

## بررسی خواص مقاومتی و نوری کاغذهای پوشش‌دهی شده به وسیله ترکیب پلی‌کاپرولاکتون - نانو کریستال سلولز - نانو اکسید روی

بردیا صدیقی<sup>۱</sup>، نورالدین نظرنژاد<sup>۲\*</sup> و سید حسن شریفی<sup>۳</sup>

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 پلی‌کاپرولاکتون (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 (پلی‌کاپرولاکتون 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: پلی‌کاپرولاکتون، نانو کریستال سلولز، نانو اکسید روی، پوشش‌دهی، پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر.

### مقدمه

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.

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 مورد توجه قرار گرفته است (Rhim et al., 2007). افزون بر استفاده مستقیم از زیست

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

پلی‌کاپرولاکتون، یک پلی‌استر شبه بلوری و خطی با قابلیت بلورینگی بالا و از خانواده پلی‌استرهای آلیفاتیک زیست‌تخریب‌پذیر گرم‌نرم با توالی واحدهای متیلن بین گروه‌های استری است که با واکنش پلیمر شدن حلقه‌گشای مونومر  $\epsilon$ -کاپرولاکتون در مجاورت کاتالیزور اکتوات قلع تهیه می‌شود. این پلیمر دارای دمای ذوب بین  $64-59^\circ\text{C}$  و دمای انتقال شیشه‌ای در حدود  $60^\circ\text{C}$ - است. جرم مولکولی و درجه بلورینگی بر سرعت آبکافت آن اثر می‌گذارد. همچنین، میکروارگانیسم‌های زیادی قادر به تخریب آنزیمی پلی‌کاپرولاکتون هستند (Mashak, 2014). این پلیمر با سرعت تخریبی کند، نفوذپذیری مناسب دارو، خواص گرمایی خوب و عدم سمیت در بدن قابلیت خوبی در مصارف پزشکی و داروسازی دارد. با این حال، فقدان گروه‌های عاملی در پیکره پلیمری، توسعه کاربرد آن را محدود کرده است. از این رو، ایجاد گروه‌های عاملی آویزان در طول زنجیر پلی‌استری یا تشکیل قطعه  $\epsilon$ -کاپرولاکتون با گلیکولید برای بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی آن پیشنهاد شده است (Chaiyut et al., 2012; Siepmann et al., 2012).

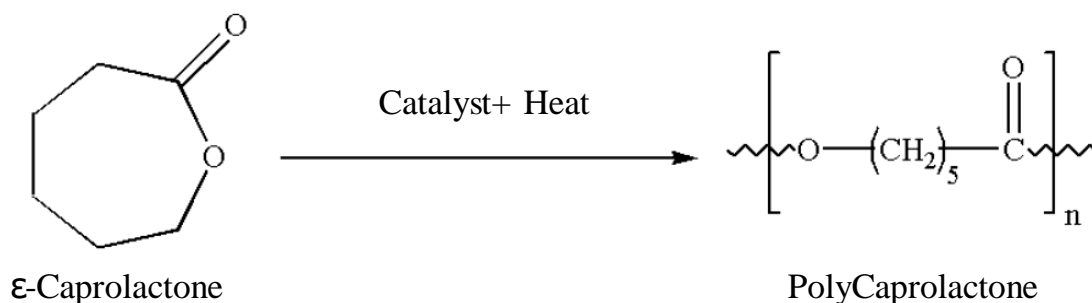
نانو کامپوزیت‌ها به کامپوزیت‌های حاوی پرکننده‌های تقویت‌کننده گفته می‌شود که یکی از ذرات پرکننده آن دارای ابعاد نانومتر باشد.

استفاده از پرکننده‌های نانومتری سبب به وجود آمدن نانو کامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر با مشخصه‌ها و ویژگی‌هایی مشابه با پلاستیک‌های معمولی می‌گردد. پلیمرهای طبیعی مورد استفاده در ساخت بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر در دو گروه طبقه‌بندی می‌شوند: پلیمرهای طبیعی (مانند پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها)، پلیمرهای ترکیبی (مانند پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌لاکتیک اسید).

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

۱) پلیمرهای تولیدشده از میکروارگانیسم‌ها، ۲) پلیمرهای به‌دست‌آمده از زیست‌فناوری، ۳) پلیمرهای تولیدشده از مشتقات نفتی (غیر تجدیدپذیر) (Kumar et al., 2010; Lee, 2014).

