

研究论文

无氟有机硅乳液改善纸浆模塑包装材料 防水防油性能研究

张海艳^{1,2,3} 张红杰^{1,3,*} 程芸^{1,3} 焦婷^{1,2,3} 张雪^{1,3} 张文晖²(1. 中国制浆造纸研究院有限公司, 北京, 100102; 2. 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津, 300457;
3. 制浆造纸国家工程实验室, 北京, 100102)

摘要: 以竹材化学浆和针叶木化学浆为原料制备纸浆模塑包装材料, 分别将无氟有机硅乳液(En和B9)及阳离子淀粉(CS)复配改性的无氟有机硅乳液(CE3/1-B9)喷涂于纸浆模塑包装材料表面, 并对喷涂前后纸浆模塑包装材料的防水防油及耐温性能进行评价。结果表明, 未改性的En和B9均不能使纸浆模塑包装材料同时具有较好的防水防油及耐温性能; 当有机硅乳液总用量为 5 g/m^2 时, 喷涂CE3/1-B9的纸浆模塑包装材料水接触角在5 min内仅降低 7° , 吸水性(Cobb30值)由 508 g/m^2 降至 3 g/m^2 , 防油等级(Kit值)为8~9, 耐温性能大幅提升; 喷涂CE3/1-B9纸浆模塑餐碗的水接触角在5 min内仅降低 $4^\circ\sim 5^\circ$, Cobb30值为 $5\sim 10\text{ g/m}^2$, Kit值为6~8, 且具备较好的耐温性能。

关键词: 有机硅乳液; 纸浆模塑; 防水性能; 防油性能; 耐温性能

中图分类号: TS761.7

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2022.03.94

2020年初, 国家发改委等相关部门印发了有关“限塑令”的相关条例, 随着该“限塑令”的实施, “以纸代塑”为纸质包装行业带来了新的发展机遇。在绿色包装方面, 纸浆模塑包装^[1-3]具备可回收利用、可完全生物降解、在生产过程中无废水和废气排出等优势, 但纸浆模塑包装材料对油和水的阻隔性能^[4-5]有待改善。纸质包装行业在“以纸代塑”的推动下也迎来了新的挑战和目标, 如食品纸浆模塑包装领域需要材料具备较好的防水防油性能, 以期能够替代一次性塑料餐盒。

由于含氟类防油剂^[6-9]内微量的全氟辛酸(PFOA)和全氟辛酸磺酸盐/酯(PFOS)会转移到食品内部, 对人体有致癌风险, 现阶段对于无氟类防油剂的研究和应用成为纸质包装行业面临的一大挑战。无氟防水防油剂^[10]中最常用的是: 有机硅类防水防油剂、丙烯酸酯类防水防油剂、生物聚合物类防水防油剂等。有机硅^[11-12]本身是一种惰性材料, 也是地球上元素储量紧随氧之后排在第二位的材料, 其生物安全性、耐热性能、阻隔性能均可弥补纸质包装的一些缺陷。

以硅氧键($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)为骨架组成的聚硅氧烷^[13-15]是应用较广的一类有机硅, 其主链具有无机物二氧化硅的无毒、无污染、无腐蚀等性能, 侧链中因含有机基团而具有优良的疏水性能, 特殊的结构使其同时具有无机材料和有机材料的综合性能。

本课题围绕2种新型无氟有机硅乳液(En和B9)在纸基包装材料中的应用效果开展实验, 探究其对纸浆模塑包装材料的防水防油性能的影响; 采用阳离子淀粉(CS)对En和B9进行复配改性并用于纸浆模塑餐碗表面, 以期达到理想的防水防油及耐温效果。

1 实验

1.1 原料及仪器

1.1.1 原料

竹材化学浆(Z浆)、针叶木化学浆(S浆), 均取自浙江某造纸企业; En, 北京银合汇新材料科技有限公司; B9, 埃肯有机硅有限公司; CS, 广西农垦明阳生化集团股份有限公司; 蓖麻油、正庚烷、甲

收稿日期: 2022-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(项目编号: 32171727; 32001276)。

作者简介: 张海艳, 女, 1996年生; 硕士; 主要研究方向: 纸基绿色食品包装材料研发。

*通信联系人: 张红杰, 博士, 正高级工程师; 主要研究方向: 天然植物纤维基食品包装材料; E-mail: hongjiezhang@cnppri.com。

苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;葵花籽油,秦皇岛金海食品工业有限公司;商品纸浆模塑餐碗(圆碗状),斯道拉恩索集团。En和B9的基本参数如表1所示。

表1 En和B9的基本参数

Table 1 Basic parameters of En and B9

有机硅乳液	外观	固含量/%	离子性
En	半透明白色液体	29	非离子
B9	白色乳液	41	非离子

1.1.2 实验仪器

P40130 瓦利打浆机、95587 打浆度仪、P95933 Cobb 吸水性测定仪,奥地利 PTI 公司;BBS-2 凯塞纸页成型器,德国 Estamit GmbH 公司;2575-Z 鼓式干燥器、多功能挤压机,日本 KRK 公司;MD300-30T 层压试验机,临安丰源电子有限公司;DJ2/500 电子天平,常熟市百灵天平仪器有限公司;DSA20 接触角测定仪,德国 KRUSS GMBH;S-3400N 扫描电子显微镜(SEM),日立先端科技股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纸浆模塑包装材料的制备

