纸质食品包装材料防水防油改性的研究进展

徐冰冰，杨国超，张求慧
（北京林业大学 材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要：目的 归纳目前国内外纸质食品包装材料防水防油改性的研究进展，分析不足之处，并指出未来的发展方向。**方法** 总结常用的纸质食品包装用防水剂（烷基烯酮二聚体、纳米复合材料、聚硅氧烷等）和防油剂（壳聚糖、淀粉类等）的研究现状，包括各类防水剂、防油剂的基本特性、应用效果和发展前景。**结果** 目前，虽然很多新型的纸质食品包装用防水防油助剂和新材料被研发并应用，但仍存在一些局限性，如部分防水防油剂的安全环保性能有待改进、防水防油综合改性的研究不多、研究成果的实际应用转化率不高、纸质防水防油包装的综合包装效果和改性处理方法还可进一步提升和丰富等，因此，针对上述问题进行深入研究，对未来纸质包装材料在食品包装行业的发展有重要意义。**结论** 市场和消费者对纸质食品包装的需求量较大，纸质食品包装防水防油改性的研究将会有较大的发展空间和应用价值。

关键词：纸质食品包装；防水剂；防油剂
中图分类号：TB484.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2021)03-0107-09
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.03.015

Research Progress of Water-proof and Oil-proof Modification of Paper Food Packaging Materials

XU Bing-bing, YANG Guo-chao, ZHANG Qiu-hui
(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the research progress, existing problems and future development direction of water-proof and oil-proof modification of paper food packaging materials at home and abroad in recent years. The work summarized the research status of water-proof agents (alkylketene dimer, nanocomposite, polysiloxane, et al) and oil-proof agents (chitosan, starch, et al), including basic characteristics, application effect and development prospect of various water-proofing agents and oil-proof agents. At present, a great number of novel water-proof and oil-proof agents and materials were studied and applied. Nevertheless, some deficiencies remained unsolved in this field. The safety and environmental protection performance of some waterproof and oil-proof agents needed to be improved. There were few researches on the comprehensive water-proof and oil-proof modification. The practical application conversion rate of research results was not high. And the comprehensive packaging effect and modification treatment methods of water-proof and oil-proof paper packaging can be further improved and enriched. Therefore, more efforts should be put into the above questions, which were all of great significance to the development of paper food packaging. Market and consumer have large demand for paper food packaging. The research on water-proof and oil-proof modification of paper food packaging will have great development space and application value in the future.

收稿日期：2020-06-25
作者简介：徐冰冰（1995—），女，北京林业大学硕士生，主攻新型包装材料。
通信作者：张求慧（1960—），女，博士，北京林业大学教授，主要研究方向为包装材料、家具材料等。

KEY WORDS: paper food packaging; water-proof agent; oil-proof agent

食品工业是与国计民生息息相关的基础性产业，食品包装作为其中的关键环节，占据着十分重要的地位。食品包装首先要在食品运输、储存和销售等环节保障食品质量，防止或减缓食品被空气、细菌、水分等物质影响而发生变质[1]。食品包装材料类别众多、性能各异，其中塑料因质量较轻、成本低廉和便于加工等优势，在传统食品包装领域的应用较多。由于部分塑料制品在加工制造过程中使用的添加剂等物质可能对人体有害，以及有毒物质（如苯乙烯单体）可能迁移到食物中[2]；塑料在自然界中极难降解，不易回收[3]，环境污染问题日益严重，因此，可替代塑料的绿色食品包装材料越来越被重视[4]。

纸质食品包装具有来源天然、绿色环保、安全卫生、便于加工、易降解回收等优点，在食品包装领域越来越受到消费者和市场的青睐，具有相当大的可持续发展潜力[5]。将纸和纸板用作食品包装时，其中的纤维使得包装材料具有一定的结构。在浆料内施胶或表面涂布化学添加剂能够提升纸包装最终的适印性能、机械强度以及对空气、水分、油脂等的阻隔性能，最终改善包装效果和品质[6]。

纸主要由天然植物纤维构成，主要化学成分为亲水性纤维素和半纤维素，分子结构中存在大量羟基，导致纸张结构疏松多孔，具有一定吸液性。与塑料材料相比，纸质包装材料对空气、水和油脂等物质的阻隔性能较弱[7]。纸质包装多用于即食快餐包装以及外卖打包等领域，良好的抗水和抗油脂性能是核心需求，也需满足机械强度、原料成本、安全无害及经济环保等多方面的要求，因此，在实际应用中经常需要加入各种添加剂，以满足需求[8]。针对包装材料的防水防油改性研究始于 20 世纪 50 年代，目前已有大量的防水防油剂被研发和应用。随着社会经济的发展和消费者消费理念的转变，大量传统的防水防油剂不再适用。近年来，很多学者致力于开发新型防水防油剂，在优化其改性性能的同时，力求绿色环保和安全无毒。

纸质食品包装的防水防油改性研究成果日渐增多，文中拟通过对几大类防水剂、防油剂的研究成果进行概述，深入了解发展现状，对其在防水防油包装效果、新材料研发应用和保障食品安全性能等方面的优势或不足进行总结，并从改性效果、环保性能和食品安全等方面综合分析各类防水防油剂的发展前景，可为本行业领域从业者研究开发防水防油性能更佳、符合绿色环保和食品安全要求的防水防油助剂提供一定思路与参考。

1　纸质食品包装材料防水改性研究

1.1　烷基烯酮二聚体施胶

从 20 世纪五六十年代到 21 世纪初，纸张防水、防油改性研究通常是分开进行的。应用最广的纸张防水助剂是烷基烯酮二聚体（Alkylketene Dimmer，AKD），添加工艺为纸张内部施胶，即将其添加到纸浆中，阻碍液体在纸张多孔结构中的渗透和扩散[9]。AKD 作为一种低熔点的中碱性施胶剂，可溶于部分有机溶剂，不溶于水，需经乳化制成稳定乳液后使用[10]。AKD 与纤维的反应式见图 1，作为一种反应型施胶剂，AKD 中的烷基基团 R 为 2 个长链烷基，其分子结构中的内酯环为反应基团，与纤维素羟基结合时，AKD 中的内酯环打开并与羟基结合生成酯键，在纸张纤维外层形成疏水性薄膜，从而使抄造好的纸张获得一定疏水性能[11]。

