

ویژگی های بیو نانو کامپوزیت های بر پایه مونتموریلونیت سدیم-نشاسته: توپوگرافی سطحی، جذب رطوبت، زاویه تماس و خواص رنگی

بابک قنبرزاده^{۱*}، نوشین نوشیروانی^۲

۱- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۲- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: ۹۰/۷/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۲۰)

چکیده

در این پژوهش فیلم زیست نانوکامپوزیت نشاسته- پلی وینیل الکل- نانورس به روش قالب ریزی تهیه شد و اثر پلی وینیل الکل (PVA) و نانورس (مونت موریلونیت سدیم) (MMT) بر روی ویژگی های مورفولوژیکی و میزان زبری فیلمها مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه تاثیر افزودن PVA و غلظت نانورس بر روی ویژگی بازدارندگی این فیلمها در برابر رطوبت مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر فازی بدست آمده از AFM نشان داد که MMT پخش نسبتاً مناسبی در ماتریس پلیمر نشان می دهد و آزمون XRD نیز این نتیجه را تایید کرده و نشان داد ساختار نانوکامپوزیت های نشاسته- MMT-PVA احتمالاً از نوع اکسفولیند می باشد. تصاویر توپوگرافی بدست آمده از AFM نشان داد، افزودن PVA، زبری فیلم نشاسته را افزایش می دهد، در حالیکه افزودن MMT باعث کاهش زبری فیلمها می شود. نتایج آزمون جذب رطوبت نشان داد که فیلم خالص نشاسته بعد از گذشت ۷۲ ساعت بالاترین میزان جذب رطوبت را نشان می دهد (۸۶/۲۵٪) که با افزودن PVA و MMT این رقم به ترتیب به ۶۹/۷۳٪ و ۴۸/۴٪ کاهش می یابد. نتایج آزمون زاویه تماس نیز نتایج آزمون جذب رطوبت را تایید کرده و نتایج نشان داد که افزودن PVA به فیلم نشاسته مقدار زاویه تماس را بعد از ۶۰ ثانیه از ۲۴/۰۶° تا ۳۱/۱۷° افزایش می دهد. با افزودن MMT به فیلم زاویه تماس افزایش یافته و از ۳۱/۱۷° به ۴۲/۵۵٪ برای فیلم حاوی ۰٪ و ۷٪ MMT، به طور معنی داری افزایش می یابد. نتایج رنگ سنجی نشان داد که افزودن PVA تاثیری بر روی روشنایی و زردی فیلم نشاسته ندارد. در حالیکه نمونه های حاوی ۵ و ۷٪ MMT بهترین فیلم را از لحاظ شفافیت تولید نمودند.

کلید واژگان: فیلم نشاسته، مونت موریلونیت سدیم، پلی وینیل الکل، ویژگی ها

* مسئول مکاتبات: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

۱- مقدمه

تولید و مصرف پلاستیک‌های سنتزی مشتق شده از مواد نفتی مانند پلی اولفین‌ها، پلی استرها، پلی آمیدها و غیره در صنعت بسته بندی غذا، به دلیل در دسترس بودن در مقادیر بالا، قیمت ارزان و ویژگی‌های عملکردی مناسب (ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی) [۱] در ۲۰ سال گذشته در دنیا افزایش چشمگیری یافته است. مشکل اصلی این ترکیبات دفع زباله‌های حاصل از آنها می‌باشد. به این منظور بیوپلیمرها به دلیل زیست تخریب پذیر بودن، جایگزین مناسبی برای این ترکیبات به شمار می‌روند. زیست تخریب پذیری برای توصیف موادی به کار می‌رود که در اثر فعالیت آنزیمی ارگانسیم‌های زنده، به دی اکسید کربن، آب و بیومس تبدیل می‌شوند [۲]. بیوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از منابع طبیعی بدست می‌آیند و اغلب زیست تخریب پذیر و غیر سمی هستند. آنها از سیستم‌های بیولوژیکی (مانند میکروارگانسیم‌ها، گیاهان و حیوانات) بدست آمده یا از طریق سنتز شیمیایی از منابع طبیعی (مانند قندها، نشاسته، چربی‌ها و روغن‌های طبیعی) بدست می‌آیند [۳]. در میان پلیمرهای طبیعی، نشاسته به دلیل قیمت ارزان، فراوانی در طبیعت، رفتار ترموپلاستیک و زیست تخریب پذیری در آب و خاک مورد توجه زیادی قرار گرفته است. مهمترین مشکل فیلم‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته، ویژگی آبدوستی آن است که باعث پایداری کم فیلم در شرایط محیطی مرطوب می‌شود. به علاوه فیلم‌های بر پایه نشاسته ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی در شرایط معمولی دارا هستند. لذا افزودن نرم کننده‌ها (مانند گلیسرول) برای غلبه بر مشکل شکنندگی این مواد ضروری می‌باشد. نرم کننده‌ها نیروهای بین مولکولی را کاهش داده و بنابراین تحرک زنجیرهای پلیمر را افزایش داده و باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و افزایش نفوذ پذیری فیلم می‌شوند [۴ و ۵]. ویژگی‌های مکانیکی این ماده با اختلاط آن با پلیمرهای سنتزی یا استفاده از مواد غیرآلی به عنوان تقویت کننده قابل بهبود می‌باشد [۵]. تولید نانوکامپوزیت‌ها یکی از جدیدترین روش‌های بهبود ویژگی‌های فیلم بیوپلیمری به شمار

می‌رود [۶]. نانوکامپوزیت‌ها از دو فاز تشکیل شده‌اند که یکی از فازها ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد. پرکننده‌های مورد استفاده شامل ورقه‌های سیلیکا، رس و سایر نانوذرات می‌باشند [۷]. مونت موریلونیت (MMT) یکی از پرکننده‌های غیرآلی رسی می‌باشد و استفاده از آن به دلیل دارا بودن منبع طبیعی، مدول بالا و بهبود ویژگی‌های مکانیکی در حضور مقدار کمی از این ترکیب مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۵]. مونت موریلونیت از دو لایه چهار وجهی سیلیکون تشکیل شده که در کنار لایه هشت وجهی هیدروکسید آلومینوم یا منیزیم قرار گرفته است. ضخامت این لایه‌ها در حدود ۱ nm و عرض آنها بین ۳۰ nm تا چندین میکرومتر می‌باشد [۸]. مونت موریلونیت دارای سطح مخصوص بالا ($750 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$)، نسبت بعداً بالا (بالتر از ۵۰) و ضخامت ۱۰ آنگسترم بوده و لذا افزودن آن به ماتریس پلیمر باعث بهبود ویژگی‌های ضعیف مکانیکی می‌شود [۹]. استفاده از پرکننده‌های غیر آلی مانند رس در ماتریس پلیمر استحکام و سفتی کامپوزیت را افزایش می‌دهد. این بهبود در نانوکامپوزیت‌هایی با ساختارهای بین لایه ای^۳ و ورقه ای^۴ دیده می‌شود که مربوط به اثر پرکننده‌های لایه-ای می‌باشد [۱۰].

