



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111138786 A

(43)申请公布日 2020.05.12

(21)申请号 202010030516.6

C11B 9/00(2006.01)

(22)申请日 2020.01.13

B01J 13/02(2006.01)

(71)申请人 上海应用技术大学

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路120号

(72)发明人 肖作兵 万帅 寇兴然 牛云蔚

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 徐俊 吴宝根

(51)Int.Cl.

C08L 29/04(2006.01)

C08L 5/08(2006.01)

C08L 67/04(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

D21H 19/10(2006.01)

D21H 21/14(2006.01)

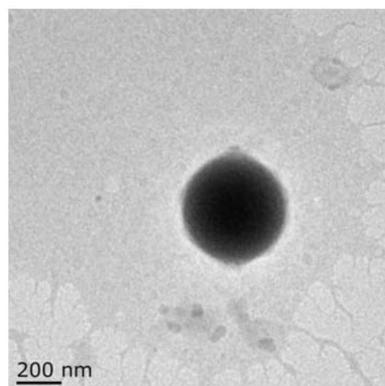
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法与应用

(57)摘要

本发明提供了一种壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法及湿度响应型PLGA纳米甜橙香精加香纸的制备方法。将PLGA与甜橙香精溶于乙酸乙酯中作为油相；将壳聚糖、聚乙烯醇溶于蒸馏水中作为水相；在机械搅拌条件下将油相缓慢滴入水相中并持续搅拌形成混合液，冰浴条件下通过细胞破碎仪超声乳化形成均一乳液，去除乙酸乙酯，纳米香精均匀喷洒在待加香纸上部得到加香纸。同时添加HY-4021型荷叶疏水剂可以有效控制加香纸在潮湿环境中的吸水速率，将其应用到潮湿环境中，通过不同湿度条件下PLGA的水解速率不同，缓慢释放出纳米粒内包埋的甜橙香精，达到长效缓释的目的。本发明制备的纳米香精装载量高，可用于不同香精的加香研究，缓释效果更好，适用性广泛。



1. 一种壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:将PLGA和香精溶于乙酸乙酯中,作为油相;

步骤2:将壳聚糖、聚乙烯醇溶于1%的冰醋酸溶液中,作为水相;

步骤3:磁力搅拌下通过微量注射泵将油相缓慢注入到水相中,持续搅拌0.5-1h;将混合液于冰浴条件下通过超声细胞破碎仪超声乳化得到纳米乳液;纳米乳液于 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌1-3h,去除乙酸乙酯,通过超速离心机于12000-18000rpm的转速下,离心15-40min;收集纳米粒,蒸馏水清洗多次,使用 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤去除粒径较大的纳米球;进行冷冻干燥,得到壳聚糖PLGA纳米香精。

2. 如权利要求1所述的壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法,其特征在于,所述步骤1中PLGA为乳酸:乙醇酸=75:25 (w/w),羧基端基,分子量为10000Da。

3. 如权利要求1所述的壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法,其特征在于,所述步骤1中香精为甜橙香精或铃兰香精。

4. 如权利要求1所述的壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法,其特征在于,所述步骤1中香精与PLGA的质量比为1:1。

5. 如权利要求1所述的壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法,其特征在于,所述步骤2中壳聚糖聚合度 ≥ 80.0 ,浓度为0.2%;聚乙烯醇的醇解度为87.0-89.0,浓度为1%。

6. 如权利要求1所述的壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,超声细胞破碎仪冰浴超声乳化时间为5min,间隔2s,功率为100W,温度为 15°C ;磁力搅拌速度为800rpm/min,温度为 25°C ,搅拌时间为30min。

7. 如权利要求1所述的壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法,其特征在于,所述步骤3中壳聚糖PLGA纳米香精的粒径大小为240-300nm。

8. 权利要求1~7任一项所述方法制备的壳聚糖PLGA纳米香精。

9. 一种湿度响应型加香纸的制备方法,其特征在于,包括:将空白纸固定到涂布机的夹板上,将权利要求8所述的壳聚糖PLGA纳米香精溶于蒸馏水中同时加入HY-4021型荷叶疏水剂,通过涂布机对空白纸进行打样,制备加香纸,室温条件下自然晾干,得到湿度响应型加香纸。

10. 权利要求9所述方法制备的湿度响应型加香纸。

一种壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工领域,具体涉及一种壳聚糖PLGA纳米香精及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 加香纸是一种通过添加香料、香精或其它加香产品的而制备的一种能够在不影响加香纸基本使用性能的基础上还能够在规定时间内持续散发出香气的功能型纸。随着人们生活质量的提高,消费者对环境保护意识的增强,生物可降解材料具备巨大的应用空间。

