

壳聚糖季铵盐基丙烯酸酯无氟防油剂的合成与防水防油纸的构建

王雯璐¹, 景 宜^{1,2*}, 包 康¹

(1. 南京林业大学 轻工与食品学院, 江苏 南京 210037; 2. 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037)

摘要: 以壳聚糖季铵盐 (HACC) 为功能单体, 丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯为软单体, 甲基丙烯酸甲酯为硬单体, 采用半连续种子预乳液法, 制备了壳聚糖季铵盐基丙烯酸酯无氟防油剂 (HACC-A)。将 HACC-A 与烷基烯酮二聚体 (AKD) 复配涂布构建了防水防油 AKD-HACC-A 涂布纸。考察了反应条件对 HACC-A 粒径分布和贮存稳定性的影响, 探讨了 HACC-A 涂布量、 $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})$ 对涂布纸的 60 s Cobb 值、Kit 防油等级的影响。采用 FTIR、TGA、SEM、EDS 对样品进行了表征, 并测试了纸张性能。结果表明, 在质量分数 5% (以单体总质量计, 下同) 的 OP-10 为乳化剂、反应温度 70 °C、过硫酸铵 (APS) 用量 0.8% (以单体总质量计, 下同)、反应时间 2 h 的最优条件下, 制备的 HACC-A 乳液粒径为 200~400 nm, 分布较窄, 蓝光明显, 可长时间 (60 d) 稳定储存; 当 HACC 用量为 5 g、HACC-A 涂布量为 6 g/m² 时, HACC-A 涂布后的纸张 60 s Cobb 值为 54 g/m², Kit 防油等级为 6 级, 满足食品包装标准; 当 $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD}) = 1 : 1$ 、涂布量为 6 g/m² 时, AKD-HACC-A 涂布纸 60 s Cobb 值为 30 g/m², Kit 防油等级为 10 级, 对常见油脂 (常温和 105 °C 的食用油及辣椒油)、有机溶剂 (乙醇和丙酮) 和碱性溶液 (盐酸和 NaOH 溶液) 表现出良好的阻隔性能, 防油性能优于聚乙烯淋膜纸, 接近含氟防油纸的防油性能。

关键词: 壳聚糖季铵盐; 丙烯酸酯聚合物; 防水防油剂; 无氟; 环保; 造纸化学品

中图分类号: TS727.3; TQ352 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 05-1146-14

Synthesis of chitosan quaternary ammonium acrylate fluorine-free oil-proof agent and construction of high oil-proof and high hydrophobic paper

WANG Wenlu¹, JING Yi^{1,2*}, BAO Kang¹

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Chitosan quaternary ammonium acrylate fluoride-free oil-proof agent (HACC-A) was prepared by semi-continuous seed pre-emulsion method using chitosan quaternary ammonium salt (HACC) as functional monomer, acrylic acid, butyl acrylate as well as 2-ethylhexyl acrylate as soft monomer, and methyl methacrylate as hard monomer, and combined with HACC-A and alkyl ketene dimer (AKD) to obtain water-proof and oil-proof AKD-HACC-A coated paper. The effects of reaction conditions on the particle size and storage stability of HACC-A were analyzed, while the influence of HACC-A coating amount, $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})$ on the 60 s Cobb value and Kit oil-proof grade of coated paper were discussed. The samples were characterized by FTIR, TGA, SEM and EDS, and the properties of the paper were evaluated. The results showed that under the conditions of 5% OP-10 (mass fraction based on the total mass of all monomers, the same below) as emulsifier, reaction temperature 70 °C, ammonium persulfate

收稿日期: 2024-05-07; 定用日期: 2024-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240372

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31370583)

作者简介: 王雯璐 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: wangwenlu@njfu.edu.cn. 联系人: 景 宜 (1966—), 男, 教授, E-mail: hgjy@njfu.edu.cn.

(APS) dosage 0.8% (based on the total mass of all monomers, the same below), and reaction time 2 h, the prepared HACC-A emulsion exhibited a particle size of 200~400 nm, narrow distribution, obvious blue light, and long-term storage stability (60 d). When HACC dosage was 5 g and the coating amount was 6 g/m², the 60 s Cobb value of HACC-A coated paper was 54 g/m², and the Kit oil-proof grade was 6, which met the food packaging standard. When $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})$ was 1 : 1 and the coating amount was 6 g/m², AKD-HACC-A coated paper showed a 60 s Cobb value of 30 g/m², Kit oil proof grade of 10, and good barrier properties to common oils (edible oil and pepper oil at room temperature and 105 °C), organic solvents (ethanol and acetone) and alkaline solutions (hydrochloric acid and NaOH solution), with its oil-proof performance better than that of polythene coated paper and close to that of fluorinated paper.

Key words: chitosan quaternary ammonium salt; acrylic polymers; waterproof and oil-proof agents; fluoride-free; environmental protection; paper chemicals

与塑料包装材料相比,纸质包装材料来源于天然植物纤维原料,具有绿色环保、安全卫生、便于加工和易回收降解等优点,在食品包装领域越来越受到消费者和市场的青睐^[1]。但是,由于天然植物纤维化学成分主要为纤维素和半纤维素,存在大量亲水性羟基,同时纸张成型过程中的过滤和压缩作用赋予纸张多孔的层状结构,使其防水、防油性能以及阻隔水蒸气和氧气的性能变差,限制了纸质包装材料在食品包装领域的大范围使用^[2]。

传统的防油纸有淋膜纸和含氟防油剂涂布纸两种。虽然二者均具有良好的防水防油性能,但是随着人们环保意识的增强和国内外各类政策的出台,如禁塑令和对全氟辛烷磺酸盐/酯(PFOS)化学品的禁用等^[3],这两类防油纸的使用受到了限制,因此,亟需一种更环保的防油剂来代替传统防油剂制备兼备防水防油功能的纸质食品包装材料。

为了满足市场对高性能和环境友好型纸张的需求,新型绿色无氟防油剂的开发得到了不断发展。无氟防油剂可分为石油基丙烯酸酯共聚物防油剂和生物基防油剂,其中生物基防油剂种类繁多,如壳聚糖^[4]、淀粉、海藻酸钠、纳米纤维素和大豆分离蛋白防油剂等^[5],制备方法简单,对油脂具有良好的阻隔性;但是由于其富含亲水性的羟基,疏水性较差,不能满足纸张的防水要求。因此,多油多汤汁的食品包装仍然大量使用塑料包装材料。WANG等^[6]通过涂覆壳聚糖和蒙脱石(MMT)的混合物来提高涂层纸的防水防油性,发现当壳聚糖涂层中掺入MMT后,在较低的涂层厚度下就具有较低的透气性和较高的防油性,但是防水能力表现较差。TAN等^[7]将乙氧基化腰果酚与壳聚糖,通过一锅法合成了具有不同含量腰果酚缩水甘油醚(CGE)的全生物基壳聚糖衍生腰果酚缩水甘油醚涂料,涂布后的纸张表面形成致密膜,孔隙显著减小,表现出优异的耐水、耐油以及气体阻隔性能,但其制备工艺复杂,价格昂贵。石油基丙烯酸酯共聚物防油剂主要

有3种类型:乳液型、溶剂型和水溶型,其中乳液型防油剂具有良好的稳定性、耐候性、耐水耐油性和黏接性,被广泛地应用于纸张、纺织品、日用化工、医用高分子以及水处理等方面^[8]。但是丙烯酸酯乳液存在低温变脆、高温变黏、易失强回黏等问题,降低了其应用效果。因此,兼备防水防油功能的纸质食品包装材料的研究引起了学者的广泛关注。

本文拟采用半连续预乳液种子乳化法,以生物质壳聚糖季铵盐(HACC)为功能单体,丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(EHA)为软单体,甲基丙烯酸甲酯(MMA)为硬单体,过硫酸铵(APS)为引发剂,通过HACC改性制备了壳聚糖季铵盐基丙烯酸酯乳液(HACC-A),考察了乳化剂种类、反应温度、引发剂用量以及反应时间对乳液性能的影响;采用表面涂布法制备了防油纸。同时探究了HACC-A与烷基烯酮二聚体(AKD)混合使用对防油纸防水防油性性能的影响。以期市场提供一种新的高效能、低成本防油剂制备工艺选择,推动食品包装行业的发展。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖季铵盐(HACC,取代度 $\geq 90\%$),南通绿神生物工程有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),AR、丙烯酸丁酯(BA),CP、丙烯酸(AA)、丙烯酸异辛酯(EHA)、十二烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB),均为GC,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯醇(PVA)、蓖麻油、硫氰酸铵、氯化铁,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;过硫酸铵(APS),AR,上海实验化学试剂有限公司;甲苯、庚烷,AR,南京化学试剂股份有限公司;液体石蜡,AR,上海久亿化学试剂有限公司;烷基烯酮二聚体(AKD)乳液(固含量为15%),金东纸业有限公司。

VERTEX 80V型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),

德国 Bruker 公司; TGA209 F1 型热重分析仪 (TGA), 德国 Netzsch 公司; T200-Auto3 Plus 型光学接触角测量仪, 瑞典 Biolin Scientific 公司; P95930 Z000 型 Cobb 吸收性测试仪, 奥地利 PTI 公司; Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; K303 型辊式涂布机, 英国 RK 公司; WZL-500 型纸张拉力仪, 杭州轻工仪器开发公司; YQ-Z-23A 型电动纸张耐破强度测定仪, 杭州轻工设备有限公司; YQ-Z-20 型纸张撕裂度测定仪, 四川长江造纸仪器有限公司; Zetasizer Nano ZS 型纳米粒度及电位分析仪, 英国 Malvern 仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 壳聚糖季铵盐基丙烯酸酯乳液制备

在装有回流冷凝管、搅拌器、滴液漏斗和温度计的四口瓶中, 加入 66 g 去离子水和用量 5% (以

反应单体总质量为基准, 下同) 的乳化剂 (DTAB、OP-10 按质量比 1 : 1 复配), 缓慢搅拌 (50 r/min) 使其完全溶解, 然后升温至 70 °C, 将搅拌速率调为 200 r/min, 加入 1/3 质量的单体 HACC、AA、BA、EHA、MMA 的混合物 (各单体投加量为 HACC 5 g、AA 3 g、BA 7.5 g、EHA 2 g、MMA 7.5 g) 以及 1/2 质量的引发剂 APS 水溶液 [APS 0.2 g (APS 质量为反应单体总质量的 0.8%) 与 20 g H₂O 配成水溶液] 反应至溶液呈淡蓝色; 溶液变色后在 1 h 内向四口瓶逐滴加入余下的引发剂和单体, 加料完毕保温反应 2 h 后, 加入 PVA 水溶液 (3 g PVA 与 15 g H₂O) 混合均匀, 冷却至室温, 出料, 得到半透明带蓝光白色乳液, 即为壳聚糖季铵盐基丙烯酸酯乳液 (HACC-A, 固含量为 16.67%)。其反应式如下所示。制备流程和防油机理示意图见图 1。

