تولید و ارزیابی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های هیبریدی کربوکسی متیل سلولز تقویت شده با نانو ذرات مونت موریلونیت و TiO_2

بهرام فتحی آچاچلوئی[1*]، یونس زاهدی[2]

۱- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی- دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی- دانشگاه محقق اردبیلی
۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی- دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی- دانشگاه محقق اردبیلی

(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۱۵)

چکیده

در این تحقیق نانوکامپوزیت بر پایه بیوپلیمر کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) و از طریق افزودن نانوذرات مونت‌موریلونیت (MMT) (۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC)با روش قالب‌گیری تهیه گردید. سپس، به نمونه حاوی ۵٪ نانو رس نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) (۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC) اضافه شد تا نانوکامپوزیت هیبرید تولید شود. در نمونه‌های تولید شده ویژگی‌های مقدار رطوبت، دانسیته، جذب رطوبت و خواص مکانیکی اندازه‌گیری شدند. همچنین، توزیع نانوذرات بامیکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات سبب افزایش اندک محتوای رطوبت و متراکم‌تر شدن فیلم‌ها گردید. در حضور MMT (۵٪) از مقدار جذب رطوبت فیلم‌ها بیش از ۳۰٪ کاسته شد که با اضافه شدن TiO_2روند کاهش جذب رطوبت ادامه یافت. افزودن نانو رس سبب تقویت فیلم‌ها و افزایش مقاومت به کشش (UTS) و مدول یانگ (YM) شد که البته به تقلیل ازدیاد طول تا نقطه شکست انجامید. در ادامه، اضافه شدن TiO_2به این نانوکامپوزیت‌ها منجر به سست شدن آن‌ها و کاهش UTS و YM شد. توزیع مناسب نانوذرات در فیلم به‌ویژه در غلظت‌های پایین از طریق تصاویر SEM به اثبات رسید. در مجموع، هر چند فیلم‌های حاوی نانو رس دارای عملکرد بهتری در مقایسه با CMC بودند ولی اضافه شدن نانوذرات TiO_2 به این مجموعه سبب بهبود بسیاری از ویژگی‌های عملکردی نانوکامپوزیت‌ها شد و قابلیت استفاده از آن را به‌عنوان یک ماده بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر افزایش داد.

کلیدواژگان: نانوکامپوزیت، بسته‌بندی، زیست‌تخریب‌پذیری، کربوکسی‌متیل‌سلولز، دی‌اکسید تیتانیوم.

* مسئول مکاتبات: bahram1356@yahoo.com

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

۱- مقدمه

در عصر حاضر نگرانی در مورد مسائل زیست‌محیطی ناشی از مواد بسته‌بندی پلاستیکی حاصل از فراورده‌های نفتی و تجزیه‌ناپذیر و همچنین تقاضای مصرف‌کنندگان برای محصولات غذایی با کیفیت بالا و متنوع منجر به توسعه مواد بسته‌بندی زیست تخریب پذیر بر پایه بیوپلیمرهای طبیعی و تجدیدپذیر از جنس پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها شده است[۱]. تولید و کاربرد این بیوپلیمرها در صنعت بسته‌بندی غذا می‌تواند مزایایی مانند به تأخیر انداختن تبادل رطوبت بین ماده غذایی و محیط، کاهش تبادل گازهای تنفسی بین محیط و ماده غذایی و کاهش تعداد لایه‌های بسته‌بندی را به دنبال داشته باشد. مشکل اصلی این فیلم‌ها خصوصیات مکانیکی نسبتاً ضعیف و بازدارندگی کم در برابر رطوبت و گازها می‌باشد که باعث ایجاد محدودیت‌هایی در کاربرد این‌ها شده است [٤-۲].

کربوکسی‌متیل‌سلولز[1] (CMC) یکی از مشتقات سلولز بوده و بیوپلیمری خطی و محلول در آب است. CMC توانایی تشکیل فیلم‌های مقاوم، شفاف، پیوسته و یکنواخت را دارد. علاوه بر این، فراوانی و در دسترس بودن منابع آن و قیمت مناسب، از دیگر مزایای استفاده از این پلیمر در تولید فیلم می‌باشد. فیلم CMC به دلیل خاصیت آب‌دوستی شدید مقاومت کمی در برابر نفوذ بخار آب دارد ضمن اینکه خواص مکانیکی آن نیز قابل توجه نیست [۲].

از روش‌های بهبود خواص فیلم‌های بیوپلیمری طبیعی استفاده از پرکننده‌هایی با ویژگی‌های خاص است. مواد غیرآلی مختلفی مثل مواد جامد لایه‌ای، نانوفیبرهای سنتزی، نانولوله‌های کربنی و نانورشته‌های سلولزی را می‌توان به‌عنوان پر کننده به پلیمر افزود و نانوکامپوزیت تهیه کرد. نانوکامپوزیت‌های پلیمری بخصوص نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی به خاطر وجود ذراتی با ابعاد نانو که در ماتریکس پلیمری پخش شده‌اند خصوصیات مکانیکی، نوری، حرارتی و فیزیکوشیمیایی بهتری در مقایسه با پلیمر خالص یا کامپوزیت‌های رایج ارائه می‌کند. همچنین، مزایای دیگری مانند نفوذپذیری پایین، دانسیته کم، شفافیت و خصوصیات سطحی خوب دارند و زیست تخریب پذیری شان همچنان حفظ می‌گردد و بعد از تجزیه، مواد غیر آلی و مواد معدنی طبیعی بر جای می‌ماند [۱ و ۵]. مونت‌موریلونیت[2] (MMT) یکی از پرکننده‌های غیرآلی رسی می‌باشد که ساختار بلوری و لایه‌ای شامل ورقه‌های سیلیکات انباشته شده روی هم با نسبت نمای بالا دارد. بالا بودن نسبت نما نقش مهمی در افزایش خواص مکانیکی و فیزیکی مواد کامپوزیتی دارد. به‌طور معمول قطر صفحات سیلیکاتی در دامنه ۱۰۰۰-۱۰ نانومتر می‌باشد. استفاده از MMT به دلیل دارا بودن منشأ طبیعی، مدول بالا و بهبود ویژگی‌های مکانیکی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [٦ و ۷].

