

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Sandra
Mačiulytė

Poliuretankarbamidinių mikrokapsulių su imobilizuota maltogenine α -amilaze sintezė ir tyrimas

DAKTARO DISERTACIJA

Fiziniai mokslai,
Chemija [03 P]

VILNIUS 2018

Disertacija rengta 2012– 2018 metais Vilniaus universitete.

Mokslinė vadovė:

Prof. dr. Saulutė Budrienė [Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija,
03 P]

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Sandra
Mačiulytė

Synthesis and Investigation of Poly(urethane urea) Microcapsules with Immobilized Maltogenic α - Amylase

DOCTORAL DISSERTATION

Physical Sciences,
Chemistry [03 P]

VILNIUS 2018

This dissertation was written between 2012 and 2018 at Vilnius university.

Academic supervisor:

Prof. dr. Saulutė Budrienė [Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry,
03 P]

TURINYS

SANTRUMPOS	8
IVADAS	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1 Kapsuliavimo būdai.....	14
1.2 Kapsuliavimo efektyvumą lemiantys faktoriai ir įkapsuliuotų medžiagų pasišalinimo mechanizmai	26
1.3 Poliuretanų sintezei naudojami diizocianatai.	30
1.4 Polivinilalkoholis ir jo panaudojimas poliuretanų ir poliuretankarbamidų sintezei.....	33
1.5 Polivinilalkoholio, poliuretanų ir poliuretankarbamidų modifikavimas 3-aminopropiltrioksisilanu.....	35
1.6 Poliuretaninių, polikarbamidinių ir poliuretankarbamidinių kapsulių sintezė	39
1.7 Fermentai ir jų imobilizavimo būdai	46
1.8 Krakmolos ir jų skaidantys fermentai.....	49
1.9 Literatūros apžvalgos apibendrinimas	53
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	55
2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai.....	55
2.1.1 Polimerai	55
2.1.2 Neorganinės medžiagos.....	55
2.1.3 Organinės medžiagos	55
2.1.4 Tirpikliai.....	58
2.1.5 Fermentai.....	59
2.2 Ruošiami tirpalai	59
2.3 Darbo metodikos	60
2.3.1 Polivinilalkoholio modifikavimas 3-aminopropiltrioksisilanu..	60
2.3.2 Poliuretankarbamidinių mikroapsulių sintezė iš PVA ir HMDI vandens/tolueno emulsijoje	61
2.3.3 PUKMk sintezė iš PVA ir DI (HMDI, MDI arba TDI) vandens/butilacetato emulsijoje.....	61
2.3.4 PUKMk sintezė iš PVA, DI ir DA vandens/butilacetato emulsijoje	62
2.3.5 PUKMk sintezė iš APTES modifikuoto PVA ir HMDI vandens/butilacetato emulsijoje.....	63
2.3.6 MG imobilizavimas PUKMk po jų sintezės.....	63
2.3.7 MG imobilizavimas PUKMk sintezės metu.....	63
2.4 Analizės metodikos	64
2.4.1 Aminogrūpių kiekio nustatymas	64

2.4.2	Izocianatograpių kiekio nustatymas	64
2.4.3	Hidroksigrapių kiekio nustatymas.....	65
2.4.4	Redukuojančių cukrų kiekio nustatymas Neokuproino metodu...	65
2.4.5	Spektroskopinis PUKMk tyrimas.....	66
2.4.6	Elementinė PUKMk analizė	66
2.4.7	Silicio kiekio PUKMk nustatymas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu	66
2.4.8	Terminė PUKMk analizė.....	66
2.4.9	PUKMk dydžio ir paviršiaus morfologijos tyrimas	66
2.4.10	PUKMk paviršiaus ploto, bendro akučių tūrio ir jų dydžio pasiskirstymo nustatymas.....	67
2.4.11	PUKMk liofilizavimas	67
2.4.12	PUKMk apvalkalo išeiigos apskaičiavimas	67
2.5	MG aktyvumo ir stabilumo nustatymas	68
2.5.1	Pradinio MG tirpalo aktyvumo nustatymas.....	68
2.5.2	MG aktyvumo nustatymas ant IP	68
2.5.3	Imobilizuotos MG pasišalinimo nustatymas	68
2.5.4	Fermento pasišalinimo iš PUKMk skaičiavimas.....	69
2.5.5	Tirpios MG optimalios veikimo temperatūros įvertinimas	69
3.	REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	70
3.1	PUKMk iš PVA ir HMDI sintezė vandens/tolueno emulsijoje ir tyrimas	70
3.1.1	PUKMk sintezė iš PVA ir HMDI.....	71
3.1.2	PUKMk iš PVA ir HMDI sandaros tyrimas	76
3.1.3	PUKMk, gautų iš PVA ir HMDI, termogravimetrinė analizė	78
3.1.4	PUKMk, gautų iš PVA ir HMDI, aktyvumo ir paviršiaus morfologijos tyrimas	80
3.1.5	MG imobilizavimas PUKMk ir imobilizuotų preparatų tyrimas..	85
3.2	PUKMk sintezė ir tyrimas vandens/butilacetato emulsijoje, naudojant tris skirtingus diizocianatus	93
3.2.1	PVA ir skirtingų diizocianatų koncentracijos įtaka PUKMk sintzei.....	94
3.2.2	Temperatūros ir trukmės įtaka PUKMk sintzei	97
3.2.3	PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI, termogravimetrinė analizė .	104
3.2.4	Sintezės temperatūros ir trukmės įtaka PUKMk aktyvumui	107
3.2.5	MG imobilizavimo ir pasišalinimo iš PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI, tyrimas	109
3.3	PUKMk sintezė iš PVA ir diizocianatų bei diaminių mišinio ir tyrimas	115

3.3.1	PUKMk sintezė iš PVA ir DI bei DA mišinio	116
3.3.2	PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, termogravimetrinė analizė	120
3.3.3	PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, akytumo tyrimas	126
3.3.4	MG imobilizavimo ir pasišalinimo iš PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, tyrimas	128
3.4	PUKMk iš 3-aminopropiltrietoksisilano modifikuoto PVA ir HMDI sintezė ir tyrimas	136
3.4.1	PVA modifikavimas 3-aminopropiltrietoksisilano.....	137
3.4.2	PUKMk sintezė iš PVA/APTES ir HMDI	142
3.4.3	PUKMk, gautų iš PVA/APTES ir HMDI, termogravimetrinė analizė.....	148
3.4.4	PUKMk, gautų iš PVA/APTES ir HMDI, akytumo tyrimas.....	151
3.4.5	MG imobilizavimo ir pasišalinimo iš PUKMk, susintetintų iš PVA/APTES ir HMDI, tyrimas.....	155
	IŠVADOS	163
	LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	165
	PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS	186
	PADĖKA.....	188

SANTRUMPOS

AFM –	atominės jėgos mikroskopija
APTES –	3-aminopropiltrioksisilanas
a/v –	aliejaus/vandens emulsija
BET –	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i> (paviršiaus ploto nustatymo metodas)
BJH –	<i>Barret-Joyner-Halenda</i> (akučių dydžio ir tūrio nustatymo metodas)
BDA –	butandiaminas (butano-1,4-diaminas)
BMR –	branduolių magnetinis rezonansas
CDs –	ciklodekstrinas
DA –	diaminas
DBTDL –	dibutilalavodilauratas
DAHP –	diamoniovandenilio fosfatas
DETA –	dietilentriaminas
DF –	dispersinė fazė
DI –	diizocianatas
DMSO –	dimetilsulfoksidas
DNR –	deoksiribonukleorūgštis
DT –	dispersinė terpė
EDA –	etandiaminas (etano-1,2-diaminas)
FT-IR –	Furje infraraudonoji spektroskopija
HLB –	hidrofilinis-lipofilinis balansas
HMDI –	1,6-heksametilendiizocianatas (1,6-diizocianatoheksanas)
IE –	imobilizavimo efektyvumas
MG IE¹ –	imobilizavimo efektyvumas, MG imobilizavus po PUKMk sintezės
MG IE² –	imobilizavimo efektyvumas, MG imobilizavus PUKMk sintezės metu
IPDI –	izoforondiizocianatas (5-izocianato-1-(izocianatometil)-1,3,3-trimetilcikloheksanas)
IUPAC –	Tarptautinė grynosios ir taikomosios chemijos sąjunga
MDI –	4,4'-difenilmetandiizocianatas (1,1'-metilen-bis-(4-izocianato benzenas))
MG –	maltogeninė α -amilazė
PAM –	paviršinio aktyvumo medžiaga

PDA –	propandiaminas (propano-1,3-diaminas)
PK –	polikarbamidas
PUK –	poliuretankarbamidas
PUKMk –	poliuretankarbamidinės mikrokapsulės
PU –	poliuretanai
PVA –	polivinilalkoholis
PVA/APTES –	polivinilalkoholis, modifikuotas 3-aminopropiltrioksisisilanu
SA –	santykinis aktyvumas
SDS –	natrio dodecilsulfatas
SEM –	skenuojantis elektroninis mikroskopas (mikroskopija)
Span 80 –	sorbitanmonooleatas
Span 85 –	sorbitantrioleatas
Span 60 –	sorbitanmonostearatas
TDI –	2,4-toluendiizocianatas (2,4-diizocianato-1-metil-benzenas)
TEPA –	tetraetilenpentaminas
TGA –	termogravimetrinė analizė
THMA –	trihidroksimetilaminometanas
Tween 20 –	polietilenglikolio sorbitanmonolauratas
v/a –	vandens/aliejaus emulsija

ĮVADAS

Medžiagų kapsuliavimas pradėtas naudoti tik 1930, tačiau gamtoje šis procesas, kurio metu viena medžiaga nuo aplinkos poveikio apsaugoma kita medžiaga, egzistavo visada. Paprasčiausi jos pavyzdžiai galėtų būti kiaušinis ar augalų sėklos, o mikrodrydžių skalėje – ląstelė. Taigi, kas yra (mikro)kapsuliavimas šiuolaikiniame pasaulyje?

(Mikro)kapsuliavimas – tai procesas, kurio metu skystos, kietos ar dujinės medžiagos yra padengiamos polimerinės medžiagos sluoksniu (apvalkalu). Apvalkalinė medžiaga izoluoja viduje esančią pagrindinę medžiagą nuo agresyvios aplinkos poveikio, taip pat pailgina jos egzistavimo laiką, paslepia nepageidaujamas organoleptines savybes ar toksiškumą. Tinkamai parinkus apvalkalą sudarančią medžiagą ir kapsuliavimo būdą, kapsuliavimas neturi įtakos įkapsuliuotos medžiagos savybėms. Be to, šis procesas yra unikalus, nes suteikia galimybę skysčius paversti kietomis medžiagomis, pakeisti medžiagų koloidines ir paviršiaus savybes. Įkapsuliuotos medžiagos pašalinimo iš kapsulių mechanizmų yra labai įvairių, tačiau išskiriami pagrindiniai keturi: difuzija, osmosas, apvalkalo erozija ir tirpimas. Modeliuoti įkapsuliuotos medžiagos pašalinimą iš kapsulių yra sudėtinga, nes vienu metu gali veikti keli pašalinimo mechanizmai, kurie gali kisti laikui bėgant. Kapsuliavimas plačiai naudojamas farmacijoje, kosmetikos, maisto, dažu, tekstilės, (agro)chemijos pramonėje ar biotechnologijoje.

Poliuretanai (PU) ir poliuretankarbamidai (PUK) dėl gero biosuderinamumo ir mechaninių savybių plačiai naudojami biotechnologijoje ir medicinoje: protezų, dirbtinių venų, organų, implantų ar audinių gamyboje. Taip pat jie naudojami ir kapsulių sintezei, kai siekiama gauti mechaniškai atsparias ir tvirtas mikrokapsules, pavyzdžiui, agrochemijoje.

Fermentų imobilizavimas yra perspektyvi ir aktuali sritis, nes fermentai yra brangūs, sunkiai gryninami ir jautrūs aplinkos pokyčiams baltyminiai katalizatoriai, kuriuos tirpioje formoje galima panaudoti tik vieną kartą. Fermentus imobilizavus, šie trūkumai yra dalinai arba visiškai pašalinami. Fermentų imobilizavimo būdų yra įvairių, o vienas iš jų – mikrokapsuliavimas. Priklausomai nuo pasirinkto būdo, fermentas kapsulėje gali būti imobilizuojamas įterpimo, sorbcijos būdu ar kovalentiškai prijungiant prie kapsulės apvalkalo.

DARBO AKTUALUMAS

Dėl itin plataus pritaikymo galimybių fermentų imobilizavimas mikrokapsuliuojimo būdu yra labai perspektyvi sritis, nes, naudojant šį metodą, galima imobilizuoti didelius fermento kiekius bei kontroliuoti selektyvų ir dozuotą jo išsiskyrimą. Taip imobilizuotas fermentas gali pasižymėti dideliu atsparumu pH, temperatūros bei joninės jėgos pokyčiams. Dažniausiai fermentai kapsuliuojami naudojant kompleksavimą ar liposomas. Kiekvienas iš šių metodų turi savo trūkumų, pavyzdžiui, naudojant kompleksavimą, susidariusios kapsulės yra jautrios aplinkos pokyčiams, o, kapsuliuojant liposomose, pasiekiamas mažas fermentų imobilizavimo efektyvumas. Be to, tokios kapsulės pasižymi mažu mechaniniu ir terminiu stabilumu, todėl negali būti pritaikomos pramoniniuose procesuose. Šiuos trūkumus galima pašalinti fermentus kapsuliuojant PU ar PUK mikrokapsulėse, kurios pasižymi geru mechaniniu, terminiu atsparumu bei biosuderinamumu.

Publikacijų apie fermentų įkapsuliavimą PU ar PUK mikrokapsulėse (PUKMk) nebuvo rasta. Galbūt todėl, kad, kapsuliuojant fermentus, susiduriama su keletu iššūkių. Vienas iš jų yra PUK hidrofobiškumas, todėl tokios mikrokapsulės nėra giminingos daugumai fermentų. Ši problema yra išsprendžiama, vietoj poliolio PUKMk sintezei naudojant polivinilalkoholį (PVA), kuris padidina susidariusių PUKMk hidrofiliškumą. Be to, susintetintas PUKMk apvalkalas yra akytas ir turi laisvų izocianatograpių, todėl fermentai gali būti imobilizuoti ne tik įterpimo, sorbcijos, bet ir kovalentiniu būdu, o tai padidina fermento stabilumą kapsulėse. Keičiant PUKMk apvalkalo susiuvimą, galima reguliuoti jo akučių dydį, o tuo pačiu ir fermento išsiskyrimą iš mikrokapsulių.

MOKSLINIS NAUJUMAS IR REIKŠMĖ

Keičiant sintezės sąlygas, pirmą kartą tarpfazinės poliadicijos būdu susintetintos termostabilios ir mechanškai atsparios PUK mikrokapsulės iš biosuderinamo ir hidrofiliinio PVA ir diizocianatų: 1,6-heksametilendiizocianato (HMDI), 4,4'-difenilmetandiizocianato (MDI) ir 2,4-toluendiizocianato (TDI) arba naudojant mišinį, kurį sudarė vienas iš šių diizocianatų ir vienas iš diaminų: etandiaminas (EDA), propandiaminas (PDA) ar butandiaminas (BDA). PUKMk buvo sintetintos naudojant atvirkštinę vandens/tolueno arba vandens/butilaceto emulsiją. Pirmą kartą susintetintos PUKMk iš 3-aminopropiltrioksilano (APTES) modifikuoto

PVA ir HMDI. Susintetintos PUKMk buvo įvairiapusiškai ištirtos: nustatyta kapsulių apvalkalo išėiga ir izocianato-, aminogrupių bei elementų (Si, C, N, H) kiekis, aktyvumas bei terminis stabilumas. Nustatyta pradinių reakcijos sąlygų (pradinių medžiagų molinių santykių, katalizatoriaus, sintezės trukmės ir temperatūros bei reakcijos mišinio maišymo greičio) įtaka PUKMk susidarymui ir savybėms. Pirmą kartą tokiose PUKMk kaip modelinis fermentas imobilizuota maltogeninė α -amilazė (MG). MG buvo imobilizuota dviem būdais: kapsulių sintezės metu arba po jų sintezės. Detaliai ištirtas imobilizuotos MG aktyvumas bei stabilumas laike. Gautos PUKMk yra potencialiai tinkamos imobilizuoti ir kitiems fermentas, nes jų sintezė galima žemose temperatūrose, o susidaręs PUKMk apvalkalas yra aktyvas ir su laisvomis izocianatogrupėmis. Šios PUKMk gali būti naudojamos biotechnologijoje, ypač, kai reikalingas dozuotas fermentų išsiskyrimas, bei pramoniniuose procesuose, reikalaujančiuose kapsulių termostabilumo ir mechaninio tvirtumo.

Darbo tikslas

Naudojant atvirkštinę emulsiją, susintetinti poliuretankarbamidines mikrokapsules, ištirti jų savybes bei tinkamumą imobilizuoti maltogeninę α -amilazę.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti **uždaviniai**:

1. Surasti optimalias PUKMk sintezės iš PVA ir HMDI vandens/tolueno emulsijoje sąlygas.
2. Surasti optimalias PUKMk sintezės iš PVA ir diizocianto (HMDI, MDI ar TDI) arba diizocianto (HMDI, MDI arba TDI) ir diamino (EDA, PDA arba BDA) mišinio vandens/butilacetato emulsijoje sąlygas.
3. Surasti optimalias PUKMk sintezės iš APTES modifikuoto PVA ir HMDI vandens/butilacetato emulsijoje sąlygas.
4. Ištirti PUKMk sandarą, termines savybes, paviršiaus plotą bei aktyvumą.
5. MG imobilizuoti PUKMk, įvertinti MG imobilizavimo efektyvumą ir MG stabilumą kapsulėse.

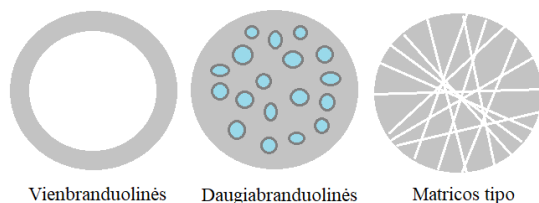
Ginamieji teiginiai

- ✓ PUKMk apvalkalas, susintetintas iš PVA arba PVA/APTES ir įvairių diizociantų bei diizocianatų ir diaminių mišinio, yra tinklinės struktūros.
- ✓ PUKMk apvalkalas yra akytas, akutės – plyšinės arba cilindrinės, jų dydis yra tinkamas fermentams imobilizuoti.
- ✓ Yrant PUKMk apvalkalui pirmojoje stadijoje skyla uretaniniai ir karbamidiniai ryšiai, o antrojoje – polieno grandinės likučiai.
- ✓ PUKMk yra tinkamos imobilizuoti MG tiek fizikinės sorbcijos, tiek kovalentiniu būdais, kadangi apvalkalas yra akytas ir jame yra laisvų izocianatograpių.
- ✓ Imobilizuotos MG pasišalinimas iš PUKMk vyksta palaipsniui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Kapsuliavimo būdai

Kapsuliavimas yra procesas, kurio metu mažos dalelės, lašeliai ar dujos yra padengiami gamtine, dirbtine ar sintetinė membrana. Šis procesas naudojamas nuo 1930 metų, kapsuliuojant vitaminus ir aromatinės medžiagas. Tais pačiais metais pirmą kartą kapsuliavimas panaudotas komerciškai savaiminio kopijavimo popieriaus, neturinčio anglies, gamyboje. Šio popieriaus viena pusė buvo padengiama smulkiomis mikrokapsulėmis, pripildytomis rašalu. Plačiau šis metodas pradėtas naudoti 1950 metais savaiminio kopijavimo popieriaus ir juostelių gamyboje, kai mažose želatinos kapsulėse buvo įkapsuliuojami dažai. Rašant rašikliu ar mašinėle, mikrokapsulės buvo traiškomos ir palikdavo rašalo žymes [1–3]. Kapsulės susideda iš dviejų dalių: branduolio (įkapsuliuojamos medžiagos) ir apvaskalo. Kapsulės branduolys gali būti kietos dalelės (kristalinės ar amorfinės) arba skysčio pavidalo. Tačiau dažniausiai įkapsuliuojama medžiaga yra aktyvus ingredientas [4]. Labai svarbu parinkti tinkamą apvaskalinę medžiagą. Ji turi lengvai sudaryti kapsulės apvaskalą, taip pat būti chemiškai suderinama ir nereaguoti su įkapsuliuojama medžiaga. Apvaskalas taip pat turi atitikti pageidaujamas savybes: stiprumą, lankstumą, pralaidumą ar nepralaidumą, optines savybes ir t. t. [1]. Apvaskalas apsaugo įkapsuliuojamą medžiagą nuo aplinkos poveikio, prailgina jos egzistavimo laiką, kontroliuoja aktyvios medžiagos patekimą į aplinką, paslepia nepageidaujamas organoleptines savybes: skonį, kvapą, spalvą. Jis gali būti vienasuolksnis ar daugiasluoksnis, sudarytas iš vienos ar kelių medžiagų, pralaidus, pusiau pralaidus ir nepralaidus. Reguluojant apvaskalo pralaidumą, galima reguliuoti aktyvios medžiagos selektyvų pasišalinimą iš kapsulės [4]. Kapsulių dydis gali būti nuo kelių nanometrų iki kelių milimetrų. Jis priklauso nuo fizikinių veiksnių, sintetinant (formuojant) kapsules: judančių fazių šlyties greičio, klamos, stabilizatorių koncentracijos, maišiklio formos ir maišymo greičio [4, 5]. Mikrokapsulės pagal morfologiją skirstomos į tris pagrindines grupes: vienbranduolines, daugiabranduolines ir matricos tipo (1 pav.). Vienbranduolinėse mikrokapsulėse apvaskalas gaubia vieną branduolį, tuo tarpu daugiabranduolinėse mikrokapsulėse apvaskalas gaubia daug atskirų įkapsuliuojamos medžiagos lašelių ar kietų dalelių. Matricos tipo mikrokapsulėse įkapsuliuojama medžiaga yra patalpinta matricos viduje. Mikrokapsulių morfologija ir struktūra labiausiai priklauso nuo apvaskalinės medžiagos ir kapsulių sintezės metodo [6–8].



1 pav. Mikrokapsulių morfologija.

Apvaskalą sudarančios medžiagos pasirinkimas priklauso nuo įkapsuliuojamos medžiagos fizikinių ir cheminių savybių ir kapsuliuavimo proceso ypatybių. Paprastai hidrofobinių branduolių supa hidrofiliškas apvaskalas ir atvirkščiai. Biologiškai skaidomi polimerai plačiai naudojami farmaciniam junginiams kapsuliuoti. Apvaskalą sudarančios medžiagos gali būti [1]:

- tirpios vandenyje: želatina, polivinilpirolidonas, karboksietilceliuliozė, hidroksietilceliuliozė, metilceliuliozė, polivinilalkoholis, poli(akrilo rūgštis), krakmolas, gumiarabikas ir t. t.
- netirpios vandenyje: etilceliuliozė, polietilenas, polimetilmetakrilatas, poliamidas, celiuliozės nitratas, silikonas, poliuretanas, polikarbamidas, chitozanas, vašakai ir lipidai: parafinas, karnaubo ir bičių vašakai, stearino rūgštis, glicerolstearatas, spermacetatas ir t. t.

Iš išorės kapsulės paviršius gali būti lygus arba šiurkštus, o pačios kapsulės – rutulio arba netaisyklingos formos. Kapsulės gali būti kietos (birūs milteliai) arba suspenduotos skystyje, priklausomai nuo jų savybių [4]. Mikrokapsuliuojimas taikomas įvairiose srityse: maisto pramonėje [9–13], farmacijoje [14–18], kosmetikos pramonėje [15], agrochemijoje [19–21], tekstilės pramonėje [22–24], biotechnologijoje [11], chemijos pramonėje, kapsuliuojant fazę keičiančias medžiagas (*phase-change materials*) [25–28], antikoroazines [29], ar savaimę dangas atstatančias (*self repairing*) ir kitas medžiagas [30, 31], taip pat grafikoje ir spaudoje [32].

Yra daug metodų, kuriais yra kapsuliuojamos medžiagos [1, 5, 7, 14, 33–41]. Dauguma jų pateikta 2 pav.

Pirmiausiai bus trumpai aprašyti fizikiniai kapsuliuavimo metodai. Džiovinimas purškiant – seniausias mikrokapsuliuavimo metodas, pirmą kartą panaudotas 1930 metais, įkapsuliuojant aromatinę medžiagą gumiarabiko apvaskale. Šis metodas yra dažniausiai naudojamas komercinis metodas, nes yra pigus ir ekonomiškai naudingas. Įkapsuliuojama medžiaga disperguojama

KAPSULIAVIMO METODAI

FIZIKINIAI

Džiovinimas purškiant (*spray drying*)

Skysto sluoksnio technologija (*fluidised bed coating*)

Padengimas būgne (*pan coating*)

Džiovinimas purškiant ir vėsinant (*spray cooling/chilling*)

Ekstruzija

Mikrokapsuliuojimas, naudojant superkritinius skysčius (dažniausiai CO₂)

Liofilizavimas

Tirpiklio išgarinimas

Padengimas oro suspensiniu būdu (*air-suspension coating*)

CHEMINIAI

Koacervacija

„*In situ*“ polimerizacija

Molekulinis įterpimas (*Molecular inclusion*)

Įterpimas liposomose

Zolių-gelių metodas

Suspensinė polimerizacija

Emulsinė polimerizacija

Miniemulsinė polimerizacija

„Sluoksnis po sluoksnio“ (*layer by layer*)

Tarpfazinė polimerizacija

2 pav. Kapsuliuojimo metodai.

apvaskalinės medžiagos tirpale ir išpurškiama į karštą kamerą. Garuojant tirpikliui, ant įkapsuliuojamos medžiagos lašelių formuojasi kapsulės apvaskalas. Susidariusių kapsulių dydis priklauso nuo paviršiaus įtempio ir skysčio klampos, srauto purškimo greičio, taip pat – išpurškimo antgalio skersmens. Dažniausiai kapsulių dydis yra 10–100 μm, bet gali būti ir iki 400 μm. Susidariusių kapsulių džiūvimo laiką lemia išpurkštų dalelių dydis. Paprastai šiuo metodu gautos kapsulės yra daugiabranduolinės arba matricos tipo. Apvaskalinės medžiagos turi gerai tirpti vandenyje ar organiniame

tirpiklyje, pasižymėti geromis apvalkalo formavimo ir emulgavimo savybėmis, būti atitinkamos molekulinės masės, turėti tam tikrą stiklėjimo temperatūrą bei būti nebrangios. Dažniausiai naudojamos apvalkalinės medžiagos: polisacharidai (gumiarabikas, alginatai, karageninas, maltodekstrinas ir celiuliozės dariniai ir kt.), baltymai (želatina, sojos, pieno baltymai ir t. t.), ir lipidai (vaškai, emulsikliai). Kai naudojama ne vandeninė, o organinė terpė, pavyzdžiui, acetonas ar etanolis, išauga kapsulių gamybos kaina [1, 33, 34, 41]. Pavyzdžiui, naudojant šį metodą buvo kapsuliuojamas mangiferinas (*Mangiferin*), kuris pasižymi antioksidacinėmis, antialerginėmis, antiparazitinėmis ir antivirsinėmis savybėmis. Apvalakalą sudarančiomis medžiagomis buvo naudojamas pektinas arba chitozanas. Nustatyta, kad didesnis mangiferino įkapsuliavimo efektyvumas gaunamsi, naudojant pektiną, o ne chitozaną [42]. Wu ir kt. [43] šiuo metodu kapsuliuojo sulforafaną, pasižymintį antioksidacinėmis, antimikrobinėmis, priešvėžinėmis ir antidiabetinėmis savybėmis. Jį kapsuliuojant buvo naudojamos keturios skirtingos apvalkalą sudarančios medžiagos ir jų mišiniai: maltodekstrinas, gumiarabikas, β -ciklodekstrinas ir karageninas. Įkapsuliavimo efektyvumas, naudojant visas medžiagas, išskyrus karageniną, buvo 52–69 %, o, naudojant karageniną, – apie 34 %. Susidariusių kapsulių dydis svyruoja nuo 2 iki 4 μm .

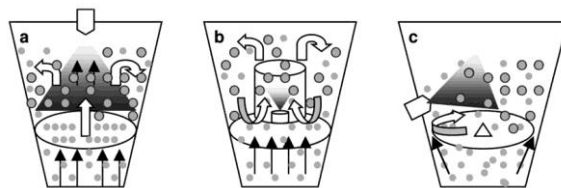
Skysto sluoksnio technologijoje apvalkalas purškiamas ant dalelių, o greitai garuojant tirpikliui susiformuoja dalelių išorinis sluoksnis. Svarbiausi parametrai, kapsuliuojant šiuo metodu, yra oro srauto stiprumas ir temperatūra. Netinkamai juos parinkus, gaunamos blogai padengtos dalelės. Šiuo metodu įkapsuliuojamos kietos dalelės arba ant kietų dalelių adsorbuotas skystis. Apvalkalinėmis medžiagomis naudojami celiuliozės dariniai, dekstrinai, lipidai, baltymų ar krakmolo dariniai. Geriausi kapsuliavimo rezultatai pasiekiami, kuomet kapsuliuojamos 50–500 μm dydžio dalelės. Šis metodas plačiai taikomas farmacijos pramonėje, įkapsuliuojant maisto papildus, pavyzdžiui, vitaminą C, geležies sulfatą, kalio chloridą ir daugelį multivitaminų. Taip pat jis gali būti taikomas maisto pramonėje, įkapsuliuojant kepinų pagardus, įdarus ir sausus mišinius [14]. Pavyzdžiui, šiuo metodu buvo kapsuliuojamos sferinės 710–850 μm ir 500–600 μm dydžio cukraus granulės [44]. Kapsulių apsauginį sluoksnį sudaro hidromeliozė ir polivinilpirolidonas. Apvalkalo storį galima keisti, keičiant formavimo būdą. Šioje technologijoje apvalkalas gali būti padengiamas naudojant trijų skirtingų tipų purškimą: paviršinį, apatinį ir tangentinį.

Paviršinio purškimo sistemoje apvalkalą sudaranti medžiaga yra purškiama žemyn taip, kad kietos ar akytos dalelės praeitų pro padengimo

zoną, kurioje vyksta jų padengimas (kapsuliavimas) (3 pav., a). Didelis kapsuliavimo efektyvumas gaunamas dėl apvaskalą sudarančių medžiagų ir įkapsuliuojamos medžiagos dalelių judėjimo priešingomis kryptimis. Šiuo būdu gautų kapsulių išeiga yra didesnė, negu naudojant apatinį ir tangentinį purškimus.

Apatinio purškimo sistemoje (3 pav., b) („Vursterio“ dengime) naudojama dengimo kamera, kurioje yra cilindrinė tūta ir perforuota apatinė lėkštelė. Tūta naudojama apvaskalinei medžiagai išpurkšti. Dalelės juda į viršų pro perforuotą lėkštelę, patenka į zoną, kurioje purškiamą apvaskalinę medžiagą ir įkapsuliuojamos. Procesas tęsiamas, kol pasiekamas reikiamas kapsulių apvaskalo storis ir masė [1].

Tangentinio purškimo sistema (3 pav., c) susideda iš besisukančio disko kapsuliavimo įrenginio apačioje, kurio skersmuo yra toks pat, kaip ir įrenginio. Proceso metu diskas yra keliamas, kad susidarytų tarpas tarp įrenginio krašto ir disko. Tangentinė tūta, įtvirtinta virš disko, išpurškia apvaskalinę medžiagą. Įkapsuliuojamos medžiagos dalelės juda pro tarpą į purškimo zoną ir joje yra įkapsuliuojamos. Kadangi jos keliauja minimalią atkarpą, pasiekiamą didelė įkapsuliuotų dalelių išeiga [1, 7].



3 pav. Skysto sluoksnio technologijos schemas: a – paviršinis purškimas; b – apatinis purškimas; c – tangentinis purškimas [1].

Dalelių padengimas būgne plačiai naudojamas farmacijoje ir yra vienas iš seniausių metodų. Naudojant šį metodą, apvaskalo medžiagos tirpalas yra purškiamas ant kietos įkapsuliuojamos medžiagos dalelių, kurios yra būgne. Pro apvilktas daleles pučiamas karštas oras tirpikliui, esančiam apvaskalo medžiagoje, pašalinti. Tokiu būdu yra efektyviau įkapsuliuojamos didesnio dydžio dalelės. Todėl medikamentai dažniausiai prieš tai yra padengiami ant mažų sferinių dalelių, pvz., cukraus rutuliukų ir tik tada dengiami polimeriniu apvaskalu. Kapsuliuojant šiuo metodu, labai svarbu, kad kapsuliuojamos medžiagos lydymosi temperatūra būtų didesnė už apvaskalinės medžiagos lydymosi temperatūrą [1, 35, 41].

Džiovinimas purškiant ir vėsinant (*spray cooling/chilling*) yra metodas, kurio metu dalelės padengiamos lipidų sluoksniu. Įkapsuliuojama medžiaga yra kietos dalelės, vandeninė emulsija arba medžiaga, tirpi lipiduose. Kapsuliuojama medžiaga ir išlydyti lipidai yra išpurškiami į šaldymo kamerą, joje lipidų sluoksnis sukietėja, suformuodamas kapsulės apvaskalą. Šis metodas yra labai panašus į džiovinimą purškiant, tik šiuo atveju vanduo nėra išgarinamas. Dažniausiai naudojami lipidai, kurių lydymosi temperatūra aukštesnė už kambario ir paprastai yra 34–42 °C. Šiuo metodu gauti produktai naudojami konditerijoje, sausų sriubų mišiniuose ir t. t. [14, 36].

Kapsuliuojimas ekstruzijos metodu pirmą kartą patentuotas 1957 metais [36]. Ekstruzijos metodas dar vadinamas tikruoju kapsuliuojimo metodu, nes pagrindinė medžiaga yra pilnai apgaubiamą apvaskalu. Šis metodas skirstomas į paprastąją, dvigubąją kapiliarinę ir centrinę ekstruziją.

Paprastosios ekstruzijos metu įkapsuliuojama medžiaga yra disperguojama polimero lydalu (pvz., LDPE atveju $T=105-115$ °C), visa masė yra spaudžiama pro galvutę į tirpalo vonią, kurioje polimeras sukietėja, sudarydamas kapsulės apvaskalą. Dažniausiai naudojamas tirpiklis yra izopropanolis. Susidariusios lydalo gijos yra smulkinamos į norimo dydžio daleles ir džiovinamos.

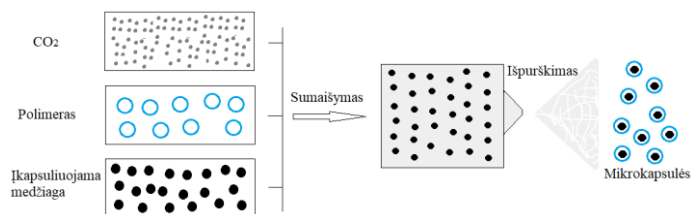
Koaksialinės dvigubos kapiliarinės ekstruzijos metu (*coaxial double capillary device*) įkapsuliuojama medžiaga yra vidiniame kapiliare, o polimero lydalu, kuris sudarys kapsulės apvaskalą, – išoriniame kapiliare. Šios dvi nesimaišančios medžiagos, išeidamos pro ekstruderio antgalį, sudaro mikrodaleles.

Centrifuginės ekstruzijos metu naudojami purkštukai, esantys ant išorinio besisukančio disko. Įkapsuliuojama medžiaga pumpuojama per vidinį antgalį, o išorinė (apvaskalą sudaranti) medžiaga – per išorinį antgalį. Prietaisui sukantis, susidariusios gijos lūžta į mažas daleles – kapsules. Centrifuginės ekstruzijos metodu gautos dalelės būna nuo 250 μm iki kelių milimetrų skersmens. Ekstruzija plačiai taikoma šilumai jautrioms medžiagoms: kvapikliams, vitaminams, liofilizuotiems probiotikams ar dažikliams kapsuliuoti. Įkapsuliuoti kvapikliai naudojami gėrimų, kepinių, želė, desertų ar kokteilių mišiniuose [7, 14, 36, 41].

Naudojant superkritinius skysčius, kapsuliuojami pesticidai, pigmentai, vitaminai, baltymai, kvapiosios medžiagos, dažai. Apvaskalą sudarančiomis medžiagomis naudojama: parafinas, vaškas, polietilenglikolis, celiuliozės dariniai [7, 45, 46]. Superkritiniai skysčiai – tai suspaustos dujos, turinčios skysčiams ir dujoms būdingų savybių. Mikrokapsuliuojimui plačiausiai

naudojamas CO₂, nes yra netoksiškas, nedegus, jo žema kritinė temperatūra. Rečiau naudojami alkanai (C₂–C₄) ir N₂O. Plačiausiai naudojami būdai:

- ✓ Superkritinio tirpalo greitas plėtimasis (4 pav.). Naudojant šį metodą, įkapsuliuojama medžiaga ir polimeras (apvaskalą sudaranti medžiaga) yra ištirpinamos superkritiniame skystyje, esant aukštam slėgiui. Vėliau tirpalas išpurškiamas pro siaurą antgalį į orą. Apvaskalas susidaro dėl staigus slėgio sumažėjimo. Šio metodo trūkumas yra tas, kad įkapsuliuojama ir apvaskalą sudaranti medžiaga turi labai gerai tirpti superkritiniame skystyje [35].
- ✓ Dujinio nusodiklio naudojimas (*gas anti-solvent*). Šio proceso metu superkritinis skystis aukštame slėgyje įpilamas į apvaskalą ir branduolį sudarančių medžiagų tirpalą. Superkritinis skystis veikia kaip nusodiklis. Šis procesas netinkamas vandenyje tirpioms medžiagoms kapsuliuoti, nes vanduo nesimaišo su superkritiniu skysčiu.
- ✓ Dalelių sintezė iš dujomis prisotinto tirpalo. Naudojant šį metodą, įkapsuliuojama ir apvaskalą sudaranti medžiaga aukštame slėgyje sumaišomos su superkritiniu skysčiu. Polimeras (apvaskalą sudaranti medžiaga) išbrinksta dėl superkritinio skysčio difuzijos į jį. Mišinys šildomas iki aukštesnės temperatūros, negu polimero stiklėjimo temperatūra, kad polimeras taptų elastingu. Mažinant slėgį, į susidariusį apvaskalą įsiterpia įkapsuliuojama medžiaga. Naudojant šį metodą, apvaskalą ir branduolį sudarančios medžiagos negali tirpti superkritiniame skystyje [7, 35].



4 pav. Mikrokapsulių susidarymas, naudojant greitą superkritinio CO₂ plėtimąsi [35].

Kapsuliuojant liofilizavimo būdu, įkapsuliuojama medžiaga ir apvaskalą sudaranti medžiaga yra ištirpinama vandenyje. Liofilizavimo metu, vykstant dehidratacijai, susidaro mikrokapsulės. Susidariusios mikrokapsulės yra netaisyklingos formos. Pagrindiniai šio metodo trūkumai yra ilga kapsuliuojimo trukmė, didelės energijos sąnaudos, o susidariusios dalelės yra akytos, todėl pasižymi blogomis barjerinėmis savybėmis. Be to, šis metodas

yra 30–50 kartų brangesnis už džiovinimą purškiant, todėl ekonomiškai yra nenaudingas ir retai naudojamas. Jis gali būti taikomas kapsuliuojant temperatūrai jautrioms vandenyje tirpioms medžiagoms: natūralioms aromatinėms medžiagoms, esencijoms ar vaistams [5, 34, 41].

Naudojant tirpiklio išgarinimo būdą, apvaskalą sudaranti medžiaga ištirpinama lakiaame tirpiklyje, o įkapsuliuojama medžiaga vandenyje. Šie du tirpalai sumaišomi ir susidaręs mišinys kaitinamas, kad išgaruotų polimero tirpiklis. Apvaskalo medžiaga susitraukia aplink įkapsuliuojamas daleles ir jas apvelka. Susidariusios kapsulės yra plaunamos ir džiovinamos. Šis metodas plačiai taikomas farmacijos pramonėje įvairiems vaistams kapsuliuoti [7, 41].

Padengimas oro-suspensiniu būdu (*Air-suspension coating*) yra panašus į padengimą būgne. Kietos dalelės, tai yra įkapsuliuojama medžiaga, oro pagalba specialioje kameroje yra išsklaidomos, o apvaskalą sudaranti medžiaga (dažniausiai polimero tirpalas) yra purškiamas ant jų. Kiekvieno ciklo metu storėja kapsulės apvaskalas, ciklų kiekis priklauso nuo norimo kapsulės apvaskalo storio. Šio proceso metu oro cirkuliacija reikalinga ne tik dalelėms išsklaidyti, bet ir apvaskalo džiovinimo procesui. Džiovinimo trukmė priklauso nuo oro temperatūros ir oro srauto stiprumo. Įkapsuliuoti galima mikrometrų ir mažesnio dydžio daleles [1, 33, 41]. Įkapsuliuojant didesnes daleles, galima jų aglomeracija. Šis metodas naudojamas farmacijoje [47], maisto [48] ir kosmetikos pramonėje [49].

