

## تأثیر پوشش کیتوزان - پلی (وینیل الکل) بر خواص مانع شوندگی و مقاومتی کاغذ بسته بندی

معصومه ملایی<sup>۱</sup>، محمد آزادفلاح<sup>۲\*</sup>، یحیی همزه<sup>۳</sup> و فرامرز خدائیان چگینی<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، علوم و صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج پست الکترونیک: adfallah@ut.ac.ir

۳- استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

۴- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

تاریخ دریافت: خرداد ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۴

### چکیده

در این تحقیق ویژگی‌های مانع شوندگی و مکانیکی کاغذهای ساخته شده از الیاف بکر و الیاف بازیافتی بعد از اعمال ترکیبی از پوشش پلیمری کیتوزان و پلی (وینیل الکل) بررسی شده است؛ بنابراین سرعت عبور بخار آب، مقاومت به عبور هوا، مقاومت به عبور چربی و قابلیت جذب آب این کاغذهای پوشش دار به منظور ارزیابی تأثیر پوشش‌ها بر خواص مانع شوندگی تعیین شد. مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن نیز به منظور ارزیابی خواص مکانیکی اندازه گیری شدند. مطابق با نتایج به دست آمده، مقاومت‌های مکانیکی و مانع شوندگی این کاغذها بعد از اعمال پوشش‌ها به طور چشمگیری نسبت به نمونه‌های شاهد افزایش یافت. پوشش‌های پلیمری با درصد حجمی برابر از دو پلیمر مذکور در کلیه آزمون‌های مکانیکی و سرعت عبور بخار آب بهترین نتیجه را از خود نشان دادند و در ارزیابی مقاومت به عبور چربی و میزان جذب آب در نمونه‌های پوشش داده شده با نسبت ۷۵٪ کیتوزان و ۲۵٪ پلی (وینیل الکل) مقاومت خوبی مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش، کیتوزان، پلی (وینیل الکل)، خواص مانع شوندگی، مقاومت مکانیکی.

### مقدمه

نفوذپذیری بسیار کم نسبت به گازها، مقاومت به عبور چربی و مقاومت به جذب آب با توجه به کاربرد از الزامات اصلی مواد بسته بندی غذایی هستند. اغلب مواد بسته بندی کاغذی برای تحقق این ویژگی‌ها توسط فویل‌های فلزی مثل آلومینیوم و پلاستیک‌ها لمینیت شده یا با روش اکستروژن توسط پلیمرهای مانع شونده سنتزی پوشش داده می‌شوند. اخیراً افزایش نگرانی‌های زیست محیطی در خصوص استفاده از بعضی مواد پوشش دهی و بسته بندی سنتزی در

کنار مطالبات مصرف کنندگان برای استفاده از مواد غذایی با کیفیت بالا و طول عمر بیشتر موجب افزایش علاقه مندی به پژوهش در زمینه یافتن مواد بسته بندی جایگزین شده است. در این هنگام می‌توان از زیست پلیمرهای تجدیدپذیر و طبیعی به صورت پوشش‌های مانع شونده بر روی مواد بسته بندی کاغذی استفاده کرد. به عنوان مثال پوشش‌های مانع شونده بر پایه کیتوزان به دلیل داشتن مزیت‌های بالقوه زیاد مورد توجه پژوهشگران است (Kjellgren et al. ۲۰۰۶). کیتوزان یک پلیمر طبیعی و دوستدار محیط زیست است که

بسیاری از پلیمرها با یکدیگر شدت با محدودیت مواجه است. ساختار شیمیایی اجزای پلیمری نقش مهمی را در افزایش برهم‌کنش‌های بین آنها و در نتیجه پیشبرد امتزاج‌پذیری دارد. پلی (وینیل الکل) (PVA) از پلیمرهای سازگار با کیتوزان است که به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیلی برهم‌کنش خوبی با آن دارد. در واقع برهم‌کنش‌های منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های OH- پلی وینیل الکل با گروه OH- یا گروه NH<sub>2</sub>- کیتوزان موجب امتزاج‌پذیری خوب این دو پلیمر و تشکیل آلیاژی تک فاز می‌شود (Cristian *et al.*, 2005).

پلی وینیل الکل یک پلیمر پلی‌هیدروکسی و به لحاظ حجم بزرگ‌ترین پلیمر سنتزی محلول در آب است که در سرتاسر جهان تولید می‌شود. این پلیمر در صنعت از هیدرولیز پلی وینیل استات (PVAc) تولید می‌شود. پلی وینیل الکل خواص تشکیل فیلم، امولسیون‌کنندگی و چسبندگی عالی دارد و در مقابل روغن، چربی و حلال مقاوم است. این ترکیب بدون بو و غیرسمی است و ویژگی‌های مانع‌شوندگی بسیار خوبی در مقابل اکسیژن و بو دارد. بعلاوه این پلیمر از مقاومت به کشش کافی و انعطاف‌پذیری مطلوبی برخوردار است. همچنین زیست‌تخریب‌پذیری نسبتاً بالای PVA در محیط زیست از جمله خصوصیات مطلوب این پلیمر سنتزی محسوب می‌شود (Natalja *et al.*, 2010).

