

SAT-LB-P-2-CT(R)-06

A STRATEGY, BASED ON A COMBINATION OF DIRECT AND INDIRECT METHODS FOR IMMOBILIZATION OF NATURAL COMPOUNDS ON BIOPOLYMERS

Assist. Prof. Stanislav Bayryamov, PhD

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms, Machines, Logistic and Chemical Technologies,

“Angel Kanchev” University of Ruse

Phone: +359 82 888 228; +359 82 888 459

E-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

Abstract: *Many substances (e.g. antibacterial and aromatic) are used in the modern textile industry in order to prevent the development of pathogenic microorganisms on the textile fabric and the human body, as well as to preserve the aroma for a long time. In order to provide greater resistance of the substances to the fibrillar biopolymers forming the textile, the immobilization process is used. Different strategic decisions are possible to implement the immobilization process - by direct immobilization; by previously microencapsulation of the substance or a combination of both methods to supplement efficacy. Unfortunately, in direct immobilization, especially when it is purely physical, much of the material is lost over time. To preserve the action of the substance for an even longer time, the microencapsulation process is used. However, microencapsulation does not retain the substance for too long on the textile, because of the inefficiency of the microencapsulation process itself due to loss of core material, to the capsule in some cases, and also if the capsule is integrated into the fiber on a purely physical basis. For this reason, the author chooses a combination of direct and indirect immobilization of the substance onto the biopolymer filament fiber using a chemical method via a linker, hoping thus to increase the retention time of the incorporated substance on the fabric textile. This paper represents the original strategy, based on combining a direct and indirect method for immobilization of natural compounds on biopolymers.*

Keywords: *Biopolymers, Textiles, Fragrances, Microencapsulation, Immobilization, Natural Compounds, Oils.*

ВЪВЕДЕНИЕ

В съвременната текстилна индустрия се използват много вещества (например както антибактериални, така и ароматични), с цел - от една страна да се предотврати развитието на болестотворни микроорганизми върху тъканта на текстилното изделие и човешкото тяло, а от друга - да се запази ароматът за по-дълго време. За да се осигури по-голяма устойчивост на веществата върху нишковидните биополимери, изграждащи текстилното изделие, се използва процесът имобилизиране “обездвижване”.

Възможни са различни стратегически решения за осъществяване на имобилизационния процес - директно имобилизиране; имобилизиране чрез предварително микрокапсулиране на веществото или комбинация на двата метода с цел допълване на ефикасността. За съжаление, при директното имобилизиране, особено когато то е чисто физично т.е. само дължащо се на адхезионни взаимодействия, се губи голяма част от материала с течение на времето. За запазване действието на веществото за още по-продължително време, се използва процесът на микрокапсулиране. Микрокапсулирането обаче също не запазва веществото за много дълго време върху тъканта, поради неефикасността на самия процес на микрокапсулиране, поради загуба на сърцевинен материал, на капсулата в някои случаи, а също така и ако самата капсула е интегрирана във влакното на чисто физичен (адхезионни сили) и физикохимичен принцип (с помощта на междумолекулни взаимодействия). Поради тази причина авторът избира комбинация между директното и индиректното имобилизиране на веществото върху биополимерното нишковидно влакно, използвайки химичен метод чрез линкер, надявайки се по този начин да увеличи времето на запазване на вграденото вещество върху текстилното изделие.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Биополимерите заемат най-важно място в живата природа, тъй като без тяхното съществуване, животът на Земята би бил немислим. Например, непериодично повтарящите се (апериодичните) хетеробиополимери (ДНК, РНК, белтъци) играят основна роля в съхраняването, преноса, предаването и експресирането на генетичната информация, създаваща видовото разнообразие, както и уникалната идентичност на всеки организъм. От друга страна хомополимерите и периодичните хетерополимери (въглехидрати) играят структурна роля при растенията и микроорганизмите и служат като храна за животните и човека, а апериодичните хетерополимери определят видовата и индивидуалната специфичност (антигенни детерминанти) на всеки организъм.

