

文章编号: 1008-9357(2026)02-0150-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260205001

# 柠檬酸酯对木质素/聚酯基复合材料结构与性能的影响

司君栋, 林锦辉, 张 琰

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 采用熔融共混法分别引入增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)和柠檬酸三乙酯(TEC), 解决了因木质素聚集造成的聚丁二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)/聚羟基脂肪酸酯(PHA)/木质素(Lig)三元复合体系(PPL)的界面相容性不足和力学性能降低问题。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)等对复合材料进行表征。结果表明, 增塑剂的添加显著改善了木质素在PBST/PHA基体中的分散性, 当ATBC质量分数为1.5%时, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为13.2 MPa和1196.9%, 水蒸气透过率达到6.8 g/(m<sup>2</sup>·d), 具有优异的水蒸气阻隔性能; 当TEC质量分数为1.5%时, 熔融指数(MFR)达到20.9 g/10 min。此外, 改变ATBC或TEC的质量分数也可调控复合材料的土壤降解速率。

**关键词:** 乙酰柠檬酸三丁酯; 柠檬酸三乙酯; 相容性; 复合薄膜; 木质素

**中图分类号:** TB33

**文献标志码:** A

## Effects of Citric Acid Ester on Structure and Properties of Lignin/Polyester-Based Composites

SI Jundong, LIN Jinhui, ZHANG Yan

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The melt blending method was used to introduce acetyl tributyl citrate (ATBC) and triethyl citrate (TEC) separately, addressing the issues of insufficient interfacial compatibility and reduced mechanical properties of the poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST)/polyhydroxyalkanoate (PHA)/lignin ternary composite system caused by the aggregation of lignin. The composite materials were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), water vapor transmission rate (WVTR) measurement, mechanical testing, and other methods. Results showed that no new chemical bonds were formed during the melt blending process, and the addition of citrate esters slightly decreased the thermal stability of the composite materials, but significantly improved the dispersion of lignin in the PBST/PHA matrix. Compared to TEC, ATBC exhibited better dispersion effects. When the ATBC mass fraction was 1.5%, the tensile strength of the composite material reached 13.2 MPa, and the elongation at break reached 1196.9%. The surface of the material was also smoother, and the water vapor transmission rate reached 6.8 g/(m<sup>2</sup>·d), demonstrating excellent water vapor barrier properties. In addition, the addition of the two citrate esters showed improved melt flowability for the composites. When the TEC mass fraction was 1.5%, the melt flow

收稿日期: 2026-02-05

作者简介: 司君栋(2001—), 男, 山东济南人, 硕士生, 主要研究方向为可降解生物材料。E-mail: 2636682214@qq.com

通信联系人: 张 琰, E-mail: zhang\_yan@ecust.edu.cn

引用格式: 司君栋, 林锦辉, 张 琰. 柠檬酸酯对木质素/聚酯基复合材料结构与性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 150-158.

**Citation:** SI Jundong, LIN Jinhui, ZHANG Yan. Effects of Citric Acid Ester on Structure and Properties of Lignin/Polyester-Based Composites [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(2): 150-158.

index (MFR) reached 20.9 g/10 min. Soil degradation experiments indicated that the degradation efficiency of the composite materials initially decreased and then increased with the increasing of citrate content, illustrating a regulatory effect of the citrate esters on the material degradation. In summary, the use of citrate esters for improving the compatibility of composite materials enhances their application prospects in green packaging and agricultural films.

**Key words:** acetyl tributyl citrate; triethyl citrate; compatibility; composite film; lignin

增塑剂是最常见的一类聚合物助剂,被广泛应用于聚合物的加工过程以增强材料的可膨胀性、灵活性及柔韧性<sup>[1]</sup>。同时,增塑剂对聚合物的热性能、结晶性能、力学性能以及降解性能等方面都会产生影响<sup>[2]</sup>,这主要是因为增塑剂的结构、分子量以及官能团等对聚合物的增塑效果产生直接影响<sup>[3]</sup>。目前,最为常用的增塑剂是石油基的邻苯二甲酸酯类增塑剂(PAEs),但 PAEs 在使用过程中容易发生迁移,对生态环境和人体健康造成极大威胁<sup>[4,5]</sup>。以生物质为原料的生物基增塑剂(如环氧大豆油生物增塑剂、蓖麻油类生物增塑剂以及柠檬酸酯类生物增塑剂等)在挤出或浇铸的过程中掺入聚合物中<sup>[6]</sup>,与传统石油基增塑剂相比,生物增塑剂具有可生物降解、低毒性以及可再生等优点。

柠檬酸酯类增塑剂是生物基增塑剂中较为常见的一类,具有增塑效率高、相容性好以及无毒等优点<sup>[7]</sup>。其中,乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)以及柠檬酸三乙酯(TEC)是柠檬酸酯类增塑剂中最为常用的两种。Arrieta等<sup>[8]</sup>将 PLA 与 PHB 进行共混,采用  $w=15\%$  的 ATBC 进行增塑,并添加  $w=5\%$  的纤维素纳米晶或改性纤维素纳米晶,两者的添加能够改善 PLA 与 PHB 之间的相互作用,共混物的热稳定性、氧阻隔性和拉伸性能均得到了改善,同时复合材料也表现出一定的紫外阻隔性能和生物降解性能。He等<sup>[9]</sup>先将 TEC 添加到聚醋酸乙烯酯(PVAc)中,再通过醇解得到聚乙烯醇(PVA),该方法能够使 TEC 均匀分布在 PVA 基体上,改善了 TEC 分子与 PVA 分子链之间的相互作用。PVA/TEC 复合材料的断裂伸长率为 385.3%,韧性为 154.4 MPa,分别是未添加增塑剂 PVA 的 2.87 倍和 1.75 倍,并且 PVA/TEC 复合材料的断裂伸长率和韧性也远优于直接共混法制备的 PVA。随着 TEC 含量的增加,增塑后 PVA 的熔融温度明显降低,分解温度则有所提高。

