

造纸化学品

# 羧基化纳米纤维素乳化马来松香甘油酯 乳液稳定性及超疏水纸的制备

包康<sup>1</sup>, 景宜<sup>1,2\*</sup>, 王雯璐<sup>1</sup>, 张琦<sup>1</sup>, 花祥峰<sup>1</sup>

(1. 南京林业大学轻工与食品学院, 江苏南京 210037; 2. 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京 210037)

**摘要:** 采用溶剂助溶乳化法制备了马来松香甘油酯 (MAP-DG) 乳液, 比较了十二烷基硫酸钠 (SDS)、烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 和羧基化纳米纤维素 (CNF-C) 乳化 MAP-DG 乳液的粒径分布和稳定性。采用双道涂布的方式, 机械浆纳米纤维素 (CNF) 和沉淀碳酸钙 (PCC) 作为第一道涂布, MAP-DG 乳液作为第二道涂布, 构建了超疏水性纸张。MAP-DG 的最佳合成工艺条件为:  $m(\text{马来松香}):m(\text{甘油})=1:3$ , 引发剂 (偶氮二异丁腈) 用量为 0.40% (以马来松香质量为基准, 下同), 催化剂 (纳米 ZnO) 用量为 2.0% (以马来松香质量为基准, 下同), 在 250 °C 下反应 4 h。CNF-C 作为乳化剂, 制备的 MAP-DG 乳液平均粒径达到 527 nm, 在室温下静置 90 d 不破乳和分层。双层涂布制备的 PCC/CNF/MAP-DG 涂布纸与水的接触角为 159.1°, 表面吸水量 (Cobb 值) 为 2.4 g/m<sup>2</sup>, 经过 200 次对折后仍具有超强的疏水性能, 并且耐酸碱水溶液, 具有良好的化学稳定性。纸张的超疏水性源于微米-纳米双级结构间滞留的空气对水滴的托举, 在纸张纤维表面形成致密的疏水层。

**关键词:** 羧基化纳米纤维素; 马来松香; 甘油; 涂布; 超疏水纸; 造纸化学品

中图分类号: TS727.3; TQ352 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-1116-11

## Stability of carboxylated nanocellulose emulsified maleic rosin glyceride emulsions and preparation of superhydrophobic paper

BAO Kang<sup>1</sup>, JING Yi<sup>1,2\*</sup>, WANG Wenlu<sup>1</sup>, ZHANG Qi<sup>1</sup>, HUA Xiangfeng<sup>1</sup>

(1. College of Light Industry and Food, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

**Abstract:** Maleic rosin glyceride (MAP-DG) emulsion was prepared from solvent-assisted solubilisation, and the particle size distribution and stability of MAP-DG emulsion with emulsification agent of sodium dodecyl sulphate (SDS), alkylphenol polyoxyethylene ether (OP-10) and carboxylated nanofibrillated cellulose (CNF-C) were then compared. The preparation process strategy for superhydrophobic paper was constructed using a two-layer coating method, with mechanically pulped nanocellulose (CNF) and precipitated calcium carbonate (PCC) as the first coat and MAP-DG emulsion as the second coat. Under the optimal conditions of  $m(\text{maleic rosin}):m(\text{glycerol})=1:3$ , initiator (azobisisobutyronitrile) dosage 0.40% (based on the mass of maleic rosin, the same below), catalyst (nano-ZnO) 2.0% (based on the mass of maleic rosin, the same below), reaction temperature 250 °C and reaction time 4 h, the MAP-DG emulsion prepared using CNF-C as emulsifier exhibited a particle size of 527 nm, and remained stable without emulsion breakage and delamination after storage at room temperature for 90 d. The PCC/CNF/MAP-DG coated paper prepared from double-layer coating, with a water contact angle of 159.1° and surface water absorption (Cobb value) of 2.4 g/m<sup>2</sup>, still retained its super-hydrophobicity after 200 folds, and was resistant to acid and alkali aqueous solutions, indicating good chemical stability. This super-hydrophobicity was

收稿日期: 2023-06-20; 定用日期: 2023-08-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230498

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31370583)

作者简介: 包康 (1999—) 男, 硕士生, E-mail: baokang@njfu.edu.cn. 联系人: 景宜 (1966—) 男, 教授, E-mail: jingyi@njfu.com.cn.

attributed to the hold-up of water droplets by air trapped between the two-stage structure, forming a dense hydrophobic layer on the surface of paper fibers.

**Key words:** carboxylated nanocellulose; maleic rosin; glycerol; coating; super-hydrophobic paper; paper chemicals

天然松香易氧化、软化点低、颜色深,需要硫酸铝作为沉淀剂,这些缺点限制了其使用范围,对天然松香进行化学改性能很好地解决这些问题<sup>[1]</sup>。马来松香是一种高效能的改性松香,与天然松香相比反应活性提高很大。马来松香酯是经酯化改性后的马来松香,它颜色更浅、软化点高,能适应不同纸产品防水的要求<sup>[2]</sup>。天然松香的改性不仅可以节约松香和硫酸铝的用量,而且能够提升纸张抗水性和表面强度,对于充分利用中国松香资源具有重要意义<sup>[3]</sup>。

马来松香酯具有特殊的化学结构和较大的空间位阻,其乳液制备方法主要有常压熔融乳化法、常压熔融转相乳化法、溶剂助溶乳化法和高压(高温)均质乳化法4种<sup>[4-5]</sup>。其中,常压熔融转相乳化法操作最为便捷,但对乳化剂和马来松香酯的亲水亲油平衡(HLB)值匹配度要求极高,还需要与高压均质乳化一样高的能耗,而溶剂助溶乳化法操作简单、能耗低。松香乳化剂一般为特殊的阴离子表面活性剂,需要具有良好的亲水亲油特性和高乳化分散性能,其非极性部分与松香的结构越相似乳化效果越好<sup>[6]</sup>。不同乳化剂的HLB值不同,其分子结构和受pH影响大小也不同,因此制备乳液的粒径和稳定性会有所差别。而经过羧基化改性的纳米纤维素同时含有亲水基(羧基)和疏水基(烃基),因此有作为乳化剂的结构优势。

针对“超疏水”这一高度不可湿润材料,科技工作者在过去20年里进行了大量研究,其中“超疏水纸”尤其成为许多研究的主题。目前,可以通过化学气相沉积、烷基乙烯酮二聚体(AKD)的超临界CO<sub>2</sub>溶液快速膨胀、等离子刻蚀、喷墨印刷以及表面处理等途径制造纳米沉积来达到纸张超疏水效果<sup>[7-9]</sup>,但这些方法存在成本较高、操作复杂、条件苛刻且耐久性差等问题,因此,亟需一种操作简单高效、绿色环保的制备方法。目前,造纸中提高纸制品的抗水性主要是通过“内部施胶”和“表面施胶”工艺实现的。例如:使用烯基琥珀酸酐(ASA)或AKD,在纸张干燥过程中ASA或AKD与纤维表面的羟基发生酯化反应,从而赋予纸张纤维一定的抗水性能,但是很难达到接触角>150°的超疏水效果。

本文拟采用溶剂助溶乳化法来制备马来松香甘油酯(MAP-DG)乳液,研究乳化剂种类和用量对乳液粒径和稳定性的影响;采用机械浆纳米纤维素(CNF)、羧基化纤维素纳米纤维(CNF-C)和

MAP-DG乳液为主要原料,配用一定量的沉淀碳酸钙(PCC)制备超疏水涂料,通过表面涂布的方式制备超疏水纸,以期为超疏水纸的制备提供一种可行方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

马来松香(MAP),工业级,深圳吉田化工有限公司;CNF-C[经四甲基六氢吡啶氧化物(TEMPO)氧化]、甘油、无水乙醇、氢氧化钠、酚酞指示剂、甲基绿,均为AR,国药集团化学试剂有限公司;纳米氧化锌、偶氮二异丁腈、甲苯、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、十二烷基硫酸钠(SDS),均为AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司;沉淀碳酸钙(PCC,质量分数18%)、机械浆纳米纤维素(CNF),通过超细研磨机反复研磨15次得到,金东纸业有限公司。

JB-1010HTD超声波清洗机,杭州法兰特超声波科技有限公司;IKA悬臂式搅拌器,南京科翔仪器设备有限公司;MS-B(25)高剪切乳化机,上海沐轩实业有限公司;VERTEX 80V傅里叶变换红外光谱仪、Dimesion Edge原子力显微镜(AFM),德国Bruker公司;Regulus 8100冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,南京沃中仪器设备有限公司;DHG-9030A电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;P95930Z000表面吸收质量测定仪,奥地利PTI公司;Nanoplus-2纳米粒度与Zeta电位分析仪,麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司;T200-Auto3 Plus光学水接触角测量仪,瑞典Biolin Scientific公司;TGA209 F1热重分析仪,德国耐驰公司;CM34-18C滚筒干燥器,南京研正干燥设备有限公司。

