

Polymerization
Quarterly, 2016
Volume 6, Number 4
Pages 113-123
ISSN: 2252-0449

A Brief Review on Improvement in Antibacterial and Strength Properties of Paper Using Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Composite

Habib Allah Sahragard Dehkordi*, Elyas Afra, Ahmadreza Saraeian,
Mahdi Mashkour

Department of Pulp and Paper Technology, Faculty of Wood and Paper Industries,
Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources (GUASNR),
P.O. Box: 49189-43464, Gorgan, Iran

Received: 9 February 2016, Accepted: 5 June 2016

Abstract

In recent years, the use of polymers as new materials compared to traditional substances has been significantly grown due to their numerous advantages. Utilization of polymers is a successful method for increasing resistance characteristics of cellulose fibers networks. Preparation of new polymers with the help of novel nanochemical technology as packaging materials is an innovative solution for increasing performance and obtaining healthy, economic, and environmental friendly materials with outstanding advantages such as saving energy consumption, increasing biodegradation capacity, and reducing waste materials. Chitosan has been used in many fields for being abundant and economical. Chitosan is used in paper industry as antimicrobial agent and additive to increase resistance in dry state. Adsorption of carboxymethyl cellulose on the surface of paper fiber reduces the resistance of paper fibers, therefore, the use of chitosan as a cationic polymer together with carboxymethyl cellulose results in an improvement in the resistance of fiber network significantly. In recent years a few researchers have focused of this subject, which is to examine the antibacterial mechanism of carboxymethyl cellulose/chitosan composite and its antibacterial performance and resistive characteristics in packaging and sanitary papers.

Key Words

packaging,
antibacterial activity,
paper,
carboxymethyl cellulose,
chitosan

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hallah_1363@yahoo.com

مروری کوتاه بر بهبود خواص ضدباکتری و مقاومت کاغذ با استفاده از کامپوزیت کربوکسی متیل سلولوز-کیتوسان

حبیب الله صحراگرد دهکردی*، الیاس افرا، احمدرضا سرائیان، مهدی مشکور
گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه فناوری
خمیر و کاغذ، صندوق پستی ۴۹۱۸۹-۴۳۴۶۴

دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۲۰، پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۱۶

در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرها به عنوان مواد جدید، به دلیل مزایای آن‌ها نسبت به سایر مواد، افزایش درخور توجهی یافته است. به کاربردن پلیمرها روشی موفق برای تقویت خواص مقاومت شبکه‌های الیاف سلولوزی است. ساخت پلیمرهای جدید به کمک فناوری نانوشیمیایی، مانند مواد بسته‌بندی، راه حل مبتکرانه‌ای برای افزایش عملکرد پلیمرها و سطح سلامت است. همچنین، مزایای اقتصادی و زیست‌محیطی افزون‌تر، مانند کاهش انرژی مصرفی برای تولید و انتقال و نگهداری، افزایش زیست‌تخریب‌پذیری و کاهش حجم مواد دورریختنی را به همراه دارد. کیتوسان به دلیل فراوانی و مقرون به صرفه بودن در بسیاری از زمینه‌ها کاربرد یافته است. این ماده افزودنی در صنعت کاغذ به عنوان افزایش‌دهنده مقاومت در حالت خشک و عامل ضد میکروب استفاده می‌شود. جذب سطحی کربوکسی متیل سلولوز (CMC) روی الیاف کاغذ، باعث کاهش مقاومت آن می‌شود. بنابراین، کاربرد پلیمر کاتیونی کیتوسان همراه با کربوکسی متیل سلولوز نتایج درخور توجهی را در بهبود مقاومت شبکه الیاف نشان داده است. هدف از این مقاله، مرور سازوکار ضدباکتری کربوکسی متیل سلولوز-کیتوسان و عملکرد عوامل ضدباکتری این نانوساختار است. افزون بر این، ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای بسته‌بندی و بهداشتی که تا کنون کمتر به آن‌ها توجه شده است، نیز بررسی می‌شوند.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال ششم، شماره ۴

صفحه ۱۲۳-۱۱۳، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

چکیده



حبیب الله صحراگرد دهکردی



الیاس افرا



احمدرضا سرائیان



مهدی مشکور

واژگان کلیدی

بسته‌بندی،

فعالیت ضدباکتری،

کاغذ،

کربوکسی متیل سلولوز،

کیتوسان

سال‌های زیادی است که کاغذ و محصولات سلولوزی به‌عنوان نیاز ضروری بشر مطرح شده‌اند. گذشت زمان و دستیابی به فناوری‌های پیشرفته و جدید، نه تنها نیاز به استفاده از کاغذ را کاهش نداده، بلکه جایگاه این محصول حفظ و حتی ارتقا یافته است [۱، ۲]. امروزه، کاغذ و مقوا با در اختیار داشتن حدود ۴۰٪ بازار بسته‌بندی جهانی، ماده اصلی بسته‌بندی مواد غذایی هستند [۳].

اطلاع از ویژگی‌های اساسی محصولات ضدباکتری، مانع بروز عفونت و بیماری می‌شود و از خطرات و آلودگی‌های جانبی آن‌ها جلوگیری می‌کند. تصور استفاده از دستمال توال با ویژگی ضدباکتری بسیار جالب است [۴]. این محصولات در پیشگیری از ابتلا به انواع بیماری‌های عفونی بسیار مؤثرند. بنابراین، با ایجاد این ویژگی می‌توان در کنار افزایش دامنه کاربرد کاغذ، زمینه‌های مصرف جدیدی را برای آن تعریف کرد [۵].

از مهم‌ترین نکات در فرایند تبدیل خمیر به کاغذ بهداشتی، سترون بودن و بهداشتی بودن کاغذ تولید شده است. بدین منظور، در فرایند تولید کاغذ از هیدروژن پراکسید در مرحله رنگ‌بری و گرمادهی در خشک‌کن یانکی (Yankee dryer) استفاده می‌شود. کاربرد هیدروژن پراکسید و خشک‌کن یانکی تنها با هدف سترون کردن نیست. به‌طور عمده، روش‌های شیمیایی و فیزیکی به‌منظور کاهش بار باکتری موجود در سامانه کاغذسازی استفاده می‌شوند. این روش‌ها را نمی‌توان با اطمینان کافی از بین‌برنده همه میکروب‌ها دانست. زیرا آن‌ها تنها با کاهش تعداد میکروب‌ها احتمال انتقال عفونت‌ها را کاهش می‌دهند [۶]. با این حال، سلولوز هیچ فعالیت ضدباکتری ندارد و اغلب قارچ‌ها و باکتری‌ها می‌توانند در شرایط مناسب به‌سرعت در کاغذ سلولوزی تکثیر شوند. بدین سبب، انواع مختلف از مواد ضدباکتری طبیعی و سنتزی بررسی شده و به‌طور گسترده در فرایند تولید کاغذ بسته‌بندی مواد غذایی استفاده شده‌اند [۷، ۸]. از جمله این مواد می‌توان ذرات لاتکس موم پیوند یافته با پلی‌هگزامتیلن گوانیدین هیدروکلرید را نام برد [۹]. اما پژوهش دانشمندان به‌منظور دستیابی به راهکاری برای حذف مواد سنتزی شیمیایی و افزایش فعالیت ضدباکتری کاغذ ادامه دارد. برای نیل به این هدف، در سال‌های اخیر به استفاده از پلیمرهای طبیعی مانند کیتوسان و کربوکسی‌متیل سلولوز (CMC) توجه بسیار شده است [۱۰].

