

## تولید و ارزیابی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های هیبریدی کربوکسی متیل سلولز تقویت شده با نانوذرات مونت موریلونیت و $\text{TiO}_2$

بهرام فتحی آچاچلوئی<sup>۱\*</sup>، یونس زاهدی<sup>۲</sup>

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 کربوکسی متیل سلولز (CMC) و از طریق افزودن نانوذرات مونت موریلونیت (MMT) (۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC) با روش قالب‌گیری تهیه گردید. سپس، به نمونه حاوی ۵٪ نانو رس نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) (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  $\text{TiO}_2$  روند 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  $\text{TiO}_2$  به 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  $\text{TiO}_2$  به این مجموعه سبب بهبود بسیاری از ویژگی‌های عملکردی نانوکامپوزیت‌ها شد و قابلیت استفاده از آن را به‌عنوان یک ماده بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر افزایش داد.

**کلیدواژه‌گان:** نانوکامپوزیت، بسته‌بندی، زیست‌تخریب‌پذیری، کربوکسی متیل سلولز، دی‌اکسید تیتانیوم.

\* مسئول مکاتبات: bahram1356@yahoo.com

## ۱- مقدمه

در عصر حاضر نگرانی در مورد مسائل زیست‌محیطی ناشی از مواد بسته‌بندی پلاستیکی حاصل از فرآورده‌های نفتی و تجزیه‌ناپذیر و همچنین تقاضای مصرف‌کنندگان برای محصولات غذایی با کیفیت بالا و متنوع منجر به توسعه مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب 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 [۴-۲].

کربوکسی‌متیل سلولز<sup>۱</sup> (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 پرکننده 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 زیست‌تخریب پذیری شان همچنان حفظ می‌گردد

و بعد از تجزیه، مواد غیر آلی و مواد معدنی طبیعی بر جای می‌ماند [۱ و ۵]. مونت‌موریلونیت<sup>۲</sup> (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 [۶ 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 به نوعی 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 ضد میکروبی وجود دارد زیرا آن‌ها دارای ویژگی‌های گزینش پذیری، پایداری و مقاومت به حرارت هستند [۱۰]. دی‌اکسید تیتانیوم<sup>۳</sup> (TiO<sub>2</sub>) 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 ضد میکروبی علیه انواع میکروب‌ها موجب شده است تا TiO<sub>2</sub> به‌عنوان یک افزودنی مناسب در صنعت مواد غذایی مورد توجه قرار گیرد. نانوکریستال‌های TiO<sub>2</sub> می‌توانند به‌عنوان گیرنده اکسیژن عمل نموده و موجب کاهش مقدار اکسیژن درون بسته‌بندی مواد غذایی گردند که در مورد مواد غذایی حساس به اکسیژن حائز اهمیت است در نتیجه مواد بسته‌بندی حاوی

2. Montmorillonite  
3. Titanium dioxide

1. Carboxymethylcellulose

با توجه به قابلیت حمل و انتقال یون‌های فلزی توسط بیوپلیمرها، پژوهش‌هایی در این حوزه انجام شده است و از بیوپلیمرهایی مانند زایلان، کفیجان، نشاسته، پلی‌ساکاریدهای محلول در آب سویا، گلوتن گندمو پروتئین آب‌بنیر به‌عنوان حامل نانوذراتی مانند دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده است [۲۴-۱۶]. 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  $TiO_2$  پایداری 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  $TiO_2$  قادرند در فیلمی در غلظت‌های کمتر از ۱٪  $TiO_2$  سبب 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 ۴ آبه از شرکت مرک آلمان، نانو پودر دی‌اکسید تیتانیوم (با

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 نانویسته‌بندی در دو دهه اخیر تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر به منظور استفاده در صنعت غذا بوده است و در تهیه این‌ها عمدتاً از نانو رس (MMT) به‌عنوان ماده تقویت کننده و پرکننده بهره گرفته شده است. در مطالعه‌ای که توسط قنبرزاده و نوشیروانی (۱۳۹۳) به انجام رسید جهت بهبود فیلم نشاسته-پلی‌وینیل الکل از MMT 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]. صادق‌حسینی و محمدی‌نافچی (۲۰۱۴) گزارش کردند نانو رس نه‌تنها مقاومت 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 [۶]. علاوه بر این‌ها، الماسی و همکاران (۲۰۱۰)، تقی‌زاده و همکاران (۲۰۱۳) و قنبرزاده و همکاران (۲۰۱۴) 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 شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌ها افزایش پیدا کرد درحالی‌که نفوذپذیری به بخار آب، ازدیاد طول، حلالیت در آب، جذب رطوبت و زاویه تماس تنزل یافت [۱۵-۱۳].

