فصلنامهٔ علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۰، شماره ۲، صفحه ۳۴۰-۳۳۰، (۱۳۹۴)

تأثیر پوشش کیتوزان – پلی (وینیل‌الکل) بر خواص مانع‌شوندگی و مقاومتی کاغذ بسته‌بندی

معصومه ملایی [۱]، محمد آزادفلاح [۲*]، یحیی همزه [۳] و فرامرز خدائیان چگینی [۴]

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 مانع‌شوندگی و مکانیکی کاغذهای ساخته شده از الیاف بکر و الیاف بازیافتی بعد از اعمال ترکیبی از پوشش پلیمری کیتوزن و پلی (وینیل‌الکل) بررسی شده است؛ بنابراین سرعت عبور بخار آب، مقاومت به عبور هوا، مقاومت به عبور چربی و قابلیت جذب آب این کاغذهای پوشش‌دار به‌منظور ارزیابی تأثیر پوشش‌ها بر خواص مانع‌شوندگی تعیین شد. مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن نیز به‌منظور ارزیابی خواص مکانیکی اندازه‌گیری شدند. مطابق با نتایج به‌دست‌آمده، مقاومت‌های مکانیکی و مانع‌شوندگی این کاغذها بعد از اعمال پوشش‌ها به‌طور 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 (وینیل‌الکل) مقاومت خوبی مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش، کیتوزان، پلی (وینیل‌الکل)، 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 بسته‌بندی غذایی هستند. اغلب مواد بسته‌بندی کاغذی برای تحقق این ویژگی‌ها توسط فویل‌های فلزی مثل آلومینیوم و پلاستیک‌ها لمینیت شده یا با روش اکستروژن توسط پلیمرهای مانع‌شونده سنتزی پوشش داده می‌شوند.

اخیراً افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی در خصوص استفاده از بعضی مواد پوشش‌دهی و بسته‌بندی سنتزی در کنار مطالبات مصرف‌کنندگان برای استفاده از مواد غذایی با کیفیت بالا و طول عمر بیشتر موجب افزایش علاقه‌مندی به پژوهش در زمینه یافتن مواد بسته‌بندی جایگزین شده است. در این هنگام می‌توان از زیست‌پلیمرهای تجدیدپذیر و طبیعی به‌صورت پوشش‌های مانع‌شونده بر روی مواد بسته‌بندی کاغذی استفاده کرد. به‌عنوان مثال پوشش‌های مانع‌شونده بر پایه کیتوزان به دلیل داشتن مزیت‌های بالقوه زیاد مورد توجه پژوهشگران است (Kjellgren *et al.*۲۰۰۶). کیتوزان یک پلیمر طبیعی و دوستدار محیط‌زیست است که

به‌صورت تجاری به‌وسیله استیل‌زدایی از کیتین[1] 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، گلوکزامین[2]، از لحاظ ساختاری بسیار شبیه واحدهای گلوکز[3] در سلولز است (Roller & Covilli, 1998). تنها تفاوت آنها در گروه‌های آمینی می‌باشد که در ساختار گلوکزامین وجود دارد و باعث شده این پلیمر خواص مختلفی را از خود نشان دهد. همین شباهت ساختاری با پلیمر سلولز باعث شده تا بشدت مورد توجه صنعت کاغذسازی قرار گیرد. اگر این ماده به‌صورت افزودنی به ساختار کاغذ اضافه شود باعث افزایش مقاومت‌های مکانیکی آن ازجمله مقاومت به پارگی، مقاومت به کشش و مقاومت به جذب آب می‌شود. این زیست‌پلیمر همراه با یک پلیمر اتصال‌دهنده دیگر نیز به‌عنوان 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[4] سازگار را فراهم می‌سازد. درواقع آلیاژ کردن پلیمرها یکی از روش‌های موردعلاقه برای توسعه مواد جدید با ویژگی‌های طراحی منحصربه‌فرد است که نمی‌توان با استفاده تنها از این پلیمرها به آن دست پیدا کرد. بااین‌حال توسعه آلیاژهای مفید جدید به دلایل آنتروپی و ناسازگاری بسیاری از پلیمرها با یکدیگر بشدت با محدودیت مواجه است. ساختار شیمیایی اجزای پلیمری نقش مهمی را در افزایش برهم‌کنش‌های بین آنها و درنتیجه پیشبرد امتزاج‌پذیری دارد. پلی (وینیل الکل)(PVA) از پلیمرهای سازگار با کیتوزان است که به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیلی برهم‌کنش خوبی با آن دارد. درواقع برهم‌کنش‌های منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های OH– پلی‌وینیل الکل با گروه OH- یا گروه NH_2- کیتوزان موجب امتزاج‌پذیری خوب این دو پلیمر و تشکیل آلیاژی تک فاز می‌شود (Cristian *et al.*, 2005).

