



# 光控释放精油微胶囊的制备及其抗菌性能

张潇天<sup>1</sup>, 裘珂俊<sup>1</sup>, 戚栋明<sup>1,2</sup>, 孙阳艺<sup>1,2</sup>

(1.浙江理工大学绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心,杭州 310018;2.浙江省现代纺织技术创新中心,浙江绍兴 312000)

**摘要:**为改善精油稳定性,以偶氮苯胶束/有机硅自组装为微胶囊壁材,精油为芯材,通过O/W微乳液法制备光控释放精油微胶囊。表征微胶囊的组成和形貌,考察微乳液法在不同微胶囊制备中的适用性,研究微胶囊的热稳定性、光控释放性以及抗菌性能。结果表明:制备的微胶囊呈典型圆球状,分散良好,无黏连,平均粒径约为220.0 nm;有机硅壁材可有效保护精油,延缓精油的挥发,表现出良好的热稳定性;通过O/W微乳液法可以调控微胶囊的精油包覆量,选择精油种类;在光刺激下,精油释放呈现先快速后缓慢的释放趋势,表现出良好的光响应性;微胶囊对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的抗菌率可达100%,具有优异的抗菌性能。该研究为精油的包覆方法、光控释放和抗菌方面应用提供了一定的理论依据。

**关键词:** O/W微乳液法;偶氮苯;精油;光控释放;抗菌性能

**中图分类号:** O621.25

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)09-0566-08

**引文格式:**张潇天,裘珂俊,戚栋明,等.光控释放精油微胶囊的制备及其抗菌性能[J].浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(5):566-573.

**Reference Format:** ZHANG Xiaotian, QIU Kejun, QI Dongming, et al. Preparation of photo-controlled release essential oil microcapsules and their antibacterial properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(5): 566-573.

## Preparation of photo-controlled release essential oil microcapsules and their antibacterial properties

ZHANG Xiaotian<sup>1</sup>, QIU Kejun<sup>1</sup>, QI Dongming<sup>1,2</sup>, SUN Yangyi<sup>1,2</sup>

(1.Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-Carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2.Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** To improve the stability of essential oil, azobenzene micelle/silicone self-assembly was used as the microcapsule wall material and essential oil was used as the core material, and photo-controlled release essential oil microcapsules were prepared by the O/W microemulsion method. The composition and morphology of the essential oil microcapsules were characterized. The applicability of the microemulsion method in the preparation of different types of essential oil microcapsules and the release behavior and antibacterial properties of microcapsules were investigated. The results show that the prepared microcapsules are typically spherical and have good dispersion without adhesion, with an average particle size of about 220.0 nm. The silicone wall material can effectively delay the volatilization of essential oil and exhibit good thermal stability. The coating amount and the types of essential oil can be controlled by the O/W microemulsion method. Under light stimulation, the release of essential oil shows a changing trend of first rapid release and then slow release. The antibacterial rate of the developed essential oil

收稿日期: 2023-02-28 网络出版日期: 2023-05-05

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”攻关计划项目(2023C01200);国家自然科学基金青年基金项目(51703203)

作者简介: 张潇天(1998—),男,山西运城人,硕士研究生,主要从事功能织物应用的研究。

通信作者: 孙阳艺, E-mail: yangyisun@zstu.edu.cn

microcapsules against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* could reach 100%, indicating excellent antibacterial properties. This study provides some reference for the coating method, photo-controlled release and anti-bacterial application of essential oil.

**Key words:** O/W microemulsion method; azobenzene; essential oil; photo-controlled release; antibacterial property

## 0 引言

精油是从植物中萃取、带有芳香性气味的萜烯类化合物及其衍生物,具有抗菌、消炎、抗氧化和促进组织细胞再生等功效<sup>[1]</sup>,因此被广泛应用于纺织、化妆品和医药等领域。精油分子携带的酯类、醇类等功能基团化学性质不稳定,暴露于空气中会快速挥发、氧化<sup>[2-3]</sup>,严重影响精油的实际使用功效,因此急需开发提高精油化学稳定性的技术。微胶囊技术可以将精油微液滴密封在微胶囊中,阻止其与空气接触,能够避免精油挥发和分解,是长期保持精油稳定性和活性的有效技术<sup>[4-5]</sup>。

目前,精油微胶囊的制备方法包括原位聚合法、界面聚合法、层层自组装法及 Pickering 乳液法等<sup>[6]</sup>,以精油作为油相,形成油-水界面,囊壁材料在界面上发生聚合,得到了一系列高分子材料(如纤维素<sup>[7]</sup>、海藻酸钠<sup>[8]</sup>、壳聚糖<sup>[9]</sup>等)或无机材料(如碳酸钙<sup>[10]</sup>、磷酸盐<sup>[11]</sup>等)为壁材的精油微胶囊。有机硅材料兼具无机硅氧键的热稳定性与有机碳硅键的韧性,同时具有耐氧化稳定性、无毒无味等优异性能<sup>[12]</sup>,是近年来制备微胶囊壁的优选材料。然而,有机硅微胶囊制备方法必须使用大量助剂来稳定油-水界面,制备工艺复杂而且耗能<sup>[13]</sup>。另一方面,精油在使用过程中的可控释放十分重要,可以使得精油保持有效浓度<sup>[14]</sup>。光具有非接触性、穿透性、空间可调制的调控优势,开发光控释放精油的微胶囊技术,将极大提高精油在使用时的可调控性。

