纳米香料技术的现状与发展

周珠贤¹, 胡静⁵, 江黎明², 朱为宏³, 张欣⁴, 肖作兵^{5*}, 申有青^{1*}

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 生物质化工教育部重点实验室, 杭州 310027

2. 浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027

3. 华东理工大学化学与分子工程学院, 精细化工研究所, 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 上海 200237

4. 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

5. 上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 200235

*通讯作者, E-mail: xzb@sit.edu.cn; shenyq@zju.edu.cn

收稿日期: 2018-07-17; 接受日期: 2018-09-21; 网络版发表日期: 2018-12-06

国家重点研发计划纳米科技重点专项(编号: 2016YFA0200300)资助项目

摘要 纳米加香技术可以提高香料在基材内的负载并实现可控释放, 从而提高芳香产品质量, 增加产品对消费者的吸引力. 本文对国内外的纳米加香技术的当前状况和研究进展进行了评述, 指出了当前香精加香技术存在的问题, 提出了基于基材纳米结构的直接纳米加香技术具有的发展潜力和优势, 并讨论了实现该技术在芳香高端产品的大规模应用上仍需解决的关键科学问题.

关键词 香料, 纳米技术, 微胶囊加香技术, 纳米加香技术

1 引言

皮革、造纸和纺织行业是与人类生活和国民经济发展息息相关的重要产业. 仅2015年我国皮革、造纸和纺织行业的工业总产值就分别达到了1.4、2.0和7万亿元的规模. 近年来, 我国皮革、造纸和纺织工业增速减缓, 行业的生存压力变大. 如何开发功能性产品来引领这近10万亿的行业走出困境已成为关系到我国国民经济发展的重大问题^[1,2]. 与国际上相关产业类似, 利用加香技术发展功能产品是目前战略方向之一. 近10年来相关加香技术的工作不断涌现, 如微胶囊化香精加香技术和纳米加香技术, 极大地提高了香料在基材表面的负载能力, 并在一定程度上实现了长缓释.

香精加香技术相关方面已有较多综述, 但是缺少对该领域所存在问题的总结和对未来发展方向的展望. 因此, 本文对当前国内外的纳米加香技术进行了介绍, 重点指出了我国相关技术所存在的问题, 提出基于皮革、丝绸和纸张等基材纳米结构的纳米加香技术是解决当前问题的有效手段, 并对实现该技术所面临的三大关键科学问题和策略进行了探讨, 最后对基于基材纳米结构与纳米香料的加香技术的未来发展方向进行了展望.

2 微胶囊化香精加香技术

传统加香是将香精与涂饰材料混合直接喷涂于皮

引用格式: Zhou Z, Hu J, Jiang L, Zhu W, Zhang X, Xiao Z, Shen Y. Nanotechnology in fragrances: current status and future prospects. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 575–580, doi: 10.1360/N032018-00168

