

بررسی خواص فیزیکومکانیکی و رهایش پلیمرهای کامپوزیتی حاوی آنتی‌اکسیدان طبیعی کاتچین

مسلم صباغی¹، یحیی مقصدلو^{2*}، محبوبه کشیری³، علیرضا شاکری⁴

1- دانشجوی دکتری مهندسی علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

2- استاد مهندسی علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

3- استادیار مهندسی علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

4- دانشیار دانشکده شیمی پردیس علوم دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: 98/06/07 و تاریخ پذیرش: 98/10/17)

چکیده

کیتوزان پلیمری طبیعی است که به‌طور معمول از پوسته کیتینی سخت پوستان دریایی استخراج می‌گردد و قابلیت تشکیل فیلم را دارد. پلی‌وینیل الکل پلیمری سنتزی و زیست تخریب‌پذیر است که می‌تواند در اختلاط با پلیمرهای طبیعی جهت بهبود ویژگی‌های ساختاری مورد استفاده قرار گیرد. هدف این پژوهش تعیین نسبت بهینه دو پلیمر و میزان اختلاط نانوذرات کیتوزان حاوی آنتی‌اکسیدان طبیعی کاتچین است. تولید نانوذرات کیتوزان به روش ژل شدن یونی صورت گرفت و نانوذرات با میانگین اندازه 69/92 نانومتر و پتانسیل زتا 30/3+ میلی‌ولت جهت کاربرد در فیلم ترکیبی مورد استفاده قرار گرفتند. پس از اختلاط نسبت‌های مختلف پلی‌وینیل الکل (P) با کیتوزان (C) (1:3، 1:1 و 3:1)، محلول‌های حاصل با نسبت‌های مختلف نانوذرات (np) (0، 2، 4، 6) میلی‌لیتر ژل کیتوزان در 100 میلی‌لیتر محلول فیلم مخلوط شدند و گلیسرول به نسبت 25 درصد وزنی / وزنی پودر خشک فیلم اضافه شد و سپس در قالب ریخته شد و در دمای 40 درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند. نتایج نشان داد که به‌طور کلی افزایش نسبت پلی‌وینیل الکل و کاربرد نانوذرات در ساختار پلیمر سبب بهبود ویژگی‌های فیزیکی شامل حلالیت در آب، نفوذپذیری به بخار آب و ویژگی‌های مکانیکی شامل مقاومت به کشش و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم‌ها گردید. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری نشان داد که برخی برهمکنش‌ها بین شبکه پلیمری و نانوذرات صورت گرفته است. نتایج گرماسنجی وزنی نشان داد که افزودن نانوذرات سبب افزایش جزئی پایداری حرارتی پلیمر نسبت به نمونه شاهد بدون نانوذره شد. نتایج رهایش در محیط شبیه‌ساز مواد غذایی پرچرب و کم چرب نشان داد که با افزایش نسبت پلی‌وینیل الکل سرعت رهایش کاهش یافت. همچنین افزایش نسبت نانوذره تا نسبت np4 سبب کاهش سرعت رهایش شد. نتایج پژوهش حاضر می‌تواند در طراحی فرمولاسیون فیلم‌فعال جهت بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژگان: پلی‌وینیل الکل، رهایش، فیلم، کاتچین، کیتوزان، نانوذرات

*مسئول مکاتبات: y.maghsoudlou@gau.ac.ir

1- مقدمه

هم اکنون تقاضای فزاینده‌ای جهت استفاده از پلیمرهای طبیعی و سنتزی زیست تخریب‌پذیر برای کاهش نگرانی‌های زیست محیطی وجود دارد [1]. به طور کلی فیلم به عنوان لایه‌ای نازک و مستقل از مواد، که قادر به ایجاد قدرت مکانیکی به این ساختار مستقل و نازک هستند اطلاق می‌شود [2]. فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر می‌توانند به عنوان مواد بسته بندی مواد غذایی توسعه یافته و به جای پلیمرهای مصنوعی شیمیایی که ناسازگار با محیط زیست هستند مورد استفاده قرار گیرند [3]. کیتین کوپلیمری از اناستیل‌دی‌گلوکزآمین و واحدهای دی‌گلوکز آمین است که با پیوندهای گلیکوزیدی به هم متصل‌اند که واحدهای اناستیل‌دی‌گلوکزآمین در زنجیره پلیمری غالب‌اند. کیتوزان فرم دی‌استیل‌شده کیتین است که هم‌اکنون کیتین و کیتوزان از ضایعات حاصل از ارگانسیم‌های آبی تولید می‌شوند. کیتوزان به دلیل ویژگی‌های ساختاری که به راحتی تشکیل فیلم یا پوشش می‌دهد در صنعت غذا قابل استفاده است [4]. پلیمرهای خوراکی به طور گسترده ای در صنایع غذایی به عنوان فیلم و یا پوشش جهت حفظ کیفیت محصول غذایی با خواص فیزیکی، عملگرا و یا هر دو مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرهای خوراکی به دلیل مقاومت مکانیکی پایین و حساسیت زیاد نسبت به شرایط محیطی به عنوان یک فیلم، می‌توانند به صورت مخلوط با پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر مصنوعی مورد استفاده قرار گیرند. ترکیب پلیمرها می‌تواند به هدف ایجاد مواد پلیمری جدید برای برنامه های کاربردی متنوع پیشنهاد شود. پلیمرهای مصنوعی تجزیه پذیر مانند پلی وینیل الکل با استحکام مکانیکی خوب، مقاومت شیمیایی و غیر سمی را می‌توان با پلیمرهای طبیعی به منظور افزایش خواص مکانیکی آنها ترکیب کرد [4, 5]. پلی وینیل الکل یک پلیمر مصنوعی محلول در آب با خواص مکانیکی مناسب و مانع‌خوب برای گازها با توجه به ساختار متراکم خود است و از دهه 1930 پلی وینیل الکل کاربردهای گسترده‌ای از جمله در رزین، لاک و کاربردهای در تماس با مواد غذایی دارد [5-7]. مطالعات مختلف برای توسعه اختلاط پلیمرهای طبیعی با پلی وینیل الکل به منظور افزایش خواص

