

Modeling Water Vapor Sorption and Permeability in Starch-Montmorillonite Nanocomposite Films

Ronak Gholami, Jalal Dehghannya*, and Babak Ghanbarzadeh

Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz,
Postal Code: 51666-16471, Tabriz, Iran

Received 30 June 2012, accepted 28 May 2013

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the rate of water vapor permeability (WVP) and moisture sorption of starch-montmorillonite (MMT) nanocomposite films. The nanocomposite films were prepared using the casting method and glycerol was used as a plasticizer. The effect of glycerol concentration on WVP of the films was determined at 25°C with a relative humidity of 0-99% (inside and outside of the vials). The results showed that WVP is increased with higher glycerol content in the nanocomposite samples and there is an exponential relationship between the plasticizer concentration and WVP of the nanocomposite films. Additionally, moisture sorption kinetics of nanocomposite samples was studied by placing the films in humid environments conditioned at 25°C and 75% relative humidity. In addition, the Fick's second law and four empirical equations were used to predict the films moisture sorption and the results of the modeling demonstrated that the initial stages of moisture sorption were fully supported by Fick's law. However, by the gradual relaxation of the polymer, its behavior deviated from the law. This result indicated that the concentration gradient was not the only dominant mechanism of mass transfer. The effective moisture diffusion coefficient (D) was increased with increasing MMT concentration. This was attributed to the penetration of clay layers into polymer matrix in the amorphous regions and creation of free spaces in polymer structure. The existence of free spaces in the nanocomposite structure increased the effective moisture diffusion coefficient. Additionally, plasticizer presence facilitated mobility of polymer chains and increased the effective moisture diffusion coefficient.

Keywords:

modeling,
mass transfer,
starch,
nanocomposite,
montmorillonite

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: j_dehghannya@tabrizu.ac.ir

مدل سازی نفوذپذیری بخار آب و جذب رطوبت در فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته- مونت موریلونیت (MMT)

روناک غلامی، جلال دهقان نیا*، بابک قنبرزاده

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی، کد پستی ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

دریافت: ۹۱/۴/۱۰، پذیرش: ۹۲/۳/۷

چکیده

در این پژوهش، مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) و جذب رطوبت در فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته - مونت موریلونیت (MMT) بررسی شد. فیلم های نانوکامپوزیت به روش ریخته گری و با استفاده از گلیسرول به عنوان نرم کننده تهیه شدند. اثر غلظت گلیسرول بر مقدار نفوذپذیری فیلم ها نسبت به بخار آب، در دمای 25°C و رطوبت نسبی ۹۹٪-۰ (داخل و خارج ویال) بررسی شد. نتایج نشان داد، WVP با افزایش محتوای گلیسرول در نمونه های نانوکامپوزیت، افزایش می یابد و رابطه نمایی میان تغییرات غلظت نرم کننده و نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم های نانوکامپوزیت وجود دارد. همچنین، سینتیک جذب رطوبت نمونه های نانوکامپوزیت، در دمای 25°C و رطوبت نسبی ۷۵٪ بررسی شد. با افزایش غلظت نانوخاک رس از صفر تا ۹٪، مقدار رطوبت تعادلی فیلم ها از ۳۰٪ تا ۱۷/۳۹٪ کاهش یافت. افزون بر این، برای پیش بینی رفتار فیلم ها در جذب رطوبت، از قانون دوم فیک و چهار معادله تجربی، استفاده شد. نتایج مدل سازی نشان داد، مراحل ابتدایی جذب رطوبت به خوبی به کمک قانون فیک توصیف می شود، اما با سست شدن تدریجی پلیمر، رفتار آن از قانون فیک منحرف می شود. این مسئله نشانگر این است که گرادیان غلظت تنها سازوکار حاکم بر انتقال جرم نیست. همچنین، با افزایش غلظت نانوخاک رس، ضریب انتشار مؤثر رطوبت افزایش یافت. این مسئله نیز می تواند ناشی از نفوذ لایه های رس در ماتریس پلیمر در نواحی بی شکل و ایجاد فضاهایی در ساختار پلیمر باشد. وجود این فضاهای خالی در ساختار نانوکامپوزیت، باعث افزایش ضریب انتشار مؤثر رطوبت می شود. وجود نرم کننده هم می تواند تحرک زنجیرهای پلیمر را تسهیل کند و ضریب انتشار مؤثر رطوبت را افزایش دهد.

واژه های کلیدی

مدل سازی،
انتقال جرم،
نشاسته،
نانوکامپوزیت،
مونت موریلونیت

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

j_dehghanya@tabrizu.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر تمایل برای استفاده از فیلم‌های خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر افزایش یافته است. انتظار می‌رود، در سال‌های آتی این فیلم‌ها جایگزین فیلم‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی در بسته‌بندی مواد غذایی شوند [۱،۲].

پلی‌ساکاریدها مانند نشاسته، مشتقات سلولوز و صمغ‌های گیاهی در تهیه فیلم‌های خوراکی کاربرد گسترده‌ای دارند. فیلم‌های حاصل از این ترکیبات مقاومت زیادی در برابر نفوذ گازها (O_2 و CO_2) دارند، اما مقاومت آنها در برابر نفوذ بخار آب کم است. این مسئله ناشی از ماهیت آبدوست این زیست‌پلیمرهاست [۲]. خواص کاربردی این پلیمرهای آبدوست، تا حد زیادی وابسته به مقدار رطوبت آنها و بنابراین رطوبت نسبی محیط است. در تهیه فیلم‌های خوراکی استفاده از نشاسته، به دلیل قیمت کم، خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر بودن بسیار مورد توجه است، اما فیلم‌های حاصل از آن خواص مکانیکی ضعیف و مقاومت کم نسبت به بخار آب دارند [۳]. استفاده از نانوپرکننده‌ها، مانند نانوخاک‌رس، یکی از روش‌های اصلاح فیلم‌های حاصل از نشاسته است.

سیلیکات‌های لایه‌ای به واسطه داشتن ساختار لایه‌ای و قابلیت پراکنش یکنواخت در بین زنجیرهای پلیمر، در تولید نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند [۴]. مونت‌موریلونیت (MMT)، پرکاربردترین سیلیکات لایه‌ای است که به دلیل قیمت کم و دسترسی آسان، به‌طور گسترده در تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری به‌کار گرفته می‌شود. مولکول مونت‌موریلونیت ساختار لایه‌ای دارد. در این ترکیب یک لایه هشت‌وجهی آلومینیم هیدروکسید (آلومینا) در بین دو لایه چهاروجهی سیلیکا قرار می‌گیرد. ضخامت این لایه در حدود ۱ nm و پهنای آن بین ۲۰ تا چند میکرومتر است. در نتیجه، نسبت طول به ضخامت آن بسیار زیاد و بیش از هزار بوده و سطح ویژه آن نیز $800 \text{ m}^2/\text{g}$ است.

مونت‌موریلونیت به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد و ماهیت آبدوست و سازگار با نشاسته، به عنوان پرکننده برای اصلاح فیلم‌های حاصل از نشاسته استفاده می‌شود [۴]. نفوذ بخار آب از مهم‌ترین عواملی است که باعث تغییر کیفیت ماده غذایی بسته‌بندی شده هنگام پخش و نگهداری می‌شود [۵]. فیلم‌های خوراکی می‌توانند با کنترل پدیده انتقال جرم، باعث حفظ ماده غذایی شوند. بنابراین، کارایی فیلم‌های خوراکی معمولاً وابسته به ویژگی‌های آنها در کنترل انتقال جرم است [۵].

