http://pmse.scu.edu.cn

松香代替部分甘油与纤维素纳米晶协同改性聚乙烯醇/热塑性淀粉可降解材料

杨文渊，何牧真，胡圣飞

（湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室 新材料与绿色制造人才引进创新示范基地，湖北 武汉 430068）

摘要：以聚乙烯醇(PVA)/热塑性淀粉(TPS)为基体，通过添加松香代替部分甘油并与纤维素纳米晶（CNC）协同制备了PVA/TPS/松香/CNC材料。研究了松香和CNC对PVA/TPS材料力学性能的影响。结果表明，添加了松香的PVA/TPS复合体系其结晶度显著提高，从21.2%提高到27.5%。通过旋转流变仪发现松香与CNC均可提高PVA/TPS复合体系的黏度，红外分析证实松香与PVA/TPS材料发生了酯化反应，而CNC与PVA/TPS材料产生了氢键。扫描电镜结果显示松香和CNC的加入能有效地促进PVA/TPS的分散相分散更加均匀。PVA/TPS/松香与PVA/TPS/松香/CNC体系的拉伸强度比PVA/TPS分别提高了20%与22%。

关键词：聚乙烯醇；松香；纤维素纳米晶；热塑性淀粉

中图分类号：TB383.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）11-0040-10

聚乙烯醇（PVA）是一种最常见的生物可降解聚合物，由于其良好的成膜性、环境友好性和力学性能，被广泛应用于包装膜的制备[1,2]。但仅由PVA组成的薄膜成本较高，力学性能不足[3]。为了克服纯PVA薄膜的缺点，将其与其它聚合物复合是一种常见的办法。热塑性淀粉（TPS）是一种可再生的生物降解聚合物，具有低成本、快速生物降解的特性，已广泛应用于开发环保材料[4]。许多研究表明，将TPS与PVA共混可以制成一种更经济的复合体系，具有令人满意的生物降解率[5,6]。然而，PVA/TPS薄膜的主要缺点是其力学性能和耐水性能较差，研究表明缺陷产生的原因主要是PVA/TPS薄膜的相容性存在问题[7,8]。在此背景下，人们开发了许多不同的技术来增强PVA/TPS薄膜的相容性。

Kochkina等[9]发现，将二氧化钛纳米纤维掺入PVA/淀粉（ST）薄膜中，增强了共混组分的相容性，并显著提高了纳米复合体系的力学性能和疏水性能。Zhang等[10]报道，在TPS基体中加入松香颗粒，提高了共混复合体系的耐水性和力学性能，证明松香能够提高TPS的结晶性能。Lee等[11]开发了纤维素纳米晶（CNC）为PVA/ST共混物的增强剂，PVA的非晶态聚合物链富含羟基，可以与CNC的高结晶亲水表面相互作用形成强氢键。由此制备与PVA/ST膜相比具有更高拉伸强度、疏水性能的纳米复合膜。除上述材料之外，碳纳米管、纤维素纳米纤维（NFC）和甲壳素等增强剂的组合已被证明可以改善低力学强度PVA的力学和物理性能[12,13]。

目前对PVA/TPS改性主要采用甘油和水来增塑，复合体系力学性能普遍不高，有关松香和CNC协同改性PVA/TPS的还少见报道。本文以松香和CNC为增强相，探究了松香、CNC含量对PVA/TPS材料的力学性能、结晶性能、流变性能及亲水性能的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0222
收稿日期：2023-11-24
基金项目：湖北省重点研发计划（2021BGD018）
通讯联系人：胡圣飞，主要从事聚合物轻量化与功能化研究，E-mail: hghsf@163.com

影响,以期达到改善PVA/TPS力学性能的目的。

1　实验部分

1.1　实验材料

PVA:型号1788,聚合度2400,醇解度88%(摩尔分数),上海福思春化工科技有限公司;玉米淀粉:食品级,郑州佳捷化工产品有限公司;甘油:工业级,国药集团化学试剂有限公司;松香:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;CNC:密度1.05 g/cm^3,平均粒径为宽度4~5 nm、长度50~500 nm,开翊新材料科技(上海)有限公司。

1.2　PVA/TPS/CNC/松香复合体系的制备

将淀粉和PVA放于烘箱内在60 ℃干燥24 h备用。在60 ℃加热条件下将松香溶于甘油中制备复合塑化剂(其中松香的质量分数分别是1%,2%和3%),即用松香代替部分甘油。

1.2.1　塑化PVA的制备:称取50 g PVA和15 g不同松香含量的复合塑化剂,放入高速多功能混合机中,于室温混合8 min。制备不同松香含量的塑化PVA,将混合物放入密封袋内放置24 h备用。

1.2.2　TPS的制备:称取50 g淀粉和10 g不同松香含量复合塑化剂,放入高速多功能混合机中,于室温混合8 min。制备不同松香含量的TPS,将混合物放入密封袋内放置24 h备用。

1.2.3　PVA/TPS/松香的制备:取上述制备的TPS和塑化PVA组合,在150 ℃经过密炼机密炼。制备PVA/TPS/松香复合体系,所得复合体系分别标记为PVA/TPS/松香(0%)、PVA/TPS/松香(1%)、PVA/TPS/松香(2%)和PVA/TPS/松香(3%)。

1.2.4　PVA/TPS/松香/CNC的制备:选择PVA/TPS/松香(2%)的体系加入不同含量的CNC,经密炼机制备5组试样,PVA/TPS/松香/CNC(0%)、PVA/TPS/松香/CNC(0.3%)、PVA/TPS/松香/CNC(1%)、PVA/TPS/松香/CNC(1.5%)和PVA/TPS/松香/CNC(2%)。