مکانیکی مانند، پلی وینیل الکل در ترکیب با نشاسته به همراه نانو دی اکسید سیلیکون [8]، کیتوزان با پلی وینیل الکل [9] و کفیران با پلی وینیل الکل [10] انجام شده است. پلی وینیل الکل به دلیل خواص فیزیکومکانیکی مطلوب در اختلاط با این ترکیبات خواص مکانیکی آنها را بهبود بخشید. به علت خطرات بالقوه بر سلامتی کاربرد آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی در محصولات غذایی، محققان به دنبال جایگزینی آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی با طبیعی هستند. از جمله آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی می‌توان به ترکیبات فنولی اشاره نمود [11]. کاتچین مهم‌ترین ترکیب پلی‌فنولی استخراج شده از چای با خاصیت آنتی‌اکسیدانی می‌باشد و فلاوونوئیدی با فعالیت آنتی‌اکسیدانی قابل ملاحظه است [12]. فعالیت آنتی‌اکسیدانی کاتچین بیشتر مرتبط با گروه‌های اورتو دی هیدروکسیل در حلقه بتای ساختار کاتچین است که از فعالیت ضد رادیکال‌های آزاد برخوردار است [13]. کاربرد کاتچین در محصولات مختلف به دلیل ناپایداری تحت شرایط فراوری مانند دما، pH و آنزیم‌ها و یا شرایط نگهداری مانند نور و اکسیژن محدود می‌باشد [14, 15]. ریزپوشانی روشی نوین در جهت حفاظت و انتقال ترکیبات زیست‌فعال به نقطه هدف با کمک دیواره‌های پلیمری است [16]. مزیت ریزپوشانی ترکیبات زیست‌فعال در ماتریس‌های پلیمری حفاظت از عوامل پیرامونی یا شرایط فرایند و کنترل رهایش ترکیبات زیست‌فعال است. کاربرد کیتوزان جهت ریزپوشانی ترکیبات زیست‌فعال به دلیل غیر سمی بودن و زیست تخریب‌پذیری و سازگاری با محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است [17]. از میان روش‌های مختلف جهت تولید نانوذرات، روش ژل شدن یونی به دلیل راحتی فرایند و بدون کاربرد حلال‌های سمی مطلوب محققین است. در روش ژل شدن یونی کمپلکس نانوذرات بین دو گروه آمین کیتوزان و بارهای منفی تری پلی‌فسفات شکل می‌گیرد [18]. در این پژوهش تاثیر نسبت‌های مختلف نانو ذرات کیتوزان حاوی آنتی‌اکسیدان طبیعی کاتچین و نسبت‌های مختلف اختلاط کیتوزان و پلی‌وینیل الکل بر ویژگی‌های مکانیکی و رهایش فیلم‌های کامپوزیتی بررسی شد. هدف این پژوهش تولید فیلم کامپوزیتی زیست‌فعال با ویژگی‌های کاربردی مطلوب جهت بسته‌بندی مواد غذایی است.

2- مواد و روش ها**2-1- مواد اولیه**

در این پژوهش کاتچین چای سبز از شرکت کمسورز آمریکا، آب دیونیزه از شرکت زلال، اتانول با خلوص 99 درصد، سدیم تری پلی فسفات، هیدروکسید سدیم و گلیسرول از شرکت مرک آلمان، پلی وینیل الکل و کیتوزان با وزن مولکولی پایین از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا خریداری گردید.

2-2- تولید نانوذرات

تولید نانو ذرات کاتچین به روش ژلی شدن یونی انجام شد. به طور اختصار ابتدا pH محلول کیتوزان 0/75 درصد وزنی/حجمی توسط هیدروکسید سدیم روی 4/8 تنظیم گردید و سپس به آرامی در حین هم زدن کاتچین در نسبت 0/درصد وزنی/وزنی بودر کیتوزان به این محلول اضافه شد و این مخلوط بر روی همزن مغناطیسی با 700 دور بر دقیقه قرار گرفت و سدیم تری پلی فسفات (STPP¹) 0/5 درصد وزنی/حجمی به عنوان عامل اتصال دهنده به آرامی (هر 8 ثانیه یک قطره) با نسبت حجمی 1:5 به محلول مخلوط کیتوزان و کاتچین اضافه و همزده شد و نانوذرات تولیدی توسط سانتریفوژ 4000 دور بر دقیقه طی بیست دقیقه جداسازی و پس از شستشو با آب مقطر مجدداً سانتریفوژ شدند و سپس میانگین اندازه ذرات و پایداری ذرات تولیدی توسط زتاسایزر (مالون، انگلستان) تعیین شد [19].

2-3- تولید فیلم ها

پس از اختلاط نسبت های مختلف پلی وینیل الکل (P) 1/5 درصد وزنی/حجمی با کیتوزان (C) 1/5 درصد وزنی/حجمی (1:3، 1:1 و 3:1)، محلول های حاصل با نسبت های مختلف نانوذرات (np) (0، 2، 4، 6) میلی لیتر ژل کیتوزان در 100 میلی لیتر مخلوط شدند و سپس گلیسرول به عنوان پلاستی سایزر به مخلوط محلول های تشکیل دهنده فیلم به نسبت 25 درصد وزنی / وزنی بودر خشک فیلم اضافه شد و محلول های تشکیل دهنده فیلم به مدت یک شب مخلوط شدند و روی قالب ملامین با ابعاد 14×21 سانتی متر میزان 65 میلی لیتر از محلول های فیلم ریخته شد و سپس در دمای 40 درجه سانتی گراد در آن (ممرت، انگلستان) خشک شدند.

2-3-1- بررسی رهایش کاتچین در محیط های مختلف**شبییه ساز غذایی پرچرب و کم چرب**

بررسی رهایش کاتچین در محیط های مختلف شبیه ساز مواد غذایی پرچرب و کم چرب در دمای محیط انجام گرفت. رهایش در محیط شبیه مواد غذایی پر چرب بر اساس روش چن و همکاران، (2012) با اندکی اصلاحات انجام شد. به طور اختصار فیلم به مساحت 30 سانتی متر مربع در 40 میلی لیتر اتانول 95 درصد غوطه ور شدند [20]. رهایش در محیط شبیه ساز کم چرب بر اساس روش بن الطیب و همکاران (2016) با اندکی اصلاحات انجام شد. به طور اختصار فیلم به مساحت 30 سانتی متر مربع در 40 میلی لیتر اتانول 30 درصد غوطه ور گردیدند. در هر بار نمونه برداری 250 میکرو لیتر از محلول برداشته شد و با روش تعیین فنول کل در محدوده جذب 765 نانومتر بر اساس منحنی استاندارد تهیه شده از غلظت های مختلف کاتچین خوانده شدند [21].

2-3-1-1- اندازه گیری مقدار کاتچین با روش**فولین - سیوکالتو**

در این روش میزان 250 میکرو لیتر از هر محلول با 1250 میکرو لیتر معرف فولین سیوکالتو مخلوط و بعد از گذشت 1 تا 8 دقیقه، 1000 میکرو لیتر محلول کربنات سدیم (7/5 درصد) به آن ها افزوده گردید. لوله های آزمایش بعد از تکان دادن درون حمام آب با دمای 40 درجه سانتی گراد قرار گرفت و پس از گذشت 60 دقیقه جذب آن ها با دستگاه اسپکتروفتومتر (جنوی 7300، انگلستان) در طول موج 765 نانومتر خوانده شد. جهت رسم منحنی استاندارد از کاتچین استفاده شده و نتایج برحسب میلی گرم کاتچین در هر گرم نانوذره بیان گردید [22]. رسم منحنی استاندارد بر اساس غلظت کاتچین انجام شد و معادله استاندارد $y=0/0775x+0/1396$ با ضریب همبستگی $R^2=0/9725$ به دست آمد.

