# 涂布型食品防油防溶剂纸的制备与表征

# 陈通,盛杰,谢俊贤,杨仁党

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室,广州 510640)

摘要:目的 研究纳米纤维素和壳聚糖作为防油剂对纸张防油防溶剂效果的影响。方法 将 Tempo 氧化 法制备的纳米纤维素悬浮液与壳聚糖醋酸溶液分别涂布到 A4 纸上进行对比,探究不同涂布量对纸张防 油防溶剂的效果及纸张性能的影响。结果 实验结果表明,同一涂布量下纳米纤维素涂布纸的防油等级 稍差于壳聚糖涂布纸。随着纳米纤维素涂布量增加到 4.9 g/m<sup>2</sup>,纸张阻隔气体的能力得到不断增强,即 透气度降低至 0。同时纸张防油等级也在增强,并可达到防油最高等级(12 级),且具有防热油的效果, 研究还发现纸张具有防溶剂的效果。结论 壳聚糖和纳米纤维素涂布纸虽不具有疏油性,但壳聚糖和纳 米纤维素在纸张表面形成致密的膜,其阻隔了油脂和溶剂对纸张的渗透。

关键词:纳米纤维素; 壳聚糖; 防油; 阻隔; 涂布量

中图分类号:TS206.4 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2020)07-0098-09 DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.07.013

#### Preparation and Characterization of Grease-proof and Solvent-proof Food Wrapper

#### CHEN Tong, SHENG Jie, XIE Jun-xian, YANG Ren-dang

(State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the effect of nanocellulose and chitosan as grease-proof agents on the grease-proof and solvent-proof properties of the paper. The nanocellulose suspension prepared by Tempo oxidation method, which was compared with chitosan acetic acid solution, was coated on A4 paper to study the effects of different coating amounts on paper's grease and solvent prevention and its properties. The experimental results showed that the grease-proof level of nanocellulose coated paper was slightly worse than that of chitosan coated paper under the same coating amount. As the nanocellulose coating amount increased to  $4.9 \text{ g/m}^2$ , the paper's ability to block gas was continuously enhanced. That is, the air permeability was reduced to 0, and the paper's grease-proof level was also elevated to 12. It was found that the paper could prevent hot oil and be used as dissolution-resistant agent. Though Chitosan and nanocellulose coated paper is not oleophobic, the dense film on the surface of the paper formed by chitosan and nano-cellulose blocks the penetration of oil and solvent into the paper.

KEY WORDS: nanocellulose; chitosan; grease-proof; block; coating amount

防油纸是指具有抗拒油脂渗透和吸收性能的一 类纸张,主要用于食品包装用纸,如蛋糕纸、麦当劳 汉堡包装纸等<sup>[1]</sup>。防油纸主要分为淋膜纸和防油剂涂 布纸 2 种,市售防油纸大多是聚乙烯淋膜纸<sup>[2]</sup>,这种 淋膜纸的纸基虽然易于降解,但覆着在其上的聚乙烯 膜却难以自然降解,随着"限塑令"的加强,淋膜纸将

收稿日期: 2019-09-16

作者简介:陈通(1995—),男,华南理工大学硕士生,主攻生物质材料。

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0307900)

通信作者:杨仁党(1967—),男,华南理工大学教授,主要研究方向为特种纸、植物资源化学。

逐步遭到限制甚至禁用。防油剂涂布纸所用防油剂分 为含氟与非含氟2类<sup>[3]</sup>,含氟防油剂中含有非极性基 团,涂布到纸张上起到疏油效果,从而达到抗拒油脂 渗透的作用,而非含氟防油剂是依靠在纸张表面成膜 来阻隔油脂渗透纸张。随着国家环保政策力度的加 强,含氟防油剂遭到禁用,研制无毒无害且环保的新 型无氟防油剂成为热点,其中最受关注的是以多糖 (壳聚糖),蛋白质,脂类物质<sup>[4—11]</sup>等生物质为原料 的防油剂。

生物质中的壳聚糖是由甲壳素脱 N-乙酰基后的 产物,研究表明<sup>[12—14]</sup>,将壳聚糖醋酸溶液与其他助 剂复配成防油剂,对纸张进行涂布处理,得到了防油 等级较高的纸张;壳聚糖溶液呈酸性,容易腐蚀涂布 设备,而且涂布后纸张颜色偏黄并散发出醋酸的味 道,这大大限制了壳聚糖防油剂的产业化。

