

http://pmse.scu.edu.cn

## 纳米纤维素/木质素抗紫外膜的制备与性能

苏雯皓<sup>1</sup>, 舒璇<sup>1</sup>, 董茂林<sup>1</sup>, 罗丹<sup>1</sup>, 刘秀宇<sup>2</sup>, 戴红旗<sup>1</sup>, 卞辉洋<sup>1,2</sup>

(1.南京林业大学轻工与食品学院,江苏南京210037;2.广西民族大学林产化学与工程国家民委重点实验室  
广西林产化学与工程重点实验室,广西南宁530006)

**摘要:**采用顺丁烯二酸预处理杨木木屑提取得到木质素,按照不同含量将其与纳米纤维素机械混合,经抽滤干燥工艺得到了纳米纤维素/木质素复合膜材料。采用扫描电镜、万能拉力机、紫外分光光度计、分光密度计和热重分析仪对材料微观形貌、力学性能、光学性能及热稳定性进行测试。结果表明,纯纳米纤维素(CNF)膜表面光滑致密,木质素的添加使复合膜的表面粗糙度从19.8 nm增加到62.7 nm。随着木质素含量的增加,复合膜的拉伸强度从140 MPa降低到67.6 MPa。木质素质量分数为5%时,弹性模量最高为7.11 GPa。同时,木质素赋予了材料优异的紫外屏蔽性能,复合膜对UVA和UVB波段的屏蔽率分别为99.23%和100%。此外,木质素的引入提高了复合膜的热稳定性,最高热失重降解温度为313 °C。纳米纤维素/木质素复合薄膜在食品包装、紫外线防护和农用地膜等领域显示出很好的应用前景。

**关键词:** 纳米纤维素; 木质素; 复合材料; 膜; 紫外屏蔽

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)12-000

紫外线按辐射的波长不同可分为UVA(320~340 nm), UVB(280~320 nm)和UVC(100~280 nm)3个波段,其中,UVA和UVB波段的紫外线穿透力较强,不仅对人体健康造成威胁<sup>[1]</sup>,还会影响动植物的生长发育,加速日用材料的老化降解<sup>[2]</sup>。针对紫外线的防护,除防晒霜和防晒织物外,还包括紫外屏蔽膜材料。而商用紫外屏蔽膜多由聚乙烯(PE)等石油基聚合物组成<sup>[3]</sup>,但这类聚合物很难自然降解,其废弃物会危害生态环境和人类健康<sup>[4]</sup>。因此,开发环境友好且性能优异的紫外屏蔽膜材料至关重要。

纳米纤维素膜具有高力学强度、高透明度、可完全降解等特点<sup>[5]</sup>,已有研究发现,向纳米纤维素中引入紫外屏蔽剂能构建紫外屏蔽膜材料,常用的紫外屏蔽剂包括有机小分子(苯并三唑系、二苯甲酮系等)和无机氧化物(二氧化钛、氧化锌等)<sup>[6-8]</sup>。然而,这些紫外屏蔽剂存在光稳定性差、易降解、颗粒易聚集等问题,限制了它们在紫外屏蔽膜材料上的应

用<sup>[9]</sup>。木质素是植物细胞壁的三大组成之一,含有芳基、酚羟基和酮类等官能团,是一种理想的紫外屏蔽剂<sup>[10]</sup>。目前,已有木质素用于提高纳米纤维素膜紫外屏蔽性能的研究。例如,Sadeghifar等<sup>[11]</sup>将叠氮化物修饰的纤维素纳米晶通过点击化学与炔丙基化的木质素反应形成共价键,制得纤维素纳米晶/木质素复合薄膜材料。木质素含量为2%时,膜的UVA和UVB屏蔽率分别达到90%和100%。但是此方法反应条件苛刻、制备过程复杂,不适合工业化应用。笔者课题组前期研究发现,采用甲基苯磺酸预处理杨木化机浆可制得不同木质素含量的纳米纤维素/木质素复合薄膜,膜的UVA和UVB屏蔽率分别达到99.5%和100%<sup>[12]</sup>,但是,此方法不能实现复合膜中木质素含量的精确调节。张梦丽等<sup>[13]</sup>将不同含量的硫酸盐木质素加入羧甲基化纤维素中,结合抽滤、干燥等工艺制得复合薄膜,该方法可以调控木质素在复合膜中的比例,但由于没有减小木质素

