

生物基施胶剂制备及在纸张中应用研究进展

王明权^{1*}, 谈继淮², 李国峰³

(1.南京科技职业学院 化学与材料工程学院, 南京 210048; 2.南京林业大学 化学工程学院, 南京 210037; 3.新疆应用职业技术学院 石油与化学工程学院, 新疆 奎屯 833200)

摘要: **目的** 综述国内外生物基施胶剂的最新研究进展, 为高品质生物基施胶剂的工业化开发提供思路 and 理论依据。**方法** 在理解施胶机理的基础上, 对现有生物基施胶剂(松香施胶剂、植物油施胶剂和多糖施胶剂)的结构和性能“构效关系”进行归纳、总结和分析。**结果** 通过对生物基原料进行可控物理和化学改性, 在不破坏纸张强度的基础上赋予纸张优良的防水、耐油、水蒸气阻隔等特性。**结论** 生物基施胶剂具有原料来源广泛、结构可调、无毒和可生物降解等突出优点, 在未来纸包装材料中具有广阔的应用前景。

关键词: 纸包装材料; 生物基施胶剂; 生物基防水剂; 可持续

中图分类号: TS753.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)03-0018-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.03.003

Research Progress on Synthesis of Bio-based Sizing Agents and Its Application in Paper Packaging Material

WANG Mingquan^{1*}, TAN Jihuai², LI Guofeng³

(1. School of Chemical and Material Engineering, Nanjing Polytechnic Institute, Nanjing 210048, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. School of Petroleum and Chemical Engineering, Xinjiang Career Technical College, Xinjiang Kuitun 833200, China)

ABSTRACT: The work aims to review the latest research progress of bio-based sizing agents at home and abroad and provide ideas and theoretical basis for the industrial development of high quality bio-based sizing agents. Based on the understanding of the sizing mechanism, the "structure-function relationship" of existing bio-based sizing agents (rosin sizing agents, plant oil sizing agents and polysaccharide sizing agents) was summarized and analyzed. By controlling the physical and chemical modification of the bio-based raw materials, the functional bio-based sizing agents with excellent water resistance, oil resistance, together with water vapor barrier were obtained without destroying the strength of the paper. Bio-based sizing agent with advantages of wide raw material sources, adjustable structure, non-toxicity and biodegradability have broad application prospects in the future paper packaging materials.

KEY WORDS: paper packaging material; bio-based sizing agent; bio-based water-proofing agent; sustainability

包装材料在材料保护过程中起基础和关键作用, 已成为人类高质量生活不可或缺的组成部分。2021 年全球包装材料市场规模超过 1.0 万亿美元, 且呈逐年

递增趋势^[1]。纸包装材料因其具有质轻便携、易加工、价格低廉、可再生、能降解等特性, 已被广泛应用于食品、医药、日化、电子产品等多个包装领域^[2-3]。然而,

收稿日期: 2023-10-21

基金项目: 江苏省科技计划项目(前瞻性联合研究项目)(NSG0260107); 南京科技职业学院科研项目(NJPI-2019-YB-08)

*通信作者

纸张由纤维素组成, 多孔性结构易吸潮导致其力学性能下降, 通常需要对其进行施胶(浆内或者表面涂布), 从而赋予纸张良好的抗水性能^[4-5]。目前, 工业上主要通过引入成膜性物质来改善纸张抗水性能, 如低密度聚乙烯(LDPE)、低表面能全氟/多氟烷基物(PFAS)和水性乳胶等; 然而, 这些材料多来源于不可再生的石化资源, 难再浆且不可生物降解, 对生态环境造成了巨大危害^[6-9]。开发无毒、可再生、能降解且性能与传统施胶剂相当的环保施胶剂已成为纸包装行业高质量、可持续发展的重大战略需求。

与传统石化资源相比, 生物质资源具有可再生、无(低)毒、能降解、原料来源丰富等突出优点, 是制备高品质环保施胶剂的潜在理想原料。当前, 生物基施胶剂根据原料来源可主要分为松香施胶剂、多糖类施胶剂(壳聚糖基施胶剂、淀粉基施胶剂、半纤维素基施胶剂等)及植物油基施胶剂。尽管已有文献对部分生物基施胶剂的研究做了归纳总结, 例如, 徐冰冰等^[10]从防水防油剂的基本特征、应用效果及发展前景的角度, 对壳聚糖、淀粉为原料制备防水防油剂的研究进展进行了概述; 程振锋等^[11]综述了壳聚糖及衍生物在施胶剂中的应用研究进展; 朱清浩等^[12]以天然壳聚糖为研究对象, 综述了近年来壳聚糖衍生防水、防水剂在纸张中的应用研究进展, 重点对壳聚糖助剂的多功能性进行了探讨; 然而上述研究只对多糖类施胶剂研究进展进行了归纳和总结, 而松香和植物油类施胶剂的研究进展则未见报道。为进一步挖掘生物基施胶剂的应用价值, 本文从生物基原料(松香、多糖、植物油)的分子结构出发, 在理解施胶机理的基础, 对已报道生物基施胶剂进行了归纳、总结和分析, 旨在为高品质多功能

生物基施胶剂的工业化开发提供理论依据。

1 生物基施胶剂

1.1 生物基施胶剂的施胶机理

生物基施胶剂主要由疏水基和亲水基构成, 根据施胶剂的添加方式, 生物基施胶剂一般可分为浆内施胶和表面施胶。近年来生物基施胶剂多聚焦于表面施胶, 因此本研究以表面施胶剂的施胶机理为例进行阐述。表面施胶剂的作用机理一般归为静电吸附原理、表面成膜原理和共价键结合原理^[13-14](如图 1)。静电吸附原理指施胶剂和纸纤维通过静电吸附作用相互结合, 使得施胶剂中的疏水性基团向外排列形成疏水层, 从而提高纸张的抗水性能。表面成膜原理是经过施胶剂施胶且干燥后, 在纸张表面形成一层胶膜。胶膜是由施胶剂与纸张纤维通过静电吸附作用得到一层向外排开的疏水性基团形成的疏水薄膜。共价键结合原理则是施胶剂结构中功能性基团与纸张纤维发生化学交联产生共价键。由于共价键的作用力远远大于纸张纤维间的相互作用力, 因此可显著提高纤维间的结合强度, 进而提升纸张的各项物理性能。这些共价键还会在纸张纤维之间穿插, 充分地填补纤维间的空隙, 进而阻拦水分子的渗入, 从而改善纸张抗水性能。