AKD 在造纸工业中的应用非常广泛，在食品包装领域的应用并不多见，且存在易水解、合成过程不够环保等问题，因此，很多学者开展了针对性的研究。朱峰[12]使用三乙胺为原料，以无溶剂法合成最高纯度和得率分别达 89.6%和 90.7%的 AKD，优于传统的合成方法（甲苯为溶剂），且更加绿色环保。LI 等[13]深入研究了 AKD 的施胶机理，证明 AKD 在纸张中的扩散分布是影响施胶效果的主要因素，分子结构中的烷基链取向和构象对施胶效果没有明显影响。

近年来，AKD 用于食品包装领域的研究有了新进展。SHEN 等[14]将聚乙烯醇和 AKD 作为涂料涂布于纸张表面，涂布 4 层时的纸张水蒸气透过率下降超过了 99%，纵向断裂伸长率和拉伸强度分别提升了 47.3%和 26.9%。针对 AKD 易水解以及其水解产物二烷基丙酮（Dialkylketone，DAK）可能迁移到食品中的安全问题，LESTIDO-CARDAMA 等[15]将 AKD 应用于纸质食品包装，通过建立模型与实验结果对比，

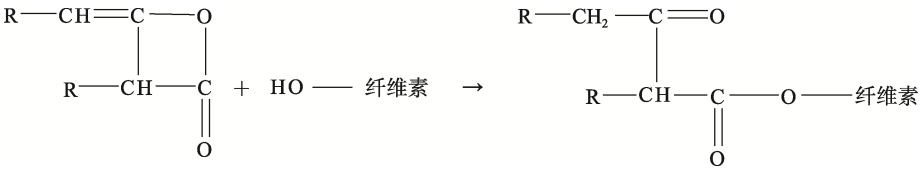

图 1　AKD 与纤维的反应式

Fig.1 Reaction of AKD with cellulose

发现在实际使用中，DAK 向食用油、面包和腊肠等油脂食品中的迁移量低于特定迁移限量值（Specific Migration Limit，SML）2~3 个数量级，能够同时满足食品包装防水性能和食品安全的要求。虽然食品包装的安全性能可能受到食品脂肪含量及其与包装接触程度的影响，但此研究初步验证了 AKD 在食品包装防水改性中的应用价值和发展潜力。

1.2　塑料淋膜

塑料淋膜指以纸张为基材，在其表面淋覆一层塑料薄膜，也称作覆塑。常被用于淋膜的塑料有聚丙烯、聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯等，这些高分子材料会在纸张表面形成致密的薄膜，防止水、油与纸张接触，进而达到防水防油的效果[16]。经塑料淋膜处理的食品包装较多，如热饮纸杯、纸袋和外卖打包盒等。在使用塑料薄膜时存在一定弊端，如塑料难以降解，不符合环保要求；包装中的有毒物质也可能化学迁移到食品中，食品的安全性得不到保障。此外，消费者也逐渐意识到，与塑料和金属相比，纸基包装材料更加经济环保[17]。据统计，每年全球塑料生产和垃圾焚烧约产生 4 亿 t 二氧化碳，在废物回收环节，大多塑料与其他材料复合成的多层包装材料通常被燃烧、填埋或丢弃[18]。由此可见，塑料或塑料复合包装的安全性能、环保性能和废物处理等方面都存在一定不足，有继续改进的空间。

为保障食品包装的安全性，要严格限制纸塑复合包装中重金属元素、有机溶剂和荧光增白剂等物质的添加，因此，需要采取精确有效的检测手段。于加加[19]使用高效液相色谱法成功测定了 10 种纸塑复合食品包装中 11 类荧光增白剂的含量，借助超声波辅助萃取技术，在使用乙腈为萃取剂时，得到了萃取的最佳工艺，即温度为 50 ℃，超声提取时间为 35 min，离心时间为 5 min。相关研究可在此基础上对纸塑复合食品包装中其他类型的荧光增白剂含量进行测定，有助于进一步保障纸塑复合包装材料的食品安全性。Huang 等[20]将含蒙脱土纳米粒子的改性粘土聚合物悬浮液涂覆于双向拉伸聚丙烯膜上，通过层压形成 3 层阻隔膜，制备出一种新型粘土/聚合物复合膜，其在 70 ℃的条件下与食品接触 10 d 后，膜中纳米粒子向食品的迁移量仅为 SML 的 2.4%，表明复合膜的安全性能较优，为其应用于纸塑复合食品包装材料提供了充分参考。AGRILLO 等[21]利用表面被等离子体活化的聚对苯二甲酸乙二醇酯与具备抗菌性和抗生物膜活性的抗菌肽 1018K6 制成了复合膜。研究表明，复合膜作为一种新型活性包装，能够显著减少乳制品中的细菌总数，表明聚对苯二甲酸乙二醇酯除了对水有阻隔作用之外，也具备一定的抗菌性能，有助于其在纸塑复合包装中的大规模应用。

综上可知，虽然不够安全环保，但从包装行业发展和食品包装的实际需求等方面考虑，其在食品包装领域的应用很难完全被替代；未来的食品包装安全检测技术会更加成熟完善，可以更好地保障食品安全；深入研究纸塑复合食品包装材料，可以使其成为具备防水、抗菌和保鲜等多性能的功能化材料。此外，纸塑复合包装材料废物回收处理的相关技术研发以及法律法规的制定等问题也亟待解决。