本课题组<sup>[10]</sup>已经研究了聚丁二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)/聚羟基脂肪酸酯(PHA)/木质素(Lig)三元复合材料(PPL)的性能及木质素对复合材料性能的影响。木质素分子结构单元中包含大量的羟基,这些羟基所产生的强分子间作用力会导致木质素大量团聚,从而降低木质素与基体之间的相容性,导致复合材料的性能下降<sup>[11,12]</sup>。本文在复合材料 PPL 的基础上引入柠檬酸酯类增塑剂 ATBC 或 TEC,用于改善木质素与 PBST 和 PHA 基体之间的相容性。通过熔融共混法制得的复合材料薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均提升 40% 以上,同时还具有优异的水蒸气阻隔和土壤降解性能,在绿色包装和农用地膜等领域具有广阔的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

PBST: TS159 型,中国石化北京化工研究院;PHA: EM10080 型,山东意可曼科技有限公司;酶解木质素:重均分子量( $M_w$ )为  $1.7 \times 10^3$ ,多分散性指数(PDI)为 1.41,山东龙力生物科技股份有限公司;ATBC(纯度为 98%)、TEC(纯度为 99%):美国 Adamas 公司。

### 1.2 实验过程

首先,将 PBST、PHA 以及用筛子(粒径 150  $\mu\text{m}$ )过筛后的木质素分别放入电热鼓风干燥箱中,在 70  $^{\circ}\text{C}$  下烘干至少 24 h。随后,将 PBST( $w=60\%$ )、PHA( $w=20\%$ )、木质素( $w=20\%$ )以及相应量的增塑剂 ATBC 或 TEC 加入高速混合机中进行共混。挤出机达到 155  $^{\circ}\text{C}$  并保温至少 30 min 后,将共混料加入双螺杆挤出机中进行挤出造粒,得到的粒料放在烘箱中 70  $^{\circ}\text{C}$  干燥 24 h 以上。将干燥后的粒料加入流延机中,在 180  $^{\circ}\text{C}$  流延温度下,将制得的复合材料薄膜放入铝箔袋中,用真空封口机进行抽真空封口保存备用。相应样品简写为 PPL-ATBC<sub>x</sub> 或 PPL-TEC<sub>y</sub>,其中,  $x, y$  分别为 ATBC 及 TEC 在复合材料中的质量分数。

### 1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR) 使用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet iS10 型红外光谱仪,采用

衰减全反射红外光谱法对添加增塑剂前后的复合材料薄膜进行结构分析,红外扫描范围为  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 力学性能 使用美国美特斯公司 MTS E42.503 型万能拉力试验机,依据国标 GB/T 1040.3—2006 对复合材料进行力学性能测试。测试过程中,拉伸速率为  $100\text{ mm/min}$ ,每组样品至少进行 5 个样条的测试,并对测试数据取平均值。

1.3.3 热重分析(TGA) 在  $\text{N}_2$  气氛、 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  条件下,在  $80\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$  区间,使用德国 NETZSCH 公司 TG 209F1 型热分析仪对添加增塑剂后复合材料的热稳定性进行测试。

1.3.4 差示扫描量热(DSC) 在  $\text{N}_2$  气氛下,使用美国 TA 公司 DSC-Q2000 型差示扫描量热仪对材料的热性能进行测试。先将样品以  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  的升温速率提高至  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持 3 min 消除热历史后以  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率下降至  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ,最后再以  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率升至  $180\text{ }^\circ\text{C}$  得到材料的温度-焓变曲线<sup>[13]</sup>。

1.3.5 X 射线衍射(XRD) 在室温、电压  $40\text{ kV}$  的条件下,使用日本理学电机 D/max2550VB/PC 型 X 射线衍射仪对材料衍射角  $10^\circ\sim 80^\circ$  之间的结晶性能进行测试。

1.3.6 水接触角 使用上海中晨公司 JC2000D2 型水接触角测量仪,按照 GB/T 30693—2014 标准测试复合材料薄膜的水接触角。室温条件下,每组样品选取 5 个位置,用  $5\text{ }\mu\text{L}$  去离子水进行测试,并对测试结果取平均值。

1.3.7 熔融指数(MFR) 使用深圳三思公司 ZRZ1452 型熔融指数仪,按照 GB/T 3682.1 标准对材料的 MFR 进行测定。每组进行 5 次取样,每 20 s 进行一次取样称量并对结果取平均值。熔融指数仪的测试条件为  $190\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2.16\text{ kg}$ 。MFR 由公式(1)计算得到:

$$\text{MFR} = 600m/t \quad (1)$$

其中:  $m$  为每 20 s 取样样条的质量(g),  $t$  为取样的时间(20 s)。

1.3.8 水蒸气透过率(WVTR) 按照 ASTM E96-00 标准进行水蒸气透过率的测试。测试前先将薄膜干燥至恒定质量;然后取若干试管(直径为  $13\text{ mm}$ ),在试管内注入等量的去离子水(约  $10\text{ mL}$ ),用复合材料薄膜对试管口进行密封,同时取一个未封口的试管注入等量的水作为对照组;最后对所有试管进行称重,放置在  $37\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $85\%$  的湿度环境中 24 h 后再次称重。每组样品进行 3~5 次测试,对测试结果取平均值。WVTR 由公式(2)计算得到:

$$\text{WVTR} = \frac{\Delta m}{DA} \quad (2)$$

其中:  $\Delta m$  为试管总质量变化(g);  $D$  为测试时间(d);  $A$  为试管管口面积( $\text{m}^2$ )。

1.3.9 扫描电镜(SEM) 选取厚度均匀、无明显缺陷的薄膜样品,将其裁剪为  $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$  方形试样并平铺于导电胶上进行喷金,使用日本日立公司 S-4800N 型扫描电子显微镜观察复合材料薄膜的表面形貌,测试电压  $5\text{ kV}$ ,放大倍数 5000 倍。

