



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106103551 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201580012011.4

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2015.01.05

代理人 周齐宏 李炳爱

(30)优先权数据

61/923900 2014.01.06 US

61/928571 2014.01.17 US

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08B 37/00(2006.01)

C08L 5/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/010139 2015.01.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/103531 EN 2015.07.09

(71)申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 V.米斯拉 T.J.登内斯

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

聚 α -1,3-葡聚糖膜的制备

(57)摘要

本发明涉及制备聚 α -1,3-葡聚糖膜的方法。所述膜可为透明或半透明的并用于包装应用中。

1. 一种制备聚 α -1,3-葡聚糖膜的方法,所述方法包括:
 - (a)使聚 α -1,3-葡聚糖溶解在溶剂组合物中以提供聚 α -1,3-葡聚糖溶液;
 - (b)使所述聚 α -1,3-葡聚糖溶液与表面接触;以及
 - (c)除去所述溶剂组合物,以形成聚 α -1,3-葡聚糖膜。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂组合物选自氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化四乙基铵水溶液,以及氯化锂和二甲基亚砷的混合物。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述溶剂组合物还包含溶解性添加剂或增塑剂添加剂中的至少一者。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述溶解性添加剂为尿素。
5. 根据权利要求3所述的方法,其中所述增塑剂添加剂为甘油。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中除去所述溶剂组合物包括在水、酸或醇中蒸发和凝固。
7. 一种根据权利要求1所述制备的聚 α -1,3-葡聚糖膜。
8. 一种膜,所述膜包含聚 α -1,3-葡聚糖。
9. 根据权利要求8所述的膜,其中所述膜具有以下特征中的至少一者:
 - (a)低于约10%的雾度;
 - (b)约10MPa至约80MPa的断裂应力;
 - (c)约250gf/mm至约3000gf/mm的抗撕强度;
 - (d)小于约10s的Gurley透气率;以及
 - (e)在23°C、0%RH下小于约0.3cc-mm/(m²天)的氧气渗透速率。

聚 α -1,3-葡聚糖膜的制备

技术领域

[0001] 本发明涉及聚 α -1,3-葡聚糖膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 葡萄糖基多糖及其衍生物可具有工业应用潜力。

[0003] 纤维素是此类多糖的一个典型示例,并且包含己吡喃糖单元的 β -1,4-D-糖苷键。纤维素用于多种商业应用,例如用于制造纤维和膜(玻璃纸)。用于工业应用的纤维素来源于木浆。使木浆溶解是一道困难的工序。在玻璃纸生产中,最常用的纤维素溶解方法是“粘胶法”,该方法通过用氢氧化钠和二硫化碳处理纤维素化合物来将纤维素转变成制备的黄原酸纤维素。黄原酸纤维素溶液被挤出到凝固浴中,在其中凝结后再生,以形成纤维素膜。玻璃纸膜具有若干可取的属性,如透明性、氧气阻隔性、机械强度等,这使得其被用作包装膜。然而缺点是在玻璃纸制造中使用这种涉及有毒化学品且环境成本很高的粘胶法。

[0004] 在多糖聚合物中,已证实具有 α -1,3-糖苷键的葡聚糖聚合物具有显著优势。美国专利No.7,000,000公开了包含具有己糖单元的聚合物的多糖纤维的制备,其中聚合物内至少50%的己糖单元经由 α -1,3-糖苷键连接,并且数均聚合度为至少100。使用来自唾液链球菌(*Streptococcus salivarius*)的葡糖基转移酶(gtfJ)制备该聚合物。聚合物 α -1,3-葡聚糖经过乙酰化,以便使该聚合物可溶于纺丝溶剂中。然后,使乙酰化聚合物溶于三氟乙酸和二氯甲烷的混合物中。持续用力地搅拌该溶液,从中结出葡聚糖乙酸酯纤维。随后,可将这些葡聚糖乙酸酯纤维去乙酰化,以形成包含 α -1,3-葡聚糖的纤维。

[0005] 期望制出由多糖 α -1,3-葡聚糖聚合物构成的膜,其具有与玻璃纸相当的特性,而不需要衍生化步骤。此外,消除对有害化学物质(诸如纤维素黄原酸化所需的二硫化碳)的使用将是有利的。

发明内容

[0006] 本发明涉及制备聚 α -1,3-葡聚糖膜的方法,该方法包括:(a)使聚 α -1,3-葡聚糖溶解在溶剂组合物中以提供聚 α -1,3-葡聚糖溶液;(b)使该聚 α -1,3-葡聚糖溶液与表面接触;以及(c)除去溶剂组合物,以形成聚 α -1,3-葡聚糖膜。

