

اثر پوشش دهی کاغذ بسته بندی با کمپلکس پلی لاکتیک اسید-کیتوزان و پلی لاکتیک اسید-نانوکیتوزان

علی قاسمیان^۱، خدیجه آرمنند^{۲*}، الیاس افرا^۱، احمدرضا سرائیان^۱ و مینا سالاری^۲

۱- دانشیار، گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری، صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران. پست الکترونیک: kh_armand@yahoo.com

۳- دانش آموخته دکترای شیمی، استاد مدعو، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

چکیده

هدف از این مطالعه بررسی تأثیر پوشش دهی کاغذ بسته بندی با کمپلکس پلی لاکتیک اسید-کیتوزان و پلی لاکتیک اسید-نانوکیتوزان به دو روش لایه به لایه و کامپوزیت بوده است. بدین منظور از کاغذ دست ساز ۸۰ گرمی الیاف بلند تهیه شده از کارخانه چوب و کاغذ مازندران استفاده شد. برای تهیه مواد پوشش دهی، پلی لاکتیک اسید ۱ درصد در کلر فرم و کیتوزان و نانوکیتوزان ۱ درصد در اسید استیک تهیه گردید. در هر دو روش، در نهایت تا سه لایه پوشش انجام شد و در هر یک از تیمارها لایه نهایی پلی لاکتیک اسید بود. سپس نمونه های کاغذ در آون با دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. در روش کامپوزیت هر یک از مواد (کیتوزان و نانو کیتوزان) به طور مستقل با پلی لاکتیک اسید روی همزن مغناطیسی مخلوط و بعد روی کاغذ پایه نشانده شدند. در نهایت تمامی کاغذها برای انجام آزمونهای ممانعتی شامل اندازه گیری زاویه تماس، آزمون جذب آب (Cobb) و سرعت انتقال بخار آب (WVTR) و آزمونهای مقاومتی شامل مقاومت به ترکیدن و مقاومت به نفوذ هوا انجام شد. بر اساس نتایج به دست آمده ویژگی های ممانعتی در نمونه های پوشش داده شده در هر دو روش (لایه به لایه و کامپوزیت) نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت. همچنین نتایج حاصل از بررسی روش های کامپوزیت و لایه به لایه، نشان داد که روش لایه به لایه به سبب ایجاد ممانعت بیشتر در کاغذ می شود و با افزایش تعداد لایه های پوشش، ممانعت ایجاد شده افزایش می یابد. البته شایان ذکر است که در بین لایه دوم و سوم پوشش، تغییرات با شدت کمتری دیده شد. این تغییرات هم در روش لایه به لایه و هم در روش کامپوزیت مشاهده شد. مقاومت به نفوذ هوا نیز در نمونه های پوشش داده شده افزایش یافت.

واژه های کلیدی: پوشش دهی، پلی لاکتیک اسید، کاغذ بسته بندی، کیتوزان، نانوکیتوزان.

مقدمه

الیاف خمیر کاغذ استفاده از آن را در برخی از ساختارهای بسته بندی که نیاز به ممانعت از آب، روغن، گاز و بخار آب زیاد وجود دارد محدود کرده است. بنابراین بر اساس سوابق فعالیت های متداول صنعتی، صنعت گران بر آن شدند که با استفاده از مواد شیمیایی مشتق شده از صنعت پتروشیمی و کاربرد آن در فرایندهای تکمیلی کاغذسازی مانند روش پوشش دهی سبب ایجاد خواص ممانعتی در کاغذ شوند؛ اما

امروزه استفاده از بسته بندی کاغذی به جای شیشه و پلاستیک به دلیل کم بودن وزن بسته بندی کاغذی، قابلیت بازیافت، زیست تخریب پذیری و دوستدار محیط زیست بودن، رو به افزایش است (Abdul Khal *et al.*, 2012, Siracusa, *et al.*, 2008, Nguyen *et al.*, 2013, Johansson)؛ اما با وجود مزایای زیاد کاغذ و هیدروفیل بودن

PLA معیایی دارد که کاربرد آن را به عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی در صنعت بسته بندی محدود کرده است. از آن جمله می توان به پایداری گرمایی کم و ممانعت به بخار آب و گاز کم اشاره کرد. از روش های مؤثری برای تقویت خواص این پلیمر طی سال های اخیر استفاده شده که از آن جمله می توان به استفاده از نانوتقویت کننده ها مانند MFC، CNF و غیره در ترکیب با PLA و تولید نانوکامپوزیت های پلیمری اشاره نمود. به عنوان مثال Sanchez Aldana و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی اثر استفاده از PLA به دو شکل آمورف و نیمه کریستالی به همراه مونت موری لونیت به عنوان پرکننده برای افزایش پایداری گرمایی PLA، دریافتند که با اضافه نمودن این پرکننده خصوصیات مکانیکی و ممانعت به گاز و گرما در کامپوزیت افزایش می یابد. استفاده از PLA به دو شکل آمورف و نیمه کریستالی در اثر متقابل پلیمر و ماده زمینه و خصوصیات فیزیکی آن مؤثر است. Songa، Huining Xiaoa و همکاران (۲۰۱۴) اثر کامپوزیت NFC اصلاح شده با مونومر آبرگیز (بوتیل اکریلیت) را به همراه PLA در شرایط و وزن های مختلف پوشش مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنان نشان داد که کمترین سرعت انتقال بخار آب (۳۴ گرم بر مترمربع) با اضافه نمودن ۱ درصد NFC اصلاح شده به کامپوزیت PLA با وزن پوشش ۴۰ گرم بر مترمربع به دست می آید. یکی دیگر از تقویت کننده های PLA، کیتوزان است، کیتوزان دومین پلی ساکارید طبیعی فراوان در طبیعت است که همانند سلولز خطی بوده و دارای خواص ضد میکروبی، ضد قارچی و زیست تخریب پذیری می باشد. این پلیمر متشکل از واحدهای گلوکوزامین و N-استیل گلوکوزامین است که به وسیله دی استیلاسیون کتین از ضایعات خرچنگ و میگو تهیه می شود. کیتوزان به دلیل قابلیت شکل پذیری مطلوب، سبکی، مقاومت زیاد، تنوع خواص فیزیکی، چاپ پذیری خوب و فرایند تولید آسان در صنایع بسته بندی اهمیت ویژه ای دارد. با توجه به ویژگی های مثبت کیتوزان نسبت به نانو الیاف های دیگر (وجود گروه های عاملی آمین و ایجاد خواص ممانعتی مطلوب در کاغذ) این ماده می تواند مکمل مناسبی برای ترکیب با PLA با هدف

