اتیلن است (3). ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ممانعت‌کنندگی پلی‌اتیلن می‌تواند با افزودن خاک رس اصلاح شده با مس بهبود یابد. جاگیری لایه‌های خاک رس در بین زنجیرهای پلیمری و برقراری برهم‌کنش‌های قوی، باعث تقویت شبکه پلیمری و بهبود خواص مکانیکی (1) ، بازدارندگی در برابر گازها، کاهش نفوذپذیری به بخار آب، افزایش مقاومت حرارتی (14)، ایجاد خواص ضدباکتریایی و افزایش کارایی فیلم به عنوان بسته‌بندی فعال در مواد غذایی می‌شود (8). Han و همکاران (2010) در مطالعه‌ای با اصلاح پلیمر زیستی کیتوزان با خاک رس ، به پایداری حرارتی بیشتر و اثر ضدباکتریایی بهتری دست یافتند (15). همچنین Bruna و همکاران (2012) با تهیه فیلم نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن حاوی خاک رس اصلاح شده با یون‌های مس، مشاهده کردند که این نوع فیلم پایداری حرارتی و اثر ضدباکتری بیشتری نسبت به پلی‌اتیلن خالص دارد (8). هدف این مقاله تولید و بررسی ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ضدباکتریایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلنی با دانسیته سبک حاوی خاک‌های رس اصلاح شده با یون‌های مس بود.

• مواد و روش‌ها

مواد: برای تهیه ماتریس پلیمری، از پلیمر پلی‌اتیلن دانسیته پایین گرید LH0075 محصول شرکت پتروشیمی بندر امام استفاده شد. خاک رس اصلاح شده آلی نوع کلویزیت 30ب از شرکت ساوترن کلی (Southern Clay) آمریکا خریداری شد. خاک رس اولیه (اصلاح نشده) از نوع سدیم مونتموریلونیت از شرکت آلدریچ (Aldrich) تهیه شد. برای افزایش سازگاری خاک رس با ماتریس پلی‌اتیلن، سازگاردهنده پلی‌اتیلن پیوند شده با مالئیک انیدرید (از شرکت کیمیا جاوید سپاهان) به نسبت 1به 1 خاک رس استفاده شد. برای اصلاح خاک‌های رس مورد استفاده در این تحقیق توسط یون‌های مس، از

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

سولفات مس شرکت مرک (Merck) آلمان استفاده شد. باکتری *اشریشیا کلای* ATCC 25922 و *استافیلوکوکوس اورئوس* ATCC 29523 به ترتیب نماینده میکروارگانیسم‌های گرم منفی و گرم مثبت از بخش میکروب‌شناسی دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی تبریز تهیه شد. محیط کشت مانیتول سالت آگار برای کشت *استافیلوکوکوس اورئوس* از شرکت میرمدیا ایران و محیط کشت وایولت رد بایل آگار به منظور کشت باکتری *اشریشیاکلای* از شرکت شارلو ایتالیا تهیه شدند.

اصلاح خاک رس توسط یون‌های مس: برای اصلاح خاک رس با یون مس ، ابتدا خاک رس با محلول سولفات مس برای 6 ساعت در 60 درجه سانتی‌گراد همراه با هم‌زدن مخلوط شد. فازهای مایع و جامد با کاغذ صافی از هم جدا شدند. رسوب حاصل تا رسیدن به pH=5 با آب مقطر شستشو شد. محصول این مرحله در دمای 80 درجه سانتی‌گراد در طول شب خشک شد و سپس برای به دست آوردن یک پودر همگن آسیاب شد (16، 8).

تهیه نانوکامپوزیت‌ها و فیلم‌ها: برای مخلوط کردن مواد اولیه و انجام فرآیند اکستروژن و تهیه نانوکامپوزیت مورد نظر، از اکسترودر PLATEK SM (کشور کره جنوبی) استفاده شده است. درجه حرارت مناطق مختلف اکسترودر از قسمت تغذیه تا خروجی به ترتیب 125، 145، 155، 170، 185، 195، 195 و200 درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. فشار اکسترودر به 12/5 بار و دمای ذوب به 200 درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. پس از اطمینان از تمیز شدن مسیر و ایجاد شرایط مذکور، پلی‌اتیلن و نانوذرات خاک رس اصلاح شده با یون‌های مس با درصدهای معین وزن شده به خوبی با هم مخلوط و از طریق قیف تغذیه وارد محفظه اکسترودر گردید. مواد طی عبور از داخل اکسترودر ذوب شده و با اعمال انواع نیروهای برشی و فشار به طور کامل با هم مخلوط شدند. مذاب حاصل به صورت نورای از قالب انتهایی اکسترودر خارج شده و با عبور از حوضچه آب سرد، خنک شده و وارد دستگاه گرانول‌ساز گردید. برای تولید فیلم از اکسترودر دو پیچه با نام کستینی (Castiny) ساخت کشور ایتالیا استفاده شد. در این مرحله گرانول‌های تهیه شده از قسمت تغذیه وارد دستگاه شده و بعد از حرارت‌دهی و اختلاط، به صورت فیلمی نازک بر روی غلطک خنک‌کننده پخش شده و همزمان با خنک شدن به وسیله چند غلطک سرد متوالی (Chill-Rolls) کشیده شده و در انتهای دستگاه به دور لوله‌ای چرخانده می‌شود. دمای نواحی مختلف این اکسترودر نیز به ترتیب 239، 239، 223، 223، 218، 215، 185 درجه سانتی‌گراد بود. در این تحقیق فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی 2 و 4 درصد وزنی از خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس و 4 درصد وزنی از خاک رس نوع مونتموریلونیت سدیم اصلاح شده با یون مس تهیه شد. برای تعیین درصد بهینه مورد استفاده نانوذرات در ترکیب فیلم‌ها از گزارش‌های دیگر پژوهشگران (18، 17، 8) استفاده شد که اغلب در محدوده زیر 4درصد وزنی بود. زیرا از یک طرف استفاده بیش از 4 درصد از این نانوذرات باعث کاهش کیفیت فیزیکی و مکانیکی فیلم می‌شود و از طرف دیگر احتمال مهاجرت آنها به داخل توده غذایی را بالا می‌برد.

