

В.О. Сердюк, С.Г. Борова, З.Я. Надашкевич, В.С. Токарев
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРАНАЛОГІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ДЛЯ ІНКАПСУЛЮВАННЯ ЕФІРНИХ ОЛІЙ

© Сердюк В.О., Борова С.Г., Надашкевич З.Я., Токарев В.С., 2014

Проведено модифікацію функціональних пероксидвмісних терполімерів методом полімераналогічних перетворень. Досліджено кінетичні закономірності процесу модифікації, підтверджено якісний склад модифікованих кополімерів. Здійснено формування полімерних мікрокапсул на основі модифікованих кополімерів як оболонко-твірного матеріалу, що містять інкапсульовану лавандову ефірну олію із застосуванням екстракційно-коацерваційного методу мікрокапсулювання. Досліджено вплив швидкості диспергування, температури, рН на розмір мікрокапсул.

Ключові слова: пероксидвмісний терполімер, полімераналогічні перетворення, мікрокапсула, інкапсулювання, лавандова ефірна олія.

The modification of functional peroxidic terpolymers was carried out by polymer-analogous transformation method. The kinetic regularities of modification process were studied, and the qualitative composition of the modified copolymers was confirmed. The formation of polymeric microcapsules based on modified copolymers as a cover-generating material, and containing incapsulated lavender essential oil by applying the coacervation-extraction method of microencapsulation was performed. The influence of dispersion speed, temperature, pH on the size of microcapsules was studied.

Key words: peroxidic terpolymer, polymer-analogous transformations, microcapsule, incapsulation, lavender essential oil.

Постановка проблеми. Ароматизатори – це дуже дорогий і чутливий вид продукції (недовговічні, чутливі до світла, легко окислюються і хімічно активні), широко використовуваний як добавки в різних галузях, зокрема у харчовій, косметичній, поліграфічній промисловості [1, 2]. Для того, щоб якомога довше зберегти їх цілісність і стабільність, ароматичні молекули повинні бути захищені оболонкою – звідси і назва “капсулювання”, яка зникає за певних умов (у розчині, за певної температури тощо) і випускає молекули ароматизатора в навколишнє середовище. Тобто надзвичайно важливим є, з одного боку, надійний захист капсульованого продукту від впливу навколишнього середовища протягом певного, переважно доволі тривалого проміжку часу, а з іншого, – контрольоване вивільнення продукту за цілком конкретних умов – температури, рН, фізичної дії. Тому синтез полімерних матеріалів, здатних формувати інкапсулюючу оболонку, що відповідала б вказаним вимогам, є сьогодні актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Способом одержання полімерів з комплексом бажаних властивостей є: 1) кополімеризація (зокрема, блочна) різних мономерів, кожен з яких за гомополімеризації дає полімер з незадовільними властивостями; 2) модифікація існуючих полімерів шляхом як полімераналогічних перетворень, так і прищеплення функціональних ланцюгів методами “від” і “до”. Модифікація полімераналогічними перетвореннями є доволі популярним інструментом для надання кополімеру бажаних властивостей [3] для застосування, зокрема, у колоїдних системах.

У [4] була проведена модифікація кополімерів полі(ММА-МА) та полі(Ст-ММА) пероксидвмісними амінами 2-[(*N*-(*трет*-бутилпероксидметил)аміно)етанол] (ТПМАЕ) і 2-[(*N,N'*-(*ди-трет*-бутилперокси метил)аміно)етанол] (ДПМАЕ) за рахунок реакцій первинної гідроксильної або вторинної аміногрупи амінопероксиду з ангідридними фрагментами кополімерів, причому показано, що залежно від природи аміну та співвідношення [амін]:[кополімер], були отримані розчинні в органічних розчинниках або зшиті нерозчинні кополімери. Каталізатором у цій реакції слугував сам аміновмісний пероксид. Конверсія становила 60–70 % залежно від умов реакції. Синтезовані поліперокси були використані для модифікації поверхні дисперсних наповнювачів (TiO₂) з метою формування капсульних оболонок методом прищепленої полімеризації “від”.