علاوه بر فواید ذکر شده در بالا برای فیلم‌های بیوپلیمری، این فیلم‌ها وسیله‌ای بسیار خوب برای افزودن موادی مانند آنتی‌اکسیدان‌ها، مواد ضد قارچی و ضد باکتریایی، رنگ‌ها و سایر مواد عمل‌گرا هستند و در واقع تبدیل به‌نوعی بسته‌بندی فعال می‌شوند. از انواع بسته‌بندی‌های فعال، بسته‌بندی حاوی مواد ضد میکروبی است که در اثر تماس ماده بسته‌بندی با سطح غذا رشد میکروب‌های بیماری‌زا و عامل فساد کنترل می‌شود. مواد ضد میکروبی مورد استفاده دارای ماهیت آلی مانند اسیدهای آلی و یا غیر آلی هستند [۱، ۸ و ۹]. در بین مواد غیرآلی تمایل زیادی به استفاده از فلزات و اکسیدهای فلزی مانند نقره، مس، روی و پلاتین به‌عنوان مواد ضدمیکروبی وجود دارد زیرا آن‌ها دارای ویژگی‌های گزینش پذیری، پایداری و مقاومت به حرارت هستند [۱۰]. دی‌اکسید تیتانیوم[3] (TiO_2) به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند ثبات شیمیایی، خاصیت فتوکاتالیستی، جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی و پرتوهای فرابنفش به‌طور گسترده‌ای در صنایع رنگ، کاغذ و پلاستیک استفاده می‌شود. غیرسمی بودن و داشتن فعالیت ضدمیکروبی علیه انواع میکروب‌ها موجب شده است تا TiO_2به‌عنوان یک افزودنی مناسب در صنعت مواد غذایی مورد توجه قرار گیرد. نانوکریستال‌های TiO_2 می‌توانند به‌عنوان گیرنده اکسیژن عمل نموده و موجب کاهش مقدار اکسیژن درون بسته-بندی مواد غذایی گردند که در مورد مواد غذایی حساس به اکسیژن حائز اهمیت است در نتیجه مواد بسته‌بندی حاوی

1. Carboxymethylcellulose

2. Montmorillonite

3. Titanium dioxide

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

نانوذرات TiO_2 ضمن ممانعت از آغاز و پیشرفت واکنش‌های اکسیداسیونی غذا، از رشد میکروب‌های هوازی نیز جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، افزودن نانو ذرات TiO_2 به بیوپلیمرها سبب بهبود خصوصیات مکانیکی و فیزیکی آن‌ها می‌شود [۱۱].

یکی از زمینه‌های مورد علاقه پژوهشگران نانوبسته‌بندی در دو دهه اخیر تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر به منظور استفاده در صنعت غذا بوده است و در تهیه این‌هاعمدتاً از نانو رس (MMT) به‌عنوان ماده تقویت کننده و پر کننده بهره گرفته شده است. در مطالعه‌ای که توسط قنبرزاده و نوشیروانی (۱۳۹۳) به انجام رسید جهت بهبود فیلم نشاسته–پلی‌وینیل الکل ازMMT استفاده شد؛ در نانوکامپوزیت حاصله ویژگی‌های نفوذپذیری به بخار آب، حلالیت در آب، ازدیاد طول، زبری، جذب رطوبت کاهش یافت درحالی‌که خصوصیات مقاومت به کشش و زاویه تماس افزایش پیدا کرد [۷].صادق‌حسنی و محمدی‌نافچی (۲۰۱٤) گزارش کردند نانو رس نه‌تنهامقاومت به کشش و قابلیت دوخت حرارتی نانوکامپوزیت بر پایه نشاسته سیب‌زمینی را ارتقا بخشید بلکه سبب افزایش بازدارندگی در برابر گازها نیز شد[۱۲]. در تحقیق دیگری به منظور تقویت فیلم خوراکی CMC–پلی‌وینیل الکل نانوذرات MMT بکار رفت. نتایج نشان داد MMT سبب کاهش نفوذپذیری به بخار آب و افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و مقاومت به کشش نانوکامپوزیت‌های تولیدی می‌شود [٦]. علاوه‌بر این‌ها، الماسی و همکاران (۲۰۱۰)، تقی‌زاده و همکاران (۲۰۱۳) و قنبرزاده و همکاران (۲۰۱٤) در تحقیقاتشان از طریق ترکیب نشاسته با CMC و اضافه کردن مونت‌موریلونیت فیلم‌های جدیدی تولید کردند؛ خصوصیات نانوکامپوزیت‌های تولیدی عمدتاً وابسته به غلظت نانو رس بود. با افزایش میزان نانو رس ویژگی‌های مقاومت به کشش، مدول یانگ و دمای انتقال شیشه‌اینانوکامپوزیت‌ها افزایش پیدا کرد درحالی‌که نفوذپذیری به بخار آب، ازدیاد طول، حلالیت در آب، جذب رطوبت و زاویه تماس تنزل یافت [۱۵–۱۳]

با توجه به قابلیت حمل و انتقال یون‌های فلزی توسط بیوپلیمرها، پژوهش‌هایی در این حوزه انجام شده است و از بیوپلیمرهایی مانند زایلان، کفیران، نشاسته، پلی‌ساکاریدهای محلول در آب سویا، گلوتن گندمو پروتئین آب‌پنیر به‌عنوان حامل نانوذراتی مانند دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده است[۲٤–۱٦].به‌علاوه، نقش مؤثر نانوذرات MMT در ساختمان نانوکامپوزیت سبب استفاده از این ترکیب در کنار بیوپلیمر و نانوذرات فلزی در برخی از مطالعات انجام یافته شده است؛ به‌عنوان نمونه، ملک‌پور و خانی (۲۰۱۵) موفق شدند با استفاده توأم از نانوذرات اصلاح شده MMT و TiO_2پایداری حرارتی فیلم پلی‌آمیدی را بهبود بخشند [۲۵]. تغییراتی که به‌واسطه حضور نانوذرات در ویژگی‌های فیلم ایجاد می‌شود به عوامل مختلفی از قبیل غلظت و نوع نانوذره، نوع بیوپلیمر و روش تهیه فیلم دارد مثلاً نانوذرات TiO_2قادرند در فیلمی در غلظت‌های کمتر از ۱٪ TiO_2سبب افزایش مقاومت به کشش گردند درحالی‌که در فیلم دیگری در غلظت ۳٪ نیز این ویژگی را بهبود می‌دهند [۲۲ و ۲۳]؛ از همین رو ضرورت دارد که به دنبال هر تغییری که در ترکیب شیمیایی یا فرایند تولید ایجاد می‌شود خصوصیات فیلم تولیدی به‌طور کامل ارزیابی گردد. مطالعات کتابخانه‌ای نشان داده است که هیچ پژوهشی در زمینه تهیه فیلم نانوکامپوزیت بر مبنای CMC و با اضافه نمودن توأم نانوذرات TiO_2 و MMT انجام نشده است؛ لذا، هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر افزودن نانوذرات MMT و TiO_2 بر ویژگی‌های رطوبت، دانسیته، جذب رطوبت و خواص مکانیکی فیلم زیست‌تخریب‌پذیر کربوکسی متیل سلولز بود. همچنین نحوه توزیع نانوذرات در ماتریکس فیلم نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲– مواد و روش‌ها

۲–۱– مواد مصرفی

کلرید کلسیم بدون آب، سولفات پتاسیم، گلیسرول و نیترات کلسیم ٤ آبه از شرکت مرک آلمان، نانو پودر دی‌اکسید تیتانیوم (با

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

میانگین اندازه ذرات ۲۰ نانومتر)، نمک سدیم CMC (CMC, 400–800 (cP, 2% in H_2O (25 °C) از شرکت سیگما الدریچ آلمان و نانو رس (سدیم مونت موریلونیت (Cloisite® Na+)) از شرکت نانوکور[4] آلمان تهیه شدند.