1.2.1.1 打浆

参照 GB/T 24325—2009 对 ZS 混合浆(竹材化学浆:针叶浆=65:35,质量比)打浆至 26°SR。

1.2.1.2 纸浆模塑包装材料的成型与定型

将打浆后的浆料纤维配置到合适的浓度,混合均匀后利用纸页成型器抄造定量为 500 g/m²的纸浆模塑湿坯;然后,利用挤压机对纸浆模塑湿坯进行挤压脱水定型,以提高纤维间结合力。将一部分湿坯转移到平面模具中,另一部分湿坯转移到圆碗型立体模具中,进行高温热压干燥,最终使纸浆模塑包装材料的干度达 95% 左右。平面结构的纸浆模塑包装材料样品便于检测防油处理后的吸水性能等指标;立体结构的纸浆模塑餐碗样品主要用于验证无氟防油技术解决方案的可行性。

1.2.1.3 纸浆模塑包装材料表面处理

为了尽量减少在平面结构和立体结构纸浆模塑包装材料样品表面操作上的人为误差,本课题采取实验室自制雾化喷涂装置,将无氟防油助剂喷涂于纸浆模塑包装材料的表面,并置于 75℃ 的烘箱中干燥。

1.2.2 纸浆模塑包装材料的性能测试

将纸浆模塑包装材料样品放置于恒温恒湿实验室处理 24 h,然后检测其防水防油等性能,同时观察材料表面形态变化。

1.2.2.1 防水性能

Cobb 值测定:按照 GB/T 1540—2002 裁样(样品直径 125 mm),采用 Cobb 吸水性测定仪测定试样的 Cobb 值(Cobb30 (g/m²),测试时间为 30 s),每组平行样品测 5 张,结果取平均值^[14]。

水接触角测定:用双面胶将纸浆模塑包装材料样品固定在载玻片上,采用接触角测定仪测定 5 min 的动态接触角。每组平行样品测 5 张,结果取平均值。

1.2.2.2 防油性

按照 GB/T 22805.2—2002 测定纸浆模塑包装材料样品的 Kit 值。先取中间编号的 Kit 溶液,在离试样测试面约 10 mm 高度处滴 1 滴 Kit 溶液,15 s 后迅速用吸收纸擦去多余溶液,并立即检查测试区域。如果测试区域变暗则用较低编号的 Kit 溶液重复实验,直到测试终点不再出现(如果测试溶液滴到的区域变暗即到达测试终点)。以不出现测试终点的 Kit 溶液的最大编号作为该试样的防油等级。

1.2.2.3 耐温性能测试

热水渗透性测试:按照 GB/T 36787—2018 对纸浆模塑包装材料样品进行测试。将立体结构纸浆模塑包装材料样品放在衬有滤纸的平板上,将 (95±5)℃ 热水倒入样品中,静置 30 min,观察样品有无变形,样品背面有无阴渗或渗漏现象。因样品内外温差引起的底部出现水蒸气凝结现象的不视为阴渗、渗漏。

热油渗透性测试:按照 GB/T 36787—2018 对纸浆模塑包装材料样品进行测试。将立体结构纸浆模塑包装材料样品放在衬有滤纸的平板上,将 (95±5)℃ 热油倒入样品中,静置 30 min,观察样品有无变形,以及样品背面是否出现油印。

1.2.2.4 SEM 分析

将纸浆模塑包装材料样品粘贴在导电胶带上,喷金处理后进行 SEM 分析,观察防油处理前后纸浆模塑包装材料表面形态的变化。加速电压为 5 kV,放大倍数为 200 倍。

2 结果与讨论

2.1 En和B9用量对纸浆模塑包装材料防水性能的影响

En和B9用量对纸浆模塑包装材料水接触角的影响如图1所示。由图1可知,随着En和B9用量的增加,纸浆模塑包装材料的水接触角初始值增大,同时,5 min内水接触角的减小值随其用量的增加而减小。从图1还可以看出,En只有在用量达到 15 g/m²时才能使纸浆模塑包装材料具有一定的防水效果,而

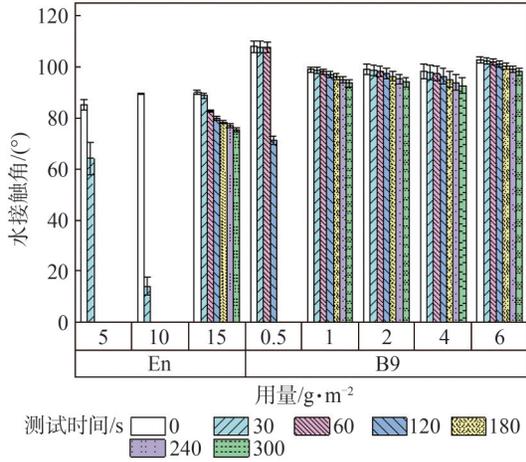


图 1 En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料水接触角的影响
Fig. 1 Effects of En and B9 dosages on water contact angle of molded pulp packaging materials