Модифікація пероксидвмісних кополімерів, що містять у своїй структурі ланки малеїнового ангідриду, гідроксильвмісним діетиламіноетанолем дали змогу отримати кополімери з високою поверхневою активністю та забезпечили зростання величини адсорбції на поверхні дисперсних наповнювачів на 50–80 % [5]. Було показано, що цей феномен пояснюється поліамфолітним характером аміновмісних кополімерів, завдяки чому вони мають тенденцію до полішарової адсорбції.

Ми розробили “екстракційно-коацерваційний” метод мікрокапсулювання, який може застосовуватись для інкапсулювання як вуглеводнів, так і ароматичних речовин [6, 7]. Ґрунтуючись на отриманих результатах, зроблено багато висновків щодо можливості удосконалення цієї методики для інкапсулювання ароматичних речовин, а саме – використання для формування оболонки гребенеподібних кополімерів з довгими гідрофобними хвостами, що забезпечило б їхню кращу сумісність з ефірною олією та, як наслідок, одержання бездефектних мікрокапсул із заданими властивостями.

Мета роботи – синтез гребенеподібних функціональних кополімерів шляхом полімераналогічними перетвореннями, дослідження їх властивостей, а також дослідження процесів мікрокапсулювання лавандової олії з використанням синтезованих кополімерів.

Експериментальна частина. У роботі використано такі матеріали: синтезовані реакційноздатні терполімери (РК) на основі пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), малеїнового ангідриду (МА) і бутилакрилату (БА) або бутилметакрилату (БМА), з таким складом і властивостями (табл. 1) спирти: 1-гептанол (ГП) і 2-етилгексанол (ЕГ); каталізatori: триетиламін (ТЕА) і додецилбензенсульфоїкислоту (ДБСК); діоксан марки “ч”, оксилol марки “чда”; ПВС марка POVAL JP-18; етилацетат (ЕАЦ) марки “ч”; лавандова ефірна олія (ЛаЕО); дистильована вода.

Таблиця 1

Склад і властивості функціональних пероксидвмісних кополімерів РК

№ РК	Склад мономерної суміші, %мол.				Вміст мономерних ланок, %мол.		Конверсія, %	V _{пол} ·10 ³ , % с	[η] в ацетоні, дл·г ⁻¹
	ПМ	БА	БМА	МА	ПМ	МА			
Н-19	20	-	40	40	19,4	49,1	78,3	0,4	0,142
Н-33	20	40	-	40	19,1	46,0	79,5	4,1	0,137
Н-34	25	-	35	40	26,5	40,2	83,4	3,3	0,098

Методика полімераналогічних перетворень. Модифікацію кополімеру проводили за рахунок реакції естерифікації між спиртом (ГП або ЕГ) та ланками МА кополімеру за мольного співвідношення [МА] : [спирт] = 1 : 1, в присутності каталізатора. Каталізатор – ДБСК або ТЕА. Концентрація розчину – 10 %, [каталізатор]:[ланки МА в полімері] = 1:1 мол. у випадку ТЕА, 1:5 – у випадку ДБСК. Модифіковані кополімери очищали двократним переосадженням у гексані.

Модифікацію проводили у тришийковому реакторі, оснащеному мішалкою, зворотним холодильником та капіляром для продування аргонем за температури 353 – 363 К протягом 5–6 год. Спочатку готували розчин полімеру. Наважку полімеру розчиняли у 2/3 маси діоксану, яка необхідна для проведення модифікації, та завантажували в реактор. Після виведення розчину на необхідний температурний режим додавали розчин спирту та каталізатора у залишку розчинника.

Кінетичні дослідження полімераналогічної модифікації. ІЧ-спектральний аналіз. Дослідження кінетики модифікації за витратою спирту у реакційній суміші здійснювали за допомогою газорідинного хроматографа. Хроматографічний аналіз реакційної суміші проводили на газорідинному хроматографі Селміхром-1 (Селмі, Україна) з детектором за теплопровідністю.

Умови хроматографічного аналізу: розмір колонки (3×3000) мм, адсорбент Ynepton super (фракція 0,125–0,16 мм), модифікований 5 % Carbowax 40M. Температури: термостата колонок – 353 К, випарника – 393 К, детектора – 423 К, детектор – катарометр, струм моста – 150 мА. Швидкість потоку газу-носія (гелію) – 25 мл/хв.

