

بررسی اثر اندود مقوا با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و نانوذرات اکسید روی بر خواص مکانیکی و ممانعتی آن

چکیده

این پژوهش با هدف بررسی اثر اندود مقوای بسته‌بندی با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و نانوذرات اکسید روی بر خواص مکانیکی و ممانعتی آن انجام شد. نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش حالت جامد تهیه شدند و با تکنیک‌های XRD، SEM و TEM مورد شناسایی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج نشان داد نانوذرات اکسیدروی از دانه‌بندی مناسب و یکنواخت برخوردار و دارای ریخت‌شناسی ورتزیت همگراگونال بودند. از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌وینیل‌الکل، کربوکسی متیل سلولز و نشاسته، و مخلوط سه پلیمر با و بدون نانوذرات اکسید روی برای اندود مقوا به اندازه ۲۰ گرم در متر مربع استفاده شد. خواص ممانعتی مقوا اندود شده نظیر نفوذپذیری نسبت به هوا (Gurley)، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) و نفوذپذیری نسبت به اکسیژن (OTR) اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد اندود مقوا با پلیمر و نانوذرات اکسید روی موجب بهبود خواص ممانعتی می‌شود. سطوح شکست نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده تشکیل لایه یکپارچه اندود روی مقوا پایه و توزیع یکنواخت نانوذرات اکسید روی در لایه اندود بود. خواص مکانیکی نمونه‌ها با انجام آزمون کشش استاتیک و آزمون مقاومت به ترک‌شدن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی نمونه‌ها در اثر اندود افزایش یافت به طوری که تیمار مخلوط پلی‌وینیل‌الکل، کربوکسی متیل سلولز و نشاسته همراه نانوذرات اکسید روی بیشترین مقادیر نتایج را به خود اختصاص داد.

واژگان کلیدی: اندود، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، نانوذرات اکسید روی، خواص ممانعتی، خواص مکانیکی

مهدی روحانی^{۱*}

فرناز موحدی^۲

بهزاد کرد^۳

علیرضا خاکی فیروز^۴

^۱ استادیار صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

^۲ استادیار شیمی آلی، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

^۳ استادیار صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

^۴ استادیار صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

mroohani@standard.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۱۸

مقدمه

بسته‌بندی یکی از گسترده‌ترین کاربردهای صنایع کاغذسازی را به خود اختصاص داده است. کاغذ و مقوا را هر جایی که محصولی تولید، توزیع و مصرف می‌شود، می‌توان پیدا کرد. حدود یک سوم صنعت بسته‌بندی را کاغذ و مقوا به خود اختصاص داده است. تقریباً ۱۰ درصد کاغذ

و مقوا به مصرف صنعت بسته‌بندی می‌رسد و بیش از ۵۰ درصد کاغذ و مقوای مورد مصرف در صنعت بسته‌بندی در صنایع غذایی مصرف می‌شود [۱]. کاغذ از ساختاری متخلخل تشکیل شده است که در آن الیاف سلولزی با زنجیره‌های مولکولی بلند متشکل از قسمت‌های بی‌شکل و بلورین کنار هم قرار گرفته‌اند. بسته‌بندی‌های بر پایه کاغذ

راس توجه و کاوش قرار گرفته‌اند [۵-۷]. از لحاظ فعالیت زیستی، نانوذرات اکسیدروی از فعالیت میکروب‌های باکتری‌زا حتی در مقادیر بسیار کم جلوگیری می‌کنند. از آنجاییکه نانوذرات اکسید روی حتی در غلظت‌های اندک نیز دارای فعالیت ضد باکتری و ضد قارچ می‌باشند، بنابراین وجود لایه‌ای نازک از این ترکیب می‌تواند در فرآیند تهیه ترکیبات ضد میکروبی مقاوم مورد استفاده قرار گیرد و از این رو در صنایع بسته بندی می‌تواند کاربردهای گسترده‌ای داشته باشد. پژوهش‌های متعددی در زمینه استفاده از نانوذرات اکسید روی در پوشش‌های بسته‌بندی انجام شده است [۸-۱۱]. اکسید روی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی جالب دارای کاربردهای متعدد در زمینه سلول‌های نوری، سنسورها، مقاومت‌های نیمه هادی و کاتالیست‌ها است [۹]. از این نانوذرات در ماتریس‌های مختلف پلیمری برای ساخت نانوکامپوزیت استفاده شده است. حضور نانوذرات ZnO در بستر پلیمرها خواص اپتیکی و مکانیکی پلیمر را به دلیل اندازه کوچک ذرات، سطح ویژه بزرگ، اثر کوانتومی و برهمکنش درونی قوی میان نانوذرات معدنی و پلیمر آلی بهبود می‌بخشد [۱۰]. این پژوهش با هدف مطالعه اثر اندود مقوا با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و نانوذرات اکسید روی بر خواص مکانیکی و ممانعتی آن انجام شده است.

مواد و روش‌ها

پلی‌وینیل الکل با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ گرم بر مول، درجه بسپارش ۱۹۰۰، درجه هیدرولیز ۸۱/۵ درصد و مقدار گروه استیل ۱۵/۴ درصد از شرکت Clariant تهیه شد. کربوکسی متیل سلولز با وزن مولکولی متوسط ۹۰۰۰۰ گرم بر مول از شرکت سیگما الدریج و نشاسته سیب زمینی با حلالیت ۵۰ گرم در لیتر در ۹۰ درجه سانتیگراد و دانسیته حجمی ۳۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب از شرکت مرک خریداری شدند. از مقوا فاقد اندود با جرم پایه ۱۷۰ گرم بر متر مربع تهیه شده از خمیر سلولزی شیمیایی به عنوان مقوا پایه استفاده شد.

و مقوا معمولاً از استحکام مکانیکی خوبی برخوردارند اما به دلیل ساختار متخلخل و ماهیت آبدوست که از گروه‌های هیدروکسیل سطح سلولز ناشی می‌شود، چندان از خواص ممانعتی مطلوبی در برابر رطوبت، اکسیژن و مواد روغنی برخوردار نیستند [۲]. این بسته‌بندی‌ها به سرعت آب را از محیط اطراف جذب کرده و استحکام مکانیکی خود را از دست می‌دهند. از این رو بسته‌بندی‌های بر پایه کاغذ و مقوا، اغلب با لایه‌هایی از پلاستیک یا فویل آلومینیوم پوشانده می‌شوند. پلی‌الفین‌هایی مانند پلی-پروپیلن و پلی‌اتیلن بطور گسترده همراه با بسته‌بندی‌های کاغذ و مقوا استفاده می‌شوند تا نقاط ضعف آنها را در برابر نفوذ آب و اکسیژن و مواد روغنی پوشش دهند و خواص ممانعتی این نوع بسته‌بندی‌ها را بهبود بخشند. اما این راه‌کار به قیمت از دست رفتن قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری این بسته‌بندی‌ها تمام شده و مشکلات جدید پدید می‌آورد. بالغ بر ۶۰ درصد زباله‌های خانگی منشا پلاستیکی دارند که اغلب آنها بسته‌بندی‌های یک‌بار مصرف هستند [۳].