افزایش آلودگی های محیط زیست در اثر استفاده بی رویه از پلاستیک های سنتزی، افزایش قیمت نفت و فراورده های پتروشیمی، گرم شدن زمین و آثار زیست محیطی آن، از جمله عواملی است که باعث شده طی سال های اخیر استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر به عنوان جایگزین پلیمرهای رایج حاصل از مشتقات نفتی، توجه همگان را به خود جلب کند. انواع پلیمرهای زیست تخریب پذیر قابل استفاده در کاغذسازی با هدف بهبود ویژگی های کاغذ شامل سه گروه عمده می باشد: گروه اول پلیمر استخراج شده از مواد طبیعی مثل پلی ساکاریدها (سلولز، نشاسته، کیتوزان، پروتئین، لیگنین، چربی و ...)، گروه دوم شامل پلیمرهای تولید شده با روش های شیمیایی مانند پلی لاکتیک اسید، پلی کاپرولاکتون، پلی گلایکولیک اسید و ... و گروه سوم پلیمر تولید شده توسط باکتری مثل پلی هیدروکسی بوتیرات، پلی هیدروکسی والرات و ... (Johansson *et al.*, 2012, Nguyen *et al.*, 2013, ... Vartiainen *et al.*, 2014, Samson *et al.*, 2012, Thomas *et al.*, 2016). در این میان پلی لاکتیک اسید از پلیمرهای زیست تخریب پذیری است که به دلیل سهولت تولید و خواص مکانیکی مطلوب، مطالعات گسترده ای روی آن انجام شده است. PLA پلی استر گرمانرم با زنجیر خطی است که از منابع تجدید پذیر تولید می شود. لاکتیک اسید به عنوان مونومر تشکیل دهنده PLA از تخمیر مواد اولیه گیاهی از جمله ذرت به دست می آید. در مقایسه با پلیمرهای سنتزی رایج مانند پلی پروپیلن و پلی استیرن، PLA از خواص مطلوبی مانند استحکام مکانیکی زیاد، شفافیت و بازدارندگی در برابر عبور پرتوهای فرابنفش برخوردار است (Almasi, 2013). Alemayehu و همکاران (۲۰۱۲) در یک بررسی که در چند حالت مختلف (کاغذ پوشش داده شده با PLA و کاغذ پوشش داده شده با Zein و کاغذ پوشش داده شده با Bentonite/PLA در مقایسه با کاغذ شاهد) به منظور افزایش ممانعت کاغذ به بخار آب، اکسیژن و دی اکسید کربن انجام دادند، دریافتند که با کاغذ پوشش داده شده با Zein ممانعت به بخار آب و کاغذ پوشش داده شده با Bentonite/PLA ممانعت به اکسیژن بهبود می یابد. با وجود این خواص مطلوب

مقاومتی، ممانعتی و کیفی پوشش کاغذ تأثیر مهمی بر کارایی نهایی کاغذ دارد. برخی از مزایای این فرایند به صورت خلاصه به شرح زیر است.

- با پوشش دهی کاغذ از انعطاف پذیری خوبی برخوردار می شود.

- در اغلب موارد، کاغذهای پوشش دهی شده در مقابل پاره شدن، کشش و فشار مقاوم می شود.

- در هنگام استفاده از این گونه کاغذ در بسته بندی، فرآورده های تولید شده در طی انتقال و توزیع نسبت به اثرهای اقلیمی از قبیل گرما، سرما، رطوبت، بخار و همچنین از مواد خطرناک و آلاینده ها محافظت می شود.

- در اغلب موارد باعث بهبود قابلیت چاپ می شود (Dashtbani et al., 2012). در مقایسه با روش پایانه تر، روش پوشش دهی موجب تثبیت مقادیر بیشتر ماده و یکنواخت تر بر سطح کاغذ می شود. از این رو در این تحقیق مدنظر است از دو حالت اعمال مخلوط PLA و انواع کیتوزان و استفاده از این دو ماده به صورت لایه به لایه استفاده شود.

مواد و روش ها

تهیه مواد اولیه

کیتوزان و نانوکیتوزان با درجه استیل زدایی ۸۸/۹٪ از شرکت نانونین و پلی لاکتیک اسید با جرم مولکولی ۶۰۰۰۰ دالتون، کلروفورم و اسید استیک از شرکت مرک آلمان خریداری شد. برای ساخت کاغذ دست ساز خمیر کاغذ الباف بلند از شرکت چوب و کاغذ مازندران تهیه گردید.

بهبود ویژگی های ممانعتی آن تلقی گردد (Ciolacu et al., 2015).

Soares و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی کاغذهای پوشش داده شده با نشاسته گرمانرم، پلی لاکتیک اسید و کیتوزان اتصالات عرضی داده شده با گلو تار آلدئید، دریافتند که وجود کیتوزان می تواند سبب کاهش حلالیت در آب و نفوذ پذیری به بخار کاغذ شود. همچنین سفتی و استحکام کششی کاغذهای پوشش داده شده و فرایند پذیری و خصوصیات مکانیکی مخلوط نشاسته گرمانرم، با افزایش مقدار PLA افزایش یافت. Reis و همکاران (۲۰۱۱) کاغذ کرافت را با استفاده از امولسیون کیتوزان و پالمیتیک اسید پوشش دادند. این امولسیون با اضافه نمودن ۴ درصد وزنی کیتوزان در سه سطح پالمیتیک اسید تهیه شد و بعد از اختلاط کامل تا دمای ۹۰ درجه سانتی گراد برای ذوب چربی حرارت دید. نتایج نشان داد که WVPR و ظرفیت جذب آب به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافت. از سویی از آنجاکه سازوکار بهبود ویژگی های کاغذ و قابلیت واکنش با PLA به گروه های عاملی کیتوزان برمی گردد، به نظر می رسد کاهش ابعاد این ماده (در حد نانو) به دلیل افزایش بسیار زیاد سطح مؤثر در واحد وزن و به تبع افزایش گروه های عاملی در دسترس کیتوزان (همانند گروه های هیدروکسیل و آمین)، نانوکیتوزان اثر متفاوتی را در کنار PLA در مقایسه با کیتوزان بر ویژگی های کاغذ نهایی داشته باشد. پوشش دهی کاغذ یک فرایند صنعتی مهم است که عموماً برای بهبود ظاهر و قابلیت چاپ پذیری کاغذ استفاده می گردد. این در حالی است که امروزه از این روش برای اعمال انواعی از مواد با اهداف متفاوت بر روی کاغذ استفاده می شود. ویژگی های

جدول ۱- ویژگی های مقاومتی و ممانعتی خمیر و کاغذ مورد استفاده در آزمایش

کاب	زاویه تماس	سرعت انتقال	شاخص مقاومت به	شاخص مقاومت به	مقاومت به نفوذ	گراماژ
gr/cm ² ۶۰	(درجه)	بخار آب	ترکیدن	پارگی	هوا	(g/m ²)
		(g/m ² .day)	(Kpam ² /g)	(mNm ² /g)	(s)	
۱۱۹	۱۰/۶۹	۴۷۵	۴/۷۳	۵/۵۸	۴۶	۲±۸۰

آماده‌سازی مواد اولیه

به منظور انحلال کیتوزان و نانوکیتوزان مقدار یک گرم از هریک از این مواد در اسید استیک یک درصد در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حل شد. محلول پلی‌لاکتیک اسید یک درصد در کلروفرم به عنوان حلال در دمای اتاق تهیه شد.