اضافه شده و به مدت یک ساعت با دور rpm ۱۲۰۰ روی هیتر دارای همزن مغناطیسی بطور کامل حل شد. در مرحله بعد، گلیسرول به‌عنوان پلاستی سایزر و به مقدار ۰.۵٪ وزنی-وزنی CMC به محلول فیلم‌ساز اضافه شده و حرارت‌دهی متوقف گردید در حالیکه هم زدن با دور rpm ۱۲۰۰ 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 خشک 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 °C ۵۰ 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 rpm ۱۲۰۰ ادامه یافت. در ادامه، افزودن گلیسرول و قالب‌گیری به طریق مشابه فیلم خالص CMC انجام شد.

برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی نانو رس و  $TiO_2$ ، بعد از حل شدن کامل CMC، محلول حاوی نانو ذرات  $TiO_2$  در غلظت‌های ۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی CMC بصورت قطره‌قطره اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه در rpm ۱۲۰۰ 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 rpm ۱۲۰۰ 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:

میانگین اندازه ذرات ۲۰ نانومتر)، نمک سدیم CMC (، CMC, 800-400 (cP, 2% in H<sub>2</sub>O (25 °C) از شرکت سیگما الدریج آلمان و نانو رس (سدیم مونت موریلونیت ( Cloisite® (Na+)) از شرکت نانوکور<sup>۴</sup> 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 rpm ۱۲۰۰ مخلوط شد. سپس، به مدت ۳۰ دقیقه در التراسوند آبی با فرکانس kHz ۳۵ (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  $TiO_2$  از طریق افزودن ۰/۲ گرم نانو  $TiO_2$  به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد؛ این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق با دور rpm ۱۲۰۰ مخلوط شد. سپس، به مدت ۳۰ دقیقه در التراسوند آبی با فرکانس kHz ۳۵ 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 و نانوکامپوزیت‌ها

برای تهیه محلول فیلم‌ساز ۱/۵٪ در ابتدا مقدار مورد نیاز آب مقطر تا دمای °C ۹۵ حرارت داده شد. سپس، CMC به تدریج

**Table 1** Composition of fabricated films.

Film	CMC (g/100 ml distilled water)	Nanoclay (g/100 ml distilled water)	TiO <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	1.5	0.075	0.015
CMC + 5 % MMT + 3% TiO <sub>2</sub>	1.5	0.075	0.045
CMC + 5 % MMT + 5% TiO <sub>2</sub>	1.5	0.075	0.075

## ۲-۴-۲- 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 ۲۰±۱۰۵ °C قرار داده شد تا به وزن ثابت برسد و کاهش وزنی نداشته باشد. مقدار رطوبت (بر مبنای مرطوب) با معادله ۲ محاسبه گردید:

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

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.

## ۲-۴-۳- 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 فیلمها معادله ۳ محاسبه گردید:

معادله (۳)

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

## ۲-۴-۴- ویژگی‌های مکانیکی

ویژگی‌های مکانیکی شامل مقاومت به کشش نهایی<sup>۵</sup> (UTS)، ازدیاد طول تا نقطه پارگی<sup>۶</sup> (%EB) و مدول الاستیک<sup>۷</sup> (YM) بر اساس استاندارد ASTM D882-02 و بوسیله دستگاه

## ۲-۳- مشروط کردن فیلم‌ها و اندازه‌گیری

## ضخامت

قبل از انجام آزمون‌ها فیلم‌ها داخل دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات کلسیم ۴ آب (رطوبت نسبی ۰.۵۰±۲٪) در درجه حرارت ۱±۲۳ °C و به مدت ۴۸ ساعت مشروط شدند. ضخامت فیلم‌ها توسط میکرومتر دیجیتالی (QLR digit-IP54, China) و قبل از اندازه‌گیری آزمون‌ها تعیین و میانگین آن برای محاسبات استفاده شد.