生物质中的纳米纤维素(CNF),以其小尺寸效 应带来大的比表面积,抗张强度和弹性模量比普通纤 维素数量级更高,可以制备出阻隔性好、强度高的薄 膜材料<sup>[15—17]</sup>。相关研究<sup>[18]</sup>表明,由于纳米纤维素与 水分子之间形成的氢键作用,CNF 悬浮液具有优异的 剪切稀化流变特性,因此,可将 CNF 悬浮液涂布到 纸张上制备具有阻隔油脂和溶剂渗透效果的食品防 油纸。

为了探究纳米纤维素作为防油剂对纸张性能的 影响,文中采用 Tempo 氧化均质法制得纳米纤维素 悬浮液,将其与壳聚糖溶液进行对比实验,探究不同 涂布量对纳米纤维素和壳聚糖涂布纸的防油等级、防 热油及防溶剂效果的影响,并对涂布纸进行纸张性能 的检测。

## 1 实验

#### 1.1 原料

主要原料:涂布原纸,定量 80 g/m<sup>2</sup>的 A4 纸, 晨光文具;壳聚糖(脱乙酰率 95%),阿拉丁试剂; 针叶木浆,浙江永泰纸业;2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (Tempo),阿拉丁试剂;次氯酸钠溶液、溴化钠、 氢氧化钠、无水乙醇、蓖麻油、甲苯、正庚烷、无水 乙醇、二甲基亚砜溶剂,广州化学试剂厂;大豆油, 鲁花集团。

#### 1.2 仪器

主要仪器:数显搅拌器,RW20,天津市欧诺仪 器仪表有限公司;电热恒温水浴锅,DZKW-S-6,北 京市永光明医疗仪器厂;高级旋转流变仪,AR-G2, 美国 TA 仪器有限公司;250 ℃台式干燥箱, DHG-9205A,上海琅玕实验设备;厚度仪,Lorentzen & Wettre;透气度仪,L&W166,Lorentzen & Wettre; 光泽度测定仪, Novo-Gloss TM, Rhopoint; 白度仪, ELREPHO 070, Lorentzen & Wettre; 抗张强度仪, L & W CE062, Lorentzen & Wettre; 撕裂度仪, L & W 009, Lorentzen & Wettre; 表面张力表面接触角测试 仪, OCA40 Micro, Dataphysics; 扫描电子显微镜, LEO1530VP, Zeiss。

## 1.3 方法

#### 1.3.1 涂布液的制备

1) Tempo 氧化法纳米纤维素悬浮液的制备。取 8g绝干质量的针叶木浆于 1500 mL 烧杯中用去离子 水稀释到 1%,搅拌器 500 r/min 连续搅拌 1 h,依次 加入 TEMPO (0.128 g),NaBr (0.8 g),NaClO (80 mL), 继续搅拌,测定反应 pH 值,滴加 0.5 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值在 10~10.5,当 pH 值维持在 10 时,加入 5 mL 无水乙醇终止反应,利用真空抽滤装置对反应 后的浆料过滤并用去离子水洗涤多次,加水调浆浓至 质量分数为 1%后倒入高压均质机中 9000 kPa 压力处 理 5 次,得到质量分数为 1%的纳米纤维素悬浮液。

2) 壳聚糖溶液的配制。取4g冰乙酸,加入去 离子水得到质量分数为2%的醋酸溶液,在搅拌器 (1000 r/min) 搅拌过程中,将称取的2g壳聚糖慢 慢倒入醋酸溶液中,搅拌2h至壳聚糖完全溶解,得 到质量分数为1%的壳聚糖溶液。

# 1.3.2 涂布

将 A4 纸铺平夹持在涂布实验台上,滴管移取适 量涂布液,用涂布棒进行涂布,涂布后于烘箱 50 °C 烘干,反复涂布烘干步骤多次,以达到壳聚糖组 0.4, 0.8,1.2,1.6,2.0,2.4 g/m<sup>2</sup>的涂布量,纳米纤维素 组 0.7,1.4,2.1,2.8,3.5,4.2,4.9 g/m<sup>2</sup>的涂布量。