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0271

收稿日期:2022-04-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22208163);广西林产化学与工程重点实验室开放课题(GXFK2206);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(202110298051Z)

通讯联系人:卞辉洋,主要从事纳米纤维素制备及功能化应用,E-mail:hybian1992@njfu.edu.cn

的尺寸, 尽管复合膜紫外光屏蔽性能优异, 但木质素含量增加到 12% 时, 600 nm 处透光率已小于 40%。因此, 添加木质素时, 需要考虑木质素的尺寸和分散性, 使复合膜兼具优异的紫外屏蔽性能和高透明度。

基于上述问题, 本文采用顺丁烯二酸预处理杨木木屑分离得到木质素颗粒, 将其按照不同比例与纳米纤维素混合分散, 经抽滤-压制工艺得到复合膜材料, 探讨了木质素含量对复合膜形貌、物理性能、紫外屏蔽性能、表面色度值及热稳定性能的影响, 为构建具有优异紫外屏蔽性能的膜材料提供了一种新途径。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

杨木木屑: 20~100 mesh, 产地江苏宿迁; 纳米纤维素(CNF): 固含量 1.2%, 天津市木精灵生物科技有限公司; 顺丁烯二酸: 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 去离子水: 实验室自制。

### 1.2 木质素的分离提取

取 50 g 顺丁烯二酸和 50 g 去离子水置于三口烧瓶中, 油浴锅加热使酸完全溶解为透明溶液。当温度升至 100 °C 后, 将 5 g 绝干的杨木木屑加入三口烧瓶中反应 240 min, 整个过程的机械搅拌速度恒定为 400 r/min。反应结束后加入 50 mL 去离子水终止反应, 过滤分离收集滤液, 加入去离子水稀释滤液使酸的质量分数小于 20%, 以 8000 r/min 离心 10 min 收集沉淀木质素, 离心过程循环 2 次, 收集的木质素加去离子水稀释, 在 450 W 功率下超声 30 min 得到均匀的木质素分散液。

### 1.3 纳米纤维素/木质素膜制备

称取一定质量的纳米纤维素溶液, 加入不同含量的木质素分散液, 使木质素占总绝干物料的质量分数为 0%, 2%, 5%, 7% 和 10%。室温用磁力搅拌器搅拌 20 min, 以保证木质素在纳米纤维素溶液中分散均匀, 搅拌后将混合液倒入装有滤膜的过滤器中, 在 0.1 MPa 的压力下进行真空抽滤 1 h, 滤膜为孔径 0.22 μm 的商业混合纤维素酯膜。抽滤后将滤饼剥离并依次夹在滤膜、滤纸和铜板之间, 在室温和 60 °C 分别以 5 kg 的载荷压制 48 h, 得到纳米纤维素/木质素复合膜材料。根据木质素含量的不同, 复合膜材料记为 CNF, CNF-L2%, CNF-L5%, CNF-L7%

和 CNF-L10%。

### 1.4 测试与表征

**1.4.1 微观形貌表征:** 使用导电胶将木质素和复合膜样品固定在金属样品台上, 并对样品进行喷金处理, 使用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200, 美国 FEI)观察木质素和膜的表面形貌以及木质素在复合膜上的分布情况, 加速电压为 20.00 kV。使用原子力显微镜(AFM, Dimension Edge, 德国布鲁克)分析复合膜的三维形貌, 测试过程采用轻敲模式, 扫描频率为 135 kHz, 扫描面积为 5 μm × 5 μm, 并采用图像处理软件 Gwydion 计算复合膜的表面粗糙度。

**1.4.2 核磁共振波谱分析:** 采用核磁 <sup>31</sup>P-NMR 图谱测试分析木质素的特征官能团类型与含量。测试时, 将 10 mg 木质素样品溶解在 0.5 mL 吡啶/氘代氯仿(体积比 1.6:1)中, 加入 1.75 mg 乙酰丙酮铬作为弛豫剂、8.5 mg 环己醇为内标。注入 100 μL 2-氯-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环戊烷与样品反应 15 min 后, 置于标准核磁管中, 采用核磁共振波谱分析仪(Avance III HD, 600 MHz, 德国布鲁克)进行信号采集。