[0003] 香精因其具有特殊的香味深受消费者的喜爱,但是香精中含有大量的烯萜类、多酚类物质,容易收到温度、湿度、pH等环境因素的影响,通过香精的微胶囊化可以很好的解决这个问题。另一方面微胶囊香精由于其粒径大,装载量低,在一定程度上不能满足人们的需求。而PLGA制备的纳米香精粒径小、装载量高、稳定性好。同时考虑到PLGA的易水解特性,将制备的纳米甜橙香精加香纸应用到生活中。当空气中的水分含量达到一定程度时,PLGA纳米香精便会大量的释放,在掩蔽空气中其它不良气味。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种壳聚糖PLGA纳米香精及其制备方法与应用。

[0005] 为了达到上述目的,本发明提供了一种壳聚糖PLGA纳米香精的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0006] 步骤1:将PLGA和香精溶于乙酸乙酯中,作为油相;

[0007] 步骤2:将壳聚糖、聚乙烯醇溶于1%的冰醋酸溶液中,作为水相;

[0008] 步骤3:磁力搅拌下通过微量注射泵将油相缓慢注入到水相中,持续搅拌0.5-1h;将混合液于冰浴条件下通过超声细胞破碎仪超声乳化得到纳米乳液;纳米乳液于 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下搅拌1-3h,去除乙酸乙酯,通过超速离心机于12000-18000rpm的转速下,离心15-40min;收集纳米粒,蒸馏水清洗多次,使用 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤去除粒径较大的纳米球;进行冷冻干燥,得到壳聚糖PLGA纳米香精。

[0009] 优选地,所述步骤1中PLGA为乳酸:乙醇酸=75:25(w/w),羧基端基,分子量为10000Da。

[0010] 优选地,所述步骤1中香精为甜橙香精或铃兰香精。

[0011] 优选地,所述步骤1中香精与PLGA的质量比为1:1。

[0012] 优选地,所述步骤2中壳聚糖聚合度 ≥ 80.0 ,浓度为0.2%。

[0013] 优选地,所述步骤2中聚乙烯醇(PVA)的醇解度为87.0-89.0,浓度为1%。

[0014] 优选地,所述步骤3中超声细胞破碎仪冰浴超声乳化时间为5min,间隔2s,功率为100W,温度为 15°C 。

[0015] 优选地,所述步骤3中磁力搅拌速度为800rpm/min,温度为 25°C ,搅拌时间为30min。

[0016] 优选地,所述步骤3中壳聚糖PLGA纳米香精的粒径大小为240-300nm。

[0017] 本发明还提供了上述方法制备的壳聚糖PLGA纳米香精。

[0018] 本发明还提供了一种湿度响应型加香纸的制备方法,其特征在于,包括:将空白纸固定到涂布机的夹板上,将上述壳聚糖PLGA纳米香精溶于蒸馏水中同时加入HY-4021型荷叶疏水剂,通过涂布机对空白纸进行打样,制备加香纸,室温条件下自然晾干,得到湿度响应型加香纸。

[0019] 本发明还提供了上述方法制备的湿度响应型加香纸。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0021] (1) 两亲性嵌段共聚物PLGA属于生物可降解聚合物,具备良好的生物相容性、无毒、无刺激气味、良好的成囊性质。在生物医药方面的广泛应用表明其具有较高的安全性。

[0022] (2) 使用壳聚糖修饰PLGA纳米香精能够很好的保护香精中易氧化、易挥发成分,而且装载量高,性质稳定。将其应用到加香纸中,随着环境中湿度的变化,PLGA的水解速率不同,不同程度降解的PLGA包埋的香精的释放程度也不相同。

[0023] (3) 通过添加PLGA纳米香精,加香纸具备湿度环境中可控释放的性质,不仅仅能够释放出令人愉悦的甜橙香气,提高人们的工作效率,而且还能还具有一定的抗菌效果。本发明整个制备过程相对简单,容易操作,绿色环保。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1制备的壳聚糖PLGA纳米香精的透射电镜的图片。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0026] 本发明所使用材料,器材都是能够从市场上购得或是能够合成的。

[0027] 实施例1

[0028] 本实施例提供了一种壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精的制备方法,具体步骤如下:

[0029] 步骤1:分别准确称取100mg PLGA(乳酸:羟基乙酸=75:25)和100mg甜橙香精先后溶于5mL的乙酸乙酯溶液中,作为油相;

[0030] 步骤2:配置1%的冰醋酸溶液作为水相的溶剂;准确称取0.1g壳聚糖溶于10mL 1%的冰醋酸溶液中制备壳聚糖溶液;准确称取1g聚乙烯醇,容易溶于9mL壳聚糖溶液中作为水相;