ویژگی‌های ممانعتی شامل آزمون کاب (T 441 om-09)، زاویه تماس (T 458 cm-04) WVTR (T 464 OM-18) و ویژگی‌های مقاومتی شامل مقاومت به ترکیدن (T 403 OM-15) و مقاومت به نفوذ هوا (T 460 OM-02) به ترتیب بر اساس دستورالعمل‌های ذکر شده اندازه‌گیری شدند.



شکل ۱- دستگاه پوشش‌دهی

پوشش‌دهی سطح کاغذ

کاغذ دست‌ساز با گراماژ ۸۰ گرم بر مترمربع با استفاده از خمیر الیاف بلند پالایش شده بر اساس دستورالعمل T205 om-88 استاندارد TAPPI تهیه شد. سپس هریک از محلول‌های تهیه شده به صورت لایه به لایه با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی آزمایشگاهی (شکل ۱) و در روش کامپوزیت نیز هریک از مواد (کیتوزان و پلی‌لاکتیک اسید، نانوکیتوزان و پلی‌لاکتیک اسید) به نسبت‌های مساوی باهم مخلوط و روی کاغذ نشانده شدند.

بررسی ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی

جدول ۲- ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی کاغذهای پوشش داده شده

تیمار	PLA	کیتوزان (Cs)	لایه نشانی	کامپوزیت	نانوکیتوزان (nano cs)	کاب $gr/cm^2 \times 60$	زاویه تماس (درجه)	سرعت انتقال بخار آب $(g/m^2.day)$	شاخص مقاومت به نفوذ هوا (S)	مقاومت به ترکیدن $(Kpam^2/g)$
شاهد	-	-	-	-	-	۱۱۹	۱۰/۶	۴۷۵	۴۶	۴/۷۳
P ₁ CS ₁	۱ لایه	۱ لایه	-	-	-	۴۲	۵۰	۳۵۳	۷۱	۵/۸۷
P ₂ CS ₂	۲ لایه	۲ لایه	-	-	-	۲۲	۷۴	۲۵۹	۸۳	۶/۴۵
P ₃ CS ₃	۳ لایه	۳ لایه	-	-	-	۱۹	۹۱	۲۲۷	۹۳	۶/۲۳
P ₁ nanoCS ₁	۱ لایه	-	-	-	۱ لایه	۳۴	۵۵	۳۱۱	۱۰۳	۵/۹۰
P ₂ nanoCS ₂	۲ لایه	-	-	-	۲ لایه	۲۲	۸۳	۲۳۸	۱۱۲	۶/۱۲
P ₃ nanoCS ₃	۳ لایه	-	-	-	۳ لایه	۲۱	۱۰۰/۱	۲۲۲	۱۱۸	۶/۴۵
P ₁ CS ₁ C	۱ لایه	۱ لایه	-	-	-	۵۶	۴۰	۴۲۲	۶۰	۵/۸۱
P ₂ CS ₂ C	۲ لایه	۲ لایه	-	-	-	۵۱	۴۳,۶	۳۶۲	۶۹	۵/۸۷
P ₃ CS ₃ C	۳ لایه	۳ لایه	-	-	-	۴۹	۴۸	۳۱۱	۷۵	۵/۸۷
P ₁ nanoCS ₁ C	۱ لایه	-	-	-	۱ لایه	۵۳	۵۲	۴۰۴	۸۵	۵/۸۳
P ₂ nanoCS ₂ C	۲ لایه	-	-	-	۲ لایه	۵۰	۵۹	۳۵۱	۸۱	۵/۸۱
P ₃ nanoCS ₃ C	۳ لایه	-	-	-	۳ لایه	۴۹	۶۶	۳۰۲	۸۷	۵/۸۷

تجزیه و تحلیل داده‌ها

ممانعتی کاغذ دست‌ساز در جدول شماره ۳ به‌طور خلاصه آمده است.

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس ویژگی‌های

جدول ۳- نتایج آزمون تجزیه واریانس ویژگی‌های ممانعتی کاغذ دست‌ساز

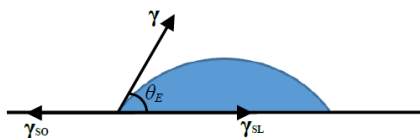
منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	سطح معنی داری
زاویه تماس (CA)	۱۲	۱۶۹۲/۴۴۱	۳۵/۹۵۵	۰/۰۰۰
کاب (میزان جذب آب) (cobb)	۱۲	۲۰۴۱/۴۵۳	۱۷۶/۹۲۶	۰/۰۰۰
سرعت انتقال بخار آب (WVTR)	۱۲	۱۰۱۴۹۶/۲۷۸	۴۹/۳۶۷	۰/۰۰۰

زاویه تماس

مایع به‌عنوان بخشی از مواد چگال محسوب می‌شود که شکل نامنظمی دارد. مایع برای رسیدن به حالت تعادل و کمینه انرژی، در کمترین مساحت شکل می‌گیرد. کشش سطحی منشأ فیزیکی این پدیده است که موجب کروی شدن شکل قطره می‌شود. زاویه تعادل قرار گرفتن مایع روی سطح جامد E

θ ، از طریق رابطه یانگ به دست می‌آید. Mohajerani *et al.*, (2013) (شکل ۱).