1.3　测试与表征

1.3.1　热性能分析:将5~10 mg样品放入不锈钢坩埚密封后,采用差示扫描量热法(DSC,德国耐驰DSC 214)对样品进行DSC分析并计算结晶度。在氮气气氛中,气体的流动速率为60 mL/min,首先以10 ℃/min的速率自40 ℃升温至200 ℃,以消除热历史,然后以10 ℃/min的速率降温至40 ℃,最后以10 ℃/min的速率升温至200 ℃,记录试样的二次升温曲线,并计算样品的结晶度。结晶度的计算公式为

$$X_c=\Delta H_f/\Delta H_f^0 \quad (1)$$

式中:X_c——样品的结晶度,%;ΔH_f——试样的熔融热焓,J/g;ΔH_f^0——试样100%结晶时的熔融热焓。100%结晶PVA的熔融热焓值(ΔH_{fp}^0)为168 J/g,100%结晶TPS的熔融热焓值(ΔH_{fs}^0)为10.77 J/g[12]。测试样品中PVA与TPS配比为1:1,因此,式中ΔH_f^0可按照式(2)计算

$$\Delta H_f^0=\Phi_p\times\Delta H_{fp}^0+\Phi_s\times\Delta H_{fs}^0 \quad (2)$$

式中:Φ_p和Φ_s——分别为PVA和TPS的质量分数。

1.3.2　结晶结构表征:采用X射线衍射仪(XRD,Empyrean帕纳科仪器公司)对样品的晶体结构进行测试。将测试样品用双面胶带贴在玻璃模具槽的表面,并直接照射。射线源为Cu Kα,扫描角度范围为5°~40°。

1.3.3　红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR,Tensor II型,德国Bruker)分析松香和CNC加入前后PVA/TPS基体的结构变化情况。设置测试模式为透射模式,分辨率为4 cm^{-1},扫描数为32,波数范围设置为400~4000 cm^{-1}。

1.3.4　流变性能测试:采用旋转流变仪(德国哈克MARS60),间隙为1 mm,在170 ℃,于0.1~100 Hz的剪切频率下进行动态剪切,为了设置频率扫描测量的应变,在1 rad/s的频率下进行动态应变扫描。然后,选择1%的应变作为频率扫描测量的设定应变。

1.3.5　扫描电镜分析:采用日本JEOL公司的JSM-6390LU型扫描电子显微镜(SEM)对试样的拉伸断面进行表征。样品经液氮淬断后,用导电胶黏贴到样品台,并采用真空镀膜仪对其进行镀金处理,在5 kV加速电压下观察并拍摄样品的微观结构。

1.3.6　力学性能测试:采用万能试验机按照国标GB13022-91进行拉伸强度和断裂伸长率测试。将试样裁成标准哑铃型小样条,设置拉伸速度为50 mm/min,每组测试5个,最终结果取平均值。

1.3.7　接触角分析:使用接触角分析仪(POWEREACH JC2000D,上海中晨数字技术设备有限公司)分析试样的表面水润湿性。将1滴水滴

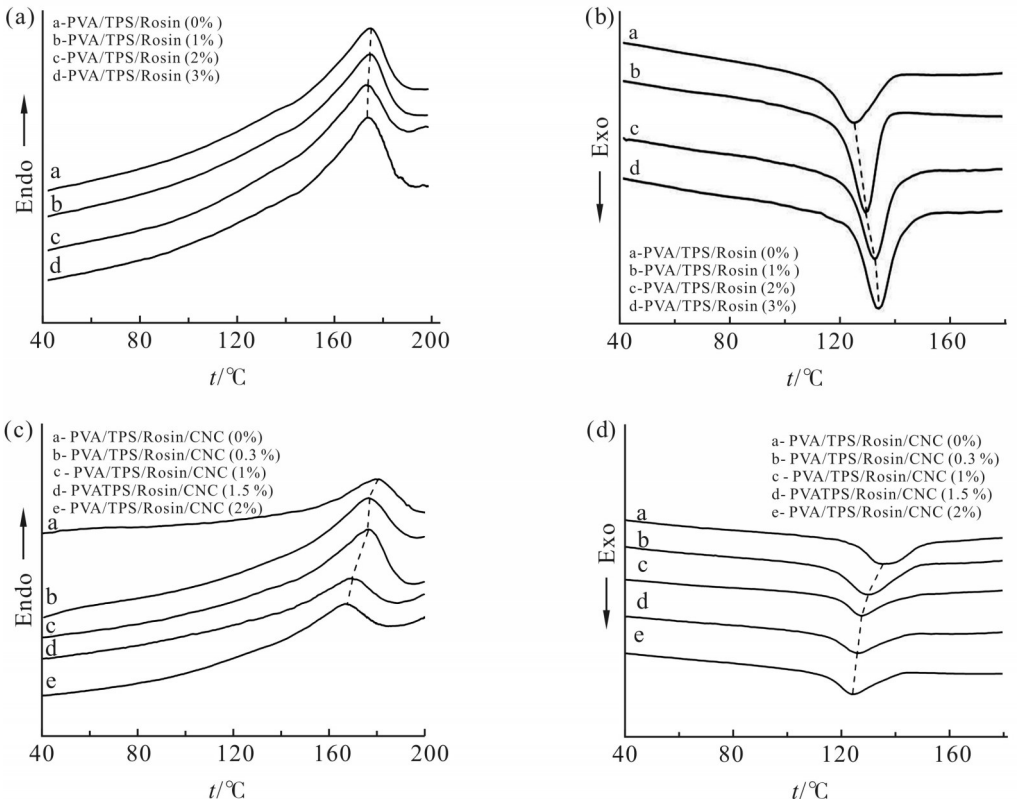


Fig. 1 DSC curves of PVA/TPS with different rosin contents ((a): temperature rise curves; (b): cooling curves); DSC curves of PVA/TPS/rosin(2%) with different cellulose nanocrystalline contents ((c): temperature rise curves; (d): cooling curves)

Tab. 1 T_c, T_m and crystallinity tables for PVA/TPS with different rosin contents and PVA/TPS/rosin(2%) with different CNC contents

Contents	T_c/℃	T_m/℃	ΔH_f/(J·g^{-1})	X_c/%
PVA/TPS/rosin(0%)	125.1	175.1	10.6	11.9
PVA/TPS/rosin(1%)	128.9	174.7	14.4	16.1
PVA/TPS/rosin(2%)	132.1	174.0	15.2	17.0
PVA/TPS/rosin(3%)	132.9	173.9	16.0	17.9
PVA/TPS/rosin/CNC(0%)	134.8	179.7	17.0	19.1
PVA/TPS/rosin/CNC(0.3%)	130.0	176.0	16.4	18.3
PVA/TPS/rosin/CNC(1%)	127.0	175.9	13.2	14.7
PVA/TPS/rosin/CNC(1.5%)	126.0	169.0	11.4	12.8
PVA/TPS/rosin/CNC(2%)	124.5	166.2	8.6	9.6

