

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.024

姜黄提取物对增塑聚乳酸性能的影响

彭凯, 孔喆, 韩玉玺, 王忠卫, 于青, 程桂青

(山东省特种环氧树脂重点实验室, 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东青岛 266590)

摘要: 针对聚乳酸(PLA)加工过程中易发生热氧降解以及传统合成抗氧化剂存在迁移和潜在安全性问题,以姜黄提取物(CE)为天然抗氧化剂、乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)为增塑剂,采用熔融共混法制备PLA/ATBC/CE复合材料,并系统研究CE对增塑PLA热氧稳定性、力学性能、抗氧化性能、总迁移性能及降解性能的影响。结果表明,CE具有较强的自由基清除能力,其2,2-二苯基-1-苦基肼自由基(DPPH)清除半数抑制浓度为1.87 mg/mL。随着CE添加量增加,复合材料热氧稳定性逐渐提高,拉伸强度基本保持稳定,而断裂伸长率略有下降。其中,当CE添加质量分数为1.00%时,氧化诱导温度由212.5 °C提高至262.0 °C,断裂伸长率仍保持初始值的91.5%。此外,复合薄膜抗氧化性能随CE添加量增加而增强,当CE添加质量分数为0.25%时,DPPH自由基清除率超过80%;当CE添加质量分数不高于0.50%时,复合薄膜的总迁移量均满足食品接触材料限量要求。此外,PLA/ATBC/CE材料表现出更高的酶降解程度。CE能够在保持增塑PLA良好力学性能的同时,提高其热氧稳定性和抗氧化性能,并兼具良好的食品接触安全性和降解性能。

关键词: 聚乳酸;姜黄提取物;热氧稳定性;总迁移;酶降解

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0212-10

Effects of curcuma extract on properties of plasticized polylactic acid

PENG Kai, KONG Zhe, HAN Yuxi, WANG Zhongwei, YU Qing, CHENG Guiqing

(Shandong Key Laboratory of Special Epoxy Resin, School of Materials Science and Engineering,
Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract : To address the thermal oxidative degradation of polylactic acid (PLA) and the migration and potential safety of conventional synthetic antioxidants during processing, using curcuma extract (CE) as a natural antioxidant and acetyl tributyl citrate (ATBC) as a plasticizer. PLA/ATBC/CE composites were prepared by melt blending, and the effects of CE on the thermal oxidative stability, mechanical properties, antioxidant activity, overall migration performance and degradation behavior of plasticized PLA were systematically investigated. The results show that CE exhibits strong free radical scavenging activity, with a half-maximal inhibitory concentration of 1.87 mg/mL scavenging 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radicals. With increasing CE content, the thermal oxidative stability of the composites gradually is improved, the tensile strength is nearly unchanged, and the elongation at break decreases slightly. In particular, when mass fraction of CE reaches 1.00 wt%, the oxidation onset temperature of the composites increases from 212.5 °C to 262.0 °C, while the elongation at break remains at 91.5% of its initial value. In addition, the antioxidant activity of the composite films is enhanced with increasing CE content. The DPPH radical scavenging rate exceeds 80% when mass fraction of CE reaches 0.25 wt%, and the overall migration of the composite films satisfies the regulatory limit for food-contact materials when mass fraction of CE is not more than 0.50 wt%. Furthermore, PLA/ATBC/CE exhibits a higher degree of enzymatic degradation. Adding CE can improve the thermal oxidative stability and antioxidant properties of plasticized PLA while maintaining its good mechanical properties, and also make PLA have good food contact safety and degradation performance.

Keywords : polylactic acid ; curcuma extract ; thermal oxidative stability ; overall migration ; enzymatic degradation

基金项目: 山东省重点研发计划资助项目(2026CXPT142)

通信作者: 程桂青, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料改性

收稿日期: 2026-07-02

引用格式: 彭凯, 孔喆, 韩玉玺, 等. 姜黄提取物对增塑聚乳酸性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 212-221.

PENG Kai, KONG Zhe, HAN Yuxi, et al. Effects of curcuma extract on properties of plasticized polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 212-221.

聚乳酸(PLA)是一种由玉米、马铃薯等可再生生物质资源制备而成的生物基可降解聚酯,具有优异的综合性能,包括良好的力学性能、加工特性、生物相容性以及环境可持续性,在食品包装、生物医药、纺织材料和农业等多个领域展现出广阔的应用前景^[1]。然而,PLA固有的脆性限制了应用,其断裂伸长率通常不足10%,且在热、氧及剪切作用下易发生热氧降解,导致分子链断裂、力学性能下降和服役寿命缩短。这些问题限制了PLA在长期服役及高性能领域的应用,因此,实现PLA韧性与热氧稳定性的协同提升已成为当前研究的重点。

增塑是提高PLA韧性的常用途径。乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)是一种柠檬酸酯类增塑剂,具有无毒、安全和环境友好等特点,已通过美国食品药品监督管理局的安全认证,可用于食品接触材料^[2]。ATBC通过削弱PLA分子链间作用力、增加自由体积并提高链段运动能力,使材料的玻璃化转变温度降低,从而显著增强其延展性和韧性。研究表明,当ATBC添加质量分数为20%~30%时,PLA的断裂伸长率可提高几十倍^[3-4]。然而,ATBC难以抑制PLA在加工和使用过程中的热氧降解,因此增塑PLA体系的热氧稳定性仍有待进一步提高。

PLA的热氧降解通常由主链C—O键断裂引发,生成的自由基进一步与氧气反应形成过氧化物^[5]。过氧化物逐渐裂解形成烷氧自由基与羟基自由基,进而引发链式氧化反应,加速分子链断裂及挥发性降解产物的生成。抗氧化剂通过捕获自由基终止氧化链反应,从而延缓聚合物的热氧降解过程。受阻酚类抗氧化剂(如Irganox 1010和Irgafos 168)因具有较高的抗氧化效率,被广泛用于聚合物材料的热氧稳定化^[6]。然而,该类抗氧化剂主要来源于石油基原料,存在迁移、析出及潜在安全性等问题。随着PLA在食品包装材料领域应用的不断拓展,开发具有良好生物安全性和抗氧化性能的天然抗氧化剂已成为该领域的重要研究方向。