نانوکامپوزیت‌های نانورس در صورتی که به طور کامل و یکنواخت در ماتریس پلیمر پخش شوند ویژگی‌های پلیمر را به دلیل دارا بودن نسبت بعد بالا، حتی در مقادیر کم پرکننده بهبود می‌دهند. هنگام سنتز نانوکامپوزیت، زنجیرهای پلیمر به فضای درونی لایه‌های رس نفوذ کرده و بر اساس میزان نفوذ، ساختارهای ورقه ای و بین لایه ای تشکیل می‌شوند. اگر زنجیرهای پلیمر قادر به نفوذ به درون لایه‌های رس نباشند، میکروکامپوزیت تشکیل می‌شود [۱۱]. ساختار بین لایه ای وقتی اتفاق می‌افتد که بخش کمی از پلیمر به داخل فضای بین لایه‌های رس وارد شده و ساختار ورقه ای وقتی اتفاق می‌افتد که لایه‌های سیلیکات کاملاً از هم جدا شده‌اند و بر خلاف حالت بین لایه ای به صورت موازی قرار ندارند (شکل ۱) [۹].

2. Aspect ratio
3. Intercalated
4. Exfoliated

1. Plasticizer

نیروی اتمی^۵ (AFM) مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین اثر این دو ترکیب بر روی ویژگی بازدارندگی فیلم‌های نشاسته-ای توسط آزمون‌های جذب آب و زاویه تماس، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

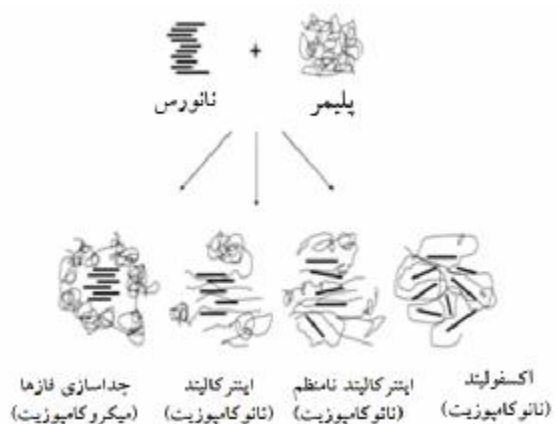
نشاسته سیب زمینی (رطوبت ۱۲٪) از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. سدیم مونت موریلونیت یا مونت موریلونیت اصلاح نشده، از شرکت Nanocore آلمان خریداری شد. PVA با درجه پلیمریزاسیون ۱۴۵۰۰۰، سولفات کلسیم، سولفات پتاسیم و نیتريت کلسیم و گلیسرول از نماینده شرکت مرک خریداری گردید.

۲-۲- روش تهیه فیلم زیست نانوکامپوزیت

نشاسته - P A - نانورس

ابتدا مقدار ۰/۳ گرم PVA (۱۰٪ وزن نشاسته) در ۷۵ ml آب مقطر حل شده و در بن ماری 90°C حرارت داده شد. بعد از حل شدن PVA در آب، محلول تادمای 40°C خنک شد و ۳ گرم نشاسته به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 90°C تحت همزدن ملایم قرار گرفته و ژلاتینه شد. سوپانسیون نانورس با مقادیر ۱، ۳، ۵ و ۷٪ بر اساس وزن نشاسته تهیه شده و به مدت ۱۰ دقیقه با شدت ۴۰ KHz تحت تیمار اولتراسوند دستگاه AS One مدل USD 4R ساخت ژاپن قرار گرفته و سپس به مخلوط نشاسته-PVA اضافه شد. سپس مخلوط حاصل روی بن ماری 90°C درجه سانتی گراد، حرارت داده شده و به مدت ۴۵ دقیقه تحت تیمار اولتراسوند قرار گرفت. در پایان به مخلوط بدست آمده به منظور جلوگیری از شکنندگی فیلم نشاسته، ۱/۵ml گلیسرول (۵۰٪ وزنی نشاسته) به عنوان نرم کننده اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه در روی بن ماری 90°C همزده شد. سپس به منظور بدست آوردن فیلم‌هایی با ضخامت یکسان، حجم مشخصی از محلول (۶۰ml)، بر روی سینی نچسب تفلونی پخش شده و در دمای 55°C به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

بهبود در ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌هایی مربوط به تشکیل ساختارها بین لایه ای و ورقه ای می‌باشد [۱۲].



شکل ۱ شمای ایجاد ساختارهای بین لایه ای و ورقه ای از

لایه‌های سیلیکات و ماتریس پلیمر [۹]

یکی دیگر از راه‌های بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته، اختلاط آن با پلیمرهای دیگر مانند PVA می‌باشد [۱۳]. PVA بزرگترین پلیمر سنتزی قطبی تولید شده در دنیا بوده که مهمترین ویژگی آن، زیست تخریب پذیری می‌باشد [۱۴]. این ترکیب از هیدرولیز پلی وینیل استات بدست آمده و استحکام کششی بالا همراه با قابلیت تشکیل فیلم آسان را نشان می‌دهد. پژوهشگران نشان داده‌اند که این ترکیب در عرض ۶-۵ هفته کاملاً توسط فعالیت میکروارگانیسم‌ها تخریب می‌شود [۳]. وجود گروه‌های هیدروکسیل در نشاسته و PVA و در نتیجه برقراری پیوندهای هیدروژنی بین آنها باعث افزایش قابلیت امتزاج پذیری و در نتیجه بهبود ویژگی‌های فیزیکی ترکیبات حاصل از آنها می‌شود [۱۳].