[0007] 本发明还涉及根据制备聚 α -1,3-葡聚糖膜的方法制备的聚 α -1,3-葡聚糖膜,该方法包括:(a)使聚 α -1,3-葡聚糖溶解在溶剂组合物中以提供聚 α -1,3-葡聚糖溶液;(b)使该聚 α -1,3-葡聚糖溶液与表面接触;以及(c)除去溶剂组合物,以形成聚 α -1,3-葡聚糖膜。

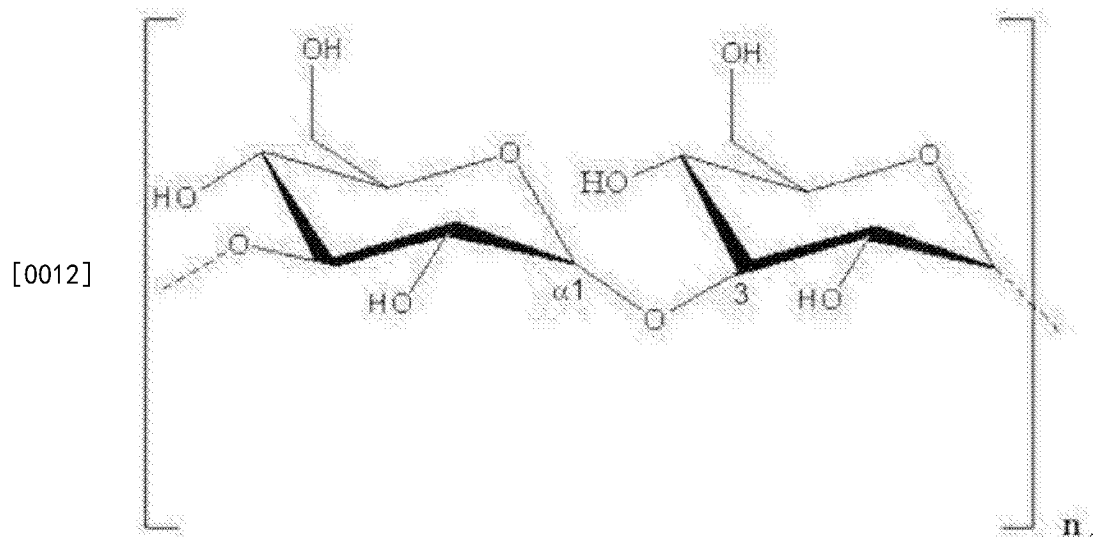
[0008] 本发明还涉及包含聚 α -1,3-葡聚糖的膜。

具体实施方式

[0009] 本文所用的术语“膜”是指薄的、视觉上连续的自立式材料。

[0010] 本文所用的术语“包装膜”是指薄的、视觉上连续的材料,这种材料部分地或完全包围物体。

[0011] 术语“聚 α -1,3-葡聚糖”、“ α -1,3-葡聚糖聚合物”和“葡聚糖聚合物”在本文中可互换使用。聚 α -1,3-葡聚糖是这样一种聚合物,其中聚 α -1,3-葡聚糖的结构可如下所示(其中n为8或更大值):



[0013] 本发明涉及由多糖聚 α -1,3-葡聚糖制备的膜的制备方法。可使用化学方法制备可用于本发明所公开的某些实施方案的聚 α -1,3-葡聚糖。另选地,可通过从各种产生聚 α -1,3-葡聚糖的生物体(诸如真菌)中提取聚 α -1,3-葡聚糖来制备该物质。还可使用存在于如在共同待审、共同拥有的美国专利申请公布No.2013/0244288中所述的微生物中的一种或多种葡糖基转移酶(如,gtfJ)酶催化剂,通过酶法由可再生资源(诸如蔗糖)制得可用于本发明某些实施方案的聚 α -1,3-葡聚糖,所述专利申请公布以引用方式全文并入本文。

[0014] 一种根据本发明的用于制备聚 α -1,3-葡聚糖膜的方法包括:(a)使聚 α -1,3-葡聚糖溶解在溶剂组合物中以提供聚 α -1,3-葡聚糖溶液;(b)使该聚 α -1,3-葡聚糖溶液与表面接触;以及(c)除去溶剂组合物,以形成聚 α -1,3-葡聚糖膜。