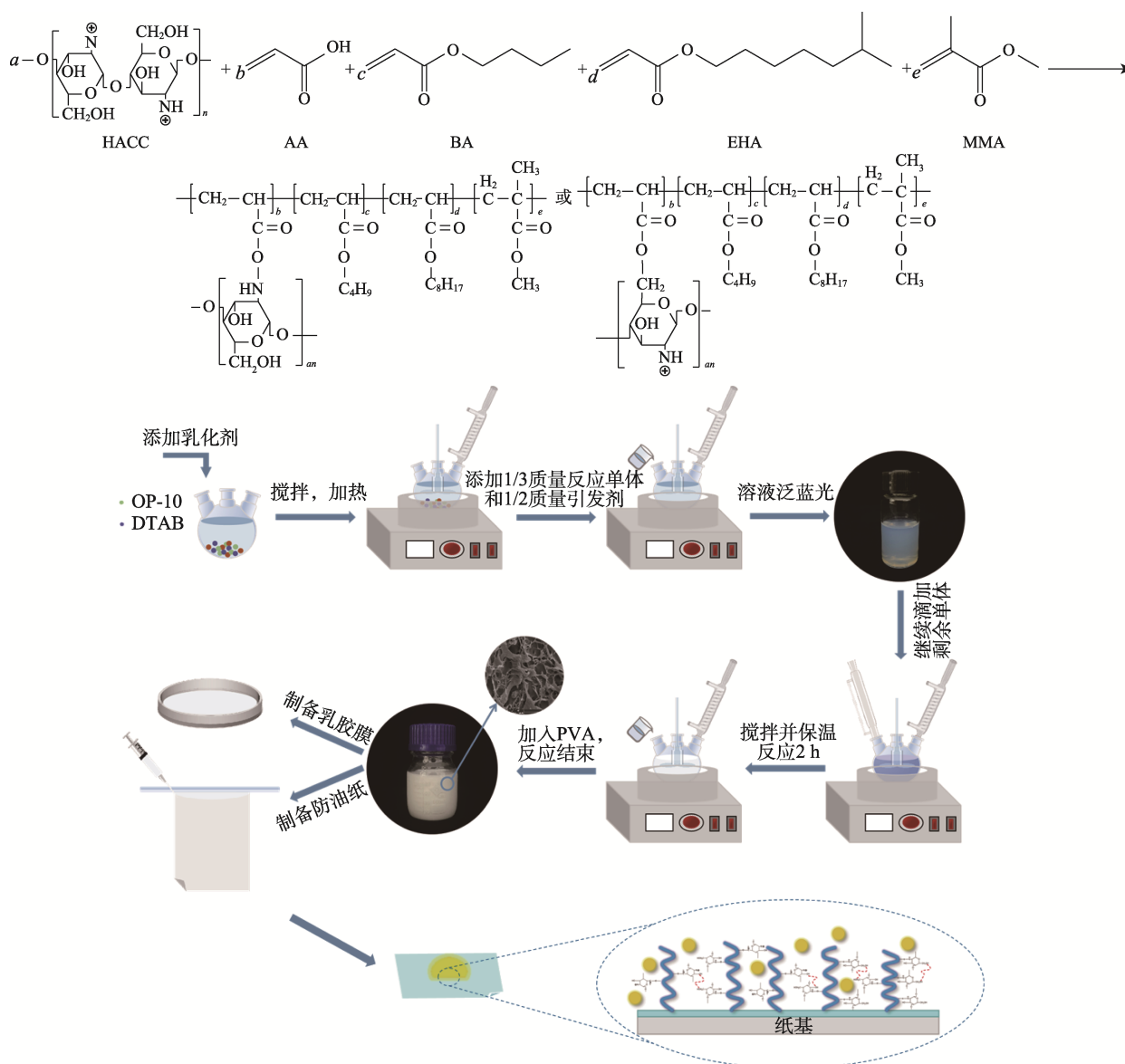


图 1 壳聚糖季铵盐基丙烯酸酯乳液的制备流程及防油机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of chitosan quaternary ammonium-based fluorine-free acrylate emulsion and oil-proof mechanism

1.2.2 乳胶膜制备

取 10 g 乳液均匀倾倒在模板上,在密封袋中常温密闭 7 d 后取出,放入 60 °C 真空干燥箱中 2 d,即得 HACC-A 乳胶膜。将其放入干燥器中保存备用。

1.2.3 防水防油纸制备

首先将定量为 70 g/m² 的原纸固定在涂布机的平板上,然后将质量分数 5% 的乳液水溶液(HACC、HACC-A 和 AKD-HACC-A)均匀地涂布在原纸表面,最后在 120 °C 的烘缸机上烘 10 min,取出,即得防水防油纸。原纸、HACC 涂布纸、HACC-A 涂布纸和 AKD-HACC-A 涂布纸,将其放入恒温恒湿室〔温度(23±1) °C,湿度 50%±2%〕中备用。

1.3 壳聚糖季铵盐基丙烯酸酯乳液制备因素考察

1.3.1 乳化剂的影响

由于壳聚糖季铵盐带有来自季铵盐结构中的正电荷,容易与阴离子乳化剂直接发生离子反应,形成沉淀或凝絮^[4]。为避免出现这种情况,选择研究阳离子乳化剂 DTAB、非离子乳化剂 OP-10 和复配乳化剂(DTAB+OP-10)对乳液稳定性和粒径的影响。

按 1.2.1 节步骤,在反应温度 70 °C,引发剂 APS 用量 0.8%,反应时间 2 h 的条件下,通过改变 DTAB 质量分数(0.5%、1%、2%、3%、4%、5%,以反应单体总质量计,下同),考察 DTAB 用量对乳液性能的影响。

按 1.2.1 节步骤,在反应温度 70 °C,引发剂 APS 用量 0.8%,反应时间 2 h 的条件下,改变 OP-10 质量分数(0.5%、1%、2%、3%、4%、5%,以反应单体总质量计,下同),考察 OP-10 用量对乳液性能的影响。

在反应温度 70 °C,引发剂 APS 用量 0.8%,反应时间 2 h 的条件下,将 DTAB 和 OP-10 按照 $m(\text{DTAB}):m(\text{OP-10})=1:1$ 的比例混合均匀,得到新的复配乳化剂,只改变复配乳化剂质量分数(0.5%、1%、2%、3%、4%、5%,以反应单体总质量计,下同),考察复配乳化剂用量对乳液性能的影响。

1.3.2 反应温度的影响

在以质量分数 5% 的 OP-10 作为乳化剂,引发剂 APS 用量 0.8%,反应时间 2 h 的条件下,考察反应温度(65、70、75、80、85 °C)对乳液性能的影响。

1.3.3 引发剂用量的影响

在以质量分数 5% 的 OP-10 作为乳化剂,反应温度 70 °C,反应时间 2 h 的条件下,考察 APS 用量(0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%,以反应单体总质量计,下同)对乳液性能的影响。

1.3.4 反应时间的影响

在以质量分数 5% 的 OP-10 作为乳化剂,引发剂 APS 用量 0.8%,反应温度 70 °C 的条件下,考察反应时间(1、2、3、4、5 h)对乳液性能的影响。

1.4 防水防油纸制备因素考察

1.4.1 HACC 用量的影响

按 1.2.1 节步骤,在反应温度 70 °C,引发剂 APS 用量 0.8%,乳化剂 OP-10 用量 5%,反应时间 2 h 的条件下,改变 HACC 用量(0、1、2、3、4、5 g),考察 HACC 用量对涂布纸 60 s Cobb 值和 Kit 防油等级的影响。

1.4.2 涂布量的影响

在反应温度 70 °C,引发剂 APS 用量 0.8%,乳化剂 OP-10 用量 5%,反应时间 2 h, HACC 用量为 5 g 的条件下,改变涂布量(0、2、4、6、8、10 g/m²),考察涂布量对涂布纸 60 s Cobb 值和 Kit 防油等级的影响。

1.4.3 与 AKD 混合使用涂布的影响

为解决 HACC-A 的吸湿性对防水性能的影响,引入常见施胶剂烷基烯酮二聚体(AKD)与 HACC-A 混合使用。AKD 是一种疏水性化学品,广泛用于造纸工业中,能够与纤维发生化学反应,提高了纸张对油墨和水的抵抗性^[9]。

将固含量为 15% 的 AKD 乳液与 HACC-A 乳液混合〔 $m(\text{HACC-A}):m(\text{AKD})=0:1、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、1:0$ 〕,对纸张进行涂布处理,控制涂布量为 6 g/m²。考察 $m(\text{HACC-A}):m(\text{AKD})$ 对涂布纸 60 s Cobb 值和 Kit 防油等级的影响。

1.5 表征与测试

1.5.1 乳液性能测试

1.5.1.1 外观

根据 GB/T 11543—2008《表面活性剂 中、高黏度乳液的特性测试及其乳化能力的评价方法》进行乳液外观评价,在强照明下,温度为 20~25 °C 时,一定时间间隔内观察乳液状态并进行分级。

1.5.1.2 稳定性

稀释稳定性:取约 1 mL 乳液样品用去离子水稀释 10 倍,密封静置 72 h,观察乳液是否有沉淀或者分层。

储存稳定性、离心稳定性:根据 GB/T 11543—2008《表面活性剂 中、高黏度乳液的特性测试及其乳化能力的评价方法》进行测定。

1.5.1.3 固含量

在恒温干燥箱中,将约 2 g 乳液(m_1 , g)倒入培养皿(m_0 , g)中,于 120 °C 下烘干至恒重,在干燥器内冷却后称重(m_2 , g)。根据公式(1)计算乳液固含量(W , %)。

$$W/\%=(m_2-m_0)/m_1\times 100 \quad (1)$$

1.5.1.4 凝胶率

反应结束后,立即将乳液用过滤网过滤,将收集的凝胶置于培养皿(m_0' , g)中,在 120 °C 的恒温干燥箱烘干至恒重,在干燥器内冷却后称取总质

量 (m_1' , g), 乳液总质量记为 m_2' (g)。根据公式 (2) 计算乳液凝胶率 (G , %)。

$$G/\%=(m_1'-m_0')/m_2'\times 100 \quad (2)$$

1.5.1.5 反应转化率

准确称取约 2 g 的乳液 (m_1'' , g) 放置于干净的培养皿 (m_0'' , g) 中, 向其中滴加 2~3 滴现配的质量分数 5% 的对苯二酚水溶液, 在 120 °C 下烘干至恒重, 在干燥器内冷却后称重 (m_2'' , g), 单体投料的质量分数记为 f (%)。根据公式 (3) 计算反应转化率 (C , %)。

$$C/\%=(m_2''-m_0'')/(m_1''\times f)\times 100 \quad (3)$$

1.5.1.6 粒径

将质量分数为 0.5% 的乳液水溶液超声分散 10 min, 在室温下, 用纳米粒度及电位分析仪测定乳液的粒径。根据 GB/T 11543—2008《表面活性剂 中、高黏度乳液的特性测试及其乳化能力的评价方法》, 在乳液制备 20 min 后取 1 滴乳液, 在 5 min 内用显微镜观察其外观。

1.5.2 FTIR 测试

衰减全反射 (ATR) 模式, 波数范围 4000~500 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

