环保超疏水防潮瓦楞纸箱的制备及性能研究

陈枫[1]，胡泽顺[1]，姚镇城[2]，李兰辉[1]，陈利科[1]
（1.美盈森集团股份有限公司，广东 深圳 518107；2.惠州城市职业学院，广东 惠州 516025）

摘要：目的 针对瓦楞纸箱易受潮而使其失去原有性能的问题，对其进行超疏水防潮改性，并研究改性方法对其性能的影响。**方法** 通过真空吸附涂布的方式，采用具有低表面能的硬脂酸与可构建表面粗糙度的纳米二氧化硅粒子结合，再引入聚二甲基硅氧烷增强涂层与纸板之间粘合力的方法制备超疏水防潮纸箱，对其进行润湿性和力学性能的表征。**结果** 改性后的纸板水接触角可达到 150°以上，水分吸附率大幅降低，在此基础之上其边压强度未受到不良影响，且耐磨性能优良。**结论** 文中所述超疏水涂层的制备工艺简单，材料绿色环保，所得纸箱防潮性能、力学性能良好。

关键词：瓦楞纸箱；有机–无机杂化；超疏水涂层
中图分类号：TB484.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2022)09-0046-05
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.09.006

Preparation and Performance of Environmentally Friendly Super-hydrophobic and Moisture-proof Corrugated Box

CHEN Feng[1], *HU Ze-shun*[1], *YAO Zhen-cheng*[2], *LI Lan-hui*[1], *CHEN Li-ke*[1]
(1.MYS Group Co., Ltd., Guangdong Shenzhen 518107, China; 2.City College of Huizhou, Guangdong Huizhou 516025, China)

ABSTRACT: In order to solve the problem that corrugated boxes are easy to be affected by moisture and lose their original properties, the superhydrophobic and moisture-proof modification was carried out, and the effect of modification on their performance was studied. Stearic acid with low surface energy was combined with nano silica particles which can construct surface roughness, and then polydimethylsiloxane was introduced to enhance the adhesion between the coating and paperboard. The moisture-proof carton was prepared by vacuum adsorption coating, and its wettability and mechanical properties were characterized. The water contact angle of the modified cardboard can reach more than 150° and the water adsorption rate was greatly reduced. On this basis, the edgewise compressive strength was not affected, and the wear resistance was excellent. The preparation process of the superhydrophobic coating described in this paper is simple and the materials are green and environmentally friendly. The obtained carton has good moisture resistance, mechanical properties, and mechanical properties.

KEY WORDS: corrugated box; organic inorganic hybrid; superhydrophobic coating

随着“以纸代塑”在行业内的不断推进，瓦楞纸箱的优势逐渐显露，其原材料价格低、获取途径广泛、可回收且易降解，成为了满足时下需求的绿色环保包装材料，然而，由于纸板的主要成分是纤维素及半纤维素，其表面均含有亲水性基团——羟基，使得纸箱在实际生产、运输和储存等过程中很容易受潮而失去其原有功能。由此，对瓦楞纸箱进行超疏水改性具有重要意义[1-7]。