با وجود این، مواد پوشش‌دهنده‌ای که هم‌زمان با بهبود مقاومت کاغذ فعالیت ضدباکتری قوی ایجاد کنند، بسیار کم هستند. نانوذرات از جمله مهم‌ترین مواد با عملکرد عالی هستند که در

مصارف زیست‌پزشکی و فعالیت‌های ضدباکتری مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند [۱۱]. نانوکیتوسان در مواد طبیعی فعالیت ضدباکتری عالی در برابر باکتری‌های مضر دارد.

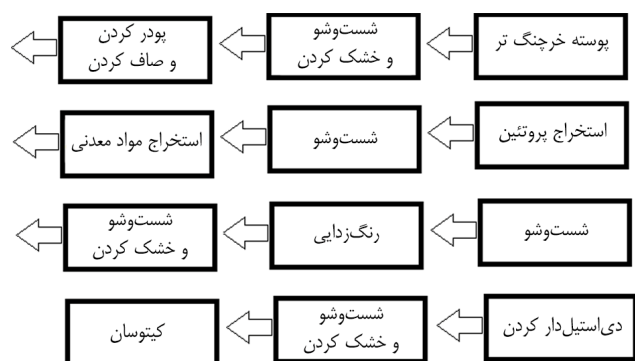
مقاومت نیز ویژگی مهمی برای کاغذ، به‌ویژه کاغذهای بسته‌بندی است. در سال‌های اخیر، برخی مواد افزایش‌دهنده مقاومت، برای بهبود این ویژگی در کاغذ به‌کار گرفته شده‌اند [۱۲]. در این میان، استفاده از کربوکسی‌متیل سلولوز به‌دلیل ویژگی‌های غلظت‌دهی، چسبندگی، ایجاد استحکام، حفظ حالت کلوییدی، تثبیت‌کنندگی و امولسیون‌سازی و نیز به‌عنوان عامل انتشار، نگه‌دارنده آب، تعلیق‌ساز و تشکیل‌دهنده لایه در طیف گسترده‌ای از کاربردهای کاغذسازی توجه زیادی را به‌خود جلب کرده است.

اهمیت ضدباکتری بودن کاغذ

برخی صنایع، مانند صنایع بهداشتی و بسته‌بندی مواد غذایی به کاغذهای ضدباکتری نیاز دارند. این نوع کاغذ مانع از فساد مواد غذایی و ازدست‌رفتن مواد مغذی آن‌ها به‌وسیله باکتری‌ها می‌شود. در نتیجه، زمان ماندگاری مواد غذایی افزایش می‌یابد. بسته‌بندی مواد غذایی راهکاری حیاتی برای تضمین ایمنی آن‌هاست.

امروزه، تمایل مصرف‌کنندگان به استفاده از مواد ضدباکتری طبیعی به‌علت ایمنی، افزایش بسیاری یافته است. سامانه‌های بسته‌بندی فعال (active packaging) مواد غذایی، نقشی بیش از یک مانع خنثی در برابر شرایط بیرونی ایفا می‌کنند. متداول‌ترین سامانه‌های بسته‌بندی فعال، عوامل ضدباکتری را در سطح مواد غذایی آزاد می‌کنند که محل غالب‌بودن رشد باکتریایی است. بدین ترتیب، رشد باکتری و فساد مواد غذایی متوقف یا کند می‌شود [۱۳].

در دنیای صنعتی امروز، به‌دلیل ارتقای سطح آگاهی و توقع مصرف‌کننده نسبت به کیفیت، همواره باید به‌دنبال راه‌حل‌های کارا و سودمند برای بهبود کیفیت بود. از این رو، فرایندهای تکمیلی گسترش چشمگیری یافته‌اند و از نقش بسزایی در ارتقای کیفیت محصولات برخوردارند [۱۴]. از سوی دیگر، کاربرد مواد طبیعی مانند کاغذ و مقوا خطرات کمتری را برای محیط زیست و به‌ویژه سلامتی به‌همراه دارد. با وجود اینکه ممکن است کاغذ یا مقوا به‌شکل خام مصرف شود، در سال‌های اخیر به‌سبب تنوع، بازاریابی، مقاومت‌سازی و جذابیت فراورده مدنظر، کاغذ پس از عملیات ثانویه به مصرف صنایع مختلف از جمله صنایع بسته‌بندی می‌رسد [۱۵]. به‌عنوان نمونه، مواد مرکب چاپ ممکن است به آلودگی محصولات کاغذی یا مقوایی منجر شوند. آلاینده‌های اصلی کاغذهای بازیافتی عبارت از مقدار بسیار کمی فلزات سنگین، مواد چاپ و عوامل آزار



شکل ۱- نمودار جریان تولید کیتوسان از پوست خرچنگ [۱۴].

کیتین، با فرمول شیمیایی $(C_8H_{13}O_5N)_n$ ، از واحدهای N-استیل-D-گلوکزآمین تشکیل شده است. فرمول شیمیایی کیتوسان هم $(C_8H_{13}O_5N)_n$ بوده که از ساختار شبیه سلولوز برخوردار است با این تفاوت که در کربن شماره دو به جای گروه هیدروکسیل، گروه آمین وجود دارد. به بیان دیگر، کیتوسان در نتیجه استیل زدایی کیتین به دست می آید. درجه استیل زدایی کیتوسان بین ۵۶-۹۹٪ و به طور متوسط ۸۸٪ است که به منبع تهیه کیتوسان و روش تولید آن بستگی دارد. معمولاً کیتین با درجه استیل زدایی ۷۵٪ یا بیشتر کیتوسان نامیده می شود [۱۸].

کربوکسی متیل سلولوز

کربوکسی متیل سلولوز یا CMC عبارت از گردی سفید، بی بو، بدون کالری (non-caloric)، تعلیق پذیر در آب (water-suspensible) و در شرایط معمول تخمیرناپذیر است. معمولاً از CMC، بر اساس خواص شیمیایی و فیزیکی مدنظر، به جای نشاسته و مواد طبیعی محلول در آب، مانند سدیم آلژینات، صمغ تراگاکانت و ژلاتین استفاده می شود که به نسبت گران قیمت هستند. در سال های اخیر، به دلیل ملاحظات اقتصادی به این ماده توجه خاص شده و پیشرفت های عمده ای در فناوری، کیفیت و کاربری آن انجام یافته است. این پیشرفت ها امکاناتی را فراهم آورده اند تا بتوان از

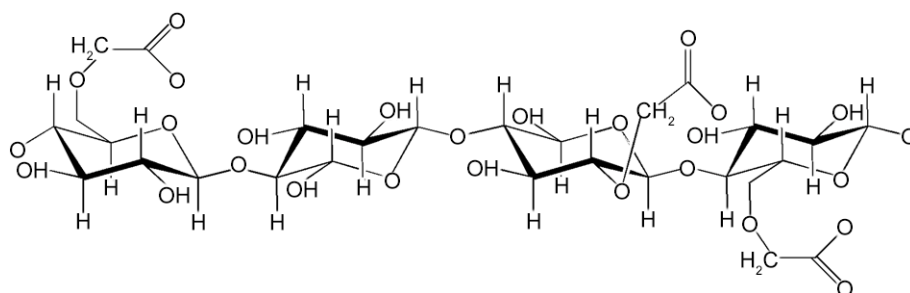
و پوشش دهی هستند. بنابراین، ساده ترین و تنها روش مؤثر حفاظت از محصول در برابر آثار ناشی از عملیات تبدیلی ثانویه، استفاده از مواد کاملاً زیست تخریب پذیر است [۱۶].

