Archive of SID

فصلنامه علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۴ شماره ۱، صفحه ۳۸-۲۷، (۱۳۹۸)

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/IJWPR.2019.124469.1508
شناسه دیجیتال (DOR): 98.1000/1735-0913.1398.34.45.66.1.1576.1610

بررسی خواص مقاومتی و نوری کاغذهای پوشش‌دهی شده به‌وسیله ترکیب پلی‌کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز – نانو اکسید روی

بردیا صدیفی[۱]، نورالدین نظرنژاد[۲*] و سید حسن شریفی[۳]

۱- دانشجو، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۲*- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،
پست الکترونیک: nazarnezhad91@gmail.com

۳- استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۷

چکیده

در این پژوهش اثر پوشش‌دهی بر روی خواص مقاومتی و نوری کاغذهای دست‌ساز پوشش داده شده با پلی کاپرولاکتون (PCL)، نانو کریستال سلولز (NCC) و نانو اکسید روی (ZnO) و ترکیب آنها مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، مواد پوشش‌دهی با شرایط مشخص (پلی کاپرولاکتون ۱۰ درصد، نانو کریستال سلولز ۴ و ۶ درصد و نانو اکسید روی ۳ درصد) بر روی کاغذها اعمال شدند. وزن کاغذهای دست‌ساز پس از پوشش‌دهی بین ۲/۲ تا ۲/۷ گرم بوده است. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که ویژگی‌های مقاومتی (شاخص مقاومت به کشش، ترکیدن و پارگی) کاغذهای پوشش داده شده با بالا رفتن درصد نانو کریستال سلولز افزایش یافته است. ترکیب سه‌گانه این مواد بهترین ویژگی‌های مقاومتی را نسبت به کاغذ شاهد داشتند. ویژگی درجه روشنی کاغذها با بالا رفتن درصد نانو کریستال سلولز افزایش یافت ولی در مقابل ویژگی ماتی این کاغذها کاهش یافت. همچنین با افزایش درصد نانو کریستال سلولز و نانو اکسید روی شاخص‌های رنگی کاغذها بهبود یافت و اثرگذاری نانو اکسید روی در افزایش درصد این شاخص‌ها بیشتر از نانو کریستال سلولز بوده است. به‌علاوه ترکیب سه‌گانه این مواد با مقدار بیشتر نانو کریستال سلولز بهترین شاخص‌های رنگی را به همراه داشت.

واژه‌های کلیدی: پلی کاپرولاکتون، نانو کریستال سلولز، نانو اکسید روی، پوشش‌دهی، پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر.

مقدمه

نگرانی در زمینه آلودگی محیطی ناشی از زباله‌های مواد بسته‌بندی بر پایه پلاستیک‌های نفتی، انگیزه لازم را برای پژوهش و بررسی مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر افزایش داده است. در سال‌های اخیر، تولید نانو کامپوزیت‌های مختلف بر پایه زیست پلیمرها موردتوجه قرار گرفته است (Rhim *et al.*, 2007). افزون بر استفاده مستقیم از زیست پلیمرها برای تولید بسته‌بندی‌های زیستی، ممکن است از ترکیب زیست پلیمرها با پلیمرهای سنتزی نیز استفاده شود. اگرچه بسته‌بندی‌های زیستی حاصل از زیست پلیمرهای خالص، زیست‌تخریب‌پذیری بیشتری نسبت به فیلم‌های ترکیبی دارند، اما کیفیت مکانیکی و نفوذپذیری آنها کمتر است (Krochta *et al.*, 1997). تولید نانو کامپوزیت‌ها راهی برای بهبود خواص کاربردی فیلم‌های زیست پلیمری است.

www.SID.ir

Archive of SID

نـانو کـامپوزیـت‌هـا به کامپوزیت‌های حاوی پرکننده‌های تقویت‌کننده گفته می‌شود که یکی از ذرات پرکننده آن دارای ابعاد نانومتر باشد.

اسـتفاده از پرکننده‌های نانومتری سبب به وجود آمدن نانو کامپوزیت‌های زیسـت‌تخریب‌پذیر با مشـخصـه‌ها و ویژگی‌هـایی مشـابه با پلاسـتیک‌های معمولی می‌گردد. پلیمرهای طبیعی مورد اسـتفاده در سـاخت بسـته‌بندی‌های زیسـت‌تخریـب‌پـذیر در دو گروه طبقـه‌بندی می‌شـوند: پلیمرهـای طبیعی (مـانند پلی‌سـاکاریدها و پروتئین‌ها)، پلیمرهـای ترکیبی (مانند پلی کاپرولاکتون و پلی لاکتیک اسید).

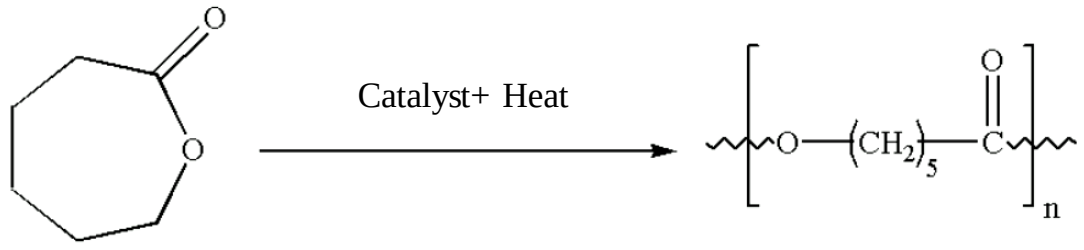
پلیمرهای ترکیبی نیز بر اسـاس منشأ تولید آنها به سه دسته تقسیم می‌شوند.

۱) پلیمرهـای تولیـدشـده از میکروارگانسـیم ها، ۲) پلیمرهای به‌دسـت‌آمده از زیسـت‌فناوری، ۳) پلیمرهای تولیدشـده از مشـتقات نفتی (غیر تجدیدپذیر) (Kumar *et al.*, 2010; Lee, 2014).