تعیین مشخصات فیلم‌های تهیه شده

آنالیز فلورسانس اشعه ایکس XRF (X-Ray Florescence): برای تعیین مقدار کاتیون مس موجود در خاک‌های رس اصلاح شده با مس از آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (شرکت فیلیپس مدل PW1480) استفاده شد. دستگاه فلورسانس اشعه ایکس برای اندازه‌گیری طول موج و شدت امواج فلورسانس ساطع شده از اتم‌های مختلف در نمونه که نتیجه آن شناسایی نوع و مقدار عناصر در مواد است استفاده شد. فلورسانس اشعه ایکس با سرعت عمل بسیار زیاد قادر است عناصر بسیاری را به صورت کمّی و کیفی مورد تجزیه قرار دهد.

آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy): برای بررسی وجود انواع پیوندها در خاک‌های رس اصلاح شده توسط نانوذرات به روش شیمیایی، از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. در این روش نمونه‌های تهیه شده به روش قرص‌های KBr با ابعاد و ضخامت مشخصی تهیه و توسط طیف‌سنج مادون قرمز (دستگاه FTIR مدل Tensor 27 ساخت کارخانه Bruker آلمان) آنالیز شدند.

آنالیز پراش پرتو ایکس XRD (X-Ray Diffract meter): برای مطالعه ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت، از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی خاک رس با استفاده از طیف‌سنج اشعه ایکس با منبع تشعشع Cu-kα با طول موج لاندا برابر با 54/1 آنگستروم و ولتاژ کاری 40 کیلوولت و جریان 30 میلی‌آمپر انجام شد. پرتوهای بازتابشی از نمونه در دمای محیط و در محدودهٔ 2θ بین 1/5 تا 10 درجه با اندازه گام 0/02 درجه بر ثانیه جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. فاصله بین لایه‌ها از معادله براگ تعیین شد:

$$2d \sin \theta = \lambda \qquad \text{رابطه (1)}$$

d فاصله بین لایه‌ها (nm) و θ از روی 2 θ محاسبه می‌شود. 2θ نقطه‌ای روی منحنی است که پیک پراش در آن

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

نقطه مشاهده می‌شود. λ طول موجی است که دستگاه در آن کار می‌کند (0/154 نانومتر).

مطالعه ریزساختار فیلم‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy (SEM) : آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشاهده سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها انجام شد. برای دست‌یابی به سطح شکست مطلوب، نمونه‌ها در نیتروژن مایع قرار گرفته و بعد از ترد شدن کامل آنها، دچار شکست شده و سطح مقطع شکست آنها ابتدا با دستگاه پوشش‌دهی با لایه نازکی از طلا روکش‌دار شده و سپس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت تسکن (Tescan) جمهوری چک) در 3 کیلو ولت در اتمسفر خنثی با بزرگ‌نمایی 35000 برابر مورد بررسی قرار گرفتند.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی: به‌منظور بررسی خواص مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی، ویژگی‌های استحکام کششی ((Tensile Strength (TS) و افزایش طول در نقطه شکست ((Elongation to Break (ETB) مورد بررسی قرار گرفت. استحکام کششی فیلم و درصد افزایش طول در نقطه شکست در دمای اتاق انجام شده و با توجه به روش اصلاح شده استاندارد ASTM D882 با استفاده از ماشین آزمون عمومی، اینسترون (Instron) (Tiniusolsen مدل H10KS 0721، انگلستان) با مقدار بارگذاری 250 نیوتن انجام شد. فاصله دو فک 5 سانتی‌متر و سرعت حرکت دو فک مقابل 500 میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد. عرض نمونه‌ها 15 میلی‌متر و طول آن‌ها کمی بیش از 5 سانتی‌متر بود. اندازه‌گیری استحکام کششی و افزایش طول تا نقطه شکست برای هر نمونه فیلم سه بار تکرار و نتایج به صورت میانگین نشان داده شد.

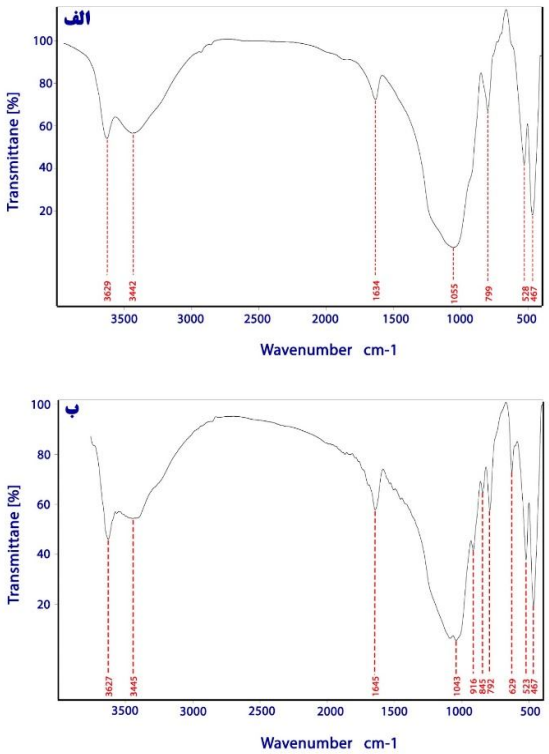
آزمون‌های میکروبی: برای آنالیزهای میکروبی فیلم‌های تولید شده به صورت دایره‌هایی با قطر 5 سانتی‌متر با ضخامت یکسان بریده شده و دیسک‌های تهیه شده در داخل دو فالکون 15 سی‌سی استریل مجزا قرار گرفته و از هر میکروارگانیسم 10 میلی‌لیتر اضافه شد. فالکون‌های حاوی فیلم و میکروارگانیسم‌ها به مدت 24 ساعت در دمای 37 درجه سانتی‌گراد گرمخانه‌گذاری شده و بعد از تهیه رقت مورد نظر و کشت روی محیط مخصوص هر باکتری و گرمخانه‌گذاری به مدت 24 ساعت، شمارش تعداد «کلنی‌های تشکیل شده در واحد میلی‌لیتر» (cfu/ml) انجام شد (20).

