

造纸化学品

油酸二聚甘油酯的合成及其对面巾纸的 柔软、保湿性能

王婉蓉¹, 韩雪¹, 李瑞铭², 李雷声², 朱新宝^{1*}

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037; 2 浙江新远实业有限公司, 浙江 桐庐 311500)

摘要: 以油酸缩水甘油酯和甘油为原料, 在固体酸催化剂(活性炭负载硫酸)作用下, 通过开环反应制得了油酸二聚甘油酯, 并对合成条件进行优化。通过 FTIR 和 ¹HNMR 对产物结构进行了表征, 并将其用作柔软保湿剂涂覆到面巾纸上, 考察其对面巾纸柔软度、保水率、抗张指数及亲水性的影响。得到的最佳合成条件为: $n(\text{油酸缩水甘油酯}) : n(\text{甘油}) = 1 : 5$, 催化剂用量为反应物总质量的 6%, 反应温度 70 °C、反应时间 4 h。结果表明, 油酸二聚甘油酯具有优异的柔软保湿性能, 在油酸二聚甘油酯添加量为甘油水溶液质量的 0.25% 时, 面巾纸的柔软度 [(49±2) mN] 优于市面上有机硅柔软剂(氨基硅油)改性的面巾纸柔软度 [(68±2) mN], 这是由于大分子柔软剂能够对纤维表面的缺陷进行修复, 从而使纤维表面平整度提升。且在温度为 30 °C、湿度为 60% 时, 油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂涂覆后的面巾纸的保水率 (98.2% ± 0.2%) 也略高于有机硅柔软剂涂覆后的面巾纸的保水率 (96.5% ± 0.2%)。

关键词: 油酸二聚甘油酯; 柔软剂; 保湿剂; 面巾纸; 造纸助剂; 造纸化学品

中图分类号: TQ645.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1270-07

Synthesis of dipolyglycerol oleate and study on its influence to the softness and moisture retention properties of facial tissue paper

WANG Wanrong¹, HAN Xue¹, LI Ruiming², LI Leisheng², ZHU Xinbao^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Zhejiang Xinyuan Industrial Co., Ltd., Tonglu 311500, Zhejiang, China)

Abstract: Dipolyglycerol oleate was prepared by ring-opening reaction of glycidyl oleate with glycerol in the presence of solid acid catalyst-sulfuric acid supported on activated carbon, optimize the synthesis conditions, and characterized by FTIR and ¹HNMR. Then, as a softener and moisturizer, its effects on the softness, water-retention rate, tensile index and hydrophilicity of facial tissue paper were studied. The optimal synthesis conditions were obtained as follows: $n(\text{glycidyl oleate}) : n(\text{glycerol}) = 1 : 5$, the catalyst dosage was 6% of the total mass of the reactants, the reaction temperature was 70 °C, and the reaction time was 4 h. The results indicated that facial tissue paper, coated with dipolyglycerol oleate in glycerin aqueous emulsion by a mass ratio of 0.25%, demonstrated better softness than that coated with silicone softening(amino silicone oil) agent on the market with a value of (49±2) mN versus (68±2) mN. This could be attributed to the fiber surface flatness improvement because of the surface defect repairment by macromolecular softener. Moreover, it was found that the water-retention rate (98.2% ± 0.2%) of facial tissue paper coated with dipolyglycerol oleate was slightly higher than that of ones coated with silicone softening agent (96.5% ± 0.2%) at 30 °C and a humidity of 60%. All these data proved that dipolyglycerol oleate had excellent softening and moisturizing capacities.

收稿日期: 2021-11-24; 定用日期: 2022-03-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211202

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目子课题(2018YFD0600402)

作者简介: 王婉蓉(1997—), 女, 硕士生, E-mail: 784522963@qq.com。联系人: 朱新宝(1963—), 男, 教授, E-mail: zhuxinbao@njfu.com.cn。

Key words: dipolyglycerol oleate; softening agents; moisturizing agents; tissue paper; paper auxiliaries; papermaking chemicals

消费者对纸巾的需求逐渐多元化, 促使生活用纸的市场需求量大幅提升, 对面巾纸的性能和质量提出了更高的要求^[1-2]。柔软性是面巾纸性能的重要考察指标之一。由于纸张中含有纤维素、半纤维素和木质素等化学成分, 具有复杂的网状结构, 使纸张具有刚性强的缺点, 表现出粗糙的手感^[3]。因此, 需要对面巾纸进行表面修饰改性, 降低纤维的刚性, 使纸张获得良好的柔软性^[4]。