با توجه به این نکته که فیلم‌ها و پوشش‌های کیتوزانی به تنهایی حالت خشک و شکننده دارند در تحقیق حاضر به منظور افزایش انعطاف‌پذیری به جای استفاده از نرم‌کننده‌ها از پلی وینیل الکل به صورت آلیاژ در ساختار پوشش استفاده شده است. سپس تأثیر اعمال یک لایه پوشش از ترکیب این پلیمرها بر روی کاغذهای دست‌ساز تهیه شده از الیاف بکر و بازیافتی بر خواص مانع‌شوندگی و فیزیکی کاغذهای نهایی بررسی شده است.

## مواد و روش‌ها

### مواد

از خمیر کاغذ سوزنی‌برگ رنگ‌بری شده کرافت ساخت

به صورت تجاری به وسیله استیل‌زدایی از کیتین<sup>۱</sup> به دست می‌آید. کیتین از عناصر ساختاری اصلی در پوسته خارجی سخت‌پوستان دریایی (خرچنگ، میگو و ...)، حشرات و دیواره سلولی قارچ‌هاست. اگر مقدار گروه‌های استیل در ساختار شیمیایی پلیمر بیشتر از ۵۰٪ باشد به آن کیتین می‌گویند و اگر این گروه‌ها کمتر از نصف پلیمر را تشکیل دهند کیتوزان نامیده می‌شود (Pillai & Willi, 2009).

واحدهای سازنده پلیمر کیتوزان، گلوکزآمین<sup>۲</sup>، از لحاظ ساختاری بسیار شبیه واحدهای گلوکز<sup>۳</sup> در سلولز است (Roller & Covilli, 1998). تنها تفاوت آنها در گروه‌های آمینی می‌باشد که در ساختار گلوکزآمین وجود دارد و باعث شده این پلیمر خواص مختلفی را از خود نشان دهد. همین شباهت ساختاری با پلیمر سلولز باعث شده تا شدت مورد توجه صنعت کاغذسازی قرار گیرد. اگر این ماده به صورت افزودنی به ساختار کاغذ اضافه شود باعث افزایش مقاومت‌های مکانیکی آن از جمله مقاومت به پارگی، مقاومت به کشش و مقاومت به جذب آب می‌شود. این زیست‌پلیمر همراه با یک پلیمر اتصال‌دهنده دیگر نیز به عنوان پوشش بر روی کاغذ استفاده شده است (Chang *et al.*, 2003). در این حالت سطح مانع‌شوندگی کاغذ را در مقابل عبور بخار آب، روغن و هوا افزایش می‌دهد و در بسته‌بندی‌های مواد غذایی، بهداشتی و در صنعت چاپ عملکرد کاغذ را بهبود می‌بخشد.

کیتوزان را به دلیل داشتن چند گروه عاملی (چهار گروه هیدروکسیلی و یک گروه آمینی) می‌توان پلیمری با قابلیت برهم‌کنش زیاد دانست که امکان دستیابی به آلیاژهای پلیمری<sup>۴</sup> سازگار را فراهم می‌سازد. در واقع آلیاژ کردن پلیمرها یکی از روش‌های موردعلاقه برای توسعه مواد جدید با ویژگی‌های طراحی منحصر به فرد است که نمی‌توان با استفاده تنها از این پلیمرها به آن دست پیدا کرد. با این حال توسعه آلیاژهای مفید جدید به دلایل آنتروپی و ناسازگاری

1-Chitin  
2- Glucosamine  
3 -Glucose  
4 -Polymer blends

رطوبت نسبی ۶۰ درصد و دمای  $23^{\circ}\text{C}$ ، آلیاژهای تهیه شده به عنوان محلول‌های پوشش توسط میله شیشه‌ای برای دستیابی به وزن پایه حدود  $14\text{ g/m}^2$  بر روی کاغذهای دست‌ساز اعمال شدند.

لازم به ذکر است به علت عدم دسترسی به فیلم‌کش استاندارد، وزن پایه مطلوب به صورت تجربی کنترل شد، یعنی پس از اعمال پوشش و تهیه نمونه‌های متعدد برای انجام آزمایش کاغذهایی با وزن پوشش یکسان انتخاب شدند. علاوه بر این، با توجه به لایه پوشش نسبتاً سنگین و یکنواخت اعمال شده از عدم وجود هرگونه معایب نظیر سوراخ‌های ریز اطمینان حاصل شد. بعد از اعمال کاغذهای پوشش داده شده در دمای محیط خشک شدند. کاغذهای پوشش‌دار و بدون پوشش پس از خشک‌کردن و مشروط‌سازی به منظور تعیین مقدار پلیمرهای رسوب‌کرده بر سطح کاغذ توزین و مساحت آنها نیز تعیین شد. سپس وزن پایه پوشش با تعیین جرم پلیمرهای (پوشش) رسوب کرده (g) در واحد سطح کاغذهای دست‌ساز ( $\text{m}^2$ ) محاسبه شد. همچنین کلیه نمونه‌ها پیش از انجام آزمایش‌ها در شرایط رطوبت نسبی ۶۰ درصد و دمای  $23^{\circ}\text{C}$  مشروط‌سازی شدند.

