

羧甲基纤维素/丙烯酸酯无氟防油剂的制备 及在食品包装纸中的应用

陈方星¹ 王玉珑¹ 魏鑫鑫¹ 吴大旭² 董超³ 匡奕山¹

(1. 长沙理工大学化学与医药工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 中国轻工业长沙工程有限公司, 湖南 长沙 410116; 3. 岳阳林纸股份有限公司, 湖南 岳阳 414002)

摘要: [目的] 制备一种新型羧甲基纤维素(CMC)/丙烯酸酯无氟防油剂, 将其应用于食品包装中。[方法] 以 CMC、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸(MAA)为原料, 通过单因素试验优化防油剂的制备工艺, 采用傅里叶红外光谱(FTIR)、纳米粒度及 Zeta 电位分析仪、扫描电镜(SEM)分析防油剂的化学结构、粒径、电荷和成膜性能。采用动态油接触角和防油等级来评价食品包装纸的防油性能。[结果] 在最优工艺($m_{\text{MMA}}:m_{\text{BA}}=4:6$ 、APS 用量为 2.5%、SDS 用量为 10.0%、CMC 用量为 8.0%、MAA 用量为 4.0%)下, 防油剂平均粒径为 66.64 nm、Zeta 电位为 -21.91 mV, 具有良好的成膜性能。当涂布量为 6.0 g/m² 时, 制备的食品包装纸的防油等级可达最高(12.0 级), 食品包装纸具有良好的可回收性能, 纤维回收率可达 94.7%。[结论] CMC/丙烯酸酯防油剂是一种防油性能良好的无氟防油剂, 在食品包装纸中有广阔的应用前景。

关键词: 无氟防油剂; 食品包装纸; 丙烯酸酯; 可回收性能

Preparation of carboxymethyl cellulose/acrylate fluorine-free oil-proof agent and its application in food packaging paper

CHEN Fangxing¹ WANG Yulong¹ WEI Xinxin¹ WU Daxu² DONG Chao³ KUANG Yishan¹

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. China CEC Engineering Corporation, Changsha, Hunan 410116, China; 3. Yueyang Forest & Paper Co., Ltd., Yueyang, Hunan 414002, China)

Abstract: [Objective] To prepare a novel carboxymethyl cellulose (CMC)/acrylate fluorine-free oil-proof agent and apply it to food packaging. [Methods] The preparation process of the oil-proof agent, which includes CMC, methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), and methacrylic acid (MAA) as raw materials, is optimized through single factor experiments. The chemical structure, particle size, Zeta potential, and film-forming properties of the oil-proof agent are analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nanoparticle and Zeta potential analyzer, and scanning electron microscopy (SEM). The oil-proof performance of food packaging paper is evaluated according to dynamic oil contact angles and oil-proof grades. [Results] Under the optimum conditions ($m_{\text{MMA}}:m_{\text{BA}}=4:6$, APS dosage of 2.5%, SDS dosage of 10.0%, CMC dosage of 8.0%, and MAA dosage of 4%), the oil-proof agent exhibits an average particle size of 66.64 nm and a Zeta potential of -21.91 mV, demonstrating excellent film-forming properties. When the coating weight is 6.0 g/m², the prepared food packaging paper achieves the highest oil-proof grade (12.0 grade), and possesses good recyclability, with a fiber recovery rate of 94.7%. [Conclusion] CMC/acrylate oil-proof agent has good oil-proof performance without fluorine, demonstrating broad application

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(编号:2023JJ30012); 电力与交通材料保护湖南省重点实验室开放基金项目(编号:2022CL06); 细胞化学湖南省重点实验室开放基金项目(编号:2021xbhx03); 湖南省教育厅科学研究项目(编号:24C0138)

通信作者: 王玉珑(1970—), 男, 长沙理工大学教授, 博士。E-mail: wangyulong_1977@126.com

匡奕山(1990—), 男, 长沙理工大学讲师, 博士。E-mail: kuangyishan@csust.edu.cn

收稿日期: 2024-11-11 **改回日期:** 2025-02-02

prospects in food packaging paper.

Keywords: fluorine-free oil proof agent; food packaging paper; acrylate; recyclability

全球食品包装市场发展迅速、年增长率为5%,预计到2030年将达到3.4万亿美元^[1]。常用的食品包装材料有:塑料、玻璃、金属和纸基材料等。塑料基食品包装材料具有阻隔性能好、轻便和生产成本低等优点,但存在高温下产生有毒气体、难以降解以及微塑料危害人体健康等问题^[2-4]。玻璃基食品包装材料具有化学稳定性好、耐高温和阻隔性能好等优点,但存在易碎、运输成本高和生产能耗高等问题^[5]。金属类食品包装材料具有机械性能好、易加工成型和可回收利用等优点,但存在化学稳定性差、生产成本高和重金属镀层危害人体健康等问题^[6]。纸基食品包装材料具有低成本、可再生、可回收和可生物降解等优点,已经被广泛应用于食品包装材料^[7-8]。当前纸基食品包装材料占全球食品包装材料的30%以上^[9]。但由于纸基食品包装材料中存在大量羟基和孔隙,对油、水的阻隔性能差^[10],因此需要对纸基食品包装材料表面进行处理,以获得良好的防油抗水性能^[11-12]。