۲-۲- تهیه فیلم نانوکامپوزیت

۲-۲-۱- تهیه محلول نانو رس

برای تهیه محلول نانو رس ابتدا محلول مادر نانو رس از طریق افزودن ۰/۲ گرم نانو رس به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد؛ این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی با دور ۱۲۰۰ rpm مخلوط شد. سپس، به مدت ۳۰ دقیقه در التراسوند آبی با فرکانس ۳۵ kHz (Digitec, Germany Sonorex Bandelin) تحت سونیکاسیون قرار گرفت و بلافاصله بعد از اتمام برای جلوگیری از رسوب ذرات، مقدار مورد نیاز از آن برای تهیه محلولهای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC به محلول فیلم‌ساز اضافه شد.

۲-۲-۲- تهیه محلول نانو TiO_2

برای تهیه این محلول ابتدا محلول مادر نانو TiO_2از طریق افزودن ۰/۲ گرم نانو TiO_2به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد؛ این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق با دور ۱۲۰۰ rpm مخلوط شد. سپس، به مدت ۳۰ دقیقه در التراسوند آبی با فرکانس ۳۵kHz تحت سونیکاسیون قرار گرفت و بلافاصله بعد از اتمام برای جلوگیری از رسوب ذرات، مقدار مورد نیاز از آن برای تهیه محلول‌های ۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC به محلول فیلم‌ساز اضافه شد.

۲-۲-۳- تهیه فیلم خالص CMC ونانوکامپوزیت‌ها

برای تهیه محلول فیلم‌ساز ۱/۵٪ در ابتدا مقدار مورد نیاز آب مقطر تا دمای۹۵°C حرارت داده شد. سپس، CMC به تدریج اضافه شده و به مدت یک ساعت با دور ۱۲۰۰ rpm روی هیتر دارای همزن مغناطیسی بطور کامل حل شد. در مرحله بعد، گلیسرول به‌عنوان پلاستی سایزر و به مقدار ۵۰٪ وزنی-وزنی CMC به محلول فیلم‌ساز اضافه شده و حرارت‌دهی متوقف گردید در حالیکه هم زدن با دور ۱۲۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه انجام می‌شد. بعد از سپری شدن زمان لازم، هم زدن نیز متوقف شده و محلول در دمای محیط به حال خود قرار داد شد تا ضمن خنک شدن حباب‌های هوا نیز از آن خارج گردد. مقدار حدود ۲۷ گرم محلول فیلم‌ساز روی قالب‌های پلی‌استایرنی ریخته شد و خشک شدن در داخل آون با دمای ۵۰ °C به مدت ۳۰ ساعت انجام گردید.

برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی ۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی نانو رس،بعد از حل شدن کامل CMC، محلول نانو رس در غلظت‌های ۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC بصورت قطره‌قطره افزوده شد و هم زدن به مدت ۱۵ دقیقه در ۱۲۰۰ rpm ادامه یافت. در ادامه، افزودن گلیسرول و قالب‌گیری به طریق مشابه فیلم خالص CMC انجام شد.

برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوینانو رس و TiO_2،بعد از حل شدن کامل CMC، محلول حاوی نانو ذرات TiO_2در غلظت‌های ۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC بصورت قطره‌قطره اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه در ۱۲۰۰ rpm مخلوط شد. پس از آن، محلول نانو رس در غلظت‌های ۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC بصورت قطره‌قطره افزوده شد و هم زدن به مدت ۱۵ دقیقه دیگر در ۱۲۰۰ rpm ادامه یافت. در ادامه، افزودن گلیسرول و قالب‌گیری به طریق مشابه فیلم خالص CMC انجام شد. در پایان، تعداد هفت نمونه فیلم تولید شد که ترکیب آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است:

4. Nanocore

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

Table 1 Composition of fabricated films.

Film	CMC (g/100 ml distilled water)	Nanoclay (g/100 ml distilled water)	TiO_2 (g/100 ml distilled water)
CMC	1.5	0	0
CMC + 1 % MMT	1.5	0.015	0
CMC + 3 % MMT	1.5	0.045	0
CMC + 5 % MMT	1.5	0.075	0
CMC + 5 % MMT + 1% TiO_2	1.5	0.075	0.015
CMC + 5 % MMT + 3% TiO_2	1.5	0.075	0.045
CMC + 5 % MMT + 5% TiO_2	1.5	0.075	0.075

۲-۳- مشروط کردن فیلم‌ها و اندازه‌گیری ضخامت

قبل از انجام آزمون‌ها فیلم‌ها داخل دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات کلسیم ٤ آبه (رطوبت نسبی ۲±۵۰٪) در درجه حرارت ۲۳±۱ °C و به مدت ٤٨ ساعت مشروط شدند. ضخامت فیلم‌ها توسط میکرومتر دیجیتالی (QLR digit-IP54, China) و قبل از انجام آزمون‌ها تعیین و میانگین آن برای محاسبات استفاده شد.

۲-٤- آزمون‌ها

۲-٤-۱- جذب رطوبت

برای اندازه‌گیری جذب رطوبت از روش آنجل و دوفرس (۲۰۰۰) همراه با اندکی تغییرات استفاده شد[٢٦]. فیلم‌ها با ابعاد ۲×۲ سانتیمتر مربع بریده شده و سپس به مدت ۳ روز داخل دسیکاتور حاوی کلرید کلسیم بدون آب (رطوبت نسبی صفر درصد) و در دمای محیط (۲۲±۱ °C) قرار گرفتند. سپس توزین شده و داخل دسیکاتور حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم (رطوبت نسبی ۹۷٪) و دمای محیط قرار گرفت. در فواصل زمانی مشخص (٢٤ ساعت) فیلم‌ها از دسیکاتور خارج شده و توزین شدند. توزین تا زمانی که دیگر افزایش وزنی وجود نداشته باشد انجام و درصد جذب رطوبت با معادله۱ محاسبه شد:

$$\text{درصد جذب رطوبت} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

معادله (۱)

که W_0 وزن اولیه فیلم و W وزن فیلم در روز پایانی می‌باشد. این آزمون در سه تکرار انجام شد.

۲-٤-۲- محتوای رطوبت

برای اندازه‌گیری مقدار رطوبت نمونه فیلم با ابعاد ۲×۲ سانتیمتر مربع تهیه شده و داخل آون مجهز به سیرکولاتور هوا و درجه حرارت ۱۰۵±۲°C قرار داده شد تا به وزن ثابت برسد و کاهش وزنی نداشته باشد. مقدار رطوبت (بر مبنای مرطوب) با معادله ۲ محاسبه گردید:

$$\text{مقدار رطوبت}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

معادله (۲)

که W_0، وزن نمونه قبل از آون گذاری و W_1 وزن نمونه بعد از آون گذاری می‌باشد. این آزمون در سه تکرار انجام شد.