姜黄是姜科姜黄属多年生草本植物,其根茎中含有丰富的姜黄素、去甲氧基姜黄素及双去甲氧基姜黄素等多种姜黄素类成分,是一种重要的天然植物活性资源^[7]。研究表明,姜黄提取物(CE)具有抗氧化、抗炎、抗菌以及抗肿瘤等多重生物活性,其抗氧化性能主要归因于酚羟基结构对活性自由基的捕获作用,因而在食品、医药和生物材料等相关领

域展现出较高的应用价值^[8]。近年来,姜黄素作为CE的主要活性成分,已逐渐应用于PLA食品包装材料中。Liu等^[9]将姜黄素作为显色组分制备智能油墨,并构建了基于PLA薄膜的一体化智能包装体系,实现了虾类新鲜度的实时监测。Mondal等^[10]将姜黄素与藻源纤维素纳米晶引入PLA基体,制备了具有抗氧化、抗菌和紫外屏蔽性能的活性包装薄膜,并研究了姜黄素的迁移行为及食品接触安全性。现有研究主要集中于姜黄素赋予PLA智能响应或活性包装功能,而对天然姜黄提取物在增塑PLA体系中同步提高热氧稳定性、保持力学性能及调控降解行为的研究仍相对较少。

基于此,以CE为天然抗氧化剂、ATBC为增塑剂,通过熔融共混法制备PLA/ATBC/CE复合材料。对CE的组成及抗氧化活性进行表征,系统研究其对增塑PLA热氧稳定性、力学性能、食品接触迁移性能及酶降解行为的影响,为天然植物提取物在PLA活性食品包装材料中的应用提供实验基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:4032D,密度1.24 g/cm³,美国NatureWorks公司;

乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC):纯度99.0%,山东西亚化学有限公司;

姜黄:同仁堂中药店;

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH):HPLC级,上海麦克林生化科技有限公司;

Tris-HCl缓冲溶液:1 mol/L,pH=8.0,灭菌,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

蛋白酶K:纯度≥30 units/mg,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

注塑机:SZS-20,武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

平板硫化机:XLB-D50MN,青岛锦九洲橡胶机械有限公司;

紫外-可见分光光度计:EU-2600D,上海昂拉仪器有限公司;

质谱(MS)仪:6230B TOF MS,美国Agilent公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC1,瑞士 Mettler-Toledo 公司;

热重(TG)分析仪:HTG-1,北京恒久实验设备有限公司;

电子万能试验机:AI-7 000 M,宁波瑾瑞仪器设备有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:1260 Infinity II,美国 Agilent 公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):FEI Apreo S HiVac,美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

姜黄经 80 °C 真空干燥 4 h 后,采用破碎机粉碎处理。采用乙醇回流法制备 CE,具体步骤参照本课题组前期研究工作^[11]。将姜黄粉末加入装有 70% (质量浓度)乙醇溶液的圆底烧瓶中,在搅拌条件下进行回流提取,其中乙醇溶液与姜黄粉末的质量比为 10:1。混合物于 85 °C 下回流 1 h,过滤所得残渣按照上述方法再次提取两次,所得提取液合并后进行浓缩,并于 80 °C 真空条件下干燥,获得 CE 粉末备用。

采用转矩流变仪在 180 °C、20 r/min 条件下将 PLA、ATBC 和 CE 熔融共混 12 min。其中,ATBC 作为增塑剂,CE 作为天然抗氧化剂。具体配方为 44.0 g PLA、11.0 g ATBC 以及不同添加量的 CE (0.137 5、0.275 0、0.412 5、0.550 0 g)。ATBC 的添加量依据文献报道的最优配方确定,以在实现充分增塑的同时保持材料良好的韧性^[3-4]。以 PLA 和 ATBC 总质量为基准,CE 的添加质量分数分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%,所得样品分别命名为 PLA/ATBC/CE_{0.25}、PLA/ATBC/CE_{0.50}、PLA/ATBC/CE_{0.75}、PLA/ATBC/CE_{1.00}。另制备未添加 CE 的 PLA/ATBC 对照样品,并将其作为后续性能比较的参考材料。

采用注塑机制备厚度为 1 mm 的哑铃型力学性能测试试样。成型过程中,模具温度保持在 80 °C,注射温度设定为 200 °C,两段注射时间均为 10 s,注射压力固定为 0.5 MPa。

此外,采用平板硫化机在 185 °C、10 MPa 条件下热压 5 min,制备厚度约为 0.1 mm 的薄膜。

1.4 测试与表征

采用 DPPH 自由基清除法评估 CE 及不同 CE 含量 PLA/ATBC 薄膜的抗氧化活性^[12]。对于 CE,将 0.2 mL CE 的乙醇溶液与 4 mL DPPH 的乙醇溶液 (40 mg/L)混合,在室温避光条件下静置 30 min 后,采用紫外-可见分光光度计测定其在 517 nm 波长处的吸光值。各组样品均进行 5 次重复测定,取所得数据的平均结果,并通过 DPPH 自由基清除率或半数抑制浓度(IC₅₀)表征其抗氧化能力。对于薄膜样品,将 100 mg 薄膜浸入 DPPH 甲醇溶液(质量浓度 0.004%)中,于室温条件下避光保存 24 h,以不含薄膜的 DPPH 溶液作为对照。随后,对反应溶液进行紫外-可见光谱测试,获取其在 517 nm 处的吸光度数据,并据此评价薄膜的自由基清除活性(I),计算公式见式(1)。

$$I = \frac{A_c - A_s}{A_c} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_c 为对照组的吸光度; A_s 为测试组的吸光度。

以氯仿为溶剂,采用 MS 仪对 CE 中的特定组分进行鉴定。

采用 FTIR 仪对抗氧化改性前后的增塑 PLA 材料进行表征,测试模式为衰减全反射模式,红外光谱采集范围为 4 000~500 cm⁻¹。

参照 GB/T 19466.6-2009,采用 DSC 仪测定氧化诱导温度(OOT)。在氮气环境中,以 10 °C/min 的升温速率将样品从 25 °C 加热至 180 °C,然后恒温保持 5 min,随后以 10 °C/min 的降温速率冷却至 25 °C。之后切换为氧气气氛,并以 10 °C/min 的升温速率继续升温至 320 °C。氮气和氧气流量均设定为 50 mL/min。每个样品平行测试 3 次,结果取平均值。