1.3　纳米复合材料

纳米材料是一种超精细颗粒材料，可作为填料添加到聚合物中，形成功能化材料，即纳米杂化材料。其中，纳米 Ag、纳米 SiO_2 和纳米 TiO_2 等材料多被应用于纸、塑料和陶瓷等包装材料以及光电、医药和日化等领域[22]，在食品加工、包装和保鲜等领域也有良好的应用前景[23]。通过纸质食品包装的防水研究发现，这些纳米颗粒可与其他聚合物材料复合，提高了聚合物材料的表面粗糙度，并降低了表面能，达到了同时改善复合包装材料疏水性能和力学性能的效果。由近几年的研究可知，可与纳米材料复合改善食品包装防水性能的聚合物主要有蛋白质（大豆蛋白、酪蛋白和乳清蛋白等）、碳水化合物（海藻酸钠、淀粉和壳聚糖等）、脂质（脂肪酸、蜡等）和石油化工产品（聚丁二酸丁二醇酯、聚乙烯醇和聚乙醇酸等）等[24]。

康柳等[25]将有机硅树脂与纳米 SiO_2 复合，并将其作为疏水涂料，采用浸渍和喷涂的方法处理牛皮纸和瓦楞纸板，牛皮纸的 Cobb 吸水值最大下降了 91.6%，牛皮纸的抗张强度和瓦楞纸板的平压强度及戳穿强度得到提升。李盼[26]采用层层自组装技术，在纸张表面制备了壳聚糖/改性纳米 TiO_2 复合多层膜，测试发现水接触角超过 150°，得到了超疏水纸包装材料。Tang 等[27]使用纳米 TiO_2 和聚乙烯醇，以溶液共混-浇铸法制备了复合疏水膜，与纯聚乙烯醇薄膜相比，含 0.5%~7%（质量分数）纳米 TiO_2 的复合膜透氧率、溶胀率和水蒸气吸收率分别降低了 0.4%~0.8%，22.82%~81.79%和 3.59%~10.7%；包装虾时，可将其货架期延长 1~2 d，证明此复合膜可用作食品包装的内层，可保障食品质量、延长货架期。Sarojini 等[28]以聚氨酯和壳聚糖为原料，加入不同质量分数的纳米 ZnO 粒子制备了复合食品包装膜，其在 28 天内的降解率为 86%；水蒸气透过率随着膜中聚氨酯含量的减少、纳米 ZnO 含量的增加而降低；与聚氨酯/壳聚糖膜相比，当复合膜中纳米 ZnO 质量分数为 5%时，其水蒸气透过率降低了 36%，静态水接触角增大了 41.8%，拉伸强度提升了 56%，抗菌性能也得到改善；用于包装胡萝卜 9 d 后，发现在色泽和气味等方面的包装效果均更优。Pandey 等[29]以壳聚糖为介质合成了粒径为(80±11)nm 的稳定纳米银粒子，随后与聚乙烯醇共混构筑静电纺纤维复合纳米层，其静态水接触角为 95.82°，使用其包装鲜肉时，可将货架期延长 7 d，

对纳米银粒子及静电纺丝法在纸质食品包装领域的应用提供了一定参考。

通过总结近几年的研究发现，越来越多的纳米粒子被应用于纸质食品包装领域，其优势在于可与各种包装材料复合成新材料，且具有应用范围广、添加量少、成本合理、安全无毒等优点，并在改善包装材料疏水性能的同时还能够提升力学性能，多方面优化了包装效果。可见，以后会开展更多关于纳米复合材料应用于纸质食品包装防水改性的研究。

1.4　聚硅氧烷

聚硅氧烷作为一种有机硅高分子材料（见图 2），由连接着有机基团的硅原子和氧原子交替排列构成主链，因此具备无机材料和有机材料的双重优良特性，具有耐高低温、电绝缘、疏水和抗老化等特性，被大量应用于造纸、纺织、日化、医疗和电子等领域和行业[30]。目前，使用较多的聚硅氧烷主要有聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、环甲基硅氧烷和氨基硅氧烷等[31]。

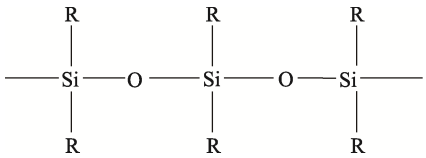

图 2　典型的聚硅氧烷单体结构式

Fig.2 Typical structural formula of polysiloxane monomer

聚二甲基硅氧烷（Polydimethylsiloxane，PDMS）为无色或浅黄色透明液体，略粘稠、无毒无味、不溶于水，需经乳化后制成乳液使用。PDMS 分子间作用力小，因此表面能低，疏水性能优良，常被应用于食品工业纸张防水领域。云雪艳等[32]为改善聚(L-乳酸)（Poly(L-lactic acid)，PLLA）对果蔬的保鲜包装效果，加入端羟基聚二甲基硅氧烷和丙交酯开环聚合制备了 PLLA-PDMS-PLLA（PLDL）3 嵌段共聚物，随后将其制成薄膜。与 PLLA 膜相比，水蒸气透过率下降了 36.5%；将其用于包装蔬菜时，可将货架期延长至 18 d，为其在纸质食品包装中的应用研究提供了一定参考。Li 等[33]用六亚甲基二异氰酸酯和 PDMS 制备了由异氰酸酯封端的 PDMS，将其与壳聚糖接枝后涂覆于牛皮纸上，与未经处理的牛皮纸相比，其水接触角增大了 16.4%，水蒸气透过率和 Cobb 值分别降低了 30%和 7.5%，纸张疏水性能得到提升。此外，虽然涂布牛皮纸经醋酸清洗可与 PDMS 分离，可回收性好，但不足之处在于 PDMS 虽安全无毒，但异氰酸酯具有毒性，因此，异氰酸酯封端的 PDMS 在食品包装领域的应用是否真的安全还有待进一步证实。PDMS 不仅自身具有疏水性，还可用于改善其他材料的疏水性能，舒凡等[34]分别以聚二甲基硅氧烷和三甲基氯硅烷对纳米 SiO_2 进行改性，SiO_2 粒子的疏水性能得到了明显提升，静态水接触角分别为 142.3°和 135.7°，聚二甲基硅氧烷改性的效果更好。