۲-٤-۳- دانسیته فیلم

فیلم‌ها در ابعاد ۲×۲ سانتیمتر مربع تهیه شده و بعد از مشروط شدن سریعاً توزین و بلافاصله ضخامت هر فیلم در چندین نقطه با میکرومتر اندازه‌گیری گردید. دانسیته فیلمبا معادله ۳ محاسبه گردید:

$$\text{دانسیته فیلم} = \frac{\text{وزن}\ (g)}{\text{سطح}\ (cm^2) \times \text{ضخامت}\ (cm)}$$

معادله (۳)

۲-٤-٤- ویژگی‌های مکانیکی

ویژگی‌های مکانیکی شامل مقاومت به کشش نهایی[5] (UTS)، ازدیاد طول تا نقطه پارگی[6] (%EB) و مدول الاستیک[7] (YM) بر اساس استاندارد ASTM D882 –02 و بوسیله دستگاه

5. Ultimate tensile strength
6. Elongation at break (%)
7. Young's modulus

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

بافت سنج STM-20(SANTAM, Eng. Design CO. LTD.) اندازه‌گیری گردید[۲۷]. فیلم‌ها در ابعاد ۸×۱ سانتیمتر مربع بریده شدند. فاصله بین دو فک قبل از شروع آزمون ۵ سانتی‌متر و سرعت حرکت فک ۵۰ mm/min بود.

۲-٤-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی[8] (SEM)

برای تعیین ویژگی‌های سطحی و توزیع نانو ذرات در قسمت سطحی فیلم‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO-1430VP) استفاده شد. نمونه‌ها قبل از بررسی با طلا پوشش داده شدند. سپس ریزنگاره‌های روبش الکترونی از نمونه‌ها در ولتاژ ۱۵ kV و با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ تهیه گردید.

۲-۵- تجزیه و تحلیل آماری

آزمایش‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. هر یک از نمونه‌های فیلم در دو تکرار تولید شد. آنالیز واریانس (ANOVA) نتایج به‌دست‌آمده با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS صورت گرفت و مقایسه میانگین‌ها به‌وسیله آزمون چند دامنه‌ای دانکن و در سطح احتمال ۵٪ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-جذب رطوبت

در رطوبت‌های نسبی بالا، رطوبت جذب شده توسط فیلم اثر پلاستی‌سایزری ایجاد کرده و باعث نرم شدن آن می‌شود که به تسهیل نفوذ مولکول‌های آب از فیلم می‌انجامد؛ به همین خاطر، تمایل به جذب رطوبت باید به حداقل ممکن برسد [۲۸]. جذب رطوبت فیلم به ساختار شیمیایی و مورفولوژی (فضاهای آزاد درون شبکه فیلم، اندازه بلور و درجه بلورینگی) فیلم بستگی دارد [۱۳]. استفاده از نانومواد می‌تواند به‌عنوان روشی مؤثر برای تقلیل جذب رطوبت فیلم و در نتیجه افزایش ماندگاری مواد غذایی باشد. نتایج پژوهش حاضر نشان داد وارد کردن نانوذرات به فرمولاسیون فیلم سبب کاهش جذب رطوبت در همه نانوکامپوزیت‌ها گردید. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با اضافه شدن نانو رس مقدار جذب رطوبت نانوکامپوزیت‌ها کاهش و از ۱۳۰٪ در فیلم شاهد به ۸۵/۸٪ در فیلم حاوی ۵٪ MMT رسید که البته مقدار کاهش معنی‌دار نبود ($p \geq 0.05$). در تحقیقات مشابه، اثر کاهنده MMT روی جذب رطوبت فیلم‌های کربوهیدراتی گزارش شده است [۱۲، ۱۳ و ۱۵]. درادامه، با افزودن TiO_2 روند کاهشی هر چند بصورت جزئی ادامه یافت و به ۷۶/۶٪ در فیلم دارای ۵٪ TiO_2 رسید. همانطور که روی شکل ۱ به وضوح دیده می‌شود مقدار جذب رطوبت نانوکامپوزیت‌ها اختلاف معنی‌داری با یکدیگر ندارند در حالیکه در نمونه‌های حاوی ۳ و ۵٪ TiO_2 مقدار جذب بطور معنی‌داری کمتر از فیلم شاهد بود ($p \geq 0.05$). علت کاهش جذب رطوبت را می‌توان این‌چنین بیان کرد که برهمکنش‌های عمدتاً هیدروژنی بین مولکول‌های MMT،TiO_2 و CMC سبب از دسترس خارج شدن بخشی از جایگاه‌های اتصال آب بیوپلیمر و فشرده‌تر شدن شبکه فیلم می‌شود در نتیجه نفوذ و جذب آب دشوارتر می‌گردد [٤، ۱۷، ۱۹، ۲۱ و ۲٤]. نتایج بدست آمده توسط محققان مختلف در توافق با مشاهدات این مطالعه بود[٤، ۱۷، ۱۹،، ۲۱، ۲٤،و ۳۰].

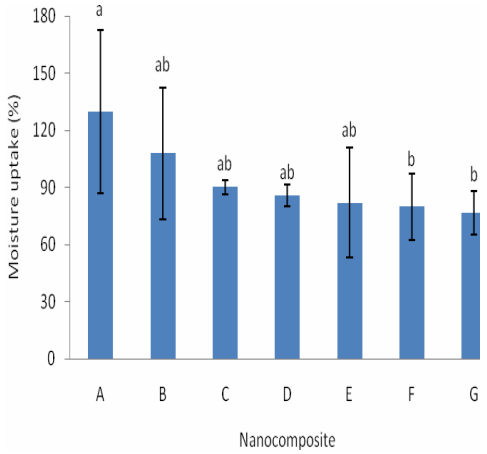

Fig 1 Moisture uptake of CMC (A), CMC/MMT 1% wt (B), CMC/MMT 3% wt (C), CMC/MMT 5% wt (D), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 1% wt (E), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 3% wt (F), and CMC/MMT 5% wt/ TiO_2 5% wt (G) nanocomposite films.

8. Scanning electron microscopy

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

۳-۲- محتوای رطوبت

مقدار رطوبت پارامتری است که حجم خالی کل اشغال شده توسط مولکول‌های آب را در ریزساختار شبکه فیلم نشان می‌دهد[۱۸]. رطوبت فیلم می‌تواند برخی خصوصیات فیلم نظیر خصوصیات حرارتی و مکانیکی را تحت تأثیر قرار دهد. مقدار رطوبت فیلم‌های بر پایه CMC در دامنه ۳۱/۶۷-۲۷/۷۵٪ قرار داشت (جدول ۲). با اینکه در اثر افزودن نانوذرات MMT و TiO_2 به فیلم CMC مقدار رطوبت نانوکامپوزیت‌ها افزایش جزئی پیدا کرد ولی اختلاف ایجاد شده معنی‌دار نبوده و تغییرات فاقد روند مشخصی بود. مشابه این پژوهش، لی و همکاران (۲۰۱۱) مشاهده کردند حضور TiO_2 در فیلم پروتئین آب پنیر سبب افزایش نامنظم مقدار رطوبت فیلم‌ها گردید[۱۸]. برخلاف تحقیق حاضر، در برخی مطالعات TiO_2 سبب کاهش مقدار رطوبت فیلم‌ها شده است [۲۲ و ۲٤].