本文利用光响应 6-(4-乙氧基-4-偶氮苯)己氧基三甲基溴化铵为表面活性剂,通过 O/W 微乳液法,制备光控释放精油微胶囊;表征微胶囊的组成和形貌,测定微胶囊在高温下的稳定性,考察 O/W 微乳液法对精油包覆量以及精油种类调控的适用性,探究紫外光照下微胶囊中精油的释放行为及抗菌性能,为精油的开发与应用奠定理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

6-(4-乙氧基-4-偶氮苯)己氧基三甲基溴化铵

(AZTMA, 95.0%)购自吉林中科研伸科技有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99.0%)、1, 2-二(三乙氧基硅基)乙烷(BTEE,  $\geq 97.0\%$ )、三乙胺(TEA, 99.0%)、磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 99.0%)和磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 98.0%)购自阿拉丁试剂有限公司;薰衣草精油、桉叶精油、山苍子精油购自湖北省康纯香料有限公司;无水乙醇( $\text{EtOH}$ ,  $\geq 99.7\%$ )和冰醋酸( $\text{HAc}$ ,  $\geq 99.5\%$ )购自杭州高晶化学试剂有限公司;大肠杆菌和金黄色葡萄球菌购自上海鲁微科技有限公司。实验所用的水均为去离子水。

### 1.2 光控释放精油微胶囊的制备

光控释放精油微胶囊制备参考文献<sup>[15-17]</sup>,具体过程如下:称取 30.0 mL 去离子水于单口瓶,加入 100  $\mu\text{L}$  三乙胺,在 80  $^{\circ}\text{C}$  水浴下以磁力搅拌 30 min,距液面正上方 15 cm 处放置 300 W 的紫外灯,加入 0.10 g 表面活性剂 AZTMA,打开紫外灯照射 30 min,将其作为反应液 A。量取 2.00 mL 乙醇及 0.50 mL 稀醋酸溶液(pH 值约为 4)于另一单口瓶中,50  $^{\circ}\text{C}$  水浴下,加入 0.2 mL BTEE 及 0.1 mL 精油的混合液,搅拌 10 min,将其作为反应液 B。将反应液 B 快速加入反应液 A 中,反应 15 min 后关闭紫外灯,继续反应 4 h,获得光控释放精油微胶囊。产物用去离子水离心洗涤 3 次后,冷冻干燥得到粉末样品备用。将使用 0.06 g 表面活性剂 CTAB 及未加入精油的样品作为对照组,其余反应条件不变。

### 1.3 光控释放精油微胶囊的测试与表征

#### 1.3.1 形貌表征

将 0.10 g 微胶囊粉末样品用去离子水分散至 4.0 mL,超声分散均匀后,滴加在铜网上,采用透射电子显微镜(TEM, JEM-1230, 日本 JEOL)观察微胶囊的结构和形貌。

#### 1.3.2 粒径测试

采用纳米粒度仪(DLS, Nano-ZS90, 美国 Malvern)测量微胶囊粒径,测 3 次,取最接近平均值的数据。

#### 1.3.3 组分表征

将冷冻干燥后的样品与溴化钾混合,压片后使

用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 4700, 美国 Thermo Fisher)对样品进行红外光谱测试。

#### 1.3.4 热稳定性表征

采用热重分析仪(TGA, PerkinElmer STA 8000, 美国 PerkinElmer)对样品进行热重分析测试,测试条件:氮气氛围,升温范围为25~600℃。

#### 1.3.5 紫外吸收光谱测试

采用紫外分光光度计(UV-Vis, Jasco V560, 日本 Jasco)对样品进行紫外分析,测试范围为200~800 nm,乙醇作为测试背景基线。

#### 1.3.6 紫外光照下微胶囊的精油释放性能测试

精油释放性能测定参照 Wang 等<sup>[18]</sup>的方法,具体过程为:配置不同浓度的精油/乙醇溶液,测定其紫外吸收光谱,以精油浓度为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,线性拟合得到精油浓度和吸光度的标准曲线公式。标准曲线用式(1)计算:

$$y = -2.84127 + 13.6686x \quad (1)$$

其中: $x$ 为不同精油浓度, mol/L;  $y$ 为对应吸光度。

为分析紫外光照下微胶囊中精油的光控释放行为,配制 1.0000、0.5000、0.2500、0.1250  $\mu\text{mol/L}$  和 0.0625  $\mu\text{mol/L}$  的薰衣草精油微胶囊/乙醇溶液,紫外光照 10 min 后,取 5.0 mL 分散液,用滤头过滤后,取 2.0 mL 过滤液进行紫外吸收光谱测试,取每个浓度最大吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制精油释放量随微胶囊浓度变化曲线。

