doi:10. 3969/j. issn. 1006-8023. 2024. 01. 013

卡拉胶/秸秆木质素复合膜的制备与性能研究

刘文华,刘若婷,侯春宇,王立娟*
(生物质材料科学与技术教育部重点实验室(东北林业大学),哈尔滨 150040)

摘　要:为提高秸秆的利用价值,利用碱法提取稻草秸秆中的木质素(Straw lignin ,SL)与卡拉胶、山梨醇共混,制备出一系列不同 SL 含量的卡拉胶与秸秆木质素复合膜(C/L 复合膜)。通过对膜的结构表征和性能测试,研究 SL 添加量对复合膜结构和各项性能的影响。结果表明,SL 能够有效增强膜的力学性能,改善膜的阻湿性能,增大膜的雾度,并赋予膜抗氧化性和紫外屏蔽性能,但对膜的热稳定性影响不大。在 SL 含量高于 8%时,复合膜拥有均匀和致密的结构,证明 SL 与复合模之间的相容性良好,红外结果表明,氢键是其主要的键合力;SL 添加量为 10%时,复合膜可以阻挡绝大部分光紫外线;当 SL 添加量为 12%时,膜的力学性能最佳,拉伸强度为 22. 97 MPa,断裂伸长率为 30. 40%;而在 SL 添加量达到 14%时,膜的阻湿性能最优,其水蒸气透过率达到最低值 6.78×10^{-11} g/(m·s·Pa),水接触角从 28°增大到 79°;膜的抗氧化性会随着 SL 添加量的增大而增大;在添加 16%的 SL 时,复合膜的 DPPH(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)自由基清除率由 0 增加到 23. 39%。

关键词:卡拉胶;秸秆木质素;复合膜;紫外屏蔽;阻湿性能
中图分类号:S789. 9　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1006-8023(2024)01-0114-08

Preparation and Properties of Carrageenan/ Straw Lignin Composite Film

LIU Wenhua, LIU Ruoting, HOU Chunyu, WANG Lijuan*
(Key Laboratory of Bio-based Materials Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to improve the utilization value of straw, a series of carrageenan/straw lignin composite films (C/L composite films) with different SL contents were prepared by extracting lignin from straw (SL) mixed with carrageenan and sorbitol. The effects of lignin amount within the film on the structure and performance were studied through structure characterizing and performance testing of the film. The results showed that SL can effectively enhance the mechanical properties of the film, improve its hydrophobicity, increase its haze, and endow the film with antioxidant and UV shielding properties, but it had little effect on the thermal stability of the film. The film exhibited a uniform and dense structure at the SL addition above 8%, proving a better compatibility between them. And FTIR results indicated the hydrogen bond was the main combining force. The film blocked almost all UV light when the addition amount of SL was 10%. When the addition amount of SL was 12%, the mechanical properties of the film were the best, with a tensile strength of 22. 97 MPa and elongation at break of 30. 40%. When the addition amount of SL was 14%, hydrophobicity of the film was the best, with a minimum water vapor permeability value of 6.78×10^{-11} g m^{-1} s^{-1} Pa^{-1}, contact angle of water increased from 28° to 79°. The antioxidant capacity of the film increased with the increase of SL addition amount. The DPPH(1-1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl radical) radical scavenging rate of the prepared films enhanced from 0 to 23. 39% as the SL addition was 16%.

Keywords: Carrageenan; straw lignin; composite film; UV-shielding; moisture resistance

0　引言

塑料制品不仅价格低廉,而且稳定性和可塑性强,一直深受人们青睐。然而,人们在享受塑料制品带来便利的同时,也承担了其带来的环境污染等严重后果。为应对白色污染问题,人们致力于开发可代替塑料的新型可降解材料[1]。卡拉胶是一种从藻类植物中提取出来的阴离子多糖[2],由半乳糖和 3, 6-脱水半乳糖通过糖苷键连接而成[3],内含磺酸基[4],可用作胶凝剂、增稠剂,也可用于制备可降解性薄膜[5-7]。但是大量的研究结果表明,单一的膜基质难以满足人们需求[8]。因此,需要选择合适的添加物来优化膜的性能。

农作物秸秆是一种丰富廉价的生物质资源,具有极高的开发潜力。但是由于秸秆的储存运输成本高、利用难度大,为了不影响下一季度的粮食生产,就地焚烧成了最便利的处理方法。随着温室效

收稿日期:2023-04-10
基金项目:黑龙江省自然科学基金(ZD2020C003)。
第一作者简介:刘文华,硕士研究生。研究方向为生物质基智能膜材料。E-mail: 2671190794@ qq. com
*通信作者:王立娟,博士,教授。研究方向为生物质基功能材料。E-mail: donglinwlj@ 163. com
引文格式:刘文华,刘若婷,侯春宇,等. 卡拉胶/秸秆木质素复合膜的制备与性能研究[J]. 森林工程,2024,40(1):114-121.
LIU W H, LIU R T, HOU C Y, et al. Preparation and properties of carrageenan/ straw lignin composite film[J]. Forest Engineering, 2024, 40(1):114-121.

