光敏纳米香料应用于壁纸及香气缓控释的研究

沈洁^{1,2†}, 卢红霞^{3†}, 卢治国^{1,2}, 张田露¹, 肖作兵^{4,5*}, 张欣^{1*}

1. 中国科学院过程工程研究所, 生化工程国家重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 青岛科技大学化工学院, 青岛 266042

4. 上海香料研究所, 上海 200232

5. 上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 200233

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: xzb@sit.edu.cn; xzhang@ipe.ac.cn

收稿日期: 2018-08-23; 接受日期: 2018-09-13; 网络版发表日期: 2018-11-26

国家重点研发计划芳香纳米材料制备与应用研究(编号: 2016YFA0200303)资助项目

摘要 利用简单的溶胶-凝胶法制备了介孔二氧化硅纳米棒, 并偶联小分子光敏剂ICPES-AZO. 通过介孔二氧化硅吸附能力, 对檀香803进行载香, 制备出光敏性纳米香料. 随后, 将纳米香料附着在壁纸上, 形成芳香壁纸. 最后, 对芳香壁纸上檀香803的释放进行了检测. 研究表明, 光照条件下香料可以持续释放, 黑暗条件下缓慢释放, 具有显著的缓控释效果.

关键词 檀香803, 介孔二氧化硅, 缓控释, 芳香壁纸, 纳米香料

1 引言

檀香是一种多用途的珍贵木材. 尤其是作为一种香料, 檀香在洗护、化妆品及香水等领域有广泛的应用^[1,2]. 同时, 檀香具有杀菌功能, 且能够缓解压力、松弛神经^[3]. 然而, 由于檀香树生长条件苛刻, 且作为香料所用檀香树要求树龄在30年以上, 所以天然檀香精油的价格过高, 合成檀香性质稳定、价格低廉, 是天然檀香优良的替代物^[4].

檀香803是一种具有代表性的合成檀香精油. 檀香803是原轻工业部香料研究所于1958年研制成功, 并由上海新华香料厂和大连油脂化学厂进行生产. 2007年, 原上海应用技术学院的李春丽等^[5]对檀香803的合成

方法进行了改进, 得到了香气品质更好的檀香803产品. 相比较于直接将檀香803制成单一的芳香产品, 将檀香803添加到壁纸上, 形成芳香壁纸, 将会有更好的清新空气的效果^[6,7]. 然而, 香料释放较快且不可控, 一段时间后芳香壁纸便成为无香型, 大大限制了它的应用. 因此, 控制并延缓檀香803的释放对扩大其应用范围尤为重要, 制备缓控释檀香803的方法将十分有意义.

随着纳米科学和纳米技术的发展, 目前已经发展了大量的纳米材料, 并用来包载小分子, 实现小分子物质的缓释与控释. 包载及缓控释的策略主要涉及了以下作用力: 物理吸附、静电吸附、化学偶联、物理包载、亲疏水相互作用等^[8-12]. 尽管纳米材料能够包

引用格式: Shen J, Lu H, Lu Z, Zhang T, Xiao Z, Zhang X. The application of photo-sensitive nano fragrance on wallpaper. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 613–618, doi: 10.1360/N032018-00194

载大量的香料分子, 并且能够在一定程度上减缓香料的释放速率. 但是, 当壁纸储存或者不用时, 香料仍旧释放, 造成极大的浪费, 限制了香料在壁纸方面的应用.

对于壁纸, 白天时, 我们一般对其有释放香料的需求, 而夜晚睡眠时, 则对香料释放需求较小. 也就是说, 香料只需要在有光的条件下释放. 因此, 我们制备了光敏介孔二氧化硅纳米颗粒包载檀香803. 由于我们制备的介孔二氧化硅具有较高的孔体积、比表面积和疏水的偶氮苯基团, 大量疏水的檀香803通过界面相互作用和疏水相互作用吸附到二氧化硅纳米颗粒的介孔之中. 在黑暗条件下, 偶氮苯衍生物就像是守卫一样阻止檀香803逃离^[13]. 在光照条件下, 通过光诱导偶氮苯的N=N键顺反构象变化, 偶氮苯衍生物就像叶轮一样, 推动了檀香803的释放^[14]. 在香气释放过程中, 光敏介孔二氧化硅纳米颗粒的结构和性能相当稳定. 因此, 预期檀香803将实现长期持续可控释放.