采用 TG 仪对不同 CE 添加量 PLA/ATBC 样品的热氧降解行为进行测试。取 5~10 mg 样品置于陶瓷坩埚中,在空气气氛下(气体流速为 20 mL/min),以 10 °C/min 的升温速率由室温升温至 600 °C,记录样品在升温过程中的质量变化,并获得相应的 TG 曲线。

参照 GB/T 1040.3-2006,采用电子万能试验机对哑铃形试样进行力学性能测试,拉伸速率为 20 mm/min。每个样品测试 5 次,结果取平均值。

以体积分数 3% 的乙酸溶液和体积分数 10% 的乙醇溶液作为食品模拟剂^[13]。将薄膜样品裁剪为 5

cm×5 cm的样片,加入约50 mL食品模拟剂进行迁移实验,空白组在相同条件下进行,但不加入PLA复合膜。迁移实验持续2 h后,将食品模拟剂倒入蒸发皿中,于水浴条件下蒸发至完全干燥,再置于(100±5) °C烘箱中处理2 h。随后,将样品置于干燥器中冷却0.5 h后称重。总体迁移量(W)按式(2)计算。

$$W = \frac{(m_1 - m_2) \times V}{V_1 \times S} \quad (2)$$

式中: m_1 为迁移后食品模拟剂残留物质量,单位mg; m_2 为空白食品模拟剂残留物质量,单位mg; V 为用于蒸发的食品模拟剂体积,单位mL; V_1 为总迁移实验所用食品模拟剂总体积,为50 mL; S 为样品面积,为50 cm²。本实验中, $V=50$ mL,因此 $V/V_1=1$ 。

将不同CE含量的PLA/ATBC薄膜(3 cm×1 cm×0.1 mm)置于含蛋白酶K(0.2 mg/mL)的Tris-HCl缓冲液(pH=8.0)中,于37 °C条件下进行降解实验。每24 h更换一次溶液。在降解24、48、96、144 h后取出样品,经蒸馏水冲洗并真空干燥后,测定失重率。每组设置3个平行样,结果取平均值。

GPC分析以四氢呋喃作为流动相,样品溶液浓度配制为1.6~2.0 mg/mL,流动相流速设定为1.0 mL/min。

利用SEM分析降解前后样品的表面形貌,加速电压设置为2 kV。表征前,样品经真空喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 CE的主要成分及自由基清除能力

采用MS仪对CE的组成进行了系统表征。如图1所示,MS分析检测到四个主要质荷比(m/z)信

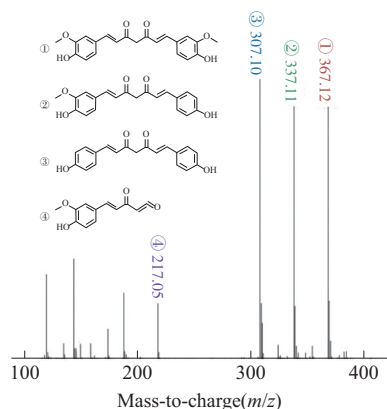


图1 CE的质谱图

Fig. 1 The mass spectrum of CE

号,分别位于367.12、337.11、307.10、217.05,其中367.12、337.11、307.10分别对应姜黄素、去甲氧基姜黄素和双去甲氧基姜黄素,217.05归属于姜黄素经 β -氢迁移形成的特征碎片峰,相关化学结构已在图1中标注。这些MS结果与文献报道的CE主要成分一致^[14]。上述姜黄素类化合物含有酚羟基、 β -二酮结构以及共轭不饱和结构等特征官能团。其中,酚羟基为其自由基清除能力提供了结构基础,而共轭体系有助于提高自由基中间体的稳定性。这些分子特征表明,CE中的姜黄素类组分具有潜在的抗氧化活性。

DPPH自由基清除实验通常用于评价不同物质的抗氧化性能^[15]。PLA在高温和氧气条件下容易发生热氧降解,在此过程中会产生自由基,并进一步引发链式氧化反应,从而加速材料降解^[16]。为评估CE在用于PLA改性前的抗氧化性能,进行了DPPH自由基清除实验。如图2所示,CE表现出较强的自由基清除活性,且随着浓度增加,其自由基清除能力呈逐步增强趋势。其 IC_{50} 值为1.87 mg/mL,表明CE具有较高的自由基淬灭能力。与已报道的天然抗氧化剂相比,CE表现出相当的抗氧化性能,其 IC_{50} 值接近于黄芩提取物($IC_{50}=1.0$ mg/mL)和杭白菊提取物($IC_{50}=1.2$ mg/mL)^[17-18]。上述结果表明,CE具有良好的抗氧化活性,在提高PLA热氧稳定性方面具有一定的应用潜力。

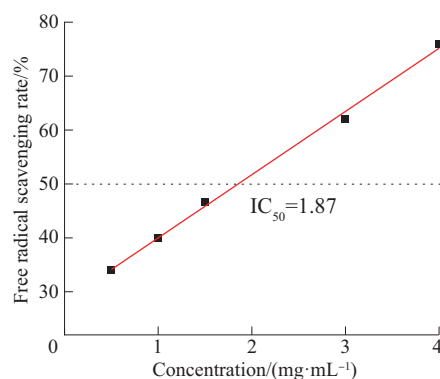


图2 不同浓度下CE对DPPH自由基的清除活性

Fig. 2 DPPH free radical scavenging activity of CE at different concentrations

2.2 PLA/ATBC复合材料的结构表征

在进行抗氧化性能测试前,采用FTIR仪对改性前后的增塑PLA材料进行结构表征。由于PLA/ATBC/CE_{1.00}样品中CE含量较低,其红外谱图与PLA/ATBC高度吻合,难以观察CE的特征吸收峰。因此,制备了高含量CE样品(CE占PLA和ATBC总

质量的30%,记为PLA/ATBC/CE₃₀)进行分析。

图3为CE、PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE₃₀的FTIR谱图。如图3所示,CE在3373 cm⁻¹处出现宽吸收峰,归属于酚羟基(Ar—OH)的伸缩振动;1593、1514 cm⁻¹处的吸收峰分别对应C=C键伸缩振动和芳香环骨架振动,1275 cm⁻¹处的吸收峰归属于芳香C—H键振动,这些特征峰与CE的结构特征相对应^[19-22]。PLA/ATBC样品在1755 cm⁻¹处出现明显的酯基羰基(C=O)伸缩振动峰^[23],并在1234~1062 cm⁻¹范围内出现C—O键相关吸收峰^[24]。PLA/ATBC/CE₃₀样品除保留PLA/ATBC基体的特征吸收峰外,还出现了CE相关的特征吸收峰,包括Ar—OH、C=C、芳香C=C和C—H等,说明CE已成功引入PLA/ATBC共混体系。此外,对比PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE₃₀样品发现,加入CE后,源于PLA/ATBC体系中酯基的羰基(C=O)吸收峰位置未发生明显变化,同时源于CE的酚羟基伸缩振动峰的峰位及半峰宽也未出现明显改变,表明CE与PLA/ATBC基体之间未形成明显的氢键作用。

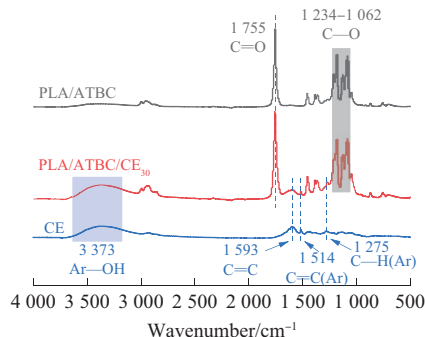


图3 CE、PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE₃₀的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of CE, PLA/ATBC and PLA/ATBC/CE₃₀

2.3 PLA/ATBC复合材料的热氧稳定性

OOT是评价聚合物材料热氧稳定性的重要参数,广泛用于评估塑料和橡胶制品的抗氧化性能^[17]。通常,OOT值越高,表明材料抵抗热氧降解的能力越强。

图4展示了不同CE含量对PLA/ATBC共混体系OOT值的影响。未改性的PLA/ATBC样品的OOT值为212.5℃,表明其热氧稳定性较低。随着CE含量的增加,PLA/ATBC/CE样品的OOT逐渐升高。当CE质量分数达到1.00%时,PLA/ATBC/CE_{1.00}样品的OOT提高至262.0℃,较未改性样品提升49.5℃,说明CE能够有效延缓PLA/ATBC基体的热氧降解过程。进一步与文献报道的天然抗氧

剂进行比较发现,在1.00%添加量下,松针和冷杉针叶分别使PLA的OOT提高约28℃和23℃^[25],而肉桂提取物可使PLA/ATBC样品的OOT提高42.7℃^[26]。此外,添加1份(即每100份聚合物中添加1份添加剂)芦丁和橙皮苷后,PLA的OOT分别提高约16℃和27℃^[27]。相比之下,添加1份商业化受阻胺光稳定剂Chimassorb 944后,PLA的OOT值提高约17℃^[27]。总体而言,CE表现出更大的OOT提升幅度,表明其对PLA/ATBC材料具有较好的抗氧化性能。

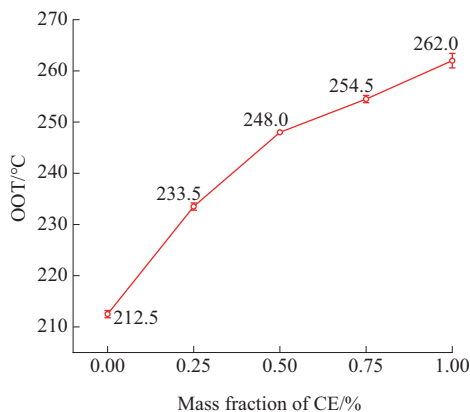


图4 不同CE添加量时PLA/ATBC样品的OOT值

Fig. 4 OOT values of PLA/ATBC samples with different CE contents

为了进一步验证CE对PLA/ATBC体系宏观热氧降解行为的改善效果,在空气气氛下对试样进行了TG测试,相关TG曲线及热分解参数分别见图5和表1。与PLA/ATBC相比,加入CE后的PLA/ATBC/CE样品表现出更高的热分解温度,且随着CE含量增加,体系的5%质量损失温度($T_{5\%}$)、10%质量损失温度($T_{10\%}$)以及最大热分解速率对应温度(T_{max})均呈升高趋势,表明CE的引入能够有效延缓增塑PLA在含氧环境中的热分解过程,提高其热氧稳定性。该结果与DSC测试得到的OOT变化趋势一致,说明CE能够有效抑制PLA/ATBC体系的氧化降解过程。

观察到的热氧稳定性提升与CE的自由基清除行为密切相关,这主要归因于MS分析鉴定出的姜黄素类组分。该类化合物含有酚羟基结构,可作为氢供体参与氢原子转移过程。在热氧降解过程中,PLA氧化降解产生的过氧自由基($ROO\cdot$)可被CE中的酚羟基捕获,通过氢原子转移反应生成稳定性更高的酚氧自由基,从而降低活性自由基浓度并抑制自由基链式氧化反应的传播。已有研究表明,含有

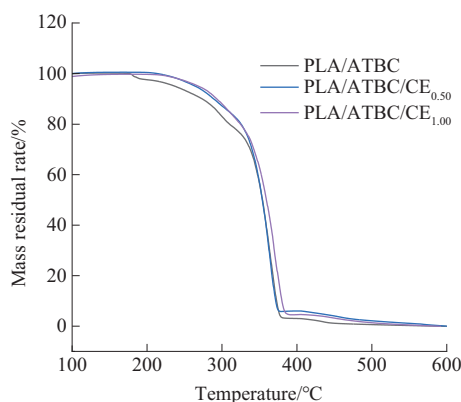


图5 不同CE添加量PLA/ATBC样品在空气气氛下的TG曲线
Fig. 5 TG curves of PLA/ATBC samples with different CE contents under air atmosphere

表1 不同CE添加量时PLA/ATBC样品在空气气氛下的TG参数
Tab. 1 TG parameters of PLA/ATBC samples with different CE contents under air atmosphere

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$
PLA/ATBC	237.0	273.2	359.9
PLA/ATBC/CE _{0.50}	264.3	288.6	362.3
PLA/ATBC/CE _{1.00}	266.1	289.8	365.1

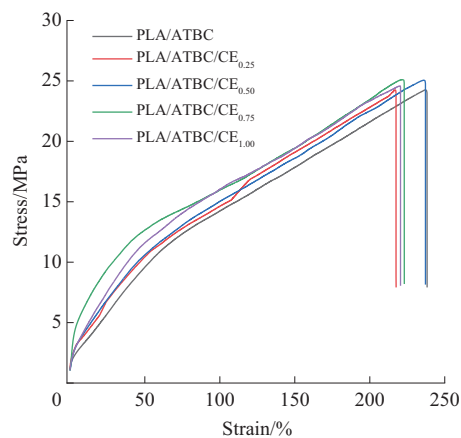
Notes: $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$ are defined as the temperatures at 5% and 10% mass loss, respectively; T_{max} is the temperature corresponding to the maximum thermal decomposition rate.

活泼氢原子的化合物能够通过氢原子供体作用淬灭自由基,并将高活性自由基转化为更稳定的形式^[28-30]。此外,姜黄素类组分中的 β -二酮结构与苯环形成的共轭体系能够促进自由基电子离域,提高酚氧自由基中间体的稳定性,进一步降低其参与后续氧化反应的可能性。因此,CE通过酚羟基供氢作用和共轭结构稳定自由基的协同作用,延缓了PLA分子链的氧化降解过程,从而提高了PLA/ATBC体系的抗氧化性能。

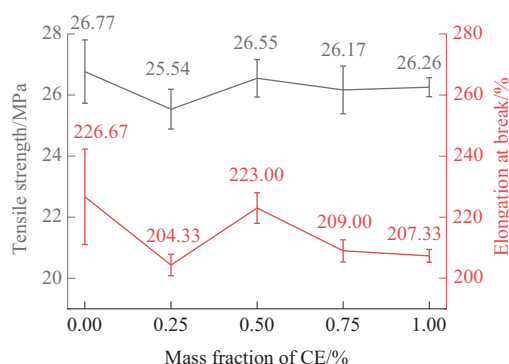
2.4 PLA/ATBC复合材料的力学性能

优异的力学性能对于PLA在各类塑料制品中的广泛应用至关重要^[31]。为评估CE对增塑PLA样品力学性能的影响,对其进行了拉伸测试。图6a展示了不同CE含量PLA/ATBC共混体系的应力-应变曲线,图6b给出了相应的拉伸强度和断裂伸长率。PLA/ATBC基体的拉伸强度为26.77 MPa,断裂伸长率为226.67%。随着CE含量的增加,PLA/ATBC体系的拉伸强度整体保持稳定,表明CE的引入未明显削弱材料的承载能力。相比于文献报道的添加松针和冷杉针叶的PLA共混体系^[25],这些天然组分的引入会导致材料拉伸强度下降,而在相同添加量(1.00%)下,CE的加入并未对PLA/ATBC基

体的力学性能产生明显不利影响。对于延展性而言,PLA/ATBC/CE样品的断裂伸长率随着CE含量增加总体呈下降趋势。结合FTIR分析结果,CE与PLA之间未表现出明显的氢键作用,因此断裂伸长率的降低并非主要来源于氢键对分子链运动的限制。该现象有可能主要与CE中姜黄素类化合物的刚性芳香结构和共轭体系有关。CE引入PLA/ATBC基体后,其刚性结构会降低PLA分子链的柔顺性,使拉伸过程中分子链的运动和取向受到一定限制,从而导致材料塑性变形能力下降。然而,PLA/ATBC/CE_{1.00}仍保持了较高的断裂伸长率,约为PLA/ATBC基体的91.5%。上述结果表明,在增塑PLA体系中引入适量CE能够在保持材料力学强度的同时,仅引起延展性的轻微降低,表现出良好的应用潜力。



(a) Stress-strain curves



(b) Tensile strength and elongation at break

图6 不同CE添加量PLA/ATBC样品的应力-应变曲线和拉伸性能

Fig. 6 Stress-strain curves and tensile properties of PLA/ATBC samples with different CE contents

2.5 PLA/ATBC薄膜样品的抗氧化性能

PLA因其优异的生物可降解性和良好的生物相容性,被广泛应用于食品包装领域。然而,食品在贮藏过程中容易发生氧化变质,从而导致品质下

降并影响其货架寿命。为考察CE改性复合薄膜的抗氧化性能,测试了不同CE添加量PLA/ATBC复合薄膜对DPPH自由基的清除能力,结果如图7所示。

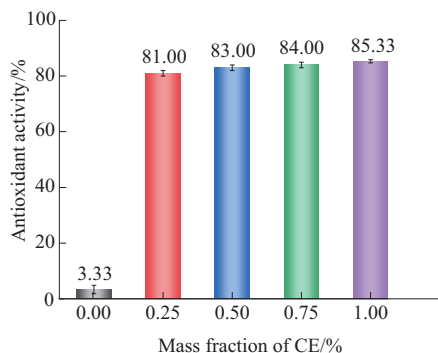


图7 不同CE添加量时PLA/ATBC薄膜的DPPH自由基清除活性
Fig. 7 DPPH free radical scavenging activity of PLA/ATBC films with different CE contents

由图7可知,CE的引入显著提高了PLA/ATBC复合薄膜的自由基清除能力。当CE添加质量分数仅为0.25%时,复合薄膜的DPPH自由基清除率达到80%以上;随着CE添加量进一步增加,清除率虽继续提高,但增幅逐渐减缓,表明体系的抗氧化活性逐渐趋于饱和。值得注意的是,与文献报道的邻香兰素改性PLA薄膜相比^[32],CE仅需约1/3的添加量即可达到相近的自由基清除效果,表明CE具有更优异的自由基捕获能力。上述结果表明,CE在较低添加量条件下即可有效提升PLA基复合薄膜的抗氧化性能,在活性食品包装应用中展现出较大的发展潜力。

2.6 PLA/ATBC薄膜样品的食品接触迁移性能

总迁移量是指食品接触材料中非挥发性物质向食品模拟物中迁移的总量。依据欧盟食品接触塑料法规(EU No. 10/2011),食品接触材料的总迁移限量为 $1 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 。图8给出了CE改性PLA/ATBC薄膜在不同食品模拟体系中的总迁移量变化情况。

结果显示,在10%乙醇食品模拟物中,所有样品的总迁移量均低于法规限定值;而在3%乙酸食品模拟物中,除CE添加质量分数为0.75%和1.00%的样品外,其余低添加量样品(0.00~0.50%)的总迁移量均满足标准要求。尽管高CE添加量样品在3%乙酸模拟物中的总迁移量略高于限量值,但其迁移成分主要为来源于天然提取物的姜黄素类化合物,属于公认安全物质(GRAS)。相比之下,传统

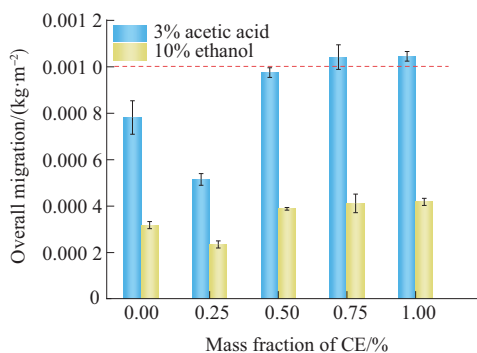


图8 不同CE添加量PLA/ATBC薄膜在3%乙酸和10%乙醇食品模拟物中的总迁移量

Fig. 8 Overall migration of PLA/ATBC films with different CE contents in 3% acetic acid and 10% ethanol food simulants

合成抗氧化剂,如二叔丁基对甲酚和叔丁基羟基茴香醚,由于存在潜在的致畸性和致癌风险,其使用受到严格限制^[33]。

结合前述结果可知,PLA/ATBC/CE_{0.50}的OOT较PLA/ATBC提高了35.5℃,且其自由基清除率已趋于饱和。综合总迁移行为及抗氧化性能结果表明,CE在较低添加量条件下即可在赋予PLA基复合材料优异抗氧化性能的同时,保持良好的食品接触安全性,具有较好的食品包装应用价值。

2.7 PLA/ATBC薄膜样品的降解性能

为评价CE对PLA降解行为的影响,采用蛋白酶K对PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE_{0.50}薄膜进行酶降解测试,并结合GPC和SEM分析降解过程中分子量及表面形貌的变化。

图9为PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE_{0.50}薄膜在蛋白酶K作用下的质量损失变化。随着降解周期的延长,两种样品的质量损失均持续增加,并呈现出前期快速上升、后期增幅减缓的变化规律。其中,1~5 d内失重率增长较快,而5 d后增幅趋于平缓。与PLA/ATBC薄膜相比,PLA/ATBC/CE_{0.50}在整个降解过程中均表现出更高的失重率,说明CE的引入加速了PLA基体的降解。这可能与CE中亲水性基团的存在有关,其有利于水分向材料内部扩散,从而促进PLA分子链中酯键的水解。这一结果与文献报道一致,即亲水性添加剂可通过提高材料的吸水性和水解速率促进PLA降解^[34]。

聚合物降解通常伴随着分子链断裂和分子量降低。图10为PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE_{0.50}薄膜降解过程中数均分子量(M_n)变化及对应降低率。

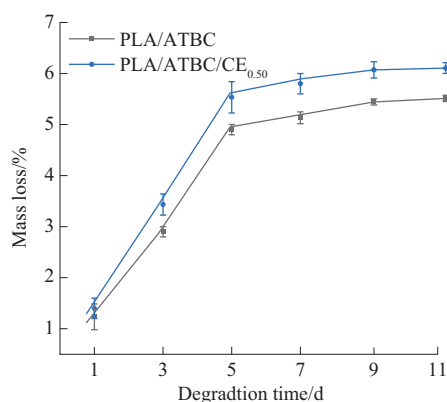
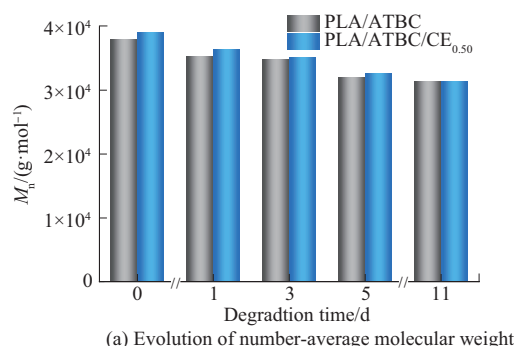


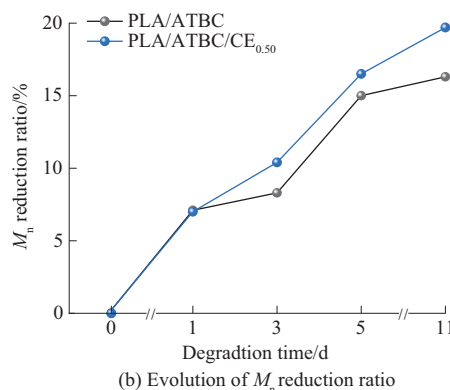
图9 PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE_{0.50}薄膜随时间变化的质量损失比
Fig. 9 Mass loss percentage of PLA/ATBC and PLA/ATBC/CE_{0.50} films over time

GPC分析结果表明,随着降解时间的延长,两种样品的 M_n 均逐渐下降,其中PLA/ATBC/CE_{0.50}的 M_n 下降幅度更大,与失重测试结果一致,表明其降解速率更快。值得注意的是,降解前PLA/ATBC/CE_{0.50}的 M_n (39 044 g/mol) 高于 PLA/ATBC (37 814 g/mol),说明CE能够在加工过程中抑制PLA的热氧降解,从而减少分子链断裂并保持较高的分子量。上述结果表明,CE在加工阶段有助于提高PLA的热氧稳定性,而在酶降解过程中则促进了材料的降解。

为考察降解过程中材料的微观形貌变化,采用SEM对降解前后的薄膜表面进行了观察,如图11所示。未降解时,PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE_{0.50}薄膜均呈现平整、致密且均匀的表面形貌。随降解时间增加,两种样品表面逐渐产生侵蚀区域,表面形貌



(a) Evolution of number-average molecular weight



(b) Evolution of M_n reduction ratio

图10 PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE_{0.50}薄膜降解过程中数均分子量变化及对应降低率

Fig. 10 Evolution of number-average molecular weight and corresponding reduction ratio of PLA/ATBC and PLA/ATBC/CE_{0.50} films during degradation

趋于粗糙。相比之下,PLA/ATBC/CE_{0.50}在相同降解时间下表现出更明显的表面粗糙化和侵蚀现象,表明其降解程度更高。结合失重率、分子量变化及表面形貌分析结果可以看出,CE的加入加速了PLA/ATBC体系的降解过程。

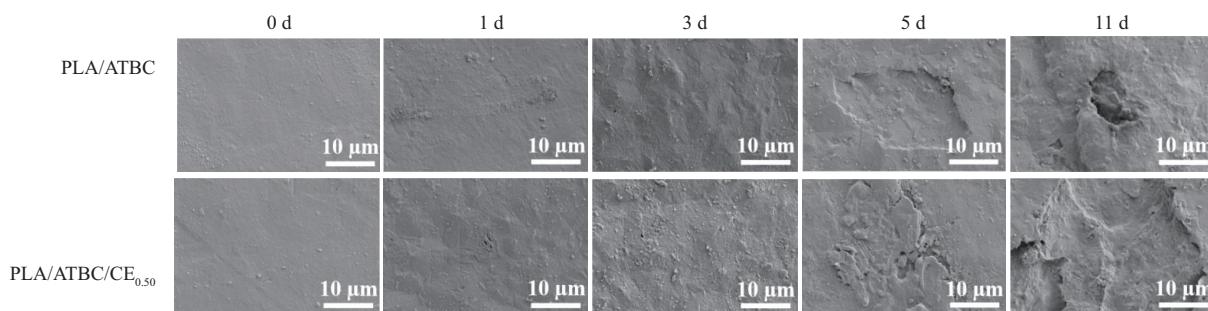


图11 PLA/ATBC和PLA/ATBC/CE_{0.50}薄膜在酶降解0、1、3、5和11天后的SEM图

Fig. 11 SEM images of PLA/ATBC and PLA/ATBC/CE_{0.50} films after 0, 1, 3, 5, and 11 days of enzymatic degradation

3 结论

(1) MS分析表明,CE主要由姜黄素、去甲氧基姜黄素及双去甲氧基姜黄素等成分构成。DPPH自由基清除测试结果显示,CE具有较强的抗氧化活性,IC₅₀值为1.87 mg/mL。

(2) CE能够显著提高PLA/ATBC复合材料的热

氧稳定性。随着CE添加量增加,复合材料的OOT持续提高;当CE添加质量分数为1.00%时,OOT由212.5℃提高至262.0℃,提高了49.5℃。

(3) CE能够提高PLA/ATBC复合薄膜的抗氧化性能,同时保持良好的综合性能。当CE添加质量分数为0.50%时,复合薄膜表现出良好的DPPH自

由基清除能力,总迁移量满足食品接触材料限量要求,且材料拉伸强度保持稳定,断裂伸长率仍保持较高水平。

(4) CE兼具提高加工稳定性和促进降解的作用。加入CE后,复合材料加工后的数均分子量高于PLA/ATBC,说明CE能够抑制加工过程中的热氧降解;酶降解过程中,PLA/ATBC/CE_{0.50}表现出更高的失重率、更快的数均分子量下降以及更明显的表面侵蚀,表明CE能够促进PLA复合材料的降解。

参考文献

- [1] ALI W, ALI H, GILLANI S, et al. Polylactic acid synthesis, biodegradability, conversion to microplastics and toxicity: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(3):1 761–1 786.
- [2] KIM H, CHOI M S, JI Y S, et al. Pharmacokinetic properties of acetyl tributyl citrate, a pharmaceutical excipient[J]. *Pharmaceutics*, 2018, 10(4). DOI:10.3390/pharmaceutics10040177.
- [3] HE R H, TAO Y, LUO Z, et al. Properties of polylactic acid/gelatin/acetyl tributyl citrate blend materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(29). DOI:10.1002/app.55676.
- [4] WANG Y B, REN L, GAN H N, et al. Simultaneously improving toughness and strength for biodegradable Poly (lactic acid) modified by rice husk and acetyl tributyl citrate[J]. *Journal of Polymer Research*, 2024, 31(9). DOI:10.1007/s10965-024-04127-9.
- [5] MALLEGNI N, CICOGNA F, PASSAGLIA E, et al. Natural antioxidants: Advancing stability and performance in sustainable biobased and biodegradable plastics[J]. *Compounds*, 2025, 5(1). DOI:10.3390/compounds5010004.
- [6] WANG L Q, CHEN Y T, GAO X M, et al. Migration and safety assessment of 20 antioxidants in 39 disposable biodegradable tableware products[J]. *Foods*, 2026, 15(5). DOI: 10.3390/foods15050964.
- [7] DOLDLOVA K, BENER M, LALIKOĞLU M, et al. Optimization and modeling of microwave-assisted extraction of curcumin and antioxidant compounds from turmeric by using natural deep eutectic solvents[J]. *Food Chemistry*, 2021, 353. DOI: 10.1016/j. foodchem.2021.129337.
- [8] SHI Y H, LIANG X X, CHI L J, et al. Ethanol extracts from twelve Curcuma species rhizomes in China: Antimicrobial, antioxidative and anti-inflammatory activities[J]. *South African Journal of Botany*, 2021, 140:167–172.
- [9] LIU K L, ZHANG S S, HAN X X, et al. Integrated curcumin-based polylactic acid film with screen-printed indicator for real-time shrimp freshness monitoring[J]. *Foods*, 2026, 15(8). DOI:10.3390/foods15081453.
- [10] MONDAL K, SOUNDARARAJAN N, GOUD V V, et al. Cellulose nanocrystals modulate curcumin migration in PLA-based active films and its application as secondary packaging[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(26):9 642–9 657.
- [11] 隋昆, 李享瑶, 王忠卫, 等. 绿茶叶渣提取物对聚乙烯性能影响[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(7):137–143.
SUI Kun, LI Xiangyao, WANG Zhongwei, et al. Effects of green tea waste extract on properties of PE[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(7):137–143.
- [12] ALI Al-Qassabi J S, WELI A M, HOSSAIN M A. Comparison of total phenols content and antioxidant potential of peel extracts of local and imported lemons samples[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2018, 8:71–75.
- [13] REN J Z, LI Y N, LIN Q B, et al. Development of biomaterials based on plasticized polylactic acid and tea polyphenols for active-packaging application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 217:814–823.
- [14] SHARIFI-RAD J, RAYESS Y E, RIZK A A, et al. Turmeric and its major compound curcumin on health: Bioactive effects and safety profiles for food, pharmaceutical, biotechnological and medicinal applications[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2020, 11. DOI:10.3389/fphar.2020.01021.
- [15] LI K, FAN H, YIN P P, et al. Structure-activity relationship of eight high content flavonoids analyzed with a preliminary assign-score method and their contribution to antioxidant ability of flavonoids-rich extract from *Scutellaria baicalensis* shoots[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, 11(2):159–170.
- [16] ALDHAFEERI T, ALOTAIBI M, BARRY C F. Impact of melt processing conditions on the degradation of polylactic acid[J]. *Polymers*, 2022, 14(14). DOI:10.3390/polym14142790.
- [17] ZHANG J, KONG Z, LI X Y, et al. The influence of *Scutellaria baicalensis* extract obtained from traditional chinese herbal medicine on the thermo-oxidative degradation and stabilization of plasticized polylactic acid[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2023, 63(9):3 105–3 115.
- [18] KONG Z, LI Y Q, ZHUANG T, et al. Development of poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites with high thermal oxidation stability using chrysanthemum morifolium extract as a natural additive[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2024, 64(5): 2 289–2 300.
- [19] PANT K, BHATTACHARYA B. Efficacy of cyclodextrin nanosponges in protecting the bioactivity of cinnamon bark extract and trans-Cinnamaldehyde[J]. *Food Bioscience*, 2024, 62. DOI:10.1016/j.fbio.2024.105187.
- [20] AHMED I K, EL A A, FAREA M O, et al. Perspectives on composite films of chitosan-based natural products (Ginger, Curcumin, and Cinnamon) as biomaterials for wound dressing[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(4). DOI: 10.1016/j. arabjc.2022.103716.
- [21] DOS SANTOS LOPES J, DE LIMA A B S, DA CRUZ CANGUSSU R R, et al. Application of spectroscopic techniques and chemometric methods to differentiate between true cinnamon

- and false cinnamon[J]. Food Chemistry, 2022, 368. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130746.
- [22] LIXOURGIOTI P, GOGGIN K A, ZHAO X Y, et al. Authentication of cinnamon spice samples using FT-IR spectroscopy and chemometric classification[J]. LWT, 2022, 154. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112760.
- [23] KAMALUDIN N H I, ISMAIL H, RUSLI A, et al. Effect of partial replacement of chitosan with halloysite nanotubes on the properties of polylactic acid hybrid biocomposites[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27(2):419–431.
- [24] THOMAS T, OLONGAL M, ATHIYANATHIL S. Antioxidant activity of mango seed wax additive on the properties of poly(lactic acid) transparent films for food packaging application[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2022, 28(2):305–320.
- [25] BARCZEWSKI M, ANIŠKO-MICHALAK J. Scots pine and Caucasian fir needles as functional fillers of polylactide-based (PLA) composites[J]. Cellulose, 2025, 32(17):10 191–10 218.
- [26] WANG X, KONG Z, ZHANG Y H, et al. Cinnamomum cassia extract as a natural multifunctional additive for plasticized polylactic acid[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2026, 32(4):963–977.
- [27] MASEK A, LATOS-BROZIO M. The effect of substances of plant origin on the thermal and thermo-oxidative ageing of aliphatic polyesters (PLA, PHA)[J]. Polymers, 2018, 10(11). DOI: 10.3390/polym10111252.
- [28] YILDIZ A Y, ÖZTEKIN S, ANAYA K. Effects of plant-derived antioxidants to the oxidative stability of edible oils under thermal and storage conditions: Benefits, challenges and sustainable solutions[J]. Food Chemistry, 2025, 479. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.143752.
- [29] NGUYEN T Q, MECHLER A, VO Q V. Computational assessment of the radical scavenging activity of cleomiscosin[J]. RSC Advances, 2024, 14(33):23 629–23 637.
- [30] MILENKOVIĆ D, ĐOROVIĆ J, JEREMIĆ S, et al. Free radical scavenging potency of dihydroxybenzoic acids[J]. Journal of Chemistry, 2017. DOI:10.1155/2017/5936239.
- [31] PENG K M, Mubarak S, Diao X F, et al. Progress in the preparation, properties, and applications of PLA and its composite microporous materials by supercritical CO₂: A review from 2020 to 2022[J]. Polymers, 2022, 14(20). DOI:10.3390/polym14204320.
- [32] GAO C H, CHEN P C, MA Y, et al. Multifunctional polylactic acid biocomposite film for active food packaging with UV resistance, antioxidant and antibacterial properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126494.
- [33] MOSTAFA M S, TUSHAR Z H, HASHEM M A, et al. Role of natural antioxidants on active packaging of meat and meat products: A review[J]. Applied Food Research, 2025, 5(2). DOI: 10.1016/j.afres.2025.101437.
- [34] RACHITA E D, LARISON T S, HILLMYER M A, et al. Accelerated hydrolysis of amorphous polylactide containing salicylate additives[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(3):1 281–1 291.