双醛壳聚糖/阳离子淀粉施胶剂的抗油脂性能

周刚[1,2]，吕勇[1]，宋词[1]，魏先福[2]
（1.义乌工商职业技术学院，义乌 322000；2.北京印刷学院，北京 102600）

摘要：目的 提高包装纸的环保性及抗油脂性能。**方法** 通过高碘酸钠选择性氧化壳聚糖(CTS)来制备双醛壳聚糖(D-CTS)，将双醛壳聚糖与阳离子淀粉(CS)进行复配来制备 D-CTS/CS 施胶剂，然后将 D-CTS/CS 施胶剂在手抄纸上进行涂布，测试涂布纸的抗油脂性能。利用表面接触角仪来分析抗油脂的作用机理。**结果** 复合施胶剂中，当双醛壳聚糖质量分数为 0.3%，干燥温度为 80 ℃，干燥时间为 50 s，pH 值为 5.5～6.5 时，涂布纸抗油脂性能最好，抗油脂指数最高能达到 10。**结论** 纸张表面经过该施胶剂处理后，纸张表面静电作用以及成膜性能都得到了提高，从而阻碍了油滴在纸张中的渗透，使抗油脂性能得到了增强。

关键词：双醛壳聚糖；施胶剂；涂布纸；抗油脂性能
中图分类号：TB484.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2016)23-0013-05

Grease Resistance of Sizing Agent of Dialdehyde Chitosan/Cationic Starch

ZHOU Gang[1,2], *LYU Yong*[1], *SONG Ci*[1], *WEI Xian-fu*[2]
(1.Yiwu Industrial & Commercial College, Yiwu 322000, China;
2.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the environmental friendliness and grease resistance of the packaging paper. The dialdehyde chitosan (D-CTS) was prepared from the selective oxidized chitosan through sodium periodate. Sizing agent D-CTS/CS was obtained by mixing dialdehyde chitosan (D-CTS) with cationic starch (CS). Then, the grease resistance of the coated paper was tested by applying the sizing agent D-CTS/CS on the handmade paper. The surface contact angle instrument was adopted to analyze the function mechanism of grease resistance. In the process of mixing the sizing agent, when the mass fraction of dialdehyde chitosan was 0.3%, drying temperature was 80 ℃, drying time was 50 s and pH was 5.5～6.5, the grease resistance of coated paper was the best and the maximum grease resistance index could reach 10. After the paper surface is processed with sizing agent, both the electrostatic interaction of paper surface and the film-forming property are improved. In such case, the oil drop can be prevented from permeating into the paper, so that the grease resistance will be strengthened.

KEY WORDS: dialdehyde chitosan; sizing agent; coated paper; grease resistance

纸质包装材料具有来源广泛、绿色环保、使用成本低、易加工等优点，非常适合用作食品的包装材料[1]。纸张主要由纤维素组成，直接用于食品包装时，抗油脂性能较差，在纸基表面进行真空镀铝、覆膜或涂布含氟聚合物后，能显著提高纸张抗油脂性能，但上述工艺所制造的包装材料绿色环保性差，

收稿日期：2016-07-19
基金项目：国家自然科学基金（31270633）；浙江省教育厅访问工程师校企合作项目（FG2014126）
作者简介：周刚（1981—），男，黑龙江齐齐哈尔人，义乌工商职业技术学院讲师，北京印刷学院访问工程师，主要研究方向为印刷包装材料及工艺。

很难被回收利用，在欧盟等发达国家，已明确禁止该类包装材料的生产使用[2]。天然有机物在水中进行溶解，然后联机涂布，在纸基表面形成阻隔层，从而提高纸张抗油脂性能，这是一种非常有应用前景的方法[3]。阳离子淀粉生产成本低，可广泛应用在纸张表面的施胶涂布，来提高纸张的力学性能和表面平滑度。单独使用阳离子淀粉在纸张表面进行涂布，纸张表面往往疏松多孔，表面成膜性及阻隔性较差，达不到食品包装的抗油脂要求[4]。壳聚糖是甲壳素脱乙酰化的产物，自然界中来源广泛。同时，壳聚糖具有阳离子的氨基，分子链排列紧凑、结晶度高，抗菌性能、阻隔性能及抗油脂性能都较好，非常适合应用于食品包装[5—9]。相对于淀粉等其他天然有机物而言，壳聚糖生产成本比较高。由于壳聚糖的相对分子质量一般在 20 ~ 60 万，只有在较高涂布量时，纸张的抗油脂性能及阻隔性能才能达到使用要求，因此直接将壳聚糖作为纸张表面施胶剂时，成本过高，限制了其在食品包装材料中的应用[10—13]。