B9 在用量仅为 1 g/m² 时即可使纸浆模塑包装材料的水接触角初始值达 99°, 且 5 min 内仅减小 5.4°。因此, B9 的防水效果远优于 En。

En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料 Cobb30 值的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 随着 En 和 B9 用量的增加, 纸浆模塑包装材料的 Cobb30 值逐渐减小。此外, 采用较高用量 En 处理后的纸浆模塑包装材料的 Cobb30 值仍高于采用较低用量 B9 处理的纸浆模塑包装材料样品; 当 B9 用量大于 2 g/m² 时, 纸浆模塑包装材料 Cobb30 值随 B9 用量的增加而减小的趋势趋于平缓, 表明 B9 单独使用时的较佳用量为 1~2 g/m², 在此用量内即可达到较好的防水效果。

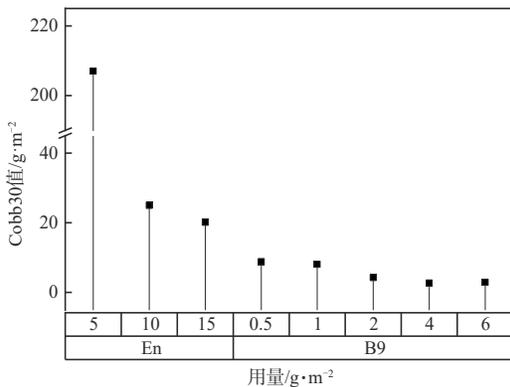


图 2 En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料 Cobb30 值的影响
Fig. 2 Effects of En and B9 dosages on Cobb30 value of molded pulp packaging materials

En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料耐热水性能的影响如图 3 所示, 图中的标注即为热水渗透的范围。从图 3(a) 可明显看出, En 在较高用量下也没起到理想的耐热水作用; 从图 3(b) 可以看出, B9 在用量为 1 g/m² 时即可赋予纸浆模塑包装材料很好的耐热水性能。

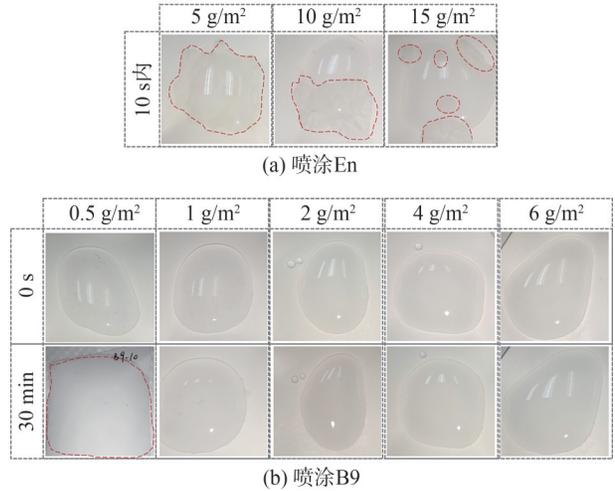


图 3 En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料耐热水性能的影响
Fig. 3 Effects of En and B9 dosages on hot water resistance of molded pulp packaging materials

2.2 En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料防油性影响

En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料防油等级的影响如表 2 所示。由表 2 可知, 与 B9 相比, En 能够赋予纸浆模塑包装材料更好的防油性能, 且其防油等级随 En 用量的增加而增大。单独喷涂 En, 用量为 10 g/m² 时纸浆模塑包装材料的 Kit 值为 8~9, 即达到了纸浆模塑餐具所要求的防油等级。单独喷涂 B9 时, 即使在较高用量下, 纸浆模塑包装材料的 Kit 值也仅为 3 左右, 远达不到食品包装所要求的防油等级。

表 2 En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料防油等级的影响
Table 2 Effects of En and B9 dosages on oil resistance grade of molded pulp packaging materials

有机硅乳液	用量/g·m ⁻²	Kit 值
En	5	4~5
	10	8~9
	15	11~12
B9	0.5	2
	1	2
	2	3
	4	3
	6	3

En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料耐热油性能的影响如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 当 En 用量达 10 g/m² 时, 纸浆模塑包装材料仅在喷涂不均匀和弯折处出现少量的热油渗透点, 其他区域表现出较好的耐热油性能。由图 4(b) 可知, 当 B9 用量增加到 6 g/m² 时, 纸浆模塑包装材料仍有少量热油渗透点。

2.3 复配改性的有机硅乳液对纸浆模塑包装材料防水防油性影响

淀粉具有很好的成膜性, 成膜性对于提升纸浆模

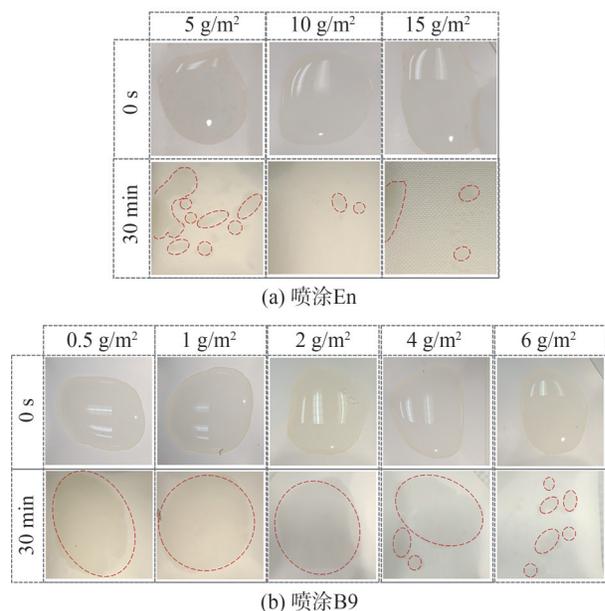


图 4 En 和 B9 用量对纸浆模塑包装材料耐热油性的影响
Fig. 4 Effects of En and B9 dosages on hot oil resistance of molded pulp packaging materials

塑料的防油性能至关重要。为了提高无氟有机硅乳液对纸浆模塑包装材料的防油性能，本课题将 CS 与 En 按 3 : 1 和 4 : 1 进行混合，并将共混液喷涂于纸浆模塑包装材料表面，记为涂层 CE3/1 和 CE4/1。鉴于涂层 CE3/1 和 CE4/1 防水性能较差，在涂层 CE3/1 和 CE4/1 上再喷涂具有一定防水性能的 B9，记为涂层 CE3/1-B9 和 CE4/1-B9。

图 5 为复配改性有机硅乳液对纸浆模塑包装材料水接触角的影响。由图 5 可知，相较于 CE3/1 及 CE4/1，喷涂 CE3/1-B9 和 CE4/1-B9 可使纸浆模塑包装材料表

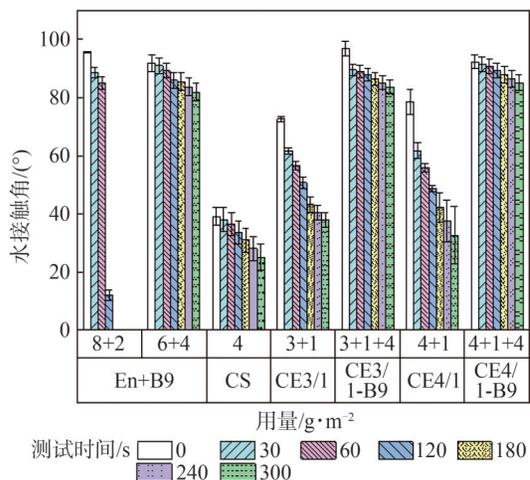


图 5 复配改性有机硅乳液对纸浆模塑包装材料水接触角的影响

Fig. 5 Effect of compound modified organic silicone emulsion on water contact angle of molded pulp packaging materials

面的水接触角在 5 min 内仅降低 7°~13°。这说明喷涂一定量的 B9 可进一步提高经 CE3/1 和 CE4/1 处理后纸浆模塑包装材料的防水性能。

复配改性有机硅乳液对纸浆模塑包装材料 Cobb30 值的影响如图 6 所示。由图 6 可知，CE3/1 和 CE4/1 纸浆模塑包装材料的 Cobb30 值较 En+B9 纸浆模塑包装材料有所提高，这是因为 CS 是亲水性物质，只喷涂 CE3/1 和 CE4/1 无法使纸浆模塑包装材料阻隔水，但再喷涂一层 B9 即可使纸浆模塑包装材料的 Cobb30 值由 30~50 g/m² 降至 2~3 g/m²。

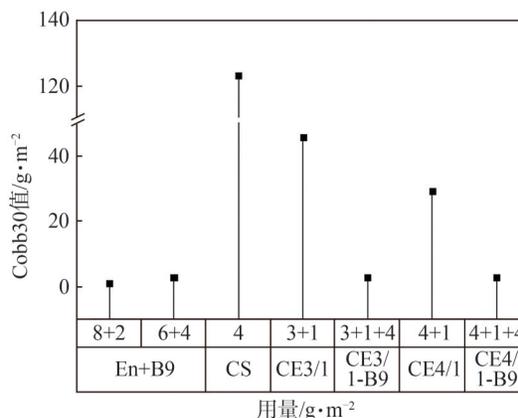


图 6 复配改性有机硅乳液对纸浆模塑包装材料 Cobb30 值的影响

Fig. 6 Effect of compound modified organic silicone emulsion on Cobb30 value of molded pulp packaging materials

表 3 为复配改性有机硅乳液对纸浆模塑包装材料防油等级的影响。由表 3 可知，经 CE3/1-B9 和 CE4/1-B9 处理的纸浆模塑包装材料，在有机硅乳液总用量仅为 5 g/m² 时，其防油等级为 8~9，说明 B9 在 CE3/1 和 CE4/1 的基础上对提高防油性有积极影响。CE3/1-B9 和 CE4/1-B9 在保证纸浆模塑包装材料防油等级不降低的条件下，可将有机硅乳液总用量由 10 g/m² 降至 5 g/m²。

图 7 为复配改性有机硅乳液对纸浆模塑包装材料

表 3 复配改性有机硅乳液对纸浆模塑包装材料防油等级的影响

Table 3 Effect of compound modified organic silicone emulsion on oil resistance grade of molded pulp packaging materials

复配改性有机硅乳液	用量/g·m ⁻²	Kit 值
En+B9	8+2	7~8
	6+4	5~6
CS	4	7
CE3/1	1	8
CE3/1-B9	5	9
CE4/1	1	7~8
CE4/1-B9	5	8~9

