



## سنتر نانوالیاف کازئینات سدیم، کیتوزان و پلی وینیل الکل به روش الکترورسی

محسن اصغری قاجاری، یحیی مقصودلو\*، سیدمهدی جعفری، محمد قربانی

گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۰۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۱

### چکیده

**سابقه و هدف:** از الکترورسی برای تولید نانوالیاف با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ارتقاء یافته استفاده می‌گردد. به‌عنوان یک فن‌آوری در حال توسعه این سامانه به دلیل مکانیسم ساده و استفاده از انواع مختلفی از پلیمرها، به‌عنوان قوی‌ترین روش برای صنعتی سازی در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش، الکترورسی چند جزئی به‌منظور بهبود ویژگی مقاومت حرارتی بالاکترورسی سه پلیمر کازئینات سدیم، کیتوزان و پلی وینیل الکل مورد بررسی قرار گرفت.

**مواد و روش‌ها:** ابتدا فاکتورهای دستگاه الکترورسی شامل محدوده فاصله، ولتاژ، پس از انجام پیش تست‌های مختلف جهت تعیین شرایط بحرانی مناسب برای تولید نانوالیاف بررسی شد. پس از تعیین موارد ذکر شده یعنی فاصله ۱۲ سانتی‌متر، ولتاژ ۱۶ کیلوولت و شدت جریان ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت نسبت‌های متفاوتی از محلول سه پلیمر کازئینات سدیم، کیتوزان و پلی وینیل الکل براساس طرح مخلوط تهیه و الکترورسی انجام شد. مورفولوژی و قطر نانوالیاف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه با توجه به نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی سه گروه از نانوالیاف بر اساس تفاوت در قطر (قطر کم، متوسط و زیاد) انتخاب، و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن‌ها شامل بررسی ساختار کریستالی (پراش اشعه ایکس)، بررسی واکنش‌های مولکولی (طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه) و بررسی مقاومت به تجزیه حرارتی (آنالیز گرما وزن‌سنجی) مطالعه گردید.

**یافته‌ها:** نانوالیاف کازئینات سدیم/ کیتوزان و پلی وینیل الکل با میانگین قطر ۱۲۱ تا ۱۹۲ نانومتر به‌خوبی الکترورسی شد. نانوالیاف تیمار ۶۲۲ (شامل ۶۰ درصد پلی وینیل الکل، ۲۰ درصد کیتوزان و ۲۰ درصد کازئینات سدیم)، تیمار ۸۱۱ (شامل ۸۰ درصد پلی وینیل الکل، ۱۰ درصد کیتوزان و ۱۰ درصد کازئینات سدیم) و تیمار ۷۲۱ (شامل ۷۰ درصد پلی وینیل الکل، ۲۰ درصد کیتوزان و ۱۰ درصد کازئینات سدیم) به ترتیب دارای بیشترین قطر (۱۹۲ نانومتر)، قطر متوسط (۱۷۸ نانومتر) و کمترین قطر (۱۲۱ نانومتر) بودند. در بررسی نتایج، کاهش شدت پیک مشاهده شده در الگوی پراش اشعه ایکس نانوالیاف (در مقایسه با نمونه‌های پلی وینیل الکل، کیتوزان و کازئینات سدیم) را می‌توان به کاهش شدید ساختار نیمه بلوری پلی وینیل الکل به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین پلی وینیل الکل، مولکول آب، کیتوزان و کازئینات سدیم و نیز به‌واسطه سازگاری فاز بی‌نظم و بلوری در پلیمرها به‌خصوص کیتوزان و کازئینات سدیم نسبت داد. همچنین نتایج طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد، سه پلیمر پلی وینیل الکل، کیتوزان و کازئینات سدیم در نانوالیاف الکترواسپان به‌طور کامل پراکنده شده‌اند. بررسی نتایج حاصل از آنالیز گرما وزن‌سنجی نیز نشان داد اگرچه نمونه بدون کیتوزان (نمونه ۷۰۳) دمای شروع تخریب حرارتی بیشتری داشت، اما حضور کیتوزان باعث بهبود پایداری حرارتی و منجر به مشاهده رخدادهای حرارتی در محدوده دمایی گسترده‌تری شد؛ به طوری که نمونه نانوالیاف ۶۲۲ (قطر ۱۹۲ نانومتر) بیشترین مقاومت به تخریب را از خود نشان داد.

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

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج اشاره شده استفاده از سه پلیمر مذکور (با نسبت بهینه (۶۲۲) در فاصله ۱۲ سانتی‌متر، ولتاژ ۱۶ کیلوولت و شدت جریان ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت) امکان الکتروریسی موفق و تولید نانوالیاف با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مناسب مانند مقاومت حرارتی بالا را فراهم می‌سازد. در نتیجه قابلیت بکارگیری نانوالیاف تولید شده در شرایط شدید حرارتی و همچنین با توجه به حضور سدیم کازئینات، امکان ریزپوشانی ترکیبات زیست فعال بویژه ترکیبات هیدروفوب با آن پیشنهاد می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** الکتروریسی، پلی‌وینیل‌الکل، کیتوزان، کازئینات‌سدیم، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی

## مقدمه

ارتباط بین ساختار، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و حسی مواد غذایی موجب توجه به تولید سامانه‌های ساختاریافته برای بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، به‌منظور تولید نانوالیاف با ویژگی‌های عملکردی مناسب شده است (۱۷، ۲۴). در محصولات غذایی و دارویی از سیستم‌های ریزپوشانی متفاوت با اهداف مختلف همچون بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی شرایط محیطی مختلف (pH، نور، اکسیژن و دما) و افزایش پایداری آن‌ها طی فرآوری یا نگهداری و همچنین توسعه یا بهبود انتقال مواد مغذی، کنترل بهتر سینتیک رهایش و فراهم ساختن امکان تولید در مقیاس بالا استفاده می‌شود (۱۹). در این راستا فرآیند الکتروریسی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نانوالیاف مانند تخلخل بالا و انعطاف‌پذیری برای ریزپوشانی ترکیبات زیست فعال و تولید محصولات عملکردی به‌طور گسترده‌ای به‌کار گرفته می‌شود (۲۷، ۳۳). این روش به‌دلیل ساده، کارآمد، انعطاف‌پذیر، اقتصادی و یک مرحله‌ای بودن و همچنین توانایی تولید ساختارهایی در مقیاس نانو با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی متفاوت، قابلیت ریزپوشانی بالا و رهایش کنترل شده، تحت شرایط دمایی ملایم، در سال‌های اخیر در حوزه‌های مختلف به‌ویژه صنایع غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۴، ۲۸). در این روش سیال پلیمری در معرض یک میدان الکتریکی با ولتاژ بالا قرار داده می‌شود.

تغییر پارامترهای دستگامی و همچنین ویژگی‌های حلال موجب تغییر مورفولوژی و سایر ویژگی‌های نانوالیاف حاصل می‌گردد.

یکی از متداول‌ترین پلیمرهای مورد استفاده در تولید نانوالیاف، پلی‌وینیل‌الکل<sup>۱</sup> می‌باشد. این پلیمر حاصل واکنش‌های الکلی، آمینی و جذب آب پلی‌وینیل استات بوده و ترکیبی آب‌دوست و بدون اثرات سمی و سرطان‌زایی می‌باشد که در زمینه مهندسی بافت به‌صورت الیاف، اسفنج و هیدروژل به‌کار گرفته شده است (۹). این ماده مقاومت مکانیکی و آنزیمی بالایی داشته و به واسطه دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل در ایجاد ویسکوزیته مناسب و به‌ویژه قطبیت کافی برای ایجاد الیاف فاقد گویچه طی الکتروریسی ضروری است. با توجه به اهمیت استفاده از ترکیبات با درجه غذایی<sup>۲</sup> در محصولات غذایی، استفاده از بیوپلیمرها به‌دلیل مزایایی چون دسترس‌پذیری بالا، عدم سمیت و داشتن الزامات محیطی و اقتصادی، در تولید و توسعه نانوالیاف اهمیت یافته است. یکی از پرکاربردترین بیوپلیمرهای مورد استفاده در تولید نانوالیاف کیتوزان می‌باشد که موارد متعددی از الکتروریسی ترکیب آن با پلی‌وینیل‌الکل گزارش شده است. کیتوزان در واقع آمینو پلی‌ساکارید کاتیونی بوده و به‌دلیل دسترسی فراوان، چسبندگی بی‌نظیر، اثرات دارویی مناسب و

1. Polyvinyl alcohol (PVA)

2. Food grade

استفاده می‌شود. با توجه ویژگی‌های عملکردی کازئین، از آن به‌عنوان ماده دیواره به‌منظور افزایش پایداری ترکیباتی همچون بیکنسین، کورکومین و بتاکاروتن استفاده می‌شود (۱۰، ۲۰، ۲۵، ۳۵). علاوه بر ویژگی‌های عملکردی قابل توجه، محتوای بالای اسیدهای آمینه ضروری در ساختار کازئین، توجه به استفاده از این پروتئین را در ساختار نانوالیاف افزایش می‌دهد.

