

بررسی ویژگی‌های ممانعتی کاغذهای پوشش دهی و تیمار شده با پلی‌کاپرولاکتون و نانومواد کریستال سلولز و اکسید روی

بردیا صدیقی^۱، نورالدین نظرنژاد^{۲*}، حسن شریفی^۳

۱- دانشجوی دکتری دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲- دانشیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۳- استادیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

(تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۱۱)

چکیده

در این پژوهش تاثیر تیمارهای مختلف نانومواد کریستال سلولز (NCC) و اکسید روی (ZNO) در حین ساخت کاغذ و همچنین پوشش دهی نمونه‌ها با همین نانومواد و پلی‌کاپرولاکتون (PCL) بر روی خواص ممانعتی کاغذها مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها بوسیله دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و پراش پرتو ایکس (XRD)، مورد مطالعه قرار گرفتند. در این پژوهش نانومواد و پلیمر با شرایط مشخص (نانوکریستال سلولز ۴ و ۶ درصد، نانواکسید روی ۳ درصد، پلی‌کاپرولاکتون ۱۰ درصد) درحین ساخت کاغذ و به عنوان پوشش به خمیر کاغذ و کاغذهای شاهد افزوده شدند. از پلی‌اکریل آمید کاتیونی بعنوان کمک نگه دارنده نانومواد درحین ساخت کاغذ استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که ویژگی‌های ممانعتی (جذب آب، عبور هوا، جذب روغن) کاغذهای تیمار شده با ترکیب همزمان نانومواد بهترین ویژگی‌های ممانعتی را داشته است. نانوکریستال سلولز در این افزایش بارزتر بوده است و کاغذهای تیمار شده با ترکیب همزمان نانومواد بهترین ویژگی‌های ممانعتی را داشته است. همچنین ویژگی‌های ممانعتی کاغذهای پوشش دهی شده با افزودن نانومواد افزایش یافته است که در این بین نقش اصلی در این افزایش را نانوکریستال سلولز داشته است و ترکیب همزمان نانومواد با پلی‌کاپرولاکتون دارای بهترین ویژگی‌ها می‌باشد. همچنین ویژگی‌های ممانعتی کاغذهای پوشش دهی شده به مراتب بالاتر از کاغذهای تیمار شده می‌باشد.

کلید واژگان: پلی‌کاپرولاکتون، نانوکریستال سلولز، نانواکسید روی، بسته‌بندی، پلیمر زیست تخریب پذیر.

* مسئول مکاتبات: nazarnezhad91@gmail.com

۱- مقدمه

امروزه به دلیل افزایش نگرانی‌های زیست محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای در جهت کاهش مضرات مواد بسته‌بندی، در کنار افزایش کیفیت و عمر انبارداری مواد غذایی صورت گرفته است و سبب تولید بسته‌های بر پایه پلیمرهای زیست تخریب پذیر شده است [۱]. عمده مواد پلیمری طبیعی که در ساخت فیلم‌ها و پوشش‌ها به کار می‌روند شامل پلی‌ساکاریدها، لیپیدها، پروتئین‌ها و یا ترکیبی از آن‌ها هستند که به علت ایجاد درصد پیوند هیدروژنی زیاد مورد توجه قرار گرفته اند.

صنعت بسته‌بندی یکی از مهمترین مصرف کنندگان کاغذ است، چنانکه حدود یک سوم از مواد مورد نیاز این صنعت مواد کاغذی و مقوا می‌باشند [۲]. به طور کلی، کاغذهای بسته‌بندی به مقاومت های مکانیکی و ویژگی‌های ممانعتی بالایی نیاز دارند. مهمترین ویژگی‌های ممانعتی کاغذهای بسته‌بندی، ویژگی‌های ممانعتی در برابر آب، گازها و روغن می‌باشد [۳]. به طور متداول بهبود خواص ممانعتی این کاغذها، با افزودن عوامل تقویت کننده سنتزی و مواد شیمیایی با پایه نفتی به پایانه تر کاغذسازی و استفاده از فناوری‌هایی همچون لمینیت، آهار درونی، آهار سطحی و اندود بدست می‌آید [۲].

گروهی از نانومواد معروف به نانومواد زیستی، منشأ زیستی دارند؛ بنابراین می‌توان گفت این دسته از مواد زیست سازگار، زیست تخریب پذیر و تجدید پذیرند [۴]. از جمله مهمترین نانومواد زیستی نانوکریستال سلولز (NCC) می‌باشند که در شکل ۱ مشاهده می‌شود و به دلیل ویژگی‌های ذاتی جالب، از جمله سطح ویژه زیاد، نسبت طول به قطر زیاد، فراوانی منابع، دانسیته کم، مقاومت مکانیکی بالا، قابلیت تجدید پذیری و زیست تخریب پذیری مورد توجه زیادی قرار گرفته اند [۵]. این ماده نوعی پلیمر طبیعی با خواص زیستی است که قوی‌تر از استیل بوده و سبک وزن و بادوام است و می‌تواند به عنوان عامل تقویت کننده برای بهبود خواص پلیمرها استفاده شود. به دلیل ویژگی‌های مکانیکی مطلوب و توانایی تشکیل شبکه و

فیلم خوب، این ماده به عنوان تقویت کننده عالی برای محصولات پلیمری مورد توجه قرار گرفته است [۶]. NCC در سطح خود دارای گروه‌های هیدروکسیل زیادی می‌باشد که این گروه‌ها در ابعاد نانو و با افزایش سطح ویژه در واحد حجم افزایش می‌یابند. بنابراین افزودن NCC به خمیر کاغذ باعث افزایش پیوندهای هیدروژنی میان الیاف خمیر و NCC می‌شود و متعاقب آن می‌تواند منجر به افزایش ویژگی‌های مقاومتی کاغذ تولیدی شود [۷].

نانوذرات اکسید روی (ZnO)، از جمله نانو پر کننده‌هایی می‌باشد [۸، ۹] که علاوه بر ارزانی و غیر سمی بودن [۱۰] و [۱۱]، به دلیل قابلیت‌هایی همچون شفافیت در ناحیه مرئی، جذب نور مناسب، ضریب ثابت دی الکتریک پایین و خواص فیزیکی و شیمیایی پایدار [۱۲] و [۱۳] در صنعت، جهت بسته‌بندی نانوکامپوزیتی مواد غذایی استفاده می‌شوند [۱۴ و ۱۵].

نکته بسیار مهم در استفاده از این مواد این است که اگر بتوان مقدار بیشتری از این مواد مقاومت دهنده را جذب سطح الیاف نمود، پیوند پذیری الیاف افزایش یافته و در نهایت مقاومت‌های کاغذ حاصله افزایش می‌یابد. اما به دلیل استفاده تک مرحله‌ای از آن‌ها در روش‌های متداول، امکان جذب مقدار بیشتری از این پلیمرها وجود ندارد [۱۶]. این مواد در ساخت کاغذ، معمولاً به عنوان مواد تقویت کننده ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ استفاده می‌شوند [۱۷].

افزودنی‌های فراوانی در پایانه تر کاغذسازی معمولاً در قسمت‌های متفاوتی، برای اهداف معین، استفاده می‌شوند. افزودنی‌هایی چون پلی‌اکریل آمید کاتیونی ($CPAM^3$) [۱۸] به سبب ماهیت خود، معمولاً به طور گسترده در فرآیند کاغذسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

همچنین برای پوشش دهی کاغذها علاوه بر نانومواد فوق از پلیمر پلی‌کاپرولاکتون (PCL^4) که یک پلی استر شبه بلوری و خطی با قابلیت بلورینگی بالا و از خانواده‌ی پلی‌استرهای آلیفاتیک زیست تخریب پذیر گرمانرم با توالی واحدهای متیلن

2. zinc oxide nanoparticle
3. Cationic polyacrylamide
4. polycaprolactone

1. nanocrystalline cellulose

ارگانسیم‌های زیادی قادر به تخریب آنزیمی آن می‌باشند [۲۴]. فقدان گروه‌های عاملی در پیکره پلیمری، توسعه کاربرد آن را محدود کرده است. از این رو، در شکل ۲ ایجاد گروه‌های عاملی آویزان در طول زنجیر پلی‌استری یا تشکیل قطعه E-کاپرولاکتون با گلیکولید برای بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی آن پیشنهاد شده است [۲۵ و ۲۶].

