

## اثر پوشش دهی کاغذ بسته بندی با استفاده از کیتوزان و پلی لاکتیک اسید اصلاح شده

خدیجه آرمند<sup>۱\*</sup> و علی قاسمیان<sup>۲</sup><sup>۱</sup> - دانشجوی دکتری، صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران، پست الکترونیک: kh\_armand@yahoo.com<sup>۲</sup> - دانشیار، گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

تاریخ دریافت: تیر ۱۳۹۹ تاریخ پذیرش: آذر ۱۳۹۹

## چکیده

هدف از این مطالعه بررسی تأثیر پوشش دهی کاغذ بسته بندی با ترکیب پلی لاکتیک اسید-کیتوزان به دو روش اختلاط و پیوندزنی بود. بدین منظور از کاغذ دست ساز با گراماژ ۸۰ گرم بر مترمربع و تهیه شده از خمیر کاغذ الیاف بلند کارخانه چوب و کاغذ مازندران استفاده شد. برای تهیه مواد پوشش دهی، پلی لاکتیک اسید ۱ درصد در کلروفورم و کیتوزان و نانوکیتوزان یک درصد در اسید استیک تهیه گردید. در هر دو روش، پوشش دهی تا سه لایه پوشش انجام شد. سپس نمونه های کاغذ در آون خشک گردید. در روش اختلاط، کیتوزان با پلی لاکتیک اسید مخلوط و بعد روی کاغذ پایه پوشش داده شد. در روش پیوندزنی با اصلاح شیمیایی کیتوزان و پلی لاکتیک اسید به وسیله ۰/۰۱ گرم، ۳-N دی متیل لامینو پروپیل N اتیل کربو دی ماید هیدروکلراید و ۰/۱ گرم ماده فعال سطح و ۰/۴۷ گرم ۱ هیدروکسی بنزو تری آزل، محلول همگن تهیه و روی سطح کاغذ نشانده شد. در نهایت تمامی کاغذها از نظر آزمون های ممانعتی شامل اندازه گیری زاویه تماس، آزمون جذب آب و مقاومت به نفوذ هوا و آزمون های مقاومتی شامل شاخص ترکیدن مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بیشترین مقاومت به نفوذ هوا در نمونه های پوشش داده شده به روش پیوندزنی نسبت به روش اختلاط، با سه لایه پوشش و کمترین مقاومت به نفوذ هوا در نمونه شاهد بود. مقایسه کاهش جذب آب در نمونه های پوشش داده شده به روش اختلاط با روش پیوندزنی نشان داد که روش پیوندزنی سبب کاهش بیشتر جذب آب می شود. به طوری که زاویه تماس در نمونه های پوشش داده شده در روش پیوندزنی نسبت به روش اختلاط بیشتر بود.

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

## مقدمه

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 (Johansson, 2011, Siracusa, et al., 2008, Nguyen et al., 2013, et al., 2012, Abdul Khal et al.,). اما با وجود مزایای زیاد کاغذ، هیدروفیل بودن الیاف کاغذ استفاده از آن را در برخی از ساختارهای بسته

Alemayehu و همکاران (۲۰۱۲) در یک بررسی که در چند حالت مختلف (کاغذ پوشش داده شده با PLA و کاغذ پوشش داده شده با ژئین و کاغذ پوشش داده شده با PLA/بتونیت در مقایسه با کاغذ شاهد) به منظور افزایش ممانعت کاغذ به بخار آب، اکسیژن و دی‌اکسید کربن انجام دادند، دریافتند که با کاغذ پوشش داده شده با ژئین ممانعت به بخار آب و کاغذ پوشش داده شده با PLA/بتونیت ممانعت به اکسیژن بهبود می‌یابد. با وجود این خواص مطلوب، PLA معایبی دارد که کاربرد آن را به عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی در صنعت بسته‌بندی محدود کرده است. از آن جمله می‌توان به پایداری گرمایی کم و ممانعت به بخار آب و گاز کم اشاره کرد. از روش‌های مؤثری برای تقویت خواص این پلیمر طی سال‌های اخیر استفاده شده که از آن جمله می‌توان به استفاده از نانوتقویت‌کننده‌ها مانند<sup>۲</sup>MFC، CNF<sup>۳</sup> و غیره در ترکیب با PLA و تولید نانو کامپوزیت‌های 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، ممانعت به گاز و گرما در کامپوزیت افزایش می‌یابد. استفاده از PLA به دو شکل آمورف و نیمه کریستالی در اثر متقابل پلیمر و ماده زمینه و خصوصیات فیزیکی آن مؤثر است. Huining Xiaoa Songa و همکاران (۲۰۱۴) اثر کامپوزیت NFC اصلاح شده با مونومر آبگریز (بوتیل اکریلیت) را به همراه PLA در شرایط و وزن‌های مختلف پوشش مورد بررسی قرار دادند. نتایج 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 می‌آید. یکی دیگر از تقویت‌کننده‌های PLA، کیتوزان است، کیتوزان دومین پلی ساکارید طبیعی فراوان در طبیعت است که همانند سلولز خطی بوده و دارای خواص ضد میکروبی، ضد