پلیمرهای زیستی حاصل از منابع طبیعی توان بالقوه‌ای برای جایگزینی پلیمرهای حاصل از منابع نفتی برای استفاده به عنوان پوشش‌های بسته‌بندی بر پایه کاغذ و مقوا دارند. هر ساله حدود ۱۴۰ میلیون تن پلیمر مصنوعی تولید می‌شود و تخمین زده می‌شود ۲۰ تا ۲۵ درصد آن از زباله‌های شهری سر در می‌آورد [۴]. با توجه به ظهور نگرانی‌های زیست‌محیطی، پلیمرهای زیستی مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند. با این وجود، در حال حاضر تنها تعداد محدودی از پلیمرهای زیستی توانایی ورود به بازار مصرف پیدا کرده‌اند. معمولاً پایداری حرارتی، خواص ممانعتی و استحکام مکانیکی این پلیمرها نسبت به انواع مصنوعی پایین است.

امروزه فناوری نانو از اهمیت بالایی در زمینه‌های مختلف علوم برخوردار است و ابعاد مختلف زندگی انسان را متأثر نموده است. نانوذرات فلزی از انواع مهم نانوذرات هستند و کاربردهای متعدد در زمینه‌های مختلف علوم پیدا کرده‌اند. از میان نانو اکسیدهای فلزی معدنی ایمن و پایدار (CaO , MgO , TiO_2 و ZnO)، نانو ساختارهای اکسید روی بواسطه خواص ویژه و کاربردهای گسترده در

سنتز نانوذرات اکسید روی

در این پژوهش از روش حالت جامد برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شد [۶ و ۷]. بدین ترتیب که ابتدا در اثر واکنش استات روی دوآبه $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ بعنوان پیش‌ماده اولیه با هیدروکسید سدیم بعنوان واکنشگر کاهنده در مجاورت رطوبت هوا به مدت ۳۰ الی ۴۰ دقیقه و تحت عمل سایش خمیری شیری رنگ تولید شد. مخلوط حاصل در مرحله بعد چندین مرتبه توسط آب یون‌زدایی شده و اتانول مورد شستشو قرار گرفت که انجام این عمل به دلیل حذف محصولات و ترکیبات جانبی ناخواسته از قبیل استات سدیم، سود و غیره است. در ادامه رسوبات $Zn(OH)_2$ سفید رنگ حاصل از صاف کردن در آون و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت خشک شده و سپس تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت در کوره تکلیس (کلسینه) شد و در نهایت منجر به تولید نانوذرات اکسید روی به رنگ زرد بسیار کم‌رنگ شد.

ساعت در دمای اتاق هم‌زنی شد. برای اطمینان از پخش مطلوب نانوذرات در آب مقطر، سوسپانسیون حاصل طی سه دوره زمانی ۵ دقیقه‌ای تحت تیمار صوتی قرار گرفت. سپس سوسپانسیون نانوذرات اکسید روی با مخلوط پلیمرها مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زنی شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه تحت تیمار صوتی قرار گرفت. در نهایت پس از اطمینان از یکنواختی و پخش مناسب، مخلوط حاصل بوسیله کاردک بر روی مقوای پایه اندود شد. مقوا اندود شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد تا لایه اندود خشک شود. در ادامه برای خشک شدن کامل، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در گرمخانه با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. قبل از هر گونه آزمون و اندازه‌گیری، نمونه‌ها در اتاقک مشروط‌سازی در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد قرار داده شدند. آزمون‌ها با ۳ تکرار برای هر نمونه انجام شد نتایج در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

روش اندود

ابتدا مقوا پایه به ابعاد 30×20 سانتی‌متر برش داده شد. از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌وینیل‌الکل، کربوکسی‌متیل سلولز و نشاسته و مخلوط سه پلیمر با و بدون نانوذرات دی اکسیدروی برای اندود مقوا استفاده شد. گرماژ اندود به اندازه ۲۰ گرم در متر مربع در نظر گرفته شد. از نانوذرات اکسید روی به اندازه ۲ درصد وزنی اندود استفاده شد. مقوا پایه روی یک سطح صاف و صلب قرار داده شده و بوسیله چسب نواری مهار شد تا تغییرات ابعادی آن در اثر اعمال لایه اندود به حداقل ممکن برسد. مواد اندود کننده بر اساس ترکیب تعیین شده تهیه شد. برای این منظور پلی‌وینیل‌الکل، کربوکسی‌متیل سلولز و نشاسته پس از توزین، در مقدار معین آب مقطر حل شده و در حمام بن‌ماری در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی با دور ۹۰ rpm هم زده شدند. پس از اطمینان از حل شدن کامل مواد، هم‌زنی در دمای اتاق به مدت یک ساعت دیگر ادامه پیدا کرد. نانوذرات اکسید روی به اندازه ۲ درصد وزن خشک پلیمرها توزین و در آب مقطر پخش شده و به مدت ۱

مطالعه خواص

مطالعه مورفولوژی نمونه‌ها با میکروسکوپ

الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)

برای مطالعه مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مرکز پژوهش متالوژی رازی مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN دارای قدرت تفکیک در حد 1.5 nm با ولتاژ 15 kV استفاده شد. نمونه‌ها در محیط نیتروژن مایع منجمد شده و سپس شکسته شدند تا سطوح شکست آنها مورد بررسی و مطالعه قرار گیرند.

مطالعه مورفولوژی نانوذرات اکسید روی با

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی و دانه‌بندی نانوذرات اکسیدروی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Prox با توان تصویربرداری 15 kV استفاده شد.

بالا تخلیه و به درون محفظه فشار پائین نفوذ می‌کند. مقدار گاز نفوذ کرده از میان نمونه به وسیله بالا رفتن فشار در طرف محفظه فشار پائین تعیین می‌شود.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

سرعت عبور بخار آب عبارت است از جرم بخار آب که از واحد سطح ماده طی واحد زمان و تحت شرایط خاص دما و رطوبت عبور می‌کند. اندازه‌گیری سرعت عبور بخار آب بر اساس استاندارد ISO 2528: 2017 انجام شد [۱۳]. نمونه‌ها در قسمت درپوش ویالهایی که محتوی ماده جاذب رطوبت هستند بسته شدند و کل مجموعه در محیطی با رطوبت نسبی معین قرار گرفت. برای این منظور محلول فوق اشباع سولفات مس (II) یا کات‌کبود برای ایجاد رطوبت نسب ۹۸ درصد در درون دسیکاتور قرار داده شد و داخل ویال‌ها مقدار ۱۵ گرم سیلیکاژل (جاذب رطوبت) ریخته شد و سطح ویال‌ها توسط نمونه‌ها و ماده آب‌بندی (ماده ای که با قدرت به ظرف و نمونه چسبیده و در دماهای معمول به راحتی شکسته نشده، رطوبت‌گیر نباشد و در برابر اکسید شدن مقاوم باشد) بسته شد. پس از توزین، تمامی نمونه‌ها داخل دسیکاتور حاوی نمک سولفات مس (II) فوق اشباع قرار داده شد که در دمای آزمایشگاه رطوبتی معادل ۹۸ درصد ایجاد می‌نماید. تغییرات وزن نمونه‌ها با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شده و نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان رسم شد تا شیب خط حاصل جهت انجام محاسبات مورد استفاده قرار گیرد. سرعت انتقال بخار از طریق فرمول ۱ محاسبه شد.

$$WVT = \frac{24 \times 10^4 \times m}{s} \quad (1)$$

که در آن:

WVT: سرعت انتقال بخار آب ($g/m^2 \times d$)

S: سطح مقطع ظرف

m: شیب نمودار.