[0015] 制备聚 α -1,3-葡聚糖溶液,以用于膜的制备。溶剂组合物包括但不限于NaOH水溶液(其中NaOH浓度通常在4重量%至6重量%的范围内)、KOH水溶液(通常为7.5重量%至10重量%的水溶液)、氢氧化四乙基铵水溶液(通常为20重量%),或DMSO二甲基亚砜和LiCl的混合物(LiCl通常为3重量%至5重量%)。使用碱水溶液的典型溶液组合物可为10%聚合物、6.8%KOH和剩下的水,或者10%聚合物、4%NaOH和剩下的水,或者7%聚合物、18.5%氢氧化四乙基铵和剩下的水。在NaOH水溶液和KOH水溶液中溶解聚 α -1,3-葡聚糖的能力提供了显著优于木浆(纤维素)的优势。通过应用剪切将聚 α -1,3-葡聚糖混合到溶剂中。对于水性溶剂体系,制备聚 α -1,3-葡聚糖聚合物在水中的浆液,随后加入浓缩碱水溶液。可在使用前使葡聚糖聚合物完全干燥,或者可在溶液制备过程中测量并计算聚合物中的含水量。

[0016] 对于膜浇铸或挤出,聚合物溶液粘度应低到可流动并且可加工的程度,但也要足够高,以便形成不会破裂的连续膜。要达到这些粘度,溶液中聚 α -1,3-葡聚糖的浓度需在约3重量%至约23重量%的范围内。

[0017] 该溶剂组合物还可包含添加剂,例如溶解性添加剂或流变改性剂。可向水溶液中添加尿素(CAS登记号:57-13-6)或甘油(CAS登记号:56-81-5),其中尿素的量可为最多溶液中聚合物的重量,并且甘油的量可以改变。还可将其他添加剂混合到溶液中,例如含有可溶

于相同溶剂体系的其他聚合物的共混物。

[0018] 可使用棒式涂布机或压延涂布机,通过将溶液浇注到基底上来制备膜,但也可通过其他溶液膜浇铸方法(诸如挤出穿过狭缝式模具)来制备膜。采用本领域技术人员已知的浇铸技术进行膜浇铸。这包括将溶液倾倒在支撑物上,并使用浇铸棒诸如迈耶棒(Meyer rod)或刮粉刀将溶液在该支撑物上铺展开。所述基底包括但不限于玻璃(涂覆有表面活性剂或未涂覆有表面活性剂)和聚酯膜。

[0019] 浇铸后,浇铸溶液经过凝固和清洗步骤,以生成可自立的膜。可通过将浇铸溶液连同基底直接浸没于凝固介质中来形成膜,或者,首先使浇铸溶液经过干燥步骤以除去溶剂的一部分,然后进行凝固并除去残余溶剂,从而形成膜。溶剂的去除在室温下或者高温(优选地低于80℃)下进行。凝固介质可包含用于聚 α -1,3-葡聚糖的非溶剂,例如甲醇、水或酸,或者它们的混合物。优选的酸为硫酸或乙酸水溶液。凝固介质还可包含其他添加剂,例如盐。凝固后,浇铸溶液转变成能够从基底上取下的膜。

[0020] 本发明的方法还涉及通过清洗除去成形膜中的残余溶剂组合物。当聚 α -1,3-葡聚糖溶液包含水性溶剂体系(诸如NaOH水溶液或KOH水溶液)并且所用的凝固介质为酸性介质(诸如硫酸水溶液)时,在凝固过程中形成对应的盐(硫酸钠或硫酸钾)。通过用水清洗来从膜除去盐和残余的酸。当凝固浴为甲醇时,通过在甲醇中反复清洗来从膜除去碱(NaOH或KOH)。碱移入凝固浴中,导致甲醇浴的pH升高。当溶液的pH如通过pH指示条测得的即使延长膜的浸泡时间后也不再变化时,认为碱已完全去除。当聚 α -1,3-葡聚糖溶液包含DMSO/LiCl溶剂体系时,优选的清洗液为水。应该指出的是,根据溶剂去除技术,可能会少量地存在一些残余溶剂组合物或其组分。

[0021] 本发明的方法还涉及使膜在张力下干燥,以形成自立式膜。还应该指出的是,最终膜的雾度可依赖于干燥条件。

[0022] 本发明的方法可任选地涉及在干燥期间或干燥后对膜进行加热。还可通过将膜浸没在增塑剂溶液(例如,1重量%至10重量%的甘油或乙二醇的水溶液)中来塑化膜。向膜中添加增塑剂以降低脆性是本领域技术人员已知的技术。膜对增塑剂的吸收取决于增塑剂的浓度以及在塑化浴中的停留时间。