بندی که نیاز ممانعت به آب، روغن، گاز و بخار آب زیاد وجود دارد محدود کرده است. بنابراین بر اساس سوابق فعالیت‌های متداول صنعتی، صنعت‌گران بر آن شدند که با استفاده از مواد شیمیایی مشتق شده از صنعت پتروشیمی و کاربرد آن در فرایندهای تکمیلی کاغذسازی مانند روش پوشش‌دهی سبب ایجاد خواص ممانعتی در کاغذ شوند. اما افزایش آلودگی‌های محیط‌زیست در اثر استفاده بی‌رویه از پلاستیک‌های سنتزی، افزایش قیمت نفت و فرآورده‌های پتروشیمی، گرم شدن زمین و آثار زیست‌محیطی آن، از جمله عواملی است که باعث شده طی سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان جایگزین پلیمرهای رایج حاصل از مشتقات نفتی، توجه همگان را به خود جلب کند. انواع پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر قابل استفاده در کاغذسازی با هدف بهبود ویژگی‌های کاغذ شامل سه گروه عمده می‌باشد: 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 روش‌های 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 زیست‌تخریب‌پذیری است که به دلیل سهولت تولید و خواص مکانیکی مطلوب، مطالعات گسترده‌ای روی آن انجام شده است. PLA<sup>۱</sup> پلی استر گرمانرم با زنجیر خطی است که از منابع تجدیدپذیر تولید می‌شود. لاکتیک اسید به عنوان مونومر تشکیل دهنده PLA از تخمیر مواد اولیه گیاهی از جمله ذرت به دست می‌آید. 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).

3- Microfibrillated cellulose

1- Polylactic acid  
2- Cellulose

بخار کاغذ می‌شود. همچنین سفتی و استحکام کششی کاغذ-های پوشش داده شده و فرایندپذیری 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 سانتی‌گراد برای ذوب چربی حرارت داده شد. نتایج نشان داد که WVPR و ظرفیت جذب آب به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش یافت.

با توجه به اینکه امکان اختلاط کامل پلی‌لاکتیک اسید به‌عنوان یک ماده قطبی با کیتوزان به‌عنوان یک ماده غیر قطبی وجود ندارد، از این رو در این بررسی هدف این است که با استفاده از روش پیوندزنی شرایط اختلاط بهتر این دو ماده فراهم و نتایج با روش اختلاط مقایسه گردد.

قارچی و زیست‌تخریب‌پذیری می‌باشد. این پلیمر متشکل از واحدهای گلوکوزامین و N-استیل گلوکوزامین است که به‌وسیله دی‌استیلاسیون کتین از ضایعات خرچنگ و میگو تهیه می‌شود. کیتوزان به دلیل قابلیت شکل‌پذیری مطلوب، سبکی، مقاومت زیاد، تنوع خواص فیزیکی، چاپ‌پذیری خوب و فرایند تولید آسان در صنایع بسته‌بندی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. با توجه به ویژگی‌های مثبت کیتوزان نسبت به نانو الیاف‌های دیگر (وجود گروه‌های عاملی آمین و ایجاد خواص ممانعتی مطلوب در کاغذ) این ماده می‌تواند مکمل مناسبی برای ترکیب با PLA با هدف بهبود ویژگی‌های ممانعتی آن تلقی گردد (Ciolacu et al., 2015).

Soares و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی کاغذهای پوشش داده شده با نشاسته گرمانرم، پلی‌لاکتیک اسید و کیتوزان اتصالات عرضی داده شده با گلو تار آل‌دئید دریافتند که وجود کیتوزان می‌تواند سبب کاهش حلالیت در آب و نفوذپذیری به

جدول ۱- ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی خمیر کاغذ مورد استفاده در آزمایش‌ها

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

## مواد و روش‌ها

### ماده اولیه

کیتوزان با درجه استیل‌زدایی ۸۸/۹ از شرکت نانونین پلیمر و پلی‌لاکتیک اسید با جرم مولکولی ۶۰۰۰۰ دالتون، کلروفرم و اسید استیک از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. برای ساخت کاغذ دست‌ساز، خمیر کاغذ الیاف بلند از شرکت چوب و کاغذ مازندران تهیه گردید.

## روش‌ها

### آماده‌سازی کیتوزان

محلول‌های کیتوزان، از طریق حل نمودن کیتوزان جامد در اسید استیک یک درصد در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، به

مدت یک ساعت با هم زدن مداوم محلول با غلظت یک میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از این ماده تهیه شد.