还有一些其他类型的聚硅氧烷也被应用于纸张的防水研究。廖建明等[35]通过水热反应将纳米 TiO_2 粒子填入纸浆纤维，随后抄造成纸，将其浸入十六烷基三甲氧基硅烷乙醇溶液，并干燥，成功制备了接触角达 134.6°的疏水纸张。杨玉山等[36]采用 Stöber 法和溶液自组装法，将十八烷基三氯硅烷接枝到二氧化硅球表面，再用滴涂法将聚二甲基硅氧烷和二氧化硅涂布于木材表面，得到了水接触角为 158°的超疏水表面，且木材的力学性能和耐磨性能变得更优，这为由植物纤维构成的纸张防水研究提供了一定参考。

聚硅氧烷本身安全无毒、绿色环保、疏水性能优异，因此，可利用表面涂布、浸渍、化学接枝和层层组装等各种物理化学方法将其与其他多种物质或材料复合，在未来有广阔的发展前景。在使用时，需要注意与其发生化学反应的物质的安全性，以保障食品安全。

2　纸质食品包装材料防油改性研究

2.1　含氟防油剂

氟类化合物是最早被应用在纸张防油领域的防油剂，纸包装材料被氟类化合物改性后，对油脂的阻隔性能得到明显改善，且外观和性能仍满足使用要求。含氟防油剂实际上是一种表面活性剂，由普通氢碳链表面活性剂中的氢原子被氟原子替换后形成的氟碳链构成。含氟防油剂水溶液的表面张力非常低，因此具备优异的疏水疏油性能。含氟防油剂可作为施胶剂加入纸浆内进行抄纸，也可通过表面施胶的方式处理纸张，防油机理为氟碳链中的亲水基团与纸张纤维表面的羟基结合，疏水基团三氟甲基向外定向排列形成防油膜，构成一层低表面能的阻隔屏障，使得纸张能够有效抵抗油脂渗透。

虽然含氟防油剂曾是应用最广泛的纸张防油剂，但近年的研究发现，在其合成过程中使用的全氟辛烷磺酸盐/酯（Perfluorooctane Sulfonate，PFOS）和全氟辛酸铵（Perfluorooctanoic Acid，PFOA）单体是严重的有机污染物，对自然环境和生物体有极大危害[37]。已有相关研究证明，PFOA 会使肝脏等器官癌变的发病率升高[38]。欧洲早在 2006 年就已出台相关规定，对这些物质加以严格管控和限制。在愈加重视绿色环保和食品安全的当代社会，传统含氟防油剂已不再适用，因此有学者开始研究、开发新型的环保含氟防油剂。与长碳链全氟烷基化合物相比，短碳链的含氟丙烯酸酯类单体具有更好的生物降解性，武伟[39]选用甲基丙烯酸十二氟庚酯和甲基丙烯酸六氟丁酯制备了一种短碳链氟基防油剂，对纸张进行表面施胶后，纸张防油等级最优达到了 7 级。

综上所述，含氟防油剂在纸张防油研究领域的应用越来越少，即使有少量关于环保型含氟防油剂或其与其他类型防油剂复配的研究成果，但食品安全性能并未得到有效验证，也没有得到市场和消费者的认可。现在越来越多无氟以及防油效果更好的新型防油剂被研发和应用，含氟防油剂在未来很可能被淘汰。

2.2　淀粉类防油剂

淀粉是由葡萄糖分子单体聚合而成的天然高分子化合物，不仅来源广泛、成本较低、成膜性好，还与其他天然高聚物有良好的相容性，且安全环保[40]。作为施胶剂，淀粉和各种改性淀粉均被大量应用于造纸行业，也多被用于纸包装材料的防油处理。张宝军[41]首先使用有机铬对氧化醋酸酯淀粉进行改性，改善了淀粉膜的疏水性能；再分别以壳聚糖、聚乙烯醇和瓜尔胶与淀粉复配成复合防油剂，用于涂覆牛皮纸，实验结果表明，涂布纸的防油性能和氧气阻隔性能得到明显改善。当复合防油剂中壳聚糖质量分数为 20%时，涂布纸的防油等级增大了 4 级，氧气阻隔性能提升了 89.7%。董凯辉等[42]将阳离子淀粉、羧甲基纤维素加入到环保防油剂中配制成复合防油剂，将其涂布于纸张。实验结果表明，当阳离子淀粉/羧甲基纤维素复配液与环保防油剂的质量比为 1∶1，涂布量为 2.5 g/m^2 时，制备的食品防油纸防油等级由原纸的 2 级提升至 8 级（根据 GB/T 22805.2—2008[43]测定），且防水性能也得到改善，水接触角达到 99.6°，增大了 59.9%。

虽然淀粉基防油剂在食品包装防油领域的研究成果较多，但淀粉亲水，可能使得防油纸防油不防水。Qin 等[44]以木薯淀粉和露地豆花青素为原料制备了食品包装膜，花青素可均匀分布于木薯淀粉中，二者分子间形成氢键，使得包装膜结构较为致密，水蒸气透过率降低了 37.0%，拉伸强度提升了 7.5%；将其用于包装猪肉时，可通过膜随猪肉 pH 值改变产生的颜色变化监测猪肉品质。Ni 等[45]用羧甲基纤维素和纳米 ZnO 粒子与淀粉复配，制备了食品包装纸涂料，发现随着纳米 ZnO 粒子的用量增加，复合膜表面逐渐形成微纳米结构，粗糙度增大，涂布纸的水蒸气透过率降低了 13.5%，对大肠杆菌的抗菌率也提升了 83.4%。Zhang 等[46]制备了不同粒径（15，30，80，100 nm）的纳米 SiO_2/马铃薯淀粉薄膜，结果表明，100 nm 的纳米 SiO_2 在淀粉基体中的分散良好，形成了与淀粉大分子充分结合的活性基团，使得薄膜表面粗糙度增加，薄膜的水蒸气透过率降低了 9.8%，质量损失率减小了 13.7%（在 270~330 ℃），拉伸强度增大了 60%。

淀粉类防油剂是当前食品包装防油研究领域的热点之一，不仅自身性能优异、安全环保，还可与其他多种材料复合，进而优化其防水防油效果、力学性能、抑菌性能、热稳定性和食品保鲜性能等。在今后的研究中，淀粉类防油剂具有很大的发展潜力。

