

УДК 541.64; 541.183; 541.184; 678.0

В.О. Сердюк, С.Г. Борова, Т.П. Коваленко, О.М. Шевчук, В.С. Токарев
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МІКРОКАПСУЛЮВАННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ЕКСТРАКЦІЙНО-КОАЦЕРВАЦІЙНИМ МЕТОДОМ

© Сердюк В.О., Борова С.Г., Коваленко Т.П., Шевчук О.М., Токарев В.С., 2013

Одержано полімерні мікрокапсули на основі синтезованого гетерофункціонального тетраполімеру як оболонкотвірний матеріал, що містять інкапсульовану лаврову ефірну олію із застосуванням розробленого екстракційно-коацерваційного методу мікрокапсулювання. Досліджено вплив параметрів процесу на кінцевий розмір мікрокапсул та ефективність інкапсулювання лаврової ефірної олії.

Ключові слова: гетерофункціональний тетраполімер, мікрокапсула, інкапсулювання, лаврова ефірна олія.

The formation of polymer microcapsules containing encapsulated laurel essential oil on the basis of synthesized heterofunctional tetrapolymer as shell-building material using the developed “extraction-coacervation” method of encapsulation was performed. The effect of process parameters on the final size of microcapsules and efficiency of laurel essential oil encapsulation was determined.

Key words: heterofunctional tetrapolymer, microcapsule, encapsulation, laurel essential oil.

Постановка проблеми. Ароматичні речовини складаються з великої кількості летких і пахучих органічних молекул. Більшість з них знаходяться у газовому або рідкому стані, але є і деякі тверді речовини, що мають яскраво виражений запах (наприклад, ванілін і ментол). Загалом, ароматичні молекули характеризуються низькою молекулярною масою (часто в межах 100–250) і можуть бути класифіковані так: вуглеводні, спирти, альдегіди, кетони, складні ефіри, кислоти тощо. Типовими прикладами ароматичних сполук є лімонен, ментол, гераніол, ванілін, бензальдегід, цинеол тощо.

Вивільнення ароматичної сполуки з наповненого продукту, або з вихідної речовини регулюється як термодинамічними, так і кінетичними параметрами, які залежать від характеристик ароматичної речовини, від складу та фізичного стану основного матеріалу. Ці параметри визначають стійкість ароматичних сполук та їх здатність до масообміну між різними фазами [1]. Отже, правильний вибір мікроструктури продуктів на основі ароматичних речовин дає змогу контролювати швидкість вивільнення аромату.

Інкапсуляція може бути одним з інструментів для вирішення проблем зберігання та контрольованого вивільнення ароматичних сполук [2]. Можливі переваги від інкапсулювання ароматичних речовин є такими [3]:

- простота оброблення;
- підвищена стабільність кінцевого продукту і під час оброблення;
- покращена безпека у разі зберігання та використання;
- регульовані властивості продукту (розмір частинок, структура, здатність до диспергування в олії або у воді);
- контрольоване вивільнення ароматичної речовини.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На сьогодні приблизно 80–90 % інкапсулювання ароматичних речовин здійснено за допомогою розпилення-сушіння [4], 5–10 % отримують розпиленням-охолодженням, 2–3 % отримують за допомогою екструзії розплаву і 2 % отримують інжекцією розплаву. Інші типи інкапсулювання становлять менше 1 %.

Одними з перспективних методів інкапсулювання гідрофобних ароматичних речовин нині є **метод видалення розчинника під час емульгування розчину і метод розділення органічної фази (коацервація у дисперсній фазі).**

Однак ці методи мають поряд з перевагами і низку недоліків. У першому разі швидкість видалення розчинника впливає на основні характеристики мікросфер – швидке видалення призводить до формування пористих структур на поверхні мікросфер і до затверднення полімерів у безформному стані. Видалення розчинника екстракційним методом є швидшим (зазвичай триває менше 30 хвилин), ніж процес випаровування і, отже, сформовані мікросфери вищезгаданим методом є пористішими й безформними [5]. Розчинники, що використовуються у мікрокапсулюванні методом емульсійного видалення розчинника, особливо такі, що містять хлор (дихлорметан, хлороформ) можуть залишатись у мікросферах у вигляді домішок. Заміна токсичних розчинників, що містять хлор, на менш токсичні, такі як етилацетат (ЕАЦ), суміш ЕАЦ/ацетон, або етилформіат є перспективним напрямом [6].