[0031] 步骤3:将步骤2得到的水相加入到带盖的玻璃试剂瓶中,使用磁力搅拌器在室温下于800rpm/min下持续搅拌;将步骤1得到的油相使用微量注射泵以0.5mL/min的速度缓慢注入到水相中,其中水相与油相的体积比为10:1,持续搅拌30min;将混合液与冰浴下超声5min(超声2s,间隔2s,功率为100W,温度为15℃);将超声后的乳液于磁力搅拌器上40℃条件下持续搅拌2h挥发油相的溶剂乙酸乙酯,通过超速离心机于15000rpm的转速下,离心30min;收集纳米粒,蒸馏水清洗3次,使用0.22μm滤膜过滤去除粒径较大的纳米球;进行冷

冻干燥,得到干燥的壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精。

[0032] 将制备的壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精溶于蒸馏水中,并加入HY-4021型荷叶疏水剂,混合均匀,其中壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精的质量浓度为5-10wt%,HY-4021型荷叶疏水剂的质量浓度为0.1-0.5%。参考专利CN102127879中的涂布方法,即采用现有的刮刀涂布或是辊式涂布,通过涂布机将甜橙香精均匀的挂图在加香纸的表面,涂布量控制在2-20g/m²。由于涂布机在涂布的过程中会施加一定的外力,这样制备的纳米粒子就能与纸张纤维更好的结合。使用HY-4021型荷叶疏水剂是为了使加香纸在潮湿的环境中不会大量吸水这样PLGA降解的速度就更慢,加香纸不会过快释放,就能够达到更好的缓释效果。这样制备的湿度响应型加香纸就具备了良好的缓释性能。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例提供了一种壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精的制备方法,具体步骤如下:

[0035] 步骤1:分别准确称取200mgPLGA(聚乳酸:羟基乙酸=75:25)和200mg甜橙香精先后溶于5mL的乙酸乙酯溶液中,作为油相;

[0036] 步骤2:配置1%的冰醋酸溶液作为水相的溶剂;准确称取0.1g壳聚糖溶于10mL 1%的冰醋酸溶液中制备壳聚糖溶液;准确称取1g聚乙烯醇,容易溶于9mL壳聚糖溶液中作为水相;

[0037] 步骤3:将步骤2得到的水相加入到带盖的玻璃瓶中,使用磁力搅拌器在室温下于800rpm/min下持续搅拌;将步骤1得到的油相使用微量注射泵以0.5mL/min的速度缓慢注入到水相中,其中水相与油相的体积比为10:1,持续搅拌30min;将混合液与冰浴下超声5min(超声2s,间隔2s,功率为100W,温度为15℃);将超声后的乳液于磁力搅拌器上40℃条件下持续搅拌2h挥发油相的溶剂乙酸乙酯,通过超速离心机于15000rpm的转速下,离心30min;收集纳米粒,蒸馏水清洗3次,使用0.22μm滤膜过滤去除粒径较大的纳米球;进行冷冻干燥,得到干燥的壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精。

[0038] 将制备的壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精溶于蒸馏水中,并加入HY-4021型荷叶疏水剂,混合均匀,其中壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精的质量浓度为5-10wt%,HY-4021型荷叶疏水剂的质量浓度为0.1-0.5%。参考专利CN102127879中的涂布方法,即采用现有的刮刀涂布或是辊式涂布,通过涂布机将甜橙香精均匀的挂图在加香纸的表面,涂布量控制在2-20g/m²。由于涂布机在涂布的过程中会施加一定的外力,这样制备的纳米粒子就能与纸张纤维更好的结合。使用HY-4021型荷叶疏水剂是为了使加香纸在潮湿的环境中不会大量吸水这样PLGA降解的速度就更慢,加香纸不会过快释放,就能够达到更好的缓释效果。这样制备的湿度响应型加香纸就具备了良好的缓释性能。

[0039] 实施例3

[0040] 本实施例提供了一种壳聚糖PLGA纳米铃兰香型香精的制备方法,具体步骤如下:

[0041] 步骤1:分别准确称取100mgPLGA(乳酸:羟基乙酸=75:25)和100mg铃兰香精先后溶于5mL的乙酸乙酯溶液中,作为油相;

[0042] 步骤2:配置1%的冰醋酸溶液作为水相的溶剂;准确称取0.1g壳聚糖溶于10mL 1%的冰醋酸溶液中制备壳聚糖溶液;准确称取1g聚乙烯醇,容易溶于9mL壳聚糖溶液中作为水相;

[0043] 步骤3:将步骤2得到的水相加入到带盖的玻璃瓶中,使用磁力搅拌器在室温下于

800rpm/min下持续搅拌;将步骤1得到的油相使用微量注射泵以0.5mL/min的速度缓慢注入到水相中,其中水相与油相的体积比为10:1,持续搅拌30min;将混合液与冰浴下超声5min(超声2s,间隔2s,功率为100W,温度为15℃);将超声后的乳液于磁力搅拌器上40℃条件下持续搅拌2h挥发油相的溶剂乙酸乙酯,通过超速离心机于15000rpm的转速下,离心30min;收集纳米粒,蒸馏水清洗3次,使用0.22μm滤膜过滤去除粒径较大的纳米球;进行冷冻干燥,得到干燥的壳聚糖PLGA纳米铃兰香型香精。

[0044] 将制备的壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精溶于蒸馏水中,并加入HY-4021型荷叶疏水剂,混合均匀,其中壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精的质量浓度为5-10wt%,HY-4021型荷叶疏水剂的质量浓度为0.1-0.5%。参考专利CN102127879中的涂布方法,即采用现有的刮刀涂布或是辊式涂布,通过涂布机将甜橙香精均匀的挂图在加香纸的表面,涂布量控制在2-20g/m²。由于涂布机在涂布的过程中会施加一定的外力,这样制备的纳米粒子就能与纸张纤维更好的结合。使用HY-4021型荷叶疏水剂是为了使加香纸在潮湿的环境中不会大量吸水这样PLGA降解的速度就更慢,加香纸不会过快释放,就能够达到更好的缓释效果。这样制备的湿度响应型加香纸就具备了良好的缓释性能。

[0045] 实施例4

[0046] 本实施例提供了一种壳聚糖PLGA纳米铃兰香型香精的制备方法,具体步骤如下:

[0047] 步骤1:分别准确称取100mgPLGA(乳酸:羟基乙酸=75:25)和200mg铃兰香精先后溶于5mL的乙酸乙酯溶液中,作为油相;

[0048] 步骤2:配置1%的冰醋酸溶液作为水相的溶剂;准确称取0.1g壳聚糖溶于10mL 1%的冰醋酸溶液中制备壳聚糖溶液;准确称取1g聚乙烯醇,容易溶于9mL壳聚糖溶液中作为水相;

[0049] 步骤3:将步骤2得到的水相加入到带盖的玻璃瓶中,使用磁力搅拌器在室温下于800rpm/min下持续搅拌;将步骤1得到的油相使用微量注射泵以0.5mL/min的速度缓慢注入到水相中,其中水相与油相的体积比为10:1,持续搅拌30min;将混合液与冰浴下超声5min(超声2s,间隔2s,功率为100W,温度为15℃);将超声后的乳液于磁力搅拌器上40℃条件下持续搅拌2h挥发油相的溶剂乙酸乙酯,通过超速离心机于15000rpm的转速下,离心30min;收集纳米粒,蒸馏水清洗3次,使用0.22μm滤膜过滤去除粒径较大的纳米球;进行冷冻干燥,得到干燥的壳聚糖PLGA纳米铃兰香型香精。

[0050] 将制备的壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精溶于蒸馏水中,并加入HY-4021型荷叶疏水剂,混合均匀,其中壳聚糖PLGA纳米甜橙香型香精的质量浓度为5-10wt%,HY-4021型荷叶疏水剂的质量浓度为0.1-0.5%。参考专利CN102127879中的涂布方法,即采用现有的刮刀涂布或是辊式涂布,通过涂布机将甜橙香精均匀的挂图在加香纸的表面,涂布量控制在2-20g/m²。由于涂布机在涂布的过程中会施加一定的外力,这样制备的纳米粒子就能与纸张纤维更好的结合。使用HY-4021型荷叶疏水剂是为了使加香纸在潮湿的环境中不会大量吸水这样PLGA降解的速度就更慢,加香纸不会过快释放,就能够达到更好的缓释效果。这样制备的湿度响应型加香纸就具备了良好的缓释性能。

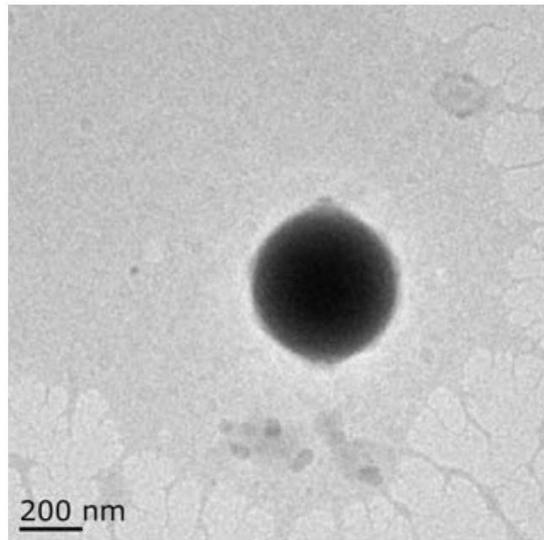


图1