

بررسی تاثیر نانورس (مونت موریلونیت) بر ویژگیهای نفوذپذیری به بخار آب، زاویه تماس و خواص حرارتی فیلم نانوکامپوزیتی بر پایه کربوکسی متیل سلولز- پلی وینیل الکل

لیلا ابوالقاسمی فخری^۱ - بابک قنبرزاده^{۲*} - جلال دهقان نیا^۳ - علی اکبر انتظامی^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۵/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۷/۲۹

چکیده

ویژگی آب دوستی بالا، یکی از مهمترین مشکلات پلاستیکهای بسته‌بندی بر پایه بیوپلیمرهاست و ترکیب آنها با پلیمرهای سنتزی سازگار با آن‌ها و استفاده از نانوذراتی مانند نانورس به عنوان پرکننده، روشهای بهبود دهنده‌ای هستند که در سالهای اخیر مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. یکی از ارزاترین بیوپلیمرها که کاربرد گسترده‌ای در صنعت دارد، کربوکسی متیل سلولز (CMC) است و پلیمر سنتزی پلی وینیل الکل (PVA) به علت داشتن ماهیت قطبی، سازگاری خوبی با بیوپلیمرها نشان می‌دهد. در این پژوهش فیلم نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز (CMC)- پلی وینیل الکل (PVA) حاوی مقادیر ۳ تا ۱۰ درصد نانورس مونت موریلونیت (MMT) با استفاده از روش قالب گیری تولید شدند. بررسی ساختار فیلمهای نانوکامپوزیت با استفاده از آزمون پراش اشعه X (XRD) حاکی از ساختار لایه لایه^۵ فیلمها در تمام غلظتهای نانورس بود. نانوکامپوزیتهای حاوی ۱۰٪ نانورس، ۲۹/۰۶ درصد کاهش در نفوذپذیری نسبت به بخار آب را نسبت به فیلم آلیاژی نشان دادند. کمترین ویژگی آب دوستی سطحی در فیلمهای حاوی ۱۰ درصد نانوذره با زاویه تماس اولیه برابر با ۶۵/۱ درجه مشاهده شد. نتایج کالریمتری روشی افتراقی (DSC) نیز افزایش T_g فیلم حاوی ۳ درصد نانورس را در مقایسه با فیلم فاقد MMT نشان داد و در مقادیر بیشتر نانوذره (۵، ۷ و ۱۰ درصد) پدیده انتقال شیشه‌ای در فیلمها مشاهده نشد.

واژه‌های کلیدی: فیلم زیست تخریب پذیر، کربوکسی متیل سلولز، پلی وینیل الکل، نانورس، نانوکامپوزیت

مقدمه □ □ □ □ □

می‌باشند. سلولز فراوانترین بیوپلیمر موجود در طبیعت است. به دلیل فراوانی، سهولت تولید، تجدیدپذیری منابع تولید، قیمت کم و زیست تخریبپذیری بالا، توجه به استفاده از این بیوپلیمر در تولید مواد بسته‌بندی، بصورت روزافزون در حال افزایش است. کربوکسی متیل سلولز (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 (Choi & Simonsen, 2006). تاکنون مطالعات متعددی بر روی ویژگیهای فیلمهای حاصل از مشتقات سلولز و از جمله کربوکسی متیل سلولز انجام یافته است (Ayranci & Tunc, 2001, Mohanty et al., 2000, Simon et al., 1998, Debeaufort & Voilley, 1997, Park et al., 1993). نتایج مطالعات نشان داده است که فیلمهای تهیه شده از CMC دارای مقاومت مکانیکی متوسطی بوده و به نفوذ روغنها مقاومند. همچنین شفاف، فاقد بو و طعم میباشند (Park et al., 1993). مطالعات نشان داده است که هر چند نفوذپذیری و حساسیت نسبت به رطوبت فیلمهای CMC و دیگر فیلمهای حاصل از مشتقات سلولزی در مقایسه

در دهه‌های اخیر، در اثر افزایش آلودگیهای محیط زیست و به دنبال آن، تدوین استانداردهای جدید توسط سازمانهای مسئول، تلاشهای گسترده‌ای در جهت توسعه بسته‌بندیهای بر پایه بیوپلیمرهای زیستتخریبپذیر و بهبود کارایی آنها صورت گرفته است. پلیمرهای زیستتخریبپذیر مورد استفاده در تولید فیلمهای زیستتخریبپذیر را میتوان به دو دسته طبیعی (بیوپلیمرها) و سنتزی تقسیم‌بندی کرد. پلی ساکاریدها از جمله مهمترین بیوپلیمرهای مورد استفاده در تولید فیلمهای زیستتخریبپذیر

۳ و ۲- به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

*-نویسنده مسئول: Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

۴- استاد گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

5- Exfoliation

6- Glass transition temperature

با سایر فیلم‌های بیوپلیمری آب دوست کمتر می‌باشد، ولی در مقایسه با فیلم‌های سنتزی بیشتر است (Park *et al.*, 1993). به دلیل انعطاف پذیری کم و شکنندگی فیلم‌های CMC از نرم کنندوها به منظور افزایش انعطاف پذیری آنها استفاده می‌شود. در طی سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی بهبود خواص کاربردی فیلم‌های بیوپلیمری از طریق تولید فیلم‌های آلیاژی با استفاده از مخلوط کردن پلیمرهای زیستتخریب‌پذیر با بیوپلیمرها انجام گرفته است. پلی وینیل الکل (PVA)، فراوانترین پلیمر سنتزی محلول در آب است که از پلیمریزاسیون مونومر وینیل استات به پلی وینیل استات و سپس هیدرولیز آن به پلی وینیل الکل، تولید می‌شود. ماهیت قطبی و قابلیت انحلال در آب، غیرسمی بودن، استحکام کششی بالا و ویژگی‌های چسبندگی مطلوب، این ترکیب را برای استفاده در کامپوزیت‌های حاوی پلیمرهای طبیعی مناسب می‌کند (Flieger *et al.*, 2003, Bondeson *et al.*, 2007, Ahola *et al.*, 2008). اکثر فیلم‌های آلیاژی تولید شده، مخلوطی از بیوپلیمر نشاسته و یک پلیمر سنتزی می‌باشند. از دهه ۱۹۸۰ میلادی، مطالعات اولیه بر روی مخلوط نشاسته - پلی وینیل الکل به منظور تولید فیلم با استفاده از روش قالب گیری انجام گرفته است (Zhiqiang *et al.*, 1999, Chen *et al.*, 1997, Otey *et al.*, 1974). نتایج نشان داده است که پلی وینیل الکل، استحکام مکانیکی، بازدارندگی و مقاومت آبی فیلم‌های آلیاژی نشاسته را بهبود می‌بخشد (Zhiqiang *et al.*, 1999). علاوه بر این از PVA به منظور بهبود ویژگی انعطاف پذیری نشاسته نیز استفاده شده است (Follain *et al.*, 2005, Mao *et al.*, 2000). با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای، گزارش علمی معتبری مبنی بر بررسی تأثیر پلی وینیل الکل بر روی ویژگی‌های کاربردی فیلم CMC، یافت نشد.