اگرچه بسیاری از پلاستیک‌های تولیدشده در پتروشیمی زیست‌تخریب‌پذیر نیستند، اما تعداد معدودی از این پلیمرها به راحتی در طبیعت تجزیه خواهند شد که مهم‌ترین آنها پلی‌کاپرولاکتون است. این مواد زیست‌تخریب‌پذیر نسبت به پلیمرهای طبیعی گران‌تر هستند که علت عمده آن نیز ماهیت غیرقابل بازیافت آنهاست، زیرا نمی‌توان از آنها دوباره در چرخه تولید استفاده نمود.



شکل ۱- ساختار پلی‌کاپرولاکتون

## مواد و روش‌ها

پلی کاپرولاکتون با وزن مولکولی هشتاد هزار گرم بر مول و دانسیته  $1/2 \text{ g/cm}^3$  از شرکت زیگما آلدیج و نانو ذرات روی با اندازه ذرات متوسط ۲۵ نانومتر از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان خریداری شدند. اسید استیک به‌عنوان حلال با دانسیته  $1/0511 \text{ g/cm}^3$  در دمای  $20^\circ\text{C}$  و نقطه جوش  $118/8 - 118/3^\circ\text{C}$  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 لیتتر 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  $45^\circ\text{C}$  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

یکی از نانو پرکننده‌هایی که اخیراً به دلیل خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب مورد توجه 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 مورد توجه 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 مورد توجه 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، ترکیب‌دگی و پارگی) و خواص نوری (روشنایی، ماتی و شاخص‌های رنگی) بررسی شد.

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  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  و دمای  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 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 هانتربل با استاندارد TAPPI T507 مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتربل 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

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

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 پلی‌کاپرولاکتون 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 پلی‌کاپرولاکتون افزوده شد و به‌مدت ۱ ساعت در دمای  $35^\circ\text{C}$  و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده شدند. اختلاط دوگانه مواد:

الف) محلول نانو اکسید روی به محلول پلی‌کاپرولاکتون افزوده شد و به‌مدت ۱ ساعت و در دمای  $35^\circ\text{C}$  و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده شد.

ب) محلول نانو کریستال سلولز به محلول پلی‌کاپرولاکتون افزوده شد و به‌مدت ۱ ساعت و در دمای  $35^\circ\text{C}$  و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده شد.

#### روش پوشش‌دهی

کاغذهای دست‌ساز از خمیر کرافت سوزنی‌برگان با وزن پایه  $120 \pm 5 \text{ g/m}^2$  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

## نتایج

شاخص‌های رنگی کاغذها قبل از پوشش‌دهی (شاهد) و بعد از پوشش‌دهی با پلی‌کاپرولاکتون، نانو کریستال سلولز و نانو اکسید روی به ترتیب در جدول ۱ آمده است.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت به کشش، ترکیدن، پارگی و خواص نوری شامل درجه روشنی، ماتی و

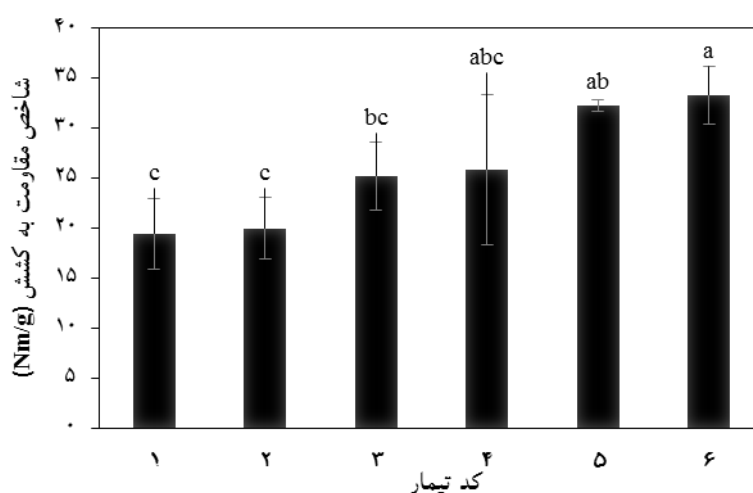
جدول ۱- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذهای پوشش‌دهی شده و نمونه شاهد

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

همچنین با افزودن نانو اکسید روی به پلی‌کاپرولاکتون - 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 پلی‌کاپرولاکتون - نانو کریستال سلولز ۶٪ - نانو اکسید روی و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد می‌باشد.