为测定微胶囊的精油释放量随光照时间变化关系,通过紫外光谱测试精油释放量。选用 0.5000  $\mu\text{mol/L}$  浓度的微胶囊溶液,设置紫外光照时间节点 0、1、3、5、10 min 和 30 min,取 2.0 mL 滤液进行紫外吸收光谱测试。

#### 1.3.7 光控释放精油微胶囊在紫外光照下的抗菌性能测试

抗菌性能分析参照 Wang 等<sup>[19]</sup>的方法,通过标准平板菌落计数法评价微胶囊的光照抑菌效果。将琼脂放在 121℃ 灭菌锅中灭菌 3.5 h,取出琼脂,在无菌室中将其均匀倾倒入灭菌后的平板培养基中冷却凝固,配制 pH 值约为 7.4 的磷酸盐缓冲溶液(PBS 溶液)。将微胶囊样品加入 PBS 缓冲液中,配制成 8 mg/mL 的微胶囊溶液,将初始浓度为  $10^9$  个/mL 的菌液经 PBS 缓冲液稀释至  $10^6$  个/mL,取 100  $\mu\text{L}$  浓度为  $10^6$  个/mL 菌液、100  $\mu\text{L}$  微胶囊溶液、800  $\mu\text{L}$  PBS 缓冲液进行混合,得到浓度为  $10^5$  个/mL 菌液稀释液。取 100  $\mu\text{L}$  浓度为  $10^2$  个/mL 的混合菌液滴在琼脂培养皿中,使用无菌三角玻璃

棒涂覆均匀,并将培养皿放在 37℃ 恒温培养箱中静置培养 24 h。取出培养皿,计算抑菌率  $Y$ 。抑菌率用式(2)计算:

$$Y/\% = \frac{W-Q}{W} \times 100 \quad (2)$$

其中: $Y$ 为样品的抑菌率,%;  $W$ 为空白对照样菌落数,个;  $Q$ 为实验组菌落数,个。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光控释放精油微胶囊的表征及分析

图2为光控释放精油微胶囊的 TEM、DLS 和 FT-IR 图。从图1(a)的 TEM 图可知,微胶囊外观呈圆形,具有明显的黑色外壳与灰白色中心,表面囊壁光滑,其整体粒径约为 220.0 nm,壁材厚度约为 30.0 nm。图1(b)的 DLS 测试结果表明,微胶囊粒径呈正态分布,水合粒径集中在 242.5 nm 处,单分散系数为 0.188。以 FT-IR 表征微胶囊的组成,不加精油的粒子和光控释放精油微胶囊的 FT-IR 如图1(c)所示。图1(c)显示:空白粒子和光控释放精油微胶囊,在 1164、1040、1274、1414、1598  $\text{cm}^{-1}$  和 2900  $\text{cm}^{-1}$  处出现相同的振动峰,这些振动峰分别归属于有机硅烷 BTEE<sup>[14]</sup> 及表面活性剂 AZTMA 中的偶氮苯基团<sup>[20]</sup>,表明表面活性剂 AZTMA 与有机硅成功实现了共组装而形成了微胶囊的壁材。除出现上述共同峰以外,光控释放精油微胶囊的 FT-IR 谱图中—OH 的伸缩振动峰从 3400  $\text{cm}^{-1}$  处偏移到 3421  $\text{cm}^{-1}$ ,是因为薰衣草精油中的芳樟醇类基团的—OH 特征峰位于 3500~3000  $\text{cm}^{-1}$ ,其羟基与硅羟基形成分子间氢键,使得—OH 发生偏移<sup>[21]</sup>。以上结果表明薰衣草精油成功实现包覆。

为确认精油的包覆情况,通过热重分析测试纯薰衣草精油、不含精油的空白粒子和薰衣草精油微胶囊的热失重情况。纯薰衣草精油 TGA 如图2(a)所示,从图中可以看出,从 50~70℃ 开始受热挥发,约 180℃ 挥发完全。不含精油的空白粒子与薰衣草精油微胶囊 TGA 如图2(b)所示,从图中可以看出,不含精油的空白粒子和薰衣草精油微胶囊的热失重曲线趋势相同,呈阶梯状下降趋势,空白粒子的热失重曲线始终处于薰衣草精油微胶囊的上方。收集热重后微胶囊残余物质组分,测试其 FT-IR,结果如图2(c)所示。从图2(c)中可以看出,与薰衣草精油微胶囊 FT-IR(见图1(c))相比,残余物质中 Si-C 弯曲振动峰、偶氮苯基团的伸缩振动峰均已消失,也未发现薰衣草精油的—OH 伸缩振动峰,仅剩在



1090  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si—O—Si 伸缩振动峰, 3391  $\text{cm}^{-1}$  处的峰属于—OH 伸缩振动峰, 由于经过高温分解后, 水合氢键断裂失去水分子, —OH 类物质参与形成分子间氢键的能力大幅度降低, 因此偏移到 3421  $\text{cm}^{-1}$  处的—OH 键发生红移, 移动到了 3391

$\text{cm}^{-1}$  处<sup>[21]</sup>。以上结果表明, 在热处理过程中, 精油以及表面活性剂 AZTMA 完全分解, 剩余  $\text{SiO}_2$  组分, 薰衣草精油成功被有机硅壁材微胶囊化, 有机硅壳层延缓了精油的释放, 对精油具有良好的保护作用。

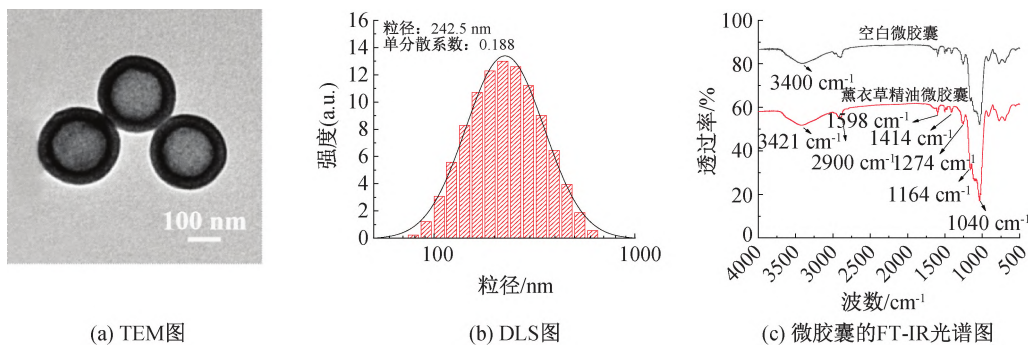


图1 薰衣草精油微胶囊的 TEM、DLS 及 FT-IR 光谱图

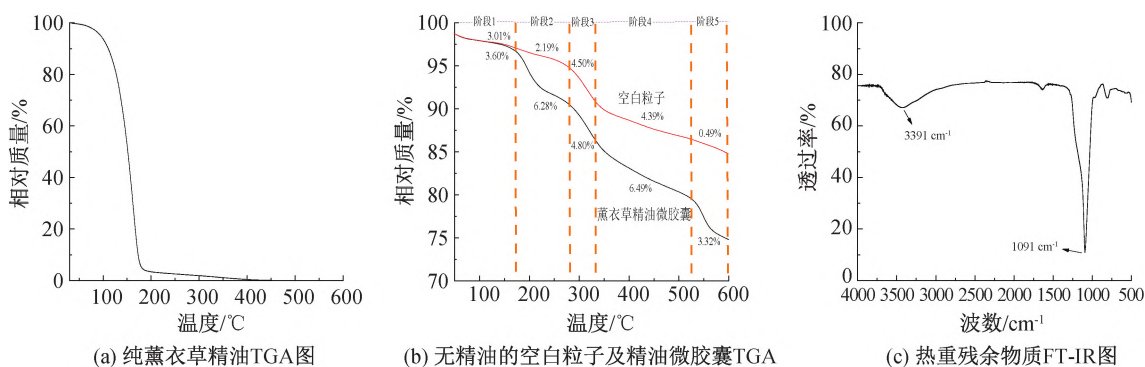


图2 纯薰衣草、无精油空白粒子及薰衣草精油微胶囊 TGA 和热重后残余物质的 FT-IR 图

## 2.2 O/W 微乳液法对薰衣草精油包覆量的调控

为探究 O/W 微乳液法对精油包覆量调控的适用性, 通过调控精油用量分析微胶囊包覆情况。当精油用量从 0.05 mL 提升至 0.10 mL 和 0.20 mL 时, 所制备的微胶囊 TEM、DLS 如图 3 和图 4 所示。从图 3 中可以看出, 微胶囊均呈现明暗区别, 彼此之间不发生黏连, 具有较好的分散性; 粒径从 255.7 nm 增加至 264.2 nm 和 267.8 nm, 随着精油

用量的增加, 微胶囊粒径略微增大(见图 4)。这是因为精油在微乳液体系中作为油相存在, 当精油的添加量逐渐增多时, 在油水界面上需要更多的水相来稳定油相, 随着精油油相的增加, O/W 微乳液体系的油相粒径增大, 形成的微胶囊粒径也变大<sup>[23]</sup>。以上结果表明 O/W 微乳液法可实现精油包覆量的调控适用性。

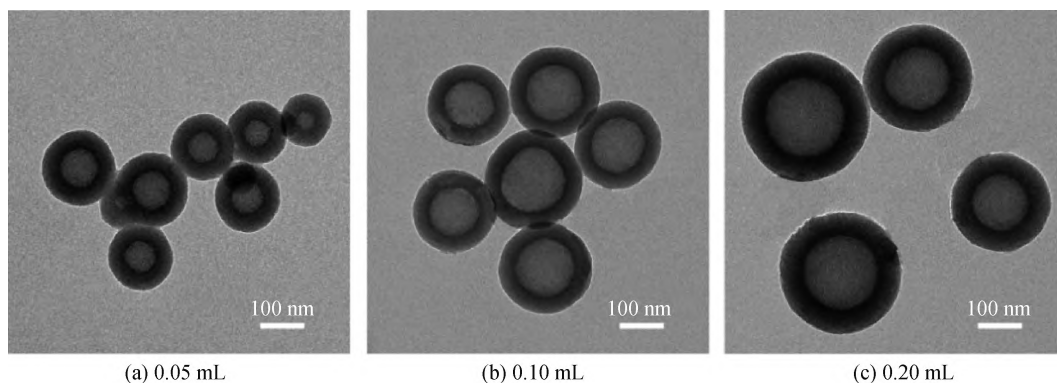


图3 不同精油用量所制备的微胶囊的 TEM 图

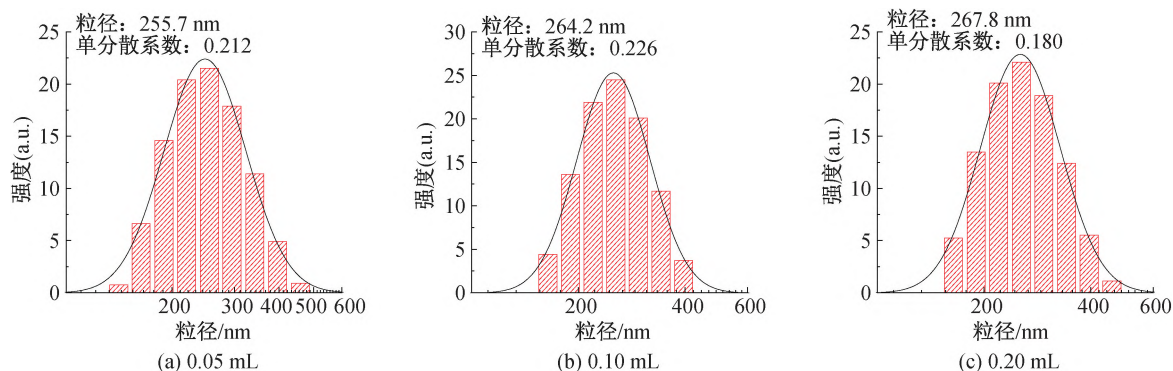


图4 不同精油用量制备的微胶囊的DLS图

为进一步探讨精油的包覆量情况,对上述微胶囊进行热重测试,结果如图5所示。从图5中可以看出,随着精油添加量从0.05 mL提升至0.10 mL和0.20 mL,最终剩余的产物质量分别为79.24%、75.75%和74.78%,随着精油用量的提升,样品热失重逐渐变大,精油包覆量增加<sup>[23]</sup>。以上结果表明O/W微乳液法可以通过改变精油用量来实现精油包覆量的调控。

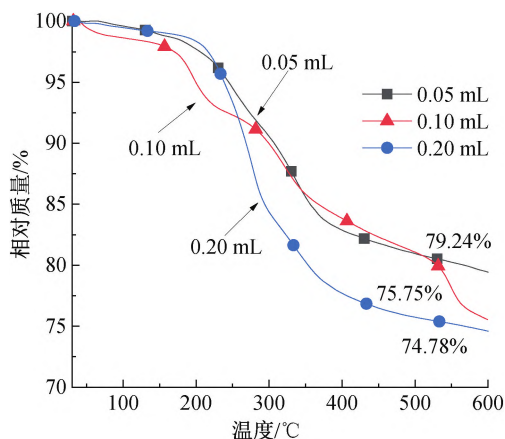


图5 不同精油用量制备的微胶囊的TGA图

### 2.3 O/W微乳液法对精油种类的调控

为探究O/W微乳液法对不同精油种类的调控情况,通过调控精油种类对微胶囊的包覆情况进行TEM测试,结果如图6所示。从图6中可以看出,微球均呈现明显的黑色外壳与灰白色中心。薰衣草精油微胶囊粒径约为240.0 nm,壳层厚度较薄,桉叶油精油微胶囊粒径约为270.0 nm,小粒子较多,山苍子精油微胶囊粒径约为320.0 nm,壳层较厚,随着精油疏水性的增强,有机硅壁材增厚,其原因可能是由于O/W微乳液体系形成过程中,疏水性强的精油需要更多油相来稳定,精油种类不同所具有的疏水性也不同,3种精油疏水性从小到大的顺序为薰衣草精油、桉叶油、山苍子精油,因而微球粒径与有机硅壳层有所不同<sup>[24]</sup>。

### 2.4 精油微胶囊的光控释放

为分析微胶囊的光控释放性能,通过紫外光谱分析微胶囊在紫外光照下的精油释放性能。纯薰衣草精油、纯表面活性剂AZTMA紫外可见吸收光谱如图7(a)所示,从图中可以看出,薰衣草精油紫外特征峰位于368.0 nm处,AZTMA紫外特征峰位于350.0 nm处。图7(b)为经10 min紫外光照后不同浓度微胶囊滤液的紫外吸收光谱图,从图中可以看出:随着微胶囊浓度的提升,滤液中位于362.0 nm的精油吸收峰也随之增加,取362.0 nm处吸光度进行线性拟合,得到的拟合曲线呈直线,表明制备的微胶囊在紫外光照下呈现良好的光控释放效果,精油释放量与其浓度呈正相关。为探究微胶囊的精油释放量与紫外光照时间的关系,取0.5000 mol/L浓度微胶囊,测试不同紫外光照时间下滤液的紫外吸收光谱,在362.0 nm处的精油紫外吸收峰逐渐增大(见图7(c))。为进一步直观表示精油释放量随紫外光照时间变化,设定30 min时的浓度为最大值,将0~10 min内每个时间点浓度与最大值的比值设定为纵坐标,将光照时间设定为横坐标,绘制微胶囊精油释放量随时间变化的曲线(见图7(d))。从图7(d)可以看出,随着光照时间从0到30 min,精油释放量呈先快速增加后平缓的趋势。以上测试与分析结果表明,所制备的微胶囊具备紫外光照下的可控释放性能,且精油释放量随着光照时间的增加而增加,一定时间后趋于平缓,最终完全释放。

### 2.5 精油微胶囊的抗菌性能

为分析微胶囊的抗菌性能,通过平板标准计数法对微胶囊的抗菌性能进行测试,结果如图8、图9和表1所示。结合图8、图9结果以及表1数据分析可知:不加微胶囊的空白组对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌均无抗菌效果;CTAB形成的微胶囊,光照及未光照都有部分菌落产生,但是光照组和未光照组的抑菌



效果相当,说明 CTAB 制备的微胶囊对紫外光没有响应性;对于光控表面活性剂 AZTMA 制备的微胶囊,未光照组产生部分菌落,而经过紫外光照后,大肠杆

菌或金黄色葡萄球菌均无菌落产生,抑菌率达到 100%,表明 AZTMA 所制备的微胶囊对紫外光具有良好的响应性,具有优异的光控释放抗菌效果。

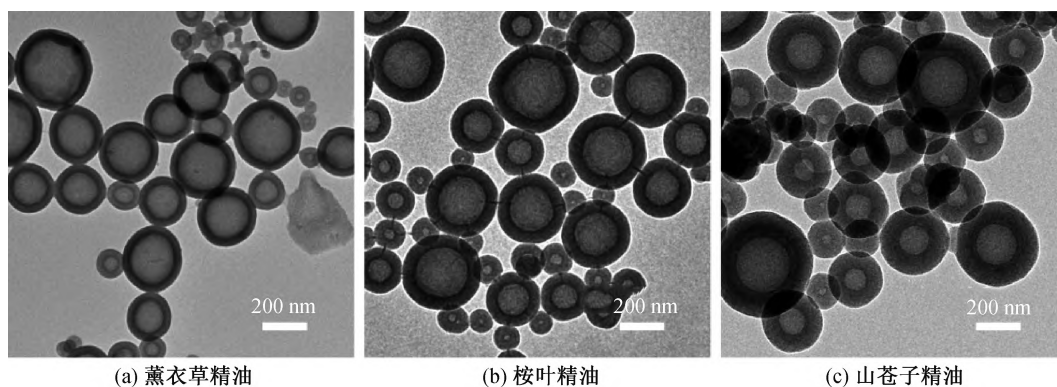


图 6 不同种类精油制备的微胶囊的 TEM 图

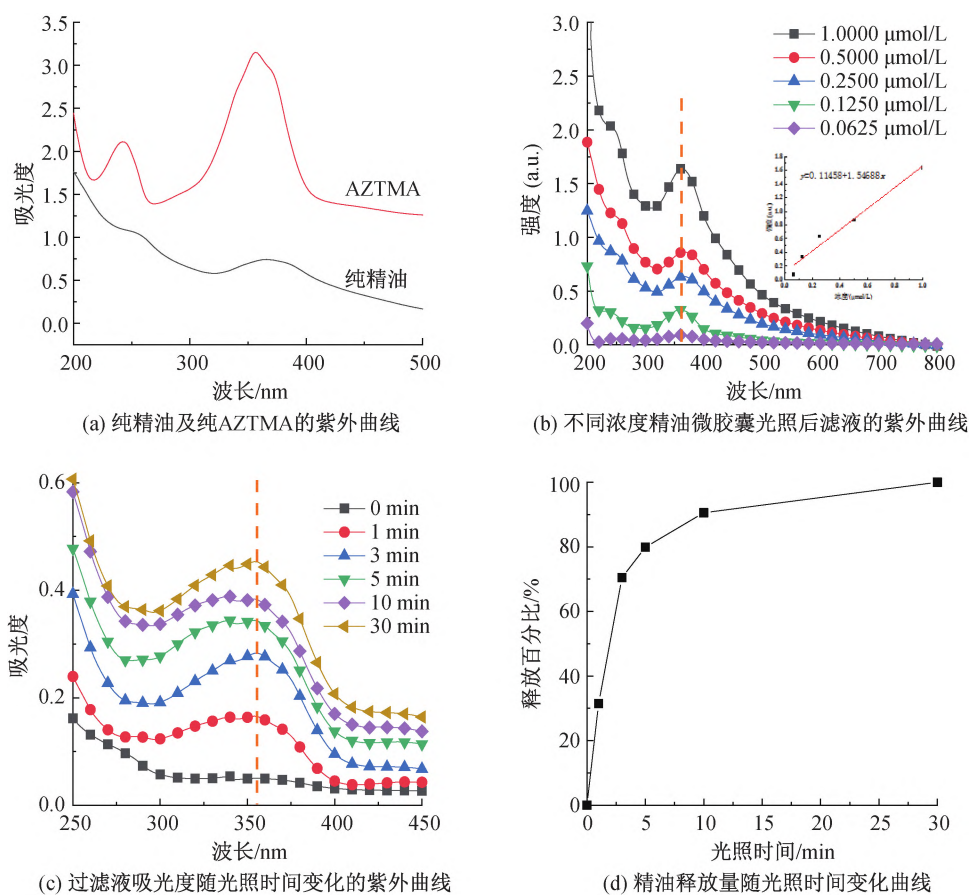


图 7 紫外光照下薰衣草精油微胶囊精油释放性能的测试及分析曲线

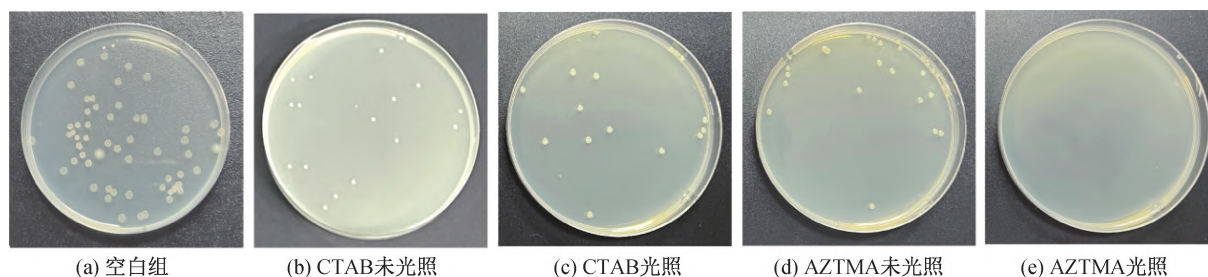


图 8 微胶囊对大肠杆菌的抗菌性能

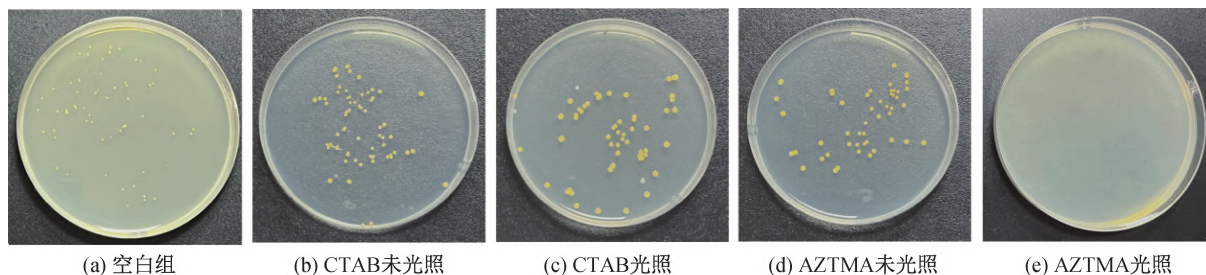


图9 微胶囊对金黄色葡萄球菌的抗菌性能

表1 不同微胶囊的菌落数及抑菌率

样品种类	大肠杆菌		金黄色葡萄球菌	
	菌落数/ 个	抑菌率/ %	菌落数/ 个	抑菌率/ %
空白组	55	—	64	—
CTAB 未光照组	19	65.45	58	9.38
CTAB 光照组	17	69.10	54	15.63
AZTMA 未光照组	25	54.55	48	25.00
AZTMA 光照组	0	100.00	0	100.00

### 3 结 论

本文使用偶氮苯作为表面活性剂,以精油为芯材、有机硅为壁材,利用 O/W 微乳液法,制备了光控释放精油微胶囊,分析光控释放精油微胶囊的组成、热稳定性等,考察 O/W 微乳液法对精油包覆量以及精油种类调控的适用性,通过紫外光照探究微胶囊中精油的释放行为及抗菌性能,所得主要结论如下:

a)采用 O/W 微乳液法成功制备了光控释放精油微胶囊,该微胶囊具有典型圆球状,平均粒径约为 220.0 nm,颗粒分散良好,无团聚。

b)微胶囊使用有机硅作为壁材,对精油起到良好的包覆保护效果,提升了精油稳定性,通过 O/W 微乳液法可以对精油用量、精油种类进行调控。

c)经紫外光照,薰衣草精油微胶囊能够实现可控释放,其精油释放量随光照时间延长呈先快速后缓慢最终完全释放的趋势;经紫外光照后,微胶囊对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率可达 100%,具有优异的光控释放抗菌性能。

### 参考文献:

- [1] 陈秀敏,方桂丽,陈敏儿,等. 植物精油的抑菌作用及检测技术研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(10): 67-69.
- [2] 权春梅,刘超祥,张晴晴,等. 植物精油的成分分析方法研究进展[J]. 云南化工, 2020, 47(8): 37-40.
- [3] 于芯宜,徐家延,陈方圆,等. 5种植物精油抗菌性能研

究及特征成分分析[J]. 保鲜与加工, 2022, 22(10): 1-9.

- [4] 王慧,杨子明,周闯,等. 纳米微胶囊技术及其在植物精油中的应用[J]. 高分子通报, 2018(9): 41-46.
- [5] 邱夕兰,彭善丽,程磊,等. 植物精油微胶囊的制备及在食品保鲜中的应用[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(6): 205-210.
- [6] 崔锦峰,张亚斌,张静,等. 微胶囊制备技术及其聚合物基功能复合材料研究与应用进展[J]. 涂料工业, 2018, 48(11): 15-22.
- [7] Xiao D X, Liang W L, Xie Z G, et al. A temperature-responsive release cellulose-based microcapsule loaded with chlorpyrifos for sustainable pest control[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123654.
- [8] Lemic D, Orešković M, Mikac K M, et al. Sustainable pest management using biodegradable apitoxin-loaded calcium-alginate microspheres[J]. Sustainability, 2021, 13(11): 6167.
- [9] França D, Medina Â F, Messa L L, et al. Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable-controlled release materials [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 196: 47-55.
- [10] 刘心怡,王继芬,谢华清. 石蜡@碳酸钙相变微胶囊的自组装制备及其热物性[J]. 上海第二工业大学学报, 2021, 38(4): 259-265.
- [11] 张伦亮,万里鹰. 纳米 SiO<sub>2</sub> 对环氧树脂微胶囊填充型自修复材料的性能影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8): 118-123.
- [12] 陈彬,王宗抗,张敏,等. 微胶囊壁材的研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2020, 35(8): 50-52.
- [13] 王中立,胡先海,吴礼丽,等. 有机硅改性 PMMA 壁材相变储能微胶囊制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 12-16.
- [14] 姜涛,胡亚楠,龙玥,等. 刺激响应型微胶囊的可控释放研究进展[J]. 影像科学与光化学, 2015, 33(2): 168-176.
- [15] 毛贻静. 中空介孔硅纳米微球的制备及其重金属离子吸附性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019: 6.
- [16] Sun Y Y, Chen M, Wu L M. Controllable synthesis of

- hollow periodic mesoporous organosilica spheres with radial mesochannels and their degradable behavior[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (26): 12323-12333.
- [17] Wei J, Liu Y Y, Chen J, et al. Azobenzene-derived surfactants as phototriggered recyclable templates for the synthesis of ordered mesoporous silica nanospheres [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(11): 1782-1787.
- [18] Wang X T, Li Z H, Yang Y K, et al. Photomechanically controlled encapsulation and release from pH-responsive and photoresponsive microcapsules [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2015, 31(19): 5456-5463.
- [19] Wang X F, Li C H, Wang M H, et al. Bifunctional microcapsules with n-octadecane/thyme oil core and polyurea shell for high-efficiency thermal energy storage and antibiosis[J]. *Polymers*, 2020, 12(10): 2226.
- [20] 吴继昌, 廖素梅, 刘珈妙, 等. 偶氮苯双亲化合物的合成及其在 DMF 中的光谱特性[J]. *合成化学*, 2021, 29(9): 728-733.
- [21] 管雪丽, 符继红, 唐军. 薰衣草精油微胶囊释放过程的红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(1): 65-69.
- [22] 臧芳波, 李冲, 韩雪, 等. 香茅精油微胶囊的制备及表征分析[J]. *中国调味品*, 2023, 48(1): 191-195.
- [23] 龙门, 冯超, 李永佳, 等. 缓释型茶树精油-壳聚糖微胶囊的制备、表征及体外释放规律[J]. *食品科学*, 2019, 40(16): 242-248.
- [24] Sun Y Y, Zhang C Y, Mao Y J, et al. General microemulsion synthesis of organic-inorganic hybrid hollow mesoporous silica spheres with enlarged pore size[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(28): 11164-11170.

(责任编辑:廖乾生)