جدول ۱- درصد ترکیب اجزای پوشش

کیتوزان- پلی (وینیل الکل)

کیتوزان (%)	پلی (وینیل الکل) (%)
کیتوزان	۱۰۰
کیتوزان ۷۵- پلی (وینیل- الکل) ۲۵	۷۵
کیتوزان ۵۰- پلی (وینیل- الکل) ۵۰	۵۰
کیتوزان ۲۵- پلی (وینیل- الکل) ۷۵	۲۵
پلی (وینیل الکل)	۱۰۰

کارخانه تمبک<sup>۱</sup> کانادا به عنوان الیاف بکر و از مقوای پشت توسی ساخت کارخانه اترک اصفهان به عنوان منبع الیاف بازیافتی استفاده شد. کیتوزان با درجه استیل‌زدایی ۹۹٪ و با وزن مولکولی بالا از شرکت سیگما آلدریج و پلی (وینیل- الکل) با جرم مولکولی ۷۲۰۰۰ دالتون از شرکت مرک تهیه شد.

## روش‌ها

### ساخت کاغذ دست‌ساز

ساخت کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه  $200\text{ g/m}^2$  مطابق با آیین‌نامه ۹۵-۲۰۵ T استاندارد TAPPI انجام شد. در ساخت کاغذهای دست‌ساز از مقوای پشت توسی پس از خمیرسازی مجدد، مواد معدنی و مواد چسبناک جداسازی نشدند.

تهیه سوسپانسیون کیتوزان و محلول پلی (وینیل الکل)

برای تهیه سوسپانسیون ۲ درصد کیتوزان، ۲ گرم کیتوزان در ۹۸ ml اسیداستیک ۰/۱ مولار ریخته شد و به مدت ۸ ساعت در دمای  $21^{\circ}\text{C}$  و با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه (RPM) توسط شیکر هم‌زده شد. سپس به منظور دستیابی به سوسپانسیون شفاف و طلایی رنگ از کیتوزان و از بین بردن ذرات درشت و حباب‌های هوا، سوسپانسیون از یکپارچه‌کنانی نازک عبور داده شد. برای تهیه محلول پلی وینیل الکل نیز حدود ۴ گرم پلی وینیل الکل در ۹۶ ml آب مقطر در حال هم‌زدن توسط همزن مغناطیسی در درجه حرارت  $80^{\circ}\text{C}$  به آرامی حل شد.

اعمال پوشش کیتوزان- پلی (وینیل الکل)

پوشش‌هایی از سوسپانسیون کیتوزان- پلی (وینیل الکل) با نسبت‌های حجمی ارائه شده در جدول ۱ با اختلاط پلیمرهای آماده شده و هم‌زدن مداوم برای مدت زمان ۳۰ دقیقه تهیه شد. پس از مشروط‌سازی نمونه‌ها در شرایط

1- Tembec

## آزمون‌های مانع‌شوندگی

سرعت عبور بخار آب (WVTR<sup>۱</sup>)

این آزمون مطابق با استاندارد TAPPI T448 om - 9 و با اعمال اندکی تغییرات انجام شد. در این روش در یک پتری دیش با قطر داخلی ۹ cm، به ارتفاع ۶ mm کلرید-کلسیم بدون آب ریخته شد. سپس آزمون‌هایی به اندازه دهانه ظرف بریده شدند و با کمک روغن سیلیکون جامد به دهانه ظرف متصل و کاملاً درزگیری شدند، به طوری که دهانه ظرف کاملاً پوشیده و به هوا اجازه ورود و خروج آزادانه داده نشد. کاغذ در دهانه ظرف طوری قرار گرفت که سمت پوشش‌دار آن به سمت بالا و در معرض هوای آزاد قرار گرفت. این مجموعه پس از توزین به مدت ۱۸ ساعت در اتاق کلیما با دمای  $20 \pm 1^\circ C$  و رطوبت نسبی ۶۰ درصد قرار گرفت. بعد از این مدت زمان وزن ظرف حاوی نمونه اندازه‌گیری شد. قطر داخلی پتری و به عبارتی قطر آزمون‌ها به منظور تعیین دقیق سطح در معرض هم با کمک کولیس دیجیتالی اندازه‌گیری شد. سپس سرعت عبور بخار آب طی این مدت با توجه به معادله زیر محاسبه شد.

$$WVTR = \frac{X}{Ay} \quad (g/m^2 \cdot day)$$

در این معادله، X: افزایش جرم آزمون به گرم طی مدت زمان آزمایش؛ y: زمان ماند آزمون در اتاق کلیما بر حسب ساعت و A: سطح آزمون بر حسب  $m^2$  است.

جذب آب (آزمون کاب<sup>۲</sup>)

قابلیت جذب آب نمونه‌های پوشش‌داده شده با اندازه‌گیری

جرم آب جذب‌شده طی مدت زمان ۱۲۰ ثانیه و مطابق با شرایط مندرج در استاندارد TAPPI T441 om - 9 تعیین شد.