۳-۳-دانسیته فیلم

دانسیته نانوکامپوزیت‌های تولید شده در دامنه ۱/۲۵۹-۱/۱٦۱ گرم بر سانتیمتر مکعب قرار داشت (جدول ۲). همچنان که مشاهده می‌شود با ورود نانوذرات رس مقدار دانسیته فیلم شاهد بصورت غیر معنی‌داری افزایش می‌یابد. در ادامه با اضافه شدن TiO_2 هر چند مقدار دانسیته بیشتر از نمونه شاهد بود ولی تفاوت معنی-داری با نمونه‌های حاوی MMT نداشت. احتمالاً بیشتر بودن دانسیته نانوذرات رس در مقایسه با سایر اجزاء فیلم دلیل این افزایش بود. علاوه بر این، بالاتر بودن دانسیته نانوکامپوزیت‌ها نسبت به فیلم CMC حاکی از متراکم‌تر بودن ساختار آن‌هاست. در واقع ابعاد کوچک نانوذرات اجازه می‌دهد در کل ماتریکس فیلم پخش شده و ضمن برهمکنش با بیوپلیمر، حفرات موجود در آن را پر کرده و منتج به افزایش دانسیته نانوکامپوزیت‌ها گردد. رشد دانسیته فیلم‌های حاوی TiO_2 نیز ناشی از این واقعیت بود. با افزایش دانسیته، تخلخل فیلم‌ها کاهش یافته و بهبود بازدارندگی در برابر بخار آب و گازها می‌تواند از ثمرات آن باشد.

Table 2 Density and moisture content of CMC and CMC-based nanocomposite films*.

Film sample	Density (g/cm^3)	Moisture content (w.b %)
CMC	1.161±0.065^a	27.75±4.76^a
CMC+MMT 1%	1.243±0.024^{ab}	30.00±0.17^a
CMC+MMT 3%	1.239±0.009^{ab}	31.67±2.12^a
CMC+MMT 5%	1.216±0.017^{ab}	29.62±2.90^a
CMC+MMT 5%+ TiO2 1%	1.253±0.022^b	28.74±0.29^a
CMC+MMT 5%+ TiO2 3%	1.234±0.076^{ab}	29.76±2.38^a
CMC+MMT 5%+ TiO2 5%	1.259±0.042^b	29.20±2.58^a

*Means with different letters within a column indicate significant differences ($p \geq 0.05$).

۳-٤-ویژگی‌های مکانیکی

بسته‌بندی مسئول حفاظت از غذا در برابر عوامل نامساعد خارجی و تنش‌های بیرونی تا لحظه مصرف می‌باشد؛ بنابراین، تقویت مقاومت مکانیکی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و خوراکی موجب خواهد شد که آن‌ها ضمن حفظ کیفیت غذا در مدت نگهداری، از جایگاه بهتری برای جایگزینی کامل با پلیمرهای سنتزی برخوردار گردند. نتایج اندازه‌گیری‌ها نشان داد ازدیاد طول تا نقطه شکست (EB) در همه نانوکامپوزیت‌ها کمتر از فیلم CMC بود و هیچ اختلاف معنی‌داری بین مقادیر EB وجود نداشت (شکل ۲). با اضافه کردن MMT مقدار EB به‌عنوان تابعی از غلظت افت کرد بطوریکه در فیلم حاوی ۵٪ نانو رس کشش‌پذیری تا ۲۰٪ کاهش نشان داد. افزودن نانوذرات TiO_2به مقدار ۱٪ تا حدودی تأثیر منفی MMT را جبران کرده و سبب شد EB از ۲۲/۹٪ به ۲۵/۸٪ برسد. البته با زیاد شدن غلظت TiO_2، کشش‌پذیری دوباره کاهش یافت تا جایی که مقدار EB فیلم‌های حاوی ۵٪ TiO_2 در مقایسه با فیلم شاهد ۲٤٪ کمتر بود.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

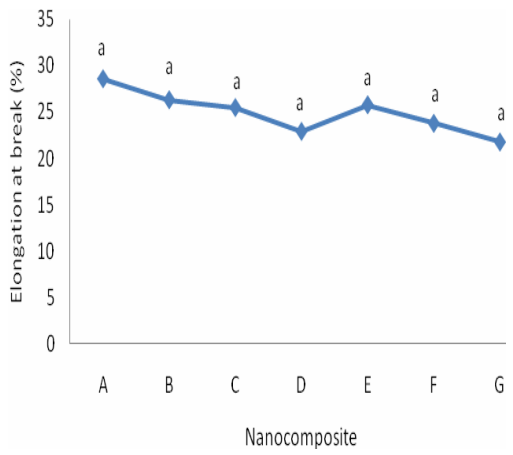

Fig 2 Elongation at break of CMC (A), CMC/MMT 1% wt (B), CMC/MMT 3% wt (C), CMC/MMT 5% wt (D), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 1% wt (E), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 3% wt (F), and CMC/MMT 5% wt/ TiO_2 5% wt (G) nanocomposite films.

هر دوی نانوذرات TiO_2 و MMT موجب افزایش مقاومت به کشش نهایی (UTS) و مدول الاستیک (مدول یانگ) (YM)، به‌عنوان معیاری از شکنندگی و سفتی نانوکامپوزیت‌ها شدند (شکل‌های ۳ و ٤).

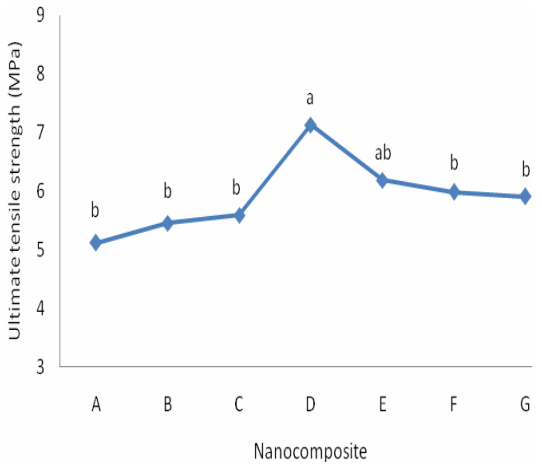

Fig 3 Ultimate tensile strength of CMC (A), CMC/MMT 1% wt (B), CMC/MMT 3% wt (C), CMC/MMT 5% wt (D), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 1% wt (E), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 3% wt (F), and CMC/MMT 5% wt/ TiO_2 5% wt (G) nanocomposite films.

مقدار UTS همه نانوکامپوزیت‌ها بیشتر از فیلم شاهد بود و UTS فیلم دارای ۵٪ MMT به‌طور معنی‌داری بیشتر از سایر نمونه‌ها (به‌جز فیلم حاوی ۱٪TiO_2) بود؛ UTS این فیلم نسبت به فیلم CMC به میزان تقریباً ٤۰٪ تقویت شده بود. با وارد شدن نانوذرات TiO_2 فیلم تضعیف شده و مقدار UTS آن‌ها در محدوده فیلم‌های حاوی ۳ و ۵٪ MMT واقع شد.

روند تغییرات YM نیز تقریباً مشابه UTS بود. مقدار YM توأم با افزایش غلظت MMT بیشتر شده و YMفیلم‌های دارای ۵٪ نانو رس به‌طور معنی‌داری بیشتر از نمونه‌های دارای ۱٪ MMT و شاهد بود. در نانوکامپوزیت‌های حاوی TiO_2 از میزان YMبه‌طور چشمگیری کاسته شد هر چند این کاهش از نظر آماری بی‌معنی بود. روی‌هم‌رفته، فیلم CMC و فیلم حاوی ۵٪ MMT به ترتیب بیشترین و کمترین EB را دارا بودند؛ به همین ترتیب، کمترین و بیشترین مقدار UTS نیز متعلق به این دو نمونه بود.