### 1.2 MAP-DG乳液的制备

#### 1.2.1 MAP-DG的合成

在装有搅拌装置、温度计的圆底三口瓶中按质量比为1:3加入马来松香(50g)和甘油(150g),再加入占马来松香质量2%的催化剂(纳米氧化锌)和占马来松香质量0.4%的引发剂(偶氮二异丁腈)。将三口瓶放入加热套内,通入氮气加以保护,定时升温至250℃,通过生成水的量检测反应进程。反应4h后降温出料,得到酸值为12.6mg KOH/g的MAP-DG(通过浓度为0.1mol/L的氢氧化钾溶液滴

定测得酸值)。

### 1.2.2 MAP-DG 乳液的制备

常温 (25 °C) 下, 将配方量 (100 g) MAP-DG 溶解于 V(甲苯): V(无水乙醇)=1:1 的混合液 (100 mL) 中, 溶解过程中可略微加热。随后, 将混合液缓慢地滴加入分散有一定用量乳化剂 (乳化剂用量为乳化剂质量占马来松香甘油酯质量的百分数) 的水溶液 (100 mL) 中 (乳化剂分散液保持转速为 150 r/min, 缓慢搅拌 20 min), 转相过程中适当提高搅拌速率 (15 min, 保持转速为 500 r/min)。转相完成后继续保持较高转速 (500~550 r/min) 持续搅拌 30

min, 随后出料, 得到 MAP-DG 初乳液。因造纸助剂现行国标对乳液中甲苯、乙醇含量尚未做出明确规定, 但从环保角度出发, 在 50 °C 下采用旋转蒸发的方法除去甲苯和乙醇, 以减少其对环境的危害。

使用实验室高剪切乳化机对 MAP-DG 初乳液进一步乳化, 转速为 10000 r/min, 乳化时间为 2~3 min, 得到 200 mL MAP-DG 乳液。

乳化剂分别选用 SDS、OP-10、SDS/OP-10 复合 (两者质量比 1:1) 和 CNF-C, 考察它们对 MAP-DG 的乳化效果。MAP-DG 乳液制备流程示意图如图 1 所示。

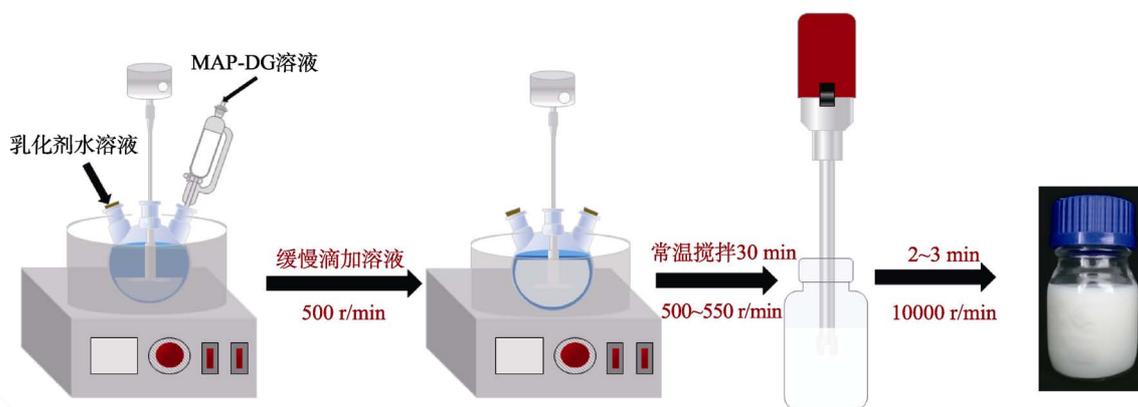


图 1 MAP-DG 乳液制备流程示意图

Fig. 1 Flowchart of preparation of MAP-DG emulsion

## 1.3 超疏水纸的制备

### 1.3.1 MAP-DG 疏水纸的制备

选用直径 18 cm 的圆形滤纸, 根据纸张表面涂布量 (1、2、3、4、5 g/m<sup>2</sup>), 分别计算、称取 MAP-DG 乳液的质量, 加水稀释至 5 mL, 并采用磁力搅拌使乳液与水混合均匀。以滤纸作为原纸, 对其进行表面涂布, 具体操作为: 先将滤纸平铺在实验台上, 然后用注射器吸取一定量涂布乳液并均匀喷射在涂布棒与滤纸之间, 涂布棒匀速向前滚动。涂布过程中保证乳液涂布均匀。涂布完成后, 使用滚筒干燥机在 110 °C 下干燥 10 min, 得到 MAP-DG 涂布滤纸。

### 1.3.2 CNF/MAP-DG 疏水纸的制备

将一定量的 CNF 涂布在滤纸表面进行第一道涂布, 涂布量 (1、2、3、4、5 g/m<sup>2</sup>); 再将 MAP-DG 乳液涂布在滤纸表面进行第二道涂布, 涂布量同上。两次涂布完成后, 使用滚筒干燥机在 110 °C 下干燥 10 min, 得到 CNF/MAP-DG 涂布滤纸。

### 1.3.3 PCC/CNF/MAP-DG 超疏水纸的制备

将一定量 CNF 和 PCC 混合浆料在滤纸表面进行第一道涂布, 涂布量 (CNF 涂布量为 3 g/m<sup>2</sup>, PCC 涂布量分别为 5、10、15、20、25 和 30 g/m<sup>2</sup>); 再将 MAP-DG 乳液涂布在滤纸表面进行第二道涂布,

涂布量 (1、2、3、4、5、6 g/m<sup>2</sup>)。两次涂布完成后, 使用滚筒干燥机在 110 °C 下干燥 10 min, 得到 PCC/CNF/MAP-DG 涂布滤纸。

## 1.4 表征与测试

FTIR 表征: 波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32 次。

乳液粒径及其分布测试: 将制备的乳液用去离子水稀释至固体物质量分数为 0.1% 的稀乳液, 用纳米粒度与 Zeta 电位分析仪在 25 °C 下测定乳液粒径及其分布, 每组实验测定 3 次, 取平均值。

水接触角测试: 利用光学接触角测量仪将 7 μL 自来水滴在涂布滤纸表面, 同一纸样随机选取 5 处不同位置的测试点测定静态接触角 (WCA), 取平均值。

表面吸水量 (Cobb 值) 测试: 采用表面吸收质量测定仪测定纸张吸水前后质量, 测定时间为 20 s, 并按公式 (1) 计算 Cobb 值 (g/m<sup>2</sup>):

$$\text{Cobb 值} = (m_2 - m_1) / S \quad (1)$$

式中:  $m_1$  为纸样吸水前质量, g;  $m_2$  为纸样吸水后质量, g;  $S$  为测定纸样的表面积, m<sup>2</sup>。

耐水性测试: 将涂布纸完全浸泡在去离子水中, 每隔 2 h 取出, 擦干其表面水分后分别测量纸张 Cobb 值和水接触角。

机械稳定性测试: 将涂布纸正反面各折叠 180° 视为完成一次对折, 每对折一次后测试其折痕位置的水接触角。

化学稳定性测试: 用盐酸和氢氧化钠分别配制 pH=1、3、5 的酸性水溶液和 pH=9、11、13 的碱性水溶液, 测试涂布纸与不同 pH 水滴的接触角。

热重测试: 采用热重分析仪对乳液涂布滤纸的热失重进行表征, 空气氛围, 温度范围为 30~850 °C, 升温速率为 10 °C/min。

表面形貌测试: 使用 SEM 对样品进行形貌分析, 测试电压为 2.0 kV。

表面粗糙度测试: 使用 AFM 在高度 1 μm 内进行粗糙度测试。

### 1.5 数据处理

本文实验数据采用 Minitab 软件进行处理, 由于无法输入比例值, 只能用数值代替, 因此, 文中反应物配比 [  $m$ (马来松香) :  $m$ (甘油) ] 分别为 1 : 3 (0.3)、1 : 2 (0.5)、1 : 1 (1)、2 : 1 (2)、3 : 1 (3)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MAP-DG 合成工艺条件的确定

利用 Minitab 软件, 采用一般全因子实验设计方法, 确定了马来松香酯化实验中具体的反应因子为:  $A$  反应物配比 [  $m$ (马来松香)/ $m$ (甘油) ]、 $B$  催化剂量 (以马来松香质量为基准, 下同)、 $C$  引发剂量 (以马来松香质量为基准, 下同)、 $D$  反应温度、 $E$  反应时间。以酯化反应产物的酸值作为评估实验的最终标准。实验设计方案和结果如表 1 所示。

图 2 是全因子实验的标准化效应 Pareto 图。从图 2 可知, 根据统计学计算得到临界值为 2.776, 因子  $A$ 、 $D$ 、 $E$  均超过临界值, 说明影响 MAP-DG 酸值的关键因子为  $A$ 、 $D$  和  $E$ , 各因子之间的交互作用对酸值的影响不大。

通过统计学中的残差图和方差分析来评估模型的有效性, 以酯化率为考察指标结果如图 3 所示。可以看出, 正态概率图 (图 3a) 中的数据残差大致分布在直线的两侧; 直方图 (图 3c) 中的数据残差在 0 两侧均匀分布; 残差与拟合值图 (图 3b) 中的拟合值在残差=0 上下无规律分布, 未出现喇叭形和漏斗形; 残差与顺序观测值图 (图 3d) 中的观测值顺序也在残差=0 上下两侧均匀分布。综上所述, 可以判定模型合适, 无其他显著性影响因素。

从图 4 产物酸值的主效应图发现:  $A$ 、 $D$  和  $E$  是影响酸值最显著的关键因子 (斜率最大);  $B$  和  $C$  均值线接近于与  $x$  轴平行, 两者添加量的变化最终导致的酸值变化不大, 均在酸值平均值直线附近波动。

表 1 马来松香/甘油酯化反应一般全因子实验设计与结果表

Table 1 General all-factor experimental design for glycerylation of malay rosin

序号	A	B/%	C/%	D/°C	E/h	酸值/(mg KOH/g)	酯化率/%
1	0.3	0	0	210	1	81.0	56.50
2	0.3	0.5	0.1	220	2	72.8	60.90
3	0.3	1.0	0.2	230	3	60.2	67.67
4	0.3	1.5	0.3	240	4	23.8	87.22
5	0.3	2.0	0.4	250	5	12.6	93.23
6	0.5	0	0.1	230	4	78.4	57.89
7	0.5	0.5	0.2	240	5	56.0	69.92
8	0.5	1.0	0.3	250	1	74.2	60.15
9	0.5	1.5	0.4	210	2	89.6	51.88
10	0.5	2.0	0	220	3	79.8	57.14
11	1	0	0.2	250	2	61.6	66.92
12	1	0.5	0.3	210	3	101.7	45.38
13	1	1.0	0.4	220	4	77.0	58.65
14	1	1.5	0	230	5	75.6	59.40
15	1	2.0	0.1	240	1	82.6	55.64
16	2	0	0.3	220	5	107.8	42.11
17	2	0.5	0.4	230	1	112.0	39.85
18	2	1.0	0	240	2	86.8	53.38
19	2	1.5	0.1	250	3	75.6	59.40
20	2	2.0	0.2	210	4	99.4	46.62
21	3	0	0.4	240	3	103.4	44.47
22	3	0.5	0	250	4	63.0	66.17
23	3	1.0	0.1	210	5	97.6	47.58
24	3	1.5	0.2	220	1	131.6	29.32
25	3	2.0	0.3	230	2	110.4	40.71

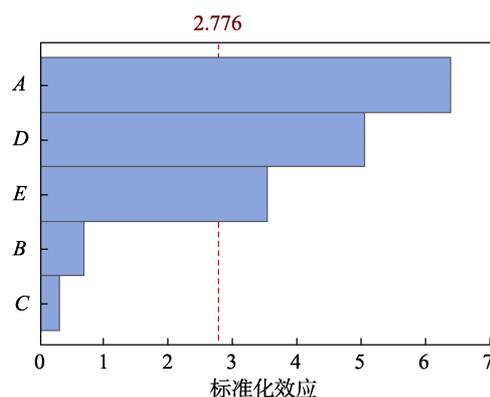
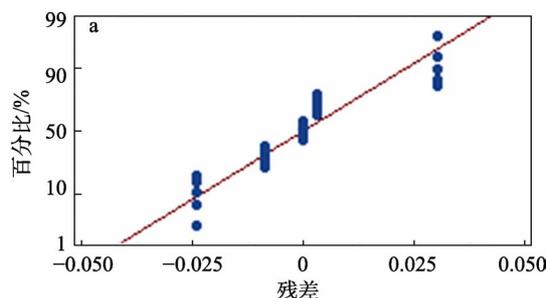
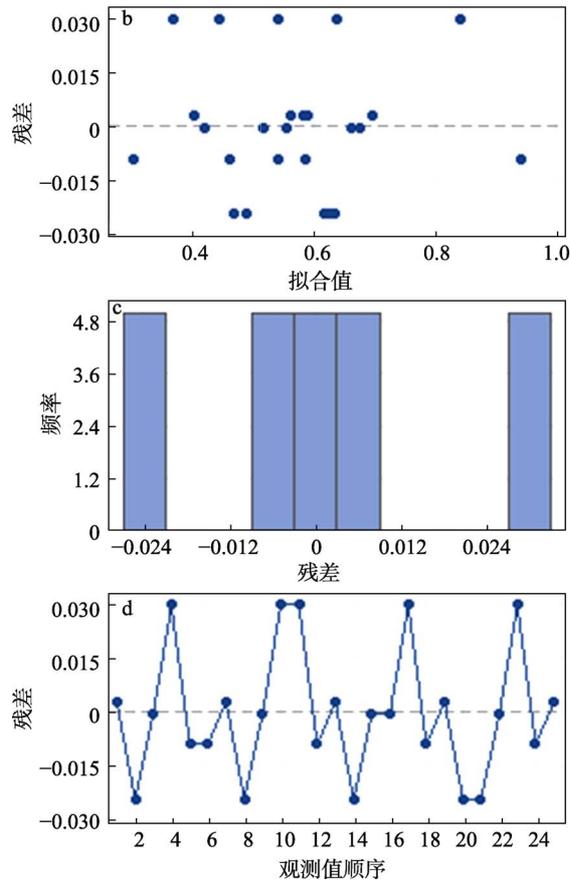


图 2 全因子实验的标准化效应 Pareto 图  
Fig. 2 Pareto diagram of standardization effect





a—正态概率图；b—残差与拟合值关系；c—直方图；d—残差与观测值顺序关系

图 3 酯化率残差统计数学分析图

Fig. 3 Esterification rate residual statistical mathematical analysis diagram

从酸值的最小值来看，A、B、C、D、E 最佳值分别为 0.3、2.0、0、250 和 4。考虑到适当添加引发剂有利于反应发生，综合评价后确定最佳反应条件为： $m(\text{马来松香}) : m(\text{甘油}) = 1 : 3$ ，引发剂用量为 0.4%，催化剂用量为 2.0%，反应温度为 250 °C，反应时间为 4 h。在最佳条件下进行重复实验，产物酸值为  $(10 \pm 1) \text{ mg KOH/g}$ 。

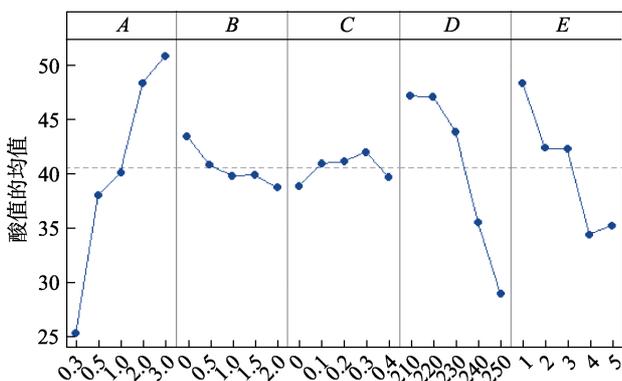


图 4 酸值的主效应图

Fig. 4 Main effect diagram of acid value

## 2.2 FT IR 分析

根据最佳反应条件合成 MAP-DG，后续测试均用最佳条件制备的 MAP-DG。其 FTIR 谱图见图 5。

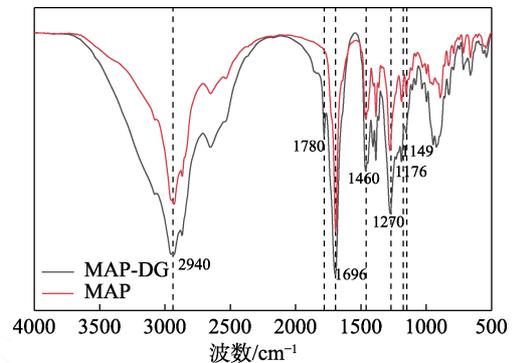


图 5 MAP-DG 的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of MAP-DG

可以看出，马来松香在  $2940 \text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰为  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的非对称和对称伸缩振动，且在  $1460 \text{ cm}^{-1}$  处出现 C—H 键的弯曲振动峰； $1696 \text{ cm}^{-1}$  处有强吸收峰，对应于 C=O 键的伸缩振动；在  $1696 \text{ cm}^{-1}$  处为马来松香羧基的特征吸收峰。MAP-DG 的红外谱图中， $2940 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰明显变尖且加强， $1780$  和  $1696 \text{ cm}^{-1}$  处酯的 C=O 键伸缩峰明显增强； $1270 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  出现较强吸收峰，为酯键中 C—O 键的吸收峰。由此可以说明，马来松香上的羧基与甘油中的 3 个羟基发生了酯化反应生成 MAP-DG。

## 2.3 乳化剂对 MAP-DG 乳液粒径和稳定性的影响

乳液失稳/破乳主要有沉降、絮凝、相转换和奥氏熟化等过程，这些过程大多是可以根据乳液粒径进行预测的。使用纳米粒度与 Zeta 电位分析仪对乳液粒径进行测试，测试不同乳化剂种类和乳化剂用量所制备出的乳液粒径及其分布。

