

引用本文: 刘琦, 杜澎昌, 崔雨琪, 丁莎, 吴榆, 谢圣林, 吴颖, 谢兰英, 奚红霞. 丙三醇在硅藻土上的吸附和聚乙二醇对其缓释脱附的机理研究 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(1): 47-58.

Citation: LIU Qi, DU Peng-chang, CUI Yu-qi, DING Sha, WU Yu, XIE Sheng-lin, WU Ying, XIE Lan-ying, XI Hong-xia. Study on the Adsorption of Glycerol on Diatomaceous Earth and the Mechanism of Sustained Release Desorption by Polyethylene Glycol [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(1): 47-58.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2026)01-0047-12

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2026010047

丙三醇在硅藻土上的吸附和聚乙二醇对其缓释脱附的机理研究*

刘琦^{1#}, 杜澎昌^{2#}, 崔雨琪¹, 丁莎¹, 吴榆¹, 谢圣林¹, 吴颖³, 谢兰英^{1**}, 奚红霞^{2**}

(¹湖南中烟工业有限责任公司技术中心, 长沙 410008 ²华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640 ³广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 为探究丙三醇在硅藻土材料上的吸附机理以及聚乙二醇对其脱附的缓释作用, 本文采用 Materials Studio 7.0 软件, 模拟计算硅藻土与丙三醇接触时体系间的能量和粒子交换, 以及 2 个体系内部的分子平移、转动、伸缩、置换等随机热运动, 获取丙三醇分子在硅藻土中的吸附密度分布、吸附等温线及吸附位点等数据, 进而分析硅藻土的结构及其表面化学基团与吸附性能之间的构效关系。在此基础上, 进一步采用量子化学和分子动力学相结合的方法, 从热力学和动力学 2 个角度研究丙三醇与聚乙二醇 (三聚体 E3) 在硅藻土上的竞争吸附行为, 以及在 623 K 条件下的动力学传质扩散机制, 从而探究聚乙二醇对丙三醇脱附的缓释作用, 并通过实验验证模拟结果。模拟结果表明: 丙三醇的饱和吸附量与硅藻土晶间孔孔径呈非线性正相关, 且发生孔内填充吸附所需压力各异; 脱附过程中, 层间分子可能会产生额外的相互作用, 从而改变分子的扩散速率。同时, 引入适量聚乙二醇后, 丙三醇与聚乙二醇之间形成较强的氢键作用, 增强了丙三醇的吸附强度, 实现了脱附过程的缓释。623 K 下的脱附动力学实验表明, 丙三醇在硅藻土中的脱附行为符合一级动力学模型。加入聚乙二醇后, 丙三醇的总脱附时间增加约 14 min, 脱附速率常数由 0.043 min⁻¹ 降至 0.022 min⁻¹, 证明聚乙二醇不仅能增强丙三醇在硅藻土上的吸附, 还可实现其缓释脱附。

关键词: 加热不燃烧卷烟, 丙三醇, 计算机模拟, 硅藻土, 聚乙二醇

中图分类号: O645.1; TQ424.2 **文献标志码:** A

1 前言

加热不燃烧卷烟是一种以不燃烧的方式将烟草加热至 350 °C 左右, 产生蒸气供吸入的烟草产品^[1], 由于其烟雾中尼古丁、CO 和焦油的排放量较低, 被认为是更清洁的传统卷烟替代品^[2]。为使抽吸者获得更接近传统卷烟的烟雾体验, 通常需在加热不燃烧卷烟的烟草中添加雾化成分^[3]。当加热不燃烧卷烟未工作时, 这些雾化成分通常以液体形式吸附存储在烟草的固体增香颗粒材料中; 当加热不燃烧卷烟工作时,

这些雾化成分在加热作用下从吸附材料中脱附, 进入发烟段并雾化成气体, 最终形成类似真烟的烟雾。丙三醇作为常见的雾化成分, 广泛应用于传统卷烟和加热不燃烧卷烟材料中^[4]。目前, 已有研究人员对丙三醇在加热不燃烧卷烟中的释放量^[5]、含量检测^[6]、释放特征^[7]、热裂解机制^[8]和裂解产物^[9]等进行了研究, 但丙三醇作为雾化剂存在明显的问题, 如释放初期浓度较高、后期浓度不足等, 直接影响了抽吸体验。湖南中烟工业有限责任公司技术中心发现, 在

* 收稿日期: 2025-06-25

基金项目: 湖南中烟工业有限责任公司科技项目 (项目号 KY2024XY0006)。

作者简介: 刘琦 (1982—), 高级工程师; 杜澎昌 (2002—), 硕士研究生。#以上作者有同等贡献。

**通信作者: 谢兰英, E-mail: xieli0505@hngytobacco.com; 奚红霞, E-mail: cehxxi@scut.edu.cn。

加热不燃烧卷烟的固体增香颗粒材料(硅藻土颗粒)中加入聚乙二醇后,丙三醇的释放速率下降,抽吸体验得到改善。然而,当前关于丙三醇在加热不燃烧卷烟的固体增香颗粒材料上的吸附机理及聚乙二醇对丙三醇从吸附材料上脱附的缓释作用机理尚不清晰,仅能从实际使用体验中观察到聚乙二醇对丙三醇脱附的缓释作用。因此,从微观层面深刻理解雾化成分(主要为丙三醇和聚乙二醇)在加热不燃烧卷烟烟草的固体增香颗粒材料上的吸附-脱附机理、聚乙二醇影响丙三醇释放的作用机理和影响抽吸体验的作用机制,可为优化雾化成分的添加比例、添加量,以及开发性能更优的雾化成分提供理论指导。

计算机模拟技术是指利用计算机和相关软件对实验环境进行模拟和仿真,以解决实验过程中的问题的技术方法^[10]。在化学领域,该技术已成为重要研究工具,可助力研究人员优化实验设计、预测物质性质、揭示反应过程,进而提升实验效率与成果可靠性^[11]。目前,已有大量研究人员通过计算机模拟技术研究吸附和缓释脱附机理:黄艳^[12]等利用理想吸附溶液理论(IAST)估算CuCl@ β 分子筛对CO/N₂二元混合物和CO/CO₂二元混合物的吸附选择性,研制出一种具有潜力的CO分离提纯材料;Shabnam等^[13]采用多尺度计算方法研究二维柔性锌基MOF(Zn(BTTB)-MOF)的官能化修饰,增强了其对5-氟尿嘧啶(5-FU)、白消安(BU)和顺铂(CIS)3种抗癌药物的载药能力的同时,降低了药物扩散速率,使其在抗癌药物递送中更具应用价值。在前人吸附与缓释脱附研究的基础上,本文采用量子化学和分子动力学相结合的方法,探究丙三醇在硅藻土上的吸附机理及聚乙二醇对丙三醇的缓释脱附机理,并通过脱附动力学实验对模拟结果进行验证。

2 模拟和实验部分

2.1 硅藻土的结构建模

硅藻土的主要成分为二氧化硅晶体,其长程有序结构下的二氧化硅晶体孔道不足以容纳丙三醇和聚乙二醇分子,因此本文以二氧化硅晶体为基础,构建5、7、9 Å的狭缝孔(晶界缝隙孔),如图1所示^[14-15]。在此结构模型上,对

比研究不同孔径对丙三醇吸附脱附行为的影响,以及聚乙二醇对丙三醇脱附速率的作用机制。硅藻土原粉(湖南中烟提供)在77 K下的N₂吸附脱附曲线和195 K下的CO₂吸附脱附等温线(样品活化温度为120 °C)如图2所示,该结果证实湖南中烟使用的固体增香颗粒材料硅藻土孔径较小,其有效吸附孔主要以堆积孔和晶界孔的形式存在。

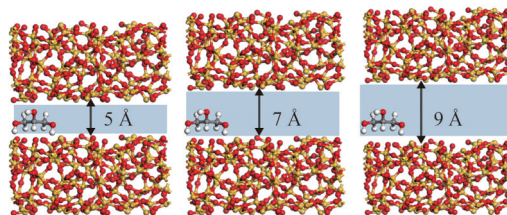


图1 不同尺寸晶界孔的硅藻土晶体与丙三醇分子的大小对比。

Figure 1 Comparison of size between diatomaceous earth crystals with different sizes of grain boundary pores and glycerol molecules.

2.2 模拟细节

2.2.1 丙三醇在硅藻土上的吸附研究

所有计算均在Materials Studio 7.0软件中完成。具体而言,吸附等温线、吸附能量分布、吸附密度分布、位点间的径向分布函数和能量最低吸附构型的计算均通过Sorption模块完成。其中,吸附等温线采用Adsorption isotherm任务中的Metropolis Monte Carlo(MMC)^[16]方法进行随机迭代,先通过 1×10^5 步完成吸附平衡,再通过后续的 1×10^6 步统计吸附量结果,每步计算均考虑分子平移、转动、伸缩、替换等行为。硅藻土(主要成分为SiO₂)和吸附质分子(丙三醇)原子之间的范德华作用力采用UFF力场^[17]描述,静电场作用力采用QE_q方法计算的配分电荷与Ewald加和方法^[18]描述,且范德华作用力和静电场作用力均设定15.5 Å为截断半径以平衡计算效率和结果准确性。吸附能量分布、吸附密度分布和能量最低吸附构型的计算采用Fixed loading任务完成,其参数设置均与吸附等温线计算保持一致。SiO₂材料和丙三醇分子的静电场分布采用Dmol3模块^[19]进行密度泛函理论(DFT)计算:采用GGA/PBE级别的泛函和DNP基组;电子轨道自旋保持弛豫,原子内层轨道电子采用全电子(All Electron)方法处理;自洽

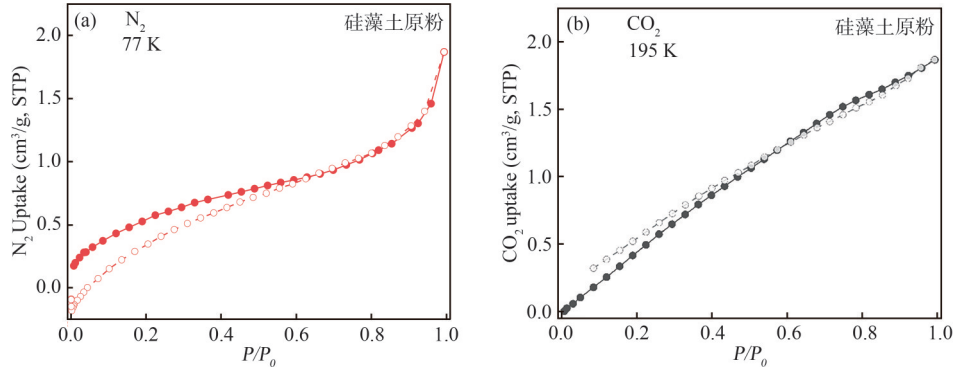


图2 硅藻土在 (a) 77 K 下的 N_2 和 (b) 195 K 下的 CO_2 吸附脱附等温线 (实线代表吸附曲线, 虚线代表脱附曲线)。

Figure 2 Adsorption and desorption isotherms of diatomaceous earth at (a) 77 K N_2 and (b) 195 K CO_2 (Solid line represents adsorption curve, dashed line represents desorption curve).

场收敛精度设为 1×10^{-6} , 自洽场收敛迭代最大次数为 500; 采用八极距 (Octupole) 角动量函数描述电子的多级展开行为。

2.2.2 丙三醇和聚乙二醇在硅藻土上的竞争吸附和动力学传质扩散研究

设定外部总压为 1 bar, 丙三醇和聚乙二醇的体相摩尔比分别为 10:0、9:1、7:3、5:5、3:7、1:9。热力学计算细节同吸附研究一致。分子动力学计算通过 Forcite 模块完成, 模拟 2 种吸附质分子在 5000 ps 时间范围内的传质扩散均方根位移 (Mean Square Displacement, MSD), 以比较共吸附情况下两者在传质过程中的相互作用及其对各自扩散系数的作用机制。分子动力学计算所使用的力场和电荷参数与热力学研究保持一致: 模拟步长为 1 fs, 计算时长为 5000 ps; 同时, 采用 NVT 系综在 623 K (加热不燃烧卷烟的加热温度) 下模拟分子的动力学行为。

2.3 实验仪器、材料、方法

2.3.1 实验材料

吸附丙三醇的硅藻土颗粒、吸附丙三醇与聚乙二醇的硅藻土颗粒 (湖南中烟工业有限责任公司技术中心), 氮气 (N_2 , 纯度为 99.999%, 广州盛盈化工有限公司), 氢氧化钠 (NaOH, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂), 无水硫酸铜 ($CuSO_4$, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

2.3.2 脱附性能测试

分别取 2 种硅藻土样品各 3.0 g 置于 N_2 (80 mL/min) 吹扫的管式炉中, 在 623 K 下加热 60 min。将加热过程中汽化的组分溶解于去离子水中, 每隔预定时间进行采样。在收集的样品

中加入 2 mL NaOH (5%) 和 1 mL $CuSO_4$ (4.7%), 静置 10 min 后离心取上清液, 采用紫外分光光度计 (U-3900H, 日本日立公司) 测定样品在波长为 630 nm 处的吸光度, 并根据文献^[20]构建标准曲线计算丙三醇含量, 该标准曲线的方程具体见式 (1):

$$y = 180.2x - 0.1366 \quad (1)$$

式中: y 为吸光度, A ; x 为丙三醇浓度, g/mL。

2.3.3 脱附动力学数据拟合模型

分别采用零级、一级、Higuchi、Korsmeyer-peppas 4 种动力学模型^[21]对脱附实验数据进行拟合, 具体见式 (2)~(5):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = a + bt \quad (2)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = a(1 - e^{-bt}) \quad (3)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = a + bt^{0.5} \quad (4)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = bt^a \quad (5)$$

式中: t 为脱附时间, min; M_t 为 t 时刻丙三醇的脱附量, g; M_∞ 为脱附平衡时丙三醇的脱附量, g; b 为速率常数。

3 结果与讨论

3.1 丙三醇在硅藻土上的吸附

计算丙三醇分子在 3 种孔道尺寸 (5、7、9 Å) 硅藻土中的吸附等温线, 吸附量单位为单个晶胞体积所能容纳的丙三醇分子数量, 结果如图 3 所示。分析这些吸附等温线可知, 丙三醇在不同孔道尺寸硅藻土中的吸附行为基本一致: 先

在硅藻土晶体内表面逐渐形成吸附层,随着压力增大,再开始发生孔内填充吸附^[22](对应吸附等温线的转折处)。孔径效应对吸附特性的影响显著:大孔径(7、9 Å)材料因空间优势,当压力<1 kPa时便发生毛细凝聚,且饱和吸附量与孔径呈正相关^[23];5 Å微孔受限于空间效应,需更高的压力(6 kPa)才能触发毛细凝聚,且当其表面吸附饱和时孔内自由体积已显著受限。该结果表明,孔径参数通过调控吸附势场和空间位阻双重机制影响吸附行为。

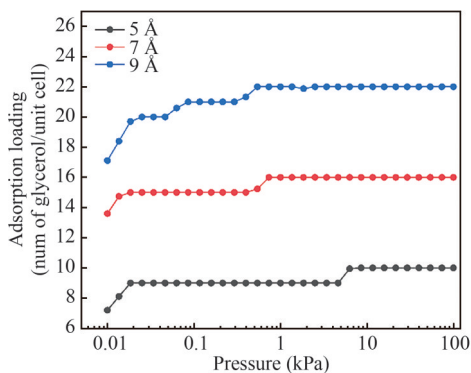


图3 丙三醇分子在3种孔道尺寸的硅藻土中的吸附等温线。

Figure 3 Adsorption isotherms of glycerol molecules in diatomaceous earth with three different pore sizes.

丙三醇分子在3种孔道尺寸硅藻土中的吸附能量分布(即丙三醇分子在吸附过程中遍历所有可能的位置时,经历的所有相互作用的吸附能量的概率分布)如图4所示。由图4可知,丙三醇在7、9 Å孔道中的吸附能量分布比较接近,且呈现更高的能量峰,表明其吸附机理包含孔表面-丙三醇分子及丙三醇分子间的协同作用,更有利于吸附;5 Å微孔受限于空间效应,吸附能峰显著降低,吸附行为以孔表面作用为主导,分子间相互作用被抑制。该能量分布特征与吸附等温线中孔径依赖的吸附相变压力差异相吻合,证实受限空间效应对吸附动力学具有双重作用机制。

丙三醇分子在硅藻土(以7 Å孔径为例)中的吸附密度分布如图5所示,其中蓝色点状区域代表丙三醇分子。吸附密度分布表明,低压(0.1 bar)下的丙三醇主要在孔道内表面吸附;随着压力升高时,表面吸附饱和,丙三醇开始填充孔内空间^[24],着与吸附等温线推测的吸附行为相吻合。

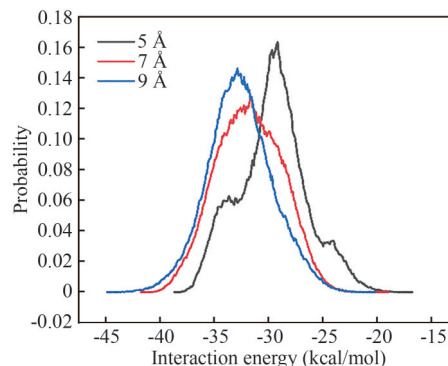


图4 丙三醇分子在3种孔道尺寸硅藻土中的吸附能量分布。

Figure 4 The adsorption energy distribution of glycerol molecules in diatomaceous earth with three pore sizes.

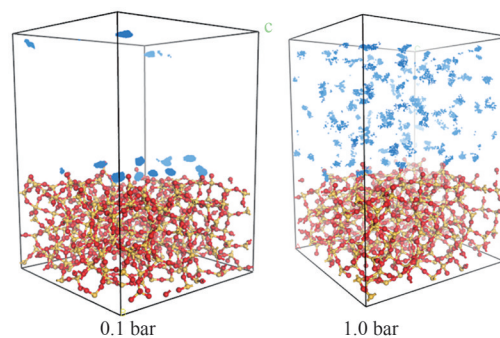


图5 丙三醇分子(蓝色点状分布区域)在硅藻土孔道中的吸附密度分布。

Figure 5 The adsorption density distribution of glycerol molecules (blue dot-like distribution areas) in the pores of diatomaceous earth.

为分析丙三醇与硅藻土内表面作用的具体构型,进一步绘制7 Å硅藻土孔内表面与丙三醇分子的静电场分布图(图6)。由于硅藻土主要成分为二氧化硅,其内表面暴露的位点主要为氧位点和硅位点。由图6可知,氧位点主要呈现负电场(偏蓝色区域),硅位点相对呈现正电场;

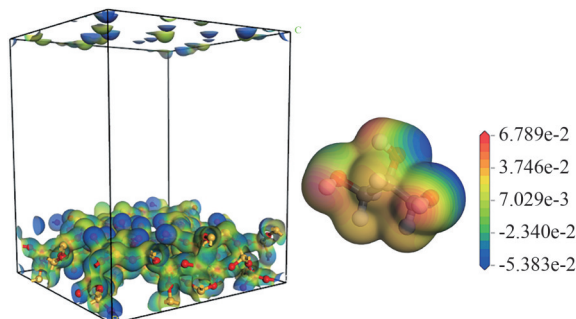


图6 硅藻土孔内表面与丙三醇分子的静电场分布图。

Figure 6 The electrostatic field distribution diagram of the inner surface of diatomaceous earth pores and glycerol molecules.

丙三醇分子中—OH官能团中的H带有明显的正电场, 因此丙三醇分子可能主要通过—OH中的H与硅藻土孔内的氧位点发生相互作用^[25]。

为验证上述推测, 基于吸附密度图, 进一步计算丙三醇分子中的一OH基团分别与硅藻土孔内表面的氧位点和硅位点作用的径向分布函数(RDF)图, 如图7所示。径向分布函数反映了丙三醇分子中—OH官能团出现在氧位点和硅位点周围的概率, 横坐标为—OH官能团与氧位点和硅位点的距离。由图7可知, 丙三醇分子的一OH与氧位点在更短距离内出现分布峰值, 表明丙三醇分子与氧位点的相互作用更强(推测为氢键作用^[26]), 与硅位点的相互作用距离稍远, 作用力相对较弱。该结果证实了前述基于吸附密度图的吸附机理推测。

为进一步研究丙三醇分子中—OH官能团与硅藻土氧位点的相互作用机理, 提取丙三醇分子在硅藻土表面吸附的能量最低状态(吸附平衡状态), 并计算其氢键作用(图8)。结果显示, 一方面, 稳定吸附的丙三醇分子倾向于通过—OH与硅藻土表

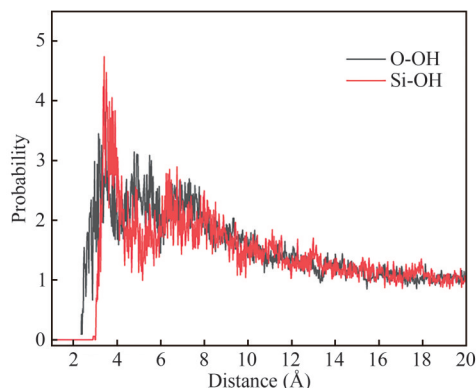


图7 丙三醇分子中的OH分别与硅藻土孔内表面的氧位点和硅位点作用的径向分布函数(RDF)。

Figure 7 Radial distribution function (RDF) of the interaction between OH in glycerol molecules and oxygen sites and silicon sites on the inner surface of diatomaceous earth pores.

面发生相互作用; 另一方面, 由于丙三醇分子含3个—OH基团, 既易与硅藻土表面氧位点形成氢键, 其分子内部的一OH官能团也可形成分子内氢键, 进而在分子内、分子间构建局部氢键网络, 使丙三醇分子能更稳定地吸附在氧位点周围。

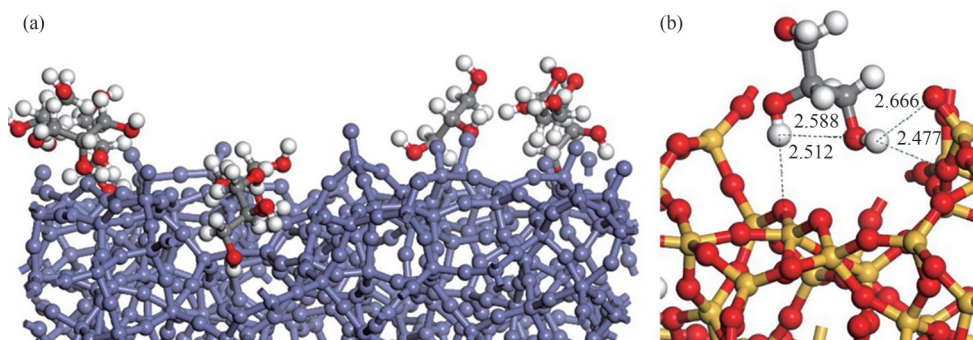


图8 丙三醇分子(a)在硅藻土表面的吸附平衡构型;(b)吸附状态下的氢键作用。

Figure 8 The adsorption equilibrium configuration of the glycerol molecule (a) on the surface of diatomaceous earth; (b) hydrogen bonding in the adsorption state.

为筛选最优的硅藻土孔径, 本研究通过均方根位移(MSD)及速度场分布分析来揭示丙三醇分子在硅藻土狭缝孔中的扩散行为与孔道尺寸的非线性关联, 如图9所示。结果表明, 5 Å孔道中的单层丙三醇分子因频繁碰撞导致扩散受限; 9 Å孔道中的双层丙三醇分子因表面作用力衰减导致扩散推动力不足; 7 Å孔道因空间受限产生反向速度差(0.8、0.2 Å/ps), 从而引发分子间协同运输效应, 扩散速率显著提升, 因此7 Å硅藻土中的丙三醇分子扩散速度最快, 后续研究将晶面之间的距离固定为7 Å。

3.2 丙三醇和丙三醇在硅藻土上的竞争吸附和动力学传质扩散

前述研究已明确: 丙三醇(G)分子主要通过自身的一OH基团与硅藻土氧位点之间的氢键作用实现吸附。在此基础上, 引入聚乙二醇(三聚体E3)作为共吸附的竞争底物, 进一步探究聚乙二醇对丙三醇吸附行为的作用机理, 通过分析聚乙二醇和丙三醇共吸附情况下的吸附构型、相互作用能及组分比例变化对吸附行为的影响, 推测聚乙二醇的缓释脱附机理和最优添加比例。

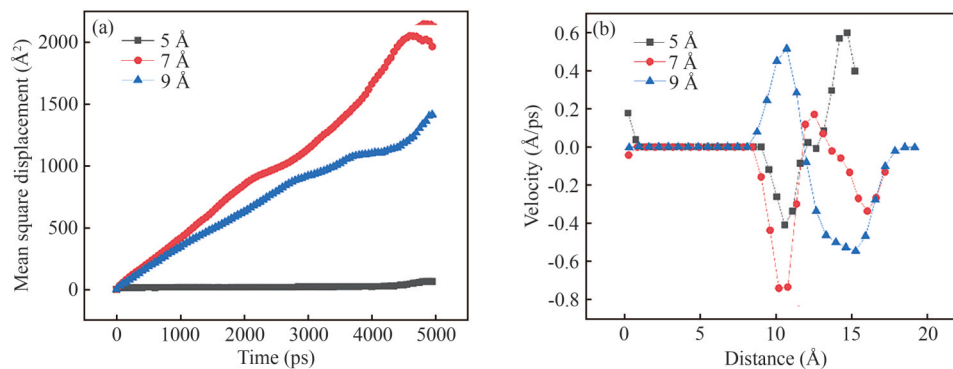


图9 丙三醇分子在3种孔道尺寸硅藻土中的 (a) 扩散脱附行为的均方位移 (MSD); (b) 垂直于狭缝孔方向的速度场分布。

Figure 9 Glycerol molecules in three kinds of channel size (a) diffusion of diatomaceous earth stripping behavior all azimuth shift (MSD); (b) perpendicular to the direction of the slit pore velocity distribution.

如图10所示, 当丙三醇与聚乙二醇的体相比例达到7:3时, 聚乙二醇优先占据硅藻土表面的吸附位点, 导致部分丙三醇分子未能与孔表面充分接触, 形成吸附竞争效应^[27]。此外, 聚乙二醇分子的体积比丙三醇分子大, 加入聚乙二醇分子会引起空间位阻效应^[28], 在一定程度上占据孔道内的有效吸附空间。当丙三醇与聚乙二醇的体相比例达到5:5时, 两者的竞争效应达到最强, 聚乙二醇被快速排除至硅藻土孔道外, 导致吸附平衡时孔内无聚乙二醇残留。当

聚乙二醇含量进一步增加, 所占比例>5:5时, 过量的聚乙二醇能重新稳定在孔道内, 表明此时体系存在临界竞争浓度阈值^[29]。由上述结果可推测, 丙三醇和聚乙二醇的最优体相比例为7:3, 因此提取此时的吸附构型进行深入研究, 如图11所示。结果表明, 丙三醇和聚乙二醇分子之间、2种分子与硅藻土孔表面之间均能形成氢键, 且聚乙二醇分子体积更大、—OH基团更丰富, 与硅藻土表面形成的氢键数量更多, 使其在吸附竞争中具备优势^[30-31]。

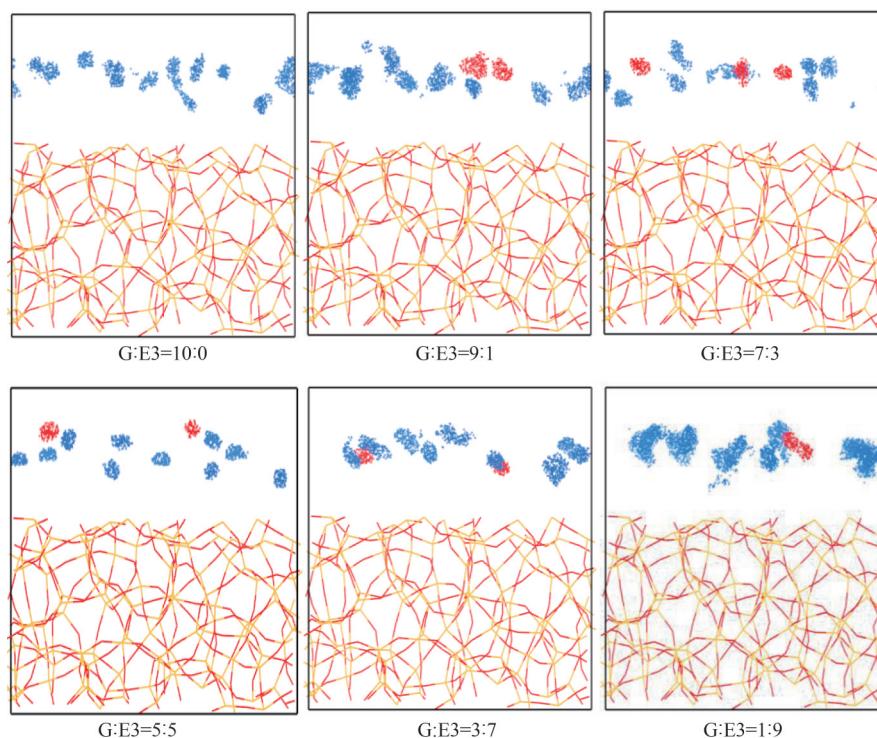


图10 丙三醇 (G) 和聚乙二醇 (E3) 在不同混合比例下的吸附密度图 (蓝色为丙三醇、红色为聚乙二醇)。

Figure 10 Adsorption density diagrams of glycerol (G) and polyethylene glycol (E3) at different mixing ratios (blue represents glycerol and red represents polyethylene glycol).

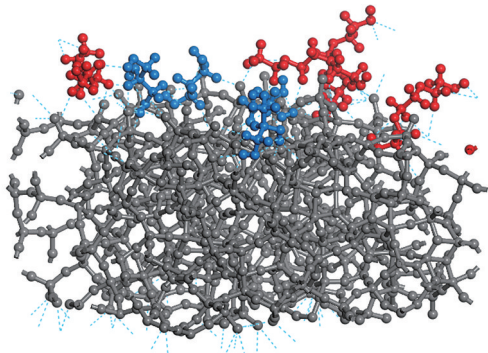


图 11 丙三醇 (蓝色) 和聚乙二醇 (红色) 在硅藻土表面的氢键作用 (蓝色虚线所示)。

Figure 11 Hydrogen bonding of glycerol (blue) and polyethylene glycol (red) on the surface of diatomaceous earth (indicated by the blue dotted line).

为继续开展热力学定量研究, 对上述情况的吸附作用能分布进行进一步分析, 结果如图 12 所示。由于聚乙二醇与硅藻土表面形成了丰富的氢键^[32], 其与硅藻土表面的相互作用能略高于丙三醇分子。当丙三醇与聚乙二醇的体相比例达到 7:3 时, 聚乙二醇与硅藻土表面的相互作用能量分布曲线出现 2 个显著的峰值, 表明此时聚乙二醇受到来自与硅藻土表面的相互作用和来自分子之间的强氢键作用。聚乙二醇分子之间的氢键作用有利于提升分子间的连接稳定性, 使聚乙二醇更牢固地锚定在硅藻土表面^[33]。当聚乙二醇含量持续增加时, 聚乙二醇的吸附能量分布趋于稳定, 表明进入孔道的聚乙二醇已稳定存在于孔道内。

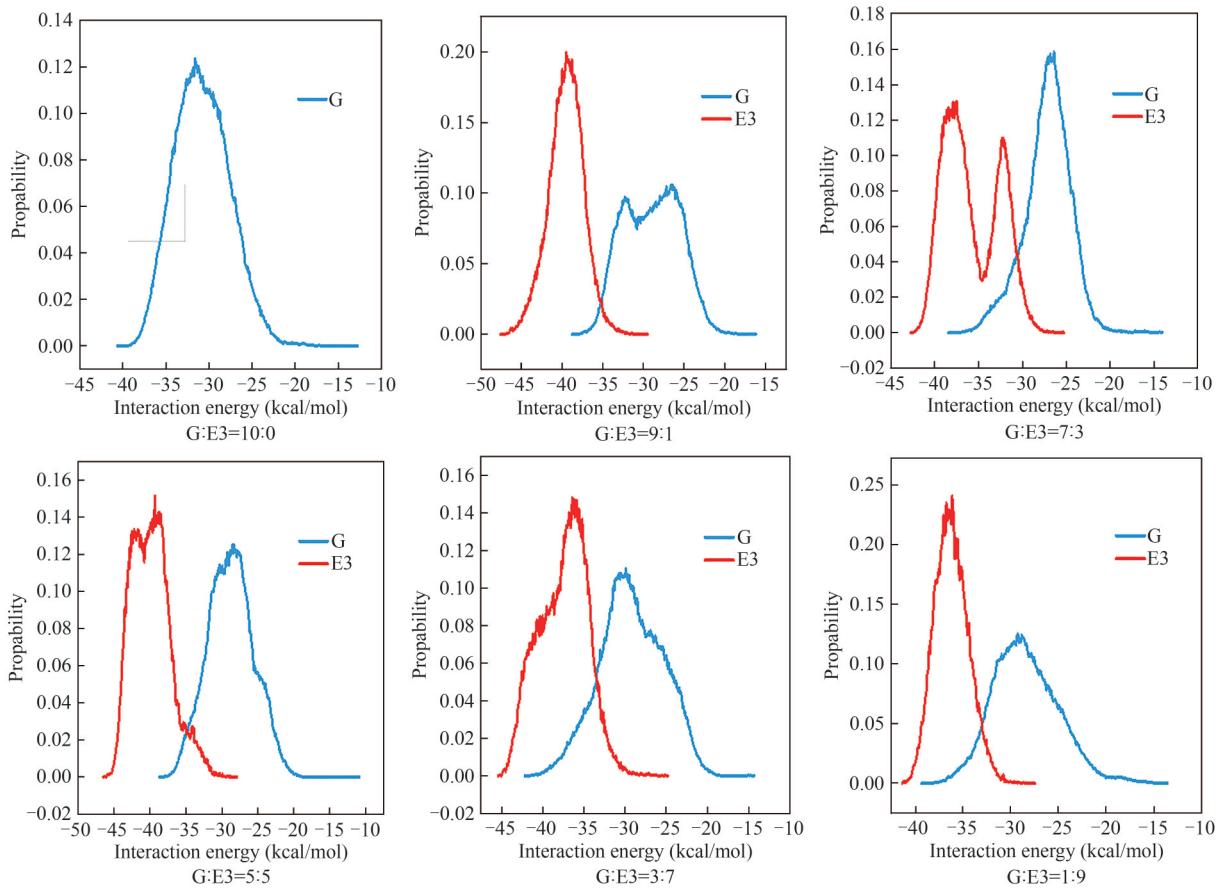


图 12 丙三醇(蓝色)和聚乙二醇(红色)混合体系与硅藻土表面的相互作用能量分布。

Figure 12 The energy distribution of the interaction between the mixed system of glycerol (blue) and polyethylene glycol (red) and the surface of diatomaceous earth.

丙三醇和聚乙二醇在不同混合比例下的动力学 MSD 曲线如图 13 所示, 横坐标为动力学模拟时间, 纵坐标为 MSD 函数, 数值越大表示该分子的扩散传质能力越强。计算结果显示, 纯丙三醇分子 (10 个当量分子) 在研究时间范围内

的 MSD 数值约为 1500 \AA^2 , 当在 10 个丙三醇分子中逐步加入聚乙二醇至两者的体相比例为 7:3 时, 丙三醇分子的 MSD 数值降至 800 \AA^2 以下。这是因为聚乙二醇分子的极性较大且含有丰富的一OH 基团, 易与硅藻土表面形成较强的氢键

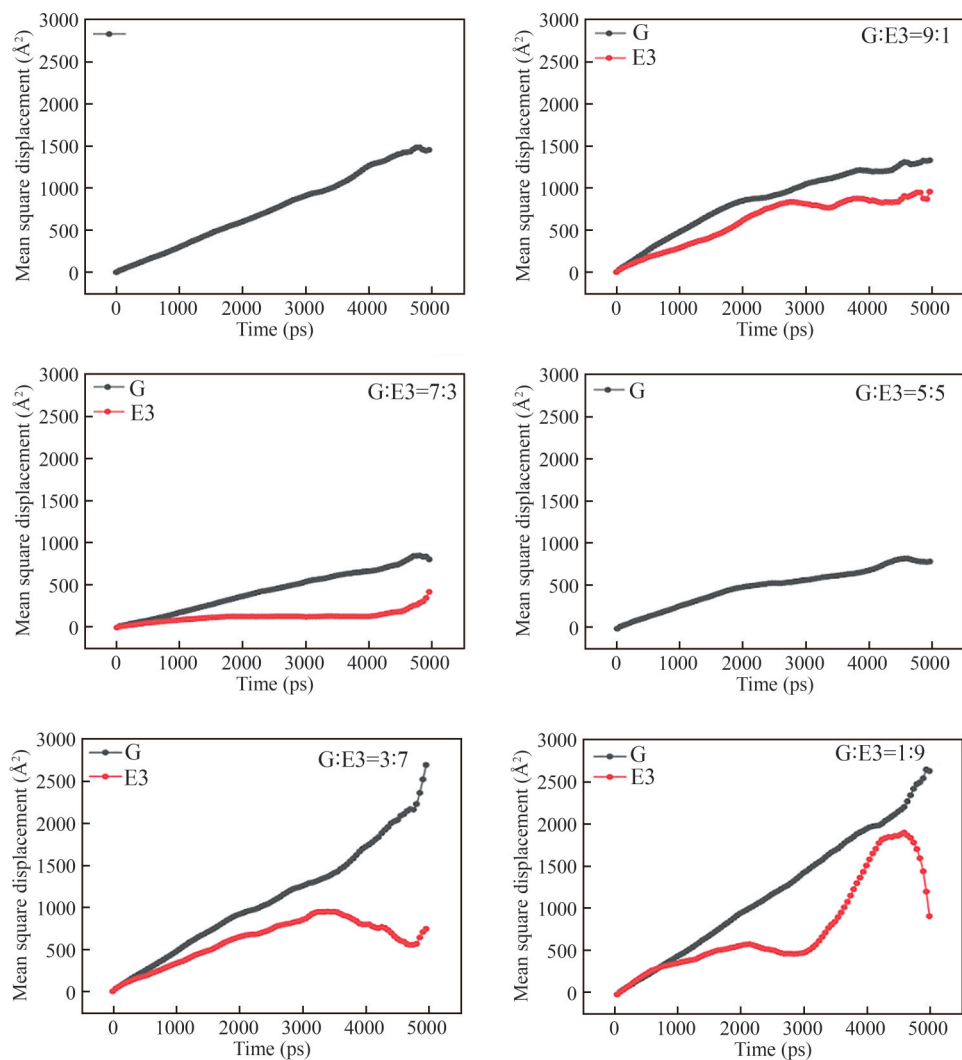


图13 丙三醇(G)和聚乙二醇(E3)在不同混合比例下的动力学MSD曲线。

Figure 13 Kinetic MSD curves of glycerol (G) and polyethylene glycol (E3) at different mixing ratios.

作用而优先吸附,从而占据有限的吸附位点,导致丙三醇分子的扩散速率下降^[34],表明聚乙二醇能有效发挥对丙三醇脱附过程的缓释作用。不同混合比例下丙三醇的扩散情况如图14所示,当聚乙二醇含量进一步增加时,体积较大的聚乙二醇分子能堵塞丙三醇分子的原有的传输通道,迫使丙三醇分子改变扩散路径(进入比聚乙二醇分子更小的次级扩散通道)^[35],从而促进丙三醇分子扩散,使MSD数值升至2500 Å²以上。综上,选择聚乙二醇作为助缓释剂时,应重点控制聚乙二醇的分子量(空间体积)和添加量(比例),以三聚体为例,当两者的体相比例达到7:3时,可在保证丙三醇添加量的同时有效实现丙三醇的缓释,但聚乙二醇过量可能反而会促进丙三醇扩散。

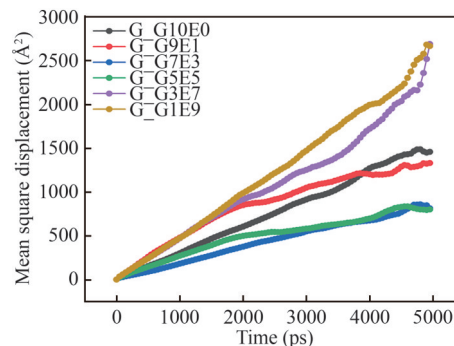


图14 不同混合比例下的丙三醇(G)动力学MSD曲线横向比较。

Figure 14 Lateral comparison of the kinetic MSD curves of glycerol (G) under different mixing ratios.

3.3 脱附动力学实验

2种硅藻土样品在623 K下的丙三醇脱附曲

线如图 15 所示, 当样品质量相同时, 两者在 10 min 后的丙三醇脱附过程中有明显差别: 仅

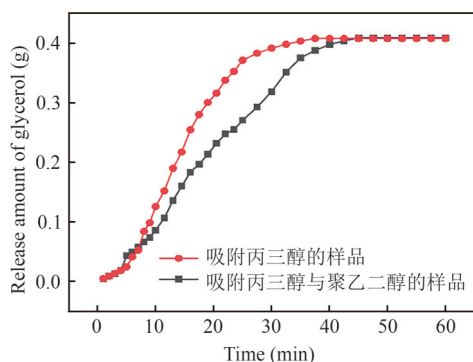


图 15 2 种样品的丙三醇脱附曲线。

Figure 15 The desorption curves of glycerol of two samples.

吸附丙三醇的样品约 28 min 达到脱附平衡, 而吸附丙三醇-聚乙二醇的样品平衡时间延长至约 42 min, 脱附平衡时间延长约 14 min, 表明聚乙二醇的存在显著调控丙三醇的脱附过程。进一步利用不同动力学模型对 2 种样品的丙三醇脱附曲线进行拟合, 详细参数如表 1 所示。通过对比相关系数 (R^2) 可知, 一级模型具有更好的拟合结果, 如图 16 所示, 其更能精确地描述丙三醇在 2 种样品上的脱附过程。脱附速率常数反映了丙三醇从硅藻土中脱附的快慢, 在一级模型下: 仅吸附丙三醇的样品脱附速率常数为 0.043 min^{-1} , 吸附丙三醇和聚乙二醇的样品脱附速率常数降至 0.022 min^{-1} , 证实聚乙二醇具有缓释作用, 与前述模拟计算结论一致。

表 1 2 种样品的脱附曲线拟合参数。

Table 1 The fitting parameters of desorption curves for glycerol by two samples.

模型种类	吸附丙三醇的样品			吸附丙三醇与聚乙二醇的样品		
	拟合参数			拟合参数		
	a	b	R^2	a	b	R^2
零级模型	0.17252	0.01864	0.8816	0.07437	0.01945	0.9015
一级模型	1.18022	0.04284	0.9354	1.49124	0.02254	0.9710
Higuchi 模型	-0.30646	0.18441	0.9113	-0.29316	0.18508	0.9452
Korsmeyer-peppas 模型	0.61052	0.09864	0.8610	0.76042	0.05224	0.9157

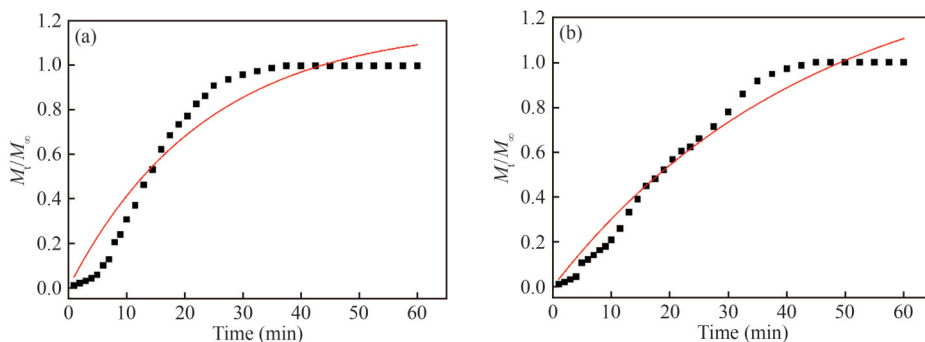


图 16 脱附曲线的一级动力学模拟: (a) 吸附丙三醇的样品; (b) 吸附丙三醇与聚乙二醇的样品。

Figure 16 First-order kinetic simulation of the desorption curve : (a) Sample adsorbed with glycerol and polyethylene glycol; (b) Sample adsorbed with glycerol.

4 结 论

(1) 丙三醇分子主要通过—OH 基团与硅藻土氧位点之间的氢键作用发生吸附。随着压力升高, 先发生孔内表面吸附, 达到吸附饱和后再发生孔内填充。硅藻土的孔道越大, 孔内填充越容易发生, 且饱和后能容纳的丙三醇分子越多。在丙三醇分子中, —OH 基团的 H 带有明

显的正电场, 丙三醇分子主要通过—OH 中的 H 与硅藻土孔内氧位点的相互作用发生吸附。

(2) 均方根位移 (MSD) 及速度场分布分析表明, 丙三醇分子在硅藻土狭缝孔中的扩散与孔道尺寸呈非线性的正相关, 层间分子之间可能产生额外的相互作用, 分子的扩散速度也会随之改变。在本研究涉及的孔径范围中, 7 Å 为最佳孔径。

(3) 加入适量聚乙二醇后, 丙三醇与聚乙二醇之间形成较强的氢键作用, 导致丙三醇吸附效果增强, 脱附速率显著下降。对于7 Å 硅藻土, 当吸附的丙三醇与聚乙二醇(三聚体)的体相比例为7:3时, 可有效实现丙三醇的缓释脱附, 但过量的聚乙二醇可能反而会促进丙三醇扩散。因此, 选择聚乙二醇作为助缓释剂时, 应重点控制聚乙二醇的分子量(空间体积)和添加量(比例)。

(4) 623 K 下的脱附动力学实验表明, 丙三醇

在硅藻土上的脱附符合一级动力学模型。加入聚乙二醇(三聚体)后, 丙三醇的总脱附时长增加约 14 min, 脱附速率常数由 0.043 min^{-1} 降至 0.022 min^{-1} , 证明聚乙二醇不仅能增强丙三醇在硅藻土上的吸附, 还可实现其缓释脱附, 验证了模拟计算的结果。综上, 聚乙二醇对丙三醇在硅藻土上的吸附和缓释有较强的促进作用, 可用于加热不燃烧卷烟中丙三醇的均匀缓释脱附, 提高抽吸体验。

参考文献

- 1 Cho Y J, Thrasher J F. Flavour capsule heat-sticks for heated tobacco products [J]. *Tobacco Control*, **2019**, 28(e2): e158-e159.
- 2 Luo C, Huang L, Chen Y, et al. Effects of potassium additives on the combustion behavior of chrysanthemum biochar blended with graphite carbon as a heating source for heat-not-burn tobacco [J]. *RSC Advances*, **2022**, 12(6): 3431-3436.
- 3 窦玉青, 沈轶, 杨举田, 等. 新型烟草制品发展现状及展望 [J]. *中国烟草科学*, **2016**, 37(5): 92-97.
- 4 刘亚, 何靓, 王文元, 等. 气相色谱-质谱联用法同时测定烟草中的 1-丙醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇与丙三醇 [J]. *分析测试学报*, **2013**, 32(9): 1101-1105.
- 5 韩敬美, 尚善斋, 雷萍, 等. 烟芯材料含水率对电加热不燃烧卷烟主流烟气关键成分释放量的影响 [J]. *应用化工*, **2019**, 48(增刊2): 164-168.
- 6 赵光飞, 刘静, 屠彦刚, 等. 气相色谱法同时检测加热不燃烧卷烟芯材中的 1,2-丙二醇、烟碱与丙三醇含量 [J]. *中国测试*, **2019**, 45(3): 69-74.
- 7 李钰. 加热卷烟产品中几种重要成分的释放、裂解及迁移规律研究 [D]. 湘潭:湘潭大学, **2021**.
- 8 伍鹏霖, 张冬冬, 陈蕊, 等. 加热卷烟再造烟叶中丙三醇的热裂解机理研究 [J]. *中国烟草学报*, **2024**, 30(6): 9-19.
- 9 Kim Y H, An Y J. Development of a standardized new cigarette smoke generating (SNCSG) system for the assessment of chemicals in the smoke of new cigarette types (heat-not-burn (HNB) tobacco and electronic cigarettes (E-Cigs)) [J]. *Environmental Research*, **2020**, 185: 109413.
- 10 Shuai I Q, Li W L, Zhao C, et al. Recent advances of computational simulations on carbon capture in MOFs [J]. *Materials Today Communications*, **2024**, 40: 110050.
- 11 Zhao J, Wu L, Zhan C, et al. Overview of polymer nanocomposites: Computer simulation understanding of physical properties [J]. *Polymer*, **2017**, 133: 272-287.
- 12 黄艳, 岳盈溢, 何靓, 等. 一种具有高 CO 吸附容量和高 CO/N₂ 及 CO/CO₂ 分离选择性的 CuCl@β 吸附剂 (英文) [J]. *化工学报*, **2015**, 66(9): 3556-3562.
- 13 Naderlou S, Vahedpour M, Franz D M. Functionalization strategy in 2D flexible Zn (BTTB)-MOF for improving storage and release of anticancer drugs: A comprehensive computational investigation [J]. *Organometallics*, **2024**, 43(19):2172-2190.
- 14 马立涛, 李洋冰, 黄英, 等. 正十七烷在伊利石狭缝孔隙中的吸附与赋存规律研究 [J]. *西安石油大学学报*, **2024**, 39(6), 29-38.
- 15 王凤霞. 基于液体准晶模型的纳米狭缝孔内吸附特性理论研究 [D]. 广州:华南理工大学, **2013**.
- 16 Frenkel D, Smit B. Understanding molecular simulation: From algorithms to applications [M]. *Cambridge : Academic Press, Inc.*, **1996**.
- 17 Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114(25): 10024-10035.
- 18 De Leeuw S W, Perram J W, Smith E R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions III. further theory and applications [J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and*

- Physical Sciences*, **1983**, 388(1794): 177-193.
- 19 Yusup L L, Park J M, Mayangsari T R, et al. Surface reaction of silicon chlorides during atomic layer deposition of silicon nitride [J]. *Applied Surface Science*, **2018**, 432: 127-131.
 - 20 蔡贝虹, 樊永婵, 金智银, 等. 手工皂中测定丙三醇含量最佳条件的探究 [J]. *广州化工*, **2020**, 48(13): 51-53.
 - 21 陈婉毓, 陈葵, 纪利俊, 等. 海藻酸钠/脲醛树脂复合微胶囊的缓释动力学特性 [J]. *精细化工*, **2019**, 36(11): 2267-2272.
 - 22 Mao X, Tian X, Yu C Y. Capturing and storage of CO₂ by micron-nano minerals: Evidence from the nature [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, **2011**, 30: 569-575.
 - 23 Frost H, Düren T, Snurr R Q. Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal-organic frameworks [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110(19): 9565-9570.
 - 24 Snurr R, Hupp J, Nguyen S. Prospects for nanoporous metal-organic materials in advanced separations processes [J]. *AIChE Journal*, **2004**, 50: 1090-1095.
 - 25 Norton C D, Thompson W H. On the diffusion of acetonitrile in nanoscale amorphous silica pores. understanding anisotropy and the effects of hydrogen bonding [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117(37): 19107-19114.
 - 26 Chuag I S, Maciel G E. A detailed model of local structure and silanol hydrogen bonding of silica gel surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101(16): 3052-3064.
 - 27 Sha H, Wu Y, Fan Y. Utilization of industrial waste as a novel adsorbent: Mono/competitive adsorption of chromium(VI) and nickel(II) using diatomite waste modified by EDTA [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, **2018**, 32(1): e3977.
 - 28 Abukhadra M R, Saad I, Othman S IAL, et al. Insight into the synergetic, steric and energetic properties of zeolitization and cellulose fiber functionalization of diatomite during the adsorption of Cd(II): advanced equilibrium studies [J]. *RSC Advances*, **2023**, 13(34): 23601-23618.
 - 29 Balbuena P B, Gubbins K E. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores [J]. *Langmuir*, **1993**, 9(7): 1801-1814.
 - 30 Zhang Z, Wei M, Qin Y, et al. Confined static microstructures and dynamics of glycerol molecules within sub-2-nm diameter carbon nanotubes: Molecular dynamics study [J]. *Fluid Phase Equilibria*, **2025**, 598: 114478.
 - 31 Liu Y, Huang K, Zhou Y, et al. Hydrogen bonding and the structural properties of glycerol-water mixtures with a microwave field: A molecular dynamics study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2021**, 125(29): 8099-8106.
 - 32 Preari M, Spinde K, Lazic J, et al. Bioinspired insights into silicic acid stabilization mechanisms: The dominant role of polyethylene glycol-induced hydrogen bonding [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136(11): 4236-4244.
 - 33 Wang X, Xu Y, Ou Q, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of water-soluble polymers (PVP and PEG) on kaolin and montmorillonite minerals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 466: 133592.
 - 34 Campos-villalobos G, Siperstein F R, D'agostino C, et al. Self-diffusion of glycerol in γ -alumina nanopores. The neglected role of pore saturation in the dynamics of confined polyalcohols [J]. *Applied Surface Science*, **2020**, 516: 146089.
 - 35 Mizuguchi T, Katsumi H, Susumu F, et al. Hydrogen bond analysis of confined water in mesoporous silica using the reactive force field [J]. *Molecular Simulation*, **2019**, 45(17): 1437-1446.

Study on the Adsorption of Glycerol on Diatomaceous Earth and the Mechanism of Sustained Release Desorption by Polyethylene Glycol

LIU Qi^{1#}, DU Peng-chang^{2#}, CUI Yu-qi¹, DING Sha¹, WU Yu¹, XIE Sheng-lin¹, WU Ying³,
XIE Lan-ying^{1*}, XI Hong-xia^{2*}

(¹Technology Center, Hunan Tobacco Industry Co., Ltd., Changsha 410008, China; ²School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; ³School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract In this study, Materials Studio 7.0 software was employed to investigate the adsorption mechanism of glycerol on diatomaceous earth and to evaluate the sustained release effect of polyethylene glycol (PEG) on glycerol desorption. The simulation analyzed energy and particle exchanges between diatomaceous earth and glycerol upon contact, incorporating molecular behaviors such as translation, rotation, stretching, and substitution. Key data, including adsorption density distributions, isotherms, and adsorption sites of glycerol within diatomaceous earth, were obtained. These results were used to analyze the structure-activity relationship between the surface chemical groups of diatomaceous earth and its adsorption performance. Building upon this, a combined approach utilizing quantum chemistry and molecular dynamics simulations was applied to explore the competitive adsorption behavior and kinetic mass transfer diffusion mechanisms of glycerol and polyethylene glycol (specifically the trimer E3) on diatomaceous earth under 623 K. Thermodynamic and kinetic analyses revealed the role of PEG in modulating the desorption process of glycerol. The simulation results indicated that glycerol's saturated adsorption capacity is positively correlated with the pore size of diatomaceous earth, and the pressure required for pore-filling adsorption varies accordingly. During desorption, interactions between interlayer molecules were found to influence molecular diffusion rates. Notably, the introduction of an appropriate amount of polyethylene glycol resulted in strong hydrogen bonding with glycerol, which enhanced glycerol's adsorption strength and slowed its desorption rate. Desorption kinetics experiments under 623 K supported these findings: the addition of polyethylene glycol increased the total desorption time of glycerol by 14 minutes and reduced the desorption rate from 0.043 min⁻¹ to 0.022 min⁻¹. These results demonstrate that PEG effectively enhances the adsorption of glycerol on diatomaceous earth and enables sustained release behavior.

Keywords Heat-not-burn cigarette, Glycerol, Computational simulations, Diatomaceous earth, Polyethylene glycol

* **Corresponding author:** XIE Lan-ying, E-mail: xiely0505@hngytobacco.com; XI Hong-xia, E-mail: cehxxi@scut.edu.cn.

These authors contributed equally to this work.