淀粉化学品

聚合松香与甘油协同增塑热塑性淀粉的性能

邱永康[1]，何 欢[1]，郭 斌[1,2*]，李盘欣[2]
（1. 南京林业大学 理学院，江苏 南京 210037；2. 河南省南街村集团博士后科研工作站，河南 漯河 462600）

摘要：为了提高热塑性淀粉（TPS）的力学性能和耐水性，采用聚合松香（PR）与甘油协同增塑的方法对玉米淀粉进行增塑制备了 PR 改性 TPS 样品。采用 FTIR、SEM、水接触角测量仪、电子万能试验机和 TGA 考察了 PR 质量分数对 PR 改性 TPS 的分子结构、断面形貌、力学性能、热性能和耐水性的影响。结果表明，PR 中的羧基可与 TPS 上的羟基发生酯化反应，随着 PR 质量分数的增加，PR 改性 TPS 样品的拉伸强度、弯曲强度、热性能和耐水性均逐渐增加，断裂伸长率、冲击强度、吸湿率则逐渐降低。当 PR 质量分数为 10.0%、甘油质量分数为 15.0%时的 PR 改性 TPS 样品综合性能最佳，其拉伸强度和弯曲强度分别为 15.25 MPa 和 25.83 MPa；表面水接触角为 78.8°±1.6°，平衡吸湿率为 6.37%；失重 10%时的温度达到 282 ℃。

关键词：热塑性淀粉；聚合松香；力学性能；耐水性；淀粉化学品
中图分类号：O636.12；TQ321 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-5214 (2025) 05-1121-06

Properties of polymerized rosin and glycerol synergistically plasticized thermoplastic starch

QIU Yongkang[1], HE Huan[1], GUO Bin[1,2*], LI Panxin[2]
（1. *College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing* 210037, *Jiangsu China*; 2. *Post-Doctoral Research Center of Nanjiecun Group, Luohe* 462600, *Henan, China*）

Abstract: In order to improve the mechanical properties and water resistance of thermoplastic starch (TPS), polymerized rosin (PR) modified TPS samples were obtained from plasticization of corn starch with PR and glycerin. The effects of PR mass fraction on the molecular structure, cross section morphology, mechanical properties, thermal properties and water resistance of PR-modified TPS samples were analyzed *via* FTIR, SEM, water contact angle tester, electronic universal testing machine and TGA. The results showed that the carboxyl group in PR esterified with the hydroxyl group on TPS. With the increase of PR mass fraction, the tensile strength, bending strength, thermal property and water resistance of PR modified TPS samples were gradually increased, while the elongation at break, impact strength and moisture absorption rate were gradually decreased. PR modified TPS with 10.0% PR and 15.0% glycerol exhibited the best comprehensive properties, with the tensile strength and bending strength of 15.25 MPa and 25.83 MPa, respectively, the surface water contact angle of 78.8°±1.6°, the equilibrium moisture absorption rate of 6.37%, and the temperature at 10% weight loss reaching 282 ℃.

Key words: thermoplastic starch; polymerized rosin; mechanical properties; mechanics; water resistance; starch chemicals

生物降解塑料的研究与开发是当前塑料工业研究的热点之一[1-5]。其中，热塑性淀粉（TPS）具有可完全生物降解、无毒及成本低等优点[6]，已广泛用于食品包装、农业、环保等领域[7-10]。然而，TPS

收稿日期：2024-03-25; **定用日期：**2024-05-20; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20240252
基金项目：江苏省政府留学基金；江苏省研究生科研与实践创新计划项目（SJCX22_0318）
作者简介：邱永康（1999—），男，硕士生，E-mail：qyk1659499348@163.com。**联系人：**郭 斌（1975—），男，教授，E-mail：gbm@njfu.com.cn。