### 2.3.1 SDS 用量的影响

不同 SDS 用量对乳液粒径的影响见图 6。

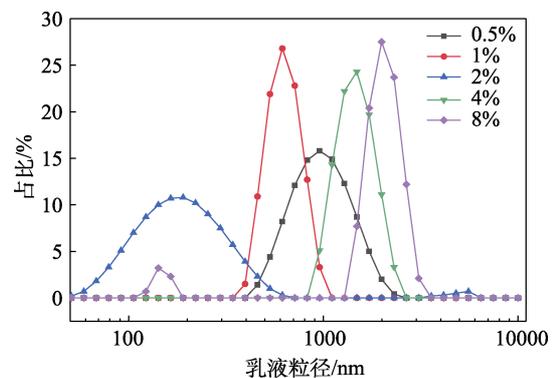


图 6 不同 SDS 用量对乳液粒径的影响

Fig. 6 Effect of different SDS dosage on particle size of emulsion

由图 6 可知, 当 SDS 用量为 1% 时乳液平均粒径最小, 达到 660 nm [ 聚合物分散性指数 (PDI) 为 0.278 ]。乳化过程中 SDS 的亲水基和疏水基定向排列, 持续降低油水界面的表面张力, 乳化剂浓度逐渐向临界胶束浓度 (CMC) 靠近。继续增大乳化剂用量, 乳液粒径分布向右偏移, 这是因为, SDS 分子在水溶液中形成球状和棒状胶团。当乳化剂用量为 8% 时, 分布图出现双峰, 乳液粒径最大为 4514 nm (PDI 为 0.427)。SDS 用量过大, 虽然界面张力降到最低, 得到了稳定的乳液, 但是会导致乳化过程泡沫增多、乳液过于黏稠。乳液常温下静置 90 d 后乳液稳定性情况如图 7 所示。乳化剂 SDS 用量为 0.5%~2% 时乳液稳定, 具有较好的储藏稳定性; 继续增大乳化剂用量, 乳液出现分层, 储藏稳定性变差。

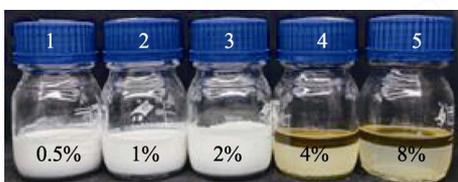


图 7 不同 SDS 用量对乳液稳定性的影响

Fig. 7 Influence of different SDS dosage on emulsion stability

### 2.3.2 OP-10 用量的影响

不同 OP-10 用量对乳液粒径的影响见图 8。

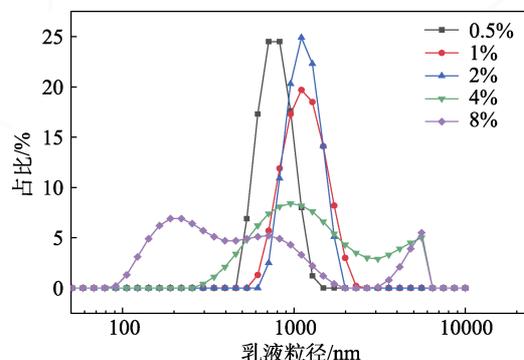


图 8 不同 OP-10 用量对乳液粒径的影响

Fig. 8 Influence of different OP-10 dosage on particle size of emulsion

由图 8 可知, OP-10 用量在 0.5%~2% 内时, 随着 OP-10 用量的增加, 乳液的粒径分布变化不大, 乳液平均粒径保持在 760~1000 nm 之间 (PDI 在 0.016~0.180 之间)。这是因为, OP-10 的烷基链很长, 疏水能力强, 而亲水基团醚基亲水能力弱。当配合水一起使用时, OP-10 的分子空间构型在水的作用下发生了改变, 形成曲折结构, 它的亲水基将疏水基包在里面, 使整个亲水基处于外面, 水分子和醚基以氢键的形式连接, 并且在 OP-10 分子周围联结很多水分子, 形成一个较大的亲水基团, 使其

亲水能力大大提高<sup>[6]</sup>, 乳液粒径分布均匀, 稳定性好。继续增大 OP-10 用量, 乳液粒径分布虽向左偏移, 但乳液粒径分布图出现双峰, 说明粒径分布极不均匀, 乳液粒径最大为 1238 nm (PDI 为 0.443), 伴随乳液稳定性变差。比较 SDS 和 OP-10 两种乳化剂发现, 使用 OP-10 乳化剂制备的乳液粒径普遍较小。乳液常温下静置 90 d 后乳液稳定性情况如图 9 所示。乳化剂 OP-10 用量为 0.5%~2% 时乳液具有较好的储藏稳定性; 继续增大乳化剂用量, 乳液出现分层, 储藏稳定性变差。

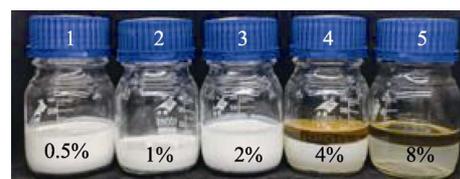


图 9 不同 OP-10 用量对乳液稳定性的影响

Fig. 9 Influence of different OP-10 dosage on emulsion stability

### 2.3.3 复合乳化剂 (SDS/OP-10) 用量的影响

将 SDS 和 OP-10 两种乳化剂按照  $m(\text{SDS}) : m(\text{OP-10}) = 1 : 1$  复配后用于制备乳液, 考察复合乳化剂用量对粒径分布的影响, 结果如图 10 所示。

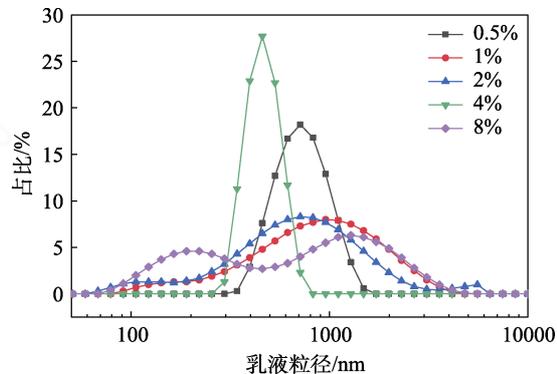


图 10 不同复合乳化剂用量对乳液粒径的影响

Fig. 10 Influence of different compound emulsifier dosage on emulsion particle size

可以看出, 当复配乳化剂用量为 0.5%~2% 时, 随着复合乳化剂用量的增加, 乳液的粒径分布逐渐变宽, 平均粒径变化不大, 乳液平均粒径保持在 550~650 nm (PDI 在 0.30~0.45), 说明复合乳化剂的 HLB 值和油相并不匹配, 导致乳液粒径分布较宽。继续增大乳化剂用量至 4% 时, 乳液平均粒径分布向左偏移且粒径分布收窄, 此时平均粒径最小, 为 454.2 nm (PDI 为 0.249), 乳液稳定性变好; 此时, 复合乳化剂用量所对应的 HLB 值和 CMC 均处在较优条件下。至此, 比较 SDS、OP-10 和复合乳化剂发现, 复合乳化剂制备的乳液相较于单一乳化剂制备的乳液, 粒径及 PDI 均明显减小。乳液常温下静置 90 d 后乳液稳定性情况如

图 11 所示。乳液常温静置 90 d 后虽仍有分层现象，但乳液稳定性明显有所提升。



图 11 复配乳化剂用量对乳液稳定性的影响

Fig. 11 Influence of dosage of compound emulsifier on emulsion stability

### 2.3.4 CNF-C 用量的影响

CNF-C 作为乳化剂制备的乳液粒径如图 12 所示。

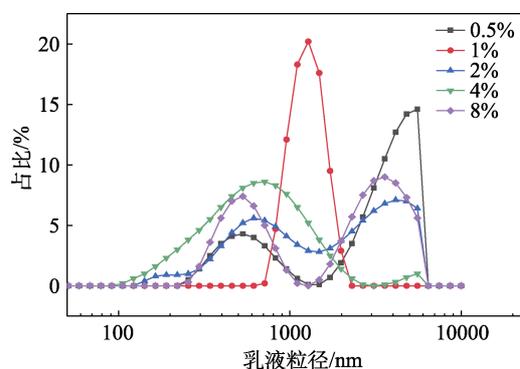


图 12 不同 CNF-C 用量对乳液粒径的影响

Fig. 12 Effect of different CNF-C dosage on emulsion particle size

可以看出，乳液粒径分布较宽，但粒径仍能达到微米甚至纳米级。CNF-C 上的亲水基和亲油基定向排列在油水界面，同时由于静电作用纳米纤维素在油相表面形成一层致密的界面膜，由于空间位阻的作用阻止油滴聚集失稳；或在水中分散形成三维网络结构，阻止油滴的自由移动，在化学和物理的共同作用下实现乳液体系动力学平衡<sup>[10]</sup>。当 CNF-C 用量为 1% 时，乳液粒径分布较窄，平均粒径为 1372 nm (PDI 为 0.236)，乳液稳定性较好；当 CNF-C 用量为 4% 时，乳液平均粒径为 527 nm，但 PDI 较大，为 0.336，且出现双峰。其他 CNF-C 用量下粒径分布图均出现双峰。常温下静置 90 d，观察乳液稳定情况如图 13 所示，乳液稳定性大幅提升，除 CNF-C 用量为 0.5% 时有少量分层现象，其余用量下均未见分层。

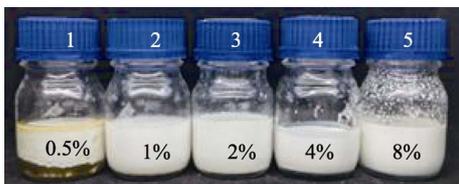


图 13 不同 CNF-C 用量对乳液稳定性的影响

Fig. 13 Influence of different CNF-C dosage on emulsion stability

### 2.3.5 最优条件下乳液粒径及稳定性的比较

综合比较 4 种不同乳化剂在最优条件下制备出的乳液粒径的分布，结果见图 14。由图 14 可见，SDS 的乳化能力优于 OP-10； $m(\text{SDS}) : m(\text{OP-10}) = 1 : 1$  复配后的乳化效果要优于单一乳化剂；使用 CNF-C 作为乳化剂能达到单一乳化剂 SDS 和 OP-10 的乳化效果，且乳液的稳定性优异，且相较于传统化学乳化剂更加绿色环保。

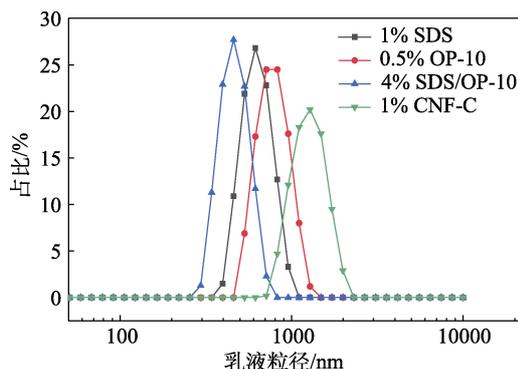


图 14 最优条件下不同种类乳化剂对乳液粒径的影响

Fig. 14 Influence of different emulsifiers on particle size of emulsion under optimal conditions

## 2.4 构建疏水/超疏水纸的策略

### 2.4.1 涂布方式对纸张疏水性的影响

使用 CNF-C 作为乳化剂制备的 MAP-DG 乳液进行涂布，研究涂布量对纸张疏水性能的影响，结果见图 15。

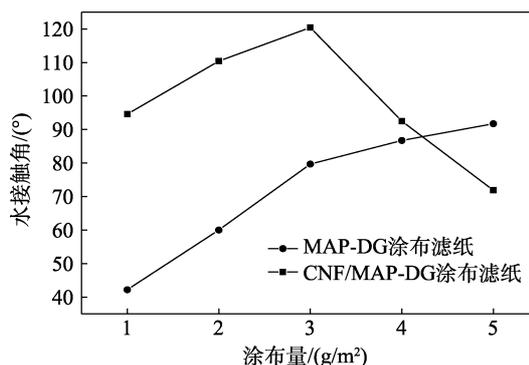


图 15 乳液单道/CNF-乳液两道涂布对纸张接触角的影响  
Fig. 15 Influence of emulsion single/CNF-emulsion double coating on paper contact angle

由图 15 可以看出，乳液涂布量在 1~3 g/m<sup>2</sup> 范围内，随着乳液涂布量的增加能显著提高水接触角；当涂布量超过 3 g/m<sup>2</sup> 后，MAP-DG 涂布滤纸水接触角变化不大，这是因为，MAP-DG 乳液在滤纸表面形成一层薄膜，覆盖住纸张表面的羟基等亲水基团；在干燥过程中 MAP-DG 的疏水基团向外定向排列，使纸张表面由亲水性转变为疏水性。因此，选择乳

液最佳涂布量为  $3 \text{ g/m}^2$ 。在此条件下,预先在滤纸表面涂布一层 CNF 以增加滤纸表面平滑度,期待在涂布量一定的条件下进一步提升纸张与水的接触角。随着 CNF 用量的增加涂布滤纸的接触角先增大后减小,当 CNF 用量为  $3 \text{ g/m}^2$  时, CNF/MAP-DG 涂布滤纸的水接触角和 Cobb 值分别达到最大值  $120^\circ$  和最小值  $32.9 \text{ g/m}^2$ , 具备了优异的疏水性能且疏水效果远优于单道涂布。CNF 的加入填平了滤纸表面细小的孔隙,减缓了水分子的渗透和扩散。当 CNF 用量超过  $3 \text{ g/m}^2$  后,纤维素本身的亲水基团(羟基)暴露出来,并且过量的 CNF 容易出现絮聚现象,在滤纸表面形成较大的絮团,使得涂布滤纸表面不均匀,水接触角也随之下降。所以,当 MAP-DG 乳液涂布量为  $3 \text{ g/m}^2$ 、CNF 用量为  $3 \text{ g/m}^2$  时,涂布滤纸的疏水性能最佳,水接触角达到  $120^\circ$ 。

#### 2.4.2 PCC/CNF-MAP-DG 涂布滤纸的疏水性能

为了达到超疏水性能,首先将一定量 CNF ( $3 \text{ g/m}^2$ ) 和质量分数为 18% 的 PCC 进行混合,进行第一道涂布以构建超疏水表面所必需的微米-纳米双级结构,然后进行第二道 MAP-DG 乳液的涂布,涂布量为  $3 \text{ g/m}^2$ , PCC 用量对表胶滤纸水接触角和 Cobb 值的影响见图 16。

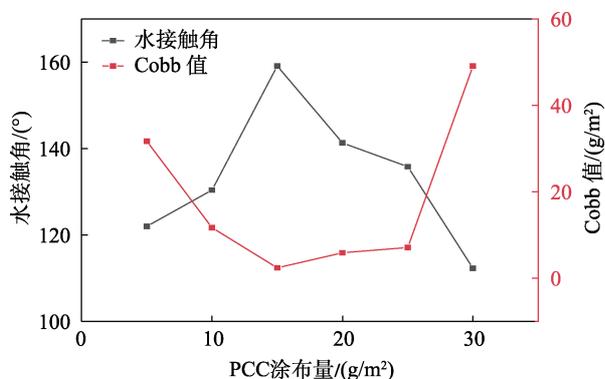


图 16 PCC 用量对表胶滤纸水接触角和 Cobb 值的影响  
Fig. 16 Effect of precipitated calcium carbonate dosage on water contact angle and Cobb value of surface glue filter paper

由图 16 可知,当 PCC 用量为  $15 \text{ g/m}^2$  时,涂布滤纸的水接触角和 Cobb 值分别达到最大值  $159.1^\circ$  和最小值  $2.4 \text{ g/m}^2$ 。这是因为, PCC 的加入进一步增加了滤纸表面的粗糙度, PCC 的多孔隙结构容纳了更多的 CNF 在纸张的表面,形成了致密的涂布层,阻止了水渗透到纸张内部<sup>[11]</sup>,同时 CNF 能够作为一种黏合剂将 PCC 固着在纸张表面。CNF 和 PCC 共同在纸张表面构建出微米-纳米双级结构<sup>[12]</sup>。当 PCC 的涂布量超过  $30 \text{ g/m}^2$  后,出现了 PCC 从滤纸表面脱落的现象,这是因为, PCC 本身不能与纤维

表面形成氢键结合固着在滤纸表面,并且过量的 PCC 容易出现团聚现象<sup>[10]</sup>,在滤纸表面形成较大的絮团而加速脱落。同时,过多的 PCC 也使得涂布滤纸表面不均匀。最终确定 PCC 的最佳涂布量为  $15 \text{ g/m}^2$ 。