**1.4.3 膜物理性能测试:** 使用万能拉力机(TRAPPEZIUM X, 日本岛津)测量复合膜材料的力学性能, 包括拉伸强度和弹性模量。力学性能测试参考 ASTM D638-10 塑料拉伸性能标准测试方法, 将复合膜裁剪为长 30 mm、宽 5 mm 的矩形长条, 设置拉伸速率为 1 mm/min, 每个样品测试 3 次, 结果取平均值。

**1.4.4 膜光学性能测试:** 使用 UV-Vis 紫外光分光光度计(UV-1780, 日本岛津)测量复合膜在 200~800 nm 范围内的透光率, 根据式(1)和式(2)计算复合膜在 UVA(320~400 nm)和 UVB(280~320 nm)波段的透射率, 记为  $T_{UVA}$  和  $T_{UVB}$

$$T_{UVA} = \frac{\int_{320}^{400} T(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{320}^{400} d\lambda} \quad (1)$$

$$T_{UVB} = \frac{\int_{280}^{320} T(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{280}^{320} d\lambda} \quad (2)$$

式中:  $T(\lambda)$ ——在相应紫外光波段的平均透射率;  
 $\lambda$ ——波长;  $d\lambda$ ——波段。

根据式(3)和式(4)计算薄膜在 UVA 和 UVB 区的

紫外光屏蔽率

$$\text{UVA blocking} = 1 - T_{\text{UVA}} \quad (3)$$

$$\text{UVB blocking} = 1 - T_{\text{UVB}} \quad (4)$$

**1.4.5 膜表面色度值测定:**采用表面色度值( $L^*a^*b^*$ 值)评价木质素添加量对复合膜颜色的影响,其中 $L^*$ 值代表明暗程度, $a^*$ 值代表红绿色程度, $b^*$ 值代表黄蓝色程度。使用分光密度计(X-rite-exact, 爱色丽色彩科技有限公司)测定复合膜色度值,测试条件为 D65 光源,  $10^\circ$  入射角, 每张膜上随机选取 3 个测试点, 测得  $L^*$  值、 $a^*$  值、 $b^*$  值并取平均值。

**1.4.6 膜热稳定性分析:**利用热重分析仪(TG 209F1, 德国 NETZSCH)测试复合膜的热稳定性, 称取约 10 mg 样品在氮气保护下将温度从环境温度加热到  $600^\circ\text{C}$ , 设置升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、氮气流量为  $20\text{ mL}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素的物理化学性质分析

通过扫描电镜和核磁磷谱分析顺丁烯二酸提取的木质素的微观形貌和化学结构。Fig.1(a)为顺丁烯二酸提取的木质素微观形貌, 尺寸大约几百纳米, 呈不规则颗粒状分布, 有少量木质素发生聚集现象, 形成微米级絮团, 但总体上分布比较均匀。通过核磁磷谱分析可以得到木质素的官能团类型和含量, 其中在  $\delta 145.0\sim 148.0$  范围内的信号峰为脂肪羟基,  $\delta 137.0\sim 143.0$  范围内的信号峰分别对应木质素紫丁香基和愈创木基上的酚羟基, 符合杨木木质素的结构特征, 如 Fig.2(b) 所示。同时, 在  $\delta 133.0\sim 135.0$  范围内出现羧基的特征信号峰, 含量为  $0.93\text{ mmol}/\text{g}$ , 表明分离的木质素与顺丁烯二酸其中一个羧基发生酯化反应, 另一个羧基的氢离子由于分子内氢键作用不会电离, 羧基可以游离于水中, 既提高了木质素颗粒的分散性能, 也有助于后续与纳米纤维素通过氢键作用复合成膜。