1.5.3 TGA 测试

通过 TGA 测试 HACC-A 乳胶膜的热稳定性, 氮气氛围, 温度范围 30~800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.5.4 防水防油性能测试

接触角: 根据 ASTM D 724—1999《纸表面可湿性的测试方法(接触角法)》方法进行测试, 裁剪成 1 cm×4 cm 的施胶纸样, 固定在干净的载玻片上, 使用光学接触角测量仪对纸张与水、蓖麻油、液体石蜡间静态接触角进行测定。

Kit 法防油等级: 主要依据 TAPPI 559Cm—02《纸和纸板的耐油脂性测试》测试纸张阻隔油的能力。按照标准配制表 1 所示的 12 种不同表面张力的液体, 通过规定的方式测出涂布纸张的防油等级。

表 1 Kit 测试标准试剂
Table 1 Kit test standard reagents

等级	蓖麻油/g	甲苯/mL	庚烷/mL	表面张力/(mN/m)
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
6	96.9	50	50	24.1
7	77.5	60	60	23.2
8	58.1	70	70	22.8
9	38.8	80	80	22.5
10	19.4	90	90	22.5
11	0	100	100	22.4
12	0	90	110	22.0

Cobb 值: 根据 GB/T 1540—2002《纸和纸板吸水性的测定 可勃法》方法进行测试, 将待测试样用 Cobb 吸收取样器截取, 直径为 125 mm, 用 Cobb 吸收性测试仪测试纸张的吸湿率。

防油性能: 为对比原纸、HACC 涂布纸、C₆FA 涂布纸 (含氟涂布纸, 自制)、聚乙烯 (PE) 淋膜纸 (市售食品包装纸)、HACC-A 涂布纸以及 AKD-HACC-A 混合涂布纸的防油性能, 选用常温和 105 °C 的食用油以及辣椒油对其进行测试: 将油滴在纸张表面, 等待 30 min 后擦去表面油脂, 观察油脂的渗透情况。

防有机溶剂性能: 为探究不同防油剂涂布纸对有机溶剂的阻隔性能, 选用常见有机溶剂乙醇和丙酮, 对其进行测试, 为方便观察用甲基红将丙酮溶液染色。

防酸碱溶液性能: 为探究不同防油剂涂布纸对酸碱性溶液的阻隔性能, 分别配制质量分数为 1% 的盐酸和氢氧化钠水溶液, 滴在涂布纸表面, 等待 30 min 后擦除液滴观察纸张表面状态, 为方便观察将盐酸溶液用氯化铜染为蓝色、氢氧化钠溶液用高锰酸钾染为紫色。

1.5.5 SEM 测试

裁剪适当尺寸的待测纸样, 抽真空喷金后置于 SEM 的测试腔内进行高分辨率观察和分析纸张表面的纤维分布情况。采用低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。

1.5.6 EDS 测试

裁剪适当尺寸的待测纸样, 采用能谱仪, 配备单色 Si K α X 射线源 ($h\nu=3.8\text{ eV}$), X 射线枪在 12 kV 和 15 mA 电流脉冲下工作, 样品在室温下测量。

1.5.7 纸张物理性能测试

纸张物理性能测试均在 GB/T 10739—1989《纸浆、纸和纸板试样处理和试验的标准大气》条件下进行, 标准大气条件为温度 (23 ± 1) °C, 相对湿度 $50\%\pm 2\%$ 。

抗张强度、耐破强度和撕裂强度的测定按照 GB/T 453—1989《纸和纸板抗张强度的测定法 (恒速加荷法)》方法进行, 重复实验 3 次及以上, 计算算术平均值后, 计算相应指数。

印刷性能: 为研究涂层对纸张印刷性能的影响, 将涂布后的纸张放入粉碳打印机中进行文字印刷后观察油墨附着情况, 再进行防油防水性能测试, 测试方法同 1.5.4 节。

2 结果与讨论

2.1 HACC-A 乳液制备工艺的确定

2.1.1 乳化剂的影响

图 2 为 DTAB 用量对乳液粒径分布及储存稳定性的影响。

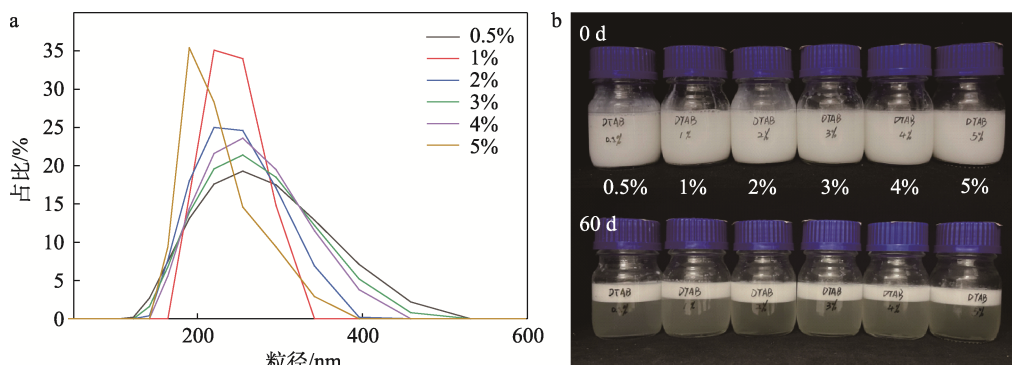


图 2 DTAB 用量对乳液粒径分布 (a) 和储存稳定性 (b) 的影响

Fig. 2 Effect of DTAB dosage on emulsion particle size distribution (a) and storage stability (b)

从图 2a 可以看出, 当 DTAB 用量为 5% 时, 乳液平均粒径约 200 nm, 多分散指数 (PDI) 为 0.293。随着 DTAB 用量的减少, 平均粒径和 PDI 逐渐增大。这是因为, DTAB 分子在油水界面吸附, 亲水端和亲油端定向排列, 通过这种排列降低界面的表面张力, 并且在浓度达到临界胶束浓度 (CMC) 时形成胶束^[10], DTAB 用量减小会导致乳化进行不完全、粒径分布变宽, 有些胶粒拥有足够的乳化剂可以正常进行自由基反应, 使得油相能够以细小的液滴形式分散在水中; 而有些胶粒表面乳化剂浓度不足, 导致稳定作用低于乳胶粒子之间的吸引力, 胶粒发生絮凝和聚集, 形成较大的聚集体^[11]。

从图 2b 可以看出, 常温下将乳液静置 60 d 后, 乳液分层明显, DTAB 为乳化剂的乳液稳定性均较差。这是因为, 在水包油型乳液中, 阳离子乳化剂在水中易电离或与水中的阴离子杂质相互作用, 产生电解质效应, 破坏乳液稳定性^[10]。

图 3 为 OP-10 用量对乳液粒径分布及储存稳定性的影响。

从图 3a 可以看出, 随着 OP-10 用量的增加, 乳液粒径大体呈减小趋势, 当 OP-10 用量为 5% 时, 乳液平均粒径最小, 为 174 nm, 粒径分布较窄。这是因为, OP-10 分子中有较长的烷基链, 具有较强的亲油疏水性, 而醚基作为亲水基亲水能力较弱, 当 OP-10 溶解在水中使用时, 水的作用使 OP-10 的分子空间结构发生改变, 亲水基团暴露在外部并与水分子形成氢键, 导致大量的水分子聚集在 OP-10 分子周围, 亲水能力大大提升。此外, 由于 OP-10 的非离子特性, 吸附在水油界面时不会与水中的离子发生反应, 有助于提高界面的电荷稳定性, 使乳液粒径分布均匀、稳定性更好。

从图 3b 可以看出, 常温下将乳液静置 60 d 后, 乳液的储存稳定性随 OP-10 用量的增加而增强, 表明当乳液中添加适量的 OP-10 有助于提升乳液的稳定性。

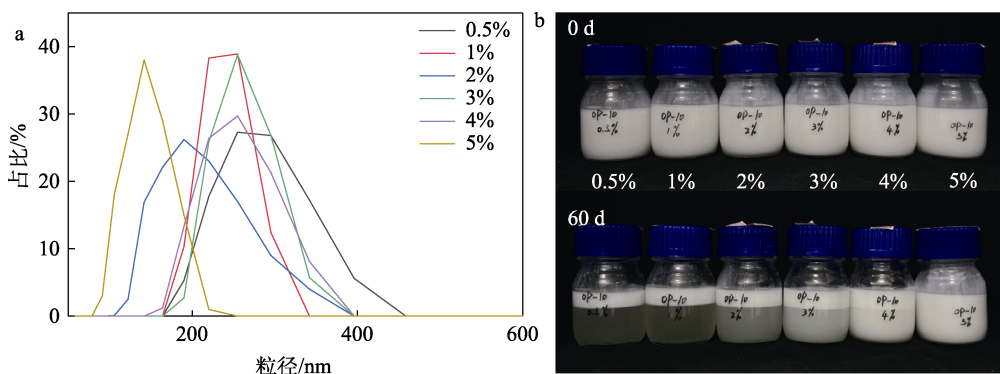


图 3 OP-10 用量对乳液粒径分布 (a) 和储存稳定性 (b) 的影响

Fig. 3 Effect of OP-10 dosage on emulsion particle size distribution (a) and storage stability (b)

图 4 为 DTAB 与 OP-10 以质量比 1 : 1 复配后乳化剂用量对乳液粒径分布及储存稳定性的影响。从图 4a 可以看出, 无论乳化剂用量为多少, 粒径分布均较宽, 但随着复配乳化剂用量的增加, 乳胶平均粒径大体呈减小趋势。这是因为, 复配乳化剂的亲

水亲油平衡 (HLB) 值与制备丙烯酸酯乳液所需的 HLB 值 (11.5~13.0) 不匹配, 形成的胶束可能不均一, 导致乳液中的油滴大小不均匀, 粒径分布较宽^[12]。

从图 4b 可以看出, 常温下将乳液静置 60 d 后, 乳液均出现分层现象, 乳液稳定性降为 5 级。

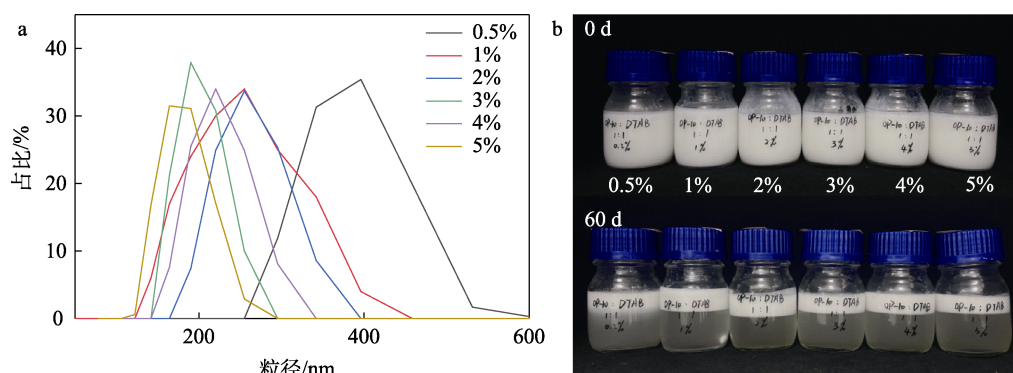


图 4 复配乳化剂用量对乳液粒径分布 (a) 和储存稳定性 (b) 的影响

Fig. 4 Effect of compound emulsifier dosage on emulsion particle size distribution (a) and stability (b)