2.3　壳聚糖类防油剂

壳聚糖是甲壳素脱 N-乙酰基的产物，外观为白色或淡黄色的半透明状粉末，可溶于大多数稀酸，进而配制成溶液使用。壳聚糖结构式见图 3，其分子内含有羟基、氨基和乙酰氨基，化学性质比较活泼，具有生物降解性、良好的安全性能、防油性能和抑菌性能等，因此，在食品、纺织、农业、日化和医疗等众多行业领域都有广泛应用[47]。

在纸质食品包装中，壳聚糖主要被用作防油剂和抑菌剂等。高文龙[48]以壳聚糖和改性微纤化纤维素为主要防油剂，聚乙烯醇、阳离子淀粉和海藻酸钠为辅助添加剂，制备了复合防油剂。纸张经处理后，防油等级为 10.5，且抗张强度等力学性能也得到一定程度的提升。陈通等[49]采用 Tempo 氧化法制备了纳米纤维素悬浮液与壳聚糖醋酸溶液，随后分别对纸张进行涂布。结果表明，随着涂布量的增加，经 2 种防油剂涂布的纸张防油等级均可达到最大等级（12 级）；在涂布量相同的情况下，壳聚糖的防油效果略优化纳米纤维素。

与淀粉类似，壳聚糖分子中存在羟基，因此易亲水。Priyadarshi 等[50]使用溶剂浇铸法，以柠檬酸和

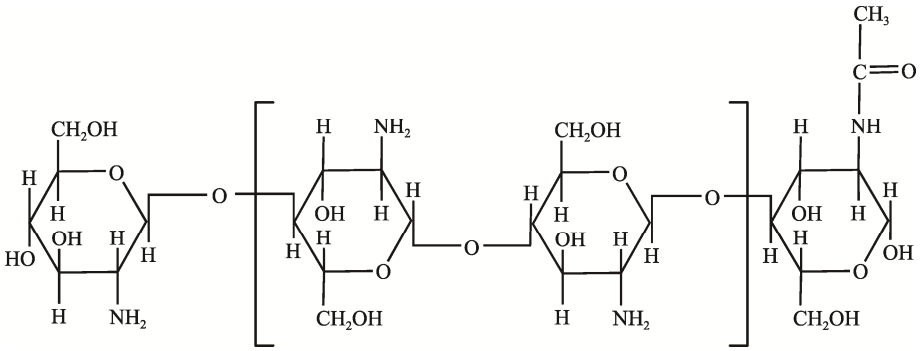

图 3　壳聚糖结构式

Fig.3 Structural formula of chitosan

甘油为交联剂和增塑剂，制得了一种新型壳聚糖食品包装膜。与纯壳聚糖包装膜相比，复合薄膜的水蒸气透过率和透湿性分别降低了 5.5%和 29%，弹性模量下降了 98%，抗氧化性提升了 1.4 倍，对青椒的保鲜效果更好。Li 等[51]利用层层组装法制备了由卡拉胶/壳聚糖/蒙脱土/壳聚糖组成的聚合物纳米粘土杂化多层膜，将其沉积在食品包装纸上，纸张的水接触角增大至 151.4°，水蒸气透过率最高下降了 83.8%；用于包装新鲜草莓时，虽然可降低草莓贮藏期间的质量损失率，但保鲜效果不如聚乙烯，因此有待进一步研究改进。

壳聚糖来源广泛、安全环保，具有防油和抗菌等多种优良性能，且良好的生物相容性也允许其与其他多种材料复合，因此，壳聚糖在纸质食品防油研究中具有更加广阔的发展前景。

2.4 其他类型防油剂

除了上述几大类防油剂外，还有一些辅助防油添加剂（如羧甲基纤维素、海藻酸盐和生物蛋白等）被用于纸质食品包装的防油研究。李俊巧等[52]使用含氟防油剂与羧甲基纤维素制备了复合防油剂，随后对纸张进行涂布。当羧甲基纤维素和含氟防油剂的涂布量分别为 5 kg/t 和 8 kg/t 时，纸张的防油性能和力学性能均满足生产要求，且成本比原含氟防油剂降低了 5.7%。由于含氟防油剂不够环保安全，因此，可选择其他类型防油剂与羧甲基纤维素进行复配。Sheng 等[53]使用海藻酸钠、羧甲基纤维素钠和海藻酸丙二醇酯制备了一种无氟无毒防油纸，最大防油等级可达 9 级，且由于防油剂涂层完全覆盖原纸表面，在一定程度上渗透到了纸张纤维中，因此，防油纸的抗张强度比未涂布纸提高了 48.0%。Tyagi 等[54]以纳米结晶纤维素、高长径比纳米填料蒙脱石粘土、两亲性结合大豆蛋白和烷基烯酮二聚体制备了复合涂层，随后将其用于处理纸张，纸张的水蒸气透过率下降至原纸的 73%，对油脂的阻隔性能提升了 2 倍左右。

这类辅助型防油剂虽不如淀粉、壳聚糖等防油剂应用广泛，但也具备一定的防油性能，且安全环保，通常可互相复配或用作其他防油剂的辅助添加剂，以优化防油效果、降低成本、改善材料力学性能等，因此，在防油包装研究和新材料开发领域有一定的发展前景。

3 目前纸质食品包装防水防油研究存在的不足

通过对防水防油剂研究现状的总结发现，随着食品包装领域的发展和消费者消费需求的变化，近几年的纸质食品包装防水防油研究有很大的创新和进步，大量性能优异的新型防水剂、防油剂被研发和使用。其中，部分研究仍存在一些不足和改进空间，值得从业者和学者们关注。

3.1 部分防水防油剂不够安全环保

在以绿色经济为发展趋势的当代社会，消费者越来越注重食品包装材料的安全和环保性。目前，食品包装领域更加倾向于使用如壳聚糖、淀粉和纳米粒子等安全无毒和绿色环保的天然添加剂和新材料。含氟防油剂之类的添加剂由于使用时间久、工艺成熟，即使已被明确证明对人体和环境有害，仍未被完全禁止使用。为了保障食品包装的安全性，维护消费者的切身利益，适应绿色环保的发展趋势，选择防水防油剂时要更加谨慎和严格。此外，相关的食品包装安全法规也需要继续完善改进。

