芳香纳米材料制备与应用研究

肖作兵*, 胡静, 牛云蔚, 郑承臻, 陆欣宇

上海香料研究所, 上海 200233

* 联系人, E-mail: xzb@sit.edu.cn

2016-10-10 收稿, 2016-11-02 修回, 2016-11-08 接受, 2016-11-15 网络版发表

国家重点研发计划纳米科技专项(2016YFA0200300)资助

摘要 功能性芳香材料(香料香精)广泛应用于食品、纺织、皮革、造纸和化妆品等领域, 与国民经济和人们生活密切相关, 目前香气怡人且长效芳香产品技术的研发已成为国际热点. 而我国现有香料香精产品技术只能满足约5万亿元的食品、化妆品与洗涤用品等的加香需求; 近10万亿元的皮革、造纸和纺织产品因香料香精制备与应用技术限制, 无法实现升级换代. 因此, 围绕纳米香料与多孔纤维材料协同作用机制这个关键科学问题, 拟解决纳米香料香精规模化可控制备和长效芳香纤维制品产业化的关键技术, 拓展皮革、纺织和造纸三大行业的应用, 最终获得纳米香料香精、芳香皮革、芳香丝绸和芳香壁纸等产品, 从而全方位实现技术-产品-标准的三大引领, 为行业的可持续发展做出贡献.

关键词 芳香材料, 纳米香料, 多孔, 动植物纤维

香料香精广泛应用于食品、纺织、皮革、造纸、化妆品与洗涤用品等生活必需品, 促进了国民经济发展和人民生活品质的提升. 2015年我国香料香精工业产值约1000亿元, 而相关行业产品的总产值超过15万亿元. 但我国香料香精及其应用整体技术水平与国际相比差距明显, 其中全球近6000种香料中我国自主研发的不足10%, 尤其是高端产品80%以上依赖进口. 我国现有香料香精产品技术只能满足约5万亿元的食品、化妆品与洗涤用品等的加香需求; 而近10万亿元皮革、造纸和纺织等产品因香料香精制备与应用技术限制, 无法实现升级换代^[1~3].

目前, 香气协调且留香持久的芳香产品研究已成为国际热点. 近年来, 包覆技术的快速发展为芳香产品的制备和应用提供了有力支撑^[4~6]. 如瑞士芬美意公司开发了粒径为5~50 μm , 包埋率为80%的聚丙烯酸酯香精微胶囊, 应用于棉质毛巾加香留香可达3天^[7]. 德国拜耳公司制备了粒径为2~20 μm , 包埋率

为50%的聚氨酯香精微胶囊, 并喷涂于皮革表面, 留香可达半年之久^[8]. 但微胶囊的尺寸较大, 主要存在于纤维之间, 所以上述加香产品仍存在着微胶囊容易脱落、香气品质差和留香时间短等问题^[9]. 皮革、丝绸和纸张等天然动植物纤维都具有多孔结构和纳米孔隙(皮革纤维的孔隙大小为300 nm), 且这些纳米孔能够有效吸附有机挥发性小分子或嵌合纳米颗粒^[10~15]. 因此, 基于多孔天然动植物纤维纳米结构与纳米香料的作用机制, 实现直接加香技术, 这将是解决芳香纤维产品香气协同性和持久性的重要途径^[16~19].

利用纳米技术、香料化学、界面化学与胶原化学等原理, 深入研究多孔纤维基材纳米结构和表面特性相互关系、纳米香料与多孔纤维基材间的吸附与解吸行为, 系统揭示纳米香料与多孔纤维材料协同作用机制; 建立不同阈值的香料模型, 发展纳米潜香体设计与修饰方法; 针对不同基材纳米结构, 研发结构

引用格式: 肖作兵, 胡静, 牛云蔚, 等. 芳香纳米材料制备与应用研究. 科学通报, 2016, 61: 3644~3650

Xiao Z B, Hu J, Niu Y W, et al. Study on the application and preparation of aroma nanomaterials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3644~3650, doi: 10.1360/N972016-01120

