

## 防油紙(耐油紙)

蘇裕昌\*

### The Greaseproof Paper (Grease-resistant Paper)

Yu-Chang Su\*

#### Summary

Greaseproof paper is a converted specialty paper that can resist food grease and serves as packaging material for such. By definition, grease-resistant paper is paper capable of delaying or preventing the penetration of greases. In addition, it often possesses waterproof, gas barrier, flavor keeping, surface printable, bag- and folding box-making capabilities. Main treatments to impart the property include coating and impregnating the fiber mats or laminating with metal foils or plastic films. The property is manifested as contact angles when the treated surfaces come in contact with liquid greases. Grease-resistant enabling chemicals include polyvinylidene chloride (PVDC), acrylnitrilebutadiene rubber (NBR), methylcellulose (MC), carboxymethyl cellulose (CMC), polyfluorethylene/propylene and polydimethylsiloxane (PDMS) etc. The advantages and shortcomings of different greaseproofing agents are noted. Surface tensions of oils and greases are between 32 to 36 dyne/cm, and coating substances having lower surface tensions tend to prevent their penetration. The methods of testing greaseproof agents and greaseproof paper, such as TAPPI oil kit test, and water repellency tests are detailed in the paper. New types of greaseproof paper using film laminate of alkoxy silanes and the mechanism of their cross-linking are described.

#### 一、緒言

紙張的強度主要是由纖維素纖維羥(-OH)基所形成之氫鍵結合所由來。原本就對水沒有抵抗性，被水濕潤則易破裂，對油脂則不會如此輕易破裂。因此耐油紙就如文字所示是指具有對食用油脂或低密度礦物油等油脂類有相當的耐性之紙張或紙板。一般所稱的耐油紙定義為「具有能延遲油脂的滲透，或能防止油脂滲透能力的紙張」。但是，耐油紙主要的用途為作為包裝材料的應用，因此，防油紙不僅要有耐油性，同時必須具備防濕性、氣體(空氣、氧氣等)隔離性、保香性、表面印刷適性、製袋、製盒適性等。

紙張本來就是多孔性，因此對液體之滲透抵抗力

就很小。為了將如此性質之紙張賦與其具有耐油性，到現在為止進行很多處理對策。主要的方法，是將纖維素纖維進行化學性・機械的處理或在紙張上進行塗布、含浸之加工變化紙層性質之方法。即是在紙層纖維上進行防由處理，與直接在紙層表面貼上塑膠薄膜或金屬箔層級是變化紙層表面而得到耐油性。防水性是指纖維或紙張對水的濕潤或滲透的抵抗。防油性是指纖維或紙張對油的濕潤或滲透的抵抗，液體滴在紙面上會形成如圖 1 之接觸角，接觸角大則表示液體越難往紙層內部滲透。當液滴接觸在固體表面上由於液滴周圍力的平衡會形成如圖 1 之接觸角，當接觸角 > 90° 時濕潤現象並不會發生。當接觸角 < 90° 時液體

會發生如圖 1 之濕潤現象。此平衡之力或稱比表面能量(specific surface energy)可以用楊氏(Young's)方程式表示之：

$$\cos\Theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

$$\text{即 } \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos\Theta$$

$\gamma_{SV}$ 、 $\gamma_{SL}$ 、 $\gamma_{LV}$  分別為固-氣、固-液、液-氣之臨界表面張力。

防水加工賦與纖維或紙張抵抗水濕潤與滲透的性質之作業。防水加工中最簡單的方法就是“上膠”，上膠的方法在紙張形成前在漿料中施以上膠劑，使其定著於纖維表面的內添法及紙張形成後在表面上附著處理，或是紙張抄製後進行表面上膠(Swanson, 1989)。

防油加工賦與纖維或紙張抵抗由濕潤與滲透入紙層的之作業。但是，耐油紙主要的用途主要是為作

為包裝材料的應用，因此，耐油紙不僅要有耐油性，同時必須具備防濕性、氣體(空氣、氧氣等)隔離性、保香性、表面印刷適性、製袋、製盒適性等，且與其他包裝材料機能性配合的必要。