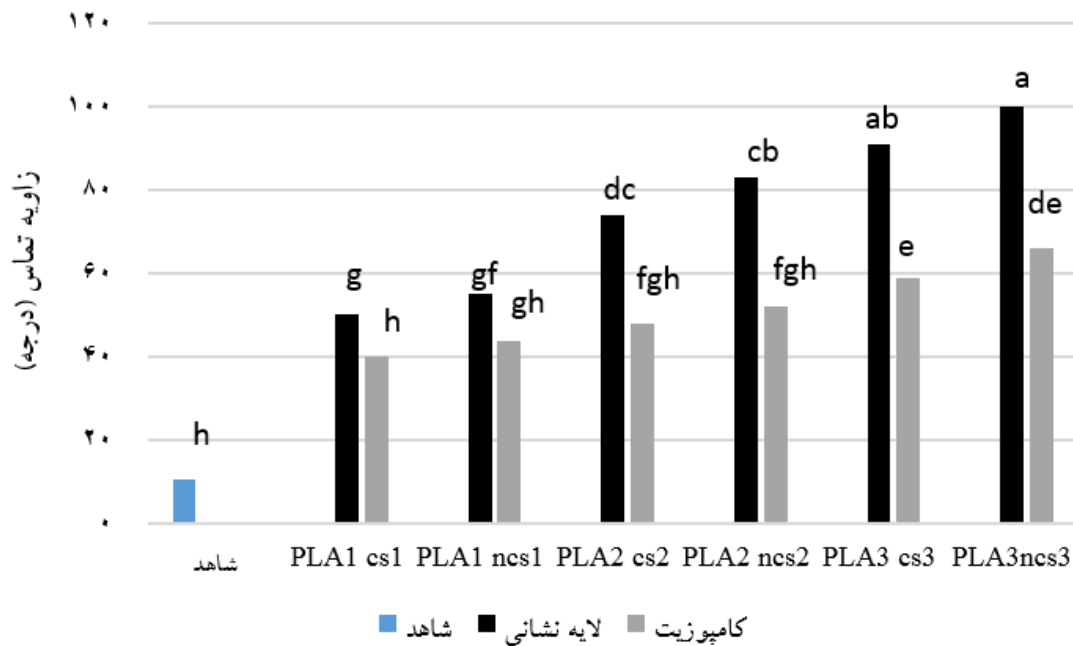
$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{so} - \gamma_{sl}}{\gamma}$$



شکل ۲- طرحی از نیروهای وارد بر قطره در تماس با یک سطح جامد تخت

ایجاد ممانعت بیشتر و در نتیجه زاویه تماس بیشتر در کاغذ می‌شود و با افزایش تعداد لایه‌های پوشش زاویه تماس افزایش می‌یابد. البته شایان ذکر است که در نمونه کاغذ پوشش داده شده با یک لایه پوشش، نسبت به نمونه شاهد و در نمونه‌های پوشش داده شده با دو لایه پوشش، نسبت به یک لایه پوشش افزایش زاویه تماس با شدت بیشتری مشاهده می‌شود، اما در بین لایه دوم و سوم پوشش، تغییرات با شدت کمتری دیده شد. این تغییرات هم در روش لایه به لایه و هم در روش کامپوزیت مشاهده شد. همچنین بین نمونه‌های پوشش داده شده با نانوکیتوزان نسبت به کیتوزان زاویه تماس افزایش بیشتری داشته است.

زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌های شاهد و تیمار شده توسط دستگاه زاویه‌سنج در دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس اندازه‌گیری شد. این آزمایش در ثانیه صفر و ده، با ۴ تکرار بر روی سطح نمونه انجام شد. نتیجه تجزیه و تحلیل داده‌ها نیز نشان داد که بین میانگین زاویه تماس تیمارهای مختلف اختلاف معنی‌داری در سطح ۹۵ درصد وجود دارد و آزمون دانکن این اختلاف را در ۹ گروه طبقه‌بندی می‌کند. نتایج نشان داد که بیشترین زاویه تماس در نمونه‌های پوشش داده شده به روش لایه نشانی با سه لایه پوشش ($P_{3\text{nanoCS}_3}$) و کمترین زاویه تماس در نمونه شاهد است. همچنین نتایج حاصل از روش‌های کامپوزیت و لایه نشانی، نشان داد که روش لایه نشانی سبب

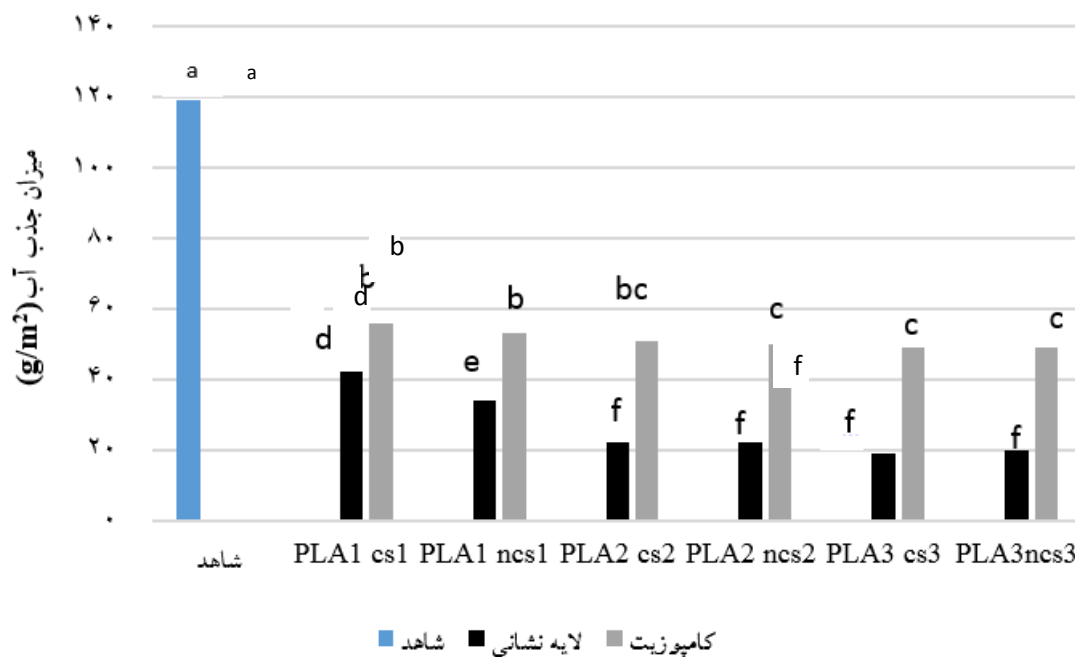


شکل ۳- زاویه تماس کاغذهای پوشش داده شده با پلی لاکتیک اسید، کیتوزان و نانوکیتوزان به روش لایه نشانی و کامپوزیت

سطح اعتماد ۹۵ درصد در ۶ گروه شناسایی کرد. همان‌طور که در شکل شماره ۲ آمده است بیشترین جذب آب در نمونه شاهد و کمترین جذب آب در نمونه‌های پوشش داده شده به روش لایه نشانی با سه لایه پوشش ($P_{3nanoCS_3}$) مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌نماید کاهش جذب آب در نمونه‌های یک لایه، دو لایه و سه لایه نسبت به نمونه شاهد به‌طور قابل ملاحظه‌ای مشاهده می‌شود و بین لایه‌های دوم و سوم نسبت به لایه اول و دوم تغییرات با شدت کمتری همراه است. همچنین پوشش با نانوکیتوزان نسبت به کیتوزان سبب کاهش بیشتر جذب آب نمونه‌ها شد، این تغییرات در روش پوشش‌دهی لایه به لایه نسبت به کامپوزیت بسیار بیشتر بود.