这是因为,不同的乳化剂之间会发生相互作用,形成不稳定的集聚体,所以在制备的乳液长期存放的过程中会出现稳定性下降的情况。

综上所述,质量分数为 5% 的 OP-10 作为乳化剂制备的 HACC-A 乳液表现出优异性能,平均粒径 (174 nm) 较小、分布均匀,并且长时间储存性能稳定。

2.1.2 反应温度的影响

表 2 和图 5 为反应温度对乳液性能的影响。

表 2 反应温度对乳液稳定性和粒径的影响

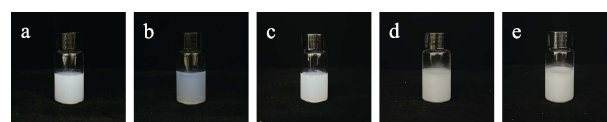
Table 2 Effect of reaction temperature on emulsion stability and particle size

温度/ ℃	固含量/ %	凝胶率/ %	转化率/ %	稀释稳 定性/%	离心稳 定性/%	平均粒径/ nm
65	20.38	1.15	89.50	100	95.41	171.9
70	23.77	2.84	99.66	100	96.69	222.4
75	23.27	9.94	96.32	100	95.36	423.7
80	21.05	10.36	91.89	92	72.63	5227.0
85	21.98	13.37	92.93	92	62.90	9902.0

反应温度不仅影响反应速率,还影响乳液聚合的稳定性和反应的转化率。适宜的温度可以促进自由基生成和链增长,但过高或过低的温度可能会导致聚合物相对分子质量分布不均,甚至引起凝胶化。通常丙烯酸酯类的自由基聚合反应温度控制在 70~80 ℃ 之间^[8]。从表 2 可以看出,随着反应温度 (65~85 ℃) 的升高,乳液凝胶率升高,稀释稳定性和离心稳定性变差,平均粒径增大,而乳液转化率大致呈先增大后减小的趋势。这是因为,在温度较低时,体系中引发剂分解速率慢,聚合反应速率低,反应转化率低,相同反应时间 (2 h) 内反应进行不完全;随着温度升高至 80 ℃ 时,引发剂分解速率加快,体系中自由基增加,反应进行完全,反应转化率升高。但是在聚合过程中反应会放出大量的热,当反应温度过高时会引起爆聚现象,反应体系内的温度

不易控制,乳液稳定性下降,粒径变大。同时从图 5 可以看出,70 ℃ 制备的 HACC-A 乳液呈半透明状蓝光明显,表明该条件制备的乳液粒径小且分布范围较窄,放置 60 d 后没有出现分层或沉淀现象。

综合考虑实际应用可操作性和所制备的乳液稳定性,将最优反应温度控制在 70 ℃。



a—65 ℃; b—70 ℃; c—75 ℃; d—80 ℃; e—85 ℃

图 5 不同反应温度制备的乳液放置 60 d 后稳定性

Fig. 5 Stability of emulsions prepared at different reaction temperatures after 60 d of storage

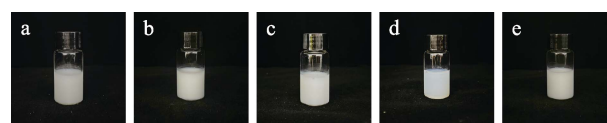
2.1.3 引发剂用量的影响

表 3 和图 6 为引发剂用量对乳液性能的影响。

表 3 引发剂用量对乳液稳定性和粒径的影响

Table 3 Effect of initiator dosage on emulsion stability and particle size

引发剂 用量/%	固含量/ %	凝胶率/ %	转化率/ %	稀释稳 定性/%	离心稳 定性/%	平均粒径/ nm
0.2	23.04	3.96	80.34	86	42.94	8863
0.4	22.73	3.20	96.38	88	57.86	6858
0.6	23.08	3.37	99.11	94	63.79	2772
0.8	22.46	3.74	99.21	100	95.70	445
1.0	22.78	3.54	99.30	86	50.46	3097



a—0.2%; b—0.4%; c—0.6%; d—0.8%; e—1.0%

图 6 不同引发剂用量制备的乳液放置 60 d 后稳定性

Fig. 6 Stability of emulsions prepared with different initiator dosage after 60 d of storage

自由基聚合通常使用过硫化物、偶氮化合物等

作为引发剂,且用量一般为反应单体总质量的 0.1%~1.0%^[13],从表 3 可以看出,在考察范围内,引发剂用量与乳液凝胶率关系较小。转化率与引发剂用量呈正相关,这是因为,引发剂用量较少时,体系中自由基数量减少,反应速率减慢,反应转化率降低,反应不完全;随着引发剂用量的增加,分解产生的自由基增多,反应转化率提高。另外,乳液的稀释、离心稳定性均随着引发剂用量的增加呈现先增大后减小的趋势,当引发剂用量为 0.8%时,转化率为 99.21%,稀释和离心稳定性分别为 100%和 95.70%,乳液性能最佳。

从图 6 可以看出,引发剂用量为 0.8%时制备的 HACC-A 乳液呈半透明乳白色且有明显蓝光,常温下静置 60 d 乳液无变化,储存稳定性较好。所以,选用 APS 用量 0.8%为 HACC-A 乳液制备的最优条件。

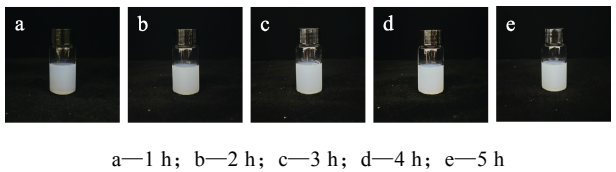
2.1.4 反应时间的影响

表 4 和图 7 为反应时间对乳液性能的影响。

表 4 反应时间对乳液稳定性和粒径的影响
Table 4 Effect of reaction time on emulsion stability and particle size

时间/ h	固含量/ %	凝胶率/ %	转化率/ %	稀释稳 定性/%	离心稳 定性/%	平均粒径/ nm
1	22.85	4.62	82.66	100	94.50	405
2	23.03	5.58	99.20	100	95.74	421
3	21.95	4.52	98.60	100	96.93	353
4	22.77	3.68	98.96	100	95.91	359
5	23.38	4.62	99.64	100	97.64	393

从表 4 可以看出,反应时间对乳液稳定性和粒径影响不大,稀释稳定性均为 100%,离心稳定性在 94.50%~97.64%范围内浮动;反应时间对反应转化率影响显著,时间过短时(1 h)反应进行不完全,转化率为 82.66%。随着反应时间增加到 2 h,反应转化率提高到约 99%,但超过 2 h 后,反应转化率稳定在 99%附近。综合考虑实验的可操作性,简化制备工艺、降低能耗,选择反应时间为 2 h 为最优,此时乳液均没有出现分层,且蓝光明显(图 7)。



a—1 h; b—2 h; c—3 h; d—4 h; e—5 h

图 7 不同反应时间制备的乳液放置 60 d 后稳定性
Fig. 7 Stability of emulsions prepared at different reaction time after 60 d of storage

综合单因素实验结果,得到 HACC-A 乳液的最

佳制备条件为质量分数 5%的 OP-10 为乳化剂,反应温度 70 ℃,引发剂 APS 用量 0.8%,反应时间 2 h,在此条件下制备的 HACC-A 乳液粒径为 200~400 nm(不同实验批次样品,每次检测时会取 3 次样,检测后取平均值,会存在误差),分布较窄,蓝光明显,可长时间(60 d)稳定储存。后续表征与测试中所用 HACC-A 均为最佳条件制备。

2.2 表征结果分析

2.2.1 FTIR

FTIR 谱图已经广泛应用于官能团的研究,因为它可以直接获取聚合反应过程中的信息^[14]。图 8 为反应单体混合物、HACC 和 HACC-A 的 FTIR 谱图。

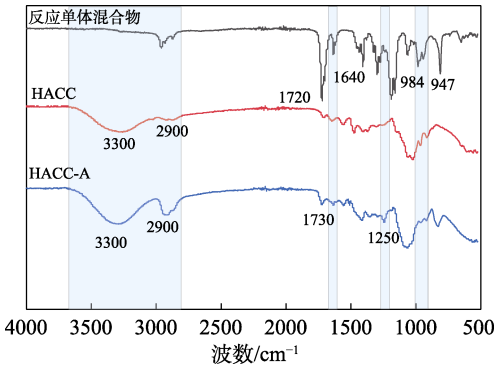


图 8 反应单体混合物、HACC 和 HACC-A 的 FTIR 谱图
Fig. 8 FTIR spectra of reactive monomer mixture, HACC and HACC-A

从图 8 可以看出,单体混合物的 FTIR 谱图中,1720 cm⁻¹处为 C=O 键的强伸缩振动吸收峰,由于相邻 C=C 键的共轭效应使吸收峰向低波数移动,1170 cm⁻¹处为 C—O—C 键的对称伸缩振动峰;1640 cm⁻¹处对应 C=C 键的伸缩振动峰,984、947 cm⁻¹处的双峰是 RCH=CH₂ 的面外弯曲振动;2960、2930、2870 和 2850 cm⁻¹处分别对应—CH₃ 和—CH₂ 的不对称及对称伸缩振动峰^[15-16]。HACC 的 FTIR 谱图中,季铵盐的主要特征峰集中在 1600~1450 cm⁻¹和 3500~2900 cm⁻¹区间内均为双峰^[17]。HACC-A 的 FTIR 谱图与单体混合物的 FTIR 谱图相比,1640、984、947 cm⁻¹处对应于 C=C 键的特征峰均消失,揭示了 C=C 键对 C=O 键共轭效应消失,上述现象证明了反应单体的聚合反应发生。反应单体通过加成反应链接为长链,壳聚糖季铵盐与长链接枝的方式有两种:一种为氨基与羧基反应形成酰胺键;另一种为羟基与羧基的脱水缩合反应,HACC 中的—NH⁺与聚丙烯酸酯中的—COOH 发生缩合反应形成酰胺键,1250 cm⁻¹处出现了对应于酰胺键的特征峰。

2.2.2 TGA

图 9 为 HACC-A 乳胶膜 TGA 测试结果。

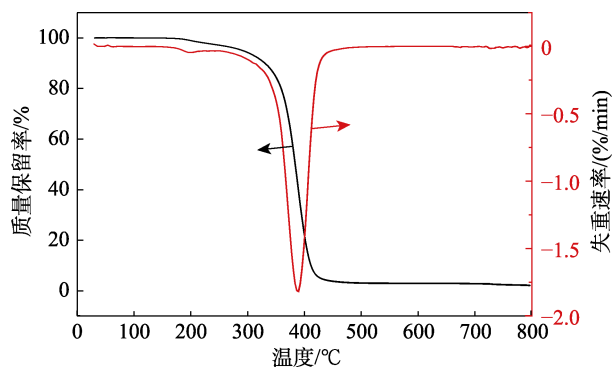


图 9 HACC-A 乳胶膜 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 9 TGA and DTG curves of HACC-A latex film