#### 1.3.3 原子力显微镜表征

取 0.1 g 质量分数为 1%的纳米纤维素悬浮液稀释至 100 g, 超声 15 min, 取 1 g 超声后的悬浮液稀释 到 100 g 再次进行超声 15 min, 取 1 滴上述悬浮液滴 于云母片上自然风干,贴于圆铁片上进行 AFM 观测。

#### 1.3.4 涂布液稳态流动表征

对质量分数为 1%的纳米纤维素悬浮液和质量分 数为 1%的壳聚糖溶液表观粘度的研究方法:采用 60 mm 不锈钢锥板,锥度为 1°(Steady state flow),测 量间距为 26 µm,测试温度为 30 ℃,测试模式为稳 态剪切流动。

利用 Ostwald-Dewaele 方程进行拟合得到稠度系数和流态特征指数:

 $\eta = K (\gamma)^{n-1}$ 

式中: *K* 为稠度系数; *n* 为流态特征指数, 对于 假塑性流体, *n*<1, 且 *n* 越小于 1, 流体的剪切稀化 效果越好。

#### 1.3.5 纸张防油性能检测

实验根据最新 TAPPI 559 cm-02 中规范内容来测 定涂布纸的防油等级,以防油等级来代表纸张的防油 性。该方法用蓖麻油、甲苯、正庚烷等 3 种物质按照 表 1 配制 12 种不同表面张力的液体,可以简便高效 地测出涂布纸张的防油性。具体方法:将滴定液从 13 mm 的高度轻轻地释放到待测纸品上,15 s 后用干 净的棉花球轻轻擦去纸上的油液。若油液渗透到纸张 内部使纸张滴油部分变暗,表明此类纸张的抗油性能 没有达到油滴代表的防油等级。再选取下一等级的油 滴在一个未经测试的区域继续测试,直到某一等级的 油脂值。试样测试时,应从最高等级的测试滴定液 开始测试,若测试试样未通过该等级测试,则使用下 一等级的滴定液进行测试,直到试样通过某一等级测 试,该等级即是试样的最高防油等级。

Tab.1 Composition of the Oil Kit test liquid				
编号	蓖麻油	甲苯/	庚烷/	表面张力/
	质量/g	mL	mL	$(mN \cdot m^{-1})$
1	193.8	0	0	34.5
2	174.4	10	10	32.7
3	155.0	20	20	29.3
4	135.6	30	30	25.4
5	116.3	40	40	25.0

50

60

70

80

90

100

90

50

60

70

80

90

100

110

24.1

23.2

22.8

22.5

22.5

22.4

22.0

表 1 Oil Kit 实验液体的组成 Fab.1 Composition of the Oil Kit test liqui

样品测 5 次取平均值。

2) 透气度。按照 GB/T 458—2008 测得纸张的平 均空气流量,即为纸张透气度,单位为 mL/min。

3) 光泽度。按照 GB/T 8941—2007 进行测试, 入射角度为 75°,使用光泽度仪进行测定。

4) *a*\*值。用白度仪检测纸张的 *a*\*值,用来判断 纸张色度的变化。*a*\*表示红绿颜色轴的变化,*a*\*为正 值,颜色为红色,*a*\*为负值,颜色为绿色。

5) 抗张强度。按照 GB/T 12914—2008 测定纸张 的抗张强度,用抗张强度测定仪进行测定。

6) 撕裂强度。按照 GB/T 455—2002 测定纸张的 撕裂度,用纸张撕裂度仪进行测定。

1.3.9 接触角测试

采用 OCA40 Micro 表面张力表面接触角测试 仪对样品表面接触角进行测试,测试液为蓖麻油, 滴液体积为 5 μL,当液滴滴下后进行不同接触时间 的拍摄。

1.3.10 纸张表面形貌的表征

用扫描电镜观察 A4 原纸, 壳聚糖涂布纸及 CNF 涂布纸表面形貌。取检测样品并进行喷金处理, 进行 观测。

# 2 结果与讨论

## 2.1 原子力显微镜观察

Tempo 氧化-高压均质法制备的纳米纤维素原子 力显微镜能清楚地展示微观三维形貌特征。从图 1a 中可以看出,微细纤维的直径达到了纳米级别,且微 细纤维之间剥离较好,分散较均匀。从图 1b 可以看 出,其微细纤维直径大致分布在 13 nm 左右。

