

基于凹凸棒石/植物纤维复合气凝胶的香氛剂缓释性能

李 晓¹, 孙伟杰¹, 周鑫宇¹, 朱 永¹, 李 东^{1,2}, 熊清平¹, 陈 静¹

(1. 淮阴工学院化学工程学院, 江苏省凹土资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223003;

2. 淮阴工学院, 矿盐资源深度利用技术国家地方联合工程研究中心, 江苏 淮安 223003)

摘 要: 以凹凸棒石黏土基气凝胶为精油载体制备高载量香氛剂并实现精油长效控释。以凹凸棒石为三维网络骨架、以植物纤维为增韧补强材料, 制备了一种高比表面积、高孔隙率和优良机械加工性能的凹凸棒石/植物纤维复合气凝胶。该气凝胶对甜橙精油的负载率高达 96%且挥发残油率低(<5%)。疏水改性提高了气凝胶对精油的负载率并显著延长精油缓释时间。精油挥发均呈现短暂快速下降、稳定释放、缓慢下降 3 段变化规律, 展示复合气凝胶对精油挥发的良好控速能力: 体积为 4 cm³ 的香氛剂在 60 °C 实验温度下可维持 80 mg/h 恒速释放 27 h, 累计释放时间为 31 h; 精油控释速率随气凝胶体积增大而增大, 在 1 cm³ 后逐渐趋近平台值; 精油在气凝胶中的释放行为符合 Korsmeyer-Peppas 模型, 属于 Non-Fickian 扩散。

关键词: 凹凸棒石; 气凝胶; 植物精油; 缓释

中图分类号: TQ 079 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0187-07

网络出版时间: 2022-12-05



Sustained-Release Performance of Fragrance Agent Based on Palygorskite/Wood Fiber Composite Aerogels

LI Xiao¹, SUN Weijie¹, ZHOU Xinyu¹, ZHU Yong¹, LI Dong^{1,2}, XIONG Qingping¹, CHEN Jing¹

(1. School of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Key Laboratory for Palygorskite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huai'an 223003, Jiangsu, China; 2. National & Local Joint Engineering Research Center for Mineral Salt Deep Utilization, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, Jiangsu, China)

Abstract: In this work, the palygorskite-based aerogel was used as the carrier of essential oil to prepare high-loading fragrances and achieve long-term controlled release of essential oil. Palygorskite/wood fiber composite aerogels with a high specific surface area, a high porosity and a superior machinability were prepared with palygorskite as a three-dimensional network skeleton and wood fiber as a toughening/ reinforcing material. The loading efficiency of sweet orange essential oil on the aerogels is 96% and the volatile residual oil rate is <5%. The hydrophobic modification can increase the loading efficiency of aerogels on essential oil, thus prolonging the release time of essential oil. The volatilization rate of essential oil follows a three-stage change law of short-term rapid decline, stable rate and slow decline, showing a good speed control ability of composite aerogels on the volatilization of essential oil. The fragrance agent can maintain a constant release rate of 80 mg/h for 27 h at 60 °C, and the cumulative release time is 31 h when the aerogels volume is 4 cm³. The controlled release rate of essential oil increases with the increase of aerogels volume. The release behavior of essential oil in aerogels follows the Korsmeyer-Peppas model, which belongs to the Non-Fickian diffusion.

Keywords: palygorskite; aerogel; plant essential oil; sustained release

植物精油是一种具有强挥发性的天然芳香物, 具有抗菌、抗氧化、消炎和驱虫等性能, 在化妆品、制药和食品等领域有着广泛的应用^[1]。植物精油作

为香氛剂更是具有镇静助眠、抗焦虑、止痛等药理作用^[2]。精油功能有效实现需要其浓度在一定时间段内保持恒定, 因此缓控释技术是关键。理想的长

收稿日期: 2022-05-30。 修订日期: 2022-06-27。

基金项目: 江苏省自然科学基金面上项目(BK2020022624); 江苏省高等学校自然科学研究重大项目(20KJA360006)。

第一作者: 李 晓(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈 静(1969—), 女, 博士, 教授,

Received date: 2022-05-30. Revised date: 2022-06-27.

First Author: LI Xiao (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 1901680378@qq.com

Corresponding Author: CHEN Jing (1969—), female, Ph. D., Professor.

E-mail: chenjing6910@163.com

效缓控释载体对精油的负载量(或负载率, 单位质量或体积载体吸附的精油质量)要大、释放速率均匀且残油低(释放速率接近 0 时, 载体中残留的精油质量)。

微胶囊负载被认为是实现精油缓释的最有效方式之一^[3–6]。Cai 等^[3]以百里香精油为芯材和 β -环糊精为壁材通过共沉淀制备百里香精油微胶囊, 微胶囊的负载率为 87.61%、累计释放率为 53.00%。归纳文献可知, 微胶囊法负载工艺复杂且精油累计释放率低。多孔材料负载是实现精油缓释的另一重要途径^[7–12]。Mounesan 等^[8]报道了树枝状聚合物和电纺纤维复合物对茶树精油的负载缓释, 发现 15% 负载率时, 精油缓释时间从 5 d 延长至 27 d。黏土矿物普遍具有微纳米多孔特性, 可用于精油负载缓释。纯茶树精油 2 h 的累计释放率为 94.3%, 而负载于改性蒙脱石后 2 h 的累计释放率仅为 31.7%^[9]。与其它多孔材料相比, 气凝胶具有更低密度、更高孔隙率和独特纳米孔隙结构, 是实现缓控释的理想材料^[13–17]。Yao 等^[13]以纤维素与 β -CD 偶联合成的 β -CD-CEL 凝胶负载香兰素, 负载率最高达到 86.9% 且香料的持续释放时间可达 196 h 以上。Xie 等^[14]以介孔二氧化硅气凝胶负载肉桂醛、水杨酸和山梨酸等 3 种微溶性抗菌剂, 其负载率最高为 56%, 抗菌剂的 8 d 累计释放率为 87%。

凹凸棒石具有价格低廉、比表面积大、表面硅羟基丰富和丰富的孔道结构等特点^[18–20], 本工作以凹凸棒石为三维网络骨架、以植物纤维为增韧补强材料, 制备出负载率高达 96% 且能够恒速释放精油的凹凸棒石/植物纤维复合气凝胶。旨在对开发绿色长效精油缓释系统提供理论支持和设计思路。

1 实验

1.1 原料

凹凸棒石黏土, 含量约为 85%。将凹凸棒石黏土原矿粉过 200 目筛(筛孔直径 74 μm), 以去离子水配成浆料, 打浆后离心沉降脱除非黏土杂质, 配成 10% 的凹凸棒石黏土(Pal)浆料, 经 10 000 r/min 高速打浆 30 min 后待用。图 1 为凹凸棒石黏土原料提纯前后的 XRD 谱, 提纯处理后凹凸棒石的特征峰基本无变化, 而石英和白云石特征峰有相对降低, 表明提纯后非黏土的杂质含量相对减小, 凹凸棒石纯度进一步提高。

植物纤维(WF)选用纯木浆手抽纸制备。使用前先破碎并以去离子水配成浆料(3% 的 WF), 同样经 10 000 r/min 高速打浆 30 min 后待用。

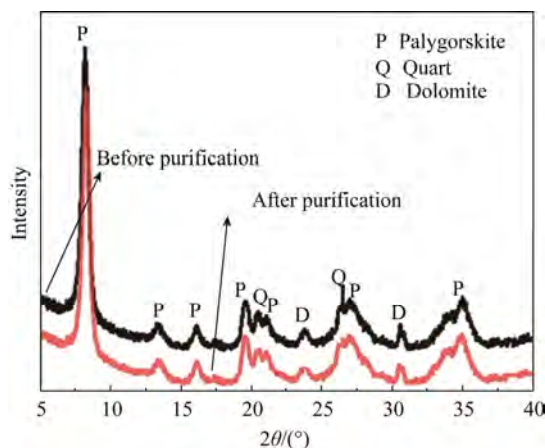


图 1 凹凸棒石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of palygorskite

甜橙精油(TCEO), 由气相色谱测得柠檬烯纯度大于 95%; 羧甲基纤维素钠(CMC, 分析纯); 甲基三甲氧基硅烷(MTMS, 分析纯); 实验用水均为去离子水。

1.2 凹凸棒石/植物纤维复合气凝胶的制备

固定气凝胶中 Pal 与 WF 的质量比为 4:1。按比例量取 Pal 和 WF 浆料, 并加入浆料质量 0.2% 的 CMC, 继续添加适量去离子水(以 Pal 的浓度占比为总体浆料的 6% 为例, 添加合适的去离子水, 最后得到的气凝胶用 Pal/WF-6% 指代)。混合浆料经 10 000 r/min 高速打浆 30 min 后倒入铁制模具中, 消泡后立即没入液氮中冷冻处理。将冷冻样品转移到冷冻干燥机(Christ ALPHA1-2 LD plus)进行冻干处理。冻干得到的 Pal/WF 复合气凝胶放入温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥后待用。该气凝胶为亲水气凝胶。

将上述气凝胶和盛放 MTMS 的小烧杯密封于同一容器内, 并将密封好的容器放入 70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中保温 12 h 后取出。处理后的气凝胶再经 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 6 h, 即得疏水 Pal/WF 复合气凝胶。

1.3 凹凸棒石/植物纤维复合气凝胶缓释香氛剂的制备

将复合气凝胶充分浸润在甜橙精油(TCEO)中, 密封并置于摇床上 130 r/min 摇动 6 h, 然后于 -0.05 MPa 负压下静置 30 min。取出气凝胶, 用滤纸拭去表面精油后密封保存, 得 Pal/WF 复合气凝胶缓释香氛剂。

1.4 表征分析

采用 S-3000N 型扫描电子显微镜表征气凝胶的微观形貌结构。对样品进行真空喷金处理, 10 kV 加速电压下观察样品的微观形貌。采用 Tristar II.3020

型比表面积及孔径分布仪利用 N_2 吸附脱附测试气凝胶孔径分布情况和比表面积。测试前样品经 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 脱气处理 6 h, 用 BET 公式计算比表面积。采用 Nicolet 5700 型 Fourier 变换红外光谱仪分析复合气凝胶材料的官能团, 样品与干燥 KBr 粉末混合压片制样, 扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用 JC2000C1 型接触角测量仪测量复合气凝胶材料水接触角测量。采用 D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射(XRD) 仪对样品进行晶体分析, Cu 靶(K_α , $\lambda=1.540\,6\text{ \AA}$), 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.5 缓释性能分析

搭建如图 2 所示的模拟实验平台。分析天平放入 1 个带有鼓风功能的恒温箱中, 样品盛放于敞口容器中并悬挂于分析天平下部的挂钩上, 电脑即时记录样品的质量变化。恒温箱中放有温湿度计, 可以实时监测并记录温度和湿度的变化, 前期实验将恒温箱的温度设置在 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 以适度缩短实验的时间。精油负载率(即精油在香氛剂中的质量占比)^[13]、缓释速率以及累计释放率^[9]分别按下列公式计算:

$$\eta = \frac{m_0 - m'}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$V_t = \frac{m_t - m_{t+1}}{m} \quad (2)$$

$$R_t = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m'} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为精油的负载率(%); m' 为 Pal/WF 复合气凝胶的初始质量(mg); m_0 为饱和负载精油的 Pal/WF 复合气凝胶缓释香氛剂的质量(mg); m 为单位时间(1 h); V_t 为 Pal/WF 复合气凝胶从 t 到 $(t+1)$ h 时间段内的精油缓释速率(mg/h); m_t 为 Pal/WF 复合气凝胶缓释香氛剂的即时质量(mg); R_t 为精油的累计释放率(%)。

为了进一步分析缓释机制, 选用一阶方程(4)和 Korsmeyer-Peppas 方程(5)释放动力学模型用于拟合并分析样品对精油的累计释放率曲线:

$$y = K_1 [1 - \exp(-nt)] \quad (4)$$

$$y = K_1 t^n \quad (5)$$

其中: y 为 t 时刻 Pal/WF 香氛剂的累计释放率(%); K_1 和 n 为动力学模型的速率常数。

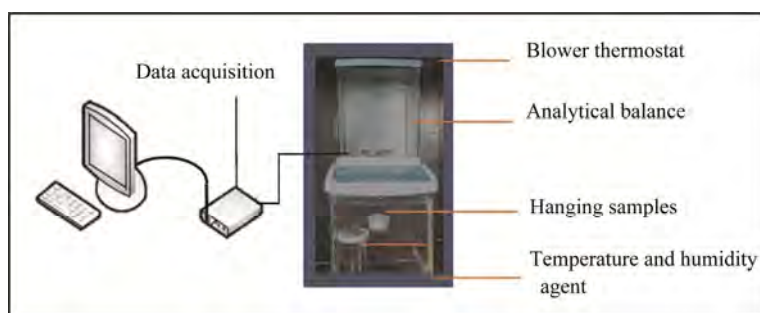


图 2 模拟缓释实验

Fig. 2 Sustained release experimental simulation

2 结果与讨论

2.1 气凝胶的理化性能

图 3 为不同 Pal 浓度的 Pal/WF 复合气凝胶的扫描电子显微镜照片和 Pal/WF-10%复合气凝胶的宏观图。由图 3 可以看出, 3 个密度的气凝胶均具有高孔隙率的特征, 并且孔隙分布较均匀; 进一步放大发现, 气凝胶孔壁是由凹凸棒石纤维交织构建而成, 表明气凝胶存在更为广泛丰富的纳米孔(图 3d); 随着密度增加, 气凝胶的微米级孔径明显减小, 由 2%气凝胶的平均孔径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 降低到 10%时的 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 但是微米孔的减少伴随着因孔壁面积快速增加带来的纳米孔隙显著增加。根据冷冻铸造机理分析, 微米孔的减少是由于浆料浓度增大限制了冰晶的生长, 从而导致孔隙变

小。起补强作用的少量植物纤维没有在视野中看到, 应该是植物纤维被凹凸棒石纤维包埋导致。图 3g 展示经裁剪所得 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm} \times 0.8\text{ cm}$ 的 Pal/WF-10%复合气凝胶复合气凝胶(0.538 g) 在 132.2 g 压力作用 24 h 后, 其厚度仅从 0.80 cm 减小至 0.65 cm , 重压后气凝胶块体完整, 无明显的开裂和破损。上述实验充分证明 Pal/WF 气凝胶具有良好的力学和机械加工性能, 有利于根据香氛剂具体需求进行相关的制备加工。

由表 1 可知, Pal/WF 复合气凝胶的密度非常小, Pal/WF-10%密度也仅约 0.1 g/cm^3 , 表明气凝胶具有高孔隙率; 随着密度提升, 气凝胶比表面积也随之增大, 从 $75.3\text{ m}^2/\text{g}$ 增长到 $96.6\text{ m}^2/\text{g}$, 与电子显微镜照片展示的孔径减小、微纳米孔数量增加的变化趋势一致。在 3 个样品中 Pal/WF-6%对精油

的负载量最高(952 mg/cm^3), 但 Pal/WF-10% 的精油负载也达到 85%, 远高于目前文献报道数据; Pal/WF-2% 气凝胶负载精油后, 有明显渗油情况,

导致其虽负载率高达 94% 但在 3 个样品中的精油负载量最小。上述现象表明气凝胶的孔太大并不有利于精油负载。

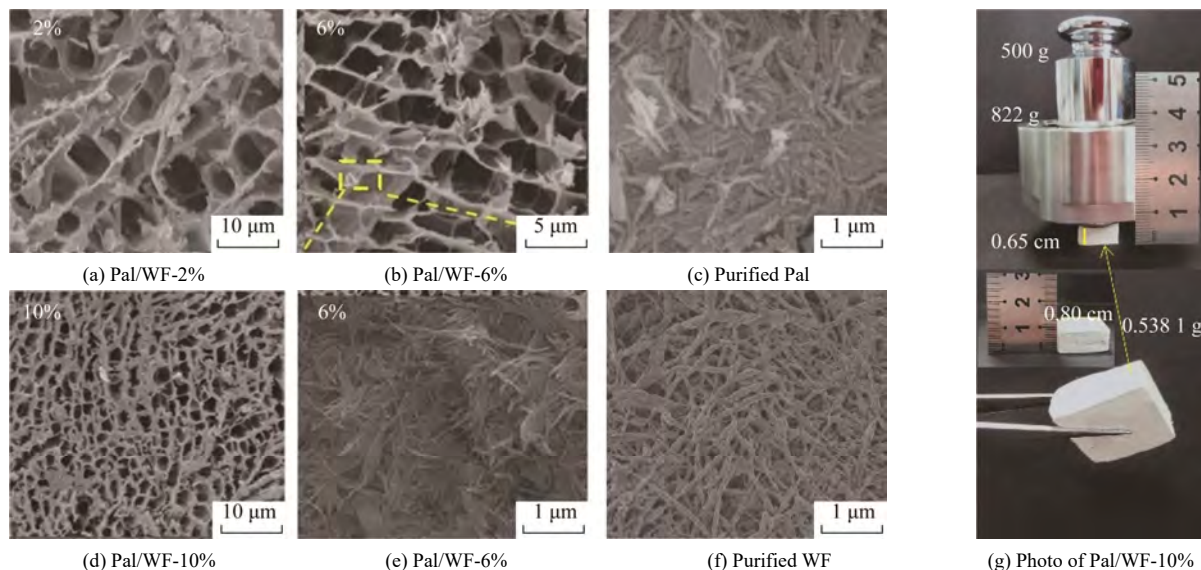


图 3 Pal/WF 复合气凝胶的光学图片及 SEM 照片

Fig. 3 SEM images and photo of Pal/WF composite aerogels with different Pal concentrations

表 1 Pal/WF 复合气凝胶的密度、比表面积、精油负载率和负载量

Table 1 Density, specific surface area, oil load efficiency and load capacity of Pal/WF composite aerogels

Sample	Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\eta/\%$	Capacity/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Pal/WF-2%	0.037	75.3	94.0	616
Pal/WF-6%	0.076	83.1	92.0	952
Pal/WF-10%	0.116	96.6	85.0	772

η : Load rate of essential oil.

2.2 气凝胶的改性结果

Pal/WF 复合气凝胶的 FTIR 谱(图 4 改性前的曲线)展示出凹凸棒石以及植物纤维的特征峰:

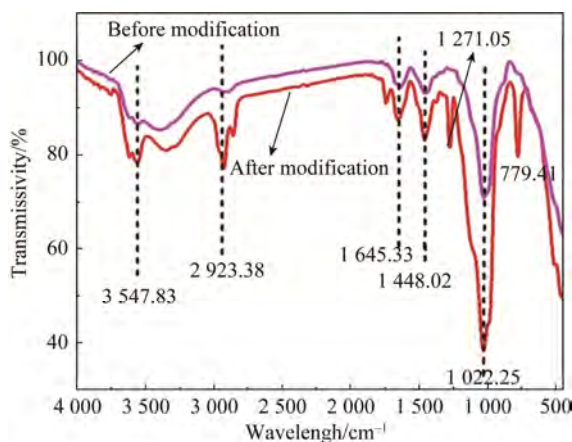


图 4 Pal/WF 复合气凝胶的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR spectra of Pal/WF composite aerogels

3547.83 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动峰; 2923.38 cm^{-1} 处为 C—H 的对称伸缩振动峰; 1645.33 cm^{-1} 处为 —OH 弯曲振动峰; 1022.25 cm^{-1} 处为凹凸棒石的 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰。疏水改性后在 779.41 cm^{-1} 和 1271.05 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰(图 4 改性后的曲线), 这分别归属于 Si—C 的不对称伸缩振动和硅氧烷化合物中的—CH₃ 的振动^[21], 这说明 Pal/WF 复合气凝胶已经成功引入了改性基团。

图 5 为 Pal/WF 复合气凝胶疏水改性前后的接触角测试图。如图 5a 所示, Pal/WF 复合气凝胶有极强的亲水性, 水滴接触到气凝胶表面不到 5 s 就被吸收了。而图 5b 改性后的疏水 Pal/WF 复合气凝胶疏水角可达 147.2° , 并且 180 s 后气凝胶的接触角仍然保持不变, 展示了疏水改性气凝胶优良的疏水性能^[22]。相较于改性前气凝胶 92% 的负载率, 改性后的 Pal/WF-6% 复合气凝胶对甜橙精油负载率提升到 94%, 负载率的提高推测源自疏水改性带来的气凝胶与精油界面亲和性的改善。

图 6 为改性前后的 Pal/WF-6% 复合气凝胶负载甜橙精油的累积释放率随时间的变化曲线。在 60°C 实验温度下, 改性前气凝胶的累计释放率在 7 h 附近达到 97.0% 之后不再增长。而疏水改性后的累计释放率在 9 h 附近达到 96.5% 后不再增长。可以看出, 改性前后的气凝胶对精油均有良好的缓释性且

残油率均非常低;此外,疏水改性提高了气凝胶对精油负载率,并延长了缓释时间。

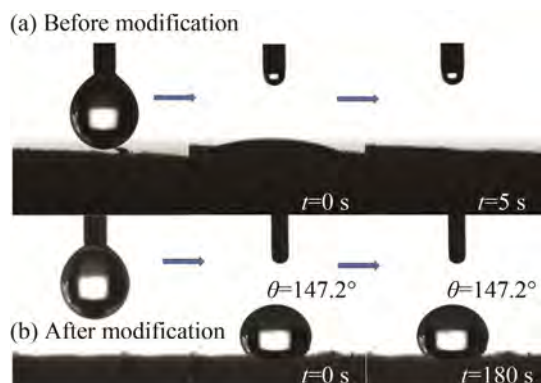


图 5 Pal/WF 复合气凝胶水接触角(θ)测量图

Fig. 5 Water contact angle (θ) of Pal/WF composite aerogel

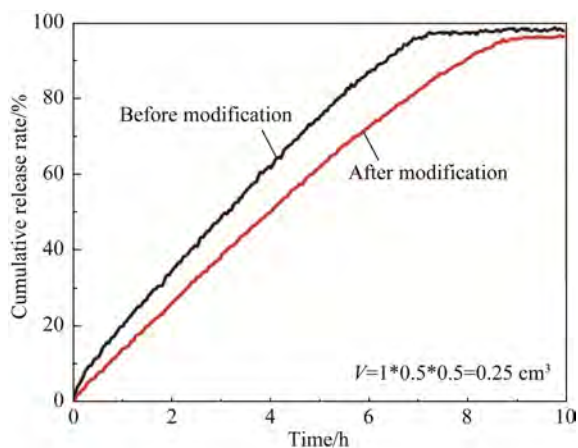


图 6 疏水处理对香氛剂累计释放率的影响

Fig. 6 Effect of hydrophobic treatment on cumulative release rate of perfume

2.3 气凝胶的缓控释性能

气凝胶中的精油可以分成 3 种类型:第 1 种是游离于微纳米孔之外的精油,扩散逸出所受阻力最小;第 2 种是束缚于微纳米孔隙中的精油,在其扩散逸出时受制于纳米孔效应和毛细作用,阻力次之;第 3 种是吸附于气凝胶界面的精油,阻力最大。推测精油释放过程应对应于上述 3 种状态的精油。图 7 为 0.25 cm^3 疏水 Pal/WF 复合气凝胶缓释香氛剂在 60°C 下释放速率随时间的变化曲线。均呈现前 2 h 速率快速减小、然后挥发速率进入恒定平台段、最后速率逐渐降低到 0 的 3 段变化规律。

第 1 阶段,挥发快速期,在该阶段挥发速率高且速率快速降低。Pal/WF-2% 速率降低最快,Pal/WF-6%、Pal/WF-10% 依次趋缓。该现象与气凝胶的微米孔尺寸及数量正相关,该阶段主要是气凝胶

内游离精油的释放。Pal/WF-2% 气凝胶孔径大,所以游离精油量最多,对应的挥发速率高且减速也快。

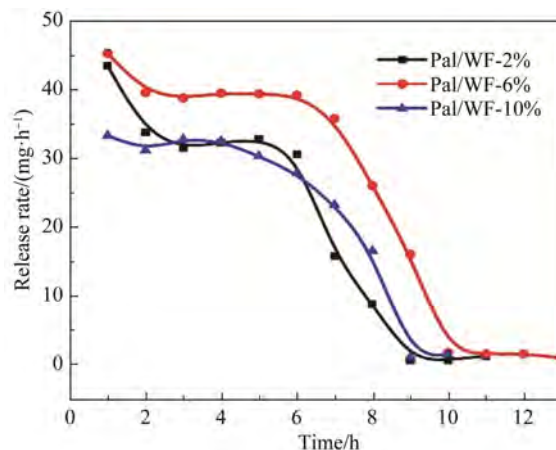


图 7 不同 Pal 浓度的 Pal/WF 香氛剂的缓释速率

Fig. 7 Release rate of Pal/WF fragrances for different Pal concentrations

第 2 阶段,挥发速率稳定期,在该阶段精油挥发速率基本恒定。平台出现表明 Pal/WF 气凝胶具有一定的精油控释能力,其中 Pal/WF-2% 在 60°C 维持 30 mg/h 释放速率近 5 h, Pal/WF-6% 控速 40 mg/h 的时间在 7 h 左右, Pal/WF-10% 精油释放速率与 Pal/WF-2% 稳定释放速率相当。这一阶段对应气凝胶中微纳米孔隙中精油的挥发,平台出现源自丰富的微纳米孔隙带来的毛细作用对精油释放速率的控制影响。

第 3 阶段,挥发衰减期,呈现为精油释放速率缓慢下降。该阶段对应于吸附于气凝胶各级各类孔壁表面的精油,比表面积大则吸附精油量相对多,衰减速率相对缓慢。图 7 中 Pal/WF-10% 比表面积最大、下降速率最为缓慢的现象与该推论吻合。

图 8 为不同体积的疏水 Pal/WF-6% 香氛剂在 60°C 实验温度下的精油释放速率随时间的变化,展现出随着气凝胶体积的增长而控释浓度增大且缓控释时间延长的变化规律。体积为 0.25 cm^3 的香氛剂维持 40 mg/h 释放速率约 7 h,累计缓释时间为 9 h;体积为 1 cm^3 中的香氛剂维持 70 mg/h 释放速率约 10 h,累计释放时间为 18 h;体积为 4 cm^3 的香氛剂维持 80 mg/h 释放速率近 27 h,累计释放时间为 31 h。气凝胶体积增大,不仅提升了精油负载量,且因内部精油扩散路径延长,控释能力也得到强化,从而缓控释时间更长。图 8 中插图表明,虽然精油控释速率随气凝胶体积增大而增大,但在 1 cm^3 后逐渐趋近平台值。

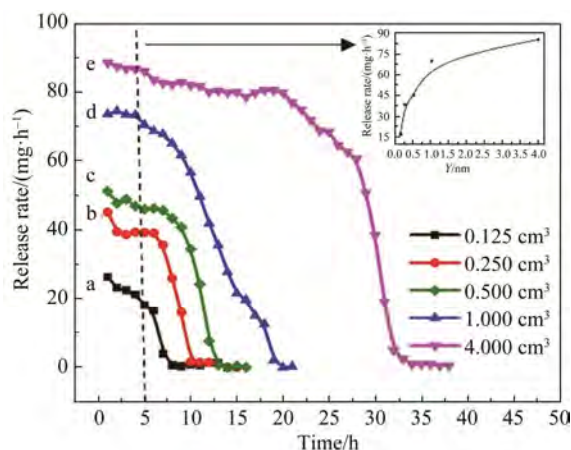


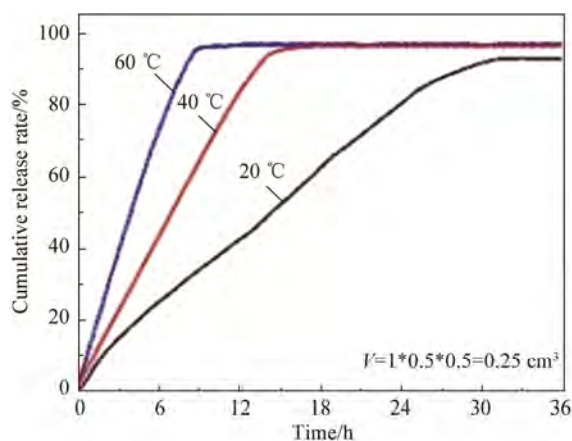
图 8 不同体积 Pal/WF 香氛剂的释放速率(插图为不同体积样品的平台控释速率)

Fig. 8 Release rate of Pal/WF fragrances for different volumes (Inset shows the controlled release rate of different volume sample platforms)

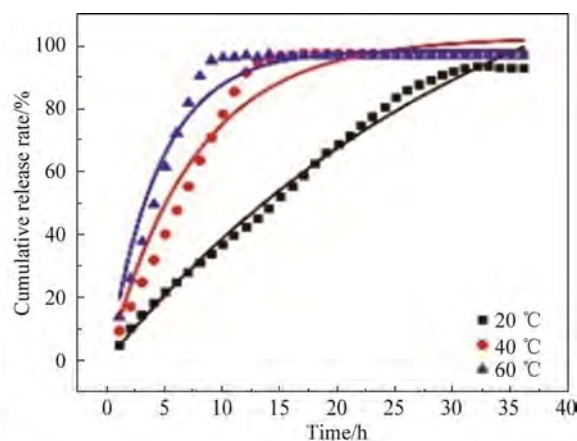
2.4 气凝胶的缓释动力学

图 9a 为香氛剂在不同温度下的累计释放率随时间的变化曲线。随着环境温度从 60 °C 降到 20 °C, 缓释平衡时间从 9 h 延长至 33 h; 相比于 40 °C 和 60 °C 的 96%, 20 °C 时精油累积释放率有一定程度降低, 但仍高达 92%。高精油释放率说明 Pal/WF 气凝胶残油率低, 精油利用率高。

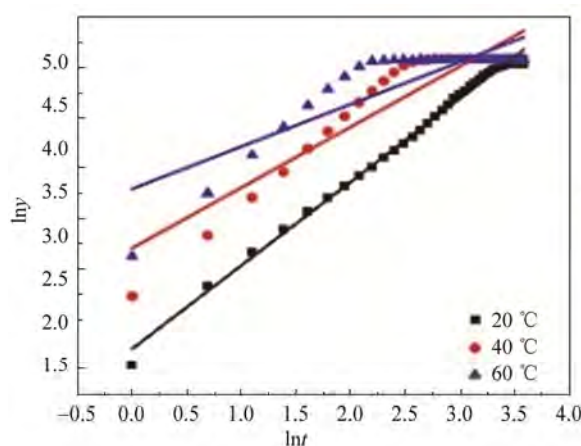
为了进一步探讨复合气凝胶对 TCEO 的缓释机制, 分别以一阶方程(图 9b)和 Korsmeyer-Peppas 方程(图 9c 和图 9d)这 2 种释放动力学模型拟合了不同温度下复合气凝胶的精油释放曲线, 所得参数列于表 2。释放曲线表现出良好的一阶方程模型, 具有较高的 $R^2(>0.9500)$, 这表明精油从复合气凝胶中的释放主要基于扩散机制。Korsmeyer-Peppas 模型拟合累积释放率达到平衡前的释放曲线(图 9d)的相



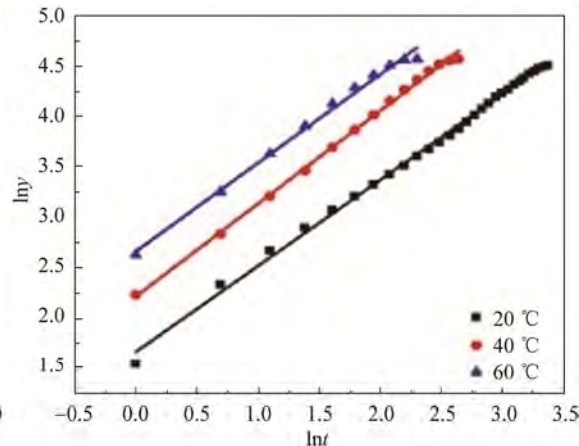
(a) Different experimental temperatures



(b) First-order dynamic model



(c) Korsmeyer-Peppas model



(d) Korsmeyer-Peppas model

图 9 (a) Pal/WF 香氛剂的累计释放率: 20 °C、40 °C 和 60 °C, TCEO 在 Pal/WF 复合气凝胶的释放动力学; (b) 一阶动力学模型; (c) Korsmeyer-Peppas 动力学模型; (d) Korsmeyer-Peppas 动力学模型

Fig. 9 (a) Different experimental temperatures: cumulative release rates of Pal/WF fragrance at 20 °C, 40 °C and 60 °C, the release kinetics of TCEO on Pal/WF composite aerogels; (b) First-order dynamic model, (c) Korsmeyer-Peppas model, (d) Korsmeyer-Peppas model

表 2 释放动力学参数
Table 2 Release kinetics parameters

Kinetic models	$T/^{\circ}\text{C}$	K_1	n	R^2
First-order	20	153.34	0.029 1	0.990 9
	40	102.61	0.132 4	0.953 8
	60	96.68	0.220 8	0.954 8
Korsmeyer–Peppas (C)	20	5.50	0.827 7	0.993 9
	40	14.93	0.601 6	0.860 3
	60	26.89	0.419 8	0.731 1
Korsmeyer–Peppas (D)	20	5.25	0.852 9	0.998 7
	40	9.11	0.880 8	0.998 1
	60	14.25	0.878 2	0.993 2

关系数最高($R^2>0.990\ 0$), 表明该模型最适合描述气凝胶中精油的缓释行为, 意味着更慢和更长期的释放过程^[23]; 由表 2 可知, $0.45<n<0.89$, 说明精油在气凝胶中的扩散行为属于 Non-Fickian 扩散^[24], 精油释放与时间是非线性扩散过程, 即扩散受气凝胶与精油间相互作用影响、或受扩散路径的长短和曲折度的影响, 因此对气凝胶的表面改性和孔隙结构调控, 可以改善精油释放情况。

3 结论

制备了一种高比表面积、高孔隙率和优良机械加工性能的凹凸棒石/植物纤维复合气凝胶。该气凝胶对甜橙精油的负载率高达 96%且残油率低($<5\%$)、精油利用率高。疏水改性提高了气凝胶对精油负载率, 并延长了缓释时间。60 $^{\circ}\text{C}$ 实验温度下体积为 4 cm^3 的香氛剂可维持 80 mg/h 释放速率近 27 h, 累计释放时间为 31 h; 精油控释速率随气凝胶体积增大而增大, 但在 1 cm^3 后逐渐趋近平台值。精油在气凝胶中的释放行为符合 Korsmeyer–Peppas 模型, 属于 Non-Fickian 扩散。

参考文献:

- [1] JING L, LEI Z, LI L, et al. Antifungal activity of citrus essential oils[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(14): 3011–3033.
- [2] HERNANDES C, PINA E S, TALEB-CONTINI S H, et al. Lippia origanoides essential oil: An efficient and safe alternative to preserve food, cosmetic and pharmaceutical products[J]. J Appl Microbiol, 2017, 122(4): 900–910.
- [3] CAI C, MA R, DUAN M, et al. Preparation and antimicrobial activity of thyme essential oil microcapsules prepared with gum arabic[J]. RSC Adv, 2019, 9(34): 19740–19747.
- [4] JU J, XIE Y, GUO Y, et al. Application of starch microcapsules containing essential oil in food preservation[J]. Crit Rev Food Sci, 2020, 60(17): 2825–2836.
- [5] HU J, ZHANG Y, XIAO Z, et al. Preparation and properties of cinnamon-thyme-ginger composite essential oil nanocapsules[J]. Ind

Crops Prod, 2018, 122: 85–92.

- [6] SUN Y, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Fennel essential oil loaded porous starch-based microencapsulation as an efficient delivery system for the quality improvement of ground pork[J]. Int J Biol Macromol, 2021, 172: 464–474.
- [7] DIERINGS DE SOUZA E J, KRINGEL D H, GUERRA DIAS A R, et al. Polysaccharides as wall material for the encapsulation of essential oils by electrospun technique[J]. Carbohydr Polym, 2021, 265: 118068.
- [8] MOUNESAN M, AKBARI S, BRYCKI B E, et al. Extended-release essential oils from poly(acrylonitrile) electrospun mats with dendritic materials[J]. Ind Crops Prod, 2021, 160: 113094.
- [9] ZHAN J, CHEN H, ZHOU H, et al. Essential oil-loaded chitosan/zinc (II) montmorillonite synergistic sustained-release system as antibacterial material[J]. J Dispers Sci Technol, 2021: 1–11.
- [10] LI X, XIAO N, XIAO G, et al. Lemon essential oil/vermiculite encapsulated in electrospun konjac glucomannan-grafted-poly (acrylic acid)/polyvinyl alcohol bacteriostatic pad: Sustained control release and its application in food preservation[J]. Food Chem, 2021, 348: 129021.
- [11] WANG Y, FENG Y, JIANG J, et al. Designing of recyclable attapulgite for wastewater treatments: A review[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 7(2): 1855–1869.
- [12] UNDERWOOD T R, BOURG I C. Large-scale molecular dynamics simulation of the dehydration of a suspension of smectite clay nanoparticles[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(6): 3702–3714.
- [13] YAO Y, YU S, SHEN Y, et al. Facile synthesis of self-dispersed beta-cyclodextrin-coupled cellulose microgel for sustained release of vanillin[J]. Int J Biol Macromol, 2022, 208: 70–79.
- [14] XIE H, HE Z, LIU Y, et al. Efficient antibacterial agent delivery by mesoporous silica aerogel[J]. ACS Omega, 2022, 7(9): 7638–7647.
- [15] CHENG H, GU B, PENNEFATHER M P, et al. Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup[J]. Mater Des, 2017, 130(9): 452–458.
- [16] CHARTIER C, BUWALDA S, VAN DEN BERGHE H, et al. Tuning the properties of porous chitosan: Aerogels and cryogels[J]. Int J Biol Macromol, 2022, 202: 215–223.
- [17] PIRZADA T, ASHRAFI Z, XIE W, et al. Cellulose silica hybrid nanofiber aerogels: From sol–gel electrospun nanofibers to multifunctional aerogels[J]. Adv Funct Mater, 2019, 30(5): 1907359.
- [18] MIAO C, LIANG L, ZHANG F, et al. Review of the fabrication and application of porous materials from silicon-rich industrial solid waste[J]. Int J Min Met Mater, 2022, 29(3): 424–438.
- [19] LIANG L, GU W, JIANG J, et al. Effective CO_2 methanation over site-specified ruthenium nanoparticles loaded on TiO_2 /palygorskite nanocomposite[J]. J Colloid Interf Sci, 2022, 623: 703–709.
- [20] 颜再荣, 苗超, 刘庆贺, 等. Ni–Ru/ TiO_2 –凹凸棒石复合材料的制备及其 CO_2 甲烷化性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1377–1384. YAN Zairong, MIAO Chao, LIU Qinghe, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1377–1384.
- [21] 邵梦茜, 张慧, 陈甜甜, 等. 疏水性纤维素纳米纤维气凝胶的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(2): 2107–2112. GAO Mengxi, ZHANG Hui, CHEN Tiantian, et al. J Funct(in Chinese), 2020, 51(2): 2107–2112.
- [22] ZHOU X, JIN H, GU A, et al. Eco-friendly hierarchical porous palygorskite/wood fiber aerogels with smart indoor humidity control[J]. J Clean Prod, 2022, 335: 130367.
- [23] SIEPMANN J, SIEPMANN F. Mathematical modeling of drug dissolution[J]. Int J Pharm, 2013, 453(1): 12–24.
- [24] LI Y, FAN R, XING H, et al. Study on swelling and drug releasing behaviors of ibuprofen-loaded bimetallic alginate aerogel beads with pH-responsive performance[J]. Colloids Surf B, 2021, 205: 111895.