با پیشرفت نانو تکنولوژی، مطالعه در زمینه نانو کامپوزیت‌های پلیمری سهم بزرگی از مطالعات انجام شده در راستای بهبود خواص فیلم‌های پلیمری، را به خود اختصاص داده است. نانو کامپوزیت‌ها مواد دو فازهای شامل پلیمر و پرکننده‌های آلی و غیر آلی با اشکال مختلف صفحه‌ای، کروی و لوله‌ای که حداقل در یکی از ابعاد دارای اندازه نانومتر هستند، می‌باشند. به طور کلی، نانو کامپوزیت‌ها به یکی از چهار روش زیر تولید می‌شوند (Rhim *et al.*, 2007, Gupta *et al.*, 2008, Sorrentino *et al.*, 2007):

اختلاط به حالت محلول: اساس این روش استفاده از سیستم حلالی است که پلیمر در این حلال قابل حل بوده و نانوسد و نانوسپانسیون این حلال قابل پخش باشد. با اختلاط محلول پلیمر و سوسپانسیون سیلیکات لایه‌ای، زنجیرهای پلیمر در فضای بین لایه‌های سیلیکات لایه‌ای جایگزین حلال می‌شوند. پس از خشک شدن و خروج حلال، نانو کامپوزیت پلیمر - سیلیکات لایه‌ای حاصل می‌شود.

پلیمریزاسیون در محل: این روش شامل پخش و توزیع لایه -

های نانوسد در مونومرها و سپس پلیمریزاسیون این مونومرها در فضای بین لایه‌های سیلیکاتی است. پلیمریزاسیون به وسیله حرارت یا تابش دهی، نفوذ یک آغازگر مناسب یا به وسیله آغازگر یا کاتالیست تثبیت شده به روش تعویض کاتیونی داخل فضای بین لایه‌های قبل از مرحله پخش انجام می‌گیرد.

اختلاط به حالت مذاب: فرایند اختلاط به حالت مذاب، شامل

مخلوط کردن سیلیکات لایه‌ای در حالت حرارت دهی مخلوط تا بالای محدوده نرم شدن پلیمر است. در طول فرایند حرارت دهی، زنجیرهای پلیمری به فضای گالری بین لایه‌های سیلیکات نفوذ می‌کنند.

اختلاط به حالت جامد: در این روش مخلوط خشک نانوسد و

پلیمر توسط آسیاب مخصوصی که نوعی آسیاب تویی ویژه است با یکدیگر مخلوط می‌شوند. پس از این، مخلوط برای تولید فیلم به روش حلال یا به روش اکستروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سال‌های اخیر، مطالعاتی چند روی خواص نانو کامپوزیت‌ها بر پایه بیوپلیمرهای زیستتخریب‌پذیر حاوی نانوسد در ماتریکس های پلیمری نشاسته (Huang & Yu, 2006, Wilhelm *et al.*, 2002, Park *et al.*, 2003, Park *et al.*, 2003)، آلیاژ نشاسته - پلی استر (Mc Glashan & Halley, 2003)، استات نشاسته (Xu *et al.*, 2005)، استات سلولز (Park *et al.*, 2004)، دی استات سلولز (Cho *et al.*, 2004) و متیل سلولز (Lu & Mai, 2007) به وسیله محققان انجام گرفته است. Dean *et al.* (۲۰۰۸) نیز نتایجی را در رابطه با اثر نرم کنندگی و افزایش ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم نانو کامپوزیت نشاسته - پلی وینیل الکل - مونت موریلونیت در اثر افزودن مقادیر کم پلی وینیل الکل در فیلم، به دست آورده‌اند. بهبود خواص فیلم‌های پلیمری شامل بهبود در خواص مکانیکی، حرارتی و فیزیکی‌شیمیایی در مقایسه با پلیمرهای خالص یا کامپوزیت‌های معمول می‌باشد. افزایش مدول الاستیک و استحکام با تقویت شبکه پلیمری، کاهش نفوذپذیری به گازها، افزایش مقاومت در برابر آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب، تغییر در هدایت الکتریکی و مقاومت حرارتی و یا کاهش اشتعال‌پذیری، حتی در مقادیر بسیار کم پرکننده (۵ درصد یا کمتر)، از جمله این بهبودها می‌باشند (Rhim *et al.*, 2007). با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای انجام شده، اثر نانوسد بر ویژگی‌های پلیمر آلیاژی CMC-PVA انجام نگرفته است. هدف از تحقیق حاضر، بررسی اثر نانوسد بر ویژگی‌های مربوط به نفوذپذیری به بخار آب و خواص حرارتی پلیمر آلیاژی CMC-PVA می‌باشد.

مواد و روشها

مواد

CMC با وزن مولکولی متوسط ۴۱۰۰۰ از شرکت کاراگام

محدوده زاویه $2\theta = 10^\circ - 1/5$ جمعآوری و نمودار مربوط به شدت باز تابش آنها، رسم گردید. سرعت انجام آنالیز $4^\circ/\text{min}$ و اندازه گامها 0.02° بود. پس از رسم منحنیها و تشخیص پیک پراش[□]، برای تعیین فاصله بین لایهها از قانون براگ[□] استفاده شد:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

d: فاصله بین لایههای کریستالی (nm)
 θ : از روی 2θ محاسبه میشود. 2θ نقطه‌های روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده میشود.
 λ : طول موجی است که دستگاه در آن طول موج کار میکند (0.154 nm).

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

برای انجام آزمون AFM از دستگاه میکروسکوپ پروب پویشی[□] (SPM) مدل DME / Rastroscope C26, Dualscope (ساخت کشور دانمارک) استفاده شد. برای ثبت تصاویر از پروب STM با پایه مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی $0.15 - 1/5 \text{ N/m}$ استفاده شد.

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب

برای اندازه‌گیری انتقال بخار آب از روش ASTM E96 (1995) استفاده شد. برای این کار از ویالهای مخصوصی با قطر 2 cm و ارتفاع 4/5 cm استفاده شد. در درپوش این ویالها منفذی به قطر 8 mm قرار دارد که قطعه‌های از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار میگیرد. 3 گرم سولفات کلسیم در داخل ویالها قرار داده شد. قطعه ای از فیلم بریده شده و در درپوش ویال قرار گرفته و بر روی ویال بسته شد. ویالها با تمام محتوایش توزین شده و درون دسیکاتوری حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. جهت اطمینان از حفظ حالت اشباع، اجازه داده شد که مقداری رسوب سولفات پتاسیم در کف دسیکاتور ایجاد شود. سولفات پتاسیم اشباع در دمای 25°C ، رطوبت نسبی 97 درصد ایجاد میکند. دسیکاتور در درون انکوباتور $25 \pm 1^\circ\text{C}$ قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یکبار تا رسیدن به وزن ثابت، وزن ویالها اندازه‌گیری شد.

مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلمها، از روی افزایش وزن ویالها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویالها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ویال به کل سطح فیلم که در

پارسیان، PVA با وزن مولکولی متوسط 145000 از شرکت پویان، گلیسرول و نیترات کلسیم از شرکت مرک خریداری گردید. برای اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلمها، سولفات پتاسیم و سولفات کلسیم از همین شرکت خریداری شد. سدیم مونت موریلونیت (Cloisite[®] Na⁺) با ظرفیت تغییر بار (CEC) برابر با (نانورس mequiv/100 g) از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد.