#### 2.2 稳态流变测试

质量分数为 1%的壳聚糖溶液及质量分数为 1% 的 CNF 悬浮液稳态流变见图 2。在低剪切速率下 CNF 悬浮液的粘度远高于壳聚糖溶液,而在较高剪切速率 下 CNF 悬浮液粘度却低于壳聚糖溶液,这表明 CNF 悬浮液具有比壳聚糖溶液更加优异的剪切稀化性能。 Ostwald-Dewaele 方程拟合系数的 n 越小于 1 表明流 体的剪切稀化性能越好,从表 2 可以看出,CNF 悬 浮液的 n 值为 0.62 比壳聚糖溶液的 0.87 更小于 1, 也表明 CNF 悬浮液的剪切稀化性能比壳聚糖溶液 好。涂料的可涂性对涂料流动和流变性具有一定要 求,剪切变稀的假塑性流体可给予涂料可涂性能, 即涂料所受剪切力越强,涂料流动性越好,涂布时 具有流动性的涂料能够更均匀地分布在纸张表面。 CNF 悬浮液优异的剪切稀化性能使其用于纸张的涂 布成为可能。

## 1.3.6 耐热油性能检测

96.9

77.5

58.1

38.8

19.4

0

0

6

7

8

9

10

11

12

在待测纸样(10 cm×10 cm)的背面垫1层纸巾, 并放在平整的桌面上,然后用移液枪取82 ℃的大豆 油1 mL 滴在纸样表面,10 min 后用棉花球擦除多余 油脂,观察油脂是否渗入纸张,若没有渗透纸张则说 明该纸样可以通过测试。测试环境温度为(23±1)℃, 相对湿度为(50±2)%。

# 1.3.7 纸张防溶剂性能检测

在待测纸样(10 cm×10 cm)的背面垫1层纸巾 并放在平整的桌面上,然后用移液枪取1 mL 经过染 色的无水乙醇和二甲基亚砜溶剂在纸样表面,10 s 后 用棉花球擦除多余溶剂,观察溶剂是否渗入纸张。测 试环境温度为(23±1)℃,相对湿度为(50±2)%。

#### 1.3.8 纸张性能检测

1)厚度。采用 L&W 厚度仪测量膜样品,每个



图 1 纳米纤维素微观形貌及粒径分布 Fig.1 Micro-morphology and particle size distribution of nanocellulose





表 2 Ostwald-Dewaele 方程拟合系数 Tab.2 Fitting coefficients of the Ostwald-Dewaele equation

流体	Κ	n
CNF 悬浮液	0.9735	0.62
壳聚糖溶液	0.3968	0.87

# 2.3 防油性能实验

用于防油等级测试的 12 种油滴随着等级的提高,表面张力不断减小,对纸张的渗透能力也逐渐增强。壳聚糖,CNF涂布量对纸张防油性能的影响见图3。随着涂布量的增加,CNF和壳聚糖组纸张的防油等级逐渐升高,并能达到最高防油等级12级。当壳聚糖涂布量 0.8 g/m<sup>2</sup>时,纸张没有防油等级,此时蓖麻油可渗入纸张中;当涂布量为 1.2 g/m<sup>2</sup>时,纸张防油等级为 2 级;当涂布量为 2.4 g/m<sup>2</sup>时,纸张防油等级达到 12 级。而 CNF 涂布量 2.1 g/m<sup>2</sup>时,纸张 没有防油等级;CNF 涂布量为 2.8 g/m<sup>2</sup>时,纸张防油 当涂布量增大到 4.9 g/m<sup>2</sup>时,纸张防油等级达到 12 级。在同等涂布量下,纳米纤维素涂布纸的防油等级低于壳聚糖,这表明纳米纤维素对于油脂的阻隔作用不如壳聚糖,但是提高 CNF 的涂布量,纸张防油等级仍然可以达到 12 级,这表明纳米纤维素也可对油脂起到较好的阻隔作用。