匹配、释放可控、留香持久的纳米香料自组装新方法；针对多尺度效应及放大规律不清的问题，研发纳米香料香精规模化制备与长效芳香纤维制品产业化应用技术，并形成相应的产品标准，引领我国纳米香料香精及应用技术达到国际先进水平。发展一支可以从事纳米科学、香料化学和轻化工程交叉领域研究的专业化与高层次学术队伍，加快我国纳米香料和轻化工材料研究领域的科技创新平台与学科建设。

1 各课题内容

本项目围绕纳米香料与多孔天然动植物纤维协同长效作用的一个关键科学问题；发展纳米香料香精和长效芳香纤维制品的两类制备技术；促进皮革、纺织和造纸三大行业的升级换代，最终获得花香型、果香型和木香型纳米香料香精、芳香皮革、芳香丝绸和芳香壁纸6类产品。全方位地实现本项目的“1236”目标，最终实现技术-产品-标准的三大引领，研究思路如图1所示。

本项目沿着“基材-香料分子结构改性(技术改性)-香料纳米化-产业化应用(技术、产业化应用)”的思路进行研究，设立了相对独立又相互关联的4个课题。每个课题取得的研究成果不仅直接为本项目完

成研究任务及实现预期目标做出贡献，也将促进其他课题的实施，最终实现本项目在芳香纳米产业应用方面的3个引领：产品、技术、标准的总体目标。具体分解如图2所示。

1.1 纳米香料与多孔纤维材料协同作用机制

以高档纺织品、皮革制品及功能纸(如芳香壁纸等)的基材原料为研究对象，针对香料分子及纳米香料与这3类动植物纤维的相互作用机制展开研究，研究思路如图3所示。

利用现代分析测试仪器等研究蚕丝、皮革和纸张3类动植物纤维材料在不同加工工段中的多层次结构特点、纳米孔隙结构(孔容、比表面积、孔径分布、孔洞形状)、表面形貌及表面化学性质；总结3类纤维基材的纳米结构信息，揭示加工工段对多孔纤维微观结构和化学性质的影响规律。

根据极性、官能团等分子结构特点选择花香、果香和木香香型中的典型香料化合物为研究对象，详细考察特定基材对不同香料化合物的吸附性能和解吸动力学，考察香料吸附量、留香效果对香料分子结构和加香工艺条件(用量、温度、湿度等)的依赖性以及与基材空隙纳米结构之间的相互关系，建立定量/

图1 研究思路

Figure 1 Main research ideas

图2 课题任务关系图

Figure 2 Relationship scheme of projects

图3 课题一研究思路图

Figure 3 Research idea of Topic 1

半定量描述香料分子在多孔基材上吸附能力尺寸效应的动力学吸附模型方程和热力学模型；发现主客体结构与吸附/解吸之间的内在联系和一般规律，阐明作用机制。

研究纳米香料特别是纳米二氧化硅和聚合物纳米颗粒在纤维基材上的负载性能包括负载量与负载牢固性。首先制备空隙结构可调的纳米尺度的多孔材料，并进行化学修饰(如引入功能/手性基团)；研究其孔隙结构、比表面、粒径和孔径及其分布以及手性作用位点对香料分子吸附性能的影响规律和作用机制；揭示纳米香料尺寸、表面性质与在纤维基材上的纳米孔隙之间的匹配性对其负载能力和负载牢固性的影响与关系规律，为不同多孔纤维材料的表面修

饰、香料分子的化学改性及香料纳米载体设计提供理论依据。

1.2 纳米潜香体设计与修饰

旨在通过化学分子设计源头创新，实现可控释香的潜香系统。针对香料分子的化学修饰和香气释放性能调控的关键科学问题展开研究。

利用香料分子特有的结构和功能的多样性、易裁剪性，能够有目的地改变纳米潜香材料的结构，并进行功能组合和集成，重新组装完成调香，调控纳米材料的物理性质。在此基础上，研究其应用于皮革、造纸和纺织领域的材料表面自组装和键合交互作用，实现加香材料的香气协同和长效性。利用含有活性反应位点和化学惰性的低聚硅倍半氧烷(POSS)等纳米先进基体材料，通过接枝策略对可控释香的香料小分子进行纳米尺度的化学方法衍生、修饰和改性；形成具有纳米尺度分子结构的非挥发性的前体香料与前体香精。典型例子可通过芳基多酚接枝POSS，利用酚羟基改性的POSS纳米微晶通过化学键(酯键或醚键)链接香料分子，在空气中氧自由基存在的条件下实现可控缓释(图4)。