## مقاومت به عبور چربی

میزان مقاومت کاغذهای پوشش‌داده‌شده نسبت به عبور روغن مطابق با استاندارد TAPPI T 507 cm-99 سنجیده شد. در این بررسی از دو نوع روغن پارافین (به‌عنوان روغن معدنی) و روغن دانه آفتاب‌گردان (به‌عنوان روغن گیاهی خوراکی) استفاده شد. رنگ این روغن‌ها با استفاده از رنگ محلول در روغن به قرمز تغییر داده شد و طبق پیکره‌بندی ارائه شده در شکل ۱ میزان نفوذ آنها از کاغذهای پوشش‌داده‌شده مورد آزمایش قرار گرفت. در این آزمون یک ستون ده لایه‌ای از آزمون‌ها چیده شد. ترتیب قرار گرفتن هر یک از این لایه‌ها به ترتیب از پایین به بالا به صورت زیر است:

I. پانل صاف

II. فویل آلومینیومی با ابعاد  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  که به‌عنوان

صفحه جداکننده یا فاصله‌انداز استفاده می‌شود.

III. کاغذ خشک‌کن (بلاتر) با ابعاد  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 

IV. نمونه کاغذ پوشش‌داده‌شده (سطح پوشش‌دار به سمت

بالا)

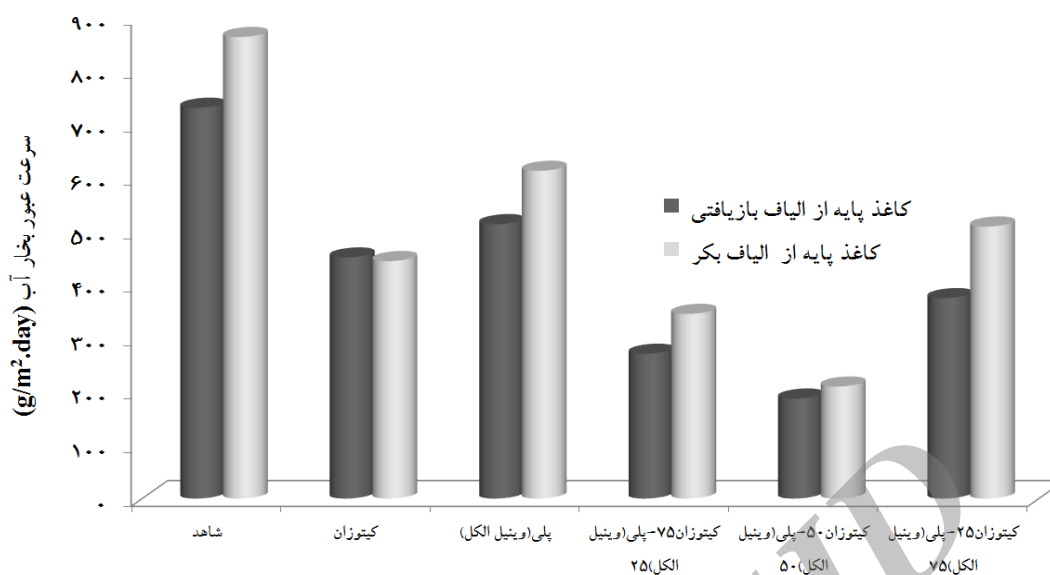
V. کاغذ خشک‌کن (بلاتر) آغشته به روغن رنگی با ابعاد<sup>۲</sup> $7 \times 7 \text{ cm}$ 

VI. فویل آلومینیومی

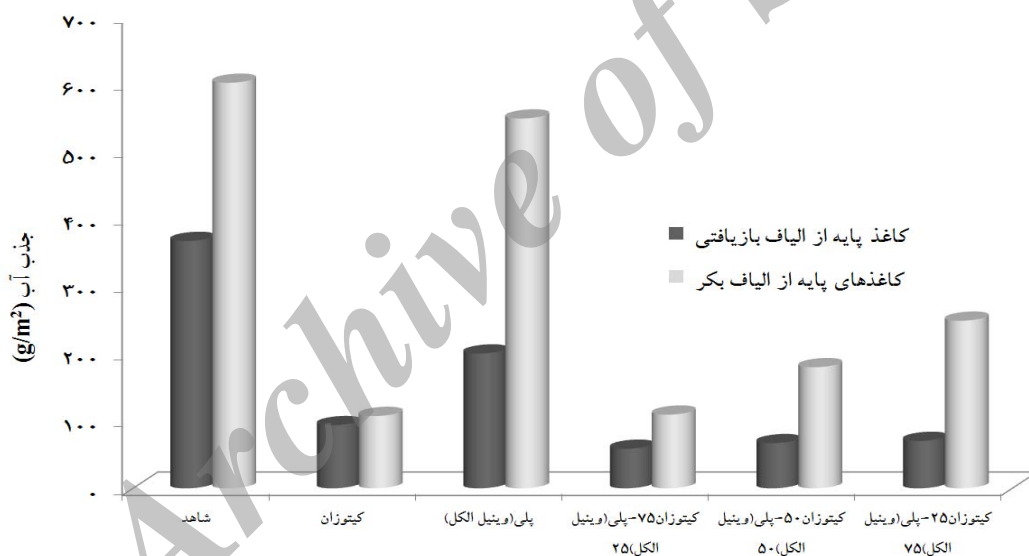
1- Water Vapor Transmission Rate

2- Cobb test





شکل ۲- سرعت عبور بخار آب کاغذهای پایه پوشش داده شده با ترکیب کیتوزان-پلی (وینیل الکل)