کاب یا میزان جذب آب

میزان جذب آب کاغذ یا همان آزمون کاب، به مقدار آب جذب شده در یک زمان مشخص در یک طرف از کاغذ که زیر یک سانتی‌متر آب قرار گرفته است اطلاق می‌شود که به صورت ۶۰ گرم بر سانتی‌متر مربع محاسبه می‌شود. برای بسیاری از مصارف، مقاومت به نفوذ آب مایع یک ویژگی مهم به‌شمار می‌آید. هنگامی که از یک سوسپانسیون اندودسازی آبکی برای پوشش‌دهی نوار کاغذ استفاده شود، میزان و سرعت نفوذ آب، چسب و اجزاء دیگر به داخل ورقه به وسیله مقاومت به آب کاغذ کنترل می‌شود. آزمون جذب آب طبق استاندارد TAPPI T-441 و به روش Cobb انجام شد. آزمون جذب آب در سطح پوشش داده شده کاغذ انجام شد و میانگین اعداد در جدول شماره ۲ آمده است. آزمون دانکن این اثر را در



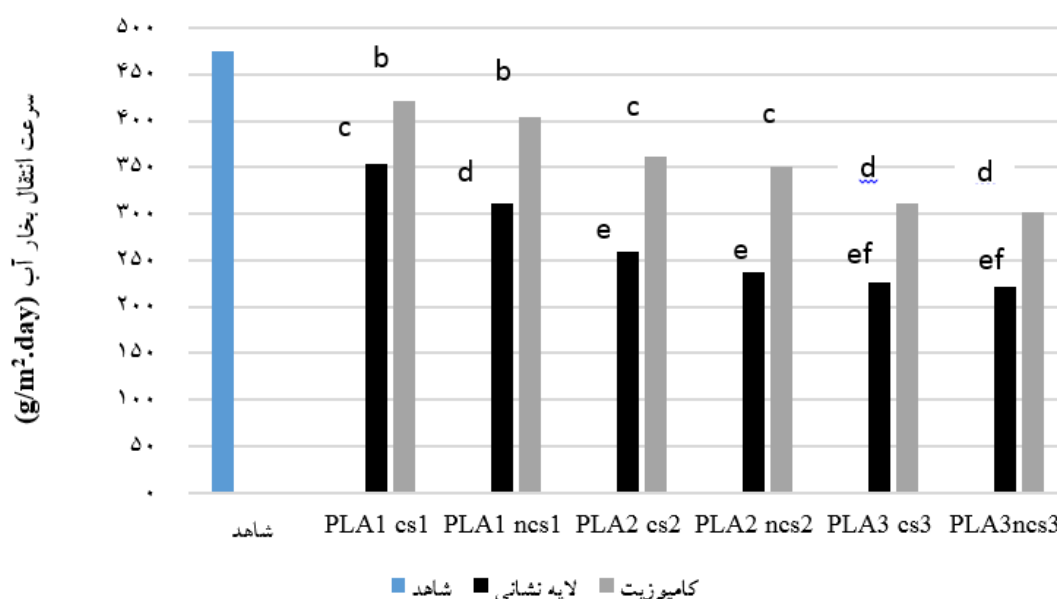
شکل ۴- میزان جذب آب کاغذهای پوشش داده شده با پلی لاکتیک اسید، کیتوزان و نانوکیتوزان به روش لایه نشانی و کامپوزیت

در این رابطه، X : افزایش جرم آزمون به گرم طی مدت زمان آزمایش
 Y : زمان ماندن آزمون در اتاق کلیما برحسب روز و A :
 سطح آزمون برحسب m^2 است.
 نتایج آماری میانگین سرعت انتقال بخار آب به دست آمده از کاغذهای پوشش داده شده نشان می دهد که بین نمونه های مختلف در سطح ۹۵ درصد اختلاف معنی داری وجود دارد و آزمون دانکن این اثر را در ۶ گروه طبقه بندی کرد. بر اساس آن بیشترین $wvtr$ در نمونه بدون پوشش و کمترین $wvtr$ در نمونه پوشش داده شده با سه لایه پوشش نانوکیتوزان و پلی لاکتیک اسید ($P_{3nanoCS_3}$) به دست آمد. در روش کامپوزیت نسبت به روش لایه به لایه $wvtr$ کاهش بیشتری نسبت به نمونه شاهد داشته است، همچنین این کاهش در لایه های سوم نسبت به لایه دوم با شدت کمتری مشاهده شد. در نمونه های پوشش داده شده با نانوکیتوزان نسبت لایه های پوشش داده شده با کیتوزان کاهش $wvtr$ بیشتر بوده است.

سرعت انتقال بخار آب (WVTR)

این آزمون مطابق با استاندارد TAPPI T 448 om-9 انجام شد. در این روش با استفاده از بطری های مخصوص اندازه گیری با قطر داخلی ۷/۵ سانتی متر و ارتفاع ۵ سانتی متر آزمون ها انجام گردید. به این ترتیب که داخل بطری ها را حدود ۳۰ گرم از کلرید کلسیم بدون آب پر کرده و درب آنها بسته شد. کاغذ در دهانه ظرف طوری قرار گرفت که سمت پوشش دار آن به سمت بالا و در معرض هوای آزاد باشد. این مجموعه پس از توزین به مدت ۲۴ ساعت در اتاق کلیما با دمای 20 ± 1 درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد قرار گرفت. بعد از این مدت زمان وزن ظرف حاوی نمونه اندازه گیری شد. سپس سرعت عبور بخار آب طی این مدت با توجه به رابطه زیر محاسبه شد (Azadfallah et al., 2015).

$$WVTR = 24 X / Ay \text{ (g/m}^2 \cdot \text{day)}$$



شکل ۵- سرعت انتقال بخار آب کاغذهای پوشش داده شده با پلی لاکتیک اسید، کیتوزان و نانوکیتوزان به روش لایه نشانی و کامپوزیت