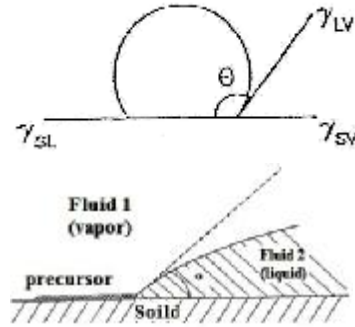
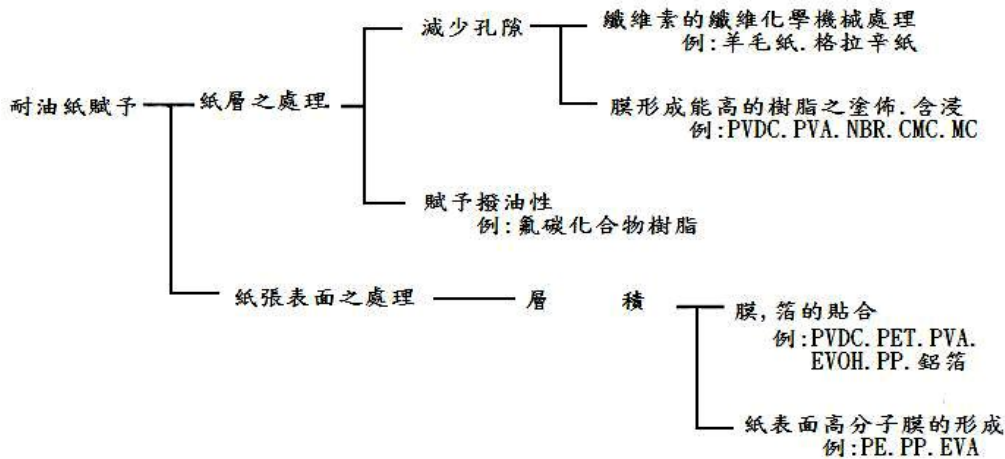


圖 1 液體在纖維表面所形成接觸角(Lekkeld, 1998)(Swanson, 1989)



PVDC : Polyvinylidenechloride

NBR : Acrylnitrilebutadiene rubber

MC : Methylcellulose

PE : Polyethylene

EVOH : Ethylene vinyl alcohol copolymer

PVA : Polyvinylacetate

CMC : Carboxymethyl cellulose

PET : Polyethyleneterephthalate

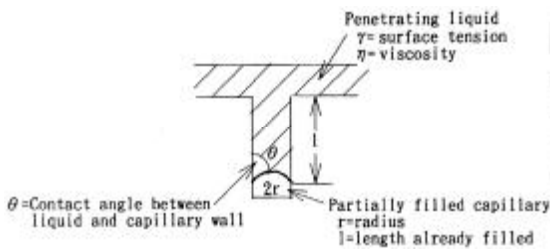
PP : Polypropylene

EVA : Ethylene vinyl copolymer

圖 2 紙張耐油性賦與的方法 (高橋, 1997)

二、紙張耐油性賦與的方法

紙層的內部具相當多數的毛細管構造，紙層內液體滲透的現象可由 Lucas-Washburn 方程式 (Washburn, 1921)說明之如圖 3。依此方程式，液體在單位時間內往紙層內的滲透深度，由紙張中細孔的孔徑與細孔壁面液體的濕潤的難易度所決定，孔隙直徑愈小，孔隙壁面對液體濕潤愈難、滲透愈小。



$$h^2 = \frac{\gamma r t \cos \theta}{2 \eta}$$

h : 滲透深度

γ : 液體的表面張力

r : 毛細管的平均半徑

t : 滲透時間

θ : 液體與孔壁的接觸角

η : 體的黏度

圖 3 液體紙層內部滲透的現象 (Washburn, 1921)

根據液體滲透的理論的基礎，延遲油脂往紙層中的滲透，或賦與紙張之耐油性方法，主要有以下兩種處理。賦與紙張耐油性的方法主要可分紙層的處理、及紙層表面的貼合或層積處理兩類如圖 2。