收稿日期：2021–07–26
作者简介：陈枫（1996—），女，硕士，主要研究方向为包装及印刷功能材料。

针对纸板的超疏水改性目前已被广泛研究，但是所使用的方法大多数都未能达到大规模生产的目的，存在着方法复杂，需要借助特殊设备，持久的生物累积性会对环境及人类健康带来一定的危害性等诸多不足。章伟伟[8]采用蜂蜡–棕榈蜡二元体系，通过湿部添加和表面涂布的方式制备了性能优异的超疏水纸张。Wang 等[9]用正硅酸乙酯作为前体，三甲基乙氧基硅烷作为共前体制备二氧化硅凝胶，通过倾倒的方式形成了对变形和潮湿均具稳定性的超疏水纸张。夏新干等[10]利用聚乳酸溶液涂覆得到了绿色防潮疏水纸板，不仅改善了其防潮性能，且拉伸强度和断裂伸长率均有所增加。Teng 等[11]采用辊式涂布的方法，用 1H，1H，2H，2H–全氟辛基三乙氧基硅烷对微纳米 2 种尺度的二氧化钛粒子进行疏水改性，表征了其自清洁及疏水性能。周云令等[12]以环氧树脂和有机硅树脂填充纳米硅微粉的方式制得可用作瓦楞纸箱的疏水防潮助剂，涂覆后获得了超疏水瓦楞纸板。Cheng 等[13]通过用癸二酸和纳米氧化锌喷涂环氧化大豆油成功构建了粗糙的表面结构。超疏水织物在水和油中浸泡数天后，仍表现出优异的稳定性而不会失去超疏水性。这种生物基超疏水织物具有高分离效率和优异的稳定性，可作为一种可持续、环保的油水分离材料。Liu 等[14]将聚二甲基硅氧烷（Polydimethylsiloxane，PDMS）与蜡烛烟灰涂层相结合，成功制备了具有超疏水性/超亲水性的纸张，其具有良好的防污性能和机械耐久性。此外，超疏水表面的相容性显著提高，为其多功能应用提供了潜力。从上述研究情况来看，如今有越来越多的学者向使用简单环保方法制备超疏水材料的方向潜心钻研，并取得了一定成果。

基于上述学者的研究背景，针对当前超疏水涂层所存在的不环保、成本高、工艺复杂和力学性能不佳等问题，文中采用有机–无机杂化的方法，将具有长烷基链的硬脂酸（Stearic Acid，SA）作为提供低表面能的物质，结合可构造高表面粗糙度的纳米二氧化硅（Nano Silica，SiO_2 NPs），以及可增强涂层与瓦楞纸箱之间黏合力的 PDMS 共同制备超疏水涂层，旨在提供一种可通过印刷涂布方式获得具有优良性能的环保防潮瓦楞纸箱。

1　实验

1.1　材料与仪器

主要材料：SiO_2 NPs（粒径为 15 nm），购自杭州万景新材料有限公司；γ–甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（γ–Methacryloxypropyl Trimethoxysilane，KH570）和无水乙醇，购自上海爱纯生物科技有限公司；SA，分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司；PDMS，购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

主要仪器：LQ–C6002 电子天平，昆山优科维特电子科技有限公司；DF–101S 集热式磁力搅拌器，上海力辰仪器科技有限公司；KJ–6017B 真空吸附涂布台，广东科健仪器有限公司；DHG–101 型电热鼓风恒温箱，绍兴市易诚仪器制造有限公司；SDC–200 静滴接触角测试仪，东莞市晟鼎精密仪器有限公司；DCP–KY3000 电脑测控压缩试验仪，四川长江造纸仪器有限责任公司。

1.2　方法

将 1 g SiO_2 NPs 分散于 60 mL 无水乙醇中，常温磁力搅拌 1 h。同时将 0.05 g KH570 加入 18 mL 无水乙醇与 2 mL 去离子水的混合体系中，室温下静置水解 1 h。将 KH570 的醇水溶液逐滴加入 SiO_2 NPs 的醇溶液中，65 ℃下磁力搅拌 4 h。反应完成后于 120 ℃下干燥 12 h，研磨待用。将 0.1 g SA 和一定量的 SiO_2 NPs 按照质量比 1∶5~1∶1 分散于 30 mL 乙醇中，搅拌均匀后加入 0.3 g PDMS，50 ℃下搅拌 2 h。将制得的涂布液使用真空吸附涂布的方式涂覆至瓦楞纸板表面，60 ℃下干燥 1 h，120 ℃固化 0.5 h。制备流程见图 1。

1.3　测定目标

1.3.1　接触角测试

使用接触角测试仪，在待测纸板表面随机选取几个点进行测试。测试所用的去离子水滴体积为 5 μL，取几次测试的平均值作为最终的接触角数值以表征纸板的疏水性能。

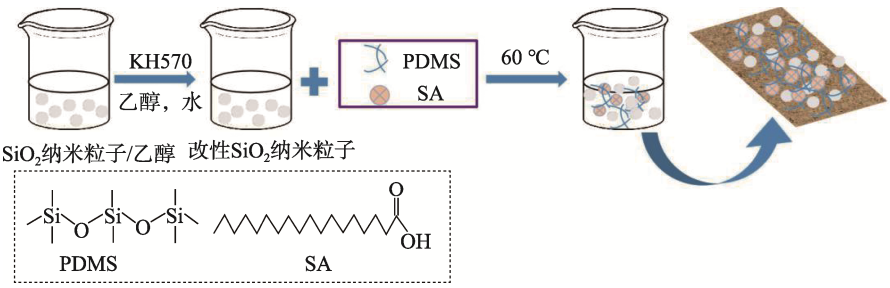


图 1　超疏水瓦楞纸板的制备流程

Fig.1 Schematic of the preparation process of superhydrophobic corrugated cardboard