革等基材上, 香精借助成膜材料黏附在基材的表面, 整个操作过程简便, 但芳香材料的留香效果差. 香精微胶囊化加香技术被用来克服这一缺点^[3-9]. 顾名思义, 香精微胶囊化是将香精包埋到微胶囊里从而提高其稳定性并实现长效缓释的方法(图1), 如瑞士奇华顿公司^[10]开发了蜜胺树脂香精微胶囊, 应用于织物的整理. Rodrigues等^[11,12]通过界面聚合法制备了聚氨酯包覆柠檬精油1~10 μm 的香精微胶囊, 并通过交联剂负载到纺织品上. 德国拜耳公司^[13]将香精与异氰酸酯混合乳化后加入多胺进行聚合, 制备了以聚氨酯为壁材的香精微胶囊, 并喷涂于皮革表面进行加香处理. 这种加香处理不仅能够掩盖皮革自身的不良气味, 而且赋予了产品一定的留香性能(可持续半年). 江南大学李柱等^[14]以 β -环糊精为载体包封橙味香料, 研究了制备工艺中不同因素对香料微胶囊化效率和产率的影响, 但香料贮存性能及应用有待进行深入的探讨. 华南师范大学李志诚等^[15]以明胶和柔软剂二硬脂酰胺乙基环氧丙基醋酸铵为壁材包封古龙香料, 制备了具有良好缓释性的古龙香料微胶囊. 在香料微囊的应用方面, 中国皮革和制鞋工业研究院丁志文等^[16]采用明胶-阿拉伯胶和氨基树脂为壁材通过凝聚法制备了微胶囊香精用于皮革加香, 但黏附在皮革表面的微胶囊香精极易脱落, 芳香皮革的留香性仍难以解决. 东华大学张美艳等^[17]用涂层方式对纯棉织物进行芳香整理, 将微胶囊通过黏合剂黏附到织物上, 获得了较好的留香性. 吴金石等^[18]先对羊毛成衣进行阳离子改性, 利用电荷作用负载了阴离子型芳香微胶囊, 分析比较了国内外微胶囊香精的技术方向, 指出我国微胶囊加香技术与国外的差距还很大, 缺乏具有自主知识产权的高品质香料产品技术, 高端产品约80%依赖进口. 尤其重要的是目前国内还缺乏相应的标准, 严重制约了我国香料及相关行业的发展. 同时, 微米级香精胶囊的缺点是无法直接负载到基材表面, 必须用黏附剂将其固定到材料的表面, 但这种加香方式不仅香精胶囊容易脱落, 而且加香过程复杂并可能用到有毒的交联剂.

3 纳米香精加香技术

皮革、丝绸和纸张等天然动植物纤维呈多孔结构, 拥有丰富的微纳孔, 如皮革含有大量的平均孔径为300 nm的孔隙^[13]. 同时, 研究表明纳米孔内能有效地

图1 微胶囊化香精加香技术示意图(网络版彩图)

Figure 1 Microencapsulation of fragrance (color online).

吸附挥发性有机小分子^[19]或嵌合纳米颗粒^[20] (图2). 尤其重要的是, 纳米颗粒尺寸小、比表面大, 通过调控纳米颗粒的表面性质可以增强其材料表面的吸附作用, 从而可直接负载到材料(如纺织品)表面, 避免使用黏合剂. 因此, 利用基材的纳米结构, 有可能直接将香料分子或潜香分子通过吸附方式负载到基材的纳米空隙中或将与基材纳米孔隙尺寸匹配的纳米香料直接负载到基材纳米空隙中, 克服涂覆加香的缺点(图2). 例如, 肖作兵等^[21-26]采用复凝聚法和界面聚合法制备了以壳聚糖和聚氰基丙烯酸丁酯为壁材的花香型香精纳米胶囊, 并通过调节纳米胶囊尺寸和表面化学结构(即可不用任何交联剂)将其直接牢固地嵌合到棉织物进行加香, 其留香时间达半年之久. 但将香精乳化通过浸渍的方法对棉织物加香, 加香后的棉织物香气较弱, 放置3 d后香气就完全消失.

因此, 基于基材纳米结构的直接加香技术, 可克服传统加香香气强度低的缺点, 具有留香持久性长、香气协同性好(香气品质高)等优点; 同时, 避免使用交联剂, 具有绿色环保的特点. 但基于基材纳米特点的直接加香纳米技术还处于初始阶段, 将其发展为应用于芳香高端产品的大规模应用的成熟技术还需要解决相关的关键科学问题——多孔纤维材料纳米界面与香料分子及纳米化香精的相互作用的关系, 主要包括以下3个方面(图2).

(1) 皮革、丝绸与壁纸等高端纤维基材的纳微结构. 这些基材的孔隙结构与表面决定着基材纳米孔吸附香料小分子的能力, 即基材的直接加香能力及其留香性能. 前人的大量研究表明, 多孔材料吸附有机分子的性能主要由孔隙结构(包括孔隙率、孔径分布、比表面积和孔的形状)和孔的表面官能团决定^[13], 如分子吸附主要在小于2 nm的纳米孔中进行, 但孔径较大的孔隙为纳米孔提供通道^[27]. 国内外学者利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜、比表面积分析仪等技术对皮革、丝绸及壁纸等高端基材进行了相关研

图 2 纳米加香的内涵与相关科学问题(网络版彩图)

Figure 2 Principle and key questions in nanoencapsulation of fragrance (color online).