对纸基食品包装材料表面进行处理的方法有:覆膜法、接枝改性法、涂布法等。覆膜法具有良好的疏油疏水性能,但存在难以降解、覆膜层在高温下易分解为有害物质等问题^[13]。接枝改性法能够在保留纸张表面纤维结构的情况下使得表面疏油疏水,但存在改性化学物质残留物的问题^[14]。涂布法具有制备简单、制得的涂布纸防油性能优良的特点,涂布纸是应用范围最广的改性纸^[13]。目前,市场上常见的涂布防油剂分为含氟防油剂和环保防油剂。含有氟元素防油剂(如全氟和多氟烷基化合物(PFAS))^[15-16]存在难以降解^[17]、产生全氟辛酸(PFOA)^[18]和生物累积性^[19]等问题。环保防油剂主要分为生物基绿色环保防油剂和丙烯酸酯共聚物防油剂^[20]。单独使用生物基绿色环保防油剂得到食品包装纸的防油等级不足或成本较高。单独使用丙烯酸酯共聚物防油剂时可获得较好的防油性能,但所需丙烯酸酯共聚物防油剂的用量较大、成本较高^[18]。羧甲基纤维素(CMC)是一种纤维素的衍生物,具有成膜性好、可生物降解、无毒等优点,常作为乳化剂、黏合剂、增稠剂、分散剂等^[21]。

研究拟利用CMC良好的成膜性、增稠和分散作用,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、CMC和甲基丙烯酸(MAA)为原料,过硫酸铵(APS)为引发剂,十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂,采用自由基乳液聚合合法合成CMC/丙烯酸酯无氟防油剂,系统研究CMC/丙烯酸酯无氟防油剂合成工艺(MMA/BA质量比、APS用量、

SDS用量、CMC用量和MAA用量)对防油剂黏度和防油性能的影响,并对合成的防油剂进行表征(红外光谱、粒径、Zeta电位),通过涂布法制备食品包装纸,并研究涂布量对食品包装纸表面形貌、防油性能和可回收性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

CMC、BA、APS、SDS、氨水、正庚烷、蓖麻油、甲苯:分析纯,国药集团上海有限公司;

MMA、MAA:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

食品包装原纸:定量80 g/m²,岳阳林纸股份有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

傅里叶红外光谱仪(FTIR):Vertex 70v型,德国Bruker公司;

纳米粒度及Zeta电位分析仪:BT-Zeta100型,丹东百特仪器有限公司;

旋转式黏度计:DV-II+Pro型,美国Brookfield公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7900F型,日本电子株式会社;

接触角测定仪:FCA2000A型,上海艾飞思精密仪器有限公司;

鼓风干燥箱:DHG-9013A型,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 防油剂的制备 采用自由基乳液聚合法合成CMC/丙烯酸酯无氟防油剂(图1):分别取2.00 g CMC、2.50 g SDS和0.625 g APS加入盛有60 mL去离子水的250 mL三口烧瓶中,于80℃水浴、250 r/min下混合30 min。分别将9.60 g MMA、14.40 g BA和1.00 g MAA(单体总质量为25.00 g)加入烧杯中混合均匀后,通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到上述三口烧瓶反应体系中,80℃下反应2.5 h后冷却至室温。用200目滤网过滤,用氨水将滤液pH调节至7.0,即制备得到防油剂(固含量约为30.0%)。

1.2.2 单因素试验 固定反应温度80℃,反应时间2.5 h,体系pH 7.0,涂布量6.0 g/m²,分别考察MMA/BA质量比

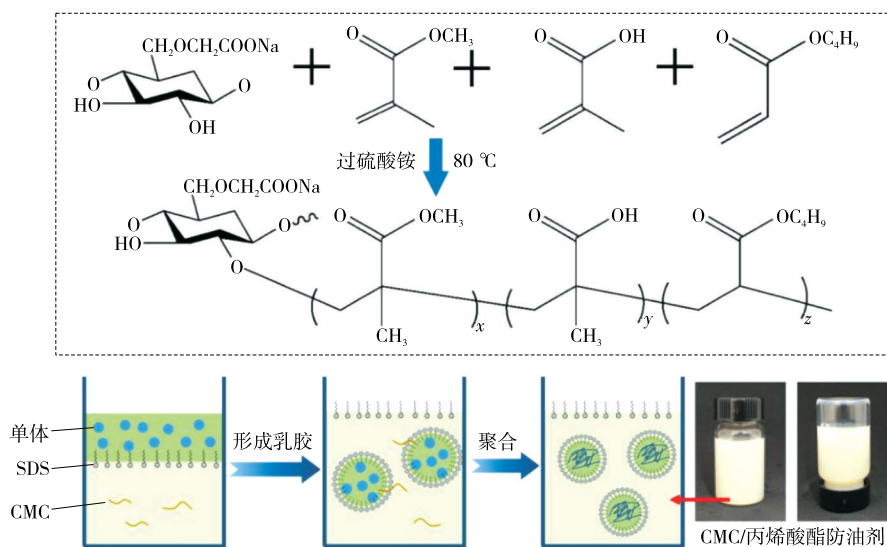


图 1 CMC/丙烯酸酯无氟防油剂的制备

Figure 1 Preparation of CMC/acrylate fluorine-free oil-proof agent

(7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7)、APS 用量(1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%)、SDS 用量(2.0%, 4.0%, 6.0%, 8.0%, 10.0%)、CMC 用量(0, 2.0%, 4.0%, 6.0%, 8.0%)和 MAA 用量(0, 4.0%, 8.0%, 12.0%, 16.0%)对防油剂黏度和防油性能的影响。

