

تأثیر پوشش کامپوزیتی ایزوله پروتئین سویا/ نانوالیاف سلولزی بر خواص مکانیکی و ممانعتی کاغذ بسته‌بندی

فاطمه کلائی مؤخر^۱، محمد آزادفلاح^{۲*}، مهدی جنوبی^۳، مهدی روحانی^۴

۱. کارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

۲. استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

۳. استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۱۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۵

چکیده

استفاده از پلیمرهای طبیعی در مقایسه با پلیمرهای سنتزی رایج در ساختار پوشش‌ها، به حفظ خصوصیات زیست‌تخریب‌پذیری و قابلیت بازیافت فرآورده‌های کاغذی کمک می‌کند. تحقیق حاضر با هدف بررسی اثر پوشش‌های مانع‌شونده زیست‌پلیمری بر خواص کاغذ بسته‌بندی انجام گرفت. پوشش‌های کامپوزیتی متشکل از پروتئین سویا/نانوالیاف سلولزی در پنج سطح نانوالیاف سلولزی صفر، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد در سه وزن پوشش ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم بر متر مربع روی کاغذ پایه از نوع لاینر اعمال شدند. سپس مقاومت به کشش، کرنش شکست، مقاومت به ترک‌یدن، اختلاف رنگ، مقاومت به عبور روغن، و سرعت عبور بخار آب به‌منظور بررسی تأثیر پوشش ارزیابی شد. نتایج نشان داد که شاخص مقاومت به کشش، کرنش شکست و شاخص مقاومت به ترک‌یدن کاغذهای پوشش‌دار با افزایش درصد نانوالیاف سلولزی و وزن پوشش افزایش یافتند. علاوه بر این اندازه‌گیری‌های رنگ نشان داد که پوشش‌دهی کاغذهای پایه توسط ایزوله پروتئین سویا و نانوالیاف سلولزی موجب افزایش اختلاف رنگ و تیره‌تر شدن کاغذها در مقایسه با کاغذ پایه به‌ویژه با افزایش وزن پوشش شد. همچنین هر دو ویژگی مقاومت به عبور روغن و سرعت عبور بخار آب کاغذهای پوشش‌دار بهبود یافت، به‌طوری‌که در بالاترین سطح نانوالیاف سلولزی و وزن پوشش به‌ترتیب ۸۶/۸۷ و ۷۶/۶۱ درصد افزایش مشاهده شد. به‌طور کلی وارد کردن نانو الیاف سلولزی در ماتریس پروتئین سویا موجب بهبود خواص ممانعتی و مکانیکی کاغذ پوشش‌دار شد.

واژه‌های کلیدی: ایزوله پروتئین سویا، پوشش مانع‌شونده، کاغذ بسته‌بندی، نانوالیاف سلولزی.

مقدمه

محصولات کاغذی به‌طور گسترده در بسته‌بندی مواد غذایی و غیرغذایی کاربرد دارند. با وجود این، خواص ممانعتی ضعیف در مقابل گازها، آب، بخار آب و چربی، از ضعف‌های مهم این ماده ارزشمند برای این نوع کاربردها محسوب می‌شود.

ماهیت آب‌دوست سلولز به‌دلیل گروه‌های OH در واحدهای پایه سلولز ($C_6H_{10}O_5$) و تداخل شبکه الیاف است که خواص بازدارندگی به بخار آب کاغذ را محدود می‌کند. همچنین بسته‌بندی کاغذی به‌سادگی آب را از محیط و غذا جذب می‌کند. انتقال رطوبت می‌تواند از طریق نفوذ بخار آب از میان فضاهای خالی و همچنین از طریق دیواره سلولی اتفاق بیفتد [۲، ۱]. به‌منظور بهبود خواص ممانعتی، کاغذ اغلب با

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۶۳۲۲۴۹۳۱۱

مواد پلی‌اولفینی پوشش داده می‌شود. متأسفانه ماده حاصل خواص طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیری و همچنین قابلیت بازیافت خود را از دست می‌دهد. از پلیمرهای طبیعی می‌توان به‌عنوان پوشش‌های بازدارنده روی مواد بسته‌بندی کاغذی استفاده کرد. این پوشش‌های زیست‌تخریب‌پذیر، قابلیت جایگزینی پوشش‌های سنتزی فعلی کاغذ مانند پلی‌اتیلن، پلی‌وینیل الکل، لاتکس و فلئوروکربن‌ها را در کاربردهای بسته‌بندی غذایی دارند [۳، ۴].

در تلاش برای استفاده از زیست‌پلیمرهای تجدیدشونده و زیست‌تخریب‌پذیر به‌عنوان لایه پوشش در کاغذ مطالعات متعددی انجام گرفته است [۵-۱۰]. به‌طور مثال ترزا و ورگانو طی مطالعه‌ای نشان دادند که کاغذهای پوشش داده‌شده با ژئین، تأثیراتی مشابه کاغذ لمینیت‌شده با پلی‌اتیلن در بسته‌بندی ساندویچ رستوران دارد [۱۰]. همچنین پوشش‌دهی کاغذ با کاراگینان^۱ در مقایسه با کاغذهای پوشش داده‌شده با پلی‌اتیلن [۹]، و کاغذهای پوشش داده‌شده با ایزوله پروتئین سویا (SPI)^۲، سبب خواص ممانعتی مطلوب در مقابل چربی و روغن و همچنین خواص مکانیکی کافی برای افزایش عمر مفید محصولات غذایی منجر شد [۸]. همچنین پروتئین آب پنیر برای تولید کاغذهای پوشش‌دار به‌منظور بهبود ویژگی‌های ممانعتی، فیزیکی و خواص رنگ سطح بررسی شده است [۶، ۷]. علاوه بر این، گزارش شده است که پوشش ایزوله پروتئین آب پنیر^۳ قابلیت چاپ‌پذیری را افزایش و نفوذپذیری به بخار آب را کاهش می‌دهد [۵]. در بین پروتئین‌ها، فراورده‌های پروتئینی حاصل از آرد سویای روغن‌کشی شده، از جمله ایزوله پروتئین سویا و کنسانتره سویا به‌علت قابلیت بالای تشکیل فیلم و پوشش همواره مورد توجه بوده است [۱۱]. پروتئین سویا، بخش عمده دانه سویا، زیست‌تخریب‌پذیر و سازگار با محیط زیست است و به‌آسانی از منبع تجدیدشونده فراوان در دسترس است. این