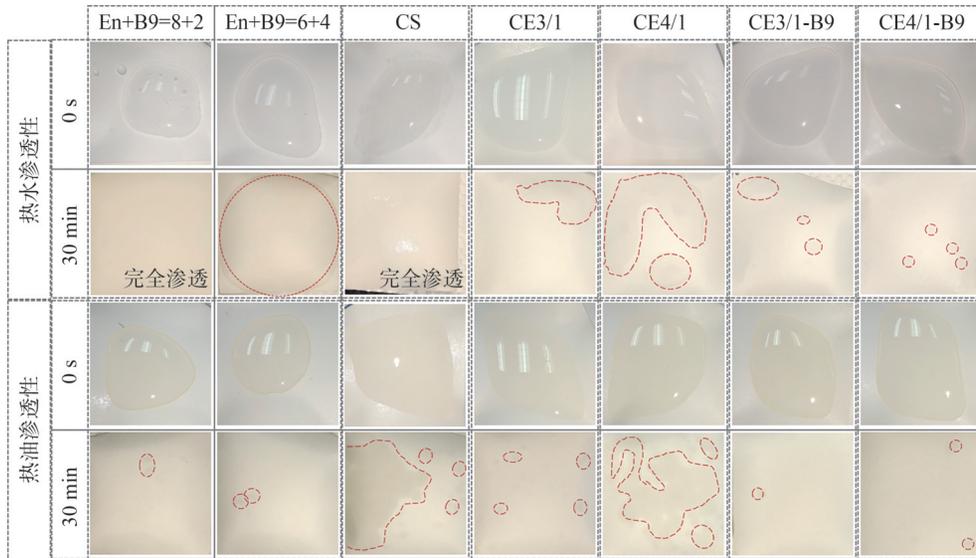


图7 复配改性有机硅乳液对纸浆模塑包装材料耐温性能的影响

Fig. 7 Effect of compound modified organic silicone emulsion on temperature resistance of molded pulp packaging materials

耐温性能的影响。由图7可知，与喷涂 En+B9 相比，喷涂 CE3/1-B9 和 CE4/1-B9 可赋予纸浆模塑包装材料较好的耐热水性能（中间部分出现的3~4处热水渗透点是由于实验室目前使用的喷涂设备不能保证乳液均匀地分布在材料表面引起的）。CE4/1 纸浆模塑包装材料的热油渗透较严重，而 CE3/1-B9 和 CE4/1-B9 纸浆模塑包装材料具有较好的耐热油性能。

2.4 无氟防油技术解决方案在纸浆模塑餐碗中的应用

本课题以实验室自制纸浆模塑餐碗和商品纸浆模塑餐碗（仅经过了防水处理，没有任何防油处理）为实验对象，尝试利用无氟防油技术提高2种圆形餐碗的防油性。喷涂 CE3/1-B9 前后2种纸浆模塑餐碗水接触角的变化如图8所示。从图8可以看出，CE3/1-B9 可显著提高实验室自制纸浆模塑餐碗的防水性能，水接触角在5 min 内仅降低了5°。对于本身具有防水

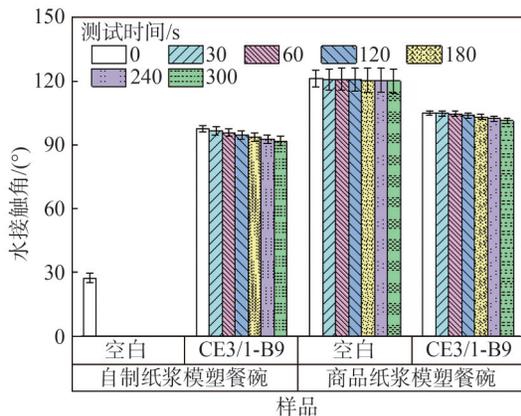


图8 喷涂 CE3/1-B9 前后2种纸浆模塑餐碗水接触角的变化
Fig. 8 Changes in water contact angle of two molded pulp dining bowls before and after spraying CE3/1-B9

性能的商品纸浆模塑餐碗，喷涂 CE3/1-B9 也可进一步降低其水接触角减小幅度，5 min 内水接触角降低4°。

2种纸浆模塑餐碗在喷涂 CE3/1-B9 前后 Cobb30 值的变化如图9所示。由图9可知，实验室自制纸浆模塑餐碗的 Cobb30 值由喷涂 CE3/1-B9 前的 540 g/m² 降至 10 g/m²，即在有机硅乳液总用量为 5 g/m² 时，喷涂 CE3/1-B9 即可使实验室自制纸浆模塑餐碗的吸水性能大幅降低。对于具备一定防水性能的商品纸浆模塑餐碗来说，喷涂 CE3/1-B9 后其 Cobb30 值由 7 g/m² 降至 5 g/m²。

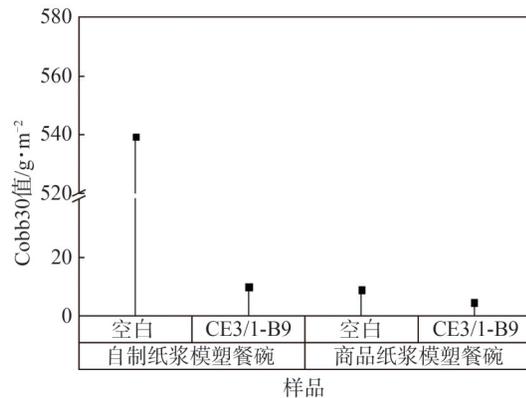


图9 喷涂 CE3/1-B9 前后2种纸浆模塑餐碗 Cobb30 值的变化
Fig. 9 Changes in Cobb30 value of two molded pulp dining bowls before and after spraying CE3/1-B9