#### 2.5 超疏水纸张的表面形貌分析

对未涂布滤纸、MAP-DG 涂布滤纸、CNF/MAP-DG 涂布滤纸和 PCC/CNF/MAP-DG 涂布滤纸的表面形貌进行表征,结果见图 17。

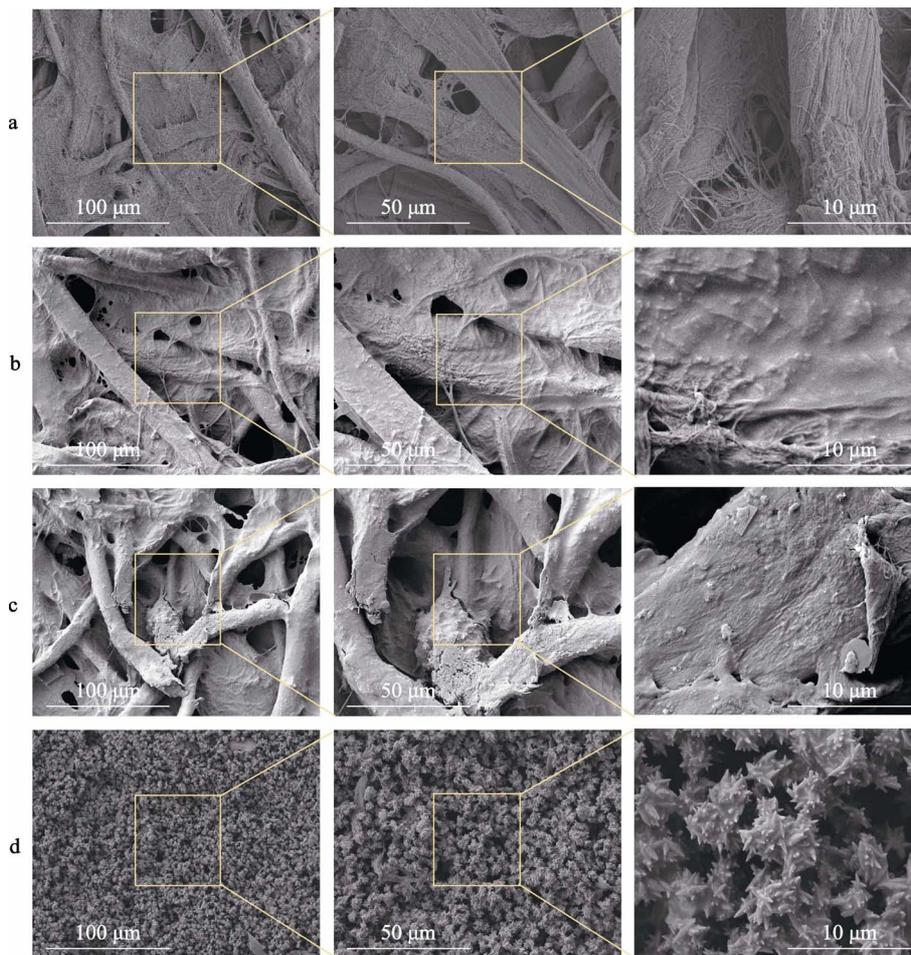
由图 17a 可以看出,未经涂布的滤纸表面由大量植物纤维构成,纤维之间有较多孔隙且孔隙占比大,因此,普通滤纸很容易被水润湿和渗透。由图 17b 可知,经过 MAP-DG 乳液一道涂布后,纸张纤维表面被 MAP-DG 覆盖,纤维之间的孔隙明显减少,纤维表面粗糙度随之下降。由图 17c 可知,引入 CNF 后,纸张表面的孔隙也明显减少,同时 MAP-DG 更加均匀地覆盖在纸张表面,说明 CNF 的加入能使 MAP-DG 更易于在纸张表面铺展。由图 17d 可知,当涂料中引入 PCC 后, CNF 将 PCC 粒子牢牢固着在纤维表面。同时, PCC 絮聚成微米-纳米双级结构,结构间存在大量空隙,此结构与荷叶表面微米-纳米级乳突结构十分相似<sup>[13]</sup>,符合 Cassie-Baxter 等式模型,这种表面微米-纳米双级结构可以在水滴接触表面时截留一部分空气,在水滴和表面之间形成“空气垫”<sup>[14]</sup>，“空气垫”能使水滴与纸张表面的接触面积大大降低,并且使得水滴同时停留在固-液-气三相复合界面,极大地提升了纸张疏水性<sup>[15]</sup>。

采用 AFM 对不同涂布滤纸样品表面粗糙度进行表征,见图 18,各数据见表 2。

由图 18a 和表 2 可以看出,未涂布滤纸表面比较平整,其算术平均高度 ( $S_a$ ) 为  $4.89 \text{ nm}$ 、根均方高度 ( $S_q$ ) 为  $6.02 \text{ nm}$ 、平均峰高 (AH) 为  $62.02 \text{ nm}$ 、最大峰高 (MH) 只有  $154.0 \text{ nm}$ 。经 MAP-DG 乳液涂布滤纸 (图 18b) 与未涂布滤纸各参数差别不大,  $S_a$  为  $4.14 \text{ nm}$ 、 $S_q$  为  $5.64 \text{ nm}$ 、AH 为  $52.78 \text{ nm}$ 、MH 为  $139.2 \text{ nm}$ 。引入 CNF 后的涂布滤纸 (图 18c) 表面,其  $S_a$  为  $46.36 \text{ nm}$ 、 $S_q$  为  $60.72 \text{ nm}$ 、AH 为  $307.5 \text{ nm}$ 、MH 为  $388.5 \text{ nm}$ , 相比于未涂布滤纸各参数分别增加了  $41.47$ 、 $54.70$ 、 $245.48$  和  $234.5 \text{ nm}$ 。当涂料中继续添加 PCC (图 18d) 后,  $S_a$  为  $69.44 \text{ nm}$ 、 $S_q$  为  $85.91 \text{ nm}$ 、AH 为  $360.8 \text{ nm}$ 、MH 为  $466.5 \text{ nm}$ , 相比于未涂布滤纸各参数分别增加了  $64.55$ 、 $79.89$ 、 $298.78$  和  $312.5 \text{ nm}$ 。说明 CNF 和 PCC 的掺杂可以显著增加涂布后滤纸的表面粗糙度。

#### 2.6 超疏水纸耐久性的分析

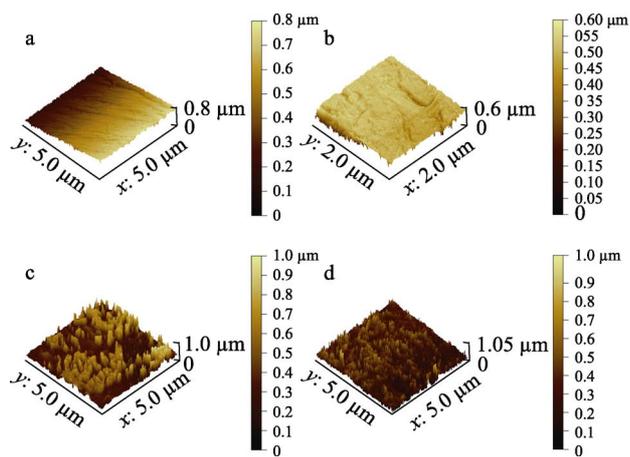
图 19 为 PCC/CNF/MAP-DG 乳液涂布滤纸浸泡与烘干后的水接触角变化图。



a—未涂布滤纸；b—MAP-DG 涂布滤纸；c—CNF/MAP-DG 涂布滤纸；d—PCC/CNF/MAP-DG 涂布滤纸

图 17 不同涂布纸张的 SEM 图

Fig. 17 SEM images of different coated papers



a—未涂布滤纸；b—MAP-DG 涂布滤纸；c—CNF/MAP-DG 涂布滤纸；d—CNF/PCC/MAP-DG 涂布滤纸

图 18 不同涂布纸张的 AFM 图

Fig. 18 AFM images of different coated papers

由图 19 可知，随着浸泡时间的增加，涂布纸的接触角先保持不变然后逐渐减小。当浸泡时间  $\leq 48$  h 时水接触角由  $159.1^\circ$  变为  $156.3^\circ$ ，说明其仍具有超强的疏水能力。

表 2 不同涂布纸张 AFM 的高度参数

Table 2 Height parameters of AFM for different coated paper

样品	$S_q/nm$	$S_a/nm$	AH/nm	MH/nm
未涂布滤纸	6.02	4.89	62.02	154.0
MAP-DG 涂布滤纸	5.64	4.14	52.78	139.2
CNF/MAP-DG 涂布滤纸	60.72	46.36	307.50	388.5
PCC/CNF/MAP-DG 涂布滤纸	85.91	69.44	360.80	466.5

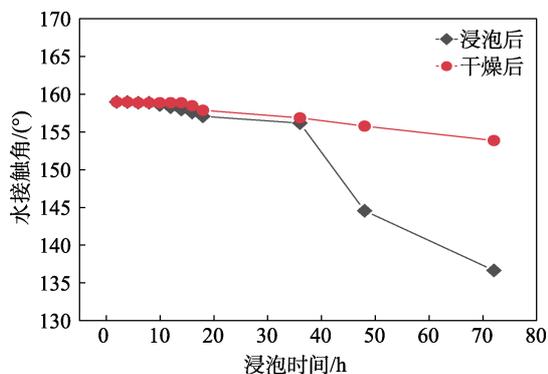


图 19 涂布滤纸浸泡与烘干后的水接触角

Fig. 19 Water contact angle of coated filter paper after soaking and drying

当浸泡时间超过 48 h 后, 水接触角下降至  $<144.7^\circ$ , 涂布纸丧失超疏水能力。

将浸泡过的涂布滤纸在  $110^\circ\text{C}$  下用滚筒干燥机干燥 5~10 min 后, 滤纸又重新恢复平整状态, 且水接触角为  $154.0^\circ$ 。说明随着浸泡时间的增加, 水分子逐渐渗透进涂布纸表面微米-纳米双级结构的孔隙中, 导致孔隙(即“空气垫”消失), 水接触角下降。但涂布纸表面的微米-纳米双级结构和疏水性物质并没有被破坏, 所以浸泡过的涂布纸经过干燥后, 仍能较大程度恢复其原有超疏水性能。