برای اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب از فرمول ۲ استفاده شد.

مطالعه مورفولوژی نانوذرات اکسید روی با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

مورفولوژی نانوذرات اکسید روی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) زایس مدل EM900 مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی ساختار نانوذرات اکسید روی با طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

ساختار بلوری نانوذرات اکسید روی با استفاده از دستگاه طیف سنجی پراش پرتو ایکس مورد مطالعه گرفت. طیف‌سنجی اشعه ایکس توسط دستگاه اشعه ایکس با تشعشع لامپ آلفا CuK، طول موج پرتو اشعه ایکس ۰/۱۵۴ نانومتر و زاویه تابش ۲θ در دامنه ۰-۱۰۰ درجه انجام شد.

خواص ممانعتی

نفوذپذیری نسبت به اکسیژن

سرعت عبور گاز اکسیژن^۱ (OTR) (بر حسب سانتی‌متر مکعب در متر مربع در روز) مقدار گاز اکسیژنی است که در واحد زمان در شرایط آزمایش خاص از لحاظ دما و رطوبت نسبی از واحد سطح فیلم عبور می‌کند. میزان انتقال اکسیژن در ورق‌های مقوای اندود شده مطابق استاندارد ISO 15105-1:2007 بادیستگاه اندازه‌گیری عبور اکسیژن GDP-C ساخت شرکت BRUGGER آلمان در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰±۲ درصد اندازه‌گیری شد [۱۲]. آزمون در یک سلول عبور گاز به صورتی نصب می‌شود که یک مانع بین دو محفظه ایجاد کند. محفظه فشار پایین تخلیه و به دنبال آن محفظه فشار بالا تخلیه می‌شود. گاز از درون محفظه فشار

¹ Oxygen transmission rate

که در آن:

$$WVP = \frac{WVT}{P(R_1 - R_2)} \cdot X \quad (2)$$

و میزان جذب انرژی (E) برای نمونه‌های تحت آزمونی گزارش شدند.

WVP: میزان نفوذپذیری به بخار آب (g/m.Pa.s)،
X: ضخامت فیلم (mm)،

R₁: میزان رطوبت داخل دسیکاتور (۹۸ درصد)،

P: فشار بخار آب خالص در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (Pa)،

R₂: میزان رطوبت داخل ویال (صفر درصد).

آزمون مقاومت به ترکیدن

آزمون مقاومت به ترکیدن مطابق استاندارد ISO 2758: 2014 انجام شد برای اندازه‌گیری مقاومت به ترکیدن کاغذ از دستگاه ساخت شرکت Regmed استفاده شد [۱۶]. شاخص مقاومت به ترکیدن با تقسیم میانگین مقاومت به ترکیدن به گراماژ نمونه و بر حسب کیلوپاسکال متر مربع بر گرم محاسبه شد.

نتایج و بحث

شناسایی و آنالیز نانوذرات اکسید روی

به منظور شناسایی و آنالیز نانوذرات اکسید روی از دستگاه‌های XRD، SEM، و TEM استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای نانوذرات اکسید روی تولید شده به ساختار ورتزیت هگزاگونال ۲ (گروه فضایی P63mc; $\alpha=3.249 \text{ \AA}$, $c=5.206 \text{ \AA}$, JCPDS card no. 36-1451) اشاره دارد. بر اساس موقعیت و تعداد پیک‌های رویت شده در الگوی پراش XRD نانوذرات اکسید روی و مقایسه و مطابقت آن با الگوی کتابخانه‌ای، هیچ گونه ناخالصی در نمونه سنتز شده مشاهده نمی‌شود (شکل ۱). متوسط اندازه نانوذرات را می‌توان با استفاده از معادله دبای-شرر ($D=(K \lambda)/\beta \cos \theta$) از طیف XRD بدست آورد به طوریکه K ثابتی است که ۰/۸۹ در نظر گرفته می‌شود و λ طول موج پروب مس مورد استفاده ۱/۵۴ انگستروم، β پهنای پیک تصحیح شده در نیمه ارتفاع و θ زاویه براگ می‌باشد. اندازه نانوذرات در حدود ۲۵ نانومتر به دست آمد. شکل ۲ میکروگراف‌های SEM نانوذرات ZnO سنتز شده با روش حالت جامد را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود نانوذرات اکسید روی از دانه‌بندی مناسب و نسبتاً یکنواختی برخوردار

مقاومت نسبت به عبور هوا

مقاومت نسبت به عبور هوا، مدت زمان مورد نیاز برای عبور حجم مشخصی از هوا از واحد سطح نمونه تحت فشار ثابت می‌باشد. نفوذپذیری (مقاومت) کاغذهای اندود شده نسبت به هوا مطابق استاندارد ISO 5636-5: 2013 با استفاده از دستگاه گرلی^۱ اندازه‌گیری شد [۱۴]. در طی آزمون مدت زمان لازم جهت عبور ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا از نمونه بر حسب ثانیه محاسبه شد. سپس مقدار نفوذ پذیری هوا بر حسب میکرومتر بر پاسکال ثانیه با رابطه زیر محاسبه شد:

$$P=128/s \quad \mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s}) \quad (3)$$

که در آن:

P: نفوذ پذیری به هوا

S: زمان لازم برای عبور ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا

خواص مکانیکی

آزمون کشش استاتیک

خواص کششی نمونه‌ها با انجام آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D882-18 انجمن مواد و آزمون آمریکا اندازه‌گیری شد [۱۵]. نمونه‌ها به ابعاد ۱۰×۱۰ میلی‌متر برش داده شدند و قبل از آزمون در شرایط محیطی متعارف دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد متعادل‌سازی شدند. برای انجام آزمون از دستگاه کشش STM-20 ساخت شرکت SANTAM استفاده شد. آزمون با طول اولیه دهانه فک دستگاه ۵۰ میلی‌متر و سرعت کرنش ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه و لودسل ۵ کیلو نیوتن انجام شد. پارامترهای مقاومت به کشش (TS)،

² Wurtzite hexagonal

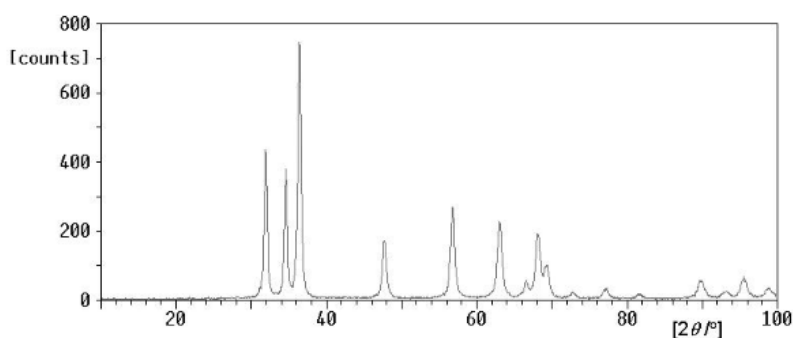
¹ Gurley

پخش نانوذرات اکسید روی، وجود ذرات کلوخه شده کمک شایانی می‌کند. با مقایسه میکروگراف‌های سطوح شکست کاغذ پایه و نمونه‌های اندود شده، لایه اندود و نانوذرات اکسید روی به راحتی قابل شناسایی هستند. میکروگراف‌های سطوح شکست کاغذ پایه و نمونه‌های اندود شده در شکل ۴ نشان داده شده است. میکروگراف a سطح شکست کاغذ پایه بدون اندود را نشان می‌دهد. ساختار تک لایه و بدون اندود کاغذ پایه قابل مشاهده است. میکروگراف b سطح شکست نمونه‌ی اندود شده را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود اندود پلیمری، لایه‌ای یکپارچه را روی کاغذ پایه شکل داده است. نانوذرات اکسید روی به صورت نقاط سفید رنگ در متن لایه اندود دیده می‌شوند. بافت لایه اندود و پراکندگی نانوذرات نسبتاً یکنواخت بود. با این وجود در بعضی نواحی تجمع و انباشتگی نانوذرات مشاهده شد.