具有力学性能不足和耐水性能差等问题[11-12]。因此，改善和提高 TPS 的力学和耐水性能成为拓宽其应用的关键[13-17]。

聚合松香（PR）通常是由松香经聚合反应后得到，具有相对分子质量大、可生物降解等优点，可用作增塑剂来提高材料的力学、耐水、抗菌及抗老化等性能[18]。王文刚等[19]用 PR 辅助聚丙烯进行熔喷纺丝，制备了具有超疏水性能的多孔纤维膜，结果表明，当 PR 质量分数为 30%时，纤维膜水接触角为 159.8°，比未改性时提高了 20.0°，且具有良好的耐磨损性能；齐浩彤[20]将 PR 和聚乳酸（PLA）进行熔融共混纺丝制备了 PR-PLA 共混纤维，发现体系的结晶度随着 PR 质量分数（40%~50%）的增加而增加，当 PR 质量分数为 50%时，体系的结晶度为 75.35%，有效提高了纤维的强度和取向度。以上研究表明，PR 作为增塑剂能有效提高高分子材料的力学和耐水性能。甘油是天然淀粉塑化常用的增塑剂，但其加入到 TPS 中会导致材料力学和耐水性能显著降低。如果用 PR 部分替代甘油对 TPS 进行改性，有望提高 TPS 力学和耐水性能[21]。

本文拟使用 PR 与甘油协同增塑玉米淀粉来制备 PR 改性 TPS，系统研究 PR 改性前后 TPS 的分子结构、力学、断面形貌、热性能和耐水性能。以期为改善和提高 TPS 的力学性能和耐水性的研究提供参考。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

玉米淀粉，食用级，山东恒仁工贸有限公司；PR（115#），工业级，广西梧州荒川化学工业有限公司；甘油，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

SHJ-20 型双螺杆挤出机，南京杰恩特有限公司；CWI-90BV 型注塑机，上海纪威工业公司；CMT4204 型电子万能试验机，MTS 工业系统（中国）公司；PIT501J 型摆锤式冲击试验机，深圳万测试验设备公司；ALPHA 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR），德国 Bruker 公司；TG209 F1 型热重分析仪（TGA），德国 Netzsch 公司；DSA100 型光学接触角测量仪，Kruss 科学仪器（上海）公司；Prisma E 型环境扫描电子显微镜（SEM），美国 FEI 公司。

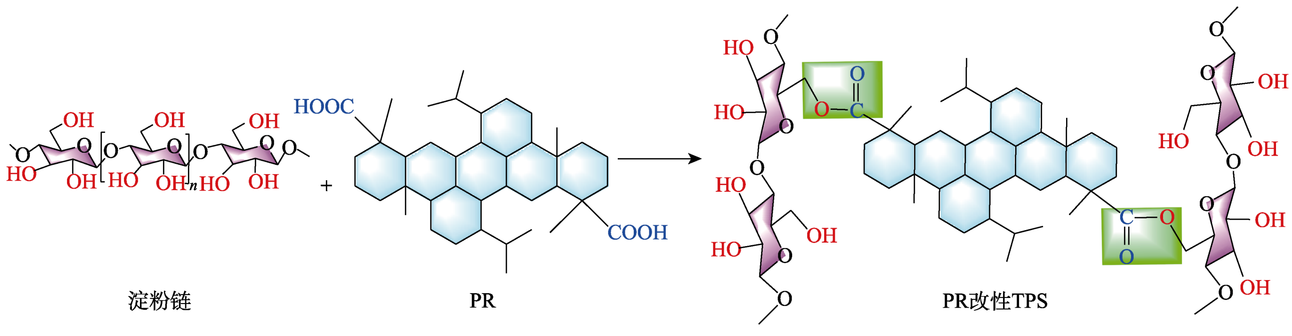
1.2　PR 改性 TPS 的制备

根据表 1 所示质量配比，将 PR、甘油和玉米淀粉分别在高速混合机中混合后用双螺杆挤出机挤出造粒，然后将粒料在注塑机中注塑成标准样条，将 PR 质量分数为 0、2.5%、5.0%、7.5%和 10.0%（对应甘油质量分数分别为 25.0%、22.5%、20.0%、17.5%和 15.0%）的样条分别命名为 TPS、20PR-TPS、40PR-TPS、60PR-TPS 和 80PR-TPS。挤出机加料段、压缩段、均化段和模具的加工温度分别为 105、110、115、110 ℃，转速为 120 r/min；注塑机各温度段的加工温度分别为 140、135、135、135、130 ℃，注塑压力为 90 MPa。制备过程中 PR 与 TPS 之间的化学反应如下所示。

表 1　PR 改性 TPS 的物料用量

Table 1　Dosage of PR modified TPS

样条	原料		
	玉米淀粉/g	甘油/g	PR/g
TPS	600	200	0
20PR-TPS	600	180	20
40PR-TPS	600	160	40
60PR-TPS	600	140	60
80PR-TPS	600	120	80



1.3　表征方法与性能测试

1.3.1　表征方法

FTIR 测试：衰减全反射（ATR）模式，波数范围 4000~400 cm^{-1}，分辨率为 2 cm^{-1}。SEM 测试：收集力学性能测试中拉伸实验后断裂的 TPS 和 PR 改性 TPS 样条，在其断裂面附近切割出 10 mm×5 mm×4 mm 样品，对断面喷金处理后用 SEM 观察形貌。低位二次电子（LEI）模式，工作电流 20 μA，电子加速电压 5.0 kV。TGA 测试：分别取 5~10 mg 样品，以 20 ℃/min 的升温速率从 30 ℃升温至 600 ℃，记录 TGA 曲线。水接触角测试：将 1 滴水（50 μL）滴在样品表面，用光学接触角测量仪测量其水接触

角，每种组成分别测试 10 个样品，取算数平均值，展示最接近平均值的水接触角图片。

1.3.2　性能测试

力学性能测试：首先，将样品在（23±2）℃的温度和 50%的相对湿度环境中储存 48 h。根据 ASTM D638—2022，采用电子万能试验机在室温下进行单轴拉伸实验，拉伸速率 40 mm/min；根据 ASTM D256—2023 标准，采用冲击试验机进行缺口冲击实验，冲击能量 7.5 J，冲击速度 3.8 m/s；根据 ASTM D790—2017 标准，在环境温度下采用电子万能试验机测试材料弯曲强度，探针压力速率 20 mm/min，跨度 70 mm，每种组成分别测试 5~8 个样品，测试结果以“算数平均值±标准差”表示。吸湿性能测试：将样条置于 105 ℃烘箱中烘干处理 12 h，将干燥后的样条切成小块并在室温下平衡 24 h。在干燥器中配制饱和溴化钠溶液（室温下相对湿度为 57%），然后将样品放入其中进行吸湿测试。在给定的时间间隔，取出样品并称重。根据式（1）计算材料的相对增重（W，%）：

$$W/\%=(m_t-m_0)/m_t\times 100 \tag{1}$$

式中：m_0 为原始样品的质量，g；m_t 为吸湿 t 时样品的质量，g。

2　结果与讨论

2.1　FTIR 分析

图 1 为 TPS 和 PR 改性 TPS 的 FTIR 谱图。

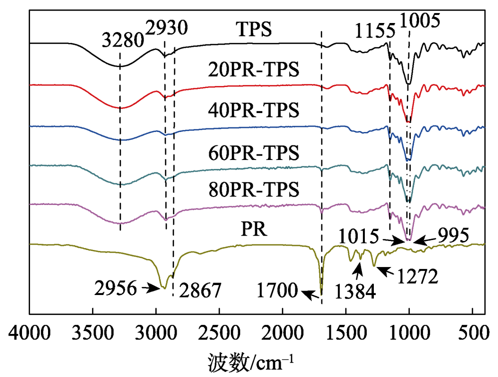


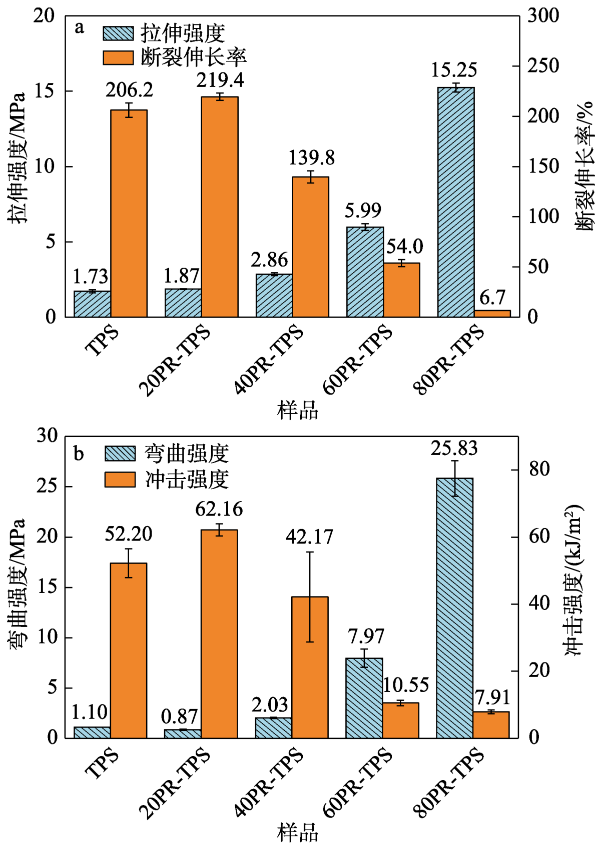
图 1　TPS 和 PR 改性 TPS 的 FTIR 谱图

Fig. 1　FTIR spectra of TPS and PR modified TPS

从图 1 可见，3000~3500 cm^{-1} 处的宽吸收峰为—OH 的伸缩振动；2930 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动；1155 和 1005 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于玉米淀粉 C—O—H 基团中 C—O 键和脱水葡萄糖环中 C—O—C 基团的 C—O 键的伸缩振动。2956、2867 和 1384 cm^{-1} 处吸收峰为 PR 的—CH_3 或—CH_2—的伸缩和弯曲振动[22]；1700 和 1272 cm^{-1} 处分别为 C═O 和 C—O 键的伸缩振动吸收峰[23]。结果表明，PR 对 TPS 改性主要是玉米淀粉大分子上的—OH 和 PR 上的—COOH 之间形成酯基。相比于 TPS，PR 改性 TPS 样品在 2867 和 1700 cm^{-1} 处出现的新吸收峰，归属于 PR 的—CH_3 和 C═O 键的伸缩振动，这在 80PR-TPS 的 FTIR 谱图中尤为明显。此外，PR 改性 TPS 在 3280 cm^{-1} 处的—OH 伸缩振动峰的透过率明显弱于 TPS，这是因为，TPS 上的—OH 因与 PR 中的羧基发生酯化反应而被大量消耗；同时，PR 改性 TPS 在 1015 和 995 cm^{-1} 处出现两个明显的吸收峰，对应于酯化反应形成的—CO—O—C 基团中的 C—O 伸缩振动[24]。

2.2　力学性能分析

图 2 为 TPS 和 PR 改性 TPS 的力学性能测试结果。



a—拉伸强度和断裂伸长率；b—弯曲强度和冲击强度

图 2　样品的力学性能

Fig. 2　Mechanical properties of samples

从图 2a 可以看出，TPS 的拉伸强度为 1.73 MPa，断裂伸长率为 206.2%。随着 PR 加入量（质量分数，下同）的增加，PR 改性 TPS 的拉伸强度逐渐增大，从 20PR-TPS 的 1.87 MPa 提高至 80PR-TPS 的 15.25 MPa，表明 PR 作为增塑剂，其添加能显著提高 TPS 的拉伸强度，其原因可能包括三方面：首先，PR 分子结构中的菲环结构可提供充分的刚性；

其次，在制备过程中，PR 中的羧基和玉米淀粉中的羟基之间通过酯化反应可能形成交联网状结构；再次，甘油质量分数的降低会减弱其塑化作用。从图 2 还可以看出，随着 PR 加入量的增加，PR 改性 TPS 的断裂伸长率明显降低，从 20PR-TPS 的 219.4%降至 80PR-TPS 的 6.7%，表明 PR 的添加能降低 TPS 的断裂伸长率，这也与上述三方面的原因有关。

从图 2b 可以看出，TPS 的弯曲强度为 1.10 MPa，冲击强度为 52.20 kJ/m^2。随着 PR 加入量的增加，PR 改性 TPS 的弯曲强度逐渐增大，从 20PR-TPS 的 0.87 MPa 提高至 80PR-TPS 的 25.83 MPa；但冲击强度逐渐减小，从 20PR-TPS 的 62.16 kJ/m^2 降至 80PR-TPS 的 7.91 kJ/m^2。表明 PR 作为增塑剂，其添加能显著提高 TPS 的弯曲强度，但会降低其冲击强度。这归因于 PR 中的刚性菲环结构以及其中的羧基和玉米淀粉中的羟基之间的酯化交联结构能有效抵抗三点弯曲过程，但不能有效吸收来自外部冲击载荷的能量。

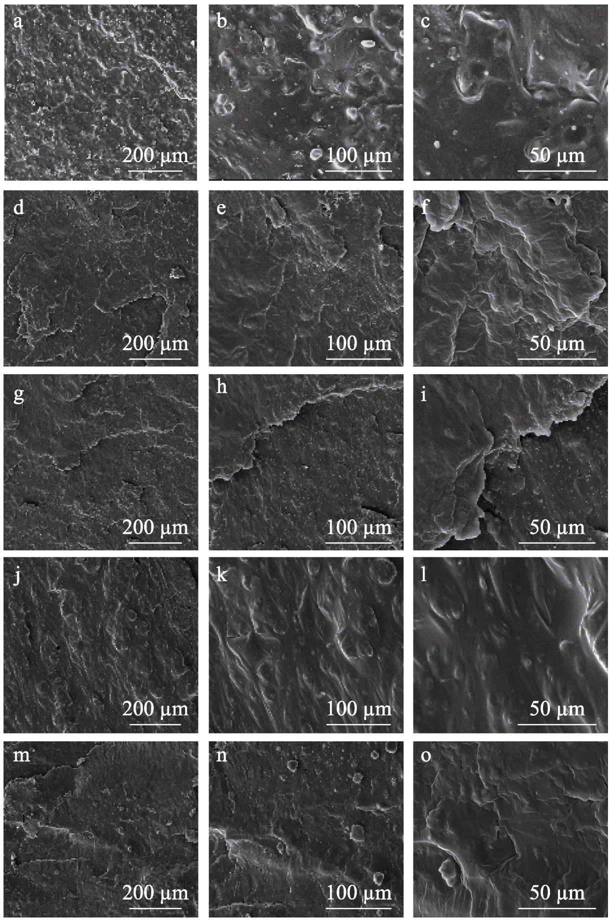
因此，通过在 TPS 中逐步添加 PR 替代甘油是提高材料拉伸强度和弯曲强度的有效方法，但不可避免地带来断裂伸长率和冲击强度的降低。

2.3　SEM 分析

图 3 为 TPS 和 PR 改性 TPS 样品的拉伸断裂面在不同放大倍数下的 SEM 图。

从图 3a~c 可以看出，在样品表面存在一些白色小颗粒，这是玉米淀粉在挤出过程中一些未塑化的颗粒。

从图 3d~f 可以看出，改性 TPS 表面未塑化的玉米淀粉颗粒明显变少，表明 PR 和 TPS 基体之间具有较好的相容性。40PR-TPS 的断裂面变得粗糙（图 3g~i），在放大倍数为 1200 时尤其明显（图 3i），主要是因为，PR 与玉米淀粉大分子基质之间较强的相互作用可能导致脆性断裂。随着 PR 加入量的进一步增加，特别是在 1200 放大倍数下，60PR-TPS 和 80PR-TPS 断裂面上形成许多球形“液滴”（图 3l、o），这可能是因为，甘油的质量分数随着 PR 加入量的增加而降低，导致部分玉米淀粉颗粒与 PR 反应而没有被甘油塑化，因此，部分 PR 改性的玉米淀粉被包裹于改性 TPS 样品的基体中。从图 3m~o 可以更清晰地观察到脆性断裂，这从侧面解释 80PR-TPS 具有最高的拉伸强度 15.25 MPa（图 2a）的原因，因为 PR 与玉米淀粉之间的酯化连接，以及 80PR-TPS 中更多的刚性菲环结构可有效传递更高的拉伸应力。上述结果表明，样品的断裂面的形貌与之前的力学性能测试结果一致。



a、b、c—TPS；d、e、f—20PR-TPS；g、h、i—40PR-TPS；j、k、l—60PR-TPS；m、n、o—80PR-TPS

图 3　TPS 和 PR 改性 TPS 样品的拉伸断裂面在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 3　SEM images of tensile fracture surface of TPS and PR modified TPS samples at different magnifications

2.4　TGA 分析

图 4 为 TPS、PR 和 PR 改性 TPS 样品的 TGA 和 DTG 曲线，表 2 为 TGA 数据。

从图 4a 可以看出，TPS 和 PR 改性 TPS 样品的热失重主要分为 3 个阶段：第一阶段是 30~270 ℃，此阶段是材料中非结合水和甘油等小分子的挥发[25]；第二阶段是 270~370 ℃，包括糖苷键的断裂，即玉米淀粉骨架中醚键的断裂，而产生降解，并伴随有结合水的挥发，即葡萄糖环中相邻羟基发生脱水，导致形成 C—C 键或葡萄糖环的分解，进一步释放出 H_2O、CO_2 等[26]；第三阶段是 370~600 ℃，残留的炭受到不完全燃烧，转化为焦炭，释放出 CO、CO_2 和 H_2O。

从表 2 可以看出，PR 失重 10%时的温度（$T_{10\%}$）可达到 311 ℃，这是提高 TPS 的热性能的出发点。

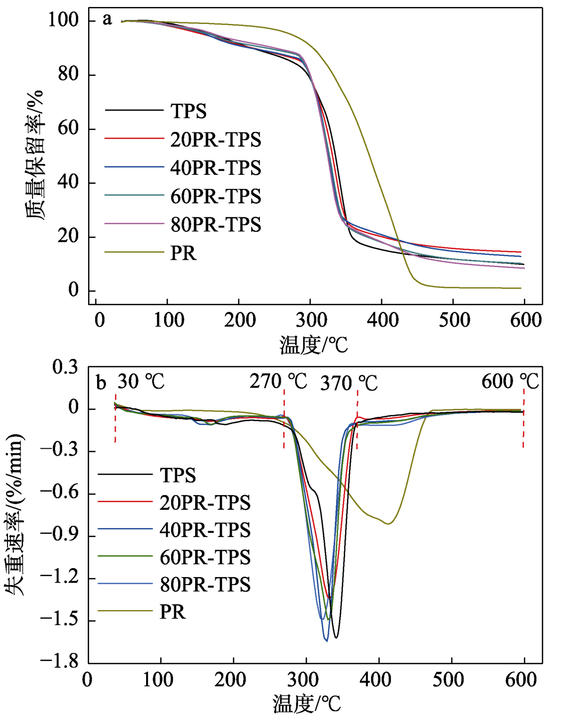


图 4　TPS、PR 和 PR 改性 TPS 样品的 TGA（a）和 DTG（b）曲线

Fig. 4　TGA (a) and DTG (b) curves of TPS, PR and PR modified TPS samples

表 2　TPS、PR 和 PR 改性 TPS 样品的 TGA 结果

Table 2　TGA results of TPS and PR modified TPS samples

样品	$T_{10\%}$/℃	600 ℃的残炭率/%
TPS	244	10.47
PR	311	0.96
20PR-TPS	253	14.67
40PR-TPS	257	13.07
60PR-TPS	276	10.26
80PR-TPS	282	8.65

结合图 4 可以看出，随着 PR 加入量的增加，PR 改性 TPS 的 $T_{10\%}$由 20PR-TPS 的 253 ℃逐渐增大至 80PR-TPS 的 282 ℃，均高于纯 TPS 的 244 ℃；此外，600 ℃的残炭率也由 20PR-TPS 的 14.67%降至 80PR-TPS 的 8.65%。结果表明，PR 改性 TPS 能明显提高其热性能。

2.5　水接触角分析

图 5 为 TPS 和 PR 改性 TPS 样品的水接触角测试结果。

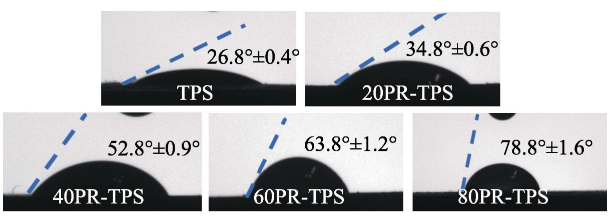


图 5　TPS 和 PR 改性 TPS 样品的水接触角

Fig. 5　Contact angles of TPS and PR modified TPS samples

从图 5 可以看出，TPS 的水接触角为 26.8°±0.4°。随着 PR 加入量的增加，PR 改性 TPS 的水接触角逐渐增加，从 20PR-TPS 的 34.8°±0.6°增至 80PR-TPS 的 78.8°±1.6°，结果表明，PR 改性 TPS 样品的表面疏水性逐步提高。这主要与 PR 和玉米淀粉之间发生酯化反应过程中亲水的羟基同步减少有关，此外，PR 本身具有疏水性，而且 PR 改性 TPS 表面由于酯化反应形成致密的基体结构均导致 PR 改性 TPS 样品表面亲水性的降低。结果表明，在 TPS 中用 PR 部分代替甘油是提高改性 TPS 表面疏水性或降低表面亲水性的有效途径。

2.6　吸湿性能分析

与表面水接触角的测量不同，吸湿曲线通常用于表征材料的整体吸水能力，这是描述其耐水性的另一个关键参数。图 6 为 TPS 和 PR 改性 TPS 样品的吸湿性能测试结果。

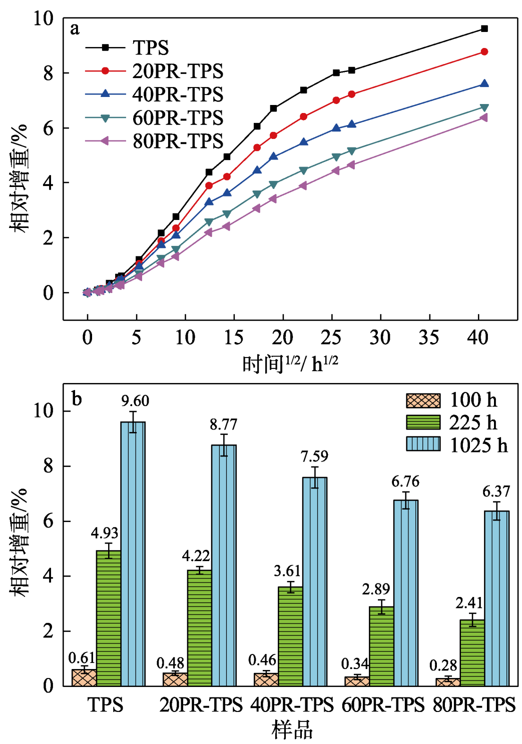


图 6　TPS 和 PR 改性 TPS 样品的吸湿曲线（a）和不同吸湿时间下的相对增重（b）

Fig. 6　Moisture absorption curves (a) and relative weight gain at different hygroscopic times (b) of TPS and PR modified TPS

从图 6a 可以看出，在相对湿度 57%的条件下，TPS 和 PR 改性 TPS 样品的吸湿过程可分为两个阶段：水相对增重近似线性迅速增加阶段和逐渐达到平衡状态阶段[22]。从图 6a 还可以看出，PR 改性 TPS 样品的吸湿增重均低于 TPS。从图 6b 可以看出，吸湿时间 1025 h 时，TPS 的吸湿平衡相对增重为 9.60%，随着 PR 加入量的增加，PR 改性 TPS 样品

的吸湿平衡相对增重逐渐减小，从 20PR-TPS 的 8.77%减至 80PR-TPS 的 6.37%。在 100 和 225 h 的吸湿时间条件下，TPS 和 PR 改性 TPS 样品也呈现相同的规律。这与表面水接触角的结果是一致的，表明在 TPS 中加入 PR 可有效提高耐水性，防止水扩散到样品内部。

3 结论

本文用 PR 部分取代传统增塑剂甘油对玉米淀粉进行增塑，考察了 PR 不同加入量对 TPS 性能的影响。结论如下：

（1）PR 能明显改善 TPS 的部分力学性能。随着 PR 加入量的增加，PR 改性 TPS 样品的拉伸强度、弯曲强度逐渐增加，但断裂伸长率、冲击强度逐渐减小。

（2）PR 能明显改善 TPS 的耐水性。随着 PR 加入量的增加，PR 改性 TPS 样品的水接触角逐渐增加，吸湿率逐渐减小。

（3）当 PR 质量分数为 10.0%，甘油质量分数为 15.0%时，经 PR 和甘油协同增塑的 TPS 的样品 80PR-TPS 综合性能最佳，具有最大的拉伸强度（15.25 MPa）和弯曲强度（25.83 MPa）；热稳定性明显增加，$T_{10\%}$为 282 ℃；耐水性明显提高，表面水接触角为 78.8°±1.6°，平衡吸湿率为 6.37%。

本文 PR 改性 TPS 是一种提高后者性能的有效方法，有望应用于食品包装、农业、环保等领域。

参考文献：

[1] MUNCKE J. Tackling the toxics in plastics packaging[J]. Plos Biology, 2021, 19(3): e3000961.

[2] WEI R, ZIMMERMANN W. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: How far are we?[J]. Microbial Biotechnology, 2017, 10(6): 1308-1322.

[3] SURENDREN A, MOHANTY A K, LIU Q, *et al*. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: Recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives[J]. Green Chemistry, 2022, 24(22): 8606-8636.

[4] LIU T Y (刘天祎), LIANG B (梁兵), LONG J P (龙佳朋). Synthesis and application of a biodegradable PBAT composite compatibilizer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(3): 598-603, 632.

[5] ZHOU X (周曦), ZHANG Z M (张志敏), WANG R N (王若男), *et al*. Preparation and properties of bio-based degradable fluorescent polyesters[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 37(1): 20-25.

[6] THAJAI N, RACHTANAPUN P, THANAKKASARANCE S, *et al*. Antimicrobial thermoplastic starch reactive blend with chlorhexidine gluconate and epoxy resin[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 301: 120328.

[7] YADAV A, MANGARAJ S, SINGH R, *et al*. Biopolymers as packaging material in food and allied industry[J]. International Journal of Chemical Studies, 2018, 6(2): 2411-2418.

[8] KAHVAND F, FASIHI M. Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 140: 775-781.

[9] GE C F, LANSING B, LEWIS C L. Thermoplastic starch and poly(vinyl alcohol) blends centered barrier film for food packaging applications[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 27: 100610.

[10] BOONSUK P, SUKOLRAT A, BOURKAEW S, *et al*. Structure-properties relationships in alkaline treated rice husk reinforced thermoplastic cassava starch biocomposites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 167: 130-140.

[11] PENG Y, ZHA D 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(5): 646-658.

[12] BANGAR S P, WHITESIDE W S, ASHOGBON A O, *et al*. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 30: 100743.

[13] ZHOU W (周文), ZHANG X (张鑫), MA H P (马宏鹏), *et al*. Chemical and physical mechanism and method of preparation of thermoplastic starch[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2021, 33(11): 1972-1982.

[14] ZHA D D (查东东), ZHOU W (周文), YIN P (银鹏), *et al*. Ways and mechanism of improving the mechanical properties of thermoplastic starch[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2019, 31(7): 1044-1055.

[15] ZHA D D (查东东), GUO B (郭斌), LI B G (李本刚), *et al*. Chemical and physical mechanism of water resistance for thermoplastic starch[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2019, 31(1): 156-166.

[16] DANG K M, YOKSAN R. Thermoplastic starch blown films with improved mechanical and barrier properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 188: 290-299.

[17] MA H P, QIN W B, GUO B, *et al*. Effect of plant tannin and glycerol on thermoplastic starch: Mechanical, structural, antimicrobial and biodegradable properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 295: 119869.

[18] CHEN P X, ZENG X R, LI H Q, *et al*. Preparation and characterization of polyacrylate/polymerized rosin composite emulsions by seeded semicontinuous emulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6): 4694-4701.

[19] WANG W G (王文刚), QIAN Y J (钱裕洁), PI Q Y (皮球月). Polymerized rosin assisted preparation of polypropylene melt-blown fiber film and durable superhydrophobic modification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2024, 43(9): 5123-5132.

[20] QI H T (齐浩彤). Study on micro nano scale blending of polylactic acid and polymerized rosin and preparation of materials[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2022.

[21] ZHANG X, MA H P, QIN W B, *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.

[22] LU Y J, ZHAO Z D, CHEN Y, *et al*. Synthesis of allyl acrylpimarate by microwave irradiation and phase-transfer catalytic reaction and its UV-curing reactions as a new monomer[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 109: 9-21.

[23] FABRA M J, LÓPEZ-RUBIO A, AMBROSIO-MARTÍN J, *et al*. Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 261-268.

[24] YIN P, CHEN C H, MA H P, *et al*. Surface cross-linked thermoplastic starch with different UV wavelengths: Mechanical, wettability, hygroscopic and degradation properties[J]. RSC Advances, 2020, 10(73): 44815-44823.

[25] MA X F, CHANG P R, YU J G. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 369-375.

[26] YIN P, LIU J L, ZHOU W, *et al*. Preparation and properties of corn starch/chitin composite films cross-linked by maleic anhydride[J]. Polymers, 2020, 12(7): 1606.