目前, 市场上面巾纸柔软改性最常用的柔软剂是氨基硅油, 又称“超级柔软剂”, 其在酸性条件下表现出阳离子性, 能与纤维牢固结合从而提高面巾纸性能^[5-6]。但氨基硅油存在附着力差、需要利用乳化剂进行乳化等问题^[7-8], 为面巾纸的后续加工处理带来不便。而聚甘油脂肪酸酯作为一类无毒、高效、多功能的非离子表面活性剂, 具有较好的化学惰性和稳定性, 常用作化妆品保湿剂、食品添加剂^[9]。由于其结构中大量的羟基可与脂肪酸衍生物相结合, 可用于纤维的后整理, 使纸张兼具柔软、保湿的特性^[10-12]。通常采用化学合成法得到聚甘油脂肪酸酯, 施祺儒等^[13]将甘油在 240 °C、0.08 MPa 的条件下反应 4 h 生成聚甘油, 再将聚甘油和月桂酸在 240 °C、0.08 MPa、氮气的条件下反应 5 h 生成聚甘油脂肪酸酯, 产率 69.5%, 用作洗手液中的保湿剂; SUTTER 等^[14]通过脂肪酸甲酯与二甘油在 Pd/C 和酸共催化下于 200 °C 反应 36 h 生成脂肪酸聚甘油酯。然而, 上述反应路径能耗高、合成条件复杂, 增加了面巾纸生产的成本^[15-17]。

基于此, 本文采用安全无毒的油酸和环氧氯丙烷反应生成的油酸缩水甘油酯为原料, 与甘油反应制备油酸二聚甘油酯, 并对制备工艺进行研究。将其用作柔软保湿剂涂覆到面巾纸上, 对纸张的柔软度、保湿性、抗张指数等性能进行测试。此制备工艺反应温度温和, 常压下即可进行, 能耗低, 对面巾纸的柔软效果显著, 具有广阔的市场前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

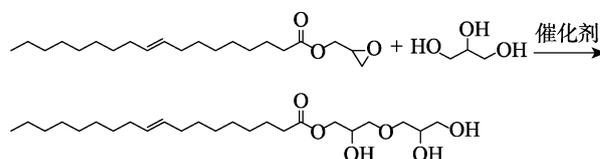
油酸缩水甘油酯, 环氧值为 0.25 mol/100 g, 自制^[18]; 固体酸催化剂 (活性炭负载硫酸)、甘油、面巾原纸试样, 工业级, 浙江新远实业有限公司; 有机硅柔软剂 (氨基硅油, 黏度为 800~5000 mPa·s), 工业级, 道康宁公司; 乳化剂 AEO-3, 工业级, 浙江汉邦化工有限公司; 油酸单甘油酯, HPLC 纯度

>50%, 上海麦克林生化科技有限公司; 三聚甘油单油酸酯, 工业级, 山东优索化工科技有限公司。

VERTEX 80V 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; AV 600 MHz 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; YT-RRY1000 型柔软度测试仪, 四川长江造纸仪器有限责任公司; LGD-80L 型恒温恒湿箱, 上海沪升仪器设备有限公司; IMT-KZ02 型卧式抗张强度试验机, 杭州轻通仪器开发公司; HK-213D 型纸张毛细吸水率测试仪, 东莞市恒科自动化设备有限公司; JSM-7600 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 JEOL 公司。

1.2 油酸二聚甘油酯的制备

在带有机械搅拌、温度计、冷凝管和滴液漏斗的四口烧瓶中加入 230.2 g 甘油 (2.5 mol) 和 2.4 g 固体酸催化剂, 将烧瓶置于入水浴锅中加热到 70 °C, 边搅拌边滴加 169.1 g 油酸缩水甘油酯 (0.5 mol) 进行 4 h 开环反应, 反应结束后, 将液体倒入分液漏斗中分离出过量甘油, 得到浅黄色黏稠液体, 即油酸二聚甘油酯。其反应路线如下所示:



1.3 柔软保湿面巾纸的制备

以油酸二聚甘油酯为柔软剂, 将面巾原纸试样裁剪成 100 mm × 100 mm 的规格, 模拟工业生产方法并结合实验室条件, 将一定量柔软剂加入到甘油水溶液 (甘油与水的质量比为 4 : 1) 中, 在 25 °C、湿度为 50% 的条件下采用辊涂方式对面巾原纸进行整理, 将乳液均匀涂到面巾纸上, 并静置于阴凉干燥处放置 72 h, 使面巾纸与柔软剂充分接触。

1.4 结构表征与性能测试

FTIR: 在无水操作环境下用 KBr 压片, 用涂膜法对油酸二聚甘油酯进行红外光谱测定, 波数范围 3500~500 cm^{-1} 。¹HNMR: 用核磁共振波谱仪对油酸二聚甘油酯的结构进行表征, 氘代试剂为 CDCl_3 。环氧值: 根据 GB/T 1677—2008 对产物进行环氧值测定。柔软度: 根据 GB/T 8942—2016 对面巾纸进行纸张的柔软度测试。保湿性: 采用恒温恒湿箱对面巾纸进行纸张的保湿性能测试, 测试条件为温度 30 °C, 湿度 60%, 测试时间 8 h, 保水率为 8 h 后面巾纸质量与初始面巾纸质量之比。抗张指数: 根据 GB/T 12914—2018 对面巾纸进行纸张的抗张指

数测试。亲水性：根据 GB/T 461.1—2008 对面巾纸进行横向吸液高度测试。形貌分析：将面巾纸置于恒温干燥箱干燥，然后喷金处理，通过扫描电子显微镜观察纸张形貌。