应、全球变暖等环境问题的加剧,许多国家和地区已经开始严格管控秸秆焚烧现象[9],秸秆的合理开发利用已成为当前的一大研究热点。目前,在秸秆还田、饲料化、生产乙醇和发电等方面的研究已取得了很多成果[10],但关于秸秆原料化利用方面的研究还比较薄弱。秸秆的主要成分与木材十分相似,都是纤维素、木质素和半纤维素[11],这些材料不仅在染料、肥料和医疗等领域具有广泛应用[12],也是常见的复合膜原料[13]。其中,天然半纤维素由于聚合度低、分支多,以此为基质形成的膜力学性能较差[14],通常需要经过复杂的改性。纤维素是由 D-吡喃型葡萄糖通过 β-1, 4 糖苷键连接在一起的线性高分子聚合物,通过分子内氢键以及平行取向的分子间氢键形成稳定的网络结构[15],是一种常见的成膜材料。同时,也可以通过进一步处理,制成纳米纤维素,用作膜的增强剂[16]。但纤维素、半纤维素都只能增强薄膜的机械性能等基础性能,不能优化功能特性。木质素含有芳香环、羰基和酚羟基等独特结构,可以有效改善薄膜的疏水性、紫外屏蔽性和抗氧化性等性能[17]。Dong 等[18]利用木质纤维素制成的吸管,在水中浸泡 4 h 后仍能正常使用,而不含木质素的吸管仅能坚持 18 min。Espinosa 等[19]从小麦秸秆中分离出含木质素的纳米纤维素,并作为增强剂制备了聚乙烯醇膜材料,结果表明,添加木质素使膜的抗紫外线性提高 40%,抗氧化性提高了 5.3%。

本研究以卡拉胶为成膜基质、山梨醇为增塑剂,研究秸秆木质素添加量对卡拉胶与秸秆木质素复合膜(C/L 复合膜)性能的影响,为秸秆以及可降解薄膜的持续开发利用提供参考。

1　研究材料与方法

1.1　材料

卡拉胶(Carrageenan,κ 型,食品级)购自青岛佰仁生物科技有限公司。山梨醇(Sorbitol,食品级)购自上海麦克林生化科技有限公司。稻草秸秆产自黑龙江省哈尔滨市五常市。乙醇(分析纯)购自天津市富宇精细化工有限公司。氢氧化钠(分析纯)来自天津市东丽区天大化学试剂厂。无水氯化钙(分析纯)购自天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

1.2　方法

1.2.1　秸秆木质素的提取

先将秸秆进行剥皮处理,剪成长度为 2~3 cm 的小段并冲洗干净,烘干后粉碎过筛,保留 60~100 目。取 12.0 g 秸秆粉,按料液比 1∶30 g/mL 加入质量分数 4% 的 NaOH 溶液,在 70 ℃水浴中搅拌 6 h,过滤后用蒸馏水将滤液定容至 500 mL,记为秸秆木质素(Straw lignin, SL)。根据亚氯酸钠法测得原秸秆中木质素含量为 24.20%,经碱处理后的秸秆滤渣中木质素含量为 4.76%。SL 中的固含量为 0.047 g/mL。

1.2.2　卡拉胶/秸秆木质素复合膜的制备

由于单一组分的卡拉胶基膜质地过脆,难以形成完整的膜[20],所以在成膜溶液中添加 45%(以卡拉胶质量为基准)山梨醇作为增塑剂。分别在 2%、4%、6%、8%、10%、12%、14%、16%(以卡拉胶质量为基准)的 SL 中加蒸馏水至 350 mL,并用 1 mol/L 硫酸调节 pH 至 5~6。在 60 ℃水浴搅拌的条件下加入 7.00 g 卡拉胶和 3.15 g 山梨醇,30 min 后将水浴温度降至 50 ℃,继续搅拌 30 min。最后,将除泡后的成膜溶液倒入边长为 26 cm 的模具中,在 50 ℃烘箱中干燥 24 h。根据 SL 添加量的不同,将复合膜依次命名为 C/L0(未加 SL)、C/L2、C/L4、C/L6、C/L8、C/L10、C/L12、C/L14 和 C/L16。

1.3　结构表征

1.3.1　扫描电镜(Scanning Electronic Microscopy , SEM)

将膜样品固定在电镜样品台上,然后在真空条件下进行喷金,最后利用透射电镜(JEOL JEM-2100)观察膜表面和截面的微观形貌。

1.3.2　红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy ,FTIR)

利用傅里叶变换红外光谱仪(MAGNA-)的衰减全反射扫描模式,以 4 cm^{-1} 分辨率扫描 32 次,测量膜在 4 000~600 cm^{-1} 范围内的红外光谱。

1.3.3　X 射线衍射(X-Ray Diffraction ,XRD)

将 C/L 膜裁剪成边长 1.5 cm 的正方形,通过 X 射线衍射仪(X'Pert3 Powder)对膜样品进行测量。

1.4　性能测试

1.4.1　力学性能

将裁好的膜(15 mm × 80 mm)放置在 53%相对湿度下恒湿 24 h 后在夹距 50 mm、拉伸速度 300 mm/min 条件下,使用拉力测量仪(XLW-PC)进行测试。

1.4.2　热重分析

准确称取 8~10 mg 膜样品,移至热重分析仪(TGA Q500)的白金坩埚中进行测试。测试条件如下。

升温速率为10 ℃/min,温度范围为室温至600 ℃。

1.4.3 抗氧化性

测定C/L膜的DPPH(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)自由基清除率。称取1.50 g膜样品,剪碎后加入15 mL无水乙醇,在室温下震荡12 h。取3.5 mL待测膜溶液与3.5 mL质量浓度为0.1mmol/L的DPPH乙醇溶液混合,避光静置30 min,测试其在517 nm处的吸光度。以无水乙醇作为空白对照组,DPPH清除率(式中记为D_{PPH})计算公式如下。

$$D_{PPH}=(1-A/A_0)\times 100\%。 \quad (1)$$

式中:A为待测膜溶液与DPPH混合溶液的吸光度;A_0为无水乙醇与DPPH混合溶液的吸光度。

1.4.4 雾度

以空气作为空白组,使用雾度仪(CS-720)测量C/L复合膜雾度。

1.4.5 阻光性能

使用紫外-可见分光光度计(UV-2600)测量C/L膜在200~800 nm的透光率。

1.4.6 阻湿性能

用恒重后的称量瓶准确称量23.0 g干燥的无水氯化钙,然后使用热熔胶将测过厚度的膜固定在称量瓶口。称完初始质量后,将其放入相对湿度为75%的密封恒湿器中,每隔一定时间称重一次。水蒸气透过系数(water vapour permeability,WVP,式中记为W_{VP})计算公式如下。

$$W_{VP}=(\Delta m\times T)/(S\times \Delta t\times \Delta P)。 \quad (2)$$

式中:W_{VP}为水蒸气透过系数,g/(m·s·Pa);Δm为透过膜的水蒸气的质量,g;T为测试样品膜的平均厚度,mm;Δt为测试时间间隔,s;S为水蒸气透过的膜样品的面积,m^2;ΔP为氯化钠饱和溶液渗透压,Pa。

1.4.7 水接触角

选取平整的膜样品,使用液滴形状分析仪(DSA100)测量膜的水接触角。

2 结果与分析

2.1 结构表征分析

2.1.1 SEM表征分析

由图1可知,C/L0的截面平整,这说明卡拉胶与山梨醇相容性良好,能够形成紧密的网络结构[21]。

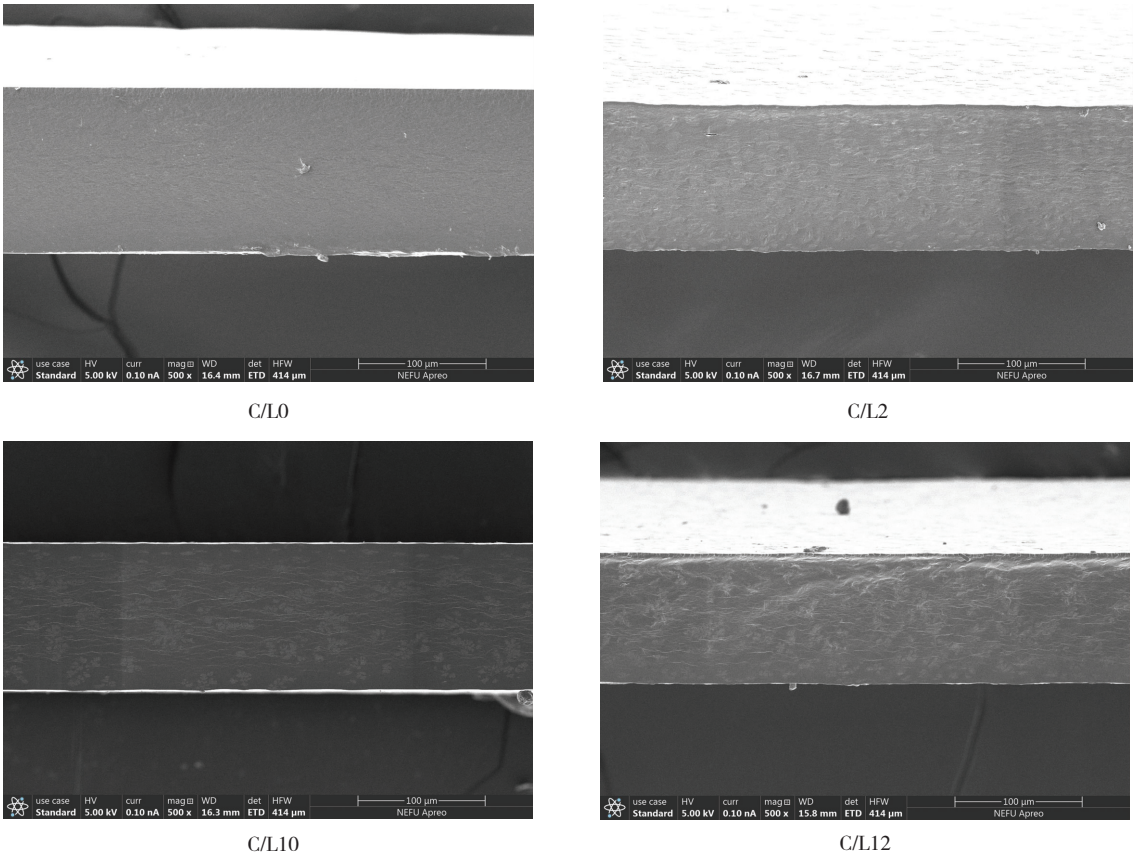


图1 不同SL添加量的C/L复合膜截面扫描电镜图

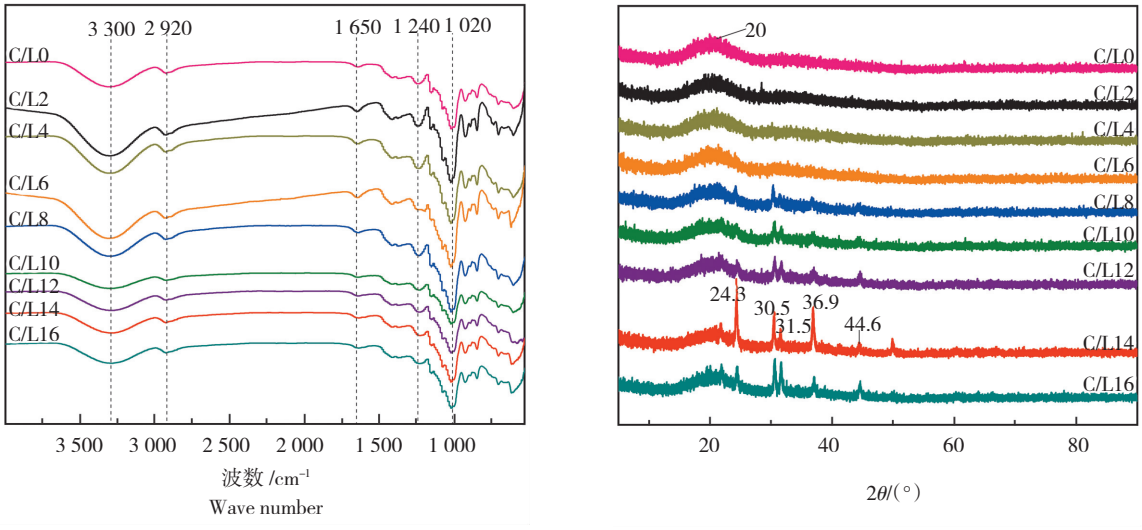
Fig. 1 SEM images of cross sections of C/L composite film with different SL additions

当添加少量 SL 时,膜截面变得凹凸不平,并出现结晶现象。随着 SL 添加量的增大,膜中的结晶物质大片聚集,此时膜截面重新变得平整紧实。这些结晶物质应该是硫酸钠和硅酸盐。众所周知,禾本科植物中的二氧化硅含量偏高[22],在碱处理秸秆时会生成硅酸盐,将未经纯化的 SL 添加到膜中,会使其含有硅酸盐。同时,碱法制备 SL 时引入大量钠离子,调节成膜溶液 pH 时,又添加了硫酸根离子,在干燥过程中,二者一同结晶析出嵌在膜中。

2.1.2　FTIR 和 XRD 表征分析

膜的红外光谱变化如图 2(a)所示。其中,3 300 cm^{-1} 处的宽峰属于—OH 的伸缩振动峰,2 920 cm^{-1} 为 C—H 键伸缩振动峰,1 650 cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动峰[23-25],1 020 cm^{-1} 是糖苷键中的 C—O—C 伸缩振动峰[26],1 240 cm^{-1} 是卡拉胶中 S=O 的伸缩振动峰[27]。与 C/L0 相比,SL 添加量低于 6%时,3 300 cm^{-1} 处的峰强度变大,这是因为添加了具有多羟基结构的秸秆木质素;当 SL 添加量高于 8%时,3 300 cm^{-1} 处的峰强度又会减小,且小于 C/L0 的,这说明秸秆木质素、卡拉胶和山梨醇之间有较强的氢键作用,从而使—OH 峰面积减小[28]。

C/L 复合膜的 XRD 光谱图如图 2(b)所示。在 SL 添加量较低的情况下,膜的 XRD 光谱图与未添加 SL 的相似,仅在 $2\theta=20°$处有一宽衍射峰,表明此时的薄膜没有结晶物质[29]。当 SL 添加量增加到 8%时,复合膜的 XRD 谱图在 24.3°、30.5°、31.5°、36.9°和 44.6°处出现尖峰,这是添加 SL 时带入的硫酸钠[30]的峰。这与电镜分析结果相对应。



(a)红外光谱　(a) FTIR　　(b) X 射线衍射　(b) XRD

图 2　不同 SL 添加量的 C/L 复合膜的红外光谱图和 XRD 光谱图

Fig. 2 FTIR spectra and XRD patterns of C/L composite films with different SL additions

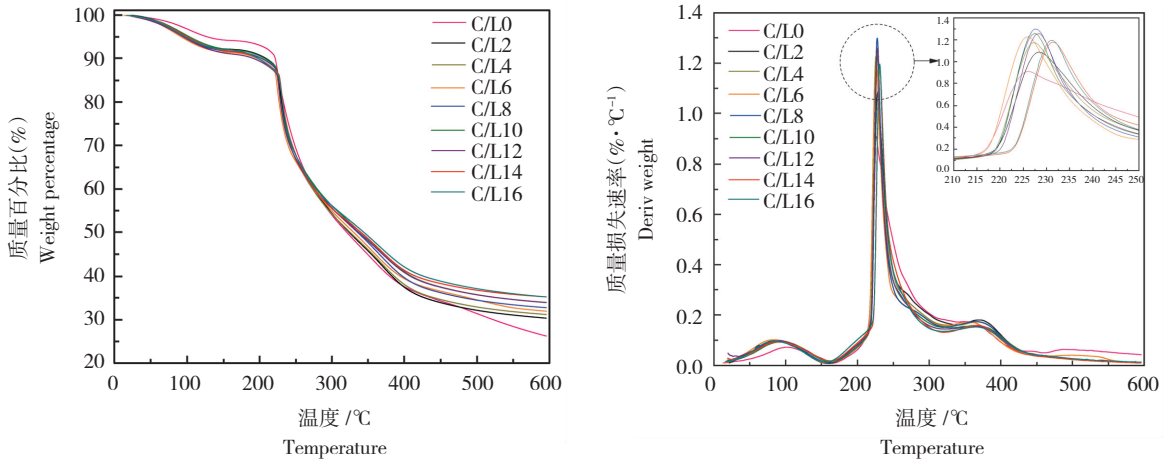
2.1.3 热重分析

由图 3 可以看出,C/L 复合膜的热分解主要有 3 个阶段。第 1 阶段在 50~140 ℃,主要是水分的蒸发。通过复合膜的热重分析(Thermogravimetric analysis,TG)和微分热重分析(Derivative thermogravimetric analysis,DTG)曲线可以观察到,不添加 SL 的膜在第一阶段质量损失率略低于含 SL 的复合膜。这可能是因为卡拉胶和山梨醇中游离的羟基与水分子之间形成氢键,而加入 SL 会破坏其之间的氢键,形成新的氢键,使水分子的连接不再那么紧密。第 2 阶段在 150~300 ℃范围内,质量损失率在 230 ℃左右达到最大值。这一阶段主要发生山梨醇等小分子的热分解、卡拉胶大分子的热降解,会存在环脱水、糖苷键断裂等反应[31],产生大量热解产物,是整个热解过程中质量损失最大的阶段。第 3 阶段在 320~450 ℃,此时卡拉胶的降解产物和其他剩余组分会慢慢降解。最后,与 C/L0 相比,添加 SL 的复合膜灰分含量更高。这是因为在碱处理秸秆的过程中,会同时提取出秸秆中的部分二氧化硅,将 SL 添加到复合膜中,就会导致膜的灰分含量增高。热重分析表明,SL 的加入不会对复合膜的主要热解过程产生影响,这也说明 SL 不会对复合膜的热稳定性产生较大影响。

2.2　性能测试分析

2.2.1　力学性能分析

由表 1 可知,随着 SL 添加量的增大,C/L 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率先增大后减小。SL 添加量由 0%增加到 4%时,拉伸强度和断裂伸长率有小



(a) 热重分析(TG)
(a) Thermogravimetric analysis (TG)

(b) 微分热重分析(DTG)
(b) Derivative thermogravimetric analysis (DTG)

图 3 不同 SL 添加量的 C/L 复合膜的热重分析和微分热重分析曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of C/L composite films with different SL additions

表 1 SL 添加量对 C/L 复合膜力学性能和 DPPH 自由基清除率的影响

Tab. 1 Effect of SL addition on mechanical properties and DPPH free radical clearance rate of C/L composite film

试样模 Sample film	拉伸强度(T_S)/MPa Tensile strength	断裂伸长率(E_B)(%) Elongation at break	DPPH 清除率(%) DPPH clearance rate
C/L0	16.52±0.50	20.04±0.42	0
C/L2	16.64±1.13	20.65±1.68	1.38±0.36
C/L4	17.81±1.40	20.72±0.86	2.87±0.71
C/L6	18.58±1.37	22.52±1.96	6.10±0.77
C/L8	20.09±0.56	26.00±1.67	8.71±1.51
C/L10	20.96±0.74	28.72±1.67	10.05±0.44
C/L12	22.97±1.55	30.40±1.90	14.72±2.02
C/L14	14.58±0.95	27.88±1.46	21.45±2.13
C/L16	14.00±1.16	25.28±1.97	23.39±0.41

幅度增长;而在 SL 添加量由 4%增加到 12%的过程中,拉伸强度和断裂伸长率显著提高。其中,C/L12 复合膜的力学性能最好,其拉伸强度为 22.97 MPa,断裂伸长率为 30.40%。这是因为在干燥过程中,木质素会嵌入到卡拉胶和山梨醇的空隙中,并且木质素的多羟基结构容易与卡拉胶和山梨醇形成氢键作用[32]。此时继续增大 SL 的添加量反而会降低复合膜的力学性能,因为过多的木质素会聚集,进而阻碍氢键作用的生成,破坏膜原有的紧密结构[33]。

2.2.2 抗氧化性分析

木质素是一种天然的抗氧化剂,因此添加 SL 的复合膜也具有抗氧化能力。由表 1 可以看出,在本研究范围内,膜的 DPPH 自由基清除率随 SL 添加量的增大而增大,当 SL 添加量为 16%时达到最大值,此时 DPPH 自由基清除率为 23.39%,而 C/L0 复合膜的为 0。这说明卡拉胶和山梨醇不具备抗氧化能力,C/L 复合膜的抗氧化能力完全来自 SL。这是因为 SL 中酚羟基能够与 DPPH 自由基的单电子配对[34],从而达到清除自由基的效果。

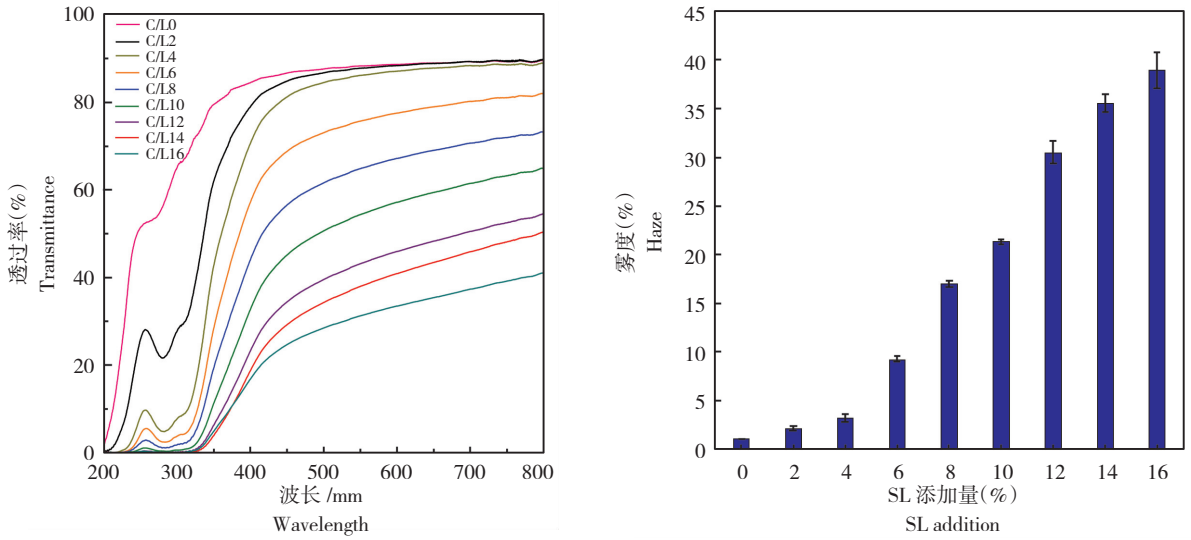
2.2.3 紫外-可见光谱分析

由图 4(a)可以看出,C/L0 膜具有较高的透光率,在 550 nm 处的透光率为 88.31%,这说明卡拉胶与山梨醇相容性好,能够形成质地透明的薄膜。当 SL 的添加量增大到 4%时,复合膜在紫外区的透光率迅速下降,但可见区的透光率变化不大,C/L4 膜在 550 nm 处的透光率仍高达 86.13%。这说明木质素具有优异的紫外屏蔽效果,并且添加少量的木质素不会对膜原先的致密网络结构产生较大影响,这与机械性能的研究结果相同。当 SL 添加量继续增大到 10%时,复合膜几乎可以阻挡中波红斑效应紫外线(ultraviolet radiation B,UVB)(280~320 nm)区和短波灭菌紫外线(ultraviolet radiation C,UVC)(200~280 nm)区的全部光线,此时膜在 550 nm 处的透光率降低为 54.39%。C/L 复合膜的高紫外屏蔽效果得益于木质素中的紫外吸收基团,如芳环骨架、酚类、酮类和其他发色基团[35-36]。膜在可见区透光率大幅度降低,可能是因为木质素大分子的加入使膜的网络结构中出现大量微小孔隙,导致光散射增强,从而降低了膜的透光率[37]。

2.2.4 雾度分析

雾度是偏离入射光超过 2.5°的透射光强度与总透射光强度之间的比率[38],是评价材料光学性能的一个重要指标。从图 4(b)可以看出,SL 的添加量对 C/L 复合膜的雾度有较大影响。C/L0 的雾度仅为

1.04%,当 SL 添加量增大到 4%时,雾度也缓慢增大到 3.20%;当 SL 添加量继续增大到 6%时,雾度迅速增大到 9.29%。此时继续增大 SL 添加量,雾度会继续以一个相对较高的增长速度增大。但 C/L 复合膜雾度的总体变化趋势是逐渐增大的。因此,在 SL 添加量达到 16%时,膜的雾度达到最大值 38.98%。



(a) 紫外 – 可见光谱　(a) UV spectra　(b) 雾度　(b) Haze

图 4　不同 SL 添加量的 C/L 复合膜的紫外—可见光谱(a)和雾度(b)

Fig. 4 UV spectra (a) and haze (b) of C/L composite film with different SL addition

2.2.5　阻湿性能分析

通过测试膜的水蒸气透过率(water vapor permeability,WVP)和水接触角研究 SL 添加量对复合膜阻湿性能的影响。由表 2 可知,随着 SL 添加量的增大,膜的 WVP 值先减小后增大。C/L0 的 WVP 值最大,为 10.04×10^{-11} g/(m · s · Pa);当 SL 添加量为 14%时,膜的 WVP 值最小,为 6.78×10^{-11} g/(m · s · Pa)。但此时继续增大 SL 添加量,膜的 WVP 值反而会增大,这可能是因为过多的 SL 导致膜的网络结构变得松散[39],出现一些较大的孔洞,使水蒸气更容易透过薄膜。

表 2　C/L 复合膜的 WVP 值和水接触角

Tab. 2 WVP value and water contact angle of C/L composite film

试样膜 Sample film	WVP/ (10^{-11} g · m^{-1} · s^{-1} · Pa^{-1})	水接触角/(°) Water contact angle
C/L0	10.04±2.27	28
C/L2	9.74±2.63	43
C/L4	9.31±2.86	62
C/L6	8.70±2.31	68
C/L8	8.34±2.49	73
C/L10	7.92±2.46	77
C/L12	7.20±1.75	78
C/L14	6.78±1.73	79
C/L16	7.15±1.29	75

随着 SL 添加量的增大,复合膜的水接触角先增大后减小。不添加 SL 的膜水接触角仅为 28°,当 SL 添加量增大到 14%时,膜的水接触角也随之增大到 79°,这说明木质素能够有效改善膜的疏水性[40]。然而继续增大 SL 的添加量至 16%,膜的水接触角又会减小。这可能是因为过多的木质素会聚集到一起,有效基团被包裹其中,影响了其疏水效果。总之,添加 SL 能够有效提高复合膜的阻湿性能。

3　结论

本研究制备了卡拉胶与秸秆木质素复合膜,并分析了 SL 对复合膜结构和性能的影响。试验结果表明,秸秆木质素通过氢键与卡拉胶和山梨醇紧密连接,形成致密结构,从而改善膜的力学性能和阻湿性能,提高膜的雾度,并且秸秆木质素独特的结构赋予薄膜抗氧化性和优异的抗紫外线效果。该复合膜具有良好的柔韧性、阻湿性、抗氧化活性,以及优异的紫外屏蔽能力,在包装材料领域具有巨大的应用潜力。

【参　考　文　献】

[1] 陈赛艳,赵正禾,小清,等. 紫甘蓝花青素智能指示膜的制备及其在牛乳新鲜度监测中应用[J]. 农业工程学报,2022,38(24):228-236.

CHEN S Y, ZHAO Z H, XU X Q, et al. Preparation of intelligent indicator film based on purple cabbage anthocyanidin for monitoring milk freshness[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022, 38(24): 228-236.

[2] ABU BAKAR M H, AZEMAN N H, MOBARAK N N, et al. Succinyl-κ-carrageenan silver nanotriangles composite for ammonium localized surface plasmon resonance sensor [J]. Polymers, 2022, 14(2): 329.

[3] LI G, LIU P P, LIU L L, et al. κ-Carrageenan-based pH-sensing films incorporated with anthocyanins or/and betacyanins extracted from purple sweet potatoes and peels of dragon fruits[J]. Process Biochemistry, 2022, 121: 463-480.

[4] JIANG C H, LIU T T, WANG S Y, et al. Antioxidant and ammonia-sensitive films based on starch, κ-carrageenan and *Oxalis triangularis* extract as visual indicator of beef meat spoilage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 235: 123698.

[5] CHEVENIER A, JOUANNEAU D, BLEAN E F. Carrageenan biosynthesis in red algae: A review[J]. The Cell Surface, 2023, 9: 100097.

[6] HAMDAN M A, RAMLI N A, OTHMAN N A, et al. Characterization and property investigation of microcrystalline cellulose (MCC) and carboxymethyl cellulose (CMC) filler on the carrageenan-based biocomposite film[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 42(Part 1): 56-62.

[7] ZHANG C J, SUN G H, LI J, et al. A green strategy for maintaining intelligent response and improving antioxidant properties of κ-carrageenan-based film via cork bark extractive addition [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106470.

[8] 冉锐敏,王璐瑶,何宾宾,等. 纳米氧化锌/葡萄皮红改性大豆分离蛋白膜的制备与性能研究[J]. 农业工程学报,2021,37(14):294-301.
RAN R M, WANG L Y, HE B B, et al. Preparation and characterization of soy protein isolate films modified by ZnO nanoparticles and grape-skin red[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37(14): 294-301.

[9] 王瑞波,姜茜,孙炜琳,等. 我国秸秆焚烧管理和综合利用的法律法规研究及建议[J]. 中国农业大学学报,2021,26(6):245-252.
WANG R B, JIANG Q, SUN W L, et al. Research and proposals on laws and regulations of crop straw burning control and comprehensive utilization in China[J]. Journal of China Agricultural University, 2021, 26(6): 245-252.

[10] 徐召鹏. 区域秸秆综合利用模式优化与提升路径研究[D]. 济南:山东大学,2021.
XU Z P. Research on the optimization and improving path of regional straw utilization mode[D]. Jinan: Shandong University, 2021.

[11] HU S X, GU J, JIANG F, et al. Holistic rice straw nanocellulose and hemicelluloses/lignin composite films [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 728-737.

[12] YU O, KIM K H. Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications [J]. Applied Sciences, 2020, 10(13): 4626.

[13] BANGAR S P, KAJLA P, GHOSH T. Valorization of wheat straw in food packaging: A source of cellulose[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 227: 762-776.

[14] ZHAO Y, SUN H, YANG B, et al. Hemicellulose-based film: Potential green films for food packaging[J]. Polymers, 2020, 12(8): 1775.

[15] BIAN H, YANG Y, TU P. Crystalline structure analysis of all-cellulose nanocomposite films based on corn and wheat straws[J]. BioResources, 2021, 16(4): 8353-8365.

[16] ZHAO Y J, HUERTA R R, SALDANA M D. Use of subcritical water technology to develop cassava starch/chitosan/gallic acid bioactive films reinforced with cellulose nanofibers from canola straw[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 148: 55-65.

[17] MICHELIN M, MARQUES A M, PASTRANA L M, et al. Carboxymethyl cellulose-based films: Effect of organosolv lignin incorporation on physicochemical and antioxidant properties [J]. Journal of Food Engineering, 2020, 285: 110107.

[18] DONG T T, CHEN W, CAI C C, et al. Water-stable, strong, biodegradable lignocellulose straws replacement for plastic straws [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451(Part 4): 138970.

[19] ESPINOSA E, ISABEL B, ROSAL A, et al. PVA/(lignо) nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 141: 197-206.

[20] 张慈剑. 易辨识的 CMS/κC 基 TVB-N 响应膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2022.
ZHANG C J. Study of the preparation and performances of easily identifiable CMS/κC-based TVB-N responsieve film[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2022.

[21] EZATI P, RIAHI Z, RHIM J W. Carrageenan-based functional films integrated with CuO-doped titanium nanotubes for active food-packaging applications [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(28): 9300-9307.

[22] 李钦凤. 稻草秸秆成分分离及其水解液的发酵制取乙醇研究[D]. 南昌:南昌大学,2010.
LI Q F. The study of the separation of rice straw composition and the fermentation of its hydrolyzate to ethanol [D]. Nanchang: Nanchang University, 2010.

[23] 高玲玲,王振宇,饶伟丽,等. 骨胶原蛋白-壳聚糖共混膜中分子间作用红外光谱分析[J]. 农业工程学报,2018,34(3):285-291.
GAO L L, WANG Z Y, RAO W L, et al. Molecular interaction analysis between collagen and chitosan blend film based on infrared spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(3): 285-291.

[24] SANI M A, TAVASSOLI M, SALIM S A, et al. Development of green halochromic smart and active packaging materials: TiO2 nanoparticle- and anthocyanin-loaded gelatin/κ-carrageenan films [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124(Part B): 107324.

[25] ZHANG Y Q, LI J, HUANG X J, et al. Performance-enhanced regenerated cellulose film by adding grape seed extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 232: 123290.

[26] HAN Y H, ZHOU M G, MCCLEMENTS D J, et al. Investigation of a novel smart and active packaging materials: Nanoparticle-filled carrageenan-based composite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 301: 120331.

[27] RUKMANIKRISHNAN B, RAJASEKHARAN S K, LEE J, et al. K-Carrageenan/lignin composite films: Biofilm inhibition, antioxidant activity, cytocompatibility, UV and water barrier properties[J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 101346.

[28] FARHAN A, HANI N M. Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 64: 48-58.

[29] ILI B A M, NOR K M A R, RUSSLY A R, et al. Effects of plasticizers on the physicochemical properties of kappa-carrageenan films extracted from *Eucheuma cottonii* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 103: 721-732.

[30] WANG J J, WANG Y L, YU J, et al. Effects of sodium sulfate and potassium sulfate on the properties of calcium sulfoaluminate (CSA) cement based grouting materials[J]. Construction and Building Materials, 2022, 353: 129045.

[31] VELASQUEZ P, MONTENEGRO G, VALENZUELA L M, et al. κ-Carrageenan edible films for beef: Honey and bee pollen phenolic compounds improve their antioxidant capacity[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107250.

[32] 苏雯皓,舒璇,董茂林,等. 纳米纤维素/木质素抗紫外膜的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2022,38(12):93-99.
SU W H, SHU X, DONG M L, et al. Preparation and property of nanocellulose/lignin anti-ultraviolet film[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12):93-99.

[33] DONG T T, CHEN W, CAI C C, et al. Water-stable, strong, biodegradable lignocellulose straws replacement for plastic straws [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138970.

[34] 刘亮先. 木质素/纤维素复合薄膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2021.
LIU L X. Study on the preparation and properties of lignin/cellulose composite film[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2021.

[35] 夏樾,谢敏婷,陈振东,等. 秸秆类木质素特征结构的抗紫外辐射性能[J]. 精细化工,2023,40(7):1497-1504,1519.
XIA Y, XIE M T, CHEN Z D, et al. Anti-UV radiation properties of Gramineae lignin´s characteristic structures [J]. Fine Chemicals, 2023, 40(7): 1497-1504,1519.

[36] 黄岳峰,马丽莎,张莉莉,等. 木质纤维素复合生物质薄膜材料的功能化应用研究进展[J]. 化工进展,2022,41(9):4840-4854.
HUANG Y F, MA L S, ZHANG L L, et al. Research progress on functional application of lignocellulose composite biomass film materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(9): 4840-4854.

[37] ZHANG Y Z, WEI Y, QIAN Y Y, et al. Lignocellulose enabled highly transparent nanopaper with tunable ultraviolet-blocking performance and superior durability [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(46): 17033-17041.

[38] WANG X, GUO H X, LU Z H, et al. Lignin nanoparticles: Promising sustainable building blocks of photoluminescent and haze films for improving efficiency of solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(28): 33536-33545.

[39] CHOUDHARY S, SHARMA K, MISHRA P K, et al. Development and characterization of biodegradable agarose/ gum neem/ nanohydroxyapatite/ polyoxyethylene sorbitan monooleate based edible bio-film for applications towards a circular economy[J]. Environmental Technology & Innovation, 2023, 29: 103023.

[40] GUO L K, LI M, XU Q H, et al. Bio-based films with high antioxidant and improved water-resistant properties from cellulose nanofibres and lignin nanoparticles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 227: 365-372.