تهیه فیلم

فیلمها بر اساس روش گزارش شده در مرجع (Abolghasemi Fakhri et al., 2012) تولید شدند. 3/5 گرم CMC در 200 ml آب مقطر حل شد و همراه با همزدن به مدت 45 دقیقه در دمای 90°C حرارت داده شد. PVA به میزان 10٪ وزنی / وزنی CMC در 50 ml آب مقطر به صورت جداگانه در 90°C به مدت 40 دقیقه حرارت داده شد. مقادیر 3، 5، 7 و 10٪ نانورس (وزنی / وزنی CMC) در 100 ml آب مقطر پخش شده و به مدت 10 دقیقه تحت تیمار با امواج اولتراسوند قرار گرفت. محلول CMC و سوسپانسیون نانورس با همدیگر مخلوط شده و در 65°C به مدت 15 دقیقه همراه با همزدن نگهداری شد. سپس محلول PVA به آن اضافه شده و همزدن به مدت 30 دقیقه در دمای 65°C ادامه یافت. 1/4 ml گلیسرول (40 میلی لیتر به ازای 100 گرم CMC) به محلول اضافه شده و همزدن در دمای 65°C به مدت 20 دقیقه ادامه یافت. این محلول تا دمای اتاق خنک شده و جهت خروج حبابهای هوا به آرامی همزده شد و به مدت 10 دقیقه تحت تیمار با امواج اولتراسوند قرار گرفت. در ادامه، محلول تشکیل دهنده فیلم داخل پلیت شیشه‌ای ریخته شده و در 55°C به مدت 18 ساعت خشک شد و فیلمهای خشک شده از سطح آن جداسازی شدند. با توجه به سطح ثابت پلیت شیشه‌ای، حجمی از محلول فیلمها با ماده خشک برابر محاسبه شده و داخل پلیت ریخته شد تا در نهایت، ضخامت فیلمها تقریباً یکنواخت بوده و تأثیر ضخامت بر روی خواص فیلمها حذف شود.

اندازه‌گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلمها از میکرومتر Alton (ساخت چین) با دقت 0.1 mm استفاده شد. اندازه‌گیری در 5 نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس از آنها میانگین گرفته شد.

آزمون پراش اشعه X

آزمون پراش اشعه X توسط دستگاه Siemens D5000 (آلمان) انجام شد. برای انجام آزمون، ژنراتور تولید اشعه X در 40 kV و 40 mA تنظیم شد و نمونهها در معرض اشعه X با طول موج 0.154 nm قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در

- 1- Diffraction peak
- 2- Bragg's law
- 3- Scanning probe microscopy

دهی مرحله دوم تا دمای 300°C از روی منحنی‌های دمایی مرحله دوم حرارت دهی به دست آمده، دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) تعیین شد. T_g به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری رطوبت فیلمها

برای اندازه‌گیری میزان رطوبت، ابتدا نمونه‌های فیلم در دسیکاتور حاوی نیترات کلسیم (دمای $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ و $\text{RH} = 5\%$) به مدت ۲۴ ساعت مشروط شدند. دو گرم از هر کدام از نمونه‌های فیلم در 105°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. میزان رطوبت از این رابطه محاسبه میگردد:

$$\% \text{میزان رطوبت} = \frac{W_o - W_f}{W_o} \times 100 \quad (3)$$

W_o : وزن اولیه قبل از خشک کردن

W_f : وزن نمونه پس از خشک کردن

تحلیل آماری

همهٔ آزمونها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. آنالیز واریانس (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS نسخه ۱۱.۵ در سطح احتمال ۵٪ ($P < 0.05$) و آزمون چند دامنه‌های دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگینها انجام گرفت.

نتایج و بحث

آزمون پراش اشعه X

با بررسی فاصله بین لایه‌های کریستالی میتوان نحوه توزیع نانورس در ماتریکس پلیمری را تعیین نمود. تحقیقات متعدد نشان داده است که ویژگیهای فیزیکی شیمیایی نانوکامپوزیتها، بستگی زیادی به نوع اختلاط پلیمر و نانورس دارد. شکل ۱ منحنیهای XRD نمونه‌های مختلف را نشان میدهد. - ديفراکتوگرامها به ترتیب از پایین به بالا مربوط با این نمونهها می باشند: پودر نانورس طبیعی (MMT)، فیلم آلیاژی CMC-PVA و فیلم بیونانو کامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانورس (۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد). نتایج حاکی از آن است که نانورس طبیعی پیک پراشی را در 7° نشان میدهد. مطابق با قانون براگ: $2d \sin \theta = \lambda$ فاصله بین لایهها (d) در نانورس طبیعی برابر با $12/6$ آنگستروم محاسبه می شود.

معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب (WVTR) به دست آمد. نفوذپذیری به بخار آب (WVP) نیز طبق رابطه زیر به دست آمد.

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \cdot X \quad (2)$$

X: ضخامت فیلم (m)

P: فشار بخار آب خالص در 25°C (۳۱۶۹ Pa)

R_1 : رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۷٪)

R_2 : رطوبت نسبی در داخل ویال (۰٪)

اندازه‌گیری زاویه تماس

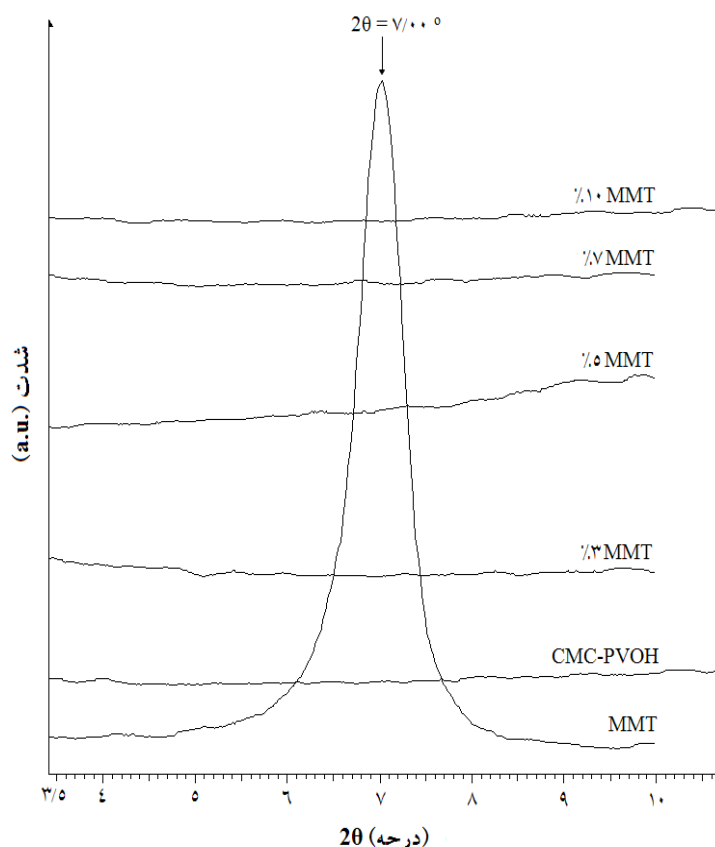
برای اندازه‌گیری زاویه تماس از روش قطره چسبنده^۱ که یک روش رایج در تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد میباشد استفاده شد. ۵ میکرولیتر آب مقطر به صورت یک قطره بر روی سطح نمونه - ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 با زوم ۶ برابر، از زاویه تماس قطره با فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت ۶۰ ثانیه عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم - ها از نرم افزار Adobe Acrobat 9 Professional استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان میدهد. زاویه تماس فیلمها با آب مقطر، در هر دو طرف قطره اندازه‌گیری شده و میانگین مقادیر به دست آمده در مورد هر قطره محاسبه شد.