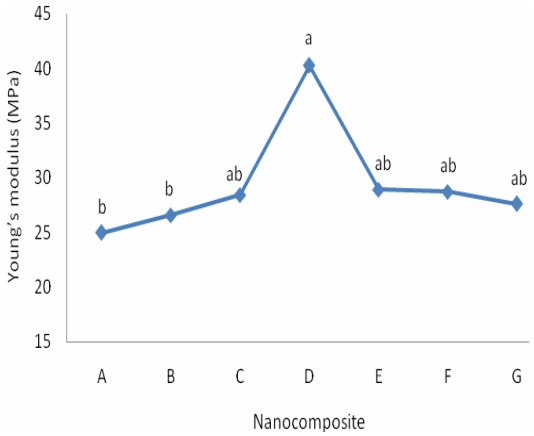

Fig 4 Young's modulus of CMC (A), CMC/MMT 1% wt (B), CMC/MMT 3% wt (C), CMC/MMT 5% wt (D), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 1% wt (E), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 3% wt (F), and CMC/MMT 5% wt/ TiO_2 5% wt (G) nanocomposite films.

تغییرات مکانیکی ایجاد شده پس از افزودن MMT به فیلم را می‌توان این‌چنین توصیف کرد که نسبت نمای زیاد لایه‌های سیلیکاتی بین لایه‌ای[9]، سطح وسیعی برای ایجاد برهمکنش‌های

9. Intercalated

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

قوی بین CMC و MMT فراهم می‌کند که به تقویت مقاومت به کشش و کاهش کشش‌پذیری فیلم‌ها می‌انجامد [۸ و ۱۳]. همسو با یافته‌های این مطالعه، گزارش‌های زیادی مبنی بر افزایش UTS و کاهش EB نانوکامپوزیت‌ها در نتیجه افزودن مقادیر کم نانو رس وجود دارد[۳، ۸، ۱۲، ۱۳ و ۱٤].

اضافه شدن TiO_2منجر به افت UTS و YM نانوکامپوزیت‌ها گردید که احتمالاً ناشی از این واقعیت است که در حضور TiO_2 که نامحلول در آب است، شبکه فیلم از حالت همگن فاصله گرفته و پیوندهای جدیدی که جایگزین پیوندهای بین MMT باCMC ایجاد می‌شوند ضعیف‌تر هستند؛ در نتیجه، در غلظت ۱٪ TiO_2فیلم در برابر کش آمدن مقاومت کمتری نشان داده و EB مجدداً افزایش می‌یابد. در ادامه، با زیاد شدن غلظت TiO_2 پارامترهای UTS و YM همچنان روند نزولی خود را حفظ کردند. در حقیقت، نانوذرات با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر برای حداقل کردن نسبت سطح به حجم خود و کاهش انرژی آزاد سیستم تمایل زیادی به متراکم و انبوهه‌ای شدن (آگلومریزاسیون) دارند؛ در نانوکامپوزیت‌های تولیدی TiO_2نسبت به سایر مواد آب‌گریزتر بوده که تمایل به انبوهه‌ای شدن را تشدید می‌کند. در اثر افزایش مقدار TiO_2، تمایل این ذرات به برهمکنش‌های بین خود و ایجاد انبوهه‌هایی از TiO_2بیشتر گردید که این انبوهه‌ها احتمالاً سبب سست شدن ماتریکس فیلم و کاهش مقاومت به کشش شدند[۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۳]. سستی بافت این نانوکامپوزیت-ها سبب شد در هنگام کشش سریعتر پاره شده و به افت دوباره EB منجر گردد. در بسیاری از منابع در مورد اثر تقویت کنندگی نانوذرات TiO_2 بخصوص در غلظت‌های پایین اتفاق نظر وجود دارد و مشابه این پژوهش، در سطوح بالاتر به دلیل پدیده آگلومریزاسیون شبکه فیلم تضعیف شده است[٤، ١٦، ١٧، ١٨، ١٩، ٢٠،و ٢٣]. با این حال، نتایج پژوهشی نشان داد که با افزایش مقدار TiO_2 از صفر تا ۵٪ میزان UTS و EB فیلم تهیه شده از پلی‌ساکاریدهای محلول در آب سویا به‌طور پیوسته دچار (به ترتیب) افزایش و کاهش شدند [۲۲]. همچنین، فی و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند TiO_2در غلظت ٦٪ نیز همچنان تقویت کنندگی روی فیلم کامپوزیت نشاسته-پلی‌کاپرولاکتون دارد[۱۷].

۳-۵-ریخت‌شناسی سطح (SEM)

جهت بررسی توزیع نانوذرات MMT و TiO_2ریزنگاره‌های سطح نانوکامپوزیت‌ها توسط SEM و با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ تهیه گردید (شکل ۵). بررسی این ریزنگاره‌ها حاکی از پخش یکنواخت نانوذرات TiO_2 و MMT در سطح نانوکامپوزیت‌ها بود. سطح فیلم شاهد نسبتاً صاف، بدون حفره، ترک و حباب هوا بود. در فیلم‌های حاوی نانوذرات و بخصوص در سطوح بالای غلظت در سطح فیلم‌ها برجستگی‌های بسیار ریزی قابل تشخیص بودند که حالت دانه‌دانه و خشن به آن‌ها دادند. با این وجود، در سطح فیلم‌های حاوی نانو رس مناطقی با رنگ روشن مشاهده می‌شود که متعلق به نانوذرات MMT است که اندازه آن‌ها از طریق آنالیز کمّی کمتر از ۲۰۰ نانومتر برآورد شد. با بیشتر شدن غلظت نانو رس، تعداد و اندازه این نقاط نیز رشد نمود بطوریکه در سطح ۳٪ نانو رس انبوهه‌هایی از MMT شروع به شکل‌گیری کردو در ۵٪ تعداد این انبوهه‌ها افزایش یافت (شکل D۵). علت احتمالی آگلومریزاسیون MMTمی‌تواند مربوط به کوتاه بودن زمان التراسوند محلول MMTو یا حتی تمایل به ایجاد پیوند بین مولکول‌های نانو رس قبل از برقراری واکنش‌های مؤثر با گروه‌های عمل‌گرای CMC در حین آماده‌سازی نانوکامپوزیت باشد. ریزنگاره‌مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ TiO_2نشان می‌دهد که این نانوذرات به‌خوبی در فیلم پخش شده‌اند. با افزایش غلظت بنا به دلایلی که در بخش خواص مکانیکی ذکر شد، آگلومریزاسیون نانوذرات TiO_2 اتفاق افتاد و سبب تضعیف بافت نانوکامپوزیت‌ها گردید. اندازه چند نمونه از نانوذرات TiO_2درون انبوهه‌های متعلق به این ماده کمتر از ٦۰-۳۰ نانومتر تعیین شد که ریزتر از نانوذرات MMT و درشت‌تر از میانگین اندازه نانوذرات TiO_2(۲۰ نانومتر) قبل از استفاده در فیلم بودند.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