برای استفاده مناسب از یک فیلم به عنوان ماده بسته‌بندی، لازم است که مقدار جذب رطوبت و نفوذپذیری آن نسبت به بخار آب اندازه‌گیری شود. معمولاً فرایند انتقال جرم در سامانه‌های جامد مانند ماتریس

پلیمر، فقط وابسته به حرکت براونی مولکول‌ها در جهت گرادیان غلظت نیست و عوامل دیگری مانند جابه‌جایی، نیروهای موئین، واکنش بین ماده نفوذکننده و ماتریس پلیمر و نیروهای مقاوم در برابر انتقال جرم نیز در این فرایند اثرگذارند [۶]. انتشار، انحلال‌پذیری و نفوذپذیری نسبت به بخار آب، سه عامل مهم در بررسی انتقال جرم هستند. نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) نتیجه دو پدیده انتشار و انحلال‌پذیری است [۷].

انتشار تا حد زیادی به ویژگی‌های ماده نفوذکننده و واکنش بین ماده نفوذکننده و ماتریس پلیمر وابسته است. در پدیده نفوذ بخار آب در ساختار پلیمرهای آبدوست، واکنش شدیدی بین مولکول‌های آب و ماتریس پلیمر اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، نفوذ رطوبت به ساختار پلیمر، منجر به سست شدن زنجیرهای پلیمر و انبساط حجم می‌شود [۶،۸]. بنابراین، افزون بر حرکت براونی در جهت گرادیان غلظت، عواملی مانند سست شدن پلیمر و واکنش بین پلیمر و ماده نفوذکننده نیز پدیده نفوذ را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵]. نتایج حاصل از بررسی جذب رطوبت و نفوذپذیری نسبت به بخار آب، می‌تواند در شناخت سازوکارهای احتمالی حاکم بر انتقال جرم و واکنش‌های بین ماتریس پلیمر و ماده نفوذکننده مؤثر باشد. توصیف سرعت نفوذ رطوبت با استفاده از مدل‌های ریاضی (مدل‌سازی انتقال جرم)، می‌تواند در پیش‌بینی خواص ماده بسته‌بندی شده در طول مدت نگهداری بسیار اثرگذار باشد [۹].

تلاش‌های زیادی برای مدل‌سازی انتقال جرم در زیست‌پلیمرها انجام شده است. به عنوان مثال در پژوهشی، انتقال بخار آب در پوشش‌های کازینی مدل‌سازی شده است [۵]. در این پژوهش، کل آب جذب شده به‌وسیله فیلم در زمان تعادل، با محاسبه آب آزاد و آب پیوند شده، محاسبه و نتیجه‌گیری شد که نفوذ ترکیبات با وزن مولکولی کم به‌وسیله دو پدیده هم‌زمان کنترل می‌شود:

- نفوذپذیری وابسته به گرادیان غلظت که به کمک قانون فیک توصیف می‌شود و
- پدیده سست شدن پلیمر.

افزون بر این، اثر نوع و غلظت نرم‌کننده بر انتقال بخار آب در فیلم‌های حاصل از نشاسته کاساوا نیز بررسی شده است [۱۰]. در این مطالعه، مقدار WVP در سه محدوده رطوبت نسبی (۲۳-۳۳٪، ۳۳-۶۴٪ و ۶۴-۹۰٪) محاسبه شد و پس از رسم هم‌دمای جذب رطوبت، داده‌های تجربی با داده‌های حاصل از مدل GAB مقایسه شدند. نتایج این پژوهش نشان داد، مقادیر WVP در رطوبت‌های نسبی یاد شده متفاوت است. علت این مسئله به افزایش ضریب انحلال‌پذیری با افزایش رطوبت نسبی، نسبت داده شد. همچنین در این پژوهش

جذب رطوبت

نمونه های فیلم برای رسیدن به وزن ثابت، در دمای 40°C به مدت ۳ روز نگهداری شدند. سپس، نمونه ها در محفظه با رطوبت نسبی ۷۵٪ و دمای 25°C قرار گرفتند و در فواصل زمانی منظم از محفظه خارج شده و با استفاده از ترازو با دقت 0.0001 g وزن شدند. محتوای رطوبتی فیلم ها در زمان های مختلف، با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، M_t مقدار رطوبت بر اساس وزن خشک در زمان t ، W_0 وزن اولیه نمونه ها و W_t وزن نمونه ها در زمان t است.

مدل سازی جذب رطوبت

مدل های مختلفی برای بررسی نفوذپذیری نسبت به بخار آب در ساختار پلیمرهای آبدوست پیشنهاد شده است که به دو گروه مدل های بنیادی و تجربی دسته بندی می شوند. مدل های تجربی بر اساس داده های تجربی است. در این بین، معادله Peleg برای توصیف فرایند جذب رطوبت در سامانه های غذایی مانند پودر شیر، برنج و فیلم های خوراکی رایج است [۱۳، ۱۴]. این معادله، مقدار رطوبت را در هر زمان، به مقدار رطوبت اولیه مرتبط می سازد:

$$M_t = M_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (2)$$

در معادله (۲) k_1 ($h/g_{\text{water}}/g_{\text{solid}}$) و k_2 ($g_{\text{solid}}/g_{\text{water}}$) ثابت های معادله Peleg هستند. k_1 ضریب سرعت Peleg و وابسته به سرعت اولیه جذب آب است و k_2 ضریب ظرفیت Peleg و وابسته به ظرفیت نهایی جذب آب است.

دومین مدل تجربی استفاده شده، معادله (۳) است که معمولاً برای توصیف دینامیک جذب رطوبت در بازه زمانی کوچک استفاده می شود [۶]:

$$M - M_0 = at^n \quad (3)$$

در این معادله، a ثابت معادله و n ثابت وابسته به سازوکار حاکم بر انتشار است. در مطالعه نفوذ حلال در ساختار پلیمر بر اساس معادله (۳)، رفتارهای مختلفی دیده شده است. روند نفوذ، وابسته به خواص فیزیکی شبکه پلیمر و واکنش بین پلیمر و حلال است. رده بندی سازوکارهای حاکم بر انتشار بر اساس سرعت سست شدن پلیمر و

بیان شد، WVP بیشتر تحت تأثیر ضریب انحلال پذیری قرار دارد، زیرا با تغییر غلظت نرم کننده، مقدار ضریب انتشار مؤثر رطوبت، تقریباً ثابت است. اما WVP و ضریب انحلال پذیری تغییرات قابل توجهی دارند. در پژوهش دیگر انجام شده روی انتقال بخار آب در زیست نانوکامپوزیت های حاوی نانوبلورهای سلولوز، نشان داده شده است که فرایند جذب رطوبت به خوبی به وسیله مدل GAB توصیف می شود. همچنین در پژوهش مزبور ذکر شده است، در اثر وجود نانوذرات و برقراری پیوند با زنجیرهای پلیمر، مسیر نفوذ مولکول های آب طولانی می شود [۱۱].

هدف از پژوهش حاضر، مدل سازی نفوذپذیری نسبت به بخار آب و جذب رطوبت در فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته-مونت موریلونیت و نیز بررسی اثر نانوذرات بر ساختار نانوکامپوزیت و سازوکارهای حاکم بر انتقال جرم با استفاده از محاسبه ضریب انتشار مؤثر رطوبت در نمونه های نانوکامپوزیت بود.