افزون بر نکات گفته شده، گاهی به طور مستقیم از ترکیب پلیمرهای زیست تخریب پذیر و سنتزی استفاده می شود تا ویژگی های خاصی برای کاربردهای بسته بندی زیستی در محصول ایجاد شود [۱۳].

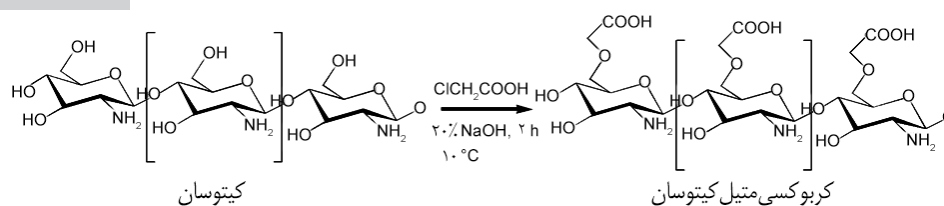
در کنار مقاومت، فعالیت ضدباکتری نیز ویژگی مهمی برای کاغذهای بسته بندی و بهداشتی است. برای جلوگیری از تماس افراد با باکتری های مضر در زندگی روزمره، اغلب از مواد ضدباکتری در محصولات کاغذی استفاده می شود. پژوهش های در زمینه ایجاد خاصیت ضدباکتری در فرآورده های سلولوزی، بیشتر در صنایع نساجی و تولید پارچه های ضدباکتری انجام و کمتر به مقوله کاغذ پرداخته شده است. درحالی که استفاده از کاغذ نیز در مصارف بهداشتی کاربرد گسترده دارد [۵]. بنابراین در سال های اخیر، اکثر کشورهای پیشرفته دنیا و حتی چند واحد تولیدی در ایران به بحث پژوهش و ایجاد خواص ضدباکتری در تولید کاغذهای بهداشتی و بسته بندی پرداخته اند.

کیتوسان

زیست نانومواد دسته ای از نانومواد با منشأ طبیعی هستند که به وسیله گیاهان و موجودات زنده موجود در طبیعت ساخته می شوند. در نتیجه، این مواد منابع زیست سازگار، زیست تخریب پذیر و تجدیدپذیر هستند [۶]. کیتین که به طور عمده در پوسته جانوران دریایی یا قارچ ها یافت می شود، از واژه یونانی کیتون به معنای پوشش سخت پوستان گرفته شده است. این واژه اولین بار در سال ۱۸۱۱ میلادی استفاده شد [۱۷]. این زیست پلیمر با استفاده از فرایندهای شیمیایی تولید شده است که موجب حذف مواد معدنی، پروتئین ها و مواد رنگی از مواد اولیه می شوند (شکل ۱). کیتوسان نیز محصول عمل آوری قلیایی کیتین در محلول سدیم هیدروکسید است.



شکل ۲- ساختار کربوکسی متیل سلولوز [۱۹].



شکل ۳- سازوکار واکنش شیمیایی تهیه کربوکسی متیل سلولوز- کیتوسان [۲۲].

به تازگی، هیدروژل‌هایی با ظرفیت آبرسانی زیاد از کربوکسی متیل سلولوز-کیتوسان تولید شده‌اند. این کار به وسیله ایجاد پیوند عرضی در کامپوزیت در محیط آبی و در پی آن، خشک کردن ژل حاصل، انجام شده است [۲۳، ۲۴]. فاتحی و همکاران (۲۰۰۹)

کربوکسی متیل سلولوز در کاربردهای بسیاری مانند خوراکی، دارویی، صنایع شوینده، رنگ و رزین، ساختمان، چسب، نساجی، چاپ و تکمیل پارچه، کاشی و سرامیک، سفال و چینی، کاغذ، الکترونیک، جوشکاری، فرش و موکت، گل حفاری چاه‌های نفت، تخته‌های چندلایه، چرم مصنوعی، مواد آرایشی و سموم و آفت‌کش‌ها استفاده کرد [۱۹]. شکل ۲ ساختار کربوکسی متیل سلولوز را نشان می‌دهد.

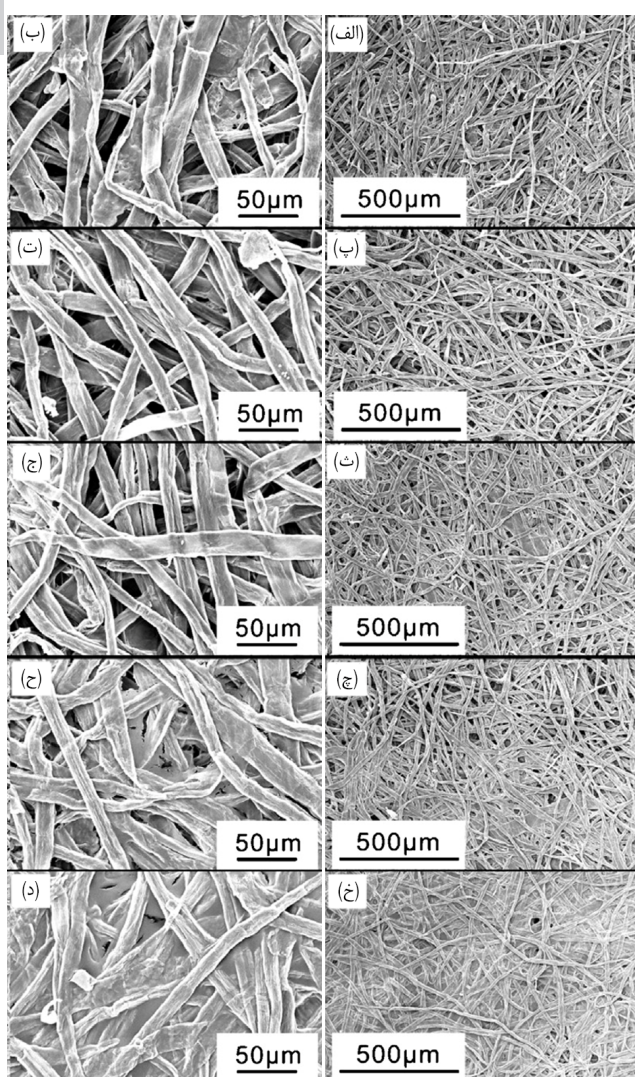
اهمیت مقاومت کاغذ در کاغذسازی

در اواخر قرن نوزدهم، آهارزدن به عنوان روشی برای افزایش مقاومت کاغذ ابداع شد و گسترش یافت. بعدها در قرن بیستم، فناوری‌های زیادی با هدف دستیابی به کاغذی با مقاومت بیشتر به ثبت رسید. برای نمونه، می‌توان به غلتک‌های شیارزن اشاره کرد که برای بهبود ساختار شبکه کاغذ استفاده شد. Doctor blade فناوری دیگری است که در تولید شبکه کاغذ چین و چروک‌دار به کار گرفته شد. فرایند پرزدارکردن همچنان در کاغذهای بهداشتی استفاده می‌شود. بعدها روش میکروپرزدارکردن برای تولید کاغذ با کرنش‌پذیری زیاد توسعه یافت [۲۰]. در سال‌های اخیر، صنایع کاغذسازی از پلیمرهای باردار برای بهبود خواص استاندارد کاغذ استفاده کرده‌اند. این کار به منظور کاهش هزینه و دستیابی به اجزای با مقاومت کم در تجهیزات کاغذسازی انجام می‌شود [۲۱].