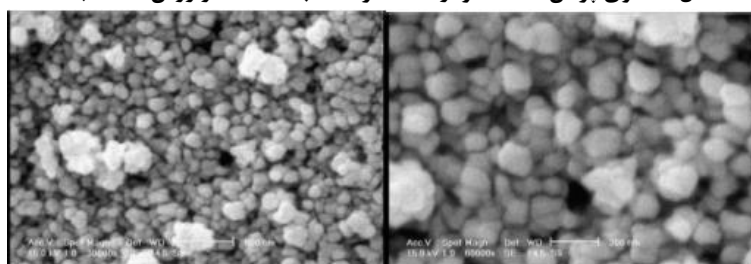
هستند. مورفولوژی ورتزیت هگزاگونال نانوذرات اکسید روی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد تایید قرار گرفت. دامنه اندازه نانوذرات بین ۱۸ تا ۳۶ نانومتر مشاهده شد. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با نتایج آنالیز XRD همخوانی نزدیکی داشت.

بررسی میکروسکوپی لایه اندود

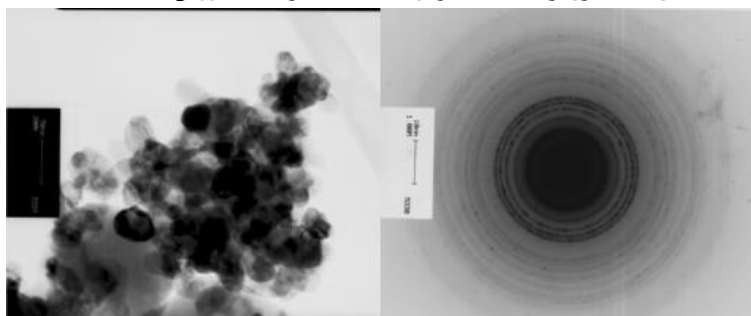
مورفولوژی کاغذهای اندود شده و چگونگی قرارگیری لایه اندود روی کاغذ پایه، بوسیله میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی‌ها شامل مشاهده سطوح تازه شکسته نمونه‌ها در دمای نیتروژن مایع است. این روش به قضاوت درباره‌ی یکنواختی لایه اندود، وجود منافذ و فضاهای خالی در بافت اندود، کیفیت



شکل ۱- الگوی پراش XRD نانوذرات سنتز شده با استفاده از روش حالت جامد



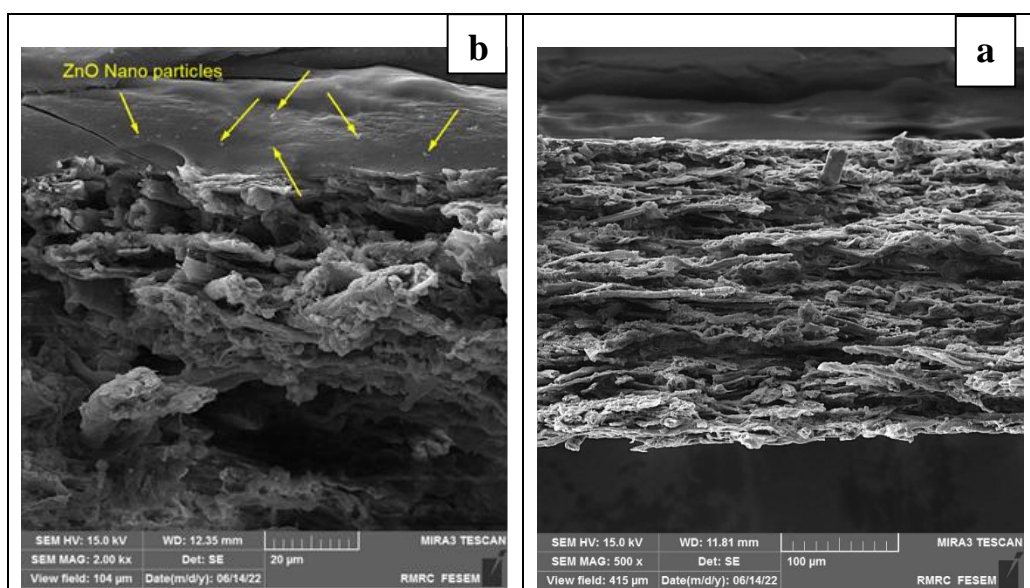
شکل ۲- میکروگراف SEM نانوذرات ZnO سنتز شده با روش حالت جامد



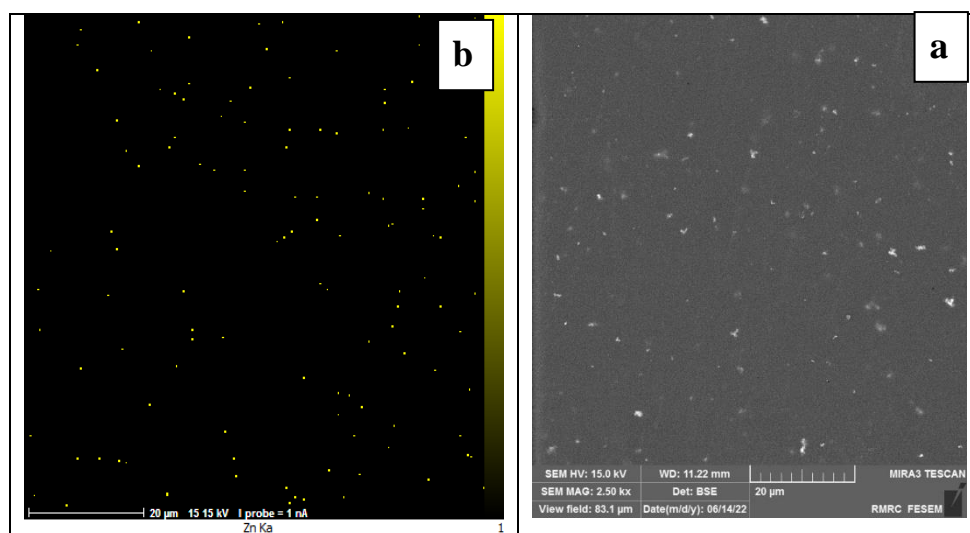
شکل ۳- میکروگراف TEM نانوذرات ZnO سنتز شده با روش حالت جامد در ابعاد ۵۰ نانومتر

پراکنش عنصر روی که بیانگر کیفیت پراکنش نانوذرات اکسید روی است مورد توجه قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۵- b مشاهده می‌شود، اتم‌های روی بطور یکنواخت در نمونه توزیع شده است و نشان‌دهنده کیفیت پخش مناسب نانوذرات اکسید روی در لایه پلیمری اندود می-باشد. این یافته‌ها با مشاهدات میکروسکوپی سطوح شکست همخوانی بالایی نشان داد.

