

引用本文: 钟韵嫦, 朱洪涛, 潘建辉, 方伟镇, 黄尚东, 李红强, 赖学军, 曾幸荣. 纸张用生物基无氟防水防油涂层的制备与性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(5): 372-378.

Citation: ZHONG Yun-chang, ZHU Hong-tao, PAN Jian-hui, FANG Wei-zhen, HUANG Shang-dong, LI Hong-qiang, LAI Xue-jun, ZENG Xing-rong. Fabrication and Characterization of Bio-Based Fluorine-Free Water- and Oil-resistant Coating for Paper [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(5): 372-378.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)05-0372-07

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025050372

纸张用生物基无氟防水防油涂层的制备与性能研究*

钟韵嫦¹, 朱洪涛¹, 潘建辉¹, 方伟镇², 黄尚东², 李红强¹, 赖学军¹, 曾幸荣^{1**}

(¹华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; ²广东德美精细化工集团股份有限公司, 佛山 528306)

摘要: 面对日益严格的环保法规和市场对可持续材料的需求, 纸张用生物基无氟防水防油涂层的开发成为当前的研究热点之一。文章通过对苯二甲醛 (TA) 交联羧甲基壳聚糖 (CCS) 的体系中引入少量氧化石墨烯 (GO), 并喷涂疏水纳米二氧化硅 (SiO₂) 分散液, 在牛皮纸表面构建了对水和油具有良好阻隔性能的生物基无氟防水防油涂层, 并研究了 GO 和 SiO₂ 用量对涂布纸防水防油性能的影响。结果表明, 当 GO 用量为 CCS 质量的 5%、SiO₂ 与 CCS 质量比为 1:1 时, 涂布纸的水接触角达到 137.6°, Cobb 60 值降至 14.8 g/m², 防油等级达到 12/12 级。

关键词: 无氟, 生物基, 纸张涂层, 防水防油

中图分类号: TS727.3 **文献标志码:** A

1 前言

纸张因其质量轻、可生物降解和力学性能良好等特点, 在包装材料、文化传播和家用产品等领域得到广泛应用^[1]。但是, 纸张的主要成分是纤维素和半纤维素, 其具有较强的亲水性^[2]; 同时纸张内部的纤维相互交织, 形成疏松多孔的结构, 能通过毛细管作用吸收水和油脂等液体。因此, 未经特殊处理的纸张对水和油脂等物质的阻隔性较差, 极大地限制了其应用范围^[3]。有必要对纸基材料进行防水防油改性处理, 以提高纸张的耐用性并拓宽其应用范围。

含氟涂层能赋予基材优异的疏水疏油性能, 曾被广泛应用于纸张的防水防油领域^[4]。但是, 随着全球对全氟烷基和多氟烷基化合物 (PFAS) 等含氟化合物的环境风险与危害的认识逐渐深入, 各国纷纷通过立法对其使用和排放进行了严格限制^[5]。传统的无氟防水防油涂层 (如石蜡

和聚烯烃等) 则面临着难以回收和降解的问题^[6]。相比之下, 天然高分子材料凭借其无毒、可生物降解和可再生等环境友好特性, 在纸张的防水防油领域展现出重要的应用价值。Zhu 等^[7]将单宁提取物基环氧树脂与壳聚糖进行交联, 制备出具有优异防油、阻气和耐紫外老化性能的复合涂层, 涂布纸的防油等级提升至 12/12 级, Cobb 60 值降至 15.31 g/m², 水蒸气和氧气阻隔性能显著提升, 且对常温油和热油均有较好的阻隔性。然而, 上述制备过程对反应温度或压力有一定要求, 而且涉及有毒有害溶剂的使用, 可能对人类健康和环境造成危害。羧甲基壳聚糖 (CCS) 是壳聚糖羧甲基化的产物, 具有良好的溶解性, CCS 的交联反应有利于进一步增强阻隔性能^[8]。氧化石墨烯 (GO) 是一种二维层状材料^[9], 相关研究表明, GO 的含氧官能团可增强复合材料各组元间的结合强度, 从而改善涂层的阻隔性能^[10]。

