



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016771.0

[43] 公开日 2005 年 11 月 9 日

[11] 公开号 CN 1693341A

[22] 申请日 2005.4.30

[21] 申请号 200510016771.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 陈学思 陈 莉 景遐斌 邱雪宇
洪重奎 庄秀丽

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法

[57] 摘要

本发明属于表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备技术领域。淀粉与乳酸在有机溶剂中，加热和搅拌条件下脱水缩聚反应，然后在甲苯或二甲苯中脱水条件下，淀粉表面的羟基与乳酸反应，接枝得到淀粉乳酸酯或淀粉低聚乳酸酯，然后从表面乳酸接枝改性淀粉出发，在无水无氧的条件下，以辛酸亚锡为引发剂，引发 ϵ -己内酯、丙交酯单体开环聚合得到可完全生物降解的淀粉与 ϵ -己内酯、丙交酯的接枝共聚物。淀粉接枝脂肪族聚酯的复合物在聚酯材料的基质中分散均匀，具有优良的可塑性和可加工性，耐酸、耐碱和耐水性。可用于药品缓释胶囊、食品餐盒及包装材料。

ISSN 1008-4274

1、一种表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，步骤如下：

(1) 将普通淀粉颗粒分散在有机介质四氢呋喃或二氧六环中，搅拌状态下缓慢滴加乳酸，淀粉与乳酸投料量的比例为 0.5~10g/ml，然后在 25°C~80°C 下搅拌反应 3 小时，加入甲苯或二甲苯共沸分水状态下进一步反应 2~20 小时后过滤收集固体产物，固体产物反复用有机分散介质四氢呋喃或二氧六环和乙醇交替洗涤去除未反应的乳酸，布氏漏斗过滤，40°C 真空干燥 48 小时后得到表面乳酸接枝改性淀粉；

(2)，把步骤(1)所述方法制备的表面乳酸接枝改性淀粉分散在精制过的甲苯或二甲苯溶剂中，加入与表面乳酸接枝改性淀粉的重量比为 1:1 的单体，加入辛酸亚锡催化剂，在无水无氧条件下引发聚合，催化剂与单体的重量比为 2~0.01%，聚合温度为 110-130°C，聚合时间为 24-72 小时，产物先用三氯甲烷溶解，再用沉淀剂甲醇或乙醇沉淀出聚合物，经过滤，再用乙醇洗涤，真空干燥得到表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物；

前述的单体为：丙交酯、 ϵ -己内酯或它们之间的混合单体。

2、根据权利要求 1 所述的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，其特征在于所述的(1)中加入甲苯或二甲苯共沸分水状态下进一步反应 4-8 小时。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，其特征在于所述的(2)中催化剂与单体的重量比为 0.1-0.05%。

4、根据权利要求 1、2 或 3 所述的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，其特征在于所述的(2)中聚合温度为 120-130°C

5、根据权利要求 1、2、3 或 4 所述的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，其特征在于所述的(2)中聚合时间为 48 小时。

6、根据权利要求 1 所述的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，其特征在于所述的(2)中：

- a) 表面乳酸接枝改性淀粉直接与单体聚合反应；
- b) 其余条件和步骤同权利要求 1。

7、根据权利要求6所述的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，其特征在于所述的(2)中催化剂与单体的重量比为0.1—0.05%。

8、根据权利要求6或7所述的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，其特征在于所述的(2)中聚合温度为120—130°C。

9、根据权利要求6、7或8所述的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法，其特征在于所述的(2)中聚合反应时间为48小时。

表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法

技术领域：

本发明属于可完全生物降解的表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备技术领域。

技术背景：

脂肪族聚酯，例如聚丙交酯（PLA），聚 ϵ -己内酯（PCL），聚乙交酯（PGA）是目前应用广泛的一类可完全生物降解材料。脂肪族聚酯具有低免疫性和良好的生物降解性、生物相容性以及力学强度，所以被广泛应用于生物医学和医药领域，如：骨折固定材料，手术缝合线，组织工程支架材料，药物缓释的载体材料等。但目前其价格贵，暂时没有广泛获得应用。