2-4- تعیین خواص فیزیکی فیلم**2-4-1- ضخامت فیلم**

ضخامت فیلم با استفاده از میکرومتر دیجیتال (میتوی تو ژاپن با حساسیت 0/001 میلی متر) اندازه گیری شده. اندازه گیری از نقاط مختلف فیلم انجام شد [23].

1. Sodium Tripolyphosphate

2-4-3- محتوای رطوبت فیلم

محتوای رطوبت فیلم‌ها (دایره به قطر 4 سانتی متر) با اندازه‌گیری از دست دادن وزن فیلم قبل و بعد از خشک کردن در آون آزمایشگاهی در 103 درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت مشخص شد. اندازه‌گیری در سه تکرار انجام شد [23].

2-4-4- حلالیت در آب فیلم

جهت تعیین حلالیت در آب فیلم‌ها ابتدا میزان ماده خشک اولیه هر یک از فیلم‌ها پس از رسیدن آن‌ها به وزن ثابت در آون در 103 درجه سانتی‌گراد تعیین شد و سپس نمونه‌ها (قطر 4 سانتی متر) در 50 میلی لیتر آب مقطر غوطه‌ور شدند. بعد از 6 ساعت از غوطه‌ور شدن در 25 درجه سانتی‌گراد با تکان دادن تناوبی، قطعه‌های مانده از فیلم جمع‌آوری و در آون دمای 103 درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند و سپس از تفاضل این دو عدد بر حسب درصد، حلالیت در آب فیلم‌ها تعیین شد. اندازه‌گیری در سه تکرار انجام شد [23].

2-4-5- نفوذپذیری به بخار آب

نمونه‌های فیلم، با استفاده از پارافین ذوب شده به استوانه‌های آلومینیومی با قطر داخلی 3/5 سانتی متر الصاق شدند و در داخل آن‌ها نمک که قبلا در آون 103 درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت قرار گرفته بود ریخته شد و استوانه‌ها در دسیکاتور با رطوبت 75 درصد که در آن آب نمک اشباع ریخته شده بود قرار گرفتند. اندازه‌گیری وزن آن‌ها به‌طور تناوبی انجام شد و نرخ انتقال رطوبت فیلم‌ها (معادله-1) $(\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1})$ از شیب رگرسیون به دست آوردن وزن و رطوبت منتقل شده از سطح فیلم‌ها تا رسیدن به وزن ثابت انجام شد و سپس در محاسبه نفوذ پذیری به بخار آب فیلم‌ها (معادله-2) مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری در سه تکرار انجام شد [4].

$$(1) \text{نرخ انتقال رطوبت و بخار آب} =$$

$$\text{تغییرات رطوبت} / \text{مساحت سطح} \times \text{تغییرات دما}$$

$$(2) \text{نفوذ پذیری به بخار آب} =$$

$$\text{افزایش وزن به ثابته سطح مقطع فیلم} \times \text{ضخامت بر تغییرات فشار}$$

2-5- ویژگی های مکانیکی

اندازه‌گیری خواص مکانیکی با استفاده از دستگاه بافت سنج (TA-XT-PLUS ساخت انگلستان) انجام شد و آزمون‌های

مقاومت به کشش بر حسب مگا پاسکال (معادله-3)، درصد طول شدن تا پارگی (معادله-4) فیلم‌ها انجام شد [23].

مقاومت به کشش = بیشینه نیرو / مساحت سطح مقطع عرضی (3)
درصد طول شدن تا پارگی = تغییرات طول / طول اولیه فیلم (4)

2-6- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه در حالت جذب با استفاده از اسپکتروفتومتر (مدل تنسور II، ساخت شرکت بروکر آلمان) در گستره عدد موجی 500 تا 4000 بر سانتی‌متر تعیین شد [12].

2-7- آزمون پایداری حرارتی

پایداری حرارتی و رفتار تخریب حرارتی فیلم‌ها با نرخ حرارت دهی 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در فضای حاوی نیتروژن و در گستره دمایی 30 تا 700 درجه سانتی‌گراد بررسی گردید [24].

2-8- آنالیز ریزساختار فیلم‌ها به کمک**میکروسکوپ الکترونی روبشی**

مورفولوژی فیلم‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (JSM-F100، ساخت ایالات متحده آمریکا) بررسی گردید. فیلم‌ها به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی (هولدر) چسبانده شدند. برای رسانایی بهتر طی عکس‌برداری نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا (ضخامت حدود 5 تا 6 نانومتر) پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها با ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی 14 کیلو ولت و بزرگنمایی 2500 برابر انجام گرفت.

2-9- تجزیه و تحلیل آماری

تحلیل آماری در قالب طرح فاکتوریل با نرم افزار SAS (Version 9.1 Inc., Cary, NC, USA) با سطح اطمینان 95 درصد و در سه تکرار انجام شد و برای رسم نمودارها از نرم افزار اکسل 2013 استفاده شد.

3- نتایج و بحث**3-1- تولید نانوذرات**

در تولید نانوذرات به روش ژل شدن یونی تشکیل ژل بر اساس برهمکنش بین بارهای مثبت کیتوزان و بارهای منفی سدیم تری پلی‌فسفات است. در محلول سدیم تری پلی‌فسفات یون‌های

ایجاد نیروهای دافعه بین ذرات و جلوگیری از تجمع و به هم چسبیدن ذرات می‌گردد [12]. پتانسیل زتا نانوذرات تولیدی 30/3+ میلی‌ولت بود (شکل-1) که نشان‌دهنده حضور گروه‌های آمینوکتیتوزان در سطح ذرات است [17].

OH⁻ با یون‌های P3O10⁵⁻ رقابت می‌کنند تا با گروه‌های آمینوکتیتوزان واکنش دهند. [12]. در پژوهش حاضر میانگین اندازه نانوذرات حاوی کاتچین 69/92 نانومتر بود (شکل-1). اندازه‌گیری پتانسیل زتا به منظور تعیین بارهای سطحی ذرات صورت می‌گیرد و پایداری نانوذرات با پتانسیل زتا می‌تواند تحلیل شود. به‌طور کلی چگالی بار بیشتر سطح ذرات منجر به

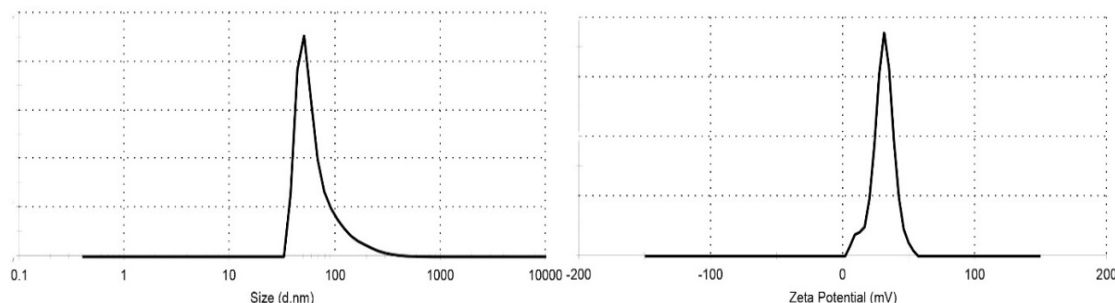


Fig 1 Size and zeta potential chitosan nanoparticles containing catechin (0.75% W/V chitosan, catechin 0.1 W/W chitosan powder)

2-3- خواص فیزیکی فیلم

ترکیبی با افزایش مقدار پلی وینیل الکل از 15/6 به 12/1 میکرومتر کاهش یافت.