### 2.2 木质素添加量对复合膜微观形貌的影响

通过 SEM 和 AFM 对复合膜的微观形貌进行观

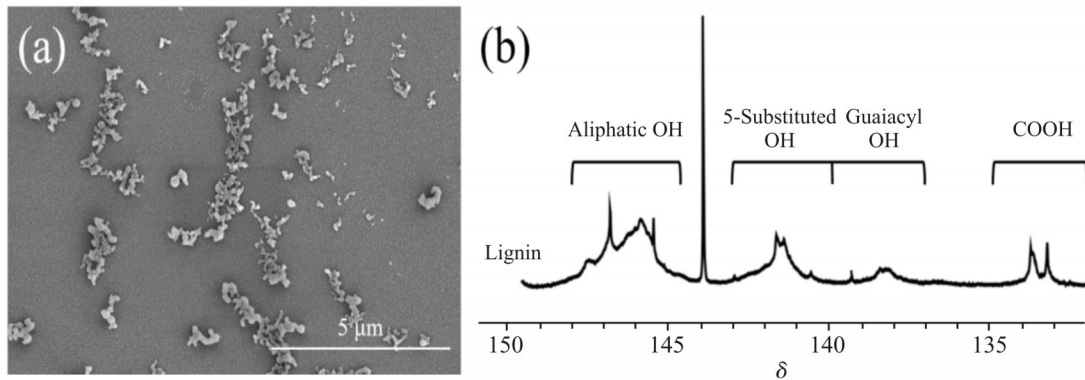


Fig.1 (a)FE-SEM image and (b)quantitative  $^{31}\text{P}$ -NMR spectrum of the maleic acid-extracted lignin

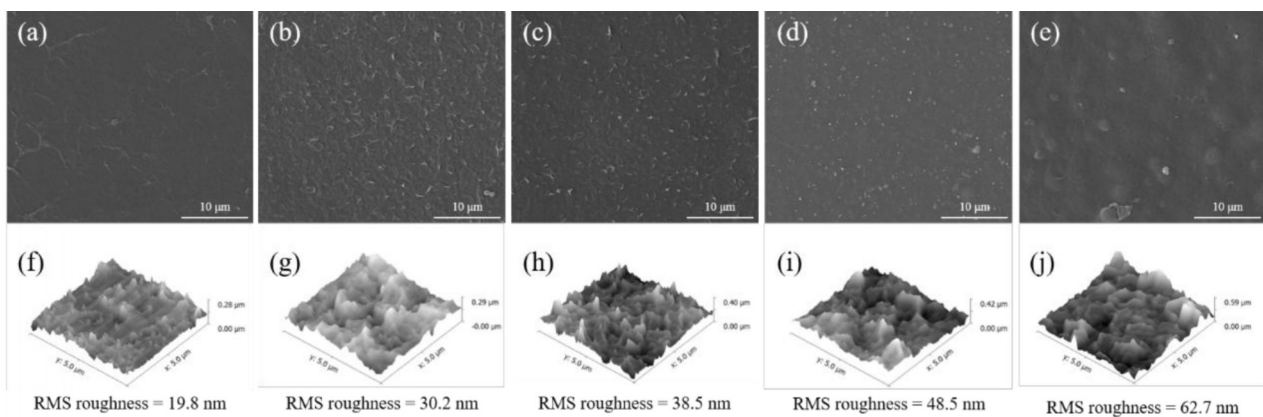


Fig.2 SEM and AFM stereoscopic images of the pure CNF film and composite films with different lignin mass fractions (a, f): CNF film; (b, g): CNF-L2%; (c, h): CNF-L5%; (d, i): CNF-L7%; (e, j): CNF-L10%



**Tab.1 Mechanical properties of the pure CNF and composite films with different lignin mass fractions**

Film abbreviation	Thickness/ $\mu\text{m}$	Density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa
CNF	63	1.26	140.0 $\pm$ 1.7	6.04 $\pm$ 0.07
CNF-L2%	81	1.00	135.3 $\pm$ 3.8	6.33 $\pm$ 0.13
CNF-L5%	78	1.17	117.4 $\pm$ 1.4	7.11 $\pm$ 0.08
CNF-L7%	74	1.07	95.9 $\pm$ 1.4	6.91 $\pm$ 0.12
CNF-L10%	75	1.07	67.6 $\pm$ 2.5	6.54 $\pm$ 0.25