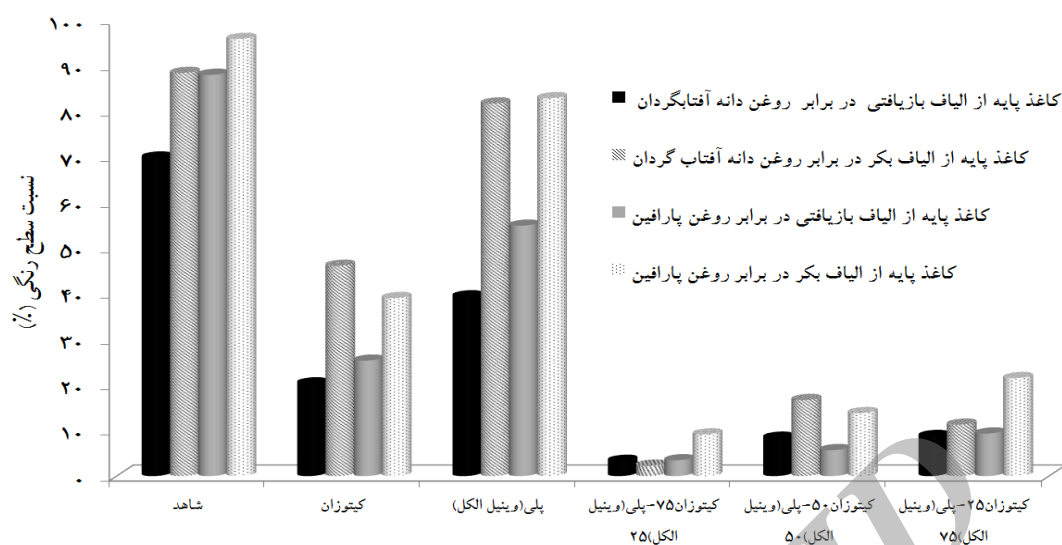


شکل ۳- میزان جذب آب کاغذهای پایه پوشش داده شده با ترکیب کیتوزان-پلی (وینیل الکل)

مقاومت به عبور چربی  
درصد کیتوزان و ۲۵ درصد پلی (وینیل الکل) حاصل شده است.

طبق نتایج به دست آمده (شکل ۴)، اعمال پوشش کیتوزان و پلی وینیل الکل به صورت مجزا و ترکیبی موجب افزایش مقاومت دو نوع کاغذ پایه در برابر عبور چربی شده است. بهترین نتایج از نمونه‌های پوشش داده شده با ترکیب ۷۵

همچنین نفوذ بیشتر روغن معدنی پارافین نسبت به روغن گیاهی آفتاب‌گردان احتمالاً به دلیل گرانی کم آن در تمامی کاغذهای پوشش داده شده قابل مشاهده است.



شکل ۴- مقاومت به عبور چربی کاغذهای پوشش داده شده با ترکیب کیتوزان-پلی (وینیل الکل)



شکل ۵- مقاومت به عبور هوای کاغذهای پایه پوشش داده شده با ترکیب کیتوزان-پلی (وینیل الکل)

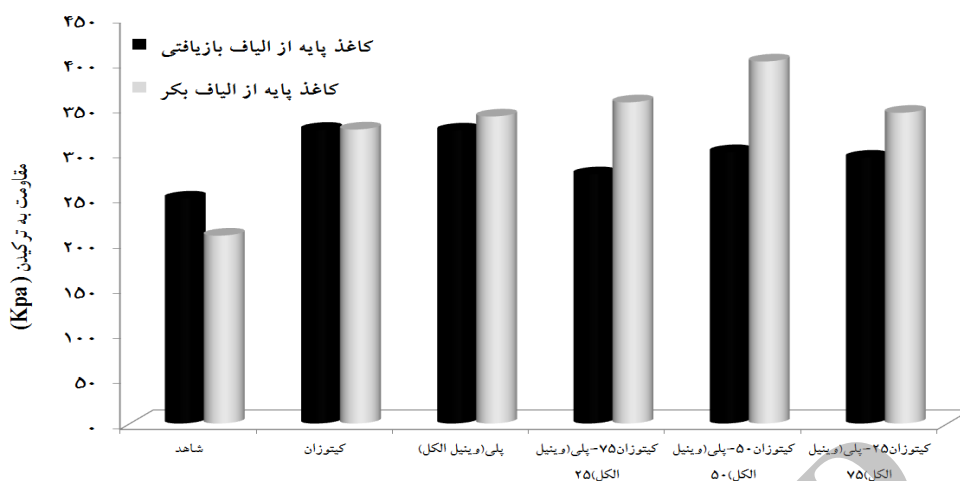
کیتوزان و پلی (وینیل الکل) به صورت مجزا و ترکیبی موجب افزایش مقاومت به کشش و ترکیدن کاغذهای پوشش دار شده است. این بهبود در کاغذهای پایه بکر مشهودتر است. همچنین در بین تیمارهای مختلف، آلیاژ با نسبت برابر دو پلیمر تأثیر بیشتری را در افزایش این مقاومتها داشته است.

