

## بررسی اثر پوشش دهی کاغذ حاصل از خمیر سودای باگاس با پلیمرهای زیست تخریب پذیر

احمدرضا سرائیان<sup>۱</sup>، سمیه حیدری<sup>۲</sup> و علیرضا شاکری<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- نویسنده مسئول، دانشجوی دکترای صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

پست الکترونیک: Somayeh\_heydari88@yahoo.com

۳- دانشیار، صنایع پلیمر دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۴ تاریخ پذیرش: دی ۱۳۹۴

### چکیده

در این پژوهش اثر پوشش دهی چهار نوع پلیمر زیست تخریب پذیر نشاسته آنیونی، کیتوزان، پلی ونیل الکل و اتیلن ونیل الکل بر روی ویژگی های جذب آب، مقاومت به عبور هوا و شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از خمیر سودای باگاس بررسی شد. پوشش دهی توسط اندودگر آزمایشگاهی انجام گردید. وزن اندود بر روی ورق های دست ساز حاصل  $3-6 \text{ g/m}^2$  بود. نتایج حاصل از اندازه گیری ویژگی های مختلف فیزیکی و مقاومتی نشان داد که شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای اندود شده با اتیلن ونیل الکل و نشاسته آنیونی به ترتیب  $34/4$  و  $32/02$  درصد نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت؛ و مقاومت به عبور هوا در کاغذ اندود شده با نشاسته  $173/23$  درصد بیشتر از نمونه شاهد بود. همچنین جذب آب کاغذ اندود شده با کیتوزان کمترین میزان را نشان داد.

واژه های کلیدی: بسته بندی، پلیمر زیست تخریب پذیر، شاخص مقاومت به ترکیدن، خمیر سودای باگاس.

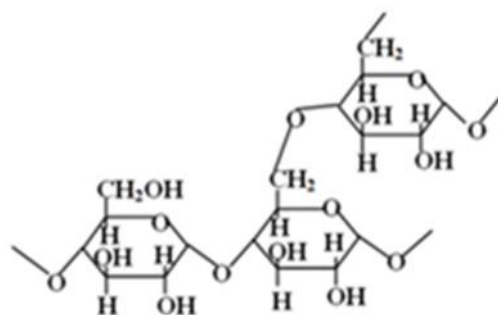
### مقدمه

(2004). کاغذ به دلیل زیست تخریب پذیر بودن دوستدار محیط زیست است، بنابراین به طور وسیعی برای بسته بندی استفاده می شود، کاغذ ساختاری سلولزی دارد که از میکرو فیبریل هایی تشکیل شده است که خود شامل زنجیره های بلند سلولزی با نواحی بلوری و بی شکل است. طبیعت آب دوست سلولز از گروه های OH واحدهای سلولزی نشأت گرفته است؛ بنابراین یکی از محدودیت های استفاده از کاغذ در بسته بندی، نفوذ پذیری آن به آب و گاز است، به ویژه در بسته بندی مواد غذایی. کاغذ بسته بندی به آسانی می تواند آب را از محیط یا غذا جذب کند و ویژگی های آن تغییر یابد، به نحوی که انتقال رطوبت در کاغذ

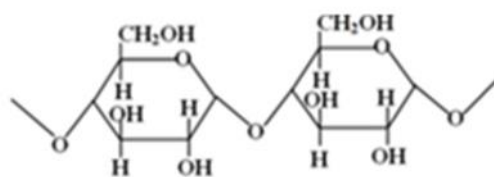
از آنجایی که بسته بندی از ابزارهای مهم در بعد ملی و بین المللی است، از این رو نقش کلیدی خود را دارد. یک بسته بندی مناسب قادر است به عنوان یک فروشنده خاموش نقش خود را ایفا کند (Afrasiabi, 2010). پلیمرهای مصنوعی به دلیل داشتن ویژگی های مکانیکی خوب و نفوذ پذیری کم به طور وسیعی برای بسته بندی استفاده می شوند، اما استفاده از این نوع بسته بندی ها منجر به مشکلات زیست محیطی می شود. بازار بسته بندی دوستدار محیط زیست و استفاده از مواد زیست تخریب پذیر بزرگ ترین قابلیت برای کاهش دفع زباله می باشد (Cha & Chinnan,