تجربی

مواد

نشاسته سیب زمینی استفاده شده در این پژوهش، از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. این نشاسته دارای ناخالصی پروتئین حدود ۰/۶٪-۰/۳۵٪، چربی حدود ۰/۵٪ و رطوبت حدود ۱۲٪ بود. سدیم مونت موریلونیت یا مونت موریلونیت اصلاح نشده، پودری سفید رنگ بود و از شرکت NanoCore آلمان خریداری شد. همچنین، گلیسرول با درجه خلوص ۹۹/۵٪، از شرکت Merck خریداری شد.

روش ها

تهیه فیلم

در این پژوهش، به منظور پراکنش بهتر نانوذرات در ماتریس پلیمر، از عمل آوری به کمک فراصوت [۱۲] و از روش ریخته گری برای تولید فیلم استفاده شد. برای این کار، محلول نشاسته (w/v) ۴٪ با پراکنش نشاسته در آب مقطر تهیه و در دمای 90°C به مدت ۵ min ژلاتینی شد. درصدهای مختلف نانوخاکارس (۰، ۳، ۵، ۷ و ۹٪ وزن نشاسته) در آب مقطر حل و پس از فراصوت دهی، به نشاسته ژلاتینی شده اضافه شد. سپس، گلیسرول به عنوان نرم کننده در مقادیر ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵٪ وزن نشاسته اضافه شد. در نهایت، محلول تهیه فیلم روی سطوح پلی استیرنی پخش شد و فیلم های حاصل به مدت ۲۴ h در گرم خانه با دمای 40°C خشک شدند [۱۲].

علاوه بر چهار معادله تجربی اشاره شده، از یک مدل پیشنهادی نیز برای برازش داده ها به شرح زیر استفاده شد:

$$M = \frac{M_{\infty} t}{1+t} \quad (7)$$

در این معادله، a ثابت معادله است. با استفاده از نرم افزار Maple 14 و Matlab R2011a، D و ثابت های معادلات تجربی محاسبه شدند.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

سرعت نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) در فیلم ها بر اساس روش وزن سنجی و استاندارد ASTM E96-95 اندازه گیری شد [21]. نمونه های فیلم تا رسیدن به وزن ثابت در محفظه حاوی کلسیم سولفات قرار گرفتند. سپس، قطعات فیلم روی درب ویال های حاوی کلسیم سولفات قرار گرفته (رطوبت نسبی ۰٪) و در محفظه حاوی محلول اشباع پتاسیم سولفات (رطوبت نسبی ۹۹٪) نگهداری شدند. وزن ویال ها در فواصل زمانی ۶ h اندازه گیری شد. نمودار تغییرات وزن ویال در برابر زمان رسم شد، شیب آن محاسبه و مقدار WVP با استفاده از معادله (۸) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{\Delta Wy}{A \Delta t (p_2 - p_1)} \quad (8)$$

در این معادله، ΔW وزن آب جذب شده به وسیله ویال ها (g)، Δt مدت زمان تغییرات وزن (h)، A سطح فیلم (m^2)، y ضخامت فیلم (m) و $p_2 - p_1$ تفاوت فشار بخار آب در دو طرف فیلم (Pa) است. نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نمونه های حاوی درصد های مختلف گلیسرول، به کمک معادله (۹) برازش شدند [22]:

$$WVP = WVP_0 \exp(kX) \quad (9)$$

در این معادله، WVP_0 نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم فاقد گلیسرول، X غلظت گلیسرول و k ثابت وابسته به کارایی گلیسرول در انعطاف پذیر کردن فیلم هاست.

تحلیل آماری

تحلیل و ارزیابی ANOVA با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 20 در سطح احتمال ۵٪ ($p > 0.05$) و آزمون چنددامنه ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین ها انجام شد.

سرعت نفوذ حلال به شرح زیر است:

- انتشار فیکتی ($n=0.5$): اگر دمایی که پدیده انتشار در آن اتفاق می افتد، از دمای انتقال شیشه ای پلیمر بیشتر و پلیمر در حالت لاستیکی باشد، انتشار فیکتی مشاهده می شود [15]. در این حالت زنجیرهای پلیمر آزادی زیادی دارند و سرعت انتشار کمتر از سرعت سست شدن پلیمر است. پدیده انتشار معمولاً در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه ای پلیمر اتفاق می افتد، بنابراین انتشار فیکتی مشاهده نمی شود. اما، این نوع انتشار در سامانه های پلیمری که حاوی نرم کننده هستند، در دمای کمتر از دمای انتقال شیشه ای اتفاق می افتد [15، 16]. علت این مسئله افزایش تحرک زنجیرهای پلیمر در اثر افزودن نرم کننده است.

- انتشار غیر فیکتی ($n > 0.5$ و $n=1$): انتشار غیر فیکتی معمولاً در پلیمرهای شیشه ای و در حالتی که دما کمتر از دمای انتقال شیشه ای پلیمر است، مشاهده می شود. در این حالت، تحرک زنجیرهای پلیمر کم است [15]. اگر سرعت انتشار بیشتر از سرعت سست شدن پلیمر باشد، مقدار n برابر ۱ است. در شرایطی که سرعت انتشار و سرعت سست شدن پلیمر برابر باشند، مقدار n عددی بین ۰/۵ و ۱ خواهد بود [17]. همچنین، فرایند جذب رطوبت در طول زمان، به وسیله رابطه نمایی توصیف می شود که تغییرات مقدار رطوبت به عنوان تابعی از زمان، به شکل معادله (۴) است [18]:

$$\frac{M - M_0}{M_{\infty} - M_0} = 1 - \exp(-kt) \quad (4)$$

در این معادله، k ثابت وابسته به سرعت انتقال جرم و M_{∞} رطوبت تعادلی بر پایه خشک است.

آخرین مدل تجربی استفاده شده در این پژوهش، بر اساس معادله (۵) است [19]:

$$M = \frac{M_{\infty} kt}{1 + kt} \quad (5)$$

در این معادله، k سرعت ویژه جذب رطوبت (s^{-1}) است. مدل های بنیادی که جذب رطوبت را در فیلم ها توصیف می کنند، معمولاً بر اساس قانون دوم فیک هستند که درباره انتقال جرم از راه صفحه ای مسطح، بر اساس معادله (۶) است [20]:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{(2n-1)^2} \right) \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right) \quad (6)$$

در معادله (۶)، M_t مقدار رطوبت بر اساس وزن خشک در زمان t ، M_{∞} رطوبت تعادلی بر اساس وزن خشک، D ضریب انتشار مؤثر رطوبت (m^2/s)، L ضخامت فیلم (m) و t زمان (s) است.