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 معنی‌دار آماری وجود دارد. همچنین با افزایش نانو کریستال از ۴٪ به ۶٪، افزایش شاخص کشش به‌طور واضح مشخص می‌باشد.

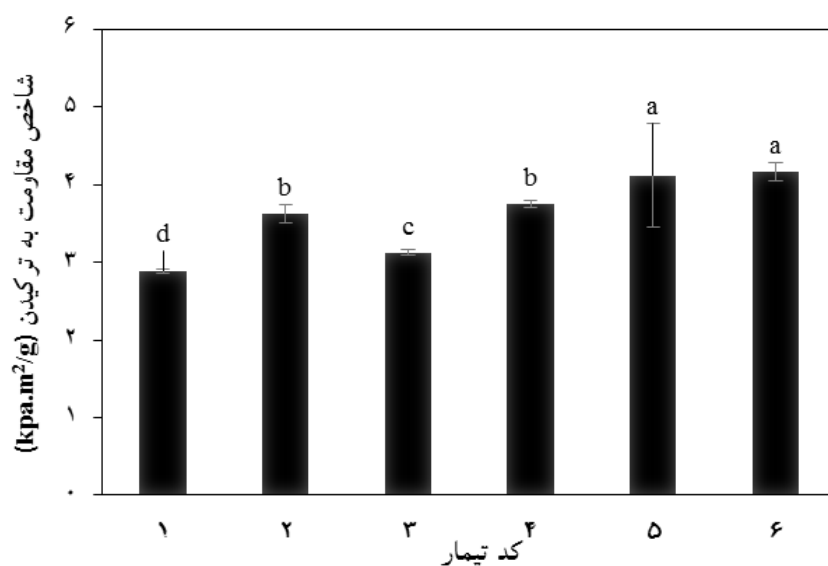


شکل ۲- شاخص مقاومت به کشش کاغذهای پوشش داده شده با درصد‌های مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد

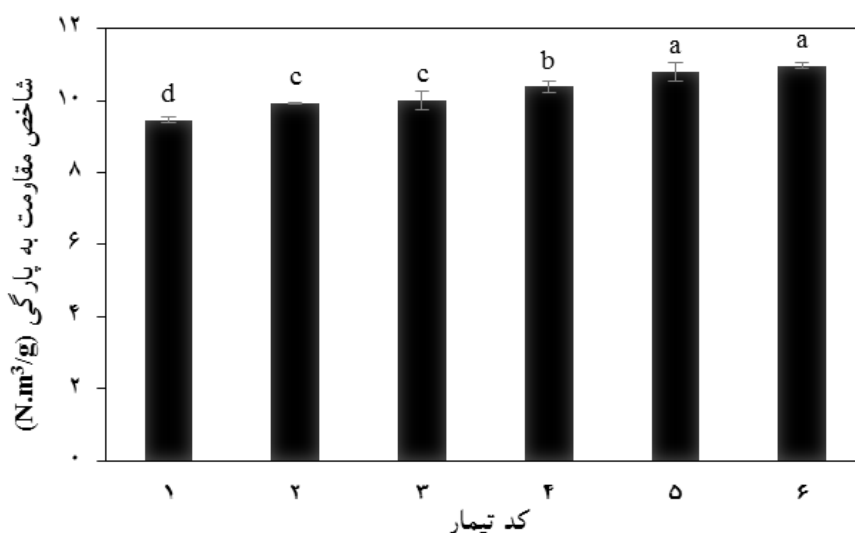
## شاخص مقاومت در برابر ترک‌شدن

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس شاخص مقاومت به ترک‌شدن 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 ترک‌شدن مشخص

است. همچنین با افزایش نانو کریستال از ۴٪ به ۶٪ افزایش شاخص مقاومت به ترک‌شدن به‌طور واضح دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود بیشترین مقدار شاخص مقاومت به ترک‌شدن مربوط به پلی‌کاپرولاکتون - 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