察,并分析了复合膜表面木质素的分布情况。Fig.2 (a~e)分别为CNF, CNF-L2%, CNF-L5%, CNF-7%和CNF-10%复合膜材料的表面形貌。纯CNF膜表面光滑平整,无杂质出现,无颗粒聚集现象,膜表面形成致密均匀的结构。添加质量分数2%木质素后,复合膜表面出现不规则颗粒;且随着木质素含量的增加,颗粒数量逐渐变少,形态逐渐变大,表明膜表面出现了木质素团聚现象,使得加入木质素的复合膜表面相对粗糙。Fig.2(f~j)分别为CNF, CNF-L2%, CNF-L5%, CNF-7%和CNF-10%复合膜材料的原子力三维图像,随着木质素含量的增加,复合膜对应的峰-谷高度差值越大,分别为280 nm, 290 nm, 400 nm, 420 nm和590 nm。木质素的含量也会影响复合膜的表面粗糙度,木质素的质量分数从0%增加到10%,表面粗糙度从19.8 nm增加到62.7 nm。此外,当木质素的质量分数增加到10%时,复合膜出现了相对较大的木质素颗粒,但基本呈现均匀分布状态,没有产生明显的裂纹等缺陷结构,复合膜的成形效果良好。

### 2.3 木质素添加量对复合膜物理性能的影响

复合薄膜的物理强度是其重要的性能指标之一。Tab.1列出了纯CNF膜和不同木质素含量复合薄膜的厚度和密度值。添加木质素后,复合膜的厚度略有上升,从63  $\mu\text{m}$ 增加到81  $\mu\text{m}$ 。由于复合膜面积和总质量基本保持稳定,复合膜的密度随厚度增加而减少,密度范围为1.07~1.26  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。根据拉伸应力-应变曲线可以得到复合膜的拉伸强度和弹性模量,纯CNF膜的拉伸强度最大,为140 MPa。随着木质素含量的增加,复合膜的拉伸强度逐渐降低,当木质素质量分数为10%时,其拉伸强度仅为67.6 MPa,不到纯CNF膜的1/2。弹性模量用于反映薄膜材料的刚性,与拉伸强度不同的是,复合薄膜的弹性模量随木质素含量的增加呈现先升高后降低的

趋势,当木质素质量分数为5%时,CNF-L5%的弹性模量达到最大值7.11 GPa。这是因为纯CNF的物理结合主要受微纤丝之间的氢键作用,少量的木质素可以填充到CNF膜的空隙中,有助于应力传递,同时顺丁烯二酸提取的木质素表面含有少量羧基,可以与微纤丝形成氢键作用,从而提高材料刚性。但是,过量的木质素会在薄膜干燥过程中干扰分子间氢键的形成<sup>[14]</sup>,导致复合膜的拉伸强度和弹性模量下降。

### 2.4 木质素添加量对复合膜紫外屏蔽性能的影响

通过紫外可见分光光度计检测复合膜在200~800 nm的透光率,并根据式(1)~(4)计算复合膜在UVA和UVB区域的紫外光屏蔽率。如图Fig.3(a)所示,随着复合膜中木质素含量的增加,木质素中所含的发色基团导致复合膜颜色变深,与未添加木质素的纯CNF膜相比,其透光率略有降低,但是所有复合薄膜在600 nm处的透光率都超过了50%,保持了较好的透光性能,明显高于已报道的同类纳米纤维素/木质素复合膜材料。例如添加硫酸盐木质素或水溶性木质素与纳米纤维素混合制得的复合膜材料,尽管紫外光屏蔽性能优异,但木质素质量分数增加到10%时,600 nm处的透光率小于40%<sup>[13,15]</sup>。主要原因是本文中顺丁烯二酸提取的木质素尺寸较小,在纳米纤维素溶液中可以均匀分散,从而降低了对复合膜透光性能的影响。同时,随着木质素添加量的增加,复合膜的紫外光屏蔽率实现大幅提升。纯CNF膜对UVA和UVB波段的屏蔽率分别为41.5%和61.3%,主要是CNF膜中微纤丝之间的紧密结合阻碍了一部分紫外光透过。添加木质素后,由于木质素结构中含有大量苯环和共轭羧基等基团,复合膜的抗紫外屏蔽性能显著提高,当木质素质量分数为10%时,复合膜对UVB波段完全屏蔽(屏蔽率100%),对UVA的屏蔽率也达到99.23%。表现出优异的紫外屏蔽效果。此外,以CNF-L7%膜为测试