پلی‌وینیل 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 پلی‌وینیل استات (PVAc) تولید می‌شود. پلی‌وینیل الکل خواص تشکیل فیلم، امولسیون‌کنندگی و چسبندگی عالی دارد و درمقابل 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 محیط‌زیست ازجمله خصوصیات مطلوب این پلیمر سنتزی محسوب می‌شود (Natalja *et al.*, 2010).

با توجه به این نکته که فیلم‌ها و پوشش‌های کیتوزانی به‌تنهایی حالت خشک و شکننده دارند در تحقیق حاضر به‌منظور افزایش انعطاف‌پذیری به‌جای استفاده از نرم‌کننده‌ها از پلی‌وینیل‌الکل به‌صورت 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 خمیرکاغذ سوزنی‌برگ رنگ‌بری شده کرافت ساخت

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

کارخانه تمبک[1] کانادا به‌عنوان الیاف بکر و از مقوای پشت توسی ساخت کارخانه اترک اصفهان به‌عنوان منبع الیاف بازیافتی استفاده شد. کیتوزان با درجه استیل‌زدایی ۹۹٪ و با وزن مولکولی بالا از شرکت سیگما آلدریچ و پلی (وینیل-الکل) با جرم مولکولی ۷۲۰۰۰ دالتون از شرکت مرک تهیه شد.

روش‌ها

ساخت کاغذ دست‌ساز

ساخت کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۲۰۰ g/m^2 مطابق با آیین‌نامه ۹۵-sp ۲۰۵ T استاندارد TAPPI انجام شد. در ساخت کاغذهای دست‌ساز از مقوای پشت‌توسی 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 ۲۱°C و با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه (RPM) توسط شیکر هم‌زده شد. سپس به‌منظور دستیابی به سوسپانسیون شفاف و طلایی رنگ از کیتوزان و از بین بردن ذرات درشت و حباب‌های هوا، سوسپانسیون از یکپارچه کتانی نازک عبور داده شد. برای تهیه محلول پلی‌وینیل الکل نیز حدود ۴ گرم پلی‌وینیل‌الکل در ۹۶ ml آب مقطر در حال همزدن توسط همزن مغناطیسی در درجه حرارت ۸۰°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 هم زدن مداوم برای مدت زمان ۳۰ دقیقه تهیه شد. پس از مشروط‌سازی نمونه‌ها در شرایط رطوبت نسبی ۶۰ درصد و دمای ۲۳ °C، آلیاژهای تهیه شده به‌عنوان محلول‌های پوشش توسط میله شیشه‌ای برای دستیابی به وزن پایه حدود ۱۴ g/m^2 بر روی کاغذهای دست‌ساز اعمال شدند.

لازم به ذکر است به علت عدم دسترسی به فیلم‌کش استاندارد، وزن پایه مطلوب به‌صورت 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 به‌منظور 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 (m^2) محاسبه شد. همچنین کلیه نمونه‌ها پیش از انجام آزمایش‌ها در شرایط رطوبت نسبی ۶۰ درصد و دمای ۲۳°C مشروط‌سازی شدند.