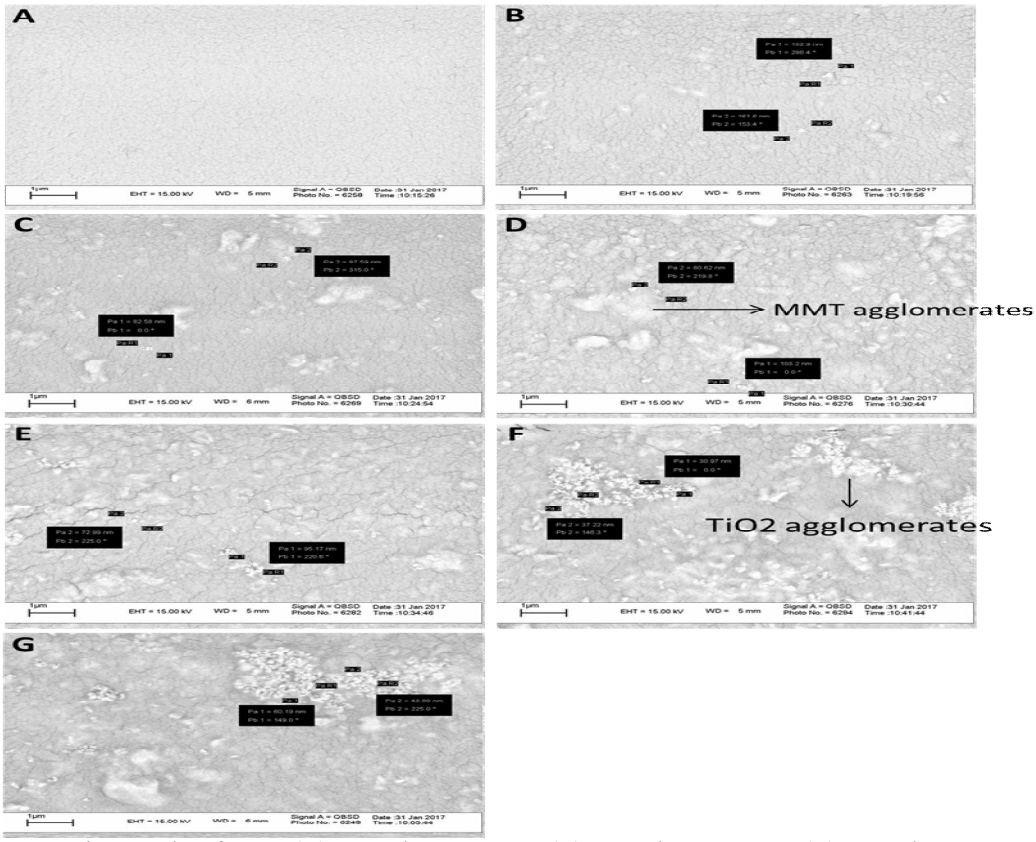

Fig 5 SEM micrographs of CMC (A), CMC/MMT 1% wt (B), CMC/MMT 3% wt (C), CMC/MMT 5% wt (D), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 1% wt (E), CMC/MMT 5% wt/TiO_2 3% wt (F), and CMC/MMT 5% wt/ TiO_2 5% wt (G) nanocomposite films.

٤- نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانوکامپوزیت‌های جدیدی بر پایه CMC و با تکیه بر پتانسیل‌های عملکردی و اصلاح‌کنندگی نانوذرات MMT و TiO_2ساخته شد. نتایج آزمون‌ها نشان دادند که اضافه کردن مواد نانو سبب متراکم‌تر شدنو کاهش جذب رطوبت نانوکامپوزیت‌ها شد که عملکردی مثبت تلقی می‌شود. در حضور MMTبر مقاومت نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در برابر تنش‌های کششی افزوده گردید که در ادامه با اضافه کردن TiO_2فیلم‌ها سست و تضعیف شدند. در حضور هر دوی نانوذرات MMT و TiO_2فیلم‌هاسفت و شکننده شده بودند.نتایج SEM ثابت نمود برهمکنش نسبتاً موفق و مناسبی بین زنجیره‌های پلیمر و نانوذرات بخصوص MMTایجاد شده است و نانوذرات بخوبی در پیکره فیلم پخش شده‌اند، البته انبوهه‌هایی به‌ویژه در غلظت‌های بالا مشاهده گردید. روی هم رفته، نانوکامپوزیت هیبرید حاوی ۵٪ MMT و ۱٪ TiO_2 به دلیل جذب رطوبت کمتر، تراکم بالاتر، ازدیاد طول و مقاومت به کشش مناسب‌تر نسبت به اکثر نانوکامپوزیت‌ها و همچنین آگلومریزاسیون کمتر نانوذرات TiO_2 بعنوان فیلمی با ویژگی‌های فیزیکی مناسب جهت استفاده بعنوان یک ماده زیست سازگار برای بسته‌بندی مواد غذایی پیشنهاد می‌شود.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

فهرست واژگان لاتین

علامت اختصاری	معادل انگلیسی	معادل فارسی	علامت اختصاری	معادل انگلیسی	معادل فارسی
CMC	Carboxymethylcellulose	کربوکسی متیل سلولز	UTS	Ultimate tensile strength	مقاومت به کشش نهایی
MMT	Montmorillonite	مونت موریلونیت	FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy	طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه
ANOVA	Analysis of variance	آنالیز واریانس	TiO_2	Titanium dioxide	تیتانیم‌دی‌اکسید
FDA	Food and drug administration	غذا و داروی آمریکا	ASTM	American Society for Testing and Materials	انجمن مواد و آزمون آمریکا
EB	Elongation at break	ازدیاد طول تا نقطه پارگی	SEM	Scanning Electron Microscopy	میکروسکوپ الکترونی روبشی
			KHz	Kilo Hertz	کیلوهرتز

۵- منابع

[1] Rhim, J-W, Ng, P. K, 2007, Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications, Critical reviews in food science and nutrition, 47(4): 411-433.

[2] Ghanbarzadeh, B, Almasi, H, Zahedi, Y, 2009, Biodegradable edible biopolymer in food and drug packaging. Tehran, Polytechnic University Press, Pp 302-306 [in Persian].

[3] Oleyaei, S. A, Almasi, H, Ghanbarzadeh, B, Moayedi, A. A, 2016a, Synergistic reinforcing effect of TiO2 and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties, Carbohydrate Polymers, 152253-262.

[4] Oleyaei, S. A, Zahedi, Y, Ghanbarzadeh, B, Moayedi, A.A, 2016b, Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO2 nanoparticles, International Journal of Biological Macromolecules, 89256-264.

[5] Díaz - Visurraga, J, Melendrez, M, Garcia, A, Paulraj, M, Cardenas, G, 2010, Semitransparent Chitosan, TiO2 nanotubes composite film for food package applications, Journal of Applied Polymer Science, 116(6): 3503-3515.

[6] Ghanbarzadeh, B, Abolghasemi-Fakhri, L, Dehghannya, J, Entezami, A. A, 1392, Comparing Permeability, Contact Angle and Thermal Properties of Carboxymethyl Cellulose based Nanocomposite Containing Two Types of Nanofillers: Nanoclay and Cellulose Nanowhiskers, Shimivamohandesishimi Iran, 32(3): 13-24.