پروتئین، پوششی با بافت یکنواخت، شفاف و انعطاف‌پذیر ایجاد می‌کند که نسبت به نفوذ اکسیژن و چربی بسیار مقاوم است [۱۲، ۱۳]. ولی این ماده تمام ویژگی‌های پلیمرهای مصنوعی را پوشش نمی‌دهد و دارای آبدوستی زیاد و همچنین خواص مکانیکی ضعیف است. با توجه به معایب ذکر شده در مورد فیلم‌ها و پوشش‌های حاصل از پروتئین سویا، از الیاف ماکرو و نانوالیاف سلولزی (CNF)^۴ می‌توان به‌عنوان تقویت‌کننده در مواد کامپوزیتی حاصل برای افزایش خواص مکانیکی، ممانعتی، حرارتی و تجزیه بیولوژیکی استفاده کرد [۱۴، ۱۵]. به‌طور مثال وانگ و همکاران (۲۰۰۶) با افزودن ویسکرها^۵ سلولزی به میزان ۳۰-۰ درصد وزنی گزارش کردند که برهم‌کنش قوی بین ویسکرها و ماتریس ایزوله پروتئین سویا، موجب تقویت کامپوزیت‌ها و حفظ زیست‌تخریب‌پذیری آنها شد. علاوه بر این، وارد کردن ویسکرها^۵ سلولزی در ماتریس ایزوله پروتئین سویا به بهبود مقاومت به آب کامپوزیت‌های حاصل انجامید [۱۶].

با توجه به بررسی مؤلفان تأثیر نانوالیاف سلولزی در ساختار پوشش‌های مانع‌شونده پروتئینی تاکنون بررسی نشده است. بنابراین در تحقیق حاضر در راستای توسعه استفاده از کاغذ به‌عنوان ماده بسته‌بندی و رفع معایب آن با کمک زیست‌پلیمرها، پتانسیل پوشش کامپوزیتی ایزوله پروتئین سویا/ نانوالیاف سلولزی بر خواص مکانیکی و ممانعتی کاغذ بسته‌بندی بررسی شده است. بر این اساس، پوشش‌های کامپوزیتی ایزوله پروتئین سویا/ نانوالیاف سلولزی در وزن پوشش و درصد‌های نانوالیاف سلولزی مختلف روی کاغذ کرافت لاینر اعمال شد و ویژگی‌های ممانعتی و مکانیکی کاغذهای پوشش داده مطالعه شد.

مواد و روش‌ها

ایزوله پروتئین سویا به‌عنوان ماتریس پلیمری پروتئینی با درصد خلوص ۷۹ درصد و نام تجاری APEX از شرکت

1. Carrageenan
2. Soy Protein Isolate
3. Whey Protein Isolate

4. Cellulose nanofiber

SPI/(5%)CNF، SPI/(10%)CNF، SPI/(15%)CNF و SPI/(20%)CNF مشخص خواهد شد.

پوشش دهی کاغذ. سوسپانسیون پوشش از طریق پوشش دهنده آزمایشگاهی NTH ساخت کره جنوبی با تنظیم ضخامت لایه پوشش تر برای دستیابی به وزن‌های پوشش ۵ (W₁)، ۱۰ (W₂) و ۱۵ (W₃) g/m² روی سطح کاغذ اعمال شد. سپس کاغذ پوشش داده شده به منظور سریع‌تر خشک شدن پوشش و تشکیل لایه یکنواخت‌تر روی کاغذ، درون آون با گردش هوای داغ در دمای ۹۰-۸۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲-۱ دقیقه تحت جریان هوای گرم قرار گرفت. کلیه نمونه‌ها پیش از اجرای آزمون‌ها در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد مشروط‌سازی شدند.

تعیین مقاومت به کشش و ترک‌شدن. اندازه‌گیری مقاومت به کشش نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش مطابق با استاندارد ISO 1924-2 و اندازه‌گیری مقاومت به ترک‌شدن نیز مطابق با استاندارد TAPPI T403 om-97 توسط آزمونگر Frank انجام گرفت.

مقاومت به عبور روغن. اندازه‌گیری میزان مقاومت کاغذهای پوشش داده شده نسبت به عبور روغن مطابق با استاندارد TAPPI T507 سنجیده شد. در این آزمون مقاومت کاغذها نسبت به عبور روغن کرچک بررسی شد. رنگ روغن مایع با استفاده از رنگ محلول در روغن (Sudan III) به قرمز تغییر داده شد و میزان قدرت نفوذ آن از کاغذهای پوشش داده آزمایش شد. در ابتدا مطابق با الگوی داده شده در استاندارد یک ستون ده‌لایه‌ای از نمونه‌های آزمایشی چیده شد. این مجموعه بلافاصله به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون قرار داده شد. سپس سطح لکه‌های رنگی ناشی از عبور روغن از نمونه‌ها بر روی کاغذ خشک‌کن به وسیله نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری و به‌عنوان معیاری از مقاومت به عبور روغن گزارش شد.