ضخامت فیلم تحت تاثیر ماهیت و ترکیب فیلم قرارداد [25]. همان‌طور که در شکل 2- نشان داده شده است ضخامت فیلم‌های

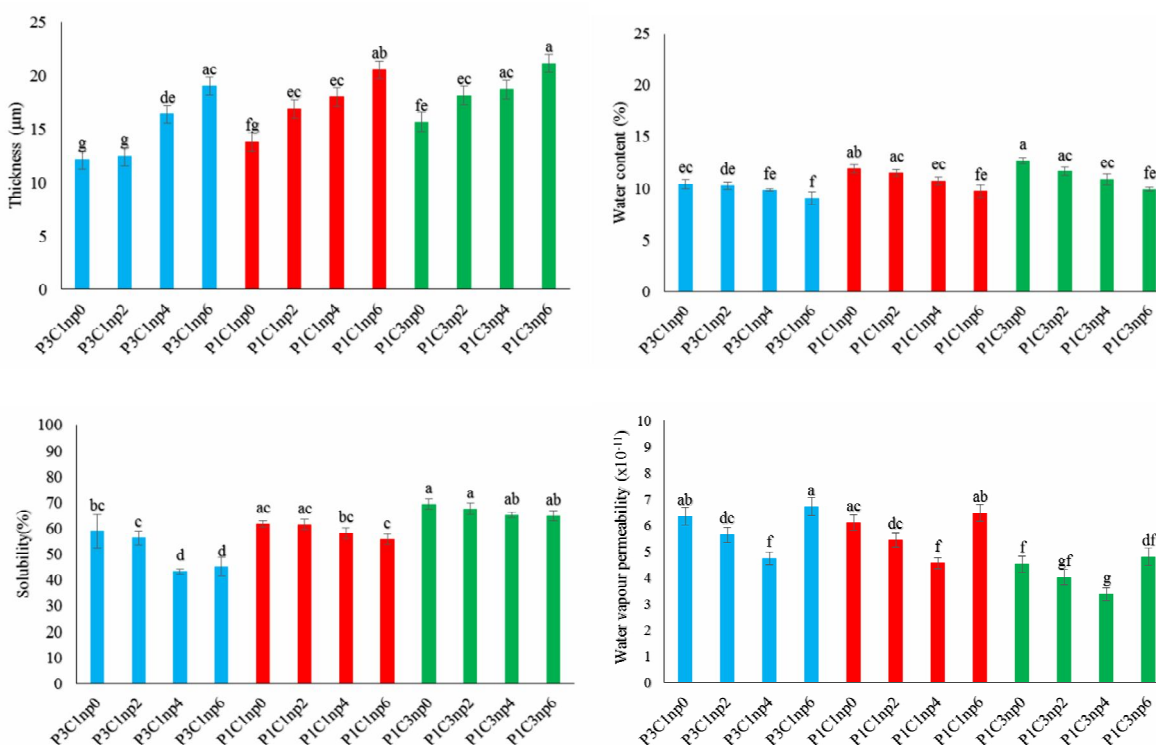


Fig 2 Thickness, Water content, Solubility in water and Water vapour permeability of composite films. The data represent the mean \pm one standard deviation (n=3). Means with same letters are not significantly different ($p \leq 0.05$). Polyvinyl alcohol (P), Chitosan (C) and Nanoparticle (np).

فیلم‌های ترکیبی را از 69/35 به 58/89 کاهش داد که به دلیل پدیده تاخوردگی در کیتوزان هنگام مواجهه با رطوبت است که سبب ایجاد ساختار بازتر و حلالیت سریع‌تر است. افزایش نسبت نانوذره سبب کاهش محتوای رطوبت فیلم‌ها در همه نسبت‌های مختلف اختلاط شد. مشابه با نتایج این تحقیق، افزودن نانوکریستال‌های سلولز سبب تقویت فیلم کامپوزیتی نشاسته شد که می‌تواند به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی بین نانوذرات و مخلوط تشکیل دهنده فیلم باشد [27].

نتایج این تحقیق نشان داد که افزایش محتوای پلی وینیل الکل به طور معنی‌داری ($P < 0/05$) نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های ترکیبی افزایش یافت (شکل - 2). همان‌طور که در شکل - 2 مشاهده می‌شود افزایش نسبت نانوذرات از np0 به np4 سبب کاهش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها گردید اما افزایش به np6 به دلیل کاهش یکنواختی بافت سبب افزایش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها گردید که تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل - 3) نیز مبین این نکته است. مشکل عمده در استفاده از فیلم‌ها نفوذ پذیری بالا به بخار آب است که برای غلبه بر این مشکل کاربرد نانوذرات در ساختار پلیمرها می‌تواند موثر باشد و بدین‌گونه نرخ انتقال رطوبت بین غذا و محیط با افزایش ممانعت از نفوذ بخار آب می‌تواند کاهش یابد [4, 28].

این دو پلیمر با هم مخلوط شدند و با ایجاد زنجیره‌های پلیمری جدید، منجر به ساختار فشرده‌تر و در نتیجه کاهش ضخامت فیلم‌های ترکیبی شدند [26] همچنین نتایج نشان داد که افزایش نسبت نانوذره سبب افزایش معنی‌دار ($P < 0/05$) در ضخامت فیلم‌ها شد. در بین نسبت‌های با میزان np2 و np4 تفاوت معنی‌داری ($P < 0/05$) مشاهده نشد اما افزایش بیشتر میزان نانوذرات سبب افزایش معنی‌دار ($P < 0/05$) در ضخامت شد همان‌طور که تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل - 3) مشاهده می‌گردد علت آن می‌تواند به دلیل عدم یکنواختی بافت و موجود بودن نسبی نمونه np6 نسبت به نمونه np4 و np2 باشد.