جدول ۱- درصد ترکیب اجزای پوشش کیتوزان-پلی (وینیل‌الکل)

	کیتوزان (٪)	پلی (وینیل‌الکل)(٪)
کیتوزان	۱۰۰	۰
کیتوزان ۷۵-پلی (وینیل-الکل)۲۵	۷۵	۲۵
کیتوزان ۵۰-پلی (وینیل-الکل)۵۰	۵۰	۵۰
کیتوزان۲۵-پلی (وینیل-الکل)۷۵	۲۵	۷۵
پلی (وینیل‌الکل)	۰	۱۰۰

1- Tembec

آزمون‌های مانع‌شوندگی

سرعت عبور بخار آب (WVTR[1])

این آزمون مطابق با استاندارد TAPPI T448 om – 9 و با اعمال اندکی تغییرات انجام شد. در این روش در یک پتری‌دیش با قطر داخلی ۹ cm، به ارتفاع ۶ mm کلرید-کلسیم بدون آب ریخته شد. سپس آزمونه‌هایی به اندازه دهانه ظرف بریده شدند و با کمک روغن سیلیکون جامد به دهانه ظرف متصل و کاملاً درزگیری شدند، به‌طوری‌که 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 ۱۸ساعت در اتاق کلیما با دمای ۲۰±۱°C و رطوبت‌نسبی ۶۰ درصد قرار گرفت. بعد از این مدت زمان وزن ظرف حاوی نمونه اندازه‌گیری شد. قطر داخلی پتری و به عبارتی قطر آزمونه‌ها به‌منظور 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.

$$WVTR=24\,X/Ay \qquad (g/m^2.day)$$

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

جذب آب (آزمون کاب[2])

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 پوشش داده‌شده 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 پوشش داده‌شده مورد آزمایش قرار گرفت. در این آزمون یک ستون ده لایه‌ای از آزمونه‌ها چیده شد. ترتیب قرار گرفتن هر یک از این لایه‌ها به‌ترتیب از پایین به بالا به‌صورت زیر است:

I. پانل صاف

II. فویل آلومینیومی با ابعاد ۲۰ cm × ۲۰ که به‌عنوان صفحه جداکننده یا فاصله‌انداز استفاده می‌شود.

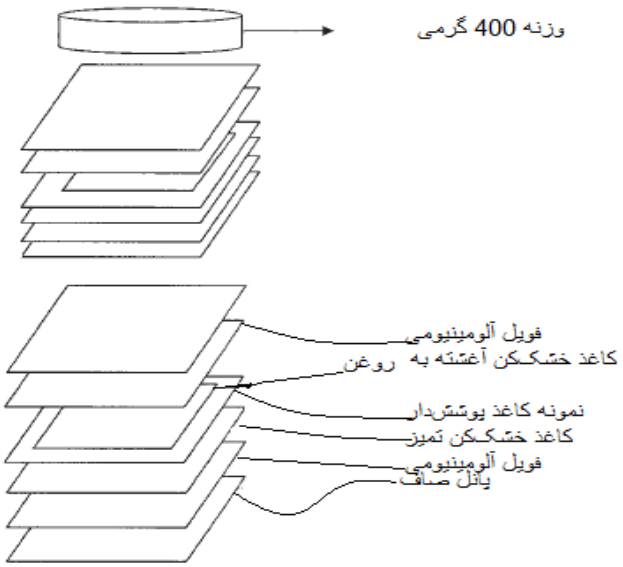
III. کاغذ خشک‌کن (بلاتر) با ابعاد ۱۰×۱۰ cm^2

IV. نمونه کاغذ پوشش داده‌شده (سطح پوشش‌دار به سمت بالا)

V. کاغذ خشک‌کن (بلاتر) آغشته به روغن رنگی با ابعاد ۷×۷ cm^2

VI. فویل آلومینیومی

1- Water Vapor Transmission Rate
2- Cobb test



شکل ۱- ترتیب چیدمان لایه‌ها در آزمون مقاومت به عبور چربی

این پیکره‌بندی بلافاصله برای مدت زمان ۴ ساعت داخل آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. سپس با اندازه‌گیری مساحت لکه‌های رنگی روغن ظاهر شده در کاغذهای خشک‌کن تمیز نسبت به کل سطح آن توسط نرم‌افزار آنالیز تصویری IMAGE J میزان مقاومت کاغذهای پوشش‌دار نسبت به عبور روغن تعیین شد.

مقاومت به عبور هوا

مقاومت به عبور هوای نمونه‌های پوشش داده شده با روش گرلی و مطابق با استاندارد TAPPI T460 om – 06 اندازه‌گیری شد.