اگرچه بسـیاری از پلاسـتیک‌های تولیدشـده در پتروشـیمی زیسـت‌تخریب‌پذیر نیستند، اما تعداد معدودی از این پلیمرهـا به‌راحتی در طبیعت تجزیه خواهند شـد که مـهـمـتـریـن آنـهـا پلی کـاپرولاکتون اسـت. این مواد زیست‌تخریب‌پذیر نسبت به پلیمرهای طبیعی گران‌تر هستند که علت عمده آن نیز ماهیت غیرقابل بازیافت آنهاست، زیرا نمی‌توان از آنهـا دوبـاره در چرخـه تولید اسـتفاده نمود.

خاصیت آب‌گریزی پلی کاپرولاکتون سبب بهبود مقاومت در برابر آب پلیمرهای ارزان‌تر مانند نشـاسـته می‌گردد. این ترکیب کاملاً زیسـت‌تخریب‌پذیر بوده و با اضـافه کردن نانو ذرات به آن می‌توان نانو کامپوزیتی با خواص مکانیکی و ممانعتی خوب تولید نمود (Lee, 2014).

پلی کاپرولاکتون، یک پلی‌اسـتر شبه بلوری و خطی با قابلیت بلورینگی بالا و از خانواده پلی‌اسـترهای آلیفاتیک زیسـت‌تخریب‌پذیر گرمانرم با توالی واحدهای متیلن بین گروه‌های استری است که با واکنش پلیمر شدن حلقه گشای مونومر ε –کاپرولاکتون در مجاورت کاتالیزور اکتوات قلع تهیه می‌شـود. این پلیمر دارای دمای ذوب بین ۶۴-۵۹ °C و دمای انتقال شیشه‌ای در حدود ۶۰°C- است. جرم مولکولی و درجـه بلورینگی بر سـرعت آبکافت آن اثر می‌گذارد. همچنین، میکروارگانیسم‌های زیادی قادر به تخریب آنزیمی پلی کاپرولاکتون هسـتند (Mashak, 2014). این پلیمر با سـرعت تخریبی کند، نفوذپذیری مناسـب دارو، خواص گرمـایی خوب و عدم سـمیت در بدن قابلیت خوبی در مصـارف پزشـکی و داروسـازی دارد. بااین‌حال، فقدان گروه‌های عاملی در پیکره پلیمری، توسـعه کاربرد آن را محدود کرده اسـت. ازاین‌رو، ایجاد گروه‌های عاملی آویزان در طول زنجیر پلی‌اسـتری یا تشکیل قطعه ε-کاپرولاکتون با گلیکولید برای بهبود خواص فیزیکی و شـیمیایی آن پیشنهاد شـده اسـت (Chaiyut *et al.*, 2012; Siepmann *et al.*, 2012).



ε-Caprolactone PolyCaprolactone

شکل ۱- ساختار پلی کاپرولاکتون

www.SID.ir

Archive of SID

یکی از نانو پرکننده‌هایی که اخیراً به دلیل خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب موردتوجه قرار گرفته‌است نانو کریستال سلولز می‌باشد. نانو کریستال سلولز نوعی پلیمر طبیعی با خواص زیستی است. این پلیمر قوی‌تر از استیل بوده و سبک‌وزن و بادوام است و می‌تواند به‌عنوان عامل تقویت‌کننده برای بهبود خواص پلیمرها استفاده شود. این پلیمر نوعی بلوک ساختمانی پایه‌ای از سلولز است که فراوان‌ترین پلیمر آلی روی زمین بوده و از دو ساختار کریستالی و آمورف تشکیل شده است و قابل بازیافت می‌باشد. به دلیل ویژگی‌های مکانیکی مطلوب و توانایی تشکیل شبکه و فیلم خوب، این ماده به‌عنوان تقویت‌کننده عالی برای محصولات پلیمری موردتوجه قرار گرفته است (Tatari and Shekarian., 2014).

نانو ذرات اکسید روی، فیلرهای معدنی خوبی هستند که علاوه بر ارزانی و غیر سمی بودن، به دلیل قابلیت‌هایی همانند شفافیت در ناحیه مرئی، جذب نور مناسب، ضریب ثابت دی‌الکتریک پایین و خواص فیزیکی و شیمیایی پایدار به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند (Vaezi *et al.*, 2019 ; Vigneshwaran *et al.*, 2006). علاوه بر این، طبق گزارش‌های اخیر تولید هیدروژن پراکسید از سطح نانو ذرات اکسید روی باعث بروز پدیده آنتی باکتریال در آنها می‌شود (Zeng *et al.*, 2007). این موضوع سبب شده تا این مواد که در مقایسه با نانو نقره خواص غیر سمی و ظاهری سفید دارند، برای بهبود خواص پلیمرهای مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی موردتوجه قرار گیرند (Vigneshwaran *et al.*, 2006). گزارش شده است که با افزودن نانو اکسید روی در ماتریس پلیمر پلی وینیل الکل خصوصیات ویسکو الاستیک و حرارتی نانو کامپوزیت به‌دست‌آمده بهبود می‌یابد (Lee *et al.*, 2008).

در این پژوهش تأثیر کاغذهای پوشش داده شده با اختلاط متفاوت پلی کاپرولاکتون، نانو کریستال سلولز و نانو اکسید روی بر روی خواص مقاومتی (مقاومت‌های کششی، ترکیدگی و پارگی) و خواص نوری (روشنایی، ماتی و شاخص‌های رنگی) بررسی شد.

مواد و روش‌ها

پلی کاپرولاکتون با وزن مولکولی هشتاد هزار گرم بر مول و دانسیته $1/2\ g/cm^3$ از شرکت زیگما آلدریچ و نانو ذرات روی با اندازه ذرات متوسط ۲۵ نانومتر از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان خریداری شدند. اسید استیک به‌عنوان حلال با دانسیته $1/0511\ g/cm^3$ در دمای $20°C$ و نقطه جوش $118/8°C$ – $118/3$ مورد استفاده قرار گرفت. نانو کریستال سلولز از آلفا سلولز در آزمایشگاه تهیه شد. خمیرکاغذ از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد.