#### مقاومت به عبور هوا

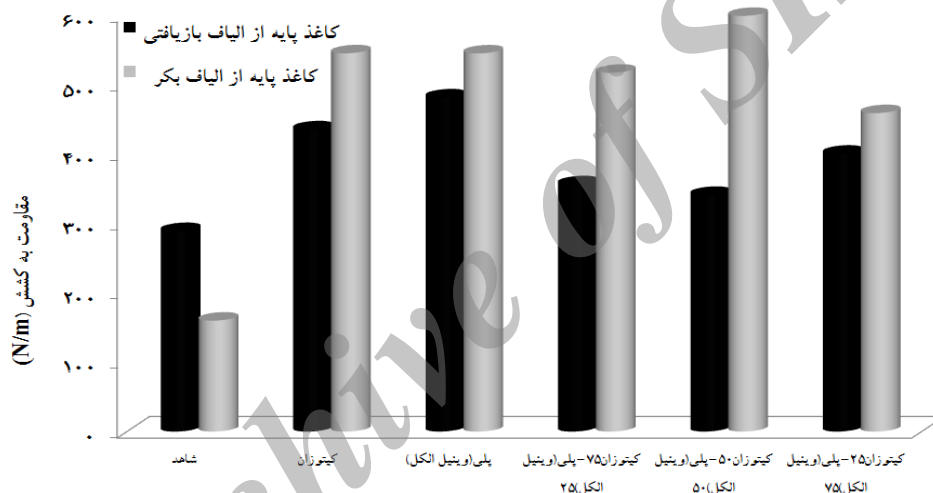
نتایج اندازه گیری مقاومت به عبور هوا (شکل ۵)، مانع شوندگی کامل پوشش های اعمال شده بر روی کاغذهای پایه ساخته شده از الیاف بکر و بازیافتی را در مقابل عبور ۱۰۰ ml هوا نشان می دهد.

#### مقاومت به ترکیدن و مقاومت به کشش

طبق نتایج ارائه شده در شکل ۶ و ۷، اعمال پوشش



شکل ۶- مقاومت به ترکیب کاغذهای پایه پوشش داده شده با ترکیب کیتوزان-پلی (وینیل الکل)



شکل ۷- مقاومت به کشش کاغذهای پایه پوشش داده شده با ترکیب کیتوزان-پلی (وینیل الکل)

## بحث

بنابراین در این تحقیق از بررسی آنها چشم پوشی شده است. به منظور نشان دادن ارتقاء خواص مکانیکی و مانع شونده‌گی نیز مقایسه انجام شده بین کاغذهای دست ساز بدون پوشش و پوشش دار انجام شده است.

همان طور که در شکل ۲ دیده می شود هیچ یک از پوشش های اعمال شده بر روی کاغذها نتوانسته اند نقش یک مانع کامل را نسبت به عبور بخار آب داشته باشند. علت این ناکامی را می توان به آب دوست بودن مولکول های کیتوزان و پلی (وینیل الکل) نسبت داد، به طوری که لایه پوشش به کار رفته تمایل بالایی به جذب مولکول های بخار آب دارد

همان طور که در مقدمه عنوان شد، در این تحقیق هدف تهیه کاغذی پوشش دار با خواص مکانیکی و مانع شونده‌گی بالا است که مناسب کاربرد بسته بندی است. به علاوه، لازم به ذکر است که مواد اولیه در ساخت پوشش مذکور ترکیبی از پلیمرهای زیست تخریب پذیر و دوستدار محیط زیست هستند. همچنین این پلیمرها با ساختار الیاف سلولزی موجود در کاغذ نیز سازگار هستند. از آنجایی که بیشتر پلیمرهای به کار رفته به عنوان پوشش های مانع شونده برای کاغذ از خاصیت زیست تخریب پذیری مناسب برخوردار نیستند،



گرانروی آن باعث شده است این دو با سرعت در منافذ کاغذ نفوذ کرده و به سطح الیاف سلولزی متصل شوند؛ بنابراین این دو نوع پلیمر به تنهایی از توانایی پایینی برای شکل‌گیری یک لایه منسجم بر روی کاغذ برخوردار هستند و نمی‌توانند همه منافذ کاغذ را ببوشانند، به طوری که وجود این منافذ می‌تواند مجرای برای عبور روغن به حساب آید. با وجود این سوسپانسیون ویسکوز کیتوزان از توانایی کمتری برای نفوذ به ساختار کاغذ و توانایی بیشتری در باقی ماندن بر روی کاغذ و تشکیل لایه پوشش نسبت به محلول پلی (وینیل‌الکل) برخوردار است. به همین دلیل کیتوزان نسبت به پلی (وینیل‌الکل) مانع مناسب‌تری در مقابل عبور چربی بوده است. همچنین گزارش شده است که هر چقدر سهم کیتوزان در آلیاژها بیشتر باشد، قدرت مانع‌شوندگی پوشش حاصل بیشتر می‌شود (Kjellgren, 2006).