تجزیه و تحلیل آماری: برای تجزیه و تحلیل آماری تیمارها از نرم‌افزار Minitab 15 و تحلیل و ارزیابی One Way ANOVA در سطح احتمال 5 درصد (P<0/05) و آزمون توکی برای تأیید وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها استفاده شد. آزمایش‌ها در سه تکرار انجام و نتایج به صورت میانگین گزارش گردید.

• یافته‌ها

آنالیز فلورسانس اشعه ایکس: مقدار یون‌های مس موجود در فضای بین لایه‌ای خاک رس توسط آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) بدست آمد. طبق این آنالیز، مقدار یون‌های مس حدود 1/3 درصد وزنی در خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس و حدود 6/2 درصد وزنی در مونتموریلونیت اصلاح شده با یون مس به دست آمد. دلیل این امر توانایی بیشتر جایگزینی مس با سدیم نسبت به آمونیوم چهارگانه است و مقدار بیشتری از مس توسط مونتموریلونیت جذب می‌شود.

آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز: حضور مس در فضای بین لایه‌ای مواد معدنی خاک رس به وسیله طیف‌سنجی مادون قرمز اثبات می‌شود. شکل 1 طیف FTIR مونت‌موریلونیت سدیم (الف) و مونت‌موریلونیت سدیم اصلاح شده با یون‌های مس (ب) در گستره عدد موج 4000 - 400 بر سانتی‌متر را نشان می‌دهد.

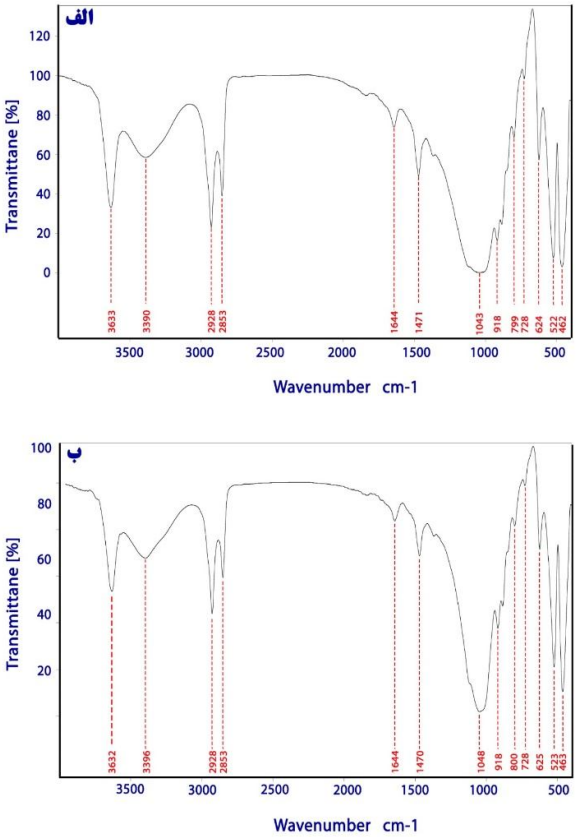


شکل 1. تصاویر طیف‌سنجی مادون قرمز: الف) مونت‌موریلونیت سدیم ب) مونت‌موریلونیت سدیم اصلاح شده با یون‌های مس

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

همان‌طورکه مشاهده می‌شود، با اصلاح مونت‌موریلونیت توسط یون‌های مس تغییرات ذیل در طیف فروسرخ اتفاق افتاد: انتقال باند جذبی مربوط به کشش O-H از عدد موج 3629 به 3627 در مونت‌موریلونیت اصلاح شده با مس، انتقال باند جذبی مربوط به کشش O-H بین لایه‌ای (پیوند هیدروژنی) از عدد موج 3442 به 3445، انتقال باند جذبی مربوط به خمیدگی H-O-H از عدد موج 1634 به 1645، انتقال باند جذبی مربوط به کشش پیوند Si-O از عدد موج 1055 به 1043، انتقال باند جذبی مربوط به تغییر حالت پیوند Al-OH از عدد موج 799 به 792 بر سانتی‌متر. همچنین عددهای موج 528 و 467 در طیف فروسرخ مونت-موریلونیت سدیم به ترتیب به 522 و 467 در طیف فروسرخ مونت‌موریلونیت اصلاح شده با یون‌های مس انتقال یافت.

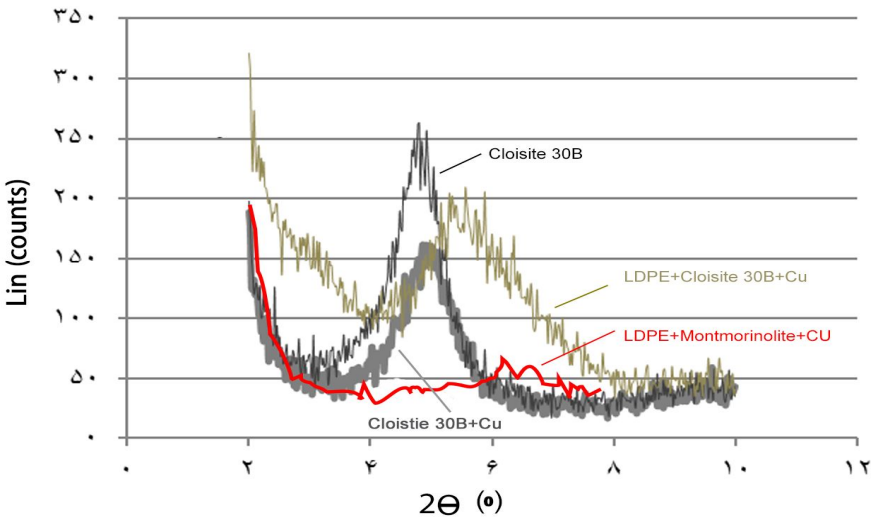
شکل 2 تصاویر طیف‌سنجی فروسرخ مربوط به نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن حاوی کلویزیت 30 ب (الف) و کلویزیت 30 ب اصلاح شده با یون‌های مس (ب) را نشان می‌دهد. همان‌طورکه ملاحظه می‌شود در خصوص اصلاح کلویزیت با یون‌های مس تغییرات چشمگیری در باندهای جذبی فروسرخ مشاهده نشد.