سرعت عبور بخار آب (WVTR^۳). این آزمون مطابق

عرشیا مکمل آریا و نانوالیاف سلولزی با درصد خشکی ۳/۶ درصد از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه شد. گلیسرول با درصد خلوص ۹۹ درصد به‌عنوان منعطف‌کننده^۱ و سدیم هیدروکسید با درصد خلوص ۱۰۰-۹۵ درصد از شرکت صنایع شیمیایی دکتر مجللی، کاغذ لاینر با گراماژ ۱۲۰ g/m² در ابعاد A4 از کارخانه چوب و کاغذ مازندران (این نوع کاغذ تحت عنوان کرافت لاینر عرضه می‌شود)، نمک‌های کلسیم کلرید با درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد و سدیم برمید با درصد خلوص بالای ۹۰ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. رنگ قرمز محلول در روغن (Sudan III) از شرکت MP Biomedicals هلند خریداری و استفاده شد.

آماده‌سازی پوشش کامپوزیتی. برای تهیه سوسپانسیون پوشش، ابتدا ۸ گرم پودر ایزوله پروتئین سویا در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و با دور ۵۰۰ دور بر دقیقه (rpm) به مدت ۴۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از گذشت ۱۰ دقیقه اول، ۳۰ درصد وزنی گلیسرول به‌عنوان منعطف‌کننده به سوسپانسیون افزوده شد. پس از ۴۰ دقیقه، و رسیدن به دمای محیط، درصدهای وزنی مختلف نانوالیاف سلولزی (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) به مخلوط افزوده شد. سپس سوسپانسیون با همزن مکانیکی^۲ در دمای محیط هم زده شد. پس از یکنواخت شدن سوسپانسیون (پس از ۵ دقیقه)، PH سوسپانسیون توسط محلول یک نرمال سدیم هیدروکسید به ۹ رسانده شد. بعد از آن سوسپانسیون دوباره توسط همزن مکانیکی به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت مشخص هم زده شد (سرعت مشخص برای سوسپانسیون‌های با درصدهای مختلف نانوالیاف سلولز از ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ rpm متغیر بود. با افزایش درصد نانوالیاف سلولز و افزایش غلظت سوسپانسیون سرعت همزن افزایش داده شد). پوشش حاصل از این سوسپانسیون‌ها در مقاله با علائم SPI،

1. Plasticizer
2. Over Head Stirrer

3. Water Vapor Transmission Rate

سویا/نانوالیاف سلولزی بر شاخص مقاومت به کشش^۱ و کرنش نقطه شکست^۲ کاغذهای پوشش‌دار به‌همراه انحراف معیار آنها در جدول ۱ ارائه شده است.

مقاومت کششی یکی از اساسی‌ترین ویژگی‌های مواد بسته‌بندی است. مقاومت کششی اندازه‌گیری توانایی کاغذ به مقاومت در مقابل شکست تحت کشش است، که به مقاومت لیاف، و پیوندهای مقاوم بین آنها بستگی دارد [۱۷-۱۸]. با توجه به جدول ۱، پوشش ایزوله پروتئین سویا بدون افزودن نانوالیاف سلولز، میزان شاخص مقاومت به کشش کاغذهای پایه را کاهش داده است. کاهش مقاومت کششی ممکن است کم پایین بودن مقاومت پوشش پروتئینی نسبت به کاغذ پایه، نفوذ ماده پوشش به ساختار کاغذ پایه و اختلال در اتصال بین لیاف باشد [۱۸، ۶]. این کاهش در مقاومت کششی با نتایج مطالعات ریم و همکاران (۲۰۰۶) و پارک و همکاران (۲۰۰۰) مطابقت دارد [۱۸، ۸]. در هر دو پژوهش ذکرشده اعمال پوشش پروتئین سویا سبب کاهش در مقاومت کششی کاغذهای پوشش‌دار شد.

در مقایسه با کاغذهایی که فقط با پروتئین ایزوله سویا و با وزن پوشش‌های مختلف تیمار شده‌اند، یعنی $SPI.W_1$ ، $SPI.W_2$ و $SPI.W_3$ ، با افزودن نانوالیاف سلولزی میزان شاخص مقاومت به کشش کاغذهای تیمارشده در وزن پوشش‌های متناظر افزایش یافته است. البته این وضعیت در مورد تیمار $SPI/(20\%)CNF.W_3$ مصداق ندارد و در مقایسه با تیمار پوشش بدون نانوالیاف سلولزی ($SPI.W_3$) کاهش حدود ۳ درصدی مشاهده می‌شود. این مقدار کاهش با وجود افزودن ۲۰ درصدی نانو لیاف سلولزی ممکن است به دلیل توزیع نامناسب نانوالیاف در ماتریس پروتئینی هنگام تهیه پوشش و همین‌طور نامناسب بودن روش اعمال باشد که موجب تمرکز تنش و در نتیجه افت مقاومت شده است. با وجود این براساس جدول ۱ بهترین نتایج مربوط

