

علمی پژوهشی

## بررسی خواص فیزیکومکانیکی و رهایش پلیمرهای کامپوزیتی حاوی آنتی اکسیدان طبیعی کاتچین

مسلم صباغی<sup>۱</sup>، یحیی مقصودلو<sup>۲\*</sup>، محبوبه کشیری<sup>۳</sup>، علیرضا شاکری<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترای مهندسی علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

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

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

۴- دانشیار دانشکده شیمی پردیس علوم دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۰۷ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۰/۱۷)

### چکیده

کیتوزان پلیمری طبیعی است که به طور معمول از پوسته کیتینی سخت پوستان دریایی استخراج می گردد و قابلیت تشکیل فیلم را دارد. پلی وینیل الکل پلیمری سنتزی و زیست تخریب پذیر است که می تواند در اختلاط با پلیمرهای طبیعی جهت بهبود ویژگی های ساختاری مورد استفاده قرار گیرد. هدف این پژوهش تعیین نسبت بهینه دو پلیمر و میزان اختلاط نانوذرات کیتوزان حاوی آنتی اکسیدان طبیعی کاتچین است. تولید نانوذرات کیتوزان به روش ژل شدن یونی صورت گرفت و نانوذرات با میانگین اندازه ۶۹/۹۲ نانومتر و پتانسیل زتا ۳۰/۳+ میلی ولت جهت کاربرد در فیلم ترکیبی مورد استفاده قرار گرفتند. پس از اختلاط نسبت های مختلف پلی وینیل الکل (P) با کیتوزان (C) (۱:۳، ۱:۱ و ۳:۱)، محلول های حاصل با نسبت های مختلف نانوذرات (np) (۰، ۲، ۴، ۶) میلی لیتر ژل کیتوزان در ۱۰۰ میلی لیتر محلول فیلم مخلوط شدند و گلیسرول به نسبت ۲۵ درصد وزنی / وزنی پودر خشک فیلم اضافه شد و سپس در قالب ریخته شد و در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شدند. نتایج نشان داد که به طور کلی افزایش نسبت پلی وینیل الکل و کاربرد نانوذرات در ساختار پلیمر سبب بهبود ویژگی های فیزیکی شامل حلالیت در آب، نفوذپذیری به بخار آب و ویژگی های مکانیکی شامل مقاومت به کشش و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم ها گردید. نتایج طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری نشان داد که برخی برهمکنش ها 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 نانو ذره شد. نتایج رهایش در محیط شبیه ساز مواد غذایی پرچرب و کم چرب نشان داد که با افزایش نسبت پلی وینیل الکل سرعت رهایش کاهش یافت. همچنین افزایش نسبت نانوذره تا نسبت np4 سبب کاهش سرعت رهایش شد. نتایج پژوهش حاضر می تواند در طراحی فرمولاسیون فیلم فعال جهت بسته بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژگان: پلی وینیل الکل، رهایش، فیلم، کاتچین، کیتوزان، نانوذرات