ساختار فیزیکی سطح کاغذ به عنوان مثال زبری یا صافی کاغذ نقش مهمی بر روی کیفیت چاپ دارد. پوشش‌دهی سطحی کاغذ بر روی زبری، تخلخل و مقاومت درونی کاغذ تأثیر می‌گذارد (Koskela & Hormi 2003). نشاسته به‌عنوان یک پلیمر ارزان، قابل دسترس، کاربردهای زیادی دارد. در تیمار سطحی کاغذ از نشاسته با بار منفی می‌تواند استفاده شود که منجر به بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ گردد. نشاسته پلیمری نیمه بلوری است که از واحدهای گلوکوپیرانوزیل- $\alpha$ -D-۴-۱ تشکیل شده است و شامل آمیلوز پلی ساکاریدی خطی و آمیلو پکتین پلی ساکاریدی شاخه‌دار می‌باشد که در شکل ۱ نشان داده شده است (Jie *et al.*, 2009).

می‌تواند با پراکنش بخار آب در دیواره سلولی الیاف پدید آید (Bandyopadthay *et al.*, 2002). به دلیل این محدودیت‌ها اغلب موادی مانند آلومینیوم یا مواد پلاستیکی به همراه کاغذ استفاده می‌شود (Zhang *et al.*, 2001). ویژگی‌های سطحی کاغذ، به کاغذ پایه و تیمارهای سطحی از قبیل پوشش‌دهی و آهاردهی سطحی بستگی دارد (Vartiainen *et al.*, 2004). برای بهبود ویژگی‌های کاغذ، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر با روش‌های متفاوت می‌توانند بر روی کاغذ و مقوا پوشش‌دهی شوند که پوشش، بستگی به نوع مواد پوشش‌دهی و نوع کاغذ مورد استفاده دارد و قابلیت جایگزینی پلیمرهای مصنوعی را در پوشش‌دهی کاغذ دارند (Krochta, 2002).



آمیلوز

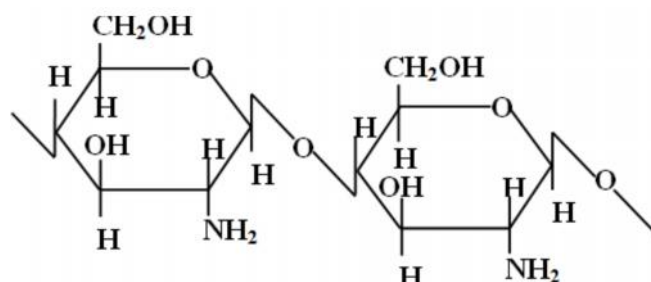


آمیلو پکتین

شکل ۱- ساختار نشاسته

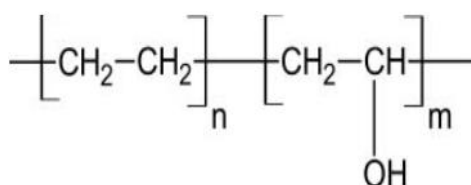
آمینی جایگزین شده است. کیتوزان در آب با شرایط قلیایی نامحلول است، زیرا گروه‌های آمینی در آب اسیدی قابل حل هستند. ساختار کیتوزان در شکل ۲ نشان داده شده است.

کیتوزان پلی ساکاریدی طبیعی است که از اتصالات (۴-۱) تشکیل شده است، ساختاری شبیه به سلولز دارد، با این تفاوت که گروه‌های هیدروکسیل کربن شماره ۲ با گروه‌های



شکل ۲- ساختار کیتوزان

به کاغذ حاصل از لیاف پالایش شده، بهبود ویژگی‌های سطحی کاغذ را گزارش کردند.



شکل ۴- ساختار اتیلن ونیل الکل

در این پژوهش اثر ۴ نوع پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر کیتوزان، نشاسته آنیونی، پلی ونیل الکل و اتیلن ونیل الکل بر روی ویژگی‌های مقاومت به ترکیدن، جذب آب و مقاومت به عبور هوای کاغذ حاصل از خمیر سودای باگاس بررسی شد.