هدف از این پژوهش بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته‌ای با افزودن دو ترکیب PVA و نانورس می‌باشد. همچنین اثر این دو ترکیب بر روی ویژگی‌های مورفولوژیکی، زبری فیلم‌های نشاسته مورد بررسی قرار گرفته است. تاکنون مطالعات محدودی در مورد ویژگی‌های توپوگرافی و تشخیص چند فازی بودن سیستم‌های بیوپلیمری که از چند فاز مختلف تشکیل شده‌اند صورت گرفته است. در این پژوهش، اثر افزودن هر کدام از این ترکیبات بر روی ویژگی‌های توپوگرافی، زبری سطحی و یکنواختی فیلم‌ها با استفاده از آزمون میکروسکوپ

5. Atomic force microscopy

۲-۳- آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی

(AFM)

در آزمون AFM، دو نوع تصویر به دست می‌آید: تصویرهای توپوگرافی که معمولاً برحسب واحد طول (nm و μm) ارائه می‌شود و از روی آن توپوگرافی سطحی و زبری سطحی را مشخص می‌کنند و تصویرهای فاز که برای تشخیص نواحی فازهای مختلف، یکنواختی یا عدم یکنواختی و تعیین چند فازه بودن سیستم استفاده می‌شود. در این آزمون تصاویر در پنج اندازه اسکنی مختلف تهیه شدند: 10×10 ، 5×5 ، 2×2 و 1×1 μm و 500×500 nm. برای ثبت تصاویر از پروب STM با پایه مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی $1/5 - 0/15$ N/m استفاده شد.

رایج ترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری عبارتند از متوسط زبری $(R_a)^6$ و مجذور میانگین مربعات زبری $(R_q)^7$. برای محاسبه این پارامترها از نرم افزار مربوط به این دستگاه استفاده شد. R_a انحراف معیار ارتفاع نقاط از میانگین ارتفاع نقاط در سطح پروفیل می‌باشد و از رابطه زیر تعیین می‌گردد:

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i - \bar{Z}}{N} \quad \bar{Z} = \frac{\sum_{j=1}^N Z_j}{N}$$

Z_i ارتفاع تک تک نقاط در پروفیل هیستوگرام (nm) و \bar{Z} میانگین عددی ارتفاع نقاط و N تعداد نقاط داده برداری شده در سطح پروفیل می‌باشد.

انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده یا مجذور میانگین مربعات زبری (R_q) ، ریشه دوم مربع اختلاف ارتفاع نقاط با میانگین ارتفاع پروفیل می‌باشد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}}$$

۲-۴- اندازه گیری میزان جذب رطوبت

میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از طریق روش آنجلس و دوفرنس [۱۵] اندازه گیری شد. فیلم‌ها در ابعاد $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ بریده شده سپس به منظور جلوگیری از اثر رطوبت محیط و یکسان بودن شرایط آزمون برای تمامی نمونه‌ها، فیلم‌های بریده شده به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم که رطوبت نسبی ۰٪ ایجاد می‌کند قرار گرفتند. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور حاوی سولفات پتاسیم در ۹۸٪ = RH منتقل شده و در دمای $25^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$ قرار گرفت. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری شد. به منظور اندازه گیری میزان جذب رطوبت از رابطه زیر استفاده شد:

$$\text{جذب رطوبت (\%)} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

W_t : وزن نمونه پس از زمان t در $\text{RH} = 98\%$

W_0 : وزن اولیه نمونه

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

۲-۵- اندازه گیری زاویه تماس^۸

برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره سیسیل که یک روش رایج در تعیین ویژگی مرطوب شونده‌گی سطوح جامد می‌باشد، استفاده شد. با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 با بزرگ نمایی ۶ برابر، از زاویه تماس قطره با سطح فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت ۶۰ ثانیه عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم افزار Adobe Acrobat Professional 9 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. این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

۲-۶- اندازه گیری خواص رنگی

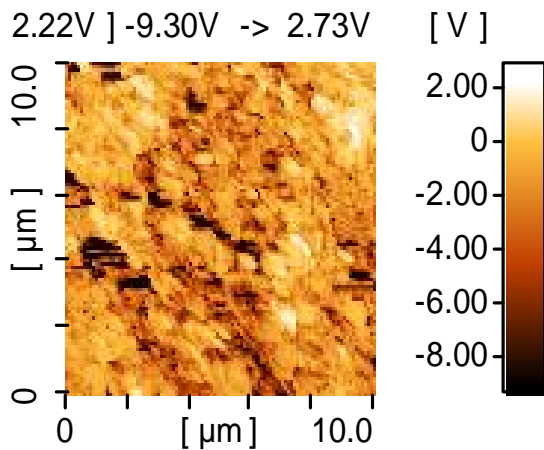
رنگ نمونه‌ها توسط پارامترهای رنگی هانتر بر حسب روشنایی (L^*)، وزردی- آبی (b^*) بیان گردید. در این سیستم از سیستم دوماحوری برای بیان رنگ استفاده شد:

8. Contact angle

6. Average roughness

7. Roughness mean of square

پرکننده، نحوه اختلاط و همچنین یکنواختی و یا عدم یکنواختی آنها استفاده شده است. شکل ۲ تصویر فازی فیلم نشاسته-PVA حاوی ۷٪ نانورس را نشان می‌دهد.



شکل ۲ تصویر فازی فیلم نشاسته-PVA و نانورس ۷٪ در اندازه اسکنی ۱۰ × ۱۰ میکرومتر

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود نواحی تیره احتمالاً مربوط به لایه‌های نانورس می‌باشد که ساختار میله‌ای آنها در شکل دیده می‌شود. نانورس نسبتاً خوب درون ماتریس نشاسته و PVA، پخش شده است هر چند تشخیص ساختار ورقه‌ای از روی شکل کمی دشوار است اما تا حدودی جدا شدن لایه‌های رس در شکل دیده می‌شود و می‌توان عنوان نمود ساختار زیست نانوکامپوزیت‌های تشکیل شده بین ساختار ورقه‌ای و بین لایه‌ای قرار دارد. اندازه اسکن‌های ۳ × ۳ و ۵ × ۵ میکرومتر نیز در شکل ۳ آورده شده است. در شکل ۵ با اندازه اسکنی ۳ × ۳ میکرومتر حالت موازی لایه‌های نانورس از بین رفته و این لایه‌ها در جهات مختلف پخش شده‌اند و می‌توان فاز ماتریس (زیست پلیمرهای نشاسته و PVA) به رنگ قهوه‌ای روشن را در بین لایه‌های نانورس مشاهده نمود. این تصاویر تا حدودی جدا شدن لایه‌های نانورس از هم و پخش مناسب نانورس درون ماتریس پلیمری را نشان می‌دهند اما به منظور درک بهتر ساختار تشکیل شده انجام آزمون‌های تکمیلی نظیر پراش پرتو ایکس ضروری به نظر می‌رسد.

۱. محور L که شامل دورنگ مکمل سیاه و سفید بوده و رنگ خاکستری در بین آنها می‌باشد. در بالای این محور رنگ سفید خالص با نمبر ۱۰۰ و در پایین آن رنگ سیاه خالص با نمبر صفر نشان داده می‌شود.

۲. محور b که شامل رنگ‌های زرد و آبی بوده و رنگ زرد با نمبر +۱۰۰ و رنگ آبی با نمبر -۱۰۰ در دو انتهای آن نشان داده می‌شود [۱۶].