2 结果与讨论

2.1 油酸二聚甘油酯合成工艺研究

以油酸缩水甘油酯和甘油为原料，在固体酸催化剂作用下进行开环反应得到油酸二聚甘油酯，通过考察原料配比、反应温度及反应时间，得到最适宜的制备工艺条件。

2.1.1 原料比对甘油接枝反应的影响

在反应温度为 70 °C、反应时间为 3 h、固体酸催化剂用量为反应物总质量 6% 的条件下，考察 $n(\text{油酸缩水甘油酯}) : n(\text{甘油})$ 对甘油接枝反应的影响，结果见图 1。

如图 1 所示，反应体系中甘油过量越多，越有利于反应的进行。随着甘油用量的增加，开环程度逐渐提升；当 $n(\text{油酸缩水甘油酯}) : n(\text{甘油}) = 1 : 5$ 时，产物环氧值为 0.018 mol/100 g；在此之后增加甘油用量，产物环氧值几乎不再变化。在反应程度相同的情况下，甘油用量越少，聚合程度越小，越有利于油酸二聚甘油酯的合成；反之，甘油用量越多，甘油之间发生自聚的几率也越大，会影响目标产物的合成。因此，合成油酸二聚甘油酯的最佳原料配比为 $n(\text{油酸缩水甘油酯}) : n(\text{甘油}) = 1 : 5$ 。

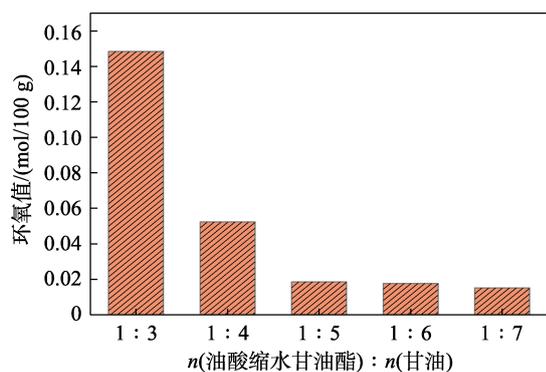


图 1 原料物质的量比对甘油接枝反应的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of raw material on of glycerol grafting reaction

2.1.2 反应温度对甘油接枝反应的影响

在 $n(\text{油酸缩水甘油酯}) : n(\text{甘油}) = 1 : 5$ 、催化剂用量为反应物总质量的 6%、反应时间为 3 h 的条件下，考察反应温度对油酸缩水甘油酯接枝甘油生成油酸二聚甘油酯的影响，结果见图 2。

如图 2 所示，反应温度越高，反应进行得越快，但同时产物的颜色较深；反应温度越低，反应进行得越慢，但产物的色泽变化不大。在反应温度为 80

和 90 °C 时，产物的环氧值最低，油酸缩水甘油酯开环程度最高，但是产物呈现出深褐色，不利于后续使用；而反应温度在 50 和 60 °C 时，产物的色泽无变化，为无色透明，但是反应程度较低。在反应温度为 70 °C 时，反应程度较快，且产物色泽较浅，为浅黄色，不影响油酸二聚甘油酯作为柔软剂的后续使用。因此，合成油酸二聚甘油酯的最适宜温度为 70 °C。

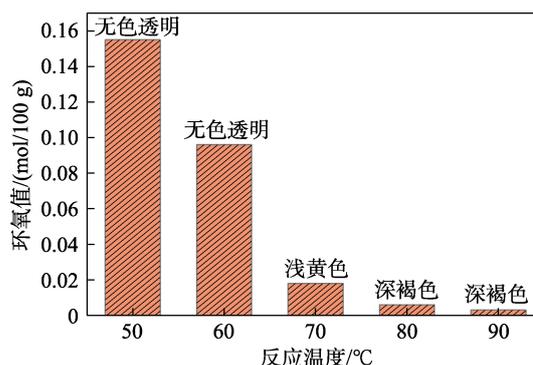


图 2 反应温度对甘油接枝反应的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on glycerol grafting reaction

2.1.3 反应时间对甘油接枝反应的影响

在 $n(\text{油酸缩水甘油酯}) : n(\text{甘油}) = 1 : 5$ 、反应温度为 70 °C、催化剂用量为反应物总质量的 6% 的条件下，考察反应时间对油酸缩水甘油酯接枝甘油生成油酸二聚甘油酯的影响，结果见图 3。

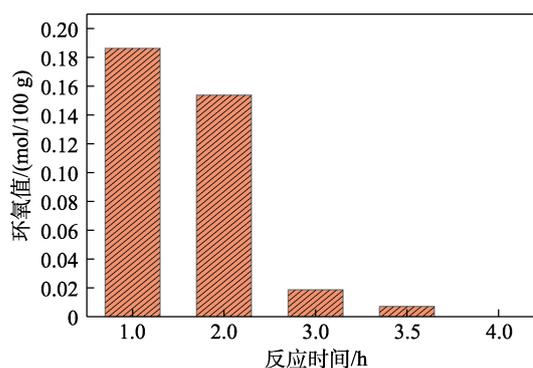


图 3 反应时间对甘油接枝反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on glycerol grafting reaction

如图 3 所示，随着反应时间的延长，反应进行得越彻底。在反应 4 h 时，反应体系中环氧值为 0，说明油酸缩水甘油酯已全部开环，反应完全，得到了油酸二聚甘油酯。

综合以上单因素实验，合成油酸二聚甘油酯适宜的条件为： $n(\text{油酸缩水甘油酯}) : n(\text{甘油}) = 1 : 5$ ，固体酸催化剂用量为反应物总质量的 6%，反应温度为 70 °C，反应时间为 4 h。