### مواد و روش‌ها

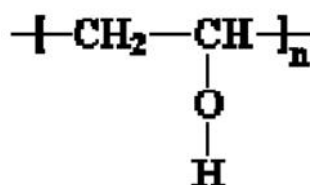
در این پژوهش از PVA با وزن مولکولی متوسط ۵۰۰۰۰-۳۱۰۰۰، درصد هیدرولیز ۹۹-۹۸٪، کیتوزان با وزن مولکولی متوسط  $5/5 \times 10^5$  که ۸۵-۷۵٪ استیل‌شده، استفاده شد. کاغذهای دست‌ساز مورد استفاده از خمیر سودای باگاس با درجه روانی CSF ۴۰۰ که از کارخانه هفت تپه اهواز تهیه شده بود با گراماژ  $120 \pm 5 \text{ g/m}^2$  ساخته شد.

### تهیه محلول پلیمرها

محلول نشاسته با توجه به روش Guazzotti و همکاران (۲۰۱۵)، با درصد خشکی ۲ درصد با غلظت  $2 \text{ g/ml}$  در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه به‌طور غیرمستقیم پخته، سپس در دمای اتاق سرد شد. محلول

کیتوزان پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر است که منجر به بهبود ویژگی‌های مقاومتی و چاپ‌پذیری کاغذ می‌گردد (Laleg, 2001).

پلی ونیل الکل (PVOH) یک پلیمر سنتزی زیست‌تخریب‌پذیر و قابل حل در آب می‌باشد و درجه هیدرولیز این پلیمر بر روی ویژگی‌های آن از قبیل کشش سطحی، سازگاری، سرعت واکنش، رئولوژی و حلالیت در آب تأثیر می‌گذارد. در صنعت کاغذ در آهاردهی سطحی و پوشش‌دهی کاغذ به‌کار برده می‌شود که ساختار آن در شکل ۳ نشان داده شده است (shahbazi, 2015).



شکل ۳- ساختار پلی ونیل الکل

از دیگر پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر می‌توان اتیلن ونیل الکل (EVOH) را نام برد که کوپلیمر پلی‌اتیلن (PE) و پلی ونیل الکل (PVOH) می‌باشد. اگر درصد مول اتیلن در ساخت آن افزایش یابد از نظر ویژگی بیشتر به پلی‌اتیلن و اگر درصد مول اتیلن آن کم باشد بیشتر شبیه پلی ونیل الکل خواهد بود. اتیلن ونیل الکل پلیمری نیمه بلوری می‌باشد که ساختار آن در شکل ۴ نشان داده شده است.

Ashori و همکاران (۲۰۰۴)، با بررسی تأثیر کیتوزان بر ویژگی‌های سطحی کاغذ حاصل از کنف، با افزودن کیتوزان

برای تعیین ویژگی‌های کاغذ، نمونه‌ها در شرایط کلیما رطوبت نسبی  $50 \pm 2$  و دمای  $23 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد مطابق با استاندارد TAPPI T 402 sp-98 به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند. برای تعیین مقاومت به ترکیدن از استاندارد T 403 om-02، مقاومت به نفوذ هوا T460 om-96 و جذب آب T411om-97 استفاده 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 درصد) انجام شد.

#### نتایج

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت به ترکیدن، جذب آب و مقاومت به عبور هوای کاغذ قبل از پوشش‌دهی و بعد از پوشش‌دهی با پلیمرهای مختلف در جدول ۱ آمده است.

کیتوزان با توجه به روش Singh و Maitra (۲۰۱۴)، با درصد خشکی ۱ درصد در اسید استیک ۱ درصد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با غلظت  $1 \text{ g/ml}$  تهیه گردید. محلول پلیمر PVA طبق روش Ashori و همکاران (۲۰۰۵) و EVOH نیز به همین روش هریک به‌طور جداگانه با غلظت  $1 \text{ g/ml}$  به مدت ۳۰-۲۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد آماده شد. البته به دلیل غلظت متفاوت پلیمرها از محلول نشاسته ۵ ml و پلیمرهای دیگر  $10 \text{ ml}$  بر روی کاغذ پوشش‌دهی گردید.