(一) 進行紙層的處理

纖維素纖維的化學或機械處理，紙層上進行塗布、含浸處理使變化紙層性質的方法。

1. 變化紙層性質得到耐油性的方法減少紙張的孔隙的方法

(1) 進行纖維素纖維本身的化學或機械處理的方

法

自古以來，已有利用進行纖維素纖維本身的化學性處理、或機械性處理的方法，製備孔隙小、且孔隙度少的紙張，如羊皮紙(蘇裕昌, 1998)、格拉辛紙(蘇裕昌, 1998)等。羊皮紙的製備是將原紙在硫酸浴中通過，在經水洗製成。處理的原理是將纖維素的構造變化成澱粉糊(amyloid)狀，形成像漿糊狀的薄膜，阻塞纖維間的孔隙，形成細孔極少的紙張。另一方面，格拉辛紙是以機械處理將紙漿原料經高度叩解，抄紙後再經強度超壓光處理，形成高密度、細孔很小且少的紙層構造。如此處理所得的紙張如羊皮紙、格拉辛紙等，較一般的紙張有較高的耐油性，而且尚有較佳的不透濕性、保香性、透明性等。

(2) 進行塗布或含浸具膜形成能高的樹脂

使用樹脂塗布或含浸紙張以易形成薄膜的樹脂如 PVDC、PVA、NBR、CMC、MC 等樹脂塗布、或含浸紙張，遮蔽紙張表面之孔隙使液體無法滲入，其中較具代表性的為 PVDC。PVDC 可形成其他樹脂無法得到的高結晶性塗膜，經其塗布之紙張具優越的耐油性以外，尚具防透濕性、氣體隔離性、保香性、耐粘著性 (blocking)、熱封性 (heat seal)，印刷適性等接相當優良。PVDC 分為乳液型、分散型、及溶劑型等。在紙面的塗布加工的方法有輾式塗布 (roll coating)，棒式 (bar coating)，汽刀式塗布 (air knife coating) 等。但要得到均一的無針孔皮膜，一般需 2~5 次的重複塗布，塗布量約在 20~40 g/m<sup>2</sup>，PVDC 加工紙被廣泛作為包裝材料應用，其品質規定依據 JIS-Z1515 測定。

(二) 賦與紙張具耐油性

高分子固體表面對液體的濕潤性，可由固體的臨界表面張力(γ<sub>c</sub>)與液體的表面張力(γ<sub>s</sub>)比較而判斷出。γ<sub>c</sub>>γ<sub>s</sub> 液體可自由的在固體表面擴張濕潤。γ<sub>c</sub><γ<sub>s</sub> 則液體在固體的表面，形成一定的接觸角而達到平衡，而得到防油性的賦與。一般油脂的表面張力

$\gamma S$  為 32~36 dyne/cm，代表的性的高分子材料的其值為表 1 所示。由此表中所顯示纖維素的  $\gamma c$  為 44 dyne/cm，因而可知，紙張很容易被油脂滲透。因此在紙面塗布或含浸較油脂的  $\gamma S$  值低的塗佈樹脂，可製備出紙面難被油脂滲透的紙張，此作業即可賦與紙張耐油性。如表 1 所示氟碳化合物樹脂具有非常低的表面張力，氟碳化合物塗布製成之耐油紙表面由於樹脂之表面張力，使油無法滲入紙層，因此常被應用為賦與紙張耐油性的樹脂。其理由為由內添、塗工/含浸等方法均可，容易賦與紙張耐油性，所使用之材料安全可應用在食品包裝用途上，即使紙張的多孔性也不成爲加工障礙，紙張的可回收性及自然分解性。氟碳化合物樹脂在紙上的加工方法有內添、塗布、含浸等。內添的方法，一般使用陰離子性氟素化合物樹脂，使用時必須添加陽離子性藥品作爲定著劑。在塗布、含浸時則各方法均可如上膠輾上膠法 (size press coating)、超壓光塗布法 (calendar coating)、gravure coating、輾式塗佈 (roll coating) 等，加工作業時常與聚乙烯醇 (PVA)、澱粉併用。氟碳化合物樹脂的塗布量依所要求的耐油性的程度而異，塗布量約爲(0.3~0.6 g/m<sup>2</sup>)。矽利康樹脂也是臨界面張力低的材料，常作爲紙張製備離型劑，撥水劑使用，但未常見作爲耐油劑之使用例，其理由雖然不太清楚，但離型性太高，不適合作爲包裝材料。

表 1 各種高分子材料的臨界面張力(高橋, 1997)