图 20 为 CNF/MAP-DG 涂布纸折痕位置水接触角随对折次数的变化。

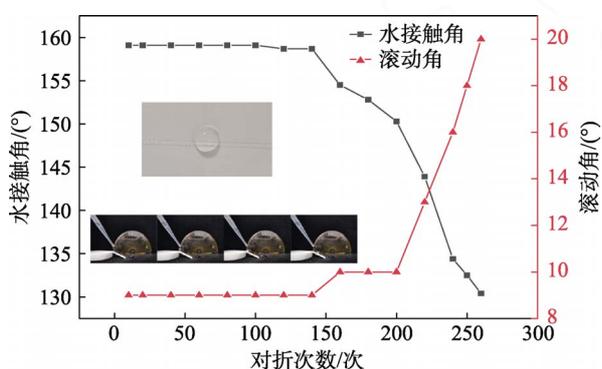


图 20 CNF/MAP-DG 涂布纸折痕位置水接触角随对折次数的变化(插图为折痕处水滴形态以及滚动情况)  
Fig. 20 Variation of water contact angle at the crease position of CNF-MAP-DG coated paper with fold times (The illustration show the pattern of water droplet at the crease and how it rolls)

从图 20 可以看出, 随着对折次数的增加, 折痕位置水接触角缓慢下降, 对折 200 次为一临界值, 200 次之前水接触角仍能保持在  $150.0^\circ$  以上, 滚动角依旧保持在  $9^\circ$  左右。但随后, 折痕处接触角  $<150^\circ$  且大幅度下降, 对折 220 次后水接触角降至  $<134.4^\circ$ , 失去超疏水性。分析原因可能是随着对折次数的增加, 涂布纸表面的微米-纳米双级结构和疏水层被破坏<sup>[16]</sup>, 对折次数越多破坏程度越大, 最终导致涂布纸超疏水性能消失。

化学稳定性也是超疏水纸在实际使用时的重要性能之一。图 21 为不同 pH 水滴在 PCC/CNF/MAP-DG 乳液涂布滤纸表面的湿润情况, 可以看出, 刚开始接触(插图第 1 行)与接触 10 min 后(插图第

2 行), 界面湿润情况无明显变化。随着水滴酸性的增强, 水接触角逐渐降低, 但降幅较小, 当水滴 pH=1 时, 水接触角为  $149.7^\circ$ , 10 min 后擦去水滴(插图第 3 行)发现除了有少量染色剂残留外, 纸张无润湿渗透现象, 说明涂布滤纸在酸性条件下仍具有较好的疏水性能。而当碱性逐渐增强时, 水接触角也逐渐降低, 当水滴 pH=13 时, 水接触角为  $156.8^\circ$ 。说明涂布滤纸在碱性条件下也能有较强的疏水性。测试证明, 涂布纸的化学稳定性能较好, 在酸碱条件下都具有优异的疏水性能, 这归因于其表面的微米-纳米双级结构能储存一定量空气形成“空气垫”, “空气垫”屏障有效降低了酸性或碱性液体与纸张表面的接触面积, 从而减小了酸性、碱性液体对纸张及其表面涂层的腐蚀破坏<sup>[17]</sup>。

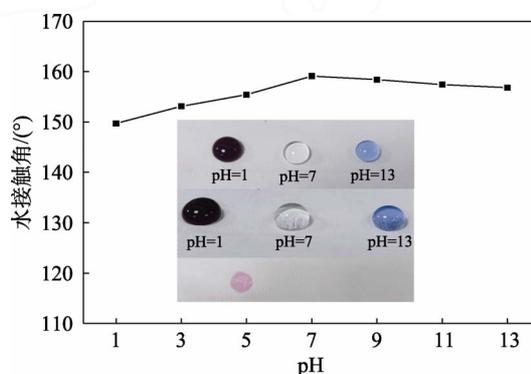


图 21 不同 pH 水滴在涂布滤纸表面的湿润情况  
Fig. 21 Wetting condition of water droplets at different pH on coated filter paper surface

## 2.7 热重分析

PCC/CNF/MAP-DG 乳液涂布滤纸和空白滤纸热重分析见图 22。相关数据列于表 3。

由图 22 和表 3 可知, 空白滤纸和涂布滤纸的热损失包括两个阶段: 第 1 阶段的分解温度介于  $30\sim 100^\circ\text{C}$ , 这是由纸张纤维中以及涂料中游离水的蒸发造成的质量缓慢减少, 失重率分别为 5.15% 和 6.22%; 空白滤纸在第 2 个阶段失重温度介于  $299\sim 400^\circ\text{C}$ , 其质量急剧减少, 失重率为 78.74%, 这是因为, 纤维会分解为小分子单糖, 此时最大的失重温度是  $350^\circ\text{C}$ ; 而涂布滤纸的第 2 个阶段失重温度在  $280\sim 410^\circ\text{C}$ , 其质量也急剧减少, 失重率为 69.38%, 此时纤维发生的是热降解反应, 是由纤维内部的化学键断裂造成的<sup>[18]</sup>。

表 3 热分解曲线的 TG、DTG 数据分析

Table 3 Analysis of TG and DTG data of thermal decomposition curves

纸样	失重阶段	温度范围/ $^\circ\text{C}$	最大失重温度/ $^\circ\text{C}$	最大失重速率/(%/min)	失重率/%	残炭量/%
空白滤纸	第 1 阶段	30~100	350	2.28	5.15	16.11
	第 2 阶段	299~400			78.74	
涂布滤纸	第 1 阶段	30~100	361	1.19	6.22	24.40
	第 2 阶段	280~410			69.38	

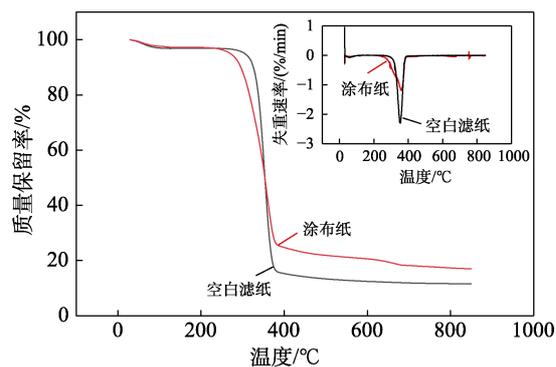


图 22 涂布滤纸与空白滤纸热重分析曲线(插图为 DTG 曲线)

Fig. 22 Thermogravimetric analysis curves of coated paper and base paper (The illustration is DTG curve)

与空白滤纸相比,涂布滤纸的残炭量增加 8.29%,其热稳定性有一定提高,这是因为,MAP-DG 的热稳定性优异,而热稳定性又与化学结构密切相关,当 MAP-DG 包裹纸张纤维后,纤维之间的结合力就增强了<sup>[19]</sup>;同时,在 CNF 的黏结作用下 PCC 被牢牢固着在纸张表面,进一步增加了涂布滤纸的热稳定性,提高了残炭量。所以二道涂布的方法进一步提高了纸张的热稳定性。

### 2.8 超疏水纸的打印性和书写性

纸张疏水处理后的书写性和打印性是影响其应用的关键<sup>[20]</sup>。图 23a 为含有 PCC 的二道涂布滤纸,其水接触角为 159.1°;经打印机(LaserJet M1136 MFP)打印后,所打印的图案清晰,且图案位置的水接触角为 151.5°,如图 23b 所示。普通打印与书写过程不会明显降低其疏水性。

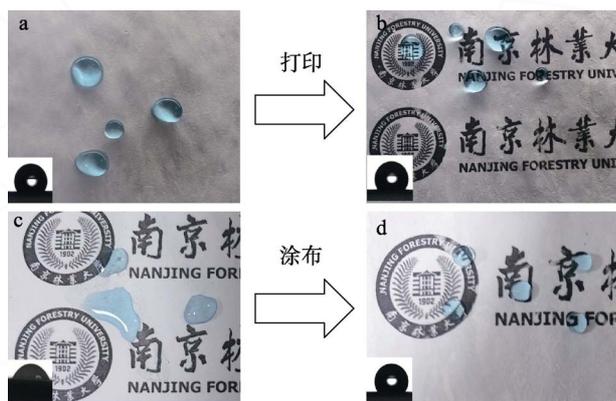


图 23 打印书写前(a)后(b)PCC/CNF/MAP-DG 乳液涂布滤纸的照片;涂布前(c)后(d)的打印照片

Fig. 23 Photos of coated paper before (a) and after (b) printing and writing; Print photos before (c) and after (d) coating

疏水涂布处理对已有图案纸张的影响如图 23c 和 23d 所示。未喷涂的纸张上的图案打印清晰,但很容易被经甲基绿染色的水滴浸润;而经过两道涂

布处理后,纸张图案的清晰度略有下降,但几乎不影响阅读体验。涂布后,纸张的水接触角为 152.7°,可见在涂布纸张上打印书写图案并不影响涂布效果。

## 3 结论

(1) 利用 Minitab 软件分析全因子设计实验方法,确定 MAP-DG 最佳的工艺合成条件为: $m$ (马来松香): $m$ (甘油)=1:3,引发剂用量为 0.40%,催化剂用量为 2.0%,在 250 °C 下反应 5 h。