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

## ۱- مقدمه

هم اکنون تقاضای فزاینده‌ای جهت استفاده از پلیمرهای طبیعی و سنتزی زیست تخریب‌پذیر برای کاهش نگرانی‌های زیست محیطی وجود دارد [۱]. 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 [۲]. 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 [۳]. کیتین کوپلیمری از اناستیل دی‌گلوکز آمین و واحدهای دی‌گلوکز آمین است که با پیوندهای گلیکوزیدی به هم متصل‌اند که واحدهای اناستیل دی‌گلوکز آمین در زنجیره پلیمری غالب‌اند. کیتوزان فرم دی‌استیل شده کیتین است که هم‌اکنون کیتین و کیتوزان از ضایعات حاصل از ارگانسیم‌های آبری تولید می‌شوند. کیتوزان به دلیل ویژگی‌های ساختاری که به راحتی تشکیل فیلم یا پوشش می‌دهد در صنعت غذا قابل استفاده است [۴]. 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 با 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 [۴، ۵]. 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 ۱۹۳۰ پلی وینیل الکل کاربردهای گسترده‌ای از جمله در رزین، لاک و کاربردهای در تماس با مواد غذایی دارد [۵-۷]. 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 [۸]، کیتوزان با پلی وینیل الکل [۹] و کفیران با پلی وینیل الکل [۱۰] 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 [۱۱]. کاتچین مهم‌ترین ترکیب پلی‌فنولی استخراج شده از چای با خاصیت آنتی‌اکسیدانی می‌باشد و فلاونوئیدی با فعالیت آنتی‌اکسیدانی قابل ملاحظه است [۱۲]. فعالیت آنتی‌اکسیدانی کاتچین بیشتر مرتبط با گروه‌های اورتو دی هیدروکسیل در حلقه بتای ساختار کاتچین است که از فعالیت ضد رادیکال‌های آزاد برخوردار است [۱۳]. 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 [۱۴، ۱۵]. ریزپوشانی روشی نوین در جهت حفاظت و انتقال ترکیبات زیست‌فعال به نقطه هدف با کمک دیواره‌های پلیمری است [۱۶]. 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 [۱۷]. 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 پلی فسفات شکل می‌گیرد [۱۸]. در این پژوهش تاثیر نسبت‌های مختلف نانو ذرات کیتوزان حاوی آنتی‌اکسیدان طبیعی کاتچین و نسبت‌های مختلف اختلاط کیتوزان و پلی وینیل 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.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش کاتچین چای سبز از شرکت کمسورز آمریکا، آب دیونیزه از شرکت زلال، اتانول با خلوص ۹۹ درصد، سدیم تری پلی فسفات، هیدروکسید سدیم و گلیسرول از شرکت مرک آلمان، پلی‌وینیل الکل و کیتوزان با وزن مولکولی پایین از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا خریداری گردید.

### ۲-۲- تولید نانوذرات

تولید نانو ذرات کاتچین به روش ژلی شدن یونی انجام شد. به‌طور اختصار ابتدا pH محلول کیتوزان ۰/۷۵ درصد وزنی/حجمی توسط هیدروکسید سدیم روی ۴/۸ تنظیم گردید و سپس به آرامی در حین هم‌زدن کاتچین در نسبت ۰/۵ درصد وزنی/ وزنی پودر کیتوزان به این محلول اضافه شد و این مخلوط بر روی همزن مغناطیسی با ۷۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و سدیم تری پلی فسفات (STPP<sup>۱</sup>) ۰/۵ درصد وزنی/ حجمی به عنوان عامل اتصال دهنده به آرامی (هر ۸ ثانیه یک قطره) با نسبت حجمی ۵:۱ به محلول مخلوط کیتوزان و کاتچین اضافه و هم‌زده شد. نانوذرات تولیدی توسط سانتریفوژ ۴۰۰۰ 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 [۱۹].

### ۲-۳- تولید فیلم‌ها

پس از اختلاط نسبت‌های مختلف پلی‌وینیل الکل (P) ۱/۵ درصد وزنی/حجمی با کیتوزان (C) ۱/۵ درصد وزنی/حجمی (۱:۱، ۱:۳ و ۳:۱)، محلول‌های حاصل با نسبت‌های مختلف نانوذرات (np) (۰، ۲، ۴، ۶) میلی‌لیتر ژل کیتوزان در ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط شدند و سپس گلیسرول به عنوان پلاستی‌سایزر به مخلوط محلول‌های تشکیل دهنده فیلم به نسبت ۲۵ درصد وزنی / وزنی پودر خشک فیلم اضافه شد و محلول‌های تشکیل دهنده فیلم به مدت یک شب مخلوط شدند و روی قالب ملامین با ابعاد ۲۱×۱۴ سانتی‌متر میزان ۶۵ میلی‌لیتر از محلول‌های فیلم ریخته شد و سپس در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در آون (ممرت، انگلستان) خشک شدند.

## ۲-۳-۱- بررسی رهایش کاتچین در محیط‌های مختلف

### شبه‌ساز غذایی پرچرب و کم چرب

بررسی رهایش کاتچین در محیط‌های مختلف شبه‌ساز مواد غذایی پرچرب و کم چرب در دمای محیط انجام گرفت. رهایش در محیط شبه‌ساز غذایی پر چرب بر اساس روش چن و همکاران، (۲۰۱۲) با اندکی اصلاحات انجام شد. به‌طور اختصار فیلم به مساحت ۳۰ سانتی‌متر مربع در ۴۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۵ درصد غوطه‌ور شدند [۲۰]. رهایش در محیط شبه‌ساز کم چرب بر اساس روش بن الطیب و همکاران (۲۰۱۶) با اندکی اصلاحات انجام شد. به‌طور اختصار فیلم به مساحت ۳۰ سانتی‌متر مربع در ۴۰ میلی‌لیتر اتانول ۳۰ درصد غوطه‌ور گردیدند. در هر بار نمونه برداری ۲۵۰ میکرولیتر از محلول برداشته شد و با روش تعیین فنول کل در محدوده جذب ۷۶۵ نانومتر بر اساس منحنی استاندارد تهیه شده از غلظت‌های مختلف کاتچین خوانده شدند [۲۱].