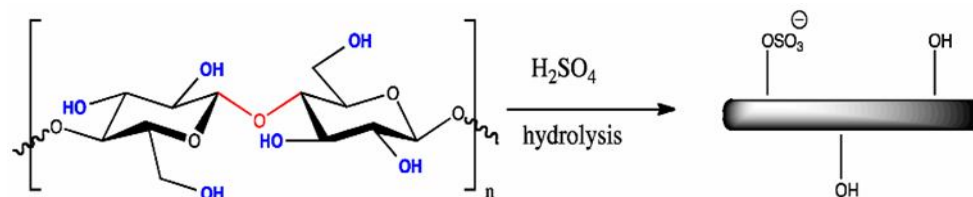


Fig 1 The structure of rod like cellulose nanocrystals made of cellulose fibers by acidic hydrolysis

است. علاوه بر این، NCC مسیر پرپیچ و خمی برای عبور مولکول‌های نفوذ کننده فراهم می‌کند [۲۷]. Khwalia و همکاران (۲۰۱۰) مطالعه‌ای بر روی پوشش‌های پلیمر زیستی روی کاغذ بسته‌بندی مواد غذایی نمودند، نتایج نشان داد که این پوشش‌ها انتقال اضافی رطوبت را در محصولات غذایی به تأخیر می‌اندازند و موانع خوبی برای روغن و اکسیژن هستند. از طرفی قابل تجزیه زیستی بوده و توانایی جایگزینی پوشش‌های مصنوعی متداول کاغذ و مقوا را دارا می‌باشند [۲۸].

Roohani و همکاران (۲۰۰۸) روی خواص بازدارندگی NCC در ماتریس پلیمری PVA تحقیق کردند. نتایج نشان داد که افزودن NCC با کاهش جذب رطوبت، نفوذپذیری به بخار آب، سرعت انتقال اکسیژن، و سرعت انتقال بخار مواد شیمیایی موجب بهبود خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. بهبود خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌ها به درجه تبلور بالای NCC و واکنش شدید بین گروه‌های هیدروکسیلی NCC زنجیره پلیمری PVA نسبت داده شد که نشان دهنده پخش خوب و چسبندگی مطلوب NCC و ماتریس PVA

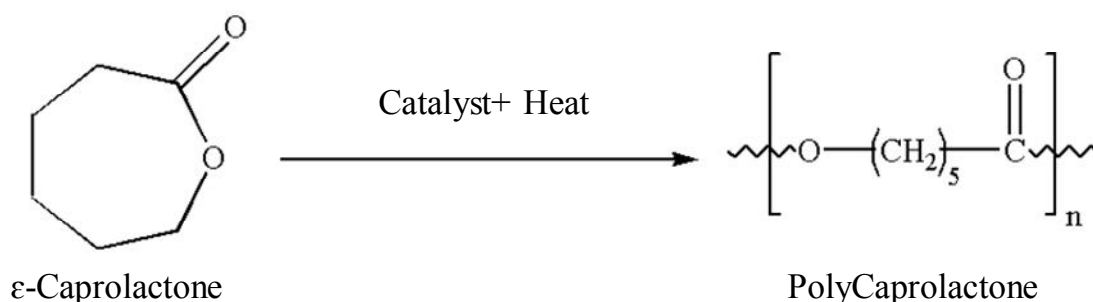


Fig 2 Polycaprolacton structure

کامپوزیت‌ها بسیار شکل پذیر باقی ماندند. در غلظت بالای نانو اکسید روی، نانوکامپوزیت‌ها، مقاومت کششی و مدول یانگ بالاتری نشان دادند. همچنین با توجه به مورفولوژی

Rescek و همکارانش در سال (۲۰۱۰) بر روی خواص مکانیکی و ممانعتی نانوکامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون - نانو اکسید روی تحقیق کردند. تست‌های کشش نشان داد که

FESEM مدل mira 3 ساخت شرکت Tescan جمهوری چک استفاده گردید و برای تعیین وضعیت پیوندها و گروه‌های واکنشگر از دستگاه FTIR مدل Cary 630 ساخت شرکت Agilent آمریکا استفاده گردید.

۲-۲- تهیه محلول‌های پوشش دهی و روش

پوشش دهی کاغذها

محلول ده درصد وزنی PCL از حل نمودن این پلیمر در استیک اسید ۸۰٪ توسط همزن مغناطیسی با قدرت ۴۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه بدست آمد؛ محلول سه درصد وزنی ZnO از حل نمودن آن در استیک اسید ۸۰٪ توسط دستگاه فراصوت در مدت یک دقیقه بدست آمد و سوسپانسیون ۴ و ۶ درصد وزنی NCC بمدت ۳ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت تا سوسپانسیون یکنواختی ایجاد شود (روش ساخت NCC مطابق با کار صورت گرفته در پژوهش پیشین می‌باشد) [۳۰]. در اختلاط سه‌گانه مواد، محلول‌های نانومواد به محلول PCL افزوده شد و به مدت ۱ ساعت در دمای °C ۳۵ و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شدند. در اختلاط دوگانه مواد، ابتدا محلول‌های ZnO و NCC به صورت جداگانه به محلول PCL افزوده شده و سپس به مدت ۱ ساعت و در دمای °C ۳۵ و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شدند. کاغذهای دست‌ساز از خمیر کرافت رنگبری شده الیاف بلند وارداتی پالایش شده، با وزن پایه $120 \pm 5 \text{ g/m}^2$ طبق استاندارد TAPPI T205 SP-95 ساخته شد و محلول‌های پوشش دهی بر روی کاغذها اعمال گردید. جهت این کار، مقدار ۲۰CC از محلول پوشش دهی به‌طور یکنواخت بر روی هر کاغذ پخش شد. سپس نمونه‌ها توسط گیره در یک قاب چوبی مهار شده و در نهایت هوا خشک شدند. وزن هر یک از کاغذهای دست‌ساز پس از پوشش‌دهی بین ۲/۲ تا ۲/۷ گرم بوده است.

۲-۳- ساخت کاغذ با نانومواد

کاغذهای دست‌ساز از خمیرهای با تیمارهای مختلف و با گراماژ $120 \pm 5 \text{ g/m}^2$ ، مطابق با استاندارد TAPPI T205 SP-95 ساخته شد. لازم به ذکر است که از CPAM به

ذرات، نفوذپذیری به اکسیژن نیز تا ۶۰٪ کاهش یافت [۲۹]. در این پژوهش تأثیر کاغذهای پوشش دهی و تیمار شده با پلیمر PCL و نانومواد NCC و ZnO و ترکیب آن‌ها بر روی خواص ممانعت به جذب رطوبت، بخار آب و جذب روغن جهت استفاده در صنایع بسته‌بندی (مثل صنایع بسته بندی غذایی و دارویی) بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