1.3.2 纸板吸水性测试

采用可勃（Cobb）法测量纸板水分吸附率，表征纸板表面的防潮性能。使用定量标准取样器取用 Φ=(125±5)mm 的试样，通过纸张表面吸收重量测定仪分别对涂布前后的试样进行 Cobb 值的测定。其中，Cobb 值是指在一定条件下，在规定时间内单位面积纸和纸板表面所吸收的水的质量。测试前称量纸板的质量，在纸板的涂布面和金属圆筒中的水接触到规定时间后将其取下，使用专门的吸水纸清除纸板表面多余水分，称量纸板此时的质量。依据 GB/T 1540—2002，不同种类涂布纸张需分别取 5 个试样进行测试，计算其平均值作为最终的 Cobb 值。水分吸附 Cobb 值计算公式见式（1）

$$C=(\overline{m_2}-\overline{m_1})\times S \tag{1}$$

式中：C 为可勃值，g/m^2；$\overline{m}_2$ 为 5 个纸样吸水后的平均质量；$\overline{m}_1$ 为 5 个纸样吸水前的平均质量；S 为标准试样面积，值为 100 cm^2。

1.3.3 边压强度测试

使用电脑测控压缩试验仪测量涂布超疏水涂层前后瓦楞纸板的边压强度，根据其变化分析涂层对纸板力学性能的影响。依据 GB/T 6546—2021，分别取 5 个大小为 25 mm×100 mm 的纸样进行测量。记下试样被压溃时承受的最大压力，按照式（2）计算其边压强度。

$$R=\frac{F\times 10^3}{L} \tag{2}$$

式中：F 为最大压力，N；L 为试样的长边尺寸，mm。

将 5 个试样测量结果的平均值作为最终的边压强度值，分析制备的超疏水涂层是否会对瓦楞纸箱自身强度造成负面影响。

1.3.4 机械耐久性测试

测试经不同周期磨损后纸板表面的水接触角以表征其机械耐久性。在 200 g 的载荷作用下，将纸板涂布面对着 800 目砂纸来回做不同周期的拖动，每个循环结束后测量其接触角，对比变化情况。

2 结果与分析

2.1 SiO_2 NPs 与 SA 比例对纸板疏水性能的影响

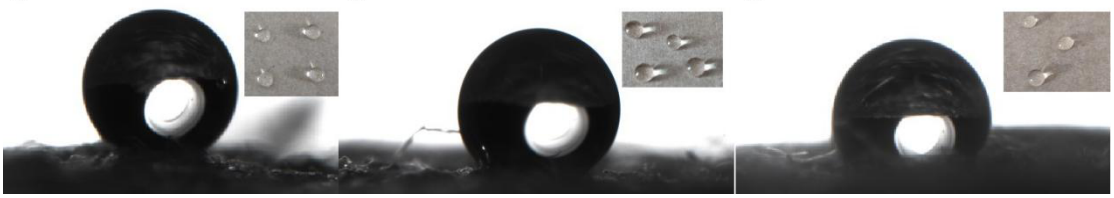
通过宏观观察水滴形状及微观测试接触角的方式，研究不同 SiO_2 NPs 与 SA 的质量比对纸板疏水性能产生的影响。