1.2.3 防油剂的性能表征

(1) 红外光谱:利用 FTIR 对防油剂的官能团进行分析。将冷冻干燥后的防油剂粉末与 KBr 混合研磨,压片后测试,扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2) 粒径和 Zeta 电位:取液态防油剂于 100 mL 去离子水中分散均匀,使用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测试样品的粒径、多分散系数(PDI)和 Zeta 电位,取 3 次测试平均值。

(3) 旋转黏度:使用旋转式黏度计测定防油剂在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的旋转黏度,62#号转子、转速为 100 r/min,取 3 次测量平均值。

(4) 微观形貌:通过 SEM 对涂布前后食品包装纸表面微观形貌进行观察。

(5) 动态油接触角:通过接触角测定仪测量涂布前后纸张表面的动态油接触角,每次测试滴加 $4\text{ }\mu\text{L}$ 蓖麻油。

1.2.4 食品包装纸的制备 通过自动片状涂布器对原纸进行表面涂布,将涂布后湿纸于 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中贴缸干燥 5 min,得到的食品包装纸在 $(25\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $(50\pm 2)\%$ RH 下平衡 24 h。

1.2.5 食品包装纸的防油抗水性能和可回收性能

(1) 防油抗水性能:食品包装纸的防油等级根据

TAPPI 559cm-12 进行测试,结果取 5 次测试的平均值。抗水性能用 Cobb 值表示,根据 GB/T 1540—2002 进行测定,食品包装纸与水接触时间为 60 s。

(2) 可回收性能:将食品包装纸撕碎,放入水中浸泡 30 min 后,在 $5\,000\text{ r/min}$ 下疏解 30 min,观察纸张分散状况,并通过纸页成型器进行抄片,观察碎纸片、纤维束等情况。

1.2.6 数据处理 采用 Excel 2021 进行数据处理,采用 IBM SPSS Statistics 进行方差分析($P<0.05$,表明在 0.05 水平差异显著),采用 Origin Pro 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 防油剂制备工艺优化

2.1.1 MMA/BA 质量比对防油剂黏度和防油性能的影响 由图 2(a)可知,随着 MMA/BA 质量比降低,防油剂黏度先减小后增大,在 $m_{\text{MMA}}:m_{\text{BA}}=4:6$ 时,黏度降至最小($15.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$)。这是由于硬单体 MMA 用量较大时,聚合物容易形成硬微晶区,使得分子链在外力作用下不易滑动,宏观表现为体系黏度增大。随着 MMA 用量减小,体系黏度减小。当 MMA 用量减小到一定程度,硬微晶区不再是影响黏度的主要因素。随着 MMA 用量进一步降低,此时分子链刚性较低、运动能力增强、分散形成更小的乳液液滴、其比表面积增大,吸附的水合层量增大,乳液中自由水体积减小,乳液液滴之间相互作用增大,使得乳液体系黏度增大。防油剂的防油等级随着 MMA/BA 质量比降低而增加,当 $m_{\text{MMA}}:m_{\text{BA}}=4:6$ 时,防油等级可达到 10.8 级。这是由于总单体质量不变的情况下,MAA 用量

较大、BA用量较小时,只有部分MAA参与接枝共聚反应,反应转化率较低,体系中防油剂占比减低,防油性能较差;随着MAA用量减小,BA用量增大,大量的MAA、BA参与接枝共聚反应,反应转化率高,体系中防油剂占

比增大,防油性能较好。MAA用量继续减小,BA用量继续增大,只有部分BA参与接枝共聚反应,反应转化率降低,体系中防油剂占比减少,防油性能下降。综合考虑防油剂的黏度和防油性能,选择 $m_{\text{MMA}}:m_{\text{BA}}=4:6$ 。