PCL با وزن مولکولی 80000 g/mol و دانسیته 1.2 g/cm^3 از شرکت زیگما آلدريج و ZnO با اندازه ذرات متوسط ۲۵ نانومتر از شرکت پیشگامان نانومواد ایرانیان خریداری شدند. آلفا سلولز حاصل از لیتر پنبه با خلوص ۹۵٪ و درجه پلیمریزاسیون ۱۹۰۰ از شرکت لیتر پاک بهشهر مازندران خریداری شده و NCC از آلفا سلولز با روش هیدرولیز اسیدی در آزمایشگاه ساخته شد. خمیر کاغذ مورد استفاده از نوع خمیر کرافت رنگبری شده الیاف بلند وارداتی است که از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. CPAM با وزن مولکولی هفت میلیون گرم بر مول و مقدار ماده جامد ۲۵٪ از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. روغن پارافین آزمایشگاهی با جرم مولکولی $92/1 \text{ g/mol}$ ، دانسیته 0.92 g/cm^3 و دمای ذوب °C ۳۷ از شرکت دکتر مجللی ایران تهیه شد و رنگ قرمز محلول در روغن (Sudan III) از شرکت Biomedicals هلند خریداری و استفاده شد. اسید استیک بعنوان حلال با دانسیته 1.0511 g/cm^3 در دمای °C ۲۰، نقطه جوش °C ۱۱۸/۸ - ۱۱۸/۳ و درجه خلوص ۹۹٪ از شرکت کارلو آلبا فرانسه مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۱- تعیین مشخصات با استفاده از

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

(FESEM^۵) و طیف سنجی فروسرخ با تبدیل

فوریه (FTIR^۶)

جهت بررسی پراکنش نانومواد در کاغذها از دستگاه

5. Field Emission Scanning Electron Microscopy

6. Fourier transform infrared spectroscopy

مقدار ۰/۰۲٪ به عنوان کمک نگه دارنده نانومواد استفاده شد؛ همچنین ZnO به مقدار ۳ درصد و NCC در دو سطح ۴ و ۶ درصد به عنوان عوامل بهبود دهنده خواص ممانعتی استفاده شدند.

۲-۴- تعیین ممانعت به جذب آب، عبور هوا و

جذب روغن

برای تعیین ویژگی‌های کاغذ، نمونه‌ها در شرایط کلیما (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. اندازه گیری ممانعت به جذب آب نمونه‌ها با استاندارد TAPPI T 441 om- 04 و به روش کاب^۷، ممانعت به عبور هوا با دستگاه تراکم سنج^۸ مطابق با استاندارد om- 02 TAPPI T460 و ممانعت به جذب روغن مطابق با استاندارد TAPPI T 507 cm- 99 اندازه‌گیری شدند.

۲-۵- روش آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار آماری SPSS 16، از طرح کاملاً تصادفی با آنالیز واریانس یک طرفه و در نهایت، گروه بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن (در سطح ۰/۰۵) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نمونه ها توسط میکروسکوپ

الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

مطابق شکل‌های (۳ و ۴)، ذرات NCC دارای قطری در حدود ۵۰-۱۰ نانومتر و ZnO ۱۰-۱۰۰ نانومتر می‌باشند. به منظور بررسی اثرات نانومواد در ریز ساختار کاغذهای پوشش دهی و تیمار شده توسط دستگاه FESEM تصویر برداری شدند. شکل‌های (۳ و ۴، a) پخش ۳٪ ZnO را در کاغذ نشان می‌دهند. این شکل‌ها، تشکیل شدن ساختار بین لایه‌ای را

مشخص می‌کنند که ZnO به خوبی، به صورت یکنواخت و با تجمع بسیار ناچیز در ماتریس کاغذها پخش شده‌اند. شکل‌های (۳ و ۴، b) نشان می‌دهند که در کاغذ پوشش دهی شده با ۶٪ NCC - ۱۰٪ PCL و تیمار شده با ۶٪ NCC، پس از افزودن ۶٪ NCC، تجمع خاصی مشاهده نشد. این موضوع نشان دهنده سطحی صاف و ترک‌های بسیار کم، با پخش یکنواخت مواد می‌باشد. در واقع با افزودن مقدار ۶ درصد NCC، تغییر ویژه‌ای در ریز ساختار و همچنین حباب و زبری در کاغذها ایجاد نشد. این شواهد نشان می‌دهند که NCC به خوبی و به طور یکنواخت در کاغذها پخش شده و همین موضوع باعث ایجاد سطح تماس بالا با زنجیره‌های پلیمر و ایجاد ساختاری منسجم و تعاملی قوی با ماتریس پلیمری و الیاف شده است [۱۲ و ۳۱]. شکل‌های (۳ و ۴، c) که تصویر میکروسکوپی کاغذهای پوشش دهی شده با ۱۰٪ PCL ۳٪ ZnO - ۶٪ NCC و تیمار شده با ۳٪ ZnO - ۶٪ NCC را نشان می‌دهند که ZnO به خوبی، به صورت یکنواخت و با تجمع بسیار ناچیز درون ماتریس پلیمر پخش شده است و پس از افزودن ۶٪ NCC، تجمع خاصی در کاغذ پوشش دهی و تیمار شده مشاهده نشد. این موضوع نشان دهنده سطحی صاف با ترک‌های بسیار کم، در کاغذها می‌باشد [۱۴ و ۳۱]. در واقع با افزودن مقدار ۶٪ NCC و ۳٪ ZnO، تغییر ویژه‌ای در ریز ساختار کاغذها و همچنین حباب و زبری در آن‌ها ایجاد نشد. این شواهد نشان می‌دهند که نانومواد به خوبی و به طور یکنواخت در کاغذها پخش شده و این موضوع باعث ایجاد سطح تماسی بالا با زنجیره‌های پلیمر در کاغذهای پوشش دهی شده، زنجیره‌های سلولزی در خمیر کاغذ و ایجاد ساختاری منسجم و تعاملی قوی با ماتریس پلیمری و کاغذ شده است. همچنین پخش یکنواخت نانوذرات در ساختار کاغذهای پوشش دهی شده و تیمار شده، می‌تواند منجر به بهبود خواص ممانعتی زیست نانوکامپوزیت‌ها شود و آن‌ها را تقویت کند می‌باشد [۳۲].

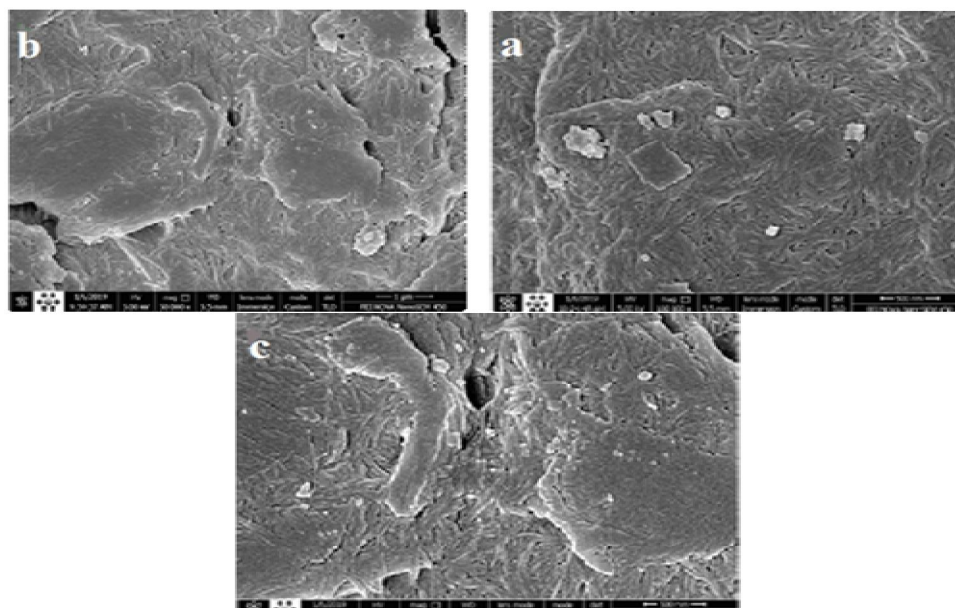


Fig 3 FESEM images of the microstructure and surfaces of the coated papers whit PCL 10% - ZnO 3% (a), PCL 10% - NCC 6% (b), PCL 10% - NCC 6% - ZnO 3% (c)