2 实验部分

2.1 实验原料

檀香803由上海香料研究所提供. (3-异氰酸丙基)三乙氧基硅烷(ICPES)购于阿法埃莎(美国). 4-氨基偶氮苯购于梯希爱(美国). 超干四氢呋喃(THF)购于百灵威(中国). 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、原硅酸四乙酯(TEOS)、氨水(28%水溶液)和超干甲苯购于Acros Organics (美国).

2.2 包含偶氮苯的硅烷偶联剂(ICPES-AZO)的合成与表征

ICPES (1731.52 mg)和4-氨基偶氮苯(690.34 mg)溶于超干THF(50 mL)中, 80℃搅拌回流24 h. 随后, 300 mL正己烷加入到溶液中, 并在-20℃下重结晶. 24 h后, 橘黄色针状结晶通过抽滤而分离收集, 并用正己烷洗涤3次. 然后, 通过真空干燥除去有机试剂得到纯化后的ICPES-AZO. 纯化后的ICPES-AZO通过核磁氢谱表征.

2.3 制备介孔二氧化硅纳米棒

CTAB (500 mg)和28%氨水(12 mL)分散在去离子水(168 mL)中并加热到70℃. 当溶液变澄清后, TEOS

(3.3 mL), ICPES-AZO (1.5 g)溶于乙醇(2.5 mL)的溶液迅速逐滴加入到CTAB氨水溶液中并剧烈搅拌, 溶液开始变浑浊. 2.5 h后, 抽滤获取沉淀, 并用去离子水和乙醇各洗3遍, 然后以1 g二氧化硅、100 mL乙醇、1 mL浓盐酸的比例, 加热到70℃, 反应12 h. 最后, 抽滤获取沉淀, 通过透射电子显微镜(TEM)及扫描电子显微镜(SEM)进行表征.

2.4 介孔二氧化硅纳米棒载香

将介孔二氧化硅纳米棒溶于去离子水中, 然后将檀香803溶于乙醇中, 随后将檀香803乙醇溶液逐滴加入到二氧化硅纳米棒水溶液中, 并在光照条件下剧烈搅拌. 24 h后, 避光透析除去未负载的檀香803以及乙醇, 得到纳米香料.

2.5 纳米香料在壁纸上附着

将壁纸浸泡在纳米香料溶液中, 避光搅拌6 h, 随后放于60℃烘箱中30 min, 得到芳香壁纸, 并进行SEM表征及热重分析.

2.6 香料释放情况检测

将檀香803溶于二甲基硅油, 制备成一系列浓度檀香溶液, 并置于顶空瓶中. 将萃取纤维插入小瓶中, 从而吸收二甲基硅油中释放出来的香味. 暴露于头部空间的萃取纤维的长度是1.6 cm, 提取时间是2 h. 另外, 一种涂有二甲基硅氧烷的纤维在氮气流动下250℃提取2 h. 为了进行气相色谱分析, 我们选择了HP-5色谱柱(30 m×0.32 mm i.d.×0.25 μm film, Agilent, 美国)以及超纯氮气(1.0 mL/min)作为载气. 初始柱温度在60℃时保持2 min, 程序以5℃/min的速度增加到150℃, 然后以5℃/min的速度上升到280℃, 并在此温度下保持5 min. 檀香803在34.2 min出峰. 进而作标准曲线. 随后, 壁纸中二氧化硅含量的检测与檀香803溶液的检测方法相同.

3 结果与讨论

3.1 ICPES-AZO的表征

ICPES-AZO是通过(3-异氰酸丙基)三乙氧基硅烷与4-氨基偶氮苯在无水THF中反应, 并通过正己烷在低温条件下重结晶纯化所得. 如图1所示, 通过核磁氢

谱表征, 我们成功合成了光敏硅烷偶联剂ICPES-AZO.

3.2 光敏介孔二氧化硅纳米棒的形貌表征

介孔二氧化硅是通过溶胶凝胶法制备而成. 模板剂为十六烷基三甲基溴化铵, 催化剂为氨水, 硅源为原硅酸四乙酯. 如图2(a)所示, 光敏介孔二氧化硅的形貌为棒状, 直径约为80 nm, 长度约为120 nm, 且表面相对光滑. 光敏介孔二氧化硅纳米颗粒的内部结构通过

TEM表征. 如图2(b)所示, 介孔二氧化硅纳米棒具有有序的孔道.

3.3 光敏介孔二氧化硅纳米棒的形貌表征

介孔二氧化硅的孔性质通过BET比表面全自动物理吸附仪测定. 如图3(a)所示, 光敏介孔二氧化硅纳米棒的吸附-解吸附曲线成IV型曲线, 说明二氧化硅纳米棒的孔道为介孔. 如图3(b)所示, 介孔二氧化硅的BJH

图 1 ICPES-AZO的核磁氢谱表征

Figure 1 The ^1H NMR spectrum of ICPES-AZO.

图 2 光敏介孔二氧化硅纳米棒的外部形貌(a)与内部结构(b)的表征

Figure 2 The external morphology (a) and internal structure (b) of photo-sensitive mesoporous silica nanocolumn

图 3 光敏介孔二氧化硅纳米棒的孔性质. (a) N_2 吸附解吸附曲线; (b) BJH脱附孔体积分布图(网络版彩图)

Figure 3 The pore properties of photo-sensitive mesoporous silica nanocolumn. (a) N_2 adsorption-desorption isotherm. (b) The pore diameter measured via desorption pore volume distribution (color online).

脱附平均孔直径为3.00 nm. 同时, 介孔二氧化硅的BJH吸附平均孔半径、BJH吸附最可几孔径和BJH脱附最可几孔径分别为3.32、2.72和2.62 nm. 光敏介孔二氧化硅纳米棒的多点BET比表面积为1116.031 m²/g, 具有较大的比表面积, 因此, 具有较强的吸附能力. 光敏介孔二氧化硅纳米棒的单点总孔容积为1.038653 cm³/g, 具有较大的孔容积, 因此预期具有较高的载香率.

3.4 光敏纳米香料的热稳定性和载香率

光敏纳米香料制备后, 通过冷冻干燥除去水分, 然后通过热重分析(TGA)检测他们的热稳定性及载香率, 如图4所示, 檀香803从120℃开始出现失重, 到220℃完全分解. 纳米香料在220℃开始失重, 在300℃以上失重速率明显减缓. 对于纳米香料, 它有两段失重区间. 第一段在120~220℃, 这是由檀香803分解导致的. 第二段在220~300℃, 这是由光敏二氧化硅纳米棒分解导致的. 通过计算, 檀香803的载香率为32.98%.

3.5 纳米香料应用于壁纸及附香情况的分析

在檀香803高效包载后, 我们将纳米香料附着在壁纸上, 制备了芳香壁纸. 如图5(a)所示, 通过SEM表征发现, 壁纸是由纳米纤维构成的. 大量纳米香料附着在了纳米纤维上及微孔中. 随后, 我们对未处理壁纸和芳香壁纸进行了热重分析. 因为二氧化硅本身具有较高的热稳定性, 在500℃以内不会被分解. 因此, 通过热重分析发现, 芳香壁纸中, 二氧化硅的含量为2.74%.

图4 檀香803 (a)、光敏介孔二氧化硅纳米棒(b)和光敏纳米香料(c)的热重分析(网络版彩图)

Figure 4 The thermogravimetric analysis of sandela 803 (a), photo-sensitive mesoporous silica nanocolumn (b) and nano fragrance (c) (color online).

3.6 香料释放分析

在香料高效负载在壁纸上后, 我们对香料的缓控释能力进行了检测. 我们将芳香壁纸在黑暗和光照条件下7 d后, 检测香料的释放比例. 如图6所示, 对于游离香料处理的壁纸, 7 d后, 18.60%的香料被释放. 相比之下, 纳米香料处理的壁纸在黑暗条件下, 7 d后, 只有

图5 (a) 壁纸附香后的形貌; (b) 附香前(蓝色曲线)和附香后(红色曲线)的热重分析(网络版彩图)

Figure 5 (a) The morphology of wallpaper treated with nano fragrance. (b) The thermogravimetric analysis of untreated wallpaper (blue curve) and wallpaper treated with nano fragrance (red curve) (color online).

图6 7 d后在不同条件下香料的释放率(网络版彩图)

Figure 6 The release rate of sandela 803 after 7 d in different conditions (color online).

1.13%的香料被释放. 说明在黑暗条件下, 纳米香料处理的壁纸具有显著的缓释香料效果. 在光照条件下, 7 d的香料释放率达到了4.76%, 说明我们制备的芳香壁纸具有显著的光敏可控释放香料效果.

4 结论

本文利用简单的溶胶-凝胶法, 制备了光敏介孔二

氧化硅纳米棒. 所制备的纳米颗粒具有有序的介孔、较大的比表面积和孔容积. 因此, 光敏介孔二氧化硅纳米棒载香后, 具有较高的载香率. 随后, 我们将纳米香料应用于壁纸, 并对香料的缓控释性能进行了检测. 结果表明, 光敏纳米香料处理的壁纸, 在黑暗条件下, 具有显著的缓释效果; 在光照条件下, 则具有显著的可控释放效果.

参考文献

- Baldovini N, Delasalle C, Joulain D. *Flavour Fragr J*, 2011, 26: 7–26
- Breitmaier E. *Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006
- Swamy V S, Prasad R. *J Optoelectron Biomed Mater*, 2012, 4: 53–59
- Kraft P, Bajgrowicz J, Denis C, Fráter G. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2980–3010
- Li C, Ou W, Pan X, Mao H. *Flavour Fragr Cosm*, 2007, 2007: 8–10 (in Chinese) [李春丽, 欧文华, 潘仙华, 毛海舫. 香料香精化妆品, 2007, 2007: 8–10]
- Xiao Z, Zhang Y, Zhu G, Niu Y, Xu Z, Zhu J. *Polish J Chem Tech*, 2017, 19: 89–94
- Sánchez-Navarro MM, Pérez-Limiñana MÁ, Arán-Ais F, Orgilés-Barceló C. *Polym Int*, 2015, 64: 1458–1464
- Hu J, Liu L, Xie Y, Wu L. *Polym Chem*, 2013, 4: 3293–3299
- Zhang Y, Pelet JM, Heller DA, Dong Y, Chen D, Gu Z, Joseph BJ, Wallas J, Anderson DG. *Adv Mater*, 2013, 25: 4641–4645
- Zandi M, Mohebbi M. *Flavour Fragr J*, 2014, 29: 364–370
- Wang P, Zhu Y, Yang X, Chen A. *Flavour Fragr J*, 2008, 23: 29–34
- Indradas B, Hansen C, Palmer M, Womack GB. *Flavour Fragr J*, 2014, 29: 313–323
- Angelos S, Choi E, Vögtle F, De Cola L, Zink JI. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6589–6592
- Liu N, Dunphy DR, Rodriguez MA, Singer S, Brinker J. *Chem Commun*, 2003, 34: 1144–1145

The application of photo-sensitive nano fragrance on wallpaper

Jie Shen^{1,2†}, Hongxia Lu^{3†}, Zhiguo Lu^{1,2}, Tianlu Zhang¹, Zuobing Xiao^{4,5*}, Xin Zhang^{1*}

¹ State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ Chemical Engineering Institute, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

⁴ Shanghai Research Institute of Fragrance and Flavor Industry, Shanghai 200232, China

⁵ School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200233, China.

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors (email: xzb@sit.edu.cn; xzhang@ipe.ac.cn)

Abstract: In this article, the mesoporous silica nanocolumns were prepared via sol-gel method. The photo-sensitive small molecules were coupled with mesoporous silica nanocolumns during the preparation of these nanoparticles. With the higher surface area and pore volume, plenty of sandela 803 was encapsulated in the photo-sensitive mesoporous silica nanocolumns to form the nano fragrance, which was then applied to wallpaper. Finally, the release profiles of wallpaper treated nano fragrance were detected by gas chromatography. The results show that the wallpaper-treated nano fragrance could release sandela 803 slowly in the dark and controllably in the light.

Keywords: sandela 803, mesoporous silica, sustained and controlled release, aromatic wallpaper, nano fragrance

doi: [10.1360/N032018-00194](https://doi.org/10.1360/N032018-00194)