با افزایش محتوای پلی وینیل الکل محتوای رطوبت به طور معنی‌داری ($P < 0/05$) تحت تاثیر قرار گرفت (شکل - 2). با افزایش محتوای پلی وینیل الکل رطوبت از 12/18 در نمونه P1C3np0 به 10/04 درصد در نمونه P3C1np0 کاهش یافت که می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت هم‌زمان با افزایش کیتوزان و بدین‌گونه ایجاد فضاهای خالی و جای‌گیری مولکول‌های آب در ساختار فیلم باشد. افزایش نسبت نانوذره سبب کاهش محتوای رطوبت فیلم‌ها در همه نسبت‌های مختلف اختلاط شد. همان‌طور که در شکل - 2 نشان داده شده است، اضافه کردن پلی وینیل الکل به طور معنی‌داری ($P < 0/05$) حلالیت در آب

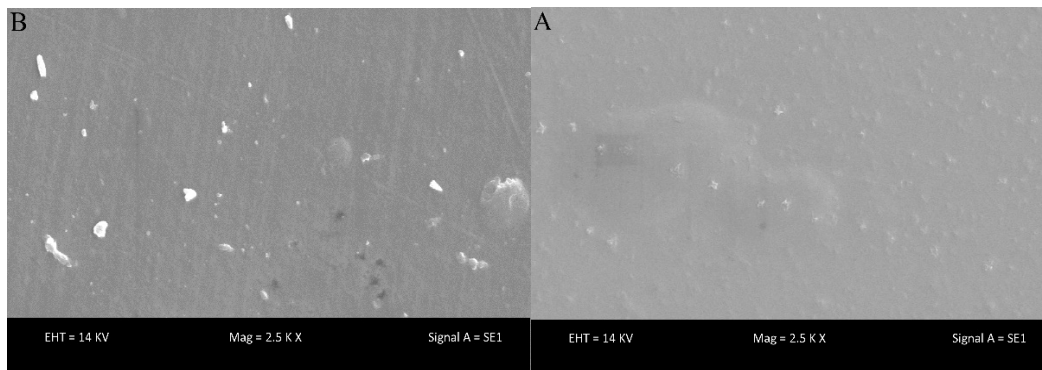


Fig 3 Images of Scanning electron microscope P3C1np4 (A) and P3C1np6 films (2500x). Polyvinyl alcohol (P), Chitosan (C) and Nanoparticle (np).

به کشش، درصد طولیل شدن تا پارگی به منظور تعیین ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های ترکیبی کیتوزان و پلی وینیل الکل به همراه نانوذرات کیتوزان حاوی کاتچین مورد ارزیابی قرار گرفتند. همان‌طور که در شکل - 4 مشاهده می‌شود وقتی پلی

3-3- ویژگی‌های مکانیکی

فیلم به منظور استفاده در بسته‌بندی نیازمند داشتن مقاومت مکانیکی لازم به انواع تنش‌های وارده بر آن است [29]. مقاومت

پارگی از 42/44 درصد در نمونه P1C3np0 به 78/52 درصد در نمونه P3C1np0 شد. همچنین افزودن نانوذرات سبب کاهش درصد طولی شدن تا پارگی فیلم‌ها شد. این روند در نمونه P3C1 فقط در نسبت np6 معنی‌دار ($P < 0/05$) بود اما در نمونه P1C1 افزودن نانوذرات در همه نسبت‌ها سبب کاهش معنی‌دار ($P < 0/05$) در درصد طولی شدن تا پارگی فیلم‌ها شد و در نمونه P1C3 نسبت‌های np0 تا np6 اختلاف معنی‌داری ($P < 0/05$) نداشتند.

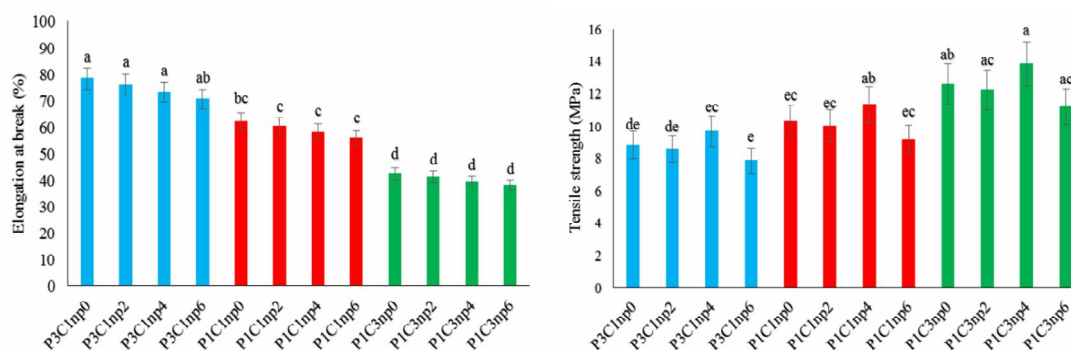


Fig 4 Tensile strength and Elongation at break of composite films. The data represent the mean \pm one standard deviation ($n=3$). Means with same letters are not significantly different ($p \leq 0.05$). Polyvinyl alcohol (P), Chitosan (C) and Nanoparticle (np).

و 3450 Cm^{-1} مرتبط با کشیدگی لرزشی هیدروکسیل گروه‌های آمینو و آمید در کیتوزان خالص است. در ذرات کیتوزان حاوی کاتچین پیک ($-\text{CONH}_2$) از 1640 به 1630 Cm^{-1} تغییر کرد اما پیک ($-\text{NH}_2$) در 1530 باقی ماند که به دلیل برهمکنش‌های جزئی بین گروه‌های هیدروکسیل کاتچین و گروه‌های آمید دارای اتصالات عرضی در کیتوزان است [12]. برهمکنش بین کیتوزان و کاتچین منجر به تغییر پیک در ذرات حاوی کاتچین شد.

در فیلم مخلوط کیتوزان و پلی‌وینیل الکل فاقد نانوذرات پیک‌های اطراف ناحیه 3437 تا 3431 Cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای هیدروژنی به دلیل کشیدگی پیوندهای O-H ناشی از حضور گروه‌های الکلی است. پیک‌های اطراف ناحیه 2925 Cm^{-1} نشان دهنده کشیدگی متوسط پیوندهای C-H آلكان‌ها است. پیک‌های حدود 1632 Cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای N-H به دلیل حضور گروه‌های آمینو کیتوزان است. پیک‌های حدود 1383 و 1480 Cm^{-1} به دلیل کشیدگی گروه‌های C-H، CH₂ و CH₃ است.

وینیل الکل به کیتوزان اضافه گردید مقاومت به کشش به طور معنی‌دار ($P < 0/05$) از 12/58 مگاپاسکال در نمونه P1C3np0 به 8/83 مگاپاسکال در نمونه P3C1np0 کاهش یافت. افزایش نسبت نانوذره از np0 به np4 سبب افزایش مقاومت به کشش فیلم‌ها شد اما این افزایش به np6 سبب کاهش در این روند شد که به دلیل عبور از آستانه نفوذ نانوذرات به عنوان پرکننده در ساختار پلیمر است [30]. مقابل مقاومت به کشش، اضافه کردن نسبت پلی وینیل الکل سبب افزایش معنی‌دار ($P < 0/05$) درصد طولی شدن تا

3-4- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه پودر کاتچین، نانوذرات کیتوزان حاوی کاتچین، پودر کیتوزان، پودر پلی‌وینیل الکل، فیلم پلی‌وینیل الکل و کیتوزان و فیلم کیتوزان و پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذرات در شکل (5) نشان داده شده است. در کیتوزان پیک‌های 893 و 1156 Cm^{-1} مربوط به ساختار ساکاریدی است. پیک‌های $1510-1570 \text{ Cm}^{-1}$ مربوط به آمیدهای نوع دوم و پیک‌های 1658 و 1322 Cm^{-1} به ترتیب مربوط به آمید نوع اول و سوم هستند که شاخص کیتوزان است. پیک تند 1383 و 1424 Cm^{-1} نشان دهنده گروه‌های CH₃ متقارن است.