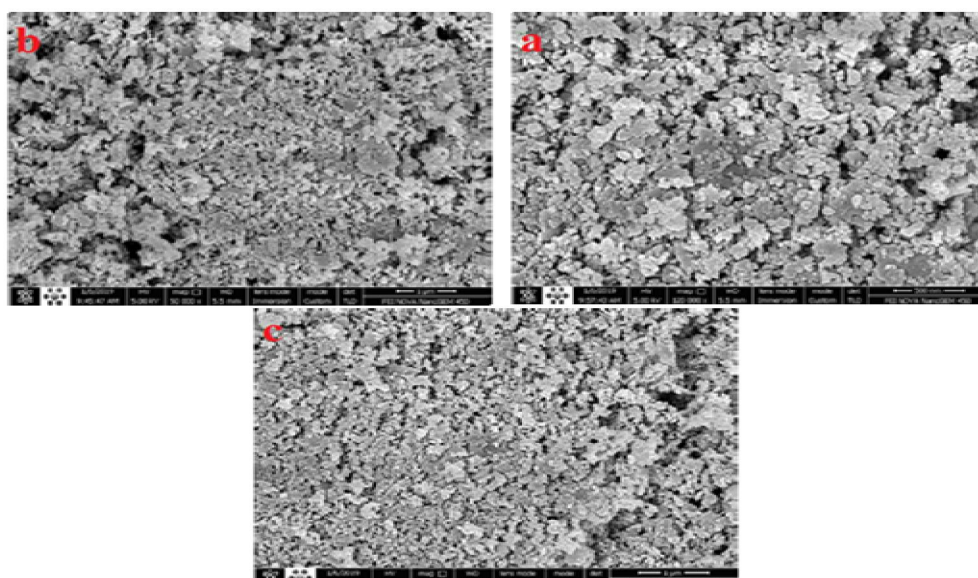


Fig 4 FESEM images of the microstructure and surfaces of the treated papers whit ZnO 3% (a), NCC 6% (b), NCC 6% - ZnO 3% (c)

مربوط به کشیدگی گروه‌های هیدروکسیل NCC و لرزش آن‌ها نسبت داده شده است [۳۳]. پیک‌های موجود در نقاط 1314 cm^{-1} و 1160 cm^{-1} به ترتیب به دلیل لرزش ارتعاش گروه‌های CH_2 و کشیدگی نامتقارن C-O-C در سلولز می‌باشند. پیک 1550 cm^{-1} مربوط به حلقه آروماتیک C=C می‌باشد. تمام محلول‌های پوشش PCL محلول پوشش دهی می‌باشد. نشان دهنده دهی پیک مشخصی در 1735 cm^{-1} داشتند که نشان دهنده وجود گروه‌های کششی C=O در PCL می‌باشد [۳۴]. همچنین این پیک، در ترکیب‌های دوگانه و سه‌گانه با NCC 6% به حداقل رسید که می‌تواند به این دلیل باشد که این

۳-۲- طیف سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه

(FTIR)

مطابق شکل ۵، دو پیک در نقاط 1050 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} را نشان می‌دهد که می‌توان آن‌ها را به کشش‌های لرزشی گروه‌های C-H و C-O مرتبط دانست. پیک 2900 cm^{-1} به علت کشش و لرزش گروه‌های اشباع شده آلیفاتیک C-H در NCC می‌باشد. طیف عریض 3150 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} نشان دهنده قابلیت آبدوستی سلولز به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل آن می‌باشد. پیک موجود در نقطه 3360 cm^{-1}

گروه‌های CH_3 و CH_2 در کاغذ می‌باشد [۳۴]. همچنین پیک در 1450 cm^{-1} به دلیل دگرگونی پیوندهای C-H می‌باشد و کریستالی بودن سلولز را مشخص می‌کند [۳۶].

پیوند کاهش یافته و مواد پوشش دهی با هم واکنش داده و پیوند برقرار کرده‌اند [۳۴ و ۳۵]. پیک‌های موجود در 1360 cm^{-1} و 1050 cm^{-1} می‌تواند مربوط به کشش و خمش

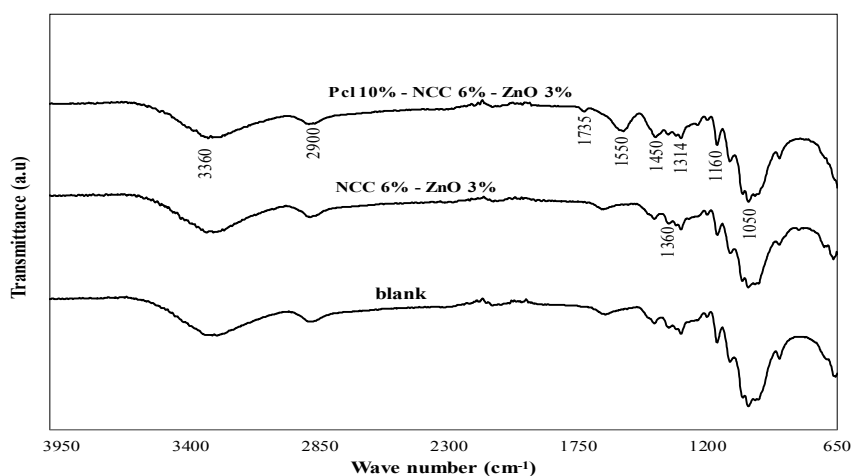


Fig 5 Infrared spectroscopy of the blank papers, treated papers with NCC 6% - ZnO 3% and coated papers with PCL 10% - NCC 6% - ZnO 3%

نتایج حاصل از اندازه‌گیری وزن پایه کاغذهای پوشش دهی و تیمار شده نشان داد که با افزایش سطح از ۴ به ۶ درصد NCC، وزن پایه کاغذها افزایش یافته است. همچنین افزودن PCL منجر به افزایش سطح پوشش بر روی کاغذ می‌شود. بیشترین مقدار وزن پایه در کاغذهای پوشش دهی شده، مربوط به PCL 10% - NCC 6% - ZnO 3% و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد با مقادیر به ترتیب ۱۲۳/۸ و ۱۱۷/۱۴ گرم بر متر مربع و در کاغذهای تیمار شده، بیشترین مقدار مربوط به NCC 6% - ZnO 3% و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد با مقادیر به ترتیب ۱۲۱/۸۴ و ۱۱۷/۱۴ گرم بر متر مربع می‌باشد.

۳-۳- وزن پایه

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود رسوب محلول پوشش روی بستر سلولزی کاغذی منجر به افزایش ضخامت شد. این رسوب موجب شکل‌گیری یک لایه پوشش می‌شود که ضخامت این لایه پوشش شکل گرفته تحت تاثیر طبیعت پلیمر و مقدار مواد جامد محلول پوشش می‌باشد [۳۷]. همچنین در تیمار کاغذ، محلول نانومواد در فضای بین الیاف سلولزی قرار گرفت و همچنین وجود پلی‌اکریل آمید کاتیونی در محلول ساخت کاغذ می‌تواند، هم سبب تجمع نرمه‌ها و الیاف در کنار هم شود و هم تا حدی سبب برقراری پیوند بین این نانومواد؛ خصوصاً NCC با الیاف سلولزی کاغذ شود.

Table 1 Basis weight values of the blank, coated and treated papers with different percentages of the materials.