اندازه‌گیری خواص حرارتی

به منظور اندازه‌گیری خواص حرارتی از دستگاه کالریمتری روبشی افتراقی (DSC) (مدل Netzsch DSC 200 F3، ساخت آلمان) استفاده شد. کالیبراسیون دستگاه توسط ایندیم و نقره صورت گرفت. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و اتمسفر نیتروژن به عنوان محیط خنثی و نیتروژن مایع به عنوان خنک کننده مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی با وزن تقریبی $5/6 \pm 7/1$ میلیگرم با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ اسکن شدند. سیکل حرارتی مورد استفاده برای هر نمونه به صورت زیر بود: مرحله اول حرارت دهی در گستره دمایی 30°C تا 300°C تحت جریان ثابت اتمسفر نیتروژن، نگهداری در دمای 300°C به مدت ۱ دقیقه در شرایط ایزوترم، خنک سازی سریع تا دمای 30°C و نگهداری در این دما به مدت ۱ دقیقه در شرایط ایزوترم، حرارت

- 1- Water vapor transmission rate
- 2- Water vapor permeability
- 3- Sessile drop
- 4- Differential Scanning Calorimetry

5- Pristine MMT



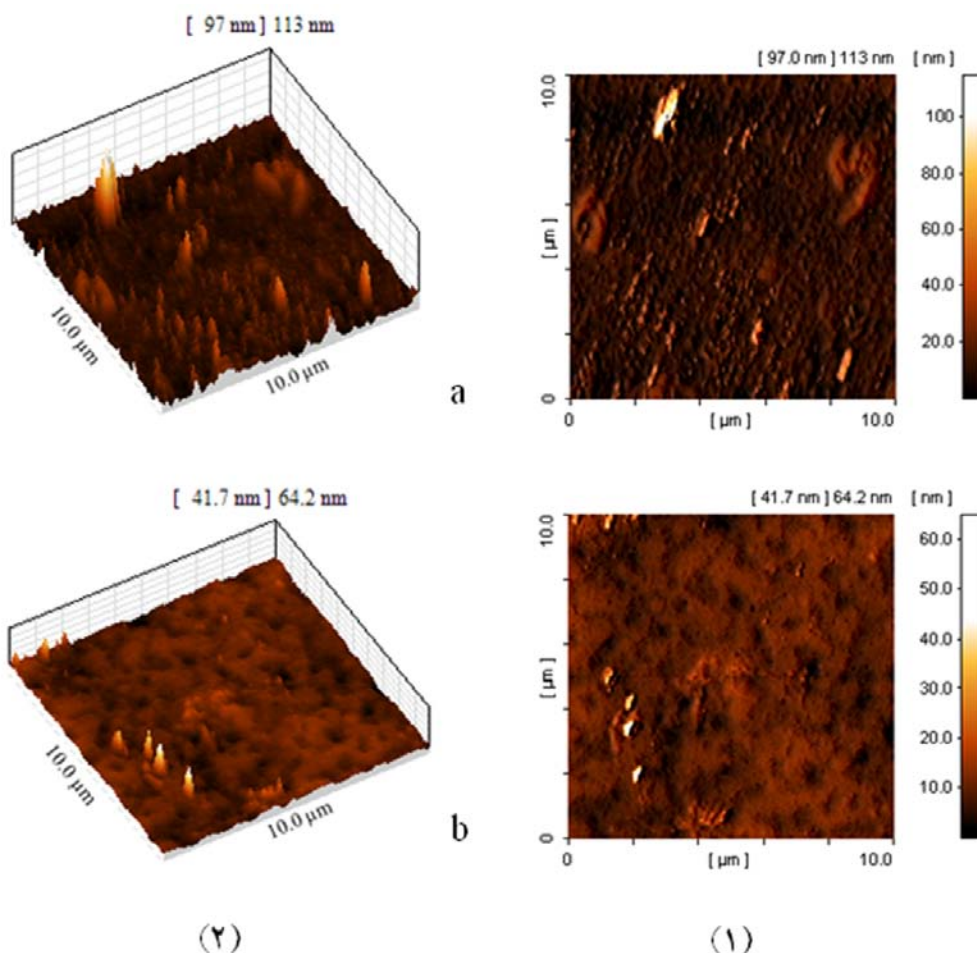
شکل ۱- منحنیهای XRD پودر نانورس طبیعی، فیلم آلیاژی CMC-PVA و فیلمهای بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف MMT

باشند (Vaia *et al.*, 2001). برهمکنشهای قوی بین گروههای هیدروکسیل و کربوکسیل CMC و گروههای هیدروکسیل PVA و نانورس، به نفوذ و پخش زنجیرهای این دو پلیمر در بین لایههای نانورس کمک میکند.

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، تکنیکی قدرتمند در مطالعه سطوح مواد بوده و اطلاعات دقیق کمی (میزان زبری) و کیفی (مورفولوژی) در زمینه توپوگرافی سطوح فیلمها در مقیاس نانومتر (که توسط روشهای دیگر امکان پذیر نیست) به دست میدهد، با این تعریف که ثبت چگونگی قرارگیری و نشان دادن عمق و ارتفاع پستی و بلندیها در یک سطح خاص از ماده را توپوگرافی مینامند. تصاویر توپوگرافی فیلمهای CMC-PVA و فیلم نانوکامپوزیت حاوی نانورس تولید شده در این پژوهش در $10 \times 10 \mu\text{m}$ Scan size در شکل ۲ نشان داده شده است. چنانچه تصاویر نشان میدهند، افزودن MMT به فیلم آلیاژی، ناهمواری سطح فیلم را کاهش داده و فیلم نانوکامپوزیت حاوی نانورس سطح یکنواختتری را در مقایسه با فیلم آلیاژی دارا است. شاید علت این مسئله نظم یافتگی بیشتر شبکه تشکیل شده حاصل از دو پلیمر در حضور نانورس و کاهش غیریکنواختی سطحی فیلم باشد.

مطابق با قانون براگ، هر چه زاویه پراش در دیفراکتوگرام حاصل کمتر باشد، d بیشتر خواهد بود یعنی فاصله بین صفحات بیشتر شده و پخش شدن پلیمر بین صفحات ذرات نانورس بهتر رخ داده است. در صورتی که حالت لایه لایه رخ دهد، پیک در زاویه 2θ بسیار کم دیده شده و یا دیگر این پیک دیده نمیشود. در فیلمهای بیونانوکامپوزیت حاصل از این تحقیق، پیک پراشی برای MMT مشاهده نمیشود (شکل ۱). عدم ظهور پیک، نشان دهنده این نکته است که اختلاط CMC-PVA و نانورس در این نوع فیلمها، از نوع لایه لایه بوده است. این نتایج نشان میدهد که زنجیرهای پلیمر CMC و PVA قادرند وارد فضای بین لایههای نانورس شوند و لایهها کاملاً در سرتاسر ماتریکس پخش گردند و اختلاط از نوع لایه لایه کامل حاصل شود. در اختلاط نانورس و پلیمر، چنانچه میزان سازگاری بین دو ماده بالا باشد، ذرات کریستالی نانورس به طور کامل در ماتریکس فیلم پخش شده و با تشکیل حالت آمورف در فیلم، منجر به عدم مشاهده پیک پراش XRD میشود (Morgan & Gilman, 2003). بدین ترتیب در فیلمهای نانوکامپوزیت تولید شده در این پژوهش نیز با ایجاد حالت کاملاً آمورف در فیلمها، نواحی کریستالی در دیفراکتوگرامها مشاهده نمیشود. نحوه اختلاط نانورس و پلیمر به عوامل زیادی بستگی دارد؛ از جمله مهمترین این عوامل وزن مولکولی پلیمر و برهمکنشهای بین نانورس و زنجیرهای پلیمر می