نتایج و بحث

مدل سازی جذب رطوبت در فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته -

MMT

شکل ۱ مقدار رطوبت فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته- MMT را به عنوان تابعی از زمان، در رطوبت نسبی ۷۵٪ نشان می دهد. با افزایش غلظت نانوخاک رس از صفر تا ۹٪، مقدار رطوبت تعادلی فیلم ها از ۳۰/۳٪ تا ۱۷/۳۹٪ کاهش یافت. جذب رطوبت یک فیلم، در درجه اول به ویژگی آبدوستی پلیمر یا زیست پلیمر و سپس به وجود حفره ها و فضاهای خالی در بین زنجیرها بستگی دارد. وجود نانوخاک رس و برقراری پیوند هیدروژنی با رشته های زیست پلیمر، هر چند که به کاهش گروه های OH آزاد منجر می شود، اما خود مولکول های نانوخاک رس نیز ماهیت آبدوست دارند و احتمالاً نمی توانند اثر زیادی بر کاهش آبدوستی زیست پلیمر داشته باشند. فرض هایی هم مبنی بر قرارگرفتن زنجیرهای زیست پلیمر در بین لایه های نانوخاک رس، برقراری پیوند با آنها و کاهش فضاهای آزاد بین زنجیرها وجود دارد که در این حالت، دیگر فضایی برای جذب و نفوذ مولکول های بخار آب باقی نمی ماند [۲۳، ۲۴]. اما وجود نرم کننده و ایجاد تحرک بین زنجیرهای پلیمر، می تواند این مسئله را تحت تأثیر قرار دهد. همچنین، پژوهش های انجام شده روی نانوکامپوزیت های CMC - پلی وینیل الکل نشان داد، با افزودن نانوخاک رس تا ۷٪، به مقدار ۱۴/۷٪ کاهش در مقدار جذب رطوبت فیلم های نانوکامپوزیت

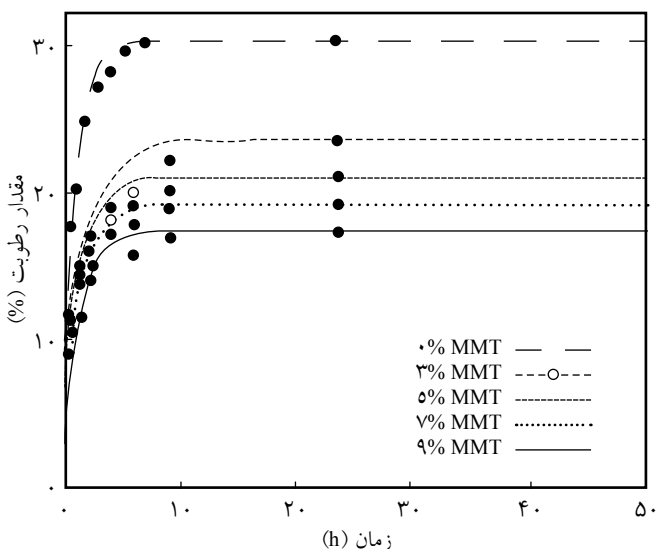
مشاهده می شود. دلیل این کاهش به ایجاد ساختار منسجم تر با پیوستگی زیاد و فضاهای آزاد کمتر در اثر افزودن نانوذرات و همچنین آبدوستی کمتر پرکننده ها نسبت به ماتریس ارتباط داده می شود که نفوذپذیری رطوبت را نسبت به فیلم کاهش می دهد [۲۵]. شکل ۱، انطباق داده های تجربی مربوط به جذب رطوبت با مدل فیک و جدول ۱، ضریب انتشار مؤثر رطوبت را برای نانوکامپوزیت های نشاسته- MMT نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت نانوخاک رس، ضریب انتشار مؤثر رطوبت افزایش می یابد. این مسئله می تواند ناشی از نفوذ لایه های رس در ماتریس پلیمر در نواحی بی شکل و ایجاد فضاهایی در ساختار پلیمر باشد. وجود این فضاهای خالی در ساختار نانوکامپوزیت، باعث افزایش ضریب انتشار مؤثر رطوبت می شود.

وجود نرم کننده هم می تواند عامل تسهیل تحرک زنجیرهای پلیمر و افزایش ضریب انتشار مؤثر رطوبت باشد. به طوری که انتظار می رود، در نبود نرم کننده، افزودن نانوذرات به ساختار پلیمر، اثر فزاینده بر ضریب انتشار نداشته باشد. بنابراین، کاهش مشاهده شده در مقدار رطوبت نانوکامپوزیت ها با افزایش غلظت نانوخاک رس، احتمالاً ناشی از برقراری اتصالات هیدروژنی بین گروه های OH نشاسته و نانوخاک رس و کاهش آبدوستی پلیمر است [۲۳]. داده های تجربی برازش شده با قانون فیک نشان می دهد، در مراحل اولیه نفوذ (۲ ساعت ابتدای فرایند جذب)، رفتار پلیمر در جذب رطوبت کاملاً از قانون فیک پیروی می کند. اما با گذر زمان، رفتار پلیمر از قانون فیک منحرف می شود. این مسئله نشانگر این است که گرادیان غلظت فقط سازوکار حاکم بر انتقال جرم نیست و در اثر نفوذ رطوبت، به تدریج ساختار پلیمر سست شده و روند نفوذ از قانون فیک منحرف می شود. سایر پژوهشگران نیز در پژوهشی که روی انتقال بخار آب در پوشش های کازئینی انجام شد، نتایج مشابهی را گزارش کردند [۵]. همچنین مشاهده می شود، مقدار رطوبت تعادلی نمونه های

جدول ۱- ضریب انتشار مؤثر رطوبت برای فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته- MMT.

R ²	D × ۱۰ ^{-۱۳} (m ² /s)	فیلم
۰/۹۸	۰/۲۹۳ ^a	نشاسته
۰/۹۵	۰/۳۴۸ ^b	نشاسته - ۳٪ MMT
۰/۹۶	۰/۴۵۴ ^c	نشاسته - ۵٪ MMT
۰/۹۷	۰/۵۴۷ ^d	نشاسته - ۷٪ MMT
۰/۹۸	۰/۵۸۴ ^e	نشاسته - ۹٪ MMT

حروف متفاوت در هر ستون بیانگر تفاوت معنی دار آماری در سطح ۵٪ است.



شکل ۱- جذب رطوبت در نانوکامپوزیت های نشاسته - MMT (داده های تجربی به شکل نقطه و داده های حاصل از مدل فیک به شکل خطوط ممتد نشان داده شده اند).

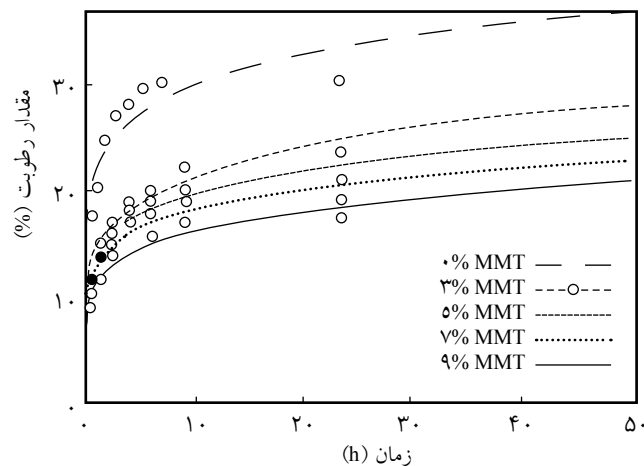
جدول ۳- ثابت های معادله (۳) برای فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT.

R ²	n	a	فیلم
۰/۹۵	۰/۱۳	۱۲/۹۲	نشاسته
۰/۹۸	۰/۱۶	۷/۲۵	نشاسته - ۳٪ MMT
۰/۹۸	۰/۱۴	۷/۵۵	نشاسته - ۵٪ MMT
۰/۹۷	۰/۴۱	۷/۲۴	نشاسته - ۷٪ MMT
۰/۹۷	۰/۱۵	۵/۹۱	نشاسته - ۹٪ MMT

حروف متفاوت در هر ستون بیانگر تفاوت معنی دار آماری در سطح ۵٪ است.