خواص مقاومتی

مقاومت به ترکیدن نمونه‌های پوشش داده شده مطابق با استاندارد TAPPI T 403 om – 97 و مقاومت به کشش آنها مطابق با استاندارد TAPPI T404 om – 92 تعیین شد.

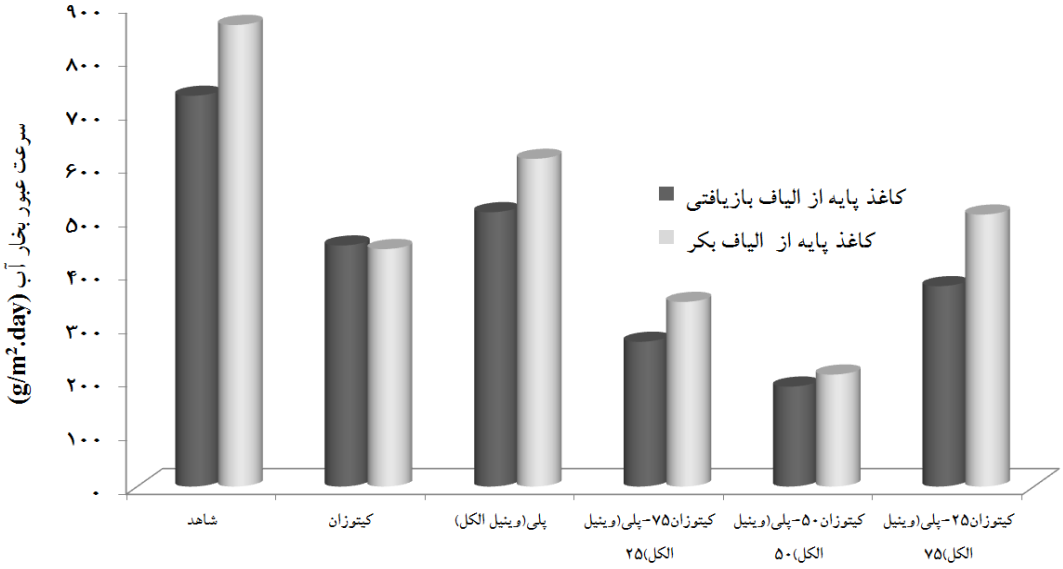
نتایج

سرعت عبور بخار آب (WVTR)

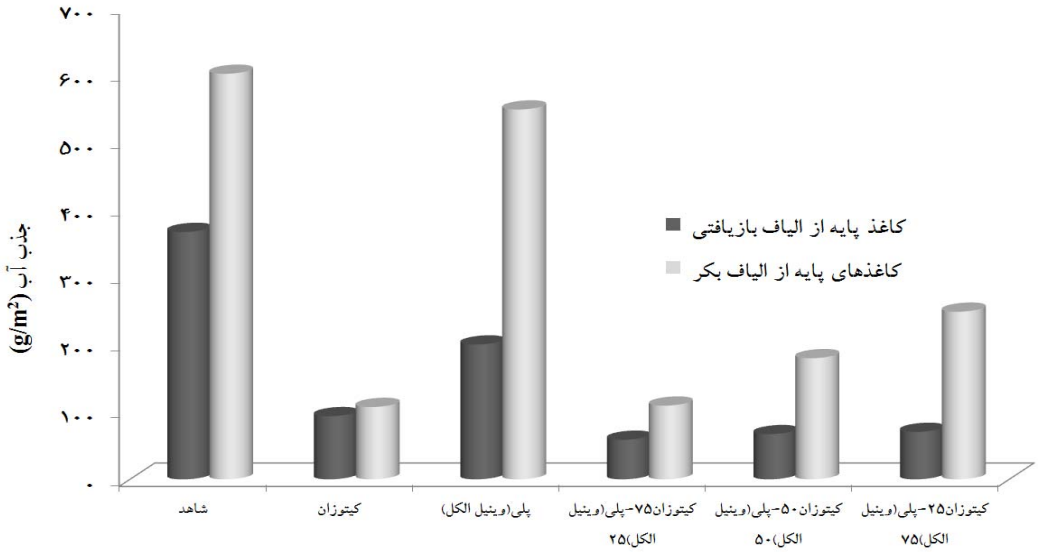
مطابق با نتایج ارائه شده در شکل ۲ نمونه‌های پوشش داده‌شده نسبت به نمونه‌های شاهد بدون پوشش مقاومت بالاتری را نسبت به عبور بخار آب از خود نشان دادند. در میان انواع پوشش‌های اعمال شده بر روی کاغذ، پوشش کیتوزان ۵۰ درصد-پلی (وینیل‌الکل) ۵۰ درصد، نسبت به نمونه شاهد دارای کمترین سرعت عبور بخار آب بود. همچنین کاغذهای پایه ساخته شده از الیاف بازیافتی نسبت به الیاف بکر به‌طور کلی سرعت عبور بخار آب کمتری نشان دادند.