3.2 防水和防油综合改性研究不足

纸质食品包装材料的防水和防油研究最早是分开进行的，因此兼备防水防油功能的纸质食品包装材料一直不多，多油多汤汁中餐的包装效果不佳，导致纸质包装在食品包装领域的应用被限制，进而使得塑料包装材料被大量使用。虽然，近年很多学者注意到了这一不足，开始注重防水防油综合改性研究，改善了某些防油剂亲水和防水剂亲油的特性，但综合性的研究成果并不多，因此，纸质食品包装的防水防油综合研究在未来具有广阔的发展前景。

3.3 新型防水防油助剂和新材料的实际使用率不高

关于新型防水防油助剂和新材料的研发成果层出不穷，且除了试验测试表征外，很多研究更加重视包装材料在真实应用情景中对食品的保护效果及其安全性能，例如，选用水果蔬菜和多油脂食品等作为试样，验证纸包装材料的防水防油效果、货架期能否被延长和包装材料中物质向食品的迁移量是否符合食品安全规定等，使得研究成果具备更大的市场推广潜力。由于目前相关的研究成果向实际应用的转化率并不高，因此，市场上大部分多油多汤汁食品仍在使用塑料包装。综上所述，如何将大量的新材料和新研究成果投入企业、工厂和市场，接受消费者的检验，扩大实用价值，以真正推动食品工业和纸包装材料的发展，是整个行业面临的问题和挑战。

3.4 新型防水防油助剂的综合包装效果有待提升

为了获得综合全面的包装效果，纸质食品包装防水防油改性研究除了要关注防水防油性能，还需要兼顾包装的耐高温等其他功能。对于西式快餐及有热汤

的中餐食品，耐热耐高温非常重要。近年的研究成果多注重材料的透氧性、力学性能等，很少涉及防水剂、防油剂耐高温性能，在表征测试中利用热重分析验证其热稳定性的研究相对较少。同时，大多学者以果蔬鲜肉类食品为研究对象，验证其防水防油改性效果，对热食实际包装效果的关注不够。综上所述，纸质食品包装防水防油改性研究仍有一定的提升空间。

3.5　纸质食品包装防水防油改性处理方法的多样性不足

在使用防水剂、防油剂处理纸张时，主要采用表面涂布或浆内添加等方法，处理方法相对单一。随着纸质食品包装防水防油改性研究的深入，大量新型防水剂、防油剂被研发和使用，在研发过程中采用了浸渍喷涂、化学接枝和静电纺丝等多种处理方法。此外，有部分研究借鉴了其他领域的处理方法，如薄膜材料的层层自组装法和溶液浇铸法等。由于简单便捷，浸渍喷涂和表面涂布法在纸张防水防油改性领域中的应用相对常见，参考其他领域（如木材和织物等）防水防油改性处理方法的研究仍相对较少。综上所述，在保障防水防油改性效果和食品安全的前提下，可继续拓展改性处理方法的多样性，同时为推进多领域研究的协同发展提供助力。

4　结语

随着社会、食品包装行业的发展以及消费者消费需求的改变，纸质食品包装越来越被关注，防水防油效果是影响其使用性能的重要因素。近年来，纸质食品包装材料防水防油改性的研究成果颇多，能够有效改善生鲜类和多油脂类食品的包装效果。与过去相比，大多新型防水防油剂和新材料更加绿色环保，人们更加注重食品安全。目前，还存在部分防水防油剂不够安全环保、防水防油改性综合研究不多、研究成果向实际应用转化率不高等问题，且纸质食品防水防油包装的综合包装效果和改性处理方法也均有继续提升和丰富的空间。综上所述，含氟防油剂等明确对环境和人体有害的产品不应再被使用，PDMS、壳聚糖和淀粉类等防水防油效果优异且安全环保的材料会有更多的应用；改性纳米微粒、羧甲基纤维素和海藻酸盐等可作为辅助添加剂赋予纸质食品包装更好的防水防油和力学性能。包含防水防油、抗菌性和力学性能等多功能的改性研究有很大的发展空间。此外，需要更加关注纸质食品包装防水防油改性的综合研究、研究成果向市场的推广应用、纸质食品防水防油包装的综合包装效果和改性处理方法的拓展等方面，从而使得纸质包装材料在食品包装领域获得更大的应用价值和发展前景。

参考文献：

[1] MEI L, WANG Q. Advances in Using Nanotechnology Structuring Approaches for Improving Food Packaging[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2020, 11: 1—26.

[2] PILEVAR Z, BAHRAMI A, BEIKZADEH S, et al. Migration of Styrene Monomer from Polystyrene Packaging Materials into Foods: Characterization and Safety Evaluation[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 91: 248—261.

[3] GEUEKE B, GROH K, MUNCKE J. Food Packaging in the Circular Economy: Overview of Chemical Safety Aspects for Commonly Used Materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 193: 491—505.

[4] 刘林，王凯丽，谭海湖，等. 中国绿色包装材料研究与应用现状[J]. 包装工程, 2016, 37(5): 24—30.
LIU Lin, WANG Kai-li, TAN Hai-hu, et al. Research and Application Status of Green Packaging Materials in China[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 24—30.

[5] 王晓鹏，结莉，陈玲. 纸质食品包装材料安全性及检测[J]. 现代食品, 2016(24): 73—74.
WANG Xiao-peng, JIE Li, CHEN Ling. Food Paper Packaging Materials and Safety Testing[J]. Modern Food, 2016(24): 73—74.

[6] 蒋轩. 羧甲基壳聚糖在纸张阻隔涂布中的应用研究[D]. 广州：华南理工大学, 2014: 13—16.
JIANG Xuan. Study on the Application of Carboxymethyl Chitosan in Paper Barrier Coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014: 13—16.

[7] WANG S, JING Y. Effects of Formation and Penetration Properties of Biodegradable Montmorillonite/Chitosan Nanocomposite Film on the Barrier of Package Paper[J]. Applied Clay Science, 2017, 138: 74—80.