2.1.1 水接触角的测定

不同比例下，纸板表面水接触角的测试结果见图 2。综合纸板表面水滴的宏观照片以及接触角测试中拍摄的微观照片，在实验质量比的变化范围内，纸板表面一直处于超疏水状态。水滴滴加于纸板表面后处于圆球状，且长时间内不变形（观察周期为 4 h）。当 SA 与 SiO_2 NPs 的质量比为 1∶1 时，其接触角为 151°；当 SA 用量为 0.1 g，SiO_2 NPs 质量为 0.3 g 时，其接触角为 158°；当 SA 与 SiO_2 NPs 质量比为 1∶5 时，其接触角为 163°。分析结果可知，当 SA 与 SiO_2 NPs 质量比为 1：5 时，纸板的超疏水性能最佳。随着 SiO_2 NPs 质量的增加，纸板表面超疏水性能不断提高，水接触角由最初的 151°变化至 163°。出现这种现象的原因是，SiO_2 NPs 质量占比较低时，其对纸板表面的疏水特征无明显影响，此时材料的疏水性能主要是具有长烷基链的 SA 引起的。随着纳米粒子的质量占比不断增加，其主导性作用逐渐显现。在 SA 提供疏水性的基础之上，SiO_2 NPs 对表面粗糙度的提升使得涂层的疏水性显著增强。

2.1.2 纸张表面吸水性的测定

由式（1）计算不同质量比的 SA 和 SiO_2 NPs 所涂覆纸板的水分吸附结果见表 1。可以看出，随着 SA 与 SiO_2 NPs 质量比不断增加，纸板表面的吸水性不断降低。当 SA 与 SiO_2 NPs 质量比为 1∶1 时，Cobb 值为 26 g/m^2；而随着 SiO_2 NPs 质量的增加，在二者比例达到 1∶5 时，纸板表面的 Cobb 值仅为 15 g/m^2。这与接触角测试结果保持一致，均说明在此条件下纸板表面的超疏水及防潮性能最好。为对比说明，计算得到未涂布纸板表面的 Cobb 值为 43 g/m^2。这一结果充分说明，涂布纸板表面超疏水性能和防潮性得到了极大提升。



a m(SA)∶m(SiO_2 NPs)=1∶5　　b m(SA)∶m(SiO_2 NPs)=1∶3　　c m(SA)∶m(SiO_2 NPs)=1∶1

图 2 涂布瓦楞纸板表面水接触角测试图

Fig.2 Water contact angle of corrugated board coated with different mass ratio

注：插图显示纸板表面水滴状态。

表 1　不同 SA/SiO_2 NPs 质量比对纸板吸水性能的影响

Tab.1 The influence of different SA/SiO_2 mass ratio on the water absorption of cardboard

SA 与 SiO_2 NPs 质量比	吸水前质量 $\bar{m}_1$/g	吸水后质量 $\bar{m}_2$/g	Cobb 值/(g·m^{-2})	标准差
1∶1	3.71	3.97	26	2.28
1∶2	3.73	3.96	23	1.67
1∶3	3.74	3.96	22	2.61
1∶4	3.80	4.00	20	1.90
1∶5	3.71	3.86	15	1.10
0（未涂布）	3.64	4.07	43	2.19

2.2　疏水防潮涂层对纸板力学性能的影响

瓦楞纸箱在运输储存过程中除了会受到天气或环境湿度等条件的影响之外，也必然会受到外界的机械损伤，包括压力、磨损等，因此确保瓦楞纸箱具有优异防潮性能的同时，其力学性能和机械耐久性也不容忽视。

2.2.1　对纸板边压强度的影响

根据测试结果（图 3），涂布表面涂层后瓦楞纸板的边压强度较涂布前明显增强。这说明超疏水涂层的附着非但不会对纸板原有强度产生不良影响，反而在一定程度上起到了加强作用。纸板的强度性能与纤维内部的结合力直接相关，SiO_2 NPs 与 PDMS 之间的接枝结合有利于超疏水涂层与纤维之间形成紧密的网络，从而有效提高纸板的边压强度。不同配比超疏水涂层涂布的纸板之间边压强度无明显差异，较未涂布纸板均有明显增强。