[7] Ghanbarzadeh, B, Noshirvani, N, 1393, Properties of sodium montmorillonite-starch basedbionanocomposites: Surface topography, moisture absorption,contact angle, color properties, Journal of Food Science and Technology, 44(11): 83-94 [in Persian].

[8] Gutiérrez, M. Q, Echeverría, I. M, Bifani, V, Mauri, A. N, 2012, Carboxymethylcellulose–montmorillonitenanocomposite films activated with murta (UgnimolinaeTurcz) leaves extract, Carbohydrate Polymers, 87(2): 1495-1502.

[9] Wang, S-Y, Zhu, B-B, Li, D-Z, Fu, X-Z, Shi, L, 2012, Preparation and characterization of TiO 2/SPI composite film, Materials Letters, 83: 42-45.

[10] Dhapte, V, Gaikwad, N, More, P. V, Banerjee, S, Dhapte, V. V, Kadam, S, Khanna, P. K, 2015, Transparent ZnO/polycarbonate nanocomposite for food packaging application, Nanocomposites, 1(2): 106-112.

[11] Oleyaei, S. A, 1391, Preparation and Comparison of Physical Properties of Starch Nanobiocomposites Contain Nanoclay and Titanium Dioxide Nanoparticles, MSc Thesis,

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

Faculty of Agricultural Science, University of Tabriz [in Persian].

[12] Sadegh-Hassani, F, Mohammadi-Nafchi, A, 2014, Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysitenanoclay, International Journal of Biological Macromolecules, 67: 458-462.

[13] Almasi, H, Ghanbarzadeh, B, Entezami, A. A, 2010, Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films, International Journal of Biological Macromolecules, 46(1): 1-5.

[14] Ghanbarzadeh, B, Almasi, H, Oleyaei, S. A, 2014, A novel modified starch/carboxymethyl cellulose/montmorillonitebionanocomposite film: structural and physical properties, International Journal of Food Engineering, 10(1): 121-130.

[15] Taghizadeh, M. T, Sabouri, N, Ghanbarzadeh, B, 2013, Polyvinyl alcohol: starch: carboxymethyl cellulose containing sodium montmorillonite clay blends; mechanical properties and biodegradation behavior, Springer Plus, 2(1): 376.

[16] El-Wakil, N. A, Hassan, E. A, Abou-Zeid, R. E, Dufresne, A, 2015, Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging, Carbohydrate Polymers, 124337-346.

[17] Fei, P, Shi, Y, Zhou, M, Cai, J, Tang, S, Xiong, H, 2013, Effects of nano‐TiO2 on the properties and structures of starch/poly (ε‐caprolactone) composites, Journal of Applied Polymer Science, 130(6): 4129-4136.

[18] Li, Y, Jiang, Y, Liu, F, Ren, F, Zhao, G, Leng, X, 2011, Fabrication and characterization of TiO2/whey protein isolate nanocomposite film, Food Hydrocolloids, 25(5): 1098-1104.

[19] Liu, C, Xiong, H, Chen, X, Lin, S, Tu, Y, 2015, Effects of nano‐tio2 on the performance of high‐amylose starch based antibacterial films, Journal of Applied Polymer Science, 132(32).

[20] Ren, J, Wang, S, Gao, C, Chen, X, Li, W, Peng, F, 2015, TiO2-containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance, Cellulose, 22(1): 593-602.

[21] Sreekumar, P, Al-Harthi, M. A, De, S, 2012, Reinforcement of starch/polyvinyl alcohol blend using nano‐titanium dioxide, Journal of Composite Materials, 46(25): 3181-3187.

[22] Teymourpour, S, Mohammadi-Nafchi, A, Nahidi, F, 2015, Functional, thermal, and antimicrobial properties of soluble soybean polysaccharide biocomposites reinforced by nano TiO2, Carbohydrate Polymers, 134726-731.

[23] Zhou, J, Wang, S, Gunasekaran, S, 2009, Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO2 nanoparticles, Journal of Food Science, 74(7).

[24] Zolfi, M, Khodaiyan, F, Mousavi, M, Hashemi, M, 2014, Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO2 nanocomposite films, International Journal of Biological Macromolecules, 65340-345.

[25] Mallakpour, S, Khani, M, 2015, Potentially eco-friendly poly (amide–ester–imide)/diacid-grafted titanium dioxide/modified montmorillonitenanocomposites containing natural amino acids: spectral, morphological, and thermal properties, High Performance Polymers, 27(3): 332-341.

[26] Angles, M N, Dufresne, A, 2000, Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis, Macromolecules, 33(22): 8344-8353.

[27] ASTM, Designation D882-02. 2002. Standard method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. In Annual Book of ASTM Standards.American Society for Testing and Materials.

[28] Bourtoom, T, Chinnan, M. S, 2008, Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film, LWT-Food Science and Technology, 41(9): 1633-1641.

[29] Mallakpour, S, Madani, M, 2015, Effect of functionalized TiO2 on mechanical, thermal and swelling properties of chitosan-based nanocomposite films, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 54(10): 1035-1042.

[30] Yun, Y. H, Hwang, K. J, Wee, Y. J, Yoon, S. D, 2011, Synthesis, physical properties, and characterization of starch‐based blend films by adding nano‐sized TiO2/poly (methyl metacrylate‐co‐acrylamide), Journal of Applied Polymer Science, 120(3): 1850-1858.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]

Fabrication and evaluation of properties of carboxymethyl cellulose-based hybrid nanocomposites reinforced with titanium dioxide and montmorillonite

Fathi-Achachlouei, B. [1*], Zahedi, Y. [2]

1. Associate Professor, Dept. of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
2. Assistant Professor, Dept. of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

(Received: 2017/09/03 Accepted:2018/02/04)

In this research, carboxymethyl cellulose (CMC)-based nanocomposite films containing montmorillonite (MMT) (1, 3 and 5% wt) were fabricated via casting method.Then, hybrid nanocomposites were prepared by loading dioxide titanium (TiO_2) (1, 3 and 5% wt) nanoparticles (NPs) into nanocomposites containing 5% MMT. Moisture content, density, moisture uptake and mechanical properties of the produced films were determined. Also, surface morphology of the nanocompositeswere measured by scanning electron microscopy (SEM).The obtained results indicated that addition of NPs resulted in slightly increase of the films moisture content, and the production of denser samples. Incorporation of 5% MMT decreased moisture uptake of the nanocomposites up to 30%; this decreasing trend was maintained with TiO_2 loading. The nanoclays enhanced ultimate tensile strength (UTS) and Young's modulus (YM) of the films at the expense of elongation at break. Addition of TiO_2 into MMT-loaded nanocomposites caused to structural weakening and diminishing UTS and YM. SEM micrographs showed well-dispersed MMT and TiO_2NPs through the films surface especially at low concentrations. In conclusion, although the films loaded with nanoclays exhibited better properties than the control film, inclusion of TiO_2 improved the functional characteristics of them and extended the potential as a biodegradable packaging.

Keywords: Nanocomposite, Biodegradability, Packaging; Dioxide titanium, Carboxymethylcellulose.

* Corresponding Author E-Mail Address: bahram1356@yahoo.com

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-08-02]