نانوکامپوزیت افزایش می یابد. این موضوع نیز نشان دهنده کاهش ظرفیت نهایی جذب آب است. این نتایج نشان می دهد، با افزایش غلظت نانوخاک رس، مکان های آبدوست و ظرفیت جذب آب در ماتریس پلیمر کاهش می یابد [۲۳، ۲۴]. بررسی هم زمان ضریب انتشار مؤثر رطوبت به دست آمده از قانون فیک، ضریب ظرفیت Peleg و داده های تجربی جذب رطوبت نشان می دهد، افزودن نانوخاک رس، مقدار آبدوستی پلیمر نشاسته را کاهش می دهد و احتمالاً باعث ایجاد فضاهایی در ناحیه بی شکل می شود.

نتایج حاصل از مقایسه داده های جذب رطوبت با معادله (۳) در جدول ۳ آمده است. مقادیر R² نشان می دهد، این مدل به خوبی با داده های تجربی جذب رطوبت برازش می شود (شکل ۳). همان طور که گفته شد، ثابت n در این معادله، ثابت وابسته به سازوکار حاکم بر انتشار است. از آنجا که نمونه های نانوکامپوزیت بررسی شده در این پژوهش حاوی گلیسرول اند، انتظار می رود، مقادیر n برابر با



شکل ۳- جذب رطوبت در نانوکامپوزیت های نشاسته - MMT (داده های تجربی به شکل نقطه و داده های حاصل از معادله (۳) به شکل خطوط ممتد نشان داده شده اند).

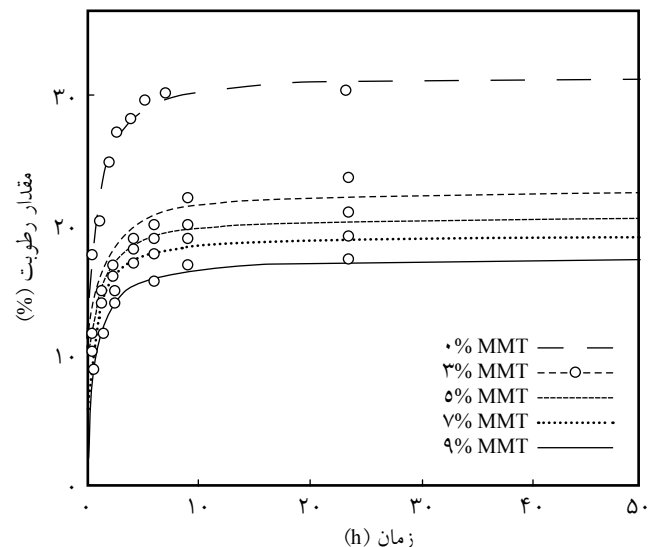
جدول ۲- ثابت های معادله Peleg برای فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT.

R ²	k ₁ (min/wt.%)	k ₂ × ۱۰ ^۲ (1/wt.%)	فیلم
۰/۹۹	۰/۹۵ ^d	۳/۱۶ ^e	نشاسته
۰/۹۸	۱/۶۸ ^b	۴/۴ ^d	نشاسته - ۳٪ MMT
۰/۹۹	۱/۵۱ ^c	۴/۸ ^c	نشاسته - ۵٪ MMT
۰/۹۹	۱/۶۴۳ ^b	۵/۲ ^b	نشاسته - ۷٪ MMT
۰/۹۹	۲/۰۵ ^a	۵/۷ ^a	نشاسته - ۹٪ MMT

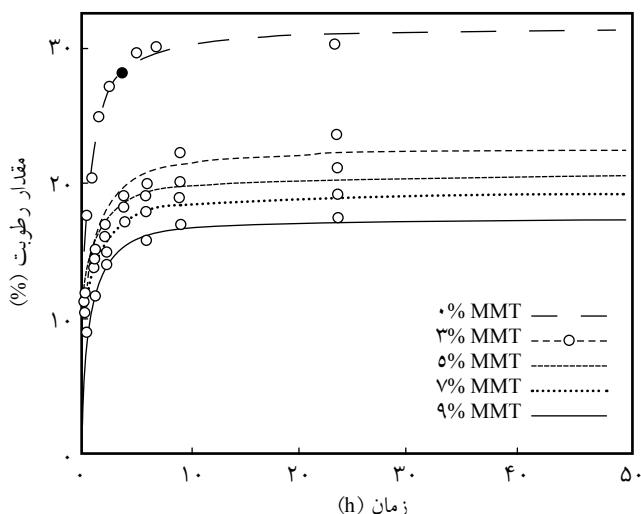
حروف متفاوت در هر ستون بیانگر تفاوت معنی دار آماری در سطح ۵٪ است.

نانوکامپوزیت، به خوبی با مقادیر پیش بینی شده به وسیله مدل فیک متناسب است. علت این مسئله را بدین ترتیب می توان بیان کرد که مقدار رطوبت تعادلی، وابسته به مکان های آبدوست موجود در ساختار کامپوزیت است که قابلیت جذب رطوبت را دارند. این مسئله تحت تأثیر تغییرات ساختار پلیمر در طول فرایند جذب، قرار نمی گیرد.

جدول ۲، نتایج حاصل از مقایسه داده های جذب رطوبت را با مدل Peleg نشان می دهد. مقادیر R² نشان می دهد، این مدل به خوبی با داده های تجربی مطابقت دارد (شکل ۲). همان طور که مشخص است، با افزایش غلظت MMT، مقادیر k₁ (ضریب سرعت Peleg) برای نمونه های نانوکامپوزیت افزایش می یابد که نشان دهنده کاهش سرعت جذب آب در مراحل اولیه است. همچنین، با افزایش غلظت MMT، مقادیر k₂ (ضریب ظرفیت Peleg) برای نمونه های



شکل ۲- جذب رطوبت در نانوکامپوزیت های نشاسته - MMT (داده های تجربی به شکل نقطه و داده های حاصل از مدل Peleg به شکل خطوط ممتد نشان داده شده اند).



شکل ۵- جذب رطوبت در نانوکامپوزیت های نشاسته - MMT (داده های تجربی به شکل نقطه و داده های حاصل از معادله (۵) به شکل خطوط ممتد نشان داده شده اند).

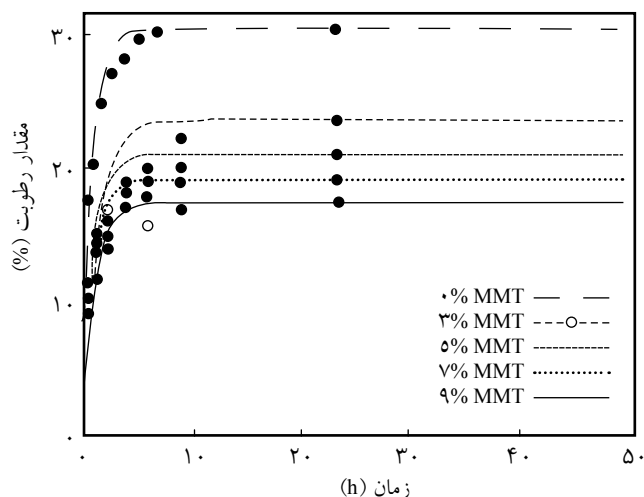
نتایج حاصل از مقایسه داده های تجربی با معادله (۵) نیز در شکل ۵ آمده است. مقادیر R^2 نشان می دهد، این مدل نیز به خوبی تغییرات مقدار رطوبت را در طول زمان توصیف می کند. بررسی مقادیر k (سرعت ویژه جذب رطوبت) نشان می دهد، در فیلم نشاسته خالص مقادیر k بزرگ تر است. اما در نمونه های نانوکامپوزیت، با افزایش غلظت نانوذرات، روند منظمی در تغییرات k مشاهده نمی شود (جدول ۵). این نتایج نشان می دهد، افزودن نانوذرات به فیلم نشاسته، لزوماً سرعت جذب رطوبت را کاهش نمی دهد و در بررسی تغییرات مقاومت رطوبتی فیلم های نشاسته ای در اثر افزودن نانوذرات، باید به ضریب انحلال پذیری و وجود هم زمان نانوذرات و نرم کننده توجه شود.