## ۲-۳-۱-۱- اندازه‌گیری مقدار کاتچین با روش

### فولین - سیوکالتو

در این روش میزان ۲۵۰ میکرولیتر از هر محلول با ۱۲۵۰ میکرولیتر معرف فولین سیوکالتو مخلوط و بعد از گذشت ۱ تا ۸ دقیقه، ۱۰۰۰ میکرولیتر محلول کربنات سدیم (۷/۵ درصد) به آن‌ها افزوده گردید. لوله‌های آزمایش بعد از تکان دادن درون حمام آب با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از گذشت ۶۰ دقیقه جذب آن‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر (جنوی ۷۳۰۰، انگلستان) در طول موج ۷۶۵ نانومتر خوانده شد. جهت رسم منحنی استاندارد از کاتچین استفاده شده و نتایج برحسب میلی‌گرم کاتچین در هر گرم نانوذره بیان گردید [۲۲]. رسم منحنی استاندارد بر اساس غلظت کاتچین انجام شد و معادله استاندارد  $y = 0.0775x + 0.1396$  با ضریب همبستگی  $R^2 = 0.9725$  به‌دست آمد.

## ۲-۴- تعیین خواص فیزیکی فیلم

### ۲-۴-۱- ضخامت فیلم

ضخامت فیلم با استفاده از میکرومتر دیجیتال (میتوی تو ژاپن با حساسیت ۰/۰۰۱ میلی‌متر) اندازه‌گیری شد. ده اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلم انجام شد [۲۳].

1. Sodium Tripolyphosphate

## ۲-۴-۳- محتوای رطوبت فیلم

محتوای رطوبت فیلمها (دایره به قطر ۴ سانتی متر) با اندازه‌گیری از دست دادن وزن فیلم قبل و بعد از خشک کردن در آون آزمایشگاهی در ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت مشخص شد. اندازه‌گیری در سه تکرار انجام شد [۲۳].

## ۲-۴-۴- 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 ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد تعیین شد و سپس نمونه‌ها (قطر ۴ سانتی متر) در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر غوطه‌ور شدند. بعد از ۶ ساعت از غوطه‌ور شدن در ۲۵ درجه سانتی‌گراد با تکان دادن تناوبی، قطعه‌های مانده از فیلم جمع‌آوری و در آون دمای ۱۰۳ 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 [۲۳].

## ۲-۴-۵- نفوذپذیری به بخار آب

نمونه‌های فیلم، با استفاده از پارافین ذوب شده به استوانه‌های آلومینیومی با قطر داخلی ۳/۵ سانتی متر الصاق شدند و در داخل آنها نمک که قبلا در آون ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت قرار گرفته بود ریخته شد و استوانه‌ها در دسیکاتور با رطوبت ۷۵ 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 ۱)  $(gm^{-2}d^{-1})$  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 ۲) مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری در سه تکرار انجام شد [۴].

(۱) نرخ انتقال رطوبت و بخار آب =

تغییرات رطوبت / مساحت سطح × تغییرات دما

(۲) نفوذ پذیری به بخار آب =

افزایش وزن به ثانیه سطح مقطع فیلم × ضخامت بر تغییرات فشار

## ۲-۵- 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 ۳)، درصد

طویل شدن تا پارگی (معادله ۴) فیلمها انجام شد [۲۳].

مقاومت به کشش = پیشینه نیرو / مساحت سطح مقطع عرضی (۳)

درصد طویل شدن تا پارگی = تغییرات طول / طول اولیه فیلم (۴)

## ۲-۶- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری

طیف مادون قرمز تبدیل فوری در حالت جذب با استفاده از اسپکتروفتومتر (مدل تنسور II، ساخت شرکت برکروک آلمان) در گستره عدد موجی ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر تعیین شد [۱۲].

## ۲-۷- آزمون پایداری حرارتی

پایداری حرارتی و رفتار تخریب حرارتی فیلمها با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در فضای حاوی نیتروژن و در گستره دمایی ۳۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی گردید [۲۴].

## ۲-۸- 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 ۵ تا ۶ نانومتر) پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها با ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی ۱۴ کیلو ولت و بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر انجام گرفت.

## ۲-۹- تجزیه و تحلیل آماری

تحلیل آماری در قالب طرح فاکتوریل با نرم افزار SAS (Version 9.1 Inc., Cary, NC, USA) با سطح اطمینان ۹۵ درصد و در سه تکرار انجام شد و برای رسم نمودارها از نرم افزار اکسل ۲۰۱۳ استفاده شد.

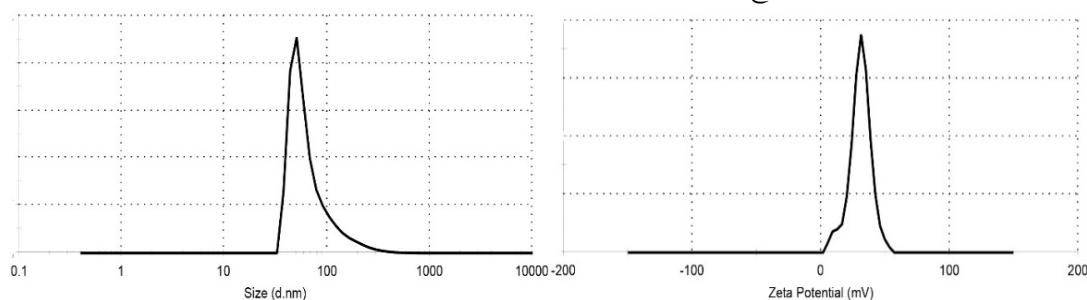
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- 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 [۱۲]. پتانسیل زتا نانوذرات تولیدی  $+30/3$  میلی‌ولت بود (شکل-۱) که نشان‌دهنده حضور گروه‌های آمینوکتیوزان در سطح ذرات است [۱۷].

$OH^-$  با یون‌های  $P3O10^{5-}$  رقابت می‌کنند تا با گروه‌های آمینوکتیوزان واکنش دهند. [۱۲]. در پژوهش حاضر میانگین اندازه نانوذرات حاوی کاتچین  $69/92$  نانومتر بود (شکل-۱). 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

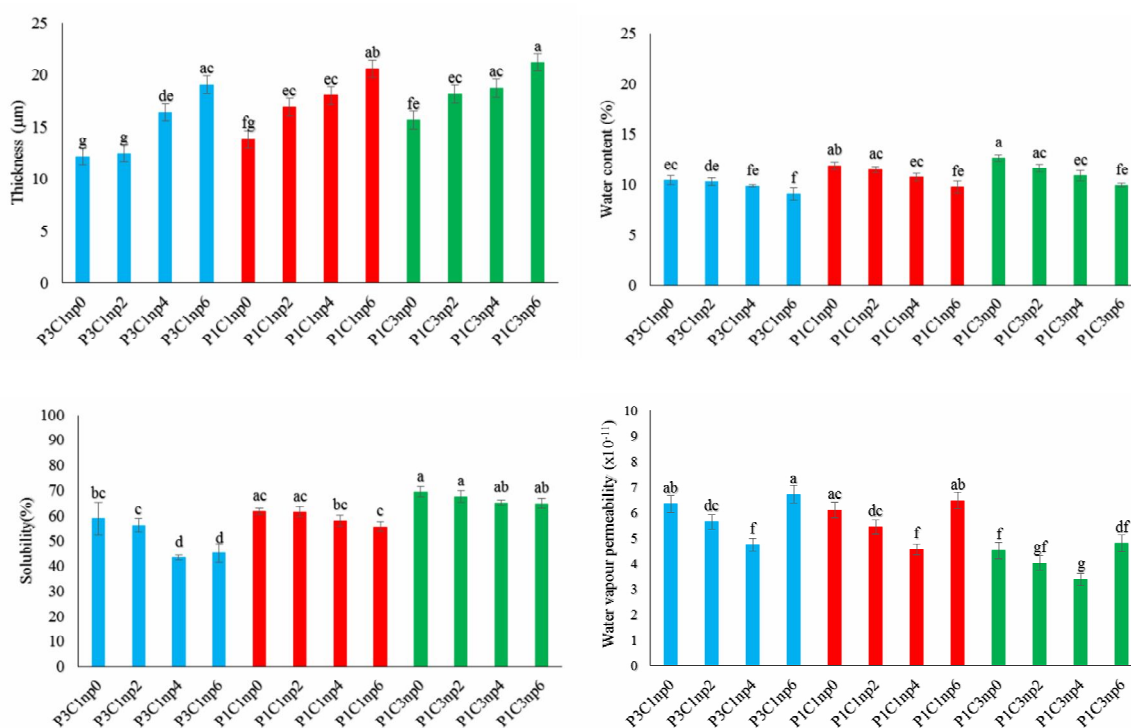


**Fig 1** Size and zeta potential chitosan nanoparticles containing catechin (0.75% W/V chitosan, catechin 0.1 W/W chitosan powder)

### ۲-۳- 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 [۲۵]. همان‌طور که در شکل ۲- نشان داده شده است ضخامت فیلم‌های



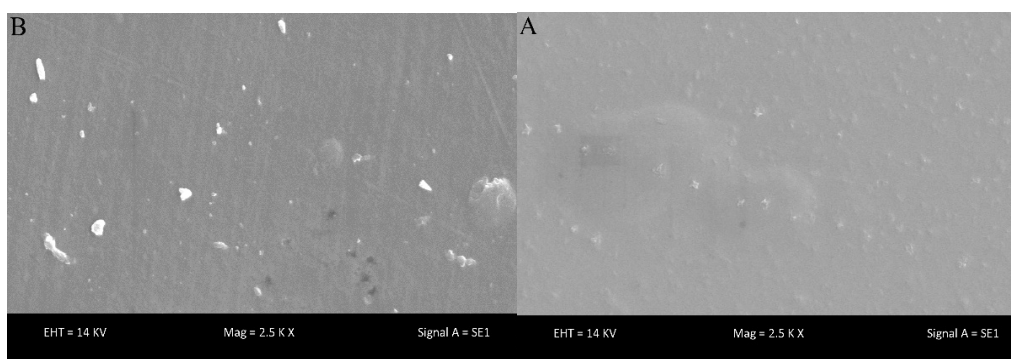
**Fig 2** Thickness, Water content, Solubility in water and Water vapour permeability of composite films. The data represent the mean  $\pm$  one standard deviation ( $n=3$ ). Means with same letters are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ). Polyvinyl alcohol (P), Chitosan (C) and Nanoparticle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

فیلم‌های ترکیبی را از ۶۹/۳۵ به ۵۸/۸۹ 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 [۲۷].

نتایج این تحقیق نشان داد که افزایش محتوای پلی وینیل الکل به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های ترکیبی افزایش یافت (شکل - ۲). همان‌طور که در شکل - ۲ 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 - ۳) 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 [۴، ۲۸].

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 [۲۶] 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 - ۳) 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 به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) تحت تاثیر قرار گرفت (شکل - ۲). با افزایش محتوای پلی وینیل الکل رطوبت از ۱۲/۱۸ در نمونه P1C3np0 به ۱۰/۰۴ 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 - ۲ نشان داده شده است، اضافه کردن پلی وینیل الکل به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) حلالیت در آب



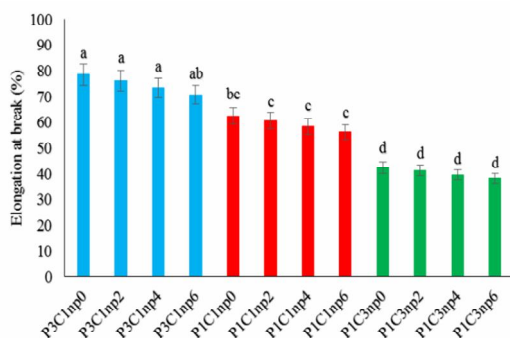
**Fig 3** Images of Scanning electron microscope P3C1np4 (A) and P3C1np6 films (2500x). Polyvinyl alcohol (P), Chitosan (C) and Nanoparticle (np).

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 - ۴ مشاهده می‌شود وقتی پلی

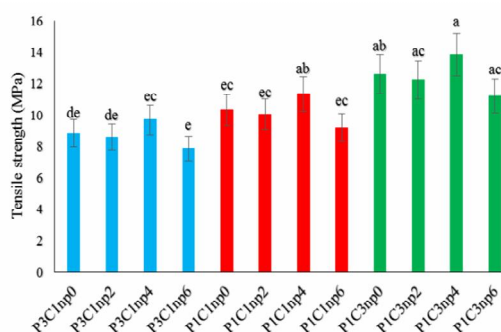
### ۳-۳- ویژگی‌های مکانیکی

فیلم به منظور استفاده در بسته‌بندی نیازمند داشتن مقاومت مکانیکی لازم به انواع تنش‌های وارده بر آن است [۲۹]. مقاومت

پارگی از ۴۲/۴۴ درصد در نمونه P1C3np0 به ۷۸/۵۲ درصد در نمونه P3C1np0 شد. همچنین افزودن نانوذرات سبب کاهش در صد طول 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 در صد طول شدن تا پارگی فیلم‌ها شد و در نمونه P1C3 نسبت‌های np0 تا np6 اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) نداشتند.



وینیل الکلیه کیتوزان اضافه گردید مقاومت به کشش به طور معنی‌دار ( $P < 0.05$ ) از ۱۲/۵۸ مگاپاسکال در نمونه P1C3np0 به ۸/۸۳ 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 [۳۰]. مقابل مقاومت به کشش، اضافه کردن نسبت پلی وینیل الکلیسبب افزایش معنی‌دار ( $P < 0.05$ ) در صد طول شدن تا



**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  $3450 \text{ cm}^{-1}$  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  $1630 \text{ cm}^{-1}$  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 [۱۲]. برهمکنش بین کیتوزان و کاتچین منجر به تغییر پیک در ذرات حاوی کاتچین شد.

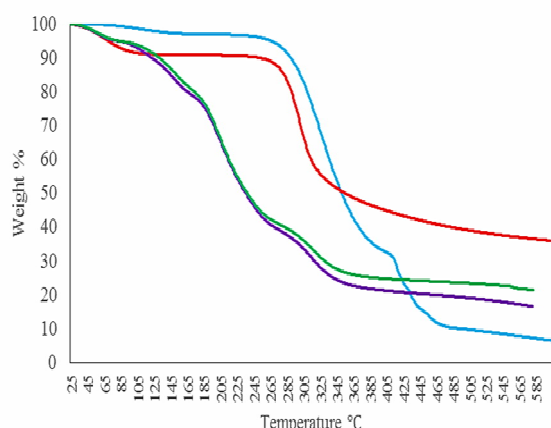
در فیلم مخلوط کیتوزان و پلی وینیل الکل فاقد نانوذرات پیک‌های اطراف ناحیه  $3437$  تا  $3431 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوندهای هیدروژنی به دلیل کشیدگی پیوندهای O-H ناشی از حضور گروه‌های الکلی است. پیک‌های اطراف ناحیه  $2925 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده کشیدگی متوسط پیوندهای C-H آلکان‌ها است. پیک‌های حدود  $1632 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوندهای N-H به دلیل حضور گروه‌های آمینو کیتوزان است. پیک‌های حدود  $1383$  و  $1480 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل کشیدگی گروه‌های C-H، CH<sub>2</sub> و CH<sub>3</sub> است.

### ۳-۴- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه پودر کاتچین، نانوذرات کیتوزان حاوی کاتچین، پودر کیتوزان، پودر پلی وینیل الکل، فیلم پلی وینیل الکل و کیتوزان و فیلم کیتوزان و پلی وینیل الکل حاوی نانوذرات در شکل (۵) نشان داده شده است. در کیتوزان پیک‌های  $893$  و  $1156 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ساختار ساکاریدی است. پیک‌های  $1570$ – $1510 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به آمیدهای نوع دوم و پیک‌های  $1658$  و  $1322 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به آمید نوع اول و سوم هستند که شاخص کیتوزان است. پیک تند  $1383$  و  $1424 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده گروه‌های CH<sub>3</sub> متقارن است.

پیک پهن  $1030$  و  $1080 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده کشیدگی لرزشی C-O در کیتوزان است. پیک پهن  $3447 \text{ cm}^{-1}$  به واسطه لرزش‌های متقارن N-H آمین است که با پیک  $1650 \text{ cm}^{-1}$  برای آنالیز کمی دی‌استیلاسیون کیتوزان استفاده می‌شود. پیک‌های  $2800$  و  $2900 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل کشیدگی لرزشی C-H است [۳۱]. پیک بین  $3300$

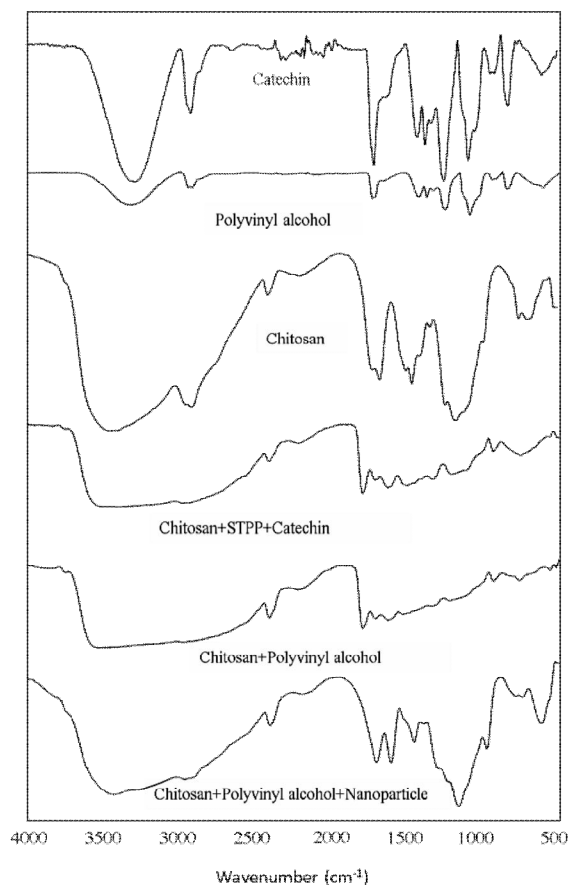
نانوذره در شکل (۶) نشان داده شده است. بر اساس ترموگرام‌ها تخریب حرارتی نانو کامپوزیت‌ها در سه مرحله اصلی رخ می‌دهد [۳۳]. در مراحل ابتدایی فرایند حرارتی افت وزنی در پلی‌وینیل الکل نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر بود. به‌طور کلی افت وزنی در مرحله اول فرایند حرارتی به دلیل حذف رطوبت و سایر ترکیبات فرار از نمونه 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 ۲۸۵ درجه سانتی‌گراد در پلی‌وینیل الکل و کیتوزان حدود ۹۰ درصد و در فیلم مخلوط پلی‌وینیل الکل و کیتوزان و فیلم مخلوط حاوی نانوذره به ترتیب حدود ۴۳ و ۴۱ درصد وزن اولیه رسید. افت وزنی به دلیل تبخیر پلاستی‌سایزر موجود در ساختار فیلم است [۲۷].

مرحله سوم تخریب حرارتی، مرحله انتهایی در دمای حدود ۳۴۵ درجه سانتی‌گراد شروع شد. که در پلی‌وینیل الکل حدود ۴۲۵ درجه سانتی‌گراد بود. افت وزنی در این مرحله به دلیل دپلمریزاسیون 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 ۵۵، ۴۰، ۲۴ و ۲۶ 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 ۱۲۵۰ تا ۱۲۶۷  $\text{cm}^{-1}$  به دلیل کشیدگی قوی ناشی از حضور آمین‌ها است. در فیلم مخلوط کیتوزان و پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذرات باند حدود ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۷۲ مرتبط با کشیدگی لرزشی گروه‌های آمینو و آمید در کیتوزان است که به سمت عدد موجی  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۹۰ جابجا شده است که به دلیل برهمکنش قوی بین مخلوط تشکیل دهنده فیلم با نانوذرات است. باندهای جذبی در ۶۶۲ و  $\text{cm}^{-1}$  ۸۶۵ به دلیل کشیدگی گروه‌های آمید ناشی از حضور نانوذرات کیتوزان است [۳۲]. به‌طور کلی برهمکنش بین مخلوط فیلم و نانوذرات کیتوزان حاوی کاتچین منجر به تغییرات در پیک‌ها شد.

### ۳-۵- گرما سنجی وزنی

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



## ۳-۶- بررسی سینتیک رهایش در محیط شبیه ساز

## غذایی پرچرب و کم چرب

نتایج درصد رهایش کاتچین در محیط شبیه ساز غذایی پرچرب و کم چرب در شکل (۷) نشان داده شده است. کل رهایش بر اساس میزان ریزپوشانی در محیط پرچرب بین ۷۹/۲۴ درصد در نمونه P1C1np4 بود. به طور کلی میزان رهایش نمونه های مختلف در محیط شبیه ساز مواد غذایی پرچرب تفاوت معنی داری با هم نداشتند. بر اساس مدت زمان رهایش نمونه P3C1np4 و P1C3np2 به ترتیب با ۴۴۸ و ۳۸۴ ساعت طولانی ترین و سریع ترین زمان رهایش در محیط شبیه ساز پرچرب را داشتند. کل رهایش بر اساس میزان ریزپوشانی در محیط کم چرب بین ۷۹/۰۱ درصد در نمونه P3C1np4 و ۸۱/۲۷ درصد در نمونه P3C1np2 بود. مشابه با نتایج رهایش در محیط پرچرب، میزان رهایش نمونه های مختلف در محیط شبیه ساز مواد غذایی کم چرب تفاوت معنی داری با هم نداشتند. بر اساس مدت زمان رهایش مشابه محیط شبیه ساز پرچرب نمونه P3C1np4 و P1C3np2 به ترتیب با ۱۴۴ و ۷۲ ساعت طولانی ترین و سریع ترین زمان رهایش در محیط شبیه ساز کم چرب را داشتند. در هر دو محیط شبیه ساز غذایی پرچرب و کم چرب با افزایش نسبت پلی وینیل الکل سرعت رهایش کاهش یافت. افزایش نسبت نانوذره تا np4 سبب کاهش سرعت رهایش و سپس در np6 سرعت رهایش افزایش نشان داد.

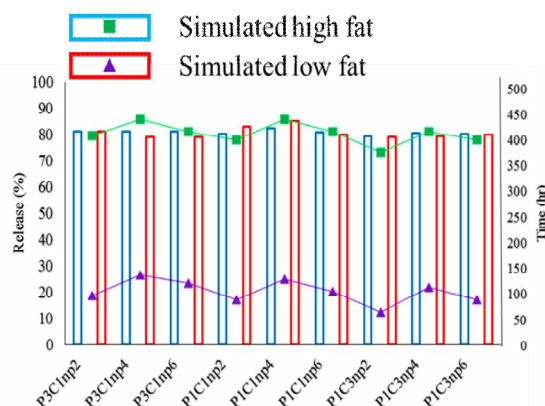


Fig 7 Percent release of catechin from composite films in two different medium. Polyvinyl alcohol (P), Chitosan (C) and Nanoparticle (np).

## ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نسبت های مختلف پلی وینیل الکل با کیتوزان مخلوط شدند و سپس نسبت های مختلف نانوذرات به محلول های فیلم اضافه شد. کاربرد پلی وینیل الکل و نانوذرات در ساختار پلیمر و ویژگی های فیزیکومکانیکی فیلم ها را بهبود بخشید. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که برخی برهمکنش ها بین شبکه پلیمری و نانوذرات صورت گرفته است. افزودن نانوذرات تاثیر جزئی بر پایداری حرارتی پلیمرهای تولیدی داشت. نتایج رهایش در دو محیط شبیه ساز مواد غذایی پرچرب و کم چرب نشان داد که با افزایش نسبت پلی وینیل الکل سبب کاهش سرعت رهایش شد. میزان نانوذره تا نسبت np4 سبب کاهش سرعت رهایش شد. به طور کلی نمونه P3C1np4 با خواص فیزیکومکانیکی مطلوب و رهایش کندتر آنتی اکسیدان طبیعی کاتچین در دو محیط شبیه ساز مواد غذایی پرچرب و کم چرب جهت استفاده در بسته بندی مواد غذایی پیشنهاد می گردد.

## ۵- تشکر و قدردانی

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

## ۶- 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-tsao leaf gum. *Food Hydrocolloids*, 23(8): p. 2132-2140.
- [4] Sabaghi, M., Maghsoudlou, Y., & Habibi, P. (2015). Enhancing structural properties and

- [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-tripolyphosphatesubmicron 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., Karbowiak, 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 greentea 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.<sup>1</sup>, Maghsoudlou, Y.<sup>2\*</sup>, Kashiri, M.<sup>3</sup>, Shakeri, A.<sup>4</sup>

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