不同壳聚糖,CNF 涂布量下的纸张防热油效果 见图 4。当热油滴下 15 min 后,用吸油纸将油擦掉, 纸张表面没有暗点则说明纸张达到防热油的效果。当 壳聚糖涂布量为 0.4 g/m<sup>2</sup>时,可以看到暗颜色的圆, 表明油滴大量渗透到纸张中;当涂布量为 0.8 g/m<sup>2</sup>时, 暗颜色区域面积缩小;当涂布量增加到 2.0 g/m<sup>2</sup>时, 暗颜色区域面积缩小;当涂布量增加到 2.0 g/m<sup>2</sup>时, 没有暗点出现,表明此时壳聚糖涂布纸防热油性能达 到最优。当 CNF 涂布量为 0.7 g/m<sup>2</sup>时,暗圆圈明显, 随着涂布量的增加,由大面积的暗圆圈变为暗点;当 涂布量 2.8 g/m<sup>2</sup>时,暗点消失,表明此时 CNF 涂布 纸达到防热油效果。综上所述,随着涂布量的增加, 纸张的防热油效果越好,而达到相同防热油效果时 CNF 的涂布量要稍多于壳聚糖。

# 2.4 防溶剂性能实验

乙醇溶剂和二甲基亚砜溶剂对纸张的渗透效果 见图 5。乙醇组实验中,当染色溶剂滴到纸张表面被 擦拭后,原纸正面被染上了紫色的大圆圈,原纸反面 的圆圈要比正面小且颜色浅 ;涂布壳聚糖的纸不同于 A4 原纸,纸张正面只有一小部分被染色,纸张反面 没有被染色,说明壳聚糖纸对乙醇溶剂有不错的防渗 透效果; CNF 纸正面有小区域染上了浅色, 反面只有 更小区域染上了颜色, 说明 CNF 纸对乙醇溶剂有一 定的防渗透效果。二甲基亚砜组实验中,原纸正面和 反面均被染上大区域的蓝色 ,说明原纸对二甲基亚砜 没有防渗透效果;壳聚糖纸正面有小区域被染上浅蓝 色,反面则没有被染上颜色,说明壳聚糖对二甲基亚 砜溶剂有较好的防渗透效果 ;CNF 纸正面有类似絮状 的染色区域,反面絮状区域较少,说明 CNF 纸对二甲 基亚砜溶剂只有一定的防渗透效果。从乙醇溶剂和二甲 基亚砜溶剂对纸张的渗透效果来看 ,壳聚糖涂层对纸张 有较好的防渗透效果,而 CNF 涂层要稍微差一些。

# 2.5 纸张透气度、厚度检测

壳聚糖和 CNF 涂布量对纸张透气度及厚度的影 响见图 6。由图 6a 可知,随着涂布量的增加,透气 度在逐渐下降,当纸张透气度降低到透气度仪所能检 测的最低值 0.265 mL/min 时, 壳聚糖的涂布量为 1.6 g/m<sup>2</sup>, 而 CNF 的涂布量为 2.8 g/m<sup>2</sup>, 在同等涂布量下 CNF 对纸张的阻隔效果不如壳聚糖,这说明相同涂布 量下 CNF 的防油效果不如壳聚糖。由图 6b 可知, A4 纸厚度为 111.1 µm, 随着涂布量的提高, 纸张的厚度 也逐渐增加,当壳聚糖涂布量从0增加到2.4 g/m<sup>2</sup>时, 纸张的厚度提高到 120.8 μm , 而 CNF 涂布量增加到 4.9 g/m<sup>2</sup>时,纸张厚度提高到119.0 μm,在同等涂布 量下 CNF 组的厚度小于壳聚糖组,这可能与纳米纤 维素成的膜比壳聚糖更加紧致有关。SEM 图表明在 同等涂布量下,纳米纤维素较壳聚糖更多地留在纸张表 面成膜,纳米纤维素组本应比壳聚糖组透气度更差,但 透气度图显示却恰恰相反,这可能是由于壳聚糖比纳米 纤维素更容易渗入纸张,封堵了纤维间的孔隙。