Treatments levels	Basis weight (g/m^2)	
	coated papers	*Treated papers
Blank	117/14 \pm 0/04 ^f	117/14 \pm 0/04 ^f
PCL 10% - ZnO 3%	118/36 \pm 0/02 ^e	119/66 \pm 0/02 ^e
PCL 10% - NCC 4%	119/17 \pm 0/06 ^d	120/04 \pm 0/06 ^d
PCL 10% - NCC 6%	120/27 \pm 0/02 ^c	120/21 \pm 0/04 ^c
PCL 10% - NCC 4% - ZnO 3%	122/5 \pm 0/1 ^b	121/02 \pm 0/06 ^b
PCL 10% - NCC 6% - ZnO 3%	123/08 \pm 0/02 ^a	121/84 \pm 0/04 ^a

* Absence of PCL

۳-۴- اندازه‌گیری خواص ممانعتی

۳-۴-۱- جذب آب

آب یک ترکیب حیاتی است که می‌تواند به مواد بسته‌بندی نفوذ کند و کیفیت مواد غذایی را کاهش دهد. کنترل نفوذپذیری به آب برای جلوگیری از انتقال رطوبت که می‌تواند بر روی کیفیت مواد غذایی در طول ذخیره سازی تأثیر بگذارد مهم است. مطابق نتایج بدست آمده واقع در شکل‌های (۶ و ۷)، در کاغذهای پوشش دهی شده، بالاترین میزان جذب آب مربوط به نمونه بدون پوشش (شاهد) و کمترین مربوط به پوشش با ۳٪ ZnO - ۶٪ NCC - ۱۰٪ PCL به ترتیب به مقدار ۷۹/۳۱ و ۲۰/۶۶ گرم بر متر مربع بود و برای کاغذهای تیمار شده بیشترین میزان جذب آب مربوط به نمونه شاهد و کمترین مربوط به کاغذ تیمار شده با ۶٪ NCC - ۳٪ ZnO، به ترتیب به مقدار ۷۹/۳۱ و ۶۷/۳۲ گرم بر متر مربع بوده است. با بالاتر رفتن سطح پوشش جذب آب کاغذ کاهش یافت. فاکتور وزن پوشش مهمترین تأثیر را روی کاغذهای پوشش دهی و تیمار شده دارد. با افزایش وزن

پوشش نفوذپذیری به آب کاهش می‌یابد. در یک شبکه کاغذی مولکول‌های آب تنها از طریق الیاف جذب نمی‌شوند، بلکه حفره‌های بین الیاف هم در جذب آب تأثیر دارند. در تمامی سطوح مورد مطالعه با افزایش NCC از ۴٪ به ۶٪ جذب آب کاهش می‌یابد. به علاوه وجود PCL در کاغذهای پوشش دهی شده سبب چسبندگی این ماده به سطح کاغذ شده و علاوه بر پر کردن بخش‌های نازک و منافذ کاغذ، موجب تشکیل یک لایه سطحی بر روی آن می‌شود تا نسبت به نمونه شاهد تغییر قابل ملاحظه‌ای در وزن و مقاومت به جذب آب در کاغذ ایجاد کند. همچنین با افزودن ZnO به PCL - NCC در کاغذهای پوشش دهی شده و ZnO به NCC در کاغذهای تیمار شده، ممانعت به جذب آب بدلیل کاهش منافذ و حفره‌ها در کاغذها بهبود یافت. نتایج بدست آمده با مشاهدات Guillaumem و همکاران (۲۰۱۰)، Aloui و همکاران (۲۰۱۱) مطابقت داشت [۳۷ و ۳۸].

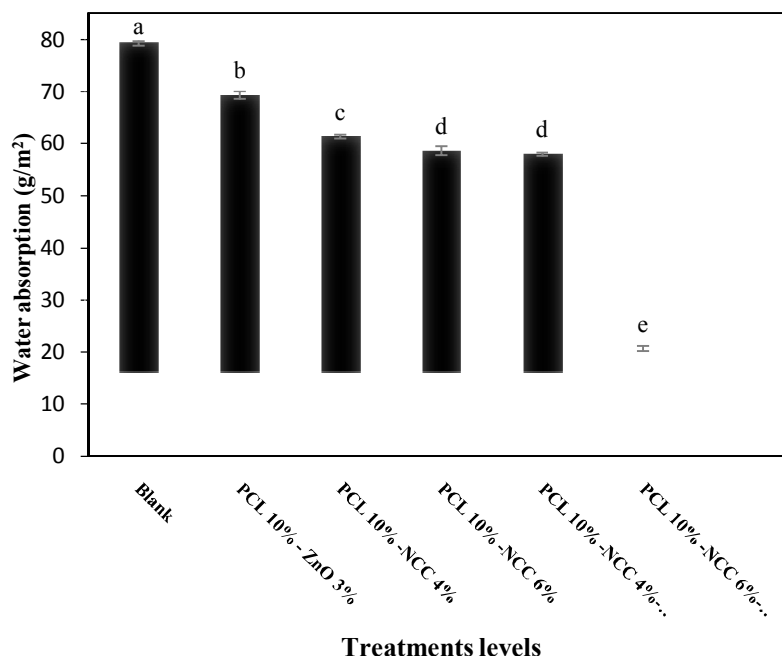


Fig 6 Water absorption values (Cobb test) the blank paper and coated papers with different percentages of coating materials

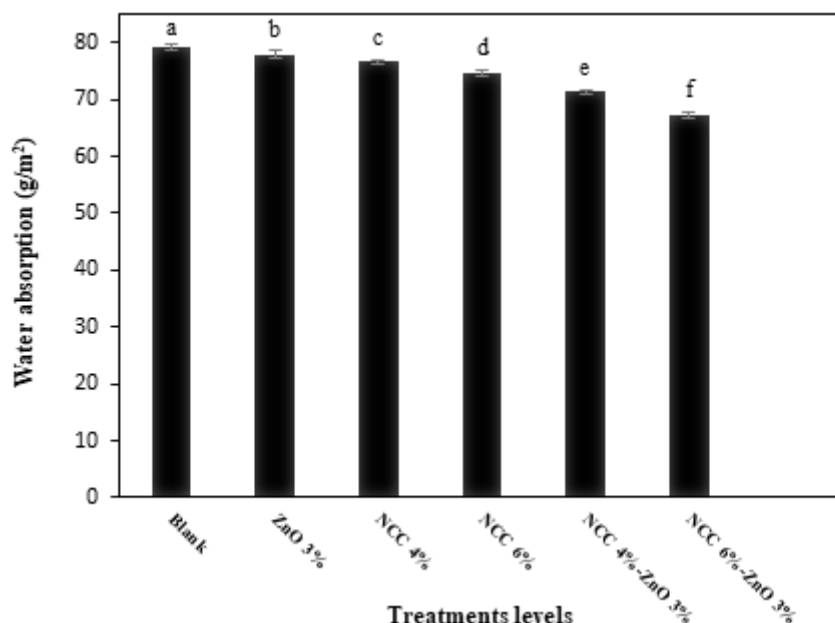


Fig 7 Water absorption values (Cobb test) the blank paper and treated papers with nanomaterials

۳-۴-۲- مقاومت به عبور هوا

مطابق نتایج بدست آمده از شکل‌های (۸ و ۹)، استفاده از ZnO و NCC مقاومت به عبور هوا را به میزان قابل توجهی افزایش داد. این افزایش در همه سطوح پوشش قابل مشاهده بود و در سطح 3% ZnO - 6% NCC - 10% PCL بیشترین مقدار و در نمونه شاهد کمترین مقدار به ترتیب ۸۹۲ و ۳۲۳ ثانیه بود و در کاغذهای تیمار شده، بیشترین مقدار مربوط به 3% ZnO - 6% NCC و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد به ترتیب ۵۶۳ و ۳۲۳ ثانیه بوده است. با افزایش وزن و مقدار نانومواد مقاومت به عبور هوای کاغذ افزایش یافت که با نتایج Tihminlioglu و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت داشت [۳۹]. وجود PCL در محلول پوشش دهی، سبب ایجاد مقاومت به عبور هوای بیشتر کاغذ شد. به دلیل اینکه این ماده سبب پخش همگن نانومواد در سطح کاغذ می‌شود در نتیجه با ایجاد یک فیلم یکنواخت مقاومت به عبور هوای بهتری را در کاغذ ایجاد می‌کند که با نتایج McHugh و Krochta (۱۹۹۴) مطابقت دارد [۴۰]. ترکیب این سه ماده در فرایند پوشش دهی، به دلیل تشکیل یک لایه پلیمری در سطح کاغذ و ایجاد اتصال با الیاف سطح کاغذ و همچنین افزایش ضخامت کاغذ منجر به افزایش مقاومت به عبور هوای کاغذها می‌گردد [۴۱]. علاوه بر درگیری مکانیکی بین پلیمرها با الیاف سلولزی که باعث افزایش مقاومت‌ها می‌گردد، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین ترکیب‌های پوشش دهی و