1.2 生物基施胶剂的种类及物性

目前, 按照原料来源可将生物基施胶剂主要分为松香基施胶剂、植物油基施胶剂、多糖类施胶剂(壳聚糖基施胶剂、淀粉基施胶剂、半纤维素施胶剂等)。

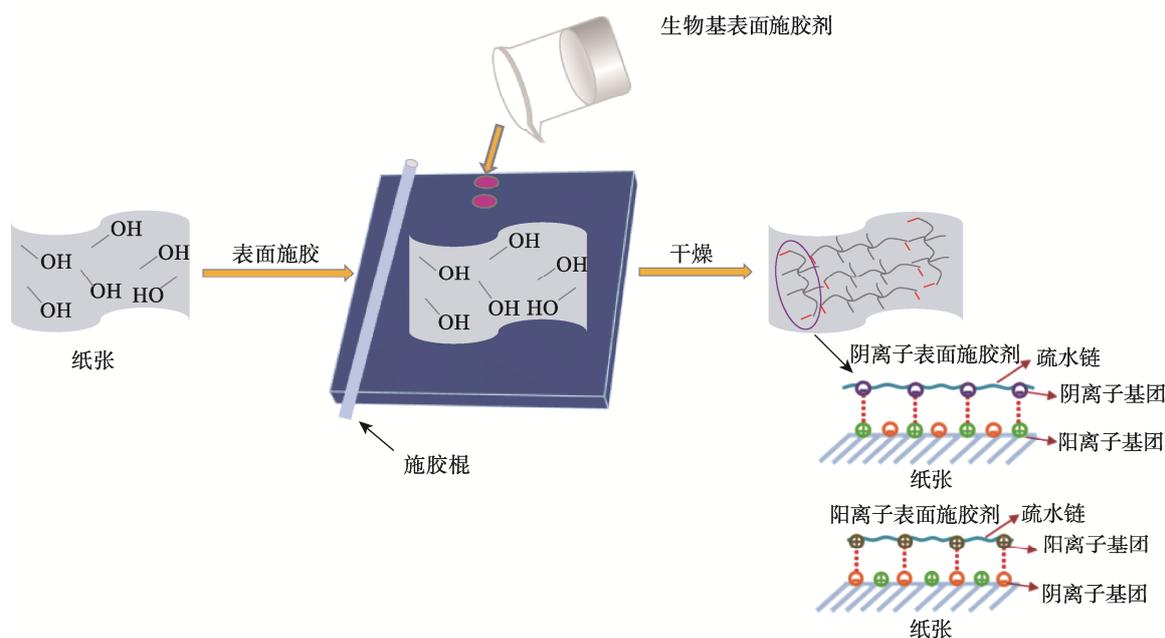


图 1 生物基施胶剂的施胶机理

Fig.1 Sizing mechanism of bio-based sizing agent

1) 松香基施胶剂。松香的主要成分为二萜树脂酸($C_{19}H_{29}COOH$), 其中三环菲骨架式具有疏水性, 可增加纸张的防水性能; 羧基和共轭双键可通过酯化、加成、氢化、环氧化、聚合等化学改性, 从而引入其他活性基团, 改变松香的理化性能, 拓展松香的应用领域^[15-16]。

2) 植物油基施胶剂。植物油是由直链不饱和脂肪酸和甘油化合而成的甘油三酯, 因其长碳链结构可赋予其衍生表面施胶剂良好的疏水作用, 而活性基团羧酸和双键可通过酯交换、加成、环氧化和化学接枝等反应获得其他功能性基团, 从而制备多功能植物油基施胶剂^[17]。

3) 多糖类施胶剂。多糖是由葡萄糖基以直链或侧链方式排列而成, 其结构中的羟基可通过氢键与纸纤维的羟基连接从而增加多糖与纸表面的结合度; 此外, 活性基团羟基还可通过酯化、环氧化等化学改性手段引入其他功能性基团, 这些基团通过相互缠结形成网络结构, 从而增加纸张表面强度^[18-20]。本研究从松香、植物油、多糖的自身结构特点出发, 对松香基施胶剂、植物油基施胶剂和多糖类施胶剂进行归纳、总结和分析。

2 生物基施胶剂的改性及应用研究进展

2.1 松香基施胶剂

传统松香施胶剂需要在酸性条件下进行施胶, 该施胶过程中会产生大量的废酸, 从而引起酸水排放对环境污染的问题。而阳离子松香胶自身带有正电荷, 能与带负电的纸浆纤维相吸引而留着在纤维上, 减少了对硫酸铝的用量, 以及在中性条件下可进行施胶^[21]。目前, 制备可在中性条件下施胶的松香基施胶剂的方法有: 复配法、化学改性/复配法、表面交联法^[22-23]。

2.1.1 复配法

复配法是在松香中加入阳离子表面活性剂, 并配合其他助剂(乳化剂、助乳化剂、稳定剂等)对其进行乳化, 使松香表面带有正电荷。黄英剑等^[24]研究了松香基施胶剂、聚合氯化铝(PAC)和阳离子淀粉(CS)复配使用对纸张性能的影响; 结果表明, 纸张的吸水性随松香胶用量的增加呈单一下降趋势。杨凯等^[25]以自制阴离子丙烯酸共聚物乳化剂对松香进行乳化从而制备松香基施胶剂, 结果表明, 纸张的最高施胶度可达 50.9 s, 综合性能优于市售阴离子中性松香施胶剂。张勇等^[26]通过将松香与丙烯酸乳液进行物理共混制备得到阳离子分散松香胶。研究表明, 将上述阳离子施胶剂在 pH 值为 6.5 的条件下进行施胶, 纸张的施胶度可高达 86 s。

2.1.2 化学改性/复配法

乳化剂复配法制备的松香基施胶剂稳定性较差, 因而需要先对松香结构中的双键和羧基进行加成、酯化、环氧化等反应, 再将其与乳化剂或表面活性剂复配, 制得性能稳定的仿中性松香基施胶剂和阳离子松香基施胶剂。其中仿中性松香基施胶剂的制备方法是先将松香酸进行酯化或酰化等反应制备成施胶剂, 然后与乳化剂或表面活性剂进行混合。刘琼等^[27]以松香为原料与马来酸酐发生 Diels-Alder 反应, 再与多元醇发生酯化反应得到松香基施胶剂, 制备的施胶剂与质量分数为 20%的复配乳化剂(复配乳化剂由阴离子乳化剂 A、B 和非离子乳化剂 C 组成, 其中 A、B、C 的质量比为 1:2:0.75)混合, 用于纸张纤维的施胶。研究表明, 当采用强化度为 105、酯化度为 0.69 的松香基施胶剂在 pH 为 7.5 的条件下对纸张进行施胶, 施胶后纸张的 Cobb 60 值可降至 21.9 g/m²。这归因于中性施胶条件下松香结构中的长链烷基显著降低了纸张的亲水性。阳离子松香基施胶剂的制备方法: 松香或松香酸先与环氧氯丙烷开环酯化引入阳离子基团, 再与三乙胺等反应从而得到阳离子松香基施胶剂。该类施胶剂在施胶时无需矾土做固着剂, 同样不需在强酸性条件下进行施胶。沈一丁等^[28]通过松香与环氧氯丙烷、三甲胺反应得到阳离子松香, 然后再与酯化松香、阳离子分散剂、CA 阳离子聚丙烯酸酯乳液混合, 制得阳离子松香基表面施胶剂。杨建洲等^[29]先用三甲胺(TMA)和环氧氯丙烷(EPIC)合成活性中间体环氧丙基三甲基氯化铵(GTMAC), 再用其与松香反应得到缩水甘油基三甲基氯化铵改性松香。合成 GTMAC 最适宜的工艺条件: $n(\text{TMA}) : n(\text{EPIC}) = 0.4 : 1$, 反应温度为 15 °C, 反应时间为 4.5 h。在这个条件下, GTMAC 的收率为 89.6%。由于仿中性松香基施胶剂和阳离子松香基施胶剂单独对纸张进行施胶会因为施胶剂分散不均匀导致纸张性能下降, 因此需要与其他乳化剂复配使用。此外, 该类施胶剂通过氢键或静电作用吸附在纤维表面, 从而提高纤维素纸的耐水性和力学强度, 但是施胶后的纤维表面仍存在很多微孔, 长时间与水接触, 纤维纸的耐水性就会降低^[30]。