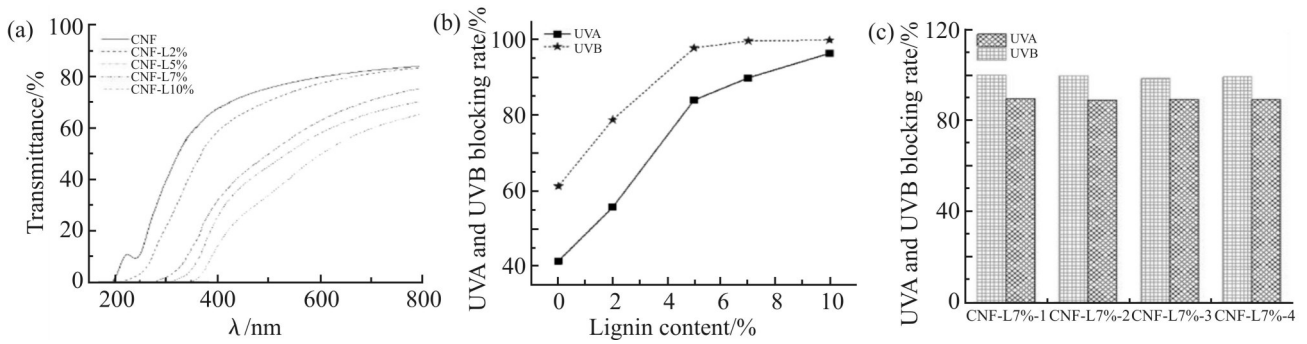


Fig.3 (a) UV-vis light transmittance spectra of composite films with different lignin mass fractions; (b) effect of lignin content on the UVA and UVB blocking rate of composite films; (c) UVA and UVB blocking rates of CNF-L7% film during four cycles

对象,研究了复合膜的紫外屏蔽性能稳定性。如图3(c)所示,将复合膜置于紫外光下1 h后测试其紫外屏蔽性能,再放置24 h后重复上述操作4次,发现CNF-L7%膜的UVA和UVB屏蔽率依旧分别保持在89%和99%,表明复合膜能保持稳定的紫外屏蔽性能。

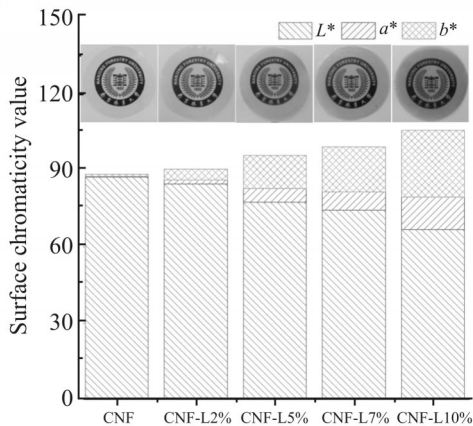


Fig.4 Color parameters of the CNF film and composite film with different lignin mass fractions

## 2.5 木质素添加量对复合膜表面色度值的影响

由于木质素含有发色基团,致使木质素本身具有较深的颜色,也会加深复合薄膜的颜色,对实际应用产生一定影响。为了分析木质素含量对复合膜宏观颜色的影响,对复合膜表面的色度值( $L^*a^*b^*$ 值)进行了定量分析,如图4所示。添加木质素后,复合薄膜的 $L^*$ 值从87.48减少至66.84,表明复合膜的明亮度降低。而复合CNF膜的 $a^*$ 值和 $b^*$ 值明显升高, $a^*$ 值从0.22增到12.68, $b^*$ 从0.81增加到26.24。其中, $a^*$ 值增加说明复合膜红色调加深, $b^*$ 值增加说明复合膜黄色调加深。二者同时加深使得复合薄膜最终呈现棕褐色。通过膜的宏观图片比较发现,纯CNF膜具有高透明度,可以看清底层南京林业大学校徽图案。随着木质素含量的增加,木质素的沉积使得复合膜的颜色逐渐变深,透明度也开始下降,但依旧可以观察到复合膜底部的标志,表明复合薄膜仍展现出较好的透明度。