نانومواد با گروه‌های هیدروکسیل سطح و درون الیاف بدلیل وجود NCC افزایش می‌یابد؛ زیرا درهم رفتگی و حتی پیوند شیمیایی بین سه ترکیب مورد استفاده در پوشش و نانومواد در حین ساخت کاغذ و همچنین پیوند شیمیایی و درهم رفتگی مکانیکی آن‌ها با الیاف کاغذ بخصوص NCC و تا حدودی ZnO موجود در ترکیب، منجر به بهبود و افزایش مقاومت کاغذها گردیده است. به علاوه اینکه انعطاف پذیری بیشتر الیاف پالایش شده، باعث نفوذ بیشتر نانومواد و PCL در ساختار کاغذها می‌شود تا مقاومت به عبور هوای کاغذها افزایش یابد [۴۲]. از علل دیگر می‌توان به پیوندهای هیدروژنی و کووالانسی بین گروه‌های هیدروکسیل کاغذ با ZnO اشاره کرد که می‌تواند باعث بهبود پیوندهای بین مولکولی بین کاغذ و ترکیب‌های پوشش دهی و نانومواد در حین ساخت کاغذ شود [۴۳]. به علاوه NCC با پرکردن فضاهای بین سلولی، باعث نزدیک شدن سلولزها به همدیگر شده که منجر به افزایش این خاصیت مانع‌کننده کاغذ نهایی شده است [۴۴]. همچنین استفاده همزمان نانومواد باعث بهبود خاصیت مقاومت به عبور هوای کاغذ گردید. با افزودن هر دو نانوماده افزایش توانمندی پیوندپذیری بین ذرات NCC و ZnO از یک طرف و همچنین پیوند این ذرات با گروه‌های واکنش‌پذیر سطح و درون الیاف از طرف دیگر، مقاومت‌ها را بیشتر افزایش داده است.

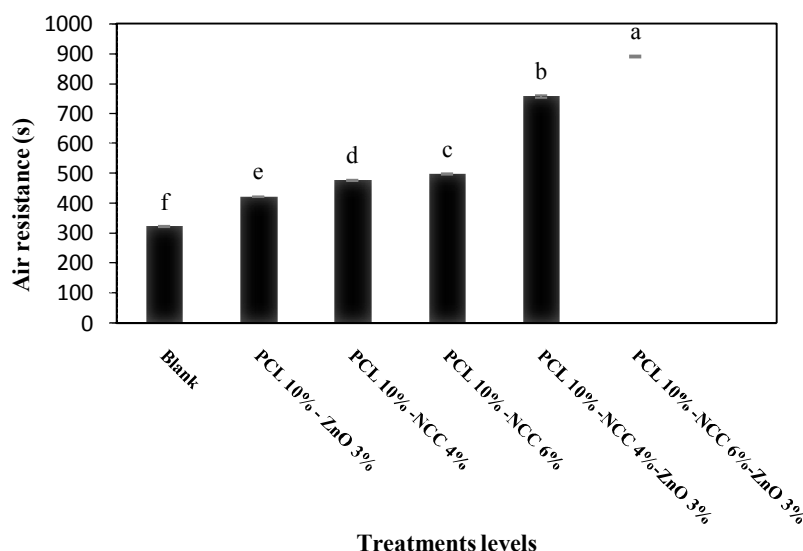


Fig 8 Air resistance values of the blank paper and coated papers with different percentages of coating materials

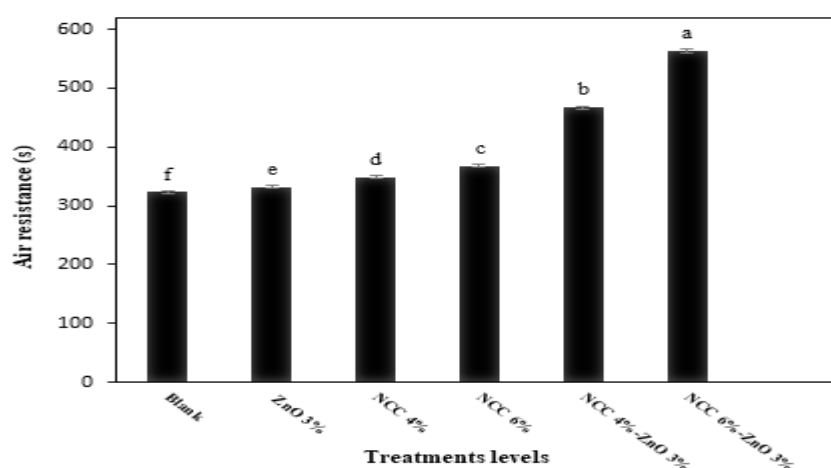


Fig 9 Air resistance values of the blank paper and treated papers with nanomaterials

۳-۴-۳- مقاومت به جذب روغن

مطابق با شکل‌های (۱۰ و ۱۱) و با توجه به نتایج، بالاترین میزان مقاومت به نفوذ چربی در کاغذهای پوشش دهی شده مربوط به PCL 10% - NCC 6% - ZnO 3% و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد به ترتیب به میزان 92 mm^2 و 162 mm^2 بود و بیشترین مقدار در کاغذهای تیمار شده مربوط به PCL 10% - NCC 6% - ZnO 3% و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد به ترتیب به میزان 117 mm^2 و 162 mm^2 بود. با افزایش وزن پوشش مقاومت به نفوذ چربی افزایش یافت. با افزایش زمان، مساحت نقاط چربی برای تمامی نمونه‌ها افزایش یافت و برای نمونه شاهد در همان لحظات ابتدایی شروع آزمایش بیشترین روغن را جذب کرده و در

برابر روغن نفوذپذیر بودند. از علل دیگر نفوذ چربی می‌توان به عدم یکنواختی در پخش الیاف در هنگام ساخت کاغذ و در نتیجه دانسیته متفاوت در نقاط مختلف کاغذ و نوع و مقدار پیوندهای شیمیایی متفاوت بین الیاف در قسمت‌های مختلف کاغذ اشاره کرد. همچنین با افزودن ZnO و افزایش درصد NCC منافذ کاغذ پر شده و تا حدی مانع از نفوذ و جذب روغن در کاغذ می‌شوند.

همچنین PCL می‌تواند سبب چسبندگی این پلیمر به سطح کاغذ شده و علاوه بر پر کردن بخش‌های نازک و منافذ کاغذ، موجب تشکیل یک لایه سطحی بر روی آن می‌شود و نسبت به نمونه شاهد تغییر قابل ملاحظه‌ای در وزن و مقاومت به نفوذ چربی به کاغذ ایجاد کرده است.