### آماده‌سازی پلی‌لاکتیک اسید

مقدار یک گرم پلی‌لاکتیک اسید در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل شد.

### پوشش‌دهی سطح کاغذ

#### روش اختلاط

در روش اختلاط، کیتوزان و نانوکیتوزان هریک به‌طور جداگانه با اسید استیک یک درصد و پلی‌لاکتیک اسید در کلروفرم با غلظت یک درصد به روش توضیح داده شده تهیه گردیدند و بعد با نسبت‌های مساوی باهم به‌وسیله همزن

با دور ۱۱۰۰۰ هم زده شد و به مدت ۲۴ ساعت محلول یادشده با همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از آن برای اطمینان از صحت انجام کار محلول مذکور توسط دستگاه ساتریفوژ به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۱۰۰۰۰ از هم جدا شد و مرحله آبی توسط سمپلر جداسازی و با استفاده از ۱۰ سی سی اتانول عملیات رسوب گیری انجام گردید و رسوب به دست آمده با استفاده از کاغذ صافی جدا و به مدت ۲۴ ساعت در فریز درایر خشک و توسط دستگاه FTIR آنالیز گردید. ویژگی های ممانعتی شامل آزمون کاب (T 441 om-09)، زاویه تماس (T 458 cm-04) و مقاومت به نفوذ هوا (T 460 OM-02) و ویژگی های مقاومتی شامل مقاومت به ترکیدن T 403 OM- (15) به ترتیب بر اساس دستورالعمل های ذکر شده اندازه گیری شدند.

### نتایج

صحت سنجی پیوندزنی کیتوزان - پلی لاکتیک اسید در تفسیر طیف FTIR اندازه گیری شده از نمونه کیتوسان، نوار قوی پهن حدود  $3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کشش پیوندهای OH و NH می باشد، همچنین نوار  $2921/80$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند CH- است. دو باند قوی متوسط در  $1629 \text{ cm}^{-1}$  و  $1340$  به ترتیب مربوط به امید I و امید II می باشد. در مقایسه طیف مربوط به CS-g- PLA می توان گفت که دو تغییر قابل ملاحظه یکی در  $1750 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاش کششی C=O (کربونیل) در باند استر گرفت های PLA و دیگری کاهش شدت پیک حدود  $3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های آمین و هیدروکسیل کیتوسان است. این رخداد های ثبت شده حکایت از پیوندزنی شدن PLA به بدنه کیتوسان از طریق برهم کنش بین گروه های آمین و کربوکسیل انتهایی دو گونه دارد.

مغناطیسی مخلوط و با استفاده از سرنگ به میزان ثابت در هریک از لایه های پوشش روی کاغذ پوشش داده شدند. بعد از هر لایه پوشش نمونه های کاغذ در آون خشک شد. پوشش دهی تا سه لایه تکرار شد. کد (P Cs)1c که در متن مقاله اشاره شده است معرف روش اختلاط که با علامت c نشان داده شده و PCs 1 معرف پلی لاکتیک اسید و کیتوزان با یک لایه پوشش است و عددهای ۲ و ۳ تعداد لایه را مشخص می کند. همچنین در کد (P Cs)1 g نیز معرف روش گرفت می باشد.