Веществата с фитохимичен произход намират огромно приложение в традиционната дравна (лекуването с билки) и съвременна медицина (хомеопатия), фармацевцията (производство на лекарства по фитохимичен път), козметиката (кремове и мазила с растителни екстракти) и хранителната индустрия (основни хранителни компоненти, както и хранителни добавки).

Имобилизирането на вещества върху матрици (подложки) намира широко приложение в последните 30-40 години, като една от основните му цели е запазването на активността на имобилизирания компонент за продължителен период от време.

Вграждането на различни вещества, както получени от природни източници, така и изкуствено синтезирани, върху нишковидни полимери е процес с многостранни приложни аспекти. Имобилизирането на компоненти с антисептични или органолептични свойства, върху различни природни, полусинтетични и изкуствено получени полимерни влакна получава все по-голямо потребителско търсене. Процесът цели от една страна запазване на базовите свойства на влакното, а от друга - придобиване на полезни ефекти за продължителен период, при който обработеният материал ще издържи във времето на различни битови третириания.

Например, имобилизирането на компоненти с антибактериални свойства, върху различни природни, полусинтетични и изкуствено получени полимерни влакна набира все по-голяма скорост в последното десетилетие. Това цели от една страна запазване на свойствата на влакното, а от друга - антибактериален ефект за продължителен период, който да издържи на различните третириания на влакното във времето.

Както беше споменато по-горе, мобилизирането може да бъде директно или чрез предварително микрокапулиране на веществото (Cheng, S. Y., Yuen, C. W. M., Kan, C. W., Cheuk, K. K. L., 2008; Thies, C., 2000; Yusop, F. H. M., Manaf, S. F. A., Hamzah, F., 2017; Aloys, H., Korma, S. A., Tuyishime, M. A., Chantal, N., Abdelmoneim, H. Ali, Abed, S. M., Pdephonse, H., 2016). Прилагането на всеки от начините поотделно, както и тяхната комбинация с цел допълване, ще бъдат трите основни стратегии в дългосрочен план.

От своя страна, съществуват три различни начина за директно имобилизиране на биологично активни вещества, основаващи се както на технологията на имобилизиране, така и на природата на взаимодействието между имобилизираното вещество и матрицата, (подложката):

- (1) Физичен (механичен), основаващ се на адхезионен принцип;
- (2) Физикохимичен, дължащ се на йонни връзки, водородни връзки или слаби между-молекулни (сили на Ван-дер-Ваалс) взаимодействия между адсорбтива или адсорбата (имобилизираното вещество) и адсорбента (нишковидния полимер);
- (3) Химичен - чрез образуване на ковалентни химични връзки между матрицата и вграждащото се вещество.

Химичният начин за вграждане на веществата се явява като най-здравия, сравнен с останалите два, поради здравината на ковалентните връзки между имобилизираното вещество и полимерното влакно, като при него се използва фиксиращ/омрежващ агент, подобно на такъв, прилаган за фиксиране на багрилата в текстилната промишленост (Booth, G., 2000; Dawson, T., 2011).

Именно използването на химичния начин за имобилизиране на природни продукти с

фитохимичен произход върху биополимери, ще бъде една от основните насоки за по-нататъшните изследвания, като ще се акцентира върху усъвършенстването на методиката за вграждане на известни природни съединения с цел - спестяване на средства и време (съкращаване на етапи) от една страна, както и внедряването (вмъкването) чрез имобилизиране на екологично чисти продукти с фитохимичен произход, а не синтетично получени такива - от друга.

Например, директното и индиректно (чрез предварително микрокапсулиране) химично имобилизиране на фитохимични продукти върху влакното може да стане по същия начин, както се осъществява химичната реакция между целулозата и сяровъглерода (Wheeler, E., 1928) в момента на получаване на влакното "вискоза" (Bartell, F. E. & Cowling, H., 1942).

На базата на разгледаното по-горе, може да се направи изводът, че са възможни три различни генерални стратегически решения за осъществяване на имобилизационния процес - директно имобилизиране; чрез предварително микрокапсулиране на веществото; комбинация на двата метода с цел допълване на ефикасността, което е акцент на тази работа и е основната стратегия за по-нататъшните изследвания. Тук ще бъдат разгледани и трите начина, като ще се направи сравнение на ефикасността им. На базата на сравнението ще се акцентира на третия начин, а именно на комбинацията на първите два метода: **директното имобилизиране** и имобилизирането чрез предварително микрокапсулиране на веществото (Rodrigues, S.N., Martins, I.M., Fernandes, I.P., Gomes, P.B., Mata, V.G., Barreiro, M.F., Rodrigues, A.E., 2009), като на тази основа ще бъде изработена конкретна стратегия, позволяваща от една страна запазване на веществото върху полимерното влакно за по-дълъг период от време, а от друга - спестяване чрез минимални загуби на сърцевинен материал, както и съкращаване на етапи и време, явяващи се едни от основните фактори в съвременния индустриален процес.

Директно имобилизиране

Към 50 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло или 4%-ен алкохолен разтвор на лавандулово масло, се добавят внимателно 50 ml 45 %-ен разтвор на формалин, след което със сместа се накисва памучната тъкан, която престоява в разтвора за 12 часа. След престояване на тъканта, тя се изважда от разтвора и се промива 2-3 пъти с дестилирана вода.

Микрокапсулиране и имобилизиране на микрокапсулите върху биополимерното влакно

Микрокапсулиране чрез проста коацервация, използвайки желатин като обвивен материал

Приложен е методът на Nachiappan, S. и Lakshmikantha, C. B. с някои наши модификации (Nachiappan, S. и Lakshmikantha, C. B. 2009)

Пример за опитна постановка: 15 грама желатин се разтварят в 1000 ml дестилирана вода при температура 45°C. Полученият разтвор се разбърква при 650 об./мин. за 45 минути, като през това време се поддържа постоянна температура от 45°C. След това се добавят 60 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло или 4%-ен алкохолен разтвор на лавандулово масло, като разбъркването продължава за 1,5 часа при същите условия. След изтичане на времето разтворът се охлажда до стайна температура и към него, бавно на капки, при постоянно разбъркване на разтвора, се добавя ацетон до утаяване на микрокапсулите. Разтворът се отдекантира, а микрокапсулите се получават като течна дисперсия (суспензия).

С така получения разтвор се накисва тъкан, изградена от памук за около 4-5 часа при стайна температура. След това разтворът се нагрива до 40 °C, тъканта се изважда от разтвора и суши в сушилня при температура 55-60°C за 6 часа.

Микрокапсулиране чрез проста коацервация, използвайки желатин като обвивен материал и натриев сулфат като изсолващ агент

Пример за опитна постановка: 5 грама желатин се накисват в гореща дестилирана вода за 45 минути. След това накиснатият желатин се нагрива при температура 50°C и се разбърква при скорост на разбъркване 400 об./мин за 30 минути (поддържайки температура

50°C). След изтичане на времето към разтвора се добавят 10 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло или 4%-ен алкохолен разтвор на лавандулово масло. Сместа продължава да се разбърква при 400 об./мин за 35 минути при температура 50°C, след което се добавят бавно на капки 10 ml 20%-ен разтвор на Na₂SO₄ до фазовото разделяне на желатина и етеричното масло. Натриевият сулфат играе ролята на фазов индуктор, предизвикващ образуването на полимерната обвивка около сърцевинния материал (розовото или лавандуловото масло). Разбъркването продължава още 35 минути, след което температурата се понижава до 4 °C. По този начин постепенно се образува гел още по времето на разбъркването. След това при постоянно разбъркване се добавят 2 ml 30%-ен алкохолен разтвор на формалин, като разбъркването продължава още 15 минути. Образованите микрокапсули се отделят и се съхраняват в хладилник при 4 °C до използването му. С така получения разтвор се накисва памучна тъкан, изградена от целулоза за около 4-5 часа при стайна температура. След това разтворът се нагрива до 40 °C, тъканта се изважда от разтвора и суши в сушилня при температура 55-60°C за 6 часа.

Микрокапсулиране чрез комплексна коацервация, използвайки желатин и натриев алгинат като обвивен материал

Пример за опитна постановка: 5 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло или 4%-ен алкохолен разтвор на лавандулово масло се добавят към 150 ml 7%-ни разтвор на желатин и натриев алгинат. Долива се дестилирана вода до обем 200 ml, като сместа се разбърква при 45°C. След това към сместа се добавя CH₃COOH до рН 4,0-4,5 и разтворът се охлажда до 4°C с цел - коацервация на системата желатин и натриев алгинат. Добавят се 25-30 ml 45 %-ен разтвор на формалин, след което сместа престоява за 12 часа. След престояване на съдържанието, към него се добавят 25 ml 5%-ен СМС, след което рН на сместа се покачва до рН 9 чрез добавяне на разтвор на NaOH. След алкализирание на средата, тя се нагрива до 45-50°C за един час, което позволява разделянето на микрокапсулите, които се промиват и съхраняват на студено до неговото използване. С така получения разтвор се накисва памучната тъкан и по-нататък се процедира по същия начин, както при по-горните експерименти.

Стратегия, базираща се на комбинация между директното и индиректното имобилизиране на веществото върху биополимерното нишковидно влакно.

Примерна постановка: 15 грама желатин се разтварят в 1000 ml дестилирана вода при температура 45°C. Полученият разтвор се разбърква при 650 об./мин. за 45 минути, като през това време се поддържа постоянна температура от 45°C. След това се добавят 60 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло или 4%-ен алкохолен разтвор на лавандулово масло, като разбъркването продължава за 1,5 часа при същите условия. След изтичане на времето разтворът се охлажда до стайна температура, при постоянно разбъркване се добавят 2 ml 30%-ен алкохолен разтвор на формалин, като разбъркването продължава още 15 минути и с така получения разтвор се накисва тъкан, изградена от памук за около 4-5 часа при стайна температура. След това разтворът се нагрива до 40 °C, тъканта се изважда от разтвора и суши в сушилня при температура 55-60°C за 6 часа.

3б. Примерна постановка: 5 грама желатин се накисват в гореща дестилирана вода за 45 минути. След това накиснатият желатин се нагрива при температура 50°C и се разбърква при скорост на разбъркване 400 об./мин за 30 минути (поддържайки температура 50°C). След изтичане на времето към разтвора се добавят 10 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло или 4%-ен алкохолен разтвор на лавандулово масло. Сместа продължава да се разбърква при 400 об./мин за 35 минути при температура 50°C, след което се добавят бавно на капки 10 ml 20%-ен разтвор на Na₂SO₄ до фазовото разделяне на желатина и етеричното масло. Натриевият сулфат играе ролята на фазов индуктор, предизвикващ образуването на полимерната обвивка около сърцевинния материал (розовото или лавандуловото масло). Разбъркването продължава още 35 минути, след което температурата се понижава до 4 °C. По този начин постепенно се образува гел още по времето на разбъркването. След това при постоянно разбъркване се добавят 2 ml 30%-ен алкохолен разтвор на формалин, като

разбъркването продължава още 15 минути. По този начин се образуват микрокапсулите и с получения разтвор директно се накисва памучна тъкан, изградена от целулоза за около 4-5 часа при стайна температура. След това разтворът се нагрява до 40 °С, тъканта се изважда от разтвора и суши в сушилни при температура 55-60°C за 6 часа.

Зв. Примерна постановка: 5 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло или 4%-ен алкохолен разтвор на лавандулово масло се добавят към 150 ml 7%-ни разтвор на желатин и натриев алгинат. Долива се дестилирана вода до обем 200 ml, като сместа се разбърква при 45°C. След това към сместа се добавя CH_3COOH до рН 4,0-4,5 и разтворът се охлажда до 4°C с цел - коацервация на системата желатин и натриев алгинат. Добавят се 25-30 ml 45 %-ен разтвор на формалин, след което сместа престоява за 12 часа. След престояване на съдържанието, към него се добавят 25 ml 5%-ен СМС, след което рН на сместа се покачва до рН 9 чрез добавяне на разтвор на NaOH. След алкализирание на средата, с нея се накисва памучната тъкан и по-нататък се процедира по същия начин, както при по-горните експерименти.

ИЗВОДИ

Имобилизирането на природни и синтетични вещества, имащи както ароматични, така и антибактериални свойства се явява като едно от актуалните направления в съвременната текстилна индустрия. Това се осъществява по две причини: а) от една страна да се осигури необходимия антибактериален или ароматичен ефект; б) от друга - този ефект да се задържи с течение на времето, издържайки на огромния брой третириания на полимерното влакно, изграждащо текстилното изделие. Директното имобилизиране, базиращо се на чисто физични (адхезионни) взаимодействия не позволява веществото да се задържи дълго време върху влакното. Това провокира прилагането на друга стратегия, основаваща се на предварително микрокапсулиране на веществото, последващо от имобилизиране на получената микрокапсула с капсулирания продукт. По този начин би се позволило от една страна да се освобождава периодично веществото и да се реализира неговото действие, а от друга - да се задържи по-дълго време върху нишковидния биополимер. Силите, които действат между микрокапсулите и полимерното влакно са много по-големи и са на базата на физико-химични взаимодействия. Въпреки всичко, микрокапсулирането не може да гарантира напълно запазване на веществото, а също така в резултат на процеса на микрокапсулиране част от сърцевинния материал се губи, поради непълната ефективност на процеса. Това провокира използването на нова стратегия от автора, комбинираща директното имобилизиране, както и имобилизирането чрез предварително микрокапсулиране. По този начин би се позволило некапсулираното вещество да не се губи, а да бъде използвано за директно имобилизиране заедно с микрокапсулата, което би могло да стане по химичен начин с помощта на линкер, образуваш стабилен ковалентна връзка, свързваща имобилизираното вещество, както и микрокапсулата с него. Благодарение на химичното свързване и на двете форми на продукта (капсулиран и некапсулиран) би се позволило стабилно задържане на веществото върху полимерното влакно на текстилното изделие, осигуряващо запазване на съединението и издържане на влакното по отношение на големия брой третириания.

REFERENCES

- Rodrigues, S.N., Martins, I.M., Fernandes, I.P., Gomes, P.B., Mata, V.G., Barreiro, M.F., Rodrigues, A.E. (2009). Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application *Chemical Engineering Journal*, 149, 463-472
- Cheng, S. Y., Yuen, C. W. M., Kan, C. W., Cheuk, K. K. L. (2008). Development of cosmetic textiles using microencapsulation technology. *Res. J. Text. Appar.* 12, 41-51.
- Thies, C. (2000). Microencapsulation. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley & Sons, Inc.
- Booth, G. (2000). *Dyes, General Survey*. Wiley-VCH.

Yusop, F. H. M., Manaf, S. F. A., Hamzah, F. (2017). Preservation of Bioactive Compound via Microencapsulation. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 19, 50-56.

Dawson, Tim (2011). Progress towards a greener textile industry. *Coloration Technology*, 128, 1-8.

Nachiappan, S. и Lakshmikantha, C. B. (2009) *Int. Journ. of Appl. Sci.*, (IJAS).

Aloys, H., Korma, S. A., Tuyishime, M. A., Chantal, N., Abdelmoneim, H. Ali, Abed, S. M., Ildephonse, H. (2016). Microencapsulation by Complex Coacervation: Methods, Techniques, Benefits, and Applications - A Review. *American Journal of Food Science and Nutrition Research*, 3(6), 188-192.

Wheeler, E. (1928). *The Manufacture of Artificial Silk With Special Reference to the Viscose Process*. New York: D. Van Nostrand company.

Bartell, F. E., Cowling, H. (1942). "Depolymerisation of Cellulose in Viscose Production". *Industrial & Engineering Chemistry*. 34 (5), 607-612.