داده‌ها در طی هفت اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها (یکی در مرکز و شش عدد در پیرامون) بدست آمد و از آنها میانگین گرفته شد. برای هر نوع فیلم سه تکرار انجام گردید.

۲-۷- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور مطالعه ریز ساختار فیلم‌های بیونانوکامپوزیت و جهت تعیین نحوه پخش لایه‌های نانورس در ماتریس بیوپلیمر، از آزمون پراش اشعه X استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در ۴۰ kV و ۴۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج ۰/۱۵۳۹ nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه ۲۰-۱= جمع آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون ۱°/min و اندازه گام‌ها ۰/۰۵° بود.

۲-۸- تحلیل آماری

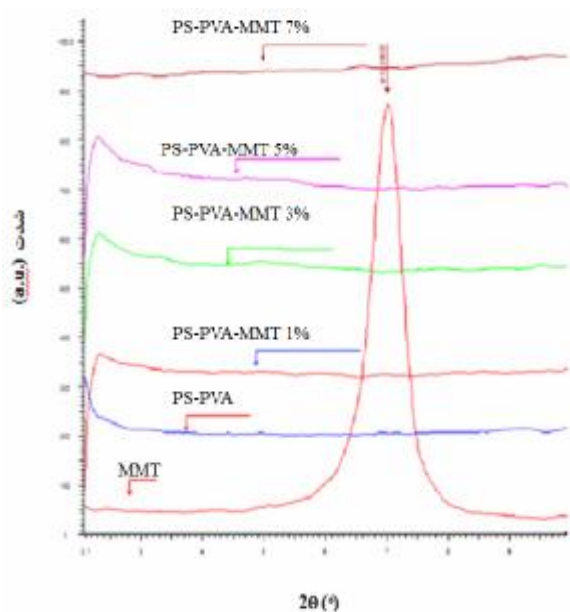
تمام آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال ۵٪ ($p < 0/05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تایید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

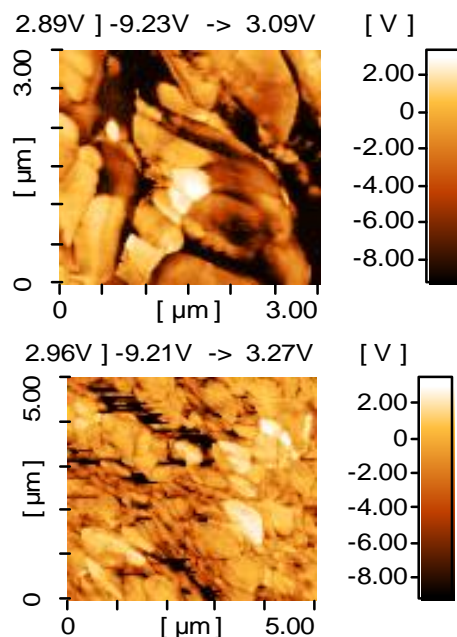
۳-۱- بررسی ساختار زیست نانوکامپوزیت-

های نشاسته-PVA-MMT

توسط میکروسکوپ نیروی اتمی دو نوع تصویر بدست می‌آید، تصاویر فازی و توپوگرافی. تصاویر فازی برای تشخیص یکنواختی و عدم یکنواختی، مشاهده فازهای مختلف و تعیین چند فازه بودن، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش از تصاویر فازی به منظور تشخیص فازهای ماتریس و



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای مونت موریلونیت، بیوکامپوزیت نشاسته - PVA و نانوکامپوزیت های نشاسته - PVA حاوی مقادیر مختلفی از نانورس



شکل ۳ تصویر فازی فیلم نشاسته-PVA و نانورس ۷٪ در اندازه های اسکنی ۳×۳ و ۵×۵ میکرومتر

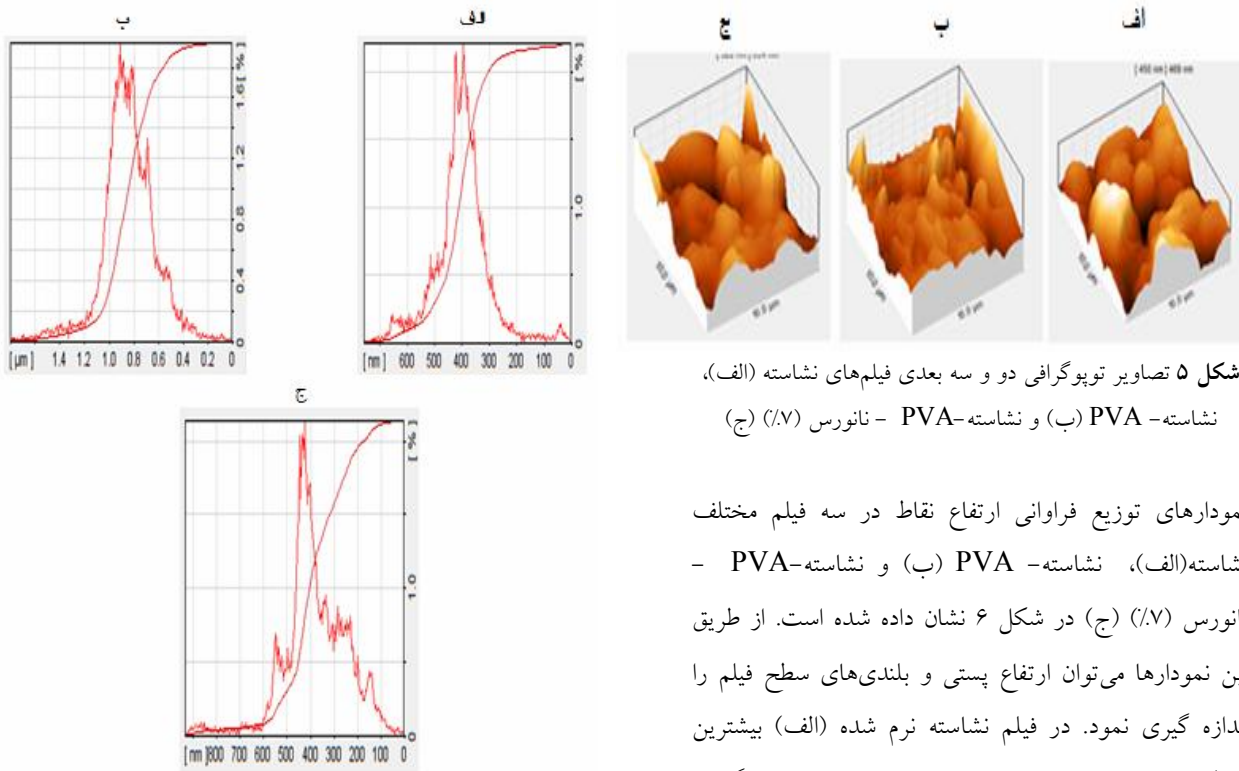
۲-۳- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