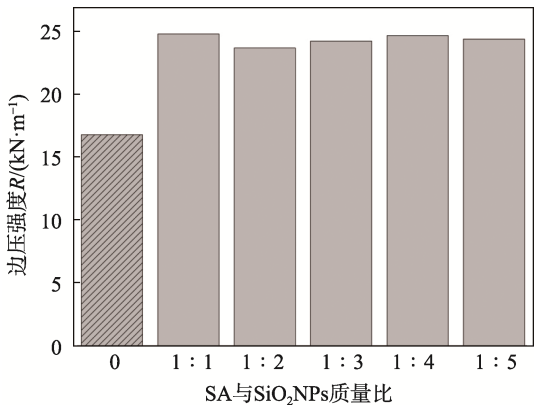


图 3　不同类别纸板的边压强度

Fig.3 Edge compression strength of different types of cardboard

2.2.2　耐磨性能测试

在瓦楞纸箱使用过程中，除了优异的疏水防潮性能，其机械耐久性也十分重要。它决定了纸箱处于磨损等机械损害时是否仍能保持其功能性，因此对涂布后瓦楞纸板进行耐磨损实验。根据结果绘制曲线见图 4。实验结果表明，在经过 90 次拖拉之后，纸板表面接触角只在很小的范围内发生了变动，其数值依旧保持在 150°以上，纸张仍然具有超疏水性能。这有力地证明了经过超疏水改性的瓦楞纸板具有优良的耐磨性能。这一现象得益于 PDMS 的引入，PDMS 在此充当了黏合剂，其与 SA–SiO_2 NPs 之间的强相互作用增强了超疏水涂层与纸板表面的相容性，使其能够牢固附着在纸板表面[15-18]。

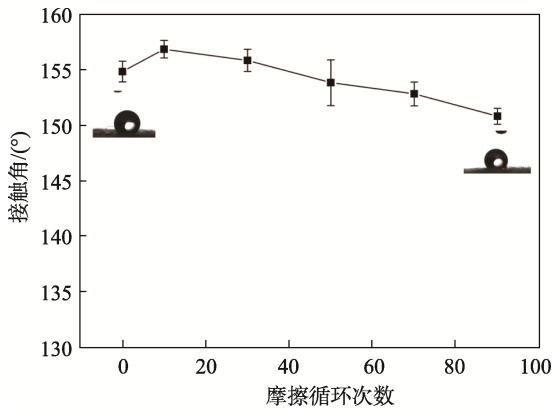


图 4　接触角随摩擦循环次数的变化

Fig.4 Change of contact angle with the number of friction cycles

3　结语

利用具有长烷基链的疏水防潮剂 SA 和具有纳米粗糙结构的 SiO_2 NPs 共同构建超疏水表面，引入 PDMS 增强涂层与基底间的黏合力，通过真空吸附涂布的方式将涂层负载至瓦楞纸箱表面。实验结果表明，当 SA 与 SiO_2 NPs 质量比为 1∶5 时，超疏水涂层性能最佳；根据 Cobb 法的测定结果，涂布超疏水涂层的纸板表面吸水性降低，Cobb 值仅为 15 g/m^2，说明其能很好抵抗外界潮湿；对纸板进行边压强度的测试，结果表明涂布超疏水涂层后，纸板的边压强度明显提高；耐磨损实验结果表明，防潮瓦楞纸板具有良好的机械耐久性，经过 90 次循环拖拉后仍然能保持疏水性能不变，可经受外界的机械压力。文中所介

绍的超疏水涂层可以通过涂布工艺实现，这种工艺简单方便且成本低。

参考文献：

[1] TONG Wei, XIONG Dang-sheng, ZHOU Huang-jie. TMES-Modified SiO_2 Matrix Non-Fluorinated Superhydrophobic Coating for Long-Term Corrosion Resistance of Aluminium Alloy[J]. Ceramics International, 2020, 46(1): 1211-1215.

[2] WANG Xiao-yang, LI Mou-ji, SHEN Yong-qian, et al. Facile Preparation of Loess-Coated Membranes for Multifunctional Surfactant-Stabilized Oil-in-Water Emulsion Separation[J]. Green Chemistry, 2019, 21(11): 3190-3199.

[3] 康柳, 华媛, 母军, 等. 纳米 SiO_2 疏水涂层对纸和纸板性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 21-25.
KANG Liu, HUA Yuan, MU Jun, et al. Effects of Nano-Silica Hydrophobic Coating on Properties of Kraft and Corrugated Cardboard[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 21-25.