روش تهیه نانو کریستال سلولز

نانو کریستال سلولز از آلفا سلولز حاصل از لینتر پنبه تهیه شد. برای این کار آلفا سلولز توسط قیچی به قطعات کوچکی تقسیم شد و بعد در محلول ۲٪ وزنی سود به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و باهم زدن مداوم، به‌منظور حذف ناخالصی‌ها تیمار شد. سرانجام با آب مقطر شسته شد. عمل هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۵٪ وزنی و با نسبت ۱۱٪ وزنی فیبرهای آلفا سلولز انجام شد. هیدرولیز در دمای $45°C$ و به‌مدت یک ساعت تحت هم زدن مداوم انجام گردید. سوسپانسیون به‌دست‌آمده با آب مقطر مخلوط شد و عمل سانتریفوژ با شش هزار دور در دقیقه توسط دستگاه سانتریفوژ مدل Z206A ساخت شرکت HERMLE (آلمان) به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. سپس سوپرناتانت تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد. عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوپرناتانت به بالای ۴، در حدود ۸ بار انجام گردید (به دلیل حساسیت غشاهای دیالیز به pH پایین و از بین رفتن کارایی آنها بخشی از اسید توسط سانتریفوژ جدا شد). در مرحله بعد، عمل دیالیز توسط غشاهای دیالیزی به‌منظور حذف یون‌های سولفات از سوسپانسیون و رساندن pH آن به pH خنثی انجام شد. سوسپانسیون نانو کریستال سلولز در غشاهای دیالیز ریخته شد، غشاها در داخل آب مقطر دیونیزه شده قرار داده شد و چند بار در روز آب مقطر دیونیزه شده تعویض شد. بعد از رسیدن pH سوسپانسیون به pH خنثی، تیمار مکانیکی شدید با دستگاه

www.SID.ir

Archive of SID

اولتراسوند به مدت ۳۰ دقیقه با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه انجام شد. با خنک کردن سوسپانسیون در هنگام تیمار التراسوند سعی شد دمای آن در حد دمای اتاق ثابت بماند. به‌منظور جلوگیری از آلودگی میکروبی چند قطره کلروفرم به سوسپانسیون اضافه شد و تا زمان استفاده در یخچال قرار داده شد (Roohani *et al.*, 2008).

تهیه محلول‌های پوشش‌دهی

محلول پلی کاپرولاکتون ۱۰٪ از حل نمودن این پلیمر در استیک اسید ۸۰٪ توسط همزن مغناطیسی با قدرت ۴۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه به‌دست آمد.

محلول نانو اکسید روی ۳٪ از حل نمودن آن در استیک اسید ۸۰٪ توسط دستگاه التراسوند در مدت یک دقیقه به‌دست آمد و محلول نانو کریستال سلولز (۴ و ۶ درصد) از حل نمودن آن در آب مقطر توسط دستگاه التراسوند در مدت ۳ دقیقه تهیه شد.

اختلاط سه‌گانه مواد: محلول‌های نانو مواد به محلول پلی کاپرولاکتون افزوده شد و به‌مدت ۱ ساعت در دمای °C ۳۵ و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده شدند.

اختلاط دوگانه مواد:

الف) محلول نانو اکسید روی به محلول پلی کاپرولاکتون افزوده شد و به‌مدت ۱ ساعت و در دمای ۳۵°C و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده شد.

ب) محلول نانو کریستال سلولز به محلول پلی کاپرولاکتون افزوده شد و به‌مدت ۱ ساعت و در دمای °C ۳۵ و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده شد.

روش پوشش‌دهی

کاغذهای دست‌ساز از خمیر کرافت سوزنی‌برگان با وزن پایه ۱۲۰±۵ g/m^2 طبق استاندارد TAPPI T205 SP- 95 ساخته شد و محلول‌های پوشش‌دهی بر روی کاغذها اعمال گردید. برای این کار، مقدار ۲۰cc از محلول پوشش‌دهی به‌طور یکنواخت بر روی کاغذها پخش شد. سپس نمونه‌ها توسط گیره در یک قاب چوبی مهار شده، هوا خشک شدند. وزن کاغذهای دست‌ساز پس از پوشش‌دهی بین ۲/۲ تا ۲/۷ گرم بوده است.

تعیین مقاومت به کشش، ترکیدن و پارگی

برای تعیین ویژگی‌های کاغذ، نمونه‌ها در شرایط کلیماتیزه (رطوبت نسبی ۵۰±۲°C و دمای ۲۳±۱°C) به مدت ۴ ساعت مطابق با استاندارد TAPPI T 402 sp- 98 قرار گرفتند. اندازه‌گیری مقاومت به کشش نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش با استاندارد TAPPI T 404 OM- 98، مقاومت به ترکیدن با استاندارد TAPPI T403 om-02 و مقاومت به پارگی با استاندارد TAPPI T414 om- 04 انجام شد.

آزمون‌های نوری

ماتی براساس استاندارد TAPPI T425 om- 91 و درجه روشنی براساس استاندارد TAPPI T452 om- 92 اندازه‌گیری شدند.

شاخص‌های رنگی (LAB)

رنگ نمونه‌ها توسط دستگاه هانترلب با استاندارد TAPPI T507مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتر برحسب روشنایی (L)، زردی - آبی (b) و قرمز- سبز (a) بیان گردید.

داده‌ها در طی سه اندازه‌گیری از نقاط مختلف کاغذها (یکی در مرکز و دو عدد در پیرامون) به‌دست آمد و از آنها میانگین گرفته شد.