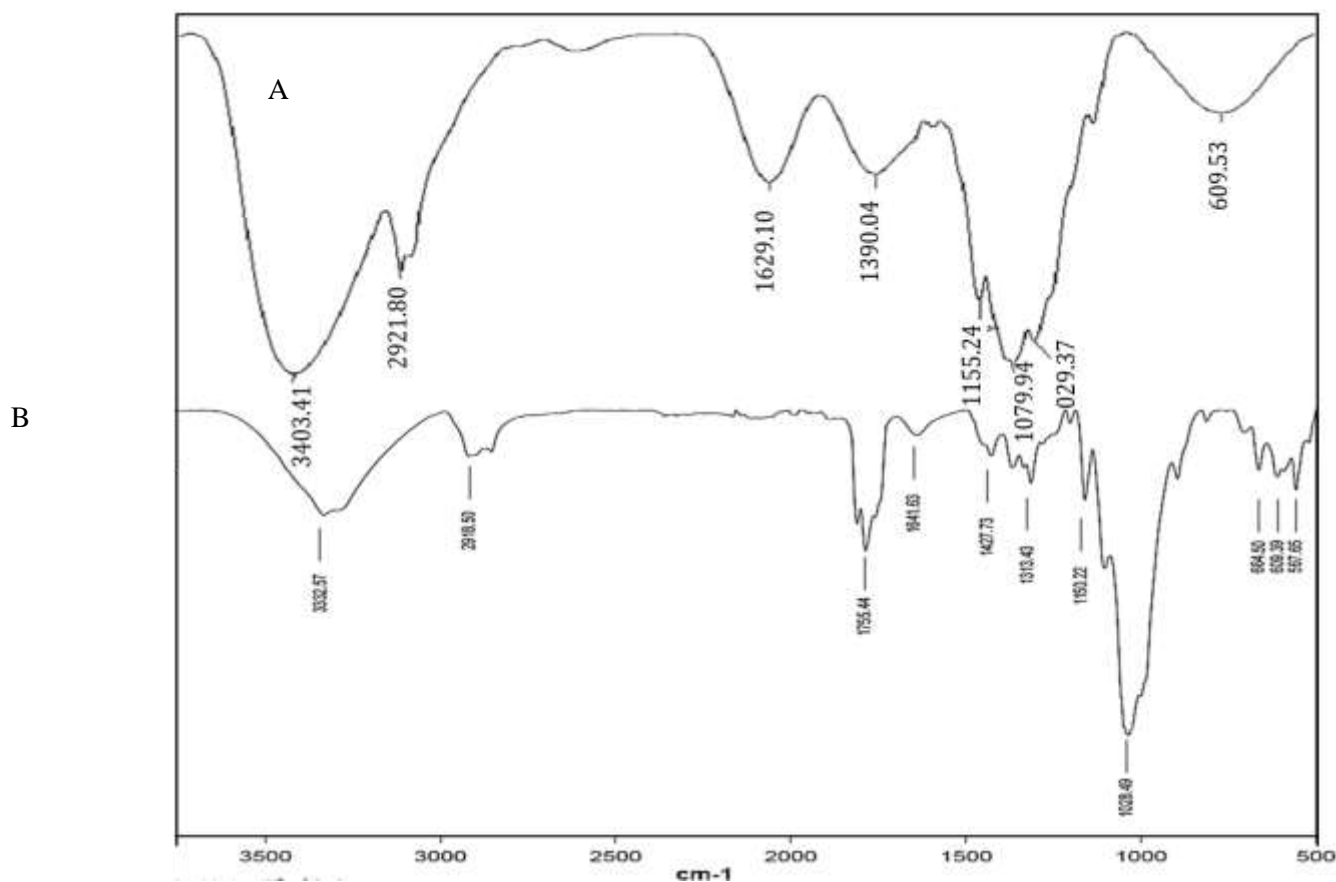
### اصلاح شیمیایی کیتوزان - پلی لاکتیک اسید

همان طور که پیش تر گفته شد کیتوزان به دلیل ماهیت آب دوستی، در پلی لاکتیک اسید که یک ماده آبگریز و غیر قطبی است به راحتی قابلیت انحلال ندارد، از این رو تحقیقات و تیمارهای مختلفی بر روی این مواد انجام شده که بتواند این دو ماده را در هم حل نماید. در این تحقیق نیز روش پیوندزنی بین کیتوزان و پلی لاکتیک اسید انجام شد. بدین ترتیب که در ابتدا مرحله آبی (قطبی) یعنی کیتوزان به میزان  $0.25$  گرم به همراه  $0.47$  گرم HOBT<sup>1</sup> به طور همزمان با  $10$  سی سی آب مقطر حل شد. سپس برای آماده سازی مرحله آلی، ابتدا کلروفورم خشک شد، به این ترتیب که مقدار حدود  $100$  سی سی کلروفورم با پنتوکسید فسفر داخل بالن  $250$  سی سی ریخته شد و روی هیتر قرار گرفت و عمل ریفلاکس به مدت  $40$  دقیقه و در ادامه برای جمع آوری کلروفورم خشک عمل تقطیر انجام شد. کلروفورم بدون آب به میزان  $30$  سی سی با  $0.06$  گرم پلی لاکتیک اسید روی همزن مغناطیسی با تعداد دور حدود  $500$  قرار گرفت و بعد  $0.1$  گرم EDC<sup>2</sup> و  $0.1$  گرم Span80<sup>3</sup> به محلول اضافه شد. بعد از حل شدن کامل مرحله آلی، مرحله آبی قطره قطره به آلی اضافه گردید و بعد محلول ذکر شده به مدت  $3$  دقیقه به وسیله دستگاه هموژنایزر

3- Sorbitan monooleate

1- 1- Hydroxybenzotriazole

2- N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride



شکل ۱- طیف‌های FTIR مربوط به (A) کیتوزان و (B) کیتوزان پیوند زده شده با پلی لاکتیک اسید

جدول ۲- ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی کاغذهای شاهد و پوشش داده شده