2.1.4 油酸二聚甘油酯合成稳定性实验

称取油酸缩水甘油酯 169.1 g (0.5 mol)、甘油 230.2 g (2.5 mol)、固体酸催化剂 2.4 g (反应物总质量的 6‰), 在 70 °C 下反应 4 h。反应结束后, 将液体置入分液漏斗中, 产物和甘油呈现分层状态, 分离出过量甘油, 得到淡黄色乳液, 通过质量计算得到油酸二聚甘油酯的产率, 见表 1。可以看出, 3 次实验平均产率为 73.2%。后续性能测试均使用最佳制备条件合成的油酸二聚甘油酯。

表 1 油酸二聚甘油酯的产率
Table 1 Yield of diglycerol oleate

实验次数	产物质量/g	环氧值/(mol/100 g)	产率/%
1	156.6	0	72.8
2	157.3	0	73.1
3	158.8	0	73.8

2.2 红外光谱表征

对原料油酸缩水甘油酯及产物油酸二聚甘油酯进行 FTIR 表征, 结果如图 4 所示。

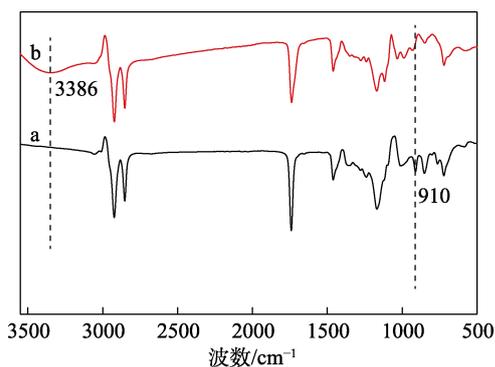


图 4 油酸缩水甘油酯(a)、油酸二聚甘油酯(b)的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of glycidyl oleate (a) and dipolyglycerol oleate (b)

由图 4 可知, 曲线 a 中, 910 cm^{-1} 处出现了环氧基不对称伸缩振动吸收峰, 对应于原料油酸缩水甘油酯中的环氧基团。曲线 b 中, 910 cm^{-1} 处环氧基不对称伸缩振动吸收峰消失, 说明反应开环成功; 3386 cm^{-1} 处有一 OH 伸缩振动吸收峰, 说明生成的产物中有羟基存在, 由此可证明油酸二聚甘油酯的生成。

2.3 ^1H NMR 表征

对原料油酸缩水甘油酯及产物油酸二聚甘油酯进行核磁共振氢谱表征, 结果如图 5 所示。

由图 5 可见, 油酸缩水甘油酯: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 5.50~5.08 (m, 2H, g), 4.46~4.06 (m, 1H, j), 3.18 (dq, $J = 6.5, 3.1$ Hz, 1H, k), 2.85~2.47 (m, 2H, l), 2.40~2.24 (m, 2H, i), 2.13~1.90 (m, 4H, f),

1.60 (q, $J = 8.0, 7.5$ Hz, 2H, h), 1.27 (ddd, $J = 25.3, 11.1, 5.4$ Hz, 20H, b~e), 0.87 (s, 3H, a)。

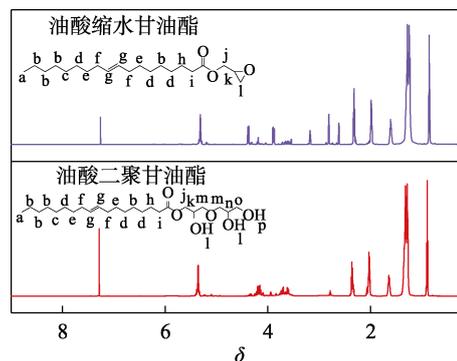


图 5 油酸缩水甘油酯、油酸二聚甘油酯的 ^1H NMR 谱图
Fig. 5 ^1H NMR spectra of glycidyl oleate and dipolyglycerol oleate

油酸二聚甘油酯: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 5.70~5.35 (m, 2H, l), 5.37~5.04 (m, 2H, g), 4.40~4.19 (m, 1H, k), 4.27~4.01 (m, 2H, j), 4.02~3.80 (m, 1H, p), 3.87~3.73 (m, 1H, n), 3.73~3.64 (m, 1H, o), 3.64~3.55 (m, 1H, m), 2.50~2.26 (m, 2H, i), 2.24~1.84 (m, 4H, f), 1.64 (p, $J = 7.4$ Hz, 2H, h), 1.49~1.08 (m, 20H, b~e), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, a)。

由图 5 可知, 原料油酸缩水甘油酯在 $\delta=3.18$ 处出现对应环氧基团上—CH—键的氢吸收峰, 在 $\delta=2.85\sim 2.47$ 处出现对应环氧基团上—CH₂—键的氢吸收峰, 而在油酸二聚甘油酯的 ^1H NMR 谱图上, 环氧基团谱峰消失, 并且在 $\delta=5.70\sim 5.35$ 处和 $\delta=4.02\sim 3.80$ 处出现—OH 的氢吸收峰。环氧基团氢吸收峰的消失和羟基谱峰的出现, 说明油酸二聚甘油酯已合成。