شکل ۲- تصاویر توپوگرافی دو بعدی (۱) و سه بعدی (۲) فیلم آلیاژی CMC-PVA (a) و فیلم بیونانو کامپوزیت CMC-PVA-MMT (b)

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب

انتقال بخار آب از فیلمها به دو فاکتور حلالیت و نفوذپذیری مولکولهای آب در ماتریکس فیلم بستگی دارد (Gontard *et al.*, 1994a, 1994b). همانطور که در جدول ۱ مشاهده میشود، افزودن MMT منجر به کاهش معنیداری در ویژگی نفوذ پذیری نسبت به بخار آب فیلمها شده است و با افزایش میزان MMT، WVP فیلمهای نانوکامپوزیت به طور معنیداری کاهش نشان داده است. WVP برای نمونه شاهد (CMC-PVA) 1.17×10^{-11} g/m.s.Pa محاسبه شده که در فیلم حاوی ۳، ۵ و ۷٪ MMT به ترتیب $1.0/26$ ، $1.9/66$ و $2.9/06$ ٪ کاهش یافته است ($P < 0.05$). در غلظت ۱۰٪ MMT فیلمهای نانوکامپوزیت، کمترین WVP برابر با 0.83×10^{-11} g/m.s.Pa را نشان دادهاند. کاهش WVP با افزایش میزان نانورس، با نتایج مطالعات سایر محققین در مورد تأثیر نانورس بر روی WVP فیلمهای حاصل از سایر بیوپلیمرها مطابقت دارد. Park و همکاران (۲۰۰۲) نانوکامپوزیتهایی از نشاسته

را با روش مذاب تولید و اثر مونت موریلونیت طبیعی (Cloisite Na⁺) و سه نوع مونت موریلونیت اصلاح شده Cloisite، Cloisite 30B و Cloisite 6A و 10A را در مقادیر یکسان در فیلمها بررسی کردهاند. ویژگی نفوذپذیری به بخار آب با افزودن هر چهار نوع MMT بهبود پیدا کرده است. مشاهده شده است که ویژگی نفوذپذیری به بخار آب فیلمها به میزان پخش نانورس بستگی دارد. در مطالعه‌های دیگر بررسی اثر MMT بر روی WVP فیلم نشاسته (در غلظت صفر تا ۲۱٪)، کاهش WVP فیلمها را نشان داده است (Tang, 2008). ایجاد مسیر زیگزاگی و طولیل برای عبور مولکولهای بخار آب دلیل این کاهش بیان شده است. Casariego و همکاران (۲۰۰۹) نیز کاهش در WVP فیلم کیتوزان را در مقدار ۳-۱٪ نانورس گزارش کردهاند. کاهش در WVP به حضور ذرات نانورس با نسبت زمینه بالا[□] و ایجاد مسیر زیگزاگی و طولیل برای نفوذ مولکولهای بخار آب نسبت داده شده است.

1- Diffusivity

2- Aspect ratio

جدول ۱- WVP- فیلمهای بر پایه CMC-PVA حاوی درصدهای مختلف نانورس

میزان MMT (گرم بر ۱۰۰ گرم CMC)	*WVP (g/m. s. Pa) $\times 10^{-10}$
صفر	7.17 ± 0.31^a
۳	7.05 ± 0.28^b
۵	6.94 ± 0.24^c
۷	6.83 ± 0.22^d
۱۰	6.83 ± 0.28^d

*: حروف غیرمشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است
ضخامت تمام نمونهها برابر با ۱۰۰ میکرون میباشد.

صورت قطرات جداگانه بر روی سطح میماند و نمیتواند آن را ترکند. در این حالت، زاویهی تماس بیشتر از ۹۰ درجه است. سطوح آب دوست (نظیر سطوح فیلمهای کربوهیدراتی) به دلیل تمایل به واکنش با مولکولهای آب باعث پهن شدن قطره‌های آب بر روی سطح می‌شوند (زاویهی تماس کمتر از ۹۰ درجه). هر چه آب دوستی سطح کمتر شود، قطره را وامیدارد به شکلی در آید که سطح کمتری را داشته باشد. به عبارت دیگر زاویهی تماس افزایش مییابد. مواد مورد استفاده در بسته‌بندی باید تا حد امکان حساسیت به رطوبت کمتری را دارا باشند. بنابراین هر چه زاویهی تماس قطره‌های آب با فیلم بسته‌بندی بیشتر باشد، آن ماده قابلیت بیشتری برای اهداف بسته‌بندی را دارا مییابد، و بالعکس. نتایج آزمون زاویۀ تماس آب مقطر با سطح فیلمهای CMC-PVA و نانوکامپوزیت‌های CMC-PVA-MMT در زمان اولیه و پس از گذشت ۶۰ ثانیه و همچنین درصد کاهش زاویۀ تماس ۶۰ ثانیه پس از قطرگذاری، در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان میدهد که زاویۀ تماس اولیه فیلمهای بیونانو کامپوزیت، به طور معنی داری بیشتر از فیلم آلیاژی CMC-PVA میباشد. این مقدار در فیلم حاوی ۳٪ MMT ۴۹/۳ درجه است و با افزایش میزان MMT به طور معنی داری افزایش یافته است (جدول ۲). به علاوه در صد کاهش زاویۀ تماس پس از ۶۰ ثانیه نیز با افزودن نانورس و افزایش مقدار نانورس در نانوکامپوزیتها، کاهش نشان داده است (جدول ۲).

بر خلاف یافته‌های تحقیق حاضر، Cytas و همکاران (۲۰۰۸)، Tunc و همکاران (۲۰۰۷) و الماسی و همکاران (۲۰۱۰) نتایجی را در مورد کاهش زاویۀ تماس و افزایش ویژگی ترشوندگی سطحی فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - نانورس و گلوتن گندم - نانورس گزارش کرده‌اند. آنها این رفتار را به وجود گروه‌های OH- در مولکولهای نانورس نسبت داده و بیان کرده‌اند که سدیم مونت موریلونیت، به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل ماده‌های آب دوست به حساب می‌آید و تمایل قطرات آب به برقراری پیوند با این گروهها، باعث کاهش زاویۀ تماس در فیلمهای حاوی نانورس می‌شود.

هر چه لایه‌های نانورس در ماتریکس بیوپلیمر بیشتر و بهتر پخش شوند، این مسیرهای زیگزاگی بیشتر شده و بازدارندگی فیلم در برابر بخار آب و گازها بیشتر میشود. با توجه به این موضوع، اهمیت نوع و نحوه پخش نانورس در ماتریکس فیلم مشخص میشود. به عنوان مثال Yano و همکاران (۱۹۹۷) با مطالعه رابطه بین میزان نفوذپذیری پلیمر و نوع پخش لایه‌های نانورس، به این نتیجه رسیدند که بیشترین بازدارندگی زمانی حاصل میشود که پخش نانورس به صورت لایه لایه باشد. نتایج مشابهی توسط محققین دیگر در این رابطه به دست آمده است (Tang, 2008, Park et al., 2002, Casariego et al., 2009). از طرف دیگر میتوان کاهش نفوذپذیری به بخار آب را به ایجاد برهمکنشهای قوی بین نانورس و پلیمرهای تشکیل دهنده ماتریکس فیلم نسبت داد. در واقع این برهمکنشها پارامتر نفوذپذیری را که در تعیین میزان نفوذ پذیری بسیار مؤثر است، تحت تأثیر قرار میدهند. به نظر میرسد که فاکتور حلالیت، نتوانسته است چندان در WVP مؤثر باشد چون MMT به علت داشتن گروه‌های آب دوست میتواند موجب افزایش حلالیت آب در ماتریکس پلیمری شود.