شکل ۶ نتایج حاصل از مقایسه داده های تجربی را با مدل پیشنهاد شده در این پژوهش نشان می دهد. مقادیر R^2 نشان می دهد، این مدل به خوبی با داده های تجربی متناسب است (جدول ۶). با توجه به مقادیر

جدول ۵- ثابت های معادله (۵) برای فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT

فیلم	k	M_{∞}	R^2
نشاسته	2^c	$31/7$	$0/99$
نشاسته - ۳٪ MMT	$1/6^b$	$22/76$	$0/98$
نشاسته - ۵٪ MMT	$1/97^c$	$20/74$	$0/99$
نشاسته - ۷٪ MMT	$1/36^a$	$19/36$	$0/99$
نشاسته - ۹٪ MMT	$1/7^b$	$17/58$	$0/99$

حروف متفاوت در هر ستون بیانگر تفاوت معنی دار آماری در سطح ۵٪ است.



شکل ۶- جذب رطوبت در نانوکامپوزیت های نشاسته - MMT (داده های تجربی به شکل نقطه و داده های حاصل از معادله (۶) به شکل خطوط ممتد نشان داده شده اند).

۰/۵ باشد. اما داده های جدول ۳ نشان می دهد، مقادیر n کوچک تر از ۰/۵ است. علت این مسئله را می توان به وجود نانوذرات در ماتریس پلیمر نسبت داد. چرا که وجود نانوذرات اثر نرم کنندگی گلیسرول را تحت تأثیر قرار داده و معمولاً دمای انتقال شیشه ای پلیمر را نیز افزایش می دهد [۲۴].

نتایج حاصل از انطباق داده های جذب رطوبت مربوط به فیلم های نشاسته با معادله (۶) در شکل ۶ آمده است. مقادیر R^2 نشان می دهد، این مدل نیز به خوبی با داده های تجربی برازش می شود (جدول ۶). با افزایش غلظت نانوخاک رس، روند تغییر مقادیر k منظم نیست و روند مشخصی در تغییرات سرعت انتقال جرم مشاهده نمی شود (جدول ۶). بنابراین، اضافه کردن نانوخاک رس به فیلم نشاسته، لزوماً سرعت نفوذ رطوبت به ساختار نانوکامپوزیت را کاهش نمی دهد و نمی توان کاهش مشاهده شده در مقدار رطوبت نمونه های نانوکامپوزیت را به کاهش سرعت انتقال جرم نسبت داد.

جدول ۶- ثابت های معادله (۶) برای فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT

فیلم	k	R^2
نشاسته	$1/1^d$	$0/97$
نشاسته - ۳٪ MMT	$0/71^a$	$0/92$
نشاسته - ۵٪ MMT	$0/91^b$	$0/94$
نشاسته - ۷٪ MMT	$1/04^c$	$0/96$
نشاسته - ۹٪ MMT	$0/914^b$	$0/96$

حروف متفاوت در هر ستون بیانگر تفاوت معنی دار آماری در سطح ۵٪ است.

حاوی غلظت های بیشتر نانوذرات، برقراری پیوندهای هیدروژنی بین ماتریس پلیمر و نانوذرات باعث استحکام ساختاری پلیمر شده و مقدار سست شدن پلیمر کمتر می شود.

مدل سازی WVP در نانوکامپوزیت های نشاسته-MMT

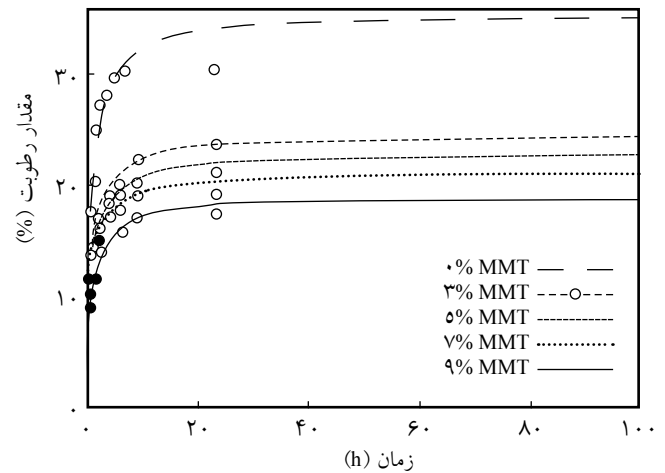
جدول ۷، مقادیر WVP را در فیلم نشاسته خالص و نانوکامپوزیت نشاسته-MMT نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، در تمام نمونه ها با افزایش غلظت نانوذرات، مقدار WVP کاهش می یابد. WVP برای نمونه فیلم فاقد نانوخاک رس حاوی ۴٪ گلیسرول $2/6 \times 10^{-7}$ g/mhPa است که با افزایش غلظت نانوخاک رس تا ۹٪، به $1/43 \times 10^{-7}$ g/mhPa کاهش می یابد. وجود نانوخاک رس در ماتریس پلیمر، باعث ایجاد مسیر پر پیچ و خم برای نفوذ مولکول های بخار آب می شود. در این حالت، مولکول های نفوذ کننده برای عبور از فیلم باید مسیر طولانی تری را طی کنند و بدین ترتیب سرعت انتقال و نفوذ کاهش می یابد [۲۶].

مقادیر WVP در تمام نمونه ها با ازدیاد مقدار نرم کننده افزایش می یابد. نفوذ نرم کننده به ماتریس پلیمر باعث کاهش پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمر و ایجاد فضاهای بیشتر برای نفوذ و

جدول ۷- نفوذپذیری نسبت به بخار آب برای فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته-MMT با مقادیر مختلف نرم کننده.

گلیسرول (%)	WVP $\times 10^{-7}$ (g/mhPa)	فیلم
۰/۲	۲/۲۵ ^{j,k}	نشاسته
۰/۳	۲/۴۴ ^{j,k}	نشاسته
۰/۴	۲/۶۲ ^k	نشاسته
۰/۲	۱/۸۹ ^{f,g}	نشاسته - ۳٪MMT
۰/۳	۲/۰۷ ^{h,i}	نشاسته - ۳٪MMT
۰/۴	۲/۲۲ ^{i,j}	نشاسته - ۳٪MMT
۰/۲	۱/۷۲ ^{d,e}	نشاسته - ۵٪MMT
۰/۳	۱/۸۹ ^{f,g}	نشاسته - ۵٪MMT
۰/۴	۱/۹۹ ^{g,h}	نشاسته - ۵٪MMT
۰/۲	۱/۵۲ ^{c,d}	نشاسته - ۷٪MMT
۰/۳	۱/۶۶ ^{d,e}	نشاسته - ۷٪MMT
۰/۴	۱/۸۱ ^{e,f}	نشاسته - ۷٪MMT
۰/۲	۱/۲۴ ^a	نشاسته - ۹٪MMT
۰/۳	۱/۳۶ ^{a,b}	نشاسته - ۹٪MMT
۰/۴	۱/۴۳ ^{b,c}	نشاسته - ۹٪MMT

حروف متفاوت در هر ستون بیانگر تفاوت معنی دار آماری در سطح ۵٪ است.