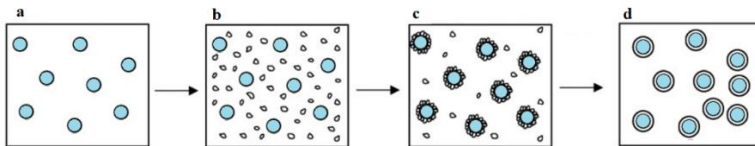
Toliau trumpai bus aprašyti cheminiai kapsuliuavimo metodai. Koacervacijos procesas kitaip dar vadinamas fazių atskyrimu pradėtas plėtoti 1950 metais savaiminio kopijavimo popieriaus gamyboje ir buvo pirmasis pramoninis kapsuliuavimo metodas [14]. Šiuo metu yra naudojami du jo būdai – paprastoji ir sudėtinė koacervacija. Paprastosios koacervacijos metu yra naudojamas vieno tipo polimerinis tirpalas, pavyzdžiui, želatinos. Sudėtinės koacervacijos metu naudojamas dviejų ar daugiau polimerų mišinys, pavyzdžiui, želatina ir gumiarabikas. Kapsulių formavimosi mechanizmas abiem atvejais yra identiškas, išskyrus fazių atskyrimo etapą. Paprastosios koacervacijos metu desolvacinis agentas pridedamas fazėms atskirti. Sudėtinės koacervacijos metode fazių atskyrimo etape išskiriamos 3 stadijos:

1. trijų nesimaišančių fazių formavimas;
2. apvaskalo nusodinimas;
3. apvaskalo kietinimas.

Pirmajame etape įkapsuliuojama medžiaga yra disperguojama polimero tirpale, kuris sudarys kapsulės apvaskalą. Apvaskalą sudaranti medžiaga išskiriama iš tirpalo:

- keičiant polimero tirpalo temperatūrą;
- pridėdant druskos (pvz., natrio sulfato);
- pridėdant polimerų, kurie nesiderina su polimero tirpalu;
- paskatinus sąveiką polimeras/polimeras (pvz., gumiarabiko ir želatinos sąveika izoelektriniame taške).

Antrame etape skystas polimeras nusėda ant įkapsuliuojamos medžiagos lašelių, o apvaskalas yra sukietinamas susiuvimo, terminiais ar desolvatacijos būdais (5 pav.). Paprastosios koacervacijos metodu gaunamų kapsulių apvaskalą dažniausiai sudaro želatina arba polivinilalkoholis. Sudėtinės koacervacijos metodu kapsulių apvaskalas dažniausiai formuojamas iš teigiamai įkrautos želatinos ir polianijono. Dažniausiai naudojami polianijonai: gumiarabikas, polifosfatas, poliakrilo rūgštis ir alginatas. Naudojant sudėtinę koacervaciją, galima įkapsuliuoti tiek vandenyje tirpias, tiek netirpias medžiagas. Paprastai kapsulių dydis yra nuo 20 iki 1000 μm , o įkapsuliuojama medžiaga užima 80–95 % kapsulių masės [14, 35, 37, 41, 50].



5 pav. Mikrokapsulių formavimas koacervacijos būdu: a – įkapsuliuojama medžiaga disperguota apvaskalą sudarančio polimero tirpale; b – tirpale esančios medžiagos išskyrimas; c – įkapsuliuojamos medžiagos paviršiuje nusėda apvaskalinė medžiaga; d – apvaskalinės medžiagos kietinimas [50].

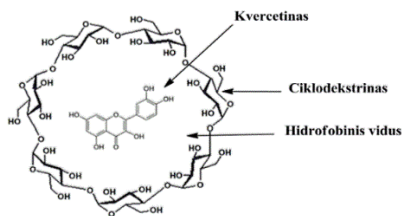
„*In situ*“ polimerizacijos būdas naudojamas įvairių su vandeniu nesimaišančių skysčių kapsuliuvimui. Šiuo atveju į įkapsuliuojamą medžiagą nedėdami reaktingi agentai, polimerizacija vyksta tik dispersinėje terpėje. Iš pradžių susiformuoja mažos molekulinės masės forpolimeras. Bėgant laikui, polimero molekulinė masė didėja ir jis nusėda ant disperguotos įkapsuliuojamos medžiagos paviršiaus, formuodamas kietą kapsulės paviršių [1, 35, 51]. E. N. Brown su bendraautoriais [52] aprašo polikarbamidformaldehydinių mikrokapsulių sintezę aliejaus/vandens (a/v) emulsijoje. Įkapsuliuojama medžiaga – diciklopentadienas. Susintetintų mikrokapsulių skersmuo buvo 10–1000 μm , o susidariusi kapsulių membrana siekė 160–220 nm.

Molekulinio įterpimo (*molecular inclusion*) metu kaip kapsulės apvaskalą sudaranti medžiaga naudojamas ciklodekstrinas (CDs). CDs gaunamas,

paveikus krakmolą fermentu ciklodekstringliukoziltransferaze. Po skilimo krakmolo molekulė susijungia galais ir gaunama ciklinė molekulė su α -(1→4) jungtimis. Išorinė CDs dalis yra hidrofilinė, o vidinė dalis – hidrofobinė. Tokia CDs struktūra leidžia vidinėje jo dalyje įkapsuliuoti mažiau polines molekules (pvz., eterinius aliejus). Šis metodas dažnai naudojamas kapsuliuoti natūraliems flavanoidams, kurie naudojami maisto pramonėje (6 pav.) [36, 39]. Kapsuliuojant flavanoidus CDs, yra naudojami būdai:

- vandeniniame tirpale maišomi flavanoidai ir CDs, o nusodintas kompleksas nufiltruojamas;
- homogenizuojant kietą CDs tirpale, o dujinius flavanoidus leidžiant per CDs tirpalą.
- minkant flavanoidus CDs pastoje.

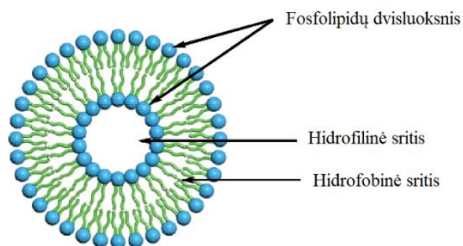
Šis kapsuliuojimo metodas yra gana brangus, nes CDs yra brangi žaliava [34, 36, 53].



6 pav. Kvercetino įkapsuliuojimas β -ciklodekstrine [34].

Liposomas 1965 metais pirmasis aprašė Banghamas (Bangham) su bendradarbiais iš Kembridžo universiteto. Liposomos – tai uždaros pūslelės (kapsulės), turinčios dvisluoksnę membraną, kurią dažniausiai sudaro fosfolipidai (lecitinas, cholesterolis). Jos susiformuoja, fosfolipidus disperguojant vandeniniame tirpale, dėl hidrofiliinės-hidrofobinės sąveikos tarp fosfolipidų ir vandens molekulių. Susiformavusios liposomos turi hidrofiliinę ir hidrofobinę sritį, todėl jose gali būti kapsuliuojamos vandenyje ir lipiduose tirpios medžiagos, taip pat amfifilinės (7 pav.). Kapsuliuojant medžiagas hidrofiliinėje liposomos dalyje, gaunamos mažos įkapsuliuojimo išeigos, o, kapsuliuojant liposomos membranoje (hidrofobinėje srityje), – didelės išeigos. Gaunamų kapsulių dydis yra nuo 30 nm iki kelių mikrometrų. Mažos kapsulės linkę agreguotis į mikrometro dydžio daleles, tačiau to galima išvengti, jas stabilizuojant elektrostatiškai ir erdviškai. Šis kapsuliuojimo būdas plačiai taikomas farmacijos pramonėje vaistams kapsuliuoti. Nors

metodas buvo tiriamas, siekiant pagreitinti kietųjų sūrių nokimą, tačiau maisto pramonėje jis mažai naudojamas, kadangi gaunamos mažos kapsuliavimo išeigos, kapsulės nestabilios emulsiniuose maisto produktuose [5, 14].



7 pav. Liposomos struktūra.

Zolių-gelių metode, vykstant polikondensacijos reakcijoms, iš prekursorių skystoje fazėje susidaro koloidinis tirpalas (zolis), kuris vėliau pereina į oksidinių tinklą (gelį). Šiuo metodu aktyvios medžiagos yra įkapsuliuojamos į neorganinį apvalkalą. Matricos gali būti skaidrios, inertiškos, netoksiškos, termiškai stabilios. Įkapsuliuoti galima labai įvairias medžiagas: riebalus, didelės klampos medžiagas, vaistus, biologiškai aktyvias medžiagas, fermentus, baltymus, ląsteles, antikūnus ir t. t. Zolių-gelių metodu įkapsuliuotos medžiagos naudojamos bio-, optiniuose ir elektrocheminiuose jutikliuose, kietafazėje biosintezėje, ekstrahavime ir t. t. [33, 54].

Suspensinė polimerizacija yra universalus kapsuliavimo metodas, nes, naudojant jį, galima įkapsuliuoti tirpias, netirpias, skystas ar kietas medžiagas, taip pat galima gauti mikro- ir nanokapsules. Vandeninį monomero ir iniciatoriaus tirpalą su įkapsuliuojama medžiaga disperguojant organiniame su vandeniu nesimaišančiame tirpiklyje, suformuojami maži lašeliai. Mikrokapsulių apvalkalas susidaro, vykstant susiuvimo reakcijoms. Susiuvimo procesas gali vykti dėl temperatūros poveikio arba pridėjant susiuvimo agentų [6, 33].

Emulsinėje polimerizacijoje iniciatorius yra ištirpintas vandeninėje fazėje, o monomeras, įkapsuliuojama medžiaga ir emulsiklis yra disperguoti joje. Vandeninėje fazėje susiformuoja maži monomero su įkapsuliuojama medžiaga lašeliai, kurie yra apsupti paviršinio aktyvumo medžiaga (PAM). Kadangi iniciatorius yra tirpus vandenyje, tai polimerizacijos procesas prasideda vandeninėje fazėje, o po to pereina į monomero lašelį. Vykstant polimerizacijai, įkapsuliuojama medžiaga yra apgaubiamą polimero

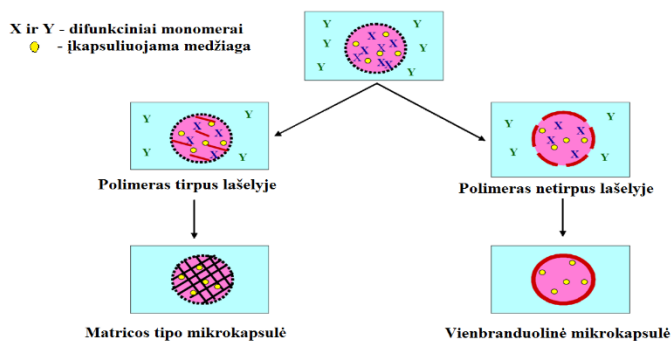
apvalkalu. Susidariusių kapsulių dydis priklauso ne tik nuo monomero ir vandeninės fazės santykio, bet ir nuo emulsiklio ir iniciatoriaus koncentracijos bei polimerizacijos temperatūros. Šio metodo privalumas tas, kad galima gauti pakankamai monodispersines kapsules, o trūkumas – sunku kontroliuoti polimerizacijos procesą. Paprastai šiuo metodu yra kapsuliuojamos hidrofobinės medžiagos [6, 33, 38, 40, 41].

Miniemulsinė polimerizacija – universalus metodas kapsulėms formuoti. Šiuo metodu galima pagaminti mažus stabilius lašelius dispersinėje terpėje, panaudojus šlyties įtempį. Esant dideliam šlyties įtempiui, pavyzdžiui, naudojant ultragarso bangas, plačiai paskirstyti makrolašeliai iš įprastos (makro)emulsijos suskaldomi į smulkesnius, glausčiau paskirstytus mažus nanolašelius (50–500 nm). Lašelių dydis labiausiai priklauso nuo konkrečioje sistemoje naudoto emulsiklio tipo ir jo kiekio. Be emulsiklio, dar yra būtinas kostabilizatorius (naudojamas kaip osmosinio slėgio agentas lašelių viduje). Kostabilizatorius gerai tirpsta disperguojamoje fazėje. Jeigu naudojama aliejaus/vandens miniemulsija, tai šis agentas yra hidrofobinis, o jeigu vandens/aliejaus (v/a) – hidrofilinis. Naudojant šį metodą, kapsulės formuojamos polikondensacijos ir poliadicijos, taip pat radikalinės, anijoninės, katijoninės ar fermentinės polimerizacijos būdais. Kapsulių apvalkalą galima formuoti iš įvairių polimerų, o įkapsuliuoti hidrofilines ir hidrofobines medžiagas bei kietas daleles [40, 55].

Mikrokapsuliuojant sluoksnis po sluoksnio metodu (*layer-by-layer*) įkapsuliuojama medžiaga cikliška merkiama į teigiamai ir neigiamai įkrauto polielektrolito tirpalą. Tokiu būdu susidaro daugiasluoksnis polielektrolito apvalkalas. Šiuo metodu galima tiksliai reguliuoti sluoksnių kiekį, o tuo pačiu ir apvalkalo storį [6].

Tarpfazinės polimerizacijos metodas yra vienas iš populiariausių, gaminant kapsules. Sintetinant kapsules šiuo metodu, kapsulės apvalkalas susidaro, ant lašelio paviršiaus vykdant tarpfazines, skersinius ryšius sudarančias reakcijas, tokias kaip poliadicijos ar polikondensacijos. Paprastai naudojami daugiafunkciniai monomerai. Klasikiniame tarpfazinės polimerizacijos metode išskiriamos dvi stadijos [6, 15, 35]:

1. Emulsijos susidarymas: emulsija (a/v ar v/a) susidaroma, intensyviai maišant kelias minutes;
2. Polimerizacija: į emulsiją pridėjama antro monomero, vyksta tarpfazinė reakcija ir susiformuoja kapsulių apvalkalas.

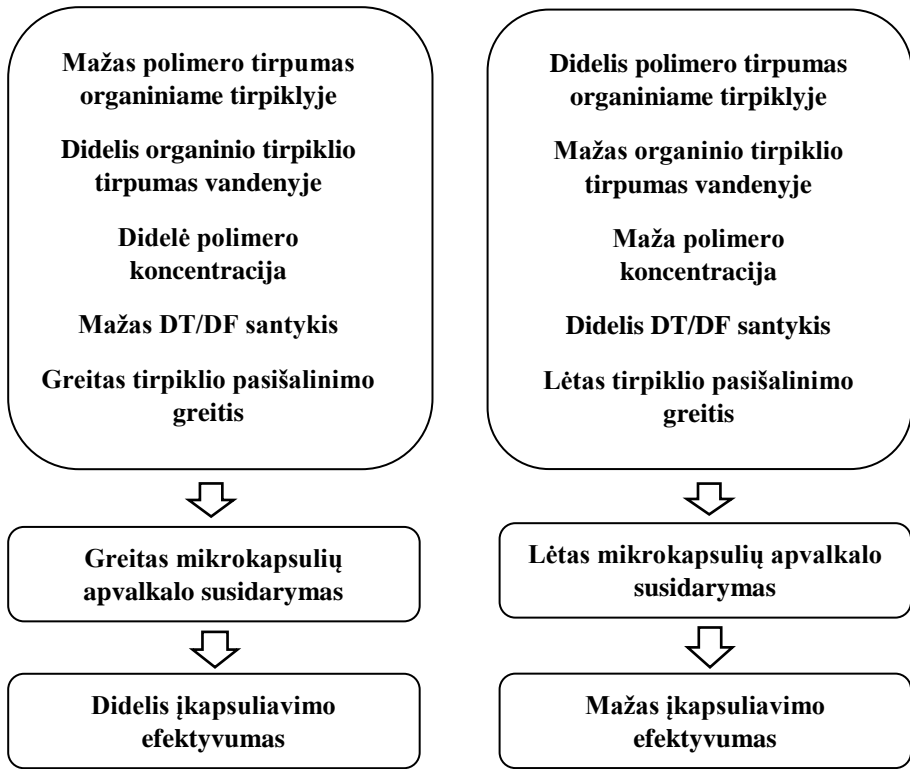


8 pav. Vienbranduolinės ir matricos tipo mikrokapsulės susidarymas tarpfazinės polimerizacijos metodu [6].

Klasikinėje tarpfazinėje polimerizacijoje emulsijos susidarymo etapas yra svarbiausias, nes jis lemia dalelių pasiskirstymą pagal dydį. Tarpfazinės polimerizacijos metu, priklausomai nuo susidariusio polimero tirpumo dispersinėje fazėje (t. y. lašelio viduje), gali susidaryti vienbranduolinės arba matricos tipo mikrokapsulės (8 pav.). Jeigu susidaręs polimeras tirpus lašelyje, mikrokapsulės bus matricos tipo, jeigu netirpus – vienbranduolinės. Mikrokapsulių apvaskalą galima sudaryti iš poliamidų, poliuretanų, polikarbamidų, poliuretankarbamidų, poliesterių [6].

1.2 Kapsuliavimo efektyvumą lemiantys faktoriai ir įkapsuliuotų medžiagų pašalinimo mechanizmai

Kapsuliavimas būtų daug paprastesnis ir efektyvesnis, jeigu, sugebėtumėme iš anksto numatyti įkapsuliavimo efektyvumą, tačiau tai nėra taip paprasta, nes jis priklauso nuo daugelio faktorių, pavyzdžiui, pasirinkto kapsuliavimo būdo, naudojamų medžiagų ir t. t. Apžvelgus literatūrą, buvo nustatyti ir apibendrinti pagrindiniai įkapsuliavimo efektyvumą lemiantys faktoriai (9 pav.), kai mikrokapsulės, mikrosferos ar mikrodalelės buvo formuojamos naudojant džiovinimą purškiant ir tirpiklio-emulsijos išgarinimo/ekstrahavimo metodus [35, 56]. (Mikro)kapsuliavimą atliekant cheminiais metodais, įkapsuliavimo efektyvumą lemia dar daugiau faktorių. Juos apibendrinti yra sudėtinga, nes kiekvienai sistemai jie gali labai skirtis, priklausomai nuo vykstančios polimerizacijos reakcijos, kurios metu yra formuojamos mikrosferos, mikrodalelės ar mikrokapsulių apvaskalas. Kai kurie iš 9 pav. pateiktų faktorių yra svarbūs ir kapsuliavimą atliekant cheminiais metodais, todėl jie bus aprašyti plačiau.



9 pav. Įkapsuliavimo efektyvumą lemiantys faktoriai [56].

R. C. Mehta su bendraautoriais [57], kapsulių apvalkalui naudodami poli(laktidą-*ko*-glikolidą) (PLAGA), o įkapsuliavimui – vandens dispersijos – tirpiklio ekstrahavimo procesą pastebėjo, kad įkapsuliavimo efektyvumas yra didesnis, kai polimero tirpumas organiniame tirpiklyje yra mažesnis. Tuomet mikrokapsulės apvalkalo susidarymas vyksta greičiau ir mažesnė tikimybė, kad įkapsuliuojama medžiaga pasklis dispersinėje terpėje [35, 56]. Vėliau tą patį pastebėjo P. Johansen [58] ir E. Walter [59] su bendraautoriais, naudodami kitą kapsuliavimo metodą – džiovinimą purškiant, o apvalkalui sudaryti tą patį kopolimerą – PLAGA. Didesnis organinio tirpiklio tirpumas vandenyje lemia greitesnę masės pernašą ir greitesnę polimero nusėdimą ant lašelio paviršiaus. Pavyzdžiui, įkapsuliuojant lizocimą poli(D,L-pieno-*ko*-glikolio rūgštis) (PLGA) apvalkale, buvo naudojama a/v emulsija. Aliejaus (organinę) fazę sudarė dimetilsulfoksidas (DMSO) su jame ištirpintu lizocimu ir PLGA, ištirpintas metileno chloride. Vandeningą fazę sudarė vandeninis PVA tirpalas. Nustatyta, kad, didėjant DMSO kiekiui emulsijoje, didėjo ir įkapsuliavimo efektyvumas [35, 56, 60]. Kuo didesnė polimero koncentracija,

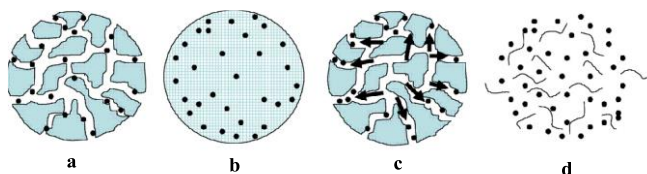
tuo didesnis įkapsuliavimo efektyvumas, nes dėl padidėjusios klampos ir padidėjusio susidarymo greičio sumažėja apvalkalo akytumumas. Koncentruotas polimeras greičiau nusėda ant lašelių paviršiaus ir neleidžia biologiškai aktyviai medžiagai iš jų pasišalinti. Taip pat įkapsuliavimo efektyvumas didėja, kai įkapsuliuojama medžiaga sąveikauja su polimeru – apvalkalą sudarančia medžiaga. Pavyzdžiui, kapsuliuojant baltymus polimerinėje membranoje ir esant joninei ar kovalentinei sąveikai tarp baltymo ir polimero, gaunamas didesnis įkapsuliavimo efektyvumas, negu tuo atveju, kai sąveikos nėra. Įkapsuliavimo efektyvumas labai sumažėja, kai įkapsuliuojamos medžiagos tirpumas didesnis dispersinėje terpėje (DT), negu dispersinėje fazėje (DF). Tuo atveju įkapsuliuojama medžiaga lengvai difunduoja į dispersinę terpę, todėl jos kiekis kapsulėje labai sumažėja [35, 56]. Įkapsuliavimo efektyvumas taip pat priklauso nuo DT/DF santykio. Pavyzdžiui, jis padidėjo daugiau negu dvigubai, kai DT/DF santykis sumažėjo nuo 1/50 iki 1/300 [57]. Norint efektyviai įkapsuliuoti medžiagą, reikia pasirinkti dispersinę terpę, kurioje įkapsuliuojama medžiaga netirpsta arba tirpsta labai mažais kiekiais [35, 56]. X. Fu ir kt. [61] pastebėjo, kad, didėjant polimero molekulinei masei, mažėja įkapsuliavimo efektyvumas ir įkapsuliuotos medžiagos pašalinimas iš kapsulių.

Įkapsuliuotos (aktyvios) medžiagos pašalinimo iš kapsulių mechanizmų yra labai įvairių. Pašalinimas gali vykti dėl: įkapsuliuotos medžiagos tirpimo, difuzijos per polimerinį apvalkalą (matricą) ar tirpikliu užpildytas apvalkalo akutes, apvalkalo erozijos, hidrolizės, osmosinio slėgio, tirpiklio absorbcijos/brinkimo, polimero ir įkapsuliuotos medžiagos sąveikos, dviejų įkapsuliuotų medžiagų sąveikos, polimero relaksacijos, heterogeninės degradacijos, kapsulės apvalkalo įtrūkimų ir deformacijų formavimosi, polimero struktūros suirimo [62]. Išskiriami keturi pagrindiniai įkapsuliuotos medžiagos pašalinimo mechanizmai: difuzija, osmosas, apvalkalo erozija ir tirpimas [63, 64].

Dažniausiai įkapsuliuotos medžiagos pašalinimas vyksta dėl difuzijos pro polimero matricą ar tirpikliu užpildytas jos akutes (10 pav., a ir b). Patalpinus kapsules į tirpiklį, kuriame tirpsta įkapsuliuota medžiaga, jos molekulės prasiskverbia pro apvalkalą ir ištirpusi aktyvi medžiaga per apvalkalo kanalus pasišalina iš kapsulės. Šiuo atveju bendras pašalinimas priklauso nuo į kapsulę patenkančio tirpiklio kiekio, įkapsuliuotos medžiagos tirpumo tame tirpiklyje, ištirpusios įkapsuliuotos medžiagos pašalinimo per membraną greičio ir nuo kapsulės paviršiaus [63, 65]. Pro vandeniu ar organiniu tirpikliu užpildytas polimero akutes lengviau pasišalina santykinai didelės įkapsuliuotos medžiagos molekulės, lyginant su molekulėmis, kurios

gali pasišalinti pro akučių neturinčią polimero matricą. Esant šiam pasišalinimo mechanizmui, taip pat labai svarbu yra apvalkalo akytumumas ir difuzijos koeficientas [62].

Kitas įkapsuliuotos medžiagos pasišalinimo būdas yra osmosinis (10 pav., c). Šiuo atveju reikia, kad kapsulės apvalkalas veiktų kaip pusiau pralaidi membrana. Osmosinis slėgis yra sukuriamas dėl slėgių skirtumo, esančio kapsulės viduje ir išorėje. Įkapsuliuota medžiaga pasišalina per kapsulės apvalkalą dėl slėgių skirtumo [64, 65].



10 pav. Įkapsuliuotos medžiagos pasišalinimo mechanizmai: difuzija pro tirpikliu pripildytas akutes (a), difuzija pro polimero matricą (b), osmosas (c) ir apvalkalo erozija (d) [62].

Įkapsuliuota medžiaga taip pat gali lengvai pasišalinti iš apvalkalo dėl jo erozijos (10 pav., d). Kapsulės apvalkalo eroziją gali sukelti pH pokyčiai, taip pat fermentinė hidrolizė [63, 65].

Nuo kapsulės apvalkalo tirpimo tirpinamajame skystyje ir kapsulės apvalkalo storio priklauso aktyvios medžiagos pasišalinimo greitis. Didėjant apvalkalo tirpumui, pasišalinimo greitis didėja, o, storėjant apvalkalui, mažėja. Šis mechanizmas dažniausiai sutinkamas įkapsuliuotų vaistų pasišalinime [63].

Įkapsuliuotos medžiagos pasišalinimą modeliuoti labai sudėtinga, nes vienu metu gali veikti keli pasišalinimo mechanizmai ir jie gali kisti laikui bėgant [62]. Taip pat reikia atsižvelgti į labai daug įkapsuliuojamos ir apvalkalą sudarančios medžiagos bei pačių kapsulių parametrų. Svarbūs kapsulių parametrai yra jų dydis ir forma, kurie gali būti labai įvairūs. Įkapsuliuotos medžiagos pasišalinimas labai priklauso nuo apvalkalo parametrų, tokių kaip akytumumas, storis bei inertiškumas, ir įkapsuliuojamos medžiagos tirpumo, difuzijos greičio ir pasiskirstymo koeficiento [62, 64].

Apibendrinant 1.1 ir 1.2 skyriuose apžvelgtą literatūrą apie kapsuliuojimo būdus ir įkapsuliuotos medžiagos pasišalinimą iš kapsulių, matyti, kad šiuo metu sukurta labai daug kapsuliuojimo metodų, kurie taikomi įvairiose srityse. Kapsuliuojimo metodo pasirinkimas priklauso nuo: įkapsuliuojamos ir

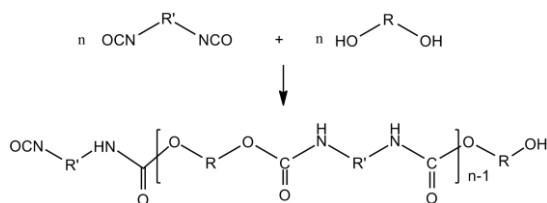
apvalkalą sudarančios medžiagos savybių, ekonominių faktorių, kapsulių panaudojimo srities ir norimų jų savybių. Vis dar labai sunku modeliuoti įkapsuliuotos medžiagos pasišalinimą, nes jis tuo pačiu metu gali vykti keliais mechanizmais ir jie gali keistis laikui bėgant.

1.3 Poliuretanų sintezei naudojami diizocianatai.

Poliuretanai (PU) yra ypatinga polimerinių medžiagų grupė, kuri labai skiriasi nuo daugelio kitų plastikų dėl labai plataus pritaikymo. PU plačiai taikomi statybos pramonėje (naudojami dažuose, klijuose, skystose dangose, kaip elastomerai, izoliatoriai, elastiniai pluoštai, putos, putplasčiai), automobilių, tekstilės (dirbtinės odos ir t. t.) ir kitose pramonės šakose [66–70]. Dėl gero biosuderinamumo ir mechaninio lankstumo plačiai naudojami biotechnologijoje ir biologinėse sistemose, protezų gamyboje [71–75]. Šiandien turėtume padėkoti vokiečių profesoriui Otto Bayer, kuris 1937 metais pirmą kartą poliadicijos būdu susintetino poliuretaną iš poliesterpoliolio ir diizocianato [66, 76–78]. PU pirmą kartą buvo sukurtas kaip alternatyva gumai antrojo pasaulinio karo metu. Pavyzdžiui, PU dangos buvo naudojamos impregnuojant popierių ir gaminant drabužius, kurie atsparūs garstyčių dujoms ir oksidacijai [66, 67]. Šiuo metu PU yra viena iš universaliausių, labiausiai paplitusių ir tyrinėjamų medžiagų pasaulyje [68].

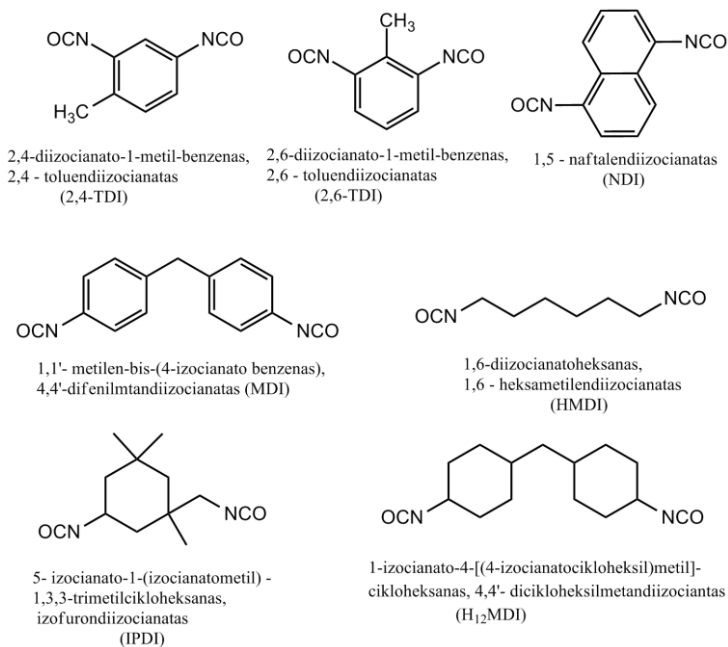
Uretano grupė yra pagrindinis pasikartojantis vienetas PU, kuris gaunamas reaguojant alkoholio -OH ir izocianato -NCO grupėms (11 pav.). PU taip pat galima sutikti ir kitų grupių, tokių kaip eterinių, esterinių, karbamido, kai kurių aromatinių junginių liekanų [68, 79]. Paprastai PU sintezei naudojami trys komponentai: diizocianatas, poliolis ir grandinės prailginimui dedami dioliai ar diaminai [71].

Izocianatai yra labai svarbūs komponentai PU sintezėje. Naudojami di- ar



11 pav. Reakcija tarp diizocianato ir dihidroksilio alkoholio, susidarant poliuretanui.

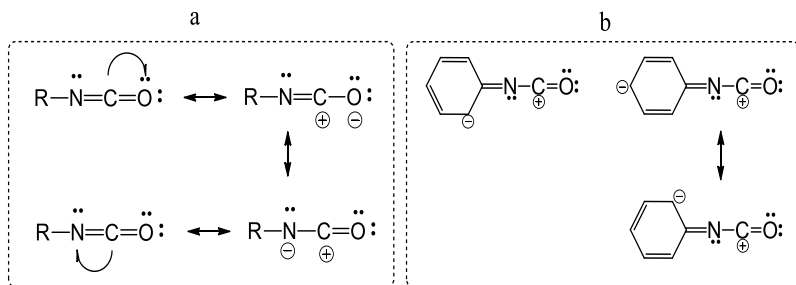
polifunkciniai izocianatai. Jie gali būti alifatiniai, cikloalifatiniai ar aromatiniai (12 pav). Izocianatogrupės reakingumas su nukleofilniais reagentais yra didelis, nes elektroteigiamas anglies atomas delokalizuoja deguonies ir azoto elektronus. Izocianatogrupės elektroninė struktūra pateikta 13 pav., a. Kai R yra aromatinė grupė, neigiamas krūvis yra delokalizuotas aromatiniam žiede (13 pav., b), todėl aromatiniai izocianatai yra reakingesni negu alifatiniai ar cikloalifatiniai izocianatai. Aromatinių izocianatų reakingumas priklauso nuo pakaitų padėties žiede. Elektronoakceptoriniai pakaitai *orto* ar *para* padėtyje, padidina, o elektrodonoriniai pakaitai mažina izocianatogrupės reakingumą. Diizocianatuose antra izocianatogrupė padidina pirmosios grupės reakingumą. Dviejų NCO grupių reakingumas taip pat skiriasi ir priklauso nuo jų padėties [80, 81]. Izocianatai labai lengvai reaguoja su nukleofilniais reagentais, tokiais kaip alkoholiai ar aminorai, sudarydami uretaną ar karbamidą. Be to izocianatas gali reaguoti su kitu izocianatu ir sudaryti dimerą/trimerą arba biureto, alofonato ar karbodiimido grupes [71, 82], vykstant nukleofilinei reakcijai arba savikondensacijai [69]. Pagrindinės izocianatų reakcijos su įvairiais reagentais pateiktos 14 pav.



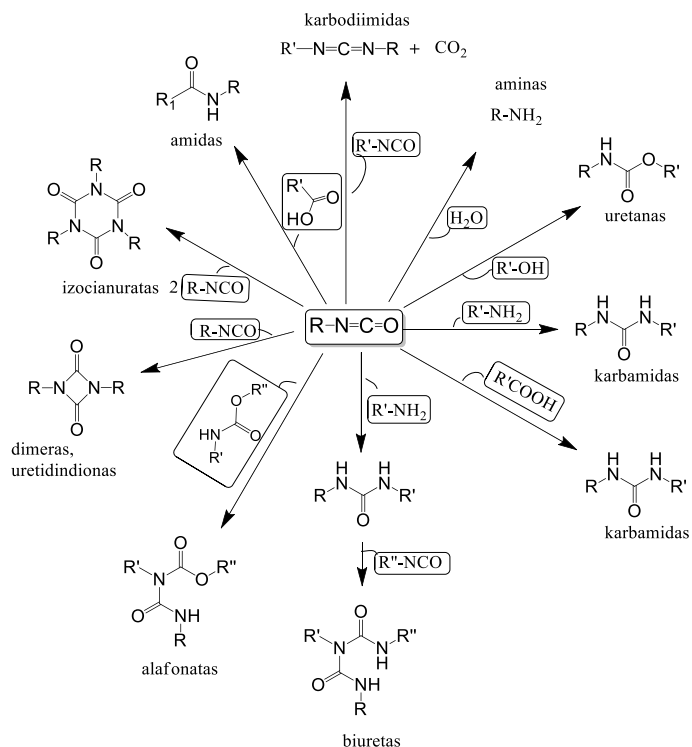
12 pav. Svarbiausių diizocianatų struktūros [80].

Nekatalizuojamos izocianato reakcijos su pirminiais ir antriniais alkoholiais vyksta greitai tik esant aukštai temperatūrai (50–100 °C), tačiau reakcijos su

trečiais alkoholiais ir fenoliais yra lėtos, taigi dažiausiai yra naudojami katalizatoriai (pvz., dibutililavodilauratas (DBTDL)) [83]. Pirminiai ir antriniai alifatiniai aminorai, taip pat pirminiai aromatiniai aminorai greitai reaguoja su izocianatais 0–25 °C temperatūroje. Karbamido funkcinės grupės azoto atomas lengvai reaguoja su izocianatu, susidarant biuretui. Vanduo taip pat lengvai reaguoja su diizocianatu, susidarant aminui ir CO₂, o susidaręs aminorai gali lengvai reaguoti su izocianatogrupėmis, susidarant karbamidui [71].



13 pav. Rezonansinė izocianatogrupės struktūra [80].

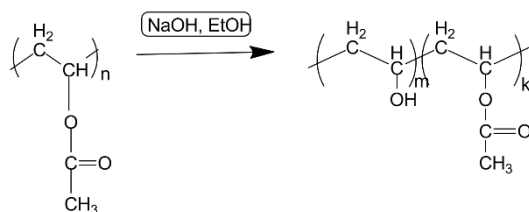


14 pav. Izocianatų reakcijos [71].

Susidariusių PU savybės paprastai priklauso nuo poliolių ir izocianatų, iš kurių jie yra susintetinti. Pavyzdžiui, minkšti elastiniai polimerai gaunami iš lanksčių ilgų poliolio segmentų, o standūs ir kietieji PU – naudojant trumpesnių grandinių monomeras ir esant dideliame susiuvimo laipsniui [66, 84]. PU, pagaminti iš alifatinių diizocianatų, yra atsparesni UV spinduliams negu iš aromatinių [71, 85, 86]. PU sintezėje yra naudojami įvairūs priedai: katalizatoriai, kurie paspartina reakciją tarp izocianatų ir poliolių bei sumažina reakcijos temperatūrą, plastifikatoriai – sumažina susidariusios medžiagos kietumą, pigmentai suteikia gaminiui spalvą ir t. t. [66].

1.4 Polivinilalkoholis ir jo panaudojimas poliuretanų ir poliuretankarbamidų sintezei

Polivinilalkoholis (PVA) yra sintetinis polimeras, gaunamas dalinai arba praktiškai pilnai (99,9 %) hidrolizuojant polivinilacetatą (15 pav.). Hidrolizės laipsnis lemia fizikines, chemines ir mechanines PVA savybes. PVA gerai tirpsta vandenyje, tačiau yra atsparus daugeliui organinių tirpiklių. Dėl savo tirpumo vandenyje PVA plačiai naudojamas, sudarant hidrogelius [87, 88].



15 pav. PVA sintezė ($m \gg k$).

Jau nuo 1930 metų PVA naudojamas maisto, statybos (lakai, dervos, klėjai) ir kt. pramonės šakose [87]. Dėl savo biologinio suderinamumo ir mažos baltymų adsorbcijos PVA hidrogeliai naudojami biomedicinoje [88], pvz.: kontaktiniams lešiams [89], dirbtinei kasai [90, 91], hemodializei [92], taip pat kaip implantai (dirbtinės kremzlės [93–98], menisko audiniui [99, 100]).

PVA gali būti naudojamas kaip poliolis reakcijose su izocianatais ar diizocianatais [101–104], tačiau šios reakcijos nėra plačiai aprašytos. Publikacijose dažniau galima sutikti aprašytą PVA sąveiką su PU, kuri paremta necheminio (vandenilinio) ryšio susidarymu [105–109].

S. V. Caro su bendraautoriais [101], norėdami gauti pirminių aminogrupių turinčias PVA plėveles, pirmiausia jas veikė heksametilendiizocianto (HMDI) pertekliumi, o po to hidrolizavo nesureagavusias galines izocianatogrupes.

Aprašoma PVA reakcija su chloranhidridais, gaunant poli(vinilalkoholio-vinilesterio) kopolimerus, kurie papildomai buvo modifikuojami HMDI ir toluendiizocianatu (TDI), siekiant gauti erdvinius tinklus [102]. Atlikus gautų kopolimerų DSC analizę nustatyta, kad HMDI yra tinkamesnis kietiklis tokiems kopolimerams, nes gautas didesnis susiuvimo laipsnis ir aukštesnės stiklėjimo temperatūros vertės. Aprašytos PVA plėvelių, susiūtų HMDI, mechaninės ir terminės savybės [103]. Nustatyta, kad PVA plėvelių terminės ir mechaninės savybės palaipsniui blogėja, didėjant susiuvimo laipsniui iki 20 %, o po to nebekinta. Autoriai išskiria tris priežastis: 1) dėl nutrūkusių vandenilinių ryšių susiformuoja silpnesnė tinklinė struktūra; 2) susidaro cheminiais ryšiais paremtos naujos tinklinės struktūros; 3) atsiranda lanksčios grandinės atkarpos.

S. Bobakdar su bendraautoriais aprašė bioskalių PU – susiūto PVA hidrogelio sintezę [104]. Pirmiausiai iš HMDI ir polikaprolaktondiolio yra paruošiamas PU prepolimeras. PVA sumaišius su PU prepolimeru, vyksta susiuvimo reakcijos tarp laisvų PU esančių izocianatograpių ir PVA hidroksigrapių. Buvo keičiamas PVA/PU santykis hidrogelyje ir nustatyta, kad, didėjant PU kiekiui, jis sugeria mažiau vandens. Tai siejama su PU hidrofobiškumu ir PVA hidrofiliškumu. Nustatyti hidrogelių gniuždymo moduliai buvo panašūs į sąnarių kremzlių, o, atlikus ląstelių proliferacijos ant hidrogelių tyrimus, citotoksiškumas nenustatytas, todėl jie gali būti naudojami, pakeičiant sąnarių kremzles.

J. H. Han su bendraautoriais [105] aprašo gliukozės biojutiklį, kuris gaunamas, platinos elektrodą padengiant membrana, gauta iš PVA ir polivinilbutiralo kopolimero ir hidrofiliinio PU, o po to imobilizuojant fermentą. Šis biojutiklis gali būti naudojamas biologiniams ir medicininiais tikslams.