[0023] 可改变确切的步骤顺序来获得具有不同特性的膜。根据所用的方法,由此获得的膜可为清澈透明的,或模糊的。膜可具有光滑的外观,或粗糙的外观。它们可以是柔性的,并表现出良好的死褶特性。它们可以是经过扭曲并染色的。还发现膜的强度取决于所用的工艺步骤。玻璃纸包装膜的断裂应力通常在纵向上为100MPa,在横向上为约60MPa。一些在本发明中形成的聚 α -1,3-葡聚糖膜具有与玻璃纸相似的断裂应力,说明这些膜的拉伸强度足够大,可用作包装膜。通过风干然后甲醇凝固所形成的膜是最透明的膜。膜的渗透性也可调控。在大多数情况下,膜表现出具有对氧气渗透的良好阻隔性。对氧气的高度阻隔性是有利的,尤其是在食品包装应用中。膜还表现出具有对水蒸气的高渗透性,这与玻璃纸膜相似。然而,如果需要,通过改变所用工艺配方,膜可被制成多孔的,其透气率在Gurley透气率测试仪的可测范围内。

[0024] 有利的是,本发明的方法不需要使用有毒化学品,尤其是二硫化碳。此外,与传统的用于形成纤维素膜的方法相比,形成本发明的 α -1,3-葡聚糖膜所需的工艺步骤更少。

[0025] 本发明涉及用于制备聚 α -1,3-葡聚糖膜的方法,该方法包括:(a)使聚 α -1,3-葡聚

糖溶解在溶剂组合物中以提供聚 α -1,3-葡聚糖溶液;(b)使该聚 α -1,3-葡聚糖溶液与表面接触;以及(c)除去溶剂组合物,以形成聚 α -1,3-葡聚糖膜。

[0026] 溶剂组合物可选自氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化四乙基铵水溶液,以及氯化锂和二甲基亚砷的混合物。

[0027] 溶剂组合物还可包含溶解性添加剂或增塑剂添加剂中的至少一者。溶解性添加剂可为尿素。增塑剂添加剂可为甘油。

[0028] 除去溶剂组合物的方法包括在水、酸或醇中蒸发和凝固。

[0029] 本发明还涉及根据包括以下步骤的方法制备的聚 α -1,3-葡聚糖膜:(a)使聚 α -1,3-葡聚糖溶解在溶剂组合物中以提供聚 α -1,3-葡聚糖溶液;(b)使该聚 α -1,3-葡聚糖溶液与表面接触;以及(c)除去溶剂组合物,以形成聚 α -1,3-葡聚糖膜。

[0030] 本发明还涉及包含聚 α -1,3-葡聚糖的膜。

[0031] 本发明还涉及聚 α -1,3-葡聚糖膜,其中所述膜具有以下特征中的至少一者:(a)小于约10%的雾度;(b)约10MPa至约80MPa的断裂应力;(c)约250gf/mm至约3000gf/mm的抗撕强度;(d)小于约10s的Gurley透气率;以及(e)在23℃、0%RH下小于约0.3cc-mm/(m²天)的氧气渗透速率。

[0032] 型试方法

[0033] 在以下非限制性实施例中,采用了下述测试方法以确定各种所记录的特性和性能。

[0034] 聚合度(DP)和多分散指数(PDI)通过尺寸排阻色谱法(SEC)测定。所用色谱系统为得自Waters Corporation(Milford,MA)的Alliance™2695液相色谱仪,其与三个在线检测器耦接:得自Waters的差示折射计410,得自Wyatt Technologies(Santa Barbara,CA)的多角度光散射光度计Heleos™8+,以及得自Wyatt的差分毛细管粘度计ViscoStar™。用于数据简化的软件包为得自Waters的Empower™版本3(仅采用广泛葡聚糖标准品和DR检测器的柱校正)以及得自Wyatt的Astra版本6(无柱校正的三重检测法)。使用得自Shodex(Japan)的四根SEC苯乙烯-二乙烯基苯柱:两根线性KD-806M,KD-802和KD-801,以在聚合物分布的低分子量区域改善分辨率。移动相为得自J.T Baker,Phillipsburg,NJ的N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc),含有0.11%LiCl(Aldrich,Milwaukee,WI)。色谱条件如下:柱和检测器隔室的温度:50℃,样品和进样器隔室的温度:40℃,流速:0.5ml/min,进样体积:100μl。该样品制备物在含5%LiCl的DMAc中的目标样品浓度为0.5mg/mL,在100℃下振荡过夜。溶解后,可在室温下保存聚合物溶液。

[0035] 透气率使用Gurley精密仪器4340型(Gurley Precision instrument model 4340)并根据ASTM D 726-Standard Test Method for Resistance of Nonporous Paper to Passage of Air进行测定。Gurley秒或Gurley单位是描述100立方厘米(1分升)空气在4.88英寸水柱(0.188psi)压差下穿过1.0平方英寸给定材料所需秒数的单位(ISO 5636-5:2003)。

[0036] 膜的厚度使用Mitutoyo测微计(Mitutoyo micrometer)(No.293-831)测定。

[0037] 拉伸试验准备

[0038] 用尺测量膜,并使用Fiskars的舒适环形手柄转刀(comfort loop rotary cutter)(No.195210-1001)切下1英寸×3英寸的条带。然后,将样品送至测试实验室,其中

室内条件为相对湿度65%、以及温度70°F+/-2°F。使用Mettler分析天平AE240型(Mettler balance model AE240)测量样品重量。

[0039] 拉伸特性是根据ASTM D882-09,在Instron 5500R 1122型(Instron 5500R Model 1122)上使用1英寸条带和1英寸标距来测量的。

[0040] 膜透明度使用在透射模式下配备有DRA-2500漫反射附件的Agilent(Varian)Cary 5000UV/Vis/NIR分光光度计测定。DRA-2500是具有Spectralon®涂层的150mm累计球。在830nm至360nm波长范围内采集仪器和样品的全透射和漫透射。根据ASTM D1003,采用2度观察角和C光源(代表平均日照,色温6700K)进行计算。

[0041] 氧气渗透率和水蒸气渗透率使用MOCON Permatron-W 101K仪器,分别根据ASTM F1927和ASTM F1249来测定。

[0042] 实施例

[0043] 聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0044] 利用gtfJ酶制备法制备聚 α -1,3-葡聚糖,如共同待审、共同拥有的美国专利申请No.61532714中所述,该专利申请以引用的方式并入本文。

[0045] 实施例中使用以下缩写

[0046] “DI水”是去离子水;“MPa”是兆帕;“NaOH”是氢氧化钠;“KOH”是氢氧化钾;“DPw”是重均聚合度;“DMSO”是二甲基亚砷;“LiCl”是氯化锂;“RH”是相对湿度以及“s”是秒。

[0047] 材料和常规方法

[0048] 氢氧化钠、氢氧化钾、乙酸和硫酸购自EMD Chemicals(Billerica,MA)。尿素、氯化锂、氢氧化四乙基铵和二甲基亚砷购自Sigma Aldrich(St.Louis,MO)。甲醇购自B.D.H Middle East(Dubai,UAE)。甘油购自Acros Organics(Pittsburgh,PA)。

[0049] 溶液制备

[0050] 使用IKA顶置式搅拌器和1英寸的塑料桨式搅拌器或使用高剪切混合器来混合溶液。对于水性溶剂体系,制备聚 α -1,3-葡聚糖聚合物在水中的浆液,随后加入浓缩碱水溶液。可在使用前使葡聚糖聚合物完全干燥,或者可在溶液制备过程中测量并计算聚合物中的含水量。

[0051] 在彻底混合之后,将溶液转移至塑料离心管中并使用Fisher Scientific的Marathon 6K离心机进行离心。使用Brookfield Engineering laboratories的Synchro-Lectric粘度计(Synchro-Lectric Viscometer)型号RVT来测量溶液粘度。使用ChemInstruments定制涂布机EC-300(ChemInstruments Custom Coater EC-300)和诸如线绕式浇铸棒或刮粉刀之类的常规膜浇铸设备来浇铸膜。

[0052] 实施例1

[0053] 葡聚糖溶于碱性溶剂,然后用醇凝固

[0054] 将15g DPw为1000的葡聚糖固体与135g 7.5重量%的KOH溶液混合。使用高剪切混合器混合。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用棒式涂布机和254 μ m浇铸棒来拉伸膜。使膜风干45min,随后放置在甲醇浴中。使用pH指示条进行测试,当甲醇浴的表观pH从7升至9时,移除该甲醇浴并将膜放置在新鲜甲醇中。一旦甲醇浴的pH值不再改变,则将膜从甲醇中移出并使其在玻璃上干燥。在膜边缘刻痕,使用极少量的水来润湿膜边缘,随后将膜从玻璃上剥离并放在聚乙烯或其他惰性、非脱落基底上。如果玻璃表面经过表

面活性剂处理,则在剥离膜时无需使用水进行润湿。使膜在张力下风干并迅速干燥,得到透明且坚韧的膜。

[0055] 由此形成的膜具有 $25.4\pm 7\mu\text{m}$ 的厚度、高达50MPa的断裂应力、3032gf/mm的抗撕强度、13%的断裂应变(strain to break)和1.3%的雾度。使用DPw为1200(溶液中聚合物浓度为7.5%)的葡聚糖溶液按照上述类似的流程制备另一张膜。由此形成的膜具有 $8\mu\text{m}$ 的厚度、77MPa的断裂应力,以及19%的断裂应变。

[0056] 制作这些膜的平行样并测定这些膜的水蒸气渗透率和氧气渗透率。据发现,该膜具有非常高的水蒸气渗透性,在23℃、90%的相对湿度条件下,其渗透速率 $>25.4\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{天})$ 。该膜的氧气渗透性较差(提供了对氧气的良好阻隔性),在23℃、0%相对湿度时测得的氧气渗透速率低至 $0.13\text{--}0.22\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{天})$ 。这表明这些膜展现出与玻璃纸相当的阻隔特性,从而可用于类似的应用中。

[0057] 另一张膜使用DPw为1000的溶液形成,但浇铸溶液立刻浸入甲醇中。凝固之前膜中的含水百分比为约85%。

[0058] 由此形成的膜具有13.8MPa的断裂应力以及98.5%的雾度。该膜为几乎白色且不透明的。因此,浸入甲醇之前浇铸膜的干燥度百分比影响膜的透明度。使用DPw为1200的聚合物制得的溶液形成另一张膜,在甲醇中凝固之前,使该膜干燥10min。凝固之前膜中的含水百分比为78%。该膜干燥后为透明的。

[0059] 实施例2

[0060] 葡聚糖溶于KOH的溶液,用醇凝固然后进行热处理

[0061] 将15g DPw为1000的葡聚糖固体与135g 7.5重量%的KOH溶液混合。使用高剪切混合器混合。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用棒式涂布机和254 μm 棒来拉伸膜。使膜风干45min,随后放置在甲醇浴中。使用pH指示条进行测试,当甲醇浴的表观pH从7升至9时,移除该甲醇浴并将膜放置在新鲜甲醇中。一旦甲醇浴的pH值不再改变,则将膜从甲醇中移出并使其在玻璃上干燥。然后在对流烘箱中将膜以60℃持续加热10min。在膜边缘刻痕,使用极少量的水来润湿膜边缘,随后将膜从玻璃上剥离并放在聚乙烯基底上。使膜风干并迅速干燥,得到透明且坚韧的膜。

[0062] 由此形成的膜具有 $17.8\pm 3\mu\text{m}$ 的厚度、高达66MPa的断裂应力和8%的最大负荷下的应变。

[0063] 实施例3

[0064] 使用尿素和NaOH制得的葡聚糖溶液,用水凝固然后干燥

[0065] 通过使用搅拌棒将4.1%NaOH和5%尿素搅动加入DI水中来制备由NaOH和尿素组成的溶剂混合物。通过使聚合物溶解在上述溶剂中并使用匀化器来获得充分混合的溶液,来制备包含9.1重量%的葡聚糖(DPw为800)溶液的溶液。离心溶液以除去气泡,并立即浇铸或在-5℃下保存直到使用。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用250 μm 刮粉刀来拉伸膜。使该膜风干4h。该膜随后通过浸泡在DI水浴中来清洗,并在之后放入另一个DI水浴中过夜。当浸入水中时,该膜从玻璃载片上剥离。膜边缘可任选地在浸入水期间揭下。从水浴中移出后,使该膜在平坦、惰性的非脱落表面上在张力下干燥。

[0066] 使用这项技术制备的膜具有 $14\mu\text{m}$ 的厚度、3.9–4.26%的雾度、35MPa的断裂应力、258gf/mm的抗撕强度以及243 $\pm$ 160s的Gurley透气率。

[0067] 与实施例1相比,实施例3具有4.26%的更高雾度(更低的透明度)、更低的强度且更加易碎。

[0068] 比较例A

[0069] 使用NaOH而无尿素制得的葡聚糖溶液,水凝固然后干燥

[0070] 使用与实施例3中类似的方法,但在浇铸溶剂中不含尿素。通过使用搅拌棒搅拌将NaOH搅动加入DI水中来制备由4.3%NaOH组成的溶剂混合物。通过使聚合物溶解在上述溶剂中并使用匀化器来获得充分混合的溶液,来制备包含9.1重量%的葡聚糖(DPw为800)溶液的溶液。使溶液离心以除去气泡,并立即浇铸或在-5℃下保存直到使用。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用254μm刮粉刀来拉伸膜。使该膜风干4h。随后将膜浸泡在水浴中1h。在5min内将膜从玻璃板上提起。随后收集膜并在平坦的惰性基底上干燥。

[0071] 由此获得的膜具有21.6μm的厚度,用肉眼观察看起来为半透明的,并且该膜具有20%的雾度值和12.5MPa的断裂应力。

[0072] 与实施例3相比,比较例A的溶液透明度更低且雾度更高。与实施例1相比,比较例A具有20%的更高雾度(更低的透明度)、更低的强度且更加易碎。

[0073] 实施例4

[0074] 使用KOH制得的葡聚糖溶液,在高温下干燥浇铸溶液,然后醇凝固

[0075] 将15g DPw为550的葡聚糖固体与135g 7.5%的KOH溶液混合。使用高剪切混合器混合。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用棒式涂布机和254μm棒来拉伸膜。在不同时间和约60℃的温度下在对流烘箱中加热膜,以加快干燥过程,然后将膜放置在甲醇浴中。使用pH指示条进行测试,当甲醇浴的表观pH从7升至9时,移除该甲醇浴并将膜放置在新鲜甲醇中。一旦甲醇浴的pH值不再改变,则将膜从甲醇中移出并使其在玻璃上干燥。在膜边缘刻痕,使用极少量的水来润湿膜边缘,随后将膜从玻璃上剥离并放在聚乙烯基底上。如果玻璃表面经过表面活性剂处理,则无需使用水进行润湿。使膜在张力下风干并迅速干燥,得到透明且坚韧的膜。

[0076] 由此形成的膜具有13%的雾度。这些膜的强度在表中示出,其中MD是指浇铸的纵向,并且TD是指浇铸的横向。在实施过程中,高温干燥将用于缩短干燥时间。应该指出的是,干燥期间超过80℃的高温可导致聚合物降解以形成糖类。例如,在80℃下加热1h的浇铸溶液在热处理后显出棕色(由于形成了糖类),并且还导致在清洗和干燥之后产生更弱的膜。

[0077] 表

[0078] 葡聚糖膜拉伸特性

[0079]	热处理	最大应力 (MPa)	最大应变 (%)
	60℃下 10min, MD	45	17.0
	60℃下 10min, TD	32	7.7
	60℃下 10min, MD	61	4.7
	60℃下 10min, TD	74	4.4

[0080] 实施例5

[0081] 使用尿素和NaOH制得的葡聚糖溶液,直接水凝固

[0082] 通过使用搅拌棒将4.1%NaOH和5%尿素搅动加入DI水来制备由NaOH和尿素组成的溶剂混合物。通过使聚合物溶解在上述溶剂中并使用匀化器来获得充分混合的溶液,来制备包含9.1重量%的葡聚糖溶液(DPw为1000)的溶液。离心溶液以除去气泡,并立即浇铸或在-5℃下保存直到使用。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用254μm刮粉刀来拉伸膜。随后立即将该膜在DI水浴中凝固并浸泡3h,然后在纸巾上干燥过夜。由此获得的膜具有22.9μm的厚度,对于人眼来说为半透明的,具有20.3%的雾度和9.7MPa的断裂应力。

[0083] 实施例6

[0084] 使用NaOH/尿素制得的葡聚糖溶液,直接酸凝固

[0085] 通过使用搅拌棒将4.1%NaOH和5%尿素搅动加入DI水来制备由NaOH和尿素组成的溶剂混合物。通过使聚合物溶解在上述溶剂中并使用匀化器来获得充分混合的溶液,来制备包含9.1重量%的葡聚糖溶液(DPw为1000)的溶液。离心溶液以除去气泡,并立即浇铸或在-5℃下保存直到使用。通过将受控制量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用254μm刮粉刀来拉伸膜。立即将该膜在5%酸浴(硫酸)中凝固,清洗并在水中浸泡3h,然后在玻璃板上在张力下干燥过夜。由此获得的膜具有24.1μm的厚度、9.8%的雾度和10.1MPa的断裂应力。使用类似的工序制备另一张膜,但其中20%的酸浴用于凝固。由此获得的膜具有24.1μm的厚度、2.9%的雾度和21MPa的断裂应力。

[0086] 与实施例1相比,实施例6的膜在水中清洗之后在干燥时表现出更多的收缩。据发现,该膜的透明度和强度取决于在用水清洗之后在干燥期间于膜上所保持的张力。

[0087] 实施例7

[0088] 由黄原酸葡聚糖溶液制得的葡聚糖膜,酸凝固

[0089] 通过使葡聚糖溶解在4.5%NaOH溶液中,并使用二硫化碳衍生化,来制备黄原酸葡聚糖溶液。聚合物最终浓度为8重量%的葡聚糖聚合物(DPw为1000)。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用254μm刮粉刀来拉伸膜。经5min的风干后,将板上的膜在5重量%的H₂SO₄浴中凝固10min。随后将玻璃板上的膜浸入DI水中3h,然后用DI水冲洗数次并干燥过夜。由此制得的膜具有19.05μm的厚度和14MPa的断裂应力。在凝固期间观察到少量气泡。据信通过对凝固过程更好的控制,可改善获得的膜的强度。该实施例表明,还可使用黄原酸盐化溶液来制备葡聚糖膜,类似于用于制备玻璃纸的粘胶纤维溶液。

[0090] 实施例8

[0091] 由黄原酸葡聚糖溶液制得的葡聚糖膜,凝固然后干燥

[0092] 通过使葡聚糖溶液溶解在4.5%NaOH溶液中,并使用二硫化碳衍生化,来制备黄原酸葡聚糖溶液。聚合物最终浓度为8重量%的葡聚糖聚合物(DPw为1000)。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用254μm刮粉刀来拉伸膜。在将玻璃板上的膜风干3h,随后在5重量%的H₂SO₄浴中凝固8min,并在DI水中浸泡30min。随后用DI水冲洗该膜若干次并干燥过夜。由此制得的膜具有25.5μm的厚度和42MPa的断裂应力。在凝固期间观察到少量气泡。据信通过对凝固过程更好的控制,可改善获得的膜的强度。该实施例表明,还可使用黄原酸盐化溶液来制备葡聚糖膜,类似于用于制备玻璃纸的粘胶纤维溶液。

[0093] 实施例9

[0094] 塑化

[0095] 使用与实施例2中相同的处理来制备葡聚糖膜。随后将该膜在10%甘油溶液中浸泡10min,接着将其收集在Teflon[®] FEP膜上并在张力下干燥。由此获得的膜增加了37%重量的增塑剂,该膜具有改善的柔韧性,表现出具有325%的最大应变增量和67%的断裂应力损失。另一张膜在10%甘油中经受30s浸泡,表现出具有250%的最大应变增量和67%的断裂应力损失。

[0096] 实施例10

[0097] 染色的葡聚糖膜

[0098] 如实施例2中所述制备膜。将过量的3%碱性红#29或2.5%直接红80溶液溶解于水中,然后将膜浸入其中1h来染色。随后用DI水将所述膜清洗三次。该膜呈现出可通过肉眼观察到的着色。

[0099] 实施例11

[0100] 由DMSO:LiCl溶液制得的葡聚糖膜

[0101] 将6重量%的葡聚糖溶液(DPw为1000)与由DMSO和3%LiCl构成的溶剂混合。使用顶置式搅拌器在圆底烧瓶中使其混合60min。使用508μm和254μm的棒浇铸膜,随后在30℃的烘箱中真空干燥16h,接着用水清洗。由此形成的膜清澈透明,但该膜具有显著的收缩和褶皱。使用254μm棒浇铸另一张膜,于100℃下在热板上干燥,随后用水冲洗以除去LiCl盐。由此获得的膜具有28μm的厚度和23MPa的断裂应力。

[0102] 实施例12

[0103] 使用氢氧化四乙基铵制得的葡聚糖膜

[0104] 由5%葡聚糖(DPw为1000)、20%氢氧化四乙基铵和75%水构成的溶液通过使用磁力搅拌棒混合聚合物、碱和水来制备。通过将受控量的溶液倾倒在玻璃板上来浇铸膜,并随后使用254μm刮粉刀来拉伸膜并干燥过夜。该膜随后在5%乙酸浴中凝固,用水清洗,并在非脱落表面上在张力下干燥过夜。随后剥离膜。由此获得的膜为透明的,具有11.3μm的厚度、60MPa的断裂应力以及13%的断裂应变。