喷涂 CE3/1-B9 前后2种纸浆模塑餐碗防油等级的变化如表4所示。由表4可知，喷涂 CE3/1-B9 可提高2种纸浆模塑餐碗的 Kit 值（6~8）。CE3/1-B9 处理后，自制纸浆模塑餐碗的 Kit 值比商品纸浆模塑餐碗的高，这是由于商品纸浆模塑餐碗本身具有较好的防水性

表 4 喷涂 CE3/1-B9 前后 2 种纸浆模塑餐碗防油等级的变化
Table 4 Changes in oil resistance grade of two molded pulp dining bowls before and after spraying CE3/1-B9

纸浆模塑餐碗	涂层	Kit 值
自制	空白	1
	CE3/1-B9	8
商品	空白	1
	CE3/1-B9	6

能，这影响了 CE3/1-B9 在商品纸浆模塑餐碗表面的留着，使得喷涂在商品纸浆模塑餐碗表面上有机硅乳液的实际用量小于理论用量。

喷涂 CE3/1-B9 前后 2 种纸浆模塑餐碗耐温性能的变化如图 10 所示。从图 10 可以看出，30 min 后，空白自制纸浆模塑餐碗整体已被热水浸透，甚至浸湿了碗底的白纸；喷涂 CE3/1-B9 的自制纸浆模塑餐碗仅在边缘部出现了较明显的点渗透现象；对于商品纸浆模塑餐碗，喷涂 CE3/1-B9 前后的耐热水性能均优异。2 种纸浆模塑餐碗在喷涂 CE3/1-B9 前均不具备耐热油性能，喷涂 CE3/1-B9 后的 2 种纸浆模塑餐碗虽在碗底部的边缘区域有部分渗漏，但耐热油性能已大幅提升。

2.5 纸浆模塑包装材料表面形貌及表征

图 11 为喷涂 CE3/1-B9 前后纸浆模塑包装材料表面的 SEM 图。从图 11(a) 可看出，未处理的纸浆模塑包装材料表面呈纤维交错、多孔的网络结构，因此减少纤维间的孔隙是主要且较有效的阻隔油和水的形式^[16-18]。从图 11(b) 和图 11(c) 可以看出，自制和商品纸浆模塑餐碗（二者定量相近）的表面依然呈纤维交错、多孔的网络结构，二者的区别是自制纸浆模塑餐

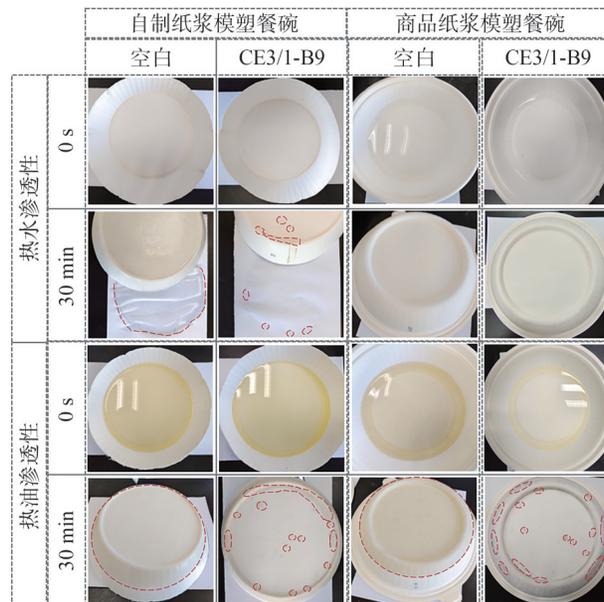


图 10 喷涂 CE3/1-B9 前后 2 种纸浆模塑餐碗耐温性能的变化
Fig. 10 Changes in temperature resistance of two molded pulp dining bowls before and after spraying CE3/1-B9

碗表面的纤维由于实验室自制的模具以及热压定型时所使用的压力较大而成扁平状，而商品纸浆模塑餐碗表面的纤维较蓬松。从图 11(d) 可以看出，喷涂 CE3/1-B9 可以显著减少纸浆模塑抄片表面纤维的孔隙；从图 11(e) 和图 11(f) 可以看出，喷涂 CE3/1-B9 的 2 种纸浆模塑餐碗表面仍有不同程度的纤维痕迹，且商品纸浆模塑餐碗表面纤维痕迹更明显。在这种情况下，覆有涂层 CE3/1-B9 的纸浆模塑抄片和餐碗均具有较好的防水防油性能，这一方面得益于 CS 较好的成膜性，另一方面得益于有机硅自身的耐温性能和阻隔性能等^[19]。