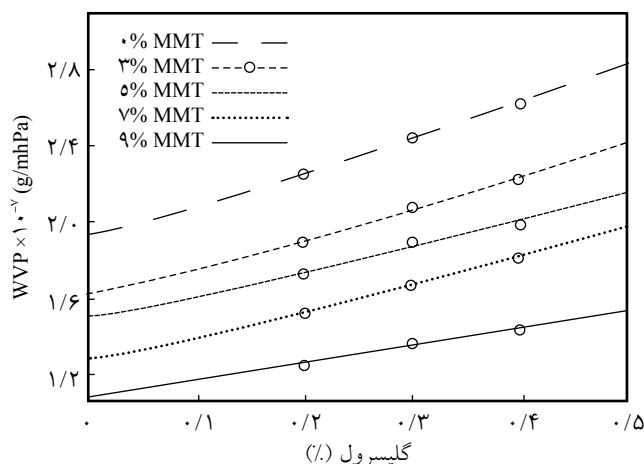
شکل ۶- جذب رطوبت در نانوکامپوزیت های نشاسته - MMT (داده های تجربی به شکل نقطه و داده های حاصل از معادله (۷) به شکل خطوط ممتد نشان داده شده اند).

به دست آمده برای a و مقایسه این مقادیر با مقدار رطوبت تعادلی نمونه های نانوکامپوزیت (M_{∞})، ملاحظه می شود که مقادیر a بسیار نزدیک به مقادیر M_{∞} است. بنابراین در معادله (۷)، می توان به جای a رطوبت تعادلی نمونه های نانوکامپوزیت را قرار داد. بدین ترتیب، با مشخص بودن M_{∞} و با استفاده از مدل ارائه شده، محاسبه مقدار رطوبت فیلم ها در زمان های دلخواه امکان پذیر است. بررسی داده ها نشان می دهد، این مدل مراحل ابتدایی جذب رطوبت را به خوبی پیش بینی می کند. ولی در مراحل نهایی جذب رطوبت، روند تغییرات مقدار رطوبت از این مدل منحرف می شود. مقدار انحراف داده های تجربی جذب رطوبت از این مدل، در نمونه های نانوکامپوزیت حاوی غلظت های کمتر نانوذرات بیشتر است. ساختار پلیمر در طول فرایند جذب رطوبت به تدریج سست شده و تغییر می کند [۵]. سست شدن، تغییر تدریجی ساختار پلیمر و انبساط حجم ناشی از جذب رطوبت باعث انحراف روند جذب از معادله (۷) می شود. در نانوکامپوزیت های

جدول ۶- ثابت های معادله (۷) برای فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته - MMT

فیلم	a	R ²
نشاسته	۳۵/۴۴	۰/۹۵
نشاسته - ۳٪MMT	۲۴/۵۲	۰/۹۶
نشاسته - ۵٪MMT	۲۲/۸۵	۰/۹۶
نشاسته - ۷٪MMT	۲۱/۲۴	۰/۹۶
نشاسته - ۹٪MMT	۱۹/۰۱	۰/۹۷

حروف متفاوت در هر ستون بیانگر تفاوت معنی دار آماری در سطح ۵٪ است.



شکل ۷- نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نانوکامپوزیت های نشاسته- MMT (داده های تجربی به شکل نقطه و داده های حاصل از معادله (۹) به شکل خطوط ممتد نشان داده شده اند).

را بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب دارد. Muller و همکاران [۱۰] نیز در مطالعه ای که بر انتقال بخار آب در فیلم های حاصل از نشاسته کاساوا انجام شد، نتایج مشابهی را بیان کردند.

نتیجه گیری

در این پژوهش، به منظور افزایش بازدارندگی فیلم نشاسته در برابر بخار آب، از نانوخاک رس به عنوان پرکننده استفاده شد. بررسی مقدار جذب رطوبت و نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نانوکامپوزیت های نشاسته- MMT نشان داد، با افزودن این سیلیکات های لایه ای به فیلم نشاسته، مقاومت نسبت به بخار آب در فیلم های حاصل افزایش می یابد. داده های تجربی جذب رطوبت با مدل های تجربی و مدل فیک انطباق داده شدند. مدل فیک، مراحل اولیه نفوذ رطوبت را به خوبی توصیف کرد. اما به تدریج در اثر سست شدن پلیمر، رفتار آن از قانون فیک منحرف شد. وجود هم زمان نرم کننده و نانوذرات ساختار نانوکامپوزیت، باعث افزایش ضریب انتشار مؤثر رطوبت با افزایش غلظت نانوذرات شد. همچنین مدل سازی نفوذپذیری نسبت به بخار آب نشان داد، رابطه نمایی بین نفوذپذیری نسبت به بخار آب و غلظت نرم کننده وجود دارد.

مراجع

1. Audic J. and Chaufor B., Totally and Partially Biodegradable

جدول ۸- ثابت های معادله (۹) برای فیلم های نانوکامپوزیت نشاسته-

MMT

R ²	k × ۱۰ ^۲	WVP ₀ × ۱۰ ^{-۷} (g/mhPa)	فیلم
۰/۹۹	۰/۷۰۵ a	۱/۹۳۷ e	نشاسته
۰/۹۹	۰/۷۹۹ b	۱/۶۱۷ d	نشاسته - ۳%/MMT
۰/۹۷	۰/۷۱۸ a	۱/۵۰۲ c	نشاسته - ۵%/MMT
۰/۹۹	۰/۸۷۲ c	۱/۲۷۷ b	نشاسته - ۷%/MMT
۰/۹۷	۰/۷۰۲ a	۱/۰۸۶ a	نشاسته - ۹%/MMT

حروف متفاوت در هر ستون بیانگر تفاوت معنی دار آماری در سطح ۵٪ است.

اتصال مولکول های آب به ساختار پلیمر می شود. از طرفی با توجه به ماهیت آبدوستی گلیسرول، افزایش مقدار آن باعث افزایش ظرفیت جذب آب در نمونه های نانوکامپوزیت می شود [۲۷]. سایر پژوهشگران نیز در پژوهش های انجام شده بر نانوکامپوزیت های نشاسته- CMC و نشاسته - پلی وینیل الکل نشان دادند، با افزودن نانوخاک رس، نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نمونه های نانوکامپوزیت کاهش می یابد. علت این مسئله به کاهش گروه های OH آزاد زنجیر نشاسته و کاهش آبدوستی و انحلال پذیری ماتریس نسبت داده شد [۲۸، ۲۹].

در جدول ۸، مقادیر WVP₀، k و R² حاصل از معادله (۹) آمده است. مقادیر R² به دست آمده نشان می دهد، این مدل نمایی به خوبی با داده های تجربی برازش می شود (شکل ۷). بنابراین تغییرات غلظت نرم کننده، مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب را بر اساس رابطه نمایی افزایش می دهد.