* 收稿日期: 2025-02-23

基金项目: 佛山市顺德区核心技术攻关项目 (项目号 2230218004149)。

作者简介: 钟韵嫦 (1999—), 女, 硕士研究生。

**通信作者: 曾幸荣, E-mail: psxrzeng@scut.edu.cn.

本研究通过对苯二甲醛 (TA) 交联 CCS 的体系中引入少量 GO, 并利用疏水纳米二氧化硅 (SiO_2) 在涂布纸表面构造微纳米粗糙结构, 制备了具有优良防水防油性能的涂布纸。研究了 GO 和 SiO_2 用量对涂布纸防水防油性能的影响, 采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征 GO 的化学结构, 借助扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂布纸的表面形貌。通过接触角、Cobb 60 值、防油等级和油吸收值测试对涂布纸的防水防油性能进行表征, 并通过热重分析 (TGA) 对涂布纸的热稳定性进行研究。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

实验仪器: 线棒涂布器 (美国 RD Specialties 公司, 7# 3/8", 湿膜厚度为 16.0 μm), 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司, Nicolet iS50), 接触角测量仪 (德国 Kruss 公司, DSA 100), 可勃吸水性测试仪 (深圳蓝博检测仪器有限公司, LB-K100), 扫描电子显微镜 (德国 Zeiss 公司, EVO-18), 超声波清洗仪 (美国 Fisherbrand 公司, FB11201)。

实验试剂: CCS (BR), 购于上海麦克林生化科技股份有限公司; TA (98%)、疏水气相纳米 SiO_2 (粒径 7~40 nm, 99.8%)、正庚烷 (AR, 98%)、天然石墨粉 (325 目) 和硝酸钠 (NaNO_3 , 99%), 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 浓硫酸 (H_2SO_4 , 98%)、浓盐酸 (HCl, 37%)、高锰酸钾 (KMnO_4 , AR) 和甲苯 (AR), 购于广州化学试剂厂; 过氧化氢 (H_2O_2 , 30%), 购于江苏强盛功能化学有限公司; A 级经典牛皮纸 (60 gsm), 由泰州新源电工器材有限公司提供; 蓖麻油 (AR)、无水乙醇 (AR), 购于天津市富宇精细化工有限公司。

2.2 涂布纸的制备

采用改良 Hummers 法^[11]制备 GO, 并将其配制成 5 mg/mL 的水分散液, 密封后冷藏备用。将 0.2 g CCS 溶解于 4.0 mL 去离子水中, 并加入 40 μL GO 水分散液, 搅拌均匀。将 TA 溶解于无水乙醇中, 配制成 0.01 g/mL 的溶液。向 CCS 与 GO 的混合溶液中加入 50 μL TA 溶液, 搅拌均匀后得到涂布液。将涂布液涂布于 10 cm \times 10 cm 的牛皮纸表面, 随后在室温下干燥 24 h, 获得

CCS/GO1-TA 涂布纸。为进行比较, 根据上述步骤制备了不同 GO 用量的 CCS/GO n -TA ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 涂布纸, 对应 GO 用量分别为 40、80、120、160 和 200 μL 。选用原纸 (U-p) 作为参考, 研究涂布纸的相关性能。

将 0.01 g SiO_2 分散于 20 mL 无水乙醇与 CCS/GO5-TA 涂布液的混合溶液中, 用喷枪喷涂到已涂布 CCS/GO5-TA 涂布液的纸张表面, 控制喷涂距离为 15 cm, 喷涂压力为 0.6 MPa。将涂布纸在室温下干燥 24 h, 获得 CCS/GO5-TA/S1 涂布纸。为进行比较, 按照上述步骤制备了不同 SiO_2 用量的 CCS/GO5-TA/S n ($n=1, 2, 3, 4, 5, 6$) 涂布纸, 对应的 SiO_2 用量分别为 0.01、0.05、0.10、0.15 和 0.20 g。

2.3 涂布纸的表征

FT-IR 采用透射模式进行扫描, 扫描范围为 400~4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。接触角 (CA) 测试的液滴体积为 3 μL , 同一样品表面选取 5 个不同的位置进行测量, 取平均值作为该样品的接触角值。SEM 测试的加速电压为 5 kV, 样品尺寸为 5 mm \times 5 mm, 经导电胶带固定和喷金处理后, 观察其微观形貌。根据《纸和纸板吸水性的测定 可勃法》(GB/T 1540—2002)^[12]测定涂布纸的 Cobb 60 值。根据《纸和纸板耐脂度的测定 第 2 部分: 表面排斥法》(GB/T 22805.2—2008)^[13]测定纸张的防油等级。热重分析 (TGA) 的温度范围为 30~600 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 在 N_2 氛围下进行。纸张油吸收值 (W) 的测定方法为: 在距离纸张约 13 mm 高度处滴下 1 mL 蓖麻油, 5 min 后迅速用纸巾擦掉, 根据式 (1) 计算涂布纸对蓖麻油的吸收值。

$$W = \frac{m_1 - m_0}{0.0025} \quad (1)$$

式中: m_0 为试样初始质量, g; m_1 为纸样与蓖麻油接触 5 min 并用纸巾擦去表面油后的质量, g; 0.0025 为方形试样的表面积, m^2 。

3 结果与讨论

3.1 GO 与 CCS-TA 结构表征

CCS-TA 和涂布前后纸张的 FT-IR 谱图如图 1(a) 所示。CCS 的 FT-IR 谱图中, 3448 cm^{-1} 附近为—OH 的伸缩振动峰, 与 N—H 的伸缩振动峰重合^[14]; 2926 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动峰;

1605 cm^{-1} 和1420 cm^{-1} 处分别为羧基的不对称和对称伸缩振动峰^[15]。TA的FT-IR谱图中, 1695 cm^{-1} 处为醛基C=O的伸缩振动峰。从CCS-TA涂层的FT-IR谱图可以看出, 1695 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 1650 cm^{-1} 和1561 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 分别归属于C=N的伸缩振动和N-H的弯曲振动^[16], 这表明CCS与TA成功发生交联反应。3300~3600 cm^{-1} 处的吸收峰强度有所降低并发生红移, 可能与苯环共轭效应有关。从原纸的

FT-IR谱图可以看出, 3331 cm^{-1} 处为—OH的伸缩振动峰, 2800~2990 cm^{-1} 处为C—H的伸缩振动峰, 1027 cm^{-1} 处为C—O—C吡喃糖环骨架的伸缩振动峰。CCS/GO5-TA涂布纸在3300 cm^{-1} 处—OH的伸缩振动吸收峰强度有所减弱, 这表明涂布纸表面—OH数量减少。GO的FT-IR谱图图1(b)显示, 3400、1716、1628和1088 cm^{-1} 处分别为—OH、C=O、C=C和C—O的伸缩振动峰^[17]。

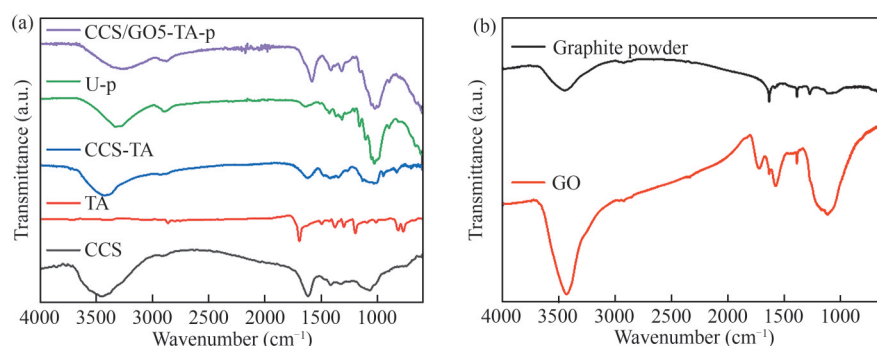


图1 FT-IR谱图: (a) CCS、TA、CCS-TA、原纸、CCS/GO5-TA涂布纸; (b) 石墨粉和GO。
Figure 1 FT-IR spectra: (a) CCS, TA, CCS-TA, U-p, CCS/GO5-TA-p; (b) graphite and GO.

3.2 涂布纸的防水防油性能

3.2.1 CCS/GO-TA涂布纸的防水防油性能分析

CCS/GO-TA涂布纸的水接触角(WCA)、防油等级、油接触角(OCA)和油脂吸收值如图2所示。

从图2(a)可以看出, 随着涂层中GO含量的增加, 涂布纸的WCA呈先降低后升高的趋势, 整体低于未添加GO的CCS-TA1涂布纸, 但仍高于原纸。这可能是由于当GO用量<3%时, 其在涂层中分布均匀, 羟基和羧基等亲水基团充分暴露, 从而使涂布纸的WCA降低; 当GO用量>3%时, GO片层发生团聚并形成堆叠, 减少了亲水基团的暴露。从图2(b)可以看出, 未添加GO时, CCS-TA1涂布纸的防油等级仅为8级; 当GO用量为1%时, CCS/GO1-TA涂布纸的防油等级升高至9级; 当GO用量增加至3%以上时, 涂布纸的防油等级均达到12级。这表明GO的引入能够有效增强涂布纸的防油性能。从图2(c)可以看出, 涂布CCS-TA1后, 涂布纸的OCA为49.0°; 随着GO含量的增加, 涂布纸的OCA逐渐升高。这是由于GO表面的极性基团增加了涂布纸的表面极性, 降低了涂布纸与非极性油脂的亲油性, 使OCA略有升高。从

图2(d)可以看出, 原纸和CCS-TA1涂布纸对蓖麻油的吸收值分别为20.4 g/m^2 和0.69 g/m^2 ; 随着涂层中GO含量的增加, 涂布纸的油吸收值先升高后逐渐降低, 当GO用量为3%时, 涂布纸的油吸收值为0.64 g/m^2 , 低于CCS-TA1涂布纸。这可能是由于GO的引入增加了较低交联程度下CCS-TA1涂层的致密性, 从而增强了涂布纸对油的阻隔性能^[18]。

综合CCS/GO-TA涂布纸的防水防油性能, 选取GO用量为CCS质量5%的CCS/GO5-TA涂布纸涂层配方为基础, 通过喷涂 SiO_2 以进一步提高涂布纸的防水性能。

3.2.2 CCS/GO5-TA/S涂布纸的防水防油性能分析

CCS/GO5-TA/S涂布纸的WCA、Cobb 60值、OCA、防油等级和油脂吸收值如图3所示。可以看出, 当 SiO_2 喷涂量为CCS质量的5%时, 涂布纸的WCA仅为69.2°, Cobb 60值降至40.6 g/m^2 ; 当 SiO_2 喷涂量超过CCS质量的25%时, 涂布纸的WCA超过110°, Cobb 60值进一步降至34.0 g/m^2 以下。其中, 当 SiO_2 喷涂量与CCS质量比为1:1时, 涂布纸的WCA达到137.6°, Cobb 60值降至14.8 g/m^2 。这可能是因为在较低 SiO_2 喷涂量下, 大部分极性基团仍暴露于涂布纸表面,

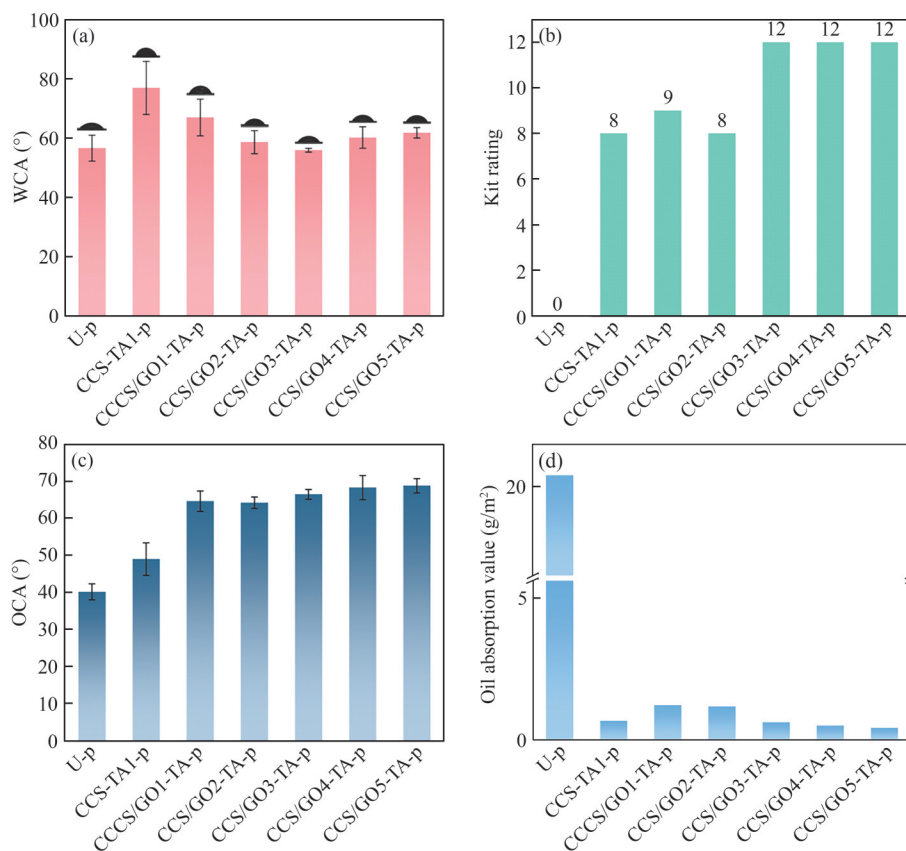


图2 原纸与 CCS/GO-TA 涂布纸的防水防油性能分析: (a) WCAs; (b) 防油等级; (c) OCAs; (d) 油脂吸收值。

Figure 2 Analysis of water proof and oil proof performance of U-p and CCS/GO-TA coated paper: (a) WCAs; (b) kit rating; (c) OCAs; (d) oil absorption values.

使得 WCA 提高不明显; 而当 SiO_2 喷涂量超过 CCS 质量的 25% 时, SiO_2 能在涂布纸表面截留空气形成气膜, 在一定程度上隔绝涂布纸与水的接触, 从而增强了涂布纸的防水性能。

从图 3(c) 可以看出, 当 SiO_2 喷涂量为 CCS 质量的 5% 时, 涂布纸的 OCA 略低于喷涂前的 CCS/GO5-TA 涂布纸; 当 SiO_2 喷涂量介于 CCS 质量的 25%~75% 时, 随着 SiO_2 喷涂量的增加, 涂布纸的 OCA 变化不大, 保持在 $87^\circ\sim 89^\circ$; 当 SiO_2 喷涂量达到 CCS 质量的 75% 时, 涂布纸的 WCA 达到 95.8° 。这可能是由于当 SiO_2 喷涂量为 5% 时, SiO_2 在纸张表面分布较分散, 不足以形成完整的微纳米粗糙结构; 随着 SiO_2 喷涂量的增加, 涂布纸表面形成较为完整的粗糙结构, 使得涂布纸的 OCA 增加。从图 3(d) 可以看出, 喷涂 SiO_2 对涂布纸防油性能的影响不大, 防油等级仍维持在 12 级。随着 SiO_2 喷涂量的增加, 涂布纸对蓖麻油的吸收值逐渐增加。这可能是由于涂层表面的微纳米粗糙结构提高了油附着和停留的概率, 从而使油脂吸收值略有增加^[19]。

3.3 涂布纸的表面形貌

CCS/GO5-TA 涂布纸和 CCS/GO5-TA/S 涂布纸表面的 SEM 照片如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出, CCS/GO5-TA 涂布纸表面呈现连续致密的形貌, 几乎观察不到孔隙, 这得益于 CCS 的交联和 GO 的阻隔作用增强了涂层的致密性。随着 SiO_2 喷涂量的增加, SiO_2 在涂布纸表面的分散逐渐均匀, 粗糙度相应增加。

3.4 涂布纸的热稳定性

原纸、CCS/GO5-TA 涂布纸和 CCS/GO5-TA/S5 涂布纸的 TG 和 DTG 曲线如图 5 所示, 相关特征参数如表 1 所示。从表 1 可以看出, 3 种样品在 120°C 以下均有少量失重, 这是纸张中少量水分的脱除所致^[20]。原纸热失重 5% 的温度 ($T_{5\%}$) 为 258°C , 最大热失重速率温度 (T_{max}) 和最大热失重速率 (R_{max}) 分别为 375°C 和 $39.7\%/ \text{min}$ 。涂布 CCS/GO5-TA 后, 涂布纸的 $T_{5\%}$ 为 260°C , T_{max} 和 R_{max} 分别降至 350°C 和 $22.9\%/ \text{min}$ 。喷涂 SiO_2 后, 涂布纸的 $T_{5\%}$ 为 244°C , T_{max} 和 R_{max} 分别为 360°C 和 $23.6\%/ \text{min}$ 。这可能是由于 GO 的热降

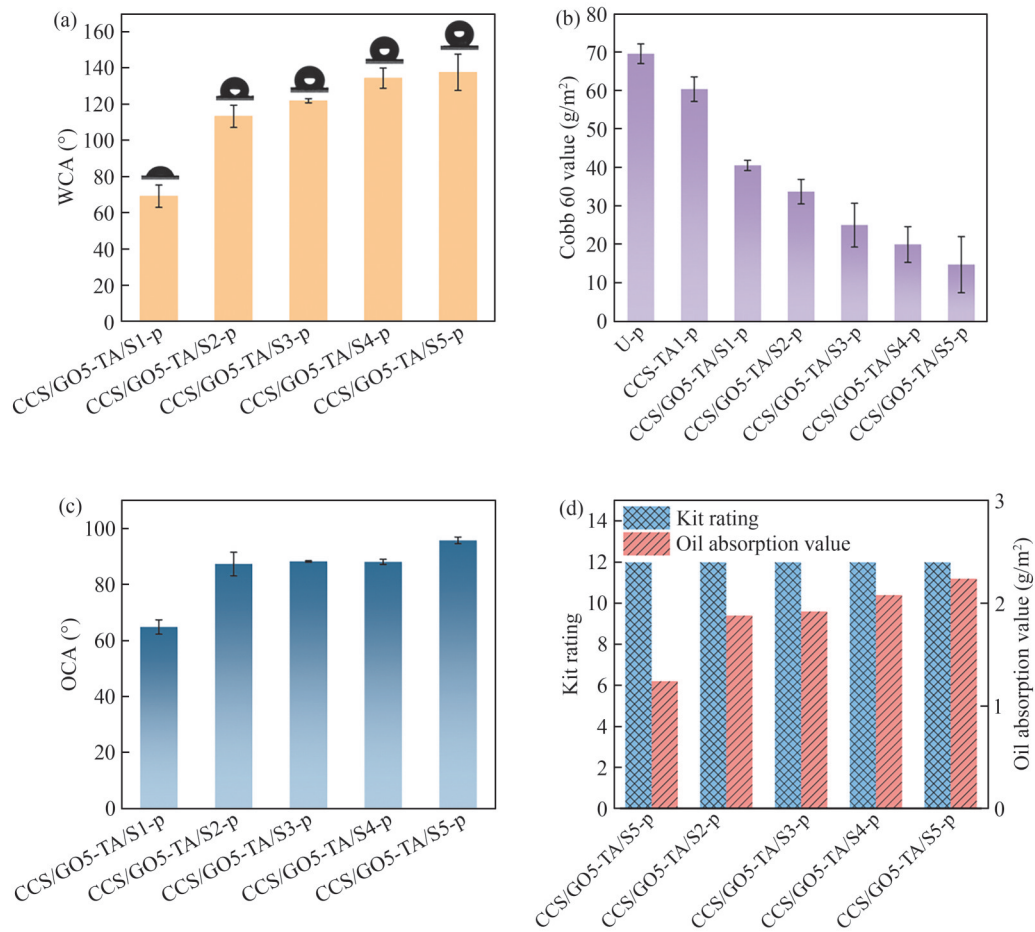


图3 CCS/GO5-TA/S涂布纸的防水防油性分析: (a) WCAs; (b) Cobb 60值; (c) OCAs; (d) 防油等级与油脂吸收值.
Figure 3 Analysis of waterproof and oil proof performance of CCS/GO5-TA/S coated paper: (a) WCAs; (b) Cobb 60 values; (c) OCAs; (d) kit ratings and oil absorption values.

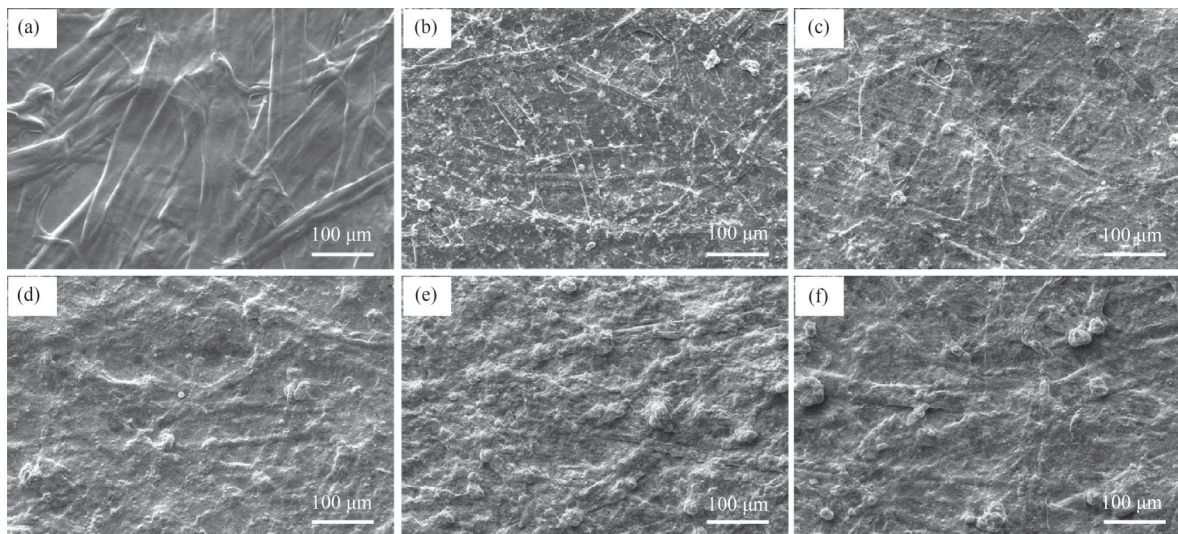


图4 SEM照片: (a) CCS/GO5-TA涂布纸; (b) CCS/GO5-TA/S1涂布纸; (c) CCS/GO5-TA/S2涂布纸; (d) CCS/GO5-TA/S3涂布纸; (e) CCS/GO5-TA/S4涂布纸; (f) CCS/GO5-TA/S5涂布纸.

Figure 4 SEM images: (a) CCS/GO5-TA-p; (b) CCS/GO5-TA/S1-p; (c) CCS/GO5-TA/S2-p; (d) CCS/GO5-TA/S3-p; (e) CCS/GO5-TA/S4-p; (f) CCS/GO5-TA/S5-p.

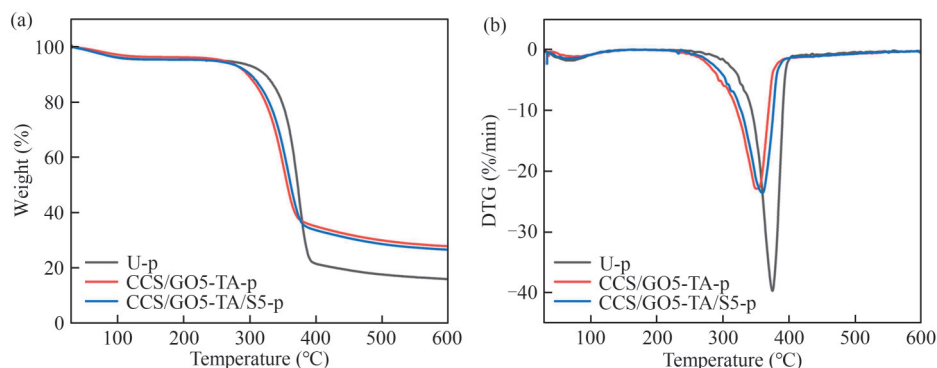


图5 原纸、CCS/GO5-TA 涂布纸和 CCS/GO5-TA/S5 涂布纸在 N_2 氛围下的热稳定性: (a) TG 曲线; (b) DTG 曲线.

Figure 5 Heat stability of U-p, CCS/GO5-TA-p and CCS/GO5-TA/S5-p under N_2 atmosphere: (a) TG curves; (b) DTG curves.

表1 N_2 氛围下原纸、CCS/GO5-TA 涂布纸和 CCS/GO5-TA/S5 涂布纸的 TG 和 DTG 特征参数.

Table 1 Characteristic data of TG and DTG of U-p, CCS/GO5-TA-p and CCS/GO5-TA/S5-p under N_2 atmosphere.

样品	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	R_{max} (%/min)
U-p	258	375	39.7
CCS/GO5-TA-p	260	350	22.9
CCS/GO5-TA/S5-p	244	360	23.6

解与纸张基材的热降解温度范围重合, 使得涂布纸的 T_{max} 有所降低; 同时, 涂层对纸张有一定的保护作用, 使涂布纸的 R_{max} 明显降低, 延缓了纸张的热降解速率。

4 结论

本研究通过在 CSS 与 TA 的交联体系中引入 GO, 在纸张表面构建防油层, 并在此基础上喷涂疏水纳米 SiO_2 分散液, 以增强涂布纸的疏水性能。所得涂布纸的水接触角和油接触角为 137.6° 和 95.8° , Cobb 60 值从原纸的 69.6 g/m^2 降至 14.8 g/m^2 , 防油等级达到 12/12 级, 对蓖麻油的吸收值显著降低, 且具有较好的热稳定性。本研究制备的生物基防水防油涂层无氟环保, 为实现纸张的有效防护提供了一种新策略。

参考文献

- 1 Tan J, Zhu Q, Li 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.
- 2 Zhu R F, Lv W Z, Sun C, et al. A facile strategy to fabricate high-barrier, water- and oil-repellent paper with carboxymethyl cellulose/collagen fiber/modified polyvinyl alcohol[J]. *Carbohydrate Polymers*, **2023**, 314: 120933.
- 3 Wang N, Xu B, Wang X, et al. Preparation and characterization of paper-based high barrier material based on heterogeneous graft polymerization[J]. *Cellulose*, **2023**, 30(3): 1811-1822.
- 4 Buck R C, Franklin J, Berger U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, **2011**, 7(4): 513-541.
- 5 吉婉丽, 王鸿儒, 钟少锋, 等. 阳离子无氟丙烯酸酯防水剂的制备及应用[J]. *涂料工业*, **2020**, 50(1): 38-41, 46.
- 6 Parvathy P A, Sahoo S K. Hydrophobic, moisture resistant and biorenewable paper coating derived from castor oil based epoxy methyl ricinoleate with repulpable potential[J]. *Progress in Organic Coatings*, **2021**, 158: 106347.
- 7 Zhu Q H, Tan J H, Li D D, et al. Cross-linked chitosan/tannin extract as a biodegradable and repulpable coating for paper with excellent oil-resistance, gas barrier and UV-shielding[J]. *Progress in Organic Coatings*, **2023**, 176: 107399.
- 8 王佩瑶, 吕裕鹏, 侯鑫慧, 等. 壳聚糖基抗菌水凝胶的应用及研究进展[J]. *离子交换与吸附*, **2023**, 39(3): 260-271.
- 9 Layek R K, Ramakrishnan K R, Sarlin E, et al. Layered structure graphene oxide/methylcellulose composites with enhanced mechanical and gas barrier properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(27): 13203-13214.
- 10 Mahmoudi M, Farhadian M, Raieisi K, et al. The role of graphene oxide interlayer on corrosion barrier and

- bioactive properties of electrophoretically deposited ZrO_2 -10 at.% SiO_2 composite coating on 316 L stainless steel [J]. *Materials Science and Engineering: C*, **2020**, 117: 111342.
- 11 Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, **2010**, 4(8): 4806-4814.
- 12 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 纸和纸板吸水性的测定 可勃法: GB/T 1540—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- 13 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纸和纸板 耐脂度的测定 第2部分 表面排斥法: GB/T 22805.2—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- 14 Lu H, Zhu H, Xu J, et al. Biobased, degradable and directional porous carboxymethyl chitosan/lignosulfonate sodium aerogel-based piezoresistive pressure sensor with dual-conductive network for human motion detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 497: 154868.
- 15 Xu Z, Zou L, Xie F, et al. Biocompatible carboxymethyl chitosan/GO-based sponge to improve the efficiency of hemostasis and wound healing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2022**, 14(39): 44799-44808.
- 16 Garg M, Bhullar N, Bajaj B, et al. Terephthalaldehyde as a good crosslinking agent in crosslinked chitosan hydrogel for the selective removal of anionic dyes[J]. *New Journal of Chemistry*, **2021**, 45(11): 4938-4949.
- 17 张曦月, 孙红娟, 刘波, 等. L-半胱氨酸功能化三维石墨烯的制备及其对亚甲基蓝的吸附行为研究[J]. *离子交换与吸附*, **2021**, 37(2): 126-142.
- 18 Tyagi P, Hubbe M A, Lucia L, et al. High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance[J]. *Cellulose*, **2018**, 25(6): 3377-3391.
- 19 Baig U, Gondal M A, Dastageer M A. Oil-water separation using surface engineered superhydrophobic and superoleophilic membrane for the production of clean water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2022**, 45: 102473.
- 20 Li D D, Hu D G, Tan J H, et al. Design and synthesis of dimer acid-based waterborne polyurethane as water- and oil-resistant coating for paper substrates[J]. *Materials & Design*, **2021**, 211: 110142.

Research paper

Fabrication and Characterization of Bio-Based Fluorine-Free Water- and Oil-Resistant Coating for Paper

ZHONG Yun-chang¹, ZHU Hong-tao¹, PAN Jian-hui¹, FANG Wei-zhen², HUANG Shang-dong²,
LI Hong-qiang¹, LAI Xue-jun¹, ZENG Xing-rong^{1*}

(¹School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

²Guangdong Dymatic Chemicals Group Co., Ltd., Foshan 528306, China)

Abstract Due to the increasingly stringent environmental regulations and the great demand for sustainable materials, fluorine-free water- and oil-resistant coatings for paper has attracted considerable attention. In this study, a bio-based fluorine-free water- and oil-resistant coating with excellent barrier properties against water and oil was constructed on kraft paper by introducing graphene oxide (GO) into the crosslinked network of terephthalaldehyde (TA) and carboxymethyl chitosan (CCS) and spraying hydrophobic silica (SiO_2). The effects of GO and SiO_2 content on the barrier properties of the coated paper were investigated. The results indicated that when the GO content was 5% of the mass of CCS and the mass ratio of SiO_2 and CCS was 1 : 1, the water contact angle of the coated paper reached 137.6° , the Cobb 60 value decreased to 14.8 g/m^2 , and the kit rating achieved 12/12.

Keywords Fluorine-free, Bio-based, Paper coatings, Water- and oil-resistant

* Corresponding author: ZENG Xing-Yong, E-mail: psxrzeng@scut.edu.cn.