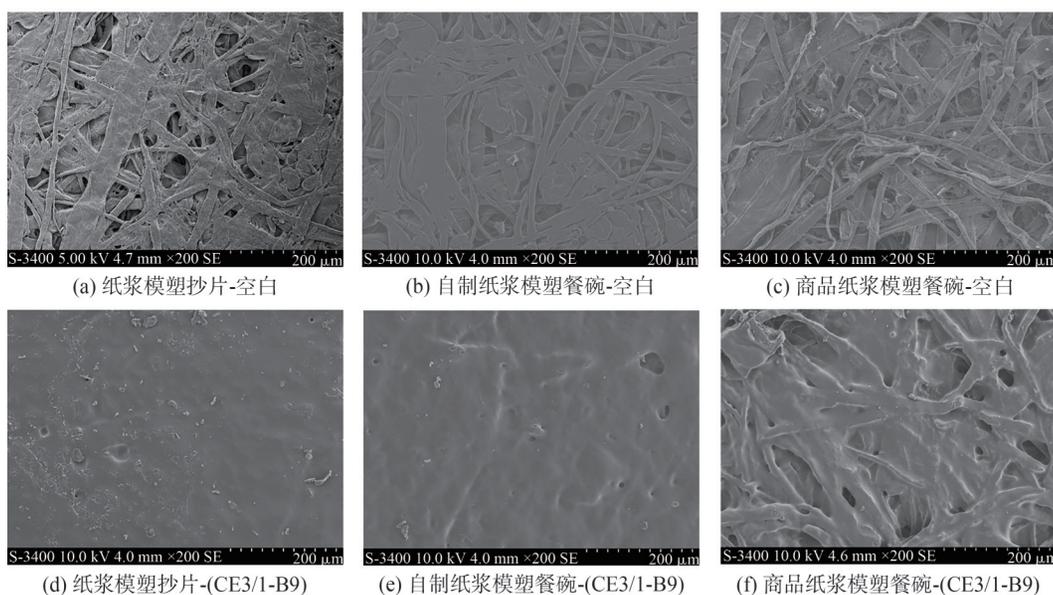


图 11 喷涂 CE3/1-B9 前后纸浆模塑包装材料表面 SEM 图

Fig. 11 SEM images of molded pulp packaging materials surface before and after spraying CE3/1-B9

3 结 论

以竹材化学浆和针叶木化学浆为原料制备纸浆模塑包装材料, 分别将无氟有机硅乳液 (En 和 B9) 及阳离子淀粉 (CS) 复配改性的无氟有机硅乳液 (CE3/1-B9 和 CE4/1-B9) 喷涂于纸浆模塑包装材料表面, 并对喷涂前后纸浆模塑包装材料的防水防油和耐温性能进行评价。

3.1 单独使用 En 或 B9 均不能同时改善纸浆模塑包装材料的防水防油性能, En 只能提高其防油性能, 而 B9 只能赋予其较好的防水性能。同时将 En 和 B9 喷涂于纸浆模塑包装材料表面 (有机硅乳液总用量为 10 g/m^2), 可较好地改善其防水防油性能, 但其耐热水性性能仍较差。

3.2 在有机硅乳液总用量仅为 5 g/m^2 时, 喷涂 CE3/1-B9 和 CE4/1-B9 均能够显著改善纸浆模塑包装材料的防水防油性能及耐温性能。将 CE3/1-B9 喷涂于立体结构的纸浆模塑餐碗表面, 可使纸浆模塑餐碗具有较好的防水防油性能及耐温性能。纸浆模塑包装材料表面的扫描电子显微镜分析结果表明, CS 改性后的有机硅乳液可以发挥 CS 的成膜性以及有机硅乳液自身较优异的耐温性能及阻隔性能, 显著改善纸浆模塑包装材料的防水防油性能及耐温性能。