2.1.3 表面交联法

表面交联法指松香基施胶剂结构中的活性基团(如异氰酸酯、硅氧偶联剂等)与纸张纤维素上的羟基进行交联反应, 形成共价键, 得到松香基施胶剂交联的纸包装材料^[31]。刘建付等^[32]以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)与松香为原料反应得到聚氨酯预聚体, 然后利用亚硫酸氢钠对预聚体进行封端, 从而得到松香基聚氨酯施胶剂。在施胶过程中, 松香基聚氨酯施胶剂的氨基甲酸酯在亚硫酸氢钠作用下解封得到-NCO, 异氰酸酯与纤维上的羟基进一步反应使松香在纤维表面交联成膜。这不仅赋予纸张良好的抗水性能, 还避

免了施胶剂在使用过程中的流失。Sun 等^[33]以氢化松香为原料, 与 (3-环氧丙氧基丙基) 三乙氧基硅烷反应得到具有硅氧偶联基结构的新型松香基施胶剂 (RM) (图 2a)。新型松香基施胶剂可以与纸张中纤维素上的羟基形成网络共价结合, 以提高纤维素纸的疏水性, 并削弱纤维素纸的毛细作用。松香接枝纤维素复合纸表现出独特的耐水性 (在 25 °C 和 90 °C 水中的吸水率分别为 19.2% 和 37.9%) 和高强度 (拉伸强度为 47.9 MPa 和弹性模量为 2.32 GPa), 并且随着 RM 含量的增加, 磨损前后 RM 纸的水接触角未发生很大变化 (图 2b), 这表明 RM 中的刚环结构可以增强纤维素纸的耐磨性。在 RM 纸上滴入饮料液滴进行日常使用模拟, 结果发现液滴未渗透或扩散 (图 2c)。将松香接枝纤维素复合纸埋入土中 100 d 可完全降解, 经碱处理后可回收利用。

由于阳离子松香施胶剂在施胶过程中可以与细小的纤维、填料相互结合并形成网状结构, 不仅可防止细小纤维的流失, 还可减少废水的排放量、降低造纸能耗。其中, 松香用量能减少 50%, 硫酸铝用量减少了 50%~70%, 留着率得以大大提高。阳离子松香

施胶剂被认为是松香施胶的重要研究方向之一。

2.2 植物油基施胶剂

与松香相比, 植物油可从大豆、葵花籽、棕榈果、棉花、微藻等压榨后所得, 具有来源广泛、价格低廉等优点^[34]。据报道, 2022 年全球植物油产量高达 2.2 亿 t 左右, 其中廉价棕榈油占植物油总量的 32%^[35]。植物油结构中的长链烷基具有天然疏水作用; 而活性基团 (羧基/酯基、双键) 则可进行功能化改性, 在保证植物油基施胶剂防水性的同时, 赋予植物油基施胶剂其他新功能 (耐油、气体阻隔、耐热等)。

Kansal 等^[36]通过环氧开环反应将环氧葵花籽油接枝到壳聚糖上, 得到葵花籽油/壳聚糖基施胶剂, 并将其用于纸张涂布。涂布后牛皮纸的 Cobb 60 值和 Kit 值分别为 8.00 g/m² 和 7.66, 水接触角为 (94.0±1.6)°。Loesch-Zhang 等^[37]以橄榄油和二巯基化合物为原料, 利用 UV 光 (254 nm) 引发, 在无溶剂条件下实现了巯基与橄榄油中双键交联反应, 得到了纸张防水涂层 (图 3a)。结果表明, 橄榄油与巯基交联后, 纸张的水接触角可达到 120° (图 3b)。

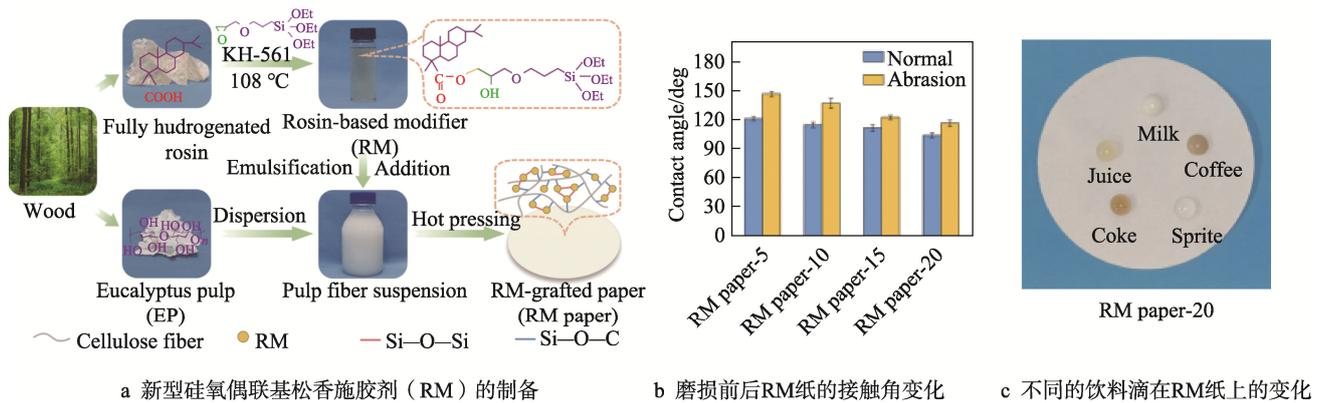


图 2 松香接枝纤维素纸的耐水性^[33]
Fig.2 Water resistance of rosin grafted cellulose paper^[33]

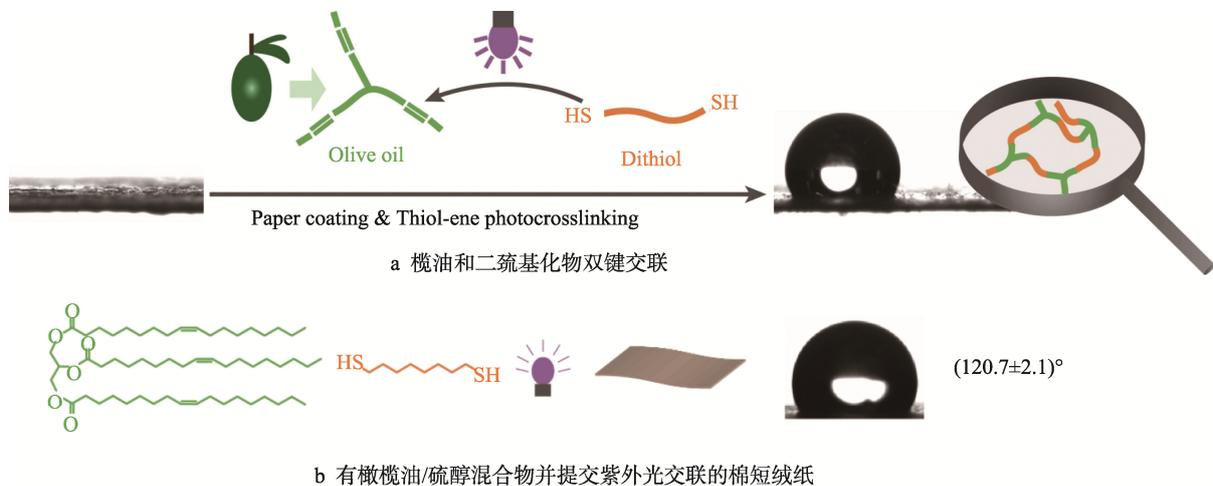


图 3 橄榄油为原料制备施胶剂^[37]
Fig.3 Preparation of sizing agent with olive oil as raw material^[37]