#### روش پوشش‌دهی

آزمایش‌ها در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان توسط دستگاه اندودگر آزمایشگاهی Auto BAR Coater با سرعت  $5 \text{ cm s}^{-1}$  انجام شد. وزن پوشش نمونه‌ها  $3-6 \text{ g/m}^2$  بود. سپس نمونه‌ها توسط گیره در یک قاب چوبی مهار شده، در هوا خشک شدند.

#### استانداردهای مورد استفاده

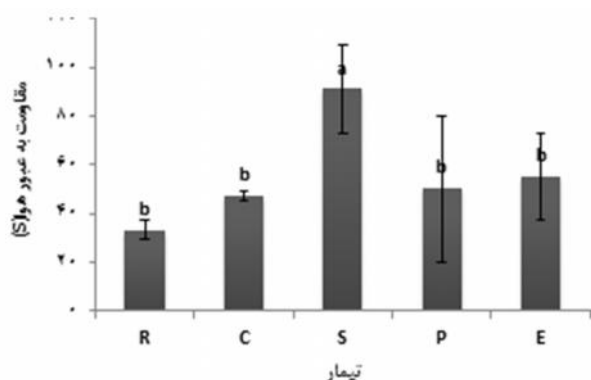
جدول ۱- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذ پوشش‌دهی شده و نمونه شاهد

تیمار	کد تیمار	شاخص مقاومت به ترکیدن ( $\text{Kpam}^2/\text{g}$ )	جذب آب ( $\text{g/m}^2$ )	مقاومت به عبور هوا (S)
شاهد	R	۲/۰۸۳	۳۹	۳۳/۳۳
کیتوزان	C	۲/۳۴	۲۹/۲۸	۴۷/۳۳
نشاسته	S	۲/۷۵	۵۲/۳۸	۹۱/۰۷
پلی ونیل الکل	P	۲/۶۳	۴۶/۶۶	۵۰/۱۴
اتیلن ونیل الکل	E	۲/۸	۶۳	۵۵/۱۶۳

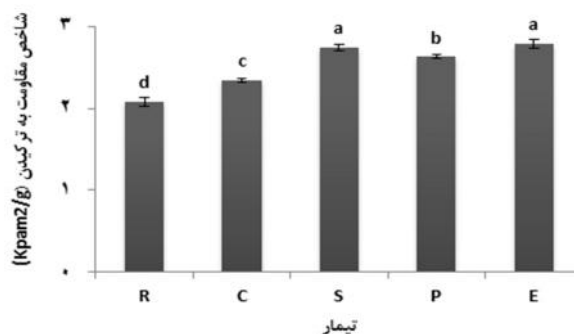
#### مقاومت به ترکیدن

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود پوشش‌دهی هر ۴ نوع پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر بر روی مقاومت به ترکیدن تأثیر مثبتی داشته است و نشاسته آنیونی و اتیلن

ونیل الکل در گروه‌بندی دانکن در گروه اول قرار گرفته است که اتیلن ونیل الکل منجر به افزایش ۳۴/۱۳ درصد و نشاسته آنیونی منجر به افزایش ۳۲/۰۲ درصد مقاومت به ترکیدن شد.



شکل ۷- تأثیر پوشش‌دهی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر بر روی مقاومت به عبور هوا



شکل ۵- تأثیر پوشش‌دهی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر بر روی مقاومت به ترک‌شدن کاغذ

### بحث

همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود هر ۴ نوع پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر اثر مثبت بر روی مقاومت به ترک‌شدن داشته‌اند؛ و نشاسته آمیونی و EVOH تأثیر بیشتری در مقایسه با پلی و نیل الکل و کیتوزان داشته است. واکنش بین الیاف سلولزی با نشاسته، PVA و EVOH شامل شکل‌گیری پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل، نشاسته، PVA و EVOH با اکسیژن سلولز می‌باشد. کیتوزان دارای بار مثبت و دارای گروه‌های آمینی است و در طی فرایند پوشش‌دهی پیوندهای آمینی یا یونی با الیاف سلولزی تشکیل می‌دهد (Ashori et al., 2004).

یکی از ویژگی‌های مهم کاغذ توانایی آن در کنترل نفوذ مایع می‌باشد (Micale et al., 1989). نتایج حاصل از اندازه‌گیری انجام شده در این تحقیق نشان می‌دهد که کیتوزان جذب آب کاغذ را کاهش می‌دهد، به‌دلیل اینکه محلول کیتوزان دارای جرم مولکولی بالاتر و گرانی‌تری بیشتر است و از طرفی برخلاف سه پلیمر نشاسته، پلی و نیل الکل و اتیلن و نیل الکل، کیتوزان آب دوستی کمتری دارد؛ بنابراین سرعت نفوذ آب به درون کاغذ را کاهش می‌دهد؛ به‌طوری‌که کاهش جذب آب کاغذ ویژگی چاپ‌پذیری را بهبود می‌بخشد (Ashori et al., 2004).

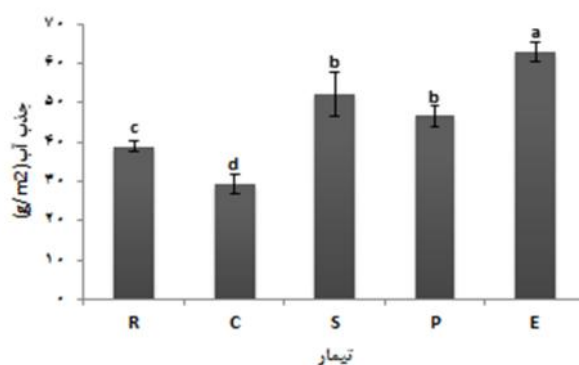
تخلخل یکی از مهمترین ویژگی‌های مؤثر در جذب مرکب است. مرکب با نیروی موئینگی در منافذ و فضاهای بین لیفی کاغذ نفوذ می‌کند و کاغذ اندود شده نفوذ مرکب به

### جذب آب

در آزمون کاب مقدار آبی که توسط سطح معینی از کاغذ در یک فاصله زمانی مشخص جذب می‌شود، اندازه‌گیری می‌گردد. نتایج حاصل از آزمون کاب در شکل ۶ نشان می‌دهد که کاغذ اندود شده با کیتوزان کمترین میزان جذب آب را داشته است و کاغذ اندود شده با اتیلن و نیل الکل بیشترین میزان جذب آب را نشان داده است.

### مقاومت به عبور هوا

مقاومت به عبور هوا در شکل ۷ نشان داده شده است، همان‌طور که می‌بینیم نشاسته بیشترین تأثیر را بر روی این ویژگی دارد.



شکل ۶- تأثیر پوشش‌دهی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر بر روی جذب آب کاغذ

- (*Hibiscus cannabinus*) paper., Iranian Polymer Journal, 14(9): 807-814.
- Bandyopadthay A, Romarao BV, Ramaswamy S. 2002. Transient moisture diffusion through paperboard materials. *Colloid Surf A*, 206: 455-67.
- Cha D. S., and Chinnan M. S. 2004. Biopolymer-based antimicrobial packaging: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44, pp.223 - 237.
- Guazzotii, V., Limbo, S., Piergiovanni, L., Fengler, R., Fiedler, D., Gruber, L. 2015. A study into the potential barrier properties against mineral oils of starch-based coatings on paperboard for food packaging. *Food Packaging and shelf life*, 3:9-18
- Jie, R., Hongye, F., Tianbin, R., Weizhong, Y. Preparation, 2009. characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly(butylene adipate terephthalate), *Carbohydrate Polymer*, vol, 77:576-582.
- Koskela, J. P., Hormi, O. E. O. 2003. Improving the printability of paper with long-chain quaternaries. *APITTAJ*, 56: 296-300.
- Krochta JM. 2002. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. In: Gennadios A, editor. *Protein-based films and coatings*. Boca Raton, Fla.; London; New York; Washington, D.C.: CRC Press, 1-32.
- Laleg, M., Carroll, J. P., Hirabayashi, Y., Muvundarnina, M., Winterowd, J. G., 1990. Chitosan-coated fiber for use in papermaking. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 197: 239-243.
- Micale, F.J., Iwasa S., Lavelle, J., 1989. The role of wetting in printing, 41st TAGA Proc., pp:309-329.
- Maitra, J., Singh, N., 2014. Swelling behavior starch chitosan polymeric blend, *Advances in polymer Science and Technology: An International Journal*, 4(2):22-27
- Molton, S., KUYS, K., Parker, I., Vanderhoek, N., 1997. The influence of fiber properties on the adsorption of cationic starch by eucalypt pulps. 51st *Appita Ann. Gen. conf. proc.*, vol. 1: 37-44.
- Vartiainen J, Motion R, Kulonen H, Ratto M, Skytta E, Ahvenainen R. 2004. Chitosan-coated paper: effects of nisin and different acids on the antimicrobial activity. *J Appl Polym Sci* 94:986-93.
- Zhang Z, Britt IJ, Tung MA. 2001. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *J Appl Polym Sci* 82:1866-72.
- <http://www.specialchem4coatings.com>

درون کاغذ را بیشتر از کاغذ اندود نشده کنترل می‌کند. با فرایند پوشش دهی منافذ کاغذ کاهش می‌یابد و با کاهش منافذ مقاومت در عبور هوا افزایش می‌یابد (Molton *et al.*, 1997).

در این پژوهش افزایش مقاومت به ترکیدن در پوشش دهی هر ۴ پلیمر مشاهده شد. این پدیده به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین الیاف سلولزی با پلیمرهای EVOH, PVA و نشاسته و تشکیل پیوندهای آمینی بین کیتوزان و الیاف سلولزی انجام شده است. پوشش نشاسته مقاومت به عبور هوا را بیشتر از پلیمرهای دیگر افزایش داده است، پدیده افزایش مقاومت نسبت به عبور هوا ممکن است به دلیل کاهش تعداد منافذ یا کاهش اندازه منافذ باشد. همچنین نشاسته به علت نزدیک بودن واحدهای ساختاری آن با واحدهای سازنده سلولز کاغذ و برهم کنش بهتر با سلولز کاغذ فیلم یکدستی بر روی سطح آن ایجاد می‌کند (Ashori *et al.*, 2004). نشاسته به علت داشتن گروه‌های هیدروکسیل فراوان و داشتن نواحی بی‌شکل پلیمری آب دوست است، از این رو جذب آب را نسبت به نمونه شاهد افزایش داده است، بنابراین پیشنهاد می‌گردد از ماده‌ای آب‌گریز در کنار نشاسته استفاده شود. همچنین کیتوزان جذب آب را نسبت به نمونه شاهد کاهش داده، بنابراین از پلیمرهای زیست تخریب پذیر با توجه به نوع کاربرد می‌توان در پوشش دهی کاغذ به ویژه کاغذ بسته بندی استفاده کرد.

#### منابع مورد استفاده

- Afrasiabi, N., 2010. Packaging, International Exhibition Company of Islamic Republic Iran.
- Ashori, A., Jalaluddi, H., Warwick, D., Warwick, D., Wan, MD and Mohd. 2004. Effect of Chitosan Addition on the Surface Properties of Kenaf

## Effect of coating paper made from bagasse soda pulp using biodegradable polymer

A. Saraeyan<sup>1</sup>, S. Heydari\*<sup>2</sup>, A. Shakeri<sup>3</sup>

1-Associate Prof., Pulp and paper, Gorgan University of Agricultural sciences and Natural Resources, Department of Wood & Paper Engineering, Gorgan, Iran

2-\* Corresponding Author, Ph.D., Student, Pulp and paper, Gorgan University of Agricultural sciences and Natural Resources, Department of Wood & Paper Engineering, Gorgan, Iran, Email: somayeh\_heydari88@yahoo.com

3- Associate Prof., Industrial Polymer, Department of Chemistry, Tehran, Iran

Received: Aug., 2015

Accepted: Jan., 2016

### Abstract

This study was carried out to determine the effect of four types of biopolymers such as anionic starch, chitosan, polyvinyl alcohol and ethylvinyl alcohol, on the water absorption, air resistance, burst index of paper made from bagasse soda pulp. Coating was done with coater tester. Coating weight was 3-6 g/m<sup>2</sup>. The results of the mechanical and physical properties of the hand sheets showed that burst index of handsheets coated with ethylvinyl alcohol and anionic starch was increased 34.4 and 26.26% respectively compared to control sample. Air resistance of paper coated with starch was 173.23% more than control sample. Also, chitosan coated paper showed minimum water absorption.

**Key words:** Packaging, biodegradable biopolymer, burst index, bagasse soda pulp.