(2) 与乳化剂 SDS 和 OP-10 相比,CNF-C 作为乳化剂制备的乳液平均粒径 527 nm,乳液稳定性更好,常温静置 90 d 未出现破乳和分层现象。

(3) 采用两道涂布的方式:CNF 和 PCC 的涂布量分别为 3 和 15 g/m<sup>2</sup>,MAP-DG 乳液涂布量为 3 g/m<sup>2</sup>,制备性能优异的超疏水纸,其水接触角为 159.1°。

(4) 涂布滤纸具有较强的稳定性和耐久性,用水浸泡 48 h、200 次对折、接触不同的 pH 水滴的情况下仍能保持优异的疏水性。同时兼具良好的打印性与书写性,普通打印与书写过程并不会明显降低其疏水性。

### 参考文献:

- [1] YE D S (叶德胜), ZHANG Y H (张玉华). The present situation, application and development of rosin industry[J]. Jiangxi Chemical Industry (江西化工), 2003(3): 65-66.
- [2] SONG Z Q (宋湛谦). Utilization of rosin in fine chemical industry (I)-Composition and properties of rosin[J]. Bulletin of Forest Products and Chemical Industry (林产化工通讯), 2002(4): 29-33.
- [3] LIU L (刘莉), RAO X P (饶小平), SONG Z Q (宋湛谦), et al. New progress in patent research of modified rosin products and their applications in China[J]. Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程), 2015(2): 53-58.
- [4] QIAN J R (钱景茹), LI W Y (李玮昱), YI Z M (易争明). Optimization of preparation of oil-in-water natural rosin emulsion by response surface method[J]. Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程), 2018, 52(2): 12-17.
- [5] LIAO S Z (廖世珍), LIANG R (梁茹), CAO D R (曹德裕), et al. Study on preparation of rosin ester emulsion[J]. Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业), 2004(S1): 97-100.
- [6] ZHOU Y H (周永红), SONG Z Q (宋湛谦). Utilization of rosin in fine chemical industry (IV)—Synthesis and application of rosin surfactants [J]. Bulletin of Forest Products and Chemical Industry (林产化工通讯), 2003(1): 28-32.
- [7] TENG Y H (滕玉红). Construction and performance of paper-based superhydrophobic surfaces[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology (天津科技大学), 2020.
- [8] NI S Z (倪书振), WANG C J (王春俭), DAI H Q (戴红旗), et al. Research progress of cellulose-based superhydrophobic paper[J]. Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术), 2017, 25(2): 58-68.
- [9] CHENG J R (程金茹), LIU Z (刘忠), HUI L F (惠岚峰), et al. Progress in the preparation and application of hydrophobic and superhydrophobic paper[J]. Tianjin Paper (天津造纸), 2021, 43(2): 9-15.

(下转第 1151 页)

## 参考文献:

- [1] ZHOU S F, ZHANG Y, CHEN J L, *et al.* Wear and corrosion resistance of fluorocarbon/epoxy blended coatings nanofilled by mechanically peeled few-layer fluorinated graphene[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20(20): 2369-2384.
- [2] GAO J, WANG R, HANG Z, *et al.* Effect of membrane structure of waterborne coatings on the transport process of corrosive medium[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 124: 8-15.
- [3] EL-BINDARY A, KIWAAN H, SHOAIR A G, *et al.* Synthesis and characterization of hyperbranched silane-modified alkyd as a polymer for environmentally friendly low VOC polyurethane coatings[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2019, 49(2): 102-109.
- [4] WANG C, HAN Y, WANG W, *et al.* Polyvinyl chloride/epoxy double layer powder coating enhances coating adhesion and anticorrosion protection of substrate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 158: 106335.
- [5] NAMEER S, DELTIN T, SUNDELL P E, *et al.* Bio-based multifunctional fatty acid methyl esters as reactive diluents in coil coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105277.
- [6] THOMAS J, SINGH V, JAIN R. Synthesis and characterization of solvent free acrylic copolymer for polyurethane coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 145: 105677.
- [7] JOSEPH R. High-solids, low-VOC, solvent-based coatings[J]. *Metal Finishing*, 2010, 108(11/12): 78-89.
- [8] MUIZEHELT W J, HUBRT J C, NIELEN M W F, *et al.* Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40(1/2/3/4): 121-130.
- [9] RENZ H, BRUCHMANN B. Pathways targeting solvent-free PUR coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 43(1/2/3): 32-40.
- [10] XIA Y Z (夏宇正), YU Q (虞倩), SHI S X (石淑先), *et al.* Preparation and performance of high solid content, low viscosity, ultra-water-resistant acrylic pressure sensitive adhesive[J]. *Chinese Adhesives (中国胶粘剂)*, 2021, 30(5): 14-20.
- [11] ZHOU T (周通), CAO X F (曹学飞), YANG S (杨昇), *et al.* Preparation and application of low viscosity and high solid content polyvinyl acetate emulsion adhesive[J]. *Forest Products Industry (林产工业)*, 2023, 60(3): 1-7.
- [12] CHIPLUNKAR P P, PRATAP A P. Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 93: 61-67.
- [13] ZHAO H B, LI AW, GU J H, *et al.* Sol-gel preparation technology and new catalytic materials IV. Preparation of palladium composite film by new electroless plating process[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 18(6): 449-453.
- [14] THOMAS R R, ANTON D R, GRAHAMZHAO W F, *et al.* Preparation and surface properties of containing fluorinated monomers[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(10): 2883-2890.
- [15] ZHAO Z (赵贞), YAN F A (闫福安). Synthesis and properties of high solids fluorohydroxyacrylate resin[J]. *China Coatings (中国涂料)*, 2014, 29(12): 25-30.
- [16] LIU G F, WU G M, CHEN J, *et al.* Synthesis, modification and properties of rosin-based non-isocyanate polyurethanes coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 461-467.
- [17] KUGLER S, OSSOWICZ P, MALARCZYK-MATUSIAK K, *et al.* Advances in rosin-based chemicals: The latest recipes, applications and future trends[J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1651.
- [18] SON F, JIA P Y, XIA H Y, *et al.* Rosin-derived poly(vinyl chloride) plasticizer: Synthesis, structure, and properties[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2019, 7(9): 180-186.
- [19] XIE W D, YAN Q I, FU H Q. Study on novel rosin-based polyurethane reactive hot melt adhesive[J]. *Polymer for Advanced Technologies*, 2021, 32(11): 4415-4423.
- [20] LI T T, LIU X Q, JIANG Y H, *et al.* Bio-based shape memory epoxy resin synthesized from rosin acid[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2016, 25(11): 957-965.
- [21] PATHAK Y V, DORLE A K. Evaluation of pentaerythritol (rosin) estergum as coating materials[J]. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 1986, 12(11/12/13): 2217-2229.
- [22] LU Y J, ZHAO Z D, BI L W, *et al.* Preparation and polymerization of isopimaric acid derivatives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(31): 47817.
- [23] LIU P, LIU X M, SABURI T, *et al.* Thermal stability evaluation of rosin acids and rosin modified resins[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(45): 29102-29109.
- [24] WANG J F (王基夫), WU H (吴红), LIN M T (林明涛), *et al.* Synthesis and characterization of hydroabietyl acrylate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2009, 26(6): 599-604.
- [25] ALBERNAZ A F, AQUILANTI V, BARRETO P R P, *et al.* Interactions of hydrogen molecules with halogen-containing diatomics from Ab initio calculations: Spherical-harmonics representation and characterization of the intermolecular potentials[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(27): 5315-5324.
- (上接第 1126 页)
- [10] ARBATAN T, ZHANG L, FANG X, *et al.* Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 74-79.
- [11] ARBATAN T, FANG X, SHEN W. Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 787-791.
- [12] NAKAGAITO A N, YANO H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure[J]. *Applied Physics A*, 2005, 80(1): 155-159.
- [13] NOWAK T, MAZELA B, OLEJNIK K, *et al.* Starch-silane structure and its influence on the hydrophobic properties of paper[J]. *Molecules*, 2022, 27(10): 3136.
- [14] CHEN H, WANG B, LI J, *et al.* High-strength and super-hydrophobic multilayered paper based on nano-silica coating and micro-fibrillated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288: 119371.
- [15] KIM S H. Fabrication of superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2008, 22(3/4): 235-250.
- [16] YANG H, DENG Y. Preparation and physical properties of superhydrophobic papers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(2): 588-593.
- [17] LI X W (李晓望), LI Y D (李煜东), WANG X (王鑫), *et al.* Analysis of the current status of cellulose-based superhydrophobic materials [J]. *Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程)*, 2022, 56(1): 67-74.
- [18] ZHANG Q (张琦), JING Y (景宜), BAO K (包康), *et al.* Preparation and application of chitosan quaternary ammonium salt cross-linked amide copolymers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2355-2363.
- [19] OZGUR S M, OKSMAN K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(3/4): 908-914.
- [20] YANG S (杨硕), ZHANG W M (张文梦), CHEN D Y (陈栋阳). Superhydrophobic spray paper of polyfluorenyl ether ketone and its properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 749-756.