سازوکارهای اثرگذاری کامپوزیت CMC-کیتوسان

اثر کامپوزیت CMC-کیتوسان بر مقاومت کاغذ

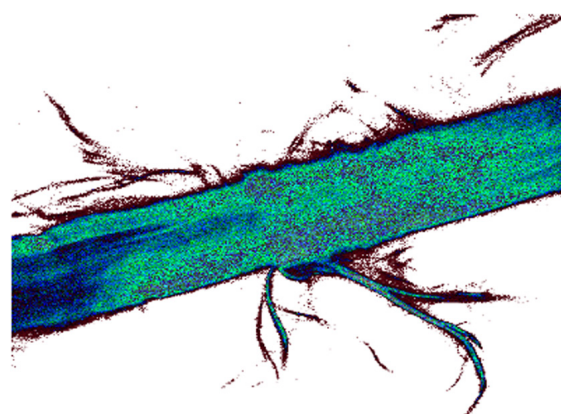
CMC برای بهبود مقاومت کاغذ استفاده می‌شود، زیرا CMC و الیاف سلولوزی به دلیل برخورداری از ساختار مشابه می‌توانند پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. کیتوسان به سبب انحلال‌پذیری کم در آب، ظرفیت آبرسانی (water binding capacity) زیادی را نشان نمی‌دهد. کامپوزیت CMC-کیتوسان ماده‌ای دوخصلتی با ویژگی‌های آبدوستی زیاد است. این ماده ترکیبی مهم از خانواده کیتوسان است که در آب انحلال‌پذیری بسیار مناسبی نشان می‌دهد (شکل ۳).



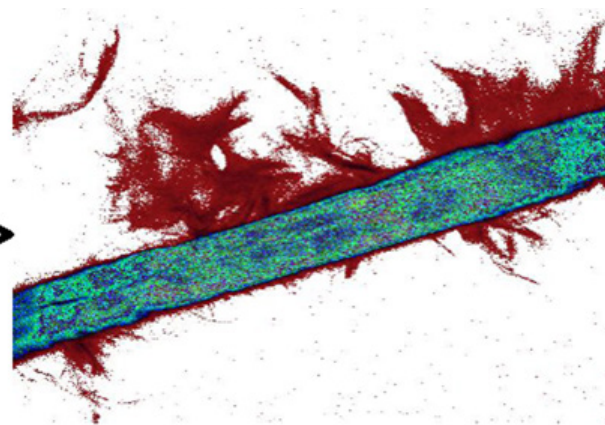
شکل ۴- تصاویر SEM کامپوزیت کربوکسی متیل سلولوز-کیتوسان (CMC/CS) با روش لایه‌به‌لایه: (الف و ب) نمونه‌های کنترل، (پ و ت) عمل‌آوری شده با CMC، (ث و ج) یک‌لایه، (چ و ح) دولایه و (خ و د) چهارلایه [۲۵].

پژوهشی را به منظور بهبود مقاومت کاغذ با روش لایه به لایه (LbL)، با استفاده از کیتوسان اصلاح شده و کربوکسی متیل سلولوز انجام دادند. آن‌ها دریافتند، مقاومت کاغذ با این کار افزایش یافته است. همچنین، حذف مرحله شست و شو از فرایند لایه به لایه، بهبود درخور توجهی را در افزایش مقاومت کششی کاغذ ایجاد کرده است. این افزایش به گسترش زیاد پیوند لیف-لیف نسبت داده شده است. افزایش سطح پیوندی الیاف عمل آوری شده بدون مرحله شست و شو و با استفاده از آن با مقایسه تصاویر به دست آمده از عکس برداری با میکروسکوپ الکترونی نیز تأیید شده است (شکل ۴).

بیشتر ویژگی‌های CMC به سه پارامتر وزن مولکولی پلیمر، میانگین تعداد استخلاف‌ها به ازای هر واحد گلوکوزی و چگونگی توزیع استخلاف‌های کربوکسی متیل سلولوز در طول زنجیر پلیمر مربوط می‌شود. کیفیت مواد خام به کار رفته در کربوکسی متیل دارشدن، باتوجه به فرایند استفاده شده و درجه خالص سازی محصول و هدف مدنظر، می‌تواند تغییر کند. CMC



(الف)



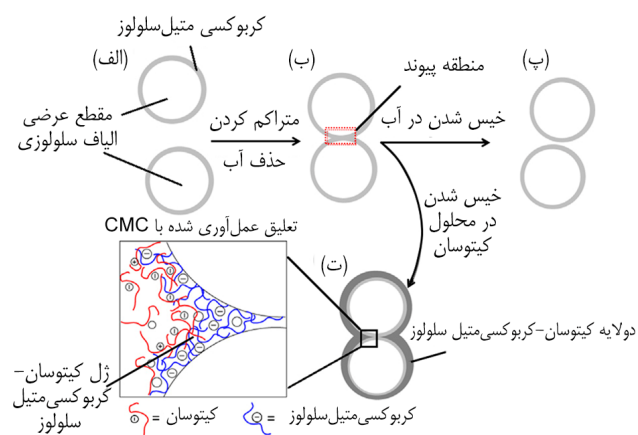
(ب)

شکل ۵- (الف) الیاف عمل آوری نشده و (ب) بهبود پیوند میان الیاف عمل آوری شده با کربوکسی متیل سلولوز [۱۹].

باتوجه به نوع کاربرد با درجات خلوص و استخلاف متفاوت از مواد اولیه با منشأ سلولوزی مختلف تهیه می‌شود. در این کار از مواد اولیه سلولوزی با منشأ الیاف چوبی یا غیرچوبی به دست آمده از فرایندهای شیمیایی، استفاده می‌شود [۱۹]. استفاده از CMC در کاغذسازی موجب افزایش مقاومت سایشی، یکنواختی سطح، ویژگی ضدشکنندگی، استحکام کششی و سختی کاغذ می‌شود. CMC تشکیل دهنده لایه چسبنده، غلظت بخش، عامل افزایش استحکام، بهبود سطح و جلای کاغذ است و انعطاف سطح را در برابر تابندگی بهبود می‌بخشد. همچنین، در ساخت مقوای کنگره‌ای به عنوان عامل کنترل گرانروی و در خمیرهای نشاسته‌ای به عنوان تثبیت کننده و چسب استفاده می‌شود [۲۶، ۲۷]. شکل ۵ نمایی از الیاف عمل آوری شده با کربوکسی متیل سلولوز را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیوندهای میان الیاف بهبود درخور توجهی یافته‌اند.