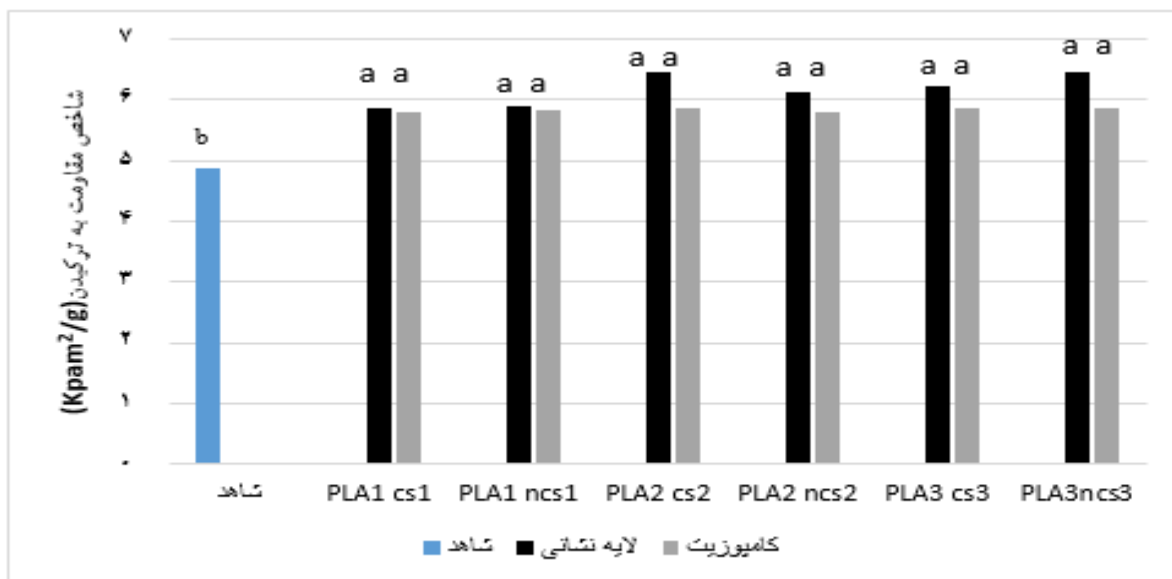
جدول ۴- نتایج آزمون تجزیه واریانس ویژگی‌های مقاومتی کاغذ دست‌ساز

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	سطح معنی‌داری
مقاومت به ترکیدن (Burst)	۱۲	۰/۵۴۰	۴/۲۷۷	۰/۰۰۱
مقاومت به نفوذ هوا (Air resistance)	۱۲	۱۲۳۶/۵۴۶	۵۸/۷۳۶	۰/۰۰۰

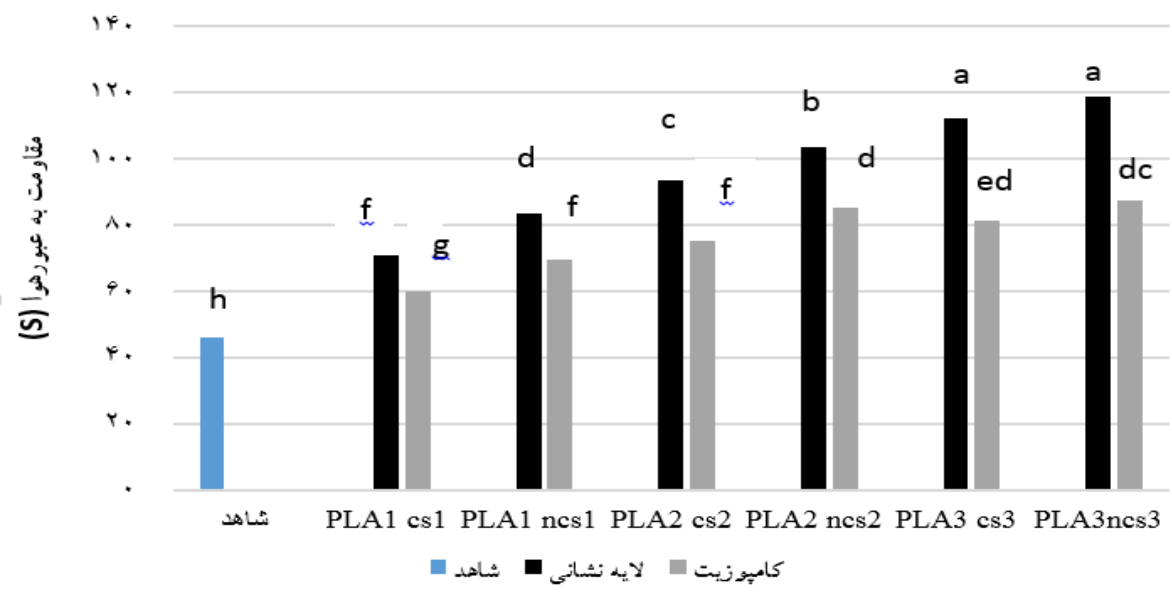
شاخص مقاومت به ترکیدن

مقاومت به ترکیدن عبارت است از: مقاومت یک ورق کاغذ در برابر تغییر شکل به وسیله یک برده منبسط‌شونده که با اندازه‌گیری فشار هیدرولیکی در نقطه پارگی (ترکیدن) کاغذ تعیین می‌شود. به منظور اندازه‌گیری این مقاومت از دستورالعمل T403 om-02 آئین‌نامه TAPPI استفاده گردید. شاخص مقاومت به ترکیدن از ۴/۷۳ در

نمونه بدون پوشش به ۶/۴۵ به طور مشترک در نمونه‌های پوشش داده شده با سه لایه پوشش نانوکیتوزان - پلی لاکتیک اسید و دو لایه پوشش کیتوزان پلی لاکتیک اسید در روش لایه به لایه مشاهده شد. همچنین افزایش شاخص مقاومت به ترکیدن در روش لایه به لایه مقداری بیشتر بود. آزمون دانکن این اثر را در ۲ گروه طبقه‌بندی کرد و در بین تیمارها اختلاف معنی‌داری نبود.



شکل ۶- شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای پوشش داده شده با پلی لاکتیک اسید، کیتوزان و نانوکیتوزان به روش لایه نشانی و کامپوزیت



شکل ۷- مقاومت به عبور هوا کاغذهای پوشش داده شده با پلی لاکتیک اسید، کیتوزان و نانوکیتوزان به روش لایه نشانی و کامپوزیت

مقدار زمان لازم برای عبور ۱۰۰ سی سی هوا از سطح معینی از کاغذ باشد که با دستگاه تراکم سنج اندازه گیری شده و به ثابته بیان می گردد. نتایج آماری به دست آمده از میانگین

مقاومت به عبور هوای کاغذ مقاومت کاغذ به عبور هوا می تواند در حفظ محصولاتی که بسته بندی آنها با کارتن انجام می شود مؤثر باشد و بیانگر