با استاندارد TAPPI T448 om-9 با اعمال اندکی تغییرات انجام گرفت. در این روش در یک پتری دیش با قطر داخلی ۶ سانتی‌متر، به ارتفاع ۳ میلی‌متر کلسیم کلرید بدون آب ریخته شد. نمونه‌های آزمایشی پوشش‌داده‌شده به‌اندازه دهانه ظرف بریده شدند و با کمک پارافین دور تا دور نمونه درزگیری شد، به‌طوری‌که دهانه ظرف و دور نمونه کاملاً پوشیده شد و به هوا اجازه ورود و خروج داده نشد. کاغذ در دهانه ظرف طوری قرار داده شد که سمت پوشش‌دار کاغذ به سمت بالا و در معرض هوا قرار گیرد. این مجموعه پس از توزین در دسیکاتور با دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد حاوی محلول نمک اشباع سدیم برمید با رطوبت نسبی ۵۸ درصد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از این مدت وزن ظرف حاوی نمونه اندازه‌گیری شد. میزان عبور بخار آب توسط نمونه کاغذ پوشش‌دار طی این مدت با توجه به معادله ۱ محاسبه و جواب‌ها برحسب $g/m^2.day$ گزارش شد.

(۱)

$$WVTR = 24X / AY$$

که در آن X تغییر وزن، Y زمان ماندن نمونه در دسیکاتور و A مساحت سطح نمونه است.

رنگ‌سنجی. شاخص‌های رنگ CIE (L^* , a^* , b^*) توسط دستگاه رنگ‌سنج (NR145 Precision Colorimeter) برای کاغذهای پوشش‌داده‌شده اندازه‌گیری شد. L^* شاخص شفافیت نمونه (رنگ سیاه = ۰ و رنگ سفید = ۱۰۰)، a^* (سبزی تا +a و قرمزی) و b^* (آبی تا +b و زردی) است. تغییر رنگ کلی ΔE کاغذهای پوشش‌داده‌شده نسبت به نمونه شاهد با فرمول زیر محاسبه شد:

(۲)

$$\Delta E = [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{1/2}$$

نتایج و بحث

شاخص مقاومت به کشش

نتایج تأثیر اعمال پوشش کامپوزیتی ایزوله پروتئین

1. Tensile Strength Index
2. Strain at Break

و به تبع آن سهم ماتریس پروتئینی و همین‌طور میزان نرم‌کننده گلیسرول موجب شده تا در یک سطح معین CNF اغلب با روند افت مقاومت کلی کاغذهای پوشش‌دار مواجه شویم.

کرنش شکست کاغذهای پوشش‌دار براساس نتایج به‌دست‌آمده با افزایش وزن پوشش افزایش یافت. اما تحت تأثیر نانوالیاف سلولزی نبود. لایه پوشش کامپوزیتی دارای ماتریس پروتئینی است که وجود آن سبب افزایش درصد کرنش می‌شود، زیرا فیلم‌های پروتئینی به‌دلیل حضور نرم‌کننده گلیسرول انعطاف‌پذیری زیادی دارند. گلیسرول به‌عنوان ماده نرم‌کننده، انعطاف فیلم پوشش پروتئینی را در اثر کاهش پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پروتئینی و افزایش فضاهای بین‌مولکولی افزایش می‌دهد [۲۰]؛ اما کرنش ناشی از حضور لایه منعطف پروتئینی به‌دلیل پیوند هیدروژنی بین ماتریس پروتئین و نانوالیاف سلولزی، افزایش زیادی نداشته است. در واقع نانوالیاف سلولزی لایه پوشش سفت‌تری را ایجاد کرده که این موضوع با نتایج شاخص مقاومت به کشش قابل تطبیق است.

به تیمار $SPI/(5\%)CNF.W_1$ است که موجب افزایش $10/4$ و 7 درصدی شاخص مقاومت به کشش به‌ترتیب در مقایسه با تیمار پوشش پروتئینی بدون نانوالیاف سلولزی ($SPI.W_1$) و کاغذ پایه بدون پوشش شده است.

به‌طور کلی افزودن نانوالیاف به ماتریس پلیمری پروتئین سویا مقاومت کششی کاغذهای پوشش‌دار را افزایش داده و گاهی در حد کاغذ پایه نگه داشته است. نانوالیاف سلولزی با داشتن سطح ویژه، نسبت طول به قطر، مقاومت کششی و مدول یانگ بالا به‌عنوان عامل تقویت‌کننده مؤثر شناخته شده است. از طرفی وجود گروه‌های هیدروکسیل روی زنجیر سلولز و گروه‌های عاملی آمین، کربوکسیل و هیدروکسیل در پروتئین سویا، ممکن است سبب شکل‌گیری اتصال‌های عرضی به شکل پیوندهای هیدروژنی بین پروتئین سویا به‌عنوان ماتریس پلیمری و نانوالیاف سلولزی به‌عنوان جزء تقویت‌کننده شود [۱۹]. مقاومت کاغذهای پوشش‌دار نهایی تابع مقاومت کاغذ پایه، لایه پوشش کامپوزیتی و برهمکنش آنها در سطح مشترک است. به‌طور کلی افزایش وزن پوشش

جدول ۱. شاخص مقاومت به کشش و کرنش نقطه شکست کاغذهای پوشش‌داده‌شده با درصد‌های مختلف نانوالیاف سلولزی و ایزوله پروتئین سویا (SPI/CNF) در وزن‌های پوشش ۵ (W_1)، ۱۰ (W_2) و ۱۵ (W_3) g/m^2 .