پیک پهن 1030 و 1080 Cm^{-1} نشان دهنده کشیدگی لرزشی C-O در کیتوزان است. پیک پهن 3447 Cm^{-1} به واسطه لرزش‌های متقارن N-H آمین است که با پیک 1650 Cm^{-1} برای آنالیز کمی دی‌استیلاسیون کیتوزان استفاده می‌شود. پیک‌های 2800 و 2900 Cm^{-1} به دلیل کشیدگی لرزشی C-H است [31]. پیک بین 3300

نانوذره در شکل (6) نشان داده شده است. بر اساس ترموگرامها تخریب حرارتینانو کامپوزیتها در سه مرحله اصلی رخ می‌دهد [33]. در مراحل ابتدایی فرایند حرارتی افت وزنی در پلی‌وینیل الکل نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر بود. به‌طور کلی افت وزنی در مرحله اول فرایند حرارتی به دلیل حذف رطوبت و سایر ترکیبات فرار از نمونه می‌باشد.

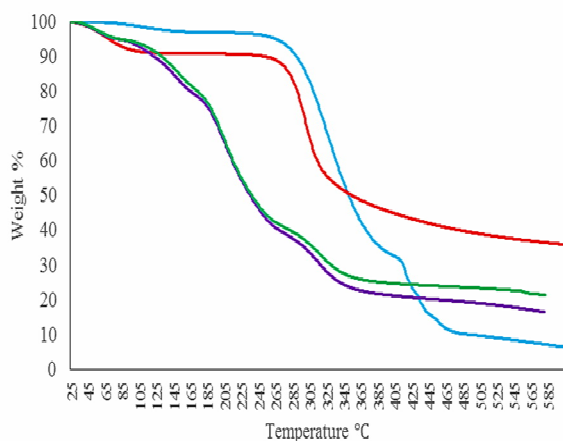


Fig 6 Thermogravimetric analysis of Polyvinyl alcohol powder (Blue), chitosan pure (Red), Chitosan+ Polyvinyl alcohol (Violet) and Chitosan+ Polyvinyl alcohol+Nanoparticles (Green).

سپس مرحله دوم، شروع تخریب حرارتی شروع شد که میزان تخریب حرارتی در دمای حدود 285 درجه سانتی‌گراد در پلی‌وینیل الکل و کیتوزان حدود 90 درصد و در فیلم مخلوط پلی‌وینیل الکل و کیتوزان و فیلم مخلوط حاوی نانوذره به ترتیب حدود 43 و 41 درصد وزن اولیه رسید. افت وزنی به دلیل تبخیر پلاستی‌سایزر موجود در ساختار فیلم است [27].

مرحله سوم تخریب حرارتی، مرحله انتهایی در دمای حدود 345 درجه سانتی‌گراد شروع شد. که در پلی‌وینیل الکل حدود 425 درجه سانتی‌گراد بود. افت وزنی در این مرحله به دلیل دپلمیریزاسیون زنجیره‌های پلیمری است. افت وزنی در این مرحله در پلی‌وینیل الکل، کیتوزان، فیلم مخلوط پلی‌وینیل الکل و کیتوزان و فیلم مخلوط پلی‌وینیل الکل و کیتوزان حاوی نانوذره به ترتیب حدود 55، 40، 24 و 26 درصد وزن اولیه بود. به‌طور کلی نتایج نشان داد که افزودن نانوذره در مقایسه با فیلم فاقد نانوذره بر پایداری حرارتی فیلم‌ها موثر بود.

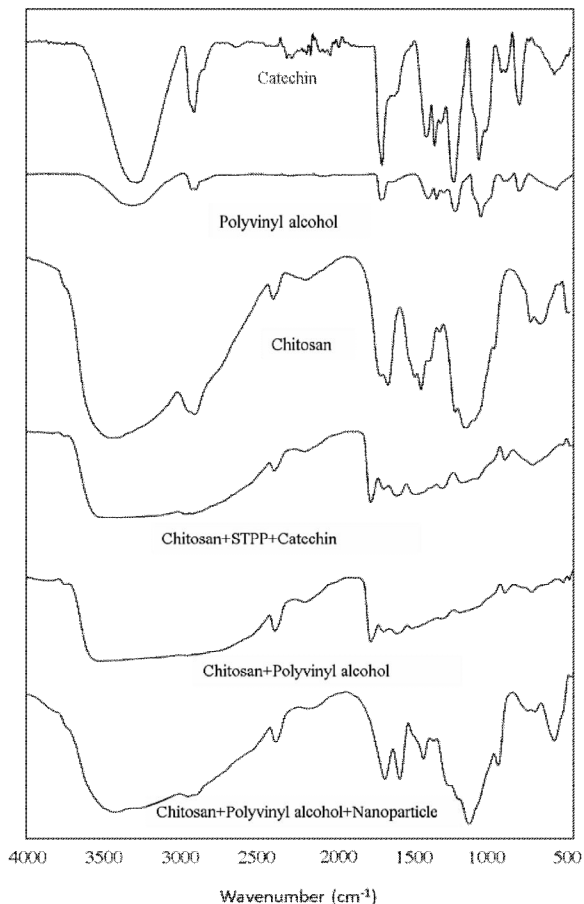


Fig 5 Fourier-transform infrared spectroscopy of catechin powder, chitosan pure, Polyvinyl alcohol powder, chitosan + STPP + catechin, Chitosan+ Polyvinyl alcohol+Nanoparticles.

پیک‌های حدود 1250 تا 1267 Cm^{-1} به دلیل کشیدگی قوی ناشی از حضور آمین‌ها است. در فیلم مخلوط کیتوزان و پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذرات باند حدود ناحیه Cm^{-1} 3472 مرتبط با کشیدگی لرزشی گروه‌های آمینو و آمید در کیتوزان است که به سمت عدد موجی Cm^{-1} 3390 جابجا شده است که به دلیل برهمکنش قوی بین مخلوط تشکیل دهنده فیلم با نانوذرات است. باندهای جذبی در 662 و Cm^{-1} 865 به دلیل کشیدگی گروه‌های آمید ناشی از حضور نانوذرات کیتوزان است [32]. به‌طور کلی برهمکنش بین مخلوط فیلم و نانوذرات کیتوزان حاوی کاتچین منجر به تغییرات در پیک‌ها شد.