壳聚糖经过高碘酸钠的选择性氧化，形成醛基，能大大增强与其他天然生物高分子的复配性能。将制备的 D-CTS 和 CS 混合复配，制成施胶剂 D-CTS/CS，能降低壳聚糖使用成本，同时能显著提高纸张抗油脂性能，达到一般食品包装的抗油脂要求。

1 实验

1.1 材料

主要材料：壳聚糖，脱乙酰度为 91%，国药集团；高碘酸钠、NaOH、盐酸，分析纯，国药集团；阳离子淀粉，取代度为 0.037，上海国民淀粉；纸浆，漂白针叶木浆，加拿大北木纸浆公司。

1.2 方法

1.2.1 D-CTS/CS 施胶剂的制备

1）阳离子淀粉糊化。取 20 g 阳离子淀粉加入 500 mL 的三口圆底烧瓶中，放入水浴中进行加热，95 ℃下持续搅拌 0.5 h，得到质量分数为 10%的 CS 糊化液。

2）D-CTS 的制备。主要按照 Vold 等[14]所采用的改性方法，将 4 g 已制备的 D-CTS（氧化度为 32.3%）加入 396 g 水中，机械搅拌 0.5 h，制成 D-CTS 水溶液（质量分数为 1%）。

3）D-CTS/CS 复合施胶剂的制备。将 10 g 的 CS 糊化液倒入 500 mL 三口圆底烧瓶中，加入不同质量的 D-CTS 溶液，通过 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl，来控制混合液的 pH 值，加入去离子水至 100 g，在 95 ℃水浴中恒温机械搅拌 1 h，最后制得 D-CTS/CS 施胶剂。

1.2.2 抄片涂布

先将漂白针叶浆板放入水中进行浸泡，然后在 PFI 型立式磨浆机上进行打浆，边打浆边测试，使纸浆的打浆度达到 80，停止打浆。加水打浆后，配成质量分数为 0.2%的浆料，抄片，纸张定量为 80 g/m^2。

将制备的 D-CTS/CS 复合施胶剂在抄张的纸张表面进行涂布，压榨干燥（干燥温度为 85 ℃），抗油脂纸张制备工艺见图 1。为了研究施胶剂成分对纸张性能的影响，通过涂布次数来控制纸张施胶剂涂布量为 3.5 g/m^2。

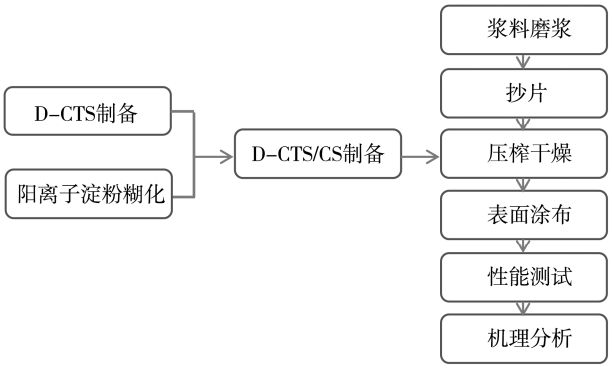


图 1 抗油脂涂布纸的制备工艺

Fig.1 The preparation process of the coated paper with fat resistance properties

1.3 性能测试

1）纸张抗油脂性能。纸张抗油脂测试采用标准油滴测试方法[15]，该测试方法具有操作简单、检测速度快等优点，是防油纸及纸板工业常用的一种测试方法。该方法根据不同配比的表面张力液体在纸张表面渗透的差异，来检测纸张的抗油脂性能。12 种不同表面张力的液体组成见表 1。

2）纸张表面接触角。利用德国 Kruss 公司的 DSA100 接触角测试仪，来测定液体石蜡的纸张表面接触角变化，纸样测试宽度为 15 mm，长度为 100 mm。

表 1　纸张抗油脂实验中 12 种不同表面张力液体的组成
Tab.1 Components of twelve KIT reagent mixtures

试剂序号	蓖麻油质量/g	庚烷体积/mL	甲苯体积/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	550	450	0.0220

2　结果与讨论

2.1　D-CTS 含量

在 D-CTS/CS 施胶剂中，CTS 和 D-CTS 的质量分数对涂布纸抗油脂指数影响变化见图 2，其中 D-CTS 的氧化度为 32.3%。为了进一步研究施胶剂中双醛壳聚糖对涂布纸抗油脂性能的影响，选择壳聚糖作为参考对象。从柱状图 2 中可以分析得到，随着壳聚糖质量分数增加到 0.5%，涂布纸抗油脂指数从 5 缓慢增加到 7。当 D-CTS 质量分数增加到 0.3%，涂布纸抗油脂指数从 5 快速上升到 10。当 D-CTS 质量分数从 0.3% 继续增加时，涂布纸抗油脂指数几乎不变。此时 D-CTS 与 CS 交联程度较高，继续增加 D-CTS 的质量，对成膜性能影响较小。说明在相同涂布量的条件下，使用含有 D-CTS 的施胶剂涂布纸比使用含壳聚糖的施胶剂涂布纸具有更优异的抗油脂效果。

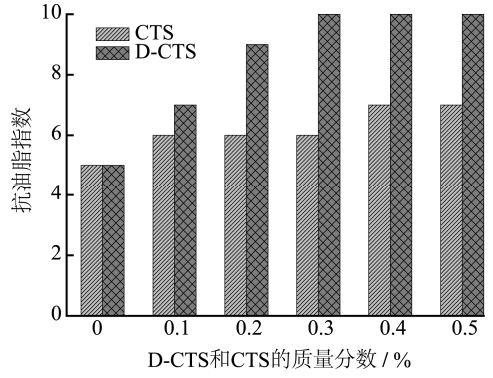


图 2　CTS 和 D-CTS 的质量分数对抗油脂指数的影响
Fig.2 Effect on kit test numbers of concentrations of CTS and D-CTS

2.2　干燥温度及干燥时间

在压榨干燥过程中，涂布纸干燥温度和干燥时间对抗油脂指数的影响见表 2。由表 2 分析可得，压榨干燥中，干燥温度在 60 ~ 80 ℃范围内，达到相同抗油脂指数时，干燥温度越高，所需干燥时间越短。当干燥温度升高到 60 ℃时，所需干燥时间较长，达到 90 s，随着干燥温度继续升高，干燥时间逐渐减少。干燥温度对涂布纸抗油脂指数有较大的影响。当干燥温度在 60 ~ 80 ℃时，抗油脂指数最高，达到 10。当干燥温度继续增加，涂布纸抗油脂指数下降。过高的干燥温度容易导致涂布后的纸张表面出现开裂，因此，压榨干燥过程中选择干燥温度为 80 ℃、干燥时间为 50 s 较为合适。

表 2　干燥条件对抗油脂指数的影响
Tab.2 Effect on kit test numbers of drying conditions

干燥温度/℃	干燥时间/s	抗油脂指数
60	90	10
70	60	10
80	50	10
90	40	9
100	35	9
110	30	9
120	30	8

2.3　D-CTS/CS 施胶剂的 pH 值

施胶剂中 pH 值对抗油脂指数影响见图 3，由图 3 可知，施胶剂的 pH 值对涂布纸的抗油脂指数影响显著。当施胶剂的 pH 值在 4 ~ 5.5 时，涂布纸抗油脂指数从 8 上升到 10。当 pH 值从 5.5 增加到 6.5 时，涂布纸抗油脂指数一直维持在 10。继续增大施胶剂 pH 值，涂布纸抗油脂性能下降。当施胶剂的 pH 值在 5.5 ~ 6.5 时，涂布纸抗油脂指数最高。

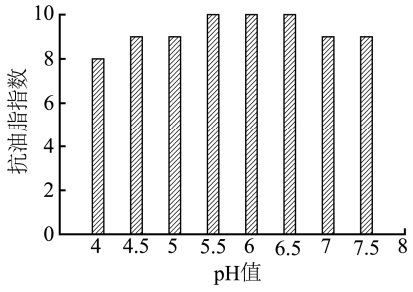
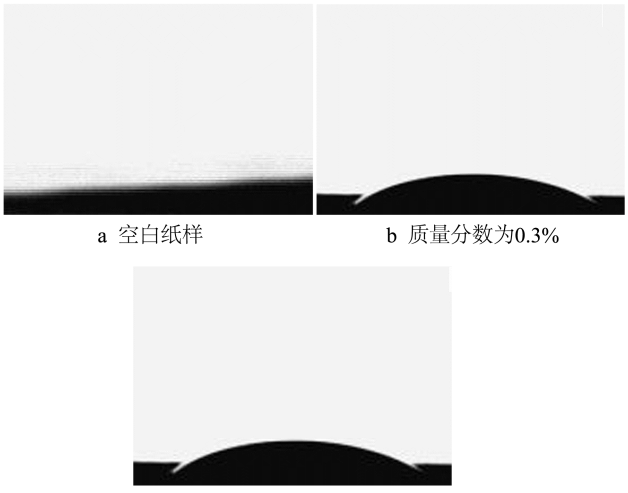


图 3　施胶剂中 pH 值对抗油脂指数的影响
Fig.3 Effect of different pH value in sizing agents on kit test numbers

D-CTS 中的氨基呈较强的正电荷性，与油脂及油酸物质有较强的静电作用，阻碍油脂和油酸物质往纸张内部渗透。此外，当 pH 值在 5.5 ~ 6.5 时，能提高 D-CTS 与阳离子淀粉间的相容性。压榨干燥时，两者在纸张表面交联程度较高，提高了施胶剂在纸张表面的成膜性能。

2.4　涂布纸抗油脂机理分析

液体石蜡与不同 D-CTS 含量施胶剂涂布纸样的接触角截面见图 4，接触时间对涂布纸表面接触角的影响见图 5。从图 4a 可以看到，在空白纸样表面，液体石蜡迅速铺展，此时接触角为 0。当涂布质量分数为 0.3%和 0.5%的 D-CTS 施胶剂后，液体石蜡与纸张表面接触角分别为 25.44°和 27.43°，表明施胶剂中 D-CTS 含量的增加能阻碍液体石蜡的铺展，从而使液滴与纸张表面的接触角增加。当液滴接触时间从 0.1 s 变化到 0.5 s 时，2 种不同 D-CTS 含量的施胶纸样接触角分别下降了 2.07°和 1.17°。涂布后纸页表面接触角明显增加，表明涂布后的纸页表面能下降。随着接触时间的增加，D-CTS 含量高的施胶纸表面接触角下降值较小，表明纸页表面对油滴存在一定的附着作用。吕勇等[16—17]利用 FTIR 和 SEM 方法对壳聚糖涂布纸表面抗油脂机理进行的分析表明，壳聚糖带正电荷的氨基基团对油滴具有静电吸附作用，且生物高分子施胶剂容易在纸页表面交联成膜，提高了对油脂的阻隔性能。



a 空白纸样　　b 质量分数为0.3%

c 质量分数为0.5%

图 4　液体石蜡与不同 D-CTS 含量施胶剂涂布纸样的接触角截面

Fig.4 Wettability on the surface of papers coated by different sizing agents

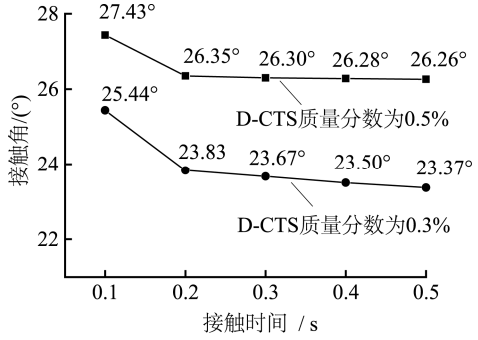


图 5　接触时间对涂布纸表面液体石蜡接触角的影响

Fig.5 Effect on contact angle between fluid wax and papers coated by sizing agents

3　结语

经 D-CTS/CS 复合施胶剂涂布后的纸样，随着干燥温度的升高，抗油脂性能呈先增加后降低的变化。在 D-CTS/CS 复合施胶剂中，双醛壳聚糖质量分数为 0.3%、干燥温度为 80 ℃、干燥时间为 50 s、pH 值为 5.5 ~ 6.5 时，涂布纸抗油脂性能最好，抗油脂指数最高能达到 10。

经 D-CTS/CS 复合施胶剂涂布后的纸样表面，纸页表面能下降。当接触时间在 0.1 ~ 0.5 s 内，D-CTS 含量高的施胶纸表面接触角下降值较小。随着施胶剂中 D-CTS 含量的增加，纸张表面静电作用以及成膜性能都得到了提高，抗油脂性能增强。

参考文献：

[1] NASSAR M A, EL-SAKHAWY M, MADKOUR H M F, et al. Novel Coating of Bagasse Paper Sheets by Gelatin and Chitosan[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2014, 29(4): 741—746.