[8] DESHWAL G K, PANJAGARI N R, ALAM T. An Overview of Paper and Paper Based Food Packaging Materials: Health Safety and Environmental Concerns[J]. Journal of Food Science and Technology-mysore, 2019, 56(10): 4391—4403.

[9] KUMAR S, CHAUHAN V S, CHAKRABARTI S K. Separation and Analysis Techniques for Bound and Unbound Alkyl Ketene Dimer (AKD) in Paper: a Review[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9: 1636—1642.

[10] YANG L M, LU S, LI J J, et al. Nanocrystalline Cellulose-dispersed AKD Emulsion for Enhancing the Mechanical and Multiple Barrier Properties of Surface-sized Paper[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 1035—1040.

[11] 刘羚. 白泥碳酸钙填料对 AKD 施胶的影响机理研究[D]. 西安：陕西科技大学, 2015: 17—22.
LIU Ling. The Mechanism Research of the Influence of White Mud on AKD Sizing When the Mud White as Paper Filler[D]. Xi'an: Shannxi University of Science and Technology, 2015: 17—22.

[12] 朱峰. 无溶剂法烷基烯酮二聚体 AKD 的合成试验研究与探索[D]. 天津：天津工业大学, 2019: 48—74.

ZHU Feng. Experimental Study and Exploration on Synthesis of AKD by Solvent-free Method[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2019: 48—74.

[13] LI L, NEIVANDT D J. The Mechanism of Alkyl Ketene Dimer (AKD) Sizing on Cellulose Model Films Studied by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy[J]. Cellulose, 2019, 26(5): 3415—3435.

[14] SHEN Z H, KWON S, OH K, et al. Facile Fabrication of Hydrophobic Cellulosic Paper with Good Barrier Properties via PVA/AKD Dispersion Coating[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2019, 34(4): 516—524.

[15] LESTIDO-CARDAMA A, STORMER A, FRANZ R. Dialkylketones in Paperboard Food Contact Materials-method of Analysis in Fatty Foods and Comparative Migration into Liquid Simulants Versus Foodstuffs[J]. Molecules, 2020, 25(4): 1—14.

[16] 郝晓秀, 周云令, 付春英, 等. 包装用淋膜纸的研究进展[C]//中国造纸学会第十八届学术年会, 南宁, 2018: 194—199.
HAO Xiao-xiu, ZHOU Yun-ling, FU Chun-ying, et al. Research Progress of Coating Paper for Packaging[C]// the 18th Annual Conference of Chinese Paper Making Society, Nanning, 2018: 194—199.

[17] LINDH H, OLSSON A, WILLIAMS H. Consumer Perceptions of Food Packaging: Contributing to or Counteracting Environmentally Sustainable Development?[J]. Packaging Technology and Science, 2016, 29(1): 3—23.

[18] FOLTYNOWICZ Z. Polymer Packaging Materials-friend or Foe of the Circular Economy[J]. Polimery, 2020, 65(1): 3—7.

[19] 于加加. 食品包装纸塑复合材料中荧光增白剂的检测研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019: 24—52.
YU Jia-jia. Research on the Detection of Fluorescent Whitening Agents in Food Packaging Paper Plastic Composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019: 24—52.

[20] HUANG J Y, CHIENG Y Y, LI X, et al. Experimental and Mathematical Assessment of Migration from Multilayer Food Packaging Containing a Novel Clay/Polymer Nanocomposite[J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(2): 382—393.

[21] AGRILLO B, BALESTRIERI M, GOGLIETTINO M, et al. Functionalized Polymeric Materials with Bio-derived Antimicrobial Peptides for "Active" Packaging[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(3): 1—13.

[22] IDUMAH C I, ZURINA M, OGBU J, et al. A Review on Innovations in Polymeric Nanocomposite Packaging Materials and Electrical Sensors for Food and Agriculture[J]. Composite Interfaces, 2020, 27(1): 1—72.

[23] 付露莹, 王锐, 张有林. 食品包装材料研究进展[J]. 包装与食品机械, 2018, 36(1): 51—56.
FU Lu-ying, WANG Rui, ZHANG You-lin. Advance in Food Packing Materials[J]. Packaging and Food Machinery, 2018, 36(1): 51—56.

[24] TURAN D, GUNES G, KILIC A. Perspectives of Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications[M]. Berlin: Springer International Publishing, 2018: 1—7.

[25] 康柳, 华媛, 母军, 等. 纳米 SiO_2 疏水涂层对纸和纸板性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 21—25.
KANG Liu, HUA Yuan, MU Jun, et al. Effects of Nano-silica Hydrophobic Coating on Properties of Kraft and Corrugated Cardboard[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 21—25.

[26] 李盼. 环保型超疏水、抗菌纸包装材料的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017: 25—64.
LI Pan. Study on Environmental Protection Super Hydrophobic and Antibacterial Paper Packaging Materials[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017: 25—64.

[27] TANG Z P, CHEN C W, XIE J. Development of Antimicrobial Active Films Based on Poly (Vinyl Alcohol) Containing Nano-TiO_2 and Its Application in Macrobrachium Rosenbergii Packaging[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42(8): 1—12.

[28] SAROJINI K S, INDUMATHI M P, RAJARAJESWARI G R. Mahua Oil-based Polyurethane/Chitosan/Nano ZnO Composite Films for Biodegradable Food Packaging Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124: 163—174.

[29] PANDEY V K, UPADHYAY S N, NIRANJAN K, et al. Antimicrobial Biodegradable Chitosan-based Composite Nano-layers for Food Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 157: 212—219.

[30] 刘波. 烃基多烷氧基聚硅氧烷乳液合成及超疏水性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2015: 16—26.
LIU Bo. Synthesis and Superhydrophobic Properties of Alkyl Multialkoxy Polysiloxane Emulsion[D]. Wuhan: Hubei University, 2015: 16—26.

[31] 崔利军. 聚二甲基硅氧烷的性能特点及其典型应用[J]. 乙醛醋酸化工, 2018(8): 25—30.
CUI Li-jun. Properties and Typical Applications of Polydimethylsiloxane[J]. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2018(8): 25—30.