پوشش‌های اعمال شده بر روی کاغذهای پایه به هوا اجازه عبور ندادند. علت این مانع‌شوندگی را می‌توان به قطبی بودن ساختار لایه پوشش کیتوزان و پلی (وینیل‌الکل) نسبت داد، به طوری که این پوشش‌ها مولکول‌های غیرقطبی اکسیژن را دفع می‌کنند و مانع از عبور آنها می‌شوند. با توجه به اینکه بیشتر حجم هوا را مولکول‌های غیرقطبی اکسیژن و نیتروژن تشکیل می‌دهند پس این پوشش‌ها مانع خوبی در مقابل عبور هوا محسوب می‌شوند (Canner, 1998).

با توجه به تحقیقات به عمل آمده پلیمر کاتیونی کیتوزان بیشتر ویژگی‌های مکانیکی کاغذ را افزایش می‌دهد (Mucha & Miskiewicz, 2000; Peesan et al., 2003). واکنش‌های بین مولکولی پلیمرهای تشکیل‌دهنده لایه پوشش و الیاف سلولزی باعث مقاومت بیشتر این لایه‌ها در مقابل نیرو شده است، در نتیجه کاغذها دیرتر دچار شکست شده‌اند. بعلاوه اینکه انعطاف‌پذیری بیشتر الیاف بکر با وجود عدم پالایش نسبت به الیاف بازیافتی و احتمالاً نفوذ بیشتر ترکیب پوشش در ساختار کاغذ حاصل سبب شده است تا افزایش مقاومت‌های مکانیکی کاغذهای ساخته‌شده از الیاف بکر نسبت به الیاف بازیافتی چشمگیرتر باشد.

(Vartianen et al., 2004). ولی از آنجایی که این تمایل نسبت به الیاف سلولزی کمتر است در مقایسه با کاغذهای بدون پوشش (شاهد) مقاومت بیشتری را نسبت به عبور بخار آب از خود نشان می‌دهند. دلیل دیگر برای افزایش این نوع مقاومت را می‌توان به خنثی شدن الیاف آنیونی سلولز در کاغذ توسط برقراری پیوند با مولکول‌های کاتیونی کیتوزان و پلی (وینیل‌الکل) نسبت داد (Mucha & Miskiewicz, 2000). وقتی از این دو ترکیب به نسبت حجمی مساوی استفاده شده است این پلیمرها علاوه بر امتزاج‌پذیری خوب با یکدیگر، الیاف آنیونی سلولز را هم تا حد زیادی خنثی کرده، بنابراین بهترین نتیجه را از خود به نمایش گذاشته‌اند.

در مورد مقاومت به جذب آب نمونه‌ها باید گفت که آب‌دوستی شدید پلی (وینیل‌الکل) نسبت به کیتوزان باعث شده است که در رقابت برای جذب، پلی (وینیل‌الکل) مولکول‌های آب بیشتری را به خود جذب کند؛ بنابراین آب پس از جذب توسط این پلیمر به ساختار کاغذ رسیده و می‌تواند توسط الیاف سلولزی جذب شود. از طرف دیگر پوشش‌های کیتوزانی خالص بیشترین مقاومت را نشان می‌دهند. با وجود اینکه کیتوزان یک پلیمر آب‌دوست است، این درشت مولکول علاوه بر اینکه مولکول‌های آب را جذب می‌کند به آنها اجازه تحرک هم نمی‌دهد (Jull et al., 2008). بنابراین آب از ماتریس پوشش کیتوزانی نمی‌تواند به طور کامل عبور کند و خود را به الیاف سلولزی کاغذ برساند.

مطابق با نتایج به دست آمده پوشش‌های خالص کیتوزان و پلی (وینیل‌الکل) به تنهایی نمی‌توانند به عنوان یک مانع خوب در برابر چربی عمل کنند، در صورتی که آلیاژهای کیتوزان و پلی (وینیل‌الکل) ویژگی مانع‌شوندگی بالایی را از خود به نمایش گذاشته‌اند که علت آن را می‌توان به اثرات هم‌افزایی و تشکیل فیلم یک‌دست ناشی از امتزاج‌پذیری خوب این دو پلیمر بر روی کاغذ نسبت داد. تمایل زیاد الیاف آنیونی سلولز به جذب پلیمرهای کاتیونی کیتوزان و مقدار ماده جامد کم محلول پلی (وینیل‌الکل) و در نتیجه