نانوکیتوزان بود حل نمی‌شود و به همین دلیل به صورت یکنواخت سطح کاغذ را پوشش نمی‌دهد و در نهایت با سه لایه پوشش در این روش به زاویه تماس ۶۶ درجه رسید. نتایج به دست آمده با نتایج Casarrubias و همکاران (۲۰۱۴) همخوانی دارد. در آزمون جذب آب (Cobb) مقدار آبی که توسط سطح معینی از کاغذ در یک فاصله زمانی مشخص جذب می‌شود، اندازه‌گیری می‌گردد. بر اساس نتایج به دست آمده میانگین جذب آب در نمونه شاهد از ۱۱۹ گرم بر مترمربع به ۴۹ و ۱۹ گرم بر مترمربع به ترتیب در نمونه‌های پوشش داده شده به روش کامپوزیت و روش لایه به لایه رسید. افزایش تعداد لایه‌ها و همچنین پوشش یکنواخت تر روش لایه به لایه سبب کاهش چشم‌گیر کاب کاغذ شد. در حالی که در تحقیق Asadi Khansari و همکاران (۲۰۱۵) مقادیر جذب آب افزایش یافت که احتمالاً مربوط به روش پوشش‌دهی می‌باشد. نتایج حاصل از سرعت انتقال بخار آب کاغذهای پوشش داده شده با پلی‌لاکتیک اسید و کیتوزان و نانوکیتوزان به روش لایه به لایه و کامپوزیت در شکل شماره ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان سرعت عبور بخار آب همه کاغذهای پوشش داده شده نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. نتایج این پژوهش با نتایج تحقیق Park و همکاران (۲۰۱۱)، Mohsen و همکاران (۲۰۱۸) و Casarrubias و همکاران (۲۰۱۴) همخوانی دارد. با توجه به شکل شماره ۳ می‌توان گفت که با پوشش‌دهی کاغذ پایه، به وسیله کیتوزان و نانوکیتوزان و پلی‌لاکتیک اسید در لایه آخر به عنوان یک ماده کاملاً آب‌گریز در هریک از تیمارها، سطح کاغذ پوشش داده شده به روش لایه به لایه به طور متراکم و یکنواخت تر نسبت به عبور بخار آب مقاوم شده است، البته در روش کامپوزیت به علت پوشش‌دهی ضعیف تر و وجود نواحی با پوشش کمتر ممانعت ایجاد شده از روش لایه به لایه کمتر است. مقاومت به ترکیب در نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه شاهد افزایش داشت اما اختلاف در تیمارها معنی‌دار نبود. ایجاد تغییرات اکسیداتیو در اثر تماس با هوا، یکی دیگر از عوامل ایجاد فساد و کاهش کیفیت در بسته‌بندی مواد غذایی محسوب

مقاومت به نفوذ هوای تیمارها نشان داد که اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد در آنها وجود دارد و آزمون دانکن این اثر را در ۸ گروه طبقه‌بندی می‌کند. نتایج نشان داد که بیشترین مقاومت به نفوذ هوا در نمونه‌های پوشش داده شده به روش لایه نشانی با سه لایه پوشش (P_{3nanoCS3}) و کمترین مقاومت به نفوذ هوا در نمونه شاهد است. همچنین در نمونه کاغذ پوشش داده شده با یک لایه پوشش، نسبت به نمونه شاهد و در نمونه‌های پوشش داده شده با دو لایه پوشش، نسبت به یک لایه پوشش افزایش مقاومت به نفوذ هوا با شدت بیشتری مشاهده می‌شود، اما در بین لایه دوم و سوم پوشش، تغییرات با شدت کمتری دیده شد. همچنین بین نمونه‌های پوشش داده شده با نانوکیتوزان نسبت به کیتوزان مقاومت به نفوذ هوا افزایش بیشتری داشته است.

بحث

نتایج مربوط به اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌ها قبل و بعد از تیمار با کیتوزان، نانوکیتوزان و پلی‌لاکتیک اسید به دو روش کامپوزیت و لایه به لایه در جدول شماره ۲ آمده است. خاصیت ترشوندگی توسط زاویه تماس که زاویه بین قطره آب با سطح یک جامد است اندازه‌گیری می‌شود، به نحوی که زاویه تماس‌های کوچک‌تر نشان‌دهنده ترشوندگی بیشتر سطح خواهند بود (Yusefian, *et al.*, 2012). بررسی شکل شماره ۱، رفتار سطوح تیمار شده در برابر رطوبت قابل تحلیل است. همان‌طور که در شکل نمایان است، میانگین زاویه تماس در نمونه شاهد از ۱۲ به ۹۱ درجه در نمونه پوشش داده شده تا سه لایه پوشش با نانوکیتوزان و پلی‌لاکتیک اسید (P_{3nanoCS3}) رسید. افزایش تعداد لایه‌های پوشش و روش پوشش‌دهی به صورت لایه به لایه، سبب پخش یکنواخت تر و بهتر مواد پوشش‌دهی روی سطح کاغذ و مسدود کردن منافذ و تخلخل سطح کاغذ شده است. افزایش زاویه تماس در روش لایه به لایه نسبت به روش کامپوزیت به این علت است که پلی‌لاکتیک اسید یک ماده غیرقطبی و روغنی است و به شکل یکنواخت در مرحله آبی که شامل کیتوزان و

- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., Entezami, A. and Khosrowshahi Asl, A., 2013. Studying the effect of modified cellulose nanofibers on the functional properties of poly (lactic acid) based biodegradable packaging. *Journal of Research and Innovation in food science and technology*, 2(3): 205-218.
- Arlete, B., ReisYoshida, C., Ana Paula. C. and Telma T. Francoa, 2011. Application of chitosan emulsion as a coating on Kraft paper. *Polym Int*, 60: 963-969.
- Asadi Khansari, R., Dehghani Firouzabadi, M. and Resalati, H., 2015. The effect of biodegradable coatings on the barrier properties of papers. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(1): 91-101.
- Casarrubias, I., Castillo, H., Gallardo, S., Cruz, Q., Sánchez, G., Hernández, M., Villa, E. and Aldana, D., 2014. Barrier Properties of Polylactic Acid in Cellulose Based Packages Using Montmorillonite as Filler. *Polymers*, 6, 2386-2403.
- Ciolacu, f. and Bobu, e., 2015. Improving barrier and strength properties of paper by multi-layer coating with bio-based additives. *Cellulose Chem Technol.*, 49 (7-8): 607-615.
- Dshtbani, R., Resalati, H. and Afra, E., 2012. Evaluation of improved antimicrobial and resistance properties of wrapping paper using chitosan. *Science Quarterly Journal of Packaging Science and Technology* . 4(13): 68-77.
- Fernanda, C., Soares, F., Müller, C. and Pires, A, 2012. Thermoplastic starch/poly (lactic acid) sheets coated with cross-linked Chitosan. *Polymer Testing*, 32: 94-98.
- Johansson, C., Bras, J., Mondragon, I., Nechita, P., Plackett, D., Simon, P., Gregor Svetec, D., Virtanen, S., Giacinti Baschetti, M., Breen, CH., Clegg, F. and Aucejo, S., 2012. Renewable fibers and bio-based materials for packaging application – a review of recent development. *Bio Resources*, 7(2): 2506-2552.
- Mohajerani, S, Ahadi Akhlaghi, E. and Mostafavi Amjad, J., 2013. The Measurement of the Contact Angle of Water Droplets on Soda-Lime Glass Surface by Mirau Interferometric Microscope. 21st Iranian optic and photonics conference. 765-768.
- Mohsen, A., 2018. Mechanical color and barrier properties of biodegradable nanocomposites polylactic acid nanoclay. *Journal of bioremediation & biodegradation*, 9(6): 1-5.
- Nguyen, T., Weiby Gregersen, Y., Maññle, F. and Brachet, P., 2013. Effects of hydrophobic polyhedral oligomeric silsesquioxane coating on water vapour barrier and water resistance properties of paperboard.