针对芳香分子和有机潜香材料的自组装集结，研究潜香分子的纳米尺寸效应，以及各种不同香型分子与连接基的功能配对和潜香纳米材料与基材纳米孔的功能性配对。进一步研究基质材料中香料前

图4 可控释香分子设计修饰途径示意图

Figure 4 Designed scheme of controlled released fragrance molecule

驱分子的载香量和香料释放速度与基质界面之间的亲和力及其环境条件(温度、pH和光等). 通过调控界面活性的物理化学状态, 实现正常胶束的球形-圆柱形-两层状转变, 然后到反胶束的形成, 从而控制香料前体释放, 建立潜香纳米材料与天然纤维多孔基质材料纳米孔的吸附/解吸附模型及其相互作用机制. 基于环境响应的链接基和切断反应的化学条件, 探索取代基效应与香料分子官能团之间的构效关系, 研究影响香气释放的关键因素; 根据仿生策略, 发展针对环境(光、pH、酶和温度等)响应的芳香材料前驱体(潜香材料)的反应条件, 并进行释香控制; 通过反应动力学和热力学研究释香的速度和浓度, 优化控释条件达到合理的芳香阈值. 最终阐明基于多孔纤维(蚕丝、皮革、纸张等)基材微观结构和化学特征相关的潜香分子的香气可控缓释机理与方法, 建立纳米尺度下潜香分子与多孔基质结构表界面间的作用与释放协同机制.

1.3 香料纳米化及缓控释

面向芳香产业中香气协同持久性差的重大需求, 针对不易被化学改性的惰性香料分子, 设计制备载香材料, 针对其与纤维基材契合的关键科学问题展

开研究.

通过模板法、活性/可控聚合、乳液聚合和点击化学等方法, 设计合成功能性二氧化硅纳米粒和两亲性嵌段共聚物组装体; 揭示其化学组成、结构及理化性质与香料负载的关系. 通过分析制备过程中的数据, 进一步优化制备方法, 为纳米香料的制备和产业化推广奠定坚实的基础.

通过自组装和诱导组装法, 以花香、木香和果香香料为模型, 发展具有多孔或中孔结构的纳米香料的制备新方法. 如多孔结构的二氧化硅纳米球具有比表面积大、孔道尺寸均匀可控、热稳定性好的特点, 可用于负载香料; 并且其表面具有丰富的官能团, 可进行修饰. 可生物降解的两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂(对一嵌段为良溶剂同时对另一嵌段为劣溶剂)、温度诱导、化学反应诱导等中能够发生缔合自组装成纳米胶束, 疏水性香料通过物理协同作用进入胶束内核, 形成包埋型纳米香料. 两亲性嵌段共聚物自组装技术制备的纳米胶囊具有粒径分布窄、粒径容易控制、稳定性好等优点. 研究香料种类和用量、反应温度和时间等因素对纳米香料的粒径、包载量、zeta电位和热稳定性等的影响; 构筑纳米香料微观形貌(尺度、分散性与基质条件)与香料利用率、有效性

和缓控释性能的相关性; 最终建立在不同基质条件下纳米香料的缓控释特性及协同机制(图5).

1.4 纳米香料香精规模化制备与产业化应用

基于纳米香料与多孔纤维基材的作用机制, 以纳米香料的制备原理为指导, 进行纳米香料香精胶囊的规模化制备, 实现在丝绸、皮革和纸张上的直接加香, 如图6所示.

基于现有的纳米香精胶囊产品, 根据蚕丝、皮革和纸张的纳米孔隙特点和表面活性剂团, 选择适合的纳米香精胶囊进行加香工艺. 将分子动力学计算方法与现代分子检测手段相结合, 建立直接加香过程中纳米香料及纳米香精胶囊与多孔纤维的传递及迁移行为作用机制; 在实验室阶段考察加香工艺如浸渍温度、体系pH、浸渍时间和压力等对加香产品的加香效果影响; 利用电子鼻、气相色谱-质谱联用仪和嗅辨仪综合评定加香产品的香气总体协调性和留香持久性. 通过上述工艺优化结合加香产品的感官评定, 最优确定加香工艺. 选取行业内的典型企业进行产品推广, 通过评估芳香纤维材料在市场的认可度和芳香效果, 建立相应的产品标准.

2 结语与展望

目前, 香气怡人且长效芳香产品技术的研发已成为国际热点, 但围绕新型芳香纳米材料制备及在皮革、纺织和造纸等纤维产品中的应用研究则非常有限, 诸多科学问题尚未清楚, 尤其是新型芳香纳米材料与多孔基质材料协同作用机制、芳香纳米材料结构设计与可控制备、长效芳香产品的工业化制备等关键科学技术问题亟待解决. 因此, 本项目通过揭示纳米香料与多孔纤维材料协同作用机制, 发展成熟的纳米

图5 纳米香料制备示意图

Figure 5 Scheme of nano fragrance and flavor

图6 课题四示意图

Figure 6 Scheme of Topic 4

香料香精与长效芳香纤维材料产品制备与应用技术, 将解决芳香纤维香气协同、持久性的瓶颈问题, 大大提升我国芳香产品的核心竞争力, 促进相关产业的转型升级. 芳香产品的香气协同性和持久性技术的开发一直是困扰国内外科研工作者的难题, 只要我们抓住机遇, 一定能引领芳香纳米材料未来的发展方向.

参考文献

- Gu M D. Achievements and existing problems in the development of China paper industry (in Chinese). China Pulp Paper Ind, 2009, 30: 75–79 [顾民达. 中国造纸工业发展成就及存在问题. 中华纸业, 2009, 30: 75–79]
- Lan Y J. The significance of scientific developing concept to sustained development of Chinese leather industry (in Chinese). China Leather, 2006, 35: 11–16 [兰云军. 用科学发展观指导我国皮革工业的持续健康发展. 中国皮革, 2006, 35: 11–16]
- Wang C X, Chen S L. Research and application of fragrant and sanitarian textile (in Chinese). Textile Dye Finishing J, 2005, 27: 1–4 [王潮霞, 陈水林. 芳香保健纺织品的研究与应用. 染整技术, 2005, 27: 1–4]
- Teixeira C S N R, Martins I M D, Mata V L G, et al. Characterization and evaluation of commercial fragrance microcapsules for textile application. J Textile Inst, 2012, 103: 269–282
- Theisinger S, Schoeller K, Osborn B. Encapsulation of a fragrance via miniemulsion polymerization for temperature-controlled release.

Macromole Chem Phys, 2009, 210: 411–420

- 6 Teixeira M A, Rodriguez O, Rodrigues S, et al. A case study of product engineering: Performance of microencapsulated perfumes on textile applications. *Am Inst Chem Eng*, 2012, 58: 1939–1950
- 7 Rodrigues S N, Martins I M, Fernandes I P, et al. Scentfashion@: Microencapsulated perfumes for textile application. *Chem Eng J*, 2009, 149: 463–472
- 8 Kleban M, Weisser J, Koch F, et al. Leather finished with scent containing microcapsules. US Patent, US20060216509 A1, 2002-12-26
- 9 Ouali L, Latreche D. Polymeric particles and fragrance delivery systems. US Patent, US 7279542 B2, 2007-10-9
- 10 Rowland S P. Cellulose: Pores, internal surfaces, and the water interface. In: *Textile and Paper Chemistry and Technology*. Washington: American Chemical Society Press, 2009
- 11 Saravanabhavan S, Thanikaivelan P, Rao J R, et al. Sodium metasilicate based fiber opening for greener leather processing. *Environm Sci Technol*, 2008, 42: 1731–1739
- 12 Johansson P K, Koelsch P. Vibrational sum-frequency scattering for detailed studies of collagen fibers in aqueous environments. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13598–13601
- 13 Lu G, Liu S, Lin S, et al. Silk porous scaffolds with nanofibrous microstructures and tunable properties. *Colloids Surfaces B Biointerf*, 2014, 120: 28–37
- 14 Wang P, Zhu Y H, Yang X L, et al. Prolonged-release performance of perfume encapsulated by tailoring mesoporous silica spheres. *Flavour Fragrance J*, 2008, 23: 29–34
- 15 Ghodke S A, Sonawane S H, Bhanvase B A, et al. Studies on fragrance delivery from inorganic nanocontainers: Encapsulation, release and modeling studies. *J Inst Eng Indian Series E*, 2015, 96: 45–53
- 16 Wang M, She Y, Xiao Z, et al. The green adsorption of chitosan tripolyphosphate nanoparticles on cotton fiber surfaces. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 812–818
- 17 Xiao Z, Tian T, Hu J, et al. Preparation and characterization of chitosan nanoparticles as the delivery system for tuberose fragrance. *Flavour Fragrance J*, 2014, 29: 22–34
- 18 Hu J, Xiao Z, Zhou R. Synthesis and characterization of polybutylcyanoacrylate-encapsulated rose fragrance nanocapsule. *Flavour Fragrance J*, 2011, 26: 141–120
- 19 Hu J, Chen M, Xiao Z, et al. Sustained-release property of the cotton fabrics impregnated with nano-tuberose fragrance. *J Appl Polym Sci*, 2014, 132: 41678

Study on the application and preparation of aroma nanomaterials

XIAO ZuoBing, HU Jing, NIU YunWei, ZHENG ChengZhen & LU XinYu

Shanghai Research Institute of Fragrance & Flavor Industry, Shanghai 200233, China

The functional aroma materials (fragrance) have been widely applied in food, textile, leather, paper, cosmetic and detergents, which is close to the national economy and people life. At present, the researchs on the long released property and good smell aroma production technology has been focused. The perfuming requirement of 5 trillion RMB food, cosmetic and detergents should be satisfied with the fragrance technology. However, about 10 trillion RMB leather, paper and textile have been not applied in perfuming treatment. Therefore, the key scientific problem of the function mechanism between nano fragrance and fiber materials has been focused.

The animal and plant fibers have rich nano-scale pores and structures. The dispersion, interaction function and the bonding property of aromatic molecules on the porous fibers and their sizes and surface properties would effect the quality of aromatic fibers. Based on the above problems, this project would solve the following problems: (1) the aroma synergism, (2) the controllable preparation of fragrance nanocapsules, and (3) the large-scale preparation and industrialization application of nano fragrance and the long-released aroma fibers.

We will use many theories such as nanotechnology, perfume chemistry, interface chemistry and collagen chemistry to study the relationship between the natural porous fibers' nanostructures and their surficial properties, the adsorption and desorption behaviors between nano fragrances and porous fibers. Then the interaction mechanism between nano fragrances and porous fibers and the aroma models with different threshold values have been built up. Different design and modification methods of nano potential aroma materials should be developed. Meanwhile, the self-assembly novel methods of the suited structure, controllable and long-sustained release nano fragrance would be studied on the focus of the different nanostructures of the fibers. The industrialization application technology of nano fragrance and the long sustained-release aroma fibres would also be studied and the corresponding product standards should be formed, aiming at the problem of the multi-scale effect and the unclear amplification rules. Therefore, this project would include four main research contents: (1) the interaction function and synergism mechanism between the nano-interface of the porous fibres and fragrance and nano fragrances, (2) the design of fragrance molecules and their aroma and released property control, (3) the study on the nano fragrance and their sustained-release properties, and (4) preparation and application of novel nano fragrance and nano capsules

Through this project, the large-scale preparation of fragrance nanocapsules can be extended. The aromatic application of nano fragrance in silk, leather and paper should be achieved. Finally, the aroma synergism and long release property of the aromatic productions can be primarily resolved. Therefore, the three guides of technology-production-standards of fragrance nanocapsules and aromatic fiber productions should be realized. The upgrading and updating of leather, textile and paper has been extended. Different productions of nano fragrance, aroma leather, silk and paper could be obtained. The professionalization and high level academic troops containing the different research fields of nano science, perfume chemistry and light chemical engineering would be developed.

In conclusion, the interaction mechanism between fragrance naocapsules and porous fibers can be revealed. Meanwhile, the preparation and application technology of fragrance nanocapsules and the long sustained-release aroma fibers should be developed to resolve the bottleneck problems of the fragrance industry. Finally, the core competitiveness of the aromatic production in China can be enhanced. Provided that we can get the chance, the research development direction of the aromatic nanomaterials should be guided in the future.

aroma materials, nano fragrance, porous, animal and plant fibers

doi: 10.1360/N972016-01120