با توجه به اینکه گروه آمینو در کیتوزان در شرایط اسیدی ( $pK_a = 6/5$ ) به صورت  $NH_3^+$  پروتونه می‌شود، این پلیمر قادر به ایجاد برهمکنش‌های الکتروستاتیک با گروه‌های آنیونی مانند عوامل کربوکسیلی موجود در کازئینات، در مقادیر معین  $pH$  ( $4 < pH < 6$ ) می‌باشد (۳). بنابراین انتظار می‌رود ساختار و ویژگی‌های فیزیکی ترکیب این دو پلیمر به شکل کمپلکس محلول، ترکیب مناسبی را برای الکترووریسی موفق فراهم آورد. بر این اساس در پژوهش حاضر، الکترووریسی محلولی حاوی سه پلیمر کیتوزان، کازئین و پلی‌وینیل‌الکل به منظور تولید نانوالیاف با مقاومت حرارتی بالا بررسی شد. در این راستا، آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس و آنالیز گرما وزن‌سنجی انجام شد.

### مواد و روش‌ها

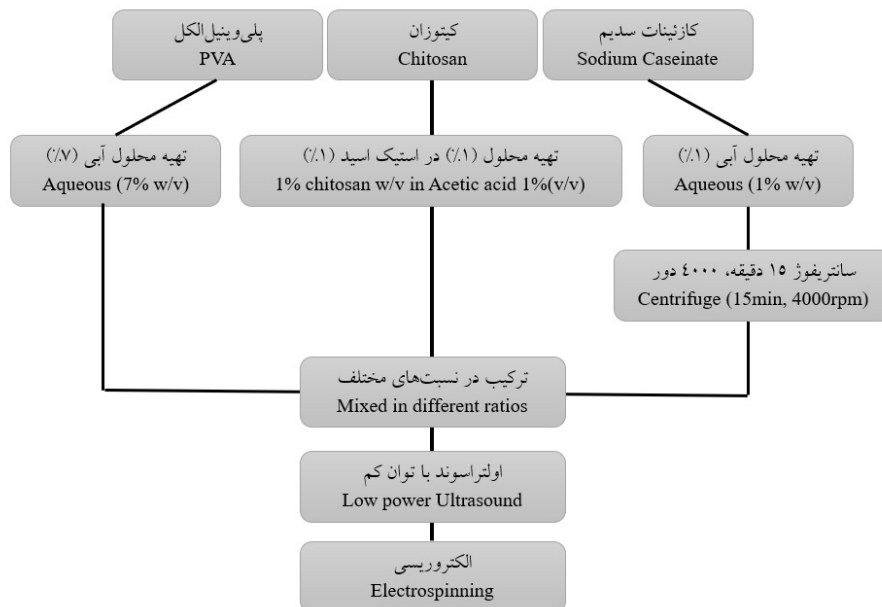
**مواد اولیه:** در این پژوهش از کازئینات سدیم (تایتان بیوتک هند)، کیتوزان (با وزن مولکولی متوسط و درجه استیله شدن ۸۵-۷۵ درصد، سیگما)، پلی‌وینیل‌الکل (با وزن مولکولی ۱۲۴۰۰۰-۸۵۰۰۰ سیگما)، استیک اسید و اتانول ۹۶ درصد مرک استفاده شد.

دیگر ویژگی‌های سودمند زیستی از جمله زیست سازگاری، زیست تخریب‌پذیری، عدم سمیت و تحریک کم سیستم ایمنی، کنترل رهایش و ایجاد اتصالات عرضی در زمینه بیوپزشکی و دارویی مورد توجه گسترده قرار گرفته است (۳). از جمله مطالعات صورت گرفته در زمینه تولید نانوالیاف کامپوزیت الکترووریسی کیتوزان-پلی‌وینیل‌الکل همراه با ترکیبات دیگر می‌توان به الکترووریسی کربوکسی متیل بتاسیکلودکسترین/کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل اشاره نمود (۶). همچنین، تولید نانوالیاف کیتوزان-پلی‌وینیل‌الکل-پکتین به‌منظور استفاده در صنایع بسته‌بندی با ویژگی‌های ضد میکروبی و تولید نانوالیاف کیتوزان-سریسین<sup>۱</sup> - پلی‌وینیل‌الکل به‌عنوان غشای زیست تخریب‌پذیر با ویژگی‌های ضد میکروبی مناسب از دیگر مطالعات صورت گرفته در این زمینه می‌باشند (۱۶). پروتئین‌ها از مهم‌ترین بیوپلیمرهای استفاده شده جهت تولید نانوالیاف می‌باشند. مطالعات متعددی در زمینه تولید نانوالیاف از کنسانتره پروتئینی آب‌پنیر، ایزوله پروتئینی سویا، ژلاتین و زئین در سال‌های اخیر گزارش شده است (۲۲، ۲۳، ۳۰، ۳۴). در حالی که پژوهش در زمینه قابلیت استفاده از پروتئین کازئین، تنها به یک مورد ترکیب پلی‌وینیل‌الکل-کازئین محدود می‌شود (۳۱). کازئینات سدیم با خشک‌کردن رسوب کازئینی شیر پس چرخ پس از خنثی کردن تولید شده و انتقال و نگهداری آن آسان می‌باشد. این پروتئین به دلیل فعالیت سطحی بسیار خوب ناشی از حضور اسیدهای آمینه آب‌دوست و آب‌گریز به عنوان امولسیفایر و پایدارکننده در صنایع غذایی و دارویی استفاده می‌شود (۲۱). همچنین کازئین به دلیل قابلیت بالای تشکیل کمپلکس با ترکیبات زیست فعال و در نتیجه افزایش زیست دسترس‌پذیری و پایداری آن‌ها، به‌عنوان حامل در محصولات مختلف غذایی و دارویی

با استفاده از نسبت‌های متفاوت محلول‌سازی و حلال‌های مختلف (بافر فسفات، بافر استات، بافر ایمیدازول، آب مقطر و سود) انجام شد. جهت افزایش یکنواختی، از حمام فراصوت استفاده شد (شکل ۱). پس از بررسی تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی، سه نمونه از نانوالیاف بر اساس قطر (کمترین، متوسط و بیشترین) به همراه یک نمونه فاقد کیتوزان انتخاب و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن‌ها با آزمون‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس و تعیین ویژگی‌های حرارتی با استفاده از آنالیز گرما وزن‌سنجی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

**تعیین مورفولوژی و اندازه قطر الیاف:** تصویر نانوالیاف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط نرم‌افزار Digimizer 4.1.1 مورد بررسی قرار گرفت.

**تهیه محلول الکترورسی و تولید الیاف:** تهیه نانوالیاف بر اساس روش گودرزی و همکاران (۲۰۱۴) با اندکی تغییرات به شرح زیر انجام شد. جهت تعیین محدوده فاصله، شدت جریان، غلظت و ولتاژ، پس از انجام پیش‌تست‌های مختلف، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه و جهت تعیین محدوده کاری دستگاه بررسی شدند. به این ترتیب، با در نظر گرفتن نتایج پیش‌تست‌ها، محلول‌های مادر از هر یک از پلیمرها به شکل محلول کازئینات سدیم ۱ درصد، کیتوزان ۱ درصد (در اسید استیک ۱ درصد) و پلی‌وینیل‌الکل ۷ درصد تهیه شد. دستگاه شامل پمپ سرنگی (sp6000، سیرامد، سوئیس)، منبع تغذیه ولتاژ بالا و جمع‌کننده غلتکی چرخان بوده و الکترورسی پس از قرار دادن سرنگ حاوی محلول درون پمپ سرنگی و تزریق با شدت جریان ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت، در فاصله ۱۲ سانتی‌متر و ولتاژ ۱۶ کیلوولت



شکل ۱- تهیه محلول حاوی کازئینات سدیم / کیتوزان / پلی‌وینیل‌الکل جهت الکترورسی  
Figure 1- Preparation of PVA/ Chitosan/ Sodium Caseinate solutions for electrospinning

و با استفاده از دستگاه XRD (Philips X'Pert، هلند) انجام شد. الگوهای پراش اشعه ایکس با تابش  $Co\ ka$

طیف‌سنجی پراش (تفرق) اشعه ایکس (XRD):  
بررسی بلورینگی نانوالیاف به روش پراش پرتو ایکس

در ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر در محدوده ۳ تا ۹۰ درجه و نرخ روبش ۰/۰۲ درجه بر ثانیه تهیه و با نرم‌افزار HighScore Plus نسخه ۳,۰,۵ بررسی شدند.