b CNF组

图 4 涂布量对纸张防热油效果的影响

Fig.4 Effect of coating amount on the effect of paper's resistance to hot oil



图 5 溶剂对纸张的渗透效果

Fig.5 Picture of paper's anti-solvent effect

# 2.6 纸张光泽度及 a\*值检测

壳聚糖, CNF 涂布量对纸张光泽度和 a\*值的影 响见图 7。由图 7a 可知,当壳聚糖涂布量从 0 增加 到 2.4 g/m<sup>2</sup>,纸张的光泽度从空白样的 8%下降到 6.8%, 后升至10.9%。下降的原因是壳聚糖涂布量太 少 ,未能在纸张表面形成完整的膜 ;升高的原因是壳 聚糖在纸张表面形成了致密的膜,对光线的反射能力 增强。当 CNF 涂布量从 0 增加到 4.9 g/m<sup>2</sup>, 纸张的光 泽度先缓慢升高后快速升高,这是由于涂布量低时 CNF 大部分渗入纸张,而涂布量高时 CNF 在纸张表 面形成致密膜。由图 7b 可知,当壳聚糖涂布量由 0 增加到 2.4 g/m<sup>2</sup> 纸张的 a<sup>\*</sup>值迅速从 2.83 下降到 2.38, 并有继续下降的趋势,这是因为壳聚糖溶液带有黄绿 色,涂布到纸张后依然带有颜色,所以壳聚糖对纸张 色度有一定的影响。当 CNF 涂布量由 0 增加到 4.9 g/m<sup>2</sup>时 紙张的 a\*值从 2.83 略微升至 3.0 且达到稳定, CNF 对 a\*值影响较小,即对纸张色度的影响较小, 这是因为 CNF 悬浮液透明无色, 所以涂布到纸张上 不会带来色度的较大改变。

# 2.7 纸张强度性能测试

壳聚糖和 CNF 涂布量对纸张抗张强度和撕裂度 的影响见图 8。涂布 CNF 和壳聚糖均有提高纸张抗张 强度和撕裂度的作用,由图 8a 可知,当壳聚糖涂布 量由 0 提高到 2.4 g/m<sup>2</sup> 时,纸张抗张强度由 1.53 kN/m 迅速升至 4.02 kN/m 并稳定在 4.25 kN/m;当 CNF 涂 布量由 0 提高到 4.9 g/m<sup>2</sup> 时,纸张抗张强度由 1.53 kN/m 迅速升至 4.21 kN/m 并稳定在 4.51 kN/m。由图 8b 可知, 壳聚糖涂布量由0提高到 2.4 g/m<sup>2</sup>, 撕裂度 由 415 mN 升至 525 mN 并达到稳定,当 CNF 涂布量 由 0 提高到 4.9 g/m<sup>2</sup>, 撕裂度由 415 mN 升至 580 mN 并达到稳定。在相同涂布量下, CNF涂层厚度要比壳 聚糖小,但 CNF 对于纸张撕裂度和抗张强度的提高 却略微强于壳聚糖,这是由于纳米纤维素比壳聚糖更 易于与纸张纤维结合,使得纸张更加紧致。当涂布量 增大到一定程度后,纸张强度会趋于稳定值,这是因 为涂层的叠加对纸张强度影响不大 ,所以纸张强度的 提高主要靠渗入纸张内部的纳米纤维素和壳聚糖与 纸张纤维的结合。











图 8 涂布量对抗张强度和撕裂度的影响 Fig.8 Effect of coating amount on tensile strength and tearing strength

# 2.8 表面接触角测试

由图 9 可以看出,A4 原纸,壳聚糖涂布纸,CNF 涂布纸初始接触角均小于 90°,分别为 36°,35.2°, 37.1°,涂覆 CNF 和壳聚糖都没有使纸张产生疏油的 效果。随着油滴接触时间的延长(0.1~1 min),A4 原纸的接触角迅速从 36°减少至 10°,这是因为油滴 向纸张内渗透,加速了油滴在纸张上的铺展;壳聚糖 涂布纸和 CNF 涂布纸随着油滴接触时间的延长 (0.1~10 min),逐渐减小接触角降低的速度,且基本 稳定在 15°左右,这是由于壳聚糖膜和 CNF 膜的阻隔 作用使得油滴只在纸张表面铺展而不向纸张内渗透。 综上所述,CNF 和壳聚糖制得的防油纸具备较高的防 油性能,与氟类防油剂通过表面张力原理达到阻止油 脂渗透的防油机理不同,CNF 和壳聚糖虽不能降低纸 张的临界表面张力,但通过提高对纸张的阻隔作用而 达到防油效果。