شکل ۵ میکروگراف سطح لایه اندود پلی وینیل الکل حاوی نانوذرات اکسید روی را ارائه می‌دهد. نانوذرات اکسید روی در این میکروگراف به صورت نقاط سفید پراکنده در بافت اندود پلیمری دیده می‌شوند. شکل ۵ b مپ EDS نمونه را نشان می‌دهد. از مپ EDS برای مطالعه توزیع عناصر موجود در نمونه استفاده می‌شود. جهت بررسی یکنواختی پراکنش نانوذرات اکسید روی،



شکل ۴- میکروگراف سطوح شکست کاغذ پایه (a) و نمونه‌ی اندود شده (b)



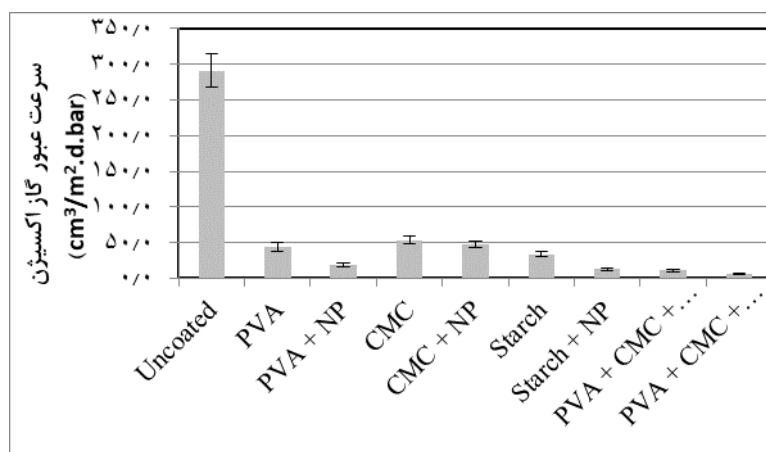
شکل ۵- میکروگراف (a) و مپ EDS (b) سطح لایه اندود پلی وینیل الکل حاوی نانوذرات اکسید روی (نقاط روشن در مپ نشان‌دهنده اتم‌های روی هستند)

نفوذپذیری نسبت به اکسیژن

خواص ممانعتی

نفوذپذیری نسبت به اکسیژن در شکل ۶ ارائه شده است. در تمامی تیمارها نفوذپذیری نسبت به اکسیژن با حضور نانوذرات اکسید روی کاهش یافت. به عنوان مثال در تیمار اندود پلی وینیل الکل نفوذپذیری نسبت به اکسیژن در اثر حضور نانوذرات اکسید روی از $44 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ به $18/6 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ کاهش پیدا کرد. با اضافه شدن لایه اندود نرخ عبور اکسیژن کاهش می‌یابد، بطوریکه بیشترین مقدار نفوذپذیری به میزان $291 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ در مقوای فاقد اندود و کمترین مقدار به میزان $5/6 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ در تیمار مخلوط پلی‌وینیل‌الکل، کربوکسی متیل سلولز و نشاسته به همراه نانوذرات اکسید روی مشاهده شد.

نفوذپذیری نسبت به گاز و ترکیبات فرار در کاغذ و مقوا و فیلم‌های پلیمری تحت تأثیر عوامل مختلفی همچون نسبت نواحی کریستالی به نواحی آمورف، میزان تحرک زنجیره‌های پلیمری و میزان برهمکنش بین گروه‌های عملگرهای پلیمر و مولکولهای گاز و ترکیبات فرار در نواحی آمورف، قرار دارد. فیلم‌های زیست‌پلیمری به دلیل وجود تراکم و فشردگی بالا بین زنجیره‌ها، وجود مقدار زیاد پیوندهای هیدروژنی، وجود حالت نیمه کریستالی، بازدارندگی عالی در مقابل اکسیژن دارند و به این دلیل استفاده از آنها را در بسته‌بندی میوه‌جات و سبزیجات با کاهش سرعت تبادل اکسیژن با محیط، افزایش ماندگاری محصول را میسر می‌سازد. نتایج حاصل از آزمون



شکل ۶- نفوذپذیری نسبت به اکسیژن کاغذهای اندود شده و فاقد اندود

همه نمونه‌ها با اضافه شدن لایه اندود روی کاغذ، سرعت عبور بخار آب کاهش نشان می‌دهد.

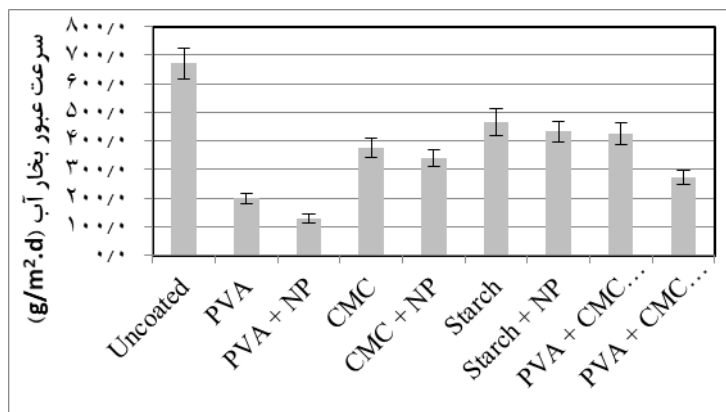
لایه پلیمری با پوشاندن خلل و فرج سطح کاغذ و ایجاد یک لایه یکپارچه، نفوذ مولکول‌های آب را کندتر می‌کند. حضور نانوذرات اکسید روی، شدت این کاهش را بیشتر می‌کند. این موضوع را می‌توان به مقاومت به آب بالاتر نانوذرات اکسید روی نسبت به ماتریس پلیمری و کاغذ مرتبط دانست. در حقیقت وارد کردن نانوذرات اکسید روی به ساختار ماتریس پلیمری و لایه اندود کننده کاغذ، مسیر عبور مولکول‌های آب را پریپیچ و خم‌تر و طولانی‌تر می‌کند. مقایسه نتایج حاصل از اندازه‌گیری نفوذپذیری به بخار آب با نتایج حاصل از مطالعات پیشین مطابقت داشت [۱۷، ۱۸]. این محققان نشان دادند که افزایش غلظت نانو اکسید روی به پلیمرهای مختلف سبب کاهش تراوایی بخار آب گردید. این کاهش نفوذ در اثر

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

کنترل نفوذپذیری به بخار آب فیلم بر کیفیت محصول نهایی مؤثر است. زمانی که هدف بسته بندی مواد غذایی است، انتقال رطوبت بین مواد غذایی و محیط خارج بسته بندی باید به حداقل رسانده شود. خاصیت نفوذپذیری پلیمرها، ارتباط مستقیمی با خاصیت آبدوست یا آبگریز بودن ترکیبات تشکیل دهنده آنها، فرآیند و نحوه تولید پلیمر، نوع و مقدار افزودنی‌ها به پلیمر، وجود منافذ و ترک خوردگی و در نهایت ساختار پلیمر دارد. نتایج حاصل از آزمون سرعت عبور بخار آب در شکل ۷ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود کاغذ فاقد اندود بیشترین مقدار سرعت عبور بخار آب به میزان $671 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ و کاغذ اندود شده با پلی‌وینیل‌الکل و نانوذرات اکسید روی کمترین میزان سرعت عبور بخار آب به میزان $128 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ را به خود اختصاص داده‌اند. در

پر می‌نماید که در نتیجه این امر فیلم تولیدی، رطوبت یا آب را به سختی منتقل می‌کند [۱۹].

