

食品包装安全研究

壳聚糖类纸张防油剂的制备及应用

彭慧, 龙柱

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要:以壳聚糖/淀粉复配防油剂制备了食品抗油包装材料,研究了制备条件对其性能的影响。结果表明:纸张的抗油脂值随防油剂质量分数、防油剂用量的增加而增大;用阳离子淀粉取代部分壳聚糖制备的复合防油剂,完全可以达到单一壳聚糖防油剂的效果,从而可以降低生产成本。

关键词:壳聚糖;纸张抗油性;阳离子淀粉;食品包装

中图分类号: TB484.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)01-0012-06

Preparation and Application of Chitosan Type Paper Oil-proof Agent

PENG Hui, LONG Zhu

(Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The oil repellent paper was prepared by using chitosan and cationic starch to produce oil and grease resistant material for food packaging. The influence of preparation condition on performance of the material was studied. The results showed that the oil and grease resistance of paper increases with mass fraction of oil repellent agent; the composite oil repellent agent prepared by substituting partial chitosan with cationic starch can achieve the same effect as pure chitosan and reduce production cost.

Key words: chitosan; oil and grease resistance of paper; cationic starch; food packaging

随着经济的发展和生活水平的提高,人们越来越重视日用品的安全性、功能性和环境友好性。在日常用纸方面,防油性纸张的应用领域越来越广,特别是食品防油性包装方面,不仅要求具有抗油作用,更要求包装材料不能引起食品污染及环境污染。赋予纸张防油性性能的传统方法是在纸张上层覆盖塑料薄膜。这种纸塑包装材料很难在自然界中降解,容易造成环境污染,与食品直接接触时,其内部存留的污染物会通过吸收、溶解、扩散等过程向食品发生迁移,对人类健康和环境造成一定程度的危害^[1-3]。近年来大量采用含氟聚合物纸张防油剂,虽然解决了降解和再回收的难题,然而在生产过程中产生的全氟辛酸(PFOA)会持久存在于环境中,具有生物储蓄性并对人体有害,并且不可能从含氟防油剂中清除PFOA^[4-5]。目前已在世界各地的人体内发现PFOA,加拿大科学家发

现,这类食品包装防油剂可致血液污染^[6]。欧盟、美国对PFOA问题已经有严格的限定指标,含氟类防油剂很难通过欧盟和美国这方面的环保监测,国外已于2000年停止这类产品的生产^[7],我国还在大量使用含氟类防油剂用于防油纸的生产。

壳聚糖是仅次于纤维素的自然界中含量第二丰富的物质,经甲壳素脱乙酰基后制得。壳聚糖可生物降解、无毒、对环境无污染,目前广泛应用于医药环保、纺织、造纸等领域。壳聚糖与纤维素之间的相容性及强的作用力给其在造纸工业的应用奠定了理论基础^[8]。壳聚糖中的氨基在酸性条件下的正电荷与脂肪或脂质的负电荷结合,故能阻止脂肪或脂质的转移^[9-10],将壳聚糖与海藻酸钠复配对纸张进行防油处理,能达到氟类防油剂同等的效果,但壳聚糖和海藻酸钠的价钱高昂,且在处理过程中的黏度过高,不利

收稿日期: 2012-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(31270633);江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 彭慧(1987-),女,江西人,江南大学硕士生,主攻功能纸和造纸助剂研究。

通讯作者: 龙柱(1966-),男,博士,江南大学教授、博士生导师,主要从事制浆造纸技术和生物质综合利用研究。

于实际生产^[7]。

笔者以自制的壳聚糖类防油剂和壳聚糖/阳离子淀粉复配防油剂制备可抗拒油脂渗透的食品类包装用纸,以在不引起食品 and 环境污染的前提下,达到食品包装需要的抗油脂效果,同时降低生产成本和防油剂的黏度。

1 实验

1.1 原料

进口漂白针叶木化学浆,打浆度为 13 °SR,浸泡 4 h 后打浆至 80 °SR 备用;壳聚糖(CS),工业品,脱乙酰度大于 90% (质量分数,后同),国药集团化学试剂有限公司;阳离子淀粉,25 °C 下质量分数为 1% 时黏度为 12 mPa · s;蓖麻油(上海日昊化工有限公司);乙酸、甲苯、正庚烷、正己烷,均为分析纯试剂。

1.2 仪器

GBJ-A 型纤维标准解离器(长春小型试验机厂); ZQJ1-B- II 型纸样抄取器(陕西科技大学机械厂); ZQYC- II 型油压机(陕西科技大学机械厂); WS-SD 色度白度计(温州仪器仪表有限公司); Su1510 扫描电镜(日本日立公司 HITACH)。

1.3 方法

1.3.1 制备方法

1) 浆料准备→抄片→压榨→烘干→表面施胶→烘干→检测。其中基纸定量为 70 g/m²。基纸表面施胶处理后,经恒温恒湿处理 24 h,称定量,确定涂布纸的涂布量。

2) 防油剂的制备。阳离子淀粉糊化:向反应器中加入 90.0 g 水,将 10.0 g 阳离子淀粉倒入其中,并缓慢搅拌,升温至 95 °C,保温搅拌 0.5 h,得到 10% 阳离子淀粉糊化液。

壳聚糖类防油剂的制备:向反应器中加入(0.3% ~0.8%)乙酸溶液,将壳聚糖倒入其中,并搅拌至完全溶解,分别配制质量分数为 0.3% ~0.8% 的壳聚糖类防油剂。

壳聚糖/阳离子淀粉复配防油剂的制备:将适量阳离子淀粉糊化液倒入反应器中,按比例加入壳聚糖、乙酸、交联剂和稀释水,搅拌至充分溶解,经处理得到一定质量分数的复配防油剂。

2 种防油剂均为淡黄色透明液体,室温下黏度为 7 ~25 mPa · s,质量分数为 0.3% ~10%。

1.3.2 电镜分析

用 SEM 电镜分析防油剂处理前后纸张的表面形态。

1.3.3 Oil Kit Test 方法

采用目前防油纸及防油纸板工业通用的一种称为“油滴实验(Oil Kit Test-TAPPI T 559 pm—96)”的国际测试方法^[11]。这种方法是利用 12 种不同表面张力的液体(见表 1),测定纸品的抗油脂性能,是一种高效、快速、非机械的测试方法。

表 1 Oil Kit 试验液体的组成及其表面张力
Tab.1 Components and surface tension of Oil Kit test liquid

编号	蓖麻油 质量/g	甲苯体积 /mL	庚烷体积 /mL	表面张力 /(N · m ⁻¹)
1	969.0	0	0	0.0345
2	872.1	50	50	0.0327
3	775.2	100	100	0.0293
4	678.3	150	150	0.0254
5	581.4	200	200	0.0250
6	484.5	250	250	0.0241
7	387.6	300	300	0.0232
8	290.7	350	350	0.0228
9	193.8	400	400	0.0225
10	96.9	450	450	0.0225
11	0	500	500	0.0224
12	0	450	550	0.0220

其测定步骤是^[12]:将每一种油从 2.54 cm 的高度滴落到待测纸品上,15 s 后用干净的棉球轻轻擦拭。油滴渗透到纸张内部会使其变暗,表示抗油性没有达到这种油滴代表的等级,没有产生渗透这一现象,且编号最高的那一号,即代表被测纸品的抗油脂值。每组试样做 5 次试验,其间不相差 0.5 级,取平均值作为该纸品的抗油脂值。

在典型的包装应用中,纸品遇到的油脂的表面张力都在 0.027 ~0.033 N/m 之间。为安全起见,用于食品包装的抗油纸品的抗油脂值应为 5 ~8 级^[13]。

2 结果与讨论

2.1 防油剂的质量分数对纸张抗油脂性能的影响
防油剂质量分数对纸张黏度和抗油脂性能的影响见图 1(涂布量为 1.2 g/m²),可以看出,随着防油

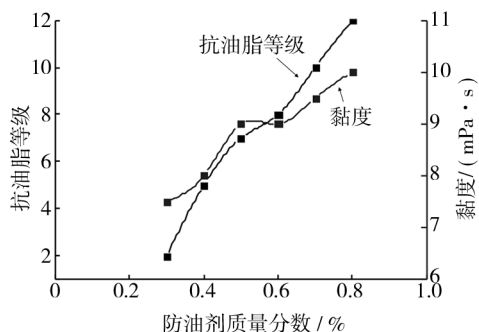


图1 防油剂质量分数对黏度和纸张抗油脂性能的影响

Fig. 1 Effect of oil repellent agent mass fraction on viscosity and paper's oil and grease resistance

剂质量分数的增加,纸张的黏度和抗油脂能力都随之增大。当防油剂质量分数由 0.3% 增加至 0.8% 时,防油剂黏度由 7.5 mPa · s 增大至 10.0 mPa · s,纸张的抗油脂等级从 2 增大至 12。这是因为随着防油剂质量分数的提高,防油剂的黏度增高,防油剂渗透到纸张内部而流失的量减少,防油剂在纸张表面成膜效果更好。固定防油剂涂布量为 1.2 g/m²,当防油剂质量分数为 0.4% 时,纸张的抗油脂等级已达到 5,在食品包装抗油纸品的安全抗油脂值的范围(5 ~ 8)内。对于抗油脂纸来说,抗油脂效果越大越好,但提高防油剂质量分数引起的黏度增高会导致纸张表面涂布不均匀,也不利于实际生产中机器的运作。出于成本的考虑,以及防油剂黏度的考虑,在满足产品抗油脂效果的同时,应尽量降低壳聚糖的质量分数。

固定防油剂质量分数为 0.4%,对基纸进行不同涂布量的处理,检测纸张的抗油脂性能,结果见图 2。

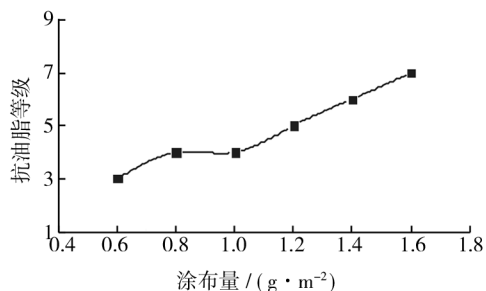


图2 防油剂涂布量对纸张抗油脂性能的影响

Fig. 2 Effect of coating dosage of oil repellent agent on paper's oil and grease resistance

随着涂布量由 0.6 g/m² 增加到 1.6 g/m²,纸张的抗油脂等级从 3 上升到 7,纸张抗油脂等级随着涂布量的增大而增大。

2.2 防油剂配比和用量对纸张抗油脂性能的影响

壳聚糖可以单独使用,也可以与其他施胶剂共同使用,阳离子淀粉用于表面施胶有利于提高纸张的表面强度,是目前理想的表面施胶剂^[14]。用壳聚糖和阳离子淀粉复配防油剂对纸张进行表面施胶来考察其防油性能。对不同比例(质量比)的壳聚糖和阳离子淀粉进行复配,采用表面施胶法,将复配后得到的防油剂用于基纸的表面处理,检测处理后纸张的抗油脂性能。当涂布量为 2.5 g/m²,防油剂质量分数为 1.5% 时,结果见图 3。

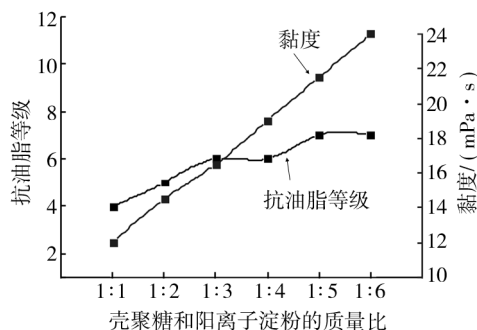


图3 壳聚糖和阳离子淀粉的比例对黏度和纸张抗油脂性能的影响

Fig. 3 Effect of mass ratio of chitosan and cationic starch on paper's oil and grease resistance

从图 3 可以看出,随着防油剂中阳离子淀粉所占比例的增大,防油剂的抗油脂等级和黏度都逐步增大,但抗油脂等级的增大趋势远远比不上黏度的增大趋势。食品包装抗油纸品的安全抗油脂等级为 5 ~ 8 级,实验中壳聚糖和阳离子淀粉的质量比为 1:2 时,防油剂的抗油脂等级达到了 5,已满足食品包装抗油纸品的安全要求。考虑到黏度过高不利于表面施胶,固定壳聚糖和阳离子淀粉的质量比为 1:2。得到的抗油脂等级为 5 的防油纸上防油剂用量(烘干经恒温恒湿处理后,单位面积涂布纸的质量减去基纸的质量计算而得)为 2.5 g/m²,其中壳聚糖的有效值占其中的 1/3,为 0.83 g,而由图 1 可知,不含阳离子淀粉的防油剂制得的同等级的防油纸上壳聚糖的有效值为 1.20 g,壳聚糖的使用量降低了 31%。市场上壳聚糖的售价约是阳离子淀粉的 5 倍,复合防油剂中增加的阳离子淀粉用量的价格低于降低的壳聚糖用量的价格。在防油剂中添加阳离子淀粉不仅能提高防油剂的抗油脂等级,而且能降低其生产成本。

复合防油剂质量分数和涂布量对纸张抗油脂性

能的影响见图4(壳聚糖和阳离子淀粉的质量比为1

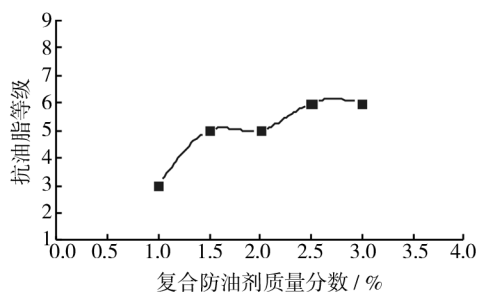


图4 复合防油剂质量分数对纸张抗油脂性能的影响

Fig. 4 Effect of composite oil repellent agent mass fraction on paper's oil and grease resistance

: 2;涂布量为 2.5 g/m^2)和图5(壳聚糖和阳离子淀

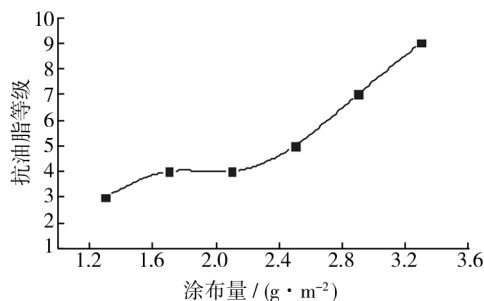


图5 复合防油剂涂布量对纸张抗油脂性能的影响

Fig. 5 Effect of composite oil repellent agent dosage on paper's oil and grease resistance

粉质量比为1:2,防油剂质量分数为1.5%),可知壳聚糖和阳离子淀粉比例和涂布量一定时,防油剂质量分数的提高使抗油脂等级有所提高;壳聚糖和阳离子淀粉比例和防油剂质量分数一定时,抗油脂等级随着涂布量的增大而增大。这是因为在干燥过程中阳离子淀粉在纸张的表面可以形成一层薄膜^[15],薄膜的厚度随着涂布量的增加而增加。虽然阳离子淀粉不能作为防油剂,但随着其用量的增加,形成的薄膜不仅有效阻止壳聚糖渗透到纸张内部,还可对油脂表现出一定的抵抗能力。阳离子淀粉还能改善纸张各种强度,是提高纸张抗油脂能力的重要组成部分^[16]。

2.3 干燥温度对纸张抗油脂性能的影响

固定壳聚糖与阳离子淀粉的质量比为1:2,复合防油剂质量分数为1.5%,涂布量为 2.5 g/m^2 ,分析干燥温度对施胶后纸张的抗油脂性能的影响,见图6。随着干燥温度的增加,纸张的抗油脂性能逐渐下降。这主要是因为纸张的抗油脂性能受防油剂成膜情况的影响,而在聚合物乳液成膜过程中,成膜温度

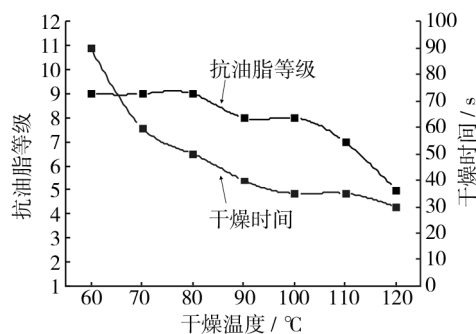


图6 干燥温度对纸张抗油脂性能的影响

Fig. 6 Effect of drying temperature on paper's oil and grease resistance

直接影响膜的性能^[17]。研究表明^[18],升温或热处理有利于乳液的成膜。当成膜温度升高到一定程度时,高分子链段会发生相互滑动,此时的成膜速度虽然加快,然而覆盖在纸张表面的膜在干燥过程中,随着水分的不断蒸发和膜层的不断收缩而容易破裂,不能形成连续致密的薄膜。从图6可知,干燥温度从60℃上升至80℃,纸张的抗油脂等级均为9,但干燥时间逐步递减,温度升至70℃时,干燥时间下降最大,减少了烘干成本。基纸施胶后,选用70℃的干燥温度,不仅满足了高的抗油脂性能,而且还降低了烘干成本。

2.4 干燥时间对纸张抗油脂性能的影响

采用上述实验确定的实验参数,考察不同干燥时间对纸张抗油脂性能的影响,见图7。由图7知,随着

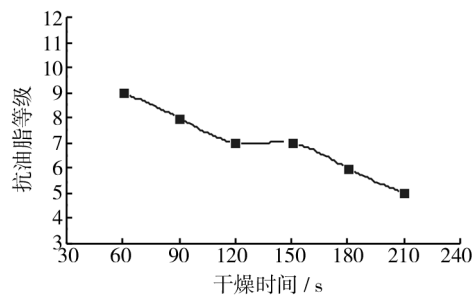


图7 干燥时间对纸张抗油脂性能的影响

Fig. 7 Effect of drying time on paper's oil and grease resistance

干燥时间的增加,纸张的抗油脂性能也逐渐降低,原因如同干燥温度对抗油脂效果的影响。升温或热处理有利于乳液的成膜。但热处理时间延长,覆盖在纸张表面的膜在干燥过程中随着水分的不断蒸发和膜层的不断收缩而容易破裂,不能形成连续致密的薄

膜^[18]。干燥时间低于 60 s 时,纸张无法烘干。由此可确定制备抗油脂纸时,采用表面施胶法处理后的纸张干燥时间最好是 60 s。

2.5 环境温度和湿度对纸张抗油脂性能的影响

为了考察环境温度及湿度对纸张抗油脂性能的影响,将施胶烘干后的纸张分别放置在不同的环境温度和湿度中一段时间,然后检测纸张的抗油脂值,结果分别见图 8 和 9,可知放置在 20 ℃ 和相对湿度

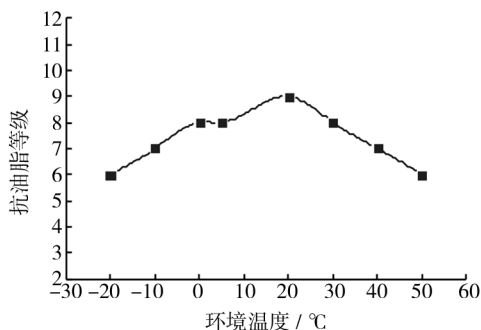


图 8 环境温度对纸张抗油脂性能的影响
Fig. 8 Effect of ambient temperature on paper's oil and grease resistance

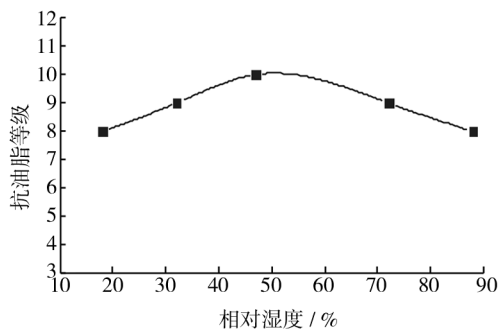


图 9 环境湿度对纸张抗油脂性能的影响
Fig. 9 Effect of ambient humidity on paper's oil and grease resistance

47% 的环境中,纸张的抗油脂性能最好。

2.6 施胶前后的纸张 SEM 电镜分析

经过壳聚糖、阳离子淀粉施胶处理后的纸张纤维排列更加紧密,填充了纤维之间的空隙,并在纸张表面形成一层连续的薄膜,见图 10。壳聚糖使纸张具有抗油脂性能,阳离子淀粉在纸张表面形成一层薄膜,从而降低壳聚糖向纸张内部的渗透,能达到更好的抗油脂效果。阳离子淀粉能使纸张纤维紧密结合在一起,缩小纤维空隙,改善了纸张的物理性能。

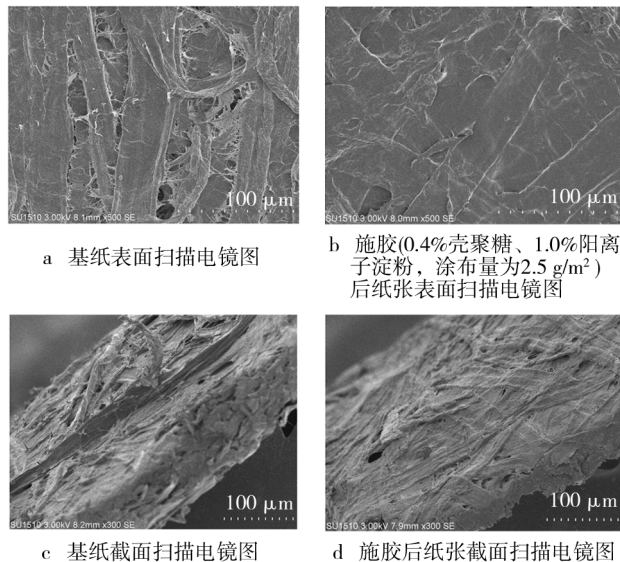


图 10 施胶前后的纸张 SEM 电镜分析

Fig. 10 SEM analysis of paper before and after sizing treatment

3 结论

采用壳聚糖制备防油剂对基纸采用施胶法进行处理,所得纸张具有抗油脂性能,可用于食品抗油脂包装领域。在防油剂中加入阳离子淀粉可提高纸张的抗油脂能力。经 SEM 电镜分析,壳聚糖、阳离子淀粉处理后的纸张纤维排列更加紧密,填充了纤维之间的空隙。在干燥过程中阳离子淀粉在纸张的表面可以形成一层薄膜,从而降低壳聚糖向纸张内部的渗透,能达到更好的抗油脂效果。虽然阳离子淀粉不能作为抗油脂剂,但随着其用量的不断增加,形成的薄膜对油脂表现出一定的抵抗能力。且阳离子淀粉价格相对于壳聚糖来说很低廉,且能改善纸张特性,是提高纸张抗油脂能力的重要组成部分。

在抗油脂纸的制备过程中,防油剂的质量分数、用量以及壳聚糖和阳离子淀粉的比例对纸张的抗油脂值都有影响,实验确定的最佳配方为:壳聚糖和阳离子淀粉质量比为 1 : 2,防油剂质量分数为 1.5%,涂布量为 2.5 g/m²,在抗油脂纸张干燥过程中,干燥时间和温度的最佳值分别为 60 s 和 70 ℃;此外,所制得的抗油脂纸的存放和使用的最佳环境为:相对湿度 47%,温度 20 ℃。

参考文献:

[1] 黄秀玲,王永国,李明,等.有限厚纸塑复合包装材料中

- 化学物迁移预测模型及实验验证[J]. 包装工程, 2011, 32(11): 8-11.
- HUANG Xiu-ling, WANG Yong-guo, LI Ming, et al. Migration Prediction Model of Chemical Substances from Limited Thickness Paper Plastic Packaging Material and Verification [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(11): 8-11.
- [2] 秦蓓. 塑料食品包装材料安全性研究现状[J]. 包装工程, 2011, 32(19): 33-37.
- QIN Bei. Progress of Plastic Food Packaging Safety Research[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(19): 33-37.
- [3] 郭春海, 薄海波, 贾海涛, 等. 食品接触材料 PVC 中 32 中增塑剂在 4 种食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(7): 9-16.
- GUO Chun-hai, BO Hai-bo, JIA Hai-tao, et al. Research for Migration Rule of 32 Kinds of Plasticizer in Food Contact PVC Film to Four Kinds of Food Simulants[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7): 9-16.
- [4] 朱红祥, 王双飞, 杨崎峰. 纸张防油剂研究进展[J]. 纸和造纸, 2003(4): 31-33.
- ZHU Hong-xiang, WANG Shuang-fei, YANG Qi-feng. Development of Researches on Greaseproof Agents[J]. Paper and Paper Making, 2003(4): 31-33.
- [5] 李刚辉, 阿尔吐克, 何战友, 等. 含氟无皂乳液纸张防油剂的制备及应用[J]. 中华纸业, 2010, 31(12): 21-24.
- LI Gang-hui, AERTUKE, HE Zhan-you, et al. Preparation and Application of Fluorinated Acrylate Copolymer Emulsifier-Free Emulsion as Paper Oil-proof Agent [J]. China Pulp & Paper Industry, 2010, 31(12): 21-24.
- [6] 朱伟青. 加拿大科学家发现食品包装中防油剂可致血液污染[J]. 上海化工, 2010(12): 48.
- ZHU Wei-qing. Canadian Scientists Found Oil Repellent of Food Packaging Cause Blood Pollution[J]. Shanghai Chemical Industry, 2010(12): 48.
- [7] HAM-PICHAVENT F, SÈB G, PARDON P, et al. Fat Resistance Properties of Chitosan-based Paper Packaging for Food Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2005(61): 259-265.
- [8] 陈金文, 黄六莲, 陈礼辉, 等. 壳聚糖用于纸张染色[J]. 纸和造纸, 2012, 31(5): 51-55.
- CHEN Jin-wen, HUANG Liu-lian, CHEN Li-hui, et al. Application of Chitosan on Paper Dyeing[J]. Paper and Paper Making, 2012, 31(5): 51-55.
- [9] JUMAA M, MÜLLER B W. Physicochemical Properties of Chitosan-lipid Emulsions and Their Stability During the Autoclaving Process [J]. International Journal of Pharmaceutics, 1999(183): 175-184.
- [10] SHU X Z, ZHU K J. Controlled Drug Release Properties of Ionically Cross-linked Chitosan Beads; The Influence of Anion Structure [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002(23): 217-225.
- [11] TAPPI, T 559 pm-96, Grease Resistance Test for Paper and Paperboard[S].
- [12] BROWN R W. Development of a Novel Grease Resistant Functional Coating for Paper-based Packaging and Assessment of Application by Flexographic Press[D]. USA: Univ of North Texas, 2004.
- [13] 李德军, 刘军钦. 氟类抗油抗脂剂的作用机理及其应用[J]. 造纸化学品, 2003, 22(5): 51-57.
- LI De-jun, LIU Jun-tai. The Reaction Theory and Application of Fluoric Oil/Grease Repellent [J]. Paper Chemicals, 2003, 22(5): 51-57.
- [14] 陈梅燕, 刘温霞. 阳离子淀粉在表面施胶中的应用与进展[C]//2007(第十四届)全国造纸化学品开发应用技术研讨会论文集. 上海: 2007(第十四届)全国造纸化学品开发应用技术研讨会, 2007: 84-85.
- CHEN Mei-yan, LIU Wen-xia. Application and Development of Cationic Starch in Surface Sizing [C]//Proceedings of China Paper Chemicals and Application Conference Memoir 2007 (14th). Shanghai: Proceedings of China Paper Chemicals and Application Conference, 2007 (14th), 2007: 84-85.
- [15] 王芳, 陈港, 方志强. 表面施胶淀粉与合成表面施胶剂协同作用的研究[J]. 造纸科学与技术, 2009, 28(6): 56-60.
- WANG Fang, CHEN Gang, FANG Zhi-qiang. Study on Synergistic Effect of Surface Sizing Starch and Synthesized Surface Sizing Agent [J]. Paper Science & Technology, 2009, 28(6): 56-60.
- [16] 张莉. 淀粉成膜性和疏水性对表面施胶包装纸的影响[J]. 中国印刷与包装研究, 2009(12): 69-70.
- ZHANG Li. Effects of Film Forming and Hydrophobic Properties of Starches on Surface Sized Packaging Paper [J]. China Printing and Packaging Study, 2009(12): 69-70.
- [17] 王革, 胡惠仁, 赵广锡. 玻璃化温度和成膜温度对苯乙烯-丙烯酸聚合乳液表面施胶剂应用的影响[J]. 中国造纸, 2007, 26(12): 20-22.
- WANG Ge, HU Hui-ren, ZHAO Guang-xi. The Effect of the Glass Transition Temperature and the Film Forming Temperature on the Application Performance of Styrene-acrylic Emulsion Surface Sizing Agent [J]. China Pulp & Paper, 2007, 26(12): 20-22.
- [18] WINNIK M A. Interdiffusion and Crosslinking in Thermoset Latex Films [J]. Journal of Coating Technology, 2002, 74(925): 49-63.