اثر کامپوزیت CMC-کیتوسان بر مقاومت الیاف

کیتوسان عامل مهمی برای دستیابی به افزایش مناسب شاخص کشش در نمونه‌های کاغذ تر است. این پدیده می‌تواند با ماهیت ته نشینی کیتوسان روی الیاف سلولوزی توضیح داده شود. چسبندگی لیف-لیف با رقابت میان ته نشینی کیتوسان برای جوش دادن ناحیه پیوند و ته نشینی برهم‌کنش‌های لیف-لیف تعیین می‌شود. یکبار غوطه‌وری نمونه‌های عمل آوری شده با کربوکسی متیل سلولوز در آب، موجب ازهم گسیختگی برهم‌کنش‌های لیف-لیف می‌شود که به‌طور عمده پیوندهای هیدروژنی هستند. در نتیجه، الیاف سلولوز به وسیله مولکول‌های آب از هم جدا می‌شوند (شکل ۶). این موضوع موجب کاهش نسبی در شاخص کشش ورقه تر کاغذ



شکل ۶- سازوکار ارائه شده برای بهبود پیوند لیف-لیف با ته نشینی لایه به لایه کیتوسان کربوکسی متیل سلولوز [۲۵].

زیاد با محیط زیست در صنایع بسته‌بندی و کاغذهای بازیافت‌پذیر استفاده می‌شود. شباهت زیاد موجود میان ساختار کیتوسان و سلولوز باعث شده است تا از آن در کارخانه‌های کاغذسازی استفاده شود. کاغذهای به‌دست آمده از تولید کیتوسان دارای انعطاف و مقاومت مکانیکی مناسب، سطح صاف و مقاومت زیاد در برابر رطوبت بوده و برای چاپ و نقاشی مناسب هستند. ویژگی ضدباکتریایی از دیگر دلایل استفاده از کیتوسان در صنایع کاغذسازی و بسته‌بندی است که به‌ویژه در کاربردهای بهداشتی اهمیت دارد [۲۸-۱۷]. کیتوسان در بسته‌بندی میوه از قابلیت تشکیل فیلمی نیمه‌نفوذپذیر روی پوست میوه برخوردار است. در نتیجه، کیفیت میوه با کاهش تنفس آن کنترل می‌شود و دوره انبارداری میوه افزایش می‌یابد. کیتوسان دارای فعالیت ضدباکتری است و رشد قارچ‌ها را محدود و کیفیت میوه را بهبود می‌دهد [۲۹].

مطالعات اخیر درباره ضدباکتری کیتوسان مشخص کرده است، این ماده طیف گسترده‌ای از فعالیت‌ها را در برابر ریزاندامگان انجام می‌دهد. از دلایل این موضوع، برهم‌کنش میان گروه‌های آمین دارای بار مثبت در کیتوسان و غشاهای سلولی دارای بار منفی است که به تراوش مواد پروتئینی و سایر مواد درون‌سلولی ریزاندامگان منجر می‌شود [۳۰، ۳۱]. همچنین، گمان می‌رود که کیتوسان دارای فعالیت ضدباکتری ذاتی است و لایه پلیمری نفوذناپذیری را روی سطح سلول تشکیل می‌دهد. این لایه از انتقال مواد مغذی ضروری به درون سلول جلوگیری می‌کند و باعث مرگ سلول می‌شود [۳۲]. کیتوسان در برابر باکتری‌های گرم منفی مؤثرتر است. به سبب آنکه آبدوستی باکتری‌های گرم منفی بیشتر است حساسیت آن‌ها نسبت به کیتوسان افزایش می‌یابد [۳۳]. افزون بر این، غشای خارجی باکتری‌های گرم منفی مانند *Escherichia coli*، از لیپولی ساکاریدهای (LPS) دارای گروه‌های فسفات و پیروفسفات تشکیل شده است که باعث منفی‌شدن بار سطحی سلول می‌شود. دیواره سلولی می‌تواند با برهم‌کنش الکتروستاتیکی به کیتوسان متصل شود. هرچه مقدار کیتوسان جذب شده بیشتر باشد، تغییرات ایجاد شده در ساختار و نفوذپذیری غشای سلولی نیز افزایش می‌یابد [۳۴]. مشاهدات انجام شده با این شواهد مطابقت دارد که فعالیت ضدباکتری لایه‌های کامپوزیتی کیتوسان-سلولوز در برابر *Escherichia coli* بیشتر از *Staphylococcus aureus* است. واکنش تبادل کیتوسان و باکتری در شکل ۷ ارائه شده است.

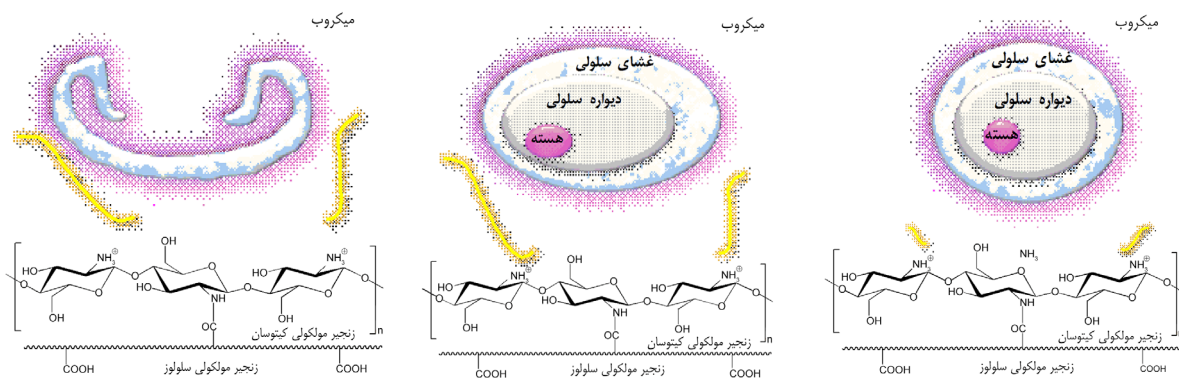
باتوجه به فعالیت ضدباکتری کیتوسان، سمیت بسیار کمی برای این پلیمر گزارش شده است [۳۶، ۳۷]. سازوکار فعالیت ضدباکتری کیتوسان به‌گونه‌ای است که در دیواره سلولی، پتانسیل الکتریکی