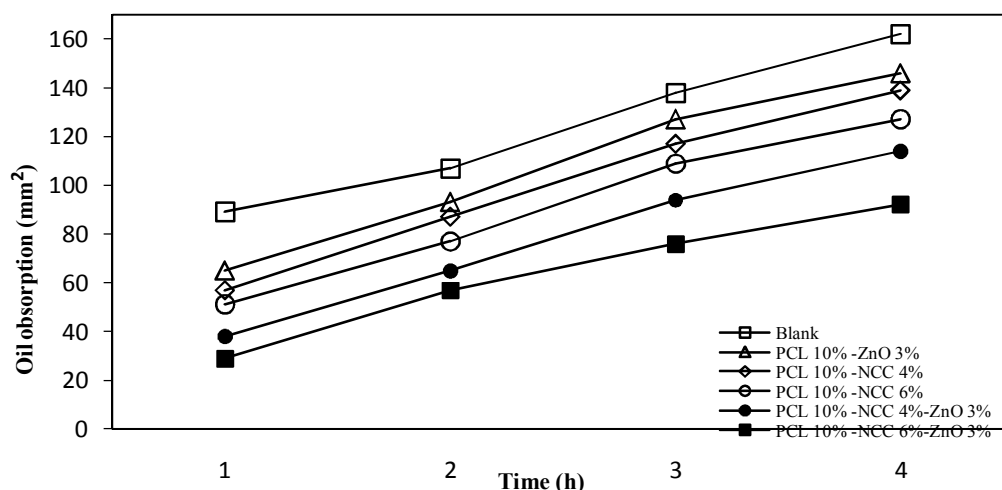


Fig 10 Oil absorption values of the blank paper and coated papers with different percentages of coating materials

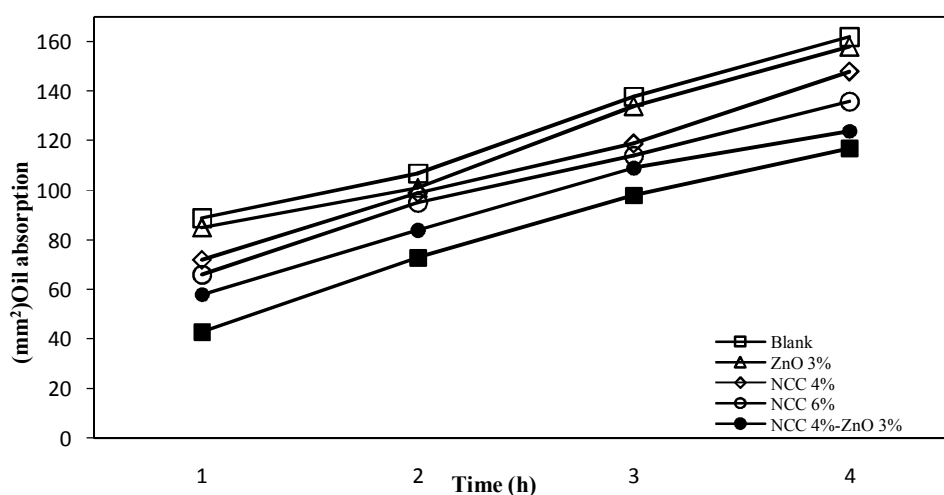


Fig 11 Oil absorption values of the blank paper and treated papers with nanomaterials

می‌شوند. در این پژوهش اثر کاغذهای پوشش دهی و تیمار شده با نانومواد NCC، ZnO و پلیمر PCL بر روی ویژگی‌های ممانعتی جهت استفاده در بسته‌بندی بررسی شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های ممانعتی کاغذهای تیمار شده نشان داد که با حضور نانومواد خصوصاً افزایش درصد NCC این ویژگی‌ها بهبود یافته است. از علل مهم بهبود خواص ممانعتی می‌توان به افزایش وزن نمونه‌ها، پراکنش یکنواخت نانومواد، حضور PCL در محلول پوشش و ایجاد چسبندگی با سطح الیاف، پر شدن منافذ و حفره‌های کاغذها توسط نانومواد و PCL و خصوصاً ماهیت NCC و PCL اشاره کرد. در مجموع ویژگی‌های ممانعتی کاغذهای پوشش دهی شده به مراتب بهتر از کاغذهای تیمار شده

حضور CPAM در محلول ساخت کاغذ می‌تواند سبب تجمع ذرات، نرمه‌ها و الیاف به همدیگر شده و از سوی دیگر پیوند بین الیاف را بیشتر و در نتیجه منافذ کاغذ کمتر شود. نتایج حاصل با مشاهدات Khwaldia و همکاران (۲۰۱۰)، چشمک و همکاران (۱۳۹۳) مطابقت داشت [۲۸ و ۴۵].

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از نانومواد و پلیمرهای زیست تخریب پذیر می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌های ممانعتی کاغذهای تیمار شده با این مواد در کاغذهای بسته‌بندی شوند. این مواد جایگزینی مناسب برای مواد پلاستیکی و پلیمرهای سنتزی می‌باشند، چون قابلیت بازیافت دارند و اگر در محیط قرار بگیرند به آسانی تجزیه

- zinc oxide nanocomposites. *Polymers Advanced Technologies*, 23(10): 1422-1428.
- [9] Noushivani, N., Ghanbarzadeh, B., and Entezami, A.A. (2012). Effect of cellulose nanocrystal and polyvinyl alcohol on the physical properties of starch based bionanocomposite films. *Iranian Journal of Nutrition Sciences and Food Technology*, 7(1): 63-74.
- [10]. Zhao, S.W., Guo, C.R., Hu, Y.Zhu., Guo, Y.R., and Pan, Q.J. (2018). The preparation and antibacterial activity of cellulose/ZnO composite: a review. *Open Chemistry*, 16: 9-20.
- [11] Mallakpour, Sh., and Nouruzi, N. (2017). Effects of citric acid-functionalized ZnO nanoparticles on the structural, mechanical, thermal and optical properties of polycaprolactone nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics*, 197: 129-137.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Gharouei Ahangar, E., Abbaspour-Fard, M.H., shahtahmasbi, N., and Khajastehpour, M. (2015). Synthesis and study of structural, physical and anti-microbial properties of ZnO nanoparticles and polymer nanocomposite (PVA/ZnO) for food packaging. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 11(2): 191-199.
- [15] Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., and Soleimanzadeh, S. (2011). Effects of nanocomposite packaging containing silver and zinc oxide on the shelf-life of fresh orange juice. *Iranian Journal of Nutrition Sciences and Food Technology*, 6(1): 57-67.
- [16] Eriksson, M., Notley, S.M., and Wagberg, L.J. (2005). The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292: 38-45.
- [17] Vallejos, M.E., Felissia, F.E., Area, M.C., می‌باشد زیرا علاوه بر حضور نانومواد، شاهد حضور PCL در ترکیب پوشش بوده‌ایم و تمامی مواد پوشش دهی بر روی کاغذها ماندگارند ولی در کاغذهای تیمار شده به دلیل کوچک بودن نانومواد به مقداری اندک شاهد هدر رفت نانومواد خواهیم بود، زیرا افزودن نانومواد در حین ساخت کاغذ منجر به خروج و هدر رفت بخشی از نانومواد از توری شکل گیری کاغذ می‌شود.
- ## ۵- منابع
- [1] Sorrentino, A., Gorrasi, G., and Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology*, 18: 84-95.
- [2] Missoum, K., Martoia, F., Belgacem, M.N. and Bras, J. (2013). Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. *Industrial Crops and Products*, 48: 98-105.
- [3] Nicu, R., Lupei, M., Balan, T., and Bobu, E. (2013). Alkl-chitosan as paper coating material to improve water barrier properties. *Cellulose Chemistry and Technology*, 47(8): 623-630.
- [4] Rezayati-Charani, P., Moradian, M.H., and Saadatnia, M.A. (2018). Sequence analysis using cellulose nanofibers, cationic starch and polyacrylamide in the paper tensile strength. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 25(3): 73-86.
- [5] Irimia-Vladu, M. (2014). Green” electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chemical Society Reviews*, 43(2): 588-610.
- [6] 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.
- [7] Xua, Q., Gaoa, Y., Qina, M., Wua, K., Fua, Y., and Zhaob, J. (2013). Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp and its application in deinked pulp. *International Journal of Biological Macromolecules*, 60: 241-247.
- [8] Elen, K., Murariu, M., Peeters, R., Dubois, Ph., Mullens, J., Hardy, A., and Van Bael, M. K. (2011). Towards high- performance biopackaging: barrier and mechanical properties of dual-action polycaprolactone/