روش آماری

تجزیه‌وتحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS، از طرح کاملاً تصادفی با آنالیز واریانس یک‌طرفه و درنهایت گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن (در سطح ۵٪) انجام شد.

www.SID.ir

Archive of SID

نتایج

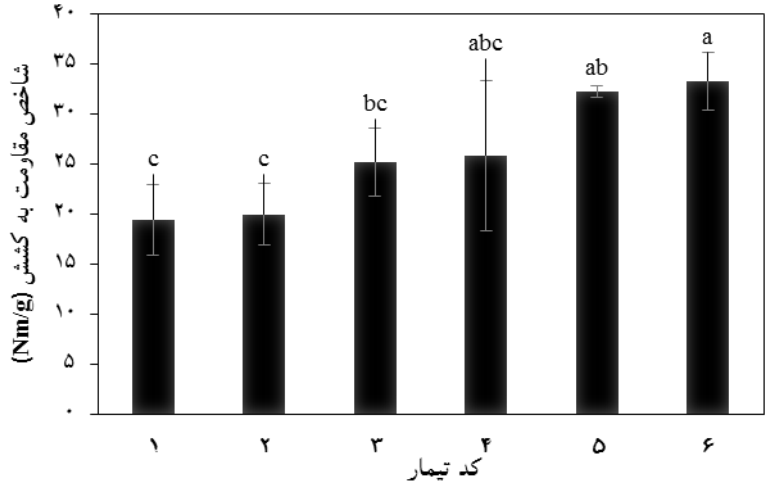
نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت به کشش، ترکیدن، پارگی و خواص نوری شامل درجه روشنی، ماتی و شاخص‌های رنگی کاغذها قبل از پوشش‌دهی (شاهد) و بعد از پوشش‌دهی با پلی کاپرولاکتون، نانو کریستال سلولز و نانو اکسید روی به‌ترتیب در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذهای پوشش‌دهی شده و نمونه شاهد

تیمار	کد تیمار	شاخص مقاومت به کشش (N/m)	شاخص مقاومت به ترکیدن (Kpa.m2/g)	شاخص مقاومت به پارگی (N.m3/g)	درجه روشنی (٪)	ماتی (٪)	شاخص‌های رنگی (LAB)
شاهد	۱	۱۹/۴۶	۲/۸۹	۹/۴۶	۷۲/۷۷	۸۹/۲۶	۲۹/۳
PCL 10% - ZnO 3%	۲	۱۹/۹۷	۳/۶۲	۹/۹۲	۷۵/۴	۸۵/۸۷	۲۹/۲۶
PCL 10% -NCC 4%	۳	۲۵/۲۴	۳/۱۳	۱۰	۷۴/۰۲	۸۸/۳۳	۲۸/۵۴
PCL 10% -NCC 6%	۴	۲۵/۸۷	۳/۷۵	۱۰/۳۸	۷۴/۳۴	۸۶/۸	۲۹/۱۲
PCL 10% -NCC 4%-ZnO 3%	۵	۳۲/۲۶	۴/۱۲	۱۰/۷۹	۷۴/۹۷	۸۶/۵۸	۲۸/۹۷
PCL 10% -NCC 6%-ZnO 3%	۶	۳۳/۲۹	۴/۱۷	۱۰/۹۷	۷۷/۱۲	۸۴/۶۲	۲۹/۸۴

شاخص مقاومت در برابر کشش

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس شاخص مقاومت به کشش تیمارها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای ۵٪ در سطوح مختلف تیمارها اختلاف معنی دار آماری وجود دارد. همچنین با افزایش نانو کریستال از ۴٪ به ۶٪، افزایش شاخص کشش به‌طور واضح مشخص می‌باشد. همچنین با افزودن نانو اکسید روی به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز شاخص مقاومت به کشش بهبود یافت. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است بیشترین مقدار شاخص مقاومت به کشش مربوط به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز ۶٪ – نانو اکسید روی و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد می‌باشد.



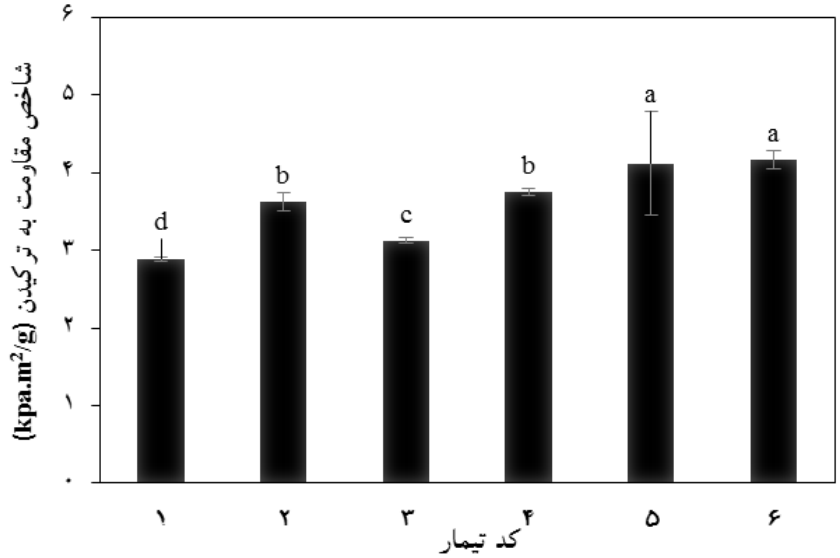
شکل ۲- شاخص مقاومت به کشش کاغذهای پوشش داده شده با درصدهای مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد

www.SID.ir

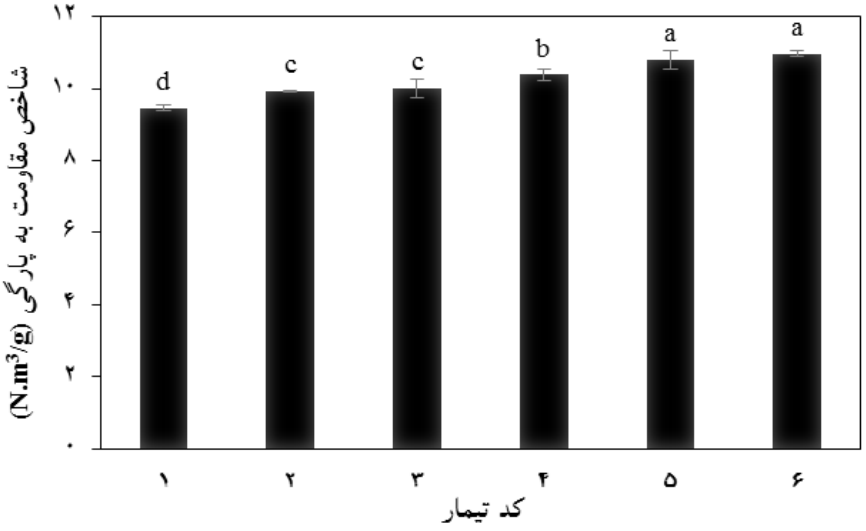
Archive of SID

شاخص مقاومت در برابر ترکیدن

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس شاخص مقاومت به ترکیدن تیمارها نشان داد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵٪ اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. در مقایسه نمونه بدون نانو کریستال حاوی روی با نمونه شاهد، افزایش شاخص مقاومت به ترکیدن مشخص است. همچنین با افزایش نانو کریستال از ۴٪ به ۶٪ افزایش شاخص ترکیدن به‌طور واضح دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود بیشترین مقدار شاخص مقاومت به ترکیدن مربوط به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز ۶٪ – نانو اکسید روی و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد می‌باشد.



شکل ۳- شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذهای پوشش داده شده با درصدهای مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد



شکل ۴- شاخص مقاومت به پارگی کاغذهای پوشش داده شده با درصدهای مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد

www.SID.ir

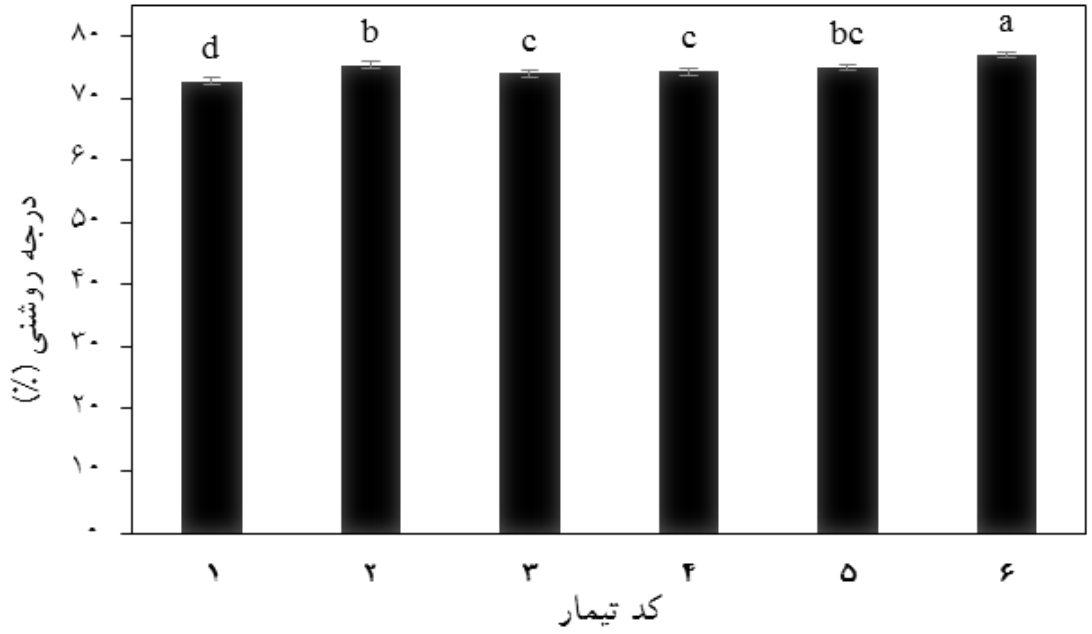
Archive of SID

شاخص مقاومت در برابر پاره شدن

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس شاخص مقاومت به پاره شدن تیمارها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵٪ اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. همچنین طبق گروه بندی دانکن نیز مقادیر تیمارهای مختلف در چهار گروه قرارگرفته‌اند. در مقایسه نمونه بدون نانو کریستال حاوی روی با نمونه شاهد، افزایش شاخص مقاومت به پاره شدن مشخص است. همچنین با افزایش نانوکریستال از ۴٪ به ۶٪ افزایش شاخص پاره شدن به‌طور واضح مشخص می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود بیشترین مقدار شاخص مقاومت به پاره شدن مربوط به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز ۶٪ – نانو اکسید روی و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد می‌باشد.

درجه روشنی

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس درجه روشنی تیمارها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای ۵٪ در سطوح مختلف تیمارها اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. نتایج گروه‌بندی دانکن نیز نشان می‌دهد که در تمامی سطوح مورد مطالعه با افزایش نانو کریستال از ۴٪ به ۶٪، درجه روشنی افزایش می‌یابد. افزون بر این، خود نانو اکسید روی به دلیل اینکه ماده‌ای با درجه روشنی بالا است به‌تنهایی تا حدی درجه روشنی نمونه پوشش داده شده را بهبود بخشیده است. همچنین با افزودن نانو اکسید روی به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز درجه روشنی بهبود یافت. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است بیشترین مقدار درجه روشنی مربوط به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز ۶٪ – نانو اکسید روی و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد می‌باشد.