[32] 云雪艳, 陆浩, 胡健, 等. 端羟基聚二甲基硅氧烷嵌段对聚（L-乳酸）气体透过性的影响及气调功能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(2): 147—154.
YUN Xue-yan, LU Hao, HU Jian, et al. Effect of Hydroxyl Terminated Polydimethylsiloxane Block on Permeability of Poly (L-lactic Acid) and Its Gas Regulation Function[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(2): 147—154.

[33] LI Z, RABNAWAZ M, SARWAR M G, et al. A Closed-loop and Sustainable Approach for the Fabrication of Plastic-free Oil-and Water-resistant Paper Products[J]. Green Chemistry, 2019, 21(20): 5691—5700.

[34] 舒凡, 夏桓桓, 周良围, 等. 超疏水 SiO_2 粒子的制备和性能研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(4): 512—515.
SHU Fan, XIA Huan-huan, ZHOU Liang-wei, et al. Preparation and Properties of Superhydrophobic Silica Particles[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(4): 512—515.

[35] 廖建明, 栾鹏程, 李军, 等. 表面修饰蔗渣纤维制备防水纸[J]. 造纸科学与技术, 2017(5): 10—13.
LIAO Jian-ming, LUAN Peng-cheng, LI Jun, et al. The Preparation of Waterproof Paper Using Modified Bagasse Fiber[J]. Paper Science & Technology, 2017(5): 10—13.

[36] 杨玉山, 沈华杰, 邱坚. 基于纳米 SiO_2-PDMS 体系的耐磨超疏水木材表面构建与特性评价[J]. 西南林业大学学报（自然科学）, 2019, 39(6): 160—166.
YANG Yu-shan, SHEN Hua-jie, QIU Jian. Construction and Characteristics of the Mechanically Robust Superhydrophobic Wood Surface Based on SiO_2-PDMS Coating[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2019, 39(6): 160—166.

[37] 李金凤, 邵晨杰. 食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及潜在危害的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1040—1047.
LI Jin-feng, SHAO Chen-jie. Research Progress on Migration and Potential Harm of Hazardous Substances in Food Contact Paper Packaging Materials[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(4): 1040—1047.

[38] 孔祥云, 王华, 陈虹, 等. 全氟化合物的环境污染与毒性研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(S1): 5—9.
KONG Xiang-yun, WANG Hua, CHEN Hong, et al. Concentrations of Perfluorinated Compounds in the Environment and Their Toxicity[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(S1): 5—9.

[39] 武伟. 环保型氟基纸张防油剂的合成及性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018: 22—50.
WU Wei. Study on the Synthesis and Properties of Environment-friendly Fluorine Based Oil-proof Agent for Paper[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2018: 22—50.

[40] MLALILA N, HILONGA A, SWAI H, et al. Antimicrobial Packaging Based on Starch, Poly (3-Hydroxybutyrate) and Poly (Lactic-co-glycolide) Materials and Application Challenges[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 74: 1—11.

[41] 张宝军. 淀粉复合物的制备及其在纸张阻隔涂布中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 23—80.
ZHANG Bao-jun. Preparation of Starch Composite and Its Application in Paper Barrier Coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 23—80.

[42] 董凯辉, 王习文. 无硅无氟型食品防油纸的制备及其性能研究[J]. 中华纸业, 2020, 41(2): 30—34.
DONG Kai-hui, WANG Xi-wen. A Research on Preparation and Properties of Silicon-free and Fluorine-free Food Oil-proof Paper[J]. China Pulp & Paper Industry, 2020, 41(2): 30—34.

[43] GB/T 22805.2—2008, 纸和纸板耐脂度的测定[S].
GB/T 22805.2—2008, Paper and Board Determination of Grease Resistance[S].

[44] QIN Y, LIU Y P, YONG H M, et al. Preparation and Characterization of Active and Intelligent Packaging Films Based on Cassava Starch and Anthocyanins from Lycium Ruthenicum Murr[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 80—90.

[45] NI S, ZHANG H, DAI H, et al. Starch-based Flexible Coating for Food Packaging Paper with Exceptional Hydrophobicity and Antimicrobial Activity[J]. Polymers, 2018, 10(11): 1—15.

[46] ZHANG R F, WANG X Y, CHENG M. Preparation and Characterization of Potato Starch Film with Various Size of Nano-SiO_2[J]. Polymers, 2018, 10(10): 1—16.

[47] 李宇洁. 壳聚糖表面施胶剂对纸张性能的影响研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017: 53—63.
LI Yu-jie. Impact Study of Chitosan Surface Sizing Agent on Paper Properties[D]. Xi'an: Shannxi University of Science and Technology, 2017: 53—63.

[48] 高文龙. 基于可降解材料的食品包装防油纸的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016: 20—61.
GAO Wen-long. Study on Grease Resistance of Several Biodegradable Materials in Food Packaging Greaseproof Paper[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016: 20—61.

[49] 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.
CHEN Tong, SHENG Jie, XIE Jun-xian, et al. Preparation and Characterization of Grease-proof and Solvent-proof Food Wrapper[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(7): 98—106.

[50] PRIYADARSHI R, SAURAJ, KUMAR B, et al. Chitosan Film Incorporated with Citric Acid and Glycerol as an Active Packaging Material for Extension of Green Chilli Shelf Life[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 195: 329—338.

[51] LI H, HE Y, YANG J, et al. Fabrication of Food-safe Superhydrophobic Cellulose Paper with Improved Moisture and Air Barrier Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 211: 22—30.

[52] 李俊巧, 张杨, 王慧霞, 等. 羧甲基纤维素在防油纸表面施胶中的应用[J]. 纸和造纸, 2015, 34(3): 4—6.
LI Jun-qiao, ZHANG Yang, WANG Hui-xia, et al. Application of Carboxymethyl Cellulose in Surface Sizing of Oil-proof Paper[J]. Paper and Paper Making, 2015, 34(3): 4—6.

[53] 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.

[54] 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.