材料	臨界面張力 $\gamma c$ (dyne/cm)
Regenerated Cellulose	44
Starch	39
Polyethylene	28-34
Polypropylene	29-34
Polyvinyl chloride	26-39
Polyvinylidene chloride	40
Polyvinyl alcohol	37

Polystyrenbutadiene	33
Nylon	41
Poly methyl metacrylate	33-34
Poly 3 flouro ethylene	22
Poly 4 flouro ethylene	16-19
Poly 6 flouro propylene	16-17
Polydimethylsiloxane	24

### (三) 紙表面上積層的加工

紙表面上積層的加工即紙表面層積高分子膜層、或金屬箔層的方法，紙張爲了得到耐油性，直接在紙表面形成以薄膜或金屬箔的方式加工。此種層積加工的方式，不僅提供耐油性、高防濕性、氣體隔離性、保香性、耐粘著性、熱封 (heat seal) 性，印刷適性等。不僅以賦與紙張耐油性爲目的，可達到多目的之效果，包裝材料的領域上被廣泛的應用。其中的如 PE 的表面層積加工，較其他的高分子如 PVDC、PET、EVOH 等之耐油性能爲低，但是具① 價廉。② 容易在紙面加工。③ 可具相當程度的耐油性。④ 具防濕性及熱封性佳等優點。耐油紙用途上，PE 單獨使用、或與氟碳化合物樹脂的併用的方式常被應用。PE 在紙表面上的加工主要爲擠壓(extrusion)法進行，一般薄膜的厚度爲 10~50  $\mu m$ 。

一般的耐油紙的製備常氟碳化合物樹脂在原紙抄造時內添或在表面塗布氟碳化合物樹脂，以本法製造之表面層積高分子膜層的方法，常應用爲食品的包裝如圖 5，使用對人及環境安全性高的特殊聚丙烯膜 (PP Film) 與紙張或紙板層積而成，最適對油分高之食品直接包裝。特殊聚丙烯膜已先經表面處理因此可使用水溶液型接著劑貼合，耐熱性高、可使用微波爐加熱，其安全性也無問題。



品名：漢堡平板判包裝紙

概要：內面 PP 膜貼合。

外面は 1 ~ 5 色凹版印刷

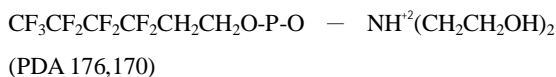
製造：水溶液型接著劑貼合

圖 5.聚丙烯膜積層防油紙之實例

### 三、耐油劑及防油紙耐油性之測定

#### (一) 耐油劑

過氟碳氫化合物若以丙烯酸酯基置換之，再經乳縮合反應製備高分子乳液，最早是應用在纖維編織物上之處理賦與纖維撥水、撥油、防污性質。此類加工藥劑也可應用在紙張的加工。如以無上膠之原紙以上膠輾上膠或經含浸、塗布後再經加熱乾燥及可得優越的耐油性及耐水性賦與，一般常與完全皂化之 PVA 或陽性澱粉併用。專為紙張加工用所開發之耐油劑，過氟碳氫化合物的磷酸酯鹽。其構造式如下所示：



本藥劑與上述之丙烯酸高分子不同，是低分子量的陰離子活性劑的一種，可使用在抄紙工程中的內部添加法使用。但是紙漿纖維在水中帶負電荷，與同為帶負電荷之磷酸酯鹽不會吸著在紙漿上。因此必須與定著劑及適當的陽離子性藥劑併用，使纖維表面呈帶正電荷。如此，過氟碳氫化合物的磷酸酯鹽才可吸著

在纖維上，所抄成之紙張具有撥油、耐油性同時具有優良之上膠性。因此目前市售紙加工用耐油劑分為(1) 過氟碳氫化合物丙烯酸酯鹽類高分子。及(2) 過氟碳氫化合物的磷酸酯鹽兩種。

#### (二) 防油紙耐油性之測定

- 1.配合使用用途以 TAPPI Useful Method-557 法測定防油紙張之耐油度，分 1~12 kit 等級。
- 2.一般食品 1k 包裝用防油紙必須使用接受 FDA (food and drug administration)的認可藥品，方可製備安全性高、之耐水、耐油紙性紙張。
- 3.以 CNS-3687 及 JIS-P8137 所規定的撥水度測定方法，將紙張撥水度的強弱分為 R<sub>0</sub>~R<sub>9</sub> 的等級。
- 4.以 CNS- 7298 及 JIS-P-8140 吸水率試驗方法在 2 分鐘以上的紙張浸水處理，評估其吸水量，在 1 g/m<sup>2</sup> 以下吸水量為具防水性之紙。