Коацервація відбувається завдяки зменшенню розчинності полімерів, розчинених в органічному розчиннику, в результаті зміни температури або додавання третього компонента – коацерваційної речовини, яка взаємодіє з органічним розчинником, але не з полімером [7]. У процесі коацервації фазова рівновага не досягається. Тому склад і параметри процесу мають значний вплив на кінетику всього процесу і, врешті, на характеристики мікросфер. Крім того, крапельки коацервату є зазвичай липкими і злипаються перед завершенням процесу розділу фаз або перед отвердженням. Тобто ця система має тенденцію до формування агломератів [8].

Нами було розроблено новий метод – “екстракційно-коацерваційний” метод мікрокапсулювання [9], що фактично об’єднує перелічені вище перспективні методи мікрокапсулювання і дає змогу позбавитись названих недоліків. З одного боку, використання розчинника ЕАЦ, що дає змогу виділення його екстракцією під час диспергування, є характерним для методу видалення розчинника під час емульгування розчину. А з іншого боку – застосування гетерофункціонального тетраполімеру як коацерваційної речовини і як основного оболонко-твірного матеріалу – притаманне методу **розділення органічної фази (коацервація у дисперсній фазі).**

Мета роботи. Роботу зосереджено на дослідженні процесу мікрокапсулювання лаврової ефірної олії розробленим “екстракційно-коацерваційним” методом та встановленню залежності розміру мікрокапсул (МК) та ефективності мікрокапсулювання від параметрів процесу, зокрема, швидкості диспергування.

Експериментальна частина. У роботі використано такі матеріали: синтезований гетерофункціональний тетраполімер АБСМ – кополімер акрилонітрилу (АН), бутилметакрилату (БМА), стирену (СТ) та малеїнового ангідриду (МА), склад та властивості якого подані в табл. 1; ПВС марки POVAL JP-18; ЕАЦ марки “ч”; лаврова ефірна олія (ЛЕО); дистильована вода.

Розмір частинок визначали за допомогою оптичного мікроскопу “JENAVAL” Carl Zeiss. За результатами статистичної обробки вимірів зображень 400–500 частинок розраховано середньочисельний (d_n) і середньо-масовий (d_w) розмір, коефіцієнт полідисперсності (k_p) і побудовано криві розподілу МК за розмірами.

Таблиця 1

Склад і властивості тетраполімеру АБСМ

Склад кополімеру, % моль				[η] в ацетоні, дл·г ⁻¹	M _n	M _w	Коефіцієнт полідисперсності (M _w / M _n)	ρ , кг/м ³	T _с , К
АН	БМА	СТ	МА						
50,2	27,9	14,3	7,6	0,31	28602	53013	1,85	1094±3	356±1

Визначення кількості інкапсульованої ЛЕО проводили за термогравіметричним аналізом МК, на дериватографі Q-1500 системи “Паулік-Паулік Ердей” у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5 К/хв в атмосфері повітря. Еталоном слугував оксид алюмінію.

Концентрацію ЛЕО в МК визначали за втратою маси зразків МК з інкапсульованою ЛЕО в діапазоні температур, за якого (за результатами термогравіметричного аналізу) відбувається випаровування чистої ЛЕО.

$$C_{\text{ЛЕО}} = \frac{\Delta m_{t_1+t_2}}{m_{\text{пр.}}}, \quad (1)$$

де $C_{\text{ЛЕО}}$ – концентрація лаврової ефірної олії, мас. частки; $\Delta m_{t_1+t_2}$ – втрата маси на ділянці випаровування ЛЕО, г; $m_{\text{пр.}}$ – маса проби МК, г.

Ефективність мікрокапсулювання ЛЕО визначали за формулою:

$$E = \frac{C_{\text{ЛЕО}}}{C_{\text{ЛЕО (теор.)}}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

де E – ефективність інкапсулювання ЛЕО, %; $C_{\text{ЛЕО (теор.)}}$ – концентрація ЛЕО у приготовленому органічному розчині на полімер, для інкапсулювання (становить 0,233 мас. частки).

Розроблений “екстракційно-коацерваційний” метод мікрокапсулювання передбачає приготування окрем:

- водного розчину стабілізуючої системи (1 %-й розчин ПВС у насиченому водному розчині ЕАЦ);
- олеофази (12 % розчин тетраполімеру АБСМ у ЕАЦ, до якого додавали ЛЕО в кількості 30 % на тетраполімер).

Розчини водної і органічної фаз змішували і диспергували з утворенням дисперсії типу “олія у воді”. Диспергування і формування мікрокапсул здійснювали за температури 298 К при різних швидкостях перемішування і при постійних співвідношеннях фаз [розчин полімеру] : [водна фаза] = 1:15. Після формування дисперсії до системи повільно додавали воду для екстракції ЕАЦ з крапель органічної фази. В результаті екстракції органічного розчинника та фазового розділення полімер-органічний розчинник краплі органічної фази поступово перетворювалися на мікрокапсули сферичної форми з твердою полімерною оболонкою з інкапсульованою ЛЕО. Надалі МК концентрували, промивали додатковою порцією води і перевантажували в ампулу. Зразки МК прогрівали під час перемішування у герметично запаяній ампулі протягом 15 хв за температури 363 К, охолоджували, фільтрували через капронове сито (діаметр пор 20 мкм) і висушували за кімнатної температури.

Результати та обговорення. Як бачимо з рис. 1, в результаті мікрокапсулювання ароматичної олії запропонованим методом отримують мікрокапсули строго сферичної форми, причому агломерації частинок не спостерігається.

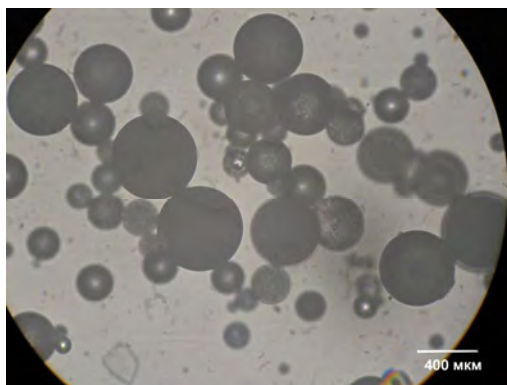


Рис. 1. Мікрофотографія МК з інкапсульованою лавровою ефірною олією (зразок № 1)

У табл. 2 наведено результати досліджень залежності колоїдно-хімічних властивостей синтезованих МК від параметрів процесу після додаткового прогріву за температури 363 К. Збільшення швидкості диспергування, як і очікувалось, приводить до зменшення середньочисельного та середньомасового діаметрів МК, а також коефіцієнту полідисперсності. Це, очевидно, пояснюється зменшенням розміру частинок на стадії формування дисперсії в результаті збільшення інтенсивності перемішування.

Таблиця 2

Умови формування та характеристики МК сформованих після додаткової обробки

№ зразка з/п	Співвідношення фаз [розч. пол]: [водна фаза]	Швидк. дисперг., об/хв	Середньо-чисельний діаметр МК (d_n), мкм	Середньомасовий діаметр МК (d_w), мкм	k_p
1	1:15	450	82,5	145,2	1,76
2		500	70,0	117,6	1,68
3		600	65,0	103,4	1,59
4		700	57,1	75,4	1,32

У роботі здійснено комплексний термогравіметричний аналіз чистої ЛЕО і оболонкотвірного гетерофункціонального тетраполімеру АБСМ (рис. 2). Бачимо, що для чистої ЛЕО є характерна ділянка втрати маси (ділянка випаровування) у межах температури 364–502 К, а для тетраполімеру – ділянка зі значеннями 504–688 К, що пов'язано з деградацією полімеру.

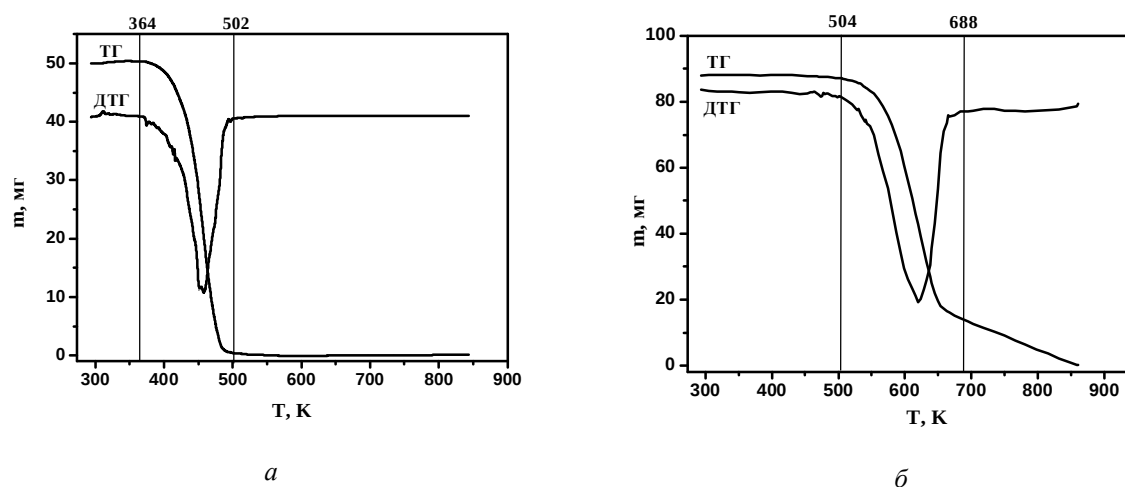


Рис. 2. Результати термогравіметричного аналізу:

а – чистої ЛЕО; *б* – оболонкотвірного гетерофункціонального тетраполімеру АБСМ

Визначені температурні ділянки обох компонентів, що становлять ядро та оболонку МК, не накладаються, що своєю чергою дало змогу здійснити низку досліджень із застосуванням термогравіметричного аналізу для визначення кількості інкапсульованої ЛЕО в МК, сформованих на основі тетраполімеру АБСМ. На рис. 3 подано результати термогравіметричного аналізу МК (зразок № 1). Подібний вигляд кривих мають і проаналізовані зразки МК № 2-4. Як бачимо, на дериватограмі наявні ділянки втрати маси, характерні як для чистої ЛЕО, так і для тетраполімеру. Вищевизначені температурні ділянки насправді не накладаються, хоча ділянка, що свідчить про наявності ЛЕО у складі МК, дещо розтягнута, що може бути пояснено сповільненим часом вивільнення інкапсульованої ЛЕО з МК.

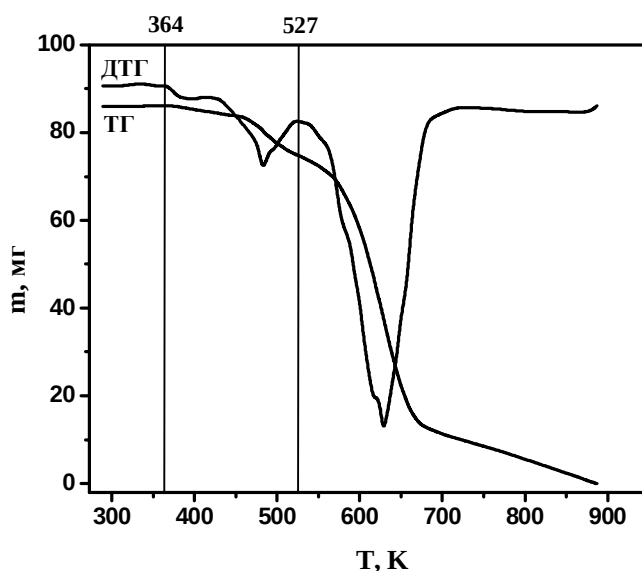


Рис. 3. Термогравіметричний аналіз МК (зразок № 1)

Використовуючи отримані результати термогравіметричного аналізу для МК дослідів № 1-4, визначено їх вміст у досліджуваних зразках, а також ефективність інкапсулювання. Результати обрахунків наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Залежність вмісту ЛЕО в МК та ефективності капсулювання
від швидкості диспергування**

№ зразка МК з/п	Швидк. дисперг., об/хв	$C_{\text{ЛЕО}}$, мас. частки	E , %
1	450	0,132	56,7
2	500	0,128	54,9
3	600	0,117	50,2
4	700	0,110	47,2

Як бачимо з табл. 3, ефективність капсулювання зменшується з ростом швидкості диспергування. Як вже вказувалось, у цьому разі зменшується розмір МК і, відповідно, за однакових концентрацій реагентів зростає загальна площа поверхні. В результаті зменшується товщина полімерної оболонки, що призводить до швидшої втрати легкої інкапсульованої речовини порівняно з МК більшого розміру.

Висновки. Отже, в роботі досліджено формування МК з інкапсульованою лавровою ефірною олією із застосуванням розробленого “екстракційно-коацерваційного” методу мікрокапсулювання. Одержано МК строго сферичної форми, що не утворюють агломерати. Досліджено залежність

колоїдно-хімічних властивостей синтезованих МК від параметрів процесу. Показано, що збільшення швидкості диспергування призводить до зменшення середньо-чисельного, середньомасового розміру МК та зменшення коефіцієнту полідисперсності. Водночас, ефективність капсулювання зменшується зі збільшенням швидкості диспергування. Одержані значення ефективності капсулювання є достатньо високими, що свідчить про перспективність застосування розробленого методу для інкапсулювання ароматичних гідрофобних речовин.

1. De Roos K.B. *Effect of texture and microstructure on flavor retention and release* // *Int. Dairy J.* – 2003. – Vol. 13, Iss. 8. – P. 593–605. 2. Porzio M.A. *Flavor delivery and product development* // *Food Technol.* – 2007. – Vol. 61, No. 1. – P. 22–29. 3. Angelich A. *Encapsulation technology* // *Manuf Confectioner.* – 2005. – Vol. 85, No. 10. – P. 51–55. 4. Porzio M. *Flavor Encapsulation: Spray Drying* // *Perfumer Flavorist.* – 2007. – Vol. 32, No. 11. – P. 34–39. 5. Arshady R. *Preparation of biodegradable microspheres and microcapsules: 2. Polylactides and related polyesters* // *J. Contr. Rel.* – 1991. – Vol. 17, Iss. 1. – P. 1–21. 6. Walter F., Scholl I., Untermayr E. *Functionalisation of allergen-loaded microspheres with wheat germ agglutinin for targeting enterocytes* // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2004. – Vol. 315, Iss. 2. – P. 281–287. 7. Mallarde D., Boutignon F., Moine F. *PLGA-PEG microspheres of tetracycline: influence of polymer type on microsphere characteristics and on tetracycline in vitro release* // *Int. J. Pharm.* – 2003. – Vol. 261, Iss. 1–2. – P. 69–80. 8. Nihant N., Grandfils C., Jerome R., Teyssie P. *Microencapsulation by coacervation of poly(lactide-co-glycolide) IV. Effect of the processing parameters on coacervation and encapsulation* // *J. Contr. Rel.* – 1995. – Vol. 35, Iss. 2–3. – P. 117–125. 9. Пат. 88858 України, МПК9 B01J 13/02, B01J 13/06, A61K 9/50, C08F 22/00. Спосіб мікрокапсулювання вуглеводнів / Сердюк В.О., Шевчук О.М., Токарев В.С.; Національний університет “Львівська політехніка”. – № а200907310; заявл. 13.07.2009; опубл. 25.11.2009, Бюл. №22.