می‌شود. چسبندگی لیف-لیف می‌تواند با ورود پلیمرهایی مانند کیتوسان بهبود یابد. این پلیمرها به‌اندازه کافی بلند هستند تا به لیاف مجاور سلولوز و پل میان آن‌ها دست یابند. مشخص شده است، اندازه پلیمرها عامل مهم و اثرگذاری بر مقاومت شبکه‌های لیاف است. در حقیقت، بزرگ‌تر شدن اندازه پلیمر و بهبود پیوند ایجاد شده در مقاومت ورقه‌های کاغذ نیز اثرگذارتر است. کمپلکس‌های بزرگ‌تر می‌توانند با کارایی بیشتر میان لیاف اتصال برقرار کنند. بنابراین، آن‌ها می‌توانند سطح تماس بیشتری میان لیاف ایجاد کنند. در نتیجه، پیوند میان لیاف بهبود بیشتری می‌یابد [۱۰]. رقابت بین مقدار ته‌نشینی کیتوسان و قطع همکاری برهم‌کنش‌های لیف-لیف موجب دستیابی به غلظت مطلوب کیتوسان می‌شود. در این شرایط، بیشینه بهبود چسبندگی لیف-لیف زمانی به‌دست می‌آید که در غلظت کم کیتوسان، مقداری از کیتوسان لیاف سلولوز را برای ایجاد پیوند به ناحیه اتصال یافته نزدیک کرده و از جداشدگی بیش از حد لیاف جلوگیری شود. اگر جداشدن لیاف در ناحیه اتصال از مقدار بحرانی بیشتر باشد زنجیرهای کیتوسان به‌اندازه کافی بلند نیستند که بتوانند به‌طور مؤثر میان لیاف پل ایجاد کنند و اتصال‌ها را پیوند دهند [۲۵].

مشخص شده است، اندازه پلیمرها عامل بسیار اثرگذاری بر مقاومت شبکه‌های لیاف است. در حقیقت، هرچه اندازه پلیمر بزرگ‌تر باشد، بهبود پیوند ایجاد شده در مقاومت ورقه‌های کاغذ نیز بیشتر است. کمپلکس‌های بزرگ‌تر می‌توانند با کارایی بیشتری میان لیاف اتصال برقرار کنند [۱۰]. در نبود کربوکسی‌متیل سلولوز، زنجیرهای کیتوسان به‌خوبی و به‌نحوی کارآمد روی لیاف ته‌نشین نمی‌شوند و پیوندهای لیف-لیف بهبود نمی‌یابند. این موضوع می‌تواند ناشی از دفع بار به سبب وجود کربوکسی‌متیل سلولوز روی سطوح لیاف باشد. چنین برهم‌کنش‌هایی می‌توانند پراکنش مولکول‌های آب را در ناحیه پیوند یافته، افزایش دهند. در نتیجه، این برهم‌کنش‌ها می‌توانند موجب گسیختگی اتصالات لیف-لیف شوند. از آنجاکه سطح لیاف نیز دارای بار منفی است، CMC روی سطح لیاف جذبی محدود دارد. بیشترین بهبود در مقاومت شبکه‌های لیاف، زمانی به‌دست می‌آید که پلیمرها با نسبت بار یکسان استفاده شوند. نتیجه آن افزایش درخور توجه پیوند میان لیاف و افزایش شاخص مقاومت کششی، اصطکاک بین لیاف و مقاومت دیواره لیاف از راه جذب سطحی پلیمر کیتوسان است.

سازوکار ضدباکتری نانوکیتوسان

از نانوکیتین و نانوکیتوسان به‌دلیل زیست‌تخریب‌پذیری و سازگاری



مقاومت سطحی بهتر ضد میکروب‌های نانومقیاس، این سامانه‌ها می‌توانند تعداد بیشتری سلول باکتری را نسبت به سامانه‌های مشابه

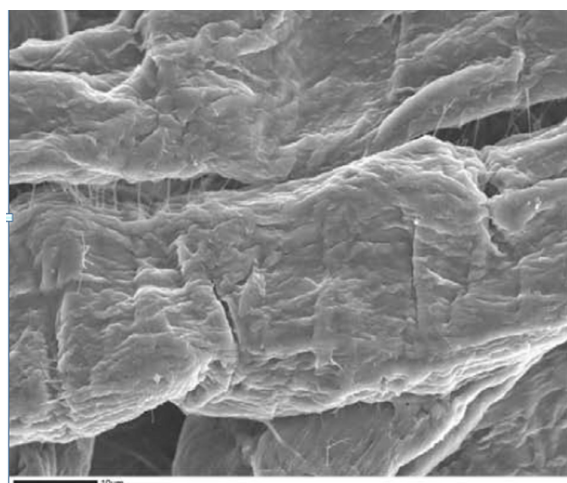
ریزاندامگان اصلاح‌کننده روی غشای سلولی فعال است. شواهد موجود نشان می‌دهد، گروه‌های آمینو در مولکول کیتوسان هنگامی که در تماس با سیالات فیزیولوژیکی قرار می‌گیرند، پروتئین‌دار می‌شوند. اما اگر این گروه‌ها به گروه‌های آنیونی ریزاندامگان متصل شوند، موجب هم‌چسبی سلول‌های باکتری و جلوگیری از رشد آن‌ها می‌شوند [۳۲، ۳۳].

سازوکار بازدارندگی کیتوسان برای مقابله با باکتری‌ها بدین شکل است که گروه آمینوی فعال روی کیتوسان در محلول اسیدی با یون هیدروژن، به منظور دستیابی به کاتیون NH_3^+ پیوند می‌یابد. گروه آمینوی کاتیونی، کیتوسان و دیواره‌های سلولی باکتری متشکل از دولایه فسفولیپیدی را با کمک تبادل مستقیم جذب می‌کند. بنابراین، فعالیت باکتری مهار شده و تجزیه پروتئین‌ها و سایر ترکیبات داخل سلولی انجام می‌شود [۲۴-۳۵]. کیتوسان به عنوان ماده‌ای پلی‌کاتیونی به سطوح آنیونی دیواره سلول میکروب متصل شده و باعث مرگ سلول می‌شود. بازدارندگی کامل در برابر باکتری *Escherichia coli* و *Hay Bacillus* با تکمیل پارچه پنبه‌ای با غلظت ۰/۵ g/L کیتوسان امکان‌پذیر است [۳۶].

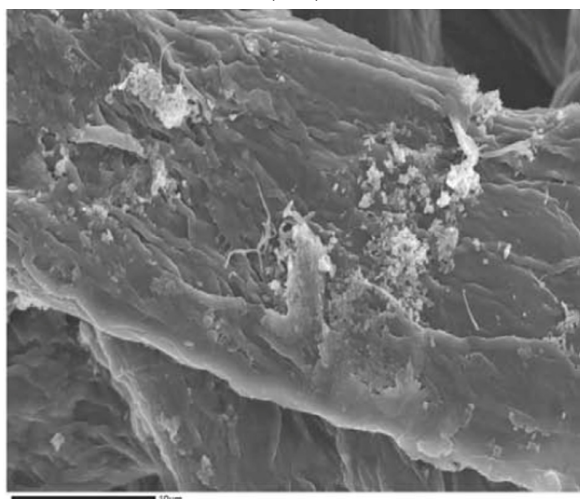
سازوکار ضدباکتریایی و مقاومتی کامپوزیت CMC-کیتوسان

هر ماده کامپوزیتی در نتیجه ترکیب فیزیکی دو (یا چند) فاز متمایز شیمیایی در مقیاس میکروسکوپی تولید می‌شود. یکی از این فازها ماتریس است که فاز پراکنده را احاطه می‌کند. برهم‌کنش‌های این فازها باید به قدری قوی باشد که ماده کامپوزیتی از خواص بهتری (دست‌کم برای کاربردهای خاص) نسبت به مواد اصلی سازنده خود برخوردار باشد.