از آنجایی که ویژگی های مختلف نانوکامپوزیت ها، بستگی زیادی به نحوه اختلاط ماتریس و پرکننده دارد، به منظور تشخیص ساختارهای تشکیل شده از آزمون XRD استفاده می شود. شکل ۴ الگوی XRD برای فیلم های نشاسته نرم شده، نشاسته نرم شده-PVA و نانوکامپوزیت های نشاسته نرم شده-PVA حاوی مقادیر مختلفی از نانورس را نشان می دهد. مونت موریلونیت سدیم یک پیک مشخص در زاویه $2\theta = 7^\circ$ نشان می دهد که در نانوکامپوزیت های نشاسته-PVA حاوی مقادیر مختلفی از نانورس، این پیک از بین رفته و فیلم های زیست نانوکامپوزیت ساختار آمورفی را نشان می دهند. از آنجایی که MMT مورد استفاده بصورت اصلاح نشده و دارای یون سدیم می باشد، آبدوست بوده و به راحتی با ماتریس پلیمری برهم کنش داده و در آن پخش می شود. از روی تشکیل ساختار آمورف می توان احتمال داد که گلیسرول و زنجیرهای بیوپلیمر (نشاسته و PVA) هر دو وارد لایه های رس شده و ساختار ورقه ای را تشکیل می دهد.

۳-۳- بررسی ویژگی های توپوگرافی و زبری

فیلم های زیست نانوکامپوزیت نشاسته-PVA-MMT

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ابزار مناسبی برای بررسی سطوح مواد جامد بوده و از طریق تصاویر توپوگرافی بدست آمده از آن می توان پستی و بلندی های سطحی و در نتیجه زبری سطح را بررسی نمود. تصاویر توپوگرافی سه بعدی فیلم های مختلف نشاسته ای در شکل ۵ آمده است. با مقایسه این سه تصویر می توان این طور استنباط نمود که افزودن PVA به فیلم نشاسته، تعداد پستی و بلندی های سطحی را افزایش می دهد که این امر ممکن است مربوط به ساختار PVA باشد. نکته قابل توجه در نمونه حاوی MMT (شکل ج) این است که در این فیلم با وجود قرار داشتن PVA در ماتریس پلیمری، تعداد پستی و بلندی های سطح فیلم کاهش یافته است که می توان احتمال داد در فیلم زیست نانوکامپوزیت نشاسته-PVA-MMT، مولکول های نانورس در سطح فیلم قرار گرفته اند و این امر باعث کاهش تعداد پستی و بلندی های سطح فیلم شده است.



شکل ۵ تصاویر توپوگرافی دو و سه بعدی فیلم‌های نشاسته (الف)، نشاسته - PVA (ب) و نشاسته - PVA - نانورس (ج) (٪۷)

نمودارهای توزیع فراوانی ارتفاع نقاط در سه فیلم مختلف نشاسته (الف)، نشاسته - PVA (ب) و نشاسته - PVA - نانورس (ج) (٪۷) در شکل ۶ نشان داده شده است. از طریق این نمودارها می‌توان ارتفاع پستی و بلندی‌های سطح فیلم را اندازه‌گیری نمود. در فیلم نشاسته نرم شده (الف) بیشترین نقاط ارتفاعی در حدود 400 nm دارند که تصاویر توپوگرافی نیز این نتیجه را تأیید می‌نماید. در فیلم زیست کامپوزیت نشاسته - PVA (ب)، این ارتفاع به $0.9 \mu\text{m}$ افزایش یافته و در فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت نشاسته - PVA - نانورس (ج) 420 nm می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند افزودن PVA به نشاسته تعداد پستی و بلندی‌های موجود در سطح فیلم را بسیار افزایش می‌دهد که دلیل آن احتمالاً به ساختار PVA نسبت داده می‌شود. با افزودن نانورس به فیلم نشاسته - PVA تعداد فراز و نشیب‌های فیلم نشاسته - PVA کاهش می‌یابد که دلیل آن ممکن است مربوط به در سطح قرار گرفتن مولکول‌های نانورس نسبت به PVA باشد در نتیجه تعداد پستی و بلندی‌های سطحی در این فیلم نسبت به فیلم نشاسته - PVA کاهش می‌یابد. در مورد نقش نانورس بر روی زبری می‌توان عنوان نمود که نانورس خود باعث افزایش تعداد پستی و بلندی‌های سطحی فیلم نشاسته می‌شود اما اثر آن در افزایش زبری در مقایسه با PVA بسیار کمتر است.

شکل ۶ منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم نشاسته نرم شده (a)، فیلم بیوکامپوزیت نشاسته - PVA (b)، فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته - PVA - نانورس (c) (٪۷)

برای سنجش میزان زبری از دو پارامتر متداول متوسط زبری (R_a) و مجذور میانگین مربعات زبری (R_q) استفاده می‌شود که مقدار این دو پارامتر برای فیلم‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است. فیلم نشاسته سیب زمینی ساختار نسبتاً زبری را نشان می‌دهد که به حضور مولکول‌های منشعب آمیلوپکتین در سطح فیلم نسبت داده می‌شود [۲۶]. با افزودن PVA به نشاسته، R_q و R_a افزایش چشم‌گیری نشان می‌دهد که احتمالاً به ساختار PVA و قرار گرفتن آن در سطح فیلم نسبت داده می‌شود. با افزودن نانورس به فیلم نشاسته - PVA و تولید فیلم بیونانوکامپوزیت، دو فاکتور R_a و R_q کاهش می‌یابد. که ممکن است مربوط به در سطح قرار گرفتن MMT در فیلم و به این ترتیب کاهش اثر PVA در افزایش زبری فیلم باشد.