Аналіз проводили за методом внутрішнього стандарту. Як стандарт для кількісного визначення спирту у суміші використовували о-ксилол.

Концентрацію спирту у пробі визначали усередненням результатів не менше трьох хроматограм за формулою

$$C_x = \frac{m_{\text{ст.}} \cdot S_x \cdot k}{m_{\text{пр.}} \cdot S_{\text{ст.}}},$$

де C_x – концентрація спирту, мас. частки; $m_{\text{ст.}}$ та $m_{\text{пр.}}$ – маса стандарту та проби, г; $S_{\text{ст.}}$ та S_x – площі піків стандарту та спирту, г; k – хроматографічний коефіцієнт.

Ступінь конверсії розраховували за формулою

$$S = \frac{C_{\text{поч.}} - C_x}{C_{\text{поч.}}} \cdot 100 \%,$$

де S – ступінь конверсії, %; $C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація спирту у суміші, мас. частки; C_x – концентрація компонента у суміші, визначена у даний момент часу, мас. частки.

Склад модифікованих РК якісно підтверджували ІЧ-спектроскопією досліджуваних зразків в інтервалі 3800–600 cm^{-1} на приладі “SPECORD M-80”.

Методика мікрокапсулювання ефірних олій. У роботі застосовано “екстракційно-коацерваційний” метод мікроінкапсулювання, описаний у [6].

Методика аналізу МК. Розмір частинок визначали за допомогою оптичного мікроскопа “JENAVAL” Carl Zeiss. За результатами статистичної обробки вимірів зображень 400–500 частинок був розрахований середньочисловий (d_n) і середньомасовий (d_w) розмір, коефіцієнт полідисперсності (k_p) і побудовано криві розподілу МК за розмірами.

Результати та обговорення. Модифікація полімерів. До складу синтезованих радикальною полімеризацією РК належать ланки малеїнового ангідриду. Це дає змогу проводити їх модифікацію полімераналогічними перетвореннями за рахунок реакцій естерифікації між ланками МА кополімеру та спиртами. Оскільки синтезовані РК планувалось використати як оболонкоутворювальний полімер для капсулювання ефірних олій формуванням емульсій о/в, де він розчиняється в органічній фазі, необхідно було збільшити його гідрофобність. Тому було досліджено процеси модифікації РК вищими спиртами, які містять довгий вуглеводневий хвіст (рис. 1).

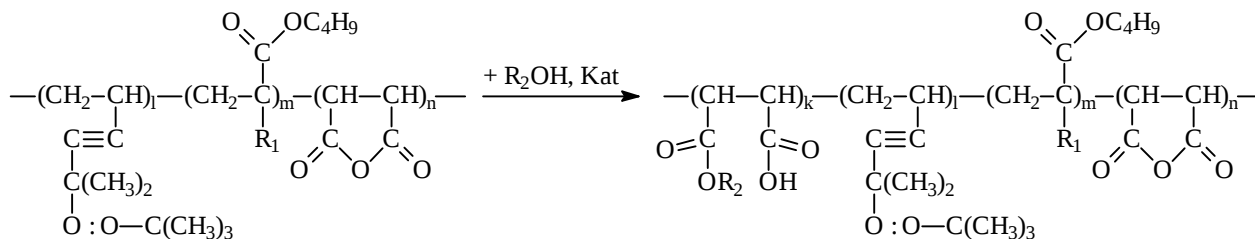
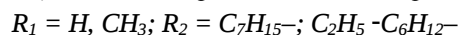


Рис. 1. Схема модифікації функціонального пероксидвмісного терполімеру РК вищими спиртами:



У табл. 2 наведені результати ацилювання ГП і ЕГ ланками МА в РК. Бачимо, що з підвищенням температури зростає швидкість реакції та максимальна конверсія. Також зрозуміло, що ДБСК є набагато ефективнішим каталізатором, ніж ТЕА. За його участю вдалось досягти конверсії 61 %, тоді як у випадку ТЕА найвища конверсія становила 40 %. Також потрібно відзначити, що найвищий ступінь конверсії спостерігається для кополімеру Н-33. Очевидно, це пояснюється найвищою гнучкістю ланцюга, оскільки до його складу входять ланки бутилакрилату, який, як відомо, забезпечуючи вищу гнучкість ланцюга порівняно з бутилметакрилатом.