# 2.9 涂布前后纸张表面的 SEM 电镜分析

A4 原纸、壳聚糖涂布纸与 CNF 涂布纸的表面形 貌见图 10。A4 原纸在未涂布时,纸张纤维纵横交错,



# 图 9 油滴接触角随时间的变化

Fig.9 Oil droplet contact angle changing with time





絮状填料较多,且纤维之间存在大量缝隙。虽然油脂 不能对纸张纤维进行溶解或溶胀,但是纤维之间存在 的大量缝隙会使得油脂能够通过毛细管作用对纸张 进行渗透,这是因为 A4 原纸不具有防油效果。当壳 聚糖涂布量为 0.4 g/m<sup>2</sup> 时,纸张表面依然能看到纤维 纹路以及絮状填料,这是由于涂布量低时壳聚糖更多 地渗入到纸张中,而未留在纸张表面。当涂布量提高 到 2.4 g/m<sup>2</sup> 时,虽然还能看到纤维纹路,但是纸张表 面更加光滑且看不到絮状的填料颗粒,纤维之间的孔 隙已被覆盖。当 CNF 涂布量为 1.4 g/m<sup>2</sup>时,可以从 图 10d 中看到几根大纤维的轮廓,纤维表面几乎被全 部覆盖。当涂布量为 4.9 g/m<sup>2</sup>时,纸张表面光滑,纤 维表面被全部覆盖。经过 CNF 和壳聚糖涂布处理后 纤维之间的孔隙被填充,且 CNF 成膜性优于壳聚糖。 CNF 主要靠成膜来起到阻隔油脂的作用,壳聚糖成膜 效果欠佳 ,但通过封堵纤维之间的孔隙达到阻隔油脂 的作用。

# 3 结语

文中将 Tempo 氧化法制备的纳米纤维素悬浮液 与壳聚糖醋酸溶液分别涂布到 A4 原纸上进行对比, 探究了不同涂布量对纸张防油效果以及纸张性能的 影响。

1)使用 Tempo 氧化-均质法成功制备出纳米纤维 素, CNF 直径分布在 13 nm 左右, CNF 之间剥离较 好;质量分数为 1%的 CNF 悬浮液的流态特征指数为 0.62,显示出比质量分数为 1%的壳聚糖溶液更好的 剪切稀化性能,可用于纸张的涂布。

2)防油测试表明,在同一涂布量下,纳米纤 维素涂布纸的防油等级稍差于壳聚糖涂布纸,当 CNF涂布量增加到 4.9 g/m<sup>2</sup>时,纸张防油等级也逐 渐增强,并达到防油最高等级 12 级且具有防热油 的效果。

3)防溶剂测试表明, 壳聚糖及 CNF 均有防溶剂 效果,涂布后的纸张能够抵抗二甲基亚砜和无水乙 醇,且壳聚糖防溶剂效果优于 CNF。

4)纸张测试表明,随着 CNF 涂布量增加到 4.9 g/m<sup>2</sup> 时,纸张的厚度略微增加,纸张的透气度逐渐 下降到 0 mL/min,纸张光泽度提高 80%,纸张抗张 强度提高 265%,撕裂强度提高 140%,涂布壳聚糖 和 CNF 均能封堵纸张孔隙,且使纸张的物理强度得 到提升。

5)A4 原纸的接触角在 1 min 时由 36°降低至 10°, 而壳聚糖涂布纸和 CNF 涂布纸的接触角在 10 min 时 由 37°降至 15°, 壳聚糖和 CNF 涂布纸接触角变化程 度比未涂布纸小,这是由于壳聚糖和 CNF 在纸张表 面成膜阻隔了油脂向纸张内的渗透。