在样品上，经过30 s后使用软件测量其入射角。接触角测试结果是通过对5个独立测试样本取平均值获得的。

2 结果与讨论

2.1 松香和CNC含量对PVA/TPS结晶性能的影响

松香替代部分甘油对PVA/TPS体系结晶性能的影响如Fig.1所示。Fig.1(a)可以看出，随着松香的加入熔融温度发生了变化，当松香的添加量为2%时T_m达到最小值。从Tab.1可以看出，此时PVA/TPS材料的T_m从175.1 ℃降低到174.0 ℃，这可能是由于松香的加入使得PVA与TPS在更低的温度下进入熔融状

态，降低了结晶的完整度。Fig.1(b)可以观察到,随着松香含量的增加T_c峰的位置（结晶温度）也出现了向高温方向移动的趋势。这是由于松香在PVA/TPS体系中作为成核剂，提供了成核位点，促进了结晶生长，有助于PVA/TPS材料的结晶，使材料的结晶度增加。

添加CNC的复合体系其DSC测试结果如Fig.1(c)和Fig.1(d)所示。结合Tab.1可以看到，CNC的质量分数在0.3%时，相较于未添加CNC的PVA/TPS材料，其T_m和T_c分别从134.8 ℃，179.7 ℃降低到了130.0 ℃，176.0 ℃，这可能是由于CNC在PVA/TPS材料中的良好混溶性和对PVA/TPS材料的结晶性有干扰有关[12]。随着CNC含量的增加，材料的T_m和T_c呈降低的趋势，当质量分数为2%时，整个体系的T_m和T_c达到最小，分别为124.50 ℃和166.2 ℃。

通过式(2)计算得到ΔH_f^0=89.385 J/g，根据式(1)计算不同结晶度如Tab.1所示。可以看到，松香的加入促进了PVA/TPS材料的结晶度，CNC的添加降低了PVA/TPS材料的结晶度。

Fig.2为PVA/TPS/松香和PVA/TPS/松香/CNC体系的XRD图。从Fig.2(a)可以看到，松香的特征峰为2θ=15.55°，PVA/TPS材料的特征峰分别为19.47°和22.54°。随着松香含量的增加，2θ=15.5°峰消失，表明松香与PVA/TPS发生反应，根据陈翠兰等[14]的结晶度计算方法，通过MDI Jade软件计算结果如Tab.2所示。松香加入后体系的结晶度从21.2%提升到了27.5%，这可能是由于PVA/TPS添加松香后，松香也起到对PVA和TPS的成核作用，促进了PVA/TPS的成核。而后随着松香含量的进一步增加，PVA/TPS材料的结晶度得到提高，结晶更加完善[13]。结合Fig.2(b)与Tab.2观察到，随着CNC含量的增加,PVA/TPS/松香(2%)的特征峰（2θ=22.28°）的峰强度减弱，这可能是由于CNC的含量增加使得材料的结晶度降低，这与Tab.1中的结晶度计算以及之前的DSC结果相对应。

Tab. 2 Crystallinity of PVA/TPS with different rosin contents and PVA/TPS/rosin(2%) with different CNC contents

Contents	X_c/%
PVA/TPS/rosin(0%)	21.2
PVA/TPS/rosin(1%)	24.2
PVA/TPS/rosin(2%)	26.1
PVA/TPS/rosin(3%)	27.5
PVA/TPS/rosin/CNC(0%)	21.2
PVA/TPS/rosin/CNC(0.3%)	20.2
PVA/TPS/rosin/CNC(1%)	19.9
PVA/TPS/rosin/CNC(1.5%)	13.9
PVA/TPS/rosin/CNC(2%)	10.5

2.2　松香和CNC对PVA/TPS体系的反应原理

Fig.3是PVA/TPS/松香的红外光谱图，从Fig.3(A)可以看到，3000~3500 cm^{-1}的峰是—OH基团的拉伸振动产生的，2930 cm^{-1}的峰值与C—H的拉伸振动有关[15]。约1420 cm^{-1}处的峰是O—H键，1155 cm^{-1}和1005 cm^{-1}的峰是TPS的脱水葡糖糖环中相关的C—O键的拉伸振动产生[16]。对纯松香的FT-IR光谱分析，在大约2956 cm^{-1}，2867 cm^{-1}和1384 cm^{-1}处的吸收峰是松香中CH_3的拉伸和弯曲振动，1700 cm^{-1}和

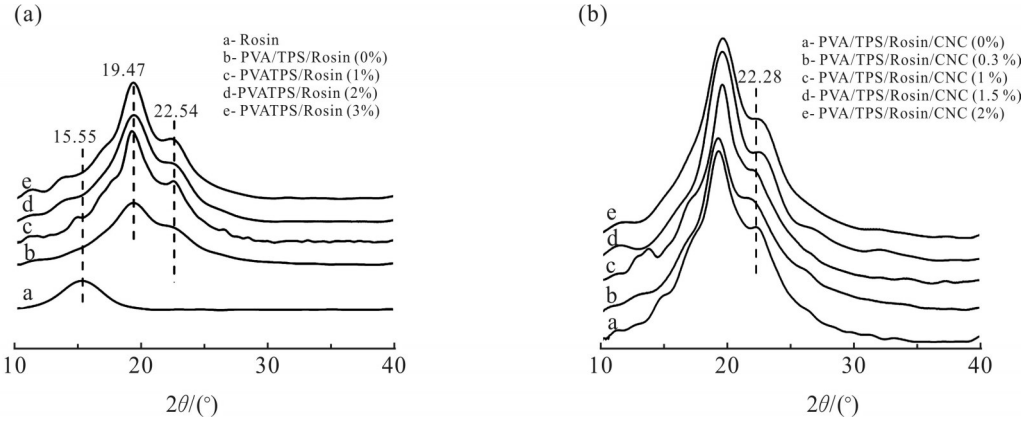


Fig. 2 (a) XRD patterns of PVA/TPS/rosin and different rosin modifications; (b)XRD patterns of PVA/TPS/rosin(2%) and different CNC modifications