- of Controlled Release Drug Delivery. *Advances in Delivery Science and Technology*, 2nd ed. p. 507, pp. 107- 124, New York.
- [27] 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.
- [28] Khwalia, K., Arab-Tehrany, E., and Desobry, S. (2010). Biopolymer coatings on paper packaging materials. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(1): 82-91.
- [29] Rescek, A., Krehula, L.K., Katancic, Z., and Hrnjak-Murgic, Z. (2015). Active Bilayer PE/PCL Films for Food Packaging Modified with Zinc Oxide and Casein. *Croatica Chemica Acta*, 88(4): 461-473.
- [30] Sodeifi, B., Nazarnezhad, N., and Sharifi, S.H. (2019). Investigation of mechanical and optical properties of papers coated with Polycaprolactone - Nanocrystalline cellulose - zinc oxide Nanoparticle. *Wood and Paper science research*, 34(1): 31-46.
- [31] Azizi, S., Bin Ahmad, M., Hussein, M.Z., Ibrahim, N.A., and Namvar, F. (2014). Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan blend bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals/ZnO-Ag multifunctional nanosized filler. *International Journal of Nanomedicine*, 23(9): 1909-1917.
- [32] Khan, A., A.Khan, R., Salmieri, S., Tien, C.L., Riedl, B., Bouchard, J., Chauve, G., Tan, V., R.Kamal. M., and Lacroix, M. (2012). Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 90(4): 1601-1608.
- [33] Sun, X.F., Xu, F., Sun, R.C., Fowler, P., and Baird, M.S. (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research*, 340: 97-106.
- [34] Ge, J., Zeng, X., Tao, X., Li, X., Shen, Zh., Yun, J., and Chen, J. (2010). Preparation and Characterization of PS-PMMA/ZnO Nanocomposite Films with Novel Properties of High Transparency and UV-Shielding Capacity. *Journal of Applied Polymer Science*, 18(3): 1507- 1512.
- [35] Sheng, L., Jiang, R., Zhu, Y., and Ji, Y. (2014). Electrospun Cellulose Ehman, N.V., Tarrés, Q., and Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydrate polymers*, 139: 99-105.
- [18] Jalali, T.H., Zare, B.S., Ramezani, O., and Rudi, H. (2016). Effect of nano silica and cationic polyacrylamide on retention, drainage and strength properties of recycled paper from OCC. *Forest and Wood Products*, 68(4): 771-784.
- [19] Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277(1): 1-24.
- [20] Cesur, S., Koroglu, C., Tansel Yalcin, H. (2018). Antimicrobial and biodegradable food packaging applications of polycaprolactone/organo nanoclay/chitosan polymeric composite films. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 24(4): 376-387.
- [21] Saeed, Kh., and Park, S.Y. (2007). Preparation and Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polycaprolactone Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(3): 1957-1963.
- [22] Ali Akbari Ghavimi, S., Solati-Hashjin, M., Ebrahimzadeh, M.H., Shokrgozar, M.A., and Fayyaz Bakhsh, F. (2012). Preparation, Characterization and Biological Assessment of Polycaprolactone/Starch Composites for Bone Tissue Engineering Applications. *Modares Journal of Medical Sciences: Pathobiology*, 15(3): 37-48.
- [23] Ali Karbalayi, M., Javadi, H.R., Ghalasi, M., Kamali, M., and Salimi, A. (2016). Design and Fabrication of Poly-Aniline/Poly-Caprolactone/Gelatin Composite Nano-Scaffolds and Study of Biocompatibility of Nano-Fibers. *Health Research Journal*, 1(4): 231-238.
- [24] Mashak, A. (2014). A Brief Overview on Biodegradable Polymers in Drug Delivery Systems. *Polymerization Quarterly*, 4(3): 23-35.
- [25] Chaiyut, B.N., Iamma, K., Kongcharoen, K., and Cheunsakulpong, K. (2012). Preparation and Properties of Biopolymer from L-Lactide (LL) and ε-Caprolactone (CL). *Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 6(6): 138-141.
- [26] Siepmann, J., Siegel, R.A., and Rathbone, M.J. (2012). *Fundamentals and Applications*

- [41] Gällstedt, M., Brottman, A., and Hedenqvist, M.S. (2005). Packaging-related Properties of Protein- and Chitosan-coated Paper. *Packaging technology and science*, 18(4): 167- 170.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] Jamshidi Kaljokahi, N., Ghanbarzadeh, B., Dehghan Nia, J., Souti, M., and Entezami, A.A. (2014). Investigation of mechanical, optical and surface hydrophilic properties of nanocomposites based on Modified Starch- Nanocrystalline Cellulose - Titanium Dioxide Nanoparticles. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 10(3): 249-265.
- [45] Cheshmak, S., and Dehghani firouzabadi, M.R. (2014). Coating lightweight paper with whey to Packaging of fatty products. *Quarterly Journal of Packaging Science and Technology*, 5(19): 16-21.
- Nanocrystals/Polycaprolactone Nanocomposite Fiber Mats. *Journal of Macromolecular Science*, 53(5): 820-828.
- [36] Shankar, S., and Rhim, J.W. (2016). Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: Theeffect on the performance and properties of agar-based compositefilms. *Carbohydrate Polymers*, 135: 18-26.
- [37] Guillaumem, C. Pinte, J., Gontard, N., and Gastaldi, E. (2010). Wheat gluten-coated paper for bio-basedfood packaging: Structure, surface and transfer properties. *Food research international*, 43(5): 1395-1401.
- [38] Aloui, H., Khwaldia, K., Ben slama, M., and Hamdi, M. (2011). Effect of glycerol and coating weight on functional properties of biopolymer-coated paper. *Carbohydrate polymers*, 86: 1063-1072.
- [39] Tihminlioglu, F., Atik, I.D., and Özen, B. (2010). Water vapor and oxygen- barrier performance of corn-zein coated polypropylene films. *Journal of Food Engineering*, 96(3): 342-347.
- [40] McHugh, T.H., and Krochta, J.M. (1994). Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(2): 416-419.

Investigation of barrier properties of the coated and treated papers with polycaprolactone/cellulose nanocrystals/ZnO nanoparticles

Sodeifi, B. ¹, Nazarnezhad, N. ^{2*}, Sharifi, H. ³

1. Ph.D Student of University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari

2. Associate Professor of University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari

3. Assistant Professor of University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari

(Received: 2019/07/28 Accepted: 2020/08/01)

In this study, the effect of various treatments with cellulose nanocrystals (NCC) and ZnO during papermaking and coating with these nanomaterials and polycaprolactone (PCL) on the barrier properties of the papers was investigated. The samples were studied by field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and X-Ray diffraction (XRD) devices. In this research the nanomaterials and the polymer with specified condition (4%, 6% NCC, 3% ZnO and 10% PCL) were added to the paper pulps during the papermaking and also as a coating agent. Cationic polyacrylamide used as a nanomaterials retention aid in the papermaking process. the results showed the barrier properties (water absorption, air permeability and grease absorption) of the treated papers were improved but the effect of NCC% increment was more clear in the enhancement of the barrier properties and the treated papers with the nanomaterials mixture had the best barrier properties. furthermore the barrier properties of the coated papers were enhanced with the nanomaterials addition and the NCC nanoparticles had the main role, also the mixture of nanomaterials and PCL had the best barrier properties. Also, the barrier properties of the coated papers were higher than the treated papers.

Keywords: Polycaprolactone, Cellulose nanocrystals, ZnO, Packaging, Biodegradable polymer.

* Corresponding Author E-Mail Address: nazarnezhad91@gmail.com