[4] 陈昱. 超疏水纸质材料的制备及性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2018: 6-9.
CHEN Yu. Study on the Preparation and Properties of Superhydrophobic Paper Materials[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2018: 6-9.

[5] QU Meng-nan, MA Li-li, ZHOU Yi-chen, et al. Durable and Recyclable Superhydrophilic-Superoleophobic Materials for Efficient Oil/Water Separation and Water-Soluble Dyes Removal[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(9): 5197-5209.

[6] ZHOU Xin, KONG Jun-hua, SUN Jiao-tong, et al. Stable Superhydrophobic Porous Coatings from Hybrid ABC Triblock Copolymers and Their Anticorrosive Performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(35): 30056-30063.

[7] ZHOU Xin, FAN Xiao-shan, HE Chao-bin. Hybrid Star-like Block Copolymer POSS-$(PDMAEMA\text{-}b\text{-}PNIPAm)_8$: Thermal Gelation and Its Blends with Poly(Vinyl Alcohol)[J]. Macromolecules, 2016, 49(11): 4236-4244.

[8] 章伟伟. 环保型超疏水抗潮功能纸张的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014: 21-34.
ZHANG Wei-wei. Environmentally Friendly Functional Paper with Superhydrophobic Surface and Moisture Resistance[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014: 21-34.

[9] WANG Nan, XIONG Dang-sheng, PAN Sai, et al. Superhydrophobic Paper with Superior Stability Against Deformations and Humidity[J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 354-360.

[10] 夏新干, 董最红, 张新昌. 一种新型疏水防潮包装纸板及其性能的研究[J]. 包装工程, 2010, 31(23): 13-16.
XIA Xin-gan, DONG Zui-hong, ZHANG Xin-chang. Study on a New Type of Hydrophobic and Moisture Proof Packaging Board and Its Performance[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(23): 13-16.

[11] TENG Yu-hong, SHI Bao-ying, ZHANG Jia-wei, et al. Preparation of Robust Superhydrophobic Paper by Roll Coating with Modified Micro/Nano SiO_2[J]. Chemistry Letters, 2020, 49(9): 1095-1098.

[12] 周云令, 阮红斌, 张新昌. 环保型瓦楞纸箱用疏水防潮助剂的试验研究[J]. 包装工程, 2013, 34(3): 96-99.
ZHOU Yun-ling, RUAN Hong-bin, ZHANG Xin-chang. Preparation of Environmental Friendly Water-Repellent Reagent for Corrugated Paperboard[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(3): 96-99.

[13] CHENG Quan-yong, LIU Mei-chen, LI Yi-dong, et al. Biobased Super-Hydrophobic Coating on Cotton Fabric Fabricated by Spray-Coating for Efficient Oil/Water Separation[J]. Polymer Testing, 2018, 66: 41-47.

[14] LIU Xian-hu, ZHANG Xu-dong, CHEN Qiang, et al. A Simple Superhydrophobic/Superhydrophilic Janus-Paper with Enhanced Biocompatibility by PDMS and Candle Soot Coating for Actuator[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126532.

[15] FANG Zheng-ping, LI Han-hong, XIA Meng, et al. A Facile Method to Fabricate Super-Hydrophobic Surface with Water Evaporation-Induced Phase Inversion of Stearic Acid[J]. Materials Letters, 2018, 223(15): 124-127.

[16] JIANG Shang-jie, ZHOU Shi-sheng, DU Bin, et al. Preparation of Superhydrophobic Paper with Double-Size Silica Particles Modified by Amino and Epoxy Groups[J]. AIP Advances, 2021, 11(2): 025127.

[17] DU Bin, CHEN Feng, LUO Ru-bai, et al. Superhydrophobic Surfaces with PH-Induced Switchable Wettability for Oil-Water Separation[J]. ACS Omega, 2019, 4(15): 16508-16516.

[18] 黄梦晨, 薛朝华, 郭小静, 等. PVDF/SiO_2/PDMS 涂层超疏水纺织品性能[J]. 包装工程, 2021, 42(7): 76-84.
HUANG Meng-chen, XUE Chao-hua, GUO Xiao-jing, et al. Superhydrophobic Fabrics by Coating with PVDF/SiO_2/PDMS[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(7): 76-84.

责任编辑：曾钰婵