جدول ۱- متغیرهای آزمایش و محدوده تغییرات آنها (درصد) در الکتروسی

Table 1- Ranges of experimental variables (%) in electrospinning

محدوده (درصد) Range (%)	ترکیب Compound
10-30	کازئینات سدیم (A) Sodium Caseinate (A)
0-20	کیتوزان (B) Chitosan (B)
50-80	پلی‌وینیل‌الکل (C) PVA (C)

محلول کازئینات سدیم (۱ درصد) و محلول پلی‌وینیل‌الکل (۷ درصد) به‌عنوان متغیر مستقل انتخاب و محدوده تغییرات متغیرهای مستقل، به کمک نتایج حاصل از پیش تست‌ها تعیین گردید. همچنین مجموع اختلاط پلیمرها، عددی ثابت (۱۰۰) در نظر گرفته و قطر نانوالیاف به‌عنوان پاسخ مورد نظر تعیین شد. با توجه به اینکه محدوده تغییرات معیارها کوچک و دامنه تغییرات آنها با هم برابر نیست، از روش دی-اپتیمال<sup>۵</sup> در الگوریتم طراحی مخلوط استفاده گردید (جدول ۱).

### نتایج و بحث

تهیه محلول و انتخاب شرایط کاری الکتروسی: کاهش ولتاژ و فاصله سوزن تا جمع‌کننده باعث پهن‌شدگی و خمیدگی نانوالیاف می‌شود که علت آن به تبخیر نشدن حلال حین الکتروسی نسبت داده می‌شود. با بررسی نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی، تولید نانوالیاف یکپارچه، عاری از گره و دارای تراکم مناسب پیگیری و در نهایت ولتاژ ۱۶ کیلوولت با فاصله ۱۲ سانتی‌متر تحت شدت جریان حجمی ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت، به‌عنوان شرایط دستگاهی مناسب انتخاب شد.

اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۱</sup> (FTIR): گروه‌های عاملی مواد اولیه و نانوالیاف با استفاده از اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز بررسی شدند. برای تهیه طیف‌های اسپکتروسکوپی، از مواد اولیه خالص و نانوالیاف حاصل از ترکیب آنها، قرص‌های متشکل از ۳۰۰ میلی‌گرم برمید پتاسیم و ۲ میلی‌گرم نمونه تهیه شد. طیف‌های جذب با استفاده از دستگاه Tensor II (Bruker آلمان) در فاصله  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  با قدرت تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  و ۳۲ اسکن تهیه و با استفاده از نرم‌افزار OMNIC 9.2.86 مورد بررسی قرار گرفتند.

تعیین ویژگی‌های حرارتی با استفاده از آنالیز گرما وزن‌سنجی<sup>۲</sup> (TGA): پایداری حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز گرما وزن‌سنجی و با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در اتمسفر نیتروژن و در گستره‌ی دمایی ۳۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد.

### تجزیه و تحلیل آماری

در این تحقیق به منظور تعیین تیمارها از روش مخلوط<sup>۳</sup> در نرم‌افزار دیزایت اکسپرت<sup>۴</sup> استفاده شد. به این ترتیب نسبت محلول کیتوزان (۱ درصد)،

1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
2. Thermogravimetric analysis (TGA)
3. Mixture
4. Design Expert 10

5. D-Optimal

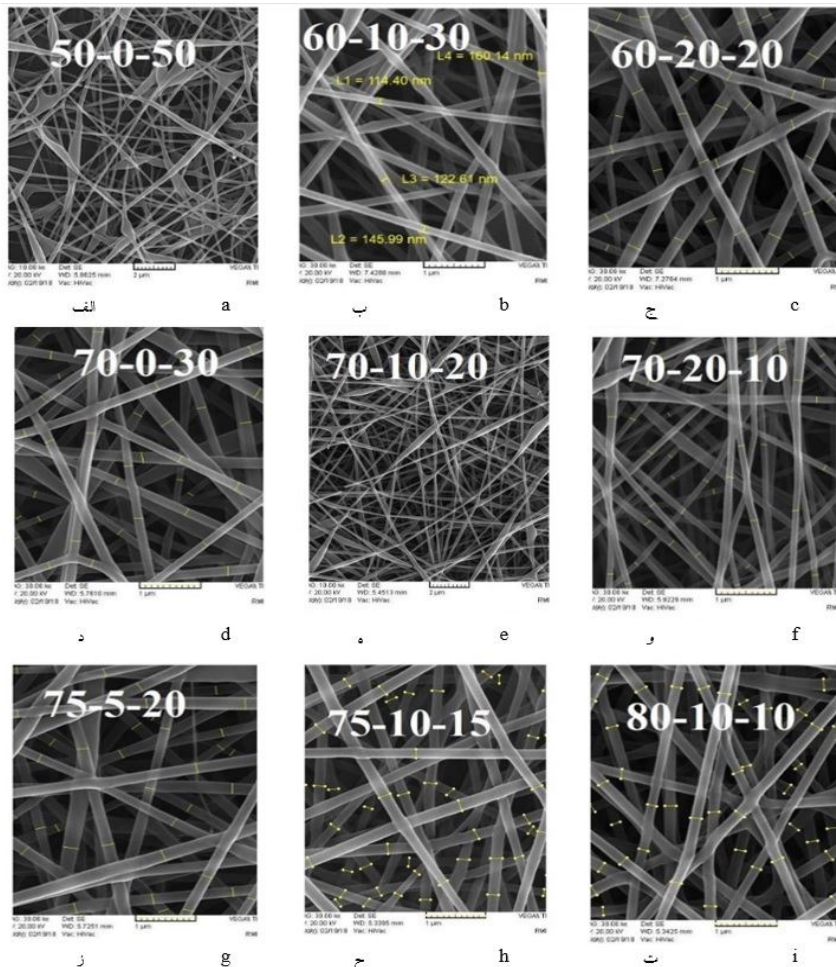
جدول ۲- نسبت پلیمرهای مخلوط شده برای تهیه محلول الکترورسی و قطر نانوالیاف تولید شده از آن‌ها

Table 2- The diameter of electrospun nanofibers prepared from solutions with different polymeric ratios

نمونه‌های انتخاب شده	قطر متوسط الیاف (نانومتر)	نسبت پلیمرها (کازئینات سدیم/کیتوزان/پلی وینیل الکل) PVA/Chitosan/Sodium Caseinate Ratio	تیمار
Selected samples	Mean diameter of fiber (nm)		Treatment
-	غیر قابل محاسبه Unverifiable	50-0-50	1
-	159±36	60-10-30	2
بیشترین قطر The maximum diameter	192±27	60-20-20 (622)	3
انتخاب جهت مقایسه Selected as a scale	163±35	70-0-30 (703)	4
-	ناهمگونی Heterogeneity	70-10-20	5
کمترین قطر The minimum diameter	121±22	70-20-10 (721)	6
-	190±29	75-5-20	7
-	181±23	75-10-15	8
قطر متوسط The average diameter	178±17	80-10-10 (811)	9

پلی وینیل الکل مطابقت دارد. آن‌ها نیز وابستگی قطر نانوالیاف به نسبت وزنی مخلوط پلیمرها را در محدوده ۲۱۰-۱۳۰ نانومتر نشان داده و بیان کردند افزایش مقدار بتاسیکلودکسترین - کیتوزان در ترکیب نهایی منجر به کاهش قطر نانوالیاف و کاهش سرعت رهایش اسید سالیسیلیک در محصول نهایی شد (۶).  
**طیف سنجی پراش (تفرق) اشعه ایکس (XRD):**  
 پراش اشعه ایکس جهت بررسی چگونگی ساختار (کریستالی یا آمورف) نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. هر یک از این صفحات کریستالی بر اساس فاصله اتمی  $d$  مربوط به آن صفحه، در یک موقعیت مشخص پراش می‌یابند. الگوی پراش اشعه ایکس در بازه  $2\theta = 3-90^\circ$  درجه بررسی شد.