与葵花籽油、橄榄油等食用油脂相比，非食用蓖麻油在制备生物基施胶剂方面具有更多优势。首先，蓖麻油不可食用，不存在与人争粮的问题；其次，蓖麻油结构中除了含有酯基、双键等官能团外，还含有活性羟基，可通过酯化、醚化、磺化等反应赋予其衍生施胶剂更多功能。Parvathy 等^[38]对环氧化蓖麻油进行酯交换和硅烷化反应得到硅烷化蓖麻油酸甲酯 (SMR)，并将其涂布到纸基材料表面。研究发现，涂布纸与水的接触角高达 97°，具有良好的疏水效果，并且纸张防潮性能也得到很大提高(水蒸气透过率降低了 77.5%)；此外，涂布纸表现出良好的热稳定性和拉伸强度。Zeng 等^[39]以具有防水防油功能的棕榈仁油 (PKO) 和农业废弃物中产生的糠醇 (FA) 为原料，采用浸渍涂布的方法制备 PKO-FA 涂布的纸张样品 (图 4a)，并比较了在不同加工条件下获得涂布纸的耐水性。结果表明，PKO-FA 涂布纸张的水接触角 (CA) 为 120° (图 4b)，水蒸气透过率 (WVTR) 降低了 22%。

植物油经环氧改性不仅可以增加纸张的防水性和力学强度，还可以提高纸张的耐高温性，从而拓宽纸张在包装领域的应用。Kumar 等^[40]通过丙烯酸改性环氧大豆油制备得到环氧大豆油丙烯酸酯 (AESO) 施胶剂，并在 UV 光引发作用下，制成具有防水、防油性等功能的纸。研究表明纸张表现出优异的防水 (Cobb 60 值从 72.36 g/m² 下降至 2.18 g/m²) 和防油性能 (防油等级从 0 提高至 12)。此外，环压试验、弯曲刚度和内部抗撕裂性测量等进一步分析表明，AESO 涂层纸在机械稳定性方面比未涂层纸有显著改善。热重分析表明，交联的 AESO 基体即使在高温 (~340 °C) 下也是稳定的。这证明了这种聚合物材料在纸质基材上的稳定性，从而通过降低涂层材料的风险增加其在食品包装中的实用性。

二聚酸来源于植物油，是一种无毒、可降解、对材料具有良好润湿性能的二元脂肪羧酸。二聚酸结构中的长链烷基可有效提高衍生产品的疏水和柔韧性能。陶灿等^[41]利用水压测试织物经过二聚酸水性聚氨

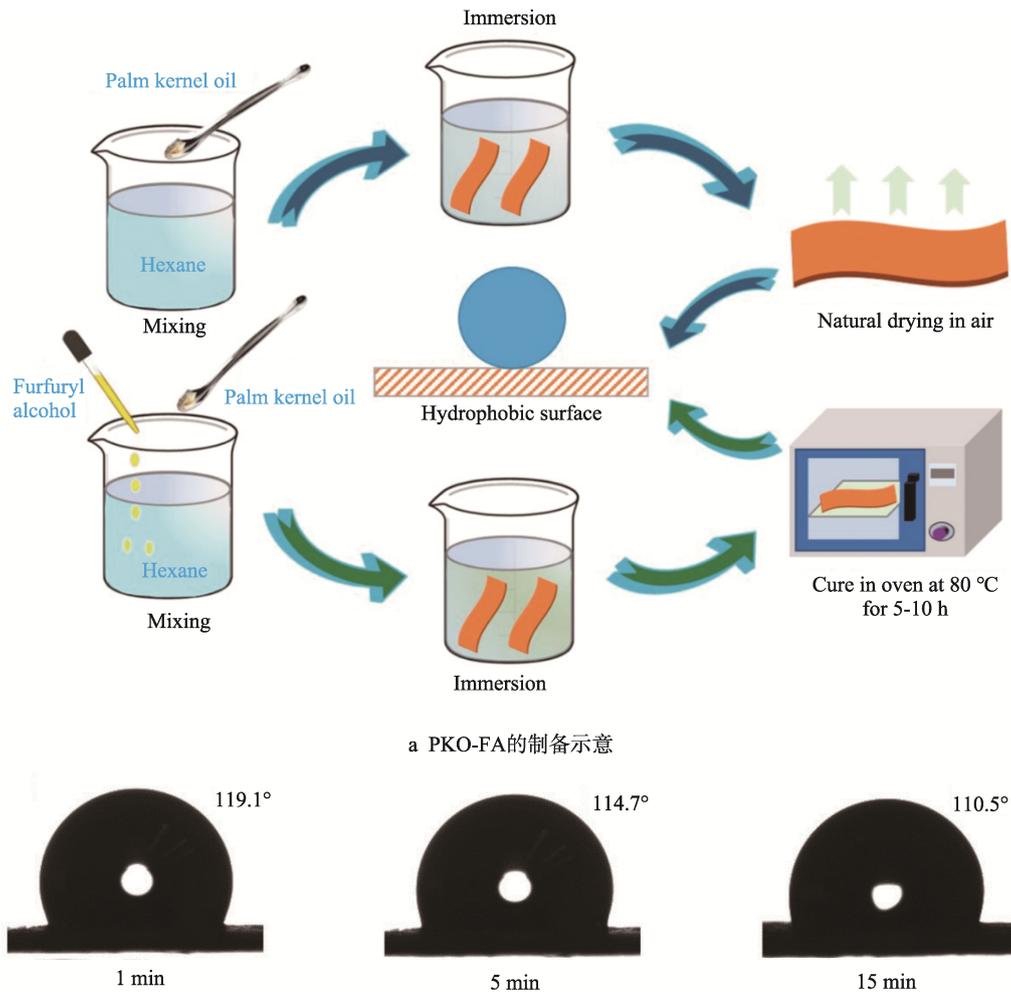


图 4 PKO-FA 的制备及性能测试^[39]
Fig.4 Preparation and performance test of PKO-FA^[39]

酯涂布后的防水性。研究证明, 与传统水性聚氨酯相比, 二聚酸改性后水性聚氨酯的吸水率分别降低了 8.38% (24 h) 和 21.12% (48 h); 在 0.1 mol/L NaOH 中的耐水解性能降低了 5.87% (24 h) 和 35.69% (48 h)。Li 等^[42]制备了不同二聚酸基聚酯多元醇 (DG) 含量的新型二聚酸基水性聚氨酯 (DWPU), 并将其用作纸基材料的防水防油涂料, 研究了 DG 含量对 DWPU 涂布纸的耐水性、耐油性、力学性能和热稳定性的影响。当 DG 质量分数达到 7% 时, DWPU 涂布纸的 Cobb 60 值下降了 88.06%, 防油等级比未涂布纸提高了 8.7 倍。同时, DWPU 涂布纸表现出良好的力学性能和热稳定性。这些改进归因于 DWPU 的柔性长烷基链和六环结构, 以及纸表面上连续且均匀的 DWPU 衍生。

植物油基施胶剂不但具有原料来源广、可再生、价格低廉、无毒无害、环保可持续及良好的生物可降解等优点, 而且具有特殊的分子结构 (长碳链疏水烷基和功能的羧酸/双键基团)。可通过分子结构设计赋予植物油基施胶剂多功能性, 其开发和应用前景广阔。

2.3 多糖类施胶剂

多糖作为最丰富的天然聚合物, 广泛存在于动物、植物和微生物中, 最常见的多糖包括壳聚糖、淀粉和半纤维素等。天然多糖因其丰富的羟基可以通过氢键与纸纤维的羟基连接, 增加了多糖与纸表面的亲和力。此外, 一些多糖具有两亲性化学结构, 可赋予无机填料良好的分散能力, 因此填料可以更均匀地分散并黏附在纸张表面, 从而提高涂布性能。然而, 由于多糖中的羟基具有亲水性, 使得多糖不能很好地作为抗水屏障, 与此同时, 单多糖涂层的力学性能差, 限制了其在功能涂层中的规模化应用。为使多糖类表面施胶剂的应用性能满足纸张应用需求, 可以通过物理或化学方法对多糖进行改性。

2.3.1 壳聚糖基施胶剂

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物, 其分子结构是由大量极性氨基和羟基组成的天然生物基聚合物, 这些极性基团会与纸张纤维表面羟基形成氢键使壳聚糖及衍生物附着在纸张表面, 形成致密的膜。同时, 壳聚糖结构中的氨基可赋予壳聚糖及衍生物良好的防油性能。然而, 壳聚糖结构中存在大量的亲水基团, 会导致涂布后纸张疏水性能差^[43]。为进一步提高壳聚糖的防水性能, 很多研究学者通过物理共混或化学接枝的方法对壳聚糖进行修饰。

Prasetyo 等^[44]研究了水溶性壳聚糖 (WSC) 作为施胶剂对纸复合材料的影响。研究表明, 将质量浓度为 1.0% 的 WSC 加入到 1 g 纸浆内, 成纸纸张断裂伸长率提高到 2.67%, 拉伸强度提高到 2.76 MPa, 拉伸模量为 170.68 MPa。壳聚糖基表面施胶剂增强了纸

张强度, 但防水性未能提高。聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是一种疏水性好、无毒的硅酸盐矿物高分子材料, 可显著提高纸张的防水性^[45]。Li 等^[46]以壳聚糖涂层来填充纸张的孔隙, 然后涂布聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 制备防水耐油纸。研究表明, 当质量分数为 8.6% 的壳聚糖和质量分数为 2.2% 的 PDMS 对纸张进行涂布后, 纸张的 kit 值达到 12/12 (最大耐脂性), 并且具有出色的耐水性 (水接触角为 95.2°)。双层涂布的方式对壳聚糖施胶剂的防水性和防油性都具有一定程度的改善, 但繁琐的涂布过程使得成本大大提高。因此, 将具有疏水性能的单体和聚合物接枝到壳聚糖分子中, 不仅可以改善壳聚糖的亲水性, 还弥补了双层涂布法的缺陷。Li 等^[47]将低表面能聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 通过尿素键接枝生物基壳聚糖聚合物, 并将制备得到的壳聚糖-接枝-聚二甲基硅氧烷 (壳聚糖-g-PDMS) 施胶剂用于涂布牛皮纸。经研究表明, 纸基材料的水接触角为 (120.53±0.96)°、Cobb 60 值为 (9.89±0.32) g/m², 此外, 纸基材料的 kit 值达到 11.7/12。扫描电镜 (SEM) 结果表明, 经壳聚糖-g-PDMS 涂层处理后的纸张的空洞和孔隙消失。Hamdani 等^[48]采用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 与壳聚糖反应制备壳聚糖接枝聚二甲基硅氧烷 (CHI-g-PDMS) 共聚物, 再将其与生物乙醇工业副产品——玉米蛋白在水/乙醇溶液中共混, 并涂布在未漂白的牛皮纸上。研究表明, 纸基材料的 Cobb 60 值降低至 6.5 g/m², 水接触角为 (75.1±0.3)°, 涂布纸的 Kit 防油等级可达 12/12 级。更为重要的是, 壳聚糖基表面施胶剂涂布后纸张可被生物降解。尽管硅油可为各种涂料, 如聚氨酯和环氧树脂赋予良好的防水性能, 但是硅油价格昂贵, 大规模应用受阻。此外, 硅油用量超过一定限度后, 硅油改性施胶剂对与食品接触的纸包装材料的安全性也有显著影响。为了寻求更好的替代品, 可以将阳离子淀粉、玉米醇溶蛋白与壳聚糖共混后应用于纸张涂布, 从而改善纸张的防水和防油等性能。Long 等^[49]以阳离子淀粉和壳聚糖为主要原料, 按照 m (壳聚糖) : m (阳离子淀粉) = 1 : 2 进行共混制得壳聚糖/淀粉复合表面施胶剂, 并对纸张进行涂布。结果表明, 未涂布纸张的水接触角为 36.59°, 壳聚糖涂布纸的水接触角为 70.38°, 而复合施胶剂涂布纸的水接触角增至 79.32°, 说明复合施胶剂可显著改善纸张防水性能。Kansal 等^[50]先在纸张表面涂布耐油的壳聚糖, 再将疏水性玉米醇溶蛋白涂布到外表面, 形成双层涂层。结果表明, 所得壳聚糖-玉米蛋白涂层纸表现出优异的耐水性 (Cobb 60 值为 4.88 g/m²) 和防油性能 (Kit 值为 12/12)。

2.3.2 淀粉基施胶剂

淀粉是工业生产中最常用的施胶剂, 具有来源丰富, 价格低廉的特点, 但天然未改性的淀粉容易凝聚, 黏度高, 流动性差, 易沉淀, 成膜性与施胶效果等均

不理想, 一般需要对淀粉进行改性处理, 从而改变其结构、物理性质和化学性质, 以适应生产要求。淀粉改性的主要方法包括物理法(如机械、热、放射线高频率或放射辐射)、化学法(如酸、碱、氧化剂、各种反应性化合物等)、生物化学法(如酶的作用)和复合改性法(采用多种改性方法相结合)^[51-52]。

Zuo 等^[53]以玉米淀粉为原料与马来酸酐发生酯化反应制得酯化玉米淀粉。研究表明, 热塑性酯化玉米淀粉的接触角比天然淀粉的提高了 32.5°, 糊化温度降低了 18.2 °C。为了进一步提高淀粉施胶的抗水性, 可将淀粉与其他成膜性材料进行复配。Bhardwaj 等^[54]研究了聚乙烯醇和氧化淀粉复配对纸张物理性能与表面性能的影响。研究表明, 当表面施胶量为 3.5 g/m²时, 可显著提高纸张的破断指数、破断长度、光泽度、透气性、光亮度以及荧光度性能。Kansal 等^[4]使用玉米醇溶蛋白和淀粉为原料, 研究不同涂布方式对纸张的防水和防油性能。其中, 当玉米醇溶蛋白作为顶层, 淀粉作为底层时, 双层涂层纸可获得优异的耐油性(12/12)和防水性能(Cobb 值 6.2 g/m²), 如图 5 所示。

Vaezi 等^[55]使用绿色环保、可生物降解的纳米晶纤维素(NCC)对阳离子淀粉(CS)进行改性, 得到 NCC 改性的淀粉基施胶剂, 并研究其对纸张的防水、防油和力学等性能。结果显示, CS/3NCC、CS/5NCC 和 CS/7NCC 涂布纸的吸水率分别降至 43.24、33.28 和 35.16 g/m², 渗油率分别下降到 53.36%、44.26%和 45.06%。这归因于, CS/NCC 与纸纤维通过强氢键连接, 从而提高纸张的防水性, 而纳米颗粒与纸纤维相互作用, 填充纸中的孔隙, 从而降低油的渗透性。此外, 虫胶也可用于提高涂布纸的水蒸气阻隔性能, 且虫胶因具备价格低廉、可再生、可降解等特点备受青睐。Khairuddin 等^[56]使用淀粉和虫胶对纸张进行双层涂布, 淀粉为底层, 虫胶为上层。通过改变淀粉与虫胶的涂层比例, 探究淀粉/虫胶涂布纸的水蒸气阻隔性能。研究发现, 淀粉/虫胶双层涂布后纸张的水蒸气阻隔性能随着虫胶质量分数的增加而增加, 当虫胶质量分数超过 50%时, 淀粉/虫