تیمار	شاخص مقاومت به کشش (KNm/Kg)	انحراف از معیار	کرنش در نقطه شکست (%)	انحراف از معیار
شاهد (کاغذ پایه بدون پوشش)	۶۷/۷۹	۱/۵۶۷	۱/۳۸	۰/۰۷۳
$SPI.W_1$	۶۵/۶۶	۷/۵۳۴	۱/۴۵	۰/۱۳۶
$SPI.W_2$	۶۲/۸۶	۴/۲۴۲	۱/۵۳	۰/۲۶۴
$SPI.W_3$	۶۳/۷۹	۳/۱۵۰	۱/۵۸	۰/۰۵۰
$SPI(5\%)CNF.W_1$	۷۲/۵	۱/۸۲۶	۱/۵۳	۰/۰۹۲
$SPI(5\%)CNF.W_2$	۶۵/۶۶	۳/۰۵۴	۱/۵۶	۰/۱۰۸
$SPI(5\%)CNF.W_3$	۶۷/۸۵	۰/۸۶۷	۱/۷۱	۰/۰۸۹
$SPI(10\%)CNF.W_1$	۶۳/۲۵	۵/۱۹۶	۱/۴۷	۰/۲۳۸
$SPI(10\%)CNF.W_2$	۶۳/۰۳	۳/۰۳۲	۱/۵۷	۰/۱۴۰
$SPI(10\%)CNF.W_3$	۶۴/۰۴	۲/۳۱۹	۱/۶۲	۰/۰۲۶
$SPI(15\%)CNF.W_1$	۶۷/۰۳	۳/۲۶۲	۱/۴۹	۰/۲۱۷
$SPI(15\%)CNF.W_2$	۶۶/۳۱	۲/۱۶	۱/۵۳	۰/۰۵۵
$SPI(15\%)CNF.W_3$	۶۳/۶۹	۳/۷۴۲	۱/۵۶	۰/۱۱۵
$SPI(20\%)CNF.W_1$	۶۷/۲۵	۱/۲۹۳	۱/۵۱	۰/۱۴۲
$SPI(20\%)CNF.W_2$	۶۵/۳۲	۲/۳۶۸	۱/۵۹	۰/۱۶۵
$SPI(20\%)CNF.W_3$	۶۱/۹۲	۱/۷۲۷	۱/۶۲	۰/۰۷۶

شاخص مقاومت به ترکیدن

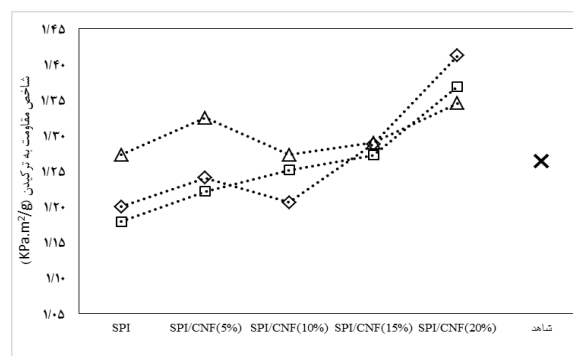
به‌طور معمول از مقاومت به ترکیدن برای اندازه‌گیری استحکام فیلم‌های پلاستیکی یا بعضی از فرآورده‌های کاغذی در مقابل گسیختگی^۱ استفاده می‌شود. این ویژگی به‌شدت تابع مقدار مقاومت به کشش و همچنین میزان کشش‌پذیری^۲ یا کرنش ماده تحت آزمون است. نتایج تأثیر اعمال پوشش کامپوزیتی ایزوله پروتئین سویا/نانوالیاف سلولزی بر شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای پوشش‌دار در شکل ۱ آورده شده است. این نتایج همخوانی بسیار خوبی با نتایج شاخص مقاومت به کشش ارائه‌شده در جدول ۱ دارد، به‌طوری‌که بیشترین شاخص مقاومت به ترکیدن در نمونه‌هایی با پوشش حاوی ۲۰ درصد نانوالیاف سلولزی و به‌ترتیب با وزن پوشش ۵، ۱۰ و ۱۵ g/m^2 مشاهده شد. به‌طور کلی سنگین‌ترین پوشش ($15 g/m^2$) در کلیه مقادیر نانوالیاف سلولزی در مقایسه با نمونه بدون پوشش مقادیر مشابه یا بیشتری از مقاومت را از خود نشان داد. این رفتار را می‌توان به افزایش کرنش در نقطه شکست یا کشش‌پذیری کاغذهای پوشش‌دار ناشی از افزایش نسبت وزنی ماتریس پروتئینی حاوی نرم‌کننده گلیسرول نسبت داد (جدول ۱). کاهش مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن در سایر تیمارها در مقایسه با نمونه کاغذهای شاهد بدون پوشش به‌خوبی با افت

شاخص مقاومت به کشش و تغییرات کرنش در نقطه شکست توجیه‌پذیر است. کاهش شاخص مقاومت به ترکیدن مشاهده‌شده در وزن پوشش ۵ و ۱۵ گرم بر مربع و در سطح نانوالیاف ۱۰ درصد یعنی تیمارهای $SPI/(10\%)CNF.W_3$ و $SPI/(10\%)CNF.W_1$ را علاوه بر موارد مذکور می‌توان به نایک‌نواختی پوشش و احتمال حضور نواحی بدون پوشش نسبت داد.