[2] FERNANDES S, FREIRE C, SILVESTRE A, et al. Production of Coated Papers with Improved Properties by Using a Water-Soluble Chitosan Derivative[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(14): 432—438.

[3] KHWALDIA K, BASTA A H, ALOUI H, et al. Chitosan-caseinate Bilayer Coatings for Paper Packaging Materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99(1): 508—516.

[4] 徐会霞，颜进华，李雁．阳离子淀粉乳化性能的研究[J]．纸和造纸，2012, 31(1): 47—50.
XU Hui-xia, YAN Jin-hua, LI Yan. Study on Emulsifying Properties of Cationic Starch[J]. Paper and Paper Making, 2012, 31(1): 47—50.

[5] 王建清，付振喜，金政伟．肉桂壳聚糖涂膜处理对草莓保鲜的研究[J]．包装工程，2009, 30(8): 42—45.
WANG Jian-qing, FU Zhen-xi, JIN Zheng-wei. Study of

Strawberry Preservation with Cinnamon Oil and Chitosan Coating[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(8): 42—45.

[6] 薛琼, 向贤伟, 黄曦平. 碘化壳聚糖-淀粉复合膜对芒果保鲜效果的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(2): 20—23.
XUE Qiong, XIANG Xian-wei, HUANG Xi-ping. Study on Effect of Chitosan Iodide Starch Film on Mango Preservation Effect[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(2): 20—23.

[7] MEI J, GUO Q, WU Y, et al. Evaluation of Chitosan-Starch–Based Edible Coating to Improve the Shelf Life of Bod Ljong Cheese[J]. Journal of Food Protection, 2015, 78(7): 1327—1334.

[8] CHOUNOU N, CHOULIARA E, MEXIS S F, et al. Shelf Life Extension of Ground Meat Stored at 4 ℃ Using Chitosan and an Oxygen Absorber[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2013, 48(1): 89—95.

[9] LYU Y, LONG Z, SONG C, et al. Preparation of Dialdehyde Chitosan and Its Application in Green Synthesis of Silver Nanoparticles[J]. BioResources, 2013, 8(4): 6161—6172.

[10] 吕勇, 宋词, 龙柱, 等. 不同脱乙酰度壳聚糖制备及涂布纸包装性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(11): 1—4.
LYU Yong, SONG Ci, LONG Zhu, et, al. Preparation of Chitosan with Different Degree of Deacetylation Value and Packaging Performance of Its Coated Paper, 2013, 34(11): 1—4.

[11] PEREIRA V A, ARRUDA I N Q, STEFANI R. Active Chitosan/PVA Films with Anthocyanins from Brassica Oleraceae (Red Cabbage) as Time–Temperature Indicators for Application in Intelligent Food Packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2015(3): 180—188.

[12] DAVIDOVICH-PINHAS M, DANIN-POLEG Y, KASHI Y, et al. Modified Chitosan: A Step Toward Improving the Properties of Antibacterial Food Packages[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2014, 1(2): 160—169.

[13] TEO P S, CHOW W S. Water Vapour Permeability of Poly (Lactic Acid)/Chitosan Binary and Ternary Blends[J]. International Journal of Applied Science and Technology, 2014, 7(1): 23—27.

[14] VOLD I, CHRISTENSEN B. Periodate Oxidation of Chitosans with Different Chemical Compositions[J]. Carbohydrate Research, 2005(4): 679—684.

[15] T 559 pm-96, Grease Resistance Test for Paper and Paperboard[S].

[16] 吕勇. 选择性氧化壳聚糖衍生物制备及在造纸中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
LYU Yong. Preparation of Selective Oxidation Chitosan Derivatives and Applications in Paper Making[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.

[17] SHEN J, FATEHI P, NI Y. Biopolymers for Surface Engineering of Paper-Based Products[J]. Cellulose, 2014, 21(5): 3145—3160.