从图 9 可以看出, HACC-A 乳胶膜的热损失包括两个阶段: 第一阶段在 250 °C 前, 乳胶膜的质量保留率缓慢下降, 这是由于乳胶膜中游离水分蒸发造成的^[18]; 第二阶段在 250~450 °C 间, 随着温度的升高, 壳聚糖中糖苷键开始断裂, 从而导致壳聚糖主链分解^[19], 其质量急剧减少, 质量损失率为 90%; 当温度达到 420 °C 时, 大分子的有机基团分解接近完全, 体系的质量亦趋于稳定。HACC-A 乳胶膜的最终残炭率为 2%。HACC-A 乳胶膜的热稳定性良好, 可以满足用作纸张防油剂的要求^[8,20]。

2.3 防水防油纸的构建

2.3.1 HACC 用量的影响

图 10 为 HACC 用量的 HACC-A 涂布纸防水防油性能的影响。

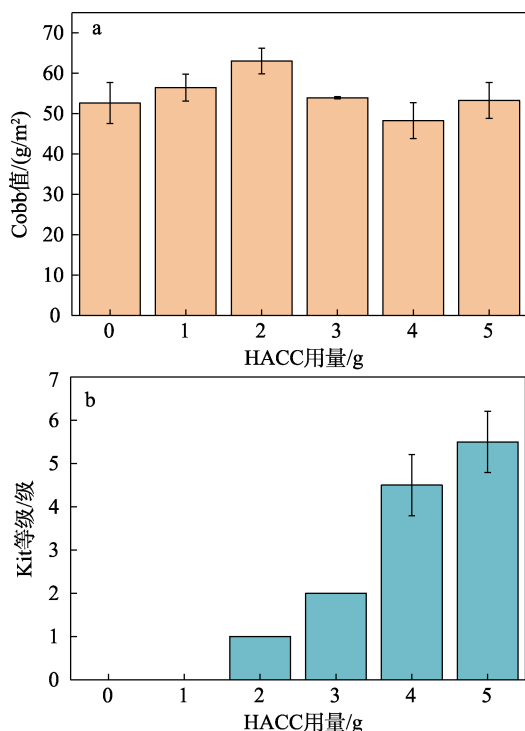


图 10 HACC 用量对 HACC-A 涂布纸 Cobb 值 (a) 和 Kit 等级 (b) 的影响

Fig. 10 Effect of HACC dosage on Cobb value (a) and Kit grade (b) of HACC-A coated paper

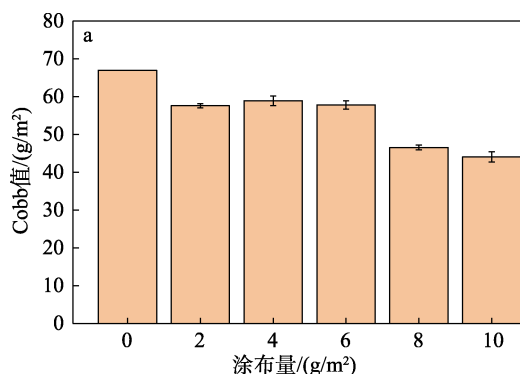
HACC 用量对纸张防水防油性具有重要影响。壳聚糖季铵盐作为一种天然高分子聚合物的衍生物, 具有如壳聚糖相同的良好成膜性和附着性, 能够有效改善防油剂的耐久性和机械性能。添加适量的 HACC 可以提高防油剂的耐久性, 增强其在基材表面的附着力。然而, 过量 HACC 也可能导致防油剂的成本上升, 并使防油剂的涂层变厚、黏度变大, 降低其灵活性和透水性^[21]。因此, 在制备防油剂时, 需要根据具体应用需求, 合理控制壳聚糖的用量, 以实现防油性能与其他性能之间的平衡。

从图 10 可以看出, 随着 HACC 用量的增加, 涂布纸的 60 s Cobb 值大致呈先增大后减小的趋势, Kit 防油等级为增长趋势, 当 HACC 用量为 5 g 时, HACC-A 涂布纸防油等级达到食品包装标准 (6 级)。这是因为, 壳聚糖季铵盐的防水性能较差, 但在油脂阻隔方面存在优势。壳聚糖季铵盐是通过壳聚糖化学改性得到的衍生物, 保留了壳聚糖的吸湿性和防油性, 壳聚糖的吸湿性与其分子中游离的氨基有关, -NH_2 可以与 H_2O 形成分子间氢键, 从而吸收水分^[6]。吸湿性可以通过与其他材料复合来改善, 以满足不同应用的需要。壳聚糖具有良好的成膜性, 经涂布后可以在纸张上形成保护膜覆盖纤维之间的空隙; 此外, 壳聚糖还能改变油水界面的表面张力, 促使油滴成为更大的油珠便于除去。当 HACC 用量为 5 g 时, HACC-A 涂布纸的 Cobb 值为 54 g/m^2 , Kit 等级为 6 级, 防油性能达到食品包装防油标准。

2.3.2 涂布量的影响

图 11 为不同涂布量下纸张的 60 s Cobb 值和 Kit 防油等级变化趋势图。

从图 11 可以看出, 未经处理的纸张 60 s Cobb 值和 Kit 防油等级分别为 67 g/m^2 和 0 级, 纸张防水防油性能较差; 随着涂布量的增加, 纸张的 60 s Cobb 值减小, Kit 防油等级增加。当涂布量为 10 g/m^2 时, 防油等级为 10 级, 远超食品包装防油标准 6 级。这是因为, HACC-A 乳液具有优异的成膜性, 在纸张表面形成致密的保护膜阻止油脂向纸张内部渗透, 且壳聚糖分子中的 -NH_2 能够与油脂分子中的 -COOH 相互作用, 从而进一步阻止油脂渗透^[22]。



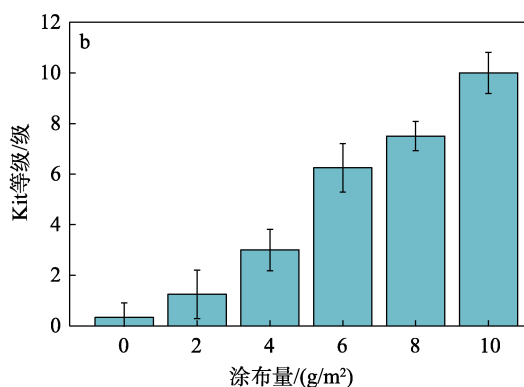


图 11 涂布量对 HACC-A 涂布纸 Cobb 值 (a) 和 Kit 等级 (b) 的影响

Fig. 11 Effect of coating amount on Cobb value (a) and Kit grade (b) of HACC-A coated paper

涂布量选定 6 g/m^2 , 既可以满足食品防油要求, 也不会因为涂布量过高影响纸张平滑度。

2.3.3 与 AKD 混合使用涂布的影响

图 12 为不同质量比的 AKD 乳液与 HACC-A 乳液混合涂布纸张的 60 s Cobb 值和 Kit 防油等级变化趋势图。

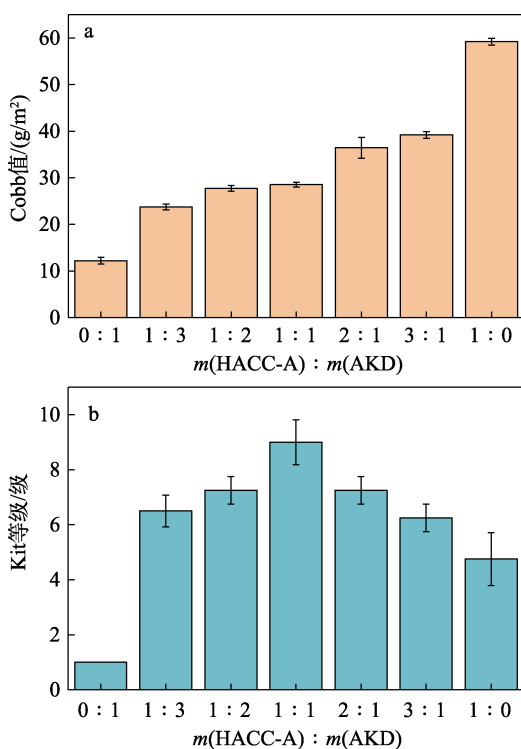


图 12 $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})$ 对 AKD-HACC-A 涂布纸 Cobb 值 (a) 和 Kit 等级 (b) 的影响

Fig. 12 Effect of $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})$ on Cobb value (a) and Kit grade (b) of AKD-HACC-A coated paper

从图 12 可以看出, 随着 $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})$ 升至 1 : 0, Cobb 值增大到 60 g/m^2 。而防油等级在 $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})=1 : 1$ 时达到最高, 为 10 级。

对比只涂 HACC-A 乳液 [$m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})=1 : 0$] (5~6 级) 和只涂 AKD 乳液 [$m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})=0 : 1$] (1 级) 的涂布纸 Kit 级均有显著提高。结果表明, HACC-A 与 AKD 混合后涂布, 不仅可以提高纸张防水性能, 而且在低涂布量下防油 Kit 等级优于已经报道的一些环保型防油剂^[22-24]。 $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD})=1 : 1$ 时涂布制得的涂布纸, 在涂布量为 6 g/m^2 时, 纸张 60 s Cobb 值为 30 g/m^2 , Kit 防油等级可达 10 级。后续表征与性能测试所使用乳液均为最优条件制备, HACC 用量为 5 g, 涂布量为 6 g/m^2 。

2.4 涂布纸张表征结果分析

2.4.1 SEM

图 13 为原纸、HACC 涂布纸、HACC-A 涂布纸和 AKD-HACC-A 涂布纸的 SEM 图。

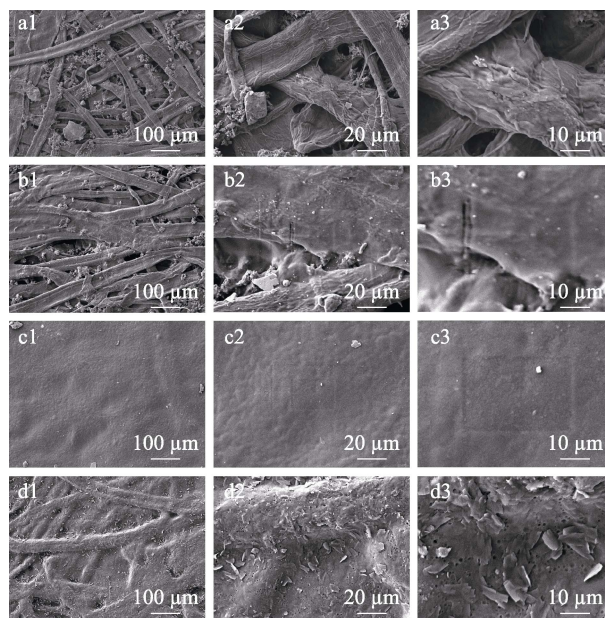


图 13 原纸 (a1~a3)、HACC 涂布纸 (b1~b3)、HACC-A 涂布纸 (c1~c3) 和 AKD-HACC-A 涂布纸 (d1~d3) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 13 SEM images of base paper (a1~a3), HACC coated paper (b1~b3), HACC-A coated paper (c1~c3) and AKD-HACC-A coated paper (d1~d3) at different magnifications