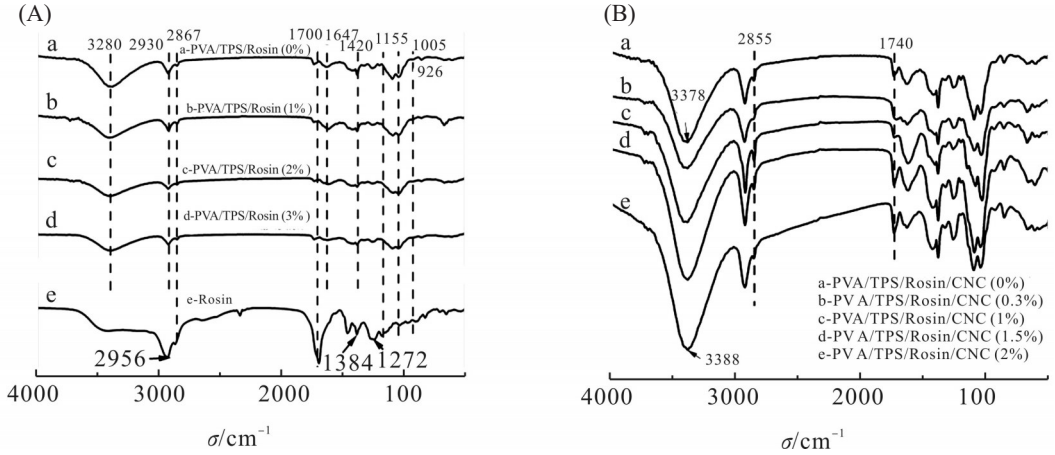


Fig. 3 (A) Infrared spectra of rosin, PVA/TPS and rosin modified PVA/TPS; (B) infrared spectra of PVA/TPS/ rosin (2%) with different CNC contents

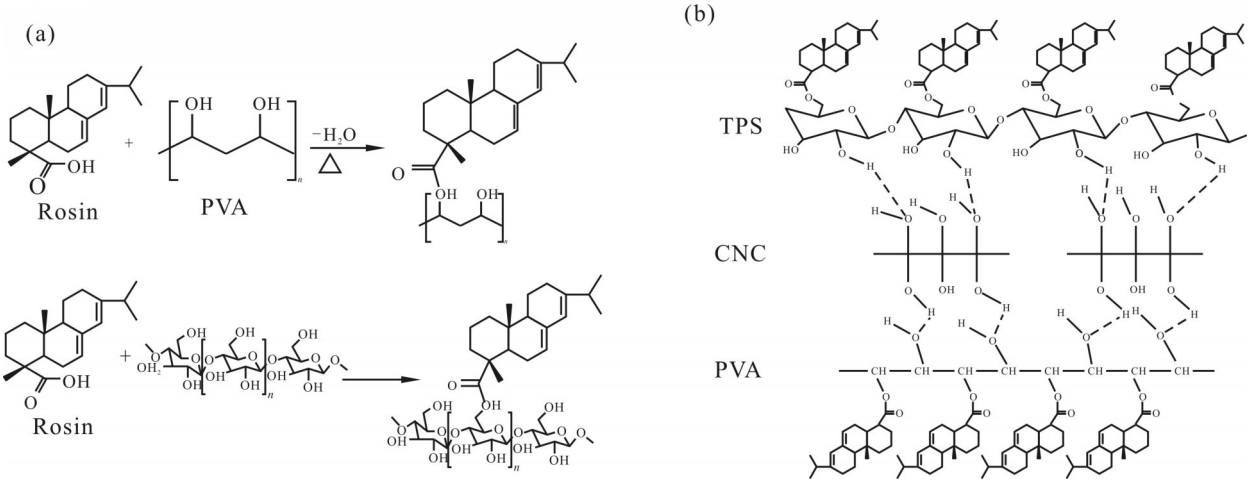


Fig. 4 (a) Principle of enhanced modification of rosin to PVA/TPS; (b) principle of CNC response enhancement to PVA/TPS/rosin

1272 cm^{-1}处的吸收峰与C=O和C—O的拉伸振动有关[17]。理论上，PVA/TPS/松香是通过PVA/TPS上的—OH基团和松香的—COOH基团之间的化学反应形成的酯基来进行的，如Fig.4(a)所示。对于PVA/TPS/松香，由于松香的CH_3和C=O拉伸振动，在2867 cm^{-1}和1700 cm^{-1}处出现了新的谱带。除此之外，PVA/TPS和PVA/TPS/松香在2930 cm^{-1}处的—CH拉伸振动强度相似，PVA/TPS/松香在约3280 cm^{-1}处的—OH拉伸强度弱于PVA/TPS，表明PVA/TPS中的—OH与松香羧酸发生反应[18]。

Fig.3(B)是CNC加入到PVA/TPS/松香体系中后红外光谱图，可以发现，随着CNC的含量增加，C=O伸缩产生的1740 cm^{-1}的峰和由—CH_2的对称伸缩产生的2855 cm^{-1}的峰，随着CNC的含量增加，强度增加。这表明CNC的添加有助于松香更好地与PVA/TPS发生酯化反应。—OH基团的拉伸振动带从3378 cm^{-1}移动到了更高的波数3388 cm^{-1}，即发生了蓝移，这种偏移是由于不同的化学物质引起的一种现象，这与特定的分子相互作用有关，可能是由于CNC与PVA/TPS形成了氢键[19]，具体原理如Fig.4(b)所示。TPS和PVA侧链的羟基与CNC侧链上的羟基产生氢键。

2.3 松香和CNC含量对PVA/TPS流变性能的影响

松香和CNC对PVA/TPS材料流变性能的影响如Fig.5所示，Fig.5(a)和Fig.5(b)分别为不同松香、CNC的含量对PVA/TPS材料复数黏度的影响，Fig.5(a)可以观察到，随着松香含量增加体系的黏度上升，这可能是松香与PVA/TPS反应生成酯基，增加了分