می‌شود. به همین دلیل ایجاد ممانعت به هوای مناسب در بسته‌بندی مواد غذایی و انتخاب نوع پلیمر پوشش‌دهنده به منظور دستیابی به این امر بسیار حائز اهمیت می‌باشد. به طور طبیعی ممانعت به عبور هوا در پلیمر پلی‌لاکتیک اسید به تنهایی و بدون استفاده از نانو ذرات کم است و این مسئله ضعف این پلیمر محسوب می‌شود که می‌توان برای جبران آن از ترکیب پلی‌لاکتیک اسید با نانو ذرات استفاده نمود (Ghanbarzadeh *et al.*, 2013). نتایج حاصل از بررسی ممانعت به عبور هوای نمونه‌های کاغذ در شکل ۵ نشان می‌دهد که پوشش سطح کاغذ با استفاده از کمپلکس کیتوزان و نانوکیتوزان - پلی‌لاکتیک اسید سبب افزایش مقاومت به عبور از ۱۳۸ ثانیه در نمونه شاهد به ۳۵۴ ثانیه در نمونه پوشش داده شده تا سه لایه پوشش با نانوکیتوزان و پلی‌لاکتیک اسید ($P_{3\text{nanoCS}_3}$) می‌رسد. البته بین نمونه‌های پوشش داده شده با نانوکیتوزان نسبت به کیتوزان مقاومت به نفوذ هوا افزایش بیشتری داشته است. همچنین در روش لایه به لایه نسبت به روش کامپوزیت به علت پوشش یکنواخت و فشرده‌تر افزایش مقاومت به نفوذ هوا بیشتر بوده است. نتایج به دست آمده با توجه به وزن پوشش بیشتر و ممانعت اولیه در نمونه شاهد، با نتایج تحقیقات Asadi Khansari و همکاران (۲۰۱۵) همخوانی دارد.

منابع مورد استفاده

- Azadfallah, M., Molaei, 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.
- Abdul Khal, H.P.S., Bhat, A.H. and Ireana Yusra, A.F., 2011. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87: 963- 979.
- Afra, E., 2016. Properties of paper an introduction. Aeezh, Tehran, 360p.
- Alemayehu, H., Qinglin Huang, B., Xiao, H. and Eic, M., 2012. Mass transfer of water vapor, carbon dioxide and oxygen on modified cellulose fiber-based materials. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 27(2): 2386-2403.

- packaging: A Review. researchgate. net/ publication /222059494
- Songa Huining Xiaoa, ZH. and Zhaob, YI., 2014. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. Carbohydrate Polymers, 111: 442-448.
 - Thomas, F., Amanda Murawski, G. and Rafael, L.Q., 2016. Bio-Based Polymers with Potential for Biodegradability. Polymers, 8: 262.
 - Vartiainen, J., Vähä-Nissi, M. and Harlin, A., 2014. Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications A Review of Recent Developments. Materials Sciences and Applications, 5: 708-718.
 - Yusefian, S. and Soltani, M., 2012. Investigation of contact angle and leaching resistance of zinc oxide treated beech wood. Journal of packaging sciene and technology. 4(13): 68-77.
 - J Sol-Gel Sci Technol 69:237-249.
 - Park, S., lee, H., Choi, J., Jeong, ch., Sung, M. and Park, H., 2011. Improvement in barrier properties of poly (lactic acid) films coated with chitosan or chitosan/clay nanocomposite. Journal of applied polymer science, 125: 675-680.
 - Sánchez Aldana, D., Duarte Villa, D., De Dios Hernández, M., González Sánchez, G., Rascón Cruz, Q., Flores Gallardo, S., Piñon Castillo, H. and Ballinas Casarrubias, L., 2014. Barrier Properties of Polylactic Acid in Cellulose Based Packages Using Montmorillonite as Filler. Polymers, 6:2386-2403.
 - Samson, O., Adeosun, G.I., Lawal Sambo, A., Balogun and Akpan, E.I., 2012. Review of Green Polymer Nanocomposites. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 11(4): 385-416.
 - Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. and Dalla Rosa, M., 2008. Biodegradable polymer for food

Effect of coating packing paper with polylactic acid-chitosan and polylactic acid-nano-chitosan complexes

A. Ghasemian¹, Kh. Armand^{2*}, E. Afra¹, A.R. Saraeian¹ and M. Salari³

1- Associate Prof of Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Department of Wood and Paper Technology. Iran

2*-Corresponding Author, Ph.D Student of Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources. Iran, Email: kh-armand@yahoo.com

3-Graduate Doctor of Chemistry Visiting Professor, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Department of Wood and Paper Technology. Iran

Received: Dec., 2019 Accepted: Jan., 2020

Abstract

The aim of this study was to investigate the effect of coating packing paper with polylactic acid-chitosan and polylactic acid-nano-chitosan complexes in two layer by layer (LBL) and composite methods. For this purpose, 80 gsm long fiber handsheet paper prepared at Mazandaran wood and paper factory was used. For the preparation of coating material, 1% polylactic acid in chloroform and 1% chitosan and nano chitosan in acetic acid were prepared. In both methods, up to three layers of coating were finally applied and the final layer in each treatment was polylactic acid. The paper samples were then dried in an oven at a temperature of about 100 °C. In the composite method, each material (chitosan and nano-chitosan) was mixed independently with polylactic acid on a magnetic stirrer and then was applied on a base paper. Finally, all papers were tested to determine the barrier properties including contact angle measurement, water absorption (Cobb) and water vapor transmission rate (WVTR) and also strength tests including burst strength and air penetration resistance. Based on the results, the barrier properties of the coated samples in both methods (layer by layer and composite) were increased compared to the control sample. Also, the results of the study of composite and layer by layer methods showed that the LBL method causes more prevention in the paper and increases the degree of prevention at higher number of coating layers. However, it worth noting that between the second and third layers of coating, changes were less pronounced. These changes were observed in both the LBL and composite methods. Air Resistance was also increased in the coated samples.

Keyword: Chitosan, coating, nano chitosan, packing paper and polylactic acid.