جدول ۱ پارامترهای زبری فیلم های مختلف نشاسته ای در

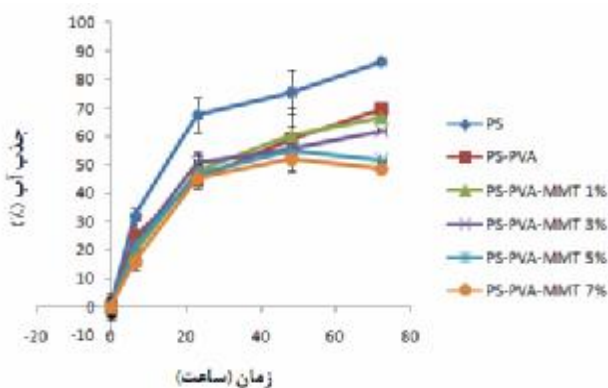
اندازه های اسکنی مختلف

نوع فیلم	اندازه اسکنی (µm)	S ₂ (nm)	S _q (nm)
فیلم نشاسته نرم شده	۱۰ × ۱۰	۱۰۹	۱۲۹
	۵ × ۵	۷۳/۴	۹۲/۳
	۳ × ۳	۱۷/۷	۲۲/۲
	۱ × ۱	۲/۵	۳/۰۴
فیلم نشاسته PVA	۱۰ × ۱۰	۱۰۶	۱۳۶
	۵ × ۵	۱۹۸	۲۳۹
	۳ × ۳	۵۷/۲	۶۷/۲
	۱ × ۱	۳۲/۶	۴۱/۸
فیلم نشاسته PVA- MMT (۷٪)	۱۰ × ۱۰	۱۰۱	۱۳۳
	۵ × ۵	۴۵/۱	۶۱/۷
	۳ × ۳	۴۴/۹	۵۵/۹
	۱ × ۱	۶/۳	۸/۷۱
	۰/۵ × ۰/۵	۲/۵	۲/۵۸

۳-۴- جذب رطوبت

میزان جذب رطوبت، فاکتور مهمی برای تشخیص کاربرد یک پلیمر به شمار می‌رود. اثر PVA و محتوای MMT بر روی جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته نرم شده، نشاسته نرم شده-PVA و زیست نانوکامپوزیت‌های نشاسته نرم شده-PVA حاوی مقادیر مختلف MMT (۱، ۳، ۵ و ۷٪) در رطوبت نسبی ۹۸٪ و در طول زمان در شکل ۷ آمده است. میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته نرم شده بعد از ۷۲ ساعت، ۱۶/۲۵٪ می‌باشد که با افزودن ۱۰٪ وزنی (وزن نشاسته) PVA، به ۶۹/۷۳٪ می‌رسد. با افزودن مونت موریلونیت سدیم به ماتریس نشاسته-PVA مقدار جذب آب از ۶۹/۷۳٪ تا ۴۸/۴٪ برای فیلم‌های نشاسته-PVA- نانورس ۰٪ و نشاسته-PVA- نانورس ۷٪، کاهش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانورس نیز همچون PVA، میزان جذب آب را از درون ماتریس نشاسته، کاهش می‌دهد. با افزایش محتوای نانورس، پیوندهای هیدروژنی بین نشاسته، PVA و نانورس قوی‌تر شده و این امر شکستن پیوندهای هیدروژنی بین نشاسته، PVA و نانورس، توسط مولکول‌های آب را دشوار نموده و باعث تشدید اثر بازدارندگی نانورس روی جذب آب فیلم نشاسته-PVA می‌شود [۱۷]. برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی بین نشاسته، PVA و نانورس، ساختار بسیار فشرده و مستحکمی را ایجاد می‌کند که جذب و نفوذ مولکول‌های آب

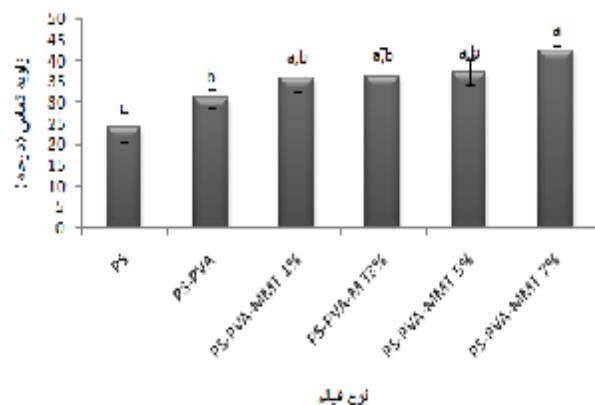
را به درون این ساختار محدود می‌سازد [۱۸]. جذب رطوبت یک فیلم، در درجه اول به ویژگی آبدوستی آن پلیمر یا بیوپلیمر و سپس به وجود حفرات و فضاهای خالی در بین زنجیرها بستگی دارد [۱۹]. حضور نانورس و برقراری پیوند هیدروژنی با رشته‌های دو بیوپلیمر، هر چند که با کاهش گروه‌های OH آزاد منجر می‌شود، اما خود مولکول‌های نانورس نیز دارای گروه‌های OH بوده و بنابراین نمی‌توانند تاثیری بر روی کاهش آبدوستی بیوپلیمر داشته باشند. اما قرارگیری لایه‌های نانورس در بین زنجیرهای بیوپلیمر به کاهش فضاهای آزاد بین زنجیرها کمک می‌کند که در این حالت، دیگر فضایی برای جذب و نفوذ مولکول‌های بخار آب باقی نمی‌ماند. اثر نانورس در کاهش جذب رطوبت فیلم نشاسته را به صورت‌های مختلفی می‌توان توجیه نمود. اما مهمترین مکانیسم پیشنهاد شده، این است که حضور لایه‌های نانورس در ماتریس بیوپلیمری، باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پرپیچ و خمی برای نفوذ مولکول‌های بخار آب می‌شود. در واقع در حضور نانورس، مولکول‌های بخار آب برای عبور از فیلم، بایستی مسیر طولانی‌تر و پیچیده‌تری را طی کنند و همین مسئله باعث کاهش میزان نفوذ مولکول‌های بخار آب می‌شود [۱۷ و ۲۰]. بنابراین تاثیر نانورس در کاهش جذب رطوبت فیلم‌های بیونانوکامپوزیت، به شکل ساختمانی و نحوه قرارگیری لایه‌های آن در بین زنجیرهای بیوپلیمر مربوط می‌شود نه ترکیب شیمیایی و ساختار مولکولی آن. هر چند که در مورد تاثیر نانورس بر روی ویژگی جذب رطوبت فیلم حاصل از ترکیب دو بیوپلیمر مرجع معتبری وجود ندارد، اما نتایج مشابهی در مورد تاثیر مونت موریلونیت و کائولینیت بر روی ویژگی جذب رطوبت فیلم‌های نانو کامپوزیت حاصل از نشاسته گزارش شده است [۱۷ و ۲۱-۲۳].



شکل ۷ اثر PVA و نانورس روی جذب آب فیلم‌های نشاسته نرم شده، نشاسته نرم شده-PVA و نانوکامپوزیت‌های نشاسته نرم شده-PVA حاوی مقادیر مختلفی از نانورس

۳-۵- آزمون زاویه تماس

آزمون زاویه تماس به منظور تشخیص اثر PVA و MMT بر آبدوستی سطحی فیلم کامپوزیتی نشاسته-PVA و زیست نانوکامپوزیت نشاسته-PVA حاوی مقادیر مختلفی نانورس انجام شده و نتایج آن در شکل ۸ آورده شده است. برای انجام این آزمون زاویه تماس در زمان ۰ (لحظه گذاشتن قطره بر سطح فیلم) و ۶۰ ثانیه اندازه گیری شد. بین فیلم‌های مختلف تفاوت معنی داری در زاویه تماس اولیه (زمان ۰ ثانیه) وجود نداشت اما در زاویه تماس ثانویه (زمان ۶۰ ثانیه) تفاوت معنی داری بین فیلم‌های مختلف در سطح احتمال ۵٪ مشاهده شد. زاویه تماس ثانویه برای فیلم شاهد (نشاسته نرم شده) $24/06^\circ$ بوده و با افزودن PVA به نشاسته به $31/17^\circ$ و این فیلم (نشاسته-PVA) به طور معنی داری در سطح احتمال ۵٪ با فیلم نشاسته اختلاف دارد. با افزودن MMT زاویه تماس باز هم افزایش یافته و از $31/17^\circ$ برای فیلم حاوی ۰٪ MMT به $42/55^\circ$ برای فیلم حاوی ۷٪ MMT می‌رسد. بین فیلم‌های حاوی ۱، ۳ و ۵٪ MMT در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی داری مشاهده نمی‌شود اما فیلم حاوی ۷٪ MMT به طور معنی داری در سطح احتمال ۵٪ با این فیلم‌ها تفاوت نشان می‌دهد. افزایش زاویه تماس فیلم نشاسته با افزودن PVA و MMT، بیانگر این واقعیت است که افزودن PVA و MMT به نشاسته، باعث کاهش آبدوستی سطحی فیلم شده و این فیلم تمایل کمتری برای جذب قطره آب نشان داده و در نتیجه زاویه تماس بزرگتری را نشان می‌دهد. این نتایج با نتایج ماگالهااس و آندرد [۲۴] همخوانی دارد و آنها نشان دادند افزودن نانورس به فیلم نشاسته باعث کاهش ویژگی آبدوستی فیلم نشاسته می‌شود.



شکل ۸ زاویه تماس اولیه و ثانویه فیلم‌های مختلف (نمونه های با حروف مختلف در سطح ۵٪، اختلاف معنی داری دارند)

۳-۶- رنگ سنجی

از آنجایی شکل ظاهری محصولات غذایی نقش مهمی در پذیرش آنها دارد، استفاده از فیلم‌های خوراکی شفاف برای نشان دادن ظاهر غذا، اثر مهمی در پذیرش و استفاده از این نوع مواد بسته بندی خواهد داشت [۲۵]. نشاسته فیلم‌هایی غیر شفاف تولید می‌کند که رنگی متمایل به زرد و حالتی کدر دارد. بنابراین استفاده از ترکیباتی که قادر به بهبود ویژگی‌های ظاهری فیلم نشاسته باشد، اثر مهمی در پذیرش این فیلم از سوی مصرف کنندگان خواهد داشت [۲۶]. در این پژوهش اثر افزودن دو ترکیب PVA و MMT بر روی رنگ فیلم نشاسته، از طریق اندازه گیری دو فاکتور روشنایی و زردی، مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که در جدول ۲ مشخص شده است افزودن PVA به فیلم نشاسته تاثیری در دو فاکتور L و b ندارد. همچنین در جدول ۲ اثر غلظت نانورس بر روی رنگ فیلم نشاسته-PVA مورد بررسی قرار گرفته است و مشاهده می‌شود با افزودن ۱٪ MMT به فیلم زیست کامپوزیت نشاسته-PVA، فاکتور L کاهش می‌یابد که بیانگر کاهش روشنایی و شفافیت فیلم نشاسته می‌باشد. با افزایش غلظت MMT در نمونه حاوی ۳٪ MMT، فاکتور L افزایش یافته که نشانگر افزایش شفافیت و روشنایی فیلم زیست نانوکامپوزیت می‌باشد. نمونه‌های حاوی ۵ و ۷٪ MMT نیز تفاوت معنی داری با نمونه شاهد نشان نمی‌دهند بنابراین مناسب ترین غلظت نانورس برای بهبود ویژگی شفافیت و روشنایی فیلم نشاسته، غلظت ۵ و ۷٪ می‌باشد. افزودن نانورس اثر معنی داری بر روی پارامتر b و در نتیجه زردی فیلم ندارد. بنابراین افزودن نانورس به فیلم نشاسته، اثر سویی در کاهش شفافیت فیلم‌های نشاسته نداشته و حتی آن را نسبت به فیلم شاهد بهبود می‌دهد که این موضوع شاید به دلیل ماهیت ابری و کدر خود فیلم نشاسته باشد.

نانورس از نوع ورقه ای می باشد. نتایج رنگ سنجی نشان داد که افزودن PVA تاثیری بر روی روشنایی و زردی فیلم نشاسته ندارد. در حالیکه افزودن نانورس باعث بهبود شفافیت فیلم نشاسته-PVA شده و نمونه های حاوی ۵ و ۷٪ MMT بهترین فیلم را از لحاظ شفافیت تولید نمودند؛ افزودن MMT بر روی زردی فیلم اثر معنی داری نداشت.

۵- منابع

- [1] Tharanathan, R. N., 2003. Biodegradable films and composite coatings past, present and future. *Trends Food Sci Tech*, 14, 71-78.
- [2] Avella, M., De Vlieger, J. J., Errco, M. E., Fischer, S., Vacca, P., GraziaVople, M., 2005. Biodegradable starch clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem*, 93, 467-474.
- [3] Flieger, M., Kantovora, M., Prell, A., Rezanka, T., Votruba, J., 2003. Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiol*, 48, 1, 27-44.
- [4] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Entezami, A. A., 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *Int J Biol Macromol*, 46, 1-5.
- [5] Majdzadeh Ardakani, K., Navarchian, A. H., Sadeghi, F., 2010. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydr Polym*, 79, 547-554.
- [6] Dean, K., Yu, L., Wu, D. Y., 2007. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch clay nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 67, 413-421.
- [7] Bendahou, A., Kaddami, H., Dufresne, A., 2010. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *Eur Polym J*, 46, 609-620.
- [8] nanocomposites: A review. *Handbook of biodegradable polymeric materials and their applications*, 1, 1-45.
- [9] Kampeerappun, P., Srikulkit, K., Pentrakoon, D., 2004. Preparation of Cassava Starch/Montmorillonite Nanocomposite Film. *Journal of Science Research*. Chula University, 29, 2, 183-197.
- [10] Yu, J. H., Wang, J. I., Wu, X., Zhu, P. X., 2008. Effect of Glycerol on Water Vapor Sorption and Mechanical Properties of