زاویۀ تماس

یک معیار مناسب برای تعیین میزان حساسیت به رطوبت فیلم‌های بیوپلیمری که از آب دوستی بالایی برخوردارند، آزمون زاویۀ تماس میباشد. در واقع آزمون زاویۀ تماس یکی از آزمونهای رایج در مورد تعیین میزان آب دوستی و قابلیت ترشوندگی سطحی فیلمها میباشد. به طور کلی نیروهای بین مولکولی را به دو دسته اصلی تقسیم میکنند: نیروی چسبندگی و نیروی چسبندگی سطحی یا پیوستگی. زاویهی تماس معیاری است از نیروی چسبندگی سطحی به نیروی چسبندگی. در مورد اندازه‌های زاویهی تماس، دو حالت کلی را میتوان در نظر گرفت: ۱- چنانچه نیروی چسبندگی سطحی از نیروی چسبندگی بیشتر باشد، مایع بر روی سطح پهن شده و آن را ترک میکند. در این حالت، زاویهی تماس کمتر از ۹۰ درجه است. ۲- اگر نیروی چسبندگی از نیروی چسبندگی سطحی بیشتر باشد، مایع به

جدول ۲- مقادیر زاویه تماس فیلمهای بر پایه CMC-PVA حاوی درصد‌های مختلف نانورس*

میزان نانورس (%)	زاویه تماس در زمان اولیه (درجه)	زاویه تماس پس از ۶۰ ثانیه (درجه)	کاهش زاویه تماس (%)
صفر	49.0 ± 0.183^d	43.5 ± 0.186^d	11.0 ± 0.182^a
۳	49.3 ± 0.94^d	44.2 ± 1.05^d	10.3 ± 1.11^a
۵	51.8 ± 0.9^c	47.9 ± 0.66^c	7.5 ± 1.15^b
۷	60.4 ± 1.34^b	56.6 ± 1.00^b	$6.3 \pm 0.185^{b,c}$
۱۰	65.1 ± 1.23^a	61.5 ± 0.186^a	5.5 ± 0.67^c

*: حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است.

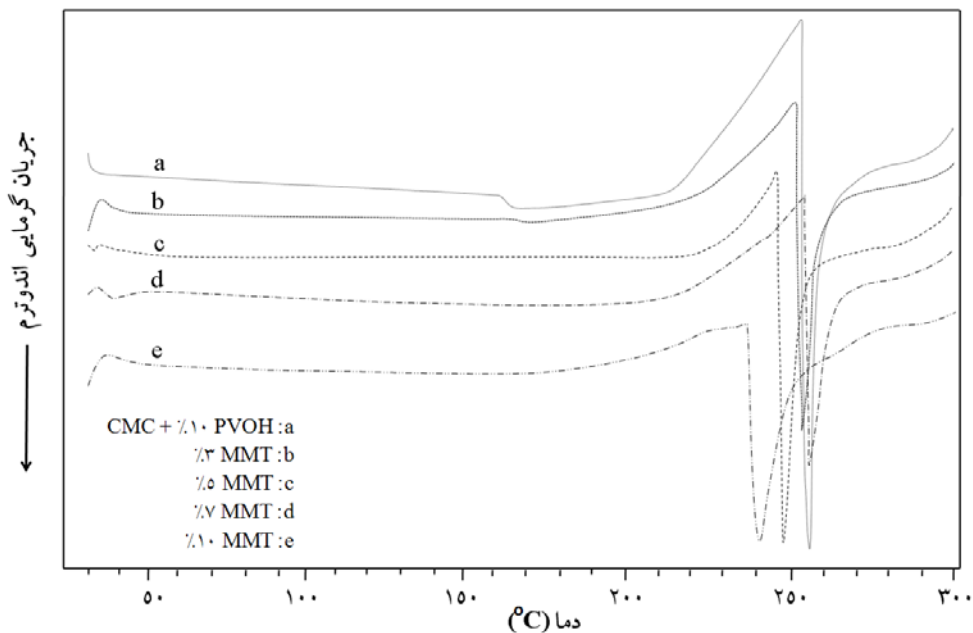
تغییرات زاویه تماس قطره در سطح یک فیلم ناشی از ۱- جذب سطحی توسط گروه‌های عاملی آب دوست موجود در سطح فیلم و در نتیجه پخش قطره در سطح فیلم و ۲- نفوذ سطحی قطره به داخل فیلم (در نتیجه زبری سطح) میباشد. با توجه به حضور گروه‌های هیدروکسیل در نانورس، میتوان چنین ادعان داشت که افزودن نانورس به فیلم آلیاژی CMC-PVA باعث افزایش گروه‌های عاملی آب دوست در سطح فیلم خواهد شد و افزایش مقدار MMT افزوده شده، افزایش تعداد گروه‌های OH- موجود در سطح فیلم را در پی خواهد داشت. با در نظر گرفتن این نکته و با توجه به افزایش زاویه تماس قطره با افزودن MMT به فیلم، و افزایش زاویه با افزایش غلظت نانورس، میتوان نتیجه گرفت که عامل دوم مؤثر بر روی زاویه تماس، در مقایسه با عامل اول تأثیر بیشتری بر روی زاویه تماس قطره داشته است. به عبارت دیگر، کاهش منافذ و فضاهای خالی در سطح فیلم (زبری) در نتیجه افزودن نانورس، باعث جلوگیری از نفوذ سطحی قطره در سطح فیلم شده و با وجود ازدیاد گروه‌های عاملی آب دوست، شاهد افزایش زاویه تماس قطره هستیم. (نتایج آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در این پژوهش، کاهش زبری سطح فیلمها را با افزودن نانورس نشان داد که تأییدی بر بحثهای ارائه شده است.)

خواص حرارتی

مواد بیوپلیمری به طور معمول شامل بخشهای آمورف و کریستالی هستند و مقدار هر بخش بسته به نوع ماده میتواند متفاوت باشد. مواد آمورف و نیمه آمورف در دمای مرسوم به دمای انتقال شیشه‌های (T_g) از حالت جامد شیشه‌های به شکل لاستیکی در می‌آیند. هر ماده دارای T_g ویژه خود میباشد. در دمای بالاتر از T_g مواد پلیمری نرم و لاستیکی و در دماهای زیر آن به صورت شیشه‌های و سفت می‌باشند. پدیده انتقال شیشه‌های از جنبه‌های مختلف حائز اهمیت بالایی در مواد بسته‌بندی میباشد (Wang et al., 2003, Ghanbarzadeh et al., 2008): ۱- در دمای بالاتر از دمای T_g معمولاً نفوذپذیری فیلمهای پلیمری نسبت به گازها و بخار آب

افزایش مییابد. بدین ترتب محدوده دمایی که یک پلیمر میتواند به عنوان یک بازدارنده در برابر گازها و بخار آب عمل کند به دمای انتقال شیشه‌های آن پلیمر مربوط است. در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌های بینظمی، حجم آزاد و تحرک زنجیرها افزایش می یابد و فضاهای خالی افزایش یافته و در نتیجه نفوذپذیری بیشتر می شود. هر قدر دمای انتقال شیشه‌های پلیمر بالاتر باشد، آن در محدوده دمایی وسیعتری میتواند به عنوان پوشش و بازدارنده خوب عمل کند. ۲- دانستن T_g به منظور تعیین دمای لازم برای قالب گیری حرارتی و اکستروژن مهم است.