با توجه به جدول ۲، تیمار (۶۲۲) ۲۰-۲۰-۶۰ با بیشترین قطر، تیمار (۸۱۱) ۱۰-۱۰-۸۰ با قطر متوسط و تیمار (۷۲۱) ۱۰-۲۰-۷۰ با کمترین قطر شناسایی شدند. به علاوه، نمونه (۷۰۳) ۳۰-۰-۷۰ نیز با توجه به حذف کیتوزان از ترکیب به عنوان یک تیمار در نظر گرفته شد. در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپی نانوالیاف حاصل از الکترورسی ترکیب پلیمرها با نسبت‌های پیشنهادی در طرح مخلوط نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قطر نانوالیاف تابعی از نسبت وزنی مخلوط پلیمرها می‌باشد. نتیجه به دست آمده در مطالعه حاضر با مشاهدات باژیان و همکاران (۲۰۱۳) در الکترورسی کربوکسی متیل بتاسیکلودکسترین / کیتوزان /



شکل ۲- ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف در نسبت‌های متفاوت اختلاط پلیمرهای کازئینات سدیم /کیتوزان/ پلی‌وینیل‌الکل: الف (۵۰-۰-۵۰)، ب (۶۰-۱۰-۳۰)، ج (۶۰-۲۰-۲۰)، د (۷۰-۰-۳۰)، ه (۷۰-۱۰-۲۰)، و (۷۰-۲۰-۱۰)، ز (۲۰-۵۰-۵۰) (۷۵)، ح (۷۵-۱۰-۱۵) و (۸۰-۱۰-۱۰)، مقیاس ۱-۲ میکرون.

Figure 2- SEM images of nanofibers fabricated by different mixing ratios of PVA/Chitosan/Sodium Caseinate a (50-0-50), b (60-10-30), c (60-20-20), d (70-0-30), e (70-10-20), f (70-20-10), g (75-5-20), h (75-10-15), and i (80-10-10), scale 1-2  $\mu\text{m}$ .

نواحی بلوری توسط بخش‌های بی‌نظم به یکدیگر متصل می‌شوند، پلیمرهای بلوری اغلب پلیمرهای نیمه بلوری نامیده می‌شوند.

با الکتروریسی ترکیب سه پلیمر کیتوزان، کازئینات سدیم و پلی‌وینیل‌الکل، در هر ۴ فرمول مورد استفاده، تنها یک قله شاخص دیده شد. پیک‌های شاخص مشاهده شده برای نانوالیاف شامل نانوالیاف با کد (۶۲۲)  $2\theta = 22/80^\circ$ ، نانوالیاف با کد (۷۲۱)  $2\theta = 22/97^\circ$ ، نانوالیاف با کد (۸۱۱)  $2\theta = 22/83^\circ$  و نانوالیاف با کد (۷۰۳)  $2\theta = 22/73^\circ$  می‌باشند. به

قله‌های شاخص پلی‌وینیل‌الکل در  $2\theta = 22/95^\circ$  و  $47/83^\circ$ ، قله‌های شاخص کازئینات سدیم در  $2\theta = 10/68^\circ$  و  $22/69^\circ$  و قله شاخص کیتوزان در  $2\theta = 23/78^\circ$  ثبت شد (۲۵، ۳۵). هرچه یک پیک تیزتر بوده و با شدت بیشتری پراشیده شده باشد، حوزه کریستالی بزرگ‌تر و پیک با شدت اشعه پراشیده شده کوچک‌تر دارای حوزه کریستالی کوچک‌تر خواهد بود. این پیک‌های شدید در ناحیه توخالی بی‌نظم نفوذ کرده‌اند (۱). با توجه به اینکه در تمامی پلیمرها،

#### 1. Hollow amorphous region

سازگاری فاز بی نظم و بلوری آن نسبت داد. با توجه به نتایج FTIR، می‌توان دلیل دیگر این مشاهده و هم‌چنین حذف یکی از پیک‌های کیتوزان در ناحیه  $11^\circ = 2\theta$  را به تشکیل پیوند هیدروژنی بین پلی‌وینیل‌الکل، کیتوزان و کازئینات سدیم به دلیل حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین نسبت داد (۵).

این ترتیب، پیک‌های  $10/68^\circ = 2\theta$  کازئینات سدیم و  $47/83^\circ = 2\theta$  پلی‌وینیل‌الکل کاملاً محو گردیدند و تحت تأثیر الکترورسی کاهش واضحی در شدت پیک در فاصله  $22^\circ - 23^\circ = 2\theta$  مشاهده گردید. کاهش شدت پیک در نانوالیاف (جدول ۳) را می‌توان به کاهش شدید ساختار نیمه بلوری پلی‌وینیل‌الکل به دلیل

جدول ۳- شدت پیک پراش اشعه ایکس نانوالیاف‌ها در فاصله  $22^\circ - 23^\circ = 2\theta$

Table 3- Peak intensity in the XRD pattern of the nanofibers at  $2\theta = 22-23^\circ$

703	811	721	622	کازئینات سدیم Sodium Caseinate	کیتوزان Chitosan	پلی‌وینیل‌الکل PVA	ترکیب Compound
47.69	22.74	45.39	44.74	109.01	139.22	204.92	شدت پیک Peak intensity

پیوند بین گروه‌های عاملی در نمونه‌های نانوالیاف حاوی مخلوط پلی‌وینیل‌الکل، کیتوزان و کازئینات سدیم طیف‌سنجی تبدیل فوریه انجام گرفت. نتایج مربوط به طیف‌سنجی پودر پلیمرها به تنهایی و نانوالیاف حاصل از ترکیب آن‌ها در شکل ۴ قابل مشاهده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های قابل توجهی پس از طیف‌سنجی کازئینات سدیم در نواحی با اعداد موجی متفاوت به ثبت رسید که بر اساس مطالعات پیشین می‌توان پیک‌های ثبت شده را نشان‌دهنده پیوندهای موجود در کازئینات سدیم دانست. پیک‌های شاخص کازئینات سدیم و محدوده موقعیت عددهای موجی مشاهده شده براساس طیف اسپکتروسکوپی مادون قرمز عبارتند از: (۱) آمید I در محدوده عدد موجی  $1684 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ : نشان‌دهنده ارتعاش کششی C=O یا پیوند هیدروژنی متصل شده با COO و پیک جذبی شاخص در بررسی دقیق ساختمان دوم پروتئین‌ها، (۲) آمید II در محدوده عدد موجی  $1517 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ : نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی گروه‌های NH و ارتعاشات کششی گروه‌های C-N و (۳) آمید III در محدوده عدد موجی  $1239 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ :

مقدار طیف غالب پراش پرتو X نیز، با مقدار جرم ماده در ترکیب نسبت مستقیم دارد. فرناندز و همکاران (۲۰۱۰) نانوکامپوزیت کیتوزان/نانوالیاف سلولز را با وزن‌های مولکولی مختلف از کیتوزان و سطوح وزنی مختلف از نانوسلولز با روش قالب‌گیری<sup>۱</sup> تهیه نمودند. نتایج پراش اشعه ایکس نشان‌دهنده افزایش شدت پیک‌های مربوط به سلولز با افزایش مقدار نانوذرات سلولز بود (۱۳). تریپاتی و همکاران (۲۰۰۹) نیز با بررسی نتایج پراش اشعه ایکس فیلم حاصل از اتصال عرضی کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل با استفاده از گلو تارآلدئید نشان دادند که ترکیب پلیمرها با نسبت ۳:۱ در مقایسه با سایر نسبت‌ها بلوری‌تر است (۲۹). با وجود کاهش درصد بلورینگی تحت تأثیر الکترورسی، شکل و موقعیت نواحی کریستالی در همه نانو الیاف تقریباً مشابه با الگوی پلی‌وینیل‌الکل حفظ شده است که مشابه نتایج فرناندز و همکاران (۲۰۱۰) و تریپاتی و همکاران (۲۰۰۹) بود (۱۳، ۲۹).

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR):

به‌منظور بررسی واکنش‌های مولکولی و امکان تشکیل

## 1. Casting

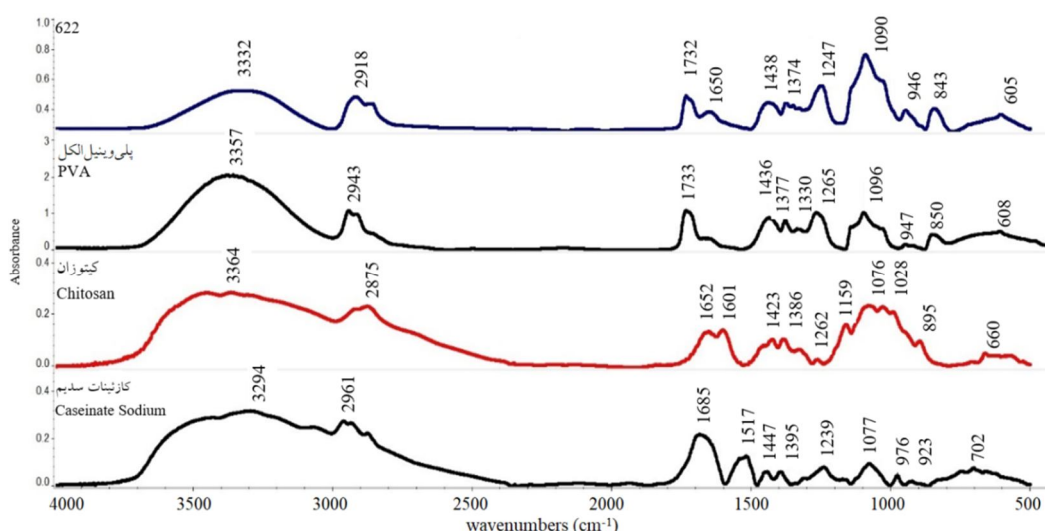


۱۴۳۵ و  $1733 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشانه وجود ارتعاش تکانه‌ای  $\text{CH}_2$  و ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{C}$  موجود در ساختار پلی‌وینیل‌الکل است که با نتایج به‌جانتی و همکاران (۲۰۰۶) مطابقت دارد (۸). هم‌چنین پیک حاصل در ناحیه  $3357 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان بر اساس پژوهش خدیر و همکاران (۲۰۱۱) به تشکیل پیوندهای هیدروکسیل نسبت داد (۱۸).