胶双层涂布纸的水蒸气阻隔性能得到显著提高。

2.3.3 半纤维素基施胶剂

半纤维素是植物纤维原料中仅次于纤维素的第二大类多糖物质, 是由戊糖或己糖及其衍生物通过糖苷键连接形成的多糖总称^[57]。半纤维素由于聚合度低、结构复杂、难溶于水等缺点, 达不到化学性能上的工业化利用^[58-59]。然而半纤维素结构中富含羟基, 可以通过化学改性来将具有特定性能的聚合物或基团引入半纤维素骨架或支链的羟基基团上, 得到具有特定性能的改性半纤维素基施胶剂^[60-61]。

Anthony 等^[62]利用酒糟提取的半纤维素对纸张进行涂布, 并研究其对纸张防水性能的影响。结果表明, 半纤维素涂布后纸张的吸水率比原纸降低了 25%, 拉伸指数提高了 20%, 水蒸气透过率降低至 50%, 其效果与聚乙烯醇涂层相似。胡桂春等^[63]将从桉木中分离的半纤维素作为喷墨打印纸表面的施胶剂, 该表面施胶剂能增加纸张的抗张强度和撕裂强度, 并且纸张的表面粗糙度和前进接触角都降低, 但是对耐破强度没有影响。

为了提高半纤维素施胶剂的力学性能, 半纤维素上的羟基可通过与羧甲基发生反应得到羧甲基化半纤维素, 可与纤维上的羟基发生氢键作用, 使得其吸附在纤维表面, 从而增强纸张的力学性能。Song 等^[64]将燕麦中提取的半纤维素用氯乙酸钠在碱性乙醇溶液中进行改性得到羧甲基化半纤维素, 并添加到未漂白的松木浆中。研究发现, 纸张的撕裂指数提高了 50%左右, 耐折度提高了 198%。Wang 等^[65]采用氯乙酸钠在碱性条件下对葡甘露聚糖进行改性, 从而制备纸张增强剂, 并对纸张的力学性能进行评价。结果表明, 羧甲基葡甘露聚糖能显著改善纸张性能。与原纸相比, 添加质量分数为 0.9%的羧甲基葡甘露聚糖后, 纸张的破裂指数、拉伸指数和耐折度分别提高了 22.8%、34.6%和 179.0%。尽管半纤维素比其他生物基材料具有原料来源广泛等优势, 但半纤维素基施胶剂的施胶效果仍有待进一步提高。

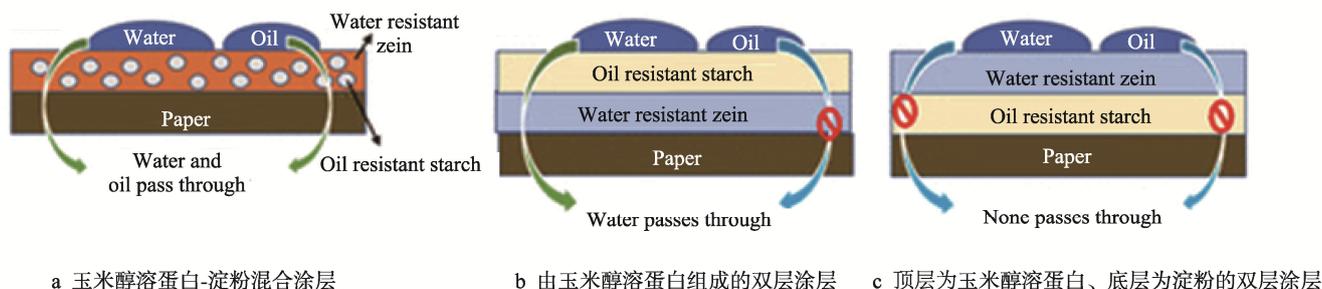


图 5 玉米醇溶蛋白与淀粉以不同方式涂布的示意图^[4]

Fig.5 Schematic diagram of zein protein and starch coated in different ways^[4]

注: 图 a 中玉米醇溶蛋白-淀粉混合涂层允许水和油通过; 图 b 双层涂层中顶层的淀粉仅保留油, 但允许水通过; 图 c 双层涂层中淀粉形成底层, 玉米醇溶蛋白形成顶层, 提供防油和防水的屏障。

3 结语

随着人们对纸张性能、安全环保性要求的不断提高,对开发出高效绿色环保的表面施胶剂的需求逐日提升。本文在理解表面施胶剂施胶机理的基础上,对松香基表面施胶剂、植物油基施胶剂和多糖类表面施胶剂(壳聚糖基施胶剂、淀粉基施胶剂和半纤维素基施胶剂等)进行了归纳、总结和分析,旨在为生物基施胶剂的工业设计和生产提供有益思路。此外,与合成类表面施胶剂相比,生物基表面施胶剂在合理利用资源、降低成本、保护环境方面有显著优势,因而利用可再生生物质资源构建绿色环保、高性能、多功能的生物基表面施胶剂是未来研究的发展方向。

参考文献:

- [1] 郭伟. 浅析包装材料行业市场规模与区域分布情况[J]. 绿色包装, 2023(3): 42-46.
GUO W. Analysis on Market Scale and Regional Distribution of Packaging Material Industry[J]. Green Packaging, 2023(3): 42-46.
- [2] GILL M, JENSEN K, UPENDRAM S, et al. Consumer Preferences for Eco-Friendly Attributes in Disposable Dinnerware[J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 161: 104965.
- [3] 谢雪泉. 纸包装材料的发展与应用[J]. 中国造纸, 2023, 42(5): 14-15.
XIE X Q. Development and Application of Paper Packaging Materials[J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(5): 14-15.
- [4] KANSAL D, HAMDANI S, PING R Q, et al. Starch and Zein Biopolymers as a Sustainable Replacement for PFAS, Silicone Oil, and Plastic-Coated Paper[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(26): 12075-12084.
- [5] JIAO L, MA J X, DAI H Q. Preparation and Characterization of Self-Reinforced Antibacterial and Oil-Resistant Paper Using a NaOH/Urea/ZnO Solution[J]. PLoS One, 2015, 10(10): 0140603.
- [6] WANG Y, FANG S J. Preparation and Characterization of Cationic Silicone-Acrylic Latex Surface Sizing Agent[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 88: 144-149.
- [7] LIU P P, ZHANG S C, LU C X, et al. Increased Interfacial Adhesion Between Carbon Fiber and Poly(Vinylidene Fluoride) by an Aqueous Sizing Agent[J]. Surface and Interface Analysis: SIA: An International Journal Devoted to the Development and Application of Techniques for the Analysis of Surfaces, Interfaces and Thin Films, 2016, 48(13): 1410-1417.
- [8] SCHUMAN T, WIKSTROM M, RIGDAHL M. Coating of Surface-Modified Papers with Poly(vinyl alcohol)[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 183(1): 96-105.
- [9] KANNANGARA D, SHEN W. Roughness Effects of Cellulose and Paper Substrates on Water Drop Impact and Recoil[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2008, 330(2/3): 151-60.
- [10] 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.
XU B B, YANG G C, ZHANG Q H. Research Progress of Water-Proof and Oil-Proof Modification of Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(3): 107-115.
- [11] 程振锋, 梁英, 李巍. 壳聚糖及其衍生物在施胶剂中的应用研究进展[J]. 广东化工, 2023, 50(16): 97-98.
CHENG Z F, LIANG Y, LI W. Research Progress of Chitosan and Its Derivatives in Sizing Agent[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(16): 97-98.
- [12] 朱清浩, 谈继淮, 李丹丹, 等. 多功能壳聚糖基防油剂在防油纸中的研究进展[J]. 精细化工, 2021, 38(12): 2404-2414.
ZHU Q H, TAN J H, LI D D, et al. Research Progress on Multifunctional Chitosan Based Oil-Repellent Agent in Grease-Proof Paper[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(12): 2404-2414.
- [13] 张国运, 王飞, 李建军, 等. 苯丙表面施胶剂的合成及应用[J]. 中国造纸学报, 2014, 29(3): 6-10.
ZHANG G Y, WANG F, LI J J, et al. Synthesis and Application of Styrene-Acrylate Surface Sizing Agent[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2014, 29(3): 6-10.
- [14] 詹新岭, 朱勇强, 严丽君, 等. 合成聚合物表面施胶剂的最新研究进展[J]. 上海造纸, 2006(5): 42-48.
ZHAN X L, ZHU Y Q, YAN L J, et al. Development of Synthetic Polymer Surface Sizing Agent[J]. Shanghai Paper Making, 2006(5): 42-48.
- [15] KENBUSFIELD W, JENKINS I, HEILAND K. Free Radical Initiation Mechanisms in the Polymerisation of Diethyl Fumarate and Diethyl Maleate Studied by the Nitroxide Trapping Technique[J]. European Polymer Journal, 1994, 30(11): 1259-1267.
- [16] 王瑾, 聂影. 中国松香产业国际竞争战略选择[J]. 林业经济问题, 2007, 27(4): 345-348.
WANG J, NIE Y. Selections of International Competitive Strategies on Chinese Gum Rosin Industry[J]. Issues of Forestry Economics, 2007, 27(4): 345-348.

- [17] 罗淑敏, 蒋丽红, 王亚明. 松香活性基团的改性及应用研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(4): 737-741.
LUO S M, JIANG L H, WANG Y M. Review on the Structural Modification of Rosin's Active Components[J]. Natural Product Research and Development, 2015, 27(4): 737-741.
- [18] STOLP L, GRONLUND P, KODALI D. Soybean Oil Fatty Acid Ester Estolides as Potential Plasticizers[J]. Journal of the American Oil Chemists, Society, 2019, 96(6): 727-738.
- [19] GARRIDO-ROMERO M, AGUADO R, MORAL A, et al. From Traditional Paper to Nanocomposite Films: Analysis of Global Research into Cellulose for Food Packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 31(4): 100788.
- [20] HSIEH C T, WU F L, CHEN W Y. Super Water- and Oil-Repellencies from Silica-Based Nanocoatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(22): 3377-3384.
- [21] 汪曾祁. 浆内施胶剂的发展研究(下)[J]. 造纸化学品, 1998, 10(4): 4-7.
WANG Z Q. Research on the Development of Intrasizing Agents (Part I)[J]. Paper Chemicals, 1998, 10(3): 2-6.
- [22] 陈子成, 刘温霞, 张克庆. 自制阳离子分散松香胶在中性抄纸中的应用[J]. 中华纸业, 2006, 27(8): 71-73.
CHEN Z C, LIU W X, ZHANG K Q. Application of the Cationic Dispersed Rosin Size Made in Lab in the Neutral Papermaking System[J]. China Pulp & Paper Industry, 2006, 27(8): 71-73.
- [23] 朱勇强, 石淑兰, 隆言泉. 采用聚合氯化铝和分散松香胶进行中性施胶的研究[J]. 中国造纸, 1993, 12(3): 42-46.
ZHU Y Q, SHI S L, LONG Y Q. Study on Neutral Sizing with Polyaluminum Chloride and Dispersed Rosin Sizes[J]. China Pulp & Paper, 1993, 12(3): 42-46.
- [24] 黄英剑, 胡志军. 再生纸浆阴离子分散松香胶施胶的研究[J]. 轻工机械, 2013, 31(1): 1-3.
HUANG Y J, HU Z J. Study of Sizing with Anionic Rosin Emulsion of the Recycled Paper Pulp[J]. Light Industry Machinery, 2013, 31(1): 1-3.
- [25] 杨凯, 沈一丁, 马国艳. 阴离子松香施胶剂的制备及性能[J]. 中国造纸, 2019, 38(4): 30-35.
YANG K, SHEN Y D, MA G Y. Preparation of Anionic Rosin Sizing Agent and Its Properties[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(4): 30-35.
- [26] 张勇, 张伟昕. 阳离子无皂苯丙聚合物分散松香胶与AKD复配施胶剂的制备及性能[J]. 中华纸业, 2020, 41(8): 30-34.
ZHANG Y, ZHANG W X. Preparation and Properties on Compound Sizing Agent of AKD and Cationic Dispersed Rosin by Mixing with Soap-Free Styrene-Acrylate Copolymeric Emulsion[J]. China Pulp & Paper Industry, 2020, 41(8): 30-34.
- [27] 刘琼, 万金泉, 马邕文, 等. 再生纸浆用阴离子分散松香施胶剂的制备与性能研究[J]. 造纸科学与技术, 2007, 26(2): 37-40.
LIU Q, WAN J Q, MA Y W, et al. Study on the Preparation of the Anion Dispersing Rosin Size for Secondary Fiber[J]. Paper Science & Technology, 2007, 26(2): 37-40.
- [28] 沈一丁, 张霞, 来水利. 阳离子松香中性施胶剂的制备及性能[J]. 西北轻工业学院学报, 2002, 20(3): 27-30.
SHEN Y D, ZHANG X, LAI S L. The Neutral Sizing of the Cationic Rosin Emulsion[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2002, 20(3): 27-30.
- [29] 杨建洲, 张龙, 苗宗成. 缩水甘油基三甲基氯化铵改性松香的合成[J]. 中华纸业, 2008, 29(12): 46-49.
YANG J Z, ZHANG L, MIAO Z C. The Synthesis of Modified Rosin by Glycidyl Trimethyl Ammonium Chloride[J]. China Pulp & Paper Industry, 2008, 29(12): 46-49.
- [30] GHORBANI M. The Chemistry of Paper Preservation[J]. Journal of Chemical Education, 2008, 29(12): 46-49.
- [31] 徐建峰, 胡惠仁. 阳离子水性聚氨酯表面施胶剂的制备及其应用[J]. 天津科技大学学报, 2009, 24(5): 36-39.
XU J F, HU H R. Preparation and Application of Cationic Aqueous Polyurethane Surface Sizing Agent[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2009, 24(5): 36-39.
- [32] 刘建付, 谢益民. 松香型聚氨酯合成施胶剂及在造纸中的应用[J]. 造纸化学品, 2009, 21(1): 31-34.
LIU J F, XIE Y M. Rosin-Based Polyurethane Synthesis and Application in Paper Sizing[J]. Paper Chemicals, 2009, 21(1): 31-34.
- [33] SUN P H, WANG S H, HUANG Z, et al. Water-Resistant, Strong, Degradable and Recyclable Rosin-Grafted Cellulose Composite Paper[J]. Green Chemistry, 2022, 24(19): 7519-7530.
- [34] MSANNE J, KIM H, CAHOON E B. Biotechnology Tools and Applications for Development of Oilseed Crops with Healthy Vegetable Oils[J]. Biochimie, 2020, 178: 4-14.
- [35] SILVA M V D, SANTOS M R C, SILVA I R A, et al. Synthetic and Natural Antioxidants Used in the Oxidative