پژوهش های انجام شده روی فیلم های پروتئینی و پلی ساکاریدی نیز وجود رابطه نمایی میان WVP و مقدار نرم کننده را تأیید می کند. [۳۰-۳۳]. نتایج به دست آمده از مدل سازی جذب رطوبت نشان داد، در نانوکامپوزیت های نشاسته- MMT با افزایش مقدار نانوذرات، ضریب انتشار رطوبت افزایش می یابد. با توجه به اینکه مقدار WVP وابسته به ضریب انتشار و ضریب انحلال پذیری است، کاهش در مقدار WVP در نتیجه افزایش مقدار نانوذرات را باید به کاهش ضریب انحلال پذیری نسبت داد. کاهش مشاهده شده در نفوذپذیری نسبت به بخار آب که بر خلاف روند تغییرات ضریب انتشار است، نشان دهنده این موضوع است که ضریب انحلال پذیری بیشترین تأثیر

Polymer Blends Based on Natural and Synthetic Macromole-

- cules, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1934-1942, 2005.
2. Schou M., Longares A., Montesinos-Herrero C., Monahan F.J., O'Riordan D., and O'Sullivan M., Chitosan Application for Active Bio-Based Films Production and Potential in the Food Industry, *Food Sci. Technol.*, **38**, 605-610, 2005.
 3. Arvanitoyannis I. and Biliaderis C.G., Physical Properties of Polyol-Plasticized Edible Blends Made of Methylecellulose and Soluble Starch, *Carbohydr. Polym.*, **38**, 47-58, 1999.
 4. Fischer H.R., Gielgens L.H., and Koster T.P.M., Nanocomposites from Polymers and Layered Minerals, *Acta Polym.*, **50**, 122-126, 1999.
 5. Buonocore G.G., Del Nobile M.A., Di Martino C., Gambacorta G., La Notte E., and Nicolais L., Modeling the Water Transport Properties of Casein-Based Edible Coating, *J. Food Eng.*, **60**, 99-106, 2003.
 6. Masaro L. and Zhu X.X., Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 731-775, 1999.
 7. Cuq B., Gontard N., and Guilbert, S., *Active Food Packaging*, Rooney M.L. (Ed.), London, Blackie Academic and Professional, 111-142, 1995.
 8. Debeaufort F., Voilly A., and Meares P., Water Vapor Permeability and Diffusivity Through Methylcellulose Edible Films, *J. Member. Sci.*, **91**, 125-133, 1994.
 9. Pereda M., Aranguren M.I., and Marcovich N.E., Water Vapor Absorption and Permeability of Films Based on Chitosan and Sodium Caseinate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2777-2784, 2009.
 10. Muller M.O., Yamashita F., and Laurindo J.B., Evaluation of the Effect of Glycerol and Sorbitol Concentration and Water Activity on the Water Barrier Properties of Cassava Starch Films Through a Solubility Approach, *Carbohydr. Polym.*, **72**, 82-87, 2008.
 11. Follain N., Belbekouche S., Bras J., Siqueira G., Marais S., and Dufrense A., Water Transport Properties of Bio-nanocomposites Reinforced by *Luffa Cylindrica* Cellulose Nanocrystals, *Member. Sci.*, **427**, 218-229, 2013.
 12. Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Entezami A.A., Physicochemical Properties of Starch CMC Nanoclay Biodegradable Films, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **46**, 1-5, 2010.
 13. Nashed G., Rutgers R.P.G., and Sopade P.A., The Plasticization Effect of Glycerol and Water on the Gelatinization of Wheat Starch, *Starch*, **55**, 131-137, 2003.
 14. Coupland G.N., Shaw N.B., Monahan F.J., O'Riordan E.D., and O'Sullivan M., Modeling the Effect of Glycerol on the Moisture Sorption Behavior of Whey Protein Edible Films, *J. Food Eng.*, **43**, 25-30, 2000.
 15. Grinsted R.A., Clark L., and Koenig J.L., Study of Cyclic Sorption-Desorption into Poly(methyl methacrylate) Rods Using NMR Imaging, *Macromolecules*, **25**, 1235-1241, 1992.
 16. Ercken M., Adriaensens P., Reggers G., Carleer R., Vanderzande D., and Gelan J., Effect of Plasticizer in Fickian Diffusion Models, *Macromolecules*, **29**, 5671-5677, 1996.
 17. Alfrey Jr T., Gurnee E.F., and Lloyd W.G., Diffusion in Glassy Polymers, *J. Polym. Sci.*, **12**, 249-261, 1996.
 18. Berens A.R. and Hopfenberg H.B., Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders: 2. Separation of Diffusion and Relaxation Parameters, *Polymer*, **19**, 489-496, 1978.
 19. Moyano P.C. and Pedreschi F., Kinetics of Oil Uptake during Frying of Potato Slices: Effect of Pre-Treatments, *LWT-Food Sci. Technol.*, **39**, 285-291, 2006.
 20. Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., London, Oxford University, 267-268, 1956.
 21. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, E96-95. Annual Book of ASTM, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1995.
 22. Hernandez-Munos P., Lopez-Rubio A., Lagaron J.M., and Gavara R., Effect of Glycerol and Humidity on Mechanical and Barrier Properties of Chemically Modified Gliadin Films, *Bio-macromolecules*, **5**, 415-421, 2004.
 23. Cyrus V.P. Manfredi L.B., Ton-That M., and Vazquez A., Physical and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposite Films, *Carbohydr. Polym.*, **73**, 55-63, 2008.
 24. Huang M., Yu J.G., and Ma X.F., Studies on the Properties of Montmorillonite Reinforced Thermoplastic Starch Composites, *Polymer*, **45**, 7017-7023, 2004.
 25. Abolghasemi Fakhri L., Ghanbarzadeh B., Dehghannya J., and Entezami A.A., The Effects of Montmorillonite and Cellulose Nanocrystals on Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Films, *Iran. Polym. J. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 455-466, 2011.
 26. Yano K., Usuki A., and Okada A.J., Synthesis and Properties of Polyamide-Clay Hybrid Films, *Polym. Sci.*, **35**, 89-94, 1997.
 27. Kolodziejska I. and Piotrowska B., The Water Vapor Perme-

- ability, Mechanical Properties and Solubility of Fish Gelatin-Chitosan Films Modified with Transglutaminas or 1-ethyl-3-(3-diamethylaminopropyl) Carbodiiamide (EDC) and Plasticized with Glycerol, *Food Chem.*, **103**, 295-300, 2007.
28. Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Entezami A.A., Preparation and Study of Physical Properties of Starch-CMC Biodegradable Composite Film Containing Montmorillonite Nanoparticles, *Iran. Polym. J. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 225-232, 2009.
29. Noushivani N., Ghanbarzadeh B., and Entezami A.A., Comparison of Tensile, Permeability and Color Properties of Starch-based Bionanocomposites Containing Two Types of Fillers: Sodium Montmorillonite and Cellulose Nanocrystal, *Iran. Polym. J. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 391-402, 2011.
30. Mchugh T.H., Aujard J.F., and Krochta J.M., Plasticized Whey Protein Edible Films: Water Vapor Permeability Properties, *J. Food Sci.*, **59**, 416-423, 1994.
31. Gontard N., Guilbert S., and Cuq J.L., Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Edible Wheat Gluten Films, *J. Food Sci.*, **58**, 206-211, 1993.
32. Gounga M.E., Xu S., and Wang Z., Whey Protein Isolate-Based Edible Films as Affected by Protein Concentration, Glycerol Ratio and Pullulan Addition in Film Formation, *J. Food Eng.*, **83**, 521-530, 2007.
33. Mate J.I. and Krochta J.M., Comparison of Oxygen and Water Vapor Permeability of Whey Protein Isolate and β -lactoglobulin Edible Films, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 3001-3004, 1996.