حضور نانو ذرات را می‌توان به مسیرهای پیچشی و غیرمستقیم عبور مولکول‌های آب مرتبط دانست. ابعاد بسیار ریز نانوذرات فضاهای خالی بستر پلی‌مر متخلخل را

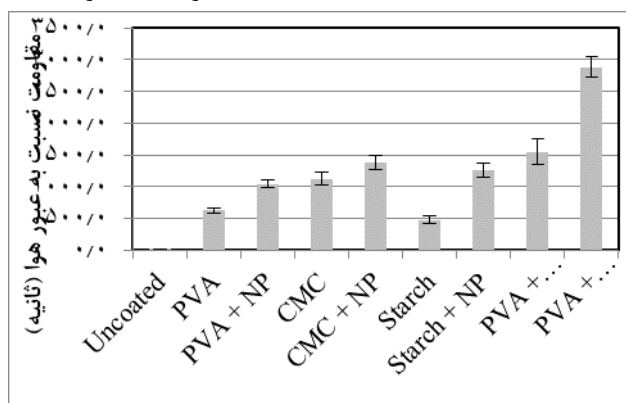


شکل ۷- سرعت عبور بخار آب کاغذهای اندود شده و فاقد اندود

در اثر حضور لایه پلیمری اندود بر روی سطح کاغذ و انسداد خلل و فرج ساختار آن مسیرهای عبور و انتقال مولکول‌های هوا کمتر شده و با کاهش تخلخل کاغذ مقاومت در برابر عبور هوای آن افزایش می‌یابد. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها گزارش شده است [۸، ۱۱، ۱۷]. مقاومت در برابر عبور هوا یکی از مهمترین شاخص‌های کاغذ و مقوای بسته بندی است که نقش بسزایی در حفظ کیفیت و سلامت مواد بسته‌بندی شده دارد.

نفوذپذیری نسبت به هوا

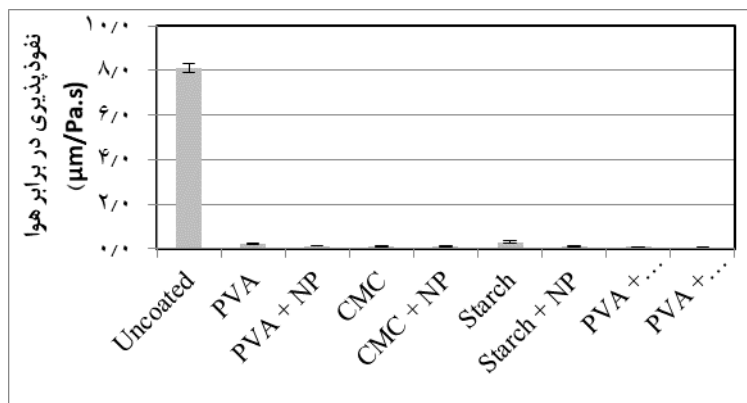
نتایج حاصل از آزمون مقاومت کاغذ در برابر عبور هوا در شکل ۸ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود کمترین مقاومت در برابر عبور هوا مربوط به کاغذ فاقد اندود به اندازه ۱۶/۶۷ ثانیه و بیشترین مقدار مقاومت در برابر عبور هوا مربوط به کاغذ اندود شده با مخلوط پلی‌وینیل‌الکل، نشاسته، کربوکسی متیل سلولز و نانوذرات اکسید روی به اندازه ۲۸۸۴ ثانیه مشاهده شد.



شکل ۸- مقاومت نسبت به عبور هوا در کاغذهای اندود شده و فاقد اندود

می‌دهد به طوریکه بیشترین مقدار نفوذپذیری به هوا به اندازه $8/11 \mu\text{m}/\text{Pa.s}$ در کاغذ فاقد اندود و کمترین مقدار نفوذپذیری به هوا به اندازه $0/046 \mu\text{m}/\text{Pa.s}$ در کاغذ اندود شده با مخلوط پلی‌وینیل‌الکل، نشاسته، کربوکسی متیل سلولز و نانوذرات اکسید روی مشاهده می‌شود.

مقدار نفوذپذیری به هوا بر حسب میکرومتر بر پاسکال ثانیه بر اساس مقاومت به عبور هوای نمونه‌ها محاسبه شد (شکل ۹). همانگونه که مشاهده می‌شود با اضافه کردن لایه اندود پلیمری بر روی سطح کاغذ بسته‌بندی، نفوذپذیری در برابر هوای نمونه‌ها شدیداً کاهش نشان

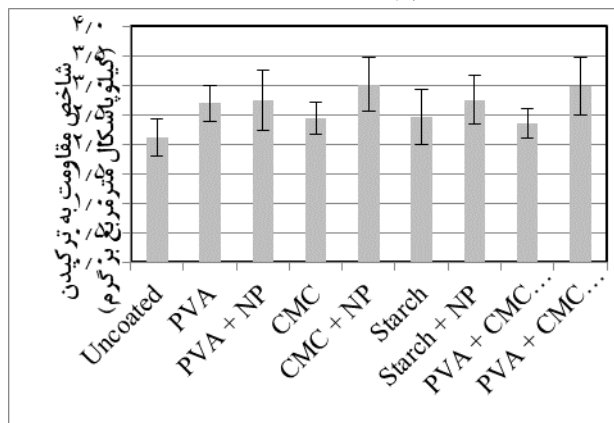


شکل ۹. میزان نفوذپذیری هوا در کاغذهای اندود شده و فاقد اندود

نمونه تقسیم می‌شود. همانگونه که شکل ۱۰ نشان می‌دهد، با افزودن لایه پلیمری اندود کننده به سطح کاغذ، مقاومت به ترکیدن و شاخص مقاومت به ترکیدن نمونه‌ها بهبود می‌یابد. این نتایج با نتایج حاصل از سایر پژوهش‌ها همخوانی داشت [۸].

خواص فیزیکی و مکانیکی مقاومت به ترکیدن

نتایج شاخص مقاومت به ترکیدن نمونه‌ها در شکل ۱۰ ارائه شده است. از آنجاییکه مقاومت به ترکیدن کاغذ تحت تاثیر جرم پایه آن قرار دارد، برای حذف اثر جرم پایه بر نتایج اندازه‌گیری، مقادیر مقاومت به ترکیدن بر جرم پایه



شکل ۱۰. شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای اندود شده و فاقد اندود

آمده در این آزمون برای تعیین خواص مکانیکی ماده استفاده می‌شود.