شکل ۵- درجه روشنی کاغذهای پوشش داده شده با درصدهای مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد

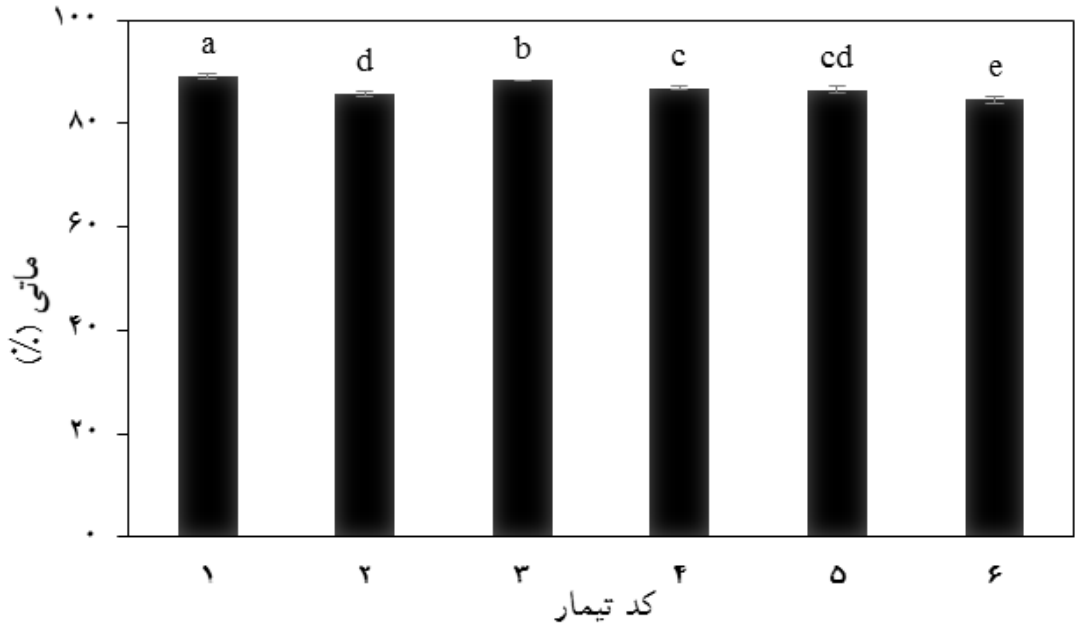
ماتی

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس ماتی تیمارها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای ۵٪ در سطوح مختلف تیمارها اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. نتایج گروه‌بندی دانکن نیز نشان می‌دهد که در تمامی سطوح مورد مطالعه با افزایش نانو کریستال از ۴٪ به ۶٪ ماتی کاهش می‌یابد. افزون

www.SID.ir

Archive of SID

بر این، نانو اکسید روی به دلیل پر کردن فضاهای خالی بین پلیمرها و با کاهش تفرق نور، به‌تنهایی تا حدی ماتی نمونه پوشش داده شده را کاهش می‌دهد. همچنین با افزودن نانو اکسید روی به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز ماتی کاهش یافت. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است کمترین مقدار ماتی مربوط به پلی کاپرولاکتون– نانو کریستال سلولز ۶٪ – نانو اکسید روی و بیشترین مقدار مربوط به نمونه شاهد می‌باشد.



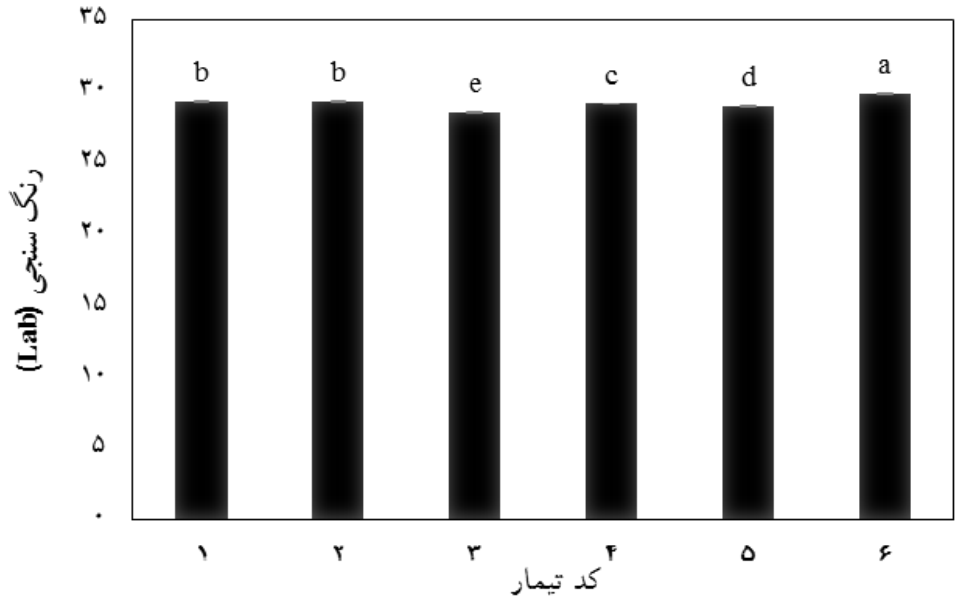
شکل ۶– ماتی کاغذهای پوشش داده شده با درصدهای مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد

شاخص‌های رنگی (Lab)

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس شاخص‌های رنگی کاغذها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای ۵٪ در سطوح مختلف تیمارها اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. نتایج گروه‌بندی دانکن نیز نشان می‌دهد که تیمارهای مختلف در ۵ گروه متفاوت قرارگرفته‌اند. Lab در تمامی سطوح مورد مطالعه با افزایش نانو کریستال از ۴٪ به ۶٪ به مقدار اندکی افزایش می‌یابد. افزون بر این، نانو اکسید روی نسبت به نانو کریستال سلولز Lab را بیشتر بهبود بخشیده است. همچنین Lab با اضافه شدن نانو اکسید روی به ترکیب دوگانه پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز نسبت به ترکیب دوگانه پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز با درصدهای مشابه بیشتر شده است. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است کمترین مقدار Lab مربوط به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز ۴٪ و بیشترین مقدار مربوط به پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز ۶٪ – نانو اکسید روی می‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۷- شاخص‌های رنگی کاغذهای پوشش داده شده با درصدهای مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد

بحث

همان‌طور که در مقدمه عنوان شد، در این تحقیق هدف پوشش‌دهی کاغذهای بسته‌بندی با مواد تجدیدپذیر و دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشد. به‌علاوه، بهبود خواص مکانیکی و نوری مطلوب نیز موردنظر بوده است. به همین منظور کاغذهای دست‌ساز پوشش‌داده شده و بدون پوشش باهم مورد مقایسه قرار گرفت.

همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد پوشش‌دهی با هر ترکیبی تمامی مقاومت‌های کاغذ را به‌طور چشم‌گیری افزایش داده است، یعنی پلی کاپرولاکتون در ترکیب با نانو مواد کریستال سلولز و اکسید روی توانسته است خواص مقاومتی و مکانیکی بالایی را در کاغذ ایجاد کند (Lee, 2014). درهم‌رفتگی و حتی پیوند شیمیایی بین سه ترکیب مورد استفاده در پوشش و همچنین پیوند شیمیایی و درهم‌رفتگی مکانیکی آنها با الیاف کاغذ به‌ویژه نانو کریستال سلولز و حتی نانو اکسید روی موجود در ترکیب، منجر به بهبود و افزایش مقاومت‌های مکانیکی کاغذهای ساخته‌شده گردیده است. به‌علاوه اینکه انعطاف‌پذیری بیشتر الیاف بکر سوزنی برگ پالایش شده، باعث نفوذ بیشتر ترکیب پوشش در ساختار کاغذ شده است تا مقاومت‌های مکانیکی کاغذهای پوشش‌دار افزایش یابد (Molaei *et al.*, 2015).

طبق جدول شماره ۱ با افزودن ترکیب پوشش، شامل نانو اکسید روی – پلی کاپرولاکتون مشاهده شد که شاخص‌های مقاومت به کشش، ترکیدن و پارگی به‌طور ناچیزی بهبودیافته است. در تشریح این موضوع می‌توان گفت که پلی کاپرولاکتون پس از پوشش‌دهی وارد تخلخل بین الیاف کاغذ شده و پس از پلیمر شدن، تشکیل یک فیلم یکنواخت را بر روی سطوح کاغذ داده، درنتیجه علاوه بر پیوند شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل سطوح الیاف، به‌صورت مکانیکی نیز الیاف را کنار همدیگر قرار می‌دهد. یکی دیگر از علل این پدیده را می‌توان به پیوندهای هیدروژنی و کووالانسی بین گروه‌های هیدروکسیل کاغذ با نانو اکسید روی نسبت داد که می‌تواند باعث بهبود پیوندهای بین مولکولی بین کاغذ و ترکیب پوشش‌دهی شود (Marvizadeh *et al.*, 2017).

ترکیب نانو کریستال سلولز با پلی کاپرولاکتون به‌عنوان مواد پوشش‌دهی، باعث افزایش چشم‌گیر مقاومت‌های مکانیکی کاغذ شده است. علاوه بر درگیری مکانیکی بین

www.SID.ir

Archive of SID

پلیمر پوشش‌دهی با الیاف سلولزی که باعث افزایش مقاومت‌ها می‌گردد، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین ترکیب پوشش‌دهی با گروه‌های هیدروکسیل سطوح الیاف نیز به دلیل وجود نانو کریستال سلولز افزایش می‌یابد. به‌علاوه نانو کریستال سلولز با پر کردن فضای بین سلولی باعث نزدیک شدن سلولزها به همدیگر شده و به‌دلیل استحکام کششی بالا به دلیل ساختار بلورین خود منجر به افزایش خواص مقاومتی کاغذ نهایی شده است (Jamshidi Kaldakahi *et al.*, 2014).

استفاده همزمان نانو کریستال سلولز و نانو اکسید روی باعث بهبود خواص مکانیکی کاغذ گردید. اثر افزودن تک‌به‌تک ذرات نانو کریستال سلولز و نانو اکسید روی در جدول ۱ مشخص است و با افزودن هر دو نانو ماده، افزایش توأمان پیوندپذیری بین ذرات نانو کریستال سلولز و نانو اکسید روی از یکسو و همچنین پیوند این ذرات با گروه‌های واکنش‌پذیر سطوح الیاف از سوی دیگر، مقاومت‌ها را بیشتر افزایش داده است.

بررسی خواص نوری کاغذ نشان داد که افزودن نانو اکسید روی به ترکیب پوشش‌دهی تأثیر چشم‌گیری در افزایش درجه روشنی و کاهش ماتی کاغذ داشته است. به‌کارگیری پرکننده‌های معدنی سبب تغییر و بهبود ویژگی‌های نوری در انواع کاغذها می‌شود (Zhang *et al.*, 2014). اما میزان این تغییرات متأثر از ساختار کاغذ، اندازه و سطح ویژه پرکننده است که درنهایت باعث پراکنش نور و افزایش خواص نوری در کاغذ می‌شوند. در این تحقیق، افزودن پرکننده نانو اکسید روی ضریب پراکندگی نور در سطح کاغذ را افزایش داده و به‌مقدار زیادی منجر به افزایش درجه روشنی و کاهش ماتی کاغذ شده است، اما با اضافه شدن نانو کریستال سلولز به شبکه کاغذ و تغییر ساختار کاغذ، تغییر ظاهری محسوسی در ویژگی‌های نوری کاغذ مشاهده نشد؛ بنابراین تغییرات اندک و یا عدم‌تغییر این خواص می‌تواند فقط متأثر از افزایش پیوند بین الیاف باشد. مقدار پراکندگی نور هنگامی‌که نور از کاغذ عبور می‌کند با سطحی از الیاف که با هوا در تماس است، ارتباط مستقیم دارد. البته هر چه سطح اتصال بین الیاف کمتر باشد، سطح در تماس با هوا، بیشتر بوده و این سطح پیوند نیافته، درصد بیشتری از نور را پراکنده می‌سازد (Hubbe, 2006). ازاین‌رو کاغذ پوشش داده شده با ترکیب پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز – نانو اکسید روی باعث ایجاد درجه روشنی بیشتر و کاهش ماتی شد و هر چه مقدار نانو کریستال سلولز در ترکیب پوشش‌دهی سه‌گانه افزایش پیدا کرد این خواص بهبود بیشتری پیدا کردند. به‌علاوه، با افزایش نانو اکسید روی که نقش پرکننده معدنی را دارد، خلل و فرج کاغذ کاهش‌یافته و پراکندگی نور بیشتر شده است که منجر به کاهش ماتی کاغذ شده است.