در سامانه‌های نانوکامپوزیت، فاز پراکنده نانوساختار است. بنابراین، سامانه‌های ضدباکتری نانوکامپوزیتی شامل عوامل ضدباکتری نانومقیاس هستند. به علت نسبت سطح به حجم زیاد و



(الف)



(ب)

شکل ۸- تصویر شکل‌شناسی‌های سطح الیاف: (الف) اصلاح نشده و (ب) اصلاح شده با کمپلکس‌های کیتوسان-کربوکسی متیل سلولوز [۱۰].

به منظور کاهش عوامل بیماری‌زا، موجب استفاده از ترکیبات طبیعی ضدباکتری شده است. از این رو، نانوکیتوسان به دلیل خاصیت ضدباکتری که در برابر گستره وسیعی از باکتری‌ها، ویروس‌ها و قارچ‌ها دارد، قابلیت محافظت کاغذ و محصولات بهداشتی را در برابر عوامل بیماری‌زا دارد. نتایج مطالعات کاربرد این ماده در برابر نوع باکتری نشان داده است، این مواد در برابر هر دو نوع باکتری گرم منفی و گرم مثبت به طور مؤثر عمل می‌کنند. به طور کلی، فراوری نانوکامپوزیت‌های جدید، راهی مناسب برای دستیابی به خواص ضدباکتری بهینه در بسیاری از کاربردهای بهداشتی است. در نتیجه، عملکرد این مواد برای تولید طیف وسیعی از کاغذهای ضدباکتری افزایش می‌یابد. از آنجاکه الیاف طبیعی مانند سلولوز و پروتئین، نسبت به الیاف ساخت دست بشر در برابر باکتری‌ها آسیب‌پذیرترند، استفاده از عوامل ضدباکتری برای جلوگیری یا به تأخیر انداختن رشد باکتری بسیار ضروری بوده و حتی به عنوان اصلی اساسی در تهیه منسوجات، از اهمیت زیادی برخوردار است. بنابراین، نانوکیتوسان به عنوان پلیمر طبیعی غیرسمی، زیست‌تخریب‌پذیر و سازگار با محیط زیست گزینه مناسبی برای استفاده در صنایع نساجی است. این ویژگی‌ها باعث شده است تا امروزه نانوکیتوسان در لباس‌های ورزشی، ظرف، زیبا، ضدبو و ضدحساسیت استفاده شود. بنابراین، در تولید این دسته از کاغذها، در کنار اهمیت سترون بودن، ایجاد خواص ضدباکتری نیز دارای اهمیت بسیار است. توجه به این موضوع در فرایندهای تولید داخل کمتر به چشم می‌خورد.

خود غیرفعال سازند. مواد نانوساختار از نظر فعالیت ضدباکتری به عنوان بازدارنده‌های رشد، عوامل کشنده یا ناقل‌های ضدباکتری بررسی شده‌اند [۲۴]. سازوکارهای مختلف برای فعالیت ضدباکتری کیتوسان پیشنهاد شده است. منطقی‌ترین سازوکار مربوط به نیروهای الکتروستاتیکی میان گروه‌های NH_3^+ - کیتوسان و بار منفی موجود بر سطح سلول میکروب است. از آنجاکه چنین سازوکاری بر پایه برهم‌کنش الکتروستاتیکی است، مشاهده می‌شود که هرچه تعداد گروه‌های آمین مثبت بیشتر باشد، فعالیت ضدباکتری نیز افزایش می‌یابد. کربوکسی‌متیل‌دارشدن کیتوسان امکان سنتز کربوکسی‌متیل سلولوز-کیتوسان با آبدوستی بیشتر، انحلال‌پذیری بهتر در محیط آبی و چگالی بار مثبت بیشتر را فراهم می‌کند، زیرا در این کامپوزیت ممکن است گروه‌های COOH - با گروه‌های NH_2 - واکنش دهند تا آن‌ها را به گروه‌های NH تبدیل کنند. این موضوع موجب افزایش خاصیت پلی‌کاتیونی می‌شود. سازوکار پیشنهادی دیگر اتصال کیتوسان به DNA میکروب است. در این حالت، کیتوسان با نفوذ به هسته ریزاندامگان از سنتز mRNA و پروتئین ممانعت می‌کند [۳۸، ۳۹].

نتیجه‌گیری

افزایش تقاضای مصرف‌کنندگان برای استفاده از کاغذ و مواد بسته‌بندی و تمایل عمومی برای یافتن روش جایگزین و کم‌هزینه

مراجع

1. Liu K., Lin X.X., Chen L.H., Huang L.L., Cao S.L., and Wang H., Preparation of Microfibrillated Cellulose/Chitosan-Benzalkonium Chloride Biocomposite for Enhancing Antibacterial and Strength of Sodium Alginate Films, *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 6562-6567, 2002.
2. Andresen M., Johansson L.S., Tanem B.S., and Stenius P., Properties and Characterization of Hydrophobized Microfibrillated Cellulose, *Cellulose*, **13**, 665-667, 2006.
3. SonDI I. and Salopek-SonDI B., Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on E. coli as a Model for Gram-negative Bacteria, *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 177-182, 2004.
4. Girase B., Depan D., Shah J.S., Xu W., and Misra R.D.K., Silver-Clay Nanohybrid Structure for Effective and Diffusion-Controlled Antimicrobial Activity, *Mater. Sci. Eng.*, **C**, **31**, 1759-1766, 2011.
5. Martins N.C.T., Freire C.S.R., Pinto R.J.B., Fernandes S.C.M., Neto C.P., Silvestre A.J.D., Causio J., Baldi G., Sadocco P., and Trindade T., Electrostatic Assembly of Ag Nanoparticles onto Nanofibrillated Cellulose for Antibacterial Paper Products, *Cellulose*, **19**, 1425-1436, 2012.
6. Imani R., Talaiepour M., Dutta J., Ghobadinezhad M.R., Hemmasi A.H., and Nazhad M.M., Production of Antibacterial Filter Paper From Wood Cellulose, *Bioresour. Technol.*, **6**, 891-