- Stability of Edible Oils: An Overview[J]. *Food Reviews International*, 2022, 38(S1): 347-372.
- [36] KANSAL D, RABNAWAZ M. Fabrication of Oil and Water-resistant Paper without Creating Microplastics on Disposal[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(3): 349-372.
- [37] LOESCH-ZHANG A, CORDT C, GEISLER A, et al. A Solvent-Free Approach to Crosslinked Hydrophobic Polymeric Coatings on Paper Using Vegetable Oil[J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 1773.
- [38] PARVATHY P A, SAHOO S K. Hydrophobic, Moisture Resistant and Biorenewable Paper Coating Derived from Castor Oil Based Epoxy Methyl Ricinoleate with Repulpable Potential[J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2021, 158: 106347.
- [39] ZENG K X, GU J, CAO C Y. Facile Approach for Eco-friendly, Low-Cost, and Water-Resistant Paper Coatings via Palm Kernel Oil[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16): 18987-18996.
- [40] KUMAR V, KHAN A, RABNAWAZ M. A Plant Oil-Based Eco-Friendly Approach for Paper Coatings and Their Packaging Applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 176: 107386.
- [41] 陶灿, 徐杰, 王继印, 等. 耐水压防水聚氨酯织物涂饰剂及其制备方法: 中国, 107266650A[P]. 2017-10-20.
TAO C, XU J, WANG J, et al. Water Pressure-Resistant Waterproof Polyurethane Fabric Coating Agent and Preparation Method Thereof: China, 107266650A[P]. 2017-10-20.
- [42] LI D D, HU D G, TAN J H, et al. Design and Synthesis of Dimer Acid-Based Waterborne Polyurethane as Water- and Oil-Resistant Coating for Paper Substrates[J]. *Materials & Design*, 2021, 211: 110142.
- [43] LI Q L, WANG S Y, JIN X C, et al. The Application of Polysaccharides and Their Derivatives in Pigment, Barrier, and Functional Paper Coatings[J]. *Polymers*, 2020, 12(8): 1837.
- [44] PRASETIYO K W, HERMAWAN D, HADI Y S, et al. Utilization of Water-Soluble Chitosan as a Sizing Agent Incorporated in a Paper Composite: Effects of Pulp Weight and Water-Soluble Chitosan Concentration[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(13): 12265-12276.
- [45] SHANG Q Q, HU Y, LIU C G, et al. Fabrication of Superhydrophobic Cellulose Composite Aerogels for Oil/Water Separation[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(3): 86-92.
- [46] LI Z, MUHAMMAD R. Oil- and Water-Resistant Coatings for Porous Cellulosic Substrates[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(1): 103-111.
- [47] 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.
- [48] HAMDANI S S, LI Z, RABNAWAZ M, et al. Chitosan-Graft-Poly(dimethylsiloxane)/Zein Coatings for the Fabrication of Environmentally Friendly Oil- and Water-Resistant Paper[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(13): 5147-5155.
- [49] LONG Z, WU M Y, PENG H, et al. Preparation and Oil-Resistant Mechanism of Chitosan/Cationic Starch Oil-Proof Paper[J]. *Bioresources*, 2015, 10(4): 7907-7920.
- [50] KANSAL D, HAMDANI S, PING R Q, et al. Food-Safe Chitosan-Zein Dual-Layer Coating for Water- and Oil-Repellent Paper Substrates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(17): 6887-6897.
- [51] 赵文广, 王凤, 陈启杰, 等. 淀粉衍生物在纸基材料中的应用研究进展[J]. *造纸装备及材料*, 2022, 51(3): 1-3.
ZHAO W G, WANG F, CHEN Q J, et al. Research Progress on Application of Starch Derivatives in Paper-Based Materials[J]. *Papermaking Equipment & Materials*, 2022, 51(3): 1-3.
- [52] 赵学智, 邵自强, 王文俊. 淀粉衍生物的研究及应用[J]. *广州化学*, 2007, 32(1): 56-61.
ZHAO X Z, SHAO Z Q, WANG W J. Research and Application of Starch Derivatives[J]. *Guangzhou Chemistry*, 2007, 32(1): 56-61.
- [53] ZUO Y F, GU J Y, YANG L, et al. Synthesis and Characterization of Maleic Anhydride Esterified Corn Starch by the Dry Method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 62: 241-247.
- [54] BHARDWAJ S, BHARDWAJ N K. Mixing of Oxidized Starch and Polyvinyl Alcohol for Surface Sizing of Paper[J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2019, 34(3): 343-353.
- [55] VAEZI K, ASADPOUR G, SHARIFI H. Effect of Coating with Novel Bio Nanocomposites of Cationic Starch/Cellulose Nanocrystals on the Fundamental Properties of the Packaging Paper[J]. *Polymer Testing*, 2019, 80: 106080.
- [56] KHAIRUDDIN, PURNAWAN C, ANINGTYAS S. Preparation and Properties of Paper Coating Based Bilayer of Starch and Shellac Composites[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1153(1): 012092.
- [57] SHEN J, SINGH R, KONDURI M, et al. Cationic Hemi-

- cellulose as a Product of Dissolving Pulp Based Biorefinery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(5): 1426-1432.
- [58] ZHONG L X, PENG X W, YANG D, et al. Long-Chain Anhydride Modification: A New Strategy for Preparing Xylan Films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(3): 655-661.
- [59] KOCHUMALAYIL J J, ZHOU Q, KASAI W, et al. Regioselective Modification of a Xyloglucan Hemicellulose for High-Performance Biopolymer Barrier Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(2): 466-472.
- [60] PERESIN M S, KAMMIOVIRTA K, SETÄLÄ H, et al. Structural Features and Water Interactions of Etherified Xylan Thin Films[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(4): 895-904.
- [61] ENOMOTO-ROGERS Y, IWATA T. Synthesis of Xylan-Graft-Poly(L-Lactide) Copolymers via Click Chemistry and Their Thermal Properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(3): 1933-1940.
- [62] ANTHONY R, XIANG Z Y, RUNGE T. Paper Coating Performance of Hemicellulose-Rich Natural Polymer from Distiller's Grains[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 89: 240-245.
- [63] 胡桂春, 付时雨. 半纤维素作表面施胶剂对纸张性能和色彩复制的影响[J]. *齐鲁工业大学学报*, 2016, 30(1): 6-12.
- HU G C, FU S Y. Surface Sizing with Hemicelluloses: The Influences on Paper Quality and Color Reproduction[J]. *Journal of Qilu University of Technology*, 2016, 30(1): 6-12.
- [64] SONG X L, HUBBE M. Enhancement of Paper Dry Strength by Carboxymethylated β -D-Glucan from Oat as Additive[J]. *Holzforschung*, 2014, 68(3): 257-263.
- [65] WANG M, HE W T, WANG S, et al. Carboxymethylated Glucomannan as Paper Strengthening Agent[J]. *Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2015, 125: 334-339.