جذب آب

همان‌طوری که شکل ۳ نشان می‌دهد تمام پوشش‌های اعمال‌شده بر روی کاغذ مقاومت به جذب آب بیشتری را به آنها داده است. در بین کاغذهای پوشش‌دار بیشترین جذب آب مربوط به کاغذهایی با پوشش ۱۰۰ درصد پلی (وینیل‌الکل) است. این نوع پوشش میزان جذب آب کاغذهای پایه ساخته شده از الیاف بکر را تا حدود g/m^2 ۶۰۰ و برای کاغذهای پایه ساخته شده از الیاف بازیافتی را تا حدود g/m^2 ۲۰۰ کاهش می‌دهد.



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

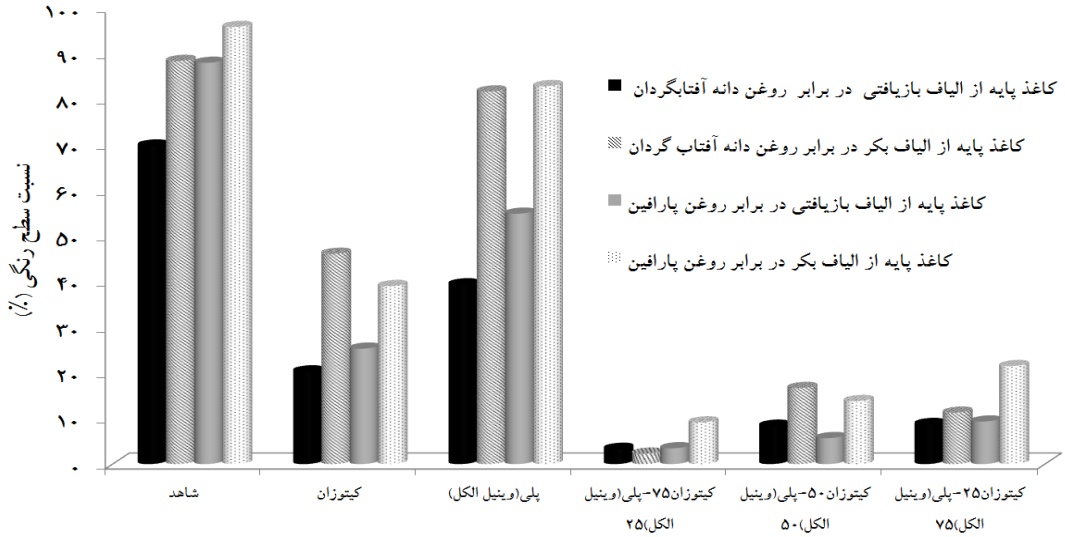


شکل ۳- میزان جذب آب کاغذهای پایه پوشش داده شده با ترکیب کیتوزان-پلی (وینیل‌الکل)