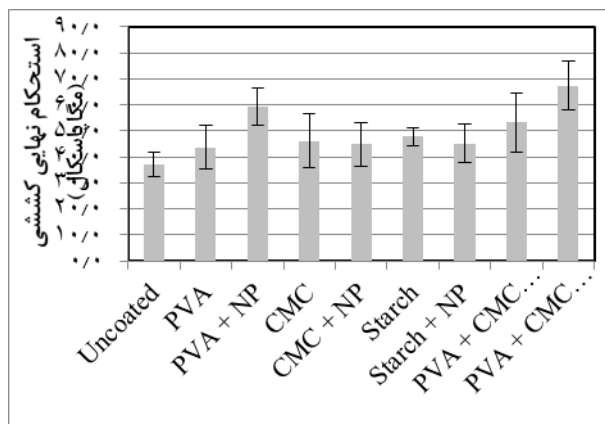
استحکام کششی یا استحکام نهایی کشش (UTS)، ماکزیمم تنش کششی است که نمونه قبل از شکست تحمل می‌کند و نسبت بار ماکزیمم به سطح مقطع اولیه نمونه تعریف می‌شود. این شاخص مقاومت کششی نیز نامیده می‌شود. استحکام نهایی کششی نمونه‌ها در شکل ۱۱ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزودن لایه اندود پلیمری روی سطح کاغذ مقاومت کششی کاغذ

آزمون کشش استاتیک

آزمون کشش یکی از آزمون‌های مکانیکی است که در آن نمونه تحت نیروی کششی تا نقطه شکست قرار می‌گیرد و این درحالی است که ازدیاد طول نیز بصورت همزمان با بار اعمالی ثبت می‌شود. منحنی تنش-کرنش مهندسی بر اساس مقادیر بار- ازدیاد طول رسم می‌شود و خروجی آزمون یک منحنی تنش/کرنش می‌باشد که نشان‌دهنده رفتار ماده تحت کشش است. داده‌های بدست

نانوذرات اکسید روی و کاغذ اندود شده با پلی‌وینیل الکل و نانوذرات اکسید روی به اندازه $67/8$ MPa و $59/5$ MPa دیده می‌شود.

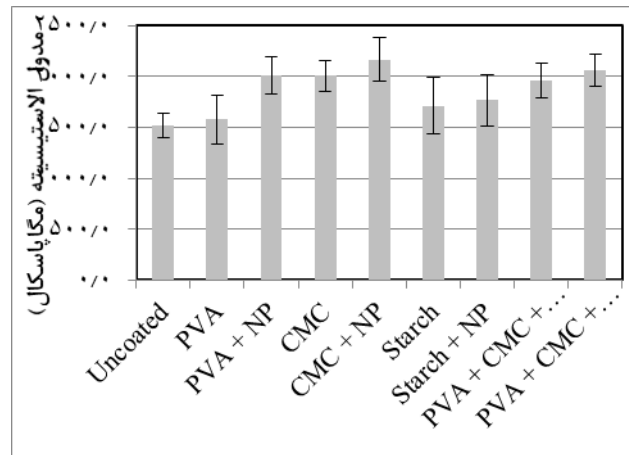
افزایش یافته است. بطوریکه کمترین مقدار مقاومت کششی به اندازه $37/12$ MPa در کاغذ فاقد اندود و بیشترین مقادیر آن به ترتیب در کاغذ اندود شده با مخلوط پلی‌وینیل‌الکل، نشاسته، کربوکسی متیل سلولز و



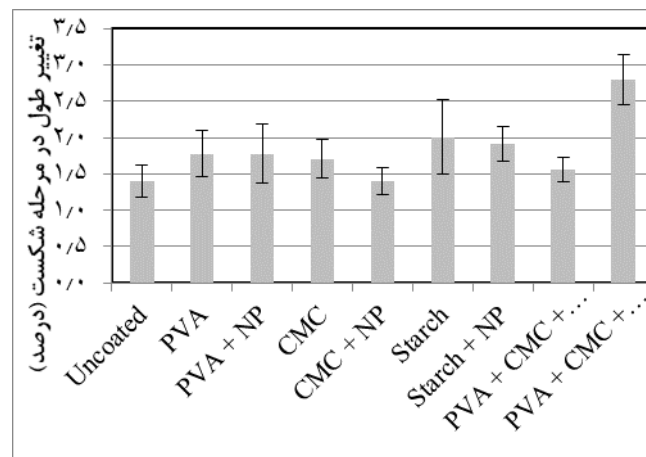
شکل ۱۱. استحکام نهایی کششی کاغذهای اندود شده و فاقد اندود

نمونه‌ها با اضافه شدن لایه اندود پلیمری افزایش در بعضی نمونه‌ها کاهش نشان می‌دهد. در کاغذ فاقد اندود، تغییر طول در مرحله شکست به اندازه $1/4$ درصد مشاهده شد. در نمونه کاغذ اندود شده با مخلوط پلی‌وینیل‌الکل، نشاسته، کربوکسی متیل سلولز و نانوذرات اکسید روی تغییر طول در مرحله شکست به مقدار $2/8$ درصد افزایش نشان داد. چقرمگی، میزان توانایی جذب انرژی ماده تا مرحله شکست می‌باشد و آن را برابر با سطح زیر منحنی تنش-کرنش می‌دانند. مقدار انرژی جذب شده یا چقرمگی کاغذهای اندود شده و فاقد اندود در شکل ۱۴ نشان داده شده است. کمترین میزان چقرمگی یا انرژی جذب شده با مقدار $96/89$ J مربوط به نمونه کاغذ فاقد اندود و بیشترین مقدار آن مربوط به نمونه کاغذ اندود شده با مخلوط پلی‌وینیل‌الکل، نشاسته، کربوکسی متیل سلولز و نانوذرات اکسید روی می‌باشد. چقرمگی یا توانایی جذب انرژی فاکتوری مهم در کاغذ و فیلم‌های مورد استفاده در بسته‌بندی می‌باشد.

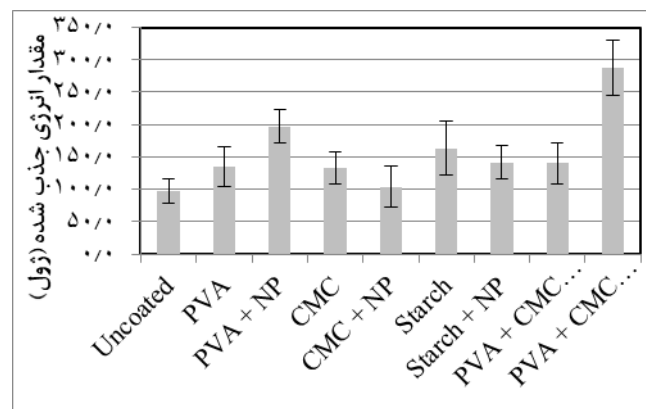
مدول الاستیسیته یا مدول یانگ، شیب بخش خطی منحنی تنش-کرنش مدول الاستیسیته می‌باشد. این پارامتر معیاری برای سفتی ماده است که همان مقاومت در برابر تغییر فرم می‌باشد. مدول الاستیسیته کاغذهای اندود شده و فاقد اندود در شکل ۱۲ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزودن لایه اندود پلیمری مدول الاستیسیته یا صلبیت نمونه‌ها افزایش یافته است. بطوریکه کمترین مقدار مدول الاستیسیته در نمونه کاغذ فاقد اندود به اندازه $1522/7$ MPa و بیشترین مقدار مدول الاستیسیته در نمونه کاغذ اندود شده با کربوکسی‌متیل سلولز و نانوذرات اکسید روی به اندازه $2165/2$ MPa دیده شد. درصد ازدیاد طول یا میزان قابلیت تغییر فرم پلاستیک، عموماً تغییر طول است که کرنش شکست یا درصد افزایش طول و کاهش سطح مقطع تعریف می‌شود. درصد ازدیاد طول یا تغییر طول در مرحله شکست نمونه‌های کاغذهای اندود شده و فاقد اندود در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود. تغییر طول در مرحله شکست برخی