تیمار	پیوندزنی	اختلاط	کاب ۶۰ (gr/m <sup>2</sup> )	زاویه تماس (درجه)	شاخص مقاومت به ترکیدن (Kpam <sup>2</sup> /g)	مقاومت به نفوذ هوا (S)
C (شاهد)	—	—	۱۱۹	۱۰/۶۹	۷۳،۴	۴۶
(P Cs) <sub>1c</sub>	—	—	۵۶	۴۰	۵/۸۱	۶۰
(P Cs) <sub>2c</sub>	—	—	۵۱	۴۳/۶	۵/۸۷	۶۹
(P Cs) <sub>3c</sub>	—	—	۴۹	۴۸	۵/۸۷	۷۵
(P Cs) <sub>1g</sub>	—	—	۴۷	۴۵	۵/۸۶	۶۹
(P Cs) <sub>2g</sub>	—	—	۴۰	۵۵	۶/۱۶	۸۳
(P Cs) <sub>3g</sub>	—	—	۳۸	۷۰	۵/۹۳	۸۹

بررسی ویژگی های مقاومتی و ممانعتی

ویژگی های مقاومتی و ممانعتی کاغذهای پوشش داده شده به هر دو روش اختلاط (c) و پیوندزنی (g) بررسی شدند (جدول ۱).

ویژگی مقاومتی

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس ویژگی های مقاومتی کاغذ دست ساز در جدول شماره ۳ به طور خلاصه آمده است.

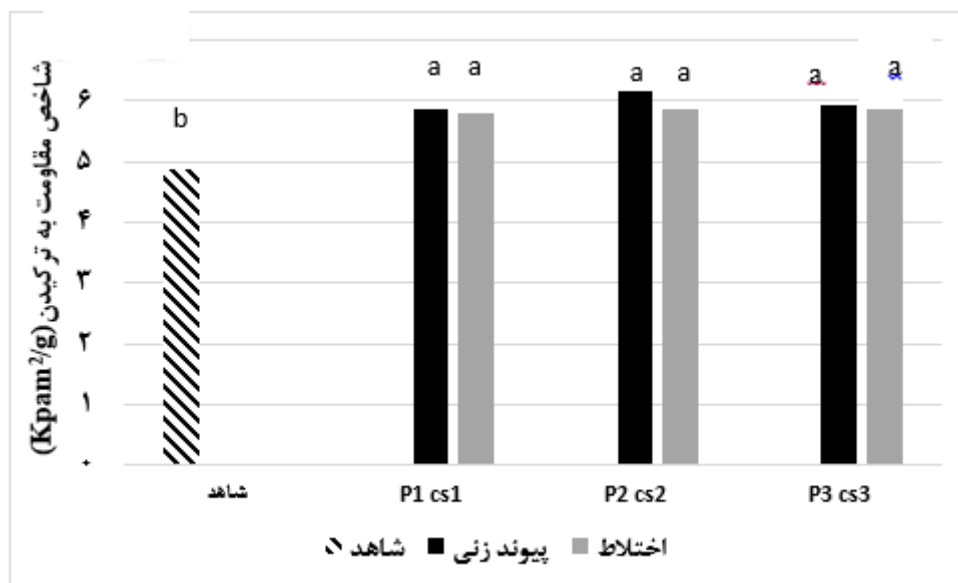
جدول ۳- نتایج آزمون تجزیه واریانس ویژگی های مقاومتی کاغذ

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	سطح معنی داری
مقاومت به ترکیدن (burst)	۶	۰/۶۴۷	۱۴/۵۷۱	۰/۰۰۰

شاخص ترکیدن

شاخص ترکیدن عبارت است از مقاومت یک ورق کاغذ در برابر تغییر شکل به وسیله یک پرده منبسط شونده که با اندازه گیری فشار هیدرولیکی در نقطه پارگی (ترکیدن) کاغذ

تعیین می شود. شاخص ترکیدن در نمونه های پوشش داده شده نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت. آزمون دانکن این اثر را در ۲ گروه طبقه بندی کرد و در بین تیمارها اختلاف معنی دار نبود.



شکل ۲- شاخص ترکیدن کاغذهای پوشش داده شده با پلی لاکتیک اسید و کیتوزان به روش اختلاط و پیوندزنی

ویژگی های ممانعتی

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس ویژگی های

ممانعتی کاغذ دست ساز در جدول شماره ۳ به طور خلاصه آمده است.