نتایج طیف‌سنجی مربوط به نمونه‌های نانوالیاف حاصل از مخلوط پلیمرها بسیار شبیه یکدیگر است. این در حالی است که تغییرات جزئی نسبت به سه پلیمر مورد استفاده دیده شد. ظهور پیک در ناحیه  $1563 \text{ cm}^{-1}$  در طیف نانوالیاف حاوی کیتوزان-پلی‌وینیل‌الکل در مقایسه با طیف پلی‌وینیل‌الکل خالص (شکل ۶) نشان‌دهنده برهمکنش هیدروژنی بین گروه‌های آمین و هیدروکسیل کیتوزان با پلی‌وینیل‌الکل در نانوالیاف می‌باشد (۹). ارتعاش حاصل در ناحیه  $3000-2900 \text{ cm}^{-1}$  نیز نشان‌دهنده تشکیل پیوند  $\text{CH}_2$  کششی بین کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل است که با نتایج گانش و همکاران (۲۰۱۶) مطابقت دارد (۱۴).

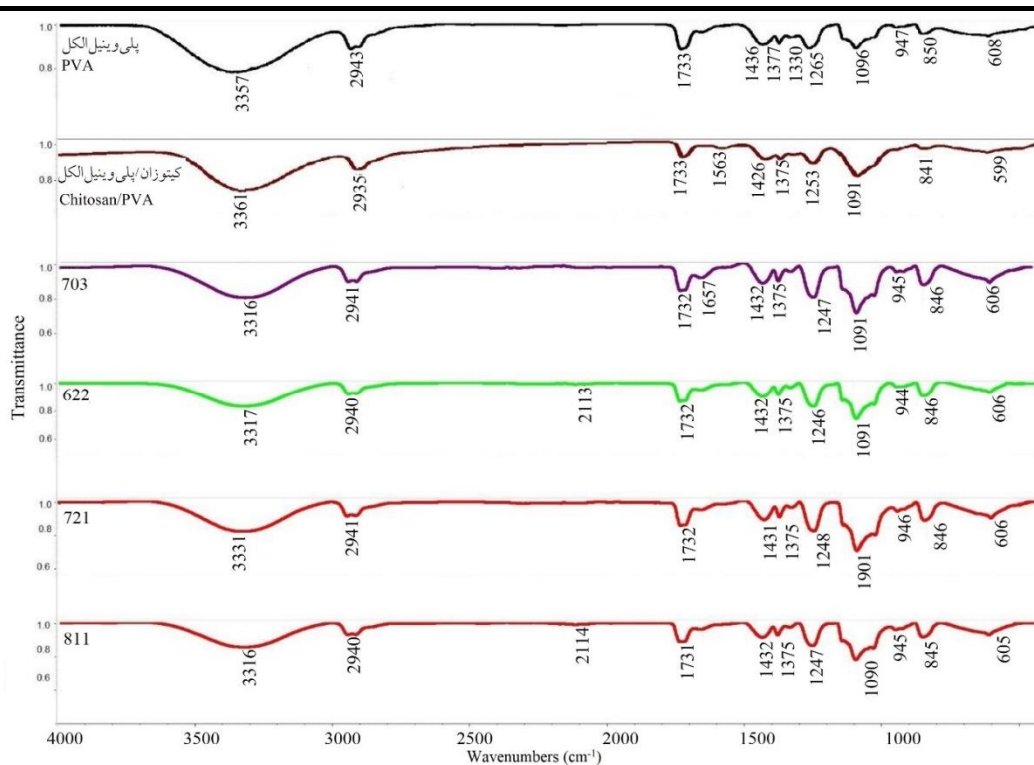
نشان‌دهنده ارتعاشات صفحه  $\text{C}-\text{N}$  و گروه‌های  $\text{N}-\text{H}$  اتصالات آمید و یا ارتعاشات گروه‌های  $\text{C}-\text{H}_2$  گلایسین و زنجیره جانبی پرولین می‌باشند. آمید I و آمید III به ترتیب مهم‌ترین نواحی مورد بررسی برای آنالیز اسپکتروسکوپی مادون قرمز ساختمان حلقه تصادفی و ماریچ سه‌تایی پروتئین‌ها می‌باشند (۲، ۷). در طیف کیتوزان نیز پیک‌های شاخص مشاهده شده در محدوده  $1262, 1374, 1438, 1650, 1732, 2875, 2918, 3332, 3364 \text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای آمین I ( $\text{N}-\text{H}$ )، هیدروکربن‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$ ، آمید I ( $-\text{CONH}_2$ )، آمید II و آمید III نسبت داده می‌شود. نتایج حاصل از برخی پژوهش‌ها در رابطه با پیوندهای آمید I، آمید II و آمید III در نواحی  $1635, 1373, 1250 \text{ cm}^{-1}$  در کیتوزان می‌تواند تأییدکننده نتایج حاضر باشد (۲، ۷).

پیک‌های بسیار زیادی پس از طیف‌سنجی پودر پلی‌وینیل‌الکل مشاهده شد که بر اساس مطالعات پیشین پیک ایجاد شده در ناحیه  $1096 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ویژگی‌های پیوندهای گروه  $\text{OH}$  پلی‌وینیل‌الکل نسبت داد. علاوه بر این پیک‌های حاصل در سایر نواحی شامل  $1376, 1090 \text{ cm}^{-1}$



شکل ۴- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه پلی‌وینیل‌الکل، کیتوزان، کازئینات سدیم و نانوالیاف با کد ۶۲۲

Figure 4- FTIR spectra of PVA, chitosan, sodium caseinate and electrospun nanofiber code no. 622 (60% PVA, 20% chitosan, and 20% sodium caseinate)



شکل ۵- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه از نمونه‌های نانوالیاف: پلی‌وینیل‌الکل، کیتوزان/ پلی‌وینیل‌الکل،

کازئینات سدیم/ پلی‌وینیل‌الکل (۷۰۳)، ۶۲۲، ۷۲۱ و ۸۱۱

Figure 5. FTIR spectra of nanofiber samples: PVA, PVA/Chitosan, PVA/ Sodium Caseinate (703), 622, 721, and 811

نیز می‌تواند تأییدی بر برهمکنش بین کازئینات سدیم و پلی‌وینیل‌الکل باشد.

همچنین برهمکنش بین کازئینات سدیم و کیتوزان در نانوالیاف نیز با توجه به طیف نانوالیاف ۶۲۲، ۷۰۳ و کیتوزان-پلی‌وینیل‌الکل (شکل ۶)، که در حضور یا عدم حضور کیتوزان یا کازئینات سدیم در محلول الکترورسی متفاوت هستند، قابل بررسی می‌باشد. پهن شدن پیک‌ها در طول موج‌های ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  و  $3300\text{ cm}^{-1}$  در نانوالیاف ۶۲۲ (دارای بیشترین درصد کازئینات سدیم و کیتوزان) در مقایسه با نانوالیاف ۷۰۳ (نانوالیاف فاقد کیتوزان) می‌تواند بیانگر برهمکنش کیتوزان و کازئینات سدیم (تشکیل پیوندهای هیدروژنی) باشد. همچنین وجود پیک  $940\text{ cm}^{-1}$  در نانوالیاف ۶۲۲ در مقایسه با نانوالیاف