3-5- گرما سنجی وزنی

گرما سنجی وزنی پلی‌وینیل الکل، کیتوزان، فیلم مخلوط پلی‌وینیل الکل و کیتوزان و فیلم مخلوط پلی‌وینیل الکل و کیتوزان حاوی

3-6- بررسی سینتیک رهائش در محیط شبیه‌ساز

غذایی پرچرب و کم چرب

نتایج درصد رهائش کاتچین در محیط شبیه‌ساز غذایی پرچرب و کم چرب در شکل (7) نشان داده شده است. کل رهائش بر اساس میزان ریزپوشانی در محیط پرچرب بین 79/24 درصد در نمونه PIC3np2 و 82/37 درصد در نمونه PIC1np4 بود. به‌طور کلی میزان رهائش نمونه‌های مختلف در محیط شبیه‌ساز مواد غذایی پرچرب تفاوت معنی‌داری با هم نداشتند. بر اساس مدت زمان رهائش نمونه PIC3np2 و P3C1np4 به ترتیب با 448 و 384 ساعت طولانی‌ترین و سریع‌ترین زمان رهائش در محیط شبیه‌ساز پرچرب را داشتند. کل رهائش بر اساس میزان ریزپوشانی در محیط کم چرب بین 79/01 درصد در نمونه PIC3np2 و 81/27 درصد در نمونه P3C1np4 بود. مشابه با نتایج رهائش در محیط پرچرب، میزان رهائش نمونه‌های مختلف در محیط شبیه‌ساز مواد غذایی کم چرب تفاوت معنی‌داری با هم نداشتند. بر اساس مدت زمان رهائش مشابه محیط شبیه‌ساز پرچرب نمونه PIC3np2 و P3C1np4 به ترتیب با 144 و 72 ساعت طولانی‌ترین و سریع‌ترین زمان رهائش در محیط شبیه‌ساز کم چرب را داشتند. در هر دو محیط شبیه‌ساز غذایی پرچرب و کم چرب با افزایش نسبت پلی‌وینیل الکل سرعت رهائش کاهش یافت. افزایش نسبت نانوذره تا np4 سبب کاهش سرعت رهائش و سپس در np6 سرعت رهائش افزایش نشان داد.

4- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر نسبت‌های مختلف پلی‌وینیل الکل با کیتوزان مخلوط شدند و سپس نسبت‌های مختلف نانوذرات به محلول‌های فیلم اضافه شد. کاربرد پلی‌وینیل الکل و نانوذرات در ساختار پلیمر ویژگی‌های فیزیکومکانیکی فیلم‌ها را بهبود بخشید. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که برخی برهمکنش‌ها بین شبکه پلیمری و نانوذرات صورت گرفته است. افزودن نانوذرات تأثیر جزئی بر پایداری حرارتی پلیمرهای تولیدی داشت. نتایج رهائش در دو محیط شبیه‌ساز مواد غذایی پرچرب و کم چرب نشان داد که با افزایش نسبت پلی‌وینیل الکل سبب کاهش سرعت رهائش شد. میزان نانوذره تا نسبت np4 سبب کاهش سرعت رهائش شد. به‌طور کلی نمونه P3C1np4 با خواص فیزیکومکانیکی مطلوب و رهائش کندتر آنتی‌اکسیدان طبیعی کاتچین در دو محیط شبیه‌ساز مواد غذایی پرچرب و کم چرب استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی پیشنهاد می‌گردد.

5- تشکر و قدردانی

در پایان از دانشکده علوم صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان که با فراهم آوردن امکانات تحقیق ما را یاری کردند، سپاسگزاری می‌گردد.

6- منابع

- [1] Gómez-Estaca, J., Gómez-Guillén, M. C., Fernández-Martín, F., & Montero, P. (2011). Effects of gelatin origin, bovine-hide and tuna-skin, on the properties of compound gelatin-chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 25(6): p. 1461-1469.
- [2] Hun, J. H. (2005). Edible film and coating: A Review. *Journal Innovations in Food packaging*, 15: p. 239-262.
- [3] Chen, C. H., Kuo, W. S., & Lai, L. S. (2009). Rheological and physical characterization of film-forming solutions and edible films from tapioca starch/decolorized hsian-tsau leaf gum. *Food Hydrocolloids*, 23(8): p. 2132-2140.
- [4] Sabaghi, M., Maghsoudlou, Y., & Habibi, P. (2015). Enhancing structural properties and

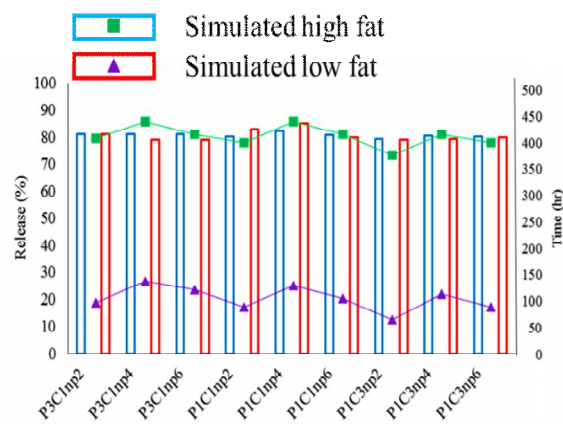


Fig 7 Percent release of catechin from composite films in two different medium. Polyvinyl alcohol (P), Chitosan (C) and Nanoparticle (np).