参 考 文 献

- [1] 费伟民. 不同材质纸浆模塑性能测试与仿真分析[D]. 湖南: 湖南工业大学, 2017.
FEI W M. Test and Simulation Analysis of Pulp Molding Properties of Different Materials[D]. Hu'nan: Hu'nan University of Technology, 2017.
- [2] 刘 丽. 蔗渣本色浆制备纸浆模塑餐具及其防油防水性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
LIU L. Research on the Preparation and Properties of Water Resistant and Oil Resistant Pulp Molding Tableware Made by Bagasse Brown Pulp[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [3] DIDONE M, SAXNEA P, BRILHUIS M E, et al. Moulded Pulp Manufacturing: Overview and Prospects for the Process Technology[J]. Packaging Technology and Science, 2017, 30(6): 231-249.
- [4] HUBBE M A, PRUSZYNSKI P. Greaseproof Paper Products: A Review Emphasizing Ecofriendly Approaches[J]. BioResources, 2020, 15(1): 1978-2004.
- [5] OVASKA S S. Oil and Grease Barrier Properties of Converted Dispersion-coated Paperboards [D]. Finland: Lappeenranta University of Technology, 2016.
- [6] SCHAIDER L A, BALAN S A, BLUM A, et al. Fluorinated Compounds in U. S. Fast Food Packaging[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(3): 105-111.
- [7] SHENG J, LI J, ZHAO L. Fabrication of Grease Resistant Paper with Non-fluorinated Chemicals for Food Packaging[J]. Cellulose, 2019, 26(10): 6291-6302.
- [8] Li Z, RABNAWAZ M. Fabrication of Food-Safe Water-Resistant Paper Coatings Using a Melamine Primer and Polysiloxane Outer Layer[J]. ACS Omega, 2018, 3(9): 11909-11916.
- [9] 葛建楼, 姜祖林, 杨瑞丰, 等. 纸张用含氟防油剂的制备及应用[J]. 中国造纸, 2015, 34(4): 22-25.
GE J L, JIANG Z L, YANG R F, et al. Preparation and Application of Fluorine Containing Oil-proof Agent Used for Paper [J]. China Pulp & Paper, 2015, 34(4): 22-25.
- [10] XIE J X, XU J, CHENG Z, et al. Facile synthesis of fluorine-free cellulosic paper with excellent oil and grease resistance [J]. Cellulose, 2020, 27: 7009-7022.
- [11] 胡晶晶, 安秋凤, 王笑鸽, 等. 阳离子型有机硅乳液防水剂的制备及应用[J]. 印染, 2018, 44(11): 6-9, 24.
HU J J, AN Q F, WANG X G, et al. Preparation of water proof agent with cationic silicone emulsion and its application [J]. Dyeing and Finishing, 2018, 44(11): 6-9, 24.
- [12] 刘桂云. 有机硅改性丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[J]. 化学工程与装备, 2019(12): 17-19.
LIU G Y. Silicone modified acrylate emulsion synthesis and performance research [J]. Chemical Engineering and Equipment, 2019 (12): 17-19.
- [13] 华 丽, 徐 红, 郑凤梅. 改性有机硅涂料综述[J]. 化工科技, 2016, 24(6): 89-93.
HUA L, XU H, ZHENG F M. Review of modified silicone coatings[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2016, 24(6): 89-93.
- [14] 羊 波, 金洪光, 李 妍, 等. 有机硅工业现状及发展[J]. 河北化工, 2008, 31(5): 29-31.
YANG B, JIN H G, LI Y, et al. Current Silicone Industry Present Condition and Development[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2008, 31(5): 29-31.
- [15] 彭鹏杰, 周小凡, 欧阳开桐, 等. 硅酸钠表面施胶改善纸张防水性能的机理探讨[J]. 中国造纸学报, 2020, 35(2): 36-40.
PENG P J, ZHOU X F, OUYANG K T, et al. Discussion on the Mechanism of Improving Waterproof Property of Paper by Surface Sizing of Sodium Silicate[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2020, 35(2): 36-40.
- [16] 胡伟婷. 通过纸张表面施胶改善喷墨印刷质量[J]. 国际造纸, 2012, 31(5): 34-39.
HU W T. Paper Surface Chemistry as a Tool to Improve Inkjet Printing Quality[J]. World Pulp and Paper, 2012, 31(5): 34-39.
- [17] 李 政, 刘 文, 刘群华. 烘焙纸的特性及研究进展[J]. 中国造纸, 2016, 35(11): 52-57.
LI Z, LIU W, LIU Q H. The Properties and Research Progress of Baking Paper[J]. China Pulp & Paper, 2016, 35(11): 52-57.
- [18] 武 伟, 刘泽华. 淀粉对防油纸的抗水抗油性能的影响[J]. 天津造纸, 2017, 39(1): 17-20.
WU W, LIU Z H. Effect of Starch on Water and Oil Resistance of Oil Proof Paper [J]. Tianjin Pulp & Paper, 2017, 39(1): 17-20.
- [19] Gao Y J, Zhang Y P, Yuan X J, et al. Water and Oil Resistance of Special Paperboard for Petroleum Packaging[J]. Paper and Biomaterials, 2016, 1(1): 51-55.

Study on Improving Water and Oil Resistance of Molded Pulp Packaging Materials with Organic Fluorine-free Silicone Emulsion

ZHANG Haiyan^{1,2,3} ZHANG Hongjie^{1,3,*} CHENG Yun^{1,3} JIAO Ting^{1,2,3} ZHANG Xue^{1,3}
ZHANG Wenhui²

(1. *China National Pulp and Paper Research Institute Co., Ltd., Beijing, 100102;*

2. *School of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457;*

3. *National Engineering Lab for Pulp and Paper, Beijing, 100102)*

(*E-mail: hongjiezhang@cnppri.com)

Abstract: In this paper, the molded pulp packaging material was made from bamboo and softwood chemical pulp, and the organic silicon emulsion (En and B9) and cationic starch modified organic silicone emulsion (CE3/1-B9) were sprayed on the surface of the molded pulp packaging material. The water and oil resistance and temperature resistance of the molded pulp packaging materials before and after treatment were evaluated. The results showed that neither of the unmodified En and B9 endowed molded pulp packaging materials with good water and oil resistance and temperature resistance at the same time. When the total amount of organic silicone emulsion was 5 g/m², the water contact angle of the laboratory-made molded pulp packaging material after spraying CE3/1-B9 decreased by merely 7° within 5 min, the water absorption (Cobb30 value) decreased from 508 g/m² to 3 g/m², and the oil resistance grade (Kit value) was 8~9, and the temperature resistance was greatly improved. It was found that the water contact angle of molded pulp dining bowl after spraying CE3/1-B9 decreased by 4°~5° within 5 min, the Cobb30 value was 5~10 g/m², and the Kit value was 6~8. In addition, it had great temperature resistance.

Keywords: organic silicone emulsion; molded pulp; water resistance; oil resistance; temperature resistance

(责任编辑:陈丽卿)