Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 33, No. 1, 75-87
April-May 2020
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1722

Effect of Graphene Oxide Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties of Chitosan/ Gelatin/Polyvinyl Alcohol Films

Sorror Ghanavati and Hossein Izadi-Vasafi

Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Postal Code 86481-46411, Isfahan, Iran

Received: 26 January 2020, accepted: 2 May 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Graphene oxide (GO) as an important nanoparticle having unique characteristics and the ability to improve physical and mechanical properties of different biopolymers has been taken into consideration during the last decade. Thus, in this study, graphene oxide was used for the modification of polymeric films based on chitosan (CS)/gelatin (GL)/polyvinyl alcohol (PVA).

Methods: Two series of films with different composition ratios were prepared by solution casting method. Graphene oxide at different concentrations (0, 0.2, 0.4 and 0.8 wt%) was added to the solutions to investigate the effect of PVA and GO amounts on the physical and mechanical properties of the films. The synthesized films were investigated by tensile, swelling, water vapor transmission rate (WVTR), antibacterial and scanning electron microscopy (SEM) tests.

Findings: The tensile results showed that the graphene oxide improved the mechanical properties such as tensile modulus and strength, while decreased the elongation-at-break of the prepared samples. The increase in the PVA content of the films led to lower mechanical properties in films. The results of swelling tests at three different (neutral, acidic, and basic) media showed that the PVA led to the decrement of swelling, and higher amounts of GO resulted in a considerable decrease in degree of swelling of the films. The WVTR results showed that the changing in film composition did not considerably change the WVTR of the films, while the GO resulted in a decrease in WVTR of the samples. The antibacterial results showed that adding PVA did not affect the inhibition zone diameter, meanwhile the addition of graphene oxide led to an increase of the inhibition zone diameter. The SEM results showed a uniform distribution of GO nanoparticles within the polymeric films which was due to the compatibility of GO with polymeric matrix.

Keywords:
chitosan,
gelatin,
polyvinyl alcohol,
graphene oxide,
mechanical properties

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hizadi@iaush.ac.ir

Please cite this article using:
Ghanavati S. and Izadi-Vasafi H., Effect of Graphene Oxide Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties of Chitosan/ Gelatin/Polyvinyl Alcohol Films, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 75-87, 2020.

مقاله پژوهشی

اثر نانوذرات گرافن اکسید بر خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های بر پایه کیتوسان، ژلاتین و پلی‌وینیل الکل

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

سرور قنواتی[1]، حسین ایزدی وصفی[1*]

گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا
کد پستی ۴۶۴۱۱-۸۶۴۸۱

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وسوم، شماره ۱،
صفحه ۸۷-۷۵، ۱۳۹۹
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1722

دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۶، پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۱۳

چکیده

فرضیه: گرافن اکسید به‌عنوان یکی از نانوذرات مهم با داشتن مشخصات بی‌نظیر و قابلیت بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی انواع زیست‌پلیمرها در دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، در پژوهش حاضر از گرافن اکسید برای اصلاح فیلم‌های پلیمری بر پایه کیتوسان-ژلاتین-پلی‌وینیل الکل استفاده شده است.

روش‌ها: فیلم‌های پلیمری با ترکیب درصدهای مختلف با روش ریخته‌گری تهیه شدند. گرافن اکسید به مقدارهای ۰، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸٪ وزنی به محلول‌ها اضافه شد. فیلم‌های تهیه‌شده با آزمون‌های کشش، سنجش تورم، سرعت عبورپذیری بخار آب، ضدباکتری و میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی شدند.

یافته‌ها: نتایج آزمون کشش نشان داد، گرافن اکسید موجب بهبود مدول و استحکام کششی شد. اما، ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها کاهش یافت. همچنین، افزایش مقدار پلی‌وینیل الکل موجب کاهش خواص مکانیکی فیلم‌ها شد. نتایج آزمون تورم در سه محیط مختلف (خنثی، اسیدی و بازی) نشان داد، پلی‌وینیل الکل موجب کاهش تورم شد و با افزایش بیشتر گرافن اکسید نیز تورم فیلم‌ها به‌طور شایان توجهی کاهش یافت. نتایج آزمون سرعت عبورپذیری بخار آب نشان داد، با تغییر ترکیب درصد فیلم کامپوزیت تغییر شایان توجهی در سرعت عبورپذیری بخار آب فیلم‌ها دیده نشد. اما، استفاده از گرافن اکسید موجب کاهش سرعت عبورپذیری بخار آب در نمونه‌ها شد. نتایج آزمون ضدباکتری نشان داد، افزودن پلی‌وینیل الکل به تغییر محسوسی در قطر هاله عدم رشد منجر نشد، در حالی که با افزودن گرافن اکسید قطر هاله عدم رشد ابتدا افزایش یافت که حاکی از خاصیت مؤثر ضدباکتری نانوذرات گرافن اکسید است. نتایج میکروسکوپی الکترونی پویشی توزیع یکنواخت نانوذرات گرافن اکسید در فیلم‌های پلیمری را در درصدهای کم به‌دلیل سازگاری گرافن اکسید با ماتریس پلیمری نشان داد.

واژه‌های کلیدی

کیتوسان،
ژلاتین،
پلی‌وینیل الکل،
گرافن اکسید،
خواص مکانیکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
hizadi@iaush.ac.ir

مقدمه

امروزه میلیون‌ها تن پلاستیک هر ساله در سراسر جهان تولید می‌شوند که تولید و مصرف آن‌ها رو به افزایش بوده و زیست‌تخریب‌ناپذیری آن‌ها سبب بروز مشکلات زیست‌محیطی جدی شده است [۱]. به همین دلیل، طی چند دهه گذشته مواد زیست‌تخریب‌پذیر به‌عنوان جایگزینی برای پلیمرهای تجزیه‌ناپذیر، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. زیست‌پلیمرهای مشتق‌شده از منابع طبیعی که سهم زیادی از توجه‌ها را در سال‌های اخیر جلب کرده‌اند، به‌عنوان جایگزین پلیمرهای زیست‌تخریب‌ناپذیر متداول درنظر گرفته شده‌اند، زیرا مسائل مرتبط با آلودگی محیط زیست را به دنبال ندارد و به‌آسانی نیز از منابع تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر قابل دستیابی هستند [۳،۴]. زیست‌مواد پلیمری تجزیه‌پذیر، انتخاب خوبی برای توسعه دستگاه‌های درمانی مانند پروتز موقت، ساختارهای متخلخل سه‌بعدی به‌عنوان داربست برای مهندسی بافت و به‌عنوان ابزار رهایش کنترل‌شده پایدار هستند. هر یک از این کاربردها به موادی با خواص فیزیکی، شیمیایی، زیستی، زیست‌مکانیکی و تجزیه‌پذیر برای ارائه درمان مؤثر نیاز دارند. در نتیجه، محدوده گسترده‌ای از پلیمرهای طبیعی یا سنتزی که قابلیت تخریب با روش آبکافتی یا آنزیمی را داشته باشند، برای کاربردهای زیست‌پزشکی بررسی شده‌اند [۵].

از میان پلیمرهای طبیعی، کیتوسان پلیمری زیست‌سازگار با خواص زیستی شایان توجه است. خواص منحصربه‌فرد کیتوسان کاربرد آن را در زمینه‌های پزشکی و دارویی مانند سامانه‌های رهایش دارو، پوست مصنوعی، زخم‌پوش و اسکلت مهندسی بافت فراهم کرده است. همچنین، به‌دلیل وجود گروه‌های NH_2 در طول زنجیر کیتوسان، این پلیمر قابلیت‌های بیشتری مانند خاصیت ضدباکتری و انعقاد خون نسبت به کیتین را برای استفاده در سایر صنایع دارد [۸-۶]. با وجود این، برخی از خواص ضعیف کیتوسان همانند حل‌پذیری بسیار ضعیف در آب یا بعضی حلال‌های آلی و نیز کاهش شایان توجه خواص مکانیکی آن هنگام جذب رطوبت باعث محدودشدن کاربرد آن در برخی زمینه‌های ویژه شده است. از این‌رو، برای تحقق قابلیت‌های کامل کیتوسان و استفاده بیشتر از این پلیمر زیست‌سازگار در صنایع مختلف از جمله صنعت پزشکی، در سال‌های اخیر پژوهش‌های گسترده‌ای به منظور اصلاح خواص کیتوسان بدون تغییر در پیکره و ساختار اولیه و اغلب برای بهبود خواص مکانیکی آن انجام شده است. این مطالعات شامل آمیخته‌سازی کیتوسان با سایر زیست‌پلیمرها [۹،۱۰]، ایجاد اتصالات عرضی [۱۱،۱۲] و نیز استفاده از تقویت‌کننده‌های ذره‌ای یا نانوذرات [۱۳،۱۴] بوده است. در این راستا ممکن است، در اثر اصلاح کیتوسان، مشتقات مختلفی از آن نیز به‌دست آید، اما هرگز نباید خواص مطلوب این پلیمر برای کاربرد در زمینه‌های مختلف از بین برود. همچنین، در سال‌های اخیر نانوکامپوزیت‌های پلیمری نیز به‌دلیل خواص مکانیکی عالی و پایداری گرمایی در مقایسه با پلیمر خالص یا کامپوزیت معمولی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و پژوهش‌های گسترده‌ای درباره آن‌ها انجام شده است [۱۵]. Han و همکاران [۱۶] در مطالعه‌ای فیلم کامپوزیتی کیتوسان-گرافن اکسید را تهیه کردند. نتایج نشان داد، کیتوسان و گرافن اکسید می‌توانند به‌راحتی با یکدیگر ترکیب شوند. همچنین، خواص مکانیکی فیلم‌های آماده‌شده به‌طور شایان توجهی نسبت به فیلم‌های کیتوسان خالص، به‌ویژه در حالت مرطوب، افزایش یافته بود. در پژوهشی، Pan و همکاران [۱۷] دریافتند، پراکنش خوب گرافن اکسید در آب به‌عنوان پرکننده جدید، امکان تقویت زیست‌پلیمرهای آب‌دوست را فراهم می‌کند. آن‌ها روشی ساده و سبز را برای ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیتی کیتوسان-گرافن اکسید ارائه کردند. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده، بدون آسیب‌رساندن به شفافیت نوری، به‌طور شایان توجهی افزایش یافت، به‌طوری که با افزودن ۱٪ وزنی گرافن اکسید، صفحه‌های گرافن اکسید تک‌جهتی در ماتریس کیتوسان و موازی با سطح فیلم نانوکامپوزیتی آرایش یافته و مقاومت شکست و مدول کششی نانوکامپوزیت‌ها به‌ترتیب ۹۳ و ۵۱٪ افزایش یافت.

گرافن اکسید از نانوذراتی است که اخیراً برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها بسیار به‌کار گرفته شده و در واقع حالت اکسیدشده گرافن است. گروه‌های عاملی مختلفی از جمله هیدروکسیل و کربوکسیل در ساختار گرافن اکسید وجود دارند. از ویژگی‌های برجسته گرافن اکسید می‌توان به سمی‌نبودن، آب‌دوستی و خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی خوب اشاره کرد که برای بهبود خواص مختلف پلیمرها در صنایع گوناگون به‌کار گرفته می‌شود [۲۰-۱۸]. در مطالعه‌ای عیوض‌زاده و همکاران [۲۱] انواع مختلف نانوذرات بر پایه کربن، مانند نانولوله‌های کربن و گرافن اکسید، را بررسی کرده و قابلیت استفاده از این نانوذرات را در پیکره‌هایی با خواص ویژه در زمینه مهندسی بافت مرور کردند.

با وجود پژوهش‌های گسترده در این راستا، تاکنون در زمینه تهیه فیلم‌های بر پایه کیتوسان، ژلاتین، پلی‌وینیل الکل به همراه نانوذرات گرافن اکسید پژوهش‌های زیادی انجام نشده است. بنابراین، در پژوهش حاضر سعی شده است تا ضمن تهیه فیلم‌های پلیمری بر پایه کیتوسان با دو ترکیب درصد مختلف پلی‌وینیل الکل، اثر نانوذره گرافن اکسید بر خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی حاصل نیز بررسی شود.

تجربی

مواد

کیتوسان با وزن مولکولی متوسط و درجه استیل‌زدایی(DD) ٪۸۵ از شرکت Sigma–Aldrich خریداری شد. ژلاتین، پلی‌وینیل الکل، استیک اسید ٪۱۰۰ خالص و روغن گلیسیرین (همگی از نوع آزمایشگاهی) از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. پودر گرافن اکسید به رنگ قهوه‌ای تیره با چگالی $1/8\ g/cm^3$ و تراکم ۲۰–۱۵ لایه از شرکت توسعه فناوری‌های پیشرفته آپرین ایران خریداری شد. محیط کشت ماده مغذی آگار (nutrient agar) (۰۱–۱۴۰) از شرکت Scharlau اسپانیا و دو باکتری گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* (*Staphylococcus aureus, S. aureus*) و گرم منفی *اشرشیاکلی* (*Escherichia coli, E. coli*) نیز از مؤسسه پاستور ایران تهیه شدند.

روش‌ها

تهیه فیلم‌ها

ابتدا محلول ٪۲ (وزنی–حجمی) کیتوسان با حل‌کردن پودر کیتوسان در استیک اسید ٪۲ (حجمی–حجمی) به‌کمک همگن‌ساز مدل T18 digital ULTRA-TURRAX ساخت شرکت IKA آلمان به‌مدت ۹۰ min با سرعت ۵۰۰۰ rpm تهیه شد. سپس، با حل‌کردن پودر ژلاتین در آب به‌مدت ۳۰ min در دمای ۶۰°C محلول ژلاتین ٪۴ وزنی تهیه شد. در مرحله بعد، محلول پلی‌وینیل الکل ٪۳ وزنی با حل‌کردن پودر پلی‌وینیل الکل در آب مقطر، به همراه ٪۳۰ روغن گلیسیرین (بر اساس وزن ماده خشک) به‌عنوان نرم‌کننده، به‌مدت ۳۰ min و دمای ۶۰°C همراه درپوش با همزن مغناطیسی مدل C-MAG HS 7 ساخت شرکت IKA آلمان مخلوط و یکنواخت شد.

در این پژوهش، برای بررسی اثر مقدار پلی‌وینیل الکل بر خواص نهایی فیلم تهیه‌شده، دو مجموعه محلول پلیمری (مجموعه اول شامل ٪۱۰ و مجموعه دوم شامل ٪۳۰ حجمی پلی‌وینیل الکل بود) تهیه شد. پس از اختلاط محلول‌ها طبق ترکیب درصد حجمی آمده در جدول ۱، برای بررسی اثر نانوذرات گرافن اکسید، به هر یک از محلول‌ها پودر گرافن اکسید با مقدارهای ۰، ۰/۲، ۰/۴ و ٪۰/۸ وزنی افزوده شد و هر یک ابتدا به‌مدت ۶۰ min به‌کمک همگن‌ساز با سرعت ۳۰۰۰ rpm همزده شدند. در نهایت، به‌مدت ۱ h درون حمام فراصوت مدل UIP1000hdT ساخت شرکت Hielscher Ultrasonics آلمان قرار گرفتند تا ذرات گرافن اکسید به‌طور کاملاً یکنواخت در محلول پراکنده شود. سپس، هر نمونه داخل ظرف پتری با قطر تقریبی ۱۰ cm ریخته شد و به‌مدت ۷۲ h زیر هود قرار گرفت تا خشک شود. پس از آن، فیلم تشکیل‌شده از سطح ظرف پتری جدا شده و داخل پلاستیک بسته‌بندی زیپ–کیپ قرار گرفت تا برای انجام آزمون‌های مختلف آماده شود. گفتنی است، ضخامت تقریبی فیلم‌ها حدود ۰/۱ mm بود که این عدد از مقدار ماده خشک استفاده‌شده و مقدار محلول ریخته‌شده در ظرف پتری قابل محاسبه بود. کد نمونه‌ها و ترکیب درصد تمام فیلم‌های تهیه‌شده به‌همراه میانگین ضخامت برای هر فیلم در جدول ۱ آمده است.

شناسایی فیلم‌ها

پیش از انجام آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی روی نمونه‌ها، مقدار شفافیت فیلم‌های تهیه‌شده با دستگاه روشنایی‌سنج (luxometer Testo 540 pocket sized) ساخت شرکت Testo India هندوستان مشخص شد. بدین منظور، پس از مقایسه تعداد لاکس (lux) دریافتی

جدول ۱– کد، ترکیب درصد و ضخامت نمونه‌ها.

Table 1. The code, composition and thickness of samples.

Sample Set	Sample code	Chitosan (vol%)	Gelatin (vol%)	Polyvinyl alcohol (vol%)	Graphene oxide (wt%)*	Thickness (mm)
Set I	CGP10N0	45	45	10	0	0.12 ± 0.02
	CGP10N2	45	45	10	0.2	0.13 ± 0.02
	CGP10N4	45	45	10	0.4	0.12 ± 0.01
	CGP10N8	45	45	10	0.8	0.11 ± 0.01
Set II	CGP30N0	35	35	30	0	0.14 ± 0.02
	CGP30N2	35	35	30	0.2	0.13 ± 0.01
	CGP30N4	35	35	30	0.4	0.13 ± 0.01
	CGP30N8	35	35	30	0.8	0.12 ± 0.02

* Based on additional 100% of total weight sample.

از منبع دستگاه به‌وسیله حباب و نمونه‌ها، مقدار شفافیت نمونه‌ها برحسب درصد به‌دست آمد.

آزمون کشش

بررسی رفتار مکانیکی فیلم‌ها، با آزمون کشش مربوط به فیلم‌های پلیمری مطابق با استاندارد ASTM D882-09 [۲۲] انجام شد. بدین منظور، نمونه‌هایی از فیلم با ابعاد mm^2 ۱۰×۵۰ و ضخامت تقریبی mm ۰/۱ تهیه شد و پس از انجام آزمون کشش، نمودار تنش-کرنش آن‌ها به‌دست آمد. برای انجام این آزمون، دستگاه BONGSHIN-SANTAM-DBBP100 ساخت شرکت ایرانی سنتام به‌کار گرفته شد. آزمون با اعمال بار N ۵۰ و سرعت فک دستگاه mm/min ۳ انجام شد. پس از رسم نمودار تنش-کرنش، استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول تا پارگی با استفاده از نمودارها تعیین شد. این آزمون برای هر ۸ نمونه با سه مرتبه تکرار انجام و میانگین نتایج حاصل از آن به همراه انحراف معیار گزارش شد.

آزمون سنجش تورم

تعیین مقدار تورم و درصد جذب حلال فیلم‌ها در سه محیط اسیدی، خنثی و بازی با pHهای به‌ترتیب ۵، ۷ و ۹ انجام شد. برای محاسبه وزن خشک نمونه‌ها، فیلم‌ها با ترازوی با دقت g ۰/۰۰۱ وزن شدند و سپس در محیط مربوط و دمای معمولی قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از ۲، ۴، ۶ و h ۲۴ خارج و پس از حذف رطوبت با کاغذ صافی، دوباره وزن شدند. مقدار تورم نمونه‌ها طبق معادله (۱) محاسبه شد:

$$\%Swelling = 100 \times (W_s - W_D)/W_D \quad (۱)$$

در این معادله، W_D و W_S به‌ترتیب وزن فیلم خشک و متورم است. نتایج این آزمون برای هر نمونه به‌طور میانگین سه مرتبه اندازه‌گیری و به همراه انحراف معیار گزارش شد.

آزمون عبورپذیری بخار آب

برای تعیین مقدار عبورپذیری بخار آب فیلم‌ها از استاندارد ASTM E96-05 [۲۳] استفاده شد. ابتدا، mL ۱۵ آب مقطر داخل لوله آزمایشگاهی ریخته شد و سر لوله با قطعه‌ای از فیلم با چسب پوشانده شد، به‌طوری که هوا داخل لوله نفوذ نکند. نمونه‌ها با ترازوی با دقت g ۰/۰۰۰۱ وزن شدند تا وزن اولیه نمونه‌ها به‌دست آید. سپس، نمونه‌ها در دمای محیط درون خشکانه با رطوبت نسبی ٪۳۰ قرار گرفتند و در فواصل زمانی h ۱ تا h ۶ وزن شدند. در نهایت، با معادله (۲) سرعت عبورپذیری بخار آب فیلم‌ها محاسبه شد:

$$WVTR\ (g/m^2.h) = (\Delta G/\Delta t) / A \quad (۲)$$

در این معادله، ΔG مقدار کاهش وزن (g) در مدت زمان Δt، $\Delta G/\Delta t$ شیب خط برازش‌شده از نمودار کاهش وزن بر حسب زمان و A سطح مقطع لوله آزمایش (m^2) است. میانگین نتایج سه مرتبه اندازه‌گیری همراه با انحراف معیار برای هر نمونه گزارش شد.

آزمون ضدباکتری

برای ارزیابی خاصیت ضدباکتری فیلم‌های تهیه‌شده از روش هاله عدم رشد [۲۴] استفاده شد. برای این کار، پس از وزن‌کردن مقدار مشخصی از پودر ماده مغذی آگار و حل‌کردن کامل آن در آب مقطر به‌کمک گرما، محیط کشت ماده مغذی آگار داخل اتوکلاو قرار داده شد تا در دمای ۱۲۱°C به‌مدت min ۱۵ سترون‌سازی شود. سپس، این محیط کشت درون ظرف کشت ریخته شده و پس از نگه‌داری در یخچال به‌مدت h ۲۴، باکتری‌های *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشرشیاکلی* روی آن کشت داده شدند. سپس، فیلم‌های پلیمری، که پیش‌تر با قطر mm ۱۰ بریده شده و با پرتودهی UV کاملاً استرون‌شده بودند، روی سطح محیط کشت به‌مدت h ۲۴ در دمای ۳۷°C درون انکوباتور قرار گرفتند. در نهایت، خاصیت ضدباکتری فیلم‌ها از راه اندازه‌گیری قطر هاله عدم رشد، به‌عنوان منطقه بازدارنده رشد باکتری، بررسی شد. این آزمون برای هر نمونه دو مرتبه انجام و میانگین نتایج به همراه انحراف معیار گزارش شد.

آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی

از آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد تا ضمن مشاهده شکل‌شناسی سطح فیلم‌ها، سطح مقطع شکست آن‌ها نیز بررسی شود. بدین منظور برای مشاهده سطح مقطع شکست، فیلم‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند، سپس سطح نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا پوشش یافت. برای این آزمون، میکروسکوپ الکترونی پویشی FE-SEM, Model MIRA III ساخت شرکت TE-SCAN جمهوری چک به‌کار گرفته شد.

نتایج و بحث

نتایج مقدار شفافیت نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است. طبق داده‌های

جدول ۲- خواص کششی فیلم‌های پلیمری (به همراه انحراف معیار).

Table 2. Tensile properties of the polymeric films (mean ± S.D.).

Sample set	Sample code	Transparency (%)	Elastic modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
SET I	CGP10N0	64	1219 ±41	41 ±2.1	2.60 ±0.13
	CGP10N2	39	1900 ±95	43 ±2.1	2.07 ±0.11
	CGP10N4	26	2290 ±114	53 ±2.6	1.60 ±0.08
	CGP10N8	18	2500 ±125	59 ±2.9	1.30 ±0.06
SET II	CGP30N0	56	923 ±46	37 ±1.8	3.37 ±0.17
	CGP30N2	31	1235 ±62	39 ±1.9	2.59 ±0.13
	CGP30N4	19	1492 ±75	41 ±2.1	2.05 ±0.11
	CGP30N8	13	1800 ±91	44 ±2.3	1.64 ±0.07

این جدول، نمونه‌های شاهد شفافیت زیادی نشان دادند، هر چند که با افزودن پلی‌وینیل الکل، مقدار شفافیت کاهش یافت. با افزودن نانوذرات به نمونه‌ها و افزایش مقدار گرافن اکسید به‌تدریج، نیز مقدار شفافیت نمونه‌ها به‌طور شایان توجهی کاهش یافت.

آزمون کشش

خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های پلیمری به‌دلیل نوع فیلم و وزن مولکولی آن‌ها، نوع حلال به‌کار رفته در تهیه فیلم، روش‌های آماده‌سازی فیلم‌ها و نوع افزودنی و مقدار آن متفاوت است. یکی از آزمون‌ها برای بررسی اثر این عامل‌ها بر فیلم‌های پلیمری، آزمون کشش است. به کمک این آزمون، استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی فیلم‌های پلیمری تعیین شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده و در ادامه بررسی شده است.

بررسی مدول کشسانی (یانگ)

طبق نتایج، مقدار مدول یانگ نمونه‌ها در محدوده ۹۲۳ MPa تا ۲۵۰۰ MPa بود و با توجه به جدول ۲ نمونه‌های دارای ٪۱۰ حجمی پلی‌وینیل الکل نسبت به نمونه‌های دارای ٪۳۰ حجمی پلی‌وینیل الکل مدول بیشتری نشان دادند. کاهش مدول یانگ در اثر افزایش پلی‌وینیل الکل ممکن است، بدین دلیل باشد که پلی‌وینیل الکل خالص مدول کمتری نسبت به کیتوسان یا ژلاتین دارد و در اثر افزایش درصد آن در مخلوط پلیمری، مقدار مدول یانگ فیلم پلیمری کاهش می‌یابد. بنابراین، نمونه‌های دارای ٪۱۰ حجمی پلی‌وینیل الکل مدول یانگ بیشتری نسبت به نمونه‌های دارای ٪۳۰ حجمی پلی‌وینیل الکل نشان دادند. درباره اثر مقدار نانوذرات، همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، مدول یانگ نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات اکسیدگرافن افزایش یافت. نانوذرات گرافن اکسید به‌دلیل داشتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با ماتریس پلیمری سازگار هستند و به‌دلیل صلبیت زیاد و سخت و محکم‌بودن این نانوذرات نسبت به پلیمرها، با افزودن آن‌ها به مخلوط فیلم پلیمری، سفتی و مدول فیلم‌های تهیه‌شده افزایش می‌یابد که این موضوع نیز یکی از اهداف بهبود خواص فیلم‌های تهیه‌شده در این پژوهش بوده است.

بررسی استحکام کششی

مطابق نتایج جدول ۲، مقدار استحکام کششی نمونه‌ها در محدوده ۳۶ MPa تا ۵۹ MPa بود. با توجه به نتایج در این جدول نمونه‌های دارای ٪۱۰ حجمی پلی‌وینیل الکل، در مقایسه با نمونه‌های دارای ٪۳۰ حجمی پلی‌وینیل الکل استحکام کششی بیشتری نشان دادند. دلیل این موضوع نیز مشابه دلیل بیان‌شده برای مدول یانگ نمونه‌هاست. کمتربودن استحکام کششی پلی‌وینیل الکل خالص نسبت به کیتوسان و ژلاتین احتمالاً موجب شده تا افزودن آن به ترکیب این دو پلیمر، استحکام فیلم تهیه‌شده را کاهش دهد.

درباره اثر گرافن اکسید در این پژوهش، همان‌طور که دیده می‌شود، افزودن نانوذرات به نمونه‌های شاهد به افزایش استحکام کششی فیلم‌های پلیمری منجر شد. دلیل این افزایش، استحکام کششی بسیار بیشتر نانوذرات گرافن اکسید نسبت به پلیمرهای به‌کار رفته است. از آنجا که گروه‌های عاملی دارای بار منفی نانوذرات با گروه‌های عاملی پلیمرها و از آن جمله با پلی‌کاتیون‌های کیتوسان، برهم‌کنش الکتروستاتیک برقرار می‌کنند، این موجب می‌شود تا نانوذرات با ترکیب پلیمرها سازگار شده و افزودن آن به مخلوط پلیمری به

افزایش استحکام کششی فیلم‌های پلیمری منجر شود [۱۶]. به‌عنوان نتیجه کلی می‌توان گفت، هر چقدر مقدار پلی‌وینیل الکل نمونه کمتر و گرافن اکسید آن بیشتر باشد، استحکام کششی فیلم تهیه‌شده بیشتر می‌شود. در مطالعه Yang و همکاران [۲۵] گرافن اکسید به ماتریس کیتوسان اضافه شد که به‌دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش بین آن‌ها، خواص مکانیکی شامل مدول یانگ، استحکام کششی و کرنش شکست نمونه‌ها افزایش شایان توجهی یافت. آن‌ها این افزایش خواص مکانیکی را به پراکنش یکنواخت و تک‌جهتی گرافن اکسید در داخل ماتریس کیتوسان نسبت دادند.

بررسی ازدیاد طول تا پارگی

نتایج مقدار ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها در محدوده ٪۱/۳ تا ٪۳/۳۷ بود و با توجه به جدول ۲ در نمونه‌های دارای پلی‌وینیل الکل بیشتر، ازدیاد طول تا پارگی افزایش یافت، اما زمانی که نانوذرات گرافن اکسید به نمونه‌ها اضافه شد، ازدیاد طول کاهش یافت. دلیل کاهش ازدیاد طول تا پارگی، افزودن نانوذرات گرافن اکسید و ایجاد برهم‌کنش قوی با زنجیرهای هر یک از زیست‌پلیمرهای موجود در فیلم پلیمری بوده است. همچنین، افزودن نانوذرات مدول کشسانی را افزایش داده و با محدودکردن تحرک زنجیرهای پلیمری به کاهش ازدیاد طول تا پارگی منجر شده است [۲۶].

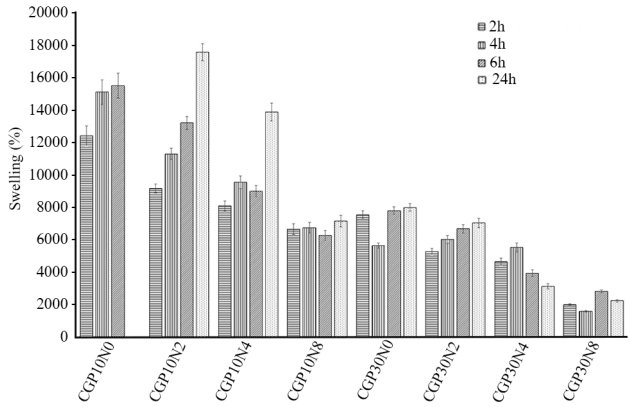
اثر این نوع نانوذرات در افزایش مدول و استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول تا پارگی، مشابه اثر بسیاری از نانوذرات از جمله نانوذرات گرافن به شکل اصلاح‌شده از کربن است که ساختاری صلب، سخت و بسیار محکم‌تر از پلیمرها دارند [۲۷]. اگر چه در مطالعه Yang و همکاران [۲۵] گرافن اکسید، افزون بر بهبود مدول و استحکام کششی، موجب افزایش ازدیاد طول تا پارگی شده است، اما در بسیاری از نتایج گزارش‌شده توسط سایر پژوهشگران [۳۰-۲۶] افزودن نانوذرات گرافن اکسید موجب کاهش ازدیاد طول تا پارگی شده است که با نتیجه حاصل از این پژوهش مطابقت دارد. به‌طور کلی می‌توان گفت، افزودن نانوذرات گرافن اکسید، به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در ساختار و سازگاری آن با ماتریس موجب انتقال تنش از ماتریس به نانوذرات شده و استحکام و مدول را به‌خوبی افزایش می‌دهد. نمونه‌های دارای ٪۱۰ حجمی پلی‌وینیل الکل استحکام و مدول بیشتری نشان دادند و با افزایش مقدار پلی‌وینیل الکل به ٪۳۰ حجمی، خواص بسیار کاهش یافت. از این‌رو، برای کاربردهایی که خواص مکانیکی مدنظر باشد، مقدارهای ٪۱۰ پلی‌وینیل الکل و ٪۰/۸ وزنی گرافن اکسید، بهینه است.

آزمون تورم

در فیلم‌های پلیمری به‌عنوان پیکره دوبعدی (2D)، جذب و نگه‌داری رطوبت محیط اطراف عاملی است که برای استفاده فیلم در کاربردهای پزشکی، از جمله مهندسی بافت و پوشش زخم، حائز اهمیت است و بررسی آن به‌کمک آزمون سنجش تورم انجام می‌شود. از سوی دیگر، مقدار تورم فیلم در محیط‌های مختلف نکته مهم دیگری است که باید مدنظر قرار داد. بنابراین، در پژوهش حاضر برای تعیین مقدار تورم و درصد جذب آب به‌وسیله فیلم‌های تهیه‌شده، آزمون تورم در سه محیط خنثی، بازی و اسیدی با pHهای به‌ترتیب ۷، ۹ و ۵ انجام شد. نتایج این آزمون در سه محیط مختلف در شکل‌های ۱ تا ۴ نشان داده شده است. مطابق نتایج، به‌طور کلی با ازدیاد زمان، مقدار تورم افزایش و با افزودن نانوذرات به نمونه‌ها، تورم کاهش می‌یابد. نتایج این آزمون نشان داد، با ازدیاد زمان در ساعت‌های اولیه، نمونه‌ها تورم زیادی داشتند و حتی بیشینه تورم نمونه‌ها در ۲ h اول رخ داد. همچنین، با افزایش پلی‌وینیل الکل مقدار جذب آب افزایش یافت.

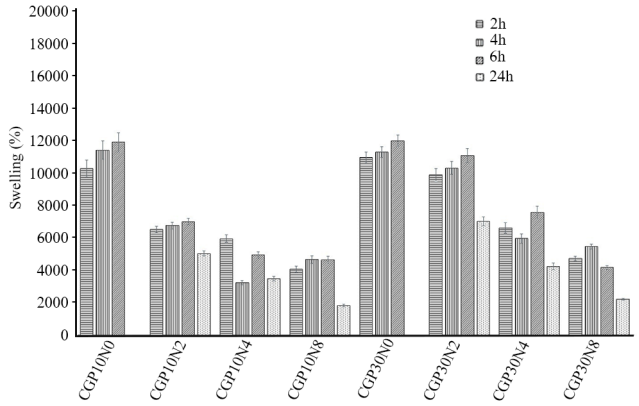
بررسی تورم در محیط خنثی

نتایج آزمون تورم در محیط خنثی (pH برابر ۷) در شکل ۱ نشان داده شده است. در محیط خنثی تغییر ترکیب درصد کامپوزیت‌ها موجب کاهش تورم شده است. به‌عنوان مثال، تغییر ترکیب درصد فیلم از CGP10N0 به CGP30N0 موجب کاهش تورم فیلم شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مقدار تورم نمونه‌ها در محیط خنثی در محدوده ٪۱۰۰۰ تا ٪۱۷۰۰۰ است. به‌طوری که پس از گذشت حدود ۲۴ h نمونه با ترکیب درصد کمتر پلی‌وینیل الکل از بین رفت و



شکل ۱- نتایج آزمون تورم نمونه‌ها در محیط خنثی (pH=۷، به همراه انحراف معیار).

Fig. 1. The swelling test results of samples at neutral medium (pH=7, mean ± SD).



شکل ۲- نتایج آزمون تورم نمونه‌ها در محیط بازی (pH=۹، به‌همراه انحراف معیار).

Fig. 2. The swelling test results of samples at basic medium (pH=9, mean ± SD)

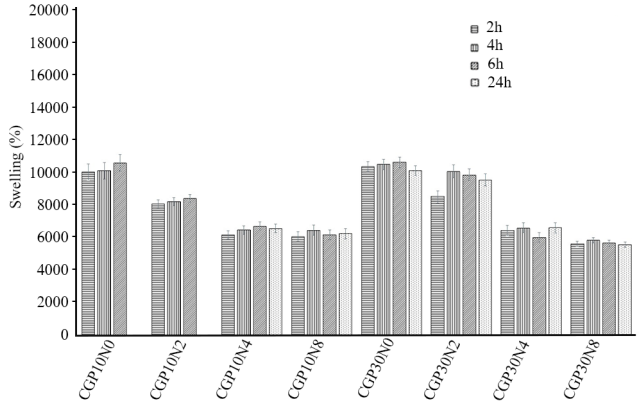
قابل وزن‌کردن نبود. با افزایش مقدار درصد گرافن اکسید به‌عنوان تقویت‌کننده از ٪۰/۲ تا ٪۰/۸ وزنی مقدار جذب آب به مقدار شایان توجهی کاهش یافت. افزودن گرافن اکسید به فیلم تهیه‌شده بر پایه کیتوسان، ژلاتین و پلی‌وینیل الکل مانع نفوذ مولکول‌های آب به شبکه فیلم شده که در نهایت موجب کاهش جذب آب و تورم فیلم‌ها شد.

تورم در محیط بازی

نتایج تورم در محیط بازی (pH برابر ۹) در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مقدار تورم نمونه‌ها در محیط بازی در محدوده ٪۱۸۰۰ تا ٪۱۱۹۰۰بود. در محیط بازی، با تغییر ترکیب درصد کامپوزیت‌ها از نمونه فیلم کامپوزیتی CGP10N0 به CGP30N0 در زمان‌های ۲، ۴ و ۶ h تغییر چندانی در مقدار تورم دیده نشد و حتی پس از ۲۴ h، نمونه شاهد مجموعه اول از بین رفت و قابل وزن‌کردن نبود. با افزایش مقدار گرافن اکسید به‌عنوان تقویت‌کننده از ٪۰/۲ به ٪۰/۸ وزنی مقدار جذب آب به مقدار شایان توجهی کاهش یافت. در محیط بازی به‌دلیل وجود OH^- در اطراف فیلم پلیمری، تورم با سرعت کمتری انجام می‌شود که این موضوع یکی از دلیل‌های مهم کاهش تورم در محیط بازی نسبت به محیط خنثی است.

تورم در محیط اسیدی

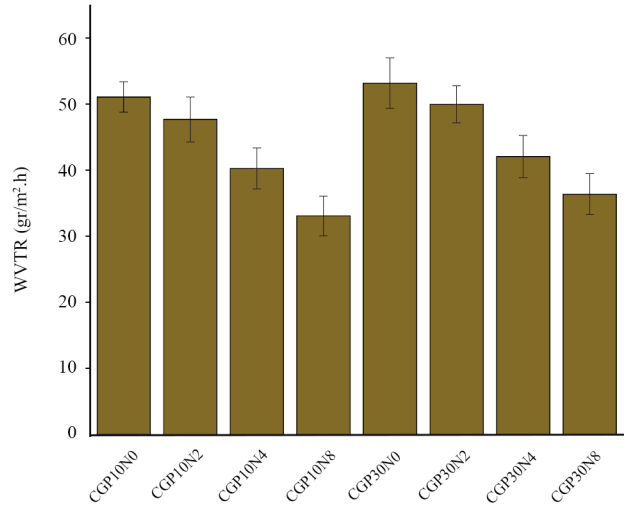
نتایج به‌دست‌آمده از تورم در محیط اسیدی (pH برابر ۵) در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مقدار تورم نمونه‌ها در محیط اسیدی در محدوده ٪۵۰۰۰ تا ٪۱۰۰۰۰ بود. در محیط



شکل ۳- نتایج آزمون تورم نمونه‌ها در محیط اسیدی (pH=۵، به‌همراه انحراف معیار).

Fig. 3. The swelling results of samples at acidic medium (pH=5, mean ± SD).

اسیدی با تغییر ترکیب درصد کامپوزیت‌ها از نمونه فیلم کامپوزیتی CGP10N0 به CGP30N0 تورم به مقدار شایان توجهی افزایش یافت که در زمان‌های ۲، ۴ و ۶ و h ۲۴ تغییر چندانی در مقدار تورم دیده نشد. همچنین، در فیلم‌های کامپوزیتی نیز با افزودن گرافن اکسید و افزایش آن، تورم به مقدار شایان توجهی کاهش یافت. اما با افزایش مقدار گرافن اکسید به‌عنوان تقویت‌کننده از ٪۰/۲ تا ٪۰/۸ وزنی به فیلم کامپوزیتی مقدار جذب آب پس از h ۲۴ به مقدار شایان توجهی کاهش یافت.



شکل ۴- نتایج سرعت عبورپذیری بخار آب نمونه‌ها (به همراه انحراف معیار).

Fig. 4. The water vapor transmission rate results of samples (mean ± SD).

جدول ۳- قطر هاله عدم رشد برای باکتری‌های *E. coli* و *S. aureus* (به همراه انحراف معیار، قطر اولیه صفحه ۱۰ mm بود).

Table 3. The inhibition zone diameter (mean ± S.D.) for *E. coli* and *S. aureus* bacteria (Initial disc diameter was 10 mm).

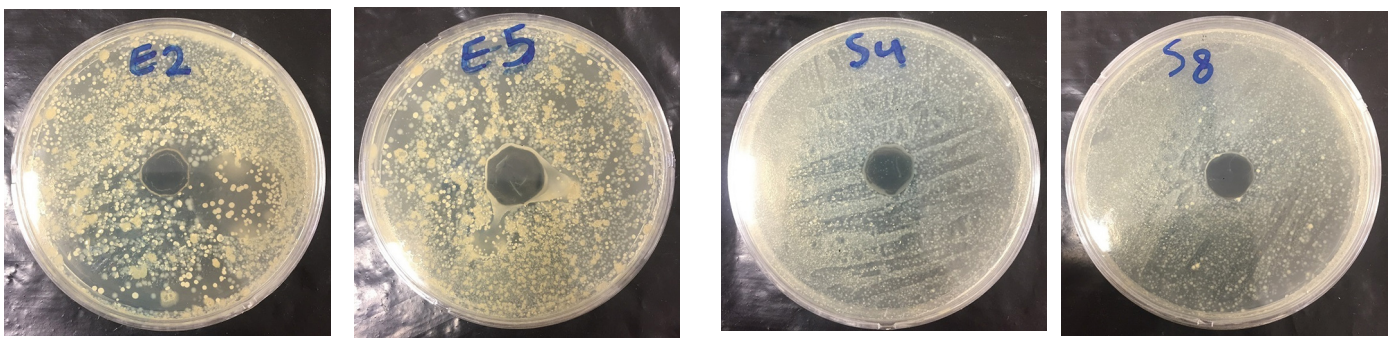
Sample set	Sample codes	Inhibition zone diameter (mm)	
		E. coli	*S. aureus*
SET I	CGP10N0	10 ±0.4	10 ±0.5
	CGP10N2	13 ±0.9	12 ±0.4
	CGP10N4	15 ±0.8	15 ±0.6
	CGP10N8	16 ±0.5	15 ±0.9
SET II	CGP30N0	11 ±0.3	11 ±0.5
	CGP30N2	14 ±0.2	13 ±0.3
	CGP30N4	15 ±0.7	14 ±0.4
	CGP30N8	15 ±0.6	15 ±0.4

اثر pH بر مقدار تورم

در محیط‌های اسیدی به‌دلیل وجود H^+، گروه‌های آمینه کیتوسان شروع به پروتون‌دهی کرده و به‌دلیل آب‌کافت جزئی اسیدی این گروه‌ها در محیط اسیدی، مقدار تورم فیلم‌های بر پایه کیتوسان افزایش می‌یابد. اما، در محیط خنثی و محیط‌هایی که پروتون‌دهی غیرفعال است. مقدار جذب آب و تورم کاهش می‌یابد. در محیط بازی نیز به‌دلیل وجود OH^- در محیط و ثابت‌ماندن آبکافت گروه‌های آمینه، تورم با سرعت کمتری در حال انجام است [۳۱]. اما نتایج در این پژوهش، برخلاف روندی است که برای فیلم‌های بر پایه کیتوسان اتفاق می‌افتد. همان‌طور که از نمودارها مشخص است. مقدار تورم در محیط خنثی بسیار زیاد، محیط بازی کمی بیشتر و محیط اسیدی کمتر است. شاید دلیل اصلی پدیده مزبور این باشد که به‌جز کیتوسان، ماده اصلی دیگری با نام ژلاتین هم به‌عنوان جزء دوم فیلم پلیمری در مخلوط نمونه وجود دارد که ترکیب درصد آن با ترکیب درصد کیتوسان یکسان است. بنابراین، وجود ژلاتین باعث‌شده تا روند تغییرات تورم در محیط‌های مختلف، با روند مشاهده‌شده برای فیلم‌های بر پایه کیتوسان خالص متفاوت باشد [۳۲]. افزون بر این، ماده سومی با نام پلی‌وینیل الکل، که به‌دلیل داشتن گروه‌های OH با آب پیوند هیدروژنی برقرار کرده و طبیعتی کاملاً آب‌دوست دارد، نیز به فیلم‌ها اضافه شده و احتمال حل‌شدن آن‌ها را در آب خالص بیشتر کرده است.

بررسی سرعت عبورپذیری بخار آب

نتایج سرعت عبورپذیری بخار آب در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، با تغییر نمونه شاهد از CGP10N0 به CGP30N0، یعنی افزایش مقدار پلی‌وینیل الکل، عبورپذیری بخار آب به مقدار بسیار کمی افزایش یافته است. عبورپذیری برای نمونه CGP10N0 حدود ۵۱/۱ $g/m^2.h$ و برای نمونه CGP30N0 حدود ۵۳/۲ $g/m^2.h$ به‌دست آمد. همان‌طور که در آزمون تورم نیز بدان اشاره شد، پلی‌وینیل الکل که نوعی پلیمر به‌شدت آب‌دوست است و مقدار تورم نمونه‌های پلیمری را افزایش داده، در این آزمون نیز می‌تواند باعث افزایش سرعت عبورپذیری بخار آب شود. اما، گرافن اکسید به‌عنوان تقویت‌کننده و پرکننده در فیلم کامپوزیتی موجب کاهش عبورپذیری شده است. همچنین، افزایش مقدار گرافن اکسید در فیلم کامپوزیتی از ٪۰/۲ تا ٪۰/۸ وزنی، موجب کاهش بیشتر سرعت عبورپذیری بخار آب شده است. دلیل این موضوع می‌تواند



(a) (b) (c) (d)

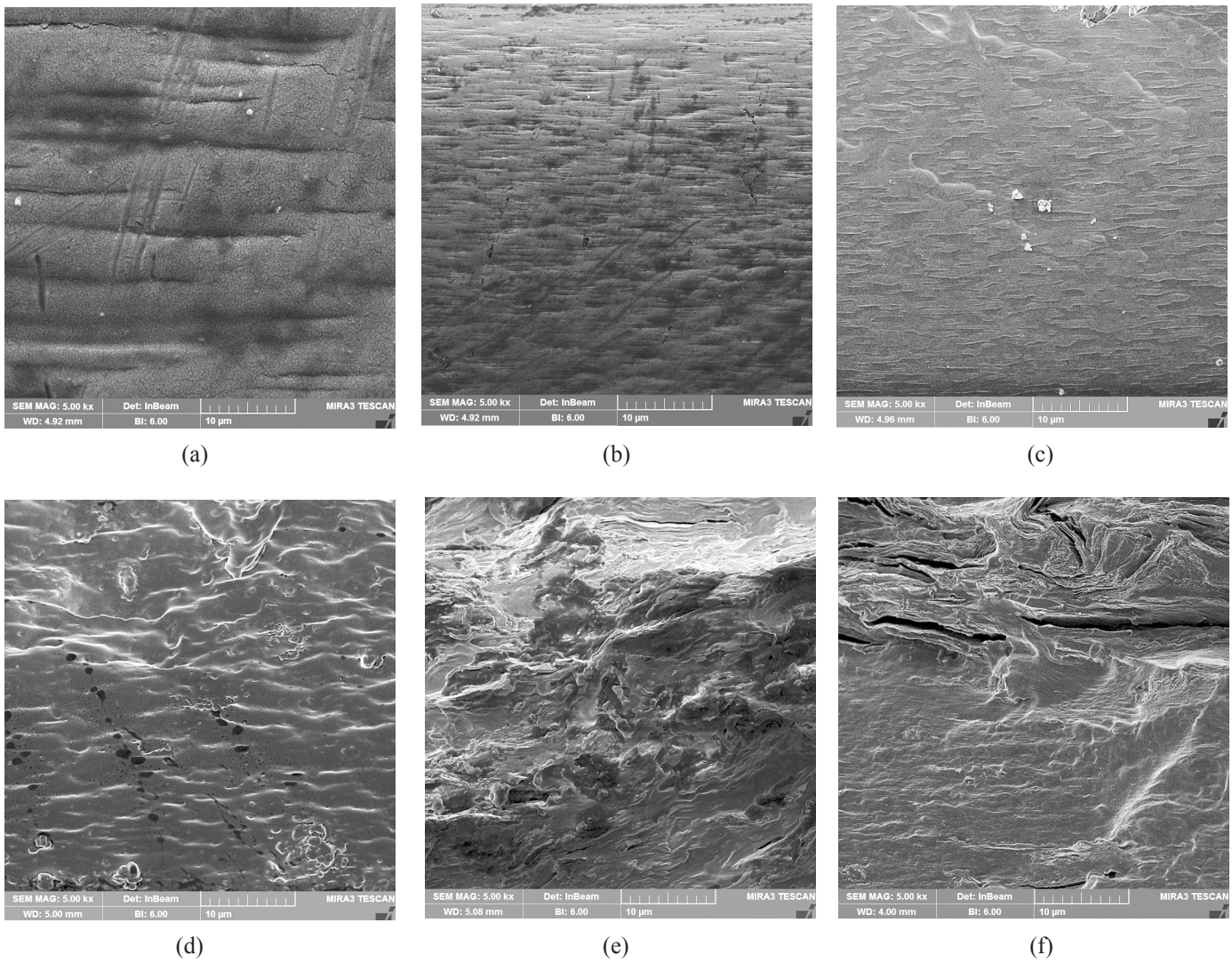
شکل ۵ - تصاویر آزمون ضدباکتری برای *E. coli* (E2 و E5) و *S. aureus* (S8 و S4) در برخی نمونه‌ها: (a) CGP10N4، (b) CGP30N2، (c) CGP10N2 و (d) CGP30N4.

Fig. 5. Representative photos of the antibacterial test for *E. coli* (E5 and E2) and *S. aureus* (S4 and S8) in some samples: (a) CGP10N4, (b) CGP30N2, (c) CGP10N2, and (d) CGP30N4.

پراکندگی مناسب این نانوذره در فیلم کامپوزیتی و ایجاد برهم‌کنش با زنجیرهای پلیمری و در نتیجه محدودکردن و حتی مسدودکردن مسیر نفوذ بخار آب در سراسر فیلم و بنابراین کاهش قابل ملاحظه این پارامتر باشد. با توجه به مطالب بیان‌شده و نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت، برای کاهش نفوذپذیری در فیلم‌های تهیه‌شده، باید مقدار پلی‌وینیل الکل کاهش و مقدار پرکننده گرافن اکسید افزایش یابد. بنابراین نتایج این آزمون در پژوهش حاضر به نوعی نتایج حاصل از آزمون‌های تورم و کشش را تأیید کرد.

آزمون ضدباکتری

یکی از اهداف این پژوهش استفاده از فیلم‌های پلیمری تقویت‌شده به‌وسیله گرافن اکسید برای بهبود خواص مکانیکی و نیز ضدباکتری برای ارزیابی قابلیت این فیلم‌ها در کاربردهای پزشکی مانند زخم‌پوش‌های پلیمری بر پایه کیتوسان و ژلاتین بود. از این‌رو، آزمون ضدباکتری برای دو باکتری گرم مثبت *S. aureus* و گرم منفی *E. coli* با روش هاله عدم رشد انجام شد. تصاویر انتخاب‌شده از این آزمون برای برخی از نمونه‌ها در شکل ۵ و نتایج این آزمون در جدول ۳ نشان داده شده است. در این آزمون، وجود هاله عدم رشد با قطر بزرگ‌تر نشانگر حساسیت باکتری نسبت به فیلم استفاده‌شده و از بین رفتن و رشدنکردن باکتری است. بر عکس نبود هاله در اطراف فیلم یا هاله با قطر کوچک‌تر، مقاومت باکتری نسبت به فیلم استفاده‌شده و رشد باکتری و از بین‌نرفتن باکتری را نشان می‌دهد.



شکل ۶- ریزنگارهای SEM از سطح شکست (بالا) و مقطع عرضی پایین برخی نمونه‌ها: (a)، (d) CGP10N0، (b)، (e) CGP10N2، (c)، (f) CGP10N8.

Fig. 9. SEM micrographs of fracture surface and cross sections of some samples: (a), (d) CGP10N0, (b), (e) CGP10N2, (c), (f) CGP10N8.

با توجه به نتایج جدول ۳، از مقایسه عملکرد نمونه‌های شاهد CGP10N0 و CGP30N0 مشخص شد، افزایش مقدار پلی‌وینیل الکل به‌طور بسیار ناچیزی باعث افزایش قطر هاله عدم رشد شد، به‌طوری که تفاوت مقادیر مربوط به نمونه‌های شاهد برای هر دو نوع باکتری بسیار ناچیز (کمتر از ۱ mm) بود. این نتیجه نشان می‌دهد، چون پلی‌وینیل الکل به تنهایی خاصیت ضدباکتری ندارد [۳۳]، بنابراین افزودن آن به مخلوط پلیمرهای کیتوسان و ژلاتین به افزایش خاصیت ضدباکتری فیلم‌های پلیمری حاصل منجر نمی‌شود. اما، با افزودن گرافن اکسید به‌عنوان تقویت‌کننده، قطر هاله عدم رشد برای نمونه‌ها افزایش یافت. این موضوع نشان می‌دهد، افزودن گرافن اکسید به نمونه‌های شاهد و حتی افزایش مقدار نانوذرات از ٪۰/۲ به ٪۰/۸ وزنی باعث افزایش خاصیت ضدباکتری آن‌ها شده است. همان‌طور که در بسیاری از پژوهش‌ها [۳۶-۳۴] نیز گزارش شده است، افزودن نانوذرات گرافن اکسید به بسیاری از پلیمرها و حتی زیست‌پلیمرها موجب افزایش خاصیت ضدباکتری آن‌ها می‌شود. در مطالعه Liu و همکاران [۳۷] نیز مشخص شد، نانوذرات گرافن اکسید در میان نانوذرات بر پایه کربن بیشترین خاصیت ضدباکتری را در برابر باکتری *E. coli* نشان دادند. مطابق نتایج جدول ۳ خاصیت ضدباکتری نمونه‌ها در برابر باکتری *E. coli* اندکی بیشتر از باکتری *S. aureus* بود. این نتایج نشان می‌دهد، افزودن نانوذرات گرافن اکسید، به‌عنوان نانوذره با خاصیت ضدباکتری، به مخلوط فیلم‌های پلیمری به افزایش خاصیت ضدباکتری آن‌ها منجر شده است. بنابراین فیلم‌های پلیمری بر پایه کیتوسان و ژلاتین که دارای نانوذرات گرافن اکسید باشند، قابلیت استفاده در کاربردهای ضدباکتری و صنایع پزشکی مربوط را دارند.

بررسی میکروسکوپی الکترونی پویشی نمونه‌ها

شکل‌شناسی سطح و نیز سطح مقطع شکست فیلم‌های تهیه‌شده با آزمون SEM بررسی شد. گفتنی است، از آنجا که طبق نتایج آزمون‌های گزارش‌شده نمونه‌های مجموعه اول در پژوهش حاضر (نمونه‌های دارای ٪۱۰ حجمی پلی‌وینیل الکل) خواص فیزیکی، مکانیکی و ضدباکتری بهتری نسبت به نمونه‌های مجموعه دوم نشان دادند. بنابراین، آزمون SEM برای بررسی شکل‌شناسی برخی از نمونه‌های مجموعه اول به‌کار گرفته شد. تصاویر به‌دست‌آمده برای این نمونه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، فیلم نمونه شاهد مجموعه اول (CGP10N0) تقریباً سطح یکنواخت و همواری دارد و زبری آن کم است (شکل ۶ (a)). تصاویر مربوط به نمونه‌های دارای نانوذرات (شکل ۶ (b) و (c)) نشان داد، با افزودن نانوذرات به مقدار ٪۰/۲ و ٪۰/۸ وزنی نیز تغییر محسوسی در شکل‌شناسی سطح نمونه‌ها رخ نداد که این موضوع حاکی از سازگاری نانوذرات گرافن اکسید با پلیمرهای موجود در فیلم پلیمری است. گرافن اکسید به‌دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح آن، می‌تواند با پلیمرهای کیتوسان و ژلاتین و حتی پلی‌وینیل الکل پیوند هیدروژنی برقرار کند و به‌راحتی در فاز ماتریس پلیمری پخش شود. از این‌رو، نه فقط اختلاط آن با پلیمرهای زیست‌سازگار استفاده‌شده در پژوهش حاضر به سازگارکننده نیاز ندارد، بلکه خود به نوعی مانند سازگارکننده میان اجزای پلیمری عمل می‌کند و برهم‌کنش میان اجزا را افزایش می‌دهد [۳۸]. تصاویر مربوط به سطح مقطع شکست نمونه‌ها نیز نشان داد، با وجود اینکه نمونه شاهد (شکل ۶ (d)) سطح شکست تقریباً صافی دارد، افزودن نانوذرات به ترکیب فیلم‌ها موجب شده تا شکل‌شناسی نمونه‌ها به سمت لایه‌ای‌شدن پیش رود (شکل ۶ (e)) و فضای میان لایه‌ها نیز با افزایش نانوذرات بیشتر شود (شکل ۶ (f)). از تصاویر مربوط به آزمون SEM نیز مشخص شد، سازگاری خوبی میان پلیمرهای موجود در فیلم‌های تهیه‌شده در این پژوهش و نانوذرات گرافن اکسید وجود دارد و نتایج آزمون SEM به نوعی نتایج سایر آزمون‌های را تأیید کرد. بهبود و افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تهیه‌شده به‌کمک نانوذرات گرافن اکسید، مسئله مهمی است که در این پژوهش حاصل شد. از این‌رو، فیلم‌های تهیه‌شده در پژوهش حاضر، قابلیت بالقوه‌ای برای استفاده در زمینه‌های پزشکی، به‌ویژه زخم‌پوش‌های پلیمری بر پایه کیتوسان و ژلاتین را دارند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فیلم‌های کامپوزیتی بر پایه کیتوسان و ژلاتین با دو ترکیب درصد مختلف پلی‌وینیل الکل تهیه شدند. گرافن اکسید نیز با نسبت‌های ٪۰ تا ٪۰/۸ وزنی به مخلوط اولیه اضافه شد تا اثر این دو ماده بر خواص فیلم‌ها بررسی شود. نتایج آزمون کشش نشان داد، افزایش گرافن اکسید موجب افزایش خواص مکانیکی در دو نوع فیلم کامپوزیتی شد. همچنین، تغییر ترکیب درصدهای فیلم‌های کامپوزیتی موجب تغییر خواص مکانیکی فیلم‌ها شد. نتایج آزمون تورم نشان داد، افزایش مقدار پلی‌وینیل الکل و افزایش گرافن اکسید موجب کاهش تورم نمونه‌ها شد. طبق نتایج آزمون سرعت عبورپذیری بخار آب، با تغییر ترکیب درصد فیلم‌های کامپوزیتی تغییر چندانی در سرعت عبورپذیری بخار آب دیده نشد. استفاده

از گرافن اکسید نیز موجب کاهش عبورپذیری بخار آب شد. بر اساس نتایج آزمون ضدباکتری، هر چند افزایش مقدار پلی‌وینیل الکل تغییری در قطر هاله عدم رشد باکتری ایجاد نکرد، اما با افزودن گرافن اکسید به عنوان ماده ضدباکتری مؤثر، قطر هاله عدم رشد افزایش یافت. نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی نشانگر توزیع یکنواخت نانوذرات در فیلم‌ها به‌دلیل سازگاری گرافن اکسید با ماتریس بود. براساس نتایج این پژوهش، فیلم‌های تهیه‌شده قابلیت استفاده در زمینه‌های پزشکی را دارند.

مراجع

1. Avella M., De Vlieger J.J., Errico M.E., Fischer S., Vacca P., and Volpe M.G., Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications, *Food Chem*, 467-474, **93**, 2005.
2. Davis G. and Song J.H., Biodegradable Packaging Based on Raw Materials from Crops and Their Impact on Waste Management, *Ind. Crop. Prod.,* **23**, 147-161, 2006.
3. Nair L.S. and Laurencin C.T., Biodegradable Polymers as Biomaterials, *Prog. Polym. Sci.,* **32**, 762-798, 2007.
4. Sharma B., Malik P., and Jain P., Biopolymer Reinforced Nanocomposites: A Comprehensive Review, *Mater. Today Commun.,* **16**, 353-363, 2018.
5. Siqueira G., Bras J., and Dufresne A., Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications, *Polymers,* **2**, 728-765, 2010.
6. Croisier F. and Jérôme C., Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Engineering, *Eur. Polym. J.,* **49**, 780-792, 2013.
7. Debele T.A., Mekuria S.L., and Tsai H.C., Polysaccharide Based Nanogels in the Drug Delivery System: Application as the Carrier of Pharmaceutical Agents, *Mater. Sci. Eng., Part C: Mater. Biol. Appl.,* **68**, 964-981, 2016.
8. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., and Rosa M.D., Biodegradable Polymers for Food Packaging: A Review, *Trends Food Sci. Tech.,* **19**, 634-643, 2008.
9. Liu X., Ma L., Mao Z., and Gao C., Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Repair and Regeneration, *Adv. Polym. Sci.,* **244**, 81-127, 2011.
10. Chen F., Monnier X., Gällstedt M., Gedde U.W., and Hedenqvist M.S., Wheat Gluten/Chitosan Blends: A New Biobased Material, *Eur. Polym. J.,* **60**, 186-197, 2014.
11. Rubentheren V., Ward T.A., Chee C.Y., and Tang C.K., Processing and Analysis of Chitosan Nanocomposites Reinforced with Chitin Whiskers and Tannic Acid as a Crosslinker, *Carbohyd. Polym.,* **115**, 379-387, 2015.
12. Eivazzadeh-Keihan R., Radinekiyan F., Maleki A., Salimi Bani M., Hajizadeh Z., and Asgharnasl S., A Novel Biocompatible Core-Shell Magnetic Nanocomposite Based on Cross-Linked Chitosan Hydrogels for in Vitro Hyperthermia of Cancer Therapy, *Int. J. Biol. Macromol.,* **140**, 407-414, 2019.
13. Toivonen M.S., Kurki-Suonio S., Schacher F.H., Hietala S., Rojas O.J., and Ikkala O., Water-Resistant, Transparent Hybrid Nanopaper by Physical Cross-Linking with Chitosan, *Biomacromolecules,* **16**, 1062-1071, 2015.
14. Akhavan-Kharazian N. and Izadi-Vasafi H., Preparation and Characterization of Chitosan/Gelatin/Nanocrystalline Cellulose/Calcium Peroxide Films for Potential Wound Dressing Applications, *Int. J. Biol. Macromol.,* **133**, 881-891, 2019.
15. Chow W.S. and Mohd Ishak Z.A., Smart Polymer Nanocomposites: A Review, *Express Polym. Lett.,* **14**, 416-435, 2020.
16. Han D., Yan L., Chen W., and Li W., Preparation of Chitosan/Graphene Oxide Composite Film with Enhanced Mechanical Strength in the Wet State, *Carbohyd. Polym.,* **83**, 653-658, 2011.
17. Pan Y., Wu T., Bao H., and Li L., Green Fabrication of Chitosan Films Reinforced with Parallel Aligned Graphene Oxide, *Carbohyd. Polym.,* **83**, 1908-1915, 2011.
18. Liu X., Ma R., Wang X., Ma Y., Yang Y., Zhuang L., Zhang S., Jehan R., Chen J., and Wang X., Graphene Oxide-Based Materials for Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution: A Review, *Environ. Pollut.,* **252**, 62-73, 2019.
19. Barahuie F., Saifullah B., Dorniani D., Fakurazi S., Karthivashan G., Hussein M.Z., and Elfghi F.M., Graphene Oxide as a Nanocarrier for Controlled Release and Targeted Delivery of an Anticancer Active Agent, Chlorogenic Acid, *Mater. Sci. Eng., Part C: Mater. Biol. Appl.,* **74**, 177-185, 2017.

20. Ege D., Kamali A.R., and Boccaccini A.R., Graphene Oxide/Polymer-Based Biomaterials, *Adv. Eng. Mater.,* **19**, 1700627, 2017.
21. Eivazzadeh-Keihan R., Maleki A., de la Guardia M., Bani M.S., Chenab K.K., Pashazadeh-Panahi P., Baradaran B., Mokhtarzadeh A., and Hamblin M.R., Carbon Based Nanomaterials for Tissue Engineering of Bone: Building New Bone on Small Black Scaffolds: A Review, *J. Adv. Res.,* **18**, 185-201, 2019.
22. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Annual Book of ASTM Standard, D882-09, 2009.
23. Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials, Annual Book of ASTM Standard, E96-05, 2005.
24. Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests, Approved Standard, 7th ed., CLSI Document M02-A11, Clinical and Laboratory Standards Institute, USA, 2012.
25. Yang X., Tu Y., Li L., Shang S., and Tao X.M., Well-Dispersed Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2**, 1707-1713, 2010.
26. Eshagh S., Abbaspour-Fard M.H., Hosseini F., and Tabasizadeh M., Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Mechanical, Thermal and Biodegradability Properties of Gelatin-Based Biocomposite Films, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 411-426, 2020.
27. Gomari S., Ehsani Namin P., and Ghasemi I., Polymer-Graphene Nanoplatelets Nanocomposites: Properties and Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 101-121, 2019.
28. Abbasi F., Shojaei A.R., and Moemen Bellah S., Effect of Exfoliated Graphene Nanoplatelets on Rheological, Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Immiscible Polypropylene/Polystyrene (PP/PS) Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 477-487, 2017.
29. Hanifi S., Ahmadi Sh., and Oromiehie A., Mechanical Properties and Biodegradability of Polypropylene/Starch Reinforced Nanoclay Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 139-148, 2013.
30. Nikfar N., Izadi-Vasafi H., and Goudarzi L., Assessment of the Microstructure and Mechanical Properties of Polycarbonate (PC)/Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR) Blends Reinforced with Multi-wall Carbon Nanotubes, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.,* **58**, 760-771, 2019.
31. Yi H., Wu L.Q., Bentley W.E., Ghodssi R., Rubloff G.W., Culver J.N., and Payne G.F., Biofabrication with Chitosan, *Biomacromolecules*, **6**, 2881-2894, 2005.
32. Tanabe T., Okitsu. N., Tachibana A., and Yamauchi K., Preparation and Characterization of Keratin–Chitosan Composite Film, *Biomaterials*, **23**, 817-825, 2002.
33. Golabdar A., Adelnia H., Moshtzan N., Nasrollah Gavgani J., and Izadi-Vasafi H., Anti-bacterial Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Hydrogels Reinforced with In-situ Synthesized Silver Nanoparticles, *Polym. Compos.,* **40**, 1322-1328, 2018.
34. Pal N., Dubey P., Gopinath P., and Pal K., Combined Effect of Cellulose Nanocrystal and Reduced Graphene Oxide into Poly-lactic Acid Matrix Nanocomposite as a Scaffold and Its Anti-bacterial Activity, *Int. J. Biol. Macromol.,* **95**, 94-105, 2017.
35. Liu Y., Park M., Shin H.K., Pant B., Choi J., Park Y.W., Lee J.Y., Park S.J., and Kim H.Y., Facile Preparation and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan/Graphene Oxide Biocomposite Nanofibers, *J. Ind. Eng. Chem.,* **20**, 4415-4420, 2014.
36. Mazaheri M., Akhavan O., and Simchi A., Flexible Bactericidal Graphene Oxide-Chitosan Layers for Stem Cell Proliferation, *Appl. Surf. Sci.,* **301**, 456-462, 2014.
37. Liu Sh., Zeng T.H., Hofmann M., Burcombe E., Wei J., Jiang R., Kong J., and Chen Y., Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide Membrane and Oxidative Stress, *ACS Nano,* **5**, 6971-6980, 2011.
38. Wu Z., Huang Y., Xiao L., Lin D., Yang Y., Wang H., Yang Y., Wu D., Chen H., Zhang Q., Qin W., and Pu S., Physical Properties and Structural Characterization of Starch/Polyvinyl Alcohol/Graphene Oxide Composite Films, *Int. J. Biol. Macromol.,* **123**, 569-575, 2019.