## 2.6 木质素添加量对复合膜热稳定性的影响

纯CNF和复合薄膜的热重分析(TG)图和热重

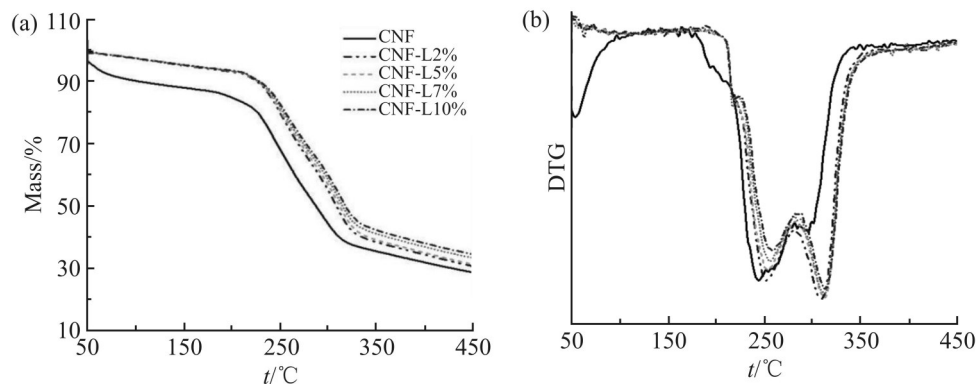


Fig.5 TG (a) and DTG (b) curves of the pure CNF and composite films with different lignin mass fractions

一阶导数(DTG)图如图5所示。纯CNF膜的初始热降解温度( $T_{\text{onset}}$ )较添加木质素的复合薄膜相对较低,在50~100℃时,纯CNF膜及添加木质素的复合膜均出现部分失重,主要是由于薄膜中自由水的蒸发导致;在200~325℃之间,薄膜质量迅速减少,此时为主要失重阶段,纳米纤维素和半纤维素大量降解,同时,从DTG曲线中发现此时出现最大热降解速率和最大热失重降解温度( $T_{\text{max}}$ ),纯CNF膜的 $T_{\text{max}}$ 为243℃,低于添加木质素的复合薄膜(313℃),并且随着木质素含量的增加,复合薄膜的 $T_{\text{max}}$ 也呈上升趋势。上述结果主要是由于:(1)纯CNF膜中含有大量羧基,热稳定性差,使得膜的降解速率快;(2)复合膜中木质素的热稳定性高于纤维素和半纤维素,同时在干燥过程中,木质素中的羟基官能团与纳米纤维素可形成氢键作用,一定程度上保护纳米纤维素中的羧基,因此复合膜的热稳定性优于纯CNF膜<sup>[15]</sup>。在350~450℃之间,复合膜质量的下降逐渐缓慢,DTG曲线的变化也趋于平稳,最终添加木质素的复合薄膜的残余质量(30.2%)略高于纯CNF薄膜(24.9%),也证明了木质素的存在使得复合膜热稳定性增强。

### 3 结论

本文采用顺丁烯二酸预处理杨木木屑提取得到木质素,按照不同含量添加到纳米纤维素溶液中,通过抽滤-压制工艺制得纳米纤维素/木质素复合薄膜材料。通过研究得出以下结论:

(1)随着木质素含量的增加,复合膜表面木质素颗粒逐渐团聚,使膜的表面粗糙度增加,但没有出现裂纹结构。

(2)木质素会影响复合膜的力学性能。与纯CNF膜相比,少量木质素可以提高膜材料的刚性,但是过量的木质素会使复合膜的拉伸强度和弹性模量下降。

(3)随着木质素含量的增加,复合膜的紫外光屏蔽率大幅提升,对UVA和UVB波段几乎完全屏蔽。

(4)与纯CNF膜相比,木质素赋予复合膜更好的热稳定性,最大热失重降解温度为313℃。

(5)纳米纤维素/木质素复合薄膜的制备过程未添加小分子或无机氧化物紫外屏蔽剂,复合薄膜环境友好且对人体无害,在食品包装,紫外线防护、农用地膜等领域显示出很高的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] Piccinino D, Capecchi E, Tomaino E, *et al.* Nano-structured lignin as green antioxidant and UV shielding ingredient for sunscreen applications[J]. *Antioxidants*, 2021, 10: 274.
- [2] 张佳浩. 基于晶型调控的TiO<sub>2</sub>/伊利石复合紫外屏蔽材料制备与表征[D]. 长春:吉林大学, 2020.  
Zhang J H. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/illite composite ultraviolet shielding material based on crystal form control[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [3] Montazer Z, Najafi M B H, Levin D B. Challenges with verifying microbial degradation of polyethylene[J]. *Polymers*, 2020, 12: 123.
- [4] Schmaltz E, Melvin E C, Diana Z, *et al.* Plastic pollution solutions: emerging technologies to prevent and collect marine plastic pollution[J]. *Environment International*, 2020, 144: 106067.
- [5] Bangar S P, Whiteside W S. Nano-cellulose reinforced starch bio composite films- a review on green composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 849-860.
- [6] Pang L, Gao Z D, Zhang S N, *et al.* Preparation and anti-UV property of modified cellulose membranes for biopesticides controlled release[J]. *Industrial Crops & Products*, 2016, 89: 176-181.
- [7] 谭正德, 王晓明, 徐莉, 等. 环保型抗紫外线剂的合成及应用[J]. *印染助剂*, 2005, 22(11): 18-20.  
Tan Z D, Wang X M, Xu L, *et al.* Synthesis and application of ecological anti-UV agent[J]. *Textile Auxiliaries*, 2005, 22(11): 18-20.
- [8] Abitbol T, Ahniyaz A, Álvarez-Asencio R, *et al.* Nanocellulose-based hybrid materials for UV blocking and mechanically robust barriers[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3: 2245-2254.
- [9] Zhang Y, Zhang J. Protection materials: ultraviolet shielding, high energy visible light filtering and visible light transparency PETG composite films[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2015, 44:368-375.
- [10] Lin M S, Yang L J, Zhang H, *et al.* Revealing the structure-activity relationship between lignin and anti-UV radiation[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 174: 114212.
- [11] Sadeghifar H, Venditti R, Jur J, *et al.* Cellulose- lignin biodegradable and flexible UV protection film[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 625-631.
- [12] Bian H Y, Chen L D, Dong M L, *et al.* Natural lignocellulosic

- nanofibril film with excellent ultraviolet blocking performance and robust environment resistance[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 166: 1578-1585.
- [13] 张梦丽, 陈港, 魏渊, 等. 木质素-纳米纤维素复合薄膜的制备及其紫外光屏蔽性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1239-1248.
- Zhang M L, Chen G, Wei Y, *et al.* Preparation and UV-blocking performance of lignin-cellulose nanofiber composite film[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1239-1248.
- [14] Bian H Y, Gao Y, Wang R B, *et al.* Contribution of lignin to the surface structure and physical performance of cellulose nanofibrils film[J]. *Cellulose*, 2018, 25: 1309-1318.
- [15] Huang C X, Dong H L, Zhang Z P, *et al.* Procuring the nano-scale lignin in prehydrolyzate as ingredient to prepare cellulose nanofibril composite film with multiple functions[J]. *Cellulose*, 2020, 27: 9355-9370.

## Preparation and Property of Nanocellulose/Lignin Anti-Ultraviolet Film

Wenhao Su<sup>1</sup>, Xuan Shu<sup>1</sup>, Maolin Dong<sup>1</sup>, Dan Luo<sup>1</sup>, Xiuyu Liu<sup>2</sup>, Hongqi Dai<sup>1</sup>, Huiyang Bian<sup>1,2</sup>

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forests Products, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

**ABSTRACT:** Lignin was isolated from poplar sawdust through maleic acid pretreatment, then mechanically mixed with nanocellulose according to different contents to prepare nanocellulose/lignin composite film by filtration and drying process. The microstructure, mechanical property, optical property and thermal stability of the materials were tested by scanning electron microscope, universal tensile testing machine, ultraviolet spectrophotometer, spectrodensitometer and thermogravimetric analyzer. The results show that the surface of the pure CNF film is smooth and dense, while the addition of lignin makes film rough with the increasing root mean square (RMS) roughness value from 19.8 nm to 62.7 nm. With the increase of lignin content, the tensile strength of the composite films is decreased from 140 MPa to 67.6 MPa. When the lignin mass fraction is 5%, the Elastic modulus is up to 7.11 GPa. In the meantime, lignin endows the composite films with excellent ultraviolet shielding properties with the UVA and UVB blocking rate of 99.23% and 100%, respectively. In addition, the incorporation of lignin improves the thermal stability of the composite films, and the maximal mass loss temperature is 313 °C. The nanocellulose/lignin composite films show high application potential in the fields of food packaging, UV protection, and agricultural mulching film.

**Keywords:** nanocellulose; lignin; composite material; film; ultraviolet shielding