### 四、新型耐油紙之製造

一般食品包裝用耐油紙採用薄膜積層 (film laminate)如圖 5，或使用氟碳化合物樹脂進行防油性加工。日本三島製紙生產環保及安全無氟素添加之「耐油紙」，也不使用塑膠膜耐油性之新「耐油紙」，紙張的表面防止油之滲入，根據油浸透性試驗耐油性質可保持 30 分鐘。該公司製備之新型無氟素耐油紙之紙層之本體非常緻密如圖 6，防止油脂在短時間內滲入，但不影響油墨之著墨在其上也可進行精美印刷。以微波爐加熱也不廢排放出對環境影響之物質，最適合作為食品包材。

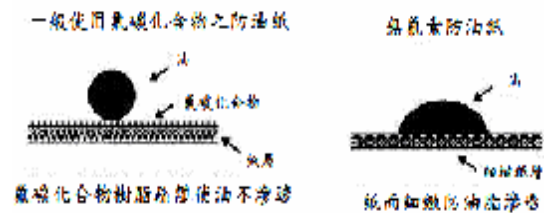


圖 6.日本三島公製造之環保型無氟素防油紙 (三島, 2007)

使用日本飾一公司，防油紙製造技術可適用於、紙、木材、布、高機能纖維、皮革、金屬、石材或其他基材之矽氧化物塗布加工使之形成薄膜結合在基材上，可賦與基材具耐熱性、耐水性、耐油性、耐摩擦性、表面硬度、抗菌性等各種機能。其特性為在天然素材之紙上塗布以無機性之玻璃質之材料，維持紙

張的性質但賦與玻璃的特性之專利產品命名為超越紙<sup>(R)</sup>。應用 Sol-gel 法 (溶膠凝膠法) 進行塗佈液製備其步驟為以矽氧結構如圖 7。藉由紙張與玻璃質的融合、依用途調整液劑的濃度，可以形成各種不同之性質。主要的是用來賦與基材耐水性、耐油性及強度性質。

表 2. 烷氧基矽烷化合物 (alkoxysilane) 溶液的製備(飾一, 2007)

原料	alkoxysilane : Si (OR) <sub>4</sub> 、R1Si (OR) <sub>3</sub> 、R12Si (OR) <sub>2</sub>	
反應式	$\equiv\text{Si}-\text{OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{ROH}$	(1)
	$\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si} \rightleftharpoons \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv + \text{H}_2\text{O}$	(2)
	$\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{RO}-\text{Si} \rightleftharpoons \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv + \text{ROH}$	(3)
生成物	矽氧結合 (siloxane) 結合 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$	

例如在紙張上使用時，塗佈液中所含之反應水膨潤紙張、造成翹曲或變形的原因。因此，使用可加水分解之有機金屬化合物為觸媒、在塗佈液中不加反應水也可進行反應，且可得到具充分的強度薄膜。實際以塗佈液在紙張或木材等基質上塗佈則塗佈液中所含有之有機金屬化合物與基材表面或內部的水分，或空氣中之溼氣反應，自行進行加水分解，並起始重縮合反應。此時，主要材料烷氧基矽烷 (alkoxysilane) 與加水分解之有機金屬化合物反應生成最終具矽氧結構的薄膜。其與纖維間結合可推論如圖 7，塗佈液在紙張上塗佈時，上述反應甚至由於毛細管現象滲透到纖維的內部、每根纖維都可確實塗佈。如此生成之矽氧結合之結合能、熱的安定性佳、對各種基材可賦與耐熱性、耐油性、摩擦性、表面硬度、抗菌性及其各種機能。更由於紙質於玻璃質的融合，在經液劑濃度等的調整，依用途可生成各種度同之特性。如撥水性、光透過性、耐油性、耐藥品性、離型性及其他特性(防污性/強度/形狀保持性耐封性防塵性尺寸法安定性)等。如圖 8 影印用紙以超越塗佈液加工，每根纖維與塗佈液滲透融合，保持透氣性但具撥液性。