从图 13 可以看出, 原纸纤维间结合松散, 有很多孔隙且纤维表面没有被包裹 (图 13a1~a3); 经 HACC 涂布过的纸张纤维表面形成一层薄膜包裹着纤维, 纤维之间的部分空隙也被薄膜覆盖, 同时纤维形态清晰可辨 (图 13b1~b3), 这是因为, 壳聚糖本身具有成膜性, 可以覆盖在纤维表面, 阻止一部分油脂渗透; HACC-A 涂布纸表面形成一层致密薄膜, 基本未见纤维形态 (图 13c1~c3)。致密的 HACC-A 膜使纤维之间的空隙极大地减少, 并且将纤维紧密

包裹使其裸露的—OH 减少,为纸张提供了优异的防水防油性能。观察放大 SEM 图(图 13c3)可以看到,膜表面的粗糙结构更细小,表明涂布过程中形成的薄膜厚度和均匀性有所改进。这是因为, HACC 的引入使 HACC-A 的黏度(240 mPa·s)大于 C₆FA 的黏度(63 mPa·s),导致乳液更容易在纸张表面均匀分布,形成均匀的涂层,从而减少涂布量的偏差; AKD-HACC-A 涂布纸(图 13d1~d3)与 HACC-A 涂布纸相比,其成膜性不如 HACC-A。这是因为,加入 AKD 乳液后混合乳液的黏度会随之下降,乳液流动性增强,在固化过程中会进入纤维的孔隙中,由于 AKD 的渗透性和纸张结构的多孔性, AKD 迁移到纸张内部。同时,在加热固化的过程中, AKD 分子获得足够多的能量,从亚稳态转变为稳态完成相变并自发排列为有序的晶体形式,使涂层获得超疏水的结构^[25]。

2.4.2 EDS

图 14 为原纸、HACC 涂布纸、HACC-A 涂布纸和 AKD-HACC-A 涂布纸的 EDS 图,表 5 为各元素分布数据。

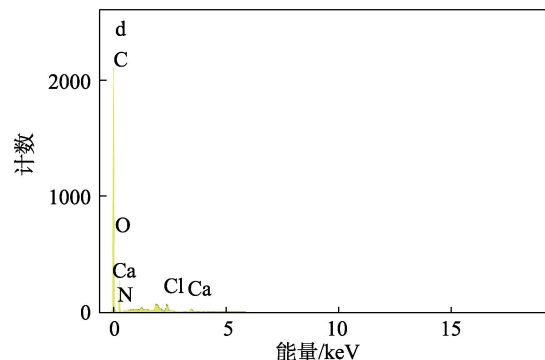
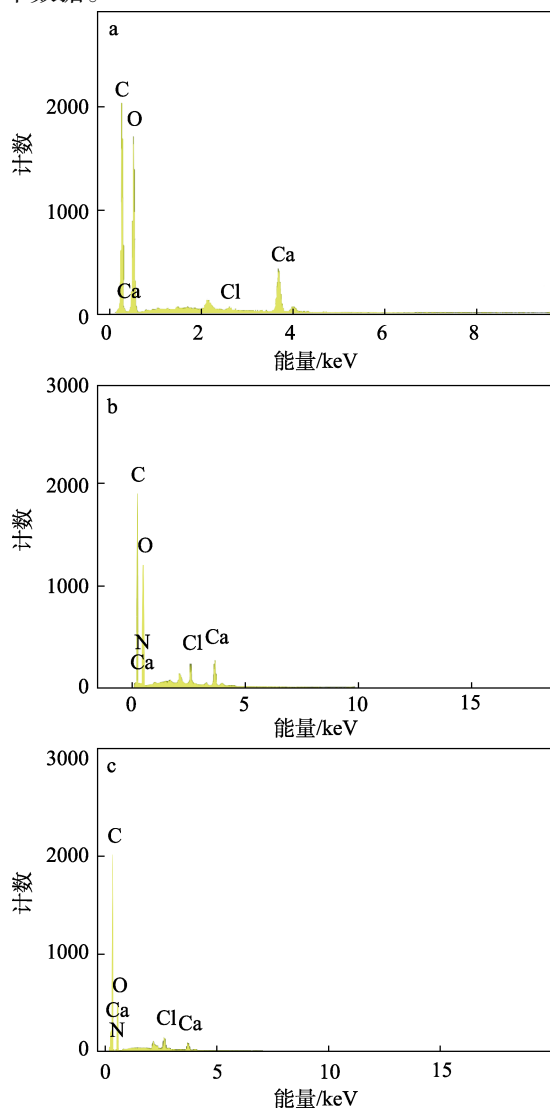


图 14 原纸(a)、HACC 涂布纸(b)、HACC-A 涂布纸(c)和 AKD-HACC-A 涂布纸(d)的 EDS 图

Fig. 14 EDS spectra of base paper (a), HACC coated paper (b), HACC-A coated paper (c) and AKD-HACC-A coated paper (d)

从图 14 和表 5 可以看出,经涂布后的纸张表面引入了 N 元素,表面壳聚糖季铵盐中的—NH₂ 同样富集在纸张表面,壳聚糖分子中的—NH₂ 能够与油脂分子中的—COOH 相互作用,从而阻止油脂渗透。HACC-A 涂布纸表面的 Ca 元素含量(质量分数 0.93%)几乎为 0,与原纸相比 Ca 元素几乎检测不到,与形貌分析中 HACC-A 涂布纸表面形成一层致密的薄膜相印证(图 13)。这层连续和完整的薄膜作为物理屏障,能够有效阻止油类物质渗透进基材内部,实现防油效果。而丙烯酸酯乳液中的丙烯酸酯单体含有疏水性基团,如甲基、乙基等,这些基团在乳液干燥后,使涂层表面能降低,这种低表面能的特性使油滴无法在涂层表面展开而形成球状,因此,涂层不易被油类物质润湿。将 HACC-A 与 AKD 乳液混合使用后,AKD-HACC-A 涂布纸表面 N 元素含量基本没有变化,因此防油效果没有受到影响。

表 5 原纸、HACC 涂布纸、HACC-A 涂布纸和 KD-HACC-A 涂布纸表面元素定量分析结果

Table 5 Results of quantitative analysis of surface elements on base paper, HACC coated paper, HACC-A coated paper and AKD-HACC-A coated paper

名称	质量分数/%				
	C	N	O	Cl	Ca
原纸	47.92	0	47.92	0.18	3.98
HACC 涂布纸	39.57	18.87	37.95	1.12	2.49
HACC-A 涂布纸	54.28	19.92	23.77	1.11	0.93
AKD-HACC-A 涂布纸	57.86	20.93	20.30	0.54	0.38

2.5 涂布纸的防水防油性能分析

图 15 为原纸和不同防油剂涂布纸的 60 s Cobb 值和水接触角的变化趋势图。

从图 15 可以看出, C₆FA 涂布纸、PE 淋膜纸、HACC-A 涂布纸、AKD-HACC-A 涂布纸较原纸防水性能均有所提高。

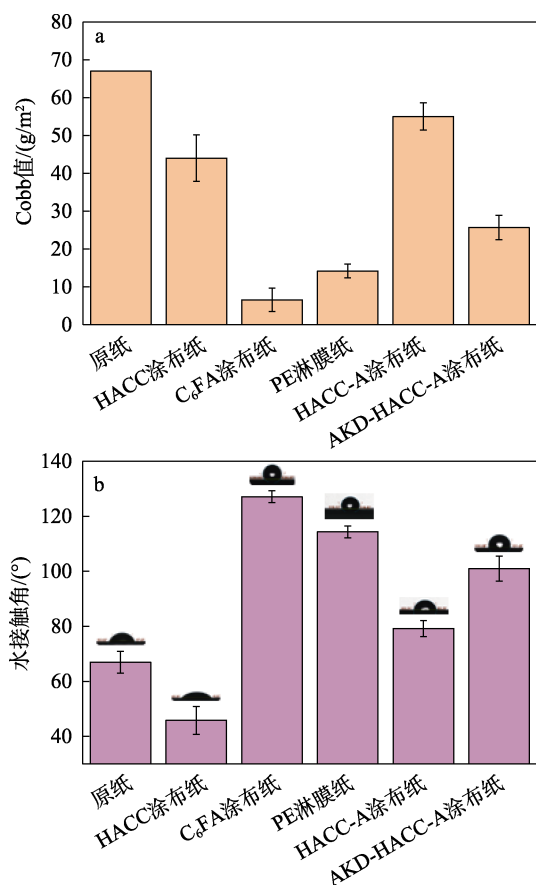


图 15 不同防油剂涂布纸的 60 s Cobb 值 (a) 和水接触角 (b)

Fig. 15 60 s Cobb value (a) and water contact angle (b) of coated papers with different oil-proof agents

其中, C₆FA 涂布纸的防水性能最好, Cobb 值为 8.7 g/m², 水接触角为 128°; PE 淋膜纸与 AKD-HACC-A 涂布纸次之。表明本文制备的防油剂 (AKD-HACC-A) 与市面上常见的淋膜纸和含氟防油剂防水效果相差不大, AKD-HACC-A 防油剂能够有效地延长纸张使用寿命, 减少因油渍渗透造成的损坏风险。

图 16 为原纸和不同防油剂涂布纸的 Kit 防油等级和蓖麻油、液体石蜡接触角变化趋势。

从图 16 可以看出, HACC 涂布纸、C₆FA 涂布纸、PE 淋膜纸、HACC-A 涂布纸、AKD-HACC-A 涂布纸较原纸防油性能均有所提高, 除 HACC 涂布纸外, 其余涂布纸防油等级均在 6 级以上, 其中 PE 淋膜纸与 AKD-HACC-A 涂布纸防油性能最优, 防油等级可达 10 级以上 (图 16a), 对蓖麻油和液体石蜡的接触角也呈相同规律 (图 16b、c)。在相同防油效果下, AKD-HACC-A 涂布纸制备工艺简单、环境友好, 且乳液黏度适宜涂布更均匀。