## نتیجه‌گیری

به‌طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد، با استفاده از آلیاژ پلیمر زیستی کیتوزان و پلی (وینیل الکل) با نسبت‌های مناسب، لایه پوشش مانع‌شونده و با انعطاف‌پذیری خوبی را می‌توان بر روی کاغذ ایجاد کرد. اعمال این نوع پوشش با نسبت حجمی برابر از هر دو نوع پلیمر بر روی کاغذهای پایه تهیه شده از الیاف بکر و الیاف بازیافتی به ترتیب موجب کاهش سرعت عبور بخار آب به میزان ۷۶٪ و ۷۴٪ در مقایسه با کاغذهای پایه بدون پوشش متناظر شده است. در ارتباط با میزان جذب آب، پوشش آلیاژی با ترکیب ۷۵٪ کیتوزان و ۲۵٪ پلی (وینیل الکل) جذب آب کاغذهای پایه بکر و بازیافتی را به ترتیب ۸۲٪ و ۸۴٪ کاهش داده است. همچنین این ترکیب آلیاژ بیشترین بهبود مقاومت به عبور روغن گیاهی را به میزان ۹۷٪ و ۹۵٪ نسبت به کاغذهای بدون پوشش بکر و بازیافتی در پی داشته است. بنابراین اعمال پوشش کیتوزان و پلی (وینیل الکل) هر دو نوع کاغذ را نسبت به عبور هوا مقاوم ساخت. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت که تأثیر نوع کاغذ پایه استفاده شده با توجه به پوشش نسبتاً سنگین اعمال شده بر خواص مانع‌شوندگی بسیار اندک است. به طوری که با وجود بهبود قابل توجه مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذهای پوشش‌دار، تأثیر نوع کاغذ پایه بر این خواص مشهودتر بوده است.

## منابع مورد استفاده

- Ahvenaine, R., 2003. *Novle Food Packaging Techniques*. Woodhead published limited by CRC, 589p.
- Canner, C., Vergano, P. J. and Wiles, J. L., 1998. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage. *Food Science*, 63(6):1049- 1053.
- Chang, H.L., Duck, S. A., Hyun, J. P., and Lee, D.S., 2003. Wide-Spectrum antimicrobial packaging materials incorporation nisin and chitosan in the coating. *Packaging Technology and Science*, 16(3):99-106.
- Cristian, C., Ligia, G., Angel, L. and Deodato, R., 2005. Interactions in Blends Containing Chitosan with Functionalized Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5):1953-1960.
- De Azeredo, H. M.C., 2009. Nano composites for food packaging applications. *Food Research International*, 42(9):1240-1253.
- Jader, J., Engstrom, G., and Jarstrom, L., 2004. Extentional viscosity of paper coating suspension study by converging channel- flow filament stretch. *Annual Transaction of the Nordic Rheology Society*, 12:229-234.
- Jull, A.B., Ni Mhurchu, C., Bennett, D.A., Dunshea-Mooij, C.A. and Rodgers, A. 2008. *Cochrane Database System Review*. Jul 16 ;( 3):CD003892. doi: 10.1002/14651858.CD003892.pub3
- Kjellgren, H., Gallstedt M., Engstrom, G., Jarnstrom, L., 2006. Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. *Carbohydrate Polymers*, 65(4): 453-460.
- Mucha, M. and Miskiewicz D., 2000. Chitosan blend as fillers for paper. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(14): 3210- 3215.
- Natalja, J., Martins, K., Tupureina, V. and Dzene, A., 2010. Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blend Films. *Material Science and Applied Chemistry*, 21: 55-61.
- Peesan, M., Rujiravanti, R., and Supaphol, P., 2003. Characterisation of beta- chitin/ poly (vinyl alcohol) blend Films. *Polymer Testing*, 22: 381-387.
- Pillai, C.K.S., Willi, P., and Chandra, P. Sh., 2009. Chitin and chitosan polymers: chemistry solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34(7): 641-678.
- Roller, S. and Covill N., 1998. The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. *International Journal of Food Microbiology*, 47(1-2): 67-30.
- Vartianen, J., Motion, R., Kulonen, H., Ratto, M., and Skytta, E., 2004. Chitosan – coated paper: Effects of nisin and different acids on the Antimicrobial activity. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(3): 986 - 993.

## The effect of chitosan – poly (vinyl alcohol) coatings on strength and barrier properties of packaging paper

M. Molaei<sup>1</sup>, M. Azadfallah<sup>2\*</sup>, Y. Hamzeh<sup>3</sup> and F. Khodaeian Chegini<sup>4</sup>

1- M.Sc., Pulp and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2 -\* Corresponding author, Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Email: adfallah@ut.ac.ir

3 - Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, University of Tehran, Karaj, Iran

4- Associate Professor, Department of Food Science and Technology, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: June, 2014

Accepted: June, 2015

### Abstract

In this research, the mechanical and barrier properties of hand-sheets made of virgin and recycled fibers coated by chitosan and poly (vinyl alcohol) polymer blends were studied. In order to evaluate the coating effects on the barrier properties, water vapor transmission rate (WVTR), water absorbance, air resistance and grease proof of coated papers were determined. Mechanical strength including tensile strength and burst strength were also measured. According to the results, the barrier properties and mechanical strength of coated papers improved dramatically compared to uncoated samples. The best results in WVTR and mechanical strength tests were obtained for coatings with the equal ratio of polymers. On the other hand, coating with 75%chitosan - 25% poly (vinyl alcohol) composition exhibited excellent resistance against the grease penetration and water absorption.

**Keywords:** Coating, chitosan, poly (vinyl alcohol), barrier properties, mechanical strength.