淀粉是碳水化合物在绿色植物中的储藏形式，是一种重要的可再生的和可生物降解的天然资源，在食品工业上和其它各种实际应用中非常重要，使用量大。淀粉来源丰富价格低廉，但由于淀粉基共混材料吸水性强，不能长时间稳定使用，同时其机械性能和可加工性很差，这些缺点阻碍了淀粉基材料如热塑性淀粉的广泛应用。为了解决上述问题，人们对淀粉颗粒分别进行了物理和化学改性。接枝共聚是常用的一种淀粉化学改性方法，如淀粉和聚苯乙烯接枝共聚物、淀粉和甲基丙稀腈的接枝共聚物、淀粉和聚乙烯醇的接枝共聚物等，这些接枝共聚物中，由于含有不可降解的乙烯基单元，在自然界中不能完全降解，同时作为材料使用生产成本还是比较高。另一方面是淀粉与可完全降解的脂肪族聚酯的接枝共聚，如 United States Patent 5,616,671 等报导了淀粉和 PCL 等脂肪族聚酯的接枝共聚物，其工艺流程复杂，淀粉都需要预先脱水，脂肪族聚酯的接枝率也不高。

发明内容：

为了解决淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚工艺复杂、接枝率低等技术问题，本发明的目的是提供一种表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法。从而使采用本发明方法制备的淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物可完全生物降解，工艺简单，脂肪族聚酯的接枝率高。

制备步骤如下:

将工业级淀粉,包括直链淀粉和支链淀粉,分散在四氢呋喃或二氧六环溶剂中,在搅拌状态下缓慢滴加乳酸,淀粉与乳酸的比例为0.5—10g/ml,然后在25~80°C下搅拌反应3小时,最佳温度为70°C。加入甲苯或二甲苯,共沸分水条件下进一步反应2-10小时后过滤收集固体产物。最佳反应时间为4~8小时。固体产物反复用四氢呋喃或二氧六环和乙醇交替洗涤除去同淀粉表面的羟基未接枝反应的乳酸,用布氏漏斗过滤,40°C真空干燥48小时后得到表面乳酸接枝改性淀粉。

用表面乳酸接枝改性淀粉为引发剂引发环状单体开环聚合得到淀粉与脂肪族聚酯的接枝共聚物,具体的两种制备方法如下:

(1) 将表面乳酸接枝改性淀粉分散在精制过的甲苯或二甲苯溶剂中,其中表面乳酸接枝改性淀粉重量以g计量与甲苯或二甲苯的体积以ml计量的比例关系为0.1g/ml,然后加入单体(单体包括丙交酯,ε-己内酯之一或其二元混合物)和辛酸亚锡催化剂,在无水无氧条件下引发聚合,单体与表面乳酸接枝改性淀粉的重量百分比为1:1,催化剂与单体的重量百分比为2~0.01%,聚合温度为110—130°C,聚合时间为24—72小时,产物先用三氯甲烷溶解,用沉淀剂(甲醇或乙醇)沉淀出聚合物,经过滤,再用乙醇洗涤,40°C真空干燥48小时得到淀粉与脂肪族聚酯的接枝共聚物。最佳工艺条件是催化剂与单体的重量百分比为0.1~0.05%,聚合温度为120—130°C,最佳聚合时间为48小时。

(2) 将干燥后的表面乳酸接枝改性淀粉直接和单体进行本体聚合反应,加入辛酸亚锡催化剂,在无水无氧条件下引发聚合,单体与表面乳酸接枝改性淀粉的重量百分比为1:1,催化剂与单体的重量百分比为2~0.01%,聚合温度为110—130°C,聚合时间为24—72小时,得到淀粉与脂肪族聚酯的接枝共聚物。最佳工艺条件是催化剂与单体的重量百分比为0.1~0.05%,聚合温度为120—130°C,聚合时间为48小时。

本发明以工业级淀粉为原料,其结构包括支链淀粉和直链淀粉,淀粉表面的羟基先与乳酸反应,接枝得到淀粉乳酸酯或淀粉低聚乳酸酯,从而实现将乳酸以化学键形式负载到淀粉颗粒的表面上。然后从乳酸改性淀粉出发,以淀粉颗粒所负载的乳酸上的羟基作为引发活性点,引发环酯单体开环聚合得到淀粉可完全生物降解的接枝共聚物。乳酸改性淀粉的特征在于,改性淀粉表面的羟基活性强,在催化剂作用下,环酯单体开环,聚酯的接枝率可高达70wt%。用来改性淀粉颗粒的乳酸同样生物相容性良好,与其他表

面改性剂相比不引入人体排斥的不友好物质，可以直接用来做聚酯材料的添料使用。

通过本发明提供的方法能制备出相容性好的淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物，脂肪族聚酯的接枝率高，通过调整催化剂和单体的比例，得到接枝率不同的接枝共聚物，淀粉接枝共聚物是由 30~97%Wt 的淀粉颗粒和 70~3 %Wt 的脂肪族聚酯组成，其中脂肪族聚酯为聚丙交酯（PLLA）、聚 ϵ -己内酯（PCL）以及聚丙交酯和 ϵ -己内酯的无规共聚物（PLLA-PCL）。接枝脂肪族聚酯共聚物的淀粉粒子在聚酯聚合物中分散均匀，两者相容性好，可以直接用来做聚酯材料的添料使用。该接枝共聚物具有一定的机械强度、具有可塑性和可加工性、耐酸、耐碱和耐水性，不仅可在药品控制释放胶囊方面得到应用，同样可用于冷餐盒及食品包装或其他可塑性高分子材料共混加工成型，有广泛的应用前景。

具体实施方式：

下面通过实例进一步说明本发明，但本发明并不限于此。

实施例 1：

乳酸表面改性淀粉的制备。在反应瓶中，分别将 15g 淀粉分散在 80ml 四氢呋喃溶剂中，在室温和搅拌条件下分别缓慢滴加 1.5ml, 3ml, 15ml, 30ml 的乳酸，待乳酸完全加入后分别在 25°C、40°C 及 70°C 下搅拌反应 3 小时，然后分别加入 200ml 甲苯在共沸脱水条件下分别继续反应 2、8 及 18 小时。产物用四氢呋喃和乙醇交替反复洗涤 5 次去除未反应的乳酸，40°C 下真空干燥 48 小时，得到乳酸表面改性的淀粉。红外光谱可以验证乳酸与淀粉颗粒的化学连接，淀粉增重法得到淀粉上乳酸负载量见表 1。

表 1：

编号	St/LAc (g/ml)	在有机介质中 搅拌温度 (°C)	甲苯共沸除水 时间 (h)	改性淀粉上乳酸负 载量 (%Wt)
SM-1	10	70	8	3.1
SM-2	5	70	8	5.2
SM-3	1	70	8	6.8
SM-4	0.5	70	8	7.5
SM-5	0.5	40	2	7.2
SM-6	0.5	25	18	7.3

实施例 2:

实施例 1 中, 用二氧六环替换四氢呋喃溶剂, 其余条件同实施例 1。得到在淀粉表面负载乳酸的含量结果如表 2。

表 2:

编号	St/LAc (g/ml)	在有机介质中分散温度 (°C)	甲苯共沸除水时间 (h)	改性淀粉上乳酸负载量 (%Wt)
SM-7	10	70	8	3.2
SM-8	5	70	8	5.1
SM-9	1	70	8	6.8
SM-10	0.5	70	8	7.6
SM-11	0.5	40	2	7.1
SM-12	0.5	25	18	7.4

实施例 3:

实施例 1 中, 用二甲苯替换甲苯脱水剂, 其余条件同实施例 1。得到在淀粉表面负载乳酸的含量结果如表 3。

表 3:

编号	St/LAc (g/ml)	在有机介质中分散温度 (°C)	甲苯共沸除水时间 (h)	改性淀粉上乳酸负载量 (%Wt)
SM-13	10	70	8	3.2
SM-14	5	70	8	5.0
SM-15	1	70	8	6.5
SM-16	0.5	70	8	7.3
SM-17	0.5	40	2	7.1
SM-18	0.5	25	18	7.2

实施例 4:

表面乳酸接枝改性淀粉与丙交酯溶液聚合制备接枝共聚物。在无水无氧条件下, 分别将 10g 三种不同乳酸负载量的改性淀粉颗粒 (乳酸负载量分别为 2.4%、5.3%和 6.4 %Wt) 分散在 100ml 二甲苯溶剂中, 分别加入 10g 丙交酯单体, 再分别加入单体重量

0.01%、0.1%、2%的辛酸亚锡催化剂，在 110 或 120°C 下分别搅拌反应 24、48 及 72 小时。产物先用三氯甲烷溶解，再用甲醇（或乙醇）沉降，再用乙醇洗涤，40°C 下真空干燥 48 小时，称重，得到淀粉与聚丙交酯 PLLA 接枝共聚物。各种条件下接枝共聚物接枝率、丙交酯的转化率见表 4。

表 4:

编号	表面乳酸接枝改性淀粉的乳酸负载量 (wt%)	辛酸亚锡与单体的重量比 (wt%)	聚合温度 (°C)	聚合时间 (h)	丙交酯转化率* (%)	甲苯萃取率 (wt%) **		PLLA 的接枝率 (%)
						不溶部分	溶解部分	
g-1	2.4	0.1	120	48	98.8	67.5	32.5	35
g-2	5.3	0.1	120	48	99.2	76	24	52
g-3	6.4	0.1	120	48	99.1	85	15	70
g-4	6.4	2	110	72	99.0	80	20	60
g-5	6.4	0.01	120	48	99.2	82	18	64
g-6	6.4	0.1	120	24	99.4	79.5	20.5	59

*-丙交酯单体转化率按下公式计算:

单体转化率% = (聚合物量 - 干淀粉量) / 单体丙交酯量

** - 将给定重量的样品浸入甲苯中，室温搅拌 24 小时后，过滤、干燥，分别称量沉淀部分和溶剂部分，沉淀部分含接枝产物和残留淀粉，可溶部分为 PLLA 均聚物。

实施例 5:

表面乳酸接枝改性淀粉与 ϵ -己内酯溶液聚合制备接枝共聚物。在无水无氧条件下，将 10g 三种不同乳酸负载量的改性淀粉颗粒(乳酸负载量分别为 2.4%、5.3% 和 6.4 %Wt)分散在 100ml 二甲苯溶剂中，在加入 10g ϵ -己内酯单体，其他步骤同实施例 4，各种条件下接枝共聚物接枝率、己内酯的转化率见表 5。

表 5:

编号	表面乳酸接枝改性淀粉的乳酸负载量 (wt%)	辛酸亚锡与单体的重量比 (wt%)	聚合温度 (°C)	聚合时间 (h)	己内酯转化率* (%)	甲苯萃取率 (wt%) **		PCL 的接枝率 (%)
						不溶部分	溶解部分	
g-7	2.4	0.1	120	48	99.2	70	40	30
g-8	5.3	0.1	120	48	99.6	72	28	44
g-9	6.4	0.1	120	48	98.9	84	16	68
g-10	6.4	2	110	72	99.0	80	20	60
g-11	6.4	0.01	120	48	99.2	82	18	64
g-12	6.4	0.1	120	24	99.4	79.5	20.5	59

*-己内酯单体转化率按下公式计算:

$$\text{单体转化率}\% = (\text{聚合物量} - \text{干淀粉量}) / \text{单体己内酯量}$$

** - 将给定重量的样品浸入甲苯中, 室温搅拌 24 小时后, 过滤、干燥, 分别称量沉淀部分和溶剂部分, 沉淀部分含接枝产物和残留淀粉, 可溶部分为 PCL 均聚物。

实施例 6:

表面乳酸接枝改性淀粉与丙交酯本体聚合制备接枝共聚物。在安瓶中分别加入 10g 三种不同乳酸负载量的改性淀粉颗粒 (乳酸负载量分别为 2.4%、5.3% 和 6.4 %Wt) 和 10g 丙交酯单体, 在无水无氧条件下, 再分别加入单体重量 0.01%、0.1% 及 2% 的辛酸亚锡催化剂, 在 110°C 或 120°C 分别搅拌反应 24、48 及 72 小时。产物先用三氯甲烷溶解再用甲醇或乙醇沉降, 再用乙醇洗涤, 40°C 下真空干燥 48 小时, 称重, 得到淀粉与聚丙交酯 PLLA 接枝共聚物。各种条件下接枝共聚物接枝率、丙交酯的转化率见表 6。

表 6:

编号	表面乳酸接枝改性淀粉的乳酸负载量 (wt%)	辛酸亚锡与单体的重量比 (wt%)	聚合温度 (°C)	聚合时间 (h)	丙交酯转化率* (%)	甲苯萃取率 (wt %)**		PLLA 的接枝率 (%)
						不溶部分	溶解部分	
g-13	2.4	0.1	120	48	98.9	64	36	28
g-14	5.3	0.1	120	48	99.1	70.5	29.5	41
g-15	6.4	0.1	120	48	98.7	82.5	17.5	65
g-16	6.4	2	110	72	99.3	79.5	20.5	59
g-17	6.4	0.01	120	48	99.4	80.5	19.5	61
g-18	6.4	0.1	120	24	99.0	76.5	23.5	53

*-丙交酯单体转化率按下公式计算:

$$\text{单体转化率}\% = (\text{聚合物量} - \text{干淀粉量}) / \text{单体丙交酯量}$$

** - 将给定重量的样品浸入甲苯中, 室温搅拌 24 小时后, 过滤、干燥, 分别称量沉淀部分和溶剂部分, 沉淀部分含接枝产物和残留淀粉, 可溶部分为 PLLA 均聚物。

实施例 7:

表面乳酸接枝改性淀粉与己内酯本体聚合制备接枝共聚物。在安瓶中分别加入 10g 三种不同乳酸负载量的改性淀粉颗粒 (乳酸负载量分别为 2.4%、5.3% 和 6.4 %Wt) 和 10ml 己内酯单体, 在无水无氧条件下, 再分别加入单体重量 2—0.1% 的辛酸亚锡催化剂,

在 110—130℃下分别搅拌反应 24、48、72 小时。产物先用三氯甲烷溶解再用甲醇（或乙醇）沉降，经过滤，再用乙醇洗涤，40℃下真空干燥 48 小时，称重，得到淀粉与 PCL 接枝共聚物。各种条件下接枝共聚物接枝率、己内酯的转化率见表 7。

表 7:

编号	表面乳酸接枝改性淀粉的乳酸负载量 (wt%)	辛酸亚锡与单体的重量比 (wt%)	聚合温度 (°C)	聚合时间 (h)	己内酯转化率* (%)	甲苯萃取率 (wt%) **		PCL 的接枝率 (%)
						不溶部分	溶解部分	
g-19	2.4	0.1	120	48	98.9	64	36	28
g-20	5.3	0.1	120	48	99.1	70.5	29.5	41
g-21	6.4	0.1	120	48	98.7	82.5	17.5	65
g-22	6.4	2	110	72	98.6	78	22	56
g-23	6.4	0.01	120	48	99.3	80	20	60
g-24	6.4	0.1	120	24	98.9	79	21	58

*-己内酯单体转化率按下公式计算:

$$\text{单体转化率}\% = (\text{聚合物量} - \text{干淀粉量}) / \text{单体己内酯量}$$

** - 将给定重量的样品浸入甲苯中，室温搅拌 24 小时后，过滤、干燥，分别称量沉淀部分和溶剂部分，沉淀部分含接枝产物和残留淀粉，可溶部分为 PCL 均聚物。

实施例 8:

表面乳酸接枝改性淀粉与丙交酯、己内酯溶液聚合制备三元接枝共聚物。在无水无氧条件下，将 10g 三种不同乳酸负载量的改性淀粉颗粒（乳酸负载量分别为 2.4%、5.3% 和 6.4%Wt）分散在二甲苯溶剂中，在分别加入 5g 丙交酯单体和 5g 己内酯单体，溶剂体积与总单体重量比例为 1: 1，再加入总单体重量 0.1% 的辛酸亚锡催化剂，在 120℃下搅拌反应 72 小时。产物用甲醇（或乙醇）沉降，洗涤，40℃下真空干燥 48 小时，称重，得到淀粉与 PLLA 和 PCL 的三元接枝共聚物。各种条件下接枝共聚物接枝率、单体的转化率见表 8。

表 8:

编号	改性淀粉的乳酸负载量 (wt%)	单体转化率* (%)	甲苯萃取率 (wt%) **		聚酯的接枝率 (%)
			不溶部分	溶解部分	
g-25	2.4	96.3	54.5	45.5	9
g-26	5.3	97.5	57.5	42.5	15
g-27	6.4	96.9	61	39	22

*-单体转化率按下公式计算：

$$\text{单体转化率}\% = (\text{聚合物量} - \text{干淀粉量}) / \text{单体量}$$

**-将给定重量的样品浸入甲苯中，室温搅拌 24 小时后，过滤、干燥，分别称量沉淀部分和溶剂部分，沉淀部分含聚酯接枝产物和残留淀粉，可溶部分为 PLLA 和 PCL 均聚物。

实施例 9：

改性淀粉与丙交酯和己内酯本体聚合制备三元接枝共聚物。在安瓶中分别加入 10g 三种不同乳酸负载量的改性淀粉颗粒（乳酸负载量分别为 2.4%、5.3% 和 6.4 %Wt）、5g 丙交酯单体和 5g 己内酯单体，在无水无氧条件下，再加入单体重量 0.1% 的辛酸亚锡催化剂，在 120°C 下搅拌反应 72 小时。产物先用三氯甲烷溶解再用甲醇（或乙醇）沉降，洗涤，40°C 下真空干燥 48 小时，称重，得到淀粉与聚丙交酯 PLLA 和聚己内酯 PCL 的三元接枝共聚物。各种条件下接枝共聚物接枝率、单体的转化率见表 9。

表 9：

编号	改性淀粉的乳酸负载量 (wt%)	单体转化率* (%)	甲苯萃取率 (wt%) **		聚酯的接枝率 (%)
			不溶部分	溶解部分	
g-28	2.4	98.9	53	47	6
g-29	5.3	99.1	59	41	18
g-30	6.4	98.7	64.5	35.5	29

*-单体转化率按下公式计算：

$$\text{单体转化率}\% = (\text{聚合物量} - \text{干淀粉量}) / \text{单体量}$$

**-将给定重量的样品浸入甲苯中，室温搅拌 24 小时后，过滤、干燥，分别称量沉淀部分和溶剂部分，沉淀部分含聚酯接枝产物和残留淀粉，可溶部分为 PLLA 和 PCL 均聚物。

实施例 10、

淀粉和聚酯接枝共聚物的耐介质性能测定。将聚酯和淀粉的接枝共聚物压膜，膜厚 50-100 μm。将给定重量的样品膜分别浸入 0.5N 的盐酸、0.5N 的氢氧化钠和水中，室温放置 24 小时取出，用滤纸吸干膜表面的水液，测定浸入介质前后的重量增减变化的百分比。上述实施例 4-9 中样品的耐介质性见表 10。从表 10 的数据可以看出，淀粉与

脂肪族环酯单体共聚的接枝共聚物的耐酸、耐碱性比淀粉与聚酯的简单共混材料明显提高，尤其是显著地改善了淀粉基材料的吸水性。

表 10:

样品编号	聚酯接枝率(%)	浸渍介质后重量变化 (wt%)		
		HCl	NaOH	H ₂ O
g-1	35	+8.3	破碎	+4.0
g-2	52	+4.3	-1.6	+3.2
g-3	70	+0.9	-1.2	+2.0
St/PLLA 共混(50:50)	-	+18.3	-44.3	+19.5
g-30	29	+10.9	破碎	+11.3
g-4	30	+10.1	破碎	+5.2
g-5	44	+6.4	-3.9	+3.5
g-6	68	+1.3	-2.5	+2.9
St/PCL 共混 (50:50)	-	20.1	-37.5	+22.3

实施例 11:

以淀粉的 PLLA 接枝共聚物为增容剂与 PLLA 和淀粉共混改性

将实施例 4 中淀粉与 PLLA 的接枝共聚物(以 g-1 为例见表 4, 其接枝率为 35%) 做增容剂, 按照表 11 增容剂含量栏所需要的比例与淀粉和数均分子量 95400 的聚丙交酯 PLLA 在 Haake 密炼机上 130°C 共混 15 分钟, 然后 100°C 熔融压膜, 膜厚 2-3mm, 得到淀粉基复合材料, 其实验结果如表 11。

表 11:

编号	增容剂含量 (%Wt)	拉伸强度 (MPa)	拉伸弹性模量 (MPa)	断裂伸长率 (%)
St/PLLA/St-PLLA-1	0	9.3	500	6.6
St/PLLA/St-PLLA-2	5	21.6	920	10.6
St/PLLA/St-PLLA-3	15	36.9	1039	11.2

注: 共混材料中淀粉和 PLLA 的重量比为 1: 1

实施例 12:

以淀粉的 PCL 接枝共聚物为增容剂与 PCL 材料共混改性。重复实施例 11 的步骤, 将其中的丙交酯替代为 ϵ -己内酯, 将聚丙交酯替代为聚 ϵ -己内酯 (分子量为 157000)。所得结果如表 12。

表 12:

编号	增容剂含量 (%Wt)	拉伸强度 (MPa)	拉伸弹性模量 (MPa)	断裂伸长率 (%)
St/PCL/St-PCL-1	0	9.3	280	315
St/PCL/St-PCL-2	5	21.7	310	591
St/PCL/St-PCL-3	15	30.6	523	703

注：共混材料中淀粉和 PCL 的重量比为 1: 1