2.6 涂布纸对溶液和油脂的阻隔性能分析

2.6.1 对常见油脂的阻隔性能

图 17 为原纸和不同防油剂涂布纸对常见油脂的阻隔性能测试结果。

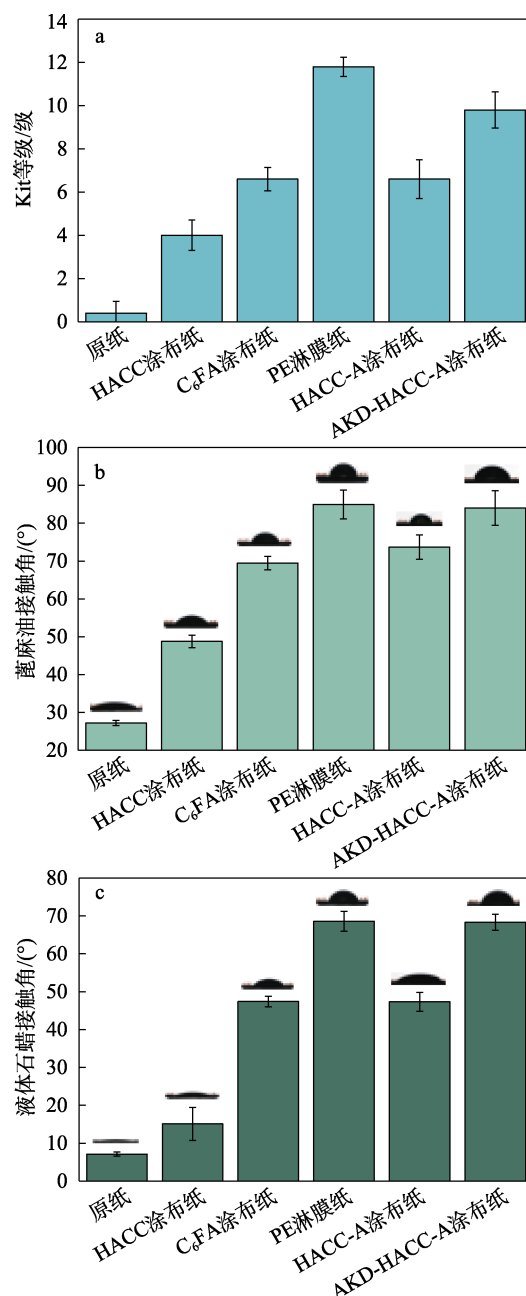


图 16 不同防油剂涂布纸的 Kit 防油等级 (a) 和蓖麻油接触角 (b)、液体石蜡接触角 (c)

Fig. 16 Kit oil-proof grade (a) and contact angle of castor oil (b) and liquid paraffin (c) of coated papers with different oil-proof agents

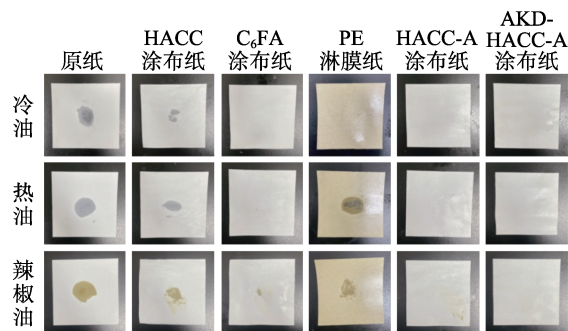


图 17 原纸和不同防油剂涂布纸对常见油脂的阻隔性能
Fig. 17 Barrier properties of base paper and coated papers with different oil-proof agents to common oils

从图 17 可以看出, HACC-A 涂布纸以及 AKD-HACC-A 涂布纸对常温 and 105 °C 的食用油以及辣椒油的阻隔性能均良好, 未出现渗透情况。

HACC-A 涂布纸将氟化物去除, 通过壳聚糖接枝丙烯酸酯聚合物上达到与含氟防油剂相同的效果, 为食品包装材料的安全提供了保障; AKD-HACC-A 涂布纸结合 AKD 与 HACC-A 两者的优势, 既有良好的防水性又有对油脂的阻隔性能。而原纸和 HACC 涂布纸对油脂并未能表现出令人满意的阻隔效果, 对常见的油脂基本不具备阻隔效果; C₆FA 涂布纸与 PE 淋膜纸对热油和辣椒油的阻隔效果不佳, 食用油在加热后分子运动活跃, 导致分子间间距增大, 范德华力减弱, 其中一些不饱和脂肪酸还会分解^[26], 所以更容易渗透至纸张内。

2.6.2 对有机溶剂的阻隔性能

图 18 为原纸和不同防油剂涂布纸对常见有机溶剂的阻隔性能测试结果。

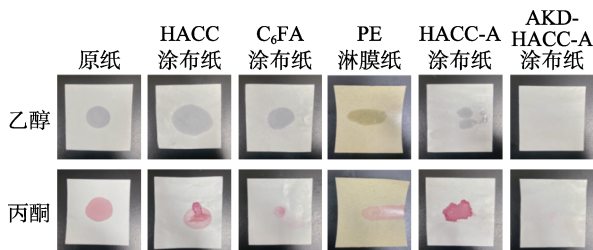


图 18 原纸和不同防油剂涂布纸对乙醇和丙酮的阻隔性能
Fig. 18 Barrier properties of base paper and coated papers with different oil-proof agents to ethanol and acetone

从图 18 可以看出, 原纸、HACC 涂布纸、C₆FA 涂布纸、PE 淋膜纸以及 HACC-A 涂布纸对乙醇和丙酮均没有阻隔性能, 这是因为, 乙醇和丙酮可以通过相似相溶的原理溶解更多溶质, 并且两种溶剂的分子更小更易扩散、拥有较低的表面能^[27], 因此, 能够穿透并进入纸张内部, 与其表面上的溶质发生作用。AKD-HACC-A 涂布纸表现出不同的现象, 凭借其优异的阻隔性能避免了被有机溶剂侵入。与 C₆FA 涂布纸制作工艺复杂、含有危害环境和健康的氟类化合物相比, AKD-HACC-A 涂布纸工艺简单, 有望成为环保型防油剂的最佳选择。

2.6.3 对酸碱溶液的阻隔性能

图 19 为原纸和不同防油剂涂布纸对酸碱溶液的阻隔性能测试结果。

从图 19 可以看出, 原纸和 PE 淋膜纸对酸碱溶液阻隔效果不理想。HACC-A 涂布纸对酸性溶液的阻隔性能出现退化, 这是因为, 在酸性条件下, 壳聚糖分子中的氢键会被破坏, 导致相对分子质量减小, 溶解能力增强^[28]。

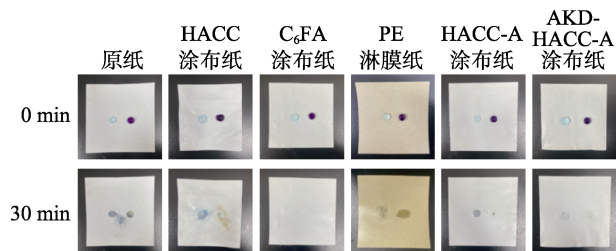


图 19 原纸和不同防油剂涂布纸对酸碱溶液的阻隔性能
Fig. 19 Barrier properties of base paper and coated papers with different oil-proof agents to acid and alkali solutions

C₆FA 涂布纸对酸碱溶液的阻隔性能良好, 这是因为, 氟碳基团具有较强的稳定性, 能够有效抵抗酸碱溶液的侵蚀, 为纸张提供了一种化学屏障, 确保即使在极端的酸碱环境下, 纸张也能保持一定程度的完整性和稳定性。

2.7 涂布纸的印刷性能

图 20 为原纸和不同涂布纸的印刷效果以及印刷后防水防油效果。



图 20 不同涂布纸的印刷效果以及印刷后防水防油效果
Fig. 20 Printing effect of different coated papers and waterproof and oil-proof effect after printing

从图 20 可以看出, HACC 涂布纸、HACC-A 涂布纸和 AKD-HACC-A 涂布纸与原纸的印刷效果基本一致, 不论是印刷速率、色彩饱和度还是图像再现程度, 涂布纸都能够完美地还原印刷图案的细节和色调, 显示出良好的印刷性。其中, AKD-HACC-A 涂布纸不仅印刷性能好, 而且在印刷后防水防油性能没有下降, 这可能是因为, AKD-HACC-A 涂布纸中具有的高施胶度对油墨的扩散和渗透造成了一定的影响。这种涂层结构使油墨分子难以穿透纸张表面, 从而保障了印刷品的清晰度和耐用性^[29-30]。

2.8 涂布纸的物理性能

表 6 为原纸和不同涂布纸的抗张、耐破和撕裂性能数据。

从表 6 可以看出, 经防油剂处理过的纸张 (HACC-A 涂布纸和 AKD-HACC-A 涂布纸) 机械性能都有显著提升, 且与市面上常见的 PE 淋膜纸差别不大。

表6 涂布纸样品的抗张、耐破和撕裂性能

Table 6 Tensile, tear and tear resistance of coated paper samples

物理性能	原纸	HACC-A 涂布纸	AKD-HACC-A 涂布纸	PE 淋膜纸
抗张强度/(N·m/g)	22.3	45.8	67.2	59.9
耐破强度/kPa	128	245	257	255
撕裂强度/(mN·m ² /g)	3.762	9.577	12.065	8.989

3 结论

(1) 通过控制变量实验,确定 HACC-A 最优合成工艺为:质量分数 5%的 OP-10 为乳化剂,反应温度 70 ℃,引发剂 APS 用量 0.8%,反应时间 2 h。在此条件下制备的 HACC-A 乳液粒径为 200~400 nm,分布较窄,蓝光明显,可长时间(60 d)稳定储存。

(2) 当 HACC 用量为 5 g,涂布量为 6 g/m²时,经 HACC-A 涂布后的纸张 60 s Cobb 值为 54 g/m²,Kit 防油等级为 6 级,满足食品包装标准。

(3) 将 HACC-A 与 AKD 乳液混用涂布可以提高涂布纸防水防油性能。当 $m(\text{HACC-A}) : m(\text{AKD}) = 1 : 1$,涂布量为 6 g/m²涂布纸张后,纸张 60 s Cobb 值为 30 g/m²,Kit 防油等级为 10 级,与单纯使用 HACC-A 相比效果提升明显。

(4) 通过对比实验证实,AKD-HACC-A 涂布后的纸张不仅具有良好的防水防油性,而且对常见油脂、有机溶剂和碱性溶液的阻隔性能也表现优异。同时具备良好的机械性能和油墨印刷性能,普通印刷不会对涂层的防油防水性能造成影响。与商用防油纸相比,防水防油效果均有提升,且更加环保。

参考文献:

- [1] KUNAM P K, RAMAKANTH D, AKHILA K, *et al.* Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 14: 12637-12652.
- [2] TODOROVA D, YAVOROV N, LASHEVA V. Improvement of barrier properties for packaging applications[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022, 27: 100685.
- [3] XU R, TAO W, LIN H Z, *et al.* Effects of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) on soil microbial community[J]. *Microbial Ecology*, 2022, 83(4): 929-941.
- [4] MITTAL H, AL ALILI A, MORAJKAR P P, *et al.* GO crosslinked hydrogel nanocomposites of chitosan/carboxymethyl cellulose-A versatile adsorbent for the treatment of dyes contaminated wastewater[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 1248-1261.
- [5] YANG Z C (杨泽川), SUN B Q (孙彬青), CHENG S Q (程姝倩), *et al.* Research progress of waterproof and oil-proof performance of food packaging paper[J]. *Tianjin Paper Making (天津造纸)*, 2023, 45(4): 23-29.
- [6] WANG K P, ZHAO L H, HE B H. Chitosan/montmorillonite coatings for the fabrication of food-safe greaseproof paper[J]. *Polymer*, 2021, 13(10): 1607.
- [7] TAN J H, ZHU Q H, LI D D, *et al.* Recyclable, UV-shielding, and

biodegradable chitosan-based cardanol glycidyl ether as excellent water and oil resistance as well as gas barrier coating for paper[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 227: 1305-1316.