مقاومت به عبور روغن

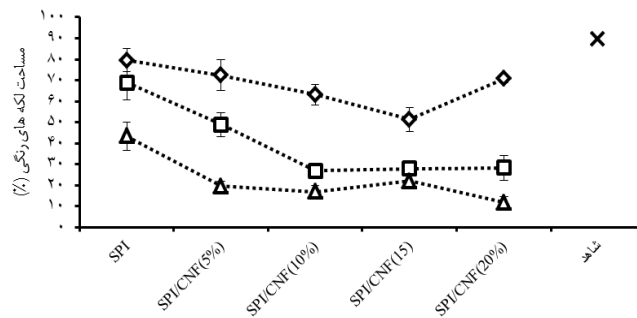
نتایج حاصل از آزمون تعیین مقاومت به عبور روغن کاغذهای پوشش‌داده‌شده با کامپوزیت ایزوله پروتئین سویا/نانوالیاف سلولزی و انحراف از معیار میانگین داده‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد که کاغذهای پوشش‌داده‌شده با ایزوله پروتئین سویای خالص و همچنین کامپوزیت ایزوله پروتئین سویا/نانوالیاف سلولزی نسبت به کاغذ بدون پوشش در مقابل عبور روغن مقاومت نشان می‌دهند. میزان مقاومت در مقابل عبور روغن با افزایش وزن پوشش و درصد نانوالیاف سلولزی بیشتر شد، به‌طوری‌که در وزن پوشش ۱۵ g/m^2 و در سطح نانوالیاف سلولزی ۲۰٪ یعنی تیمار $SPI/(20\%)CNF.W_3$ با کاهش ۸۶/۸۷ درصد نسبت به کاغذ بدون پوشش بیشترین مقاومت مشاهده شد. نتایج



شکل ۱. شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای پوشش‌داده‌شده با درصد‌های مختلف نانوالیاف سلولزی و ایزوله پروتئین سویا (SPI/CNF) در وزن‌های پوشش ۵ ($\bullet\bullet\bullet\blacklozenge\bullet\bullet\bullet$)، ۱۰ ($\bullet\bullet\bullet\blacksquare\bullet\bullet\bullet$) و ۱۵ ($\bullet\bullet\bullet\blacktriangle\bullet\bullet\bullet$) g/m^2

1. Rupture
2. Extensibility



شکل ۲. مقاومت به عبور روغن کاغذهای پوشش داده‌شده با درصدهای مختلف نانوالیاف سلولزی و ایزوله پروتئین سویا (SPI/CNF) در وزن‌های پوشش ۵ (♦♦♦♦♦)، ۱۰ (□□□□□) و ۱۵ (▲▲▲▲▲) g/m^2

پوشش داده‌شده با کامپوزیت ایزوله پروتئین سویا/ نانوالیاف سلولزی و انحراف از معیار میانگین داده‌ها در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان سرعت عبور بخار آب کاغذهای پوشش داده‌شده با نانوکامپوزیت ایزوله پروتئین سویا/ نانوالیاف سلولزی نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. نتایج این پژوهش با نتایج تحقیق ریم و همکاران (۲۰۰۶) همخوانی دارد [۱۸]. نتایج آنها در مورد اعمال پوشش ایزوله پروتئین سویا روی کاغذ نشان داد که نفوذپذیری به بخار آب در کاغذهای پوشش داده‌شده با ایزوله پروتئین سویا نسبت به کاغذهای بدون پوشش کاهش می‌یابد.

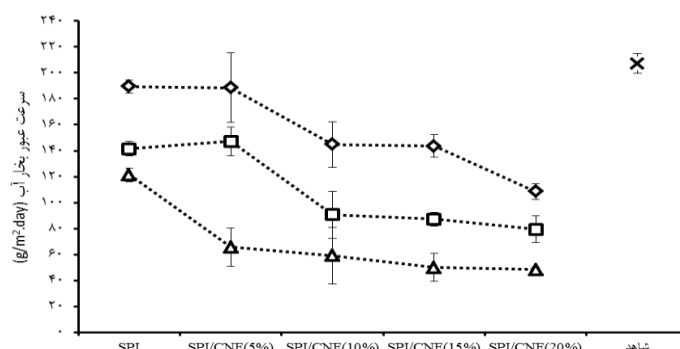
با توجه به شکل ۳ می‌توان گفت که با افزایش میزان وزن پوشش و نانوالیاف سلولزی مقاومت در برابر عبور بخار آب نسبت به کاغذ پایه افزایش می‌یابد. تأثیر توأم ایزوله پروتئین سویا و نانوالیاف سلولزی سبب افزایش شایان توجه در مقاومت در برابر عبور بخار آب شده است، به طوری که در بیشترین وزن پوشش و درصد نانوالیاف سلولزی (SPI/(20%)CNF.W₃) سرعت عبور بخار آب نسبت به کاغذ بدون پوشش ۷۶/۶۲ درصد کاهش یافته است. اما پوشش نانوکامپوزیتی به دلیل ماهیت آب‌دوست پروتئین سویا و نانوالیاف سلولزی به شکل مانع کامل عمل نمی‌کند [۱۹]. نتایج این آزمون نیز مانند آزمون مقاومت به عبور روغن تأثیر افزایش وزن پوشش و نانوالیاف سلولزی را در بهبود خواص بازدارندگی تأیید می‌کند.

حاصل با نتایج آزمون مقاومت به عبور روغن پارک (۲۰۰۰)، روی کاغذهای پوشش داده‌شده با ایزوله پروتئین سویا و بارده (۲۰۱۲)، روی کاغذهای مخصوص صنعتی پوشش داده‌شده با میکروفیبریل سلولزی مطابقت دارد [۸]. نتایج مطالعات آنها نشان داد که وجود پوشش پروتئینی و میکروفیبریل سلولزی مقاومت به عبور روغن را افزایش می‌دهد.