مقدار Lab با افزودن نانو کریستال سلولز و نانو اکسید روی بهبودیافته است، به‌طوری‌که نقش نانو اکسید روی به دلیل بالاتر بودن سفیدی آن نسبت به نانو کریستال سلولز و زردی بالاتر نانو کریستال سلولز نسبت به نانو اکسید روی واضح‌تر بوده است. زمانی که نانو اکسید روی به ترکیب دوگانه پلی کاپرولاکتون – نانو کریستال سلولز افزوده می‌شود Lab بیشتر می‌شود و زمانی که مقدار نانو کریستال سلولز در ترکیب سه‌گانه این مواد بیشتر می‌شود؛ به دلیل پیوند بین نانو کریستال سلولز و کاغذ و همچنین پراکنش مناسب نانو اکسید روی در محلول پوشش‌دهی، Lab حتی به مقدار واضحی نسبت به نمونه شاهد بالاتر رفت.

منابع مورد استفاده

-Chaiyut, B.N., Iamma K., Kongcharoen, K. and Cheunsakulpong, K., 2012. Preparation and Properties of Biopolymer from L-Lactide (LL) and ε-Caprolactone (CL).World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, 6(6): 138-141.

-Hubbe, M., 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent-A review. Bioresource, 1: 281-318.

-Jamshidi Kaldakahi, N., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., Soti, M. and Entezami, A.A., 2014. Study of the mechanical, optical and surface hydrophilic properties of nanocomposites based on Modified Structure Nanocrystalline Cellulose-

www.SID.ir

Archive of SID

Applications. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47: 411-433.
-Roohani, M., Habibi Y., Belgacem N.M., Ebrahim G., Karimi, A.N., and Dufresne, A., 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. European Polymer Journal, 44(8): 2489-2498.
-Siepmann, J., Siegel, R.A. and Rathbone, M.J., 2012. Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery. Advances in Delivery Science and Technology, 507p. 107- 124.
-Tatari, A.A. and Shekarian, A., 2014. The Importance of Cellulose Derivatives in the Production of Biodegradable Films for Food Packaging. Journal of Applied Science and Technology, 5(19): 22-31.
-Vaezi, Kh., Asadpour, G. and Sharifi, H., 2019. Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, barrier and optical properties of thermoplastic cationic starch/montmorillonite biodegradable films. International Journal of Biological Macromolecules, 124: 519-529.
-Vigneshwaran, N., Kumar, S., Kathe, A.A., Varadarajan, P.V. and Prasad, V., 2006. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide soluble starch nano composites. Nanotechnology, 17(20): 5087-5095.
-Zeng, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M. and York, D., 2007. Investigation into the antibacterial behavior of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). Journal of Nanoparticles Research, 9(3) 479-489.
-Zhang, M., Hao, N., Song, S., Wang, J., Wu, Y. and Li, L., 2014. Investigation of the mixed refining of a novel fly ash-based calcium Silicate filler with fiber. Bioresources, 9(3): 5175-5183.
Titanium Dioxide NanoparticlesIranian Food Science and Technology Research Journal, 10(3): 249-265.
-Krochta, J.M. and De Mulder-Johnston, C., 1997. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities. Food Technology Chicago, 51: 61-74.
-Kumar, p., Sandeep, K.P., Alavi, S., Truong, V.D. and Gorga, R.E., 2010. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. Journal of Food Engineering, 100(3): 480-489.
-Lee, J., Easteal, A.J. and Metson, J.B., 2008. Properties of nano ZnO/ poly (vinylalcohol)/ poly (ethylene oxide) composite thin films. Current Applied Physics, 8(1): 42-47.
-Lee, D.S., 2014. Progress in active food packaging materials. Progress in Nanomaterials for Food Packaging, 67: 66-84.
-Marvizadeh, M.M., Oladzadabbasabadi, N., Mohammadi Nafchi, A. and Jokar,M., 2017. Preparation and characterization of bionanocomposite film based on tapioca starch/bovine gelatin/nanorod zinc oxide. International Journal of Biological Macromolecules, 99:1-7.
-Mashak, A., 2014. A Brief Overview on Biodegradable Polymers in Drug Delivery Systems. Polymerization Quarterly, 4(3): 23-35.
-Molaei, M., Azadfallah, M., Hamzeh, Y. and Khodaeian Chegini, F., 2015. The effect of chitosan – poly (vinyl alcohol) coatings on strength and barrier properties of packaging paper. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 30(2): 330-340.
-Rhim, J.W. and NG, P.K.W., 2007. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging

www.SID.ir

Archive of SID

Investigation on mechanical and optical properties of papers coated with polycaprolactone - nanocrystalline cellulose - zinc oxide nanoparticle

B. Sodeifi[1], N. Nazarnezhad[2*]and S.H. Sharifi[3]

1- M.S., Student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran
2*- Corresponding author, Assoc. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran, Email: nazarnezhad91@gmail.com
3- Assist. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

Received: Dec., 2018 Accepted: Feb., 2019

Abstract

In this research, the effect of coating with Polycaprolactone (PCL), nanocrystalline Cellulose (NCC) and zinc oxide Nanoparticle (ZnO NP) and their blend on the mechanical and optical properties of handsheet papers were investigated. First, coating materials with specific condition (PCL 10%, NCC 4 and 6%, ZnO 3%) were coated on the papers. The coating materials weight on the papers was (2.2- 2.7 g/m^2). The results showed that the mechanical properties (Tensile strength index, Burst strength index and Tear strength index) of the coated papers were enhanced with addition of NCC. The ternary blend of these coating materials had the highest mechanical properties than the untreated papers. With addition of NCC, the brightness was enhanced and the opacity was reduced. Also, the color indices were improved with addition of NCC and ZnO and the effect of ZnO was more remarkable than NCC, but in ternary blend of materials, the color indices were improved with increasing the amount of NCC.

Keywords: Polycaprolactone, nanocrystalline cellulose, zinc oxide nanoparticle, coating, biodegradable polymer.

www.SID.ir