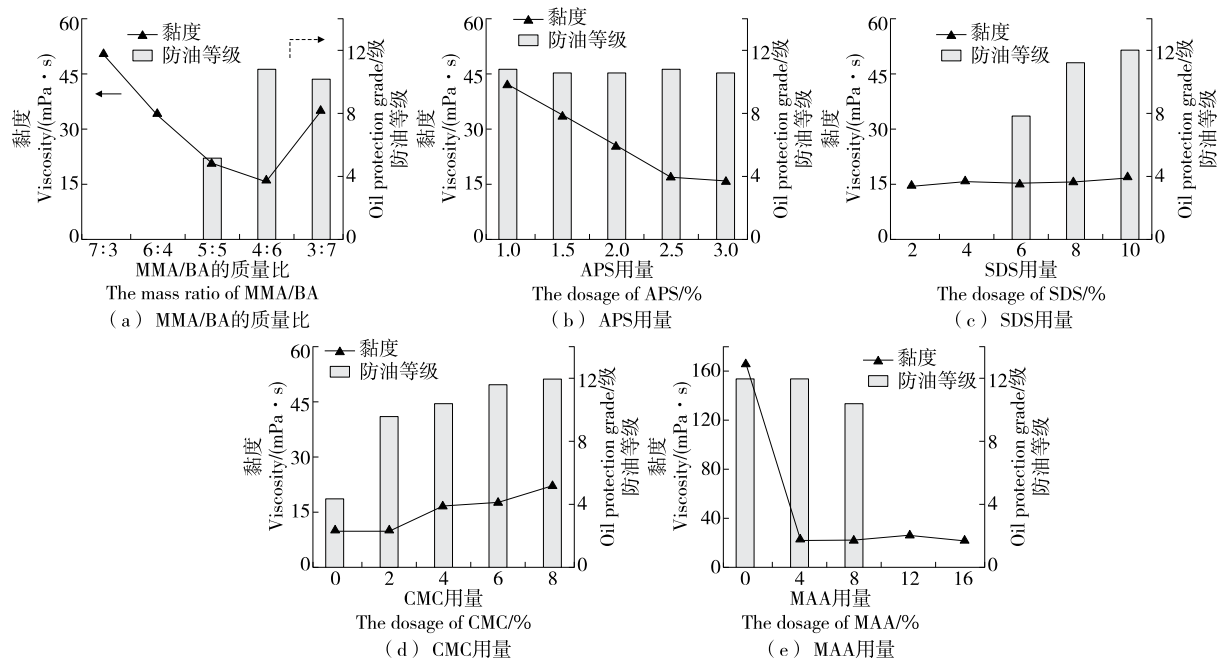


图2 各因素对防油剂黏度与防油等级的影响

Figure 2 Effects of various factors on the viscosity and oil-proof grade of oil-proof agent

2.1.2 APS用量对防油剂黏度和防油性能的影响 由图2(b)可知,防油剂黏度随APS用量的增加而减小,APS用量从1.0%增至3.0%,防油剂黏度从43.1 mPa·s降至15.8 mPa·s。这是由于引发剂提供自由基,引发接枝共聚反应。APS用量增加,体系中自由基含量增多,除了引发接枝共聚反应之外,还会发生链转移反应,使得聚合物链段变短,黏度降低。APS用量对防油性能的影响不大,防油等级始终保持在10.6~10.8级。这是因为引发剂中足量的自由基有效地促进了接枝共聚反应,提高了转化率。综合考虑防油剂的黏度和防油性能,选择APS用量为2.5%。

2.1.3 SDS用量对防油剂黏度和防油性能的影响 由图2(c)可知,防油剂黏度随SDS用量的增加变化幅度小,SDS用量从2.0%增至10.0%,防油剂黏度从14.5 mPa·s增至16.9 mPa·s。SDS用量为10.0%时,防油等级达到最大值(12.0级)。这是由于SDS用量增加,乳化作用增强,乳液液滴数量增多、表面积增大,有利于传质作用,提高了接枝共聚反应的接枝率。综合考虑防油剂的黏度和防油性能,选择SDS用量为10.0%。

2.1.4 CMC用量对防油剂黏度和防油性能的影响 由图2(d)可知,防油剂黏度和防油等级均随着CMC用量的增加而增加,这是由于CMC分子中的羟基与水分子形成氢键网络,导致防油剂黏度增加,CMC用量越多,防油剂黏度越大。当CMC用量从0增加至8.0%时,防油剂黏度从9.8 mPa·s上升至22.3 mPa·s。防油等级从4.4增加至12.0。这是由于随着CMC用量增加,CMC作为接枝共聚反应的骨架与单体的有效碰撞增加,提高了接枝共聚反应的接枝率。综合考虑防油剂的黏度和防油性能,选择CMC用量为8.0%。

2.1.5 MAA用量对防油剂黏度和防油性能的影响 由图2(e)可知,当MAA用量从0增至4.0%时,防油剂黏度从165.9 mPa·s降至22.3 mPa·s。继续增加MAA的用量,防油剂黏度变化较小。这是由于MAA中的羧基与羟基等基团进行反应,破坏原有的氢键网络结构,降低单体的交联密度,从而降低防油剂黏度。MAA过量时,羧基将聚合物中的羟基等基团反应完后仍有剩余,不再破坏聚合物中的氢键网络结构,防油剂黏度基本不变。随着MAA用量的增加,防油等级降低。这是由于MAA上的

甲基具有亲油性,接枝到聚合物上导致防油性能变差。当 MMA 用量为 4.0% 时,防油剂的防油等级为 12.0 级。综合考虑防油剂的黏度和防油性能,选择 MAA 用量为 4.0%。

综上所述,当 $m_{\text{MMA}}:m_{\text{BA}}=4:6$ 、APS 用量为 2.5%、SDS 用量为 10.0%、CMC 用量为 8.0%、MAA 用量为 4.0% 时,制备的防油剂防油性能较佳。

2.2 防油剂的性能表征

2.2.1 红外光谱 利用 FTIR 对防油剂的官能团进行分析结果如图 3 所示。2 874, 2 961 cm^{-1} 分别归属于丙烯酸酯中 $-\text{CH}_3$ 的对称振动和不对称伸缩振动; 1 733 cm^{-1} 是丙烯酸酯的酯键中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 1 635 cm^{-1} 归属于 CMC 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 1 242, 1 140 cm^{-1} 归属于 CMC 和丙烯酸酯聚合物中 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的伸缩振动, 未观察到 $\text{C}=\text{C}$ 的特征峰。840 cm^{-1} 是 MMA、BA、MAA 混合单体中 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的伸缩振动造成的。上述结果表明, CMC 和丙烯酸酯成功实现了接枝共聚。

2.2.2 粒径和 Zeta 电位 由图 4 可知, 随 CMC 用量增加, 防油剂的粒径、PDI 和 Zeta 电位的绝对值均增加。当

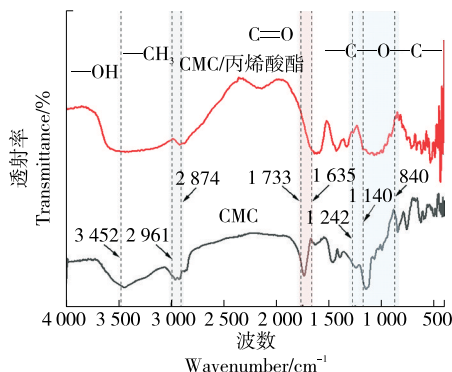
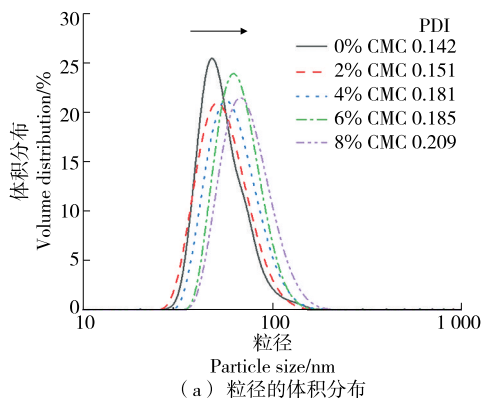


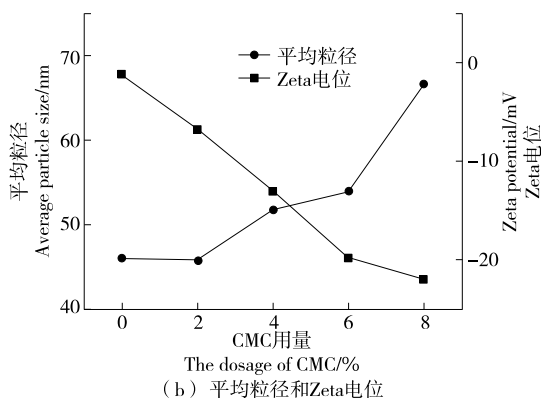
图 3 CMC/丙烯酸酯防油剂的红外光谱曲线

Figure 3 FTIR spectra of CMC/acrylate oil-proof agent

CMC 用量为 8.0% 时, 防油剂粒径为 66.64 nm, PDI 为 0.209, Zeta 电位为 -21.91 mV。这是由于 CMC 用量增加, 体系黏度增加, 乳液液滴运动减慢, 聚合物长链之间更易缠结在一起, 使得乳液粒径增大。CMC 中含有带负电基团的羧基, 随着 CMC 用量的增加, 乳液液滴表面负电荷增加, 从而使 Zeta 电位下降。此时, 防油剂具有较小的粒径和较好的稳定性。



(a) 粒径的体积分布



(b) 平均粒径和 Zeta 电位

图 4 CMC 用量对防油剂粒径和 Zeta 电位的影响

Figure 4 Effects of CMC dosage on the particle size and Zeta potential of oil-proof agent

2.2.3 防油等级 原纸的防油等级为 0 级, 不具备防油性能。经过防油剂涂布后, 食品包装纸具有防油性能, 防油性能随着涂布量的增加而升高, 见图 5(a)。这是由于防油剂涂层填充了纤维之间的孔隙并在表面形成了一层致密的薄膜, 且涂布量越大, 薄膜越厚, 阻碍了油滴的渗透。当涂布量由 4.0 g/m^2 增加到 6.0 g/m^2 时, 食品包装纸防油等级从 8.0 级增至 12.0 级, 满足食品包装纸的防油等级要求(防油等级 ≥ 6 级, T/ZZB 1448—2019)。

2.2.4 吸水性 原纸的 Cobb 值为 23.7 g/m^2 , 食品包装纸的 Cobb 值随着涂布量的增加而降低, 见图 5(b)。当涂布量从 4.0 g/m^2 增加至 6.0 g/m^2 时, 食品包装纸的 Cobb 值从

12.4 g/m^2 降低至 5.5 g/m^2 , 具有良好的抗水性能。当涂布量继续增加至 10.0 g/m^2 时, Cobb 值进一步降低至 1.0 g/m^2 。Cobb 值显著降低是因为随着涂布量增加, 防油剂涂层填充了表面孔隙并加厚涂层, 阻碍了水的吸收和渗透。Cobb 值较小表明制备的食品包装纸具有优良的抗水性能。

2.2.5 成膜性能 如图 6 所示, 原纸表面粗糙、分布着大量孔隙, 纸张具有良好的吸收性能。而食品包装纸表面光滑平整、孔隙较少。两者的平滑度如图 7 所示, 原纸平滑度仅为 10.7 s, 而食品包装纸平滑度高达 54.0 s。这是由于防油剂填充了表面孔隙、并在纸张表面形成了一层平滑、致密的薄膜, 有效地阻隔了油滴的润湿与渗透。

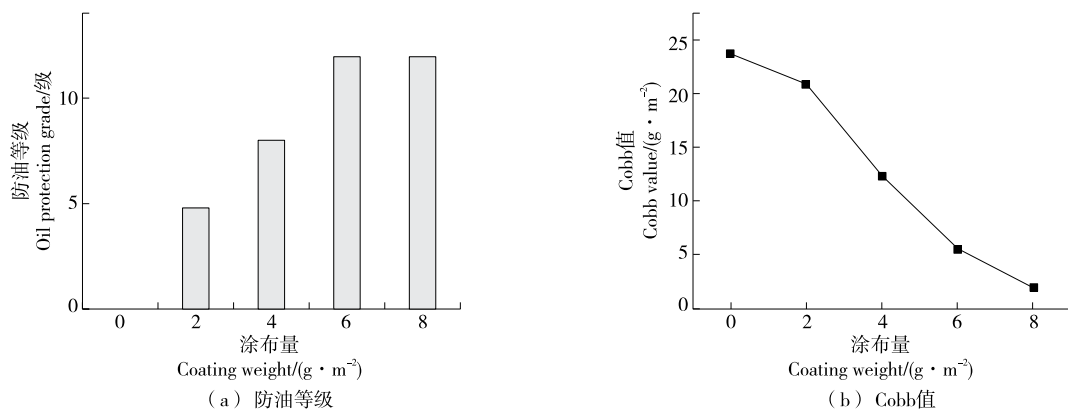


图5 涂布量对食品包装纸防油等级和Cobb值的影响

Figure 5 Effects of coating weight on oil-proof grade and Cobb value of food packaging paper

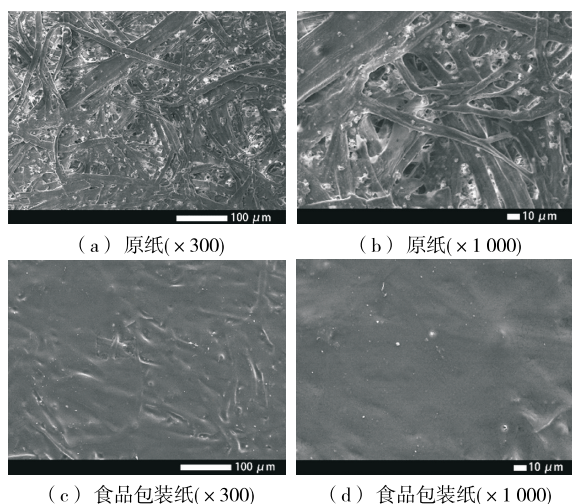


图6 原纸和食品包装纸的表面微观形貌

Figure 6 Surface microscopic morphology of base paper and food packaging paper

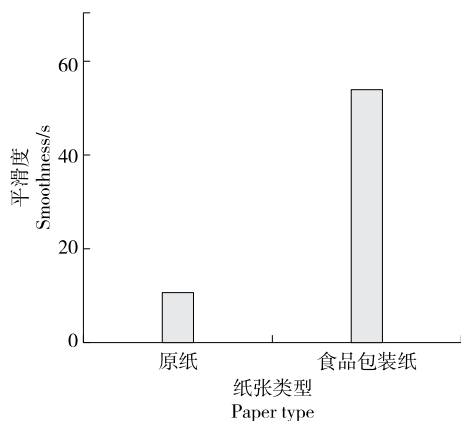


图7 原纸与食品包装纸的平滑度

Figure 7 Smoothness of base paper and food packaging paper

2.2.6 动态油接触角 由图8可知,在接触0 s时,原纸油接触角为 26.6° 。随着接触时间的增加,油接触角不断减小,当 $t=30$ s时,原纸油接触角减小至 19.6° 。原纸经防油剂涂布后,食品包装纸的油接触角显著增大,而且随着涂布量增加,油接触角不断增大(见图9)。当涂布量为 10 g/m^2 、 $t=0$ s时,食品包装纸的油接触角为 67.1° ,且120 s

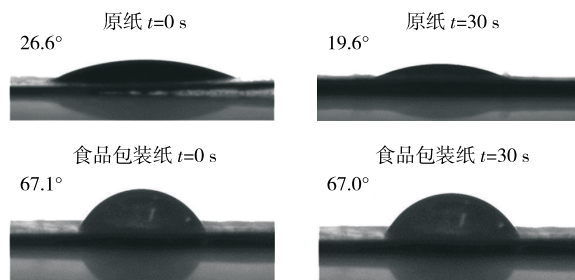
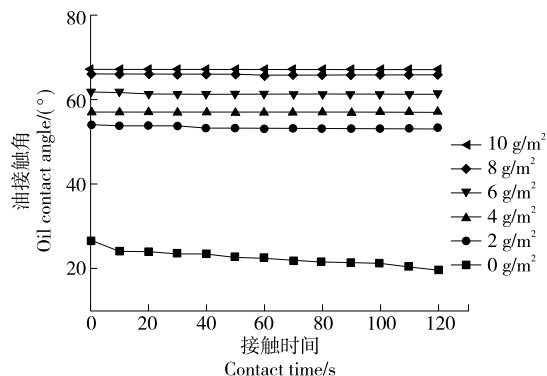
图8 原纸与食品包装纸的动态油接触角(涂布量为 10 g/m^2)Figure 8 Dynamic oil contact angles of base paper and food packaging paper (coating weight of 10 g/m^2)

