

淀粉-纤维基复合防油剂的制备及在防油食品包装纸板中的应用

文 辉¹, 张瑞娟^{2,3}, 苏艳群^{2,3}, 夏 菲^{2,3}

(1. 广东冠豪高新技术股份有限公司, 湛江 524072; 2. 中国制浆造纸研究院有限公司, 北京 100102; 3. 制浆造纸国家工程实验室, 北京 100102)

摘要: 本文以淀粉和阔叶木浆为原料, 采用研磨法制备淀粉-纤维基复合防油剂, 研究了不同研磨条件对复合防油剂粒度、黏度及微观形态的影响, 分析了将其应用于防油食品包装纸板上的防油效果。结果表明: 当纤维添加比例为5%, 研磨4 h制备得到的复合防油剂在粒度、黏度、微观形态上都比较适合涂布, 且涂布后能够获得最佳的防油效果。在此条件下制备的复合防油剂中位粒径(D_{50})达到300 nm左右, 黏度为370 mPa·s, 涂布后纸板的透气度降至0.000 8 $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$, 防油等级可以达到8级。

关键词: 研磨淀粉; 纤维; 透气度; 防油性能

在现代包装工业中, 食品包装在整个包装工业中所占的份额约为60%~70%, 其中防油食品包装是日常生活中不可或缺的一类, 也是对包装材料要求较高的一类。随着环保意识的增强, “以纸代塑”成为包装行业新兴的研究方向^[1], 含氟类防油剂由于其对健康的危害而受到限制^[2], 绿色环保的无氟防油剂将成为未来发展的趋势。

淀粉及其衍生物价格低廉、可生物降解, 且具有良好的成膜性能, 作为纸张防油剂可以单独或与多种其他原料结合使用, 从而赋予纸质包装较好的防油效果、机械性能和食品保鲜性能^[3], 在纸质食品包装防油领域表现出巨大的潜力。余军生等^[4]用改性淀粉 Filmkote 370 替代含氟防油剂对纸张进行涂布, 研究表明, 经改性淀粉涂布后的纸张防油等级可以达到3级; 而复配少量含氟防油剂后, 其防油等级可以达到5级。翟红周等^[5]研究发现, 以防油淀粉 JT-3260 对经酸性施胶处理的纸张进行单面涂布, 当涂布量达到3.5 g/m^2 以上时, 纸张抗油等级最高可达到6级; 当防油淀粉中复配约8%的含氟防油剂, 且单面涂布量达到2.0 g/m^2 时, 纸张抗油等级

最高可提升至7级。由此可见, 单独使用糊化淀粉或改性淀粉作为防油剂, 可使得纸质包装具有一定的防油效果, 但并不能完全达到使用要求。

研磨淀粉是通过摩擦、碰撞、剪切或其他机械作用使淀粉颗粒细化至亚微米乃至纳米尺度, 从而得到比表面积大、分散均匀的淀粉水分散液^[6-7]。研磨淀粉与糊化淀粉相比, 具有黏结强度更高、剪切流变性能更优、干燥收缩更低的优点, 对最大程度保持涂膜的功能性十分有利^[8]。在研磨过程中, 淀粉颗粒粒径减小, 分子链断裂, 颗粒表面暴露的羟基数量增多, 大量的水分子与羟基结合形成水合层, 使得淀粉能够以颗粒形态分散, 形成均匀稳定的水分散液^[9]。涂布后, 淀粉颗粒表面的羟基通过氢键作用结合, 促使颗粒表面的水合层相互融合, 形成结合紧密的膜结构; 且亚微米或纳米尺度淀粉颗粒可以构建出微观的粗糙表面, 而达到比糊化淀粉更加高效的防油效果。纳米纤维素成膜后具备良好的阻隔性能, 是替代塑料包装的理想材料之一。此外, 其纳米级别的尺寸、高表面能以及形成致密纤维网络的能力, 使得纳米纤维素成为提高纸

张阻隔性能的理想涂层材料^[10]。在国内外许多研究中,纳米纤维素常被用作单独或复合纸张涂层材料应用于纸张涂布,以获得更好的气体、水分和油脂阻隔性能。为提升涂布后涂膜的致密性并构建弯曲通道以达到进一步增强油脂阻隔性能的目的,本文通过在淀粉中加入植物纤维并经混合研磨,制备得到淀粉-纤维基复合防油剂,以便结合研磨淀粉和纳米纤维素的双重阻隔优势,并探究其在食品防油包装中的应用性能。

1 实验

1.1 原料

高交联淀粉(GSG108型,中位粒径 $15.032\ \mu\text{m}$),广西明阳淀粉化工股份有限公司;漂白阔叶木化学浆(印尼小叶阔叶木浆,纤维平均长度 $0.76\ \text{mm}$,打浆度 $14\ ^\circ\text{SR}$);未涂布食品白卡纸(定量 $200\ \text{g/m}^2$),红塔仁恒纸业有限公司。

1.2 仪器与设备

MKCA 6-2J型纳米研磨机,日本增幸产业株式会社;2000MU型马尔文粒度仪,英国Malvern Instruments公司;LVDV-II+PRO型旋转黏度计,美国Brookfield公司;XWY-VII型纤维测量仪,珠海华伦造纸科技公司;DHG-9145A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;L266-5179型透气度测试仪,瑞典L&W公司;S-3400N型扫描电子显微镜(SEM),日立先端科技股份有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 防油剂的制备

将高交联淀粉以及漂白阔叶木化学浆按预设的质量比混合后,以一定的质量分数分散于水中配制成悬浮液,转移至纳米研磨机。设置研磨转速为 $1500\ \text{r/min}$,分别在 $50\ \mu\text{m}$ 、 $0\ \mu\text{m}$ 的标称磨盘间距下循环研磨 $30\ \text{min}$;再调节至 $-50\ \mu\text{m}$ 的标称磨盘间距下,继续研磨得到复合防油剂。其中,纤维添加比例为 $2\%\sim 10\%$ (相对高交联淀粉的绝干量)时的研磨浓度为 10% ,研磨时间 $4\ \text{h}$;纤维添加比例为 20% 时的研磨浓度为 5.5% ,研磨时间 $3.5\ \text{h}$,以上所述研磨浓度为质量分数。

1.3.2 涂布纸板的制备

利用刮棒对食品白卡纸进行表面涂布,涂布量为 $3.5\ \text{g/m}^2$;涂布后的纸张于 $105\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 $1\ \text{min}$,备用。

1.3.3 测试与表征方法

(1)防油剂的粒径:复合防油剂的粒径用马尔文粒度仪进行测定,以中位粒径(D_{50})为表征指标。

(2)防油剂的黏度:复合防油剂搅拌后,用旋转黏度计进行黏度测定,测定温度为 $25\ ^\circ\text{C}$,测定转速为 $60\ \text{r/min}$ 。

(3)防油剂的微观形态:采用纤维测试仪观察复合防油剂的微观形态,并拍摄光学显微镜照片,放大倍数400倍。

(4)涂布纸板的透气度:用透气度测试仪进行涂布纸板透气度的检测。

(5)涂布纸板的防油等级:根据TAPPI 559 pm-22《Grease resistance test for paper and paperboard》的测试方法测定涂布纸板的防油性能^[11]。所使用的测试液是由不同比例的蓖麻油、甲苯和正庚烷配制而成的,分别对应防油性能的12个等级,其中1级为最低防油等级,12级为最高防油等级。

(6)涂布纸板的表面微观形貌:采用扫描电子显微镜(SEM),分别对研磨终点时不同纤维添加比例的复合防油剂涂布纸板表面进行扫描观察,并拍摄放大倍数为200倍和2000倍的SEM照片。

2 结果与讨论

2.1 复合防油剂的基本性能分析

纤维在研磨过程中形态变化显著,进而对淀粉-纤维共磨体系的黏度及分散状态产生较大影响,最终可能影响涂布纸板的防油性能。基于此,本文以高交联淀粉和阔叶木纤维为原料,重点探究不同纤维添加比例下,淀粉-纤维基复合防油剂在制备过程中体系黏度、颗粒粒径等关键性能的变化规律。其中,纤维添加比例为 2% 、 5% 、 10% 时的研磨浓度均为 10% ;而纤维添加比例为 20% 时,由于黏度太高导致研磨时的流动性较差,最终将研磨浓度稀释为 5.5% 。不同纤维添加比例的淀粉-纤维基复合防油剂在制备过程中的粒度、黏度变化如图1、图2所示,不同纤维添加比例的淀粉-纤维基复合防油剂在研磨 $2\ \text{h}$ 及研磨终点时在光学显微镜中的照片如图3所示。

复合防油剂粒径对涂层的成膜致密性具有重要影响,本文实验中是通过调整研磨时间来控制粒径的。根据图1可以看出:除纤维添加比例为 20% 的组外,当纤维添加比例分别为 2% 、 5% 、 10% 时,研

磨初期纤维添加比例越高,体系粒径下降越快;研磨3 h后,粒径的下降曲线基本重合;研磨4 h后,三组样品的粒径都达到300 nm左右。这主要是因为纤维添加比例越高,研磨前期纤维对淀粉颗粒的吸附裹挟能力越强,体系黏度随之升高,淀粉颗粒间及淀粉颗粒与纤维之间的摩擦、挤碾作用也越强烈,从而使淀粉颗粒和纤维迅速润胀、细化。随着研磨持续进行,纤维逐渐解离为微纤丝,对淀粉颗粒的裹挟能力逐渐下降,颗粒间及颗粒与纤维间的机械作用减弱,此时体系粒径减小主要依靠研磨设备的作用,纤维添加比例对复合防油剂粒径的影响逐渐降低。而当纤维的添加比例提高至20%时,体系研磨黏度急剧升高,复合分散液的流动性欠佳,需将研磨浓度稀释至5.5%。这导致研磨机中复合防油剂的绝干量减少,进而体系达到目标粒径所需研磨时间缩短,仅研磨3 h后粒径就降低至400 nm。继续延长研磨时间,体系粒径基本没有变化,而研磨设备的温度却急剧上升,因此选择在3.5 h中止研磨。上述结果表明,20%的纤维添加比例会对研磨过程产生显著不利影响,并不适用于实际生产。这一点也可由图2的黏度数据佐证:即便研磨浓度仅为5.5%,纤维添加比例为20%时的复合防油剂体系黏度,仍然显著高于研磨浓度为10%、纤维添加比例为2%和5%的两组。

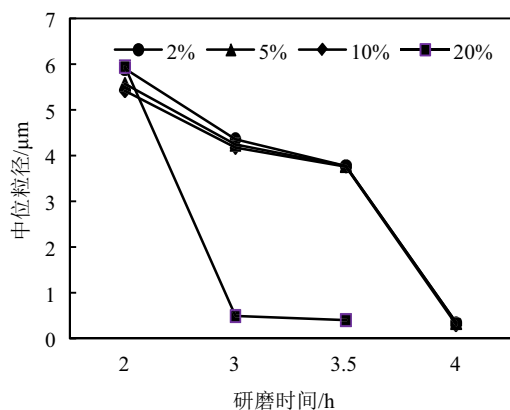


图1 不同纤维添加比例下复合防油剂制备过程中的粒径变化

不同纤维添加比例下复合防油剂制备过程中的黏度变化如图2所示。根据图2可以看出:除纤维添加比例为20%的组外,随着纤维添加比例的提升,制得的复合防油剂体系黏度随之增大;尤其当纤维添加比例从5%提高到10%时,体系黏度出现

显著提升。这可能是由于纤维添加比例提高后,研磨过程中纤维解离为微纤丝后保水性能大幅增加所致。而当纤维添加比例提高到20%时,研磨浓度为10%的复合防油剂体系在开始研磨后的流动性迅速下降,导致研磨机无法正常运行,因此需通过降低研磨浓度来保障研磨的顺利进行;正因如此,图2中20%纤维添加比例组的体系黏度低于10%组。另外,研磨2 h以后,复合防油剂体系的黏度随着研磨时间的延长整体呈现下降的趋势。这种现象可能与研磨过程中淀粉的润胀和碎片化转变、纤维的纳米纤维化过程对体系保水性的影响有关。结合前期研究可知,研磨初期,淀粉颗粒以吸水润胀为主,纤维则倾向于分丝帚化;二者相互吸附、缠结,使体系保水性快速提升,黏度随之急剧上升,流动性显著下降;进入研磨后期,淀粉颗粒的转变更多以碎片化为主,纤维则更倾向于解离和切断;在此过程中,淀粉颗粒与纤维纤丝表面的负电荷密度升高,体系整体分布趋于稳定,进而使得体系黏度呈现下降趋势^[12-13]。这一变化通过图3中研磨2 h与终点时复合防油剂的光学显微镜图像对比也可以得到验证。

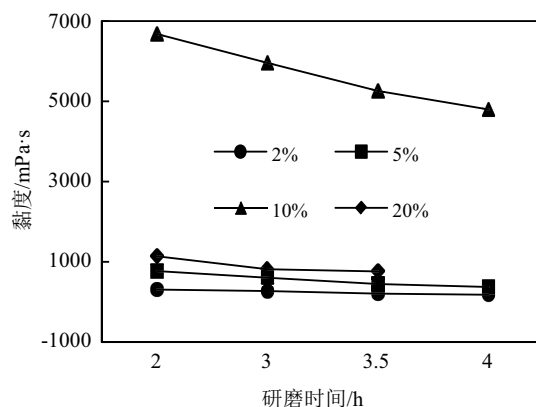


图2 不同纤维添加比例下复合防油剂制备过程中的黏度变化

由图3的光学显微镜图像显示:与研磨2 h时样品相比,研磨终点时复合防油剂的颗粒分布更均匀,颗粒的透光性更好。这主要是由于研磨过程中体系粒径持续减小,且颗粒表面暴露的羟基增多,进而与周围水分子充分结合所致。同时还可以观察到,随着纤维添加比例的提高,显微镜下复合防油剂的颗粒团聚现象逐渐增多,这可能与纤维经纳米纤维化后,其表面的高负电荷对淀粉颗粒产生的

吸附作用有关。

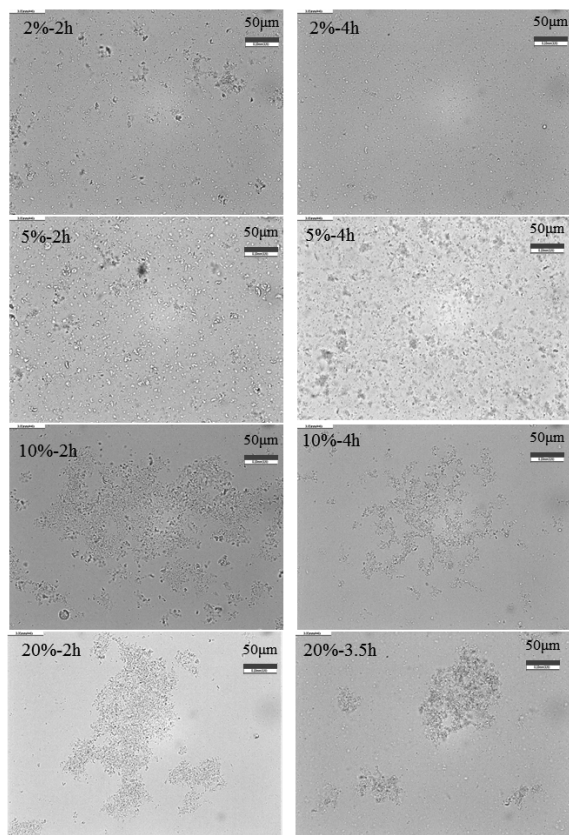


图3 不同纤维添加比例下复合防油剂的光学显微镜照片

2.2 复合防油剂涂布处理后白卡纸的透气度

透气度表征了空气通过纸板的阻力大小,与纸板的孔隙结构有直接的关系。透气度可以在一定程度上表征纸张的阻隔性能,GRÖN和AHLROOS^[14]认为透气度更低的纸张可能获得更好的防油性能,这一点已在文献研究中得到证实^[10,15-16]。不同纤维添加比例下复合防油剂涂布纸板的透气度如图4所示。由图4可以看出:在纤维添加比例相同的条件下,随着研磨时间的延长,涂布纸板的透气度明显下降。以纤维添加比例5%为例,当研磨时间从2h增加到4h时,复合防油剂涂布纸板的透气度由 $0.007 \mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 降至 $0.0008 \mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 。这主要是因为研磨时间增加后,淀粉颗粒和纤维纤丝的粒径逐渐减小,最终达到亚微米尺度;涂布后所形成的涂膜结构更加致密,纸板表面的孔隙通道大幅减少,进而阻碍空气透过。

此外,在相同研磨时间(粒度相似)条件下,涂布纸板的透气度随着纤维添加比例从2%提高到10%呈现明显的下降趋势。以研磨2h实验组为

例,纤维添加比例由2%增至10%时,涂布纸板的透气度从 $0.033 \mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 降至 $0.003 \mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$,降幅同样达一个数量级;当纤维添加比例提升至20%时,涂布纸板的透气度则略有上升。这可能是由于纤维添加比例提高后,研磨后的纤维纤丝能够提供更多的结合点,涂布后能够得到更加致密的涂层,且更大比例的纤维纤丝也能够增加涂层的弯曲通道,达到更好的空气阻隔性;而当纤维添加比例达到20%时,过量纤维易发生团聚,影响了涂布后涂层的致密性,从而使涂层的阻隔能力稍有下降。

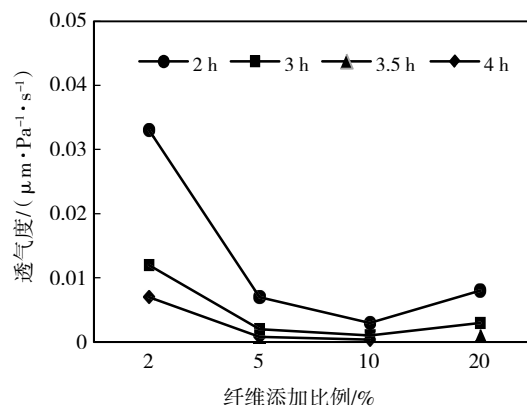


图4 不同纤维添加比例下复合防油剂涂布纸板的透气度

研磨终点时不同纤维添加比例下淀粉-纤维基复合防油剂涂布纸板表面的SEM照片如图5所示。由图5可以看出:涂布后仍然能够清晰地看到纸板表面的纤维纹路,这说明复合防油剂涂层整体呈现较好的透光性。同时可以观察到,纸板表面的孔隙已经被涂层完全封闭;随着纤维添加比例从2%依次提高到10%,涂布纸板表面涂层的细腻度随之提高,涂层的致密度同步上升,但当纤维添加比例达到20%后,涂布纸板表面涂层的细腻度和致密度均略有下降。上述表观形貌特征,进一步佐证了前文关于涂布纸板透气度的变化规律。

2.3 复合防油剂涂布纸板的防油等级

不同纤维添加比例及研磨后复合防油剂体系粒径对涂布纸板防油等级的影响如图6所示,其中复合防油剂体系的粒径通过研磨时间来控制。由图6可以看出:当纤维添加比例在2%~10%区间时,随着纤维添加比例的增加,在相似的复合防油剂粒径条件下,涂布纸板的防油等级整体呈上升趋势。这可能是由于,研磨后的纤维纤丝以其高形态比和高比表面积加强了淀粉颗粒形成的膜结构,且增加

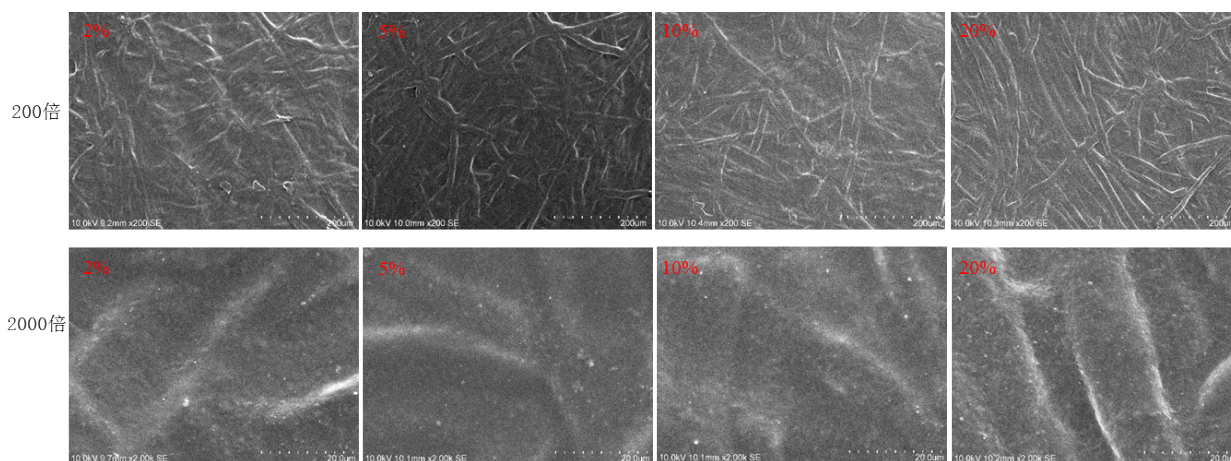


图5 研磨终点时不同纤维添加比例下复合防油剂涂布纸板表面的SEM照片

了涂层的弯曲通道,使油滴更难通过涂层。其中,当纤维添加比例为5%和10%时,涂布纸板的防油等级基本相当,可以达到8级;而当纤维添加比例提升至20%时,防油等级则有小幅下降。推测这一现象的原因在于,20%的高纤维比例下,研磨解离后的纤维纤丝表面带有大量电荷,易吸附淀粉颗粒形成部分絮聚团,破坏涂层的致密性,导致防油能力降低。图5所示研磨终点时不同纤维添加比例下复合防油剂涂布纸板表面的SEM照片也证明了这一点。

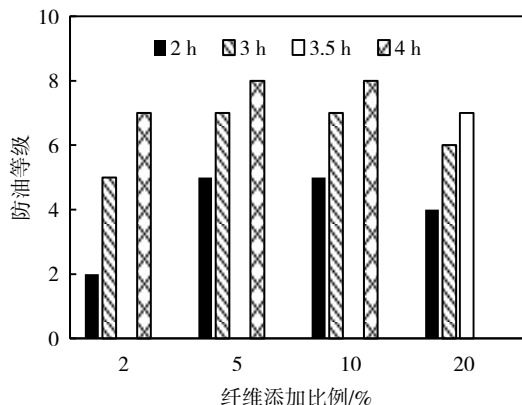


图6 不同纤维添加比例下复合防油剂涂布纸板的防油性能

另外,从图6还可以看到:在纤维添加比例相同的条件下,随着研磨时间的延长,复合防油剂涂布纸板的防油等级逐步提高。以纤维添加比例2%为例,当研磨时间从2 h延长到4 h时,涂布纸板的防油等级从2级提高到7级T。这可能与研磨时间延长后更小尺寸的淀粉颗粒与纤维纤丝在涂布后更容易形成结构更加致密的涂层有直接关系。

常见食品防油包装的防油等级要求为5~8级^[17],市售防油淀粉糊化后,在相同涂布条件下的防油等级为5级。可见,本文制得的淀粉-纤维基复合防油剂在防油食品包装中是有应用前景的。

3 结论

本文采用研磨法制备淀粉-纤维基复合防油剂并应用于纸质食品防油包装。制备过程中的纤维添加比例、研磨时间等对所制得复合防油剂的粒径、黏度、微观形态都有较大影响,进而使涂布纸板表现出不同的防油性能。

(1)当纤维添加比例在2%~10%区间时,研磨3 h后各组样品的粒径下降曲线基本重合;研磨4 h后,3组样品的中位粒径都达到300 nm左右。复合防油剂的体系黏度随着纤维添加比例的提高而增大,当纤维添加比例达到20%时,体系黏度过高导致研磨难以进行,因此该比例不适合实际生产。

(2)在3.5 g/m²的涂布量下,除纤维添加比例20%外,随着纤维添加比例的提高和研磨时间的延长(粒度下降),涂布纸板的透气度呈明显的下降趋势;其中,当纤维添加比例为5%、研磨时间为4 h时,涂布纸板的透气度最低,为0.000 8 μm/(Pa·s)。

(3)当纤维添加比例在2%~10%区间时,涂布纸板的防油等级随研磨时间的延长(粒径减小)和纤维添加比例的提高呈上升趋势;除纤维添加比例为2%、研磨时间为2 h的样品外,其余样品均可满足常见防油包装的防油等级要求。在实际应用中可综合考量体系黏度与防油等级需求,选择合适的研磨方案。

参考文献:

- [1] 叶孟廷. 纳米纤维素基功能性涂覆材料的制备及其应用研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2023.
- [2] 张雪, 张红杰, 程芸, 等. 纸基包装材料的研究进展、应用现状及展望[J]. 中国造纸, 2020, 39(11): 53-69.
- [3] 徐冰冰, 杨国超, 张求慧. 纸质食品包装材料防水防油改性的研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(3): 107-115.
- [4] 余军生, 卢诗强, 杨丽, 等. 改性防油淀粉在防油功能纸张上的应用[J]. 造纸与科学, 2012, 31(6): 76-78.
- [5] 翟红周, 吴江瑞. 无氟防油淀粉JT-3260在防油纸生产中的应用[J]. 中华纸业, 2023, 44(1): 77-79.
- [6] 王立东, 刘婷婷, 寇芳, 等. 球磨研磨对绿豆淀粉颗粒结构及性质的影响[J]. 中国食品添加剂, 2016(7): 167-173.
- [7] 刘晓飞, 李祥, 连洁, 等. 淀粉纳米颗粒的制备及应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(21): 480-486.
- [8] 王加福. 超细淀粉粒子的制备及其在纸张涂布中的应用[D]. 北京: 中国制浆造纸研究院, 2016.
- [9] 喻弘, 张正茂, 张秋亮, 等. 球磨处理对3种淀粉特性的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 30-33.
- [10] 陈通. 微纳米纤维素防油阻隔纸的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [11] Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Grease resistance test for paper and paperboard: T559 cm-22[S]. Atlanta, USA: TAPPI, 2022.
- [12] 葛洲. 微/纳米纤维素纤维的绿色制备及其增强应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2025.
- [13] 李育飞, 白绘宇, 王玮, 等. 不同形态的纳米晶纤维素的制备及其性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2015, 23(4): 9-15.
- [14] GRÖN J, AHLROOS J. Influence of base paper filler content and pre-calendering on metered film press coating - part I: a coating process study[C]//Proceedings of the TAPPI coating and papermakers conference. Atlanta, USA: TAPPI, 1998.
- [15] AULIN C, GÄLLSTEDT M, LINDSTRÖM T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 559-574.
- [16] 陈通, 盛杰, 谢俊贤, 等. 涂布型食品防油防溶剂纸的制备与表征[J]. 包装工程, 2020, 41(7): 98-106.
- [17] 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.

Preparation of Starch-fiber Based Composite Oil Repellent and Its Application in Oil-resistant Food Packaging Paperboard

WEN Hui¹, ZHANG Ruijuan^{2,3}, SU Yanqun^{2,3}, XIA Fei^{2,3}

(1.Guangdong Guanhao High-tech Co., Ltd., Zhanjiang 524072, China; 2.China National Pulp and Paper Research Institute Co., Ltd., Beijing 100102, China; 3.National Engineering Lab for Pulp and Paper, Beijing 100102, China)

Abstract: In this paper, starch and hardwood chemical pulp were used as raw materials to prepare starch-fiber based composite oil repellents by grinding. The particle sizes, viscosities and microstructures of the composite oil repellents obtained by grinding under different conditions were investigated, and the oil-proof performance of paperboards coated with the repellents was evaluated. The results showed that when the fiber addition proportion was 5%, the composite oil repellents after grinding for 4 hours were more suitable for coating in terms of particle size, viscosity and microstructure, and could achieve a better oil repellent effect after coating. For the composite oil repellents prepared under this condition, the median particle size (D_{50}) could reach approximately 300 nm with a viscosity of 370 mPa·s; meanwhile, the air permeability of the paperboards coated with this composite oil repellents decreased to 0.000 8 $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$, and the oil resistance grade could reach level 8.

Key words: grinding starch; fiber; air permeability; oil-proof performance

(责任编辑:常涛)