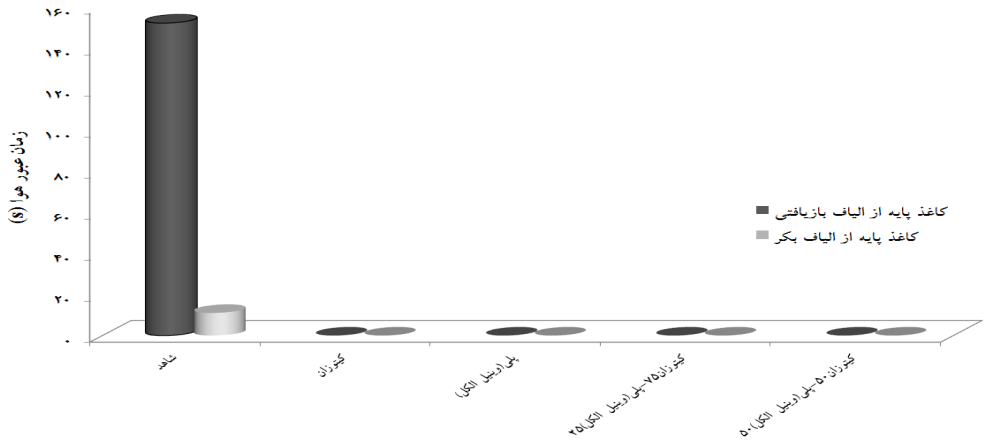
مقاومت به عبور چربی

طبق نتایج به‌دست‌آمده (شکل ۴)، اعمال پوشش کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل به‌صورت 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 درصد کیتوزان و ۲۵ درصد پلی (وینیل‌الکل) حاصل شده است.

همچنین نفوذ بیشتر روغن معدنی پارافین نسبت به روغن گیاهی آفتاب‌گردان احتمالاً به دلیل گرانروی 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 (وینیل‌الکل)



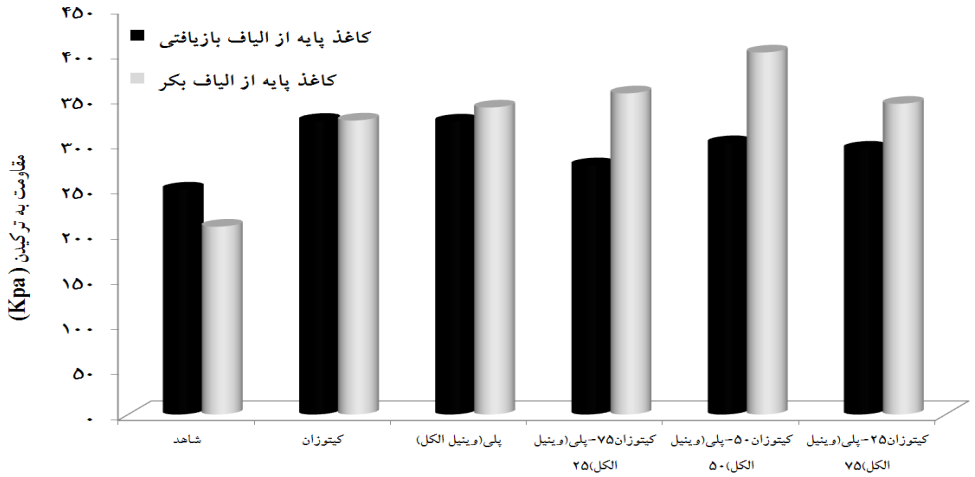
شکل ۵- مقاومت به عبور هوای کاغذهای پایه پوشش داده شده با ترکیب کیتوزان-پلی (وینیل‌الکل)