图9 涂布量对食品包装纸动态油接触角的影响

Figure 9 Effects of coating weight on dynamic oil contact angles of food packaging paper

内油接触角无明显变化,说明食品包装纸的防油性能较好。
2.2.7 应用分析 进一步测试了食品包装纸的实际应用性能,将炸薯条和炸鸡块分别置于食品包装纸和原纸表面,放置 30 min 后移开,观察纸张表面油滴的渗透情况。食品包装纸表面未出现渗透,而原纸表面有明显的油渗透现象(见图 10)。

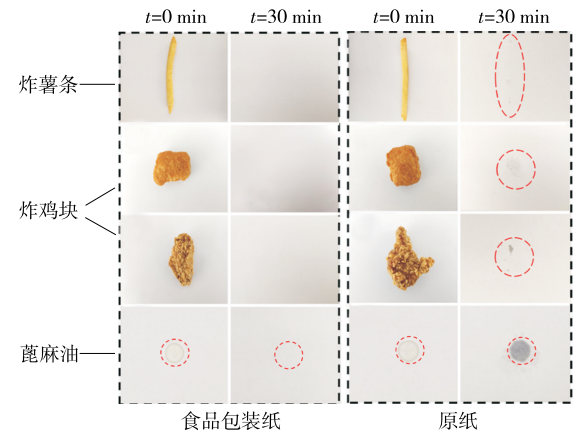


图 10 食品包装纸和原纸上放置炸薯条、炸鸡块和蓖麻油后的变化

Figure 10 Changes of food packaging paper and base paper after placement of French fries, fried chicken nuggets and castor oil

2.2.8 可回收性能 以覆塑纸作为对比项。覆塑纸是目前广泛使用的食品包装材料,具有良好的防油性能,但是其存在塑料膜与纸张难以分离、回收的纤维中存在微塑料等问题。食品包装纸的纤维回收率(94.7%)与原纸(94.3%)相近,粗渣率均小于 0.1%。即在疏解相同时间后,食品包装纸和原纸经回收后的纸浆中都没有薄膜或小纸片,不会对后续回用产生影响。作为对比,覆塑纸经过回收、筛选后,纤维回收率为 88.2%,粗渣率为 5.9%(见图 11)。即覆塑纸经回收后得到的浆料中含有塑料薄膜碎片,阻碍了纤维回收再利用。与覆塑纸相比,制备的食品包装纸具有良好的可回收性能。

3 结论

以羧甲基纤维素、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸为原料,通过乳液聚合制备了羧甲基纤维素/丙烯酸酯无氟防油剂。当 $m_{\text{甲基丙烯酸甲酯}}:m_{\text{丙烯酸丁酯}}=4:6$ 、过硫酸铵用量为 2.5%、十二烷基硫酸钠用量为 10.0%、羧甲基纤维素用量为 8.0%、甲基丙烯酸用量为 4.0% 时,制备的防油剂具有良好的成膜性能和防油性能。涂布制得食品包装纸表面光滑、防油抗水效果优良、实用性能好。食品包装纸可回收性能良好。羧甲基纤维素/丙烯酸酯无氟

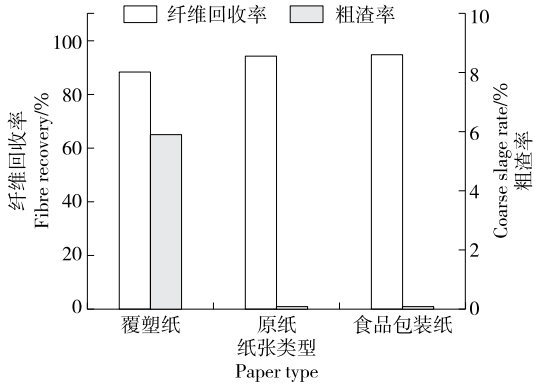


图 11 不同类型纸张回收处理后的纤维回收率和粗渣率
Figure 11 Fiber recovery rate and coarse slag rate of different types of paper after recycling

防油剂丰富了环保防油剂的种类,可以扩大生物质基防油剂在食品包装领域的应用。后续需要进一步研究羧甲基纤维素/丙烯酸酯无氟防油剂食品包装纸的抗菌性能、水蒸气和氧气透过性能以完善其食品包装性能,开发新型环保、低成本、高性能生物质/丙烯酸酯复合防油剂,以满足日益增长的食品包装纸的需求。

参考文献

[1] KAN M Q, MILLER S A. Environmental impacts of plastic packaging of food products[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 180: 106156.
[2] LINDANI K N, ALBERT U U, ENOCH N O, et al. Environmental impact of food packaging materials: a review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials[J]. Materials (Basel), 2020, 13 (21): E4994.
[3] 肖睿, 贾文超, 高玉洁, 等. 生物质基涂料增强食品包装纸防水防油性研究进展[J]. 包装工程, 2024, 45(17): 1-11.
XIAO R, JIA W C, GAO Y J, et al. Research progress of biomass-based coatings to enhance waterproofing and oil proofing of food wrapping paper[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(17): 1-11.
[4] GAMBINO I, BAGORDO F, GRASSI T, et al. Occurrence of microplastics in tap and bottled water: current knowledge[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(9): 5 283.
[5] 姚振华. 玻璃包装行业的问题与发展趋势[J]. 轻工科技, 2018, 34(5): 60-61.
YAO Z H. Problems and development trend of glass packaging industry[J]. Light Industry Science and Technology, 2018, 34 (5): 60-61.

- [6] 何靖柳, 陈莉月, 杨冬雪. 食品包装材料的安全性分析及展望[J]. 造纸装备及材料, 2020, 49(4): 54-55.
HE J L, CHEN L Y, YANG D X. Safety analysis and prospect of food packaging materials[J]. Papermaking Equipment & Materials, 2020, 49(4): 54-55.
- [7] YANG R, LIU B Z, YU F Y, et al. Superhydrophobic cellulose paper with sustained antibacterial activity prepared by *in-situ* growth of carvacrol-loaded zinc-based metal organic framework nanorods for food packaging application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 234: 123712.
- [8] 刘丹青, 卢立新, 方家畅. 载 Nisin 壳聚糖淀粉涂布纸的制备与性能分析[J]. 食品与机械, 2017, 33(8): 106-109.
LIU T Q, LU L X, FANG J C. Preparation and analysis of nisin-loaded chitosan-starch coated paper[J]. Food & Machinery, 2017, 33(8): 106-109.
- [9] GAURAV K D, NARENDER R P, TANWEER A. An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 56(10): 4 391-4 403.
- [10] 王雯璐, 景宜, 包康. 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[J/OL]. 精细化工. (2024-07-23) [2024-11-05]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20240372>.
WANG W L, JING Y, BAO K. Synthesis of chitosan quaternary ammonium acrylate fluorine-free oil-proof agent and construction of high oil proof and high hydrophobic paper [J]. Fine Chemicals. (2024-07-23) [2024-11-05]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20240372>.
- [11] SHENG J, CHEN T, YANG R D. A facile method to prepare fluorine-free film transfer paper with excellent oil resistance [J]. Cellulose, 2021, 28(13): 8 601-8 609.
- [12] DAI Y, YU Z H, WANG H, et al. Quantitative determination of the oleophobicity of food packaging paper using headspace gas chromatographic technique[J]. Packaging Technology and Science, 2021, 34(5): 297-302.
- [13] 李维沐, 吴慧敏, 黄际太, 等. 应用于食品领域的纸基功能性包装材料研究进展[J]. 中国造纸, 2024, 43(9): 129-137, 161.
LI W M, WU H M, HUANG J T, et al. Progress on the applications of paper-based functional packaging materials in food field[J]. China Pulp & Paper, 2024, 43(9): 129-137, 161.
- [14] 王超, 高海龙, 陈晓倩, 等. 纤维素基纸表面疏水改性研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2020, 28(4): 63-73.
WANG C, GAO H L, CHEN X Q, et al. Progress in hydrophobic modification on the surface of cellulose-based paper[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2020, 28(4): 63-73.
- [15] JULIA K, DEBORAH S, JAN-LUKAS S, et al. Cross-linking strategies for fluorine-containing polymer coatings for durable resistant water- and oil-repellency[J]. Polymers, 2021, 13 (5): 723.
- [16] RABNAWAZ M, LIU G J, HU H. Fluorine-free anti-smudge polyurethane coatings[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(43): 12 722-12 727.
- [17] WANG Q Y, SUN G, TONG Q D, et al. Fluorine-free superhydrophobic coatings from polydimethylsiloxane for sustainable chemical engineering: preparation methods and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426 (829): 1-15.
- [18] 赵丽君, 夏桂玲, 周立春, 等. 环保食品防油纸的特性及研究进展[J]. 中国造纸学报, 2022, 37(S1): 107-112.
ZHAO L J, XIA G L, ZHOU L C, et al. Characteristics and research progress of environmental food oil-proof paper[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2022, 37(S1): 107-112.
- [19] WEN J T, SUN Z, ZHU F L, et al. Construction of a fluorine-free anti-smudge waterborne polyurethane coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 174: 107254.
- [20] 李永辉, 赵丽君, 廖家轩, 等. 环保防油剂的复配优化及其在食品防油纸中的应用[J]. 中华纸业, 2023, 44(10): 29-34.
LI Y H, ZHAO L J, LIAO J X, et al. Study on preparation optimization of environmental greaseproof agent and its application in greaseproof food wrap paper[J]. China Pulp & Paper Industry, 2023, 44(10): 29-34.
- [21] MD S R, MD S H, ASHIS S N, et al. Recent developments of carboxymethyl cellulose[J]. Polymers, 2021, 13(8): 1 345.