Таблиця 2

Характеристики процесу модифікації РК в результаті реакції естерифікації

Вихідний кополімер	Природа полімеру	Спирт	T, K	Каталізатор	$W_p \cdot 10^{-5}$, моль/л·с	$S_{\max}$, %
Н-19	ПМ-БМА-МА	ГП	353	ТЕА	1,4	35,5
Н-19	“_”	“_”	363	ТЕА	1,5	38,3
Н-19	“_”	ЕГ	363	ТЕА	1,1	39,8
Н-33	ПМ-БА-МА	ГП	363	ДБСК	2,1	60,8
Н-34	ПМ-БМА-МА	“_”	363	ДБСК	1,7	42,9
Н-34	“_”	“_”	363	ТЕА	1,6	40,2

Оскільки використаний спирт має доволі довгий ланцюг, це спричиняє значні стеричні труднощі для перебігу реакції, тому вища гнучкість ланцюга РК є чинником, який знижує його вплив, в такий спосіб забезпечуючи вищу швидкість реакції та ступінь конверсії.

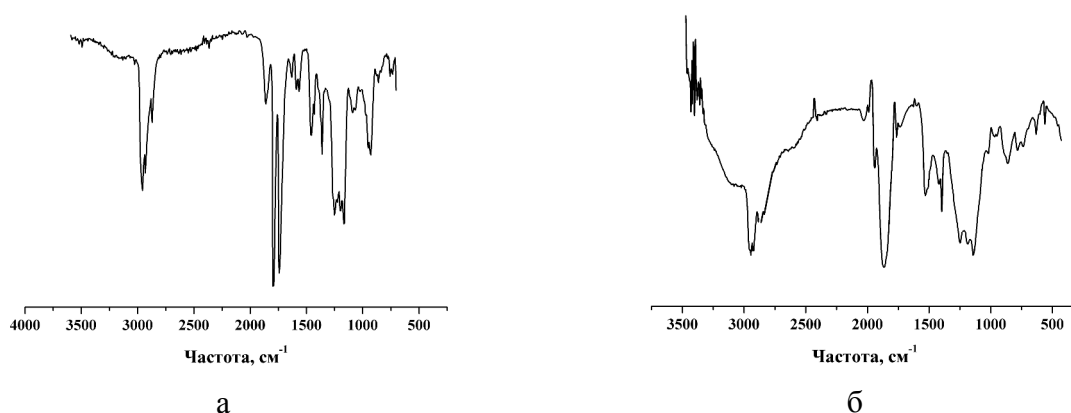


Рис. 2. ІЧ-спектри функціональних кополімерів немодифікованого Н-33 (а) та модифікованого гептанолом Н-33м (б)

Реакція з ЕГ відбувається повільніше, ніж у випадку ГП за однакової температури. Це може пояснюватись більшою молекулярною масою ЕГ та меншою гнучкістю ланцюга.

Підтвердженням одержання функціональних кополімерів, модифікованих спиртами, можуть слугувати ІЧ-спектри синтезованих РК та результати досліджень складових поверхневої енергії плівок, отриманих на їх основі.

Так, бачимо, що на спектрі модифікованого РК різко зменшується інтенсивність смуг 1856 і 1780 cm^{-1} , що відповідають коливанням $\nu_{\text{C=O}}$ ангідридної групи малеїнового ангідриду (рис. 2), а також з'являється широка смуга в області 3200 cm^{-1} , яка відповідає кислотному гідроксилу. Це буде підтвердженням перебігу реакції естерифікації по ланках МА у кополімері.

Також потрібно зазначити, що загальна вільна енергія кополімерів, модифікованих ГП, знижується. У той самий час, якщо у випадку кополімеру Н-33 знижується як дисперсійна, так і воднева складова вільної поверхневої енергії, що свідчить про гідрофобізацію кополімеру, то у випадку кополімеру Н-34 воднева складова дещо зростає. Це є додатковим підтвердженням того, що модифікація цього кополімеру пройшла не повністю.

Таблиця 3

Величини складових поверхневого натягу плівок на основі РК різної природи

№ з/п	Полімер	g_l^d мН/м	g_l^h мН/м	g_l мН/м
Н-33	ПМ-БА-МА	22,25	12,33	34,58
Н-33м	ПМ-БА-МА-ГП	19,51	9,4	28,91
Н-34	ПМ-БМА-МА	23,4	9,7	33,1
Н-34м	ПМ-БМА-МА-ГП	19,0	11,0	30,0

Мікрокапсулювання ефірних олій. Мікрокапсулювання ефірних олій проводилось з використанням функціонального модифікованого кополімеру Н-33м. Як зрозуміло з рис. 3, в результаті мікрокапсулювання ароматичної олії запропонованим методом формуються МК чітко сферичної форми, причому агломерації частинок не спостерігається.

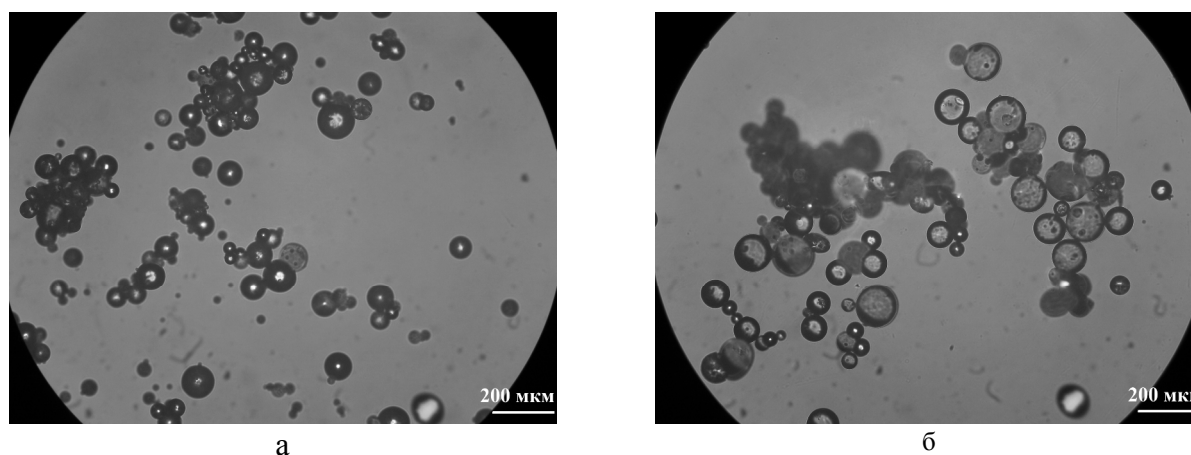


Рис. 3. Мікрофотографії МК з інкапсульованою лавандовою ефірною олією, матеріал оболонки кополімер Н-33 м; температура – 298 К (а); 283 К (б)

Були досліджені залежності колоїдно-хімічних властивостей, синтезованих МК, зокрема їх середньочислового, середньомасового розміру та коефіцієнта полідисперсності від параметрів процесу (табл. 4). Під час використання модифікованого РК-розмір частинок є меншим, ніж у випадку РК на основі акрилонітрилу, бутілметакрилату, стирену та малеїнового ангідриду ($d_n = 60\text{--}80$ мкм, $d_w = 75\text{--}140$ мкм) [7]. Це може пояснюватись вищою поверхневою активністю цих кополімерів, про що свідчать результати досліджень їх вільної поверхневої енергії (табл. 3). У зв'язку з цим, вже на стадії одержання емульсії формуються краплі меншого розміру, які в результаті екстракційно-коацерваційного процесу перетворюються у МК.

Збільшення швидкості диспергування, як і очікувалось, приводить до зменшення середньочислового та середньомасового діаметрів МК, а також коефіцієнта полідисперсності. Це, очевидно, пояснюється зменшенням розміру частинок на стадії формування дисперсії у результаті збільшення інтенсивності перемішування.

Згідно з отриманими даними (табл. 4), температура істотно впливає на процес мікрокапсулювання. За збільшення температури розчину кополімеру і стабілізуючого розчину формуються частинки з більшим розміром. До того ж при цьому зменшується значення коефіцієнта полідисперсності, тобто отримують унімодальніші частинки.

За зниження рН реакційної суміші додаванням мінеральної кислоти (HCl) розмір частинок збільшується. Очевидно при цьому знижується ступінь іонізації maleїнової кислоти, яка у водному розчині утворюється з ланок МА кополімеру. В результаті зростає гідрофобність РК і зменшується його розчинність у водній фазі, тобто він локалізується в органічній фазі. У той самий час знижується його поверхнева активність. Ці чинники і викликають збільшення розміру МК.

Таблиця 4

Умови формування та характеристики МК, одержаних на основі РК ПМ-БА-МА-ГС та лавандової олії. Співвідношення фаз [розч.пол]:[водна фаза]=1:15, T=298K, рН_{розч}=6,8

№ з/п	Температура, К	рН водної фази	Швидк. дисперг., об/хв	Середньочисловий діаметр МК (d_n), мкм	Середньомасовий діаметр МК (d_w), мкм	k_p
5	298	6,8	450	47,8	68,8	1,44
6	283	“_”	“_”	29,6	67,6	2,28
7	298	“_”	600	27,5	41,3	1,50
8	“_”	“_”	700	25,1	52,6	2,1
9	“_”	2,5	450	57,0	104,5	1,8

Висновки. Отже, в роботі методом полімераналогічних перетворень проведено синтез функціональних гребенеподібних терполімерів з бічними гідрофобними ланцюгами, досліджена кінетику процесу модифікації. ІЧ-спектральним аналізом та результатами досліджень складових поверхневої енергії плівок модифікованих кополімерів підтверджено їх будову. Проведено інкапсулювання лавандової ефірної олії модифікованим кополімером із застосуванням екстракційно-коацерваційного методу інкапсулювання. Одержано МК чітко сферичної форми, що не утворюють агломерати. Досліджена залежність колоїдно-хімічних властивостей синтезованих МК від параметрів процесу. Показано, що збільшення швидкості диспергування приводить до зменшення середньочислового, середньомасового розміру МК та збільшення коефіцієнта полідисперсності, у той час, як підвищення температури і зменшення рН-розчину – до формування МК більшого розміру.

1. Janiszewska E. The influence of powder morphology on the effect of rosemary aroma microencapsulation during spray drying / E. Janiszewska, D. Witrowa-Rajchert // *International Journal of Food Science & Technology*. – 2009. – Vol.44, Iss. 12. – P. 2438–2444. 2. Пат. 2305473 РФ, МПК A23P1/04, A23L1/22. Способ микрокапсулирования вкусоароматических веществ и вкусоароматический продукт, полученный этим способом / авторы: Австриевских А. Н., Цибизов Ю. Н.; патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью “Артлайф”. – Заявл. 07.03.2006; опубл. 10.09.2007. 3. Casey J. Galvin Applications of surface-grafted macromolecules derived from post-polymerization modification reactions / Casey J. Galvin, Jan Genzer // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 37. – PP. 871–906. 4. Oduola K. Synthesis and initiating properties of nitrogen-containing peroxide oligomers / K. Oduola, V. Tokarev, V. Donchak, [et al.] // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2002. – №3. – С. 103–108. 5. Шевчук О.М. Формування тонких шарів пероксидних макроінісурфів на поверхнях різної природи / О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, С.В. Токарев та ін. // *Вісник НУ “Львівська політехніка”*. – 2011. – № 700. – С. 382–386. 6. Пат. 88858 Україна, МПК9 B01J 13/02, B01J 13/06, A61K 9/50, C08F 22/00. Спосіб мікрокапсулювання вуглеводнів / винахідники: Сердюк В.О., Шевчук О.М., Токарев В.С.; власник: Національний університет “Львівська політехніка”. – № a200907310; заявл. 13.07.2009; опубл. 25.11.2009, Бюл. №22. 7. Сердюк В.О. Інкапсулювання лаврової ефірної олії екстракційно-коацерваційним методом / В.О. Сердюк, С.Г. Борова, Т.П. Коваленко, О.М. Шевчук, В.С. Токарев // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2013. – № 761. – С. 377–382.