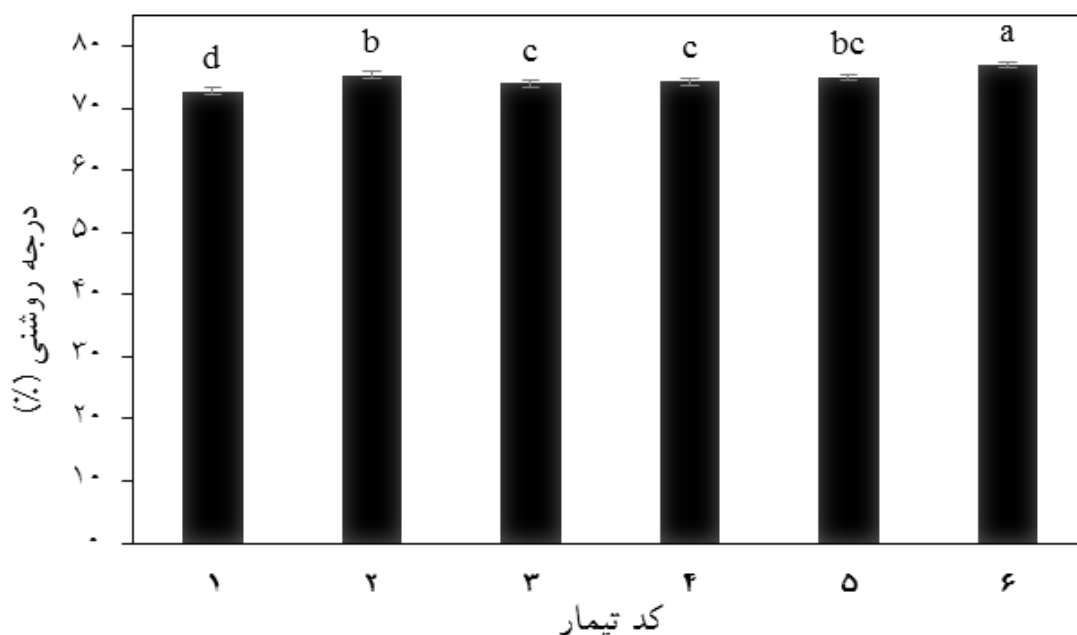
شکل ۴- شاخص مقاومت به پارگی کاغذهای پوشش داده شده با درصد‌های مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد

## 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 قرار گرفته‌اند. 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 به طور واضح مشخص می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود بیشترین مقدار شاخص مقاومت به پاره شدن مربوط به پلی‌کاپرولاکتون - 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 گروه بندی 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 به تنهایی تا حدی درجه روشنی نمونه پوشش داده شده را بهبود بخشیده است. همچنین با افزودن نانو اکسید روی به پلی‌کاپرولاکتون - نانو کریستال سلولز درجه روشنی بهبود یافت. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است بیشترین مقدار درجه روشنی مربوط به پلی‌کاپرولاکتون - 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

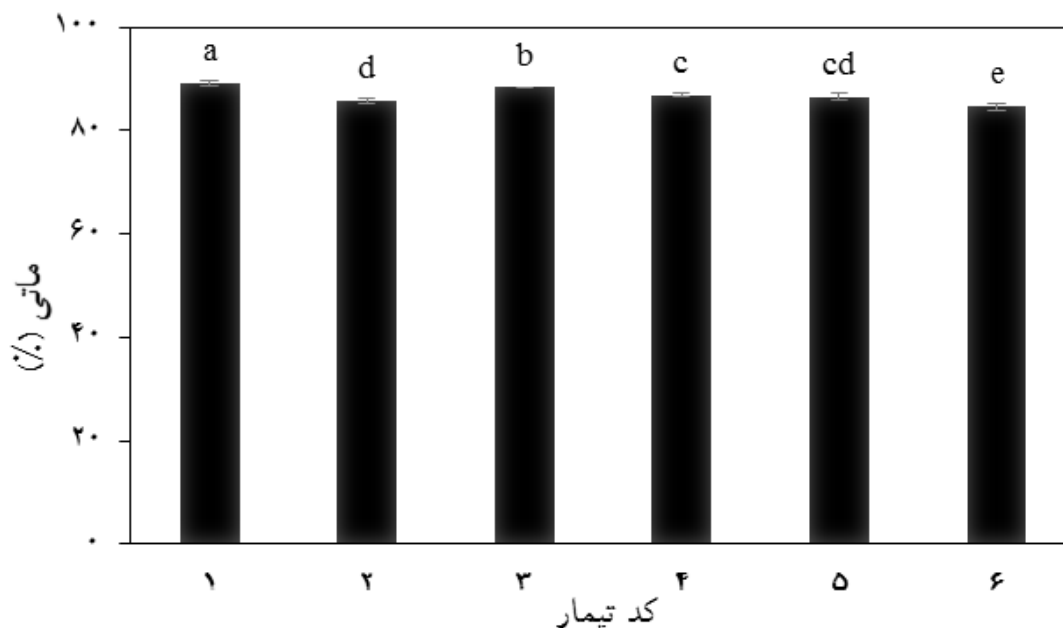
## ماتی

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 گروه بندی دانکن نیز نشان می‌دهد که در تمامی سطوح مورد مطالعه با افزایش نانو کریستال از ۴٪ به ۶٪ ماتی کاهش می‌یابد. افزون

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.

بر این، نانو اکسید روی به دلیل پر کردن فضاهای خالی بین پلیمرها و با کاهش تفرق نور، به تنهایی تا حدی ماتی نمونه پوشش داده شده را کاهش می‌دهد. همچنین با افزودن نانو اکسید روی به پلی کاپرولاکتون - نانو کریستال سلولز ماتی



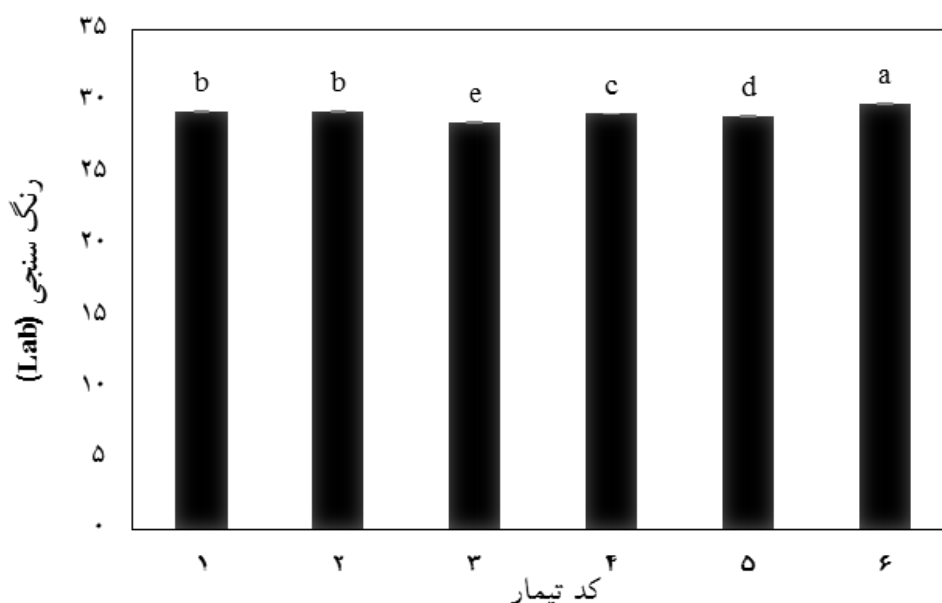
شکل ۶- ماتی کاغذهای پوشش داده شده با درصد‌های مختلف مواد پوشش‌دهنده و شاهد

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.

#### 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 قرار گرفته‌اند. 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





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 پلی‌کاپرولاکتون 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 - پلی‌کاپرولاکتون مشاهده شد که شاخص‌های مقاومت به کشش، ترکیدن و پارگی به‌طور ناچیزی بهبود یافته است. در تشریح این موضوع می‌توان گفت که پلی‌کاپرولاکتون پس از پوشش‌دهی وارد تخلخل بین الیاف کاغذ شده و پس از پلیمر شدن، تشکیل یک فیلم یکنواخت را بر روی سطوح کاغذ داده، در نتیجه 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 پلی‌کاپرولاکتون به‌عنوان مواد پوشش‌دهی، باعث افزایش چشم‌گیر مقاومت‌های مکانیکی کاغذ شده است. علاوه بر درگیری مکانیکی بین

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). از این رو 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. به علاوه، با افزایش نانو اکسید روی که نقش پرکننده معدنی را دارد، خلل و فرج کاغذ کاهش یافته 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 بهبود یافته است، به طوری که 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  $\epsilon$ -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-

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. به علاوه نانو کریستال سلولز با پر کردن فضای بین سلولی باعث نزدیک شدن سلولزها به همدیگر شده و به دلیل 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 در نهایت 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 عدم تغییر این خواص می‌تواند فقط متأثر از افزایش پیوند بین الیاف باشد. مقدار پراکندگی نور هنگامی که نور از کاغذ عبور می‌کند با سطحی از الیاف که با هوا در تماس است، ارتباط مستقیم دارد. البته هر چه

- 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 Nanoparticles *Iranian 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., Eastel, 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

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

B. Sodeifi<sup>1</sup>, N. Nazarnezhad<sup>2\*</sup> and S.H. Sharifi<sup>3</sup>

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<sup>2</sup>). 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.