در واقع مقاومت به عبور روغن کاغذهای پوشش‌دار مورد مطالعه، به دلیل شبکه نانومتخلخل و درهم‌رفته نانوالیاف سلولزی و ایزوله پروتئین سویاست که با تشکیل لایه تقریباً یکنواخت و همگن، منافذ کاغذ پایه را می‌بندد و به روغن اجازه عبور نمی‌دهد [۱۵]. با افزایش وزن پوشش و درصد نانوالیاف سلولزی، پوشش کامپوزیتی متراکم و ضخیم‌تری تشکیل می‌شود و بدین ترتیب میزان عبور روغن در بالاترین وزن پوشش و درصد نانوالیاف به حداقل می‌رسد. اما در تیمارهای SPI/(15%)CNF.W₃ و SPI/(20%)CNF.W₁ برخلاف روند عادی میزان عبور روغن افزایش یافت، که این موضوع به وجود معایب در لایه پوشش مانند حفره‌ها، ترک‌ها، قسمت‌های نازک و نواحی خالی از پوشش نسبت داده می‌شود [۸]. برای جبران نقص حاصل از پوشش ناهمگن و غیریکنواخت، با افزایش وزن پوشش از میزان نواحی عبور روغن کاسته شده و پوشش بیشتر و همگن‌تر و کارآمدتری در مقابل عبور روغن ایجاد می‌شود [۱۷].

سرعت عبور بخار آب (WVTR)

نتایج اندازه‌گیری سرعت عبور بخار آب کاغذهای



شکل ۳. سرعت عبور بخار آب کاغذهای پوشش داده شده با درصدهای مختلف نانوالیاف سلولزی و ایزوله پروتئین سویا (SPI/CNF) در وزن‌های پوشش ۵ (♦♦♦♦♦)، ۱۰ (□□□□□) و ۱۵ (▲▲▲▲▲) g/m^2

رنگ‌سنجی

مقادیر اختلاف رنگ، ΔE ، کاغذهای پوشش دار نسبت به کاغذ پایه بدون پوشش در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به مقادیر ذکر شده در جدول ۲، می‌توان گفت که با افزایش وزن پوشش مقدار ΔE بیشتر شده است. اما با افزایش نانوالیاف سلولزی روند خاصی در افزایش یا کاهش مقدار ΔE مشاهده نشد. در واقع با افزایش وزن پوشش اختلاف رنگ کاغذهای پوشش دار بیشتر شده است. این مسئله ممکن است بیشتر ناشی از ناخالصی‌های پروتئین به کاررفته باشد.

کاهش سرعت عبور بخار آب نشان‌دهنده این است که با افزایش وزن پوشش، لایه پوشش متراکم و یکنواخت‌تری تشکیل می‌شود. همچنین حضور نانوالیاف سلولزی در ماتریس پروتئینی و ایجاد تعامل سطحی بین نانوالیاف و ماتریس پلیمری و تشکیل شبکه نانو متخلخل و نانومفند در هم‌رفته، نفوذ بخار آب را کاهش می‌دهد [۱۹].

اما در وزن پوشش ۱۰ گرم بر متر مربع و ۵ درصد نانوالیاف سلولزی (SPI/(5%)CNF.W₂) سرعت عبور بخار آب برخلاف روند، افزایش یافته است که این مسئله ممکن است به دلیل وجود نواحی خالی از پوشش یا حفره‌ها و ترک‌ها باشد که محل نفوذ بخار آب محسوب می‌شوند.

جدول ۲. مقادیر ΔE کاغذهای پوشش داده شده نسبت به کاغذ پایه با درصدهای مختلف نانوالیاف سلولزی و ایزوله پروتئین سویا (SPI/CNF) در وزن‌های پوشش ۵ (W₁)، ۱۰ (W₂) و ۱۵ (W₃) g/m^2

SPI / CNF (20%)	SPI / CNF (15%)	SPI / CNF (10%)	SPI / CNF (5%)	SPI	وزن پوشش
۰/۹۹	۶/۳۴	۲/۷۳	۱/۰۸	۰/۶۶	W ₁
۲	۱/۶۱	۳/۲۶	۱/۸۵	۳	W ₂
۵/۵	۳/۳۵	۴/۰۸	۹/۹۳	۵/۸۵	W ₃

نتیجه گیری

به طوری که شاخص مقاومت به کشش با اعمال پوشش در حد کاغذ پایه و کمی بیشتر باقی ماند. مقاومت به ترک‌شدن بهبود و کرنش در نقطه شکست نیز افزایش یافت. رنگ نمونه‌ها تیره‌تر شد. همچنین خواص ممانعتی شامل مقاومت به عبور روغن و سرعت عبور بخار آب تا حد زیادی نسبت به کاغذ پایه بدون پوشش ارتقا یافت.