- 900, 2011.
7. Sun S.L., An Q.Z., Li X., Qian L.Y., He B.H., and Xiao H.N., Synergistic Effects of Chitosan-Guanidine Complexes on Enhancing Antimicrobial Activity and Wet-Strength of Paper, *Bioresour. Technol.*, **101**, 5693–5700, 2010.
 8. Qian L.Y., Guan Y., He B.H., and Xiao H.N., Synergy of Wet Strength and Antimicrobial Activity of Cellulose Paper Induced by a Novel Polymer Complex, *Mater. Lett.*, **62**, 3610–3612, 2008.
 9. Zhang D. and Xiao H.N., Dual-Functional Beeswaxes on Enhancing Antimicrobial Activity and Water Vapor Barrier Property of Paper, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3464–3468, 2013.
 10. Fatehi P., Qian L.Y., Kititirakun R., Rirksomboon T., and Xiao H.N., Complex Formation of Modified Chitosan and Carboxymethyl Cellulose and its Effect on Paper Properties, *Tappi J.*, **8**, 29–35, 2009.
 11. Habiballah S.D. and Elyas A., Application of Silver–Chitosan Nanocomposites and Antibacterial Characteristics of Paper and Its Effects on Paper Strengths, *2nd Iranian Student Chemistry Conference University of Guilan*, Rasht, Iran, 6-8 Oct. 2015.
 12. Kaushik A., Singh M., and Verma G., Green Nanocomposites Based on Thermoplastic Starch and Steam Exploded Cellulose Nanofibrils from Wheat Straw, *Carbohydr. Polym.*, **82**, 337–345, 2010.
 13. Tatari A. and Shekarian E., Importance of Cellulose Derivatives in Producing of Biodegradable Films for Food Packaging, *Iran. J. Packag. (Persian)*, **5**, 22-31, 2014.
 14. Lackinger E., Schmid L., Sartori J., Isogai A., Potthast A., and Rosenau T., Novel Paper Sizing Agents from Renewables. Part 1: Preparation of a Paper Sizing Agent Derived from Natural Plant Oils, *Holzforschung*, **65**, 3–11, 2011.
 15. Lackinger E., Schmid L., Sartori J., Isogai A., Potthast A., and Rosenau T., Novel Paper Sizing Agents from Renewables. Part 2: Characterization of Maleated High Oleic Sunflower Oil (MSOHO), *Holzforschung*, **65**, 13–19, 2011.
 16. Lackinger E., Isogai A., Schmid L., Sartori J., Potthast A., and Rosenau T., Novel Paper Sizing Agents from Renewables. Part 3: Emulsion Stability and Hydrolysis Behavior Compared to Conventional Sizes, *Holzforschung*, **65**, 21-27, 2011.
 17. Fernandez Kim S.O., *Physicochemical and Functional Properties of Crawfish Chitosan as Affected by Different Processing Protocols*, M.Sc. Thesis, Louisiana State University, 2004.
 18. Rani M., Agarwal A., and Negi Y.S., Review: Chitosan Based Hydrogel Polymeric Beads - As Drug Delivery System, *Biore-source*, **5**, 2765-2807, 2010.
 19. Blomstedt M., *Modification of Cellulosic Fibers by Carboxymethyl Cellulose (CMC), Effects on Fiber and Sheet Properties*, Ph.D. Thesis, Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest Products Chemistry, 2007.
 20. Smook G., *Pulp and Paper Technologists*, Translated by Mirshokrai A., 2nd ed., ??, Tehran, 2001.
 21. Marais A., Utsel S., Gustafsson E., and Wågberg L., Towards a Super-strainable Paper Using the Layer-by-Layer Technique, *Carbohydr. Polym.*, **100**, 218–224, 2014.
 22. Kannan P., Los M., Los J.M., and Jonsson J.N., T7 Bacteriophage Induced Changes of Gold Nanoparticle Morphology: Biopolymer Capped Gold Nanoparticles as Versatile Probes for Sensitive Plasmonic Biosensors, *Analyst*, **139**, 3563–3571, 2014.
 23. Kumar A.P. and Singh R.P., Biocomposites of Cellulose Reinforced Starch: Improvement of Properties by Photo-Induced Crosslinking, *Bioresour. Technol.*, **99**, 8803–8809, 2008.
 24. De Azeredo H.M.C., Antimicrobial Nanostructures in Food Packaging, *Trends Food Sci. Technol.*, **30**, 56-69, 2013.
 25. Wu T. and Farnood R., Cellulose Fibre Networks Reinforced with Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Complex Layer-by-Layer, *Carbohydr. Polym.*, **114**, 500–505, 2014.
 26. Heydari S., Ghasemian A., and Afra E., Effect of Carboxymethyl Cellulose, Cationic Surfactant and Alum on Strength Properties of Liner Paper Made from Old Corrugated Container (OCC), *World Sci. J.*, **3**, 180-188, 2013.
 27. Ondaral S., Kurtuluş O., and Usta M., Effect of Fiber Modification with Carboxymethyl Cellulose on the Efficiency of a Microparticle Flocculation System, *Chem. Pap.*, **65**, 16-22, 2011.
 28. Chen Z., Li C., Song Z., and Qian X., Modification of Precipitated Calcium Carbonate Filler for Papermaking with Adsorption of Cationically Derivatized Chitosan and Carboxymethyl Chitosan, *Biore-source*, **9**, 5917-5927, 2014.
 29. Taghinezhad Kafshgari E., Hashemi J., and Tabatabaei R., The Effect of Surface Coating of Chitosan and Ortho-Phenyl phenol on the Life of Orange, *Iran. J. Innovation Food Sci. Technol. (Persian)*, **5**, 71-78, 2014.
 30. Qi L., Xu Z., Jiang X., Hu C., and Zou X., Preparation and

- Antibacterial Activity of Chitosan Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **339**, 2693-2700, 2004.
31. Tareq A., Alam M., Reza S., Sarwar T., Fardous Z., Chowdhury A.Z., and Hossain S., Comparative Study of Antibacterial Activity of Chitin and Chemically Treated Chitosan Prepared from Shrimp (*Macrobrachium Rosenbergii*) Shell Waste, *J. Virol. Microbiol.*, **2013**, 1-9, 2013.
32. Du W., Niu S.S., Xu Y.L., Xu R.Z., and Fan C.L., Antibacterial Activity of Chitosan Tripolyphosphate Nanoparticles Loaded with Varipus Metals., *Carbohydr. Polym.*, **75**, 385-389, 2008.
33. Mubarak Ali D., Thajuddin N., Jeganathan K., and Gunasekaran M., Plant Extract Mediated Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles and its Antibacterial Activity Against Clinically Isolated Pathogens., *Colloids Surf., B*, **85**, 360-365, 2011.
34. Chung Y.C., Su Y.P., Chen C.C., Jia G., Wang H.I., Wu J.C.G., and Lin J., Relationship Between Antibacterial Acitivity of Chitosan and Surface Characteristics of Cell Wall, *Acta Pharmacol. Sin.*, **25**, 932-936, 2004.
35. Xu Y., Qiu C., and Zhang W., Crosslinking Chitosan into H_3PO_4/HNO_3-NANO_2 Oxidized Cellulose Fabrics as Antibacterial-finished Material, *Carbohydr. Polym.*, **112**, 186-194, 2014.
36. Jana S., *Designing of Chitosan-based Scaffolds for Biomedical Applications*, Ph.D. Thesis, University of Washington, 2012.
37. Mohamed R.R. and Sabaa M.W., Synthesis and Characterization of Antimicrobial Cross Linked Carboxymethyl Chitosan Nanoparticles Loaded with Silver, *Int. J. Biol. Macromol.*, **69**, 95-99, 2014.
38. Möller H., Grelrier S., Pardon P., and Coma V., Antimicrobial and Physicochemical Properties of Chitosan-HPMC-Based Films, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 6585-6591, 2004.
39. Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., and Kim J.O., A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus, *J. Biomed. Mater. Res.*, **52**, 662-668, 2000.