2.4 柔软保湿剂性能分析

2.4.1 柔软度性能分析

将油酸二聚甘油酯与常用的氨基硅油以及油酸单甘油酯、三聚甘油单油酸酯作为柔软保湿剂, 考察其对面巾纸柔软度的影响, 结果见图 6, 其中柔软剂添加量以甘油水溶液的质量为基准。

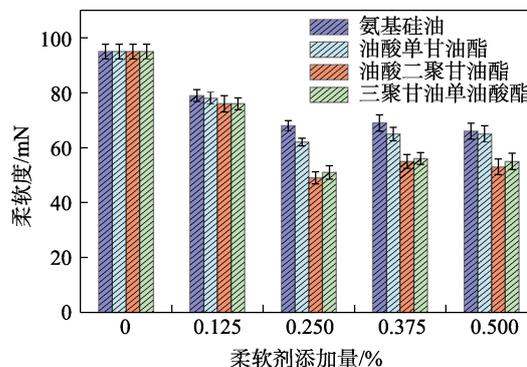


图 6 不同柔软保湿剂及其添加量对面巾纸柔软度的影响
Fig. 6 Effects of different softening and moisturizing agents and their additive amount on softness of tissue paper

由图 6 可知,随着柔软剂喷涂量的增加,面巾纸柔软度值呈现先降低后略微增大的趋势。柔软度数值越高,表示面巾纸的柔软性能越差。其中,氨基硅油的柔软度值最高,说明其柔软性最差,油酸单甘油酯次之,油酸二聚甘油酯和三聚甘油单油酸酯的柔软效果较好。当柔软剂添加量为甘油水溶液质量的 0.25%时,柔软度值最低,相应的面巾纸的柔软性最好,涂覆氨基硅油、油酸单甘油酯、油酸二聚甘油酯和三聚甘油单油酸酯的面巾纸的柔软度值分别为(68±2)、(62±1)、(49±2)和(51±2) mN。可能的原因是,随着柔软剂添加量的增大,纸张纤维之间的结合力下降,大分子柔软剂能够对纤维表面的缺陷进行修复,从而使纤维表面平整度提升,柔软度值下降。然而,当柔软剂添加量超过甘油水溶液质量的 0.25%后,柔软剂已经将纤维尽可能排列均匀,所以导致柔软性变化不明显,柔软度值不再减小,甚至略微增大。

在氨基硅油柔软剂中,硅氧主链段可以 360°自由旋转,使纸张纤维之间的静摩擦系数下降,面巾纸具有良好的柔顺性^[19-20]。但将氨基硅油柔软剂涂覆到面巾纸上使用时,较大的用量则表现出较好的柔软性,在与油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂同样用量的条件下,氨基硅油柔软剂的柔软性低于油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂。油酸脂肪酸酯属于非离子型柔软剂,主要依靠羟基和纸张纤维的结合,在纤维表面形成定向排列,减弱纸张纤维之间的结合力,使面巾纸柔软,从而带来更加平滑、柔顺、湿润的触感^[21-22]。其中,油酸单甘油酯的柔软性稍差,油酸二聚甘油酯的柔软性略优于三聚甘油单油酸酯,但差距不大。从制备工艺和成本上来讲,生产油酸二聚甘油酯的能耗少、成本低,便于大批量使用。当油酸二聚甘油酯的添加量为甘油水溶液总质量的 0.25%时,涂覆到面巾纸上会展示出良好的柔软性。

2.4.2 保湿性能分析

将油酸二聚甘油酯与常用的氨基硅油以及油酸单甘油酯、三聚甘油单油酸酯作为柔软保湿剂,考察其对面巾纸保湿性的影响,结果见图 7。

如图 7 所示,在温度为 30 °C、湿度为 60%的条件下,面巾纸添加柔软剂后,保湿性能均有所提高,油酸聚甘油酯型柔软保湿剂的保湿性略高于氨基硅油柔软剂。在柔软剂添加量为甘油水溶液质量的 0.25%时,面巾纸的保水性能较好,涂覆氨基硅油柔软剂的面巾纸的保水率为 96.5%±0.2%,涂覆油酸二聚甘油酯的面巾纸的保水率为 98.2%±0.2%。这是因为油酸二聚甘油酯中含有大量羟基,羟基作为亲水基团,具有良好的锁水保湿性能,且油酸二聚甘油酯作为脂肪酸聚甘油酯的一种,具有优于甘油

的长效保湿功能,使面巾纸展现出湿润的特性^[23-24];而氨基硅油柔软剂中的氨基朝向纤维内侧,疏水的硅甲基朝向外侧,能使乳液在面巾纸表面形成一层疏水性的膜^[25-26],从而使氨基硅油柔软剂涂覆的面巾纸的保水率比油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂涂覆的面巾纸的保水率低。其中,油酸二聚甘油酯和三聚甘油单油酸酯的保水性能较为优异,由于油酸二聚甘油酯的制备工艺和生产成本较低,因此,油酸二聚甘油酯作为纸张柔软保湿剂的应用前景更加广阔。且当油酸二聚甘油酯的添加量为 0.25%时,面巾纸的保湿效果较好。