PU/PVA membrana [106], kuri buvo formuojama liejant 30 % polimerų mišinio tirpalą DMSO į švarias stiklines plokšteles. PU buvo susintetintas iš TDI, polipropilenglikolio ir polietilenglikolio. Tokioje membranoje susidaro vandeniliniai ryšiai tarp PVA hidroksigrapių ir PU uretaninių grupių. Atlikus atominės jėgos (AFM) ir skenuojančią elektroninę (SEM) mikroskopijas, nustatyta, kad PU įvedimas pakeitė PVA membranos paviršiaus morfologiją ir jis tapo šiurkštesnis. PU įvedimas į membraną sumažino jos hidrofiliškumą ir atsparumą tempimui.

PU hidrogelio sintezę šaldymo-atšildymo metodu tyrinėjo C. Wang su kolegomis [107]. Pirmiausiai paruošiama vandeninė PU dispersija iš 4,4'-difenilmetandiizocianato (MDI), polieterpoliolio, dimetilpropiono rūgšties, trimetilamino ir etilendiamino. Tuomet ruošiamas PU/PVA hidrogelis, kur

PVA naudojamas kaip susiuvimo agentas. Didinant jo kiekį, hidrogelyje susidaro vandeniniai ryšiai tarp hidroksigupių ir PU karbonilgrupių. Nustatyta, kad, didėjant PU kiekiui, hidrogelio paviršiaus akutės didėja, taip pat didėja vandens absorbcija. Tačiau, padidinus PU kiekį iki 80 masės %, vandens absorbcija sumažėja. Buvo išskirtos trys vandens absorbcijos fazės: greita, lėta ir pusiausviroji.

Siekiant padidinti PVA kietumą, jis buvo maišomas su vandenyje tirpiu PU (*water-soluble polyurethane*) (VPU) [108]. Buvo nustatyta, kad VPU įvedimas į PVA sumažino jo kristalizacijos gebą, nes sunaikino grandinių reguliarumą. Kai VPU kiekis buvo didesnis kaip 50 %, PVA veikė kaip dispersinė fazė VPU matricoje, todėl tokie mišiniai nebuvo kristaliniai. Sferinės VPU dalelės vienodai pasiskirstė PVA matricoje ir, didėjant VPU kiekiui joje, dangos paviršius tapo šiurkštus ir trapus.

Aprašytas PVA/VPU kompozicinių plėvelių liejimas [109]. Šiuo atveju VPU yra ricinos aliejaus pagrindu pagamintas jonomas, kuris susintetintas iš ricinos aliejaus, dimetilolpropano rūgšties MDI ir trietilamino. VPU įvedimas labai pagerino PVA plėvelių mechanines savybes.

Apibendrinant 1.3 ir 1.4 skyrius galime teigti, kad PU savybės labiausiai priklauso nuo jų sintezei naudojamų monomerų ir pagalbinių medžiagų. Sintetinis polimeras PVA pasižymi labai geromis biologinio suderinamumo savybėmis, todėl naudojamas medicinoje, biotechnologijoje. PU ar poliuretankarbamido (PUK) sintezėje PVA kaip poliolis naudojamas labai retai. Tokia sintezė yra aprašyta tik D. Saihi darbe [110] bei Vilniaus Universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto. Polimerų chemijos katedros mokslininkų darbuose, šie tyrimai detaliau bus aptarti vėliau 1.6 ir 1.8 skyriuose.

1.5 Polivinilalkoholio, poliuretanų ir poliuretankarbamidų modifikavimas 3-aminopropiltrioksisilanu

Aminosilantai dažnai naudojami kaip jungiantys agentai organinėms ar neorganinėms molekulėms pritvirtinti prie hidroksilinto stiklo, silicio dioksido substratų [111, 112]. Taip pat jie gali būti naudojami ir bet kokiam kitam substratui modifikuoti, tačiau jo paviršiuje turi būti laisvų hidroksi- ar izocianatograpių.

3-aminopropiltrioksisilanas (APTES) yra populiariausias organosilano junginys, nes gali sujungti tiek organines, tiek neorganines medžiagas, taip pat lengvai orientuoti paviršiuje ir sudaryti monosluoksni. Silanizavimas prasideda etoksigrupių hidrolize, kurią katalizuoja vanduo, todėl formuojasi

silanolio grupės, kurios kondensuojasi su -OH grupėmis. Alkoksilano hidrolizei didžiausią įtaką daro terpės pH, neutraliomis sąlygomis ji yra labai lėta, todėl reikalingi rūgštiniai arba baziniai katalizatoriai. Šis procesas yra sudėtingas, nes gali vykti pašalinės reakcijos, kuriose dalyvauja aminogrupė. Ji gali sąveikauti su silanolio grupėmis, susidarant vandeniliniams ryšiams, arba gali vykti elektrostatinės sąveikos [111–113].

APTES modifikuoti paviršiai plačiai naudojami medicinoje, biomedicinoje, biojutikliuose. Funkcionalizuojant paviršius, sudaromas plonas sluoksnis, prie kurio prijungiamos biomolekulės (DNR, baltymai ir pan.) bei pagerėja ląstelių adhezija. Pavyzdžiui, hidrolizuotas titanas, kuris naudojamas implantų gamyboje, yra modifikuojamas APTES, siekiant padidinti jo ir audinių suderinamumą [114]. Aprašytas silikoninių medicininių kateterių modifikavimas PVA, naudojant APTES [115]. Siekiant padengti hidrofobinį silikoninį kateterį PVA, pirmiausiai jo paviršius buvo hidrofiliizuotas, įvedant etoksigrupes kateterio paviršiuje.

Siekiant padidinti mechaninį chitozano atsparumą, yra kuriami jo hibridiniai hidrogeliai su PVA. Dėl joninių sąveikų suformuoti PVA/chitozano kompleksai nėra mechaniškai stabilūs. Siekiant pagerinti šias savybes J. Zang su bendraautoriais [116] pirmiausiai modifikavo PVA. PVA buvo modifikuojamas APTES rūgštinėje terpėje. Cheminiai ryšiai tarp APTES modifikuoto PVA aminogrupių ir chitozano atsiranda, į reakcijos mišinį įdėjus glutaraldehido. Suformuotose aktyviose sferose buvo imobilizuota katalazė. Atlikus fermento aktyvumo tyrimus nustatyta, kad imobilizuota katalazė buvo daug kartų aktyvesnė už laisvą.

Aprašyta organinių-neorganinių hibridinių membranų, sudarytų iš PVA, APTES, fosfomolibdeno rūgšties (PMA) ir glutaraldehido (GA), sintezė zolių-gelių metodu [117]. Šiuo darbu buvo siekiama padidinti PVA membranų stabilumą, protonų laidumą ir elektrochemines savybes bei tikėtasi, kad šios membranos pasižymės didesniu laidumu ir stabilumu vandeninėje terpėje, nei membranos, pagamintos iš *Nafion*®. Atlikus PVA/PMA/GA/APTES membranų tyrimus, nustatyta, kad jos yra termostabilios iki 300 °C, be to, jos pasižymėjo puikiu protonų laidumu, kuris buvo didesnis negu membranos iš *Nafion*®.

Aprašytas modifikuotų APTES PVA membranų gavimas [118]. Atlikus membranų tyrimus, nustatyta, kad, didėjant APTES kiekiui, didėja membranos struktūros netolygumas, PVA amorfinės zonos ir laisvas tūris, o membranos hidrofiliškumas mažėja dėl aminopropilgrupių įsiterpimo. Be to, esant APTES pertekliui, vysta kondensacijos reakcijos tarp APTES molekulių.

Aprašytas PVA pagrindu pagamintų membranų, naudojant glicidiltrimetilamonio chloridą (EPTAC) bei APTES kaip tinklinimo agentą, sintezė [119]. Pirmiausiai buvo susintetintas kopolimeras iš PVA ir EPTAC, o po to į PVA-ko-EPTAC tirpalą buvo pridodamas APTES. Šiuo atveju tinklinimo reakcijos buvo vykdomos 24 val. 60 °C temperatūroje, mišinio pH – 11–12. Pagamintos membranos pasižymėjo geromis mechaninėmis savybėmis, termostabilumu, atsparumu rūgštims bei apkrovoms.

Aprašyta PVA/APTES membranos, susiūtos glutaraldehidu, sintezė [120]. Vandeniai PVA tirpalai buvo modifikuojami skirtingu APTES kiekiu, rūgštinėje terpėje. Vėliau, pašarminus tirpalą, buvo pridodamas GA ir reakcija toliau tęsiama. PVA modifikuojant APTES, buvo siekiama padidinti membranų selektyvumą CO₂/H₂ dujoms ir jas panaudoti šioms dujoms gryninti. Nustatyta, kad tokių membranų atrankumas padidėjo dėl jose atsiradusių aminogrupių. PVA/APTES membranos naudojamos ne tik dujoms atskirti, bet ir skysčiams [121–123].

Membranų, naudojamų etanolio/vandens atskyrimui, sintezę aprašo X. J. Meng su bendraautoriais [121]. Tokių membranų sintezė labai paprasta: pirmiausiai išliejamos PVA membranos, kurios vėliau buvo panardinamos į skirtingos koncentracijos (0,167–0,667 %) APTES tirpalą ir laikomos nuo 10 iki 360 min. Membranose atsiradę kovalentiniai ryšiai tarp PVA ir APTES molekulių lemia geresnes jų mechanines savybes. Taip pat autoriai pabrėžia, kad gali vykti šalutinė reakcija – APTES polikondensacija. Nustatyta, kad tokių PVA/APTES membranų atrankumas yra didesnis negu membranų iš nemodifikuoto PVA.

Membranos, atskiriančios izopropanolį nuo vandens, sintetamos zolių-gelių metodu iš PVA ir APTES mišinio su tetraetoksisilanu (TEOS) skirtingais moliniais santykiais [122, 123]. Šiuose tyrimuose vandeningas PVA tirpalas buvo modifikuojamas kambario temperatūroje rūgštinėje terpėje 12 val. Tyrimų rezultatai parodė, kad APTES ir TEOS įvedimas į membraną padidino tarpfazinę sąveiką tarp organinės ir neorganinės fazės ir padidino nanokompozitinės membranos atrankumą.

Siekiant pagerinti tam tikras poliuretanių, poliuretankarbamidinių dangų savybes, jos taip pat yra modifikuojamos APTES [124–126].

Hiperšakotųjų PUK dangų sintezė ir savybės aprašomos [124] straipsnyje. Pirmiausiai iš poliesterpoliolio ir 4,4'-bismetilencikloheksano diizocianato yra susintetinamas laisvas izocianatogrupes turintis PU forpolimeras. Po to, jo tirpalą veikiant skirtingais APTES kiekiais, gaunamas hiperšakotas PU su galinėmis APTES grandimis.

Aprašytas vandeninių poliuretano (WPU) (*waterborne polyurethane*) dispersijų, gautų iš poli(1,6-heksil-1,2-etilkarbonato) diolio ir izoforondiizocianato, modifikavimas APTES [125]. Gautos WPU dispersijos buvo veikiamos APTES. Iš modifikuotų PU dispersijų buvo liejamos skaidrios plėvelės. Nustatyta, kad tokios dangos pasižymėjo geromis mechaninėmis ir terminėmis savybėmis dėl alkoksisilanograpių. Taip pat padidėjo atsparumas vandeniui ir tolueniui, o susidariusios dangos buvo labai skaidrios.

WPU, gautas iš IPDI ir poli(1,4-butilenadipato) arba polipropilenglikolio buvo modifikuotas APTES [126]. Atlikus modifikuotų WPU dangų tyrimus, buvo pastebėta, kad adhezinės dangų savybės ant metalo plokštelių gerėja, didėjant APTES koncentracijai jose. Taip pat padidėja sukibimas, tačiau sumažėja dangos stiprumas. Šie rezultatai buvo gauti, vykdant modifikavimo reakciją kambario temperatūroje, o APTES koncentraciją keičiant nuo 5 iki 15 %.

Anglies nanovamzdelių plėvelės storio negalima kontroliuoti paprasto dengimo metu, todėl tirpiklio išgarinimo būdu buvo pagaminti anglies nanovamzdelių/PUK plėvelės, kurios pasižymėjo laidumu, lankstumu ir skaidrumu. Pirmiausia stiklo substratas buvo veikiamas „piranijos tirpalu“ ($H_2SO_4 + H_2O_2$), o vėliau – 2 % APTES tirpalu toluene 25 °C temperatūroje 24 val. Vėliau APTES modifikuotas stiklas buvo padengiamas anglies nanovamzdeliais ir visas darinys panardinamas į PUK tirpalą, paruoštą plėvelių liejimui. Šiuo metodu gautas anglies nanovamzdelių plėvelės storis buvo 200–400 nm [127].

Aprašytos silanizuotos PU dispersijos, gautos modifikuojant PU galines grupes APTES [128]. Atlikus dinaminės šviesos sklaidos (DLS) analizę, nustatyta, kad, didinant APTES koncentraciją, vidutinis PU dispersijos dalelių dydis didėja. Be to, didėjant APTES kiekiui tirpale, didėja ir etoksigupių kiekis, kurios vandeninėje terpėje hidrolizuojasi ir kondensuojasi, paveikdamos PU dalelių dydį ir dispersijos stabilumą.

Norint pasiekti geresnį SiO_2 ir PU suderinamumą, reikia, kad užpildas būtų dalinai elektroteigiamas, nes PU yra įkrauti dalinai elektroneigiamai. Todėl silicio dioksidas yra modifikuojamas APTES, o modifikavimo metu neigiamas rutuliukų paviršius pasidengia tam tikru aminograpių kiekiu, kurios gali protonizuotis ir įgauti teigiamą krūvį. Plėvelės, gautos iš modifikuoto SiO_2 ir PU, pasižymi geresnėmis izoliacinėmis savybėmis nei plėvelės, gautos tik iš PU. Didesnis suderinamumas lemia ne tik geresnį homogeninį užpildo pasiskirstymą matricoje, bet ir geresnes termoizoliacines savybes. Monodispersinės dalelės, modifikuotos atitinkamu APTES kiekiu, elgiasi kaip

nepriklausomi šilumą izoliuojantys vienetai, kai, priešingu atveju, nemodifikuotos silicio dioksido dalelės linkusios sudaryti sankaupas ir yra laidžios šilumai. Didinant modifikavimui naudojamo APTES kiekį, pradžioje šiluminis laidumas mažėja, o po to, pridėjus dar daugiau surišančio agento, – ima vėl didėti. Autoriai teigia, kad mažu APTES kiekiu modifikuotos dalelės elgiasi kaip nepriklausomos dalelės, tačiau, toliau didinant APTES koncentraciją, jos ima kibti viena prie kitos [129, 130].

Apibendrinant šių skyrių galima teigti, kad 3-aminopropiltrietoksisilanas yra dažniausiai naudojamas organosilano junginys organinių ir neorganinių medžiagų sujungimui. Šiais atvejais, funkcionalizuojant paviršius, sudaromas plonas sluoksniš, prie kurio prijungiamos biomolekulės. Be to, siekiant pagerinti PVA, PU bei PUK membranų mechanines, termines, elektrochemines ir kitas savybes, jos yra modifikuojamos APTES. Apžvelgus literatūrą nebuvo rasta duomenų apie APTES panaudojimą poliuretankarbamidinių kapsulių sintezei ar imobilizuojant fermentus kapsulėse.

1.6 Poliuretaninių, polikarbamidinių ir poliuretankarbamidinių kapsulių sintezė

Poliuretaninės, poliuretankarbamidinės ir polikarbamidinės (PK) kapsulės susidaro, vykstant tarpfazinėms poliadicijos reakcijoms, kai fazių sąlyčio riboje reaguoja aktyvūs ingredientai ir susidaro kapsulių apvaskalas (sienelė) [16, 19, 20, 22, 23, 25–28, 30, 31, 131–137]. Dažniausiai minėtos kapsulės sintetamos, naudojant skirtingus metodus: paprastą emulsinę polimerizaciją, miniemulsiją, *in situ* polimerizaciją ir spontaninę emulsifikaciją.

Plačiau aprašyta tiek poliuretaninių kapsulių sintezė *v/a* emulsijoje [22, 110, 131–133], tiek *a/v* emulsijoje – [15, 16, 19, 23, 30, 31].

In situ tarpfazinės polimerizacijos metu poliuretano apvaskale buvo įkapsuliuotas diamoniovandenilio fosfatas (DAHP) [131]. Autoriai teigia, kad formuojant kapsulės apvaskalą dalyvauja ne tik MDI ir polioksietilendioliatas, bet ir PAM Span 85. Susidariusių mikrokapsulių dydžių pasiskirstymas labai platus, tačiau maksimalus dydis yra 30 μm .

Tie patys autoriai paskelbė tyrimą [110], kur DAHP įkapsuliuo poliuretaniniame arba polikarbamidiniame apvaskale, tačiau buvo naudojamas koacervacijos metodas. Šiuo atveju buvo naudojama vandens/tolueno emulsija ir poliuretaninis apvaskalas susidarė, reaguojant MDI ir PVA, o polikarbamidinis – MDI ir želatinai. Geresnės mikrokapsulių išėigos gautos naudojant želatiną. Mikrokapsulių dydis buvo 0,5–5 μm , tačiau jos buvo linke

sukibti į didesnius agregatus ($>5 \mu\text{m}$). Autoriai mano, kad susidaręs tiek poliuretaninis, tiek polikarbamidinis apvalkalas yra linijinės struktūros. Tačiau dėl PVA funkcionalumo bei formuojantis biuretui galimos susiuvimo reakcijos.

Aprašytas DAHP arba nerolino kapsuliavimas poliuretaninėse kapsulėse, kurios naudojamos tekstilės pramonėje [22]. Kapsulės formuotos tarpfazinės poliadicijos metu, reaguojant toluendiizocianatui ir trietilenglikoliui. Reakcija vykdyta v/a emulsijoje $60\text{--}65 \text{ }^\circ\text{C}$ 4 valandas. Organinę fazę sudarė toluenas ir PAM natrio dodecilsulfatas (SDS). Taip pat buvo naudojamas katalizatorius DBTDL. Vidutinis susidariusių kapsulių dydis buvo $25 \mu\text{m}$. Jos pasižymėjo geru termoatsparumu.

K. Hong ir S. Park [132] aprašo hidrofilinio baltymo ovalbumino, kuris sudaro 55 % kiaušinio baltymo, kapsuliavimą poliuretaninėse kapsulėse. Kapsulės apvalkalas formuotas iš TDI ir trijų skirtingų poliolių: glicerolio, etandiolio ir propilenglikolio. Sintezė vykdyta dviguboje (v/a)v emulsijoje. Pirmiausia suformuota v/a emulsija iš TDI, ovalbumino vandeninio tirpalo ir paviršinio aktyvumo medžiagos Span 80. (v/a)v emulsija suformuota, pridėdant vandeninio polivinilalkoholio tirpalo. Suformavus dvigubą emulsiją, yra dedamas kitas monomeras – vienas iš trijų poliolių kartu su katalizatoriumi DBTBL. Susidariusių kapsulių dydis buvo $0,1\text{--}3,0 \mu\text{m}$. Nustatyti ovalbumino pašalinimo profiliai pagal pH pokyčius vandeninėje ekstrakcijos terpėje parodė, kad ilgalaikis pašalinimas ir didžiausia kontrolė gaunama, naudojant glicerolį, nes susidariusios kapsulės yra monodispersinės. Ovalbumino ilgalaikio pašalinimo nebuvo, naudojant kapsules, sudarytas iš propilenglikolio, nes kapsulės sudarė aglomeratus. Taigi, aktyvios medžiagos pašalinimui didelę reikšmę turi ne tik apvalkalo sudėtis, bet ir kapsulių dydis.

Poliuretaninių mikrokapsulių sintezę v/a emulsijoje aprašė Y. Frere su bendraautoriais [133]. Polikondensacija vykdyta, naudojant MDI ir poliheksametilendiizocianato mišinį toluene bei pentandiolį, polietilenglikolį arba trihidroksimetilaminometaną (THMA). Taip pat buvo naudojami katalizatoriai ir suspensijos stabilizatoriai. Autoriai teigia, kad pirminė mikrokapsulių membrana susidaro iškart, o, toliau vykdant reakciją, ji auga. Kapsulių išėiga ir jų dydis labiausiai priklauso nuo sintezės temperatūros. Reakciją vykdant kambario temperatūroje 4 valandas, susidariusių kapsulių išėiga – tik 5 %, o kapsulių dydis siekė $50\text{--}140 \mu\text{m}$, tačiau, temperatūrą pakėlus iki $63 \text{ }^\circ\text{C}$, išėiga išaugo iki 82 %, o kapsulių dydis – iki $80\text{--}250 \mu\text{m}$. Polifunkcinis izocianatas ir THMA buvo naudojami kaip susiuvimo agentai ir geriausi rezultatai buvo pasiekti naudojant juos kartu. Buvo pastebėta, kad,

mažinant susiuvimo agentų koncentracijas, kapsulių paviršius darosi lygesnis ir mažiau akytas, taip pat mažėja plyšusių kapsulių skaičius, o tai rodo, kad didėja kapsulių lankstumas ir standumas.

F. Gaudin ir N. S. Zydowicz [16] aprašė poliuretaninių nanokapsulių sintezę iš ciklinio izoforondiizocianato (IPDI) ir 1,6-heksandiolio. Vandeninė mimiemulsijos fazė buvo sudaryta iš SDS, ištirpinto dejonizuotame vandenyje. Organinę fazę sudarė: Miglyol 812 (trigliceridinis aliejus), IPDI ir įkapsuliuojama medžiaga ibuprofenas. Kaip PAM buvo naudojamas ne tik SDS, bet ir Pluronic® F68 bei F127. Bet naudojant SDS, susidaręs koloidas buvo stabilesnis, o kapsulių dydis – mažesnis. Autoriai teigia, kad vyko šalutinės reakcijos tarp IPDI ir ibuprofeno, kurios neleido hidrolizuotis izocianato grupėms, todėl karbamidiniai ryšiai nesusidarė. Bet šios reakcijos netrukdė vykti pagrindinei apvalkalo formavimo reakcijai.

PU kapsulėse buvo įkapsuliuotas vienas iš trijų paviršiaus defektus atstatančių agentų (*self healing agent*): IPDI, DBTDL arba alavo oktanoatas [30]. Šių kapsulių sintezė išsiskiria tuo, kad pirmiausiai yra suformuojamas prepolimeras iš glicerolio ir toluendiizocianato. Ištyrus prepolimerą FT-IR metodu matyti, kad liko laisvų izocianato grupių, kurios reikalingos tolimesnei tarpfazinei poliadicijai. Poliuretaninės kapsulės sintetamos, ši prepolimerą kartu su įkapsuliuojama medžiaga suspenduojant vandiniame gumiarabiko tirpale ir papildomai pridedant glicerolio. Buvo pastebėta, kad, kapsuliuojant alavo oktanoatą arba DBTDL, kapsulių apvalkalas nebuvo pilnai suformuotas, be to, kapsulės buvo sukibę į aglomeratus. Kapsuliuojant IPDI, susidariusių kapsulių paviršius buvo nelygus, raukšlėtas, tačiau nebuvo aglomeratų.

Mikrokapsules su įkapsuliuotu IPDI, kurios naudojamos savaime atsistančiose dangose (*self-repairing*), tyrinėjo ir B. D. Credico su bendraautoriais [31]. Buvo sintetamos poliuretaninės mikrokapsulės iš komercinio TDI prepolimero (*Desmodur L75*) ir butandiolio bei dvisluoksnės poliuretaninės/polikarbamidformaldehydinės (PU/PUF) mikrokapsulės iš *Desmodur L75*, karbamido ir formaldehido. Susidariusių mikrokapsulių išeiga siekė 80–85 %, o įkapsuliavimo efektyvumas – 50–70 %. PU mikrokapsulių paviršius buvo lygus, o susidaręs apvalkalo storis – vienodas. PU/PUF mikrokapsulių paviršius buvo šiurkštus, tačiau pasižymėjo geromis adhezinėmis savybėmis.

PU kapsulių sintezę iš gamtinio poliolio izosorbido, kuris gaunamas iš gliukozės, ir MDI aprašo N. Azizi su bendraautoriais [23]. Įkapsuliuojama medžiaga – kvapiklis nerolinas. Šios kapsulės gali būti pritaikytos tekstilės pramonėje. Kapsulės sintetintos tarpfazinės polimerizacijos metu

cikloheksano/vandens emulsijoje, naudojant katalizatorių DBTDL ir PAM. Vidutinis susidariusių kapsulių dydis buvo 27 μm . Šiomis kapsulėmis buvo impregnuojamas poliamidinis pluoštas, o impregnavimo išeiiga siekė 80 %. Impregnuotas pluoštas buvo plaunamas, siekiant nustatyti kapsulių atsplovimą. Nustatyta, kad po 15 plovimo ciklų mikrokapsulių vis dar buvo ant audinio, nors jų kiekis buvo sumažėjęs, o kai kurios iš jų buvo tuščios arba suirę. Nerolino kiekis, esantis kapsulėse, nustatytas dujų chromatografija.

Savaiminio atpalaidavimo PU mikrokapsules (*self-bursting microcapsules*), kurios, suspenduotos vandenyje, išlaiko savo formą, tačiau, jam išgaravus greitai sprogs, tyrinėjo N. Tsuda su bendraautorais [19]. Šiose kapsulėse buvo įkapsuliuojamas pesticidas piriproksifenas. Kapsulės sintetintos tarpfazinės polimerizacijos metodu. Piriproksifeno įkapsuliuojimo efektyvumas buvo beveik 100 %. Tiriant savaiminį piriproksifeno atpalaidavimo greitį iš mikrokapsulių nustatyta, kad kapsulės atpalaiduoja veikliąją medžiagą, praėjus 15 s po vandens išgaravimo. Savaiminio atpalaidavimo greitį galima reguliuoti keičiant santykį D/T, kur D – vidutinis kapsulių dydis, o T – sienelės storis. Kuo didesnis D/T santykis, tuo didesnis atpalaidavimo koeficientas, todėl, didėjant sienelės storiui, atpalaidavimo koeficientas mažėja.

Poliuretanių ir polieteruretanių nanokapsulių su įkapsuliuotu α -tokoferoliu sintezę tarpfazinės polimerizacijos metodu aprašė K. Bouchemal su bendraautorais [15]. Siekiant gauti nanokapsules, naudota spontaniinė emulsifikacija. Naudojant šį metodą, nanodydžio dalelėms gauti užtenka naudoti magnetinę maišyklę. Tačiau, skirtingai negu paprastoje emulsijoje, organinė fazė turi maišytis su vandenine. Sumaišius organinę ir vandeninę fazes, hidrofobinė įkapsuliuojama medžiaga kartu su vienu iš monomerų pasklinda nanolašelių pavidalu, o kapsulės apvalkalas formuojamas fazių sąlyčio riboje. Šiuo konkrečiu atveju organinė fazė buvo sudaryta iš: IPDI, tokoferolio, lipofilinio Span 85 ir acetono. Vandeningą fazę sudarė diolis arba polieteris ir hidrofilinis Tween 20. Organinę fazę supylus į vandeninę, nanokapsulės akimirksniu nusėda ir susidaro pirminė membrana. Reakcija vykdyta 3 valandas. Tirpikliai pašalinami juos išgarinant.

Apžvelgus literatūrą galima prieiti prie išvados, kad dažniausiai polikarbamidinės kapsulės sintetamos a/v emulsijose [20, 25–28, 137], daug rečiau – v/a emulsijoje [138–140].

Fazes keičiančioms medžiagoms (*phase-change materials*), tokioms kaip oktadekanas [25, 26] arba butilstearatas [27], kapsuliuoti naudojamos tarpfazinės diizocianatų ir di- ar triaminų reakcijos. Polikarbamidinių kapsulių su įkapsuliuotu oktadekanu sintezei buvo naudojamas TDI ir dietilentriaminas

(DETA) [25, 26], etilendiaminas (EDA) [26, 27] arba *Jeffamine T403* (aminogrupe besibaigiantis polioksipropilenas) [26]. Teigiama, kad, vykstant šalutinėms reakcijoms tarp izocianato ir hidroksigrupes turinčių PAM, susidaro uretaniniai ryšiai [25]. Nustatyta, kad įkapsuliuotas oktadekanas keitė fazes toje pačioje temperatūroje, kaip ir laisvas (neįkapsuliuotas). Tiriant mikrokapsules [26], kurios gautos naudojant skirtingus aminogrupes turinčius monomerus, nustatyta, kad geriausi rezultatai gaunami, naudojant *Jeffamine T403*. Susidariusios polikarbamidinės mikrokapsulės turėjo lygesnį ir kompaktiškesnį paviršių, didesnę įkapsuliuojimo efektyvumą ir geresnes fazės keitimo savybes, tačiau blogesnį termostabilumą, negu kapsulės, gautos, naudojant EDA ir DETA. Polikarbamidinių mikrokapsulių su įkapsuliuotu butilstearatu fazių keitimo temperatūra buvo apie 29 °C, kapsulių dydis 20–35 μm [27].

Herbicido alachloro įterpimą PK kapsulėse aprašė E. Jabbari [20]. Mikrokapsulės sintetintos iš MDI ir heksametilendiamino (HDA), naudojant tarpfazinės poliadicijos metodą. Suformavus mikrokapsules, suspensijai stabilizuoti buvo pridėdama kalcio chlorido. Kalcio chloridui sąveikaujant su PAM natrio ligninsulfonatu, susidaro gelio fazė, kuri apgaubia mikrokapsules ir padidina jų stabilumą. Vidutinis susidariusių mikrokapsulių dydis buvo 3,4 μm.

In situ poliadicijos metu tarp IPDI ir tetraetilenpentamino (TEPA) buvo suformuotos polikarbamidinės mikrokapsulės su įkapsuliuotu oktadekanu [28]. Oktadekanas kartu su IPDI ir katalizatoriumi DBTDL švirkštu buvo lašinamas į vamzdelį, kuriame nepertraukiamai tekėjo TEPA vandeninis tirpalas su PVA ir SDS, kurios naudotos kaip paviršinio aktyvumo medžiagos. Ant oktadekano lašelių fazių sąlyčio riboje susiformavo polikarbamidinis kapsulės apvalkalas. Susidarė monodispersinės mikrokapsulės, kurių dydis atitiko lašelių dydį. Susidariusių kapsulių dydį buvo galima reguliuoti keičiant oktadekano lašinimo greitį ir TEPA vandeninio tirpalo tekėjimo greitį. Didinant TEPA tirpalo tekėjimo greitį nuo 1 iki 17 μL/s, susidariusių kapsulių dydis mažėjo nuo 600 iki 200 μm. Be to, keitėsi kapsulių morfologija: kai greitis siekė 1 μL/s, kapsulės buvo pailgos formos, o kai 8 μL/s, kapsulės buvo sferinės. Didinant oktadekano lašėjimo greitį, susidariusių kapsulių dydis didėjo. Taip pat tokiu pat būdu susintetintos magnetinės mikrokapsulės, kurių branduolį sudarė ne tik oktadekanas, bet ir Fe₃O₄. Šias mikrokapsules labai lengva išskirti iš tirpalo, naudojant magnetinį lauką.

Norint sumažinti polikarbamidinių mikrokapsulių sienelės pralaidumą, naudojama „sluoksnis po sluoksniu“ (*layer-by-layer*) technologija [137]. Pirmiausia susintetintos mikrokapsulės su įkapsuliuota organine medžiaga –

ksilenu arba ksileno/butilacetato mišiniu padengiamos anijoniu *Cloisite*®Na⁺ molio sluoksniu. Tuomet dengiama polikatijonu – poli(N-[3-aminopropil]-metakrilamido hidochloridu (PAPM) ir jo fluorescenciškai pažymėtu analogu (PAPM-FITC)) ir po to vėl *Cloisite*®Na⁺. Termogravimetrinė analizė parodė, kad pirmasis *Cloisite*®Na⁺ sluoksnis mikrokapsulių sienelės pralaidumą sumažino 40–50 %. Mikrokapsules padengus polikatijonu, organinės medžiagos pašalinimas pro kapsulės sienelę pagreitėjo. Tai siejama su sienelės barjerinių savybių sumažėjimu dėl molio sluoksnyje atsiradusių defektų, kurie susiformavo dėl susidariusių įtempių. Antrasis *Cloisite*®Na⁺ sluoksnis parodė tokius pat rezultatus, kaip ir pirmasis. Ši modelinė sistema parodė, kad galima kontroliuoti kapsulių pralaidumą.

I. Polenz su bendraautoriais [138] aprašė PK mikrokapsulių sintezę, naudojant v/a emulsiją. PK mikrokapsulių apvalkalas susiformuoja TDI reaguojant su polietileniminu arba tetraetilenpentaminu. Mikrokapsulės formuojamos, vandeninį tirpalą lašinant į vamzdelį, kuriame teka aliejinė (organinė) fazė su ištirpusiu TDI bei PAM. PAM naudojamos dėl dviejų priežasčių:

1. neleidžia lašeliams susilieti/susijungti prieš susiformuojant kapsulės apvalkalui;
2. neleidžia aglomeruotis susidariusioms kapsulėms.

Autoriai ištyrė, kad kapsulių morfologija ir mechaninės savybės labai priklauso nuo naudojamos PAM hidrofiliinio-lipofiliinio balanso (HLB). Jie pastebėjo, kad, didėjant HLB, apvalkalo elastinis modulis didėja, akučių skersmuo mažėja, o susidaręs apvalkalas yra tankesnis ir mažesnio pralaidumo.

Tuščiavidurių PK mikrokapsulių su apvalkale įkapsuliuotu NiCl₂ sintezę aprašė H. B. Ji su bendraautoriais [139]. Kapsulės sintetamos v/a emulsijoje, TDI reaguojant su reakcijos terpėje esančiu vandeniu. Vandeninę fazę sudarė vanduo su jame ištirpintu NiCl₂, o aliejaus (organinę) fazę – TDI ir PAM cikloheksane. Taip pat buvo naudotas katalizatorius trietilaminas. Susidariusios kapsulės buvo kaitinamos tam, kad būtų pašalintas branduolyje esantis vanduo. NiCl₂ naudojamas benzaldehido redukcijai katalizuoti, tačiau naudojant jį gryną sudėtinga jį išskirti. O įkapsuliuotas lengvai išskiriamas filtruojant, todėl galimas pakartotinis jo panaudojimas. Nustatytos įkapsuliuoto NiCl₂ katalizinės savybės buvo identiškos laisvam net jį naudojant penktą kartą.

Aprašytas baltymo ovalbumino įkapsuliuavimas PK mikrokapsulėse [140]. Kapsulių apvalkalas formuojamas reaguojant TDI su EDA arba diaminu, kuris susidaro, TDI reaguojant su reakcijos terpėje esančiu vandeniu (HDA).

Kapsulės sintetintos v/a/v emulsijoje, kaip PAM naudojant Span 80 ir PVA. Susidariusios kapsulės buvo 50 nm – 8 μm dydžio. Jų dydžio pasiskirstymo intervalas didėjo tokia tvarka: HDA ir EDA.

Poliuretankarbamidinių mikrokapsulių sintezei taip pat naudojamos tiek a/v [134, 136], tiek v/a [135] emulsinės sistemos.

Poliuretankarbamidinės mikrokapsulės su dvigubu butilstearato ir parafino branduoliu susintetintos tarpfazinės polimerizacijos metu [134]. Kapsulių apvalkalas buvo formuojamas iš TDI, polietilenglikolio ir trijų skirtingų di- ar triaminų. Nustatyta, kad fazių keitimo temperatūrą galima reguliuoti, keičiant parafino/butilstearato santykį kapsulės branduolyje.

Ištirtos poliuretankarbamidinės nanokapsulės gautos tarpfazinės polimerizacijos metu iš IPDI ir heksandiolio [136]. Šiuo atveju karbamidiniai ryšiai susidaro IPDI reaguojant su reakcijos terpėje esančiu vandeniu. Siekiant gauti nanokapsules, sintezė atliekama miniemulsijoje. Susidariusių kapsulių dydžiui didelę įtaką turi organinės ir vandeninės fazės tūrių santykis. Pastebėta, kad mažinanat jį susidariusių kapsulių dydis mažėjo. Keičiant maišymo ultragarsu intensyvumą ir trukmę, taip pat PAM koncentraciją, buvo gautos 70–200 nm dydžio kapsulės. Pastebėta, kad, ilginant maišymo ultragarsu trukmę, susidaro mažesnės kapsulės, tačiau didėja jų dispersiškumas. Didinant ultragarso intensyvumą, didėja susidariusių nanokapsulių dydis, tačiau dispersiškumui tai įtakos neturėjo.

Aprašyta poliuretankarbamidinių kapsulių su įkapsuliuotu šaldymo agentu (*cooling agent*) sintezė [135]. Kapsulės sintetamos tarpfazinės polimerizacijos būdu iš MDI ir ksilitolio, kuris yra ir įkapsuliuojama medžiaga ir su MDI reaguojantis reagentas. Šiuo atveju karbamidiniai ryšiai kapsulės apvalkale susidaro, MDI reaguojant su reakcijos terpėje esančiu vandeniu. Taip pat naudojamos PAM Span 85 ir PEG 400 (polietilenglikoldioliatas). Organinę fazę sudaro toluenas. Buvo nustatyta, kad kapsulių morfologiją ir dydį galima reguliuoti, keičiant reakcijos mišinio maišymo greitį ir ksilitolio/MDI pradinį santykį. Įkapsuliavimo efektyvumas priklauso nuo maišymo greičio ir MDI kiekio. Mažas maišymo greitis ir didelis MDI kiekis lėmė didelį įkapsuliavimo efektyvumą. Be to, nustatyta, kad įkapsuliavimo efektyvumas koreliuoja su karbamidinių grandžių kiekiu mikrokapsulėje. Karbamidinių grandžių susidarymas padidina polimerinio kapsulės apvalkalo stabilumą ir sumažina ksilitolio difuziją toluene.

Apibendrinant 1.6 skyriuje apžvelgtą literatūrą, galima teigti, kad PU, PUK ir PK kapsulės daugiausiai sintetamos tarpfazinės poliadicijos būdu, naudojant a/v arba v/a emulsijas. Mikrokapsulėse kapsuliuojamos labai įvairios medžiagos. Kapsulių sintezei dažniausiai naudojami mažos

molekulinės masės polioliai, įvairūs diizocianatai ir diaminai, taip pat katalizatoriai bei PAM. PAM pasirinkimas priklauso nuo emulsijos tipo: v/a emulsijoms sudaryti naudojamos lipofilinės PAM ($HLB \leq 9$), o a/v emulsijoms – hidrofilinės PAM ($HLB > 11$). Nuo pasirinkto kapsulių sintezės ir reakcijos mišinio maišymo būdo labai priklauso susidariusių kapsulių dydis, jis gali kisti nuo kelių nanometrų iki kelių šimtų mikrometrų.

1.7 Fermentai ir jų imobilizavimo būdai

Fermentai – baltyminiai katalizatoriai, paspartinantys vykstančias chemines reakcijas. Palyginus su cheminiais katalizatoriais, jie išsiskiria didesniu aktyvumu, nes jų katalizuojamos reakcijos yra 10^{10} – 10^{16} kartų greitesnės, negu be katalizatorių, atrankumu (dažniausiai katalizuoja tik vieno substrato virtimą vienu produktu, o reakcijos metu nesusidaro šalutiniai produktai), fermentų aktyvumas yra reguliuojamas, fermentinės reakcijos vyksta švelniomis sąlygomis, taip pat naudojami tausojantys aplinką tirpikliai [141–143]. Nepaisant to, kad fermentų naudojimas turi privalumų, susiduriama ir su problemomis. Fermentų išskyrimas ir gryninimas reikalauja daug sanaudų, o išskirti fermentai yra nestabilūs (jautrūs aplinkos poveikiams), todėl greitai netenka savo aktyvumo. Dauguma fermentinių reakcijų vykdoma vandeninėse terpėse. Tirpių fermentų neįmanoma panaudoti daug kartų [142, 144]. Vienas iš metodų įveikti šiuos trūkumus yra fermentų imobilizavimas. Terminas „imobilizuotas fermentas“ buvo priimtas 1976 metais pirmojoje fermentų inžinerijos konferencijoje. Imobilizavimas – tai fermento prijungimas prie nešiklio ar uždarymas tam tikroje matricoje. Imobilizuojant dalinai ar pilnai išlaikomos fermento katalizinės savybės. Ne tik imobilizuoti biokatalizatoriai, bet ir kitos bioaktyvios molekulės, tokios kaip augimo hormonai, o taip pat mikrobu ląstelės, augalų bei gyvūnų ląstelės, ląstelių organelės turi labai didelį pritaikymą biotechnologijos pramonėje [145–147]. Imobilizuoti fermentai turi kelis pranašumus, lyginant su tirpiaisiais: didesnę stabilumą, galimybę pakartotinai panaudoti, lengvesnę produkto ir fermento gryninimą, greitą reakcijos nutraukimo galimybę [144–148]. Šiandien yra sukurta daug būdų imobilizuoti biokatalizatorius, bet visus juos galima suskirstyti į dvi grupes – cheminį ir fizikinį imobilizavimą. Kiekvienas iš šių būdų turi savų privalumų ir trūkumų.

Cheminiai fermento prijungimo metodai – fermento prijungimas prie matricos (nešiklio) kovalentiniais ryšiais tiesiogiai arba per tam tikrą ilgesnį tarpą bei skersinių ryšių tarp matricos ir fermento sudarymas [142, 147]. Fermentą prijungiant prie matricos kovalentiniais ryšiais, vyksta reakcijos tarp fermento ir nešiklio funkcinių grupių. Reakcijose gali dalyvauti įvairios

funkcinės grupės, esančios fermento aminorūgščių fragmentuose: karboksi- (glutamo ir asparto fragmentuose), amino- (lizinas), fenolio hidroksi- (tirozinas), tiolio- (cisteinas), imidazolo- (histidinas), metiltiolio- (metioninas), hidroksi- (serinas, hidroksiprolinas ir kt.), amido- (asparaginas, glutaminas) [149]. Nešiklių funkcinės grupės, per kurias vykdomas prijungimas dažniausiai yra: karboksi-, amino-, hidroksigrupės. Ryšys tarp nešiklio ir fermento gali susidaryti tiesiogiai arba per tam tikro ilgumo tarpą. Biokatalizatorius, kai fermentas prijungtas naudojant tarpą, dažnai yra aktyvesnis, nes fermentas yra judresnis. Nešiklių pasirinkimas yra labai įvairus. Kovalentinis prijungimas – efektyvus ir ilgalaikis, bet brangus ir paprastai mažinantis fermento aktyvumą metodas [147, 150].

Sudarant skersinius ryšius tarp fermento ir nešiklio paprastai naudojami daugiafunkciniai reagentai (diizocianatai, glutaro aldehidai). Dažniausiai skersinių ryšių sudaryme dalyvauja fermento aminorūgštis – lizino aminogrupės. Kartais fermentai su nešikliu sujungiami skersiniais ryšiais, naudojant inertines molekules, kurios pagerina biokatalizatoriaus stabilumą. Šio metodo pagrindinis privalumas – paprastumas. Trūkumas – fermento aktyvumo sumažėjimas [147].

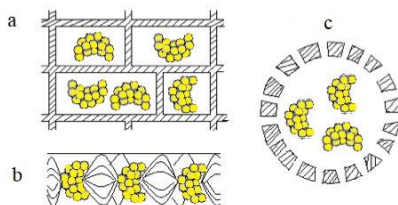
Fizikiniai metodai pagrįsti silpna sąveika tarp fermento ir matricos. Fizikiniams metodams priskiriama: adsorbicija, joninė sąveika su vandenyje netirpia matrica, mikrokapsuliavimas kietoje ar skystoje membranoje (apvalkale), įterpimas į nešiklio gelį [142, 143, 147].

Vykstant fermento adsorbicijai ant vandenyje netirpios matricos, tarp fermento ir matricos paprastai susidaro joninė, hidrofobinė, *Van der Waalso* sąveika ar vandenilinės jungtys. Matricos gali būti neorganinės prigimties (keramika, aliuminio oksidas, aktyvuota anglis, aktytas stiklas), sintetinės (polistirenas, nailonas) ir gamtinės (chitozanas, dekstranas, želatina, krakmolas, celiuliozė). Imobilizuojama labai paprastai, tiesiog sumaišant matricą ir vandeninį fermento tirpalą. Po tam tikro laiko tirpalas su likusiu fermentu yra nupilamas. Šiais atvejais turi būti griežta pH ir joninės jėgos kontrolė, nes ir nedideli pH pokyčiai sukelia fermento atsikabinimą nuo matricos. Pagrindiniai šio metodo privalumai: paprastumas, mažai kinta fermento aktyvumas bei galimybė regeneruoti neaktyvų fermentą. Metodo trūkumai: lengva fermento desorbicija, kurią gali sukelti pH, temperatūros, joninės jėgos pokyčiai, o taip pat aplinkos, terpės, tirpiklių poveikis [147, 150].

Esant joninei sąveikai, kaip matricos naudojami polisacharidiniai dariniai, sintetiniai polimerai ir neorganinės medžiagos. Metodo privalumai: fermento

konformaciniai pokyčiai maži, išlieka didelis aktyvumas, tačiau būtina išlaikyti atitinkamą jonų koncentraciją ir pH [147, 151–153].

Naudojant įterpimą ir mikrokapsuliavimą, fermentas ar biologiškai aktyvi medžiaga fiziškai įterpiami į gelį, plėvelę, pluoštą, dangą ar kapsulę (16 pav.). Nors dažų, vaistų ir kitų cheminių medžiagų mikrokapsuliavimas buvo naudojamas seniai, tačiau fermentai pradėti kapsuliuoti tik 1960 metų viduryje. Mikrokapsulės membraną gali sudaryti tiek gamtiniai, tiek sintetiniai polimerai. Šio metodo privalumai: yra reali galimybė imobilizuoti didelį kiekį fermento, o įterptas fermentas turi didesnę atsparumą pH, temperatūros, joninės jėgos pokyčiams. Trūkumai: imobilizavimo metu fermentas gali būti deaktyvuotas, o membranos akučių dydis turėtų būti reguliuojamas, norint išvengti fermento pasišalinimo. Dažnai mikrokapsuliavimas kombinuojamas su kovalentiniu prijungimu, kuris užtikrina fermento stabilumą kapsulėse [143, 147, 150].



16 pav. Fermento įterpimas į matricą (a), pluoštą (b) ir kapsulę (c) [147].

Nagrinėjant literatūrą, dažniausiai sutinkamas fermentų ar bioaktyvių medžiagų imobilizavimo būdas yra įterpimas į hidrogelius, pavyzdžiui, lipazės įterpimas į: polijoninį chitozano/ksantano (ChitoXan) hidrogelį [154], alginatinį hidrogelį [155], celiuliozės biopolimero hidrogelį [156], poli(izoakrilamido-*ko*-itakono) rūgšties hidrogelį [157], mikrobu ląstelių įterpimas į poliuretaninį hidrogelį [158] ir t. t.

Bioaktyvios medžiagos taip pat dažnai kapsuliuojamos zolių-gelių metodu neorganinėje-organinėje sistemoje, pavyzdžiui, šarminė fosfatazė [159], gliukozės 6-fosfato dehidrogenazė [160], lipazė [161]. Liposomose kapsuliuojami įvairūs fermentai: tripsinas, krienų peroksidazė, enterokinazė, hialuronidazė [162], inozino-adenozino-guanozino nukleozido hidrolazė [17], acetilcholinesterazė [163].

Bioaktyvių medžiagų kapsuliavimui dažnai naudojami gamtiniai polimerai ar jų kompleksai, pavyzdžiui, alginatas [9, 164], alginato-chitozano [10], želatinos-agaro kompleksai [18] ir t. t.

Apibendrinant šio skyriaus apžvalgą, galima teigti, kad dėl didelio aktyvumo, savitumo, ekologiškumo fermentai yra labai patrauklūs katalizatoriai, tačiau jie yra jautrūs aplinkai ir brangūs dėl sunkaus išskyrimo ir gryninimo. Šiuos visus trūkumus galima lengvai pašalinti juos imobilizuojant. Fermentų imobilizavimo būdų yra ne vienas, todėl galima pasirinkti tinkamiausią kiekvienai sistemai. Pavyzdžiui, kovalentiškai prijungtas fermentas pasižymi dideliu stabilumu ir ilgu tarnavimo laiku, o į gelį, pluoštą ar mikrokapsules galima įterpti labai didelius fermento kiekius. Mikrokapsuliuavimo metodu taip pat galima reguliuoti atrankų fermento pasišalinimą laike. Neaptikta literatūros šaltinių, kuriuose fermentai būtų įkapsuliuoti poliuretanine ar poliuretankarbamidinėse kapsulėse.

1.8 Krakmolas ir jį skaidantys fermentai

Krakmolas yra polimeras, kuriame gliukozės molekulių liekanos yra sujungtos glikozidiniais ryšiais. Jie yra stabilūs, esant didelėms pH vertėms, tačiau hidrolizuojasi, esant žemoms pH vertėms (rūgštinėje terpėje). Krakmolo polimerinės grandinės gale yra aldehido grupė, kuri vadinama neredukuotu galu. Krakmolas sudarytas (susideda) iš dviejų rūšių polisacharidų: amilozės ir amilopektino. Santykinis amilozės ir amilopektino kiekis krakmole skiriasi priklausomai nuo krakmolo gavimo šaltinio. Vidutinis amilozės kiekis dažniausiai naudojamame krakmole (miežių, kukurūzų, bulvių) yra 20–30 % [165, 166].

Amilozė apibūdinama kaip linijinis nešakotas polisacharidas, kuriame gliukozės molekulės yra sujungtos α -(1→4)-glikozidiniais ryšiais, tačiau šiandien yra žinoma, kad kai kurios molekulės yra šakotos ir sujungtos α -(1→6)-glikozidiniai ryšiais [167]. Polisacharidinės grandinės ilgis būna nuo 100 iki 1000 D-gliukozės monomerų likučių. Amilozė blogai tirpsta vandenyje. Ji susisuka į spiralę, kurią stabilizuoja vandeniliniai ryšiai tarp hidroksigrupių. Vienoje vijoje yra šešios gliukozės molekulės. Amilopektino molekulė yra labai šakota, joje, be α -(1→4)-glikozidinių ryšių, susidaro α -(1→6)-glikozidiniai ryšiai. Atsišakojimai nustatomi kas 20–30 gliukozės molekulių liekanų. Amilopektino molekulėse yra skirtingas gliukozės molekulių liekanų kiekis [141, 168].

Krakmolo hidrolizė yra plačiai naudojamas procesas įvairiose pramonės šakose. Pagrindinės krakmolo hidrolizės rūšys – rūgštinė ir fermentinė. Senesnis metodas yra rūgštinė hidrolizė (pH = 1–2), kuriai reikalinga aukšta temperatūra (150–230 °C) ir didelis slėgis. Rūgštinės hidrolizės metu susidaro šalutiniai produktai, kurie teršia pagrindinį hidrolizės produktą. Fermentinė hidrolizė atliekama švelnesnėmis sąlygomis: naudojant žemesnes

temperatūras (iki 100 °C), atmosferinį slėgį ir pH = 6–8. Nepaisant to, fermentinė hidrolizė vyksta sparčiau negu rūgštinė. Dažniausiai fermentinė hidrolizė atliekama, naudojant α -amilazę, o rečiau – β -amilazę. Pagrindiniai veiksniai, nuo kurių priklauso hidrolizės procesas, yra temperatūra, pH, fermento ir substrato koncentracijos [168, 169]. Literatūroje yra išskiriamos keturios krakmolo skaidančių fermentų grupės: endoamilazės, egzoamilazės, atšakas atskeliantys (*debranching*) fermentai ir transferazės [166].

Endoamilazės gali skaidyti α -(1→4)-glikozidinius ryšius, esančius vidinėje (*endo*-) amilozės ar amilopektino grandinėje. Gerai žinoma endoamilazė yra α -amilazė (EC 3.2.1.1). Ją galima išskirti iš įvairių mikroorganizmų ir bakterijų. Galutiniai hidrolizės produktai yra oligosacharidai [166, 170].

Egzoamilazės suskaido α -(1→4) ir α -(1→6) išorinius glikozidinius ryšius. Pagrindiniai šios grupės fermentai yra β -amilazė (EC 3.2.1.2) ir maltogeninė α -amilazė (MG) (EC 3.2.1.133). Veikiant šiais fermentais krakmolo, gaunama maltozė. Be to, β -amilazė pakeičia maltozės konfigūraciją iš α - į β -. MG atskelia α - konfigūracijos maltozę [165, 166, 170].

Atšakas atskeliantys fermentai izoamilazė (EC 3.2.1.68) ir pululanazė (EC 3.2.1.41) išskirtinai hidrolizuoja α -(1→6) glikozidinius ryšius amilopektine, jį paversdami ilgu linijiniu polisacharidu [166].

Transferazių grupei priklausantys fermentai amilomaltazė (EC 2.4.1.25), ciklodekstrino gliukantrasferazė (EC 2.4.1.19) ir atšakas sudarantis (*branching*) fermentas (EC 2.4.1.48) formuoja naujus glikozidinius ryšius ir linijinius polimerus paverčia į šakotuosius [166]. Toliau literatūros apžvalgoje plačiau bus aptartos α -amilazės ir maltogeninės α -amilazės, iš kurių dvi buvo naudotos, rengiant disertaciją.

α -Amilazės (EC 3.2.1.1) yra endoamilazės, kurios krakmolo skaido į mažos molekulinės masės produktus, tokius kaip gliukozė, maltozė ir maltotriozė. Pagal substrato hidrolizės laipsnį α -amilazės yra skirstomos į dvi kategorijas: sacharifikacijos α -amilazės (jos hidrolizuoja 50–60 % glikozidinių ryšių) ir krakmolo suskystinimo (*liquefying*) α -amilazės (jos hidrolizuoja 30–40 % ryšių) [166, 171]. Amilazės yra vienos iš svarbiausių fermentų biotechnologijoje. Jos gali būti išskiriamos iš augalų, gyvūnų ir mikroorganizmų. Iš mikroorganizmų išskirtos amilazės yra plačiau naudojamos negu iš augalų ar gyvūnų, nes jos yra stabilesnės, o jų išskyrimas pigesnis. α -Amilazių optimalios temperatūrų ir pH veikimo ribos yra labai plačios bei priklauso nuo šaltinio, iš kurio jos gautos. Termostabilios α -amilazės yra išskirtos iš bakterijų: *Bacillus subtilis*, *Bacillus stearothermophilus*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus amyloliquefaciens* [168].

Termostabilių α -amilazių optimalių veikimo temperatūrų ribos svyruoja nuo 75 °C iki 135 °C [172–176]. Termostabilumas yra pageidaujamas krakmolo pramonėje, nes krakmolo sacharifikacija atliekama aukštoje temperatūroje (100–110 °C). α -Amilazės plačiai naudojamos maisto pramonėje, aludarystėje, klinikinėje medicinoje ir analizinėje chemijoje [168].

Maltogeninės α -amilazės arba 1,4- α -D-gliukano- α -maltohidrolazės hidrolizuoja α -(1→4) ir α -(1→6) (mažesniu mastu) glikozidinius ryšius polisacharido grandinėje ir atskelia maltozę nuo neredukuoto grandinės galo. Šie fermentai pasižymi endo- ir egzoaktyvumu. Endoaktyvumas didėja, didinant temperatūrą [177–179]. Maltogeninės α -amilazės taip pat išgaunamos iš keleto kultūrų: *Bacillus licheniformis* [180, 181], *Thermus* [182], *Streptomyces* sporų [183], *Byssoschlamys fulva* [184], *Lactobacillus gasserii* [185], *Alicyclobacillus acidocaldarius* [186], vaistinės ožragės sėklų (*Trigonella foenum graecum*) [187], *Saccharomonospora viridis* [188], *Clostridium acetobutylicum* [189], *Micromonospora melanosporea* [190], *Geobacillus* [191], *Bacillus stearothermophilus* [192–198]. Maltogeninės α -amilazės dėl patrauklių savybių naudojamos maisto pramonėje, klinikinėje medicinoje ar analizinėje chemijoje, farmacijoje (kovojančios su diabetu, nutukimu, dantų ėduonimi ir hiperglikemija). Be to, jos labai plačiai naudojamos duonos gaminiuose, nes suteikia jiems purumo, minkštumo bei prailgina galiojimo trukmę [187, 199–203].

Ruošiant disertacinį darbą buvo naudota MG, išskirta iš *Bacillus stearothermophilus*, todėl jos imobilizavimas bus aprašytas plačiau. Kai pirmą kartą buvo išskirta *B. Stearothermophilus* amilazė, buvo manoma, kad ji yra bakterinė β -amilazė. Tadangi atlikus chromatografinę analizę, paaiškėjo, jog pagrindinis hidrolizės produktas – maltozė, o kitų oligosacharidų, išskyrus maltotriozę ir matotetrozę, nebuvo aptikta. Todėl buvo manoma, kad ji neturi endoaktyvumo. Fermentas turėjo keletą neįprastų savybių, kurios jį išskyrė iš kitų β -amilazių:

- fermento neslopino sulfohidrilo reagentai;
- *Schardinger'io* dekstrinai (*Schardinger dextrins*) buvo hidrolizuojami iki maltozės ir gliukozės;
- maltotriozė buvo visiškai hidrolizuota iki maltozės ir gliukozės.

Toliau fermentui tirti buvo naudojami mažos molekulinės masės substratai: metil- β -D-maltotriozidas, maltotriozė, maltotetrozė ir α -ciklodekstrinas. Iš BMR spektrų nustatyta, kad maltozės vienetai buvo pašalinami iš neredukuotų grandinės galų, taigi fermentas pasižymėjo egzoaktyvumu. Todėl nenuostabu, kad fermentas turėjo α -konfiguraciją ir tai

buvo maltogeninė α -amilazė. Nustatyta MG optimali veikimo temperatūra yra 60 °C, o pH – 5,1 [192].

Siekiant pagerinti fermentų stabilumą bei pakartotinio panaudojimo galimybę, jie yra imobilizuojami. Apžvelgus literatūrą, pastebėta, kad MG iš *Bacillus stearotherophilus* imobilizavimas aprašomas tik 7 straipsniuose ir viename patente [204–211]. Aprašytas termostabilios MG imobilizavimas ant silicio dioksido dalelių, modifikuotų glutaro aldehidu [204]. Imobilizuotos MG savybės buvo panašios į tirpios MG, tačiau fermento santykinis aktyvumas buvo didesnis aukštesnėse temperatūrose. 2001 metais MG imobilizavimą ant fenolinių, akrilinių ar polistireninių dervų dalelių užpatentavo Novozyme kompanija [205]. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto mokslininkai MG kovalentiškai imobilizavo ant chitozanoi(etilenglikol)metiletermetakrilato kopolimero nešiklio ir imobilizavimo efektyvumas siekė 77 % [206]. Be to, MG buvo imobilizuota ant PU mikrodalelių, kurios susintetintos iš MDI ir 1,4-butandiolio (BD) (arba jo mišinio su polietilenglikoliu). Didžiausias imobilizavimo efektyvumas (97,5 %) gautas, kai MDI ir BD pradinis molinis santykis buvo 1:2 [207]. MG imobilizavimas ant PU mikrodalelių aprašytas straipsniuose [208–210]. MG imobilizavimo efektyvumas ant PU mikrodalelių, kurių sintezei naudotas PVA ir HMDI, siekė 153 %. Autoriai tokį aukštą imobilizavimo efektyvumą sieja su pakitusia fermento konfigūracija ir padidėjusiu jo aktyvumu [208]. MG taip pat imobilizuota ant PU nešiklio, kuris gautas iš PVA ir dviejų diizocianatų mišinio (HMDI ir TDI) [209]. Šiuo atveju imobilizavimo efektyvumas siekė 96 %, o santykinis efektyvumas po 28 dienų išliko beveik nepakitęs. MG kovalentiškai arba fizikinės adsorbcijos būdu buvo imobilizuota ant PUK mikrodalelių, kurios sintetintos iš PVA ir IPDI [210]. Didžiausiais fermento imobilizavimo efektyvumas siekė 72 %. Nustatyta, kad imobilizuoto fermento optimali veikimo temperatūra padidėjo 10 °C (iki 70 °C) ir jis išlaikė katalizinį aktyvumą po 7 panaudojimo ciklų. MG adsorbcijos būdu imobilizuota ant dviejų tipų PU nešiklių, kurie buvo modifikuoti aukso arba sidabro nanodalelėmis [211]. Didžiausias imobilizavimo efektyvumas 83 %, gautas naudojant aukso nanodaleles. Ant modifikuotų PU mikrodalelių imobilizuotas fermentas pasižymėjo didesniu stabilumu laike, nei neimobilizuotas fermentas.

Iš krakmolo gaminant koncentruotus mažos molekulinės masės cukrų sirupus, dažniausiai naudojami fermentai yra α -amilazė, β -amilazė ir maltogeninė α -amilazė. Tokių sirupų pagrindinę dalį sudaro maltozė. Jie naudojami maisto, gėrimų, farmacijos ir kosmetikos pramonėje.

Apibendrinant šiame skyriuje išnagrinėtus literatūros šaltinius galima teigti, kad α -amilazė yra endoamilazė, kuri plačiai naudojama krakmolo „suskystinimui“, maisto pramonėje, aludarystėje, klinikinėje medicinoje ir analizinėje chemijoje. Maltogeninė α -amilazė yra išskiriama iš 12 skirtingų šaltinių, tačiau jų visų katalizinės savybės yra panašios, o veikimo principas toks pat. Šis fermentas išsiskiria iš kitų amilazių, nes pasižymi egzo- ir endoaktyvumu. MG plačiai naudojama krakmolui ir kitiems substratams hidrolizuoti, taip pat duonos, maisto pramonėje, biotechnologijoje, vaistų gamyboje. Straipsniuose rasta labai mažai informacijos apie MG imobilizavimą ant skirtingų nešiklių, o daugiausia tyrimų atlikta Vilniaus Universitete Chemijos ir geomokslų fakultete, Polimerų chemijos katedroje. Tačiau duomenų apie MG mikrokapsuliuojimą nebuvo rasta.

1.9 Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Kapsuliuojimas pritaikomas labai plačiai nuo maisto iki chemijos pramonės, o medžiagų kapsuliuojimo būdų yra įvairių. Kapsuliuojimo metodo pasirinkimas labiausiai priklauso nuo: įkapsuliuojamos ir apvaskalą sudarančios medžiagos savybių, ekonominių faktorių, kapsulių panaudojimo srities ir norimų jų savybių. Įkapsuliuotos medžiagos pasišalinimo iš kapsulių mechanizmų yra daug, bet išskiriami keturi pagrindiniai: difuzija, osmosas, apvaskalo erozija ir tirpimas. Įkapsuliuotos medžiagos pasišalinimą modeliuoti labai sudėtinga, kadangi vienu metu gali veikti keli pasišalinimo mechanizmai, kurie gali kisti laikui bėgant.

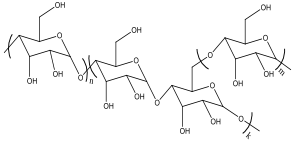
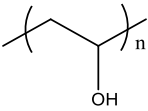
Poliuretanoi ir poliuretankarbamidai yra ypatinga polimerinių medžiagų grupė, nes jų pritaikymas yra labai platus ir aprėpia tokias skirtingas sritis, kaip statybų pramonė ir medicina ar biotechnologija. PU, PK ir PUK mikrokapsulės dažniausiai sintetamos tarpfazinės poliadicijos būdu, naudojant aliejaus/vandens emulsijas, o atvirkštinės emulsijos (vanduo/aliejuje) naudojamos mažiau. Kapsulių sintezei naudojami mažos molekulinės masės polioliai, įvairūs diizocianatai ir diaminai, taip pat pagalbinės medžiagos – katalizatoriai bei PAM. PVA dėl gero biosuderinamumo plačiai naudojamas medicinoje ir biotechnologijoje, tačiau kaip poliolis PU ir PUK sintezėje praktiškai nenaudojamas, išskyrus Vilniaus Universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Polimerų chemijos katedros tyrimus. Siekiant pagerinti PVA, PU bei PUK membranų mechanines, termines, elektrochemines ir kitas savybes, jos yra modifikuojamos APTES, tačiau, apžvelgus literatūrą, nebuvo rasta duomenų apie APTES panaudojimą poliuretankarbamidinių kapsulių sintezei ar imobilizuojant fermentus kapsulėse.

Tirpūs fermentai yra brangūs katalizatoriai, nes yra jautrūs aplinkai, sunkiai išskiriami bei negalima daug kartų jų panaudoti. Norint pašalinti šiuos trūkumus, jie yra imobilizuojami. Fermentų imobilizavimo būdų yra įvairių, todėl galima pasirinkti tinkamiausią kiekvienai sistemai. Neaptikta literatūros šaltinių, kuriuose fermentai būtų įkapsuliuojami PU ar PUK mikrokapsulėse. α -Amilazės yra endoamilazės, kurios krakmolą skaido į mažos molekulinės masės produktus. Maltogeninės α -amilazės (MG) hidrolizuoja α -(1→4) ir α -(1→6) (mažesniu mastu) glikozidinius ryšius polisacharido grandinėje ir atskelia maltozę nuo neredukuoto grandinės galo. Rasta labai mažai informacijos apie MG imobilizavimą ant skirtingų nešiklių, o duomenų apie MG mikrokapsuliuojimą nerasta. Taigi, MG imobilizavimo PUK mikrokapsulėse tyrimo sritis, yra patraukli bei teikianti dideles perspektyvas.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai

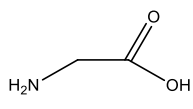
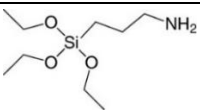
2.1.1 Polimerai

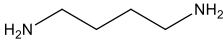
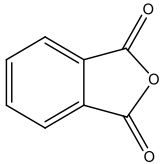
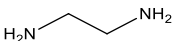
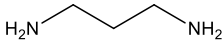
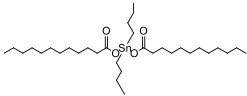
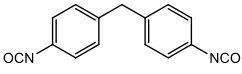
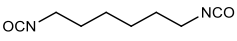
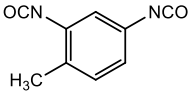
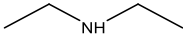
Pavadinimas	Savybės	Formulė
Bulvių krakmolas, <i>Reachim</i>	—	
Polivinilalkoholis, PVA, <i>Fluka</i>	M _w 100000, hidrolizės laipsnis 86–89 mol %	

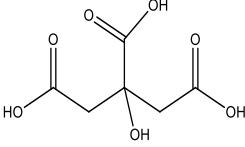
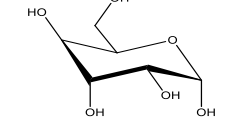
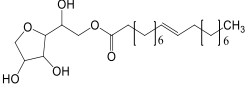
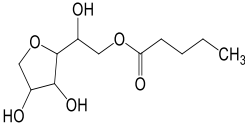
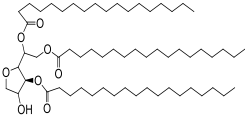
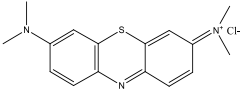
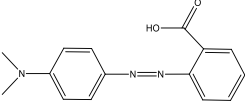
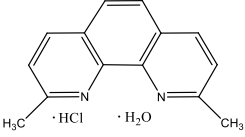
2.1.2 Neorganinės medžiagos

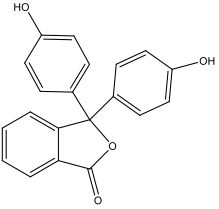
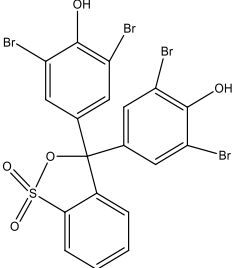
Pavadinimas	Savybės	Formulė
Dinatrio karbonatas, natrio karbonatas, <i>Reachim</i>	M _r 105,99	Na ₂ CO ₃
Natrio hidroksidas, <i>Reachim</i>	M _r 40,00	NaOH
Vandenilio chlorido rūgštis 37 %, druskos rūgštis, <i>POCh</i>	M _r 36,46; d ²⁰ 1,18 g/cm ³	HCl
Vario sulfato pentahidratas, <i>Reachim</i>	M _r 249,7	Cu ₂ SO ₄ ·5H ₂ O

2.1.3 Organinės medžiagos

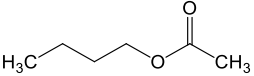
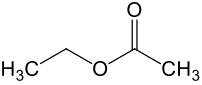
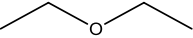
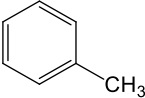
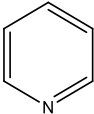
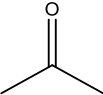
3. Pavadinimas	Savybės	Formulė
2-Aminoacto rūgštis, glicinas, <i>Sigma</i>	M _r 75,07	
3-Aminopropiltrietoksisilanas (APTES) <i>Sigma-Aldrich</i>	M _r 221,37; T _{vir.} 217 °C d ²⁵ 0,95 g/cm ³	

<p>Butano-1,4-diaminas, 1,4-butandiaminas (BDA) <i>Aldrich</i></p>	<p>M_r 88,2; $T_{vir.}$ 158–160 °C; d^{20} 0,88 g/cm³</p>	
<p>2-benzofuran-1,3-dionas, ftalio rūgšties anhidridas, <i>Aldrich</i></p>	<p>M_r 148,1; T_{lyd} 131,6 °C;</p>	
<p>Etano-1,2-diaminas, 1,2-etandiaminas (EDA) <i>Fluka</i></p>	<p>M_r 60,1; $T_{vir.}$ 117–119 °C; d^{25} 0,90 g/cm³</p>	
<p>Propano-1,3-diaminas, 1,3-propandiaminas (PDA) <i>Aldrich</i></p>	<p>M_r 74,12; $T_{vir.}$ 140 °C; d^{25} 0,90 g/cm³</p>	
<p>Dibutilavodilauratas (DBTDL) <i>Merck</i></p>	<p>M_r 631,56; $T_{vir.}$ 205 °C; d^{25} 1,07 g/cm³</p>	
<p>1,1'- Metilen-bis-(4-izocianato benzenas), 4,4'-difenilmetandiizocianatas (MDI) <i>Aldrich</i></p>	<p>M_r 250,26; T_{lyd} 38–44 °C; $T_{vir.}$ 200 °C; d^{25} 1,18 g/cm³;</p>	
<p>1,6-Diizocianatoheksanas, 1,6-heksametilendiizocianatas, HMDI, <i>Fluka</i></p>	<p>M_r 168,20; $T_{vir.}$ 255 °C; d^{20} 1,04 g/cm³; n_D^{20} 1,452</p>	
<p>2,4-Diizocianato-1-metilbenzenas, 2,4-toluendiizocianatas (TDI), <i>Aldrich</i></p>	<p>M_r 174,16; $T_{lyd.}$ 19,5–21,5 °C; $T_{vir.}$ 251 °C; d^{20} 1,22 g/cm³; n_D^{20} 1,385</p>	
<p><i>N</i>-etiletanaminas, dietilaminas, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 73,14; $T_{lyd.}$ 50 °C; $T_{vir.}$ 55 °C; d^{25} 0,71 g/cm³; n_D^{20} 1,385</p>	

<p>2-Hidroksipropan-1,2,3-trikarboksirūgštis, citrinų rūgštis, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 192,12; $T_{lyd.}$ 153–159 °C</p>	
<p>1,2,4,5,6-Pentahidroksiheksan-3-onas, D-gliukozė, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 180,16</p>	
<p>Sorbitanmonooleatas, Span 80 <i>Fluka</i></p>	<p>M_r 428,61; d^{20} 0,986 g/cm³;</p>	
<p>Sorbitanmonostearatas, Span 60 <i>Fluka</i></p>	<p>M_r 430,62;</p>	
<p>Sorbitantrioleatas, Span 85 <i>Fluka</i></p>	<p>M_r 957,51; d^{20} 0,95 g/cm³</p>	
Indikatoriai		
<p>(3,7-Bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-iumchloridas), metileno mėlynasis, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 319,85</p>	
<p>(2-(Dimetil-4-amino-fenil)azobenzeno rūgštis), metileno raudonasis, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 269,30</p>	
<p>2,9-Dimetil-1,10-fenantrolino hidrochlorido hidratas, neokuproinas HCl·H₂O, <i>Sigma</i></p>	<p>M_r 244,72</p>	

<p>3,3-bis(4-hidroksifenil)-2-benzofuran-1-onas, Fenoftaleinas, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 318,32</p>	
<p>3,3',5,5'-Tetrabromfenol-sulfoftaleinas, bromfenolio mėlynasis, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 669,96</p>	

2.1.4 Tirpikliai

Pavadinimas	Savybės	Formulė
<p>Butilacetatas, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 116,16; T_{vir} 126,3 °C; d^{25} 0,88 g/cm³</p>	
<p>Etilacetatas, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 88,11; T_{vir} 76,5–77,5 °C; d^{25} 0,90 g/cm³</p>	
<p>Etoksietanas, dietileteris, <i>Lachner</i></p>	<p>M_r 74,12; T_{vir} 34,6 °C; d^{25} 0,706 g/cm³; n_D^{20} 1,353</p>	
<p>Metilbenzenas, toluenas <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 92,14; T_{vir} 110–111 °C; d^{25} 0,867 g/cm³;</p>	
<p>Piridinas, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 79,10; T_{vir} 115 °C; d^{25} 0,978 g/cm³; n_D^{20} 1,509</p>	
<p>2-propanonas, acetonas, <i>Reachim</i></p>	<p>M_r 58,08; T_{vir} 56 °C; d^{20} 0,791 g/cm³; n_D^{20} 1,359</p>	

2.1.5 Fermentai

Pavadinimas/šaltinis	Savybės
α -amilazė (EC 3.2.1.1) iš <i>Bacillus Subtilis</i> , <i>Novozyme</i>	d^{20} 1,150 g/cm ³ ; pH _{opt} 6,5; aktyvumas 25000 V/ml
Maltogeninė α -amilazė (EC 3.2.1.133) iš <i>Bacillus stearothermophilus</i> , <i>Novozymes</i>	d^{20} 1,250 g/cm ³ ; T _{opt} 60 °C; pH _{opt} 5,0–5,5; aktyvumas 4000 MANU/ml

2.2 Ruošiami tirpalai

Ftalinantis mišinys hidroksigrupių kiekiui nustatyti

6 g ftalio rūgšties anhidrido ištirpinama 30 ml sauso piridino

0,2 M dietilamino tirpalas izocianatogrupių kiekiui nustatyti

14,69 g arba 20,69 ml (0,2 mol) dietilamino maišoma su 200 ml acetono ir skiedžiama acetonu iki 1000 ml. Paruošto tirpalo galiojimo laikas – 6 valandos.

0,1 M Citratinis buferis (pH = 5,0)

19,2 g (0,1 mol) citrinų rūgšties ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens. Į gautą tirpalą lašinamas koncentruotas natrio hidroksido tirpalas, kol pH pasiekia 5,0. Gautas tirpalas skiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

Pradinis MG tirpalas

1 ml MG skiedžiamas su 3 ml citratinio buferio (pH = 5,0). Gautas tirpalas naudojamas iš karto. Paruošto tirpalo galiojimo laikas – 2 paros.

Neokuproino reagentas redukuojančių cukrų kiekiui nustatyti

Neokuproino reagentas ruošiamas iš dviejų tirpalų A ir B.

Tirpalas A. Atskiruose indeliuose paruošiami tirpalai:

- 40 g natrio karbonato ištirpinama 600 ml dejonizuoto vandens;
- 16 g glicino ištirpinama 100 ml dejonizuoto vandens;
- 0,450 g vario sulfato pentahidrato ištirpinama 100 ml dejonizuoto vandens.

Visi gauti tirpalai sumaišomi tokia tvarka: į maišomą natrio karbonato tirpalą įpilamas glicino tirpalas, po to į gautą tirpalą nenutraukiant maišymo lėtai supilamas vario sulfato tirpalas. Gautas tirpalas skiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

Tirpalas B. 1,2 g neokuproino ištirpinama 300 ml vandens. Gautas tirpalas skiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml. Prieš naudojimą tirpalai turi būti laikomi mažiausiai 12 val. Paruoštų tirpalų galiojimo trukmė – dvi savaitės.

Krakmolo tirpalas MG aktyvumui nustatyti

5 g krakmolo ištirpinama 100 ml citratinio buferio (pH 5,0). Po to pripilama 1 ml praskiesto α -amilazės tirpalo, kurio aktyvumas yra 500 V/ml. Fermentinė reakcija vykdoma 3 min. 40 °C temperatūroje ir deaktivuojama 30 min. verdančio vandens vonioje. Tokiu būdu paruošto krakmolo tirpalo (substrato) dekstrozės ekvivalentas (DE) yra lygus nuo 2 iki 5 %. DE rodo redukuojančių cukrų kiekį gliukozės atžvilgiu, t.y. gliukozės DE yra 100 %, maltozės – 50 %, o kai visai nėra redukuojančių cukrų – 0%. Paruošto krakmolo DE (%) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$DE = \frac{[\text{Red. cukrus}]}{[\text{Substratas}]} \cdot 100$$

Čia:

Red.cukrus – po fermentinės reakcijos susidariusių redukuojančių cukrų koncentracija, mg/ml;

Substratas – pradinio krakmolo tirpalo koncentracija, mg/ml.

2.3 Darbo metodikos

2.3.1 Polivinilalkoholio modifikavimas 3-aminopropiltrioksisilanu

Į 12 ml 0,6 M vandeninį PVA tirpalą lašinama konc. HCl rūgštis, kol pasiekiami pH vertė 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 arba 4,0. Tuomet į šį tirpalą pridedama 0,084–0,919 ml APTES. Naudoti PVA ir APTES moliniai santykiai buvo 1:0,050–1:0,550. Mišinys maišomas magnetiniu maišikliu 1–24 valandas 40–80 °C temperatūroje. Dalis susidariusio PVA/APTES junginio išsodinama į

acetoną, plaunama acetonu ir nustatomas aminogrupių kiekis jame, o kita dalis naudojama poliuretankarbamidinių mikrokapsulių (PUKMk) sintezei.

2.3.2 Poliuretankarbamidinių mikrokapsulių sintezė iš PVA ir HMDI vandens/tolueno emulsijoje

Į trikaklę 100 ml kolbą su mechaniniu maišikliu ir azoto prapūtimo vamzdeliu įpilama 12,5 ml tolueno, kuriame yra ištirpinta 0,0125–0,6242 g (0,115–5,76 %) PAM (Span 85, 80 ar 60, skaičiuojant nuo tolueno kiekio) ir 12,5 ml 0,2 M (skaičiuojant pagal monomerinę grandį) vandeninio PVA tirpalo. Tiriant PUKMk susidarymo priklausomybę nuo katalizatoriaus kiekio, į tolueną buvo pridedama 0,061–1,215 mg (0,05–1 %) katalizatoriaus DBTDL, skaičiuojant nuo PVA kiekio. Po 10 min maišymo (400–1500 aps/min greičiu), kai susidaro emulsija, pridedama 0,4–3,6 ml HMDI (PVA ir HMDI molinis santykis buvo keičiamas nuo 1:1 iki 1:9). Reakcija vykdoma 70 °C temperatūroje 2 val. Susidariusios poliuretankarbamidinės mikrokapsulės filtruojamos, plaunamos eteriu, acetonu ir dejonizuotu vandeniu. Dalis PUKMk iškart po praplovimo naudojamos izocianotogrupėms nustatyti ir MG imobilizuoti, o kita dalis džiovinama liofilizuojant. Atliekant sintezes, taip pat buvo keičiamas vandens ir tolueno tūrinis santykis nuo 1:1 iki 1:3, tačiau bendras reakcijos tūris buvo 25 ml ([PVA]:[HMDI]=1:9).

2.3.3 PUKMk sintezė iš PVA ir DI (HMDI, MDI arba TDI) vandens/butilacetato emulsijoje

Į trikaklę 100 ml kolbą su mechaniniu maišikliu ir azoto prapūtimo vamzdeliu įpilama 18,75 ml butilacetato (BA), kuriame yra ištirpinta 0,825 g (5 %, PUKMk sintetinant iš HMDI arba MDI) arba 0,495 g (3 %, PUKMk sintetinant iš TDI) Span 85 (skaičiuojant nuo BA kiekio) ir 6,25 ml PVA vandeninio tirpalo. Tiriant PUKMk susidarymo priklausomybę nuo PVA koncentracijos ji buvo keičiama ribose: 0,4–0,8, 0,2–0,6 ir 0,05–0,4 M, kai PUKMk sintezei atitinkamai naudotas HMDI, MDI arba TDI. PUKMk sintezei naudojant HMDI, į butilacetatą pridedama 1,22–2,43 mg DBTDL (1 %, skaičiuojant nuo naudoto PVA kiekio). Po 10 min. maišymo (400 aps/min greičiu), kai susidaro emulsija, pridedamas vienas iš DI. PVA ir HMDI molinis santykis buvo keičiamas nuo 1:6 iki 1:18, o, sintezei naudojant MDI arba TDI, molinis santykis buvo keičiamas nuo 1:1 iki 1:6. PVA koncentracija buvo pastovi ir HMDI atveju sudarė 0,6 M, MDI – 0,2 M, o TDI – 0,1 M. Todėl sintezei buvo naudojami tokie DI kiekiai: 3,6–10,8 ml HMDI, 0,31–

1,88 g MDI arba 0,08–0,50 ml TDI. Reakcija vykdoma 30–70 °C temperatūroje 2–8 valandas. Susidariusios PUKMk filtruojamos, plaunamos eteriu, acetonu bei dejonizuotu vandeniu. Dalis PUKMk iškart po praplovimo naudojamos izocianotogrupėms nustatyti ir MG imobilizuoti, o kita dalis džiovinama liofilizuojant.

2.3.4 PUKMk sintezė iš PVA, DI ir DA vandens/butilacetato emulsijoje

Šiuo atveju PUKMk buvo sintetintamos iš PVA ir vieno iš DI (HMDI, MDI arba TDI) bei vieno iš DA (EDA, PDA arba BDA).

Į trikaklę 100 ml kolbą su mechaniniu maišikliu ir azoto prapūtimo vamzdeliu įpilama 18,75 ml butilacetato, kuriame yra ištirpinta 0,825 g (5 %, PUKMk sintetinant iš HMDI arba MDI) arba 0,495 g (3 %, PUKMk sintetinant iš TDI) Span 85 (skaičiuojant nuo BA kiekio) ir 6,25 ml PVA vandeninio tirpalo. PVA molinė koncentracija buvo 0,6 M, 0,2 M ir 0,1 M, kai PUKMk sintezei atitinkamai naudoti HMDI, MDI ir TDI. PUKMk sintezei naudojant HMDI, į butilacetatą pridedama 1,823 mg DBTDL (1 % skaičiuojant nuo PVA kiekio). Po 10 min. maišymo (400 aps/min greičiu), kai susidaro emulsija, pridedamas vienas iš DI ir vienas iš DA (arba DA dedamas praėjus 30 min. nuo reakcijos pradžios). Pradiniai PVA ir DA moliniai santykiai buvo 1:1, 1:3 arba 1:6. PVA ir HMDI molinis santykis buvo 1:9, o sintezei naudojant MDI arba TDI – 1:6. Todėl PUKMk sintezei naudojami tokie DI ir DA kiekiai:

- 5,4 ml HMDI ir 0,25–1,49 ml EDA, 0,31–1,87 ml PDA arba 0,38–2,25 ml BDA (priklausomai nuo naudojamo PVA ir DA molinio santykio);
- 1,88 g MDI ir 0,08–0,50 ml EDA, 0,10–0,62 ml PDA arba 0,13–0,75 ml BDA (priklausomai nuo naudojamo PVA ir DA molinio santykio);
- 0,5 ml TDI ir 0,04–0,25 ml EDA, 0,05–0,31 ml PDA arba 0,06–0,38 ml BDA (priklausomai nuo naudojamo PVA ir DA molinio santykio);

Reakcija vykdoma 30 °C temperatūroje 3 valandas. Susidariusios PUKMk filtruojamos, plaunamos eteriu, acetonu bei dejonizuotu vandeniu. Dalis PUKMk iškart po praplovimo naudojamos izocianotogrupėms nustatyti ir MG imobilizuoti, o kita dalis yra džiovinama liofilizuojant.

2.3.5 PUKMk sintezė iš APTES modifikuoto PVA ir HMDI vandens/butilacetato emulsijoje

Į trikaklę 100 ml kolbą su mechaniniu maišikliu ir azoto prapūtimo vamzdeliu įpilama 18,75 ml butilacetato, kuriame yra ištirpina 0,825 g Span 85 (5 % skaičiuojant nuo BA kiekio) ir 1,823 mg DBTDL (1 % skaičiuojant nuo PVA kiekio) bei 6,25 ml PVA/APTES tirpalo, gauto pagal 2.3.1 metodiką. Po 10 min. maišymo, kai susidaro emulsija, pridedama 5,4 ml diizocianato HMDI ([PVA]:[HMDI]=1:9). Reakcija vykdoma 30 °C temperatūroje, maišymo greitis – 400 aps/min, o reakcijos trukmė – 3 valandos. Susidariusios poliuretankarbamidinės kapsulės (PUUK) filtruojamos, plaunamos eteriu, acetonu bei vandeniu. Dalis PUKMk iškart po praplovimo naudojamos izocianato- ir aminogrupėms nustatyti bei MG imobilizuoti, o kita dalis yra džiovinama liofilizuojant.

2.3.6 MG imobilizavimas PUKMk po jų sintezės

Sumaišoma 5 ml citratinio buferio ir 0,38 ml MG pradinio tirpalo. Tirpalas termostatuojamas 40 °C vandens vonioje 5 min. Po to įdedama apie 1,75 g iškart po sintezės nufiltruotų ir praplautų PUK mikrokapsulių ir imobilizavimas vykdomas 30 min 40 °C temperatūroje, maišant maišykle (300 aps/min). Po to imobilizuotas preparatas (IP) perkeliamas į šaldytuvą (4 °C) ir laikomas 12 val. Vėliau imobilizuotos PUKMk filtruojamos ir du kartus po 5 ml plaunamos citratinio buferiu, nustatomas MG imobilizavimo efektyvumas ir MG pašalinimas iš jų.

2.3.7 MG imobilizavimas PUKMk sintezės metu

PUKMk sintezė vykdoma analogiškai, kaip aprašyta 2.3.2–2.3.5 metodikose, tik į PVA tirpalą pridedama MG. Imobilizuojamo fermento kiekis buvo įvertintas atsižvelgiant į analogiškoms sąlygoms gautų PUKMk išeigą ir MG kiekį, naudojamą atitinkamam nešiklio kiekiui, imobilizuojant po sintezės (2.3.6 metodika). Susidariusios kapsulės filtruojamos, praplaunamos eteriu ir acetonu ir dejonizuotu vandeniu, nustatomas MG imobilizavimo efektyvumas ir MG pašalinimas iš PUKMk.

2.4 Analizės metodikos

2.4.1 Aminogrupių kiekio nustatymas

Į 100 ml Erlenmejerio kolbutę suberiama ~ 0,1 g tiriamosios medžiagos ir užpilama 10 ml 0,1 M HCl tirpalo. Mišinys termostatuojamas 40 °C temperatūroje 30 min., ataušinamas iki kambario temperatūros ir titruojamas 0,1 M NaOH tirpalu, indikatorimi naudojant metilraudonojo ir metilmėlynojo mišinį. Aminogrupių kiekis X_{NH_2} (%) apskaičiuojamas taikant formulę [212]:

$$X_{NH_2} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 16 \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

Čia:

V_1 ir V_2 – 0,1 M NaOH tirpalo tūris ml, sunaudotas atitinkamai kontroliniam ir tiriamajam bandiniui titruoti;

c – NaOH tirpalo koncentracija, mol/l;

m – tiriamos medžiagos masė, g;

16 – aminogrupės molekulinė masė, g/mol.

2.4.2 Izocianatogrupių kiekio nustatymas

Į 100 ml Erlenmejerio kolbutę suberiama 0,3–0,4 g PUKMk (iškart po jų sintezės ir praplovimo) ir įpilama 10 ml 0,2 M dietilamino tirpalo. Mišinys termostatuojamas 40 °C temperatūroje 30 min., ataušinamas iki kambario temperatūros ir titruojamas 0,1 M HCl tirpalu, indikatoriumi naudojant bromfenolio mėlynąjį. Izocianatogrupių kiekis X_{NCO} (%) apskaičiuojamas taikant formulę [212]:

$$X_{NCO} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 42}{m \cdot 1000} \cdot 100$$

Čia:

V_1 ir V_2 – HCl tūris, atitinkamai sunaudotas kontroliniam ir tiriamajam bandiniui nutrituoti, ml;

c – HCl tirpalo koncentracija, mol/l;

42 – izocianatogrupės molinė masė, g/mol;

m – tiriamosios medžiagos masė, g.

2.4.3 Hidroksigrupių kiekio nustatymas

Į 200 ml Erlenmejerio kolbutę suberiama 0,2–0,5 g sausų PUKMk, įpilama 10 ml ftalinančio mišinio ir sujungiama su grįžtamuju aušintuvu, kuris yra užkimštas su kalcio chloridu užpildytu vamzdeliu. Kolbutė šildoma smėlio vonioje 60 °C temperatūroje 2 valandas. Lygiagrečiai atliekamas bandinys be tiriamosios medžiagos. Kolbutė atšaldoma, įpilama 50 ml dejonizuoto vandens ir susidariusi ftalio rūgšties liekana titruojama 0,5 M NaOH tirpalu, indikatoriumi naudojant fenoftaleiną, iki kol galutinai tirpalas nusidažo rausva spalva. Titruojama kolbutė turi būti energingai plakama arba maišoma magnetiniu maišikliu, siekiant pašalinti rūgštį iš organinio tirpiklio sluoksnio. Hidroksigrupių kiekis X_{OH} (%) apskaičiuojamas pagal formulę [212]:

$$X_{OH} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 17}{m \cdot 1000} \cdot 100$$

Čia:

V_1 ir V_2 – NaOH tūris, atitinkamai sunaudotas kontroliniam ir tiriamajam bandiniui nutrituoti, ml;

c – NaOH tirpalo koncentracija, mol/l;

17 – hidroksigrupės molinė masė, g/mol;

m – tiriamosios medžiagos masė, g.

2.4.4 Redukuojančių cukrų kiekio nustatymas Neokuproino metodu

Į 0,5 ml redukuojančių cukrų tirpalo ($2,775 \cdot 10^{-5}$ – $3,885 \cdot 10^{-4}$ mol/l) įpilama po 2 ml Neokuproino reagento A ir B. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu ir virinamas verdančio vandens vonelėje 12 min. Atvėsinama ledo vonioje ir įpilama 8 ml defonizuoto vandens (bendras mišinio tūris – 12,5 ml). Mėgintuvėlis supurtomas ir Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrofotometru matuojamas tirpalo optinis tankis ties $\lambda = 450$ nm. Kontrolinis bandinys atliekamas aprašytuju būdu, tik vietoje redukuojančio cukraus tirpalo įpilama 0,5 ml dejonizuoto vandens. Kalibracinei tiesei gauti naudojami $2,775 \cdot 10^{-5}$ – $3,885 \cdot 10^{-4}$ mol/l gliukozės vandeniniai tirpalai. Iš kalibracinės tiesės nustatomas redukuojančių cukrų kiekis mišinyje [213].

2.4.5 Spektroskopinis PUKMk tyrimas

ATR (visiško atspindžio nuo paviršiaus) metodu FT-IR spektrai užrašyti naudojant Perkin Elmer FT-IR FRONTIER spektrometrą. Mėginių spektrai užrašyti 650–4000 cm⁻¹ srityje, kiekvieną bandinį skenuojant 20 kartų.

2.4.6 Elementinė PUKMk analizė

Liofilizuotų PUKMk elementinė analizė atlikta naudojant Thermo Scientific Flash 2000 serijos CHNS-O analizatorių. N, H, C nustatymo paklaida siekia iki 0,4 %. Tyrimus atliko VU Chemijos ir geomokslų fakulteto darbuotoja dr. Gražina Petraitytė.

2.4.7 Silicio kiekio PUKMk nustatymas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

Liofilizuotos PUKMk buvo ištirtos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) Hitachi TM3000 Swift ED3000 su energijos dispersijos spektroskopijos (EDS) analizės priedu, nustatant anglies, deguonies ir silicio atomų kiekius PUKMk. SEM skenavimas buvo atliktas naudojant 5–15 kV, 15–30000 kartų didinimą ir 30 nm skiriamąją gebą. Mėginių matavimai atlikti padidinus vaizdą 1500 kartų ir elementų kiekį matuojant trijose skirtingose vietose bei išvedant rezultatų aritmetinį vidurkį.

2.4.8 Terminė PUKMk analizė

Liofilizuotų PUKMk terminė analizė atlikta naudojant Perkin Elmer STA 6000 arba Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) prietaisus. Temperatūra kelta nuo 30 °C iki 600 °C, šildymo greitis – 10 °C/min, o nešančių dujų (azoto) greitis – 20 ml/min. Tyrimus atliko VU Chemijos ir geomokslų fakulteto darbuotoja dr. Olga Opuchovič.

2.4.9 PUKMk dydžio ir paviršiaus morfologijos tyrimas

PUKMk dydis iškart po jų sintezės nustatytas optiniu mikroskopu Olympus BX 51. Vidutinis mikrokapsulių dydis apskaičiuotas imant 100 mikrokapsulių dydžio vidurkį. Liofilizuotų kapsulių paviršiaus morfologija tirta naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM) Hitachi SU 70. SEM tyrimus atliko VU Chemijos ir Geomokslų fakulteto asist. dr. Martynas Misevičius ir vyr. spec. Danas Sakalauskas.

2.4.10 PUKMk paviršiaus ploto, bendro akučių tūrio ir jų dydžio pasiskirstymo nustatymas

Liofilizuotų PUKMk paviršiaus plotas, bendras akučių tūris ir jų dydžio pasiskirstymas nustatytas naudojant Micromeritics Tristar II prietaisą. Apie 0,1–0,3 g liofilizuotų PUKMk suberiama į specialų indą. Indas pasveriamas ir prapučiamas azoto dujomis 2–4 valandas 120–140 °C temperatūroje, kad pasišalintų lakūs junginiai. Po to indas su mėginiu ataušinamas, pasveriamas, apskaičiuojama tiksliai PUKMk masė ir indas dedamas į Micromeritics Tristar II prietaisą. Taikant Brunauer-Emmett-Teller (BET) modelį, iš adsorbcijos izotermos, kai santykinio slėgio ribos 0,05–0,3 apskaičiuojamas PUKMk paviršiaus plotas. Bendras akučių tūris ir jų dydžio pasiskirstymas nustatomas naudojant Barret-Joyner-Halenda (BJH) modelį. Visi skaičiavimai atliekami naudojantis TriStar II 3020 programine įranga.

2.4.11 PUKMk liofilizavimas

PUKMk liofilizuotos -40 °C temperatūroje, naudojant Christ ALPHA 2-4 LSC liofilizatorių. Liofilizavimas – tai džiovavimo būdas, kuomet užšaldyta medžiaga vakuumuojama, ir tirpiklis sublimuojamas iš kietos fazės. Tirpiklis pilnai pašalinamas per 72 val. Medžiagos džiovinimas vyksta keliais etapais: iš pradžių PUKMk užšaldomos, tuomet žemoje temperatūroje vykdomas pagrindinis džiovinimas. Tirpikliui sublimuojantis PUKMk tūris lieka nepakitęs. Likę 5–10 % tirpiklio pašalinama liekamojo džiovavimo metu, temperatūrą palaipsniui keliant iki 20 °C temperatūros.

2.4.12 PUKMk apvalkalo išėigos apskaičiavimas

Susintetintos PUKMk džiovinamos liofilizuojant pagal 2.4.11 metodiką. Gautų PUKMk išėiga (q, %) apskaičiuojama taikant žemiau pateiktą formulę:

$$q = \frac{m_{\text{PUKMk}}}{m_{\text{PR}}} \cdot 100$$

Čia:

m_{PUKMk} – sausų PUKMk masė, g;

m_{PR} – įdėtų pradinių reagentų (PVA, DI, DA ir APTES) masių suma, g.

2.5 MG aktyvumo ir stabilumo nustatymas

2.5.1 Pradinio MG tirpalo aktyvumo nustatymas

Pradinis MG tirpalas skiedžiamas 160 kartų citratiniu buferiu. 1 ml praskiesto MG tirpalo įpilama į 10 ml krakmolo tirpalo. Inkubuojama 20 min. 40 °C temperatūroje ir reakcija nutraukiama virinant 15 min. vandens vonioje. Redukuojančių cukrų kiekis nustatomas Neokuproino metodu (2.4.4). MG aktyvumas vienetais mililitre (V/ml) apskaičiuojamas taikant formulę:

$$A = \frac{c \cdot Sk \cdot 1000 \cdot 11}{t}$$

Čia:

c – redukuojančių cukrų kiekis, mol/l;

Sk – skiedimų skaičius;

11 – bendras reagentų tūris, ml;

t – inkubavimo trukmė, min.

2.5.2 MG aktyvumo nustatymas ant IP

Į 10 ml krakmolo tirpalo įdedama apie 0,1 g drėgno IP ir maišoma 20 min. 40 °C temperatūroje. Fermentinė reakcija sustabdoma kaitinant reakcijos mišinį 15 min. verdančio vandens vonioje. Reakcijos mišinys nufiltruojamas ir redukuojančių cukrų kiekis filtrate nustatomas Neokuproino metodu (2.4.4). Fermento aktyvumas vienetais grame (V/g) drėgno IP apskaičiuojamas pagal 2.5.1 metodikoje nurodytą formulę, tik gautas aktyvumas papildomai dalinamas iš IP masės. Imobilizavimo efektyvumas (IE) – gauto MG aktyvumo ant IP ir imobilizavimui paimto pradinio fermento aktyvumo procentinis santykis (paklaidos skaičiuotos iš 3–6 taškų).

2.5.3 Imobilizuotos MG pasišalinimo nustatymas

Imobilizuoti MG preparatai laikomi šaldytuve 4 °C temperatūroje. MG stabilumas ant IP nustatomas pagal 2.5.2 metodiką, matuojant fermentinį aktyvumą tam tikrais laiko tarpais.

2.5.4 Fermento pasišalinimo iš PUKMk skaičiavimas

Fermento pasišalinimas skaičiuojamas naudojant imobilizavimo efektyvumą. Pradinė imobilizavimo efektyvumo vertė prilyginama 100 % ir, remiantis proporcija, apskaičiuojami imobilizavimo efektyvumo procentai nuo maksimalios reikšmės. Gauti procentai yra atimami iš 100 % ir gaunama, kiek fermento pasišalina po tam tikro laiko.

2.5.5 Tirpios MG optimalios veikimo temperatūros įvertinimas

Į 10 ml krakmolo tirpalo įpilama 1 ml pradinio fermento tirpalo (praskiestas 160 k.) ir 20 min. maišoma 20–90 °C temperatūroje. Po to fermentinė reakcija sustabdoma, kaitinant reakcijos mišinį 15 min. verdančio vandens vonioje. MG fermentinis aktyvumas apskaičiuojamas pagal 2.5.1 metodiką.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 PUKMk iš PVA ir HMDI sintezė vandens/tolueno emulsijoje ir tyrimas

Šio darbo pradžioje PUK mikrokapsulių (PUKMk) sintezei buvo pasirinktas poliolis polivinilalkoholis (PVA) ir diizocianatas 1,6-heksametilendiizocianatas (HMDI). PUKMk sintezė buvo vykdoma vandens/tolueno emulsijoje tarpfazinės poliadicijos metu. Mikrokapsuliavimo procesą galima suskirstyti į du etapus. Pirmajame etape yra sudaroma emulsija. Šis etapas svarbus, nes nuo jo labai priklauso susidariusių mikrokapsulių dydis. Antrajame etape formuojamas PUKMk apvalkalas, fazių sąlyčio riboje reaguojant PVA su HMDI.

PVA yra hidrofilinis, bioskalus ir biosuderinamas polimeras [214]. PUK mikrokapsulių sintezei dažniausiai naudojami arba dioliai, arba polioliai su keliomis hidroksigrupėmis. Kadangi PVA yra polihidroksilis, todėl išauga tikimybė, kad susidaręs PUKMk apvalkalas bus tinklinės struktūros. Reakcijos mišinyje esant vandens, dėl jo reakcijos su HMDI ir išsiskiriančio CO₂ apvalkalo struktūra yra akyta. Be to, gali susidaryti ilgesnės arba trumpesnės polikarbamido grandinės, todėl galimybė susidaryti akytesnei PUKMk apvalkalo struktūrai dar labiau padidėja. Naudojant PVA, o ne diolius ar poliolius su keliomis hidroksigrupėmis, susidariusios PUKMk yra hidrofiliškesnės, nes lieka nesureagavusių hidroksigrupių, todėl jos artimesnės įkapsuliuojamo fermento (maltogeninės α -amilazės) prigimčiai. Naudojant HMDI perteklių, tikėtina, kad susidariusių PUKMk apvalkale bus likę laisvų nesureagavusių izocianatogrupių, prie kurių būtų galima prijungti fermentus per juose esančias amino- arba hidroksigrupes.

Emulsijos sudarymui buvo naudotos trys lipofilinės PAM: Span 60, kurios hidrofilinis-lipofilinis balansas (HLB) yra 4,7, Span 80 (HLB 4,3) ir Span 85 (HLB 1,80). Kiekvienai PAM yra būdinga HLB indekso vertė, kuri gali būti nuo 0 iki 20. Pagal HLB vertes PAM yra skirstomos į lipofilines, kurių HLB ≤ 9 , ir hidrofilines, kurių HLB yra > 11 . PAM, kurių HLB yra 9–11, yra tarpinės. Lipofilinės PAM naudojamos, norint sudaryti atvirkštines vandens/aliejaus (v/a) emulsijas, o hidrofilinės PAM – aliejaus/vandens (a/v) emulsijas. PAM, kurių hidrofobiškumas yra didesnis (HLB – mažesnis), paviršinis aktyvumas taip pat yra didesnis ir atvirkščiai, todėl micelių formavimas tampa lengvesnis [215, 216].

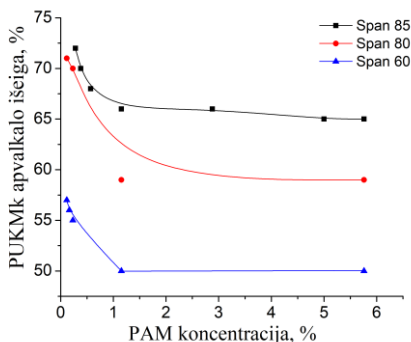
Šiame darbe siekiama susintetinti naujas fermentams imobilizuoti (įkapsuliuoti) tinkamas PUKMk. Jos turėtų pasižymėti:

- ✓ skirtingomis apvalkalo barjerinėmis savybėmis, t. y., imobilizuotas fermentas iš kapsulių pasišalintų skirtingu greičiu (greitai arba lėtai);

- ✓ imobilizuoto fermento kiekis turėtų būti kuo didesnis;
- ✓ PUKMk apvalkalas turėtų laisvų izocianatograpių bei būtų akytas.

3.1.1 PUKMk sintezė iš PVA ir HMDI

Darbo pradžioje buvo siekiama parinkti tinkamą PAM (Span 60, 80 ar 85) ir optimalią jos koncentraciją. PAM koncentracija buvo keičiama nuo 0,115 % iki 5,760 % (nuo tolueno kiekio), tačiau kitos sąlygos buvo pastovios: PVA ir HMDI molinis santykis – 1:9, PVA molinė koncentracija – 0,2 M, vandens ir tolueno tūrių santykis – 1:1, reakcijos temperatūra – 70 °C, trukmė – 2 valandos, reakcijos mišinio maišymo greitis – 400 aps/min. Nustatyta, kad, PAM koncentraciją keičiant nuo 0,115 % iki 1,15 %, PUKMk apvalkalo išeiga mažėja, o, toliau didinant PAM koncentraciją, išeiga praktiškai nebekinta, nepriklausomai, kokia PAM buvo naudota sintezei (3.1 pav.). Didžiausios išeigos buvo gautos, naudojant Span 85, o mažiausios – naudojant Span 60. Izocianatograpių kiekis PUKMk apvalkale buvo didžiausias, naudojant Span 85 (1,15 %), o mažiausias – naudojant Span 60 (0,23 %).

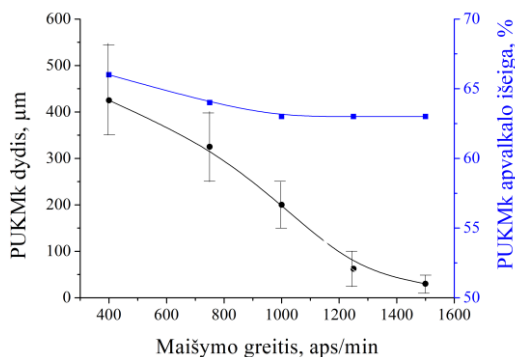


3.1 pav. PUKMk apvalkalo išeigos priklausomybė nuo PAM koncentracijos ([PVA]:[HMDI]=1:9, $t = 2$ val, $T = 70$ °C).

Atsižvelgus į anksčiau paminėtus PUKMk keliamus kriterijus ir gautus rezultatus, tolimesnėms sintezėms buvo pasirinktas Span 85, o jo koncentracija – 1,15 %.

Buvo tiriama reakcijos mišinio maišymo greičio įtaka PUKMk susidarymui. Maišymo greitis buvo keičiamas nuo 400 iki 1500 aps/min, kai pradinių medžiagų molinis santykis PVA:HMDI buvo 1:9, PVA molinė koncentracija – 0,2 M, sintezės trukmė – 2 val., temperatūra – 70 °C. Yra

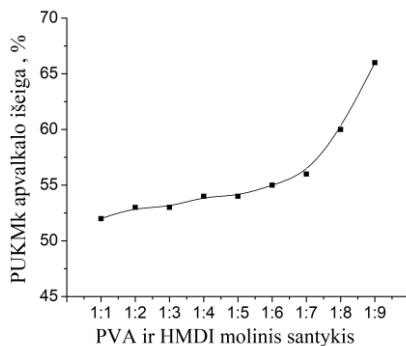
žinoma, kad reakcijos mišinio maišymo greitis yra pagrindinis parametras, kurį keičiant galima kontroliuoti ir reguliuoti susidariusių mikrokapsulių dydį [29, 217, 218]. Leping su bendraautorais savo darbe [219] pastebėjo, kad, didinant reakcijos mišinio maišymo greitį, susidariusių kapsulių skersmuo mažėja, o jų dydžio pasiskirstymo intervalas siaurėja. PUKMk dydis buvo įvertintas optiniu mikroskopu Olympus BX51 pagal 2.4.9 metodiką. Susidariusių mikrokapsulių dydžio pasiskirstymo intervalas buvo pakankamai platus (3.2 pav.), jį parodo vertikalios atkarpos šioje diagramoje, o vidutinio mikrokapsulių dydžio kitimas žymimas ištisine linija. Keičiant reakcijos mišinio maišymo greitį nuo 400 iki 1500 aps/min, susidariusių PUKMk vidutinis dydis mažėjo nuo 425 iki 30 μm , o mikrokapsulių dydžio pasiskirstymo intervalas susiaurėjo nuo 545–350 μm iki 50–10 μm (3.2 pav.). Didinant reakcijos mišinio maišymo greitį, PUKMk apvalkalo išeiga kito nuo 66 iki 63 % (3.2 pav.). Susidarę mažesnės nei 150 μm mikrokapsulės, sintezei naudojant > 1000 aps/min maišymo greitį, buvo linkę aglomeruotis. Dėl didesnės apvalkalo išeigos tolimesnėms PUKMk sintezėms buvo pasirinktas 400 aps/min maišymo greitis.



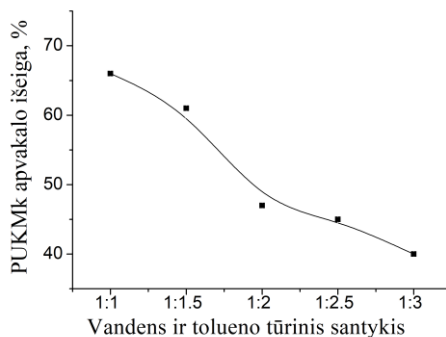
3.2 pav. PUKMk dydžio ir jų apvalkalo išeigos priklausomybė nuo reakcijos mišinio maišymo greičio ($[PVA]:[HMDI] = 1:9$, $t = 2$ val., $T = 70$ $^{\circ}\text{C}$).

Buvo tiriama pradinio PVA ir HMDI molinio santykio įtaka PUKMk susidarymui. Nustatyta, kad, keičiant PVA ir HMDI molinį santykį nuo 1:1 iki 1:9, PUKMk išeiga didėja nuo 52 iki 66 % (3.3 pav.), izocianatograpių kiekis didėja nuo 2 iki 6 %, o hidroksigrapių kiekis mažėja nuo 10 iki 5 % (rezultatai nepateikti). Didinant HMDI kiekį pradiniam reakcijos mišinyje, didėja susiuvimo reakcijų tikimybė tarp PVA esančių hidroksigrapių ir HMDI izocianatograpių. Be to, manoma, kad susidaro daugiau karbamidinių

grandžių, tačiau lieka ir laisvų izocianatogrupių. Ištyrus mikrokapsules optiniu mikroskopu, buvo pastebėta, kad, esant mažam HMDI kiekiui reakcijos mišinyje, susidaręs PUKMk apvalkalas buvo labai plonas ir nestabilus (lengvai pažeidžiamas). Apibendrinus gautus rezultatus, prieita išvados, kad tikslingiausia naudoti PVA ir HMDI molinį santykį 1:9, nes gautos didžiausios PUKMk išeigos, o mikrokapsulių apvalkalas buvo tvirtas. Be to, PUKMk buvo likę pakankamai daug laisvų izocianatogrupių, per kurias galima imobilizuoti fermentus.



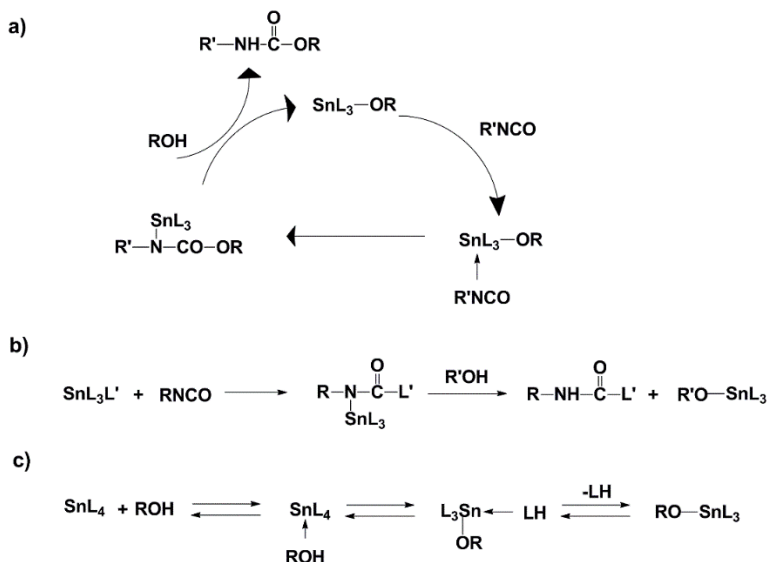
3.3 pav. PUKMk apvalkalo išeigos priklausomybė nuo PVA ir HMDI molinio santykio ($t = 2$ val, $T = 70$ °C).



3.4 pav. PUKMk apvalkalo išeigos priklausomybė nuo vandens ir tolueno tūrinio santykio ($[PVA]:[HMDI] = 1:9$, $t = 2$ val, $T = 70$ °C).

Keičiant tūrinį PVA vandeninio tirpalo ir tolueno santykį nuo 1:1 iki 1:3 (visose anksčiau aprašytose reakcijose jis buvo 1:1), pastebėta, kad, didinant

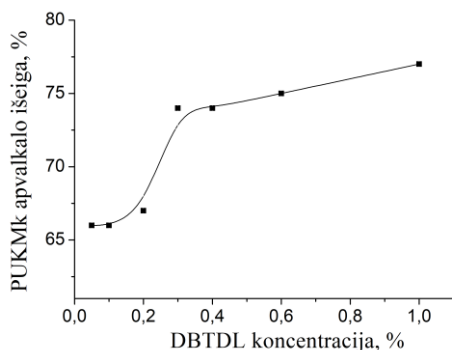
tolueno kiekį sistemoje, susidariusių PUKMk apvalkalo išėiga mažėja nuo 66 iki 40 % (3.4 pav.), todėl galima teigti, kad plonėja ir PUKMk apvalkalas. Didinant tolueno kiekį, HMDI koncentracija aliejaus fazėje tapo mažesnė, todėl, manoma, sulėtėjo reakcija tarp PVA ir HMDI. Ištyrus PUKMk optiniu mikroskopu, nustatyta, kad vandens ir tolueno santykiui esant 1:3, PUKMk dydis buvo tame pačiame intervale (545–350 μm), bet kapsulės buvo mažiau sulipę. Vidutinis mikrokapsulių dydis buvo šiek tiek didesnis (509 μm), negu esant santykiui 1:1 (425 μm).



3.1 schema. Katalizatoriaus DBTDL veikimo mechanizmas [220].

Iš literatūros duomenų yra žinoma, kad alifatiniai diizocianatai nepasižymi dideliu reaktingumu, lyginant su aromatiniais diizocianatais. Pavyzdžiui, HMDI reakcijos su dioliu metu pirmosios HMDI -NCO grupės reakcijos su -OH grupe greičio konstanta $k_1=1$, o antrosios -NCO grupės reakcijos su -OH grupe – $k_2=0,5$, TDI atveju $k_1=400$, o $k_2=33$ [71, 221]. Dažnai diizocianatų reakcijos su alkoholiais yra katalizuojamos. DBTDL yra savitasis katalizatorius, kuris katalizuoja reakciją tarp hidroksi- ir izocianatogrupių, tačiau nekatalizuoja reakcijos tarp izocianato- ir aminogrupių [222]. Nustatyta, kad alkoholio-izocianato reakciją katalizuojant metalorganiniu katalizatoriumi DBTDL (*Lewis rūgštimi*), izocianatas yra aktyvuojamas kataliziškai aktyviu alavo alkoholiatu, o ne pradiniu alavo junginiu (3.1 schema, a). Literatūroje yra pasiūlyti du alavo alkoholiato susidarymo

mechanizmai: susidarant alavo karbamato tarpiniam junginiui (3.1 schema, b) arba pradiniam metalo alkoholio kompleksui (3.1 schema, c) [220].



3.5 pav. PUKMk apvalkalo išeigos priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos ([PVA]:[HMDI]=1:9, $t = 2$ val, $T = 70$ °C).

Didinant DBTDL kiekį reakcijos mišinyje nuo 0 iki 1 %, o kitų sąlygų nekeičiant ([PVA]:[HMDI]=1:9, Span 85 =1,15 %, vanduo:toluenas=1:1, $t = 2$ val ir $T = 70$ °C), PUKMk apvalkalo išeiga didėjo nuo 66 iki 77 % (3.5 pav.), o izocianato- ir hidroksigrupių kiekis mažėjo atitinkamai nuo 6 iki 1,5 % ir nuo 5 iki 2,2 % (rezultatai nepateikti). Susidariusių PUKMk dydis nepriklausė nuo naudoto katalizatoriaus kiekio ir išliko toks pat (vidutinis dydis buvo 425 μm).

Apibendrinant PUKMk sintezę iš PVA ir HMDI vandens/tolueno emulsijoje, nustatyta, kad didžiausios PUKMk apvalkalo išeigos gautos, naudojant Span 85, o didinti PAM koncentraciją yra tikslinga tik iki 1,15 %. Šiai sistemai optimalu naudoti Span 85 (1,15 %).

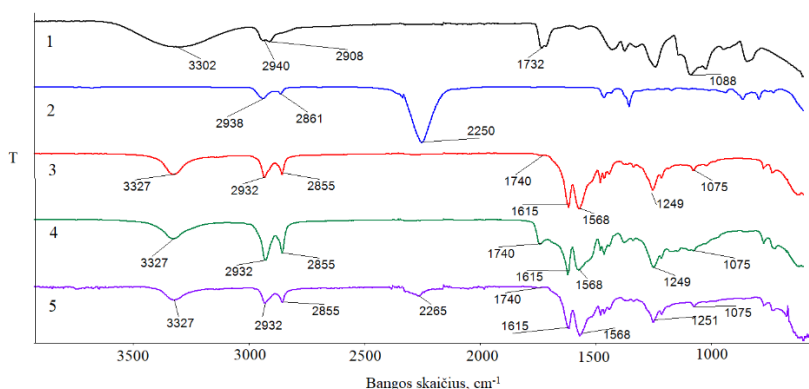
PUKMk sintezei naudojant Span 85 (1,15 %), pastebėta, kad: didinant sintezės mišinio maišymo greitį, susidaro mažesnės PUKMk su siauresniu dydžių pasiskirstymo intervalu, tačiau mikrokapsulių apvalkalo išeiga mažai priklauso nuo maišymo greičio. Didžiausia išeiga gauta, esant PVA ir HMDI moliniam santykiui 1:9, vandens ir tolueno tūriniam santykiui 1:1 ir PUKMk sintezei naudojant katalizatorių DBTDL.

Kadangi šio darbo tikslas yra susintetinti PUKMk, kurios būtų tinkamiausios fermentams imobilizuoti, todėl iš 3.1.1 skyriuje pateiktų rezultatų negalima galutinai teigti, kad tam tikros sintezės sąlygos yra geresnės už kitas, nes nuo jų priklauso ne tik išeiga, kapsulių dydis, izocianatogrubių kiekis, bet ir kapsulių apvalkalo paviršiaus plotas, apvalkalo

akučių plotis, o nuo to priklauso fermento imobilizavimo galimybės bei jo stabilumas kapsulėse.

3.1.2 PUKMk iš PVA ir HMDI sandaros tyrimas

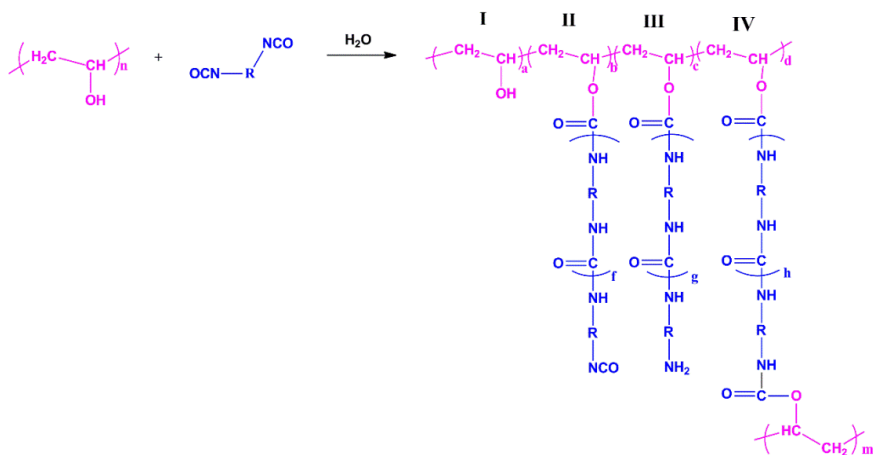
PUKMk struktūra įrodyta, remiantis FT-IR spektrais ir chemine analize. BMR analizė nebuvo atlikta, nes gautos PUKMk dėl susiūtos struktūros buvo netirpios. Nustatyta, kad susintetintų PUKMk apvalkalo FT-IR spektruose yra juostos, būdingos poliuretanams ir polikarbamidams [223, 224].



3.6 pav. PVA (1), HMDI (2) ir PUKMk FT-IR spektrai. PUKMk gavimo sąlygos: 3 – [PVA]:[HMDI] = 1:9, DBTDL = 0,4 %; 4 – [PVA]:[HMDI] = 1:1; 5 – [PVA]:[HMDI] = 1:9 ($t = 2$ val., $T = 70$ °C).

PVA FT-IR spektre (3.6 pav., Nr. 1) yra hidroksigrupės (OH) virpesiams būdingos sugerties juostos ties 3302 cm^{-1} , alkilgručių (C-H) virpesiams būdinga juosta ties 2940 ir 2908 cm^{-1} , karbonilgrupės (C=O) (iš PVA vinilacetatinių grandžių) – ties 1732 cm^{-1} ir $\nu(\text{C-O-C})$ grupės – ties 1088 cm^{-1} [225]. Diizocianato HMDI FT-IR spektre (3.6 pav., Nr. 2) stebima izocianat grupei (O=C=N) būdinga sugerties juosta ties 2250 cm^{-1} bei alkilgručių (C-H) virpesiams būdingos juostos ties 2938 ir 2861 cm^{-1} . Mikrokapsulių FT-IR spektrai (3.6 pav., Nr. 3–5) patvirtina PUK susidarymą, nes juose matyti hidroksi-, amino-, uretano- ir karbamido grupėms būdingų sugerties juostų [223, 224]. PVA spektre (3.6 pav., Nr. 1) esanti plati -OH grupei būdinga sugerties juosta (nuo 3650 iki 3000 cm^{-1}) PUKMk spektruose susiaurėja ir yra nuo 3450 iki 3150 cm^{-1} su maksimumu ties 3327 cm^{-1} , kuri būdinga -NH ir -OH gručių virpesiams. FT-IR spektruose taip pat matomos sugerties juostos (3.6 pav., Nr. 3–5): alkilgručių (C-H) virpesių ties 2932 ir 2855 cm^{-1} , karbamido (C=O) – ties 1615 cm^{-1} , amido II (N-H), (C=N) – ties

1568 cm^{-1} , amido III (N-H), (C=N) – ties 1249–1251 cm^{-1} , (C-O-C) grupės virpesiui – ties 1075 cm^{-1} . Ties 1740 cm^{-1} stebima uretano karbonilgrupei (C=O) būdinga sugerties juosta [223]. PUKMk apvalkalo sandaroje esančios uretano ir karbamido grupės yra linkusios sudaryti vandenilinius ryšius, dėl kurių poveikio šių grupių smailės pasislenka į mažesnių bangų skaičių pusę. Vandeniliniai ryšiai PUK gali susidaryti tarp dviejų tipų donorų (uretano N-H ir karbamido N-H grupių) ir trijų tipų protonų akceptorių (uretano C=O, karbamido C=O ir C-O-C) grupių. Karbamido ir uretano grandys gali sudaryti skirtingą vandenilinių ryšių skaičių, nes karbamido grandyje yra viena C=O ir dvi N-H grupės, o uretano grandyje yra tik viena C=O ir viena N-H grupė. Buvo nustatyta, kad, karbamidui nesudarant vandenilinių ryšių, FT-IR spektre karbonilgrupės juosta yra ties 1691 cm^{-1} , kuri didėjant vandenilinių ryšių skaičiui, pasislenka į mažesnių bangų skaičių pusę [226]. PUKMk, kurios gautos esant PVA ir HMDI moliniam santykiui 1:9 ir nenaudojant DBTDL, apvalkalo FT-IR spektre (3.6 pav., Nr. 5) stebima sugerties juosta ties 2265 cm^{-1} , būdinga izocianatogrupei (O=C=N). Šiuo atveju buvo likę pakankamai daug laisvų izocianatogrubių (6 %). Izocianatogrubių juostos FT-IR spektruose nebuvo, kai PUKMk sintezei naudotas katalizatorius arba mažesni HMDI kiekiai (3.6 pav., Nr. 3 ir 4).



3.2 schema. PUKMk sintezė ir struktūra.

Remiantis sintezės rezultatais, FT-IR spektrais ir chemine analize, 3.2 schemeje yra pateikta galima PUKMk apvalkalo struktūra. Manoma, kad apvalkalą sudaro skirtingos sandaros grandys. I – hidroksietileno grandis, kurioje yra nesureagavusi PVA hidroksigrupė. II ir III grandys susidaro, kai

sureaguoja viena hidroksietileno grandies hidroksigrupė su viena diizocianato izocianatogrupe, o kita laisva izocianatogrupė gali reaguoti su vandeniu, sudarydama aminogrupę. Ji jungiasi su diizocianato izocianatogrupe, susidarant įvairaus ilgio polikarbamido grandinėms, besibaigiančiomis laisva izocianato- (II) arba aminogrupe (III). IV – susiūtos struktūros grandis, kuri gali susidaryti, sureagavus dviem izocianatogrupėms su dviem skirtingų makromolekulių hidroksietileno grandžių hidroksigrupėmis. Šiuo atveju tarp makromolekulių uretaninių grandžių gali susidaryti įvairaus ilgio polikarbamidiniai tilteliai.

Apibendrinant galima teigti, kad nepriklausomai nuo sintezės sąlygų, PUKMk apvaskale esančios polikarbamido grandinės yra sudariusios vandenilinius ryšius, nes karbamido karbonilgupių smailės FT-IR spektruose yra pasislinkusios į mažesnių bangų skaičių pusę. Apvaskale, priklausomai nuo sintezės sąlygų, gali būti likę daugiau ar mažiau laisvų izocianatograpių. Remiantis FT-IR ir chemine analize galima teigti, kad PUK mikrokapsulių apvaskalo struktūra yra sudaryta iš keturių skirtingų grandžių tipų.

3.1.3 PUKMk, gautų iš PVA ir HMDI, termogravimetrinė analizė

Norint išsiaiškinti medžiagų termostabilumą (kokioje temperatūroje medžiaga pradeda skilti, koks skilimo greitis, ar ji skyla vienu metu, ar pakopomis ir kokia procentinė dalis skyla), dažniausiai atliekama terminė analizė. Be to, iš termogravimetrinės analizės rezultatų galima spręsti ir apie tiriamos medžiagos sandarą.

Literatūroje [227] nurodyta PVA lydymosi temperatūra yra 191,2 °C, o šiame darbe naudoto PVA – 189,3 °C. Atlikus TGA tyrimus, nustatyta, kad PVA skilimas vyksta dviem stadijomis (3.1 lentelė). Pirmoji PVA skilimo stadija prasideda 238 °C temperatūroje (T_1), o bandinio masė greičiausiai kinta 298 °C (T_2). Šioje stadijoje netenkama 82,2 % PVA masės. Jos metu atskyla vanduo bei sudėtyje buvusios acetatogrupsės ir dalinai skyla polieno grandinė. Antroje stadijoje, kur bandinio masės greičiausiai kinta 446 °C temperatūroje (T_3), skyla polieno likučiai, susidarant angliai ir angliavandeniliams [227, 228]. Šios stadijos galinė temperatūra yra 490 °C, o jos metu netenkama apie 10,1 % masės.

Literatūroje rašoma [229, 230], kad PUK, kurie sudaryti iš poliolių ir diizociantų, skilimas vyksta 2 arba 3 stadijomis, kurios priklauso nuo PUK sintezės sąlygų. Pirmosios stadijos metu skyla kietieji segmentai, sujungti uretano ir karbamido ryšiais, o vėliau pradeda skilti lankstūs segmentai, kurie sudaryti iš poliolių. PUK pasižymi geresniu terminiu stabilumu nei PU, nes

karbamido grandys gali sudaryti daugiau vandenilinių ryšių nei uretano grandys [135, 226].

3.1 lentelė

PVA ir PUKMk termogravimetrinės analizės rezultatai

Nr.	PUKMk sintezės sąlygos		Pirmoji skilimo stadija				Antroji skilimo stadija			
			I etapas		II etapas		T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Δm (%)	
	PVA ir HMDI molinis santykis	DBTDL (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	T ₂ ^b (°C)				Δm (%)
1	PVA	-	238	298	82,2	-	-	446	490	10,1
2	1:1	-	241	330	78,3	-	-	467	497	15,5
3	1:3	-	263	339	88,1	-	-	454	498	7,5
4	1:6	-	283	348	89,6	-	-	463	493	7,6
5	1:9	-	310	363	83,6	-	-	470	496	9,2
6	1:9	0,2	274	280	8,4	348	84,2	463	490	5,8
7	1:9	0,4	272	282	8,4	348	81,8	459	490	6,9
8	1:9	0,6	272	302	8,7	348	81,5	463	491	6,4

T₁ – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

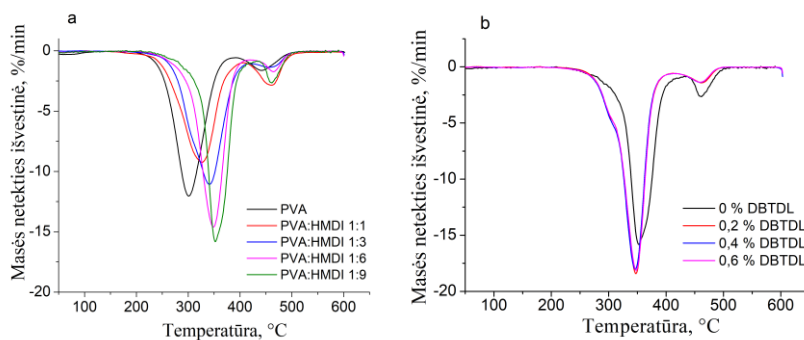
T₂ – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₂^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₃ – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₄ – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.



3.7 pav. PVA ir PUKMk, kurių sintezei naudotas skirtingas HMDI (a) ir katalizatoriaus (b) kiekis, DTGA kreivės ($t = 2$ val, $T = 70$ °C).

PUKMk apvalkalo skilimas yra sudėtingesnis nei PVA ir priklauso nuo sintezės sąlygų: diizocianato ir katalizatoriaus kiekio (3.1 lentelė). Iš 3.1 lentelėje pateiktų rezultatų (Nr. 2–5) matyti, kad PUK skilimas vyksta 2

stadijomis. Didinant HMDI kiekį reakcijos mišinyje, didėja pirmosios skilimo stadijos pradžios (T_1) ir maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_2) (3.7 pav., a, 3.1 lentelė, Nr. 2–5). Manoma kad, PUKMk apvalkalo termostabilumas padidėja, nes susidaro daugiau ilgesnių karbamidinių grandinių. PUKMk, kurių sintezei naudotas DBTDL, skilimas yra sudėtingesnis (3.1 lentelė, Nr. 6–8). Pirmoji skilimo stadija pasidalija į du etapus, kurie labai gerai matosi DTGA kreivėse (3.7 pav., b). Pirmosios skilimo stadijos pirmojo ir antrojo etapų maksimalaus skilimo greičio temperatūros (T_2 ir T_2^b) atitinkamai yra 280–302 ir 348 °C, o masės netektis – 8,4–8,7 ir 81,5–84,2 %. Manoma, kad pirmosios skilimo stadijos pirmajame etape skyla uretaniniai ryšiai, o antrajame etape – vandenilniais ryšiais stabilizuotos karbamidinės grandinės. Lyginant bandinius, kurie gauti nenaudojant ir naudojant DBTDL (3.1 lentelė, Nr. 2 ir 8), matyti, kad pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra (T_1) sumažėja 38 laipsniai. Iš literatūros duomenų žinoma, kad DBTDL katalizuoja uretaninio ryšio susidarymą. Todėl daroma prielaida, kad, PUKMk sintezei naudojant DBTDL, susidaro daugiau uretaninių grandžių, todėl apvalkalo termoatsparumas sumažėja (3.1 lentelė, Nr. 6–8).

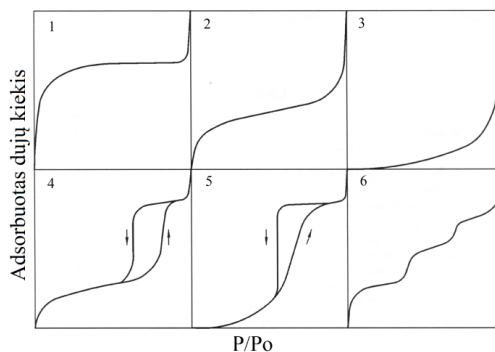
Antrosios PUKMk skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_3) yra didesnė už PVA, nepriklausomai nuo sintezės sąlygų. Šioje stadijoje skyla polieno grandžių likučiai.

Apibendrinant PUKMk apvalkalo terminės analizės rezultatus, galima teigti, kad jų skilimas vyksta dviem stadijomis. Pirmojoje stadijoje skyla uretaniniai ir karbamidiniai ryšiai, o antrojoje stadijoje – polieno likučiai. Remiantis DTGA rezultatais nustatyta, kad pirmoji skilimo stadija yra sudėtingesnė, kai PUKMk sintezei buvo naudotas katalizatorius. Šias atvejais ši stadija pasidalina į du etapus: pirmajame skyla uretaniniai ryšiai, o antrajame – karbamidiniai ryšiai. Nustatyta, kad PUKMk, kurių sintezei naudotas DBTDL, pasižymi blogesniu terminiu atsparumu, nes susidaro daugiau uretaninių ryšių. Padidinus HMDI kiekį PVA atžvilgiu, dėl susidariusių ilgesnių karbamidinių grandinių PUKMk yra termostabilesnės. Gauti rezultatai patvirtina PUKMk struktūrą (3.2 schema).

3.1.4 PUKMk, gautų iš PVA ir HMDI, akytumo ir paviršiaus morfologijos tyrimas

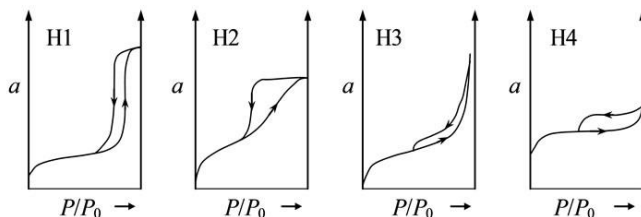
PUK mikrokapsulių paviršiaus plotas ir akytumas yra labai svarbūs fizikiniai dydžiai, iš kurių galima spręsti apie PUKMk apvalkalo formavimąsi bei struktūrą ir PUKMk panaudojimo galimybes. PUKMk paviršiaus plotas,

bendras akučių tūris ir jų plotis bei pasiskirstymas buvo nustatyti $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, atliekant azoto dujų izoterminės sorbcijos analizę. Reikia pažymėti, kad šiuo metodu yra nustatomos tik atviros akutės. Atlikus azoto sorbcijos ant PUKMk paviršiaus tyrimus yra gaunamos sorbcijos izotermos. Pagal IUPAC klasifikaciją jos skirstomos į šešis modelius (3.8 pav.). Medžiagos, kurioms būdingos 1 modelio izotermos, pasižymi santykinai mažu paviršiaus plotu ir ekstremaliai mažomis mikroakutėmis. 2 modelio izoterma nusako, kad medžiaga yra neakytą arba joje yra makroakutės, o sąveika su dujomis yra stipri. 3 modelis aprašo neakytą arba makroakytą medžiagą, esant silpnai sąveikai su dujomis. 4 modelio izoterma būdinga daugeliui medžiagų, turinčių mezoakučių ir vykstant dujų kondensacijai kapiliaruose. 5 modelio izoterma būdinga akytoms medžiagoms, o 6 modelio kreivė aprašo daugiasluoksnią dujų adsorbiciją ant neakytos medžiagos paviršiaus. Taip pat labai svarbi izotermų histerezės kilpų forma, nes iš jos galima spręsti apie akutes ir jų pasiskirstymą tiriamoje medžiagoje.



3.8 pav. Azoto sorbcijos izotermos [231].

Pagal IUPAC klasifikaciją jos yra skirstomos į 4 modelius (3.9 pav.). H1 histerezės kilpa būdinga akytoms medžiagoms, turinčioms vienodos formos akutes (dažniausiai yra cilindrinės formos), o jų dydžių pasiskirstymas yra siauras. H2 histerezės kilpa būdinga dviejų tipų medžiagoms: akytoms, kurių akučių forma ir dydžių pasiskirstymas yra sunkiai nuspėjami ir medžiagoms, kurių akutės yra butelio formos. H3 histerezės kilpa nusako, kad akutės yra plyšinės (*slit-shaped*), o jų dydžių pasiskirstymas yra platus. H4 histerezės kilpa nusako, kad akutės yra pyšinės, tik jų pasiskirstymo intervalas yra siauras [231, 232].



3.9 pav. Sorbcijos-desorbcijos histerezės kilpų modeliai [231].

PUKMk paviršiaus plotas apskaičiuotas *Brunauer-Emmett-Teller (BET)* metodu iš dujų adsorbcijos kreivės tiesiniame intervale, kuris yra nuo 0 iki 0,3 p/p_0 [232]. Vidutinis skaitinis akučių plotis, jų tūris ir pločio pasiskirstymas yra apskaičiuojami *Barret-Joyner-Halenda (BJH)* metodu. Šis būdas yra greitas, lengvas, o tirta medžiaga lieka neužteršta, nepakeitusi savo cheminės sudėties ir tinkama tolimesniems tyrimams. Pagal IUPAC nomenklatūrą akutės pagal dydį yra skirstomos į mikroakutes (> 2 nm), mezoakutes (2–50 nm) ir makroakutes (< 50 nm) [231].

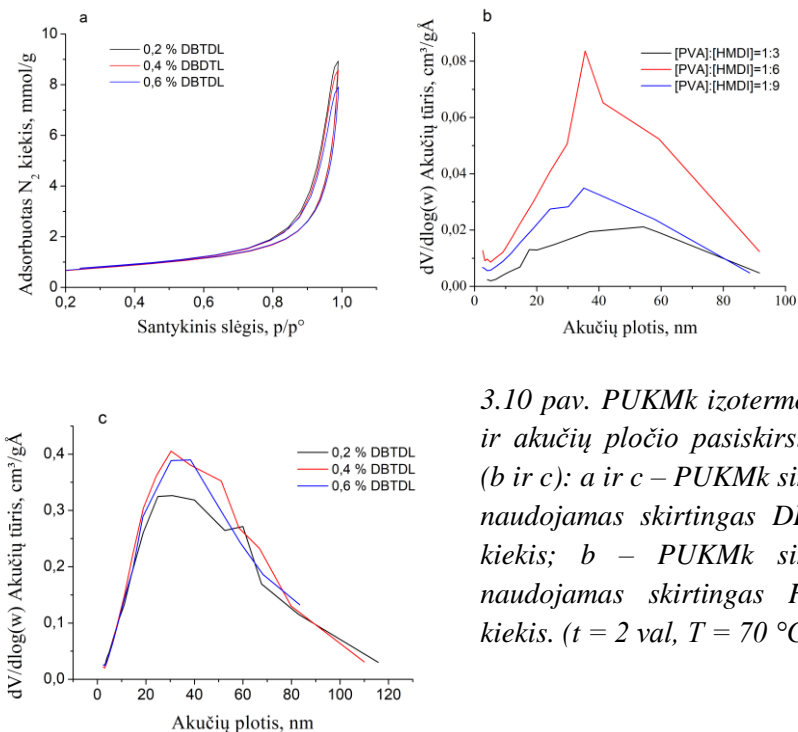
PUK mikrokapsulių apvaskalę akutės gali susidaryti dviem būdais:

1. Vykstant susiuvimo reakcijoms tarp PVA grandžių ir diizocianatų. Šiuo atveju akučių dydis priklauso nuo PVA susiuvimo laipsnio ir polikarbamidinių grandinių tarp susiuvimo vietų ilgio;
2. Reaguojant izocianato grupėms su reakcijos terpėje esančiu vandeniu ir išsiskiriant anglies dioksidui.

PUKMk sintezę vykdant tarpfazinės poliadicijos metu vandens/aliejaus emulsijoje reguliuoti akučių dydį ir jų pasiskirstymą yra sunku ar praktiškai neįmanoma.

Gautos histerezės kilpos rodo, kad apvaskalę yra mezoakučių ($p/p_0 = 0,4–0,8$) ir makroakučių ($p/p_0 = 0,8–1$). Pagal IUPAC klasifikaciją, azoto dujų sorbcijos mikrokapsulės apvaskalę izotermas galima priskirti IV tipui, o susiformavusios histerezės kilpas – H3 tipui (3.10 pav., a). Taigi galima teigti, kad PUKMk apvaskalę yra plyšinės akutės [231].

Išanalizavus 3.2 lentelėje pateiktus duomenis matyti, kad apvaskalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris priklauso nuo PUKMk sintezei naudoto HMDI kiekio. Didinant HMDI kiekį reakcijos mišinyje, apvaskalo paviršiaus plotas didėja nuo 3,6 iki 20,1 m^2g^{-1} , o bendras akučių tūris – nuo



3.10 pav. PUKMk izotermos (a) ir akučių pločio pasiskirstymas (b ir c): a ir c – PUKMk sintezei naudojamas skirtingas DBTDL kiekis; b – PUKMk sintezei naudojamas skirtingas HMDI kiekis. ($t = 2$ val, $T = 70$ °C).

3.2 lentelė

PUKMk, gautų iš PVA ir HMDI, paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris

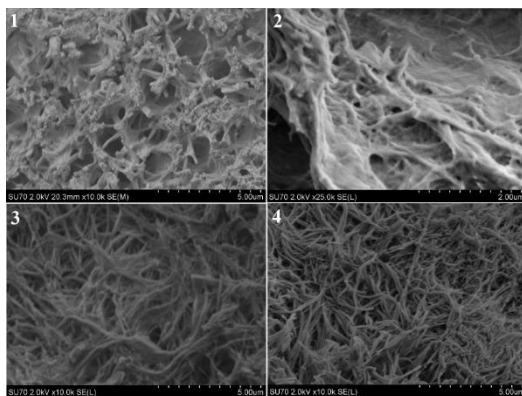
Nr.	PUKMk sintezės sąlygos		Paviršiaus plotas (m^2g^{-1})	Bendras akučių tūris (cm^3g^{-1})
	[PVA]:[HMDI]	DBTDL (%)		
1	1:3	-	3,6	0,01
2	1:6	-	12,3	0,04
3	1:9	-	20,1	0,03
4	1:9	0,2	58,0	0,23
5	1:9	0,4	56,9	0,26
6	1:9	0,6	57,0	0,25

0,01 iki $0,03\text{ cm}^3g^{-1}$. PUKMk sintezei naudojant didesnę HMDI kiekį padidėja apvaskalo susiuvimo tankis ir karbamidinių grandžių kiekis (3.2 schema, II–IV grandys). Išanalizavus akučių pločio pasiskirstymą PUKMk apvaskale (3.10 pav., b), nustatyta, kad akučių pasiskirstymo smailių maksimumai (dominuojančios akutės (akutės užimančios didžiausią tūrio dalį)) yra ties 35–40 nm, kai PUKMk sintezei naudotas PVA ir HMDI molinis santykis buvo

1:6 ir 1:9. O moliniam santykiui esant 1:3 dominuojančios akutės buvo 54–60 nm.

PUKMk sintezei naudojant katalizatorių, apvalkalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris padidėja atitinkamai nuo 20,1 iki 58,0 m²·g⁻¹ ir nuo 0,03 iki 0,23 cm³·g⁻¹ (3.2 lentelė Nr. 3 ir 4), kadangi didėja apvalkalo susiuvimo tankis. Tačiau tolimesnis katalizatoriaus kiekio padidėjimas neturi įtakos PUKMk apvalkalo akytumui. PUKMk apvalkale dominuojančių akučių plotis yra 30–38 nm (3.10 pav., c).

PUKMk apvalkalo morfologija buvo ištirta elektroniniu mikroskopu. Gautos SEM nuotraukos patvirtino PUKMk akytumo tyrimus. Nuotraukose matyti, kad, PUKMk sintezei naudojant didesnę HMDI kiekį, susidaręs PUKMk apvalkalas yra daug akytesnis, su tuščiomis ertmėmis t. y. atviromis akutėmis (3.11 pav., 1 ir 2). PUK mikroapsulių apvalkalo akytumas ir susiuvimas dar labiau išauga tais atvejais, kai jų sintezei naudotas katalizatorius DBTDL (3.11 pav., 3 ir 4).



3.11 pav. PUKMk SEM nuotraukos: 1 – [PVA]:[HMDI]=1:9, 0 % DBTDL; 2 – [PVA]:[HMDI]=1:3, 0 % DBTDL; 3 – [PVA]:[HMDI]=1:9, 0,2 % DBTDL; 4 – [PVA]:[HMDI]=1:9, 0,6 % DBTDL ($t = 2$ val, $T = 70$ °C).

Apibendrinant šio skyriaus rezultatus galima teigti, kad PUKMk apvalkale yra mezoakučių ($p/p_0 = 0,4–0,8$) ir makroakučių ($p/p_0 = 0,8–1$). PUKMk apvalkalo N₂ sorbcijos izotermos yra IV tipo (pagal IUPAC klasifikaciją), o susiformavusios akutės yra plyšinės.

Keičiant PVA ir HMDI molinį santykį nuo 1:3 iki 1:9, išauga mikroapsulių apvalkalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris. Manoma, kad, didėjant HMDI kiekiui reakcijos mišinyje, susidaro ilgesnės

karbamidinės grandys, taip pat padidėja apvalkalo susiuvimo tankis. PUKMk sintezei naudojant PVA ir HMDI molinį santykį 1:3, dominuojančios akutės yra 54–60 nm, o moliniam santykiui esant 1:6 ir 1:9, – 35–40 nm.

PUKMk sintezei naudojant DBTDL, intensyviau vyksta susiuvimo reakcijos tarp PVA ir HMDI, todėl apvalkalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris šiais atvejais išauga atitinkamai iki $58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ir $0,23 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Dominuojančių akučių plotis yra 30–38 nm.

SEM nuotraukų analizė patvirtino akytumo tyrimus. Nustatyta, kad PUKMk apvalkalo paviršiuje yra atvirų akučių, o kapsulių apvalkalas yra tinklinės struktūros,

3.1.5 MG imobilizavimas PUKMk ir imobilizuotų preparatų tyrimas

Maltogeninės α -amilazės yra fermentai, pasižymintys endo- ir egzoaktyvumu. Dėl patrauklių savybių jos plačiai naudojamos maisto pramonėje, klinikinėje ar analizinėje chemijoje, farmacijoje. MG gali skaidyti įvairius angliavandenius – krakmolą, amilopektiną, amilozę, dekstrinus ir įvairaus ilgio polisacharidus iki maltozės. Dar viena patraukli MG savybė yra gebėjimas transglikozilinti angliavandenius, panaikinant jų toksiškumą, netirpumą, kartumą ar saldumą, paverčiant juos nenuodingais, tirpiaisiais, saldžiais ar mažiau saldžiais dariniais.

PUK mikrokapsulėse buvo imobilizuota MG, kuri išskirta iš *Bacillus steorothermophilus*. MG pasirinkta kaip modelinis fermentas, jos pasirinkimą lėmė tai, kad:

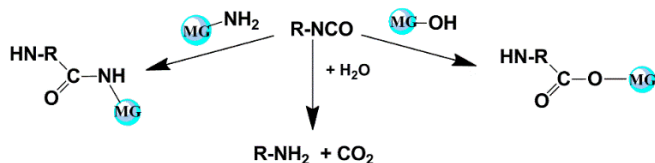
- MG yra pakankamai pigus ir plačiai paplitęs gamtoje fermentas;
- naudojamas substratas krakmolą yra pigus ir draugiškas aplinkai;
- fermentas plačiai naudojamas pramonėje, todėl yra potencialios galimybės panaudoti imobilizuotus preparatus.

MG imobilizavimas PUKMk buvo vykdomas dviem būdais:

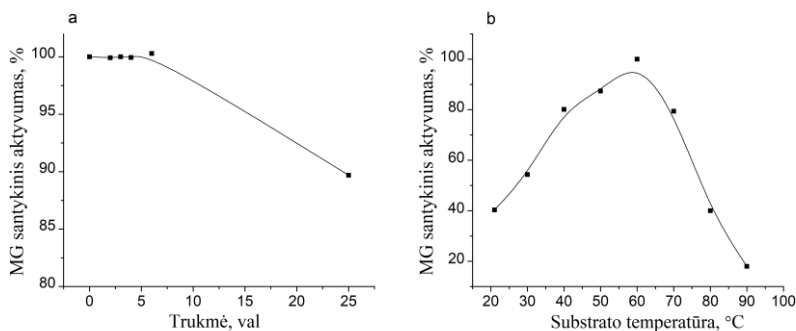
- ✓ MG imobilizuojant po PUKMk sintezės (2.3.6 metodika). Šiuo atveju MG gali imobilizuotis kovalentiniu būdu, t. y. MG amino- ar hidroksigrupėms reaguojant su PUKMk apvalkale esančiomis laisvomis izocianatogrūpėmis, susidarant uretaniniams arba karbamidiniams ryšiams (3.3 schema), arba fizikiniu – adsorbcijos ant PUKMk apvalkalo būdu.
- ✓ Imobilizuojant MG PUKMk sintezės metu (2.3.7 metodika). Šiuo atveju MG buvo dedama į reakcijos mišinio vandeninę fazę, todėl imobilizuotos (įkapsuliuotos) MG didžioji dalis turėtų būti kapsulių vidinėje dalyje

(branduolyje). Lygiagrečiai galėjo vykti ir jos kovalentinis prijungimas per NCO grupes prie PUKMk apvalkalo bei MG sorbcija.

Įvykus kovalentiniam prijungimui, MG prie PUKMk turėtų prisijungti per karbamidinius ryšius, nes MG aminogrupės reakcija su izocianatogrupe yra kelis kartus greitesnė nei reakcija tarp izocianato ir hidroksigrupių ar vandens molekulių (3.3 schema). Tuo tarpu fizikinė MG sorbcija gali vykti dėl vandenilinių ryšių, susiradančių tarp fermento ir PUKMk apvalkalo. Be to, sorbcija gali vykti dėl hidrofobinių ir *Van der Waals* 'o sąveikų.



3.3 schema. MG kovalentinis imobilizavimas PUKMk.



3.12 pav. MG santykinio aktyvumo priklausomybė nuo jos laikymo trukmės 70 °C temperatūroje (a) ir nuo substrato temperatūros (b).

MG imobilizavimas PUKMk sintezės metu buvo vykdomas 70 °C temperatūroje 2 valandas, todėl reikia žinoti, ar tokia temperatūra nekenkia MG. Tirpios MG tirpalas (4 kartus skiestas) buvo laikomas 70 °C temperatūroje 25 valandas. MG santykinis aktyvumas (SA) buvo matuojamas kas valandą 6 valandas ir po 25 valandų. Iš MG SA priklausomybės nuo laikymo trukmės matyti, kad MG SA nekinta ją išlaikius 6 valandas 70 °C, tačiau po 25 valandų jos SA sumažėja 11 % (3.12 pav. a). Galima daryti išvadą, kad, MG imobilizuojant PUKMk sintezės metu, kuri vyko 2 valandas, temperatūra jos aktyvumui įtakos neturėjo. Be to, buvo nustatyta tirpios MG

SA priklausomybė nuo substrato temperatūros ir tirpios MG optimali veikimo temperatūra, kuri yra 60 °C (3.12 pav. b). Ji sutampa su optimalia literatūroje nurodyta MG veikimo temperatūra [233]. Išanalizavus gautus duomenis, matyti, kad, substrato temperatūrai esant 20 °C, MG SA – tik 40 %. Pakėlus substrato temperatūrą iki 50 °C, jis padidėja iki 87 %. O padidinus substrato temperatūrą nuo 60 iki 90 °C, SA sumažėja 84 % (iki 16 %).

3.1.5.1 MG imobilizavimo PUKMk, gautose iš PVA ir HMDI, tyrimas

MG buvo imobilizuota PUKMk jų sintezės metu arba po sintezės. MG imobilizavimo efektyvumas (IE) labai priklausė nuo PUKMk sintezės sąlygų (3.3 lentelė). IE yra gauto imobilizuoto preparato MG aktyvumo ir imobilizavimui paimto pradinio fermento aktyvumo procentinis santykis. Geriausi MG IE (imobilizuojant abiem būdais) buvo gauti, kai mikrokapsulių sintezei buvo naudotas Span 85, o blogiausi – kai Span 60 (3.3 lentelė, Nr. 1 ir 3). Naudojant Span 85, PUKMk apvalkalo išėigos buvo didžiausios (3.1 pav.), todėl daugiau MG galėjo sorbuotis PUKMk. Taip pat buvo didesnė MG kovalentinio prijungimo PUKMk tikimybė, nes jose liko daugiau laisvų izocianatogrūpių. Toliau PUKMk sintezei buvo naudotas Span 85.

Didinant reakcijos mišinio maišymo greitį nuo 400 iki 1000 aps/min, MG IE sumažėja, o toliau didinant iki 1500 aps/min – nebekinta (3.3 lentelė, Nr. 3–7), nes mažėjant PUKMk skersmeniui, mažėja ir PUKMk apvalkalo išėiga (3.2 pav.), todėl mažėja MG sorbcijos PUKMk galimybės. Tolimesnės sintezės buvo atliktos naudojant 400 aps/min greitį.

Kai kapsulės buvo gautos keičiant pradinį PVA ir HMDI molinį santykį nuo 1:1 iki 1:6, MG IE¹ (MG imobilizuota po PUKMk sintezės) didėja nuo 8 iki 31 % (3.3 lentelė, Nr. 8–10). O imobilizuojant MG PUKMk sintezės metu MG IE² didėja nuo 9 iki 13 %. Taip yra todėl, kad, didinant HMDI kiekį reakcijos mišinyje, PUK mikrokapsulių apvalkale lieka daugiau laisvų izocianatogrūpių, taip pat didėja PUKMk apvalkalo išėiga (3.3 pav.), paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris (3.2 lentelė), todėl didesnis kiekis MG gali ne tik kovalentiškai prisijungti prie PUKMk, bet ir adsorbuotis jose. Vykstant MG imobilizacijai sorbcijos būdu, IE priklauso nuo PUKMk paviršiaus ploto ir akučių pločio [234]. Taigi, kuo didesnis PUKMk paviršiaus plotas, tuo daugiau fermento gali imobilizuotis. Tačiau paviršiaus plotas priklauso ir nuo akučių skersmens bei tūrio. Akučių dydžiui yra keliami keli reikalavimai [234]:

- ✓ jos turėtų būti tokio pat arba didesnio dydžio negu imobilizuojamas fermentas;

- ✓ jose fermentas turėtų laisvai keisti savo konformaciją, kad išlaikytų savo aktyvumą, todėl akučių dydis turi būti didesnis už fermento;
- ✓ jos neturi būti labai didelės, kad imobilizuotas fermentas negalėtų lengvai difunduoti iš jų.

Šiame darbe naudojamos MG iš *Bacillus stearothermophilus* dydis yra apie 4 nm (nustatyta dinaminės šviesos sklaidos metodu 0,1 M citratiniame buferyje pH = 5,0, naudojant *Malvern Instruments ZetaSizer Nano ZS*). Dominuojančių PUKMk akučių dydis yra 35–40 nm, kai PVA ir HMDI molinis santykis – 1:6 ir 1:9, ir 54–60 nm, kai santykis 1:3. Keičiant PVA ir HMDI santykį nuo 1:6 iki 1:9, MG IE¹ sumažėja nuo 31 iki 19 % (3.3 lentelė, Nr. 3 ir 10), nes dėl susiuvimo reakcijų sumažėja PUKMk apvalkalo bendras akučių tūris (3.2 lentelė, Nr. 2 ir 3, 3.10 pav., b), todėl mažiau MG gali sorbuotis apvalkale.

Keičiant vandens ir tolueno tūrinį santykį nuo 1:1 iki 1:3, MG IE¹ mažėja nuo 19 iki 13 %, nes šiek tiek mažėja laisvų izocianatograpių kiekis mikrokapsulių apvalkale (3.3 lentelė, Nr. 3, 11 ir 12), todėl mažėja kovalentinio MG prisijungimo prie PUKMk tikimybė. Tuo pačiu, didėjant tolueno tūriui emulsijoje, stipriai sumažėja PUK mikrokapsulių apvalkalo išeiga (3.4 pav.) ir MG adsorbcijos tikimybė. MG IE² padidėja apie 2 %, kai vandens ir tolueno tūrinis santykis pakito nuo 1:1 iki 1:2, nes, padidinus tolueno kiekį emulsijoje, išauga vidutinis PUKMk dydis. Pakeitus vandens ir tolueno tūrinį santykį iki 1:3, MG IE² sumažėja iki 13 %, nes labai sumažėja PUKMk apvalkalo išeiga (3.4 pav.) ir MG adsorbcijos jame tikimybė.

Kai mikrokapsulių sintezei buvo naudojama 0,2 % DBTDL, MG IE¹ ir IE² labai išaugo lyginant su rezultatais, gautais be DBTDL, atitinkamai nuo 19 iki 60 % ir nuo 15 iki 33 % (3.3 lentelė, Nr. 3 ir 13). Kadangi, naudojant DBTDL, intensyvėja reakcija tarp izocianato- ir hidroksigrapių, todėl padidėja PUKMk paviršiaus plotas bei bendras akučių tūris (3.2 lentelė, Nr. 3, 4). Tuo pačiu didėja MG adsorbcijos ir įterpimo PUKMk apvalkale tikimybė. Tačiau MG IE¹ ir IE² mažėja (3.3 lentelė, Nr. 13–16), padidinus DBTDL kiekį nuo 0,2 iki 1,0 %, nes, intensyvėjant izocianatograpių reakcijai su hidroksigrupėmis, dėl susiuvimo reakcijų sumažėja laisvų izocianatograpių PUKMk apvalkale ir mažiau MG gali prisijungti kovalentiškai. Iš aktyvumo tyrimų matyti, kad PUKMk apvalkalo paviršiaus plotas, bendras akučių tūris ir dominuojantis akučių plotis (3.2 lentelė, Nr. 4–6, 3.10 pav., c) beveik nepriklauso nuo DBTDL kiekio, todėl adsorbuotos MG kiekis PUKMk neturėtų kisti. DBTDL kiekis didesnę įtaką darė IE, kai MG buvo imobilizuota po PUKMk sintezės, nes šis būdas labiau pagrįstas kovalentiniu MG prijungimu prie nešiklio.

MG imobilizavimo ir izocianatograpių kiekio PUKMk rezultatai

Nr.	PUKMk sintezės sąlygos				NCO grupių kiekis (%)	MG IE ¹ (%)	MG IE ² (%)
	PVA ir HMDI molinis santykis	DBTDL (%)	Mišinio maišymo greitis (aps/min)	Vandens ir tolueno, tūrių santykis			
1*	1:9	-	400	1:1	2,0	10 ± 0,5	8 ± 0,4
2**	1:9	-	400	1:1	3,0	13 ± 0,7	10 ± 0,5
3	1:9	-	400	1:1	6,0	19 ± 1,0	15 ± 0,9
4	1:9	-	750	1:1	6,0	7 ± 0,4	10 ± 0,6
5	1:9	-	1000	1:1	6,0	5 ± 0,3	6 ± 0,3
6	1:9	-	1250	1:1	6,0	5 ± 0,3	5 ± 0,3
7	1:9	-	1500	1:1	5,0	5 ± 0,3	5 ± 0,3
8	1:1	-	400	1:1	2,0	8 ± 0,4	9 ± 0,5
9	1:3	-	400	1:1	4,0	19 ± 1,0	12 ± 0,6
10	1:6	-	400	1:1	5,0	31 ± 1,6	13 ± 0,7
11	1:9	-	400	1:2	5,0	13 ± 0,7	17 ± 0,9
12	1:9	-	400	1:3	5,0	13 ± 0,7	13 ± 0,8
13	1:9	0,2	400	1:1	3,0	60 ± 3,0	33 ± 1,7
14	1:9	0,4	400	1:1	2,5	58 ± 2,8	22 ± 1,1
15	1:9	0,6	400	1:1	2,0	54 ± 2,8	23 ± 1,3
16	1:9	1	400	1:1	1,5	23 ± 1,1	20 ± 1,0

*PAM Span 60 (0,23 %)

**PAM Span 80 (1,15 %)

IE¹ MG imobilizavus po PUKMk sintezėsIE² MG imobilizavus PUKMk sintezės metu

Apibendrinant galima teigti, kad maltogeninė α -amilazė pakankamai sėkmingai imobilizuota PUKMk, kurios sintetintos vandens/tolueno emulsijoje. MG imobilizavimui tinkamesnės PUK mikrokapsulės, kurių sintezei naudotas Span 85 (1,15 %). Didžiausias MG IE gautas, kai MG imobilizuota PUKMk, kurių sintezei naudota 0,2 % DBTDL (nuo PVA kiekio), o PVA ir HMDI molinis santykis 1:9, vandens ir tolueno tūrinis santykis 1:1 ir mišinio maišymo greitis – 400 aps/min. Tokių kapsulių paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris buvo daug didesni negu nenaudojant DBTDL, todėl labai išaugo MG adsorbcijos kapsulėse tikimybė. Tačiau ir kovalentinio MG prijungimo prie PUKMk tikimybė išliko didelė, nes laisvų izocianatograpių buvo pakankamai daug (3 %). Toliau didinti DBTDL kiekį netikslinga, nes MG IE mažėja dėl sumažėjusio laisvų izocianatograpių kiekio. MG IE didesni, kai ji imobilizuota po PUKMk sintezės, nepriklausomai nuo PUKMk sintezės sąlygų. Šis būdas gali mažiau pakenkti

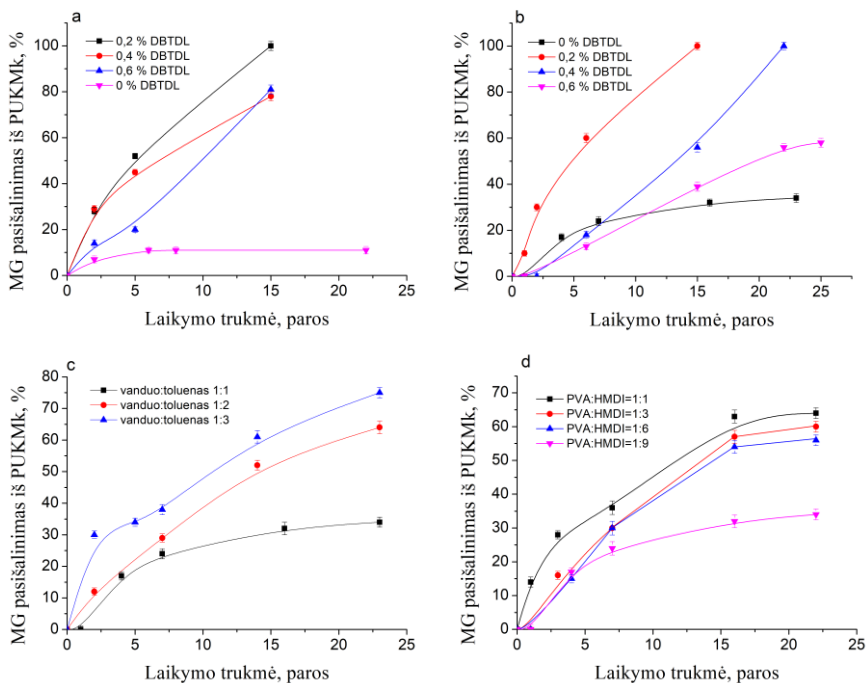
MG, nes MG negali kontaktuoti su toluenu. MG imobilizuojant PUKMk sintezės metu, MG yra dedama į vandeninį PVA tirpalą, kuris yra lašelyje, tačiau išlieka MG kontakto su toluenu tikimybė, todėl ji gali tapti neaktyvi PUKMk sintezės metu.

3.1.5.2 MG pasišalinimo iš PUKMk tyrimas

MG pasišalinimo iš PUKMk tyrimai dalinai atskleidžia, kaip fermentas imobilizavosi PUKMk – kovalentiškai ar fizikinės sorbcijos būdu. Saugojimo metu imobilizuota MG gali deaktyvuotis. Imobilizuotos MG stabilumas laike yra vienas svarbiausių faktorių, ją pritaikant technologiniuose procesuose. Dėl šių priežasčių atlikti imobilizuotos MG pasišalinimo iš PUKMk tyrimai, laikant jas 4 °C temperatūroje citratiniame buferyje (pH = 5,0) ir matuojant MG aktyvumą kas keletą dienų. MG pasišalinimas iš PUKMk apskaičiuojamas pagal 2.5.4 metodiką.

Išanalizavus MG pasišalinimo iš PUKMk kreives, buvo pastebėta, kad kai kuriais atvejais MG pasišalina per dvi stadijas. Pirmiausiai vyksta staigus MG pasišalinimas (*burst release*), o po to – lėtas (*slow-release phase (extended release)*). Staigus pasišalinimo etapas apibūdinamas kaip greitas ir nekontroliuojamas, kurio metu didelis kiekis įkapsuliuotos medžiagos išsiskiria iš kapsulių. Jis dažniausiai matomas pasišalinimo pradžioje. Staigų pasišalinimą gali sukelti sorbuotos medžiagos desorbcija nuo kapsulės paviršiaus, blogas įkapsuliuotos medžiagos pasiskirstymas kapsulės apvalkale, heterogeniška polimerinio apvalkalo prigimtis bei ribota įkapsuliuotos medžiagos difuzija [235]. Lėtas pasišalinimas yra siejamas su kapsulės branduolyje arba giliai apvalkalo akutėse sorbuotos medžiagos pasišalinimu.

Pirmiausiai buvo ištirtas MG pasišalinimas iš PUKMk, kurios susintetintos, naudojant skirtingą reakcijos mišinio maišymo greitį, PVA ir HMDI molinį santykį 1:9, vandens ir tolueno tūrio santykį 1:1 ir Span 85. Abiem MG imobilizavimo atvejais, PUKMk sintezės maišymo greičiui esant nuo 750 iki 1500 aps/min, visa imobilizuota MG pasišalino per 5 paras (rezultatai nepateikti). Šiais atvejais MG imobilizavimo efektyvumai buvo maži (3.3 lentelė, Nr. 4–7), todėl galima daryti prielaidą, kad MG buvo imobilizuota sorbcijos būdu.



3.13 pav. MG pasiūalinimo iš PUKMk priklausomybė nuo laikymo trukmės: a – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, b–d – MG imobilizuota PUKMk sintezės metu.

MG pasiūalinimo iš PUKMk, kurios gautos jų sintezei naudojant katalizatorių, o kitoms sąlygoms esant pastovioms ([PVA]:[HMDI]=1:9, vanduo:toluenas=1:1, 400 aps/min, Span 85), profiliai pateikti 3.13 pav., a ir b. Greičiausiai MG pasiūalino iš PUKMk, kurių sintezei buvo naudota 0,2 % DBTDL ir kuriose ji buvo imobilizuota po PUKMk sintezės: po 5 parų pasiūalino 51 % imobilizuotos MG, o po 15 parų – 100 % MG (3.13 pav., a). Kai PUKMk sintezei naudoto DBTDL koncentracija buvo 0,4 % ir 0,6 %, po 15 parų atitinkamai pasiūalino 75 % ir 80 % imobilizuotos MG. Visais šiais atvejais buvo stebimas MG staigus pasiūalinimas iš PUKMk – per 2 paras pasiūalino 14–29 % imobilizuotos MG. Tačiau per 23 paras tik 10 % imobilizuotos MG pasiūalino iš kapsulių, kurių sintezei nebuvo naudotas DBTDL. Iš šių rezultatų galima teigti, kad kapsulėse, kurių sintezei naudotas DBTDL, didžioji dalis MG imobilizavosi fizikinės sorbcijos būdu.

MG, kuri buvo imobilizuota PUKMk sintezės metu, taip pat naudojant DBTDL, iš PUKMk pasiūalino lėčiau (3.13 pav., b). Kadangi šiais atvejais

MG buvo ne tik sorbuota PUKMk apvalkale ar kovalentiškai prijungta prie jo, bet ir įterpta į mikrokapsulės branduolį (vidų), todėl jai buvo sunkiau difunduoti per apvalkalą. Šiuo atveju staigų MG pasišalinimą galima išskirti tik kai PUKMk sintezei naudota 0,2 % DBTDL, nes po 2 parų pasišalino 30 % MG. Po 15 parų pasišalino 97 %, 54 % ir 35 % imobilizuotos MG, kai PUKMk sintezei atitinkamai naudota 0,2 %, 0,4 % ir 0,6 % DBTDL. Po 25 parų buvo likę apie 2 % ir 54 % imobilizuotos MG, kai PUKMk sintezei naudota atitinkamai 0,4 % ir 0,6 % DBTDL, nes, esant storesniam ir labiau susiūtam PUKMk apvalkalui, MG pasišalinimas vyksta sunkiau. Tačiau po 23 parų apie 66 % imobilizuotos MG liko PUKMk, kurių sintezei nebuvo naudotas DBTDL, nes šiuo atveju didesnis MG kiekis imobilizavosi kovalentiškai, o ne fizikinės sorbcijos būdu.

MG, imobilizuotos PUKMk sintezės metu, pasišalinimo profiliai iš PUKMk, kai jų sintezei naudotas skirtingas vandens ir tolueno tūrinis santykis, pateikti 3.13 paveiksle, c. Kaip matyti iš rezultatų, greičiausiai MG šalinasi iš PUKMk, kurių sintezei naudotas didžiausias tolueno kiekis, nes šiuo atveju PUKMk išeiga buvo mažiausia, todėl galima daryti išvada, kad ir mikrokapsulių apvalkalas buvo ploniausiais. Taip pat šiuo atveju galima išskirti staigų MG pasišalinimo iš PUKMk, etapą. Lėčiausiai MG šalinasi iš PUKMk, kurių sintezei naudotas vandens ir tolueno tūrinis santykis buvo 1:1, nes susidariusių mikrokapsulių apvalkalas buvo storiausias. Be to, manoma, kad pakankamai didelis MG kiekis imobilizavosi kovalentiškai, nes buvo likę pakankamai daug laisvų izocianatograpių (3.3 lentelė), o fizikinė sorbcija vyko mažiau, nes PUKMk apvalkalo išeigos nebuvo didelės (3.4 pav.), lyginant su PUKMk, kurių sintezei naudotas DBTDL. Todėl po 23 parų pasišalino 75 %, 64 % ir 34 % imobilizuotos MG, kai vandens ir tolueno tūrinis santykis atitinkamai buvo 1:3, 1:2 ir 1:1.

MG pasišalinimas iš PUKMk lėtėja, kai kapsulių sintezei naudotas PVA ir HMDI molinis santykis keičiamas nuo 1:1 iki 1:9 (3.13 pav., d). Kadangi PUKMk sintezei naudojant didesnius HMDI kiekius, didėja susidariusių PUKMk apvalkalo išeiga (3.3 pav.), taip pat didėja laisvų izocianatograpių kiekis apvalkale ir daugiau MG gali prisijungti kovalentiškai. MG, kuri yra prisijungusi prie PUKMk kovalentiškai, yra stabilesnė, negu prisijungusi fizikinės sorbcijos būdu. Kaip matyti iš rezultatų, po 23 parų PUKMk yra likę nuo 35 iki 66 % imobilizuotos MG (3.13 pav., d). Staigų MG pasišalinimą galima pastebėti tik tada, kai PVA ir HMDI molinis santykis buvo 1:1.

Apibendrinant MG pasišalinimo iš PUKMk rezultatus, matyti, kad MG pasišalinimas iš PUKMk priklauso nuo jų sintezės sąlygų. Nustatyta, kad kai kuriais atvejais MG pasišalina per dvi stadijas: pirmiausiai vyksta staigus MG

pasišalinimas, o po to – lėtas. MG greičiausiai šalinasi ir mažiausiai jos lieka (po 23 parų) PUKMk, kurių sintezei naudotas DBTDL, nes, nors šių kapsulių paviršiaus plotas yra didelis, tačiau laisvų izocianatograpių yra mažai, todėl didesnė dalis MG imobilizuojasi sorbcijos būdu. Lėčiausiai MG šalinasi iš PUKMk, kurios susintetintos tokiomis sąlygomis: [PVA]:[HMDI]=1:9, vanduo:toluenas=1:1, 400 aps/min, Span 85. Po 23 parų yra likę 64 % arba 90 % imobilizuotos MG, kai ji atitinkamai imobilizuota PUKMk sintezės metu arba po jų sintezės.

Apibendrinant 3.1 skyrių, galima teigti, kad PUKMk buvo sėkmingai susintetintos vandens/tolueno emulsijoje iš PVA ir HMDI.

Didžiausia PUKMk apvalkalo išeiga gauta, kai sintezei buvo naudotas Span 85 (1,15 %), PVA ir HMDI molinis santykis – 1:9, vandens ir tolueno tūrinis santykis – 1:1, o mišinio maišymo greitis – 400 aps/min. PUKMk sintezei naudojant katalizatorių, padidėja PUKMk apvalkalo išeiga.

PUKMk apvalkalo struktūra sudaryta iš keturių skirtingų grandžių tipų, o apvalkale esančios karbamido grandys yra sudariusios vandenilinius ryšius. PUKMk skilimas vyksta dviem stadijomis: pirmojoje stadijoje skyla uretaniniai ir karbamidiniai ryšiai, o antrojoje stadijoje – polieno likučiai. PUKMk termostabilumas mažėja, sintezei naudojant katalizatorių.

Atlikus PUKMk akytumo tyrimus, nustatyta, kad susiformavusios akutės yra plyšinės. PUKMk sintezei naudojant DBTDL, apvalkalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris išauga dėl intensyviau vykstančių susiuvimo reakcijų tarp PVA ir HMDI.

Maltogeninė α -amilazė buvo sėkmingai imobilizuota PUKMk, kurios sintetintos vandens/tolueno emulsijoje. Didžiausias MG IE gautas PUKMk, kurios susintetintos tokiomis sąlygomis: 0,2 % DBTDL, PVA ir HMDI molinis santykis – 1:9, vandens ir tolueno tūrinis santykis 1:1, o mišinio maišymo greitis – 400 aps/min. Nepriklausomai nuo PUKMk sintezės sąlygų, MG IE didsnis, kai ji imobilizuota po PUKMk sintezės. Lėčiausiai MG šalinasi iš PUKMk, kurių sintezei nenaudotas katalizatorius, o kitos sąlygos buvo: [PVA]:[HMDI] =1:9, vanduo:toluenas=1:1, 400 aps/min.

3.2 PUKMk sintezė ir tyrimas vandens/butilacetato emulsijoje, naudojant tris skirtingus diizocianatus

Siekiant gauti didesnę MG IE, emulsijai sudaryti vietoje tolueno pasirinktas labiau su fermentu suderinamas organinis tirpiklis – butilacetatas. Be to, siekiant gauti tinkamesnes MG imobilizuoti PUKMk, buvo išbandyti skirtingi

diizocianatai (DI). Šiame darbo etape PUKMk sintezė buvo vykdoma vandens/butilacetato emulsijoje. PUKMk apvalkalas formuojamas iš PVA ir trijų skirtingų diizocianatų: 1,6-heksametilendiizocianato (HMDI, alifatinis simetrinis), 4,4'-difenilmetandiizocianato (MDI, aromatinis simetrinis) ir 2,4-toluendiizocianato (TDI, aromatinis asimetrinis). Iš literatūros duomenų yra žinoma, kad diizocianatų TDI, MDI ir HMDI, pirmosios -NCO grupės reakcijos su -OH grupėmis greičio konstanta k_1 atitinkamai yra 400, 320 ir 1 [221]. Tai rodo, kad aromatiniai diizocianatai yra kelis šimtus kartų aktyvesni už alifatinius. Diizocianatų abiejų -NCO grupių reakingumas yra skirtingas, kadangi sureagavus vienai izocianatogrupei ir susidarius uretano ryšiui yra išlaisvinami lokalizuoti elektronai, kurie sumažina laisvos izocianatogrupės reakingumą [236].

Atsižvelgus į 3.1 skyriaus rezultatus, buvo pasirinktas vandens/butilacetato tūrinis santykis 1:3, nes naudojant tokį patį vandens/tolueno santykį, susidariusios kapsulės buvo mažiau sukibę. Be to, MG IE ant PUKMk nedaug skyrėsi nuo rezultatų, kai sintezei naudotas vandens ir tolueno santykis buvo 1:1 (3.3 lentelė). PUKMk buvo sintetinės žemoje temperatūroje (30 °C). PUKMk sintetinant iš HMDI, buvo naudota 1 % DBTDL nuo PVA kiekio, nes be DBTDL šioje temperatūroje kapsulės nesusidarė. Taip pat atsižvelgta į rezultatus, gautus 3.1 skyriuje, kurie parodė, kad PUKMk sintezei naudojant DBTDL, MG IE buvo didesnis (3.3 lentelė). PUKMk sintezei naudojant kitus diizocianatus – TDI ir MDI, DBTDL nebuvo naudojamas, nes šie diizocianatai pakankamai reakingi.

3.2.1 PVA ir skirtingų diizocianatų koncentracijos įtaka PUKMk sintezei

Buvo atlikta eilė PUKMk sintezių, kurių metu buvo keičiamas PVA ir DI molinis santykis. PUKMk sintezei naudojant aktyvesnius DI, PVA molinė koncentracija buvo mažinama, siekiant gauti atskiras mikrokapsules, o ne jų aglomeratus. Sintezei naudojant HMDI, pradinė PVA koncentracija buvo 0,6 M, MDI – 0,2 M, TDI – 0,1 M. PUKMk sintezės vykdytos 3 valandas 30 °C temperatūroje.

PVA ir HMDI molinį santykį keičiant nuo 1:12 iki 1:18, susidaro mikrokapsulių aglomeratai, reakcijos mišinys tampa klampus ir susiūtas, todėl PUKMk apvalkalo išeiga mažėja (3.4 lentelė, Nr. 3–5). Keičiant PVA ir MDI molinį santykį nuo 1:1 iki 1:9, PUKMk apvalkalo išeiga didėja (3.4 lentelė, Nr. 6–11). PUKMk sintezei naudojant didesnius TDI kiekius, PUKMk apvalkalo išeiga taip pat didėja, tačiau gaunami mikrokapsulių aglomeratai.

Šiuo darbu siekiama susintetinti PUKMk, tinkamas fermentams imobilizuoti, todėl PVA ir DI moliniai santykiai buvo parinkti, atsižvelgus į MG imobilizavimo rezultatus, kurie pateikti 3.4 lentelėje. Tolimesnėms sintezėms parinkti šie moliniai santykiai: PVA ir HMDI – 1:9, o PVA ir MDI arba TDI – 1:6.

3.4 lentelė

PUKMk, gautų naudojant skirtingą PVA ir DI molinį santykį, rodikliai ir MG imobilizavimo jose efektyvumas

Nr.	[PVA]:[DI]	NCO grupių kiekis (%)	PUKMk apvalkalo išėiga (%)	MG IE ¹ (%)	MG IE ² (%)
HMDI					
1	1:6	2,0	64	5 ± 0,3	15 ± 0,8
2	1:9	6,0	65	21 ± 1,1	27 ± 1,4
3	1:12	3,0	52	15 ± 0,8	23 ± 1,2
4	1:15	3,8	37	15 ± 0,9	20 ± 1,0
5	1:18	3,0	21	16 ± 0,8	20 ± 1,0
MDI					
6	1:1	0,6	54	9 ± 0,5	5 ± 0,3
7	1:3	0,8	54	60 ± 3,0	13 ± 0,7
8	1:5	1,0	76	61 ± 3,1	13 ± 0,7
9	1:6	1,3	74	55 ± 2,8	73 ± 3,7
10	1:7	1,5	77	55 ± 2,8	57 ± 2,8
11	1:9	2,3	89	56 ± 2,8	59 ± 3,0
TDI					
12	1:1	0,3	15	15 ± 0,8	17 ± 0,9
13	1:5	0,5	20	63 ± 3,2	71 ± 3,6
14	1:6	0,5	24	70 ± 3,1	80 ± 4,0
15	1:9	1,0	60	62 ± 3,0	69 ± 3,5

IE¹ MG imobilizavus po PUKMk sintezės

IE² MG imobilizavus PUKMk sintezės metu

Siekiant įsitikinti, ar buvo pasirinktos tinkamos pradinės PVA koncentracijos pasirinktiems PVA ir DI moliniams santykiams, buvo susintetintos PUKMk, keičiant pradinę PVA molinę koncentraciją. Kapsulės sintetintos 3 valandas 30 °C temperatūroje, kai PVA ir HMDI molinis santykis buvo 1:9, o PVA ir MDI arba TDI – 1:6.

PUKMk, gautų naudojant skirtingą PVA molinę koncentraciją, rodikliai ir MG imobilizavimo jose efektyvumas

Nr.	[PVA] (M)	NCO grupių kiekis (%)	PUKMk apvaskalo išeiga (%)	MG IE ¹ (%)	MG IE ² (%)	Paviršiaus plotas (m ² g ⁻¹)	Bendras akučių tūris (cm ³ g ⁻¹)
HMDI							
1	0,4	4,1	29	17 ± 0,9	14 ± 0,7	36,1	0,15
2	0,5	5,3	44	20 ± 1,0	13 ± 0,7	45,2	0,19
3	0,6	6,0	65	21 ± 1,1	27 ± 1,4	58,0	0,22
4	0,8	6,1	69	25 ± 1,3	15 ± 0,8	60,9	0,26
MDI							
5	0,2	1,3	74	55 ± 2,8	73 ± 3,7	30,3	0,16
6	0,3	2,5	96	30 ± 1,5	75 ± 3,8	36,4	0,17
7	0,4	2,7	92	18 ± 0,9	75 ± 3,8	36,3	0,25
8	0,5	3,0	88	19 ± 1,0	85 ± 4,3	58,8	0,26
9	0,6	2,7	86	13 ± 0,7	90 ± 4,5	57,7	0,25
TDI							
10	0,05	0,6	22	55 ± 2,8	20 ± 1,0	68,5	0,19
11	0,1	0,5	24	70 ± 3,5	80 ± 4,0	79,5	0,21
12	0,2	0,7	17	67 ± 3,4	36 ± 1,8	72,9	0,22
13	0,3	1,3	12	35 ± 1,8	35 ± 1,8	10,7	0,01
14	0,4	0,8	13	10 ± 0,5	35 ± 1,8	20,4	0,05

IE¹ MG imobilizavimas po PUKMk sintezės

IE² MG imobilizavimas PUKMk sintezės metu

Didinant pradinę PVA molinę koncentraciją, kai PUKMk sintezei naudotas HMDI, didėja susidariusių mikrokapsulių apvaskalo išeiga, paviršiaus plotas bei MG IE¹ (3.5 lentelė, Nr. 1–4). Kadangi didėjant PUKMk paviršiaus plotui, didesnis MG kiekis gali imobilizuotis fizikinės sorbcijos būdu. MG imobilizuojant PUKMk sintezės metu, padidinus pradinę PVA koncentraciją nuo 0,6 iki 0,8 M, MG IE² sumažėja. Manoma, kad tai susiję su labai išaugusia reakcijos terpės klampa, kadangi esant didesnei PVA koncentracijai, susiuvimo reakcijos gali vykti intensyviau, susidaro daugiau uždarytų akučių, į kurias nepatenka MG arba substratas nepasiekia MG, esančios uždaroje akutėse. Be to, susiuvimo reakcijų metu MG gali deaktyvuotis.

PUKMk sintezei naudojant MDI, o pradinę PVA koncentraciją keičiant nuo 0,2 iki 0,4 M, MG IE² praktiškai nekinta, o, koncentraciją padidinus iki 0,6 M, padidėja apie 15 % (3.5 lentelė, Nr. 5–9). Kadangi išaugus PUKMk paviršiaus plotui, didesnis MG kiekis gali būti įterptas PUKMk. Tačiau didinant pradinę PVA koncentraciją MG IE¹ mažėja. Daroma prielaida, kad

nors PUKMk paviršiaus plotas didėja, bet jo paviršinės akutės tampa uždaresnės, o MG sunkiau sorbuojasi ant PUKMk paviršiaus.

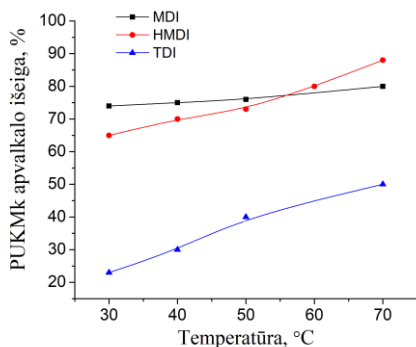
Kai PUKMk sintezei naudotas TDI, pradinę PVA koncentraciją didinant nuo 0,05 iki 0,1 M, MG IE^1 ir IE^2 didėja (3.5 lentelė, Nr. 10 ir 11), nes didėja susidariusių PUKMk paviršiaus plotas, o kartu ir MG sorbcijos galimybė jose. Toliau didinant PVA koncentraciją nuo 0,1 iki 0,4 M, MG IE^1 ir IE^2 , PUKMk apvalkalo išėiga bei paviršiaus plotas mažėja (3.5 lentelė, Nr. 12–14). Kadangi TDI yra labai aktyvus diizocianatas, didinant PVA koncentraciją, intensyviau vyksta mišinio susiuvimo reakcijos, susidarant aglomeratams, o ne atskiroms PUKMk. Galima teigti, kad PVA koncentracijai esant 0,3–0,4 M, susidaro ne PUKMk, o susiūti aglomeratai su mažai aktyviu paviršiumi. Imobilizuojant po sintezės, ant jų gali sorbuotis maži MG kiekiai; imobilizuojant MG sintezės metu, dėl intensyvių reakcijų jį deaktyvuojama. Didžiausia PUKMk apvalkalo išėiga yra gaunama, naudojant MDI, o mažiausia – TDI, nors jis ir yra aktyviausias iš naudotų diizocianatų. Tai galima sieti su k_2 vertėmis: TDI k_2 yra 33, o MDI – 110, todėl, sureagavus pirmajai TDI izocianat grupei, antrosios grupės reakcija vyksta žymiai sunkiau, negu MDI atveju [221].

Atsižvelgus į MG imobilizavimo rezultatus pradinė PVA molinė koncentracija tolimesnėms PUKMk sintezėms buvo: sintezei naudojant HMDI – 0,6 M, MDI – 0,2 M, o TDI – 0,1 M. Ji sutapo su tyrimų pradžioje naudotomis koncentracijomis.

3.2.2 Temperatūros ir trukmės įtaka PUKMk sintezei

Parinkus pradines PVA koncentracijas bei PVA ir DI molinius santykius (kiekvienam DI atskirai), buvo tiriama temperatūros ir trukmės įtaka PUKMk susidarymui.

PUKMk sintetinant skirtingose temperatūrose, sintezės vykdytos 3 valandas. Pastebėta, kad temperatūros pakėlimas didesnę įtaką turėjo PUKMk, kurios sintetintos naudojant TDI arba HMDI (3.14 pav.). Šias atvejais PUKMk išėiga padidėjo apie 20 %. HMDI diizocianato reakingumas yra nedidelis ($k_1=1$; $k_2=0,5$) [221], todėl reakcijos temperatūros pakėlimas turėjo didelę įtaką PUKMk apvalkalo išėigai, nes intensyviau vyko ne tik susiuvimo reakcijos, dėl ko sumažėjo izocianat grupių kiekis (3.6 lentelė), bet ir susidarė daugiau polikarbamidinių segmentų. Apie jų susidarymą galima spręsti iš padidėjusio azoto kiekio PUKMk, kuris nustatytas elementine analize (3.6 lentelė, Nr. 1–5).



3.14 pav. PUKMk, susintetintų iš PVA ir skirtingų DI, apvalkalo išeigos priklausomybė nuo sintezės temperatūros ($t=3$ val.).

3.6 lentelė

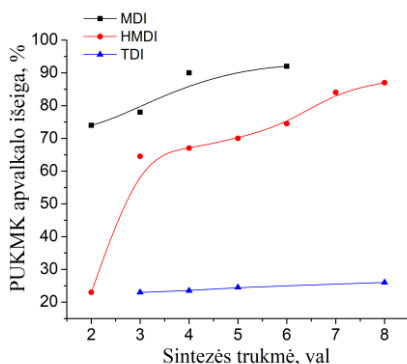
Skirtingose temperatūrose iš PVA ir DI susintetintų PUKMk rodikliai ($t = 3$ val.)

Nr.	T (°C)	Elemento kiekis (%)			NCO grupių kiekis (%)
		N	C	H	
HMDI					
1	30	15,9	58,0	9,7	6,0
2	40	16,2	59,4	9,9	4,2
3	50	16,0	60,0	9,9	2,3
4	60	16,4	59,7	9,9	0,3
5	70	16,2	59,8	9,9	0,1
MDI					
6	30	8,7	72,8	6,7	1,3
7	40	8,6	70,5	6,6	1,3
8	50	9,5	70,3	6,2	1,0
9	70	9,5	70,7	6,3	0,3
TDI					
10	30	13,3	65,8	6,7	0,5
11	40	13,3	56,3	6,3	0,3
12	50	13,4	57,7	6,5	0,2
13	70	13,5	56,3	6,3	0,1

Iš literatūros [237] yra žinoma, kad 40 °C temperatūroje TDI *para*- padėties izocianatgrupė yra apie septynis kartus aktyvesnė už *orto*-grupę. Tačiau, nepriklausomai nuo to, kuri grupė sureagavo pirma, antrosios grupės reakingumas bus mažesnis. Sureagavus *para*- padėties izocianatgrupei,

orto- padėties grupės reakingumas bus apie 20 kartų mažesnis negu *para*- padėties izocianatogupės reakingumas, esantis kitame TDI. Abiejų izocianatogrūpių reakingumas tampa panašus, kai sintezės temperatūra yra apie 100 °C [237]. Remiantis gautais rezultatais (3.14 pav., 3.6 lentelė), galima teigti, kad keliant reakcijos temperatūrą vyrauja susiuvimo reakcijos, o ne polikarbamidinių segmentų susidarymas. Kadangi sumažėja izocianatogrūpių kiekis, o azoto kiekis PUKMk praktiškai nekinta (3.6 lentelė, Nr. 10–13). PUKMk apvaskalo išėiga didėja, nes aukštesnėje temperatūroje intensyviau vyksta hidroksigrūpių ir izocianatogrūpių reakcijos.

Naudojant MDI, reakcijos mišinio temperatūros padidėjimas išėigai įtakos beveik neturėjo (3.14 pav.). Kadangi MDI yra pakankamai aktyvus diizocianatas, o jo izocianatogrūpių reakingumo skirtumai nėra tokie dideli, didelė PUKMk išėiga pasiekama ir esant žemai sintezės temperatūrai (30 °C). Iš elementinės analizės duomenų matyti, kad keliant PUKMk sintezės temperatūrą azoto kiekis jose didėja, todėl galima teigti, kad kapsulių apvaskale daugėja polikarbamidinių segmentų (3.6 lentelė, Nr. 6–9, 3.2 schema, II ir III).



3.15 pav. PUKMk, susintetintų iš PVA ir skirtingų DI, apvaskalo išėigos priklausomybė nuo sintezės trukmės ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Keičiant PUKMk sintezės trukmę, reakcijos temperatūra buvo 30 °C. Kai PUKMk sintezei naudotas HMDI, pailginus sintezės trukmę nuo 2 iki 3 val., PUKMk apvaskalo išėiga padidėjo nuo 24 iki 65 %, o sintezės trukmę pailginus iki 8 valandų, išėiga padidėjo apie 20 % (3.15 pav.). Pasak [238] straipsnio autorių, 2 valandos yra nepakankama trukmė susidaryti didelės molekulinės masės PU prepolimerui naudojant diolius, bet sintezės trukmę pailginus nuo 3 iki 5 valandų labai išauga PU prepolimero molekulinė masė.

Ilginant PUKMk sintezės trukmę, didėja azoto kiekis kapsulių apvaskale, o izocianatograpių kiekis mažėja (3.7 lentelė, Nr. 1–7). Manoma, kad susiuvimo ir polikarbamidinių segmentų susidarymo reakcijos vyksta paraleliai.

3.7 lentelė

Skirtingą trukmę iš PVA ir DI susintetintų PUKMk rodikliai ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

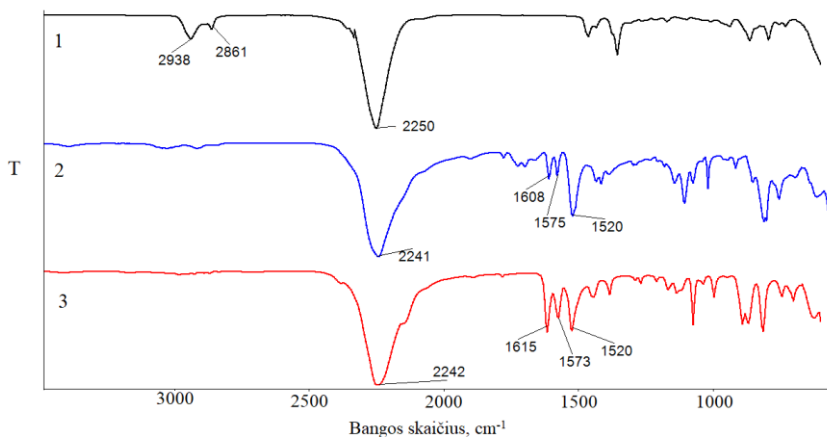
Nr.	t (val.)	Elemento kiekis (%)			NCO grupių kiekis (%)
		N	C	H	
HMDI					
1	2	15,7	58,6	9,8	8,0
2	3	15,9	58,0	9,7	6,0
3	4	16,1	58,6	9,8	3,4
4	5	16,1	58,9	9,8	5,1
5	6	16,7	59,2	9,9	2,0
6	7	16,0	59,4	9,9	2,5
7	8	16,7	59,5	9,9	0,1
MDI					
8	2	8,1	73,0	7,0	1,3
9	3	8,7	72,8	6,7	1,3
10	4	9,0	73,0	7,0	1,0
11	6	9,5	70,0	6,2	1,0
TDI					
12	3	13,3	65,8	6,7	0,5
13	4	13,3	58,7	6,4	0,4
14	5	13,5	57,0	6,5	0,2
15	8	13,8	56,6	6,2	0,1

PUKMk sintezei naudojant MDI, net ir po 2 valandų sintezės gaunama pakankamai didelė PUKMk apvaskalo išeiga – apie 74 % (3.15 pav.). Tai siejama su dideliu abiejų MDI izocianatograpių aktyvumu. Pailginus sintezės trukmę iki 4 valandų, PUKMk apvaskalo išeiga padidėja iki 90 %, o sintezės trukmę ilginant iki 6 valandų, išeiga beveik nebekinta. Šimtaprocentinės apvaskalo išeigos pasiekti, turbūt, neįmanoma dėl erdviųjų trukdžių, kurie atsiranda, susidarant dalinai susiūtam polimerui. Remiantis elementinės analizės rezultatais (3.7 lentelė, Nr. 8–11), galima daryti išvadą, kad ilginant PUKMk sintezės trukmę vyrauja karbamidinių segmentų susidarymas, o ne susiuvimo reakcijos, nes didėja azoto kiekis PUKMk, o izocianatograpių kiekis praktiškai nekinta.

PUKMk sintezės trukmės pailginimas neturėjo įtakos PUKMk, kurių sintezei naudotas TDI, apvaskalo išeigai (3.15 pav.). Pailginus sintezės trukmę

nuo 3 iki 8 valandų, išeiga padidėjo tik apie 1 %. Izocianatgrupių kiekis mažėjo, o azoto kiekis PUKMk praktiškai nekito (3.7 lentelė, Nr. 12–15). Galima daryti prielaidą, kad, ilginant sintezės trukmę, vyko susiuvimo reakcijos.

PUKMk, susintetintų iš PVA ir trijų skirtingų DI, struktūra įrodyta ne tik chemine bei elementine analize, bet ir FT-IR spektrais. Visų diizocianatų FT-IR spektruose (3.16 pav.) stebimos izocianat grupei būdingos sugerties juostos ties 2241–2250 cm^{-1} . Alkilgrupei būdingos sugerties juostos ties 2938 ir 2861 cm^{-1} yra matomos tik alifatinio diizocianato HMDI FT-IR spektre. Aromatinių diizocianatų MDI ir TDI spektruose nėra būdingų alifatinių angliavandenilių alkilgupės sugerties juostų, tačiau matyti dvigubųjų ryšių (C=C) sugerties juostos ties 1608–1615, 1573–1575 ir 1520 cm^{-1} .



3.16 pav. Diizocianatų FT-IR spektrai: 1 – HMDI; 2 – MDI; 3 – TDI.

Analizuojant PUKMk, susintetintų iš PVA ir HMDI, MDI arba TDI, FT-IR spektrus, rasta hidroksi-, amino-, uretano- ir karbamido grupėms būdingų juostų [223, 224]. PUKMk sugerties juostų padėtis priklauso nuo jų sintezei naudoto diizocianato (3.8 lentelė, spektrai nepateikti). Spektruose stebimos hidroksi- (OH) ir aminogrupių (NH) sugerties juostos ties 3275–3323 cm^{-1} , priklausomai nuo to, koks diizocianatas buvo naudotas PUKMk sintezei, alkilgrupių (C-H) virpesiai – ties 2920–2931 ir 2855 cm^{-1} , amido II (N-H), (C=N) – ties 1542–1588 cm^{-1} , amido III (N-H), (C=N) – ties 1221–1251 cm^{-1} , (C-O-C) grupės virpesiai – ties 1077 cm^{-1} (PUKMk iš HMDI), 1017 cm^{-1} (PUKMk iš TDI) ir 1180 cm^{-1} (PUKMk iš MDI), karbamido (C=O) ties 1615 cm^{-1} (PUKMk iš HMDI), 1638–1641 cm^{-1} (PUKMk iš TDI) ir ties 1638 cm^{-1}

(PUKMk iš MDI). Karbamidui nesudarant vandenilinių ryšių, FT-IR spektre karbonilgrupės sugerties juosta yra ties 1691 cm^{-1} , o, didėjant vandenilinių ryšių skaičiui, pasislenka į mažesnių bangų skaičių pusę [226]. Iš FT-IR spektrų rezultatų (3.8 lentelė) matyti, kad PUKMk sintezei naudojant HMDI susidaro daugiau vandenilinių ryšių. PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir HMDI arba TDI, uretano karbonilgrupei ($\text{C}=\text{O}$) būdinga sugerties juosta stebima ties $1740\text{--}1743\text{ cm}^{-1}$. PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir MDI, sugerties juosta pasislinkusi į didesnių bangos skaičių pusę – 1752 cm^{-1} . Izocianat grupei būdinga sugerties juosta ties $2273\text{--}2275\text{ cm}^{-1}$ buvo stebima visose PUKMk, nepriklausomai nuo sintezei naudoto DI.

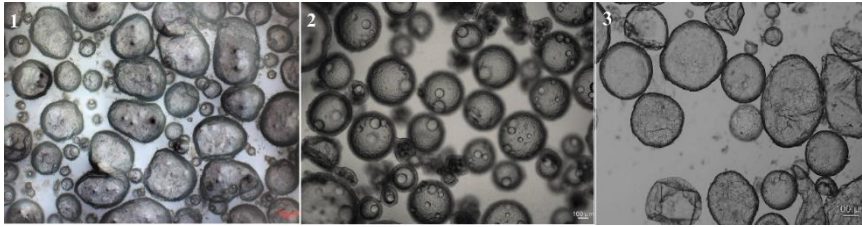
3.8 lentelė

PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI, FT-IR analizės rezultatai

Bangos skaičius (cm^{-1})			Būdinga grupė
PUKMk iš HMDI	PUKMk iš MDI	PUKMk iš TDI	
3323	3301	3275	(OH) ir (NH)
2931	2920	2923	alkilgrupių (C-H)
2855	2855	2855	alkilgrupių (C-H)
2275	2273	2273	izocianat grupės ($\text{O}=\text{C}=\text{N}$)
1740–1743	1752	1741	uretano karbonilgrupės ($\text{C}=\text{O}$)
1615	1638	1638–1641	Karbamido ($\text{C}=\text{O}$)
1558	1588	1542–1551	amido II (N-H), ($\text{C}=\text{N}$)
1249–1251	1229	1221–1225	amido III (N-H), ($\text{C}=\text{N}$)
1077	1180	1017	(C-O-C)

Remiantis sintezių rezultatais, FT-IR spektrais ir chemine bei elementine analize, PUKMk, susintetintų vandens/butilacetato emulsijoje, struktūra yra tokia pati, kaip aprašyta 3.1.2 skyriuje. Manoma, kad ją sudaro keturios skirtingos sandaros grandys (3.2 schema): I – hidroksietileno grandis, kurioje yra nesureagavusi PVA hidroksigrupė; II-III – įvairaus ilgio polikarbamido grandinės, besibaigiančios laisva izocianato- (II) arba aminogrupe (III); IV – susiūtos struktūros grandys.

Iškart po PUKMk sintezės kapsulių dydis įvertintas optiniu mikroskopu Olympus BX51 (3.17 pav.), o vidutinis dydis apskaičiuotas pagal 2.4.9 metodiką. Susidariusių PUKMk dydis nepriklausė nuo sintezės trukmės ir temperatūros, bet priklausė nuo PUKMk sintezei naudoto diizocianato. PUKMk sintetinant iš PVA ir HMDI, MDI ar TDI, mikrokapsulių dydis atitinkamai buvo $322 \pm 16\ \mu\text{m}$, $412 \pm 20\ \mu\text{m}$ ir $334 \pm 17\ \mu\text{m}$. Susidariusios PUKMk buvo sferinės, su lygiu paviršiumi.



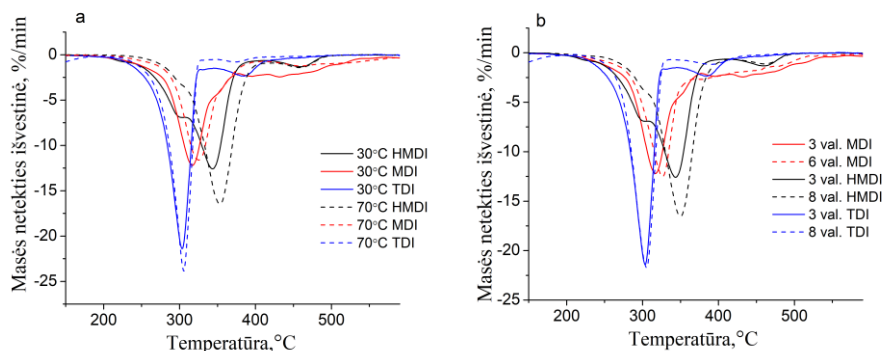
3.17 pav. PUKMk nuotraukos, darytos optiniu mikroskopu: 1 – PUKMk iš PVA ir HMDI, 2 – PUKMk iš PVA ir MDI ir 3 – PUKMk iš PVA ir TDI.

Apibendrinant PUKMk sintezę iš PVA ir trijų skirtingų diizocianatų, pastebėti bendri dėsningumai. Keliant PUKMk sintezės temperatūrą, didėja PUKMk išeiga, taip pat didėja azoto kiekis PUKMk apvalkale, o izocianatograpių kiekis mažėja. Galima teigti, kad esant aukštesnei sintezės temperatūrai vyksta ne tik polikarbamidinių segmentų susidarymo reakcijos, bet ir lengviau vyksta apvalkalo susiuvimas. Ilginant PUKMk sintezės trukmę, jų apvalkalo išeiga didėja, tačiau tik tais atvejais, kai jų sintezei naudotas HMDI arba MDI. PUKMk sintezei naudojant TDI, sintezės trukmės pailginimas kapsulių apvalkalo išeigai įtakos beveik neturi. Siekiant gauti didesnes šių PUKMk apvalkalo išeigas, reikia kelti reakcijos temperatūrą. Didžiausia PUKMk išeiga gauta, naudojant MDI. Nors TDI yra aktyviausias diizocianatas iš trijų naudotų, bet gauta PUKMk išeiga buvo mažiausia, tai galima sieti su naudota maža pradine PVA koncentracija. Tačiau, naudojant didesnes pradines PVA koncentracijas buvo gaunami susiūti PUKMk aglomeratai.

PUKMk FT-IR spektrų sugerties juostų smailių padėtis priklauso nuo jų sintezei naudoto DI. PUKMk apvalkale esančios karbamido grandys yra sudariusios vandenilinius ryšius, todėl karbamido karbonilgupių sugerties juostos yra pasislinkusios į mažesnių bangų pusę. Didžiausias poslinkis FT-IR spektruose pastebėtas PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir HMDI. Galima teigti, kad šiose mikrokapsulėse susidaro daugiau vandenilinių ryšių dėl ilgesnių polikarbamidinių segmentų. Nepriklausomai nuo sintezės sąlygų, PUKMk yra likę daugiau ar mažiau laisvų izocianatograpių. Remiantis FT-IR, elementine ir izocianatograpių kiekio analize, nustatyta, kad PUK mikrokapsulių apvalkalo struktūrą sudaro keturių skirtingų tipų grandys. Susidariusios PUKMk buvo sferinės, o jų dydis priklausė nuo sintezei naudoto diizocianato. Didžiausios mikrokapsulės gautos, sintezei naudojant MDI, o mažiausios – HMDI.

3.2.3 PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI, termogravimetrinė analizė

PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir trijų skirtingų DI, esant skirtingai sintezės trukmei bei temperatūrai, terminės analizės rezultatai pateikti 3.9 lentelėje. Išnagrinėjus gautus rezultatus matyti, kad PUKMk terminis atsparumas priklauso ne tik nuo sintezės sąlygų, bet ir nuo naudoto diizocianato. PUKMk skilimas vyksta dviem stadijomis, tačiau, PUKMk sintezei naudojant HMDI arba MDI, pirma skilimo stadija pasidalina į du etapus, nes apvalkalo sudėtyje yra daugiau ilgesnių vandenilinių ryšių stabilizuotų polikarbamidinių grandinių. Tai gerai matosi DTGA kreivėse (3.18 pav.). Manoma, kad pirmosios skilimo stadijos pirmame etape skyla uretaniniai ryšiai ir trumpos karbamidinės grandinės, o antrame etape – vandenilinių ryšių stabilizuotos ilgesnės karbamidinės grandinės. PUKMk sintezei naudojant TDI, pirmoje skilimo stadijoje nebuvo išreikštų dviejų etapų, nes TDI yra labai aktyvus diizocianatas ir uretaninių bei karbamidinių grandžių susidarymas vyko paraleliai. Dėl tos priežasties negalėjo susidaryti ilgų polikarbamidinių grandinių, kurių skilimą būtų galima matyti pirmos skilimo stadijos antrame etape.



3.18 pav. PUKMk DTGA kreivės: a – PUKMk sintetintos 30 °C ir 70 °C temperatūroje iš PVA ir DI ($t = 3$ val); b – PUKMk sintetintos 3, 6 arba 8 valandas, sintezei naudojant PVA ir DI ($T = 30$ °C).

Keliant PUKMk sintezės temperatūrą nuo 30 iki 70 °C, mikrokapsulių pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra didėja, nepriklausomai nuo to, koks diizocianatas naudotas jų sintezei (3.9 lentelė). PUKMk sintetinant aukštesnėse temperatūrose, susidaro daugiau polikarbamidinių segmentų ir susiūtų grandinių, todėl mikrokapsulių terminis stabilumas didėja ir T_1 didėja,

PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI, termogravimetrinės analizės rezultatai

Nr.	PUKMk sintezės sąlygos		Pirmoji skilimo stadija					Antroji skilimo stadija		
	T (°C)	t (val.)	I etapas			II etapas		T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Δm (%)
			T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	T ₂ ^b (°C)	Δm (%)			
HMDI										
1	30	3	253	300	26,1	346	53,2	464	490	5,2
2	50	3	260	305	12,1	356	73,6	466	488	7,9
3	70	3	262	306	10,5	352	78,7	450	494	3,6
4	30	4	253	315	16,9	349	63,1	459	487	3,4
5	30	8	264	313	9,1	349	69,0	445	488	6,1
MDI										
6	30	3	276	319	47,7	348	12,4	388	490	23,7
7	40	3	278	317	45,7	340	11,4	440	480	7,9
8	70	3	281	323	48,1	349	11,3	463	497	7,3
9	30	4	280	328	62,8	390	11,2	433	475	8,6
10	30	6	281	328	53,0	-	-	383	515	28,8
TDI										
11	30	3	242	307	73,1	-	-	384	410	12,7
12	50	3	251	309	72,5	-	-	385	399	3,1
13	70	3	256	309	72,0	-	-	390	395	2,3
14	30	4	265	306	68,2	-	-	384	429	6,9
15	30	8	275	309	71,6	-	-	386	430	7,2

T₁ – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

T₂ – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₂^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₃ – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₄ – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.

sintezei naudojant HMDI – nuo 253 iki 262 °C, MDI – nuo 276 iki 281 °C, TDI – nuo 242 iki 256 °C. Tokios pačios tendencijos pastebėtos ir ilginant PUKMk sintezės trukmę, PUKMk sintezei naudojant HMDI, T₁ – didėja nuo 253 iki 264 °C, MDI – nuo 276 iki 281 °C, TDI – nuo 242 iki 275 °C (3.9 lentelė). PUKMk sintezei naudojant HMDI, pirmosios skilimo stadijos pirmame etape masės praradimas svyravo nuo 9,1 iki 26,1 %, o, naudojant MDI – nuo 45,7 iki 62,8 %. Antrojo etapo metu masės praradimas buvo nuo 53,2 iki 78,7 %, sintezei naudojant HMDI, ir nuo 11,2 iki 12,4 %, naudojant MDI. Galima daryti išvadą, kad, PUKMk sintezei naudojant HMDI, susidaro daugiau ilgų karbamidinių grandinių, skylančių pirmosios skilimo stadijos

antrame etape, o kapsulių sintezei naudojant MDI – daugiau trumpų karbamidinių ir uretaninių grandinių, kurios skyla pirmosios skilimo stadijos pirmame etape. Be to, kapsulės, kurių sintezei naudotas MDI, turėjo didžiausią pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūrą (T_1), todėl, atsižvelgus ir į masės netekties rezultatus, galima daryti prielaidą, kad terminį stabilumą labiau lemia trumpos, o ne ilgos karbamidinės grandinės, esančios PUKMk. Be to, matyti, kad PUKMk, gautose iš PVA ir MDI, kai sintezė vykdyta 6 valandas, pirmojoje skilimo stadijoje dingsta II etapas. Manoma, kad padidėjus apvalkalo susiuvimo tankiui DTGA kreivėse nebeįmanoma išskirti ilgų karbamidinių grandinių skilimo (3.18 pav. b).

Antroji skilimo stadija taip pat priklauso nuo PUKMk sintezei naudoto diizocianato. Maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_3) buvo: PUKMk sintezei naudojant HMDI – 445–466 °C, MDI – 383–463 °C ir TDI – 384–390 °C. Antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra (T_4) kito 488–494 °C ribose, kai PUKMk sintezei naudotas HMDI, 475–515 °C, kai naudotas MDI, ir 395–430 °C, kai naudotas TDI. Beveik visais atvejais masės netektys buvo nedidelės, nes šiame etape skyla polieno grandinių likučiai.

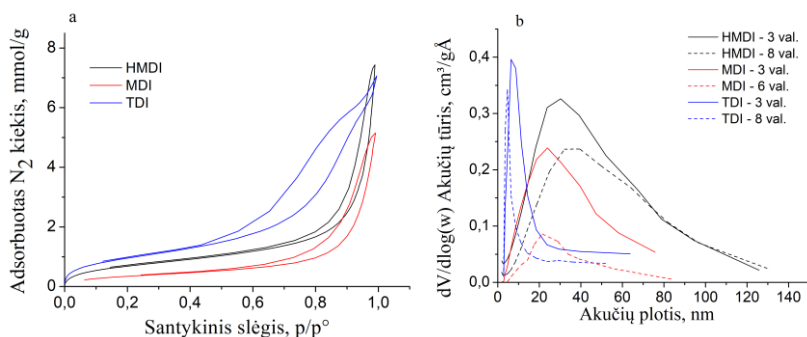
Geriausiu terminiu stabilumu pasižymėjo PUKMk, susintetintos iš PVA ir MDI, nes T_1 (276–281 °C), T_2 (317–328 °C) ir T_2^b (340–390 °C) temperatūros buvo aukščiausios. PUKMk, susintetintų iš PVA ir HMDI arba TDI, terminis stabilumas buvo panašus.

Apibendrinant PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI (HMDI, MDI arba TDI) terminį stabilumą, matyti, kad PUKMk, nepriklausomai nuo naudoto diizocianato, skyla dviem stadijomis. Pirmoje stadijoje skyla uretaniniai ir karbamidiniai ryšiai, o antroje – polieno likučiai. Remiantis DTGA kreivėmis nustatyta, kad pirmoji skilimo stadija yra sudėtingesnė ir priklauso nuo naudoto diizocianato. PUKMk sintezei naudojant MDI ir HMDI, susidaro daugiau ilgesnių vandenilinių ryšiais stabilizuotų polikarbamidinių grandinių. Todėl pirmoji skilimo stadija dalinasi į du etapus: pirmame etape skyla uretaniniai ir trumpi karbamidiniai ryšiai, o antrame – dėl vandenilinių ryšių tarpusavyje stabilizuotos ilgesnės polikarbamidinės grandinės.

Nustatyta, kad ilginant PUKMk sintezės trukmę ir keliant temperatūrą didėja pirmosios skilimo stadijos pradžios ir maksimalaus skilimo greičio temperatūros. Geriausiu terminiu atsparumu pasižymėjo PUKMk, susintetintos iš PVA ir MDI.

3.2.4 Sintezės temperatūros ir trukmės įtaka PUKMk akytumui

Atlikus N_2 dujų adsorbcijos ir desorbcijos PUKMk tyrimus, buvo gautos histerezės kilpos (3.19 pav., a), kurios rodo, kad mikrokapsulių apvaskale yra mezoakučių ($p/p_0 = 0,4-0,8$) ir makroakučių ($p/p_0 = 0,8-1$). Pagal IUPAC klasifikaciją, azoto dujų sorbcijos mikrokapsulių apvaskale izotermas galima priskirti IV tipui, o susiformavusios histerezės kilpos buvo H3 tipo, kai mikrokapsulės buvo sintetintos, naudojant MDI arba HMDI, ir H1 tipo, kai buvo naudojamas TDI (3.19 pav. a). Iš histerezės kilpų galima nustatyti



3.19 pav. PUKMk izotermos (a) ($T= 30$ °C, $t=3$ val) ir akučių pločio pasiskirstymas PUKMk apvaskale (b) ($T= 30$ °C).

savitąją akučių formą. H3 tipo histerezės kilpos rodo, kad PUKMk apvaskale akutės yra plyšinės. H1 tipo histerezės kilpos rodo, kad PUKMk apvaskale akutės yra cilindrinės, o jų dydžio pasiskirstymas – siauras [231], tai galima matyti ir iš PUKMk akučių pločio pasiskirstymo (3.19 pav. b). PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir TDI, akučių pločio pasiskirstymo priklausomybės yra daug siauresnės, negu sintezei naudojant MDI arba HMDI.

Padidinus sintezės temperatūrą nuo 30 iki 70 °C, pastebėti bendri dėsniumai, nepriklausomai nuo sintezei naudoto diizocianato. Keliant sintezės temperatūrą, didėja paviršiaus plotas, bendras akučių tūris (3.10 lentelė) ir PUKMk išeiga (3.14 pav.), nes intensyveja izocianatograpių reakcija su hidroksigupėmis arba vandeniu, o PUKMk apvaskalas tampa labiau susiūtas ir su ilgesniais polikarbamidiniais segmentais (tai patvirtino ir TGA analizė (3.9 lentelė)).

PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI, akytumo rezultatai

Nr.	PUKMk sintezės sąlygos		Paviršiaus plotas (m ² g ⁻¹)	Bendras akučių tūris (cm ³ g ⁻¹)	Dominuojančių akučių plotis (nm)
	T (°C)	t (val.)			
MDI					
1	30	3	30,3	0,16	24
2	40	3	92,2	0,29	24
3	50	3	151,6	0,61	18
4	70	3	162,9	0,77	19
5	30	2	42,6	0,22	24
6	30	4	30,9	0,16	24
7	30	6	14,1	0,06	24
HMDI					
8	30	3	58,0	0,22	30
9	40	3	48,9	0,18	30
10	50	3	40,7	0,18	31
11	60	3	56,2	0,25	32
12	70	3	77,2	0,39	32
13	30	2	45,4	0,21	41
14	30	4	49,6	0,20	30
15	30	5	49,7	0,21	32
16	30	6	49,4	0,20	31
17	30	7	48,5	0,19	32
18	30	8	41,9	0,14	32
TDI					
19	30	3	79,5	0,21	6
20	40	3	170,2	0,43	4
21	50	3	171,6	0,47	4
22	70	3	176,6	0,48	6
23	30	4	75,7	0,21	9
24	30	5	71,3	0,22	4
25	30	8	58,4	0,13	5

PUKMk sintezės trukmės pailginimas turėjo mažesnę įtaką paviršiaus plotui bei bendram akučių tūriui, lyginant su sintezės temperatūros pakėlimu. Iš 3.10 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad ilginant sintezės trukmę paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris mažėja, nepriklausomai nuo naudoto DI. PUKMk buvo sintetintos žemoje temperatūroje (30 °C), todėl funkcinių grupių reakcijos tarpusavyje nebuvo labai audringos ir vyko palaipsniui, o CO₂ išsiskyrimas nebuvo intensyvus, todėl neturėjo didelės įtakos PUKMk akytumui. Manoma, kad ilginant sintezės trukmę susidaro daugiau

polikarbamidinių grandinių (didėja N kiekis PUKMk, 3.7 lentelė), jos yra išsidėsčiusios tankiau ir, vykstant susiuvimo reakcijoms, iš atvirų akučių susidaro uždarnos, todėl sumažėja paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris (3.10 lentelė). Ilginant PUKMk sintezės trukmę, siaurėja akučių pločio pasiskirstymas. Tai ypač matyti, lyginant PUKMk, kurios sintetintos 3 ir 8 valandas, o sintezei naudotas TDI (3.19 pav., b).

Priklausomai nuo PUKMk sintezės sąlygų ir naudoto DI, skiriasi dominuojančių akučių (t. y., didžiausią tūrio dalį užimančių akučių) dydis. PUKMk sintezei naudojant HMDI, dominuojančių akučių dydis yra 30–41 nm, MDI – 18–24 nm ir TDI – 4–9 nm (3.10 lentelė).

Apibendrinant PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir vieno iš trijų DI, akytumo tyrimo rezultatus, matyti, kad pagal IUPAC klasifikaciją PUKMk apvalkalo dujų sorbcijos izotermas galima priskirti IV tipui, o susiformavusias histerezės kilpas – H3 tipui, kai PUKMk sintezei naudoti MDI arba HMDI, ir H1 tipui, kai buvo naudotas TDI. H3 tipo histerezės kilpos rodo, kad PUKMk apvalkale yra plyšinės akutės, o H1 tipas – cilindrinės.

Mažiausias dominuojančių akučių dydis buvo PUKMk sintezei naudojant TDI, o didžiausias – HMDI. Be to, PUKMk sintezei naudojant TDI, gautos akučių pločio pasiskirstymo priklausomybės buvo daug siauresnės, negu sintezei naudojant MDI ar HMDI. Keliant PUKMk sintezės temperatūrą, paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris didėjo, o ilginant sintezės trukmę – mažėjo, nepriklausomai nuo sintezei naudoto DI. Didžiausias paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris pasiektas, kai PUKMk sintetintos 3 valandas 70 °C. Ilginant PUKMk sintezės trukmę, akučių pločio pasiskirstymo priklausomybės siaurėja: PUKMk sintezei naudojant HMDI – nuo 10–80 nm iki 20–80 nm, MDI – nuo 10–60 nm iki 18–40 nm, TDI – nuo 3–20 nm iki 3–10 nm.

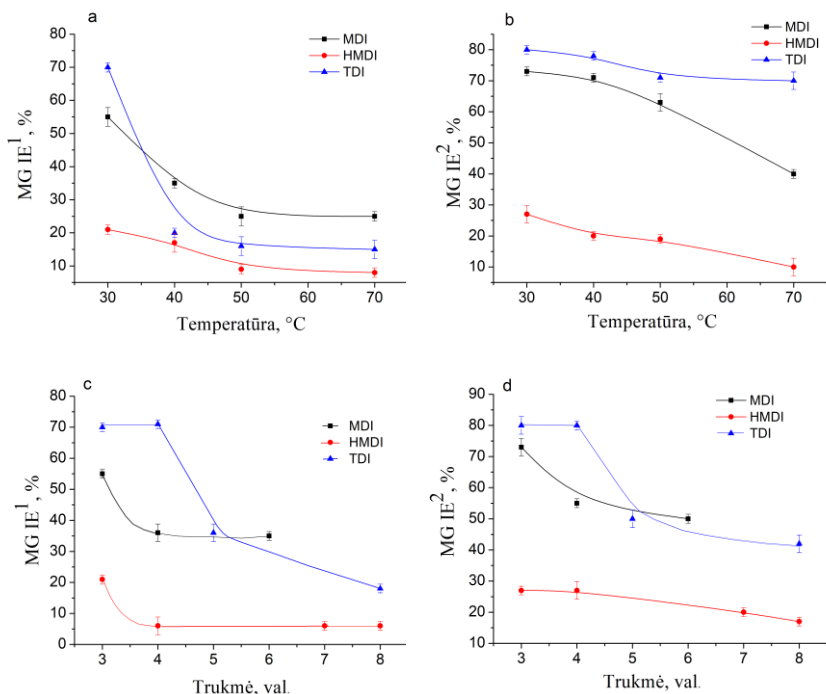
3.2.5 MG imobilizavimo ir pasišalinimo iš PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI, tyrimas

PUK mikrokapsulėse, kurios sintetintos iš PVA ir DI, buvo imobilizuota MG. Kaip ir ankstesniame tyrime, MG imobilizuota dviem būdais: mikrokapsulių sintezės metu arba po mikrokapsulių sintezės. Plačiau šie būdai buvo aprašyti 2.3.6 ir 2.3.7 metodikose ir 3.1.5 skyriuje.

MG IE labai priklauso nuo PUKMk sintezei naudoto diizocianato reaktingumo. Didėjant diizocianato reaktingumui (HMDI < MDI < TDI), MG IE didėja (beveik visais atvejais), tiek ją imobilizuojant PUKMk sintezės metu, tiek po sintezės (3.20 pav.). PUKMk sintezei naudojant TDI ir keliant

sintezės temperatūrą nuo 40 iki 70 °C, MG IE¹ tampa mažesniu, negu sintezei naudojant MDI. Tai galima paaiškinti tuo, kad, PUKMk sintezei naudojant MDI, kapsulėse yra likę daugiau laisvų NCO grupių (3.6 lentelė), todėl daugiau MG galėjo imobilizuotis kovalentiškai. Be to, daugiau MG galėjo sorbuotis PUKMk iš MDI, nes šiuo atveju PUKMk bendras akučių tūris buvo didesnis, o paviršiaus plotas taip pat buvo didelis, kaip ir PUKMk iš TDI (3.10 lentelė). MG IE yra didesnis ją imobilizuojant PUKMk sintezės metu (3.20 pav.), nepriklausomai nuo to, koks diizocianatas naudotas PUKMk sintezei, nes šiuo atveju MG imobilizuojama (įkapsuliuojama) ir kapsulių vidinėje erdmėje, todėl didesni jos kiekiai gali būti įterpti. Taip pat MG gali būti kovalentiškai prijungta prie PUKMk apvalkalo per laisvas izocianatogrupes, esančias PUKMk apvalkale, ir amino- arba hidroksigrupes, kurios yra MG. MG IE priklauso ir nuo PUKMk sintezės trukmės ir temperatūros. Keliant PUKMk sintezės temperatūrą, MG IE mažėja, nepriklausomai nuo sintezei naudoto diizocianato ar MG imobilizavimo būdo (3.20 pav., a ir b). MG IE sumažėjimas siejamas su laisvų NCO grupių kiekio sumažėjimu PUKMk (3.6 lentelė), dėl to mažėja MG kovalentinio prisijungimo prie PUKMk apvalkalo galimybė. Manoma, kad MG fizikinė sorbcija ant PUKMk turėtų padidėti, nes, keliant sintezės temperatūrą, PUKMk paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris didėja, o dominuojančių akučių plotis lieka panašus (3.10 lentelė). Be to, aukštesnėje temperatūroje dėl intensyviau vykstančių reakcijų galimas MG deaktyvavimas, kai ji imobilizuojama PUKMk sintezės metu.

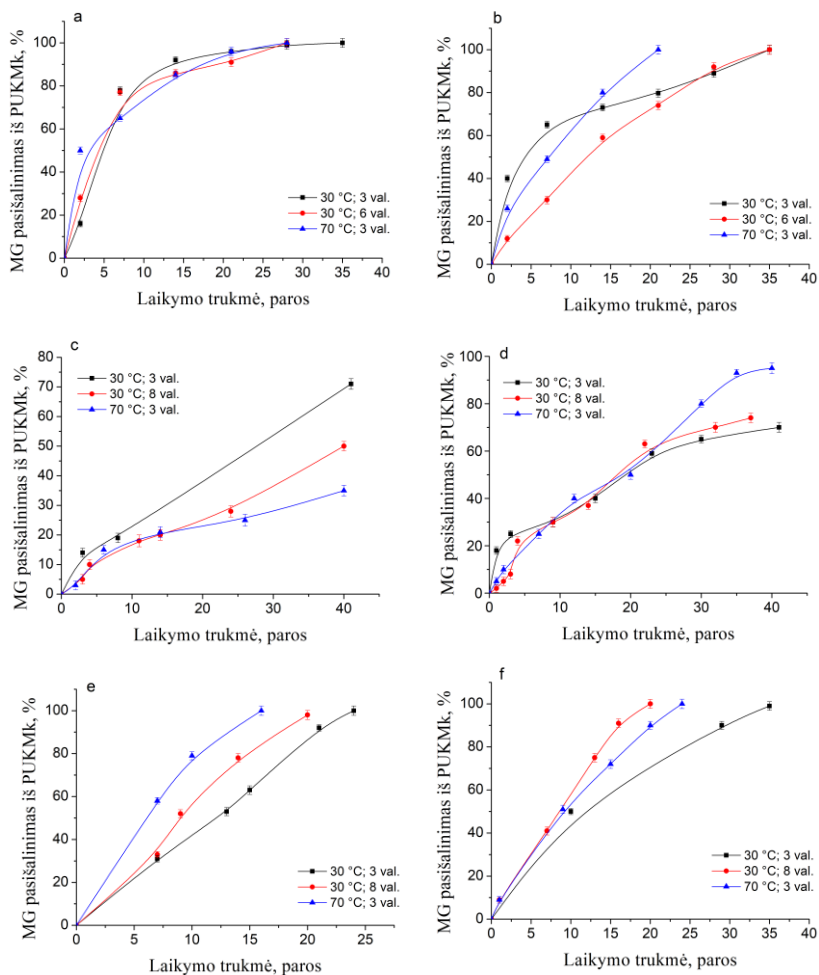
Ilginant PUKMk sintezės trukmę, MG IE taip pat mažėja (3.20 pav., c ir d). MG IE labiausiai sumažėjo kapsulėse, kurių sintezei naudotas PVA ir TDI. Sintezės trukmę pailginus nuo 3 iki 8 valandų, MG IE² sumažėjo nuo 80 iki 42 %, o IE¹ nuo 70 iki 18 %. Ilginant PUKMk sintezės trukmę, mažėja laisvų izociantograpių kiekis (3.7 lentelė), PUKMk paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris bei dominuojančių akučių plotis (3.10 lentelė), todėl mažėja kovalentinio MG prijungimo ir jos sorbcijos ant PUKMk paviršiaus galimybės, kai ji imobilizuojama po kapsulių sintezės. IE² sumažėjimą galima sieti su susiuvimo reakcijomis, kurioms vykstant MG gali būti uždaryta, susidarant uždaroms akutėms, o jose esančios MG nepasiekia substratas, arba jos deaktyvavimu sintezės metu. MG IE PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir HMDI arba MDI, ir kapsulių sintezę vykdant ilgiau (nuo 4 iki 8 valandų), praktiškai nekito (3.20 pav., c ir d).



3.20 pav. MG IE priklausomybė nuo sintezės temperatūros (a ir b) ir trukmės (c ir d), PUKMk sintetinant iš PVA ir vieno iš trijų DI. (a ir c – MG imobilizuota po PUKMk sintezės; b ir d – MG imobilizuota PUKMk sintezės metu).

Tiriant MG pasišalinimą iš PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir DI, imobilizuotos MG preparatai buvo laikomi citratiname buferyje (pH = 5,0) 4 °C temperatūroje, o MG aktyvumas matuojamas kas keletą dienų. MG pasišalinimas iš PUK mikrokapsulių apskaičiuotas pagal 2.5.4 metodiką.

Išanalizavus MG pasišalinimo iš PUKMk kreives (3.21 pav.), buvo pastebėta, kad daugeliu atvejų MG pasišalina dviem stadijomis. Pirmiausiai vyksta staigus MG pasišalinimas, o po to – lėtas. Staigus MG pasišalinimas iš PUKMk buvo stebimas, kai PUKMk sintezei naudoti HMDI arba MDI. Per 4 paras pasišalino 40–50 % imobilizuotos MG, kai kapsulės sintetintos iš PVA ir MDI (3.21 pav., a ir b) ir 20–30 % MG, kai PUKMk sintetintos iš PVA ir HMDI (3.21 pav., c ir d). Manoma, kad šiais atvejais staigų (greitą) MG pasišalinimą sukėlė PUKMk paviršiuje sorbuotos MG desorbcija. Vėliau (po 4 parų) buvo stebimas lėtas MG pasišalinimas iš PUKMk. Manoma, kad šiame etape vyko giliau akutėse ir branduolyje esančios MG pasišalinimas.



3.21 pav. MG pasišalinimo iš PUKMk priklausomybė nuo laikymo trukmės, kai PUKMk sintezei naudotas MDI (a ir b), HMDI (c ir d) ir TDI (e ir f) (a, c, e – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, b, d, f – MG imobilizuota PUKMk sintezės metu).

Ribotas MG pasišalinimas iš PUKMk (per 40 parų) buvo stebimas tik tuo atveju, kai sintezei buvo naudojami PVA ir HMDI (3.21 pav., c ir d). Manoma, kad PUKMk sintetinant iš PVA ir HMDI daugiau MG galėjo prisijungti kovalentiškai, nes buvo likę daugiau nesureagavusių NCO grupių (3.6 ir 3.7 lentelės). Be to, šiuo atveju dominuojančių akučių plotis buvo 30–41 nm (3.10 lentelė), pasak Tischer ir kt. [146], sėkmingam fermento imobilizavimui

akutės turi būti didesnės už 30 nm, tačiau mažesnės už 100 nm [234]. Nustatyta, kad fermentas imobilizuojamas geriausiai, kai akučių skersmuo yra 10 kartų didesnis už fermento makromolekulės dydį (naudotos MG dydis yra apie 4 nm). Tokiose akutėse fermentas gali difunduoti į jų vidų iki dugno, o substratas ir produktas gali laisvai patekti prie fermento ir pasišalinti iš akučių [234]. Manoma, kad šiuo atveju MG buvo sorbuota PUKMk akutėse pakankamai giliai, todėl pasižymėjo geru stabilumu. Daugiausiai nepasišalinusios MG (65 %) liko (po 40 parų), kai ji buvo imobilizuota po PUKMk sintezės, o PUKMk sintetintos 70 °C temperatūroje 3 valandas (3.21 pav., c), tačiau šiuo atveju MG IE¹ buvo mažiausiai.

Kontroliuojamas ir tolygus MG pašalinimas iš PUKMk buvo stebimas visais atvejais, kai jų sintezei naudotas TDI (3.21 pav., e, f), nes akučių pločio pasiskirstymas PUKMk buvo siauras (3.19 pav., b), tačiau šiuo atveju MG pašalinimas vyko greičiausiai. Tai galima sieti su mažu (4–9 nm) dominuojančių akučių pločiu (3.10 lentelė, Nr. 19–25), nes, esant mažoms akutėms (< 30 nm), fermentas nedifunduoja iki dugno, o sorbuojasi ant sienelės arba akutės paviršiuje [234], todėl gali greičiau desorbuotis nuo PUKMk, kai MG imobilizuota po kapsulių sintezės. MG pašalinimas iš PUKMk, kai ji imobilizuota kapsulių sintezės metu, buvo lėtesnis (3.21 pav., f), tačiau ji greičiau pašalino negu iš PUKMk, kurios gautos naudojant MDI ar HMDI (3.21 pav., b ir d). PUKMk sintezei naudojant TDI, kapsulių išėiga buvo mažiausia (3.14 ir 3.15 pav.), todėl galima daryti išvadą, kad kapsulių apvalkalas taip pat buvo ploniausiai, todėl MG pašalino greičiausiai.

Apibendrinant MG imobilizavimo PUKMk, kurių sintezė atlikta vandens/butilacetato emulsijoje naudojant PVA ir tris skirtingi DI rezultatus, galima teigti, kad MG buvo sėkmingai imobilizuota PUKMk. Didžiausias MG IE buvo gautas, kai MG buvo imobilizuota PUKMk sintezės metu, nes šiuo būdu MG yra ne tik prijungiama kovalentiškai ar sorbuojama PUKMk, bet ir įkapsuliuojama kapsulių viduje, todėl išauga jos IE. MG IE labai priklauso nuo PUKMk sintezei naudoto diizocianato. Didžiausias MG IE gautas, sintezei naudojant TDI (IE¹ = 70 % ir IE² = 80), o mažiausias – HMDI (IE¹ = 21 % ir IE² = 27). MG IE mažėja, keliant PUKMk sintezės temperatūrą ir ilginant sintezės trukmę.

Buvo pastebėta, kad kuo mažesnis dominuojančių akučių plotis, ir kuo didesnis MG IE, tuo ji greičiau pašalinama iš PUKMk. MG pašalinimas iš PUKMk priklauso nuo sintezei naudoto diizocianato. Greičiausiai pašalinama MG, imobilizuota PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir TDI (per 15–25 paras). Lėčiausiai arba ribotai MG pašalinama iš PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir HMDI (per 40 parų). MG iš mikrokapsulių, kurių sintezei naudotas

HMDI arba MDI, pasišalina per du etapus. Staigaus pasišalinimo etape pasišalina paviršiuje sorbuota MG, o lėto pasišalinimo etape – akutėse arba branduolyje esanti MG. Kontroliuojamas (tolygus) MG pasišalinimas iš kapsulių buvo stebimas, kai PUKMk sintezei naudotas TDI.

Apibendrinant 3.2 skyriaus rezultatus, galima teigti, kad PUKMk buvo sėkmingai susintetintos iš PVA ir trijų skirtingų DI, naudojant vandens/butilacetato emulsiją. Nepriklausomai nuo kapsulių sintezei naudoto DI, pastebėti bendri dėsningumai. Keliant PUKMk sintezės temperatūrą, didėja PUKMk išeiga ir azoto kiekis PUKMk apvalkale, o izocianatograpių kiekis mažėja. Ilginant PUKMk sintezės trukmę, jų apvalkalo išeiga didėja, tačiau tik tais atvejais, kai sintezei naudotas HMDI arba MDI. Didžiausia PUKMk išeiga gauta, naudojant MDI.

Remiantis FT-IR analize nustatyta, kad PUKMk iš PVA ir HMDI susidaro daugiau vandenilinių ryšių dėl ilgesnių polikarbamidinių segmentų, nes šiose kapsulėse karbamido karbonilgupių sugerties juostų smailės yra labiausiai pasislinkusios į mažesnių bangos skaičių pusę, lyginant su kapsulėmis, gautomis iš MDI arba TDI. Susintetintos PUKMk yra sferinės, o jų dydis priklauso nuo sintezei naudoto DI. PUKMk iš PVA ir HMDI dydis buvo $322 \pm 16 \mu\text{m}$, iš MDI – $412 \pm 20 \mu\text{m}$, o iš TDI – $334 \pm 17 \mu\text{m}$.

Ilginant PUKMk sintezės trukmę ir keliant temperatūrą, didėja pirmosios skilimo stadijos pradžios ir maksimalaus skilimo greičio temperatūros, nepriklausomai nuo PUKMk sintezei naudoto DI. Geriausiu terminiu atsparumu pasižymėjo PUKMk, susintetintos iš PVA ir MDI.

PUKMk apvalkale akutės yra plyšinės, kai sintezei buvo naudoti MDI arba HMDI, ir cilindrinės, kai – TDI. Keliant PUKMk sintezės temperatūrą, paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris didėjo, o ilginant sintezės trukmę – mažėjo, nepriklausomai nuo sintezei naudoto DI. Be to, ilginant PUKMk sintezės trukmę, akučių pločio pasiskirstymo priklausomybės siaurėja.

MG IE priklauso ne tik nuo jos imobilizavimo būdo, bet ir nuo PUKMk sintezei naudoto DI bei kapsulių sintezės sąlygų. Keliant PUKMk sintezės temperatūrą ir ilginant sintezės trukmę, MG IE mažėjo. Didesni MG IE yra MG imobilizuojant PUKMk sintezės metu.

MG pasišalinimas iš PUKMk priklauso nuo jų sintezei naudoto DI. MG iš PUKMk, kurios gautos iš PVA ir HMDI arba MDI, pasišalino dviem etapais. Lėčiausiai arba ribotai MG pasišalino iš kapsulių, kurios sintetintos iš HMDI. Kontroliuojamas (tolygus) MG pasišalinimas iš PUKMk buvo tada, kai PUKMk gautos iš PVA ir TDI, tačiau šiais atvejais MG pasišalino greičiausiai.

3.3 PUKMk sintezė iš PVA ir diizocianatų bei diaminių mišinio ir tyrimas

PUKMk buvo sintetinės vandens/butilacetato emulsijoje iš PVA ir vieno iš trijų diizocianatų (HMDI, MDI arba TDI) bei vieno iš trijų diaminių (DA) – etandiamino (EDA), propandiamino (PDA) ir butandiamino (BDA). PUKMk sintezei naudojant DA buvo tikimasi, kad susidariusių kapsulių apvalkale bus daugiau karbamido grandžių, todėl išaugs jo hidrofiliškumas ir giminingumas fermentams, dėl to padidės MG IE. Sintezės metu buvo palaikomos pastovios sąlygos, kurios buvo parinktos, atsižvelgiant į 3.2 skyriuje gautus rezultatus. PVA molinė koncentracija bei PVA ir DI molinis santykis priklausė nuo sintezei naudoto diizocianato. PVA molinė koncentracija buvo 0,6 M, 0,2 M ir 0,1 M, kai PUKMk sintezei naudoti atitinkamai HMDI, MDI ir TDI. PVA ir HMDI molinis santykis – 1:9, o sintezei naudojant MDI arba TDI molinis santykis buvo 1:6. PUKMk sintetinant iš PVA ir HMDI buvo naudotas 1 % DBTDL (nuo PVA kiekio). Vandens/butilacetato tūrių santykis buvo 1:3, naudotas Span 85, reakcijos mišinio maišymo greitis – 400 aps/min., reakcija vykdyta 3 valandas 30 °C temperatūroje. Sintezės metu buvo keičiami pradiniai PVA ir DA moliniai santykiai (1:1, 1:3 ir 1:6) bei DA įdėjimo į reakcijos mišinį laikas. DA buvo dedamas kartu su DI arba praėjus 30 minučių nuo DI įdėjimo. Keičiant DA įdėjimo laiką, buvo siekiama gauti skirtingos sudėties PUKMk. Manoma, kad DA dedant kartu su DI susidariusių PUKMk apvalkale bus daugiau polikarbamidinių grandinių, nes santykinis izocianatogrubių reakcijos greitis su pirminiais alifatiniais aminais yra 2500, su antriniais alifatiniais alkoholiais – 0,75, o vandeniui – 2,5 [236]. Tačiau be šoninių prie PVA pagrindinės grandinės prisijungusių karbamidinių atšakų, gali susidaryti ir daugiau tirpių šalutinių linijinių polikarbamidinių grandinių, kurios neįeina į susiūtą PUKMk apvalkalo struktūrą. DA įdedant po 30 minučių, pirmiausiai vyksta PUKMk apvalkalo formavimas, susidarant uretaniniams ryšiams bei nedideliu kiekiu karbamidinių ryšių, nes reakcijos terpėje yra vandens. DA įdėjus po 30 minučių, yra didesnė tikimybė, kad jis jungsis prie -NCO grupės, kuri yra pagrindinėje PVA grandinėje, todėl šalutinių linijinių polikarbamidinių grandinių turėtų susidaryti mažiau. Polikarbamidai su galinėmis -NCO grupėmis taip pat gali reaguoti su PVA -OH grupėmis ir sudaryti įvairaus ilgio atšakas arba susiūtos struktūros grandis.

3.3.1 PUKMk sintezė iš PVA ir DI bei DA mišinio

Išanalizavus 3.11 ir 3.12 lentelėse pateiktus duomenis, pastebėti bendri dėsningumai, būdingi PUKMk, nepriklausomai nuo naudoto DI ir DA.

3.11 lentelė

PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, rodikliai

Nr.	PVA ir DA molinis santykis	PUKMk sintezei naudotas diizocianatas					
		HMDI	MDI	TDI	HMDI	MDI	TDI
		PUKMk apvaskalo išeiga (%)			NCO grupių kiekis PUKMk apvaskale (%)		
EDA							
1	1:1	60	71	12	4,1	1,8	2,5
2	1:3	66	81	13	3,3	1,2	2,4
3	1:6	81	81	13	2,1	0,9	2,0
4	1:1*	73	83	15	4,1	1,6	2,2
5	1:3*	81	86	26	3,1	0,6	2,0
6	1:6*	88	87	34	2,1	0,5	0,5
PDA							
7	1:1	54	69	15	5,1	1,6	4,7
8	1:3	76	81	19	5,2	1,1	3,2
9	1:6	79	85	26	2,7	0,9	1,5
10	1:1*	67	74	24	4,6	1,5	3,6
11	1:3*	82	85	31	4,2	0,8	2,7
12	1:6*	85	88	49	2,5	0,5	1,1
BDA							
13	1:1	64	78	19	5,3	2,1	4,2
14	1:3	69	75	25	4,7	2,0	2,9
15	1:6	81	83	35	2,4	0,9	1,9
16	1:1*	78	82	17	5,6	1,6	5,5
17	1:3*	85	85	18	4,2	1,4	3,8
18	1:6*	89	89	55	3,2	0,6	1,3
PUKMk sintezę atliekant be DA							
19		64	78	23	6,0	1,3	0,5

* – DA įdėtas į reakcijos mišinį po 30 min nuo DI įdėjimo;

PUKMk apvaskalo išeiga ir azoto kiekis jame didėja, o izocianatogrūpių bei anglies ir vandenilio kiekiai mažėja, kapsulių sintezei naudojant didesnius DA kiekius. PUKMk apvaskalo išeiga didėja, kadangi esant didesniai DA kiekiui, susiformuoja daugiau karbamidinių grandžių. PUKMk apvaskalo išeigos didesnės tada, kai DA į reakcijos mišinį įdėtas praėjus 30 min. nuo DI

įdėjimo, nepriklausomai, kuris DA naudotas (3.11 lentelė). Manoma, kad DA įvedus į reakcijos mišinį vėliau, daugiau jo dalyvauja PUKMk apvalkalo formavime, nes daugiau DA jungiasi prie -NCO grupių, kurios yra prijungtos prie pagrindinės PVA grandinės. DA įvedus į reakcijos mišinį kartu su DI, didesnė tikimybė, kad DI pirmiausiai reaguos su DA, o ne su -OH grupe, esančia pagrindinėje PVA grandinėje. Todėl susidaro daugiau trumpų nedidelės molekulinės masės karbamidinių segmentų, kurie neįeina į PUKMk apvalkalo sudėtį, o yra išplaunami PUKMk praplovimo metu.

3.12 lentelė

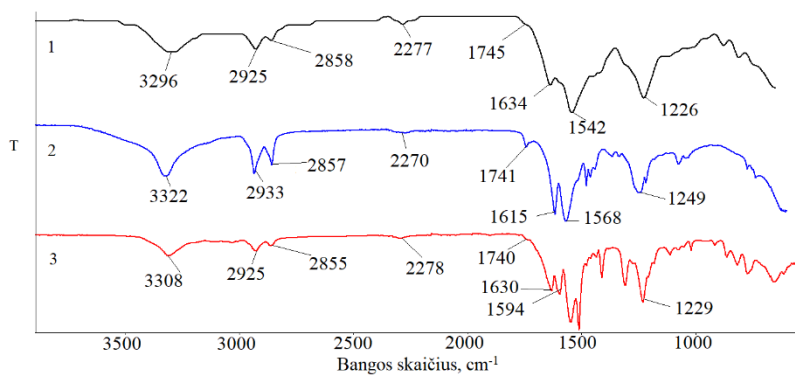
PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, elementinės analizės rezultatai

Nr.	PVA ir DA molinis santykis	PUKMk sintezei naudotas diizocianatas								
		HMDI			MDI			TDI		
		Elemento kiekis PUKMk (%)								
		N	C	H	N	C	H	N	C	H
EDA										
1	1:1	17,3	57,4	9,8	10,0	72,1	6,6	11,5	65,6	6,4
2	1:3	19,6	54,6	9,4	12,6	68,9	6,5	12,2	64,1	6,6
3	1:6	20,2	54,3	9,2	14,4	66,1	6,5	17,5	57,3	8,2
4	1:1*	17,1	57,8	9,9	10,8	70,6	6,4	10,5	67,4	8,4
5	1:3*	17,1	57,2	9,7	11,1	70,5	6,9	12,8	63,4	6,9
6	1:6*	20,5	54,3	9,3	14,9	65,5	6,4	17,7	57,6	7,3
PDA										
7	1:1	17,1	56,4	9,7	12,6	71,2	5,9	14,4	63,4	7,5
8	1:3	17,9	56,7	9,6	11,1	69,4	6,2	16,2	60,9	7,4
9	1:6	18,9	56,4	9,4	11,4	71,2	6,1	17,1	59,3	7,4
10	1:1*	16,9	58,2	9,8	12,1	66,5	6,9	16,0	63,3	6,9
11	1:3*	18,3	55,9	9,6	12,3	68,7	6,6	15,1	63,3	6,9
12	1:6*	19,1	55,4	9,4	13,4	66,9	6,8	15,8	59,8	7,7
BDA										
13	1:1	16,3	59,1	9,8	11,2	70,9	6,3	15,5	61,5	6,8
14	1:3	17,5	57,6	9,9	12,4	69,2	6,8	15,7	61,3	6,8
15	1:6	17,7	57,2	9,8	13,1	68,0	6,9	16,0	60,4	7,3
16	1:1*	16,4	59,1	10,7	11,4	71,4	6,2	15,8	61,2	7,7
17	1:3*	17,4	56,7	9,6	13,2	69,3	6,2	15,2	63,3	7,6
18	1:6*	18,3	56,3	9,6	14,2	66,9	6,8	16,3	60,1	7,7
PUKMk sintezę atliekant be DA										
19		15,9	58,0	9,7	8,7	72,8	6,7	13,3	65,8	6,7

* – DA įdėtas į reakcijos mišinį po 30 min nuo DI įdėjimo;

Tai patvirtino ir elementinės analizės rezultatai (3.12 lentelė), iš kurių matyti, kad azoto kiekis PUKMk apvaskale, beveik visais atvejais, yra šiek tiek didesnis, kai DA į reakcijos mišinį įdėtas po 30 min. Lyginant kapsules, kurias gautos, esant tokiems patiems pradinėms medžiagų kiekiams ir sintezei naudojant MDI, PUKMk apvaskalo išeiga beveik nepriklausė nuo sintezei panaