

# 油茶果壳氧化纳米纤维素-海藻酸钠复合薄膜的制备及性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.03.001

胡钰迪 江 南

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘 要:**以油茶果壳为研究对象,利用碱煮漂白法提取纤维素,并利用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化法,制备TEMPO氧化纳米纤维素(TOCNs),经离子交联法建立TEMPO氧化纳米纤维素与海藻酸钠(SA)的半互穿交联网络,制得综合性能优异的复合薄膜。对复合薄膜进行了结构表征,力学性能测试,热稳定性和阻氧性能测试。实验结果表明:TOCN/SA薄膜表面平整,有致密的内部层状结构,适量SA和TOCNs具有较好的相容性。当SA的掺杂质量分数达到42%时,TOCN/SA薄膜的断后伸长率较TOCN薄膜增长138.6%,氧气透过率降低15.55%,碳残余量较TOCN薄膜提高21.4%。因此,油茶果壳氧化纳米纤维素TOCN/SA复合薄膜,具有良好的力学性能和热稳定性,同时保持了较好的阻氧性能。

**关键词:**油茶果壳;氧化纳米纤维素;海藻酸钠;复合薄膜

**中图分类号:**TS71<sup>+</sup>1;TB332

**文献标志码:**A

**文章编号:**1674-7100(2023)03-0001-08

**引文格式:**胡钰迪,江 南.油茶果壳氧化纳米纤维素-海藻酸钠复合薄膜的制备及性能[J].包装学报,2023,15(3):1-8.

## 1 研究背景

随着全球经济的发展,资源短缺、生态破坏和环境污染等问题日益严峻,生物质基功能材料因其可持续性和生物降解性受到诸多研究者关注<sup>[1-2]</sup>。油茶是我国四大木本油料植物之一,其主要产物茶油具有丰富的营养价值与保健功效,已广泛应用于食品和日化领域<sup>[3-4]</sup>。在油茶籽的加工过程中,会产生富含生物活性物质的油茶剩余物,包括油茶果壳和油茶饼粕<sup>[5]</sup>。目前,已有诸多学者对油茶剩余物中的生物活性物

质进行了深入研究。武小芬等<sup>[6]</sup>利用辐照协同甲酸法从油茶果壳中高效分离出纤维素、木质素和木糖3种生物质,其提取率(质量分数)分别为89.94%、47.74%和96.37%。李峰等<sup>[7]</sup>利用碱法和低共熔溶剂法从油茶果壳中分离出了4种具有一定抗氧化活性的木质素,其自由基清除指数为0.388~1.02 g/L,表现出优异的抗氧化活性潜力。史军华等<sup>[8]</sup>利用质量分数为5%的油茶果壳纳米纤维素晶,对聚乳酸材料进行增强,其复合膜的抗拉强度从41.2 MPa提升至53.6 MPa,且复合材料的阻隔性能也有明显提高。

**收稿日期:**2023-02-26

**基金项目:**湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ50064)

**作者简介:**胡钰迪(1996-),山东淄博人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为食品保鲜包装及生物基材料,  
E-mail:1372458920@qq.com

**通信作者:**江 南(1968-),湖南醴陵人,湖南工业大学教授,博士,主要从事食品保鲜包装及生物基材料研究,  
E-mail:namijiangnan@126.com

2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧自由基(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidiny1-1-oxide, TEMPO)氧化法是一种条件温和, 低能耗且环境友好的纳米纤维素制备方法, 能够制备具有高度分散性且尺寸均匀的纤维素<sup>[9-10]</sup>。TEMPO/NaBr/NaClO体系可以在水介质中区域选择性地 将羟基转化为羧酸基, 提高纤维素的反应活性, 同时保持其纤维形态和结晶度<sup>[11-12]</sup>。油茶果壳中富含质量分数约为 20% 的纤维素成分<sup>[13]</sup>, 每 1 t 油茶果可产生 0.54 t 废弃果壳<sup>[14]</sup>。若将油茶果壳纤维素提取后进行功能化处理, 不仅可以为新材料的制备提供基础物质, 同时也为油茶产业的发展开拓了新的途径。

本研究以油茶果壳为原料提取纤维素, 并以 TEMPO 氧化法制备了氧化纳米纤维素, 利用不同比例的海藻酸钠对其进行复合, 在  $\text{Ca}^{2+}$  的交联作用下制备了一系列薄膜并探究其性能特点, 期为油茶果壳的高值化利用提供实验基础和科学依据。

## 2 实验

### 2.1 主要材料与仪器

#### 1) 材料

油茶果壳由中南林业科技大学实验室馈赠; 碳酸氢钠、次氯酸钠、氯化锂和海藻酸钠(sodium alginate, SA), 均购于安徽泽升科技股份有限公司; N, N-二甲基乙酰胺(N, N-Dimethylacetamide, DMAc) 购于上海泰坦科技股份有限公司; 氯化钙、氢氧化钠、2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧自由基、溴化钠, 均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

#### 2) 仪器

电子分析天平, ME104E/02, 梅特勒-托利多仪器有限公司。磁力搅拌器, RG-18, 天津科诺仪器设备有限公司。DHG 数显鼓风干燥箱, DHG-9079A, 常州金坛良友仪器有限公司。扫描电子显微镜, ZEISS Sigma 300, 德国蔡司公司。傅里叶变换红外光谱仪, scientific Nicolet iS20, 美国 Thermo 公司。电子万能拉力试验机, ETM-104B, 深圳三思纵横科技股份有限公司。热重分析仪, Q50, 美国 TA 仪器公司。透氧性能测试仪, Ox-Tran Model 2/21, 美国 Mocon 仪器公司。

### 2.2 样品的制备与处理

#### 2.2.1 纤维素的制备

将油茶果壳反复水洗, 并置于干燥箱中干燥,

除去水分。取 10 g 油茶果壳置于烧杯中, 加入 200 mL 质量分数为 2% 的 NaOH 溶液, 在 80 °C 恒温水浴锅中反应 4 h。静置至室温, 过滤并反复水洗后晾干。取 5 g 干燥物置于烧杯中, 加入 100 mL 质量分数为 5% 的次氯酸钠溶液, 用冰醋酸将溶液的 pH 值调节到 4.5 左右。在 80 °C 恒温水浴锅中反应 4 h。静置至室温, 过滤并反复水洗后晾干, 即得油茶果壳纤维素。

#### 2.2.2 纤维素的预处理

将 LiCl 和 DMAc 放入烘箱内进行干燥, 去除结晶水。取 200 mL 的 DMAc, 加入质量分数为 5% 的 LiCl 搅拌溶解。加入 3 g 油茶果壳纤维素并加热至 100 °C 搅拌 1 h, 冷却后常温搅拌 12 h。将足量的去离子水缓慢加入到纤维素悬浮液溶液中并剧烈搅拌, 过滤并反复水洗后晾干, 粉碎后得 DMAc/LiCl 处理的纤维素, 记为 C-5。

#### 2.2.3 TOCNs 的制备

取 0.3 g TEMPO 和 0.36 g 溴化钠放入去离子水中, 配置成 300 mL 混合水溶液, 加入 3 g 纤维素 C-5。用 0.1 mol/L 的 HCl 调整质量分数为 12% 的 NaClO 溶液的 pH 至 10, 在反应烧杯中加入含有 0.32 g NaClO 的混合溶液, 并在室温下继续搅拌反应。氧化过程中, 通过添加 0.5 mol/L 的 NaOH 来保持 pH 为 10, 并记录 NaOH 的用量。直到没有发现 NaOH 消耗, 加入 5 mL 乙醇终止反应。利用砂芯漏斗对其进行过滤, 并水洗多次, 得到氧化纤维素的悬浮液。将质量分数为 1% 的氧化纤维素悬浮液在高压均质器中 80 MPa 下处理 5 次, 得到 TEMPO 氧化纳米纤维素(TEMPO oxidized cellulose nanofibers, TOCNs)凝胶。

#### 2.2.4 TOCN/SA 膜的制备

在 TOCNs 凝胶中, 按 TOCNs 干重分别为 0%, 11%, 25%, 42%, 67% 的比例, 加入质量分数为 2% 的 SA 水溶液, 于恒温水浴锅中 50 °C 下搅拌 20 min, 直至充分混合。在孔径为 0.1  $\mu\text{m}$  的表面亲水聚四氟乙烯上进行抽滤制备湿膜。将湿膜置于质量分数为 3% 的  $\text{CaCl}_2$  溶液中进行离子交联, 室温下静置 24 h。将所制备的薄膜在干燥箱中干燥 10~15 h, 得到薄膜分别标记为 TOCN/SA-0、TOCN/SA-1、TOCN/SA-2、TOCN/SA-3、TOCN/SA-4。

### 2.3 样品的结构分析与性能检测

#### 1) SEM 分析

先用离子溅射镀膜机对样品喷金处理, 再在



5 kV 加速电压下, 用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察 TOCN/SA- $x$  薄膜的形貌。

### 2) FTIR 分析

采用傅里叶红外光谱仪对材料样品进行傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 测试: 扫描范围为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ , 波数分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。

### 3) 热稳定性分析

采用热重分析仪对 TOCN/SA- $x$  薄膜进行热重分析 (thermo gravimetric analysis, TGA)。在氮气气氛下, 试样以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率, 从  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  升温到  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 4) 力学性能测试

根据 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第3部分: 薄膜和薄片的试验条件》, 采用万能力学试验机测定 TOCN/SA- $x$  薄膜的力学性能。首先测量薄膜的厚度; 然后用哑铃裁刀将薄膜裁成长为  $35\text{ mm}$ 、窄部宽为  $2\text{ mm}$  的哑铃型样条。将钳间距调整为  $20\text{ mm}$ , 使用  $100\text{ N}$  的传感器, 在拉伸速率为  $1\text{ mm}/\text{min}$  下, 对 TOCN/SA- $x$  薄膜进行抗拉强度和断后伸长率测定。每个样品测至少 4 个平行样, 取其算术平均值。

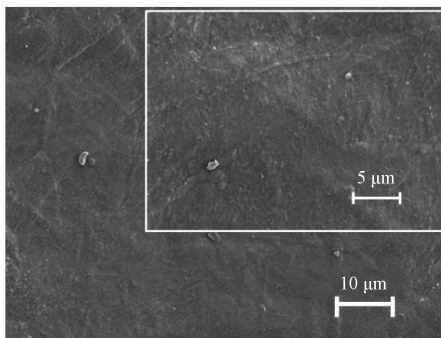
### 5) 阻隔性能测试

将 TOCN/SA- $x$  薄膜置于  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥器中干燥 24 h, 采用透氧性能测试仪在  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  下测试薄膜的氧气透过率。

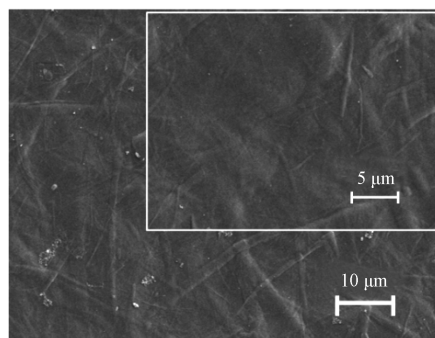
## 3 结果与讨论

### 3.1 样品形貌分析

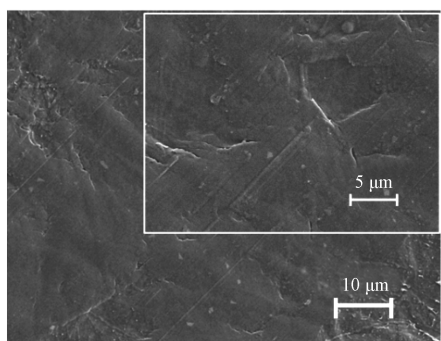
TOCN/SA- $x$  薄膜表面与截面形貌的扫描电镜图如图 1 所示。由图 1 可知, TOCN/SA-0 薄膜的表面 (图 1a) 平整, 添加少量 SA 后, 其薄膜表面 (图 1b~e) 仍保留原来的平整形貌, 并无明显团聚。这表明 TOCNs 和少量 SA 在薄膜中具有较好的相容性。同时, 通过 TOCN/SA 的截面形貌 (图 1f-j) 可以看出, TOCNs 在薄膜中有序堆叠, 薄膜具有致密的内部层状结构, 这与姚进等<sup>[15]</sup>的研究结果一致。基于 TOCNs 与 SA 之间具有良好的界面相容性, TOCN/SA 薄膜的层状结构仍有保留。然而, 当 SA 水溶液添加比例高于 42% 时 (图 1j), 薄膜表面的褶皱明显增多, 出现了聚集性的小颗粒, 且薄膜截面形貌显示出明显的块状团聚, 这是过量 SA 由于离子交联作用而发生团聚的结果。



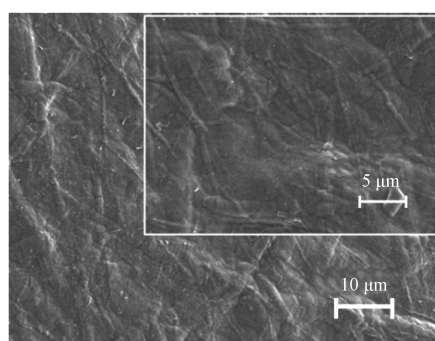
a) TOCN/SA-0 表面



b) TOCN/SA-1 表面



c) TOCN/SA-2 表面



d) TOCN/SA-3 表面

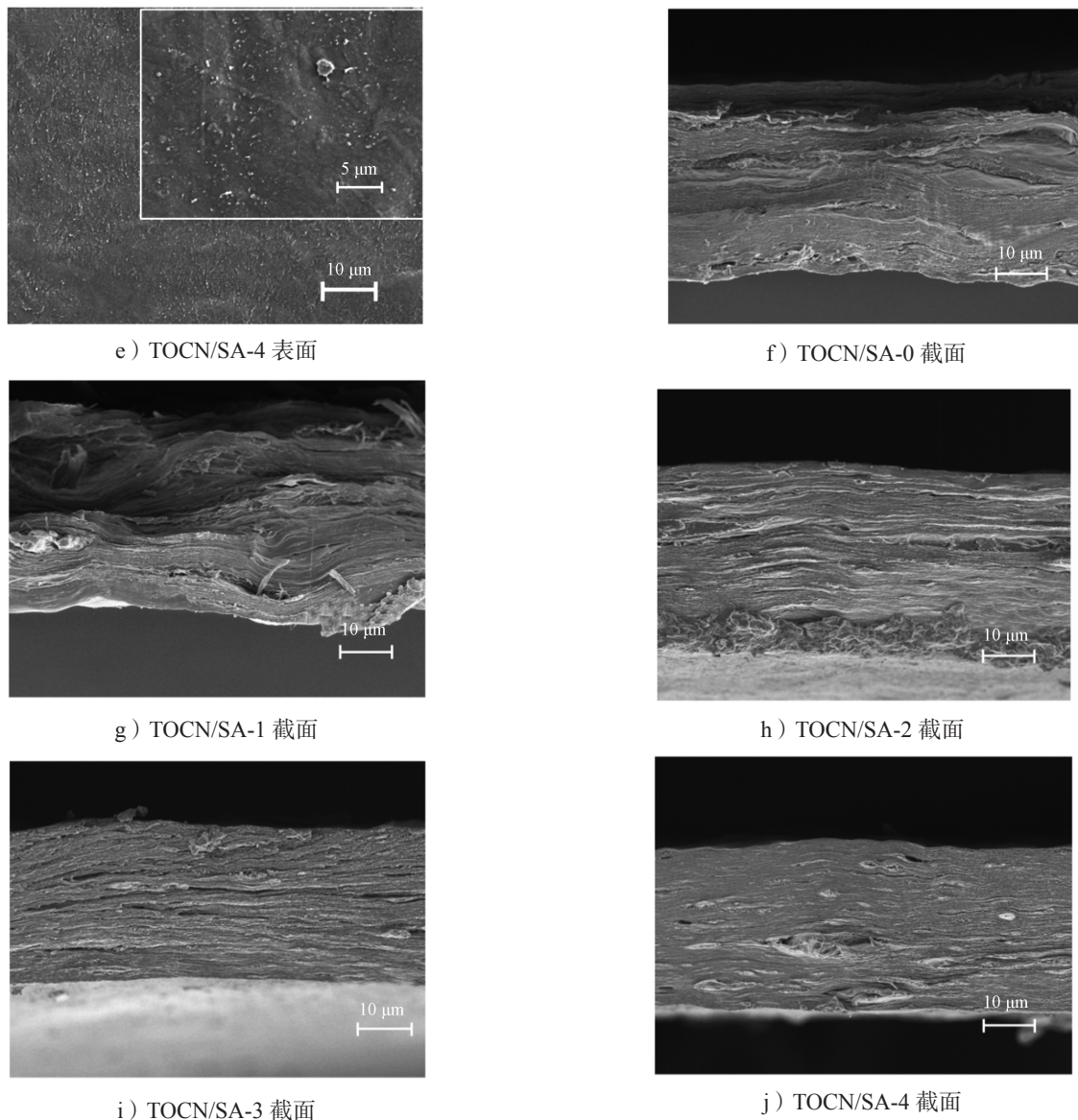


图1 TOCN/SA-x 薄膜表面与截面 SEM 图

Fig. 1 SEM images of surface and cross section of TOCN/SA-x

### 3.2 样品红外光谱分析

通过傅里叶变换红外光谱研究了氧化纳米纤维素 TOCNs、TOCN/SA-0 薄膜和 TOCN/SA-3 薄膜的化学结构变化,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,所有的曲线中都出现了两个主要的吸收区域,一个在  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  的高波数区域,另一个在  $600\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  的低波数区域。 $3320\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由纤维素羟基的伸缩振动引起, $2890\text{ cm}^{-1}$  处是纤维素的 C—H 键伸缩振动引起的吸收峰。TOCNs 在约  $1730\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个较为明显的峰,可能是由于—COOH 基团的拉伸振动与吸收水分的 O—H 键弯曲振动重叠而形成的,这表明 TEMPO 氧

化体系实现了对纤维素的氧化作用。复合 SA 和  $\text{Ca}^{2+}$  后,TOCN/SA-3 的红外光谱图与 TOCN/SA-0 基本一致,表明 TOCNs 与 SA 的特征基团与官能团相似,具有良好的相容性。同时,相较于 TOCNs,复合薄膜中属于— $\text{COO}^-$  的吸收峰向低波处移动,从  $1635\text{ cm}^{-1}$  移动至  $1588\text{ cm}^{-1}$ ,这表明掺杂 SA 后复合薄膜的分子间氢键作用有所增强,该氢键网络的进一步增强有助于提高复合膜的拉伸性能。这表明  $\text{Ca}^{2+}$  的加入造成了 TOCNs 分子内氢键的解离,SA 与 TOCN 之间形成了新的分子间氢键<sup>[16]</sup>,该氢键网络的进一步形成有助于提高复合膜的拉伸性能。

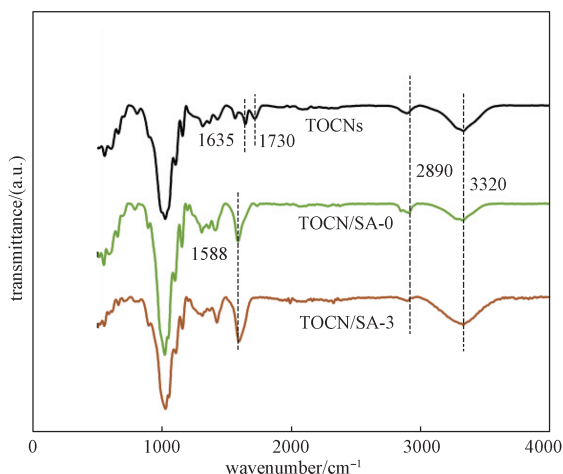
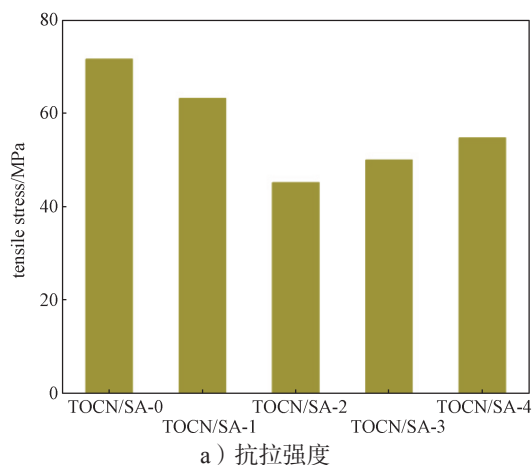


图2 TOCNs、TOCN/SA-0 和 TOCN/SA-3 的红外光谱图

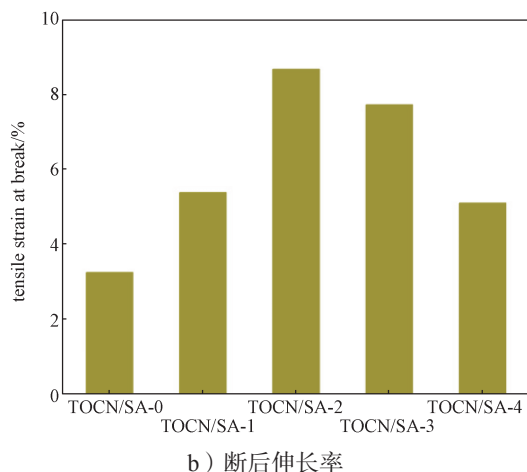
Fig. 2 FTIR spectra of TOCNs, TOCN/SA-0 and TOCN/SA-3

### 3.3 样品力学性能分析

TOCN/SA-*x* 薄膜的有关力学性能如图 3 所示。



a) 抗拉强度



b) 断后伸长率

图3 TOCN/SA-*x* 薄膜的抗拉强度和断后伸长率  
Fig. 3 Tensile stress and tensile strain at break of TOCN/SA-*x*

由图 3 可知, 氧化纳米纤维素薄膜显现出优异的力学性能, 这是由于 TOCNs 具有较高的长径比和较大比例的结晶区, 相邻纳米纤维间在其氢键作用下能形成刚性纳米纤维网络<sup>[17]</sup>。随着 SA 添加量的提高, 复合薄膜的抗拉强度由原来的 71.63 MPa 分别减小到 63.23, 45.17, 50.03, 54.78 MPa。这可能是由于 TOCNs 和 SA 在各自的氢键作用下形成半互穿网络, 该网络降低了大分子网络结构的规整性和紧密性, 从而使复合薄膜的抗拉强度有所降低<sup>[16, 18]</sup>。此外, TOCN/SA 复合薄膜的断后伸长率有了明显提高。尤其是对于 TOCN/SA-2 的断后伸长率, 由初始的 3.24% 显著提高到 8.28%。这是由于 SA 中含有大量的 COO-Na<sup>+</sup>, SA 可以利用 COO-Na<sup>+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 之间的螯合作用, 来增强 TOCN/SA 复合膜的韧性<sup>[19]</sup>。当 SA 的掺杂量高于 42% 时, TOCN/SA 复合薄膜的断后伸长率开始呈现降低的趋势。结合 SEM 可知, 这是由于过量 SA 在 TOCNs 中发生轻微团聚的结果。

### 3.4 样品热稳定性能分析

TOCN/SA-*x* 薄膜的热重曲线如图 4 所示。由图可知, 所有样品的第一阶段的降解主要发生在 50~200 °C, 质量损失为 4%~18.2%, 该阶段的质量损失主要源于结晶水的蒸发。添加 SA 后的复合薄膜在该阶段的质量损失变大, 这是由于海藻酸钠具有亲水性, 薄膜中结晶水含量升高所致。600 °C 时, 添加 SA 的复合薄膜较 TOCN/SA-0 的残碳量分别提高了 33.87%, 29.28%, 21.4% 和 13.63%。这是由于 Ca<sup>2+</sup> 的离子交联作用, 可以建立 TOCNs 和 SA 的三维网络结构, 并提高纤维和海藻酸钠间的氢键作用, 有利于复合薄膜热稳定性提升<sup>[18]</sup>。

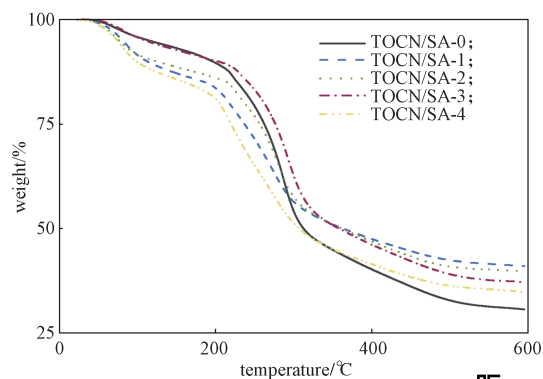


图4 TOCN/SA-*x* 的热重曲线

Fig. 4 TG curves of TOCN/SA-*x*

彩图



### 3.5 样品阻隔性能分析

TOCN/SA-*x* 薄膜的氧气透过率如表 1 所示。由



表1可知,以 TOCNs 为基材制备的薄膜具有优异的阻氧性能。H. Fukuzumi 等<sup>[20]</sup>利用正电子湮没寿命光谱法测得了 TOCN-COONa 膜的平均孔径,约为 0.47 nm。COONa 氧化纳米纤维素材料的平均孔径略大于氧分子的动态直径,这解释了 TOCNs 基薄膜较高的阻氧气泄漏性能。此外,由于 SA 与 TOCN 的复合,羧酸钠的含量进一步提高,Ca<sup>2+</sup>的交联作用更加明显,产生了稳固的网状结构。体系内的自由体积变小,使得薄膜抑制氧气穿过的能力提升<sup>[21]</sup>。TOCN/SA-4 的阻氧性能有所降低,这是由于过量 SA 会在 TOCN/SA 薄膜中发生轻微团聚,形成未交联片段,导致有孔隙出现,从而使薄膜性能减弱<sup>[22]</sup>。

表1 TOCN/SA-x 薄膜的氧气透过率  
Table 1 Oxygen permeability of TOCN/SA-x

薄 膜	氧气透过率/(mL·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )
TOCN/SA-0	8.23
TOCN/SA-1	7.99
TOCN/SA-2	7.12
TOCN/SA-3	6.95
TOCN/SA-4	8.00

## 4 结语

本研究以油茶果壳为原料提取了纤维素,并以具有环境友好和低成本的 TEMPO 氧化法制备了氧化纳米纤维素。利用离子交联法建立氧化纳米纤维素与海藻酸钠的半互穿交联网络,成功制得具有良好综合性能的 TOCN/SA 复合薄膜。实验结果表明当 SA 的掺杂量达到 42% 时,所制备的 TOCN/SA-3 综合性能最为优异。其断后伸长率较 TOCN/SA-0 薄膜增长了 138.6%,氧气透过率降低了 15.55%,碳残余量提高了 21.4%。因此,相较于未改性的油茶果壳氧化纳米纤维素薄膜,掺杂 SA 制备的复合薄膜具有更高的断后伸长率,更强的耐热性和更优异的阻氧性能。

以油茶果壳纤维素作为基材制备复合材料的研发目前鲜有报道,尚有很大的探索空间,后续研究中需进一步精确优化 TOCN/SA 复合材料的制备工艺,以期实现材料应用于生活实践。同时可尝试利用油茶剩余物中的其他活性物质对 TOCN/SA 复合材料进行功能改性,如提取油茶饼粕中的茶皂素,利用茶皂素改性 TOCN/SA 复合材料,使其具有高抗菌性能和高抗氧性能,不仅为食品、医药等诸多领域绿色新材料开发提供新的思路,而且也为实现油茶剩余物的高值

化利用提供新的途径。

## 参考文献:

- [1] ZHAO X Y, CORNISH K, VODOVOTZ Y. Narrowing the Gap for Bioplastic Use in Food Packaging: An Update[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 4712-4732.
- [2] YADAV S, MEHROTRA G K, DUTTA P K. Chitosan Based ZnO Nanoparticles Loaded Gallic-Acid Films for Active Food Packaging[J]. *Food Chemistry*, 2021, 334: 127605.
- [3] 邹玉玲, 钟秋平, 曹林青, 等. 攸县油茶无性系果实性状与茶油品质的综合评价 [J]. *中南林业科技大学学报*, 2021, 41(11): 46-55.  
ZOU Yuling, ZHONG Qiuping, CAO Linqing, et al. Comprehensive Evaluation of Fruit Traits and Camellia Oil Quality of Camellia Yuhnsienensis Clones[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2021, 41(11): 46-55.
- [4] 杨 选, 罗 凡, 李伟荣, 等. 化妆品级山茶油研究进展 [J]. *粮食与油脂*, 2019, 32(3): 15-17.  
YANG Xuan, LUO Fan, LI Weirong, et al. Research Progress of Cosmetic Grade Camellia Oil[J]. *Cereals & Oils*, 2019, 32(3): 15-17.
- [5] 刘楚岑, 裴小芳, 周文化, 等. 油茶饼粕中主要成分及其综合利用研究进展 [J]. *食品与机械*, 2020, 36(7): 227-232.  
LIU Chucen, PEI Xiaofang, ZHOU Wenhua, et al. Research Progress on the Main Components and Comprehensive Utilization of Camellia Oleifera Cake[J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(7): 227-232.
- [6] 武小芬, 陈 亮, 齐 慧, 等. 辐照协同甲酸分离油茶壳中纤维素、木质素和木糖的工艺研究 [J]. *核农学报*, 2020, 34(9): 1975-1982.  
WU Xiaofen, CHEN Liang, QI Hui, et al. Separation Process of Cellulose, Lignin and Xylose from Camellia Oleifera Shell by Irradiation and Formic Acid[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, 34(9): 1975-1982.
- [7] 李 锋, 李逸青, 毛海立, 等. 低共熔溶剂分离油茶果壳木质素及其抗氧化活性和热解特性分析 [J]. *食品工业科技*, 2022, 43(24): 261-267.  
LI Feng, LI Yiqing, MAO Haili, et al. Antioxidant Activity and Pyrolysis Properties of Lignin Extracted from Camellia Oleifera Shell by Deep Eutectic Solvents

- (DES)[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(24): 261-267.
- [8] 史军华, 姚进, 李知函, 等. 改性纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备及性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(1): 45-50, 79.  
SHI Junhua, YAO Jin, LI Zhihan, et al. Preparation and Performance of Modified Cellulose Nanocrystal/Poly(Lactic Acid) Composite Materials[J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(1): 45-50, 79.
- [9] ONKARAPPA H S, PRAKASH G K, PUJAR G H, et al. Hevea Brasiliensis Mediated Synthesis of Nanocellulose: Effect of Preparation Methods on Morphology and Properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 160: 1021-1028.
- [10] 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.
- [11] WU B Z, GENG B Y, CHEN Y F, et al. Preparation and Characteristics of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp and Their Oxygen-Barrier Application in PLA Films[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2017, 11(4): 554-563.
- [12] MADIVOLI E S, KARERU P G, GACHANJA A N, et al. Isolation of Cellulose Nanofibers from Oryza Sativa Residues via TEMPO Mediated Oxidation[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2022, 19(4): 1310-1322.
- [13] SUN F F, TANG S, LIU R K, et al. Biorefining Fractionation of the Camellia Oleifera Abel. Hull into Diverse Bioproducts with a Two-Stage Organosolv Extraction[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 94: 790-799.
- [14] 陈沛均, 胡传双, 涂登云, 等. 油茶果壳综合利用进展与展望[J]. *林产工业*, 2021, 58(5): 60-64.  
CHEN Peijun, HU Chuanshuang, TU Dengyun, et al. Progress and Prospect of Comprehensive Utilization of Camellia Oleifera Shells[J]. *China Forest Products Industry*, 2021, 58(5): 60-64.
- [15] 姚进, 李知函, 史军华, 等. 油茶果壳中纳米纤维素的分离与成膜性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(11): 1853-1858.  
YAO Jin, LI Zhihan, SHI Junhua, et al. Separation of Cellulose Nanocrystals Isolated from Fruit Shell of Camellia Oleifera Abel and Their Film-Forming Property[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(11): 1853-1858.
- [16] 王倩倩, 张林, 张刚强, 等. Ca<sup>2+</sup>交联半互穿网络对海藻酸钠/羟丙基甲基纤维素共混膜机械性能的影响[J]. *纤维素科学与技术*, 2019, 27(3): 15-22.  
WANG Qianqian, ZHANG Lin, ZHANG Gangqiang, et al. Effect of Ca<sup>2+</sup> Crosslinked Semi-Interpenetrating Network on Mechanical Properties of Sodium Alginate/Hydroxypropyl Methylcellulose Blend Film[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2019, 27(3): 15-22.
- [17] HASSAN S H, VELAYUTHAM T S, CHEN Y W, et al. TEMPO-Oxidized Nanocellulose Films Derived from Coconut Residues: Physicochemical, Mechanical and Electrical Properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 180: 392-402.
- [18] 谷金峻, 魏春艳, 郭紫阳, 等. 棉秆皮微晶纤维素/海藻酸钠复合阻燃纤维的制备[J]. *上海纺织科技*, 2022, 50(10): 36-39.  
GU Jinjun, WEI Chunyan, GUO Ziyang, et al. Preparation of Cotton Stalk Bark Microcrystalline Cellulose/Sodium Alginate Composite Flame Retardant Fiber[J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2022, 50(10): 36-39.
- [19] 宋昱, 王娟娟, 孟令冬, 等. 羧甲基纤维素钠、海藻酸钠、瓜尔豆胶三元混合膜配比优化及膜性能分析[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(21): 262-270.  
SONG Yu, WANG Juanjuan, MENG Lingdong, et al. Optimization of the Ratio of Sodium Carboxymethyl Cellulose, Sodium Alginate and Guar Gum in Ternary Mixed Film and Performance Analysis of the Film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(21): 262-270.
- [20] FUKUZUMI H, SAITO T, IWAMOTO S, et al. Pore Size Determination of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Films by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(11): 4057-4062.
- [21] 董峰, 黄帅超, 魏占锋, 等. 海藻酸钠-纳米纤维素共混膜的制备及性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(3): 401-404, 416.  
DONG Feng, HUANG Shuaichao, WEI Zhanfeng, et al. Preparation and Properties of Alginate-Nanocrystalline Cellulose Blend Films[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2019, 37(3): 401-404, 416.
- [22] 邓丰林, 颜超, 崔莉, 等. CMC取代度对水溶性SA/CMC复合膜结构与性能的影响[J]. *功能材料*, 2016, 47(增1): 174-178, 184.

DENG Fenglin, YAN Chao, CUI Li, et al. Degree of Substitution of Carboxymethyl Cellulose Effect on Structure and Properties of Composite Films of Sodium Alginate and Carboxymethyl Cellulose[J]. Journal of

Functional Materials, 2016, 47(S1): 174-178, 184.

(责任编辑: 邓光辉)

## Preparation and Properties of *Camellia Oleifera* Shell Oxidized Nanocellulose-Sodium Alginate Composite Films

HU Yudi, JIANG Nan

( College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Using *Camellia oleifera* shell as the research object, the cellulose was extracted by alkali boiling and bleaching method and the TEMPO oxidized cellulose nanofibers TOCNs was prepared by TEMPO (2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical) oxidation. The semi-interpenetrating cross-linking network between oxidized nanocellulose and SA (sodium alginate) was established by ionic cross-linking method to produce a composite film with excellent comprehensive performance. The composite films were tested for structure, mechanical properties, thermal stability and oxygen barrier properties. The results show that that TOCN/SA films had smooth surface and dense internal layered structure, and good compatibility of the proper amount of SA with TOCNs. When the mass fraction of sodium alginate increased to 42%, the strain at break of TOCN/SA film increased by 138.6%, the oxygen permeability decreased by 15.55%, and the carbon residual content increased by 21.4%, which indicates that TOCN/SA composite film has good mechanical properties and thermal stability, and maintains good oxygen resistance as well.

**Keywords:** *Camellia oleifera* shell; oxidized cellulose nanofiber; sodium alginate; composite film