شکل 2. تصاویر طیف‌سنجی مادون قرمز الف) کلویزیت 30ب، ب) کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس

آنالیز پراش پرتو ایکس: شکل 3 الگوهای پراش اشعه ایکس 4 نوع ترکیب خاک رس نوع کلویزیت 30ب، کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس، پلی‌اتیلن حاوی کلویزیت 30 ب اصلاح شده با مس و پلی‌اتیلن حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با مس را نشان می‌دهد. همان‌طورکه از این الگوها مشخص است در طیف XRD خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون‌های مس، فضای بین لایه‌های خاک رس کاهش یافته و از 1/84 nm به 1/78 nm رسیده است. این مشاهده احتمالاً به دلیل تبادل کاتیون مس با کاتیون‌های آمونیوم چهارگانه است که نسبت به کاتیون مس فضای بیشتری را اشغال می‌کند. در واقع می‌توان گفت که خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون‌های مس، یون‌های مس نتوانسته‌اند وارد لایه‌های خاک رس شوند و این به وضوح از الگوهای پراش اشعه ایکس مشخص است. در فیلم پلی‌اتیلن حاوی کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس، از بین رفتن پیک و پهن شدن الگوی پراش اشعه ایکس مشاهده شد (2/12 nm) و ساختار ورقه‌ای در نانوکامپوزیت ایجاد شد که بیانگر اختلاط مطلوب خاک رس در ماتریس پلیمر است. در الگوی پراش اشعه ایکس فیلم پلی‌اتیلن حاوی مونتموریلونیت اصلاح شده با مس، فاصله بین لایه‌ای معادل 1/46 nm به دست آمد که نسبت به خاک رس نوع مونتموریلونیت افزایش یافته است (1/24 nm) (8). این نتیجه به دلیل این است که در مونتموریلونیت سدیم، یون‌های مس که دارای اندازه بزرگ‌تری هستند با یون‌های کوچک سدیم تبادل می‌شوند و در نتیجه فضای بین لایه‌ای بیشتری را اشغال می‌کنند. از طرفی در مقایسه فاصله بین لایه‌ای فیلم پلی‌اتیلن حاوی مونتموریلونیت اصلاح شده با یون‌های مس (1/46 nm) و فیلم پلی‌اتیلن حاوی کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون‌های مس(2/12 nm) ، مشاهده می‌شود که این فاصله در فیلم پلی‌اتیلن حاوی مونتموریلونیت اصلاح شده با یون‌های مس کمتر است. این مشاهده می‌تواند به دلیل تفاوت ساختار خاک رس نوع مونتموریلونیت و کلویزیت 30ب باشد. بدین معنی که خاک رس نوع کلویزیت 30ب به دلیل حضور آمونیوم چهارگانه در ساختار خود، فضای بین لایه‌ای بیشتری را نسبت به فیلم مشابه حاوی مونتموریلونیت، که فاقد یون‌های آمونیوم چهارگانه است، نشان می‌دهد. آرایش لایه لایه‌ای ایجاد شده در فیلم پلی‌اتیلن حاوی مونتموریلونیت اصلاح شده با یون‌های مس نیز می‌تواند دلیل دیگری برای کمتر بودن این فاصله در فیلم پلی‌اتیلن حاوی مونتموریلونیت اصلاح شده با یون‌های مس باشد.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

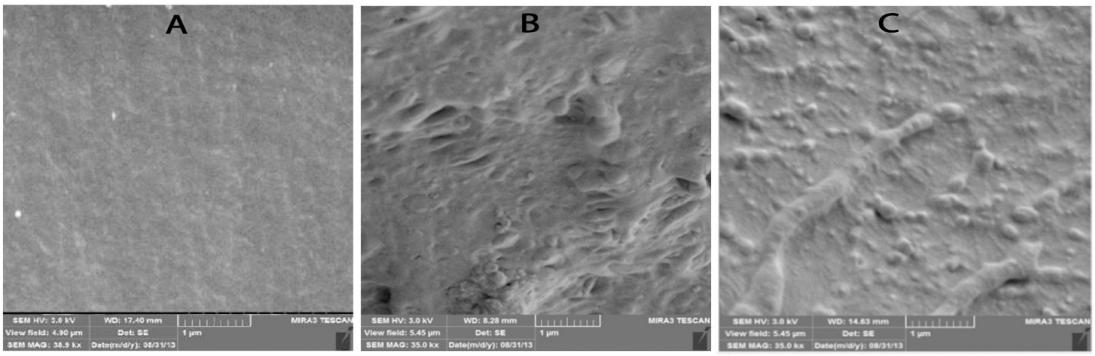


شکل 3. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه‌های کلویزیت 30ب، کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس، پلی‌اتیلن حاوی کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس و پلی‌اتیلن حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با مس

بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به پلی‌اتیلن با دانسیته پایین خالص و فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن - خاک رس نوع کلویزیت 30ب و همچنین پلی‌اتیلن - خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون‌های مس در شکل 4 نشان داده شده است. هر دو فیلم نانوکامپوزیتی مورد بررسی، مورفولوژی ناهمگن‌تر و زبرتری نسبت به پلی‌اتیلن خالص ارائه کردند.

جدول 1. d-spacing ترکیبات مختلف مورد استفاده

ترکیب	d-spacing (nm)
خاک رس نوع کلویزیت 30ب	1/84
خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس	1/78
فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن - خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون‌های مس	2/12
فیلم نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن – خاک رس نوع مونتموریلونیت اصلاح شده با یون‌های مس	1/46



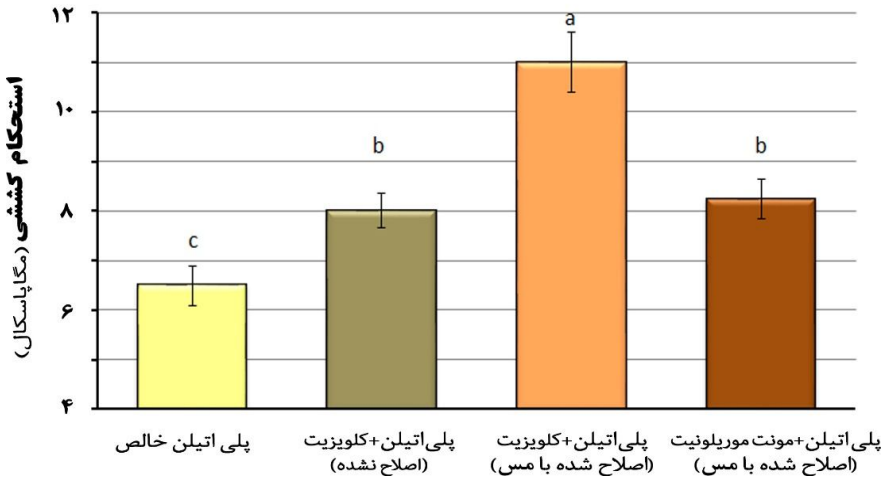
پلی اتیلن خالص — پلی اتیلن + کلویزیت (اصلاح نشده) — پلی اتیلن + کلویزیت (اصلاح شده با مس)