شکل ۱۲. مدول الاستیسیته کششی کاغذهای اندود شده و فاقد اندود



شکل ۱۳. درصد ازدیاد طول کاغذهای اندود شده و فاقد اندود



شکل ۱۴. مقدار انرژی جذب شده کاغذهای اندود شده و فاقد اندود

نتیجه گیری

به منظور بررسی اثر اندود کاغذ با پلیمرهای زیست-تخریب پذیر و نانوذرات اکسید روی بر خواص مکانیکی و ممانعتی آن، مقوا پایه با پلیمرهای زیست تخریب پذیر

شامل پلی وینیل الکل، کربوکسی متیل سلولز، نشاسته و مخلوط سه پلیمر با و بدون نانوذرات دی اکسید روی به اندازه ۲۰ گرم در متر مربع اندود شد. خواص ممانعتی مقوا اندود شده نظیر نفوذپذیری نسبت به هوا (Gurley)،

در اثر اندود افزایش یافت به طوری که تیمار مخلوط پلی-وینیل الکل، کربوکسی متیل سلولز و نشاسته به همراه نانوذرات اکسید روی بالاترین نتایج را به خود اختصاص داد.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVTR) و نفوذپذیری نسبت به اکسیژن (OTR) و خواص مکانیکی آن اندازه-گیری و با مقوا فاقد اندود مقایسه شد. نتایج نشان داد اندود مقوا با پلیمر و نانوذرات اکسید روی موجب بهبود خواص ممانعتی شد و همچنین خواص مکانیکی نمونه ها

منابع

- [1] Coles, R., McDowell, D. and Kirwan, M.J., 2003. Food packaging technology. *Oxford, U.K.: Blackwell Publishing*. p 284.
- [2] Kopacic, S., Walzl, A., Zankel, A., Leitner, E. and Bauer, W., 2018. Alginate and chitosan as a functional barrier for paper-based packaging materials. *Coatings*, 8:235-250.
- [3] Ali, R. R., Rahman, W. W. A., Kasmani, R. M. and Ibrahim N., 2012. Starch based biofilms for green packaging. *Internation Journal of Chemical, Molecular, Materials and Metallurgical Engineering*, 6: 937-941.
- [4] Leja, K. and Lewandowicz, G., 2010. Polymer biodegradation and biodegradable polymers. *Polish Journal of Environment*, 19: 255-266.
- [5] Sharma, A., Kumawat, A., Chattopadhyay, S., Kanwar Khangarot, R., Misra R.D.K. and Misra, K. P., 2022. Low temperature induced red-shift in violet-blue emission from Zn(Al, Ag)O nanoparticles. *Advanced Performance Materials*, 37: 1629-1638.
- [6] Hu, X. L., Zhu, Y. J. and Wang, S. W., 2004. Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods. *Advanced Performance Materials*, 37: 1629-1638.
- [7] Jiang, J., Pi, J. and Cai, J., 2018. The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. Volume 2018 | Article ID 1062562 <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>.
- [8] Dehghani Firouzabadi, M. R. and Aliabadi, M., 2023. The comparison of coated paper properties with cellulose nanofiber-zinc nanooxide and starch zinc nanooxide. *Journal of forest and wood product*, 75(4): 377-386, (In Persian).
- [9] Agarwal, H., Venkat Kumar, S. and Rajeshkumar, S., 2017. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, 3:(4),406-413
- [10] Shi, L. E., Li, Z. H., Zheng, W., Zhao Y. F., Jin, Y. F. and Tang, Z. S., 2017. Synthesis, antibacterial activity, antibacterial mechanism and food applications of ZnO nanoparticles: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31: 173-186
- [11] Nazarnezhad, N., Mohammadi, E., Rezanezhad, Sh. And Asadpour, Gh., 2021. Evaluation of Strength, Optical and Antibacterial Properties of Treated Papers by Chitosan and Nano Zinc Oxide. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 12: 145-162, (In Persian).
- [12] ISO 15105-1:2007, Plastics - Film and sheeting - Determination of gas-transmission rate - Part 1: Differential-pressure methods.
- [13] ISO 2528:2017, Sheet materials - Determination of water vapour transmission rate (WVTR) - Gravimetric (dish) method.

- [14] ISO 5636-5:2013, Paper and board - Determination of air permeance (medium range) - Part 5: Gurley method.
- [15] ASTM D882-18, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
- [16] ISO 2758:2014, Paper - Determination of bursting strength.
- [17] Li, X. H., Xing, W. L. Jiang, Y. H. and Ding, Y. L., 2010. Antibacterial and physical properties of poly (vinyl chloride)-based film coated with ZnO nanoparticles. *Food Science and Technology International*. 16: 225.
- [18] Zeppa, C., Gouanve, F. and Espuche, E., 2009. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch clay nanocomposites: thermal, water sorption, and oxygen barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 112: 2044-2056.
- [19] Voon, H. C., Bhat, R., Easa, A. M., Liong, M. T. and Karim, A. A., 2012. Effect of addition of halloysite nanoclay and SiO₂ nanoparticles on barrier and mechanical properties of bovine gelatin films. *Food Bioprocess Technology*. 5: 1766 - 1774.

Investigation on coating of paperrboard with biodegradable polymers and Zinc Oxide nanoparticles on its mechanical and barrier properties

Abstract

This research has been carried out to determine the effects of coating of packaging paperboard with biodegradable polymers and zinc oxide nanoparticles on its mechanical and barrier properties. Zinc oxide nanoparticles were synthesized by solid-state reaction method and were characterized and analyzed by XRD, SEM and TEM techniques. The results showed that the zinc oxide nanoparticles had a suitable and relatively uniform granulation and had Wurtzite hexagonal morphology. Biodegradable polymers of polyvinyl alcohol, carboxymethylcellulose, starch and a mixture of them with and without zinc dioxide nanoparticles were used to coat the paper at a gramage of 20 g / m². Barrier properties of coated paper such as air permeability (Gurley), water vapor transmission rate (WVTR) and oxygen transmission rate (OTR) were measured. The results showed that coating the paper with polymer and zinc oxide nanoparticles improved the barrier properties. The mechanical properties of the samples were investigated by performing static tensile and burst resistance test. The results showed that the mechanical properties of the samples increased due to the coating, so that the treatment of a mixture of polyvinyl alcohol, carboxymethylcellulose and starch with zinc oxide nanoparticles had the highest results.

Keywords: coating, biodegradable polymers, zinc oxide nanoparticles, barrier properties, mechanical properties.

M. Roohani¹
F. Movahedi²
B. Kord³
A. Khakifirooz⁴

¹ Assistant Prof., Research Group of Cellulosic Materials and Packaging, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Ira

² Assistant Prof., Research Group of Cellulosic Materials and Packaging, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Iran

³ Assistant Prof., Research Group of Cellulosic Materials and Packaging, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Iran

⁴ Assistant Prof., Research Group of Cellulosic Materials and Packaging, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Iran

Corresponding author:
mroohani@standard.ac.ir

Received: 2023/03/25
Accepted: 2023/06/08