مقاومت به عبور هوا

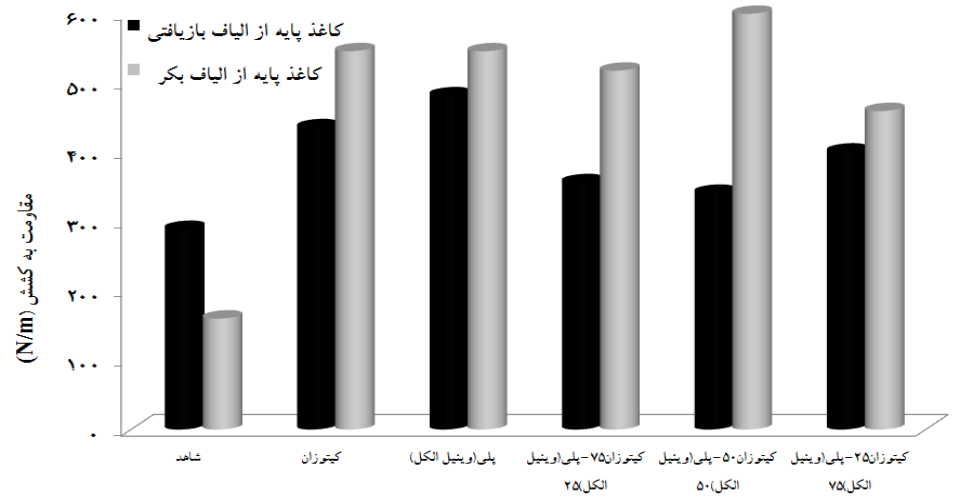
نتایج اندازه‌گیری مقاومت به عبور هوا (شکل ۵)، مانع‌شوندگی کامل پوشش‌های اعمال شده بر روی کاغذهای پایه ساخته‌شده از الیاف بکر و بازیافتی را در مقابل عبور ml ۱۰۰ هوا نشان می‌دهد.

مقاومت به ترکیدن و مقاومت به کشش

طبق نتایج ارائه شده در شکل ۶ و ۷، اعمال پوشش کیتوزان و پلی (وینیل‌الکل) به‌صورت مجزا و ترکیبی موجب افزایش مقاومت به کشش و ترکیدن کاغذهای پوشش‌دار 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.



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



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

بحث

همان‌طور که در مقدمه عنوان شد، در این تحقیق هدف تهیه کاغذی پوشش‌دار با خواص مکانیکی و مانع‌شوندگی بالا است که مناسب کاربرد بسته‌بندی است. به‌علاوه، لازم به ذکر است که مواد اولیه در ساخت پوشش مذکور ترکیبی از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و دوستدار محیط‌زیست هستند. همچنین این پلیمرها با ساختار الیاف سلولزی موجود در کاغذ نیز سازگار هستند. ازآنجایی‌که بیشتر پلیمرهای به‌کاررفته به‌عنوان پوشش‌های مانع‌شونده برای کاغذ از خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری مناسب برخوردار نیستند، بنابراین در این تحقیق از بررسی آنها چشم‌پوشی شده است. به‌منظور نشان دادن ارتقاء خواص مکانیکی و مانع‌شوندگی نیز مقایسه انجام شده بین کاغذهای دست‌ساز بدون پوشش و پوشش‌دار انجام شده است.

همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود هیچ‌یک از پوشش‌های اعمال‌شده بر روی کاغذها نتوانسته‌اند نقش یک مانع کامل را نسبت به عبور بخار آب داشته باشند. علت این ناکامی را می‌توان به آب‌دوست بودن مولکول‌های کیتوزان و پلی (وینیل‌الکل) نسبت داد، به‌طوری‌که لایه پوشش به‌کار رفته تمایل بالایی به جذب مولکول‌های بخار آب دارد

(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 به‌طور کامل عبور کند و خود را به الیاف سلولزی کاغذ برساند.

مطابق با نتایج به‌دست‌آمده پوشش‌های خالص کیتوزان و پلی (وینیل‌الکل) به تنهایی نمی‌توانند به‌عنوان یک مانع خوب در برابر چربی عمل کنند، درصورتی‌که 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 درنتیجه 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 به‌تنهایی از توانایی پایینی برای شکل‌گیری یک لایه منسجم بر روی کاغذ برخوردار هستند و نمی‌توانند همه منافذ کاغذ را بپوشانند، به‌طوری‌که وجود این منافذ می‌تواند مجرایی برای عبور روغن به حساب آید. با وجود این سوسپانسیون ویسکوز کیتوزان از توانایی کمتری برای نفوذ به ساختار کاغذ و توانایی بیشتری در باقی‌ماندن 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، به‌طوری‌که 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 به‌عمل‌آمده 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، درنتیجه 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.

نتیجه‌گیری

به‌طورکلی 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 به‌ترتیب 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 به‌ترتیب 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 درپی 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. به‌طوری‌که با وجود بهبود قابل توجه مقاومت‌کششی 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[1], M. Azadfallah[2*], Y. Hamzeh[3] and F. Khodaeian Chegini[4]

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.