شکل 4. تصاویر SEM مربوط به A) پلی‌اتیلن خالص، B) نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن حاوی 4 درصد وزنی خاک رس نوع کلویزیت 30ب و C) نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن حاوی 4 درصد وزنی خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس

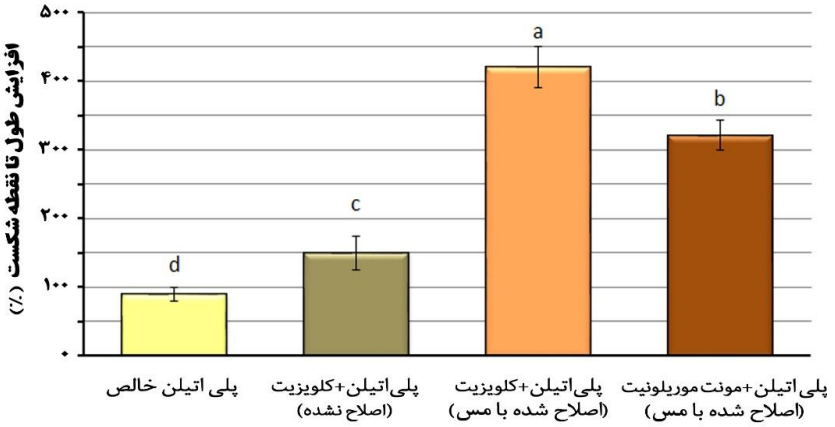
[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

نتایج اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم (استحکام کششی و افزایش طول تا نقطه شکست): نتایج آزمون استحکام کششی فیلم‌های مورد مطالعه در شکل 5 آورده شده است. همان‌طورکه در این شکل مشاهده می‌شود، بیشترین استحکام کششی با افزودن ترکیبی از کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس به پلی‌اتیلن به‌دست آمد. شکل 6 نیز ویژگی افزایش طول تا نقطه شکست برای فیلم‌های نانوکامپوزیتی را در مقایسه با فیلم پلی‌اتیلنی خالص را نشان می‌دهد. در این مورد نیز هر سه نمونه نانوکامپوزیتی باعث افزایش کشش تا نقطه شکست نسبت به پلی‌اتیلن خالص شدند. فیلم حاوی کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس نسبت به نمونه اصلاح نشده به طور معنی‌داری ($p<0/05$) افزایش طول تا نقطه شکست بیشتری نشان داد. مطابق شکل ذیل هر سه فیلم نانوکامپوزیت نسبت به نمونه پلی‌اتیلن خالص به‌طور معنی‌داری باعث افزایش کشش تا نقطه شکست شدند.

نتایج آزمون میکروبی: اثرات ضدباکتریایی فیلم‌های پلی‌اتیلنی خالص، نانوکامپوزیت حاوی خاک رس کلویزیت 30ب، خاک رس کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس و مونتموریلونیت اصلاح شده با یون مس در مقابل باکتری‌های *اشرشیاکلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* در جداول 2 و 3 به ترتیب نشان داده شده‌اند.



شکل 5. تأثیر افزودن انواع نانوذرات خاک رس اصلاح شده با فلز مس بر استحکام کششی فیلم پلی‌اتیلنی



شکل6. تأثیر افزودن انواع نانوذرات خاک رس اصلاح شده با مس بر مقدار افزایش طول فیلم تا نقطه شکست

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

جدول2. فعالیت ضدباکتریایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی در مقابل *اشریشیاکلای*

فیلم‌های نانوکامپوزیت مورد آزمون	لگاریتم تعداد کلنی تشکیل شده در یک میلی‌لیتر (در نمونه‌های حاوی 2 درصد وزنی از نانوذره)	لگاریتم تعداد کلنی تشکیل شده در یک میلی‌لیتر (در نمونه‌های حاوی 4 درصد وزنی از نانوذره)
پلی‌اتیلن با دانسیته پایین	9/85±0/0172	9/85±0/0172
فیلم نانوکامپوزیت حاوی کلویزیت 30ب	8/698 ± 0/002	8/494 ± 0/007
فیلم نانوکامپوزیت حاوی مونت موریلونیت اصلاح شده با مس	-	8/942 ± 0/017
فیلم نانوکامپوزیت حاوی کلویزیت30ب اصلاح شده با مس	7/800 ± 0/23	7/357 ± 0/018

جدول 3. فعالیت ضدباکتریایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی در مقابل *استافیلوکوکوس اورئوس*

فیلم‌های نانوکامپوزیت مورد آزمون	لگاریتم تعداد کلنی تشکیل شده در یک میلی‌لیتر (در نمونه‌های حاوی 2 درصد وزنی از نانوذره)	لگاریتم تعداد کلنی تشکیل شده در یک میلی‌لیتر (در نمونه‌های حاوی 4 درصد وزنی از نانوذره)
پلی‌اتیلن با دانسیته پایین	9/85±0/0172	9/85±0/0172
فیلم نانوکامپوزیت حاوی کلویزیت 30ب	8/709 ± 0/058	8/569 ± 0/309
فیلم نانوکامپوزیت حاوی مونت موریلونیت اصلاح شده با مس	-	8/870 ± 0/147
فیلم نانوکامپوزیت حاوی کلویزیت30ب اصلاح شده با مس	7/557 ± 0/156	7/266 ± 0/025