1.3.10 土壤降解 将增塑前后的薄膜分别裁成  $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$  的正方形样品和用于力学测试的哑铃型样品,埋于华东理工大学鲁华生态园进行土壤降解。每隔固定时间取出,计算膜的降解失重率,并采用万能拉力机以及扫描电镜对降解后薄膜的力学性能和微观形貌进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的结构分析

图 1 所示为复合材料在添加增塑剂 ATBC 与 TEC 前后的红外光谱。相较于 TEC, ATBC 具有更长的碳链结构及更多的羰基基团,因此添加 ATBC 后的复合材料在  $2960\text{ cm}^{-1}$  左右(亚甲基的 C—H 伸缩振动峰)以及  $2919$ 、 $2847\text{ cm}^{-1}$  左右(甲基的 C—H 伸缩振动峰)的峰强度更强。此外,  $1714\text{ cm}^{-1}$  处的羰基特征峰和  $1270$ 、 $1155\text{ cm}^{-1}$  处的 C—O 伸缩振动峰也更强。与未添加增塑剂的 PPL 复合材料特征峰相比,添加 ATBC 及 TEC 的复合材料的特征峰位置未发生明显变化,仅峰的强度有所增强。这表明增塑剂 ATBC 及 TEC 的添加未改变复合材料的化学结构<sup>[14]</sup>。

## 2.2 力学性能

增塑剂 ATBC 与 TEC 及其质量分数对 PPL 复合材料力学性能的影响如图 2 所示。未添加增塑剂时 PPL 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 9.2 MPa 和 848.0%。当  $w(\text{ATBC}) < 1.5\%$  时,复合材料的力学性能随其添加量增加而提高;而当  $w(\text{ATBC}) > 1.5\%$  时,力学性能则逐渐下降。PPL-ATBC<sub>1.5%</sub> 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 13.2 MPa 和 1196.9%。TEC 的添加量对复合材料力学性能的影响规律也与 ATBC 一致,当  $w(\text{TEC}) = 1.5\%$  时,复合材料的力学性能达到最佳,拉伸强度及断裂伸长率分别能达到 13.1 MPa 及 1156.7%。

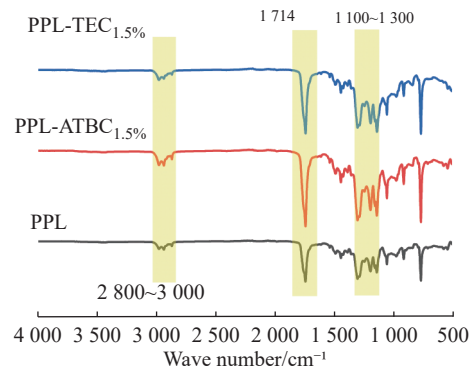


图 1 复合材料的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of composites

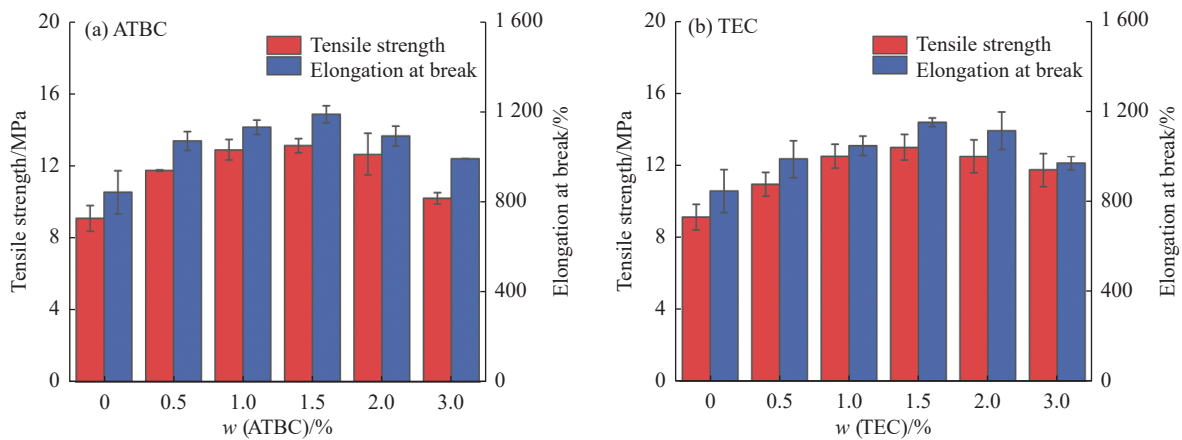


图 2 增塑剂及其质量分数对复合材料力学性能的影响

Fig. 2 Influence of plasticizers and their mass fractions on the mechanical properties of composites

相较于未添加增塑剂的 PPL 复合材料,添加增塑剂 ATBC、TEC 能够显著改善复合材料的力学性能。增塑剂的加入有效改善了 Lig、PBST 以及 PHA 之间的相容性。当增塑剂添加量较低时,其可促使木质素均匀地分散在基体中,并且渗入分子链之间,增大分子之间的间距,增强分子链的相对运动,从而导致复合材料的力学性能提高<sup>[15,16]</sup>。随着增塑剂质量分数超过一定阈值,分子间的作用力被过度削弱,并且在加工过程中其熔体流动性过高,导致内部结构不均匀,从而导致复合材料力学性能下降<sup>[17,18]</sup>。相同添加量的条件下,相较于 TEC,增塑剂 ATBC 具有更优异的力学性能,这可能是由于乙酰化处理后更有利于提高增塑剂的增塑效率<sup>[19]</sup>。

## 2.3 热稳定性

图 3 为复合材料的 TG 和 DTG 曲线图。增塑剂的加入导致 PPL 的热分解速率最大时对应的温度以及样品质量损失 50% 时所对应的温度均有所下降,说明复合材料的热稳定性降低。这是由于增塑剂本身在高温条件下易发生迁移或者挥发,同时其分子会渗透到分子链之间,削弱了分子间相互作用力,从而导致复合材料更容易发生热分解。相较于 TEC,ATBC 的添加使得复合材料的热稳定性下降得更为明显。这可能是与 ATBC 自身的热稳定性较差及其对复合材料结晶性能的影响更为明显有关。

## 2.4 DSC 分析

由复合材料的二次升温的 DSC 曲线(图 4(a))和第一次冷却的 DSC 曲线(图 4(b))可知,增塑剂的引入削弱了复合材料的分子间作用力,增强了分子链的活动能力,并干扰了分子链之间的有序排列,使结晶区域的分子链排布紧密度下降<sup>[20,21]</sup>。因此,增塑剂的添加导致复合材料的熔融温度( $T_m$ )和结晶温度( $T_c$ )有所下降。值得注意的是,TEC 分子中含有羟基基团,更易与木质素形成氢键,使其与聚合物链之间的结合更为紧密。因此,PPL-ATBC<sub>1.5%</sub> 相较于 PPL-TEC<sub>1.5%</sub> 具有更低的结晶温度。

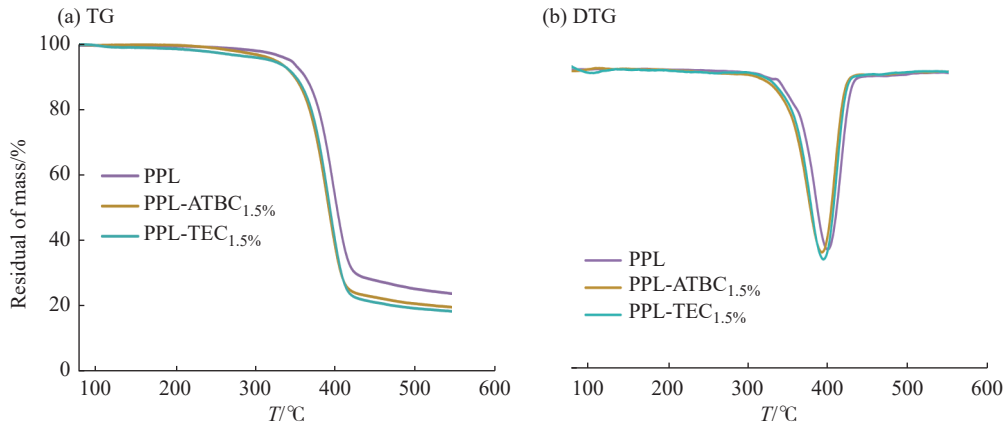


图 3 复合材料的热分析曲线

Fig. 3 Thermal analysis curves of composites

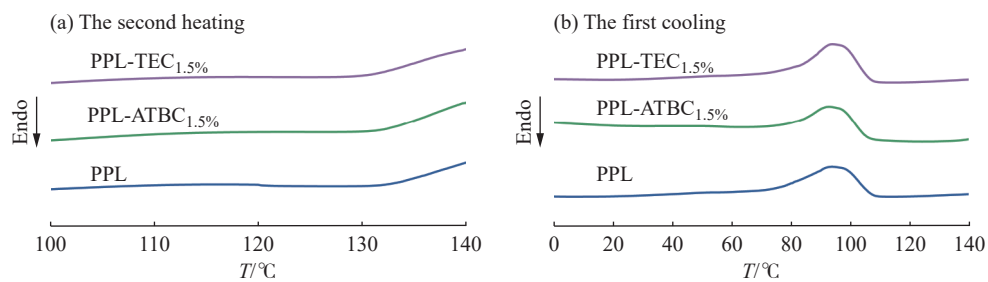


图 4 复合材料的 (a) 二次升温及 (b) 第一次冷却的 DSC 曲线

Fig. 4 (a) The second heating and (b) the first cooling DSC curves of composites

## 2.5 结晶性能

增塑前后复合材料的 XRD 测试结果如图 5 所示。增塑剂的引入并没有引起复合材料特征峰的变化, 复合材料仍保持原有的晶型, 仅特征峰的强度有轻微的变化, 这表明 ATBC 及 TEC 的添加没有改变复合材料的晶体结构。

## 2.6 润湿性能

增塑前后复合材料薄膜的水接触角如图 6 所示。随着增塑剂含量的增加, 复合材料薄膜的水接触角逐渐减小, 表明其表面亲水性得到增强。在相同添加量条件下, 加入 TEC 的复合材料薄膜的水接触角更小, 表现出更强的亲水性。这是因为 TEC 相较于 ATBC 具有亲水的羟基基团, 有利于增强材料表面与水的相互作用。而 ATBC 经过乙酰化后不含羟基基团, 其亲水性显著降低, 并且其具有更长的疏水碳链, 因此其水接触角减小较少, 亲水性较弱<sup>[22]</sup>。

这是因为 TEC 相较于 ATBC 具有亲水的羟基基团, 有利于增强材料表面与水的相互作用。而 ATBC 经过乙酰化后不含羟基基团, 其亲水性显著降低, 并且其具有更长的疏水碳链, 因此其水接触角减小较少, 亲水性较弱<sup>[22]</sup>。

## 2.7 熔体流动性

复合材料及其添加增塑剂 ATBC 及 TEC 后的熔融指数如图 7 所示, 增塑剂小分子渗入复合材料分子链之间, 扩大了分子链之间的间距, 削弱了分子链之间的相互作用力, 从而提高体系的流动性, 使熔融指数增大, 表明增塑剂的添加有助于进一步改善复合材料的熔体加工性能<sup>[23]</sup>。在相同添加量条件下, 相较于 ATBC, TEC 使复合材料表现出更低的熔体黏度; 同时, 添加 TEC 后的复合材料具有更高的结晶温度, 在加热过程中能够维持较长时间的熔融状态。因此, PPL-TEC<sub>1.5%</sub> 复合材料具有最大的熔融指数 (20.9 g/10 min), 其熔体加工性能更为优异。

## 2.8 水蒸气阻隔性能

ATBC 与 TEC 对复合材料薄膜的水蒸气阻隔性能的影响如图 8 所示。随着 ATBC 含量的增加, 复合材料薄膜的 WVTR 逐渐降低, 水蒸气阻隔性能逐渐增强; 而随着 TEC 含量的不断增加, 复合材料薄膜的 WVTR

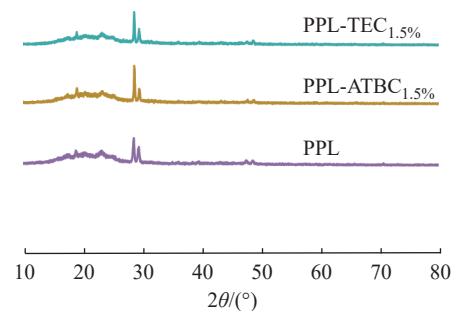


图 5 复合材料的 XRD 曲线

Fig. 5 XRD patterns of composites

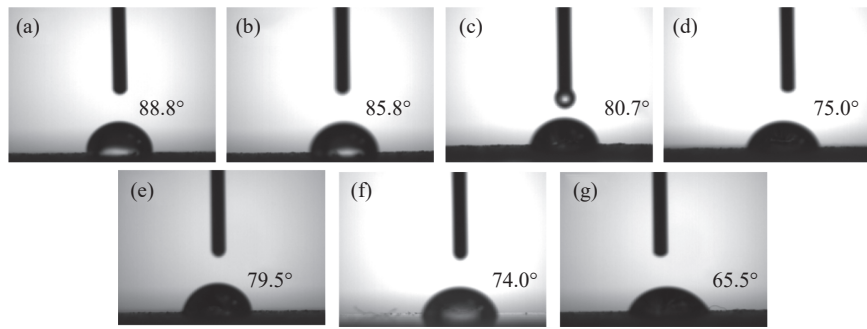
(a)PPL; (b)PPL-ATBC<sub>0.5%</sub>; (c)PPL-ATBC<sub>1.5%</sub>; (d)PPL-ATBC<sub>3%</sub>; (e)PPL-TEC<sub>0.5%</sub>; (f)PPL-TEC<sub>1.5%</sub>; (g)PPL-TEC<sub>3%</sub>

图 6 复合材料薄膜的水接触角

Fig. 6 Water contact angles of composite films

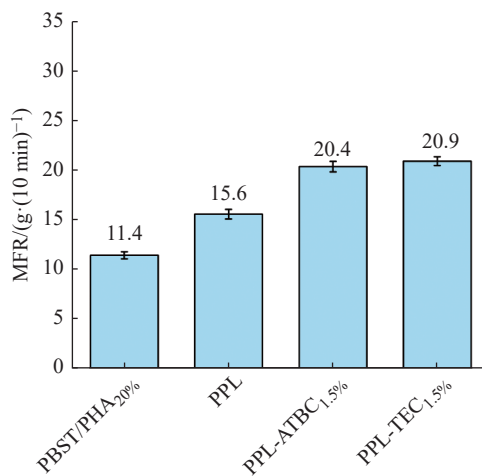


图 7 复合材料的熔融指数

Fig. 7 MFR of composites

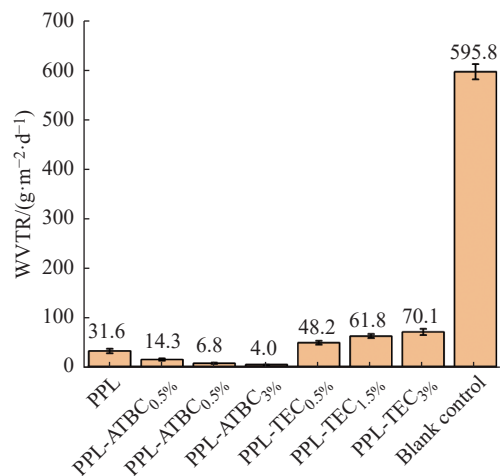


图 8 复合材料薄膜的水蒸气透过率

Fig. 8 Water vapor transmission rates of composite films

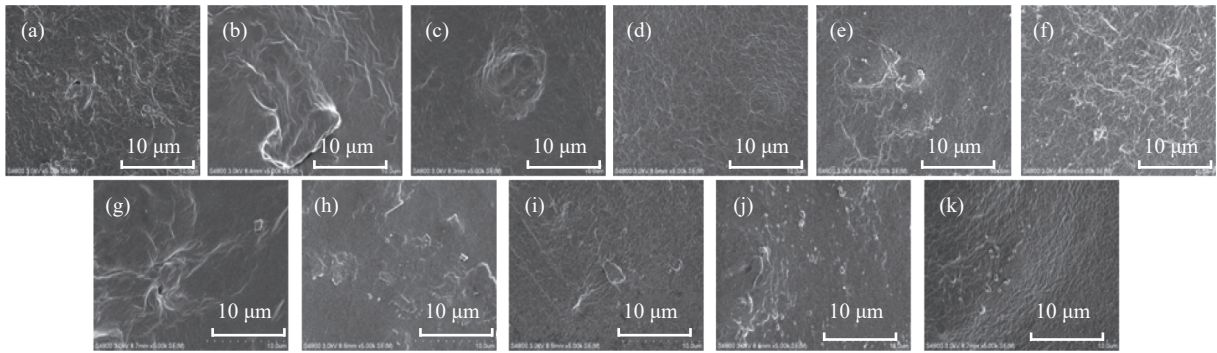
反而逐渐提高,水蒸气阻隔性能减弱。这可能由于 TEC 本身的亲水性使得水分子更容易进入复合材料内部,导致复合材料薄膜的水蒸气阻隔性能降低;相比之下,ATBC 经酰化处理分子中富含疏水基团,可有效阻碍水分子的扩散与渗透,因此显著提升了复合材料薄膜的水蒸气阻隔性能。

## 2.9 表面形貌分析

添加增塑剂前后 PPL 复合材料薄膜的表面微观形貌如图 9 所示。当少量添加 ATBC 或 TEC 时,复合材料薄膜表面逐渐变得光滑、平整,各相界面结合更加紧密。这表明 ATBC 和 TEC 能够促进复合材料的充分共混,发挥良好的增容作用,从而改善 PBST、PHA 与木质素之间的相容性。在高温共混过程中,增塑剂分子插入到聚合物分子之间,有利于其与基体材料形成更有效的相互作用<sup>[24]</sup>。随着 ATBC 及 TEC 含量的进一步增加,膜表面出现少量缺陷,这可能是由于增塑剂含量过高,复合材料薄膜在加工过程中熔体流动性过高,导致表面不均匀产生一定的缺陷,这也与复合材料力学性能的变化趋势相一致。

## 2.10 土壤降解性能

由复合材料薄膜在土壤中降解 30、60、120 d 后的质量损失率(图 10(a))可知,当添加少量增塑剂时,复合材料薄膜的质量损失率反而有所降低,降解过程受到一定程度的抑制。这可能是当增塑剂在复合材料内部少量且分布不均匀时,会对材料的降解通道和微生物侵蚀过程产生干扰,从而延缓复合材料薄膜的降解<sup>[25]</sup>。随着增塑剂质量分数的进一步增加,复合材料薄膜的质量损失率逐渐提高。ATBC 及 TEC 均为生物增塑剂,具备一定的降解能力,同时能够促进分子链的运动,有助于复合材料的降解。在相同添加量的条件下,添加 TEC 的复合材料薄膜相较于添加 ATBC 的复合材料薄膜具有更优异的土壤降解性能。这主要是由于 ATBC 疏水性较强,减少了复合材料薄膜与土壤中的水分子及微生物的接触,而 TEC 具有较强的亲水性,更容易吸收土壤中的水分及接触微生物,从而促进材料的降解。



(a)PPL; (b)PPL-ATBC<sub>0.5%</sub>; (c)PPL-ATBC<sub>1%</sub>; (d)PPL-ATBC<sub>1.5%</sub>; (e)PPL-ATBC<sub>2%</sub>; (f)PPL-ATBC<sub>3%</sub>; (g)PPL-TEC<sub>0.5%</sub>; (h)PPL-TEC<sub>1%</sub>; (i)PPL-TEC<sub>1.5%</sub>; (j)PPL-TEC<sub>2%</sub>; (k)PPL-TEC<sub>3%</sub>

图 9 复合材料薄膜的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of composite films

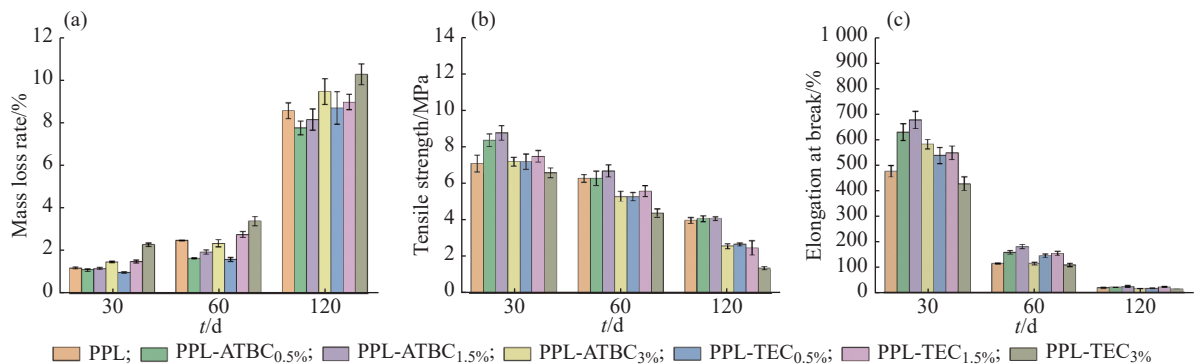


图 10 复合材料薄膜的(a)土壤降解失重率和(b, c)力学性能

Fig. 10 (a) Soil degradation mass loss rates and (b, c) mechanical properties of composite films

复合材料薄膜土壤降解后的力学性能变化如图 10(b, c)所示。随着降解时间的延长,添加增塑剂后的复合材料薄膜力学性能均明显下降。在降解 120 d 后,薄膜的断裂伸长率均降低至约 20%,表明材料韧性显著衰减。复合材料薄膜力学性能的变化趋势与其降解速率整体保持一致,增塑剂的引入使得材料在降解过程中力学性能衰减更加明显。

图 11 为复合材料薄膜在土壤中降解后的表面 SEM 图像。相较于未添加增塑剂的膜表面,在增塑剂质量分数较小的情况下,其膜表面没有产生明显的孔洞;随着增塑剂质量分数的提高,薄膜的降解程度加剧,膜表面出现明显的孔洞及裂缝。在土壤降解 30 d 甚至 60 d 之后,复合材料薄膜表面仍能保持较好的微观形貌,说明适量增塑剂的添加在一定程度上有助于延长复合材料薄膜的使用寿命。

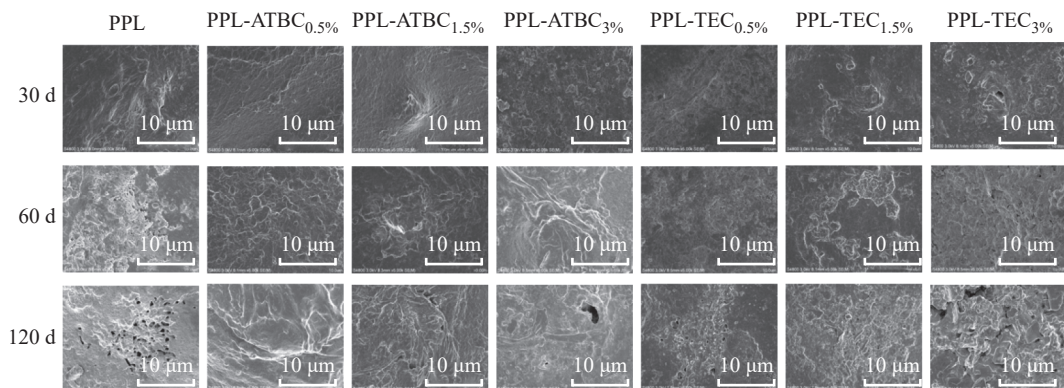


图 11 复合材料薄膜在土壤中降解后的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of composite films after soil degradation

### 3 结 论

(1)柠檬酸酯类增塑剂 ATBC 和 TEC 的引入能够显著改善 PPL 三元复合材料的力学性能,它们通过插入聚合物链间增加自由体积,并借助酯基与羟基形成的氢键作用抑制木质素团聚,从而显著改善 PPL 体系的界面结合状态与应力传递效率;增塑剂质量分数存在最佳窗口(1.5%),过量会因过度塑化削弱界面增强效果。

(2)ATBC 和 TEC 的添加使复合材料薄膜的热稳定性有所下降,但链段运动增强带来更好的熔体加工性与润湿性。ATBC 更利于提高复合材料薄膜的水蒸气阻隔性能,适合包装方向;而 TEC 的亲水性更强。

(3)低含量增塑剂因界面致密化减少缺陷,可能短期抑制降解;高含量则因亲水性增强、迁移/溶出诱发孔洞裂纹,使微生物侵入加快,导致质量损失与力学衰减显著加速;TEC 由于更易吸水,在同等添加量下对土壤降解的促进作用强于 ATBC,进一步验证了不同增塑剂对材料降解行为的调控作用。

#### 参考文献:

- [1] BOCQUE M, VOIRIN C, LAPINTE V, CAILLOL S, ROBIN J J. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2016, 54(1): 11-33.
- [2] VIEIRA M G A, SILVA M A D, SANTOS L O D, BEPPU M M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review [J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(3): 254-263.
- [3] MEKONNEN T, MUSSONE P, KHALIL H, BRESSLER D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(43): 13379-13398.
- [4] 沈一蕊, 沈曙光, 应佳颖, 张菁菁, 张皓荐, 周文斌, 魏猛, 蒋平平. 法规及政策对增塑剂市场的影响与未来发展趋势 [J]. *塑料助剂*, 2021(2): 1-13.  
SHEN Y R, SHEN S G, YING J Y, ZHANG J J, ZHANG H J, ZHOU W B, WEI M, JIANG P P. Current situation and prospect of plasticizers in China under the background of "list of priority controlled chemicals" [J]. *Plastic Additives*, 2021(2): 1-13.
- [5] 张文华, 吉丽娜, 冯靖, 刘言. 药包材相容性研究中邻苯二甲酸酯类增塑剂的安全性评估 [J]. *中国药学杂志*, 2023, 58(6): 533-536.  
ZHANG W H, JI L N, FENG J, LIU Y. Assessing safety of phthalate in the compatibility study between pharmaceutical packing materials and drugs [J]. *China Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2023, 58(6): 533-536.
- [6] ALHANISH A, GHALIA M A. Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review [J]. *Biotechnology Progress*, 2021, 37(6): 17.
- [7] 张丽. 柠檬酸酯类增塑剂的市场现状及前景 [J]. *塑料助剂*, 2008(1): 10-11, 21.  
ZHANG L. The present situation and prospect of citrate plasticizers [J]. *Plastic Additives*, 2008(1): 10-11, 21.
- [8] ARRIETA M P, FORTUNATI E, DOMINICI F, LÓPEZ J, KENNY J M. Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 121: 265-275.
- [9] HE Y S, YANG S D, ZHANG H, TIAN P, ZHANG J H. Robust polyvinyl alcohol with broad thermoplastic window enabled by controlled citrate-plasticizing adding ways [J]. *Polymer*, 2024, 296: 10.
- [10] 林锦辉, 司君栋, 张琰. PBST/PHA/木质素三元复合材料薄膜的制备及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2025, 38(4): 347-355.  
LIN J H, SI J D, ZHANG Y. Preparation and properties of PBST/PHA/lignin ternary composite films [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(4): 347-355.
- [11] PARIT M, JIANG Z H. Towards lignin derived thermoplastic polymers [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 3180-3197.
- [12] BERTELLA S, LUTERBACHER J S. Lignin functionalization for the production of novel materials [J]. *Trends in Chemistry*, 2020, 2(5): 440-453.
- [13] LI F X, XU X J, HAO Q H, LI Q B, YU J Y, CAO A M. Effects of comonomer sequential structure on thermal and crystallization behaviors of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate)s [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44(12): 1635-1644.
- [14] ZHOU X, HE T Z, JIANG Y K, CHANG S C, YU Y, FANG X C, ZHANG Y. A novel network-structured compatibilizer for improving the interfacial behavior of PBS/Lignin [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(25): 8592-8602.
- [15] 李晓梅, 周威, 王丹, 蒋涛. 增塑剂对聚乳酸性能影响的研究 [J]. *现代塑料加工应用*, 2008, 20(2): 41-44.

- LI X M, ZHOU W, WANG D, JIANG T. Effect of plasticizers on performance of PLA [J]. *Modern Plastic Processing Applications*, 2008, 20(2): 41-44.
- [16] XU L Q, ZHAO J J, QIAN S P, ZHU X D, TAKAHASHI J. Green-plasticized poly(lactic acid)/nanofibrillated cellulose biocomposites with high strength, good toughness and excellent heat resistance [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 203: 11.
- [17] 劳俊杰. 环保型丁腈橡胶基共混材料的制备和性能研究 [D]. 山东青岛: 青岛科技大学, 2014.
- LAO J J. Preparation and performance study of environmentally friendly nitrile rubber-based blends [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University of Science and Technology, 2014.
- [18] 杨晓宇, 任欢欢, 黄玉龙, 焦彩珍, 张继. 聚乙二醇改性聚乳酸/乙酰柠檬酸三丁酯复合薄膜的结构及性能 [J]. *中国塑料*, 2018, 32(7): 126-131.
- YANG X Y, REN H H, HUANG Y L, JIAO C Z, ZHANG J. Structure and properties of poly(lactic acid)/acetyl tributyl citrate blend films modified with poly(ethylene glycol) [J]. *China Plastic*, 2018, 32(7): 126-131.
- [19] LIU J Y, YUAN R, SANG Q, DANG L, GAO L, XU B H, XU S I. Effect of acetylated citrate plasticizer on mechanical properties of poly(vinyl chloride) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 295: 13.
- [20] 周威, 李晓梅, 蒋涛. PLA/ATBC 增塑改性体系结晶热性能及耐老化性能的研究 [J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2009, 31(4): 398-402.
- ZHOU W, LI X M, JIANG T. Research on the crystalline thermal properties and aging resistance of PLA/ATBC plasticized modification system [J]. *Journal of Hubei University (Natural Science Edition)*, 2009, 31(4): 398-402.
- [21] 李真, 杨柳, 孙浩霖, 江贵长. ATBC 含量对 PLA/PCL 复合包装膜性能的影响 [J]. *包装工程*, 2018, 39(11): 128-132.
- LI Z, YANG L, SUN H L, JIANG G C. The effect of ATBC content on the properties of PLA/PCL composite packaging films [J]. *Packaging Engineering*, 2018, 39(11): 128-132.
- [22] 陈其祥, 桂宗彦, 程树军, 陆冲, 梅常春. 柠檬酸酯增塑聚乳酸薄膜的透湿性和亲水性 [J]. *塑料*, 2011, 40(2): 77-80.
- CHEN Q X, GUI Z Y, CHENG S J, LU C, MEI C C. Moisture permeability and hydrophilicity of citric acid ester plasticized polylactic acid films [J]. *Plastic*, 2011, 40(2): 77-80.
- [23] 蔡垚, 吴红枚, 刘武. 柠檬酸酯类、环氧大豆油类增塑剂改性聚乳酸进展 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(5): 160-165.
- CAI Y, WU H M, LIU W. Progress in modifying polylactic acid with citrate esters and epoxy soybean oil-based plasticizers [J]. *Engineering Plastics Applications*, 2020, 48(5): 160-165.
- [24] 周威, 李晓梅, 蒋涛. 增塑剂 ATBC 对聚乳酸膜性能的影响 [J]. *塑料助剂*, 2008(2): 43-47.
- ZHOU W, LI X M, JIANG T. The effect of plasticizer ATBC on the properties of polylactic acid films. [J]. *Plastic Additives*, 2008(2): 43-47.
- [25] WANG J H, TIAN Y C, ZHOU B. Degradation and stabilization of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/polyhydroxyalkanoate biodegradable mulch films under different aging tests [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(4): 1366-1379.

(责任编辑: 王吉晶)