#### 参考文献:

- [1] 彭慧,龙柱. 壳聚糖类纸张防油剂的制备及应用[J].
   包装工程, 2013, 34(1): 12—17.
   PENG Hui, LONG Zhu. Preparation and Application of Chitosan Paper Anti-oil Agent[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(1): 12—17.
- [2] 武伟.环保型氟基纸张防油剂的合成及性能研究
  [D]. 天津: 天津科技大学, 2018: 2—9.
  WU Wei. Synthesis and Performance of Environmentally Friendly Fluorine-based Paper Oil-repellent Agent[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2018: 2—9.
- [3] 简超. 生物聚合物涂布型防油纸基包装材料的制备 及其性能评价[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 4—12.
   JIAN Chao. Preparation and Performance Evaluation of Biopolymer Coated Oil-repellent Paper-based Packaging Materials[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015: 4—12.
- [4] PARRIS N, DICKEY L C, WILES J L, et al. Enzymatic Hydrolysis, Grease Permeation, and Water Barrier Properties of Zein Isolate Coated Paper[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(3): 890-894.
- [5] LIN S Y, KROCHTA J M. Plasticizer Effect on Grease Barrier and Color Properties of Whey-protein Coatings on Paperboard[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(1): 229–233.
- [6] TREZZA T A, VERGANO P J. Grease Resistance of Corn Zein Coated Paper[J]. Journal of Food Science, 1994, 59(4): 912–915.
- [7] HAN J H, KROCHTA J M. Physical Properties and Oil Absorption of Whey-Protein-Coated Paper[J]. Journal of Food Science, 2001, 66(2): 294–299.
- [8] YOUNES I, RINAUDO M. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications[J]. Marine Drugs, 13(3): 1133–1174.
- [9] CHEUNG Randy, NG Tzi, WONG Jack, et al. Chitosan: An Update on Potential Biomedical and Pharmaceutical Applications[J]. Marine Drugs, 13(8): 5156-5186.
- [10] van den BROEK, LAMBERTUS A M, KNOOP, et al. Chitosan Films and Blends for Packaging Material[J]. Carbohydrate Polymers, 116: 237—242.
- [11] 陈通,盛杰,韩继友,等.阳离子淀粉作为固色剂对 纸张固色效果的研究[J].中国造纸,2019,38(3): 27—31.
  CHEN Tong, SHENG Jie, HAN Ji-you, et al. Effect of Cationic Starch as a Fixing Agent on Paper Fixing[J]. China Pulp and Paper, 2019, 38(3): 27—31.
- [12] 方家畅. 壳聚糖基抗菌防油包装纸制备与性能评价
   [D]. 无锡: 江南大学, 2018: 45—63.
   FANG Jia-chang. Preparation and Performance Evaluation of Chitosan-based Antibacterial and Oil-proof

Wrapping Paper[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018: 45-63.

- [13] 刘振华,谢玮,莫玉萍. 海藻酸钠/壳聚糖复合纸的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2018, 39(3): 94—98.
  LIU Zhen-hua, XIE Wei, MO Yu-ping. Preparation and Properties of Sodium Alginate/Chitosan Composite Paper[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(3): 94—98.
- [14] 陆敏, 王利强. 茶多酚/壳聚糖/海藻酸钠纳米微球的 制备[J]. 包装工程, 2017, 38(19): 47—51.
  LU Min, WANG Li-qiang. Preparation of Tea Polyphenols/chitosan/sodium Alginate Nanospheres[J].
  Packaging Engineering, 2017, 38(19): 47—51.
- [15] WU Qiang, MENG Yu-jie, WANG Si-qun. Rheological Behavior of Cellulose Nanocrystal Suspension: Influence of Concentration and Aspect Ratio[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 156—159.
- [16] LASSEUGUETTE E, ROUX D, NISHIYAMA Y. Rheological Properties of Microfibrillar Suspension of

TEMPO-oxidized Pulp[J]. Cellulose, 2008, 15(3): 425-433.

- [17] 李秀雯,姜学泓,王静芳,等.TEMPO氧化法制备五 节芒纤维素纳米纤丝及其悬浮液稳定性和流变行为 表征[J].浙江农林大学学报,2016(4):667—672. LI Xiu-wen, JIANG Xue-hong, WANG Jing-fang, et al. Characterization of Stability and Rheological Behavior of Five-celled Cellulose Nanofibrils Prepared by TEMPO Oxidation and Their Suspensions[J]. Journal of Zhejiang Agriculture and Forestry University, 2016(4): 667—672.
- [18] 刘仁, 鲁鹏, 吴敏, 等. 纳米纤维素在气体阻隔包装 材料中的应用进展[J]. 包装工程, 2019, 40(7): 51—59.
  LIU Ren, LU Peng, WU Min, et al. Progress in the Application of Nanocellulose in Gas Barrier Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(7):

51-59.