مطابق با اطلاعات حاصل از نرم‌افزار Minitab مشخص شد که فیلم‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با فیلم پلی‌اتیلنی خالص دارای اثر ضدمیکروبی در مقابل *اشرشیاکلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* بودند. اما فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس از نظر میکروبی، مؤثرتر از فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با یون مس بود، زیرا بر خلاف خاک رس اولیه مونت موریلونیت، خاک رس نوع کلویزیت 30ب دارای فعالیت ضدمیکروبی است (20). اثر ضدباکتریایی فیلم کلویزیت30ب اصلاح شده با مس بیشتر از نوع اصلاح نشده بود و نانوکامپوزیت حاوی کلویزیت30ب اصلاح شده با مس به طور معنی‌داری ($p<0/05$) باعث افزایش فعالیت ضدباکتریایی در مقابل هر دو باکتری *اشریشیا کلای* و *استافیلوکوکوس اورئوس* شد. ولی بین درصدهای مختلف این نانوذره اصلاح شده تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس به مقدار 2 درصد وزنی به پلی‌اتیلن اضافه شدند و خاصیت ضدمیکروبی آنها در مقابل اشرشیاکلای مورد بررسی قرار گرفت که دارای تفاوت معنی‌دار با پلی‌اتیلن بودند (R^2=96/26%) و ($p=0/007$). این نانوکامپوزیت در مقابل استافیلوکوکوس اورئوس تفاوت معنی‌داری با پلی‌اتیلن نشان نداد ($p=0/065$). نانوکامپوزیت حاوی مونت موریلونیت اصلاح شده با مس به مقدار 4 درصد وزنی در مقابل اشرشیاکلای با پلی‌اتیلن دارای تفاوت معنی‌دار بود (R^2=98/48%) و ($p=0/024$). اما این نانو کامپوزیت در مقابل استافیلوکوکوس اورئوس تفاوت معنی‌داری با پلی‌اتیلن نشان نداد ($p=0/060$). با توجه به این نتایج، اثرات فیلم‌های نانوکامپوزیتی مورد مطالعه در این پژوهش بر روی باکتری‌های گرم منفی بیشتر از باکتری‌های گرم مثبت می‌باشد.

• بحث

آنالیز فلورسانس اشعه ایکس: مقدار یون‌های مس موجود در فضای بین لایه‌ای خاک رس توسط آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) نشان داد که مقدار یون‌های مس در مونت-موریلونیت اصلاح شده با یون‌های مس بیشتر از خاک رس اصلاح شده بود که احتمالاً دلیل این امر توانایی بیشتر جایگزینی مس با سدیم نسبت به آمونیوم چهارگانه است و مقدار بیشتری از مس توسط مونت موریلونیت جذب می‌شود.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز: همان‌طور که در نمودارهای مربوط به طیف‌سنجی مادون قرمز (شکل 1) مشاهده می‌شود، بعد از افزودن مس به خاک رس انتقال باند رخ می‌دهد. این انتقال باند به دلیل حذف گروه‌های ساختاری در ماده معدنی خاک رس مثل گروه‌های هیدروکسیل، Si-OH و Al-OH بعد از تبادل کاتیونی با مس است. همان‌طور که در شکل 1 دیده می‌شود، تغییرات زیادی در طیف نانوذرات مونت موریلونیت سدیم اصلاح شده با مس در مقایسه با مونت موریلونیت سدیم دیده نمی‌شود و پیک‌ها در مونت موریلونیت سدیم اصلاح شده با مس به عدد موج پایین‌تری انتقال یافته‌اند. طیف FTIR عدم انعطاف‌پذیری لایه‌های سیلیکات و عدم پیوند شیمیایی بین لایه‌های سیلیکات و نانوذرات مس را در مونت‌موریلونیت سدیم اصلاح شده با مس نشان می‌دهد. با وجود این که کلویزیت 30ب، نوعی مونت‌موریلونیت اصلاح شده آلی است و با جایگزینی کاتیون‌های آمونیوم چهارگانه فاصله صفحات سیلیکاتی افزایش می‌یابد، ولی با توجه به داده‌های FTIR که تفاوت چندانی با هم نداشتند (شکل 2)، می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح کلویزیت 30ب با یون‌های مس تأثیر چندانی بر افزایش فاصله این صفحات ندارد.

آنالیز پراش پرتو ایکس: پراش پرتو X، روشی مناسب و غیر مخرب برای شناسایی فازهای بلوری موجود در مواد پلیمری است که برای اندازه‌گیری خواص ساختاری مانند اندازه ذرات، ترکیب فازها و جهت‌یابی بلورها استفاده می‌شود. در این مطالعه، اتصال یون مس در فضای بین لایه‌ای خاک رس در نانوکامپوزیت‌های مورد مطالعه توسط آزمون پراش اشعه ایکس ثابت شد. بعد از افزودن یون مس به خاک رس، فضای بین لایه‌ای خاک رس کاهش یافت، که احتمالاً به دلیل جایگزینی آمونیوم چهارگانه بزرگ با یون‌های مس است. یون مس کوچک‌تر از آمونیوم چهارگانه بوده و لذا فضای کمتری را اشغال می‌کند. پهن شدگی پیک‌ها در نمودار پراش پرتو ایکس بیانگر ایجاد ساختار ورقه‌ای (Exfoliated) است، یعنی لایه‌های سیلیکاتی خاک رس کاملاً از هم باز شده و دیگر به‌صورت دسته‌های موازی قرار ندارند و این دلیل انتقال پیک پراش موجود به سمت 2 تتاهای بیشتر (معادل افزایش فواصل بین لایه‌ای) می‌باشد. این نتیجه مطابق با یافته‌های Li-Hua و همکاران (2010) است (17). همچنین نتایج مشابهی توسط Bruna و همکاران (2012) گزارش شده است که افزایش فضای بین لایه‌ای را پس از تبادل یونی مونت موریلونیت با مس مشاهده کرده‌اند و بیان نمودند که این افزایش در نتیجه پیوند مؤثر مس و مونت موریلونیت است (8). در مقایسه نمودارهای خاک رس نوع کلویزیت 30ب و فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن - خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس فلزی، ساختار ورقه‌ای در فیلم نانوکامپوزیت مشاهده شد که احتمالاً به دلیل عدم وجود پیک یا پهن شدگی بیش از حد در نمودار پراش پرتو ایکس بوده و با یافته‌های Magana و همکاران (2008) مطابقت می‌کند (18) و این پدیده نشان دهنده نحوه پخش شدن مطلوب نانوذرات در ماتریکس پلی‌اتیلن است.

بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی: همان‌طور که قبلاً هم ذکر شد برای مشاهده سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. در این مطالعه، هر دو فیلم نانوکامپوزیتی مورد بررسی، مورفولوژی ناهمگن‌تر و زبرتری نسبت به پلی‌اتیلن خالص داشتند. در واقع اصلاح خاک رس نوع کلویزیت 30ب با یون‌های مس، سازگاری خاک رس با ماتریس پلی‌اتیلن را کاهش داد. زیرا پلی‌اولفین‌ها مثل پلی‌اتیلن بسیار آب‌گریز هستند و نمی‌توانند با آلومینوسیلیکات قطبی سطح خاک رس واکنش مناسبی برقرار کنند. زبر شدن پلی‌اتیلن پس از افزودن نانوذرات خاک رس اصلاح شده با فلز در مطالعه Bruna و همکاران (2012) نیز ثابت شده است (8).

نتایج اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها: استحکام کششی مربوط به افزودن خاک رس نوع کلویزیت 30ب بدون اصلاح با مس نیز بیشتر از استحکام کششی پلی‌اتیلن خالص بدست آمد. با افزودن نانوذرات مس به ماتریکس پلیمری نیروهای برهم کنشی بین نانوذرات و زنجیرهای پلیمری بیشتر می‌شود که در نتیجه باعث افزایش استحکام فیزیکی فیلم می‌گردد (19). با افزودن مونت موریلونیت سدیم اصلاح شده با مس نیز افزایش استحکام کششی قابل توجهی به دست آمد (شکل 5) که مطابق با نتایج گزارش شده توسط Bruna و همکاران (2012) می‌باشد که در آن بهبود استحکام کششی فیلم به برهم کنش بهتر بین پلی‌اتیلن و نانوذرات نسبت داده شده است (8). همچنین هر سه نمونه نانوکامپوزیتی ویژگی

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

افزایش طول تا نقطه شکست بیشتری نسبت به پلی‌اتیلن خالص داشتند. همان‌طور که در شکل‌های 5 و 6 مشاهده می‌شود در مقایسه دو فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن حاوی کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس و پلی‌اتیلن حاوی مونت موریلونیت اصلاح شده با مس ، نتایج مکانیکی بهتری برای فیلم پلی‌اتیلن حاوی کلویزیت 30ب اصلاح شده با مس به دست آمده است، می‌تواند از این مقایسه نتیجه گرفت که پایه کلویزیت نسبت به پایه مونت موریلونیت باعث بهبود بیشتر عملکرد مکانیکی فیلم پلی‌اتیلنی می‌شود. در مجموع به نظر می‌رسد جایگزینی فیزیکی نانوذرات مس در ماتریکس پلی‌اتیلنی حاوی رس اصلاح شده با یون‌های مس به بهبود خواص فیزیکی فیلم کمک نموده است که در مورد استحکام کششی (شکل 5) نیز ملاحظه گردید. بهبود خواص مکانیکی فیلم می‌توانند باعث کاربردهای گسترده‌تر پلی‌اتیلن در صنعت بسته‌بندی شود.

نتایج آزمون میکروبی: اثر ضدباکتریایی خاک رس اصلاح‌شده با نانوذرات فلزی در تحقیقات مختلفی به اثبات رسیده است. از جمله اثر ضدباکتری خاک رس اصلاح شده با نقره بر باکتری‌های مزوفیل میوه‌جات تازه برش یافته (21) و برش‌های هویج (22) مشاهده شده است. Malachova و همکاران (2011) نیز اثر خاک رس اصلاح‌شده با نقره، مس و روی را روی باکتری *اشریشیاکلای* بررسی کردند و دریافتند که خاک رس اصلاح‌شده با نقره دارای اثرضدباکتریایی بیشتری نسبت به نانوذرات خاک رس اصلاح‌شده با مس و خاک رس اصلاح‌شده با روی دارد (23). Magana و همکاران (2008) نیز اثر ضدباکتریایی مونت‌موریلونیت نقره را روی باکتری *اشریشیاکلای* اثبات کردند (18). در ارتباط با مؤثر بودن نانوذرات خاک رس اصلاح شده با مس برای ارائه خواص ضدباکتریایی مسئله‌ای که می‌تواند در این نوع پلیمرها مطرح باشد ذوب شدن پلیمر در طول فرآیند اکستروژن پخت و احتمال تشکیل پوسته پلیمری در اطراف نانورس و نانو مس باشد که در دسترس بودن این نانوذرات را محدود نماید. در این پژوهش اثر ضدباکتریایی نانوذرات در ماتریکس پلی‌اتیلنی با آزمون‌های میکروبی به اثبات رسیده و کاهش قابل توجهی در تعداد باکتری‌ها مشاهده گردید؛ لذا می‌تواند نتیجه گرفت که نانوذرات خاک رس اصلاح شده با مس پخش شده در ماتریکس پلیمری توانسته‌اند به‌طور مؤثری با باکتری‌ها تماس برقرار کرده و اثر خود را اعمال نمایند.

حضور و اتصال یون مس در فضای بین لایه ای خاک رس با آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز اثبات شد. آنالیز فلورسانس پرتو ایکس مقدار یون‌های مس موجود در فضای بین لایه‌ای تیمارهای مختلف را به‌صورت کمی نشان داد. ایجاد ساختار ورقه‌ای و پخش مطلوب نانوذرات رس آلی اصلاح شده با یون‌های مس در ماتریکس پلی‌اتیلنی با آنالیز پراش پرتو ایکس اثبات شد. تکنیک SEM مقطع عرضی یکنواخت‌تری را برای فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی خاک رس اصلاح شده با مس در مقایسه با فیلم نانوکامپوزیت حاوی خاک رس اصلاح نشده نشان داد. نتایج آزمون‌های مکانیکی نیز نشان دادند که خاک‌های رس اصلاح شده با مس، ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های پلی‌اتیلنی را به مقدار زیادی بهبود می‌بخشند. اثر ضدمیکروبی در تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی مشاهده شد، ولی فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی خاک رس نوع کلویزیت 30ب اصلاح شده با یون مس اثر ضدمیکروبی بیشتری نسبت به فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی مونت موریلونیت اصلاح شده با مس و نیز نسبت به فیلم‌های پلی‌اتیلن خالص نشان داده‌اند. همچنین اثر ضدمیکروبی این نانوکامپوزیت‌ها در باکتری‌های گرم منفی بیشتر از باکتری‌های گرم مثبت بود.