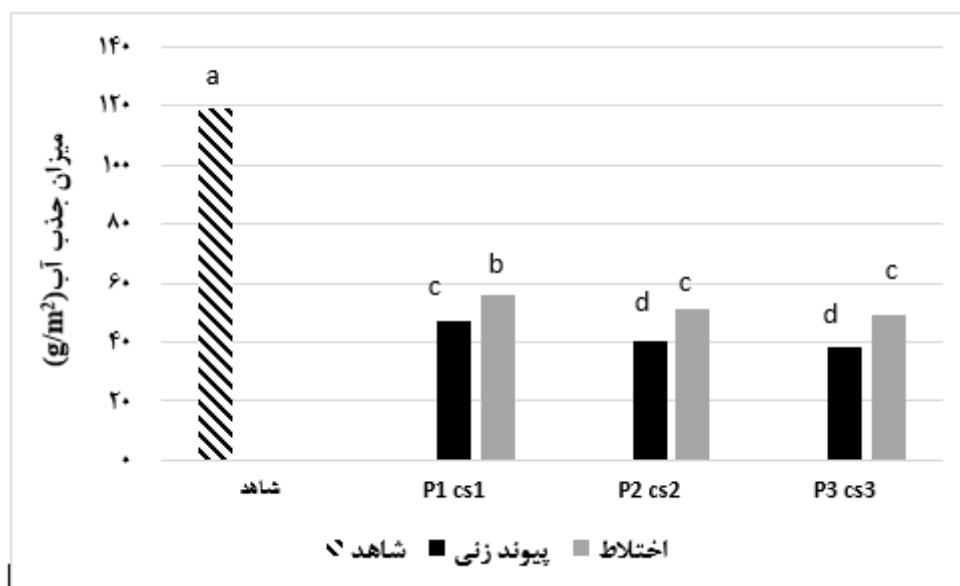
جدول ۴- نتایج آزمون تجزیه واریانس ویژگی‌های ممانعتی کاغذ دست‌ساز

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	سطح معنی‌داری
زاویه تماس (CA)	۶	۱۰۵۷/۹۸۷	۷۷۲/۲۲۴	۰/۰۰۰
کاب (میزان جذب آب) (cobb)	۶	۲۳۱۹/۶۵۱	۲۵۵/۰۴۰	۰/۰۰۰
مقاومت به نفوذ هوا (Air resistance)	۶	۶۶۶/۴۵۸	۲۷/۶۰۲	۰/۰۰۰

## 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 گرم بر مترمربع محاسبه می‌شود. برای بسیاری از مصارف، مقاومت به نفوذ آب مایع یک ویژگی مهم به‌شمار می‌آید. هنگامی که از یک سوسپانسیون اندود سازی 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. نتایج حاصل از تجزیه واریانس نشان می‌دهد که در بین تیمارهای مختلف در سطح ۹۵ درصد اختلاف معنی‌دار است و بر اساس آزمون دانکن این بررسی در ۴ گروه قرار می‌گیرد.



شکل ۳- میزان جذب آب کاغذهای پوشش داده شده با پلی‌لاکتیک اسید و کیتوزان به روش اختلاط و پیوندزنی

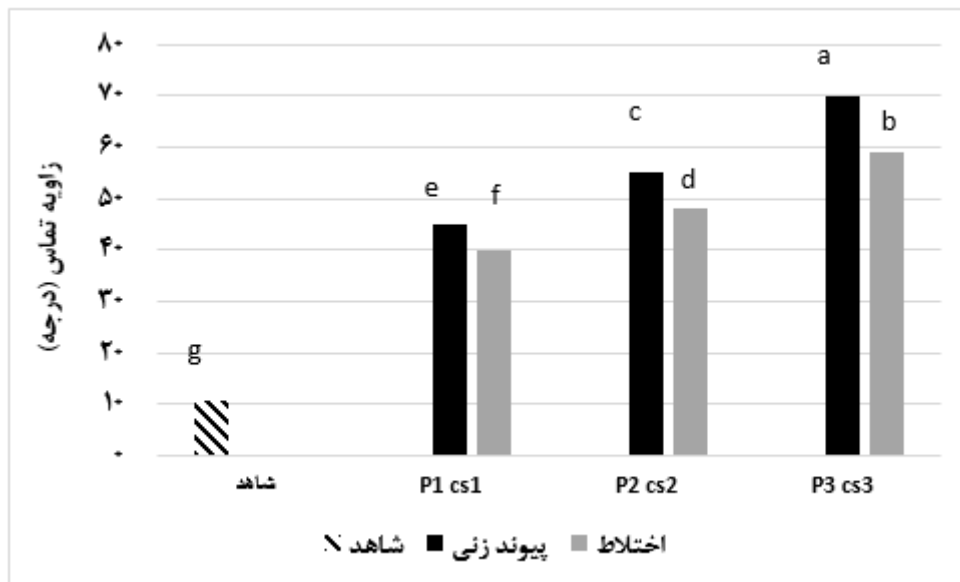
## زاویه تماس

واکنش‌هایی که بین کاغذ و یک مایع نفوذکننده انجام می‌شود می‌تواند بر جریان مایع از میان ورقه تأثیر بگذارد.