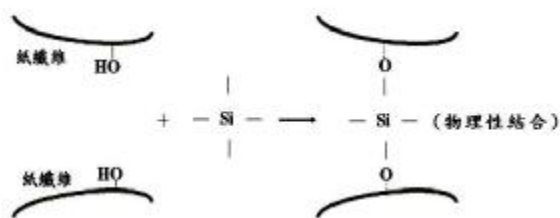
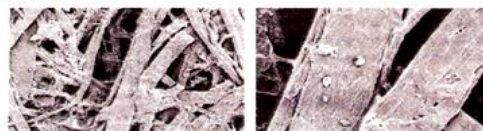


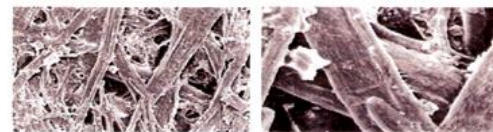
圖 7 紙張纖維與矽氧構造間之結合 (飾一, 2007)

超越劑塗布前



※ SEM 照片左：倍率 500 倍 / SEM 照片右：倍率 2000 倍  
[基材：影印用紙]

超越劑塗布後



※ SEM 照片左：倍率 500 倍 / SEM 照片写真右：倍率 2000 倍  
[基材：影印用紙]

圖 8. 日本飾一公司以超越劑塗布影印紙張前後之 SEM 照片

## 五、防油紙的用途

### (一) 作為油脂性食品之包裝用途

耐油紙作為食品包裝材用途是最典型使用用途。所使用之耐油紙有格拉辛紙(糕餅)、羊皮卜紙(糕餅、一般食品)、PVDC加工紙(油脂食品)、氟碳化合物樹脂加工紙(各種油脂品)、PE層積加工紙(一般食品)等。其中特別是氟碳化合物樹脂加工紙以各種型態應用在各種用途上。如巧克力、蛋糕、冷凍食品、洋芋片、餅乾、咖啡等的紙袋、漢堡、牛油及奶油的包裝紙、紙盤、紙杯等紙器等。氟碳化合物樹脂加工紙的特性為可以維持紙張的多孔性之優點。

### (二) 金屬零件包裝用途

機械零件、鏈條、陪林等金屬零件，在保管時、輸送時、為了防止金屬腐蝕，在潤滑劑等礦油成分中加入防腐蝕藥劑及防銹油。耐油紙在這種金屬零件的包裝上使用，以防止金屬零件上的防銹油膜損、或受濕氣塵埃等污損之保護用途上。所使用之防油紙為(1)PE層積紙。(2)PVDC加工紙。(3)氟碳化合物樹脂加工紙等。

### (三) 一般包裝用途

氟碳化合物樹脂作為食品包裝用途、或金屬零件包裝用途以外也用於寵物之食料用袋、洗衣粉紙盒、化粧品用包材、油瓶用標籤、感熱標籤、壁紙等用途。

## 參考文獻

1. Dan Eklund and Tom Lindstorm, (1991) Paper chemistry, p193.
2. <http://www.kazariichi.com/choetsu/outline.html> 飾一
3. [http://www.mishimapaper.co.jp/products/taiyu/about\\_taiyu.html](http://www.mishimapaper.co.jp/products/taiyu/about_taiyu.html) 三島
4. Lekkeld, M. (1998) Paper physics, Book 16, chapter 9. Transport Phenomena, pp. 284-317.
5. Swanson, J.W. (1989) Mechanisms paper wetting in The Sizing paper second edition, TAPPI

press, pp. 133-153.

6. TAPPI UM-557

7. Washburn, E.W. (1921) Phys review, vol. 17, p. 273.

8. 益田恭 (1988) IV 加工藥品-耐油劑, 最新紙加工便覽, 紙業タイムス社發行, pp. 594-597.

9. 高橋吉次郎 (1997) 特殊機能紙-耐油紙, 紙業タイムス社發行, pp. 393-396.

10. 蘇裕昌 (1998) 製漿技術-羊皮紙的製備 vol. 2, No. 2 pp. 62-65

11. 蘇裕昌 (1998) 製漿技術-機能紙系列介紹(三)-格拉辛紙 vol. 2, No. 1 pp. 72-76

---

\*蘇裕昌 國立中興大學森林學系教授

\*Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.