• References

1. Arora A, Padua GW. Nanocomposites in food packaging. J Food Sci 2009; 75: 43-49.
2. Suppakul P, Miltz J, Sonneveld K, Bigger SW. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. J Food Sci 2003; 68: 408-420.
3. Jokar M, Abdol Rahman R, Ibrahim NA, Abdollah LC, Tan CP. Melt production and antimicrobial efficiency of low-density polyethylene (LDPE)-silver nanocomposite film. Food Bioprocess Tech 2010; 5: 719-728.
4. Resstuccia D, Spizzirri UG, Parisi OI, Cirillo G, Curcio M, Lemma F, et al. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. Food Control 2010; 21: 1425-1435.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

5. Gutierrez L, Escudero A, Batlle R, Nerin C. Effect of mixed antimicrobial agents and flavors in active packaging films. J Agri Food Chem 2009; 57: 8564-8571.

6. Han JH. 'Antimicrobial packaging systems', In: R. Ahvenainen. (Ed.), Novel food packaging techniques, pp. 50-70, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge.

7. Malachova K, Praus P, Rybkova Z, Kozak O. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. Appl Clay Sci 2011; 53: 642-645.

8. Bruna JE, Penaloza A, Guarda A, Rodriguez F, Galotto MJ. Development of MtCu 2+-LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. Appl Clay Sci 2012; 58: 79-87.

9. Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for gram-negative bacteria. J Colloid Interface Sci 2004; 27: 177–182.

10. Dallas P, Sharma VK, Zboril R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives. Adv Colloid Interface Sci 2011; 166: 119–135.

11. Incoronato AL, Conte A, Buonocore GG, Del Nobile MA, Agar hydrogel with silver nanoparticles to prolong the shelf life of 'Fior di Latte' cheese. J Dairy Sci 2011; 94: 697-1704.

12. Hu C, Xia M. Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on Escherichia coli K88. Appl Clay Sci 2006, 31: 180-184.

13. Hu C, Xu ZR, Xia MS. Antibacterial effect of Cu2+ exchanged montmorillonite on Aeromonas hydrophila and discussion on its mechanism. Vet Microbiol 2005, 109: 83-88.

14. Duncan TV. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. J Colloid Interface Sci 2011; 363: 1-24.

15. Han YS, Lee SH, Choi KH, Park I. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity. J Phys Chem Solids 2010; 71: 464-467.

16. Zhou Y, Xia M, Ye Y, Hu C. Antimicrobial ability of Cu2+-montmorillonite. Applied Clay Science 2004, 27: 215– 218.

17. Li-Hua L, Jian-Cheng D, Hui-Ren D, Zi-Ling L, Xiao-Li L. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. Chem Eng J 2010; 160: 378-382.

18. Magana SM, Quintana P, Aguilar DH, Toledo JA, Angeles-Chavez C, Cortes MA, et al. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. J Mol Catalysis A: Chemistry 2008; 281: 192-199.

19. Li JH, Hong RY, Li MY, Li HZ, Zheng Y, Ding J. Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. Prog Organ Coat 2009, 64: 50-54.

20. Hong S, Rhim JW. Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion. LWT-Food Sci Tech 2012; 48: 43-51.

21. Costa C, Conte A, Buonocore GG, Del Nabile MA. Antimicrobial silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad. Int J Food Microb 2011, 148: 164-167.

22. Costa C, Conte A, Buonocore GG, Lavoregna M, Del Nobile MA. Calcium-alginate coating loaded with silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf-life of fresh-cut carrots. Food Res Int 2012; 48: 164-169.

23. Malachova K, Praus P, Rybkova Z, Kozak O. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. Appl Clay Sci 2011, 53: 642-645.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]

Production and Investigating the Properties of Low Density Polyethylene (LDPE) Films Incorporating Nanoclays Modified with Copper Nanoparticles

Peighambardoust S.H[1] , Samadpour Hendvari S [2], Peighambardoust S.J[3]*

*1-*Corresponding author: Professor of Food Technology, Dept. of Food Science, College of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran. Email: peighambardoust@tabrizu.ac.ir*

2- MS.c Graduated, Department and Food Science, College of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

3- Assistant Prof. of Polymer Science and Technology, Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received 17 Oct, 2015 **Accepted 1 Jan, 2016**

Background and Objectives: The aim of this study was to produce and investigate the physical, mechanical and antibacterial properties of low density polyethylene (LDPE) nanocomposite films incorporating Cu^{+2} modified via ion exchange reactions clay nanoparticles.

Materials & Methods: Microstructure, physical, mechanical and antibacterial properties of LDPE-Cu modified clay nanoparticles were studied using X-ray florescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM).

Results: Presence and incorporation of Cu^{+2} in the interlayer space of clays and its distribution in polymeric matrix were confirmed by the FTIR and XRD tests. Investigating the Cu^{2+} ions incorporation into interlayer space of nanocomposites using the XRD showed a rather uniform distribution of the nanoparticles in polymeric matrix. A coarse and nonhomogenous distribution of nanoparticles in the nanocomposite microstructure compared to that of pure LDPE was shown by scanning electron microscopy (SEM). The results of mechanical tests showed an improved 'tensile strength' and 'elongation at break' properties of Cu^{2+}-Cloisite 30B incorporated nanocomposites compared to those of pure LDPE. Incorporating metallic nanoparticles into LDPE matrix promotes polymeric chain-nanoparticles reaction, leading to improved mechanical strength in the resulting films. Microbial results showed antibacterial activity for all the nanocomposite films; however, this effect was pronounced for Cu^{+2}-modified Cloisite 30B type films.

Conclusion: Nanocomposites were effective against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus,* and the antibacterial properties were more enhanced against gram-negative bacteria than those for gram-positive ones.

Keywords: Clay, Cu, Film, LDPE, Physical, Mechanical antimicrobial properties

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2025-12-17]