به‌عنوان مثال سهولت جریان هوای بدون رطوبت (خشک) از میان یک ورقه کاغذ اساساً به اندازه منافذ موجود در ورقه بستگی خواهد داشت. اگر هوا دارای رطوبت بالایی باشد،

با صفر درجه باشد. خیس شدن جزئی نیز زمانی رخ می‌دهد که زاویه تماس بین صفر تا ۹۰ درجه باشد. زاویه تماس به چندین عامل بستگی دارد که عبارتند از: زبری سطح، مواد ترکیبی سطح، زمان و خواص شیمیایی مایع (Afra, 2017). زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌های شاهد و تیمار شده توسط دستگاه زاویه‌سنج در دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج تجزیه و تحلیل داده‌ها که در جدول ۴ آمده است اختلاف معنی‌داری بین تیمارهای مختلف در سطح ۹۵ درصد وجود دارد و آزمون دانکن این اثر را در ۷ گروه طبقه‌بندی می‌کند.

ورقه رطوبت را جذب کرده و لیاف متورم می‌شوند. بررسی‌ها نشان داده‌اند که با افزایش رطوبت ورقه، متوسط اندازه منافذ آن نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه هوای مرطوب نسبت به هوای خشک، برای عبور از ورقه با مقاومت کمتری مواجه می‌شود. در صورتی که ماده نفوذکننده مایع باشد، باید فاکتورهای دیگری را نیز به حساب آورد. هنگامی که سطح آزاد یک مایع به یک ماده جامد نزدیک می‌شود در محل تقاطع این دو، زاویه‌ای به وجود می‌آید که اندازه آن به ماهیت آن مایع و جسم جامد بستگی دارد. این زاویه را زاویه تماس می‌نامند. حداکثر خیس شدن هنگامی اتفاق می‌افتد که زاویه تماس برابر

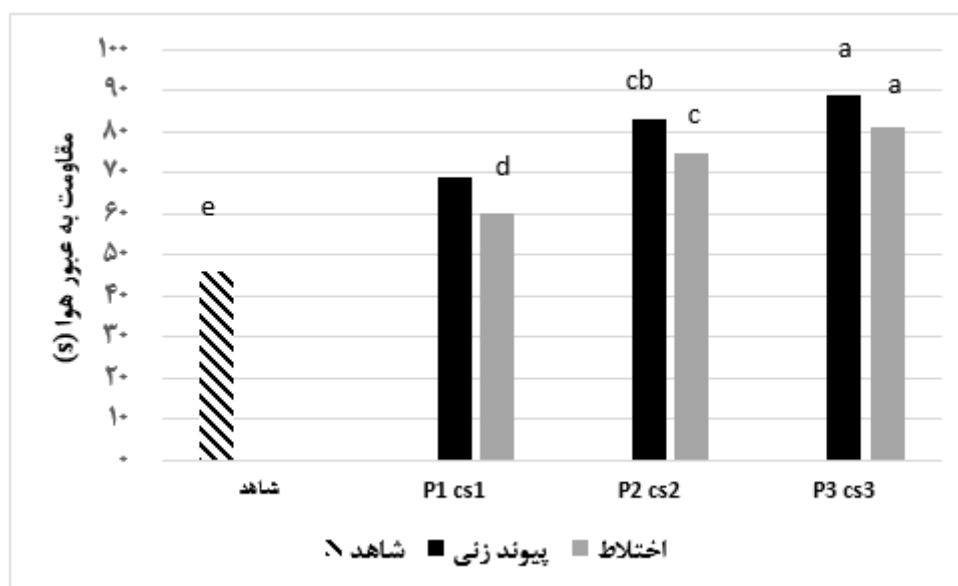


شکل ۴- زاویه تماس کاغذهای پوشش داده شده با پلی‌لاکتیک اسید و کیتوزان به روش اختلاط و پیوندزنی

در سطح اطمینان ۹۵ درصد در آنها وجود دارد. در روش پیوندزنی مقاومت به عبور هوا نسبت به روش اختلاط بیشتر شد که ناشی از کیفیت بهتر پوشش نشانده شده روی سطح کاغذ که ناشی از پخش همگن تر پلی‌لاکتیک اسید و کیتوزان است. بر اساس آزمون دانکن مقاومت به عبور هوا در روش پیوندزنی در ۵ گروه قرار می‌گیرد و نتایج آن در جدول ۴ آمده است.

مقاومت به عبور هوای کاغذ مقاومت کاغذ به عبور هوا می‌تواند در حفظ محصولاتی که بسته‌بندی آنها با کارتن انجام می‌شود مؤثر باشد و بیانگر مقدار زمان لازم برای عبور ۱۰۰ سی‌سی هوا از سطح معینی از کاغذ باشد که با دستگاه تراکم‌سنج اندازه‌گیری شده و به ثانیه بیان می‌گردد. نتایج آماری به دست آمده از میانگین مقاومت به نفوذ هوای تیمارها نشان داد که اختلاف معنی‌داری





شکل ۵- مقاومت به عبور هوای کاغذهای پوشش داده شده با پلی لاکتیک اسید و کیتوزان به روش اختلاط و پیوندزنی