در منحنی DSC بیوپلیمر CMC، سه نوع انتقال فاز ذوب، تبلور (انتقال فاز های مرتبه اول) و انتقال شیشه‌های (انتقال فاز مرتبه دوم) مشاهده میشود که شاخص پلیمرهای نیمه کریستالی است (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۰، قنبرزاده و الماسی، ۲۰۱۱). تبلور و ذوب به ترتیب بصورت پیکهای گرمازا و گرماگیر در منحنی DSC ظاهر میشوند و مربوط به نواحی بلوری پلیمر هستند و انتقال شیشه‌های بصورت تغییر تدریجی گرماگیر ظاهر میشود که مربوط به نواحی آمورف پلیمر می باشد. منحنیهای دمایی مرحله دوم حرارت دهی DSC فیلم CMC حاوی ۱۰٪ پلی وینیل الکل و فیلمهای بیونانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف MMT، در شکل ۳ نشان داده شده است. در همه منحنیها پیک گرماگیر ذوب مشاهده میشود. پیک گرماگیر مربوط به فیلم کربوکسی متیل سلولز - پلی وینیل الکل، در دمای $255/1^\circ\text{C}$ مشاهده شد. پدیده انتقال شیشه‌های در فیلم آلیاژی، کاملاً مشخص بوده و در $164/3^\circ\text{C}$ تعیین شد. چنان چه در شکل ۳ نیز مشخص است، افزودن نانورس به فیلم آلیاژی (به استثنای غلظت ۷٪ نانوذره) باعث کاهش جزئی دمای ذوب شده است. با افزایش میزان نانورس از صفر به ۳٪، پیک ذوب از $255/1^\circ\text{C}$ به $252/3^\circ\text{C}$ منتقل شده است. از طرف دیگر با افزودن ۳٪ نانورس، شاهد افزایش جزئی دمای انتقال شیشه‌های هستیم. به طوری که T_g از $164/3^\circ\text{C}$ برای فیلم آلیاژی به $166/3^\circ\text{C}$ برای فیلم نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانورس افزایش یافته است. علاوه بر این، وسعت ناحیه انتقال شیشه ای نیز کاهش یافته است (شکل ۳).



شکل ۳- منحنیهای DSC فیلمهای بر پایه CMC-PVA حاوی درصدهای مختلف نانورس

باعث محدود شدن حرکت‌های سگمنتی و قطعه‌ای و متعاقب آن بالا رفتن دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) می‌شود. طبق مطالعات کتابخانه‌ای انجام یافته گزارشی مبنی بر اثر افزودن MMT بر روی ویژگیهای حرارتی فیلم CMC یا فیلم آلیازی CMC با پلیمری دیگر یافت نشد. T_g پودر CMC در حدود 99°C گزارش شده و بیان شده است که در فیلم CMC خالص این مقدار به حدود 75°C کاهش مییابد (قنبرزاده و الماسی، ۲۰۱۱). همچنین مشخص شده است که T_g فیلمهای بر پایه CMC به میزان پلاستی سایزر موجود در فیلم بستگی دارد و مقدار آن در برخی از فیلمهای CMC نرم شده، به حدود $69-71^\circ\text{C}$ کاهش مییابد (قنبرزاده و الماسی، ۲۰۱۱). Xu و همکاران (۲۰۰۵) نانوکامپوزیتهای بر پایه استات نشاسته را با استفاده از چهار نوع نانورس (Cloisite 10A، Cloisite 30B، Cloisite 20A و Cloisite 25A) با روش مذاب تولید و بررسی کرده‌اند. این محققان نشان داده‌اند که افزودن نانورس آلی به ماتریکس استات نشاسته، دمای انتقال شیشه‌ای فیلمها را بسته به نوع نانورس به اندازه $14-6^\circ\text{C}$ افزایش میدهد. این محققان بیان کرده - اند که نفوذ پلیمر در فضای گالری نانورس، تحرک موضعی زنجیرهای استات نشاسته را محدود کرده و بدین ترتیب T_g را افزایش میدهد. در مطالعه‌های دیگر کاهش دمای ذوب در نتیجه افزودن MMT به فیلم سلولز گزارش شده است (Delhom et al., 2009). ایجاد تغییر در ناحیه بلوری در اثر افزودن MMT دلیل این پدیده بیان شده است. همچنین افزایش T_g و دمای ذوب در اثر افزودن MMT به فیلم بیوکامپوزیت نشاسته - کربوکسی متیل سلولز توسط محققین گزارش شده است (الماسی و همکاران، ۲۰۱۰). این محققین افزایش

افزایش T_g در نانوکامپوزیت، نشان دهنده این است که نفوذ لایه - های نانورس در فضای بین زنجیرهای ماتریکس، در نواحی آمورف اتفاق افتاده است. قرارگیری لایه‌های نانورس در بین زنجیرها و برقراری پیوند با آنها باعث افزایش نظم و انسجام ساختاری نواحی آمورف و تبدیل نواحی آمورف به قسمتهای بلوری میشود. از طرف دیگر با افزودن ۳٪ MMT، در اثر کاهش نظم زنجیرها در ناحیه بلوری، دمای ذوب کاهش یافته است. این نتایج نشان میدهند که تاثیر نانورس در غلظت ۳٪ بر دو ناحیه آمورف و بلوری در این فیلم نسبتاً متفاوت است. در نانوکامپوزیتهای حاوی ۵٪ نانورس، پیک ذوب در دمای $248/6^\circ\text{C}$ مشاهده میشود. با افزایش مقدار نانورس به ۷ و ۱۰٪، دمای ذوب به ترتیب برابر با $255/1^\circ\text{C}$ و $240/3^\circ\text{C}$ محاسبه شد. در منحنی دمایی نانوکامپوزیتهای حاوی ۵، ۷ و ۱۰٪ نانورس T_g مشاهده نمیشود. به طور کلی میتوان گفت دلیل اصلی کاهش دمای ذوب با میزان نانورس درون نانوکامپوزیت، کاهش بلورینگی ساختار نانوکامپوزیت بخاطر ورود نانورس و برهم ریختن ساختار بلوری آن میباشد. لذا با افزایش نانورس دمای ذوب هم کم می‌شود. همچنین دلیل اصلی افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و حذف پدیده انتقال شیشه‌ای با ورود نانورس درون نانوکامپوزیت را می‌توان بوسیله تئوری حجم آزاد^۱ بیان کرد. بر اساس این تئوری، با ورود ذرات معدنی نانورس به درون شبکه پلیمری، حجم آزاد برای حرکت‌های قطعه‌ای^۲ زنجیرهای اصلی پلیمر کاهش یافته و در نتیجه

- 1- Free Volume Theory
- 2- Segmental Motions

نانورس میتواند نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم آلیاژی کربوکسی متیل سلولز- پلی وینیل الکل را کاهش دهد. افزایش زاویه تماس فیلم آلیاژی در اثر افزودن نانورس حاکی از کاهش ویژگی آب دوستی سطحی آن بود. نتایج حاصل از DSC افزایش دمای انتقال شیشه‌های را در مقدار ۳ درصد نانوذره افزوده شده نشان داد. با افزایش در مقدار نانورس، پدیده انتقال شیشه‌های مشاهده نشد. دمای ذوب فیلم‌های نانوکامپوزیت در هیچ کدام از سطوح نانورس افزوده شده نسبت به فیلم آلیاژی بیشتر نبود که نشان دهنده عملکرد متفاوت MMT در نواحی کریستالی و آمورف فیلم CMC-PVOH میباشد.