- [8] FANG C, XUE J J. Preparation and characterization of polyacrylate emulsion pressure-sensitive adhesives with various lengths of fluorinated side chains[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2021, 36(10): 1041-1059.
- [9] HUANG L Q, SONG X M, CUI L Q, *et al.* Preparation and characterization of AKD sizing agent by "one-pot cooking"[J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2018, 33(2): 317-326.
- [10] LOVELL P A, SCHORK F J. Fundamentals of emulsion polymerization [J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(11): 4396-4441.
- [11] COX S, SANDALL A, SMITH L, *et al.* Food additive emulsifiers: A review of their role in foods, legislation and classifications, presence in food supply, dietary exposure, and safety assessment[J]. *Nutrition Reviews*, 2021, 79(6): 726-741.
- [12] SACHIN K M, KARPE S A, SINGH M, *et al.* Self-assembly of sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide mixed surfactants with dyes in aqueous mixtures[J]. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(3): 181979.
- [13] KREDEL J, SCHMITT D, SCHAFER J L, *et al.* Cross-linking strategies for fluorine-containing polymer coatings for durable resistant water- and oil-repellency[J]. *Polymer*, 2021, 13(5): 723.
- [14] SUN J X, SUN X F, ZHAO H, *et al.* Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84(2): 331-339.
- [15] YANG X W, QIU L W, SHEN Y D, *et al.* Preparation and properties of a novel waterborne fluorinated polyurethane-acrylate hybrid emulsion modified by long aliphatic chains[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 77(5): 2249-2267.
- [16] TANG M (唐敏), ZHANG Y J (张跃军). Synthesis and characterization of short-chain fluorinated acrylate emulsion with core-shell structure [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(9): 1115-1119, 1131.
- [17] ZHU X L (朱香利), DING D R (丁德润), YAO Y H (姚有红), *et al.* Preparation and characterization of quaternization of chitosan and its amphiphilic derivatives[J]. *Journal of Shanghai University of Engineering Science (上海工程技术大学学报)*, 2011, 25(1): 71-74.
- [18] REN B K (任秉康), LI G H (李国华), HU K T (胡开堂), *et al.* Synthesis and characterization of high water-resistant aqueous acrylate emulsion and its application in industrial filter paper[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2014, 43(12): 2137-2143.
- [19] BAJER D, KACZMAREK H. Thermal stability of fluorescent chitosan modified with heterocyclic aromatic dyes[J]. *Materials*, 2022, 15(10): 3667.
- [20] SHOHBUKE E, KOBAYASHI Y, OKUBAYASHI S. Effects of acrylate monomers containing alkyl groups on water and oil repellent treatments of polyester fabrics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127632.
- [21] ZHU R F, FU X T, JIN S N, *et al.* Water and oil-resistant paper materials based on sodium alginate/hydroxypropyl methylcellulose/polyvinyl butyral/nano-silica with biodegradable and high barrier properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 225: 162-171.
- [22] NAIR A, KANSAL D, KHAN A, *et al.* Oil- and water-resistant paper substrate using blends of chitosan-graft-polydimethylsiloxane and poly(vinyl alcohol)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(21): 50494.
- [23] DU P, DING Q J, ZHAO C S, *et al.* The fluorine-free coating has excellent hydrophobic and oleophobic properties for porous cellulose-based materials[J]. *Cellulose*, 2021, 28(10): 6133-6146.
- [24] HOSSAIN R, TAJVIDI M, BOUSFIELD D, *et al.* Recyclable grease-proof cellulose nanocomposites with enhanced water resistance for food serving applications[J]. *Cellulose*, 2022, 29(10): 5623-5643.
- [25] FANG W J, MAYAMA H, TSUJII K. Formation mechanism of super water-repellent fractal surfaces of alkylketene dimer[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 316(1/2/3): 258-265.

- [26] MA S Y, LIU W, MENG C, *et al.* Temperature-dependent particle mass emission rate during heating of edible oils and their regression models[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 323: 121221.
- [27] LIU D Z, WANG A Z, WANG G, *et al.* Silicon carbide nanowire modified mullite fabric hierarchical structure applied as a stable and self-cleaning superhydrophobic material[J]. *Materials & Design*, 2021, 210: 110044.
- [28] VAKILI M, DENG S B, LI T, *et al.* Novel crosslinked chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium in acidic solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 782-790.
- [29] OZCAN A, TUTAK D. The effect of paper surface-coating pigments and binders on colour gamut and printing parameters[J]. *Coloration Technology*, 2021, 137(5): 445-455.
- [30] OZCAN A, SONMEZ S, TUTAK D. Effect of coating pigment type on paper printability with water-based inks[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2022, 19(4): 1149-1157.

(上接第 975 页)

- [45] LI G Y, CHEN Y, WANG J Q, *et al.* Direct imaging of biological sulfur dioxide derivatives *in vivo* using a two-photon phosphorescent probe[J]. *Biomaterials*, 2015, 63: 128-136.
- [46] TAVALLALI H, DEILAMYRAD G, PARHAMI A, *et al.* A novel and simple fluorescent and colorimetric primary chemosensor based on Congo-Red for sulfite and resultant complex as secondary fluorescent chemosensor towards carbonate ions: Fluorescent probe mimicking INHIBIT logic gate[J]. *Talanta*, 2016, 149: 168-177.
- [47] CHOI M G, HWANG J, EOR S, *et al.* Chromogenic and fluorogenic signaling of sulfite by selective deprotection of resorufin levulinate [J]. *Organic Letters*, 2010, 12(24): 5624-5627.
- [48] ZENG F (曾飏), FANG Y C (方奕畅), CHEN J J (陈俊杰), *et al.* A ratiometric fluorescent probe: Its preparation method and application in the detection of sulfite ions: CN112209898B[P]. 2022-10-25.
- [49] WANG K, LI T, ZHANG K L, *et al.* Imaging fluctuation of sulfite in mouse tumor and inflammation models with a novel quinoxaline-based fluorescent probe[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 365: 131878.
- [50] HU Z Y, CHEN X Y, LI T, *et al.* Imaging and detection of sulfite in acute liver injury with a novel quinoxaline-based fluorescent probe[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1261: 341177.
- [51] YAO K, LIU H, FANG B B, *et al.* Design and application of a novel "turn-on" fluorescent probe for imaging sulfite in living cells and inflammation models[J]. *Bioorganic Chemistry*, 2024, 146: 107305.
- [52] SONG J H, ZHANG D, LIU Y Q, *et al.* A highly sensitive and selective turn-on fluorescent probe for sulfite and its application in biological imaging[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(8): 6284-6288.

(上接第 1091 页)

- [18] ZHANG J, DING C J, LU J L, *et al.* Influence of electrohydrodynamics on the drying characteristics and volatile components of iron stick yam[J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 20: 101026.
- [19] GUO Y T, WU B G, GUO X Y, *et al.* Effects of power ultrasound enhancement on infrared drying of carrot slices: Moisture migration and quality characterizations[J]. *LWT*, 2020, 126: 109312.
- [20] CHEN Y N, LI M, DHARMASIRI T S K, *et al.* Novel ultrasonic-assisted vacuum drying technique for dehydrating garlic slices and predicting the quality properties by low field nuclear magnetic resonance[J]. *Food Chemistry*, 2020, 306: 125625.
- [21] WANG K H (王坤华), LI J M (李佳美), PENG F (彭飞), *et al.* Effects of radio frequency treatment on short- and medium-wavelength infrared drying kinetics and quality characteristics of red jujubes[J]. *Food Science (食品科学)*, 2020, 41(7): 117-123.
- [22] SONG J X, CHEN Q Q, BI J F, *et al.* GC/MS coupled with MOS e-nose and flash GC e-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods[J]. *Food Chemistry*, 2020, 331: 127201.
- [23] ZHANG Y, GAO B, ZHANG M W, *et al.* Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry analysis of the volatile components of longan (*Dimocarpus Longan* Lour.)[J]. *European Food Research and Technology*, 2009, 229(3): 457-465.
- [24] LI R L (李瑞丽), YIN D C (尹冬辰), WANG X H (王新惠), *et al.* Effect of drying methods on kinetics and volatile components of red jujube slices[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 297-304.
- [25] ZHOU Z D (周子丹), PENG W J (彭文君), NI J B (倪家宝), *et al.* Effects of different drying methods on color, phenolic acids contents and antioxidant activity of rape bee pollen[J]. *Food Science (食品科学)*, 2021, 42(17): 76-83.
- [26] DINÇER C, DOĞAN A, ERKAN M. Effect of various drying methods on drying characteristics of black and white myrtle fruits (*Myrtus communis* L.)[J]. *Erwerbs-Obstbau*, 2022, 64(3): 433-443.
- [27] DURAK Z, PALAZOĞLU T K, MIRAN W, *et al.* Effect of microwave freeze-drying at different heating rates on the quality and nutrient content of strawberries[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2024, 17(8): 2393-2406.
- [28] CHEN X (陈雪), LI G Y (李古阳), GAO C (高超), *et al.* Effects of different drying methods on the quality of crabapple fruit slices[J]. *Cereals & Oils (粮食与油脂)*, 2022, 35(6): 96-100.
- [29] MA Q C, BI J F, YI J Y, *et al.* Stability of phenolic compounds and drying characteristics of apple peel as affected by three drying treatments[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2021, 2: 174-182.
- [30] ZHANG Z M, ZENG D D, LI G K. Study of the volatile profile characteristics of longan during storage by a combination sampling method coupled with GC/MS[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2008, 88(6): 1035-1042.
- [31] NAIDOO S, CHRISTIE N, ACOSTA J J, *et al.* Terpenes associated with resistance against the gall wasp, *Leptocybe invasa*, in *Eucalyptus grandis*[J]. *Plant Cell Environ*, 2018, 41(8): 1840-1851.
- [32] ZHANG Z X (张子希), MIAO Y L (苗俨龙), XIAO Y T (萧奕童), *et al.* Effects of different concentration techniques on color and volatile components of longan concentrated juice[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2022, 48(6): 84-89.
- [33] WU Y Z (吴玉珍), WANG J Q (王洁琼), YU H T (余海涛), *et al.* Analysis of volatile components in *Chrysanthemum nankingense* leaves dried by different methods by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and calculation of odor activity value[J]. *Food Science (食品科学)*, 2023, 44(8): 228-237.
- [34] XIAO Y T (萧奕童), ZHANG Z X (张子希), MIAO Y L (苗俨龙), *et al.* Effects of closed-loop heat pump drying on drying characteristics and volatile components of longan aril[J]. *Refrigeration (制冷)*, 2021, 40(3): 1-9.