گسترش سطح زیر پیک در نواحی  $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $1100\text{ cm}^{-1}$  در طیف نانوالیاف کیتوزان-پلی‌وینیل‌الکل در مقایسه با طیف پلی‌وینیل‌الکل می‌تواند بیانگر برهمکنش بین  $\text{CH}_3\text{-O}$  و  $\text{CH}_3$  باشد (۳۲). به‌طور مشابه بررسی طیف کازئینات سدیم و طیف حاصل از نانوالیاف با کد ۷۰۳ (فاقد کیتوزان) نشان‌دهنده جابه‌جایی پیک  $1239\text{ cm}^{-1}$  طیف کازئینات سدیم به  $1247\text{ cm}^{-1}$  در طیف نانوالیاف ۷۰۳ و همچنین ظاهر شدن پیک  $1657\text{ cm}^{-1}$  در طیف نانوالیاف ۷۰۳ در مقایسه با طیف پلی‌وینیل‌الکل بوده که می‌تواند بیانگر برهمکنش بین کازئینات سدیم و پلی‌وینیل‌الکل باشد. جابه‌جایی پیک‌های  $3294\text{ cm}^{-1}$  در طیف کازئینات سدیم و  $3357\text{ cm}^{-1}$  در پلی‌وینیل‌الکل به  $3316\text{ cm}^{-1}$  در نانوالیاف حاوی هر دو پلیمر (۷۰۳)

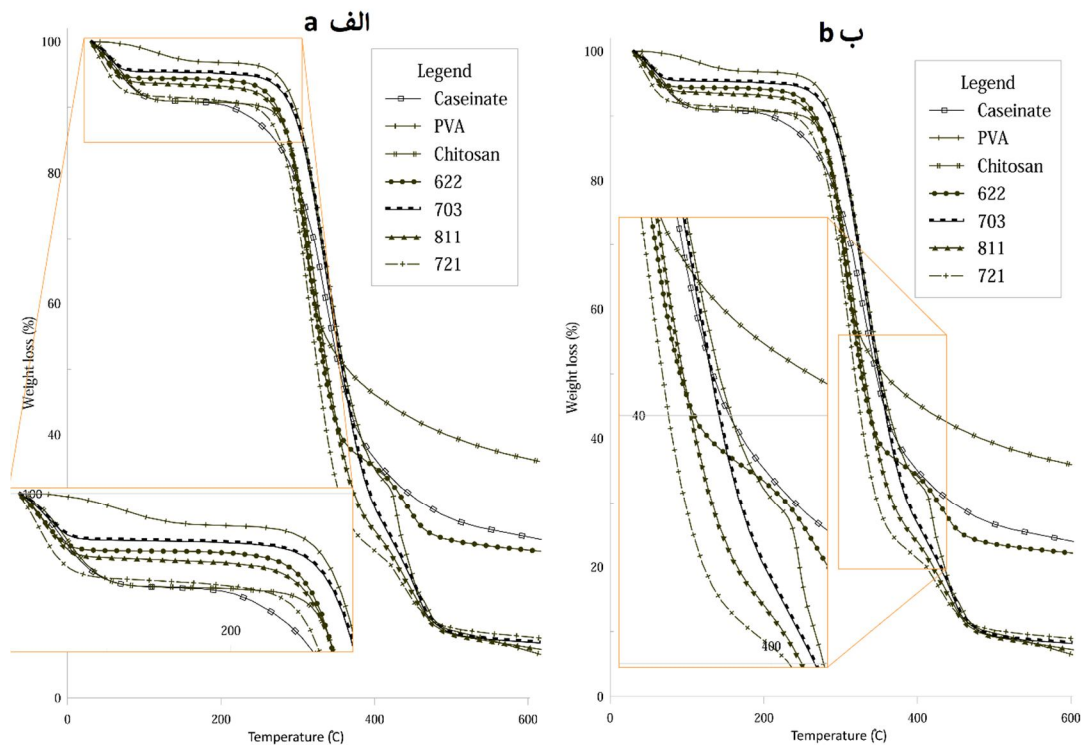
به افت وزن ۴ درصدی منجر می‌گردد. مرحله دوم که مرحله اصلی در افت وزن می‌باشد، مربوط به تجزیه گرمایی پلیمر می‌باشد که به افت ۶۴ درصدی در وزن منجر می‌گردد. با افزایش دما پلیمر شکسته شده و به قطعات کوچک‌تر تبدیل می‌شود. لازم به ذکر است که مرحله اول در این نمودار به صورت پله‌ای دیده می‌شود که مربوط به ترتیب خروج انواع مولکول‌های آب تبلور می‌باشد. وزن کاهش یافته کلی از محصول در محدوده دمایی ۶۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۹۴ درصد است. در نمونه کیتوزان دو مرحله اصلی کاهش وزن مشاهده می‌شود. اولین افت وزنی در محدوده دمایی ۲۲۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که به خاطر تبخیر انواع مولکول‌های آب به دام افتاده در ساختار است. دومین مرحله از کاهش وزن در محدوده ۳۳۰-۲۷۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد و جرم کاهش یافته به ۶۱ درصد افزایش می‌یابد. این مرحله به تجزیه ساختار اصلی کیتوزان مربوط می‌شود. سپس با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد یک مرحله نسبتاً هموار بدون کاهش وزن قابل توجه مشاهده می‌شود. وزن کاهش یافته کلی از کیتوزان در محدوده دمایی ۶۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۶۴ درصد است. منحنی ترکیب کازئینات سدیم نشان‌دهنده یک کاهش وزن پیوسته تا دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد است که مربوط به از دست دادن مولکول‌های آب در شبکه می‌شود. بالاتر از این دما ترکیب کم کم شروع به تخریب شدن می‌کند. این کاهش وزن قابل توجه (۶۰ درصد) تا محدوده دمایی ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد و سپس یک ناحیه خطی مستقیم در محدوده دمایی ۶۰۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که تغییر وزنی چندانی در این محدوده ایجاد نمی‌شود. وزن کاهش یافته کلی از این ترکیب در محدوده دمایی ۶۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۷۷ درصد است.

کیتوزان-پلی‌وینیل‌الکل (حذف پیک  $940 \text{ cm}^{-1}$  پلی‌وینیل‌الکل) نیز می‌تواند نشان‌دهنده برهمکنش بین کیتوزان و کازئینات سدیم باشد. در یک نگاه کلی، نتایج فوق تأییدکننده پراکندگی یکنواخت هر سه پلیمر کازئینات سدیم، کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل در نانوالیاف می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پلی‌وینیل‌الکل در نمونه‌های مورد بررسی، پیک‌های حاصل در نواحی  $2900 \text{ cm}^{-1}$  -  $3000$  به سمت طول موج‌های کمتر حرکت می‌کند که از این حیث با نتایج بیرانجه و همکاران (۲۰۱۸) مبنی بر افزایش غلظت پلی‌وینیل‌الکل در تشکیل پیک به سمت طول‌موج‌های کمتر مطابقت دارد (۹).

**تعیین ویژگی‌های حرارتی با استفاده از آنالیز گرما وزن‌سنجی (TGA):** به‌طورکلی برهمکنش‌های هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل نقش بسیار مهمی در اختلاط اجزا ایفا می‌کنند (۱۱). شکل ۶ نمودارهای آنالیز وزن‌سنجی حرارتی را نشان می‌دهد. برای تمامی نمونه‌ها، منحنی کاهش جرم به شکل تک مرحله‌ای است که دو دما در آن به عنوان مشخصه این منحنی مشخص شده است. دمای شروع تخریب حرارتی، دمای اولیه‌ای است که در آن تغییر جرم نمونه به اندازه‌ای می‌رسد که ترازوی الکتریکی موجود در دستگاه می‌تواند آن را تشخیص دهد. در حالی که مرحله افت وزن، دمای نهایی است و در آن تغییر جرم اولیه به بیشترین مقدار خود می‌رسد و پس از آن تغییر محسوسی در جرم نمونه به وجود نمی‌آید. به تفاوت بین این دو دما، اصطلاحاً فاصله واکنش گفته می‌شود.

در نمودار گرما وزن‌سنجی مربوط به پلی‌وینیل‌الکل سه مرحله به‌طور واضح قابل تشخیص است. مرحله اول مربوط به از دست دادن مولکول‌های آب تبلور تا دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که



شکل ۶- گرمای وزن‌سنجی پلیمرها و الیاف الکتروسی: الف) آغاز تخریب حرارتی، ب) ادامه روند تخریب حرارتی همراه کاهش سرعت تخریب تا انتهای آزمایش (دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد)

Figure 6. TGA of polymers and espun fiber: (a) the beginning of thermal degradation, (b) the continuation of the thermal degradation process associated with a decrease in degradation rate up to the end of the process (600 °C).