究^[28-33], 阐明了其纤维结构及微孔结构, 但对更小的纳米孔并未涉及。同时, 刘冠峰^[34]指出采用水和四氯化碳测定蚕丝密度或通过小角度散射测定家蚕蚕丝的孔隙率可达5%。但是, 对于其孔分布特别是纳米孔径分布还没有研究。文献中对各种基材的表面化学结构已有较多报道, 如皮革表面有大量的氨基、羧基和羟基基团^[35,36], 蚕丝本身为蛋白纤维, 其表面同样含有氨基、羧基和羟基基团^[37-39], 而植物纤维表面主要是羟基基团^[40,41], 但基材的纳米孔的表面结构、孔隙性质和本体表面性质有无差异还有待于进一步阐明。

(2) 香料分子在基材纳米孔中的吸附规律。有机分子在无机材料和碳材料(特别是活性炭)的纳米孔中的吸附已有大量的研究, 并已总结出重要的规律, 发现活性炭吸附挥发性有机分子的能力主要决定于其孔隙结构和表面官能团, 且孔隙结构对活性炭的性能甚至有决定性影响。分子吸附主要在<2 nm的纳米孔内进行, 因而微孔数量决定了分子的吸附量^[42-47]。黄天辉等^[48]发现介孔二氧化硅中2~50 nm的孔对有机小分子具有良好的吸附效果。但香料分子在纤维基材纳米孔中的吸附还鲜有研究, 这些吸附规律是否适用以及香料分子结构如何影响其吸附/解吸需要阐明。

(3) 纳米化香料在基材上的嵌合牢固性的影响因素。将纳米化香料(胶囊或负载于纳米颗粒)负载到基材上是直接加香技术的另一方式, 其关键是纳米香料能够牢固地附着在基材上。无机纳米颗粒在纤维等基材特别是在纺织品上的负载已有大量研究^[49-51], 发现基材/纳米香料表面间的静电及功能基团相互作用可增强纳米颗粒在基材上的附着^[22], 并且纳米颗粒的粒径是重要的影响因素^[24]。目前研究报道的纳米香料主要是利用纳米载体技术对香料香精进行包覆制备纳米

胶囊或无机纳米颗粒负载香料制备的纳米颗粒^[52,53]。例如, Ouali等^[54]以聚丙烯酸叔丁酯为壁材、乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂首先制备了粒径为200~260 nm的聚合物颗粒, 将其与香精共混并通过溶胀的方法使香精从聚合物微球的表面孔隙渗透入聚合物微球内部, 再使嵌段聚合物聚乙二醇-丙二醇-乙二醇在上述微球表面成膜通过三步法最终制备了纳米香精微球。将该纳米香精微球以1%用量加入到柔顺剂中浸泡棉质毛巾, 随后将毛巾拧干后自然干燥。其通过浸渍直接加香于纺织品。Theisinger等^[55]采用细乳液聚合直接乳化香料一步制备了粒径约为100 nm、以玻璃化温度来调控香气释放香精纳米胶囊。该纳米香精胶囊在外界温度高于其玻璃化温度时, 香精可进行释放。最近Pereira等^[56]采用聚乳酸-糖苷酸纳米颗粒包封薰衣草香料, 研究香料的包封效率以及稳定性, 包封效率高达96%。Wang等^[43]用介孔纳米二氧化硅微球表面的大量羟基与亲水性香精通过极性作用吸附香精分子, 随后通过静电自组装使聚二烯丙基二甲基氯化铵和聚苯乙烯磺酸钠对香精进行包覆进而制备纳米香精胶囊。香精可利用介孔纳米二氧化硅表面的孔隙进行缓慢释放。Ghodke等^[57]也研究了无机基材包封香料的纳米胶囊的性质, 检测香味释放行为并模拟释放动力学模型。但是纳米香精胶囊的制备与调控其释放行为以及香料纳米胶囊或纳米颗粒如何在基材上牢固嵌合还未被系统研究。

4 总结与展望

为发展基于基材纳米结构与纳米香料的加香技术, 需要从纳米材料学、香料化学、界面化学与胶原

化学等多学科交叉角度, 系统地阐明香料分子与多孔纳米结构材料界面的相互作用机制, 发展基于多孔纤维基材微观结构和化学特征的香料分子直接吸附加香的机理与方法; 同时, 建立纳米香料的制备新方法, 阐明纳米颗粒表面、尺寸和基材表面的性质、多孔结构

与纳米颗粒在基材表面黏附力与稳定性之间的关系, 发展无黏附剂的纳米颗粒直接吸附加香方法. 在此基础上, 开发纳米加香的长效芳香制品的规模化制备技术, 创建相应的产品标准, 才能使我国纳米香料、纳米香精及长效芳香产品的研究水平进入世界先进行列.

参考文献

- 1 Gu M. *China Pulp Paper Ind*, 2009, 3: 75–79 (in Chinese) [顾民达. 中华纸业, 2009, 3: 75–79]
- 2 Lan Y. *China Leath*, 2006, 35: 11–16 (in Chinese) [兰云军. 中国皮革, 2006, 35: 11–16]
- 3 Wang C, Chen S. *Text Dye Fin J*, 2005, 27: 1–4 (in Chinese) [王潮霞, 陈水林. 染整技术, 2005, 27: 1–4]
- 4 Wang K. Preparation and application of flavor microcapsule and its application in flavor microcapsules. *Dissertation for the Master's Degree*. Shanghai: Donghua University, 2009 (in Chinese) [王楷艳. 硕士学位论文. 上海: 东华大学, 2009]
- 5 Wang J, Wei J, Zhang Q. *J Dalian Polytech Univ*, 2009, 2: 151–153 (in Chinese) [王瑾, 魏菊, 张庆民. 大连工业大学学报, 2009, 2: 151–153]
- 6 Pan X, York D, Preece JA, Zhang Z. *Powder Tech*, 2012, 227: 43–50
- 7 Teixeira CSNR, Martins IMD, Mata VLG, Barreiro MFF, Rodrigues AE. *J Text I*, 2012, 103: 269–282
- 8 Teixeira MA, Rodriguez O, Rodrigues S, Martins I, Rodrigues AE. *AIChE J*, 2012, 58: 1939–1950
- 9 Hong K, Park S. *Mater Chem Phys*, 1999, 58: 128–131
- 10 Bône S, Vautrin C, Barbesant V, Truchon S, Harrison I, Geffroy C. *CHIMIA*, 2011, 65: 177–181
- 11 Rodrigues SN, Fernandes I, Martins IM, Mata VG, Barreiro F, Rodrigues AE. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 4142–4147
- 12 Rodrigues SN, Martins IM, Fernandes IP, Gomes PB, Mata VG, Barreiro MF, Rodrigues AE. *Chem Eng J*, 2009, 149: 463–472
- 13 Bhavsar S, Patel AJ. *Chem Eng News Archives*, 1955, 33: 1868
- 14 Li Z, Chen Z, Luo C, Wang Y. *Flavour Frag Cosmetic*, 2004, 6: 17–21 (in Chinese) [李柱, 陈正行, 罗昌荣, 王莹. 香料香精化妆品. 2004, 6: 17–21]
- 15 Li Z, Shi G, Liang B. *Fine Chem*, 2013, 30: 94–98 (in Chinese) [李志诚, 石光, 梁柏俊. 精细化工, 2013, 30: 94–98]
- 16 Ding Z, Chen Y, Zhang W. *China Leath*, 2007, 36: 51–57 (in Chinese) [丁志文, 陈永芳, 张伟. 中国皮革, 2007, 36: 51–57]
- 17 Zhang M, Wang W, Zhong Y. *Text Auxil*, 2011, 4: 25–28 (in Chinese) [张美艳, 王伟, 钟毅. 印染助剂, 2011, 4: 25–28]
- 18 Wu J, Zhou L, Zhou H. *Knit Ind*, 2000, 2: 55–60 (in Chinese) [吴金石, 周凉仙, 周宏湘. 针织工业. 2000, 2: 55–60]
- 19 Rowland SP. Cellulose: pores, internal surfaces, and the water interface. *Textile and paper chemistry and technology. ACS Symposium Series*. Washington, DC: American Chemical Society, 2009. 20–45
- 20 Ramalingam S, Sreeram KJ, Raghava Rao J, Unni Nair B. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 2706–2714
- 21 Wang M, She Y, Xiao Z, Hu J, Zhou R, Zhang J. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 812–818
- 22 Xiao Z, Tian T, Hu J, Wang M, Zhou R. *Flavour Fragr J*, 2014, 29: 22–34
- 23 Hu J, Xiao Z, Zhou R. *Flavour Fragr J*, 2011, 26: 141–120
- 24 Hu J, Chen M, Xiao Z, Zhang J. *J Appl Polym Sci*, 2014, 132: 41678
- 25 Hu J, Xiao Z, Ma S, Zhou R, Wang M, Li Z. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123: 3748–3754
- 26 Hu J, Deng W, Xiao Z. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131: 40182
- 27 Smisek M, Cerny S. *Active Carbon*. Heidelberg: Elsevier, 1970
- 28 Saravanabhavan S, Thanikaivelan P, Rao JR, Nair BU, Ramasami T. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1731–1739
- 29 Fathima NN, Dhathathreyan A, Ramasami T. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 899–904
- 30 Wang M, She Y, Xiao Z, Fu H. *Sci Tech Eng*, 2015, 17: 4–9 (in Chinese) [王明熙, 余远斌, 肖作兵, 付海燕. 科学技术与工程, 2015, 17: 4–9]
- 31 Wang L, Fan X, Sun Y, Chai L. *J Text Res*, 2012, 33: 97–102 (in Chinese) [王立新, 范学荣, 孙友昌, 柴蕾. 纺织学报, 2012, 33: 97–102]
- 32 Fu T, Wang X, Li Q, Yang J. *J Shenyang Agr Univ*, 2005, 36: 485–487 (in Chinese) [付田霞, 王学英, 李群, 杨金琛. 沈阳农业大学学报, 2005, 36: 485–487]
- 33 Wan J, Xiao Q, Wang Y. *Chin J Anal Chem*, 2012, 38: 347–351 (in Chinese) [万金泉, 肖青, 王艳. 分析化学研究报告, 2012, 38: 347–351]

- 34 Liu G. *Zhejiang Silk Tech*, 1981, 3: 56–64 (in Chinese) [刘冠峰. 浙丝科技, 1981, 3: 56–64]
- 35 Li G. *China Leath*, 2002, 31: 20–21 (in Chinese) [李国英. 中国皮革, 2002, 31: 20–21]
- 36 Li G, Liu W. *Collagen Chemistry*. Beijing: China Light Industry Press, 2013 (in Chinese) [李国英, 刘文涛. 胶原化学. 北京: 中国轻工业出版社, 2013]
- 37 Yu T, Shao Z. *Chin Poly Bull*, 1990, 3: 154–160 (in Chinese) [于同隐, 邵正中. 高分子通报, 1990, 3: 154–160]
- 38 Zhang K, Si FW, Duan HL, Wang J. *Acta Biomater*, 2010, 6: 2165–2171
- 39 Lu G, Liu S, Lin S, Kaplan DL, Lu Q. *Colloids Surfs B-Biointerfaces*, 2014, 120: 28–37
- 40 Zhan H. *Fiber Chemistry and Physics*. Beijing: Science Press, 2005 (in Chinese) [詹怀宇. 纤维化学与物理. 北京: 科学出版社, 2005]
- 41 Gui Z, Zhu H, Gillette E, Han X, Rubloff GW, Hu L, Lee SB. *ACS Nano*, 2013, 7: 6037–6046
- 42 Pelekani C, Snoeyink VL. *Water Res*, 1999, 33: 1209–1219
- 43 Wang P, Zhu Y, Yang X, Chen A. *Flavour Fragr J*, 2008, 23: 29–34
- 44 Agnihotri S, Kim P, Zheng Y, Mota JPB, Yang L. *Langmuir*, 2008, 24: 5746–5754
- 45 Guan W, Wang Y. *J Anhui Agr Sci*, 2012, 17: 9422–9423 (in Chinese) [关伟, 王园园. 安徽农业科学, 2012, 17: 9422–9423]
- 46 Liu X, Deng X, Zhu G. *Biomass Chem Eng*, 2010, 44: 52–58 (in Chinese) [刘晓敏, 邓先伦, 朱光真. 生物质化学工程, 2010, 44: 52–58]
- 47 Xie Q, Zhang X, Li L, Jin L. *New Carbon Mater*, 2005, 20: 183–190 (in Chinese) [解强, 张香兰, 李兰廷, 金雷. 新型炭材料, 2005, 20: 183–190]
- 48 Huang T, Zhao Y, Tian Z, Li X, Liu Q, Zhao D. *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, 12: 2307–2311 (in Chinese) [黄天辉, 赵玉娟, 田兆福, 李小兰, 刘茜, 赵东元. 物理化学学报, 2014, 12: 2307–2311]
- 49 Ary Subagia IDG, Tijjing LD, Kim Y, Kim CS, Vista IV FP, Shon HK. *Compos Part B-Eng*, 2014, 58: 611–617
- 50 Alongi J, Malucelli G. *Polym Degrad Stabil*, 2013, 98: 1428–1438
- 51 Erdman A, Kulpinski P, Grzyb T, Lis S. *J Lumin*, 2016, 169: 520–527
- 52 Mulyani WE, Sunendar B. *Adv Mater Res*, 2013, 789: 215–218
- 53 Ochomogo MG, Donald E. Animal litter comprising a surfactant encapsulated fragrance nanoemulsion. US Patent, 20120145086 A1, 2012
- 54 Ouali L, Latreche D. Polymeric particles and fragrance delivery systems. US Patent, 7279542 B2, 2007
- 55 Theisinger S, Schoeller K, Osborn B, Sarkar M, Landfester K. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210: 411–420
- 56 Pereira F, Baptista R, Ladeiras D, Madureira AM, Teixeira G, Rosado C, Fernandes AS, Ascensão L, Silva CO, Reis CP, Rijo P. *Measurement*, 2015, 74: 170–177
- 57 Ghodke SA, Sonawane SH, Bhanvase BA, Mishra S, Joshi KS. *J Inst Eng India Ser E*, 2015, 96: 45–53

Nanotechnology in fragrances: current status and future prospects

Zhuxian Zhou¹, Jing Hu⁵, Liming Jiang², Weihong Zhu³, Xin Zhang⁴, Zuobing Xiao^{5*},
Youqing Shen^{1*}

¹ Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education and Center for Bionanoengineering, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

² MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

³ Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

⁴ State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

⁵ School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China

*Corresponding authors (email: xzb@sit.edu.cn; shenyq@zju.edu.cn)

Abstract: Nanotechnology can facilitate the encapsulation and controlled release of fragrances from aromatic products, which is of importance in appealing to consumers and increasing the quality of products. In this article, we briefly review the current status and development of fragrance nanotechnology. We also present the shortcomings of current fragrance nanotechnology and prospect to develop nanotechnology based on the basic nanostructure of substrates that have many advantages over current technology. The challenges in the development of substrate structure-based nanotechnology for large-scale application in high-valued aromatic products are also discussed.

Keywords: fragrance, nanotechnology, microencapsulation technology, nanoencapsulation technology

doi: [10.1360/N032018-00168](https://doi.org/10.1360/N032018-00168)