در این پژوهش تأثیر اعمال پوشش کامپوزیتی ایزوله پروتئین سویا/نانوالیاف سلولزی بر خواص مکانیکی و ممانعتی کاغذ کرافت لاینر مطالعه شد. نتایج نشان داد که ضمن تشکیل لایه پوش، کاغذهای پوشش دار از خواص مکانیکی کافی و خواص ممانعتی خوبی برخوردار شدند،

References

- [1]. Bandyopadthay, A., Romarao, B.V., and Ramaswamy, S. (2002). Transient moisture diffusion through paperboard materials. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3): 455-467.
- [2]. Molaei, M., Azadfallah, M., Khodaeian Chegini, F. and Hamzeh, Y. (2015). Effect of chitosan-polyvinyl alcohol coatings with nisin on antibacterial properties of packaging paper. *Forest and Wood Products*, 68(3):491-502.
- [3]. Chan, M.A., Krochta, J.M. (2001a). Grease and oxygen barrier properties of whey-protein isolate coated paperboard. *Solutions (TAPPI)*, 84, 57.
- [4]. Chan, M.A., and Krochta, J.M. (2001b). Color and gloss of whey-protein coated paperboard. *Solutions (TAPPI)*, 84,58.
- [5]. Han, J.H., and Krochta, J.M. (1999). Wetting properties and water vapor permeability of whey-protein-coated paper. *Transactions of the ASAE*, 42(5): 1375-1382.
- [6]. Han, J.H., and Krochta, J.M. (2001). Physical properties and oil absorption of whey-protein-coated paper. *Journal of Food Science*, 66(2): 294-299.
- [7]. Lin, S.Y., and Krochta, J.M. (2003). Plasticizer effect on grease barrier and color properties of whey-protein coating on paperboard. *Journal of Food Science*, 68(1): 229-233.
- [8]. Park, H.J., Kim, S.H., Lim, S.T., Shin, D.H., Choi, S.Y. and Hwang, K.T. (2000). Grease resistance and mechanical properties of isolated soy protein-coated paper. *Journal of the American Chemical Society*, 77(3): 269-273.
- [9]. Rhim, J.W. (1998). Modification of soy protein isolate film by formaldehyde. *Korean Journal of Food Science and technology*, 30(2): 372-378.
- [10]. Trezza, T.A., and Vergano, P.J. (1994). Grease resistance of corn zein-coated paper. *Journal of Food Science*, 59(4): 912-915.
- [11]. Salmoral, E.M., Gonzalez, M.E., Mariscal, M.P., and Medina, L.F. (2000). Comparison of chickpea and soy protein isolate and whole flour as biodegradable plastics. *Journal of Industrial Crops and Products*, 11(2-3): 227-236.
- [12]. Cho, Y.S., Park, J.W., Batt, H.P., and Thomas, R.L. (2007). Edible films made from membrane processed soy protein concentrates. *Journal of LWT Food Science and Technology*, 40(3): 418-423.
- [13]. Hangwan, V.C., Kim, M.S., and Lee, S.Y. (2005). Water vapor permeability and mechanical properties of soy protein isolate edible films composed of different plasticizer combinations. *Journal of Food Sciences*, 70(6): 387-391.
- [14]. Koshy, R.R., Mary, S.K., Pothan, L.A., and Thomas, S. (2015). Soy Protein-and Starch-Based Green Composites/Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications. *Advanced structured materials*, 75: 433-467.
- [15]. Turbek, A.F., Snyder, F.W., and Sandberg, K.R. (2010). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Symposia*, 37: 815-827.
- [16]. Wang, Y., Cao, X. and Zhang, L. (2006). Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. *Journal of Macromolecular Bioscience*, 6(7): 524-531.
- [17]. Lavoine, N., Desloges, I., Khelifi, B. and Bras, J. (2014). Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *Journal of Material Science*, 49(7): 2879-2893.
- [18]. Rhim, J.W., Lee, J.H., and Hong, S.I. (2006). Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. *LWT-Food Science and Technology*, 39(7): 806-813.
- [19]. Liu, R., Tang, C., and Liu, H. (2015). Cellulose Nanofiber-Protein Composite. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*, (pp. 449-464): Springer.
- [20]. Tang, C.H., Jiang, Y., Wen, Q.B. and Yang, X.Q. (2005). Effect of transglutaminase treatment on the properties of cast films of soy protein isolate. *Journal of Biotechnology*, 120(3): 296-307.

Effect of soy protein isolate/cellulose nanofiber composite coating on mechanical and barrier properties of packaging paper

F. K. Moakhar; M.Sc. Graduate of Pulp and Paper Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

M. Azadfallah*; Assist. Professor, Wood and Paper Science & Technology Department, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

M. Jonoobi; Assist. Professor, Wood and Paper Science & Technology Department, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

M. Rouhani; Assist. Professor, Department of Paper and Packaging, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, I.R. Iran

(Received: 08 August 2016, Accepted: 14 January 2017)

ABSTRACT

The use of natural polymers in comparison with synthetic ones within coating structure would contribute to preserve recyclability and biodegradability characteristics of paper products. Hence, this study was carried out to investigate the effects of biopolymer barrier coatings on packaging paper properties. Therefore, the composite coatings consist of soy protein /cellulose nanofiber (SPI/CNF) with five levels of 0, 5, 10, 15, and 20 wt% CNF was applied at 5, 10 and 15 g/m² coat weights on the liner base paper. In order to evaluate coatings effects, tensile strength, strain at break, burst strength, color difference, oil resistance, and water vapor transmission rate (WVTR) were considered. The results showed that the tensile index, strain at break and burst strength index of coated paper enhanced with increasing the CNF content and coat weights. Moreover, the color measurements demonstrated that coating of papers with SPI/CNF caused to more color difference in coated papers and it was darker in comparison with uncoated ones as the coat weights increased. The oil resistance and WVTR of coated papers were improved drastically and they were 86.87% and 76.61% respectively at highest CNF level and coat weight. In general, incorporation of CNF into SPI matrix led to an improvement in barrier and mechanical properties of coated paper.

Keywords: Soy protein isolate, Barrier coating, Packaging paper, Cellulose nanofibers.

* Corresponding Author, Email: adfallah@ut.ac.ir, Tel: +982632249311