## ۲-۴-۴- آزمون‌ها

## ۲-۴-۱- جذب رطوبت

برای اندازه‌گیری جذب رطوبت از روش آنجل و دوفرس (۲۰۰۰) همراه با اندکی تغییرات استفاده شد [۲۶]. 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 (۱±۲۲ °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 (۲۴ 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 معادله ۱ محاسبه شد:

$$\text{رطوبت جذب درصد} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{معادله (۱)}$$

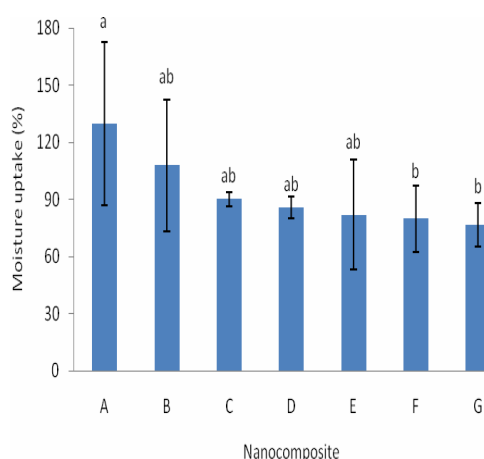
که  $W_0$  وزن اولیه فیلم و  $W$  وزن فیلم در روز پایانی می‌باشد. این آزمون در سه تکرار انجام شد.

5. Ultimate tensile strength

6. Elongation at break (%)

7. Young's modulus

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 ( $p < 0.05$ ). در تحقیقات مشابه، اثر کاهنده MMT روی جذب رطوبت فیلم‌های کربوهیدراتی گزارش شده است [۱۲، ۱۳ و ۱۵]. در ادامه، 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 ( $p < 0.05$ ). 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 [۴، ۱۷، ۱۹، ۲۱ و ۲۴]. نتایج بدست آمده توسط محققان مختلف در توافق با مشاهدات این مطالعه بود [۴، ۱۷، ۱۹، ۲۱، ۲۴ 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.

بافت سنج (STM-20(SANTAM, Eng. Design CO. LTD.) اندازه‌گیری گردید [۲۷]. فیلم‌ها در ابعاد  $1 \times 8$  سانتیمتر مربع بریده شدند. فاصله بین دو فک قبل از شروع آزمون ۵ سانتی‌متر و سرعت حرکت فک  $50 \text{ mm/min}$  بود.

## ۲-۴-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (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  $15 \text{ kV}$  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

8. Scanning electron microscopy

## ۳-۳- دانسیته فیلم

دانسیته نانوکامپوزیت‌های تولید شده در دامنه ۱/۲۵۹-۱/۱۶۱ 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 معنی‌داری 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.

## 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 ۲۴].

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

Film sample	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Moisture content (w.b %)
CMC	1.161±0.065 <sup>a</sup>	27.75±4.76 <sup>a</sup>
CMC+MMT 1%	1.243±0.024 <sup>ab</sup>	30.00±0.17 <sup>a</sup>
CMC+MMT 3%	1.239±0.009 <sup>ab</sup>	31.67±2.12 <sup>a</sup>
CMC+MMT 5%	1.216±0.017 <sup>ab</sup>	29.62±2.90 <sup>a</sup>
CMC+MMT 5%+ TiO <sub>2</sub> 1%	1.253±0.022 <sup>b</sup>	28.74±0.29 <sup>a</sup>
CMC+MMT 5%+ TiO <sub>2</sub> 3%	1.234±0.076 <sup>ab</sup>	29.76±2.38 <sup>a</sup>
CMC+MMT 5%+ TiO <sub>2</sub> 5%	1.259±0.042 <sup>b</sup>	29.20±2.58 <sup>a</sup>

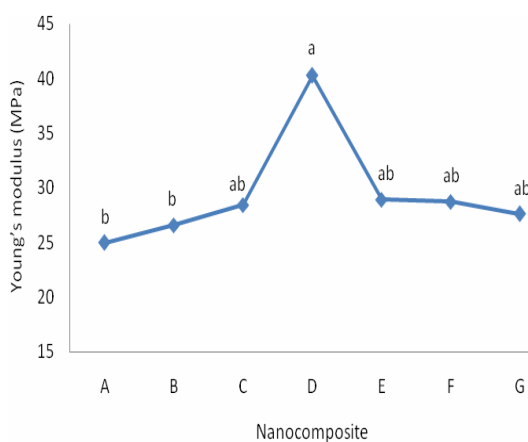
\*Means with different letters within a column indicate significant differences ( $p \geq 0.05$ ).

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  $TiO_2$  به 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 ۲۴٪ کمتر بود.

## ۳-۴- ویژگی‌های مکانیکی

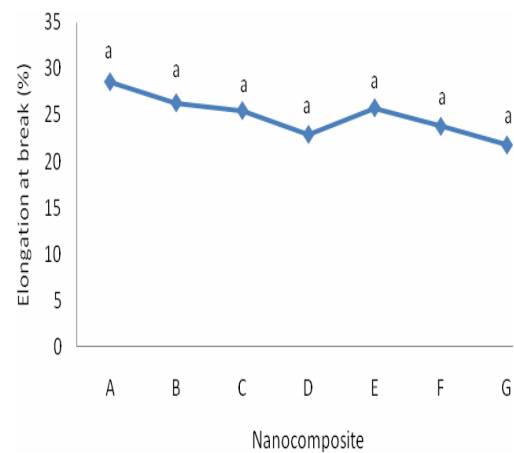
بسته‌بندی مسئول حفاظت از غذا در برابر عوامل نامساعد خارجی و تنش‌های بیرونی تا لحظه مصرف می‌باشد؛ بنابراین، تقویت مقاومت مکانیکی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و خوراکی موجب خواهد شد که آن‌ها ضمن حفظ کیفیت غذا در مدت نگهداری، از جایگاه بهتری برای جایگزینی کامل با پلیمرهای سنتزی برخوردار گردند. نتایج اندازه‌گیری‌ها نشان داد ازدیاد طول تا نقطه شکست (EB) در همه نانوکامپوزیت‌ها کمتر از فیلم CMC بود

مقدار UTS همه نانوکامپوزیت‌ها بیشتر از فیلم شاهد بود و UTS فیلم دارای ۰.۵ MMT به‌طور معنی‌داری بیشتر از سایر نمونه‌ها (به‌جز فیلم حاوی ۱٪  $TiO_2$ ) بود؛ UTS این فیلم نسبت به فیلم CMC به میزان تقریباً ۰.۴۰٪ 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 YM فیلم‌های دارای ۰.۵ MMT ناو رس به‌طور معنی‌داری بیشتر از نمونه‌های دارای ۱٪ MMT و شاهد بود. در نانوکامپوزیت‌های حاوی  $TiO_2$  از میزان YM به‌طور چشمگیری کاسته شد هر چند این کاهش از نظر آماری بی‌معنی بود. روی هم رفته، فیلم CMC و فیلم حاوی ۰.۵ 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.



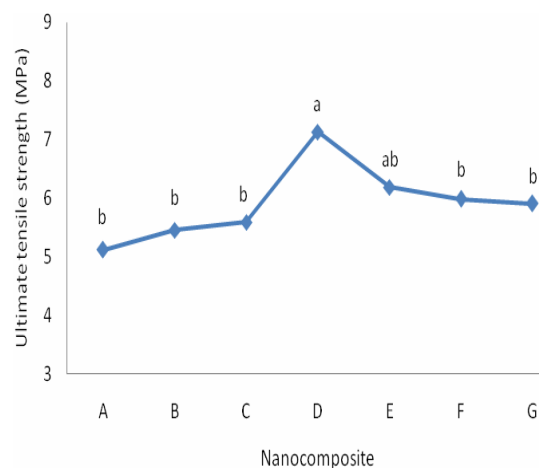
**Fig 4** Young's modulus of CMC (A), CMC/MMT 1% wt (B), CMC/MMT 3% wt (C), CMC/MMT 5% wt (D), CMC/MMT 5% wt/ $TiO_2$  1% wt (E), CMC/MMT 5% wt/ $TiO_2$  3% wt (F), and CMC/MMT 5% wt/ $TiO_2$  5% wt (G) nanocomposite films.

تغییرات مکانیکی ایجاد شده پس از افزودن MMT به فیلم را می‌توان این‌چنین توصیف کرد که نسبت نمای زیاد لایه‌های سیلیکاتی بین لایه‌ای<sup>۹</sup>، سطح وسیعی برای ایجاد برهم‌کنش‌های



**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 ۴).



**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.



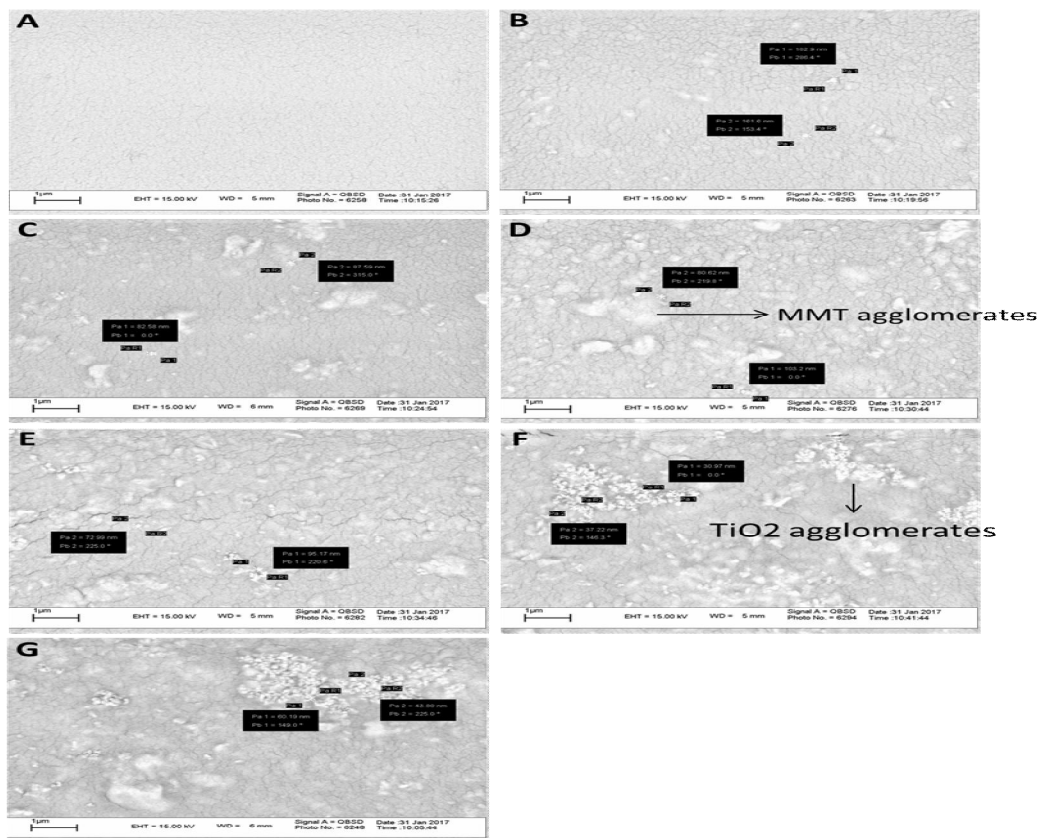
ترتیب) افزایش و کاهش شدند [۲۲]. همچنین، فی و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند  $TiO_2$  در غلظت ۰.۶٪ نیز همچنان تقویت کنندگی روی فیلم کامپوزیت نشاسته-پلی‌کاپرولاکتون دارد [۱۷].

### ۳-۵- ریزش‌شناسی سطح (SEM)

جهت بررسی توزیع نانوذرات MMT و  $TiO_2$  ریزش‌نگاره‌های سطح نانوکامپوزیت‌ها توسط SEM و با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ تهیه گردید (شکل ۵). بررسی این ریزش‌نگاره‌ها 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 کمی 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 ۵D). علت احتمالی آگلومریزاسیون MMT می‌تواند مربوط به کوتاه بودن زمان التراسوند محلول MMT و یا حتی تمایل به ایجاد پیوند بین مولکول‌های نانو رس قبل از برقراری واکنش‌های مؤثر با گروه‌های عمل‌گرای CMC در حین آماده‌سازی نانوکامپوزیت باشد. ریزش‌نگاره مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۱٪  $TiO_2$  نشان 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  $TiO_2$  درون انبوهه‌های متعلق به این ماده کمتر از ۶۰-۳۰ نانومتر تعیین شد که ریزتر از نانوذرات MMT و درشت‌تر از میانگین اندازه نانوذرات  $TiO_2$  (۲۰ نانومتر) قبل از استفاده در فیلم بودند.