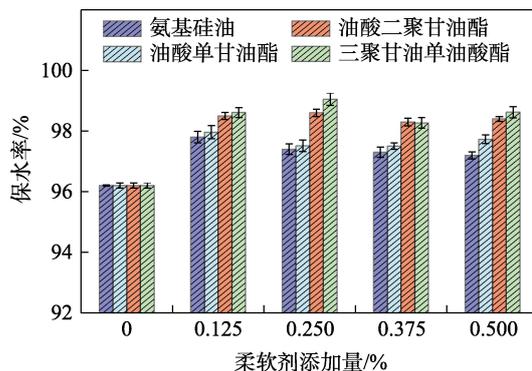


图 7 不同柔软保湿剂及其添加量对面巾纸保水率的影响
Fig. 7 Effects of different softening and moisturizing agents and their additive amount on water-retention rate of tissue paper

2.4.3 抗张指数性能分析

在上述柔软度、保湿性的测试基础上,探究油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂的添加量对纸张抗张指数的影响,结果如图 8 所示。

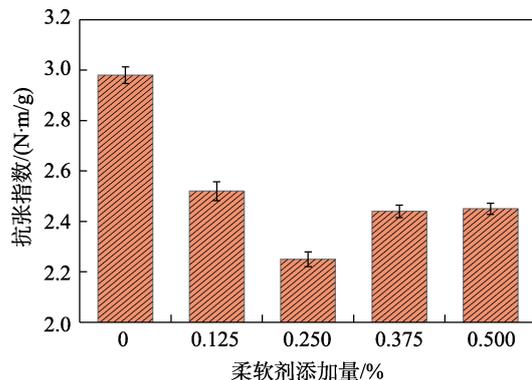


图 8 油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂添加量对面巾纸抗张指数的影响
Fig. 8 Effect of additive amount of dipolyglycerol oleate type softening and moisturizing agent on tensile index of tissue paper

由图 8 可知,面巾纸的抗张指数随着柔软剂喷涂量的增加出现先降低后增加的趋势,在柔软剂添加量为甘油水溶液质量的 0.25%时,纸张的抗张指

数最低 $[(2.25 \pm 0.03) \text{ N} \cdot \text{m/g}]$, 较原纸 $[(2.98 \pm 0.03) \text{ N} \cdot \text{m/g}]$ 约下降 24.5%。这是因为纸张强度主要来源于纤维大分子氢键结合作用, 各纤维间也有分子间作用力, 油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂中的羟基会降低纤维间这种结合力, 使纸张柔软的同时也使面巾纸的抗张指数下降。随着柔软剂添加量的增加, 可以与柔软剂结合的羟基数量逐渐减少, 因此, 抗张指数呈现先下降后上升的趋势^[27]。面巾纸的抗张指数越低, 也表明面巾纸的柔软性能越好, 因此油酸二聚甘油酯的最适宜添加量为甘油水溶液质量的 0.25%。

2.4.4 亲水性能分析

油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂添加量对纸张亲水性的影响, 结果如图 9 所示。

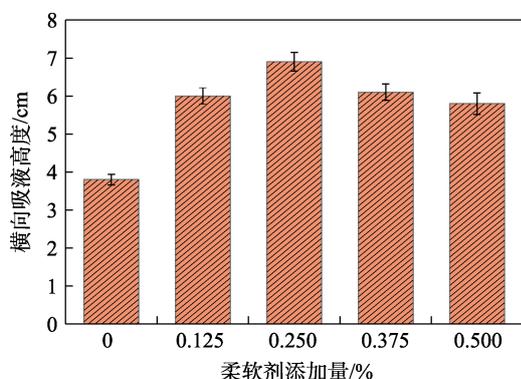


图 9 油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂添加量对面巾纸亲水性的影响

Fig. 9 Effect of additive amount of dipolyglycerol oleate type softening and moisturizing agent on hydrophilicity of tissue paper

如图 9 所示, 将油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂涂覆到面巾纸上, 横向吸液高度随着柔软剂添加量的增加呈现先增大后减小趋势; 在柔软剂添加量为甘油水溶液质量的 0.25% 时, 面巾纸的横向吸液高度达到最大值 $(6.9 \pm 0.2) \text{ cm}$; 说明随着柔软剂添加量的增加, 面巾纸的亲水性能提高, 油酸二聚甘油酯中的羟基通过氢键与水结合得更紧密, 提高了纸张表面的亲水性^[28]。当添加量继续提高时, 乳液中的油脂量也随之升高, 导致纸张横向吸液高度略有减小, 纸张亲水性稍微下降。

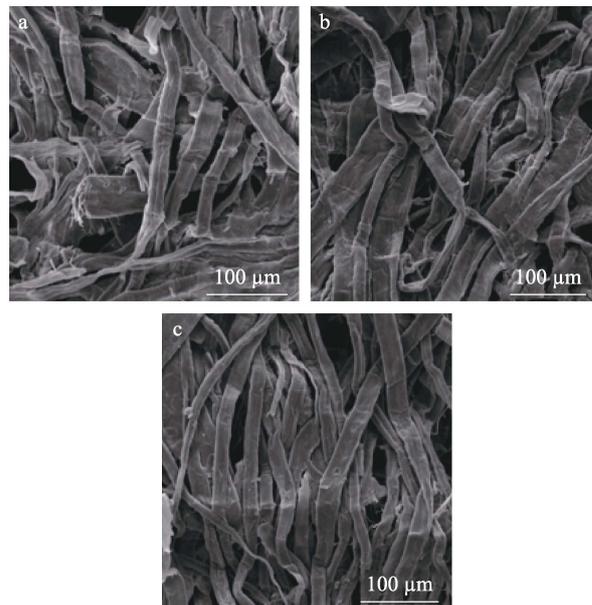
综合面巾纸的整体性能来看, 当油酸二聚甘油酯的添加量为甘油水溶液总质量的 0.25% 时, 面巾纸的性能最好。

2.5 SEM 分析

分别用氨基硅油柔软剂和油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂对纸张进行柔软整理, 通过 SEM 对纸张表面形貌进行分析, 并与原纸对照, 结果见图 10。

如图 10 所示, 未整理的面巾纸表面有明显缺

陷, 表现为纤维表面不平整; 而经过柔软剂整理过的面巾纸, 纤维表面的平整度都有明显提高。



a—原面巾纸; b—添加氨基硅油后的面巾纸; c—添加油酸二聚甘油酯后的面巾纸

图 10 不同柔软剂处理后面巾纸的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of tissue paper treated with different softeners

其中, 油酸二聚甘油酯整理过的面巾纸比氨基硅油整理过的面巾纸纤维排列更加整齐。柔软剂大分子能够通过阴阳离子的电荷吸附或极性基团作用在纤维表面形成高分子膜, 对纤维表面的缺陷进行修复, 从而表现出纤维表面平整度的提高, 表现为面巾纸的柔软度上升^[29]。

3 结论

(1) 以油酸缩水甘油酯和甘油为原料, 以固体酸(活性炭负载硫酸)为催化剂, 在甘油中滴加油酸缩水甘油酯, 在 $n(\text{油酸缩水甘油酯}) : n(\text{甘油}) = 1 : 5$ 、催化剂用量为反应物总质量的 6%、反应温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 4 h 的条件下合成柔软剂油酸二聚甘油酯, 产率为 73.2%。

(2) 将油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂涂覆到面巾纸上, 发现面巾纸的柔软性能显著提高, 在柔软剂添加量为甘油水溶液总质量的 0.25% 时, 面巾纸柔软性最好, 柔软度值为 $(49 \pm 2) \text{ mN}$, 相同添加量的氨基硅油涂覆后的纸张柔软度值为 $(68 \pm 2) \text{ mN}$; 在温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度为 60%、柔软剂添加量为 0.25% 的条件下, 油酸二聚甘油酯涂覆面巾纸的保水率达到 $98.2\% \pm 0.2\%$, 而氨基硅油柔软剂涂覆的面巾纸的保水率为 $96.5\% \pm 0.2\%$ 。

(3) 油酸二聚甘油酯型柔软保湿剂具有原料来

源绿色安全、价格低廉等优点，且涂覆到面巾纸上的应用性能优越，具有广阔的商业化前景。

参考文献:

- [1] CAI W X (蔡文祥). Influence of base paper quality on the performance of tissue paper[J]. *Hunan Paper (湖南造纸)*, 2007,(1): 21-22, 39.
- [2] ZHANG Y (张云). Analysis on the development trend of household paper market in the post-epidemic era[J]. *Paper and Paper Making (纸和造纸)*, 2020, 39(6): 44-46.
- [3] ZHANG P, DONG S, MA H, *et al.* Fractionation of corn stover into cellulose, hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 76: 688-696.
- [4] CHEN L H (陈铃华), PENG J J (彭建军), CHEN X M (陈雪梅), *et al.* Effect of hemicellulose content on properties of bamboo pulp natural color household paper pulp[J]. *Paper and Paper Making (纸和造纸)*, 2020, 39(6): 10-14.
- [5] ZHANG Y (章莹). Study on modification of silicone softener[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2011.
- [6] SHEN Y D (沈一丁), LIU J P (刘建平), SHEN D D (沈大冬), *et al.* Synthesis of amino-modified polyether silicone oil softener for paper[J]. *Silicone Material (有机硅材料)*, 2002,(3): 16-19.
- [7] YANG X F (杨秀芳). Paper softener and its application[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2005,(9): 61-64.
- [8] ZHU W L, LI F Y, ZHAO T B. Preparation of high stability silicone oil emulsion[J]. *Applied Chemical Industry*, 2011, 40(2): 266-265.
- [9] WANG B (王波). Application research of functional polyglycerol fatty acid ester[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2019.
- [10] LUO L (罗利), LI W F (李文锋), RAO G (饶刚), *et al.* Application of polyglycerol ester in cosmetics[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2018, 45(16): 66-68, 92.
- [11] RUI P (芮平), WANG M Q (王明权), ZHANG J L (张金龙), *et al.* Development and research progress of polymerized glycerol[J]. *Science & Technology Vision (科技视界)*, 2015,(4): 46, 69.
- [12] FENG J, ZHANG J, MA Y, *et al.* Renewable fatty acid ester production in clostridium[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 1-13.
- [13] SHI Q R (施祺儒), LIU F (刘芳). Synthesis and properties of polyglycerol fatty acid ester[J]. *Chemical Technology and Development (化工技术与开发)*, 2020, 49(7): 17-20.
- [14] SUTTER M, DAYOUB W, METAY E, *et al.* 1-O-Alkyl (di)glycerol ethers synthesis from methyl esters and triglycerides by two pathways: Catalytic reductive alkylation and transesterification/reduction[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(3): 786-797.
- [15] XU B C (徐宝财), ZHANG J Y (张洁颖), ZHANG G J (张桂菊), *et al.* Research progress on synthesis, properties and application of polyglycerol fatty acid ester emulsifiers[J]. *Journal of Food Science and Technology (食品科学技术学报)*, 2019, 37(5): 1-6, 41.
- [16] ZHOU X (周星). Preparation and properties of medium-carbon chain fatty acid polyglycerol ester[D]. Nanchang: Nanchang University (南昌大学), 2012.
- [17] KIM T, LEE K, OH B, *et al.* A novel process for the coproduction of biojet fuel and high-value polyunsaturated fatty acid esters from heterotrophic microalgae *Schizochytrium* sp. ABC101[J]. *Renewable Energy*, 2021, 165: 481-490.
- [18] GAO S T (高晟毅), TONG W (童伟), HE X (何辛), *et al.* Study on the preparation of glycidyl oleate and its modified amine[J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2018, 27(9): 6-9, 15.
- [19] LIU J P. Combination of amino silicone oil softener[J]. *Textile Dyeing and Finishing Journal*, 2013, 35(1): 37-41.
- [20] SUN S Y (孙少云), LI J F (李俊峰). Research on the development and application of amino silicon softener[J]. *Textile Herald (纺织导报)*, 2007,(12): 80-82, 85.
- [21] ZHANG G Y (张国运). General situation and application of paper softener[J]. *Southwest Papermaking (西南造纸)*, 2004,(1): 14-17.
- [22] LIU Y J (刘彦杰). Synthesis and application of new amino-modified silicone softener[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2014.
- [23] LIU X Q (刘晓青), LIU Y H (刘宇航), CHEN Y Y (陈玉燕), *et al.* Properties of polyglycerol fatty acid ester and its application in cosmetics[J]. *Daily Chemical Industry (日用化学品工业)*, 2020, 50(2): 118-123.
- [24] CHEN J H (陈剑晖), DENG H (邓慧), LIN N M (林娜妹), *et al.* Study on moisturizing properties of polyglycerol fatty acid ester emulsifier[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2018, 45(14): 99-100, 92.
- [25] CHENG K J (程凯杰), ZHANG X M (张秀梅), ZHAO R N (赵若男). Emulsification preparation and performance study of softener for facial tissue[J]. *Zhonghua Paper Industry (中华纸业)*, 2019, 40(10): 7-14.
- [26] WEI Y B (魏元博), AN Q F (安秋凤), ZHAO J (赵洁). Synthesis and application properties of quaternized modified aminopolysiloxane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(5): 627-632.
- [27] BAI X C (白雪纯), CHEN T Y (陈天影), TANG Y J (唐艳军). Research and application progress of paper softener[J]. *Paper and Papermaking (纸和造纸)*, 2021, 40(6): 5-10.
- [28] ZUBER M, ZIA K M, TABASSUM S, *et al.* Preparation of rich handles soft cellulosic fabric using amino silicone based softener, part II: Colorfastness properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 49(1): 1-6.
- [29] HAO D Y (郝东艳). Preparation and performance study of amphoteric polymer fatliquor based on imidazole-type ionic liquid[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2020.

(上接第 1227 页)

- [15] PALMIERI A, GABRIELLIA S, BALLINI R. Efficient two-step sequence for the synthesis of 2,5-disubstituted furan derivatives from functionalized nitroalkanes: Successive amberlyst A21-and amberlyst 15-catalyzed processes[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(33): 6165-6167.
- [16] WAN Y C, LI Y H, YAN C X, *et al.* Discovery of novel indazole-acylsulfonamide hybrids as selective Mcl-1 inhibitors[J]. *Bioorganic Chemistry*, 2020, 104: 104217.
- [17] WAN Y C (万义超), LI Y H (李园华), YAN C X (闫春兴), *et al.* Substituted 3-indazole Mcl-1 protein inhibitor, its preparation method and application: CN111423379A[P]. 2020-07-17.
- [18] WURTZ N R, VIET A Q, SHAW S A, *et al.* Preparation of triazolopyridine and triazolopyrimidine compounds as inhibitors of myeloperoxidase: WO2016040417A1[P]. 2016-03-17.
- [19] GIULIANO C T, TOMMASO I, GUIDO F. Process for the preparation of [(1-benzyl-1*H*-indazol-3-yl)methoxy]alkanoic acid derivatives by derivatization of 1-benzyl-3-(hydroxymethyl)-1*H*-indazole: WO2011015502[P]. 2011-02-10.
- [20] TANG M (唐萌), KONG Y F (孔媛芳), CHU B J (褚冰洁). Preparation of indazole and application of said indazole in synthesis of medicine: CN106316958A[P]. 2017-01-11.