## بحث

پیوندزنی نشان می‌دهد که میزان جذب آب در این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های اختلاط کمتر است. البته کاهش میزان جذب آب در نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده به روش پیوندزنی به علت پوشش یکنواخت‌تر و فشرده‌تر سطح کاغذ است. درحالی‌که در تحقیق Asadi Khansari و همکاران (۲۰۱۵) مقادیر جذب آب افزایش یافت که احتمالاً مربوط به روش پوشش‌دهی می‌باشد. 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 . (2012) *et al.* اندازه‌گیری زاویه تماس تیمارهای پوشش داده شده به روش پیوندزنی و مقایسه آن با روش اختلاط نشان می‌دهد که در روش پیوندزنی به دلیل اختلاط بیشتر و بهتر کیتوزان و پلی لاکتیک اسید و در نتیجه با ایجاد پوشش یکنواخت‌تر و کامل‌تر، منافذ و خلل و فرج سطح کاغذ بسته و ممانعت ایجاد شده بیشتر می‌شود. در این روش میانگین زاویه تماس از ۴۵ درجه با یک لایه پوشش به ۷۰ درجه در سه لایه پوشش رسید. نتایج به دست آمده با نتایج Casarrubias و همکاران (۲۰۱۴) همخوانی دارد. به طوری که

به طور طبیعی ممانعت به عبور هوا در پلیمر پلی لاکتیک 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 پلی لاکتیک اسید با نانو ذرات استفاده نمود (Ghanbarzadeh *et al.*, 2013). در روش پیوندزنی مقاومت به عبور هوا نسبت به روش اختلاط بیشتر شد که ناشی از کیفیت بهتر پوشش نشاننده شده روی سطح کاغذ که ناشی از اختلاط همگن‌تر پلی لاکتیک اسید و کیتوزان 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. شاخص ترکیدن در نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت. اما در بین نمونه‌ها اختلاف معنی‌دار مشاهده نشد. در آزمون جذب آب (Cobb) مقدار آبی که توسط سطح معینی از کاغذ در یک فاصله زمانی مشخص جذب می‌شود اندازه‌گیری می‌گردد Afra (۲۰۱۷) که در این تحقیق نیز در سطح کاغذ پوشش داده شده به منظور افزایش خواص ممانعتی انجام شد. بررسی نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده به روش

- Filler. *Polymers*, 6, 2386-2403
- 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.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. and Dalla Rosa, M., 2008. Biodegradable polymer for food packaging: A Review. *Researchgate. net/ publication /222059494*
- 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.
- 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. *J Sol-Gel Sci Technol* 69:237–249.
- .-Samson, O., Adeosun, G.I., Sambo, A. and Akpan, 2012. Review of Green Polymer Nanocomposites. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 11(4): 385-416.
- 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.

بیشترین زاویه تماس در نمونه پوشش داده شده تا سه لایه پوشش با نانوکیتوزان و پلی لاکتیک اسید (PCs)<sub>3</sub> g و کمترین زاویه تماس در نمونه شاهد مشاهده شد.

### منابع مورد استفاده

- 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. *Aeeizh, Tehran*, 360p.
- 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.
- 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

## Effect of coating of packaging paper using chitosan and modified polylactic acid

Kh. Armand<sup>1\*</sup> and A. Ghasemiyan<sup>2</sup>

1\*-Corresponding author. PhD student of Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources. Gorgan Iran, Email: kh\_armand@yahoo.com

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

Received: June, 2020

Accepted: Dec., 2020

### Abstract

This study was carried out to determine the effect coating with polylactic acid-chitosan complex on the packaging paper by two methods of mixing and grafting. For this purpose, handsheet (80 g/m<sup>2</sup>) was made using long fibers collected from Mazandaran Wood and Paper Factory. Poly lactic acid, chitosan and nanocytosis with the concentration of 1 wt. %, were prepared by dissolving in chloroform and 1% acetic acid, respectively. In both methods, three layers coating was applied. Then, coated samples were dried in oven. In the mixing method, polylactic acid and chitosan were mixed and then applied on base paper. In the grafting method, by chemical modification of chitosan and polylactic acid, 0.01 g of EDC (N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride), 0.1 g of Span 80 and 0.047 g of HOBt (1-Hydroxy benzotriazole) homogeneous solution were prepared and applied on a paper surface. Finally, barrier and mechanical properties including contact angle, water absorption, air permeability and burst strength were measured respectively. The results showed that papers which were coated with grafting method, using three layers of coating (P3nCs3) had the highest air permeability resistance compared to the mixing method. Control sample showed minimum air permeability resistance. Water absorption decreased in coated samples by mixing method compared to grafting method and grafting method further reduced water absorption. Contact angle increased in coated samples by the grafting method compared to the mixing method.

**Keywords:** Packaging paper, coating, polylactic acid, grafting, chitosan.