دمای انتقال شیشه‌های را از $162/1^{\circ}\text{C}$ به $174/3^{\circ}\text{C}$ در اثر افزایش مقدار MMT از صفر به ۳٪ در فیلم گزارش کرده‌اند. نتایج حاصل از تحقیق این محققین حاکی از آن است که در مقادیر ۵ و ۷ درصد نانورس افزوده شده، پدیده انتقال شیشه‌های در فیلمها مشاهده نمی شود.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که نانورس در غلظتهای افزوده شده ساختار لایه لایه فیلمهای نانوکامپوزیت را باعث میشود.

منابع

- Abolghasemi fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J. & Entezami, A.A., 2012, The Effects of Montmorillonite and Cellulose Nanocrystals on Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24(6), 455-466.
- Ahola, S., Salmi, J., Johansson, L.S., Laine, J. & Österberg, M., 2008, Model films from native cellulose nanofibrils; preparation, swelling, and surface interactions. *Biomacromolecules*, 9, 1273-1282.
- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. & Entezami, A.A., 2010, Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 1-5.
- ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of material. E96-95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- Ayranci, E. & Tunc, S., 2001, The effect of fatty acid content on water vapor and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. *Food Chemistry*, 72, 231-236.
- Bondeson, D. & Oksman, K., 2007, Poly(lactic acid)/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(12), 2486-2492.
- Casariago, A., Souza, B.W.S., Cerqueira, M.A., Teixeira, J.A., Cruz, L., Diaz, R. & Vicente, A.A., 2009, Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, in press paper.
- Chen, L., Imam, S.H., Gordon, S.H. & Greene, R.V., 1997, Starch- polyvinyl alcohol crosslinked film- performance and biodegradation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 5(2), 111-117.
- Cho, M.S., Choi, S.H., Nam, J.D. & Lee, Y., 2004. Preparation and mechanical properties of nanocomposite of cellulose diacetate/montmorillonite. *Polymer (Korea)*, 28, 551-555.
- Choi, Y. & Simonsen, J., 2006, Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3), 633-639.
- Cyras, V.P., Manfredi, L.B., Ton, T.M. & Vazquez, A., 2008, Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 73, 55-63.
- Dean, K.M., Do, M.D., Petinakis, E. & Yu, L., 2008, Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68, 1453-1462.
- Debeaufort, F. & Voilley, A., 1997, Carboxymethylcellulose-based edible films and coatings: 2. Mechanical and thermal properties as a function of plasticizer content. *Journal of Food Engineering*, 61, 459-466.
- Delhom, C.D., White-ghoora, L.A. & Pang, S.S., 2009, Development and characterization of cellulose/clay nanocomposites. *Composites: Part B*, xxx-xxx.
- Fliieger, M., Kantorova, M., Prell, A., Rezanka, T. & Votruba, J., 2003, Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiologica*, 48(1), 27-44.
- Follain, N., Joly, C., Dole, P. & Bliard, C., 2005, Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 60, 185-192.
- Ghanbarzadeh, B., Oromiehi, A.R. & Razmi Rad, E., 2008, Studies on glass transition temperature of mono and bilayer Protein Films plasticized by glycerol and olive oil. *Journal of Applied Polymer*, 109(5), 2848-2854.
- Ganbarzadeh, B., Almasi, H. & Entezami, A.A., 2010, Physical properties of edible modified starch / carboxymethyl

- cellulose films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 1-30.
- Ghanbarzadeh, B. & Almasi, H., 2011, Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48, 44-49.
- Gontard, N. & Guilbert, S., 1994a, *Biopackaging; food packaging and preservation*, Blackie Academic and Professional, London.
- Gontard, N. & Guilbert, S., 1994b, *Biopackaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin*. In: Mathlouthi, M. ed. *Food packaging and preservation*. Blackie Academic and Professional, London.
- Gupta, R.K. & Bhattacharya, S.N., 2008, Polymer-clay nanocomposites: current status and challenges. *Indian Institute of Chemical Engineers*, 50(3), 242-267.
- Huang, M. & Yu, J., 2006, Structure and properties of thermoplastic corn starch/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 170-176.
- Lu, Ch. & Mai, Y.W., 2007, Permeability modeling of polymer-layered silicate nanocomposites. *Composite Science and Technology*, 67, 2895-2902.
- Mao, L., Imam, S., Gordon, S., Cinelli, P. & Chiellini, E., 2000, Extruded cornstarch- glycerol-polyvinyl alcohol blends: Mechanical properties, morphology, and biodegradability. *Journal of Polymers and Environment*, 8(4), 205-211.
- Mc Glashan, S.A. & Halley, P.J., 2003, Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polymer International*, 52, 1767-1773.
- Mohanty, A.K., Misra, M. & Hinrichsen, G., 2000, Biofibres, biodegradable polymer and composites: An overview. *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, 276/277, 1-24.
- Morgan, A.B. & Gilman, J.W., 2003, Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329- 1338.
- Otey, F., Mark, A., Mehlretter, C. & Russell, C., 1974, Starch-based film for degradable agricultural mulch. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 13, 90-95.
- Park, H.J., Weller, C.L., Vergano, P.J. & Testin, R.F., 1993, Permeability and mechanical properties of cellulose based edible films. *Journal of Food Science*, 58(6), 1361-1364.
- Park, H.M., Li, X., Un, C.Z., Park, C.Y., Cho, W.J. & Ha, C.S., 2002, Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clayhybrids. *Macromolecule Materials and Engineering*, 287, 553-558.
- Park, H.M., Lee, W.K., Park, C.Y., Cho, W.J. & Ha, C.S., 2003, Environmentally friendly polymer hybrids. 1. Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Material Science*, 38, 909-915.
- Park, H.M., Liang, X., Mohanty, A.K., Misra, M. & Drzal, L.T., 2004, Effect of compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites. *Macromolecules*, 37, 9076-9082.
- Rhim, J.W., & Perry, K.W.N., 2007, Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.
- Simon, J., Muller, H.P., Koch, R. & Muller, V., 1998, Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 107-115.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. & Vittoria, V., 2007, Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology*, 18, 84-95.
- Tang, X., 2008, Use of extrusion for synthesis of starch-clay nanocomposites for biodegradable packaging films. PhD thesis, Food science institute, College of agriculture, Kansas state university.
- Tunc, S., Angellier, H., Cahyana, Y., Chalier, P., Gontard, N. & Gastaldi, E., 2007, Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting. *Journal of Membrane Science*, 289, 159-168.
- Vaia, R.A. & Giannelis, E.P., 2001, Liquid crystal polymer nanocomposites: direct intercalation of thermotropic liquid crystalline polymers into layered silicates. *Polymer*, 42, 1281-1285.
- Wang, Y., Rakotonirainy, A.M. & Padua, G.W., 2003, Thermal behavior of zein-based biodegradable films. *Starch*, 32, 25-29.
- Wilhelm, H.M., Sierakowski, M.R., Souza, G.P. & Wypych, F., 2003, Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymer*, 52, 101-110.
- Xu, Y., Zhou, J. & Hanna, M.A., 2005, Melt-intercalation starch acetate nanocomposite forms as affected by type of organoclay. *Cereal Chemical*, 82, 105-110.
- Yano, K., Usuki, A. & Okada, A.J., 1997, Synthesis and properties of polyimideclay hybrid films. *Polymer Science*, 35, 89-94.
- Zhiqiang, L., Yi, F. & Xiao-su, Y., 1999, Thermoplastic starch/pval compounds: preparation, processing, and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2667-2673.