- [15] Cai, Z. Y., Li, X. M., Liang, J. P., Xiang, L. P., Wang, K. R., Shi, Y. L., & Zheng, X. Q. (2018). Bioavailability of tea catechins and its improvement. *Molecules*, 23(9): p. 2346.
- [16] Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., & Bugarski, B. (2011). An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science*, 1: p. 1806-1815.
- [17] Harris, R., Lecumberri, E., Mateos-Aparicio, I., Mengibar, M., & Heras, A. (2011). Chitosan nanoparticles and microspheres for the encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. *Carbohydrate Polymers*, 84(2): p. 803-806.
- [18] Luangtana-anan, M., Opanasopit, P., Ngawhirunpat, T., Nunthanid, J., Sriamornsak, P., Limmatvapirat, S., & Lim, L. Y. (2005). Effect of chitosan salts and molecular weight on a nanoparticulate carrier for therapeutic protein. *Pharmaceutical development and technology*, 10(2): p. 189-196.
- [19] Konecni, K., Low, N. H., & Nickerson, M. T. (2012). Chitosan-tripolyphosphate submicron particles as the carrier of entrapped rutin. *Food chemistry*, 134(4): p. 1775-1779.
- [20] Chen, X., Lee, D. S., Zhu, X., & Yam, K. L. (2012). Release kinetics of tocopherol and quercetin from binary antioxidant controlled-release packaging films. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(13): p. 3492-3497.
- [21] Benbettaieb, N., Chambin, O., Karbowski, T., & Debeaufort, F. (2016). Release behavior of quercetin from chitosan-fish gelatin edible films influenced by electron beam irradiation. *Food control*, 66: p. 315-319.
- [22] Kodama, D. H., Gonçalves, A. E. D. S. S., Lajolo, F. M., & Genovese, M. I. (2010). Flavonoids, total phenolics and antioxidant capacity: comparison between commercial green tea preparations. *Food Science and Technology*, 30(4): p. 1077-1082.
- [23] Motedayen, A. A., Khodaiyan, F., & Salehi, E. A. (2013). Development and characterisation of composite films made of kefir and starch. *Food chemistry*, 136(3): p. 1231-1238.
- [24] León, P. G., Lamanna, M. E., Gerschenson, L. N., & Rojas, A. M. (2008). Influence of antioxidant activity of kefir films by chitosan addition. *Food Structure*, 5: p. 66-71.
- [5] Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., Kumar, K. R., & Tharanathan, R. N. (2003). Properties and sorption studies of chitosan-polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, 53(4): p. 431-438.
- [6] DeMerlis, C. C., & Schoneker, D. R. (2003). Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and chemical Toxicology*, 41(3): p. 319-326.
- [7] Jang, J., & Lee, D. K. (2003). Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol. *Polymer*, 44(26): p. 8139-8146.
- [8] Chen, L., Imam, S. H., Gordon, S. H., & Greene, R. V. (1997). Starch-polyvinyl alcohol crosslinked film—performance and biodegradation. *Journal of environmental polymer degradation*, 5(2): p. 111-117.
- [9] Arvanitoyannis, I., Kolokuris, I., Nakayama, A., Yamamoto, N., & Aiba, S. I. (1997). Physico-chemical studies of chitosan-poly (vinyl alcohol) blends plasticized with sorbitol and sucrose. *Carbohydrate Polymers*, 34(1-2): p. 9-19.
- [10] Sabaghi, M., Maghsoudlou, Y., & Habibi, P. (2015). Novel Kefiran-Polyvinyl Alcohol Composite Film: Physical, Mechanical and Rheological Properties. *Nutrition and Food Sciences Research*, 2(3): p. 39-46.
- [11] Sabaghi, M., Maghsoudlou, Y., Khomeiri, M., & Ziaifar, A. M. (2015). Active edible coating from chitosan incorporating green tea extract as an antioxidant and antifungal on fresh walnut kernel. *Postharvest Biology and Technology*, 110: p. 224-228.
- [12] Zhang, L., & Kosaraju, S. L. (2007). Biopolymeric delivery system for controlled release of polyphenolic antioxidants. *European Polymer Journal*, 43(7): p. 2956-2966.
- [13] Higdon, J. V., & Frei, B. (2003). Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions.
- [14] Pool, H., Quintanar, D., de Dios Figueroa, J., Mano, C. M., Bechara, J. E. H., Godínez, L. A., & Mendoza, S. (2012). Antioxidant effects of quercetin and catechin encapsulated into PLGA nanoparticles. *J. Nanomaterials*, 2012: p. 86-86.

- [29] Tang, X., Alavi, S., & Herald, T. J. (2008). Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 74(3): p. 552-558.
- [30] LeCorre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2012). Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 87(1): p. 658-666.
- [31] Parida, U. K., Nayak, A. K., Binhani, B. K., & Nayak, P. L. (2011). Synthesis and characterization of chitosan-polyvinyl alcohol blended with cloisite 30B for controlled release of the anticancer drug curcumin. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2(04): p. 414.
- [32] Kanatt, S. R., Rao, M. S., Chawla, S. P., & Sharma, A. (2012). Active chitosan-polyvinyl alcohol films with natural extracts. *Food Hydrocolloids*, 29(2): p. 290-297.
- [33] García, N. L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S. (2011). Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydrate polymers*, 84(1): p. 203-210.
- composition of edible films based on gellan polymers on l-(+)-ascorbic acid stability. *Food research international*, 41(6): p. 667-675.
- [25] Abugoch, L. E., Tapia, C., Villamán, M. C., Yazdani-Pedram, M., & Díaz-Dosque, M. (2011). Characterization of quinoa protein-chitosan blend edible films. *Food Hydrocolloids*, 25(5): p. 879-886.
- [26] Mathew, S., & Abraham, T. E. (2008). Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films. *Food Hydrocolloids*, 22(5): p. 826-835.
- [27] González, K., Retegi, A., González, A., Eceiza, A., & Gabilondo, N. (2015). Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 117: p. 83-90.
- [28] de Moura, M. R., Aouada, F. A., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., Krochta, J. M., & Mattoso, L. H. (2009). Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. *Journal of Food Engineering*, 92(4): p. 448-453.

Evaluation of physicomechanical and release properties composite polymers containing catechin natural antioxidant

Sabaghi, M.¹, Maghsoudlou, Y.^{2*}, Kashiri, M.³, Shakeri, A.⁴

1. PhD Candidate, Department of Food Science and Technology, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
2. Professor, Department of Food Science and Technology, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
3. Assistant professor, Department of Food Science and Technology, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
4. Associate professor, School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Iran.

(Received: 2019/08/29 Accepted: 2020/01/07)

Chitosan is a natural polymer that is typically extracted from the marine crustacean chitin shell and capable of film forming. Polyvinyl alcohol is a synthetic and biodegradable polymer that can be used in combination with natural polymers to improve structural properties. The aim of this study was to determine the optimum ratio of two polymers and the amount of chitosan nanoparticles containing natural antioxidant catechin. Chitosan nanoparticles were produced by ion gelation method and the nanoparticles with an average size of 69.92 nm and a zeta potential of + 30.3 mV were used for application in the composite films. After mixing different ratios of polyvinyl alcohol (P) with chitosan (C) (1: 3, 1: 1 and 3: 1), the resulting solutions with different ratios of nanoparticles (np) (0, 2, 4, 6) ml of chitosan gel in 100 ml of film forming solutions were mixed and glycerol was added to 25% w / w dry film powder and then poured into mold and dried in oven at 40 ° C. The results showed that increasing the ratio of polyvinyl alcohol and application of nanoparticles in polymer structure improved the physical properties including solubility in water and water vapor permeability and mechanical properties including tensile strength and elongation at break of films. Fourier transform infrared spectroscopy results showed that some interactions have taken place between the polymer network and the nanoparticles. Thermogravimetric analysis results showed that the addition of nanoparticles slightly increased thermal stability of the polymers compared control samples without nanoparticles. Release results in the high-fat and low-fat food simulant showed that the release rate decreased with increasing polyvinyl alcohol ratio. Also, increasing the nanoparticle to np4 ratio decreased the release rate. The results of this study can be used in the design of active film formulations for food packaging.

Keywords: Polyvinyl alcohol, Release, Film, Catechin, Chitosan, Nanoparticles

* Corresponding Author E-Mail Address: y.maghsoudlou@gau.ac.ir