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 ۱۴].

افزایش شدن  $TiO_2$  منجر 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 با CMC ایجاد می‌شوند ضعیف‌تر هستند؛ در نتیجه، در غلظت ۱٪  $TiO_2$  فیلم 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  $TiO_2$  نسبت 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  $TiO_2$  بیشتر گردید که این انبوهه‌ها احتمالاً سبب سست شدن ماتریکس فیلم و کاهش مقاومت به کشش شدند [۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۳]. سستی بافت این نانوکامپوزیت‌ها 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 [۴، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰ و ۲۳]. 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



**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<sub>2</sub> 1% wt (E), CMC/MMT 5% wt/TiO<sub>2</sub> 3% wt (F), and CMC/MMT 5% wt/ TiO<sub>2</sub> 5% wt (G) nanocomposite films.

#### ۴- نتیجه‌گیری

برهمکنش نسبتاً موفق و مناسبی بین زنجیره‌های پلیمر و نانوذرات بخصوص MMT ایجاد 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<sub>2</sub> به دلیل جذب رطوبت کمتر، تراکم بالاتر، ازدیاد طول و مقاومت به کشش مناسب‌تر نسبت به اکثر نانوکامپوزیت‌ها و همچنین آگلومریزاسیون کمتر نانوذرات TiO<sub>2</sub> بعنوان فیلمی با ویژگی‌های فیزیکی مناسب جهت استفاده بعنوان یک ماده زیست سازگار برای بسته‌بندی مواد غذایی پیشنهاد می‌شود.

در این مطالعه نانوکامپوزیت‌های جدیدی بر پایه CMC و با تکیه بر پتانسیل‌های عملکردی و اصلاح‌کنندگی نانوذرات MMT و TiO<sub>2</sub> ساخته شد. نتایج آزمون‌ها نشان دادند که اضافه کردن مواد نانو سبب متراکم‌تر شدن و کاهش جذب رطوبت نانوکامپوزیت‌ها شد که عملکردی مثبت تلقی می‌شود. در حضور MMT بر مقاومت نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در برابر تنش‌های کششی افزوده گردید که در ادامه با اضافه کردن TiO<sub>2</sub> فیلم‌ها سست و تضعیف شدند. در حضور هر دوی نانوذرات MMT و TiO<sub>2</sub> فیلم‌ها سفت و شکننده شده بودند. نتایج SEM ثابت نمود

## 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 <sub>2</sub>	Titanium dioxide	تیتانیوم‌دی‌اکسید
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

- 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 based nanocomposites: 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-montmorillonite nanocomposite 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<sub>2</sub>/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,
- [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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> nanoparticles, International Journal of Biological Macromolecules, 89256-264.
- [5] Díaz - Visurraga, J, Melendrez, M, Garcia, A, Paulraj, M, Cardenas, G, 2010, Semitransparent Chitosan, TiO<sub>2</sub> 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

- 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 TiO<sub>2</sub>, *Carbohydrate Polymers*, 134726-731.
- [23] Zhou, J, Wang, S, Gunasekaran, S, 2009, Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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 montmorillonite nanocomposites 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/poly (methyl methacrylate - co - acrylamide), *Journal of Applied Polymer Science*, 120(3): 1850-1858.
- [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/montmorillonite bionanocomposite 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 - TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/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 - tio<sub>2</sub> 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, TiO<sub>2</sub>-containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance, *Cellulose*, 22(1): 593-602.
- [21] Sreekumar, P, Al-Harhi, M. A, De, S, 2012, Reinforcement of starch/polyvinyl alcohol blend

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

Fathi-Achachlouei, B.<sup>1\*</sup>, Zahedi, Y.<sup>2</sup>

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 titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) (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 nanocomposites were 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  into MMT-loaded nanocomposites caused to structural weakening and diminishing UTS and YM. SEM micrographs showed well-dispersed MMT and  $\text{TiO}_2$  NPs 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  $\text{TiO}_2$  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