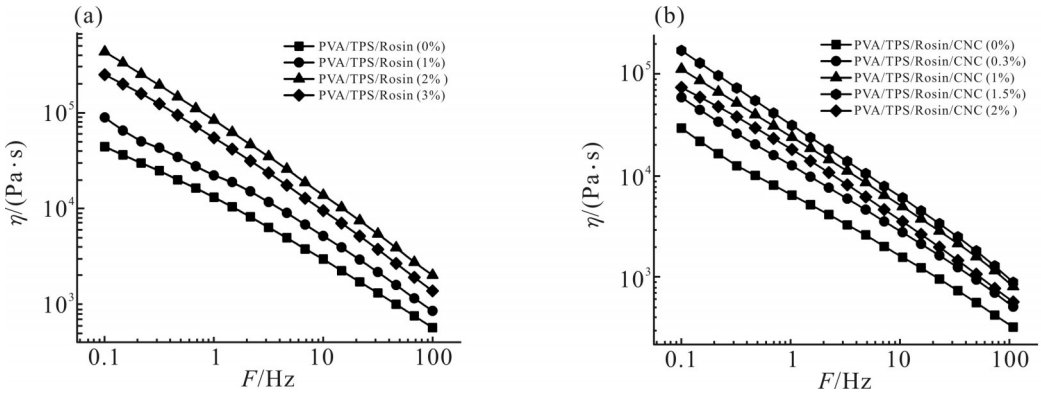


Fig. 5 (a) Complex viscosity of PVA/TPS modified with different rosin contents; (b) complex viscosity of PVA/TPS/rosin (2%) with different CNC contents

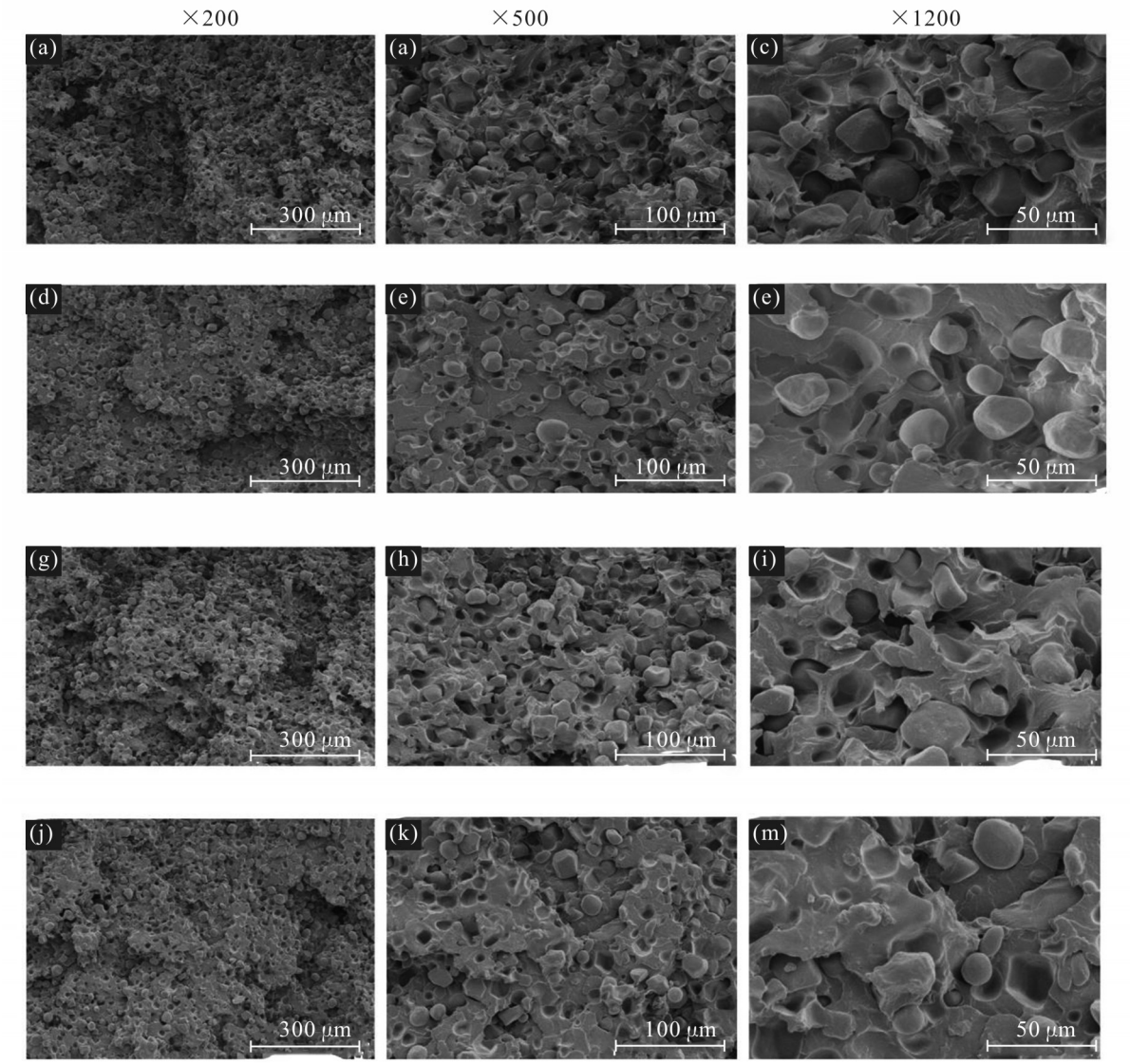


Fig. 6 SEM image of the samples: PVA/TPS (a:×200; b:×500; c:×1200); PVA/TPS/rosin(1%) (d:×200; e:×500; f:×1200); PVA/TPS/rosin(2%) (g:×200; h:×500; i:×1200); PVA/TPS/rosin(3%) (j:×200; k:×500; m:×1200)

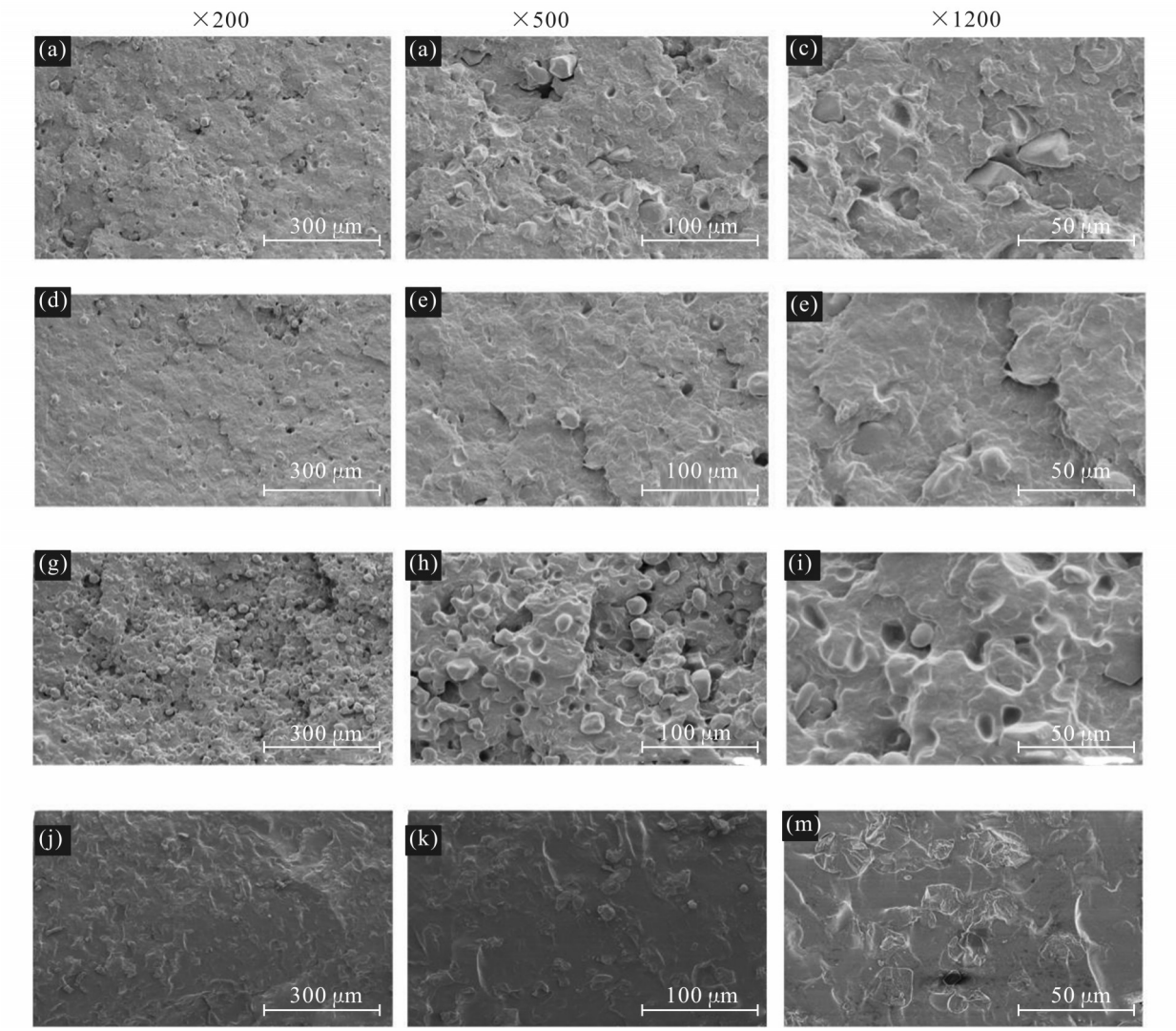


Fig. 7 SEM image of the samples: PVA/TPS/rosin/CNC(0.3%) (a:×200; b:×500; c:×1200); PVA/TPS/ rosin/CNC(1%) (d:×200; e:×500; f:×1200); PVA/TPS/rosin/CNC(1.5%) (g:×200; h:×500; i:×1200); PVA/TPS/ rosin/CNC(2%) (j:×200; k:×500; m:×1200)

子链的长度，使得分子链更容易缠结，提高了体系的黏度。由Fig.5(a)可以观察到在松香质量分数为2%时，体系的黏度达到了最大值。Fig.5(b)可以观察到，不同的CNC的含量也使得PVA/TPS/松香(2%)材料的复数黏度升高，其原因是CNC的加入使得其与PVA和TPS形成了氢键，体系分子链的运动受限，进而提高了体系黏度。由Fig.5(b)也可以观察到，当CNC质量分数为1.5%时，整个体系的黏度达到了最大值。

2.4 松香和CNC含量对PVA/TPS形貌的影响

Fig.6是不同松香含量的PVA/TPS的SEM图。未添加松香的PVA/TPS的横截面比松香改性的PVA/TPS更加光滑，通过Fig.6(a~c)与Fig.6(d~f)对比，观察到1%松香的PVA/TPS的横截面与不含松香的PVA/TPS的横截面积相似，表明少量添加的松香对PVA/TPS材料的形貌没有明显的影响。从Fig.6(g~i)和Fig.6(j, k, m)可以看出，当松香的质量分数为2%和3%时，材料SEM断面更加粗糙。通过Fig.6(f, i, m)在1200的放大倍数下观察这种情况更加清晰。这可能是由于甘油的含量随着松香含量的增加而降低，更多的未被完全塑化的TPS颗粒会与松香反应进而使得横截面出现球形“液滴”，并且这种现象随着松香含量的增加而变得更加明显[18]。

Fig.7是不同CNC含量的PVA/TPS/松香(2%)的

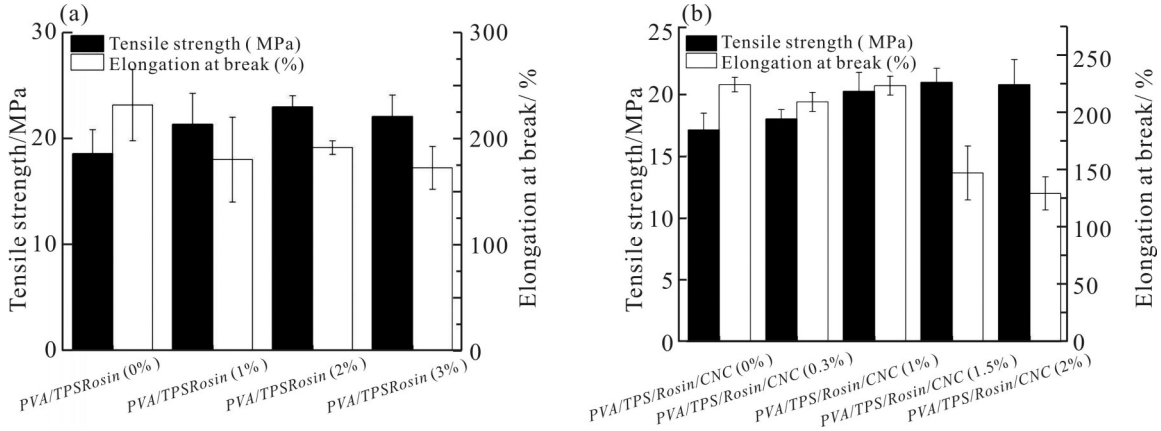


Fig. 8 (a) Tensile strength and elongation at break of PVA/TPS modified with different rosin contents; (b) tensile strength and elongation at break of PVA/TPS/rosin(2%) with different CNC contents

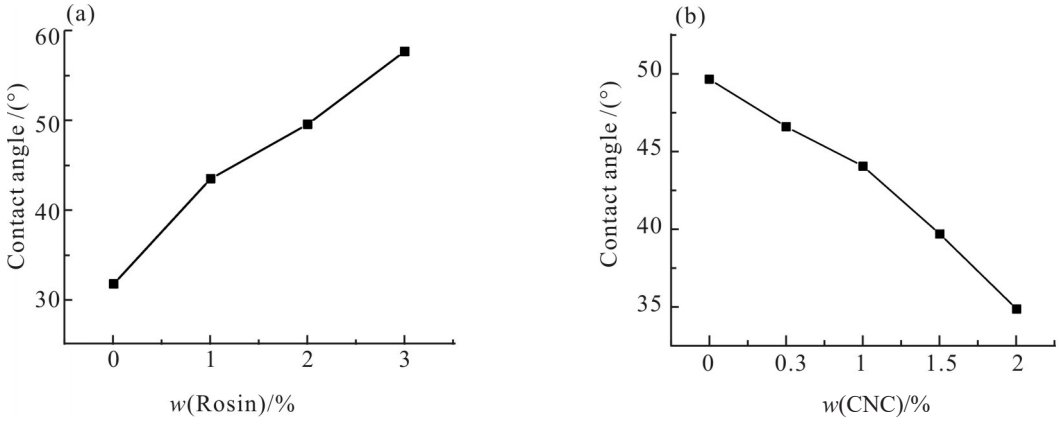


Fig. 9 (a) Water contact angle of PVA/TPS modified with different rosin contents; (b) water contact angle of PVA/TPS/rosin(2%) with different CNC contents

SEM 图，从 Fig.7(c, f, i, m) CNC 不同的含量对材料 PVA/TPS/松香(2%)的断面影响是随着含量的增加断面分散相逐渐趋向均匀。产生这种现象的原因是 CNC 作为一种纳米级别的填料对界面的改善有明显的作用[12]。

2.5　松香和CNC含量对PVA/TPS力学性能的影响

Fig.8(a)是不同含量的松香对 PVA/TPS 体系的拉伸强度和断裂伸长率的影响。随着松香含量的增加，PVA/TPS/松香材料的拉伸强度出现了先增大后减小的趋势，当松香质量分数为 2%时，PVA/TPS/松香材料的拉伸性能达到最大 22.1 MPa，相较于没有添加松香的 PVA/TPS 材料的 18.53 MPa 提高了 20%。这是由于一方面松香作为一种刚性物质，其分子式所含有的环状结构作为刚性基团通过填充提升了材料的拉伸强度，并且使得材料的断裂伸长率下降[20]；另一方面松香促进了 PVA/TPS 的结晶使得 PVA/TPS 材料的结晶度得到了提升，进而提高了复合体系的拉伸强度。

从 Fig.8(b)可以看到，在 PVA/TPS/松香(2%)复合体系中加入 CNC 后，复合体系拉伸强度也出现了先升高后降低的现象，随着 CNC 的含量增加，复合材料体系的拉伸强度由 17.03 MPa 增加到 20.86 MPa，提升了 22%。这可能是因为 CNC 与 PVA，TPS 的羟基之间形成了氢键，增加了各分子之间的作用力，提升材料的拉伸强度。

2.6　松香和CNC含量对PVA/TPS亲水性能的影响

Fig.9 是 PVA/TPS/松香体系接触角随松香含量变化图。从 Fig.9(a)可以看到，随着松香含量的增加，PVA/TPS/松香的亲水性能下降，未添加松香的 PVA/TPS 材料的接触角 31.78°，当添加 1%松香时，接触角增加到 43.53°。而随着松香含量的增加接触角上升到了 57.74°。这表明随着松香含量的增加材料

的亲水性能呈现下降趋势。这是由于随着松香的添加，一方面，松香上面的羧酸基团与PVA和TPS的羟基发生酯化反应生成疏水的酯基，减少了亲水基团羟基的数量[19]；另一方面松香的加入促进了PVA/TPS材料的结晶能力，结晶更加的完善，从而使得晶体排列更加的规整、致密，影响了材料的亲水性能。

从Fig.9(b)可以看到，CNC的加入使得PVA/TPS/松香材料的亲水能力表现出上升的趋势，未添加CNC的复合体系接触角49.61°，当添加0.3%CNC时，接触角降低到46.55°，而随着CNC含量的增加，接触角下降到了34.79°。出现这种下降趋势的原因是CNC作为一种含有多羟基官能团的纳米填料，其多羟基的性质使得PVA/TPS/松香的亲水基团增多，从而提高了材料的亲水性能。

3 结论

松香代替部分甘油添加于PVA/TPS体系中能与PVA和TPS发生酯化，而CNC与PVA/TPS材料能形成氢键，复合体系黏度升高，结晶度从21.2%提高到27.5%。PVA/TPS中引入松香材料的耐水性能也得到了提升，接触角从31.78°提高到57.74°。同时，通过松香与CNC协同对PVA/TPS材料进行改性可以有效提高复合体系拉伸强度，其中PVA/TPS/松香与PVA/TPS/松香/CNC体系的拉伸强度比PVA/TPS分别提高了20%与22%。即松香和CNC改性PVA/TPS材料在包装材料、生物医学和可生物降解塑料方面具有潜在的应用前景。

参考文献：

[1] Dai Y, Tang Q, Zhang Z, *et al*. Enhanced mechanical, thermal, and UV- shielding properties of poly (vinyl alcohol)/metal–organic framework nanocomposites[J]. RSC Advances, 2018, 8: 38681-38688.

[2] Zhang Z, Chen K, Tang Q, *et al*. Hydrogen-bonding assembly of heteropolyacid and poly (vinyl alcohol) for strong, flexible, and transparent UV-protective films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48813.

[3] Zhang Z, Chen K, Tang Q, *et al*. Hydrogen-bonding assembly of heteropolyacid and poly (vinyl alcohol) for strong, flexible, and transparent UV-protective films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48813.

[4] Chen C, Zong L, Wang J, *et al*. Microfibrillated cellulose reinforced starch/polyvinyl alcohol antimicrobial active films with controlled release behavior of cinnamaldehyde[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 118448.

[5] Tanwar R, Gupta V, Kumar P, *et al*. Development and characterization of PVA- starch incorporated with coconut shell extract and sepiolite clay as an antioxidant film for active food packaging applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 185: 451-461.

[6] Mittal A, Garg S, Kohli D, *et al*. Effect of cross linking of PVA/starch and reinforcement of modified barley husk on the properties of composite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 926-938.

[7] Da Roz A L, Zambon M D, Curvelo A A S, *et al*. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties[J]. Industrial Crops and Products, 2011, 33: 152-157.

[8] Das A, Uppaluri R, Das C. Feasibility of poly- vinyl alcohol/starch/glycerol/citric acid composite films for wound dressing applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 998-1007.

[9] Kochkina N E, Butikova O A. Effect of fibrous TiO_2 filler on the structural, mechanical, barrier and optical characteristics of biodegradable maize starch/PVA composite films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 431-439.

[10] Peng Y, Zha D, Bin G, *et al*. Effect of wheat straw oxidation on thermoplastic starch composites: mechanical, thermal, and rheological process behaviors[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020, 33: 646-658.

[11] Lee S, Zhang M, Wang G, *et al*. Characterization of polyvinyl alcohol/starch composite films incorporated with p- coumaric acid modified chitosan and chitosan nanoparticles: a comparative study[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117930.

[12] Ben Shalom T, Nevo Y, Leibler D, *et al*. Cellulose nanocrystals (CNCs) induced crystallization of polyvinyl alcohol (PVA) super performing nanocomposite films[J]. Macromolecular Bioscience, 2019, 19: 1800347.

[13] Gamarano D S, Pereira I M, da Silva M C, *et al*. Crystal structure transformations in extruded starch plasticized with glycerol and urea[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77: 4971-4992.

[14] 陈翠兰, 张本山, 陈福泉. 淀粉结晶度计算的新方法[J]. 食品科学, 2011, 32(9): 68-71.
Chen C L, Zhang B S, Chen F Q. A new method for calculating starch crystallinity[J]. Food Science, 2011, 32(9): 68-71.

[15] Ilyas R A, Sapuan S M, Ishak M R, *et al*. Development and characterization of sugar palm nanocrystalline cellulose reinforced sugar palm starch bionanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 202: 186-202.

[16] Kaewtatip K, Thongmee J. Effect of kraft lignin and esterified lignin on the properties of thermoplastic starch[J]. Materials & Design, 2013, 49: 701-704.

[17] Kanerva M, Puolakka A, Takala T M, *et al*. Antibacterial polymer fibres by rosin compounding and melt- spinning[J]. Materials Today Communications, 2019, 20: 100527.

[18] Zhang X, Ma H, Qin W, *et al*. Antimicrobial and improved performance of biodegradable thermoplastic starch by using natural rosin to replace part of glycerol[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 178: 114613.

[19] Popescu M C. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 101: 783-790.

[20] Wokadala O C, Emmambux N M, Ray S S. Inducing PLA/starch compatibility through butyl- etherification of waxy and high amylose starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 112: 216-224.

Potential of Combining Polyvinyl Alcohol / Thermoplastic Starch Degradable Materials with Cellulose Nanocrystals Through the Use of Rosin as a Substitute for Glycerol

Wenyuan Yang, Muzhen He, Shengfei Hu

(*Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, New Materials and Green Manufacturing Talent Introduction and Innovation Demonstration Base, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

ABSTRACT: The combination of polyvinyl alcohol (PVA)/thermoplastic starch (TPS) as matrix resulted in the creation of PVA/TPS materials through rosin, which successfully substituted a part of glycerol and combined with cellulose nanocrystals (CNC). The mechanical properties of PVA/TPS materials were studied in relation to rosin and CNC, and the findings indicate a substantial rise in the crystallinity of the PVA/TPS composite system with rosin from 21.2% to 27.5%. The addition of both rosin and CNC to PVA/TPS through rotational rheometry enhances the viscosity of the composite system, and FT-IR results verify that rosin and PVA/TPS materials can be esterified, while CNC and PVA/TPS materials generate hydrogen bonds. SEM images demonstrate that the incorporation of rosin and CNC is successful in encouraging a more uniform distribution of PVA/TPS, and the tensile strengths of the PVA/TPS/rosin and PVA/TPS/rosin/CNC systems are augmented by 20% and 22%, respectively, in comparison to that of PVA/TPS.

Keywords: polyvinyl alcohol; rosin; cellulose nanocrystals; thermoplastic starch