با توجه به نتایج آنالیز وزن‌سنجی حرارتی کیتوزان، کازئینات سدیم و پلی‌وینیل‌الکل، استفاده از نسبت‌های مختلف این مواد در نمونه‌های نانوالیاف اثرات خود را به‌طور واضح نشان دادند. دمای شروع تخریب در نمونه دارای بیشترین مقدار کیتوزان (۶۲۲) کمتر بوده (بین ۳۱۰-۳۱۵ درجه سانتی‌گراد)؛ در حالی‌که نمونه بدون کیتوزان (۷۰۳) بیشترین دمای آغاز تخریب (۳۲۵ درجه سانتی‌گراد) را داشته است (شکل ۶-الف). وزن کاهش یافته کلی در نمونه ۶۲۲ در محدوده دمایی ۵۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۷۸ درصد و در نمونه ۷۰۳ در همین محدوده دمایی حدود ۹۲ درصد می‌رسد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، حضور کیتوزان منجر به بهبود پایداری حرارتی شده و رخدادهای حرارتی در محدوده دمایی

دمای شروع تخریب حرارتی نقطه بحرانی در ارزیابی پایداری پلیمرها است، زیرا نشان‌دهنده حداکثر دمایی است که می‌توان بدون آسیب حرارتی به ماده آن را مورد فرآوری قرار داد؛ اما مقاومت کلی به تخریب متفاوت از دمای شروع تخریب است (۱۲). کیتوزان، دمای آغاز تخریب (۳۱۰ درجه سانتی‌گراد) کمتری نسبت به پلی‌وینیل‌الکل (۳۲۵ درجه سانتی‌گراد) و کازئینات سدیم (۳۶۰ درجه سانتی‌گراد) از خود نشان داد، این به آن معنی است که آغاز تخریب با سرعت بیشتری رخ داده است (شکل ۶-الف)، اما با توجه به وزن کلی کاهش یافته کیتوزان (۶۴ درصد) در برابر پلی‌وینیل‌الکل (۹۲ درصد) و کازئینات سدیم (۷۷ درصد) مقاومت به تخریب بیشتری از خود نشان داد (شکل ۶-ب).

شرایط بهینه دستگامی به منظور الکتروریسی موفق و تولید نانو الیاف به صورت شدت جریان ۰/۵ میلی لیتر بر ساعت، ولتاژ ۱۶ کیلوولت و فاصله ۱۲ سانتی متر تعیین شد. محلول های استوک با غلظت های مختلف مورد استفاده قرار گرفتند که در این میان نسبت ۶۲۲ (شامل ۶۰ درصد پلی وینیل الکل، ۲۰ درصد کیتوزان و ۲۰ درصد سدیم کازئینات) بیشترین قطر (۱۹۲ نانومتر) و نسبت ۷۲۱ (شامل ۷۰ درصد پلی وینیل الکل، ۲۰ درصد کیتوزان و ۱۰ درصد سدیم کازئینات) کمترین قطر (۱۲۱ نانومتر) را نشان دادند. کاهش شدت پیک در الگوی XRD نانوالیاف را می توان به کاهش شدید ساختار نیمه بلوری پلی وینیل الکل در ترکیب با دو پلیمر کیتوزان و کازئینات سدیم، به واسطه سازگاری فاز بی نظم و بلوری نسبت داد. هم چنین پراکنده شدن کامل سه پلیمر پلی وینیل الکل، کازئینات سدیم و کیتوزان با نتایج بدست آمده از طیف های FTIR تأیید شد. بررسی نتایج حاصل از TGA نیز نشان داد، حضور کیتوزان منجر به بهبود پایداری حرارتی شده و رخدادهای حرارتی در محدوده دمایی گسترده تری مشاهده شدند.

#### منابع

1. Abou Taleb, M., 2009. Thermal and spectroscopic studies of poly (N-vinyl pyrrolidone)/poly (vinyl alcohol) blend films. *J. Appl. Polym Sci.* 114: 2.1202-1207.
2. Abraham, A., Soloman, P., and Rejini, V. 2016. Preparation of chitosan-polyvinyl alcohol blends and studies on thermal and mechanical properties. *Procedia Technology.* 24: 741-748.
3. Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N., and Aminabhavi, T.M. 2004. Recent advances on chitosan-based micro-and nanoparticles in drug delivery. *J Control Release.* 100: 1.5-28.
4. Alehosseini, A., Gómez-Mascaraque, L.G., Martínez-Sanz, M., and López-Rubio, A. 2019. Electrospun curcumin-

گسترده تری مشاهده شدند. این پایداری به تشکیل پیوند هیدروژنی بین اجزا نسبت داده می شود که ناشی از حضور گروه های هیدروکسیلی و آمینی در نمونه نانوکامپوزیتی ۶۲۲ است و تأییدکننده نتایج بدست آمده از سایر آزمون ها می باشد. وزن کلی از دست رفته برای نانوالیاف ۷۲۱ و ۸۱۱ نیز به ترتیب ۹۱ و ۹۲ درصد می باشد (شکل ۶-ب). فرناندز و همکاران (۲۰۱۰) نیز علت افزایش پایداری حرارتی نانوکامپوزیت کیتوزان/نانوالیاف سلولز را در محدوده ۴۰-۱۰۰ درجه سانتی گراد به افزایش سطح وزنی حاصل از افزودن نانوالیاف سلولز نسبت دادند (۱۳). قطر نانوالیاف بر میزان مقاومت حرارتی آن ها تأثیرگذار است (۱۵). در این پژوهش نمونه ۶۲۲ با بیشترین قطر، مقاومت حرارتی بیشتری نسبت به نمونه های ۷۲۱ (کمترین قطر) و ۸۱۱ (قطر متوسط) از خود نشان داد. رضایی و همکاران (۲۰۱۴) نیز ارتباط مستقیم افزایش قطر با افزایش مقاومت حرارتی را گزارش کردند (۲۶).

#### نتیجه گیری کلی

loaded protein nanofiber mats as active/bioactive coatings for food packaging applications. *Food Hydrocolloids.* 87: 758-771.

5. Arvanitoyannis, I., Kolokuris, I., Nakayama, A., Yamamoto, N., and Aiba, S.I. 1997. Physico-chemical studies of chitosan-poly (vinyl alcohol) blends plasticized with sorbitol and sucrose. *Carbohydr Polym.* 34: 1-2.9-19.
6. Bazhban, M., Nouri, M., and Mokhtari, J. 2013. Electrospinning of cyclodextrin functionalized chitosan/PVA nanofibers as a drug delivery system. *Chinese J Polym Sci.* 31: 10.1343-1351.
7. Benjakul, S., Oungbho, K., Visessanguan, W., Thiansilakul, Y., and Roytrakul, S. 2009. Characteristics of gelatin from the skins of bigeye snapper, *Priacanthus*

- tayenus and Priacanthus macracanthus. Food Chem. 116: 2.445-451.
8. Bhajantri, R., Ravindrachary, V., Harisha, A., Crasta, V., Nayak, S.P., and Poojary, B. 2006. Microstructural studies on BaCl<sub>2</sub> doped poly (vinyl alcohol). Polymer. 47: 10.3591-3598.
  9. Biranje, S., Madiwale, P., and Adivarekar, R. 2018. Porous electrospun Casein/PVA nanofibrous mat for its potential application as wound dressing material. J Porous Mat. p. 1-12.
  10. Bondi, M.L., Emma, M.R., Botto, C., Augello, G., Azzolina, A., Di Gaudio, F., Craparo, E.F., Cavallaro, G., Bachvarov, D., and Cervello, M. 2017. Biocompatible lipid nanoparticles as carriers to improve curcumin efficacy in ovarian cancer treatment. J Agric Food Chem. 65: 7.1342-1352.
  11. Dong, H., Strawhecker, K.E., Snyder, J.F., Orlicki, J.A., Reiner, R.S., and Rudie, A.W. 2012. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly (methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. Carbohyd Polym. 87: 4.2488-2495.
  12. Ferfera-Harrar, H., and Dairi, N. 2013. Elaboration of cellulose acetate nanobiocomposites using acidified gelatin-montmorillonite as nanofiller: Morphology, properties, and biodegradation studies. Polym Composite. 34: 9.1515-1524.
  13. Fernandes, S.C., Freire, C.S., Silvestre, A.J., Neto, C.P., Gandini, A., Berglund, L.A., and Salmén, L. 2010. Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose. Carbohyd Polym. 81: 2. 394-401.
  14. Ganesh, M., Aziz, A.S., Ubaidulla, U., Hemalatha, P., Saravanakumar, A., Ravikumar, R., Peng, M.M., Choi, E.Y., and Jang, H.T. 2016. Sulfanilamide and silver nanoparticles-loaded polyvinyl alcohol-chitosan composite electrospun nanofibers: synthesis and evaluation on synergism in wound healing. J Ind Eng Chem. 39: 127-135.
  15. Gibson, P.W., Lee, C., Ko, F., and Reneker, D. 2007. Application of nanofiber technology to nonwoven thermal insulation. J Eng Fiber Fabr. 2: 2. 155892500700200204.
  16. Hadipour-Goudarzi, E., Montazer, M., Latifi, M., and Aghaji, A.A.G. 2014. Electrospinning of chitosan/sericin/PVA nanofibers incorporated with in situ synthesis of nano silver. Carbohyd polym. 113: 231-239.
  17. Jafarizadeh-Malmiri, H., Sayyar, Z., Anarjan, N., and Berenjian, A. 2019. Nano-additives for Food Industries. P 41-68, In: H. Jafarizadeh-Malmiri., Z. Sayyar., N. Anarjan and A. Berenjian (eds), Nanobiotechnology in Food : Concepts, Applications and Perspectives, Springer, London.
  18. Kadir, M., Aspanut, Z., Majid, S., and Arof, A.K. 2011. FTIR studies of plasticized poly (vinyl alcohol)-chitosan blend doped with NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> polymer electrolyte membrane. Spectrochim Acta A. 78: 3.1068-1074.
  19. Katouzian, I., and Jafari, S.M. 2016. Nano-encapsulation as a promising approach for targeted delivery and controlled release of vitamins. Trends Food Sci Tech. 53: 34-48.
  20. Koo, S.Y., Mok, I.K., Pan, C.H., and Kim, S.M. 2016. Preparation of fucoxanthin-loaded nanoparticles composed of casein and chitosan with improved fucoxanthin bioavailability. J Agric Food Chem. 64: 49.9428-9435.
  21. Luo, Y., Teng, Z., Wang, T.T., and Wang, Q. 2013. Cellular uptake and transport of zein nanoparticles: effects of sodium caseinate. J Agric Food Chem. 61: 31.7621-7629.
  22. Moradkhannejhad, L., Abdouss, M., Nikfarjam, N., Mazinani, S., and Heydari, V. 2018. Electrospinning of zein/propolis nanofibers; antimicrobial properties and morphology investigation. J Mater Sci Mater Med. 29: 11.p165.
  23. Naghibzadeh, M., Firoozi, S., Nodoushan, F.S., Adabi, M., Khoradmehr, A., Fesahat, F., Esnaashari, S.S., Khosravani, M., Tavakol, S., and Pazoki-Toroudi, H. 2018. Application of electrospun gelatin nanofibers in tissue engineering.