جدول ۲ اثر افزودن PVA و نانورس بر روی پارامترهای

رنگی

نوع فیلم	L	b
PS	70.14 ± 0.89 a,b	8 ± 0.81 a
PS-PVA	70.28 ± 0.75 a	8.57 ± 0.78 a
PS-PVA-MMT 1%	68.14 ± 0.69 c	9.14 ± 0.69 a
PS-PVA-MMT 3%	69.14 ± 0.89 b	9 ± 0.57 a
PS-PVA-MMT 5%	70 ± 1.15 a,b	9.28 ± 0.95 a
PS-PVA-MMT 7%	69.57 ± 0.78 a,b	9 ± 0.57 a

اعداد پس از ±، انحراف معیار حاصل از هفت تکرار می باشند که به همراه میانگین داده ها داده شده اند. نمونه های با حروف مختلف، در سطح ۵٪ اختلاف معنی داری دارند

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش برای بهبود ویژگی های فیلم نشاسته از PVA و MMT استفاده شده و اثر PVA و سطوح مختلف MMT روی ویژگی های سطحی و بازدارندگی فیلم های بیوکامپوزیت نشاسته-PVA و بیونانوکامپوزیت نشاسته-MMT-PVA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن این دو ترکیب باعث بهبود ویژگی های بازدارندگی فیلم های بر پایه نشاسته می شود. همچنین افزایش محتوای نانورس، باعث بهبود ویژگی های بازدارندگی فیلم های بیونانوکامپوزیت می شود. به طوری که میزان جذب آب و WVP فیلم های نشاسته با افزایش محتوای نانورس کاهش و مقدار زاویه تماس افزایش یافت. بهبود این ویژگی ها احتمالاً مربوط به ساختار لایه ای MMT و توانایی پخش آن در فاز ماتریس، بالا بودن نسبت بعد آن و در نتیجه برقراری برهم کنش های قوی هیدروژنی بین نشاسته و PVA در بیوکامپوزیت نشاسته-PVA و بین نشاسته-PVA و نانورس در بیونانوکامپوزیت نشاسته-PVA- نانورس نسبت داده می شود. تصاویر توپوگرافی AFM نشان داد که افزودن PVA باعث افزایش زبری فیلم نشاسته می شود و نانورس نسبت به PVA اثر کمتری بر روی افزایش زبری فیلم نشاسته دارد. همچنین از آزمون AFM برای تعیین یکنواختی و نوع اختلاط مواد با یکدیگر استفاده شد. نتایج نشان داد تمام ترکیبات، قادرند مخلوط همگنی با یکدیگر تولید نموده و فیلمی یکنواخت تشکیل دهند. همچنین از روی تصاویر فازی و XRD می توان نشان داد که احتمالاً ساختار بیونانوکامپوزیت نشاسته-PVA-

- [19] Wham Rhim, J., 2007. Natural biopolymer based nanocomposite films for packaging application. *Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.
- [20] Park, H. M., 2003. Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *J Mater Sci*, 38, 909-915.
- [21] Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M., Vazquez, A., 2008. Physiacal and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonitenanocomposite films. *J Carbohydr Polym*, 73, 55-63.
- [22] Carvalho, A. J. F., De Curvelo, A. A. S., Agnelli, J. A. A., 2001. A first insight on composite of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydr Polym*, 45, 189-194.
- [23] Huang, M., Yu, J. G, Ma, X., Peng, J., 2005. High performance biodegradable thermoplastic starch- EMMT nanoplastics. *Polymer*, 46, 3157-3164.
- [24] Magalhaes, N. F., Andrade, C. T., 2009. Thermoplastic corn starch clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydr Polym*, 75, 712-718.
- [25] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Zahedi, Y., 2009. Biodegradable edible biopolymers in food and drug packaging. Tehran Polytechnic Press.
- [26] Almasi, H 2008. Properties of starch-CMC- nanoclay nanocomposites. Thesis for MSc, Tabriz university.
- Starch/Clay Composite Films. *Starch*, 60, 257-262.
- [11] Pandey, J. K., Singh, R. P., 2005. Green Nanocomposites from RenewableResources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-filled Starch. *Starch*, 57, 8-15.
- [12] Tang, X, 2008. Use of extrusion for synthesis of starch clay nanocomposites for biodegradable packaging films. Thesis for degree of philosophy doctor, Food Science Institute, College of Agriculture, Kansas state university, Manhattan, Kansas.
- [13] Majdzadeh. A., K., Nazari, B., 2010. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 70, 1557-1563.
- [14] Ramaraj, B., 2007. Crosslinkedpoly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *J Appl Polym Sci*. 103, 909-916.
- [15] Angles, M. N., Dufresne, A., 2001. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 2921-2931.
- [16] Bolin, H.R., and Huxsoll, C.C. 1991. Control of minimally processed carrot (*Dascuscarota*) surface discoloration caused by abrasion peeling. *J Food Sci*, 56, 416- 418.
- [17] Huang, M. F., Yu, J. G., Ma, X. F., 2004. Studies on the properties of montmorillonite reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 7017-7023.
- [18] Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D., Falk, G., 2008. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *Express Polymer letters*, 2, 502-510.

Properties of sodium montmorillonite-starch based bionanocomposites: Surface topography, moisture absorption, contact angle, color properties

Ghanbarzadeh, B.^{1*}, Noshirvani, N.²

1. Associated Professor of Food Engineering, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. ph.D. student. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

(Received: 90/7/12 Accepted: 91/9/20)

In this research, starch - poly vinyl alcohol –nanoclay nanocomposites made from casting method and the effects of poly vinyl alcohol (PVA) and nanoclay (MMT) on the morphological and roughness properties, were studied. Afterward the effects of adding PVA and MMT content on the barrier properties have investigated. The results from atomic force microscopy (AFM) showed that, adding of PVA, increased the roughness of starch film, while adding MMT decreased its roughness. The results from moisture absorption showed that starch film show the highest moisture absorption (86.25%) after 72 h and with adding PVA the moisture absorption decreased to 69.73%. with adding of MMT, the moisture absorption decreased too and the lowest content was in 7% of MMT content (48.4%). The results from contact angle test confirmed the results from moisture absorption and showed that adding of PVA increased the contact angle from 24.06° to 31.17° after 60 second. With adding of MMT the contact angle increased significantly from 31.17° to 42.55° for starch-PVA-0% MMT and starch-PVA-7% MMT films. The colorimetry showed that PVA didn't affect hunter parameter but MMT increased the transparency of starch-PVA films and the optimum content for transparency were 5 & 7% MMT contents.

Keywords: Starch film, Sodium montmorillonite, Poly vinyl alcohol, Properties

* Corresponding Author E-Mail Address: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir