

## FOTO-BIODEGRADOWALNE KOMPOZYTY POLI (KWASU L-MLEKOWEGO) I TiO<sub>2</sub>

ANNA SOBCZYK-GUZENDA<sup>1\*</sup>, SŁAWOMIR OWCZAREK<sup>1</sup>,  
RAFAŁ KACZOROWSKI<sup>2</sup>, MACIEJ GAZICKI-LIPMAN<sup>1</sup>,  
HIERONIM SZYMANOWSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ,

<sup>2</sup>POLITECHNIKA ŁÓDZKA,

KATEDRA TECHNOLOGII MATERIAŁOWYCH I SYSTEMÓW PRODUKCJI,  
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

\*E-MAIL: ANNA.SOBCZYK-GUZENDA@P.LODZ.PL

### Streszczenie

Wielofunkcyjne kompozyty składające się z polimerów oraz nieorganicznych nanododatków zmieniające pierwotne właściwości polimeru są uznawane za nowoczesne materiały, które można wykorzystać w wielu dziedzinach przemysłu oraz życia codziennego. Wpływ nanonapełniacza na modyfikację właściwości matrycy polimerowej zależy w dużym stopniu od kształtu i wielkości jego cząstek, cech powierzchniowych oraz co za tym idzie stopnia jego dyspersji.

W przedstawionej pracy wytworzono kompozyty składające się z tlenku tytanu (IV) TiO<sub>2</sub> oraz poli(kwasu mlekowego) (PLA). Użyto zarówno niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> oraz modyfikowany metodą RF PECVD (Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Proces ten przeprowadzono przy dwóch przepływach metanu 15 i 30 sccm. W celu sprawdzenia efektywności modyfikacji wykonano badanie FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Badanie to potwierdziło obecność na powierzchni ziaren TiO<sub>2</sub> grup -CH<sub>2</sub> i -CH<sub>3</sub>. Gotowe kompozyty poddano badaniom właściwości mechanicznych takich jak statyczna próba na rozciąganie oraz pomiar udarności. Otrzymane wyniki dowiodły, że dodatek TiO<sub>2</sub> zarówno modyfikowanego jak i niemodyfikowanego nie zmienia wytrzymałości na rozciąganie natomiast poprawia jego udarność. Obecność niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> w matrycy PLA obniża nieco wartość kąta zwilżania gotowego kompozytu, a modyfikacja powierzchni TiO<sub>2</sub> w plazmie metanowej prowadzi do zmniejszenia zwilżalności produktu końcowego.

**Słowa kluczowe:** kompozyt, polilaktyd, TiO<sub>2</sub>, metoda RF PECVD, biodegradacja

[Inżynieria Biomateriałów, 128-129, (2014), 46-49]

### Wprowadzenie

Obecnie popyt na polimery biodegradowalne rośnie w szybkim tempie. W tym obszarze polilaktyd (PLA) odgrywa znaczącą rolę, zaczyna powoli wypierać konwencjonalne polimery syntetyczne w szczególności w zastosowaniach biomedycznych. Spowodowane jest to topniejącymi zasobami ropy naftowej i dbaniem o ochronę środowiska. Postęp technologiczny oraz opracowywanie nowych metod wytwarzania tego polimeru przyczyniły się do wzrostu jego masowej produkcji. PLA wykazuje wiele zalet, głównie takich jak: łatwość przetwarzania, biodegradowalność oraz szerokie możliwości aplikacyjne. Jego wadami są natomiast sztywność, kruchość oraz łatwość sorpcji wilgoci [1,2].

## PHOTO-BIODEGRADABLE POLY(L-LACTIC ACID)/TiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES

ANNA SOBCZYK-GUZENDA<sup>1\*</sup>, SŁAWOMIR OWCZAREK<sup>1</sup>,  
RAFAŁ KACZOROWSKI<sup>2</sup>, MACIEJ GAZICKI-LIPMAN<sup>1</sup>,  
HIERONIM SZYMANOWSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LODZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,  
1/15 STEFANOWSKIEGO STR, 90-924 LODZ, POLAND

<sup>2</sup>LODZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,

DEPARTMENT OF MATERIALS ENGINEERING  
AND PRODUCTION SYSTEMS,

1/15 STEFANOWSKIEGO STR, 90-924 LODZ, POLAND

\*E-MAIL: ANNA.SOBCZYK-GUZENDA@P.LODZ.PL

### Abstract

Multifunctional composites consisting of polymers or inorganic nanoadditions, which change the original properties of a polymer are considered to be modern materials for many industrial and daily life applications. An influence of a nanofiller on modification process of polymer matrix properties is strongly dependent on its particles shape and size, surface characteristics and in consequence its dispersion grade.

In the present work composites consisting of titanium dioxide (IV) TiO<sub>2</sub> and polylactic acid (PLA) were prepared. Unmodified TiO<sub>2</sub> as well as modified one by RF PECVD (Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) technique were used. Two different methane flow rates (15 and 30 sccm) were used during processes. In order to check the efficiency of modification process FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) research was conducted. The results show that there are -CH<sub>2</sub> and -CH<sub>3</sub> groups present at the TiO<sub>2</sub> grains surface. Mechanical properties like tensile testing and impact resistance of the composites were measured. The results prove that an addition of TiO<sub>2</sub> (modified and unmodified) does not influence the tensile strength but improves impact resistance value. A presence of unmodified TiO<sub>2</sub> in PLA matrix slightly reduces the water contact angle value for a composite. Methane plasma surface treatment leads to wetting properties reduction of a final product.

**Keywords:** composite, polylactic acid, TiO<sub>2</sub>, RF PECVD technique, biodegradation

[Engineering of Biomaterials, 128-129, (2014), 46-49]

### Introduction

Nowadays demand on biodegradable polymers is growing very rapidly. Polylactic acid (PLA) plays a significant role in this area - it starts to displace conventional synthetic polymers, especially in biomedical applications. The reason of this tendency is that the world's reserves of petroleum are decreasing and that people care about environmental protection. Technical progress and working out of new production methods of this polymer contributed to an increase of its mass production. PLA exhibits many advantages, mainly: recycling facility, biodegradation and broad application scope. Its disadvantages are: inflexibility, brittleness and an ease of moisture sorption [1,2].

Badacze z wielu ośrodków zajmują się modyfikacją właściwości fizycznych, mechanicznych jak i przyspieszeniem bądź zwolnieniem tempa degradacji. W tym celu dodaje się do matrycy PLA m.in. nieorganiczne nanonapełniacze. Dodaje się zarówno anizotropowe (krzemiany, nanorurki węglowe, hydroksyapatyt) [1,3] jak i izotropowe nanocząstki ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ ) [4,5]. Spośród tych powszechnie znanych napełniaczy najczęściej wykorzystywanym tego typu materiałem jest ditlenek tytanu (IV)  $\text{TiO}_2$ . Głównie używa się go do otrzymania mieszanek z polichlorkiem winylu, polistyrenem, polietylenem oraz polipropylenem [1,5,6]. Dodatek  $\text{TiO}_2$  do matrycy polimerowej powoduje wzrost stopnia krystaliczności, wpływa także na zmianę położenia punktu płynięcia oraz zmienia wartość temperatury zeszklenia. Wprowadzenie  $\text{TiO}_2$  do PLA ogranicza jego przepuszczalność dla gazów. Ponadto taki kompozyt może wykazywać właściwości bakteriobójcze, grzybobójcze oraz samoczyszczące po wzbudzeniu go światłem o odpowiednim zakresie spektralnym [7].

W pracy przedstawiono wpływ niemodyfikowanego i modyfikowanego  $\text{TiO}_2$  metodą RF PECVD (Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) na właściwości mechaniczne i fizyczne PLA.

## Materialy i metody

Jako matrycę polimerową wykorzystano PLA o nazwie handlowej PolyLactic Acid, Ingeo™ 3052D wyprodukowany przez NatureWorks LLC. Jako napełniacz zastosowano  $\text{TiO}_2$  w postaci sypkiej, o nazwie handlowej Aeroxide P25 (78% anatazu, 14% rutyli i 8% fazy amorficznej).

Proces modyfikacji napełniacza ( $\text{TiO}_2$ ) przeprowadzono w obrotowym reaktorze RF PECVD. Aparatura składa się z czterech układów: obrotowej komory reaktora w.cz., układu zasilania polem elektrycznym w.cz., układu zasilającego reaktor w gaz roboczy, układu próżniowego wraz z systemem rejestracji ciśnienia. Jako gaz roboczy wykorzystano metan. Zastosowano dwa przepływy tego gazu 15 i 30 sccm. Moc wyładowania jarzeniowego była stała i wynosiła 100 W. Optymalny czas trwania procesu modyfikacji plazmowej ustalony został na poziomie 4 minut plus 2 minuty dodatkowej aktywacji proszku metanem już bez udziału plazmy.

Analizę FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) na zmodyfikowanym proszku wykonano w zakresie pomiarowym od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ , przy rozdzielczości 4  $\text{cm}^{-1}$  z użyciem spektrometru FTIR model Nicolet iS50. Pomiar przeprowadzono z wykorzystaniem przystawki odbiciowej typu DRIFT firmy Harrick.

Mieszanki  $\text{TiO}_2$ /PLA wykonane były metodą wtrysku na hydraulicznej wtryskarce ślimakowej ArburgAllrounder 320C.

Próbki do badań przygotowywano w postaci kształtek typu A1 zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2012 i PN-EN ISO 527-2:2012. Zostały poddane statycznej próbie rozciągania przy wykorzystaniu maszyny wytrzymałościowej firmy Luis Schopper o zakresie siły 0÷5000 N i prędkości badania 32 mm/min. Badanie udarności przeprowadzono na aparacie typu Dynstat na znormalizowanych próbkach bez karbu, które wycinano z części pomiarowej kształtki A1.

Kąt zwilżania mierzony był za pomocą urządzenia firmy Kruss GmbH Germany, model FM40 EasyDrop. Objętość kropli pomiarowej wynosiła 0,8  $\mu\text{l}$ .

Scientists from different research centers deal with modification of physical and mechanical properties as well as accelerating or slowing down the degradation time. To do that inorganic nanofillers can be added to PLA matrix. Anisotropic (silicates, carbon nanotubes, hydroxyapatite) [1,3] or isotropic ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ ) [4,5] nanoparticles can be used. Among these widely known fillers titanium dioxide (IV)  $\text{TiO}_2$  is most frequently used. Usually it serves to achieve mixtures with polyvinyl chloride, polystyrene, polyethylene and polypropylene [1,5,6]. An addition of  $\text{TiO}_2$  in the polymer matrix causes an increase of crystallinity degree, influences the flow point position and changes the glass transition value. An addition of  $\text{TiO}_2$  to PLA reduces its permeability to gases. Additionally such a composite may exhibit bactericidal, antifungal and self-cleaning properties after radiating it by light of adequate spectral range [7].

In present work an influence of unmodified and modified  $\text{TiO}_2$  by RF PECVD (Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) technique on PLA mechanical and physical properties is presented..

## Materials and methods

As a polymer matrix poly(L-lactic acid) was used, known under a trade name PolyLactic Acid, Ingeo™ 3052D produced by NatureWorks LLC.  $\text{TiO}_2$  powder known under a trade name Aeroxide P25 (78% of anatase, 14% of rutile and 8% of amorphous phase) was used as a filler.

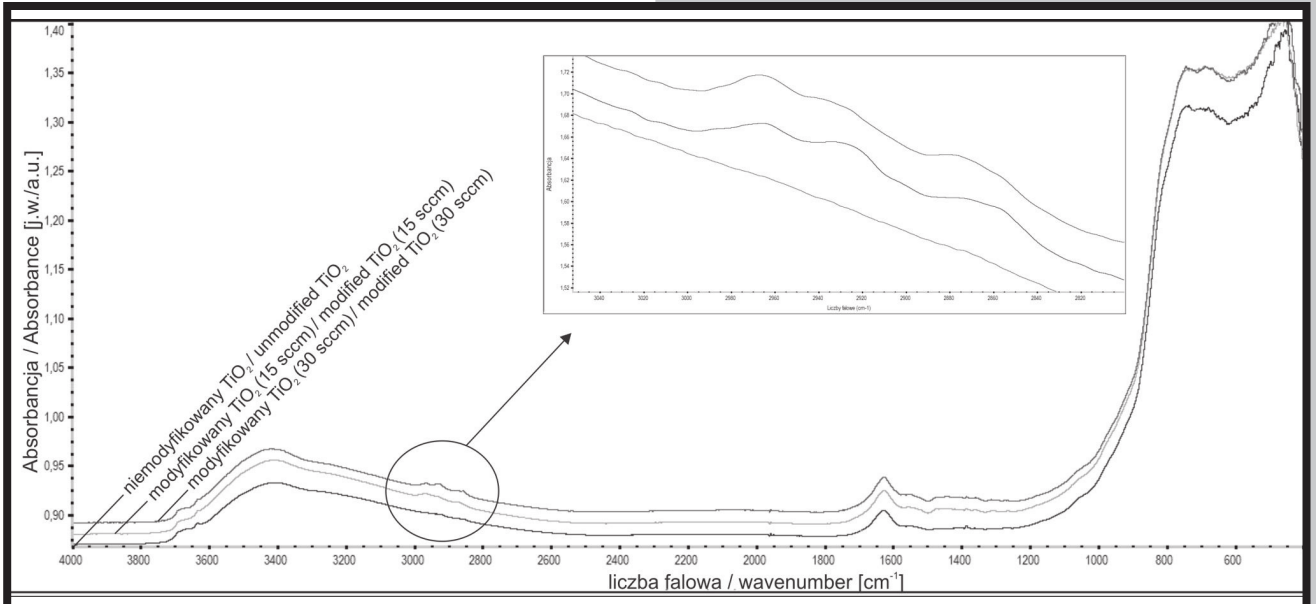
Modification process of the filler ( $\text{TiO}_2$ ) was performed in a rotary RF PECVD reactor. The apparatus consists of four main parts: high frequency rotary reactor chamber, an electric field of a high frequency power supply system, operating gases supply system, vacuum system with pressure recording. Methane was used as an operating gas.

Two flow rates of this gas were used: 15 and 30 sccm. 100 W of glow discharge power was a constant parameter. The optimal process duration of 4 minutes was established plus 2 minutes of an additional powder activation by methane (without plasma presence).

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analysis at a modified powder was made in a range from 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$ , with the resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . The Nicolet iS50 spectrometer was used. The analysis was made with use of DRIFT type of diffuse reflection accessory produced by Harrick company.  $\text{TiO}_2$ /PLA mixtures were prepared by injection molding technique at ArburgAllrounder 320C hydraulic injection molding machine.

According to PN-EN ISO standard 527-1:2012 and PN-EN ISO standard 527-2:2012, the samples were prepared in A1 type forms. Tensile strength examinations were performed with a use of Luis Schopper tensile testing machine in a force range of 0÷5000 N and 32 mm/min speed. Impact resistance studies were made at Dynstat type apparatus at unnotched specimens, which were cut out of a measurement part of A1 form.

Contact angle value studies were performed by an apparatus of Kruss GmbH Germany company, FM40 EasyDrop model. Drop volume was set to 0,8  $\mu\text{l}$ .



**RYS. 1. Widmo FTIR dla proszku  $\text{TiO}_2$  niemodyfikowanego i modyfikowanego przy przepływie metanu 15 i 30 sccm.**  
**FIG. 1. FTiR spectrum for unmodified and modified  $\text{TiO}_2$  powder at 15 and 30 sccm of methane flow rate.**

## Wyniki i dyskusja

Na RYS. 1 przedstawiono widmo FTIR dla niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$  oraz poddanego modyfikacji w plazmie niskotemperaturowej przy przepływie metanu 15 i 30 sccm. We wszystkich widmach występują charakterystyczne piki dla anatazu oraz rutyli przy liczbach falowych 400-500  $\text{cm}^{-1}$  oraz 600-700  $\text{cm}^{-1}$ , które związane są z występowaniem wiązania Ti-O-Ti. Ponadto stwierdzono obecność szerokiego pasma w zakresie 3700 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  pochodzącego od drgań rozciągających grupy hydroksylowej -OH. W przypadku proszku modyfikowanego piki znajdujące się przy liczbach falowych 1545, 1452 i 1415  $\text{cm}^{-1}$  świadczą o obecności wiązania M-O-C oraz grup  $-\text{CH}_2$  i  $-\text{CH}_3$ . Z kolei szerokie maksimum leżące w zakresie od 3000 do 2800  $\text{cm}^{-1}$  potwierdza obecność drgań rozciągających grup alifatycznych  $-\text{CH}_x$ . Pasma posiadające maksimum przy liczbie falowej 2964 i 2872  $\text{cm}^{-1}$  należą do grypy metylowej. Z kolei pasma leżące przy 2926 i 2850  $\text{cm}^{-1}$  związane są z obecnością grupy metylenowej pochodzących też odpowiednio od jej drgań antysymetrycznych i symetrycznych.

Wyniki z pomiarów wytrzymałości na rozerwanie oraz udarności przedstawiono w TABELI 1. Przybliżona literaturowa wartość wytrzymałości na rozerwanie dla czystego PLA wynosi ok. 55 MPa [1]. Badany PLA posiada przybliżoną wartość do danych literaturowych. Dodatek niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$  powoduje niewielki wzrost tej wartości. Przy czym nieco większy wzrost wartości wytrzymałości zaobserwowano dla modyfikowanego napełniacza. Należy tutaj jednak podkreślić, że rozrzut pomiędzy otrzymanymi wynikami jest jednak nieduży. Z kolei zastosowany nanododatek poprawia wyraźnie udarność próbek. Wzrost jej wartości następuję nie tylko wraz ze zwiększaniem się zawartości  $\text{TiO}_2$  ale i także po zastosowaniu wcześniejszej modyfikacji jego powierzchni. Jest to dowód na obecność na powierzchni  $\text{TiO}_2$  zaszczerpionych grup  $-\text{CH}_x$  przez które wprowadzone cząsteczki napełniacza wiążą się ze strukturą matrycy polimerowej.

## Results and discussions

FIG. 1. shows FTiR spectrum for unmodified and low temperature plasma modified  $\text{TiO}_2$  (at methane flow rate of 15 and 30 sccm). All spectra contain typical peaks for anatase and rutile at 400-500  $\text{cm}^{-1}$  and 600-700  $\text{cm}^{-1}$  wavenumbers, which are related to Ti-O-Ti bonding. Additionally in the range from 3700 to 3200  $\text{cm}^{-1}$  a wide band coming from stretching vibrations of -OH hydroxyl group is present. In case of the modified powder, peaks at 1545, 1452 and 1415  $\text{cm}^{-1}$  wavenumbers indicate a presence of M-O-C bonding and  $-\text{CH}_2$  as well as  $-\text{CH}_3$  groups. Wide maximum in the range from 3000 to 2800  $\text{cm}^{-1}$  proves a presence of stretching vibrations of  $-\text{CH}_x$  aliphatic groups. Bands with a maximum by 2964 and 2872  $\text{cm}^{-1}$  wavenumbers belong to methyl group. Bands with a maximum by 2926 i 2850  $\text{cm}^{-1}$  wavenumbers come from methylene group and correspond to its antisymmetric and symmetric vibrations respectively.

TABLE 1. shows tensile strength and impact resistance studies results. According to the literature the tensile strength for pure PLA equals ca. 55 MPa [1]. Measured PLA exhibits a very similar value of this parameter. An addition of unmodified  $\text{TiO}_2$  causes a slight increase of this value. A bit larger increase of tensile strength is observed for the modified filler. Though, the differences in results are very small. Then nanoaddition significantly improves the impact resistance value. It grows not only according to an increase of an amount of  $\text{TiO}_2$ , but also after its surface modification. It proves that there are  $-\text{CH}_x$  groups at the surface of  $\text{TiO}_2$ , which bond inserted filler particles with the structure of the polymer matrix.

Water contact angle values for the pure PLA amount to ca. 80 deg. An insert of unmodified  $\text{TiO}_2$  to its structure causes multistage loss of water contact angle value - this tendency is decreasing together with an increase of filler concentration. An insert of the modified  $\text{TiO}_2$  leads to an increase of the water contact angle value toward the value for the pure PLA.

**TABELA 1. Zestawienie właściwości mechanicznych dla czystego PLA oraz kompozytów TiO<sub>2</sub>/PLA.**  
**TABLE 1. Mechanical properties of pure PLA and TiO<sub>2</sub>/PLA composites.**

próbka sample	wytrzymałość na rozzerwanie tensile strength [MPa]	udarność impact resistance [kJ/m <sup>2</sup> ]
PLA	53,7	7,6
1%TiO <sub>2</sub> /PLA	54,1	8,3
2%TiO <sub>2</sub> /PLA	53,5	8,8
4%TiO <sub>2</sub> /PLA	50,8	7,7
1% TiO <sub>2</sub> /PLA [15 sccm]	55,1	9,0
2% TiO <sub>2</sub> /PLA [15 sccm]	54,4	9,2
4% TiO <sub>2</sub> /PLA [15 sccm]	50,3	8,6
1% TiO <sub>2</sub> /PLA [30 sccm]	55,0	9,6
2% TiO <sub>2</sub> /PLA [30 sccm]	54,4	9,3
4% TiO <sub>2</sub> /PLA [30 sccm]	52,1	8,0

Otrzymane wartości kątów zwilżania wodą czystego PLA wynoszą ok. 80 deg. Wprowadzenie niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> do jego struktury powoduje kilkustopniowy spadek jego wartości, zmniejszający się wraz ze zwiększaniem stężenia napełniacza. Z kolei dodatek modyfikowanego TiO<sub>2</sub> prowadzi do podniesienia wartości kąta zwilżania do wartości odpowiadającej czystemu PLA.

## Wnioski

Z przedstawionych w niniejszej pracy wyników można sformułować następujące wnioski:

- możliwa jest skuteczna modyfikacja proszku TiO<sub>2</sub> metodą RF PECVD o czym świadczą zaszczerpione grupy -CH<sub>2</sub> oraz -CH<sub>3</sub>,
- zarówno dodatek niemodyfikowanego jak i modyfikowanego TiO<sub>2</sub> do matrycy polimery PLA nie powoduje znaczących zmian w wytrzymałości na rozzerwanie otrzymanego kompozytu,
- dodatek modyfikowanego TiO<sub>2</sub> do PLA znacznie poprawia udarność uzyskanego materiału,
- modyfikacja TiO<sub>2</sub> prowadzi do zmniejszenia zwilżalności powierzchni kompozytu TiO<sub>2</sub>/PLA

## Podziękowania

Praca finansowana jest z Własnego Funduszu Stypendialnego PŁ nr um. RNB/WFS/11/2013

## Piśmiennictwo

- [1] Luo Y.-B., Li W.-D., Wang X.-L., Xu D.-Y., Wang Y.-Z.: Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO<sub>2</sub>. *Acta Materialia* 57 (2009) 3182–3191.
- [2] Malinowski R., Łubkowski D. Badania wpływu temperatury i czasu suszenia na wybrane właściwości polilaktydu (PLA), *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 5 (2010) 77-78.
- [3] Ray SS, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21 st century materials world. *Prog Mater Sci.* 50 (2005) 962-1079.
- [4] Reijnders L. The release of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles from nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 73–876.

**TABELA 2. Wyniki pomiarów kątów zwilżania wodą dla czystego PLA i kompozytów TiO<sub>2</sub>/PLA.**  
**TABLE 2. Water contact angle values for pure PLA and TiO<sub>2</sub>/PLA composites**

próbka/sample	Kąt zwilżania water contact angle [deg]
PLA	79,1
1%TiO <sub>2</sub> /PLA	76,0
2%TiO <sub>2</sub> /PLA	73,1
4%TiO <sub>2</sub> /PLA	72,5
1%TiO <sub>2</sub> /PLA [15 sccm]	80,5
2%TiO <sub>2</sub> /PLA [15 sccm]	77,4
4%TiO <sub>2</sub> /PLA [15 sccm]	76,7
1%TiO <sub>2</sub> /PLA [30 sccm]	82,7
2%TiO <sub>2</sub> /PLA [30 sccm]	77,8
4%TiO <sub>2</sub> /PLA [30 sccm]	75,8

## Conclusions

On the basis of the results presented in this work the following conclusions can be drawn:

- an effective modification of TiO<sub>2</sub> powder by RF PECVD technique is possible - it is indicated by a presence of -CH<sub>2</sub> and -CH<sub>3</sub> groups,
- an insert of unmodified as well as modified TiO<sub>2</sub> to the PLA polymer lattice does not influence much tensile strength of the composite,
- an insert of modified TiO<sub>2</sub> to PLA significantly improves the impact resistance of prepared material,
- modification of TiO<sub>2</sub> leads to reduction of wetting properties of TiO<sub>2</sub>/PLA composite surface.

## Acknowledgements

The work is supported by the TUL Internal Scholarship Foundation contract No RNB/WFS/11/2013

## References

- [5] Ramakrishna S, Mayer J, Wintermantel E, Leong KW. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Compos Sci Technol.* 61 (2001) 1189–1224.
- [6] Zhao X, Li Z, Chen Y, Shi L and Zhu Y. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 268 (2007)101-106.
- [7] Ali N.A., Noori F.T.M. Gas Barrier Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposites Films *Chemistry in Materials Science* 6 (2014) 44-51