- Biointerface Research in Applied Chemistry. 8: 1.3048-3052.
24. Neo, Y.P., Ray, S., Jin, J., Gizdavic-Nikolaidis, M., Nieuwoudt, M.K., Liu, D., and Quek, S.Y. 2013. Encapsulation of food grade antioxidant in natural biopolymer by electrospinning technique: A physicochemical study based on zein-gallic acid system. *Food Chem.* 136: 2.1013-1021.
  25. Pan, K., Zhong, Q., and Baek, S.J. 2013. Enhanced dispersibility and bioactivity of curcumin by encapsulation in casein nanocapsules. *J Agric Food Chem.* 61: 25.6036-6043.
  26. Rezaei, B., Askari, M., Shoushtari, A.M., and Malek, R.A.M. 2014. The effect of diameter on the thermal properties of the modeled shape-stabilized phase change nanofibers (PCNs). *J Therm Anal Calorim.* 118: 3.1619-1629.
  27. Sun, B., Long, Y., Zhang, H., Li, M., Duvail, J., Jiang, X., and Yin, H. 2014. Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. *Prog Polym Sci.* 39: 5.862-890.
  28. Tian, J., Deng, H., Huang, M., Liu, R., Yi, Y., and Dong, X. 2019. Electrospun Nanofibers for Food and Food Packaging Technology. P 455-516, In: H. Dang, J. Yu and X. Wang (eds), *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, Elsevier.
  29. Tripathi, S., Mehrotra, G., and Dutta, P. 2009. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications. *Int J Biol Macromol.* 45: 4.372-376.
  30. Vega-Lugo, A.C., and Lim, L.T. 2008. Electrospinning of soy protein isolate nanofibers. *J Biobased Mater Bioe.* 2: 3.223-230.
  31. Xie, J., and Hsieh, Y.L. 2003. Ultra-high surface fibrous membranes from electrospinning of natural proteins: casein and lipase enzyme. *J Mater Sci.* 38: 10.2125-2133.
  32. Yousefi Abdolmaleki, A., Zilouei, H., Nouri Khorasani, S., and Abdolmaleki, A. 2017. Optimization and characterization of electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol) nanofibers as a phenol adsorbent via response surface methodology. *Polym Advan Tech.* 28: 12.1872-1878.
  33. Zhang, Y., Zhang, C., Feng, Y., Zhang, T., Chen, Q., Chi, Q., Liu, L., Li, G., Cui, Y., and Wang, X. 2019. Excellent energy storage performance and thermal property of polymer-based composite induced by multifunctional one-dimensional nanofibers oriented in-plane direction. *Nano energy.* 56: 138-150.
  34. Zhong, J., Mohan, S.D., Bell, A., Terry, A., Mitchell, G.R., and Davis, F.J. 2018. Electrospinning of food-grade nanofibres from whey protein. *Int j biol macromol.* 113: 764-773.
  35. Zhuang, P.Y., Li, Y.L., Fan, L., Lin, J., and Hu, Q.L. 2012. Modification of chitosan membrane with poly (vinyl alcohol) and biocompatibility evaluation. *Int j biol macromol.* 50: 3.658-663.

## Fabrication of polyvinyl alcohol/chitosan /sodium caseinate nanofibers using electrospinning

Mohsen Asghari Ghajari, Yahya Maghsoudlou<sup>\*</sup>, Seid Mahdi Jafari,  
Mohammad Ghorbani

Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and  
Natural Resources, Iran

Received: 2019/08/24; Accepted: 2019/10/13

### Abstract

**Background and objectives:** Electrospinning is used to produce multi-compound nanofibers with enhanced physicochemical properties. As a promising technology, it is considered the most potent method for industrial development because of its humble mechanism and several applicable polymers. The present study investigated electrospinning of three polymers including polyvinyl alcohol, chitosan, and sodium caseinate to bring enhanced thermal resistance nanofibers.

**Materials and methods:** First, the effect of operating factors including needle to collector distance, polymer concentration, and high-voltage as critical conditions to produce nanofiber were evaluated by performing various preliminary experiments. Then, based on the D-Optimal mixture design (Design of experiments (DOE), Ver 10), electrospinning was carried out at a distance of 12 cm, voltage of 16 kV, and a flow rate of 0.5 ml/h with different ratios of three polymeric solutions (polyvinyl alcohol, chitosan, and sodium caseinate). The morphology and diameter of nanofibers were investigated using scanning electron microscopy images. According to the results, three samples were selected based on the differences in diameter size (low, medium, and high). Therefore, the physicochemical properties of these samples along with chitosan-free sample were investigated using X-ray diffraction (to determine crystallographic structure), Fourier transform infrared spectroscopy (to observe chemical changes), and thermogravimetric analysis (to determine the nanofiber's thermal stability).

**Results:** Nanofibers of polyvinyl alcohol / chitosan / sodium caseinate were successfully electrospun with mean diameters in the range from 121 to 192 nm. The nanofibers code no. 622 (i.e. 60% polyvinyl alcohol, 20% chitosan and 20% sodium caseinate), code no.811 (i.e. 80% polyvinyl alcohol, 10% chitosan and 10% sodium caseinate), and code no.721 (i.e. 70% polyvinyl alcohol, 20% chitosan and 10% sodium caseinate) exhibited the highest to the lowest size, respectively. The observed decrease of X-ray diffraction pattern peak intensity in nanofibers was attributed to the sharp decrease in the semi-crystalline structure of polyvinyl alcohol in combination with chitosan and sodium caseinate polymers as affected by the formation of hydrogen bonds and crystalline-amorphous phase compatibility. The Fourier transform infrared spectroscopy confirmed that all three polymers were fully dispersed in the nanofibers. The thermogravimetric analysis results also showed that despite the higher initial decomposition temperature of chitosan-free sample (Code no.703: i.e. 70% polyvinyl alcohol +30% sodium caseinate), this polymer may improve thermal stability over a wider temperature range.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author: [y.maghsoudlou@gau.ac.ir](mailto:y.maghsoudlou@gau.ac.ir)



**Conclusion:** Owing to the successful electrospinning and the appropriate physicochemical properties of the nanofibers as with proper thermal resistance, it can be propounded to employ chitosan, polyvinyl alcohol, and especially sodium caseinate electrospun nanofibers for implementing in severe thermal circumstances and nanoencapsulation of bioactive compounds (like the ones with hydrophobic nature).

**Keywords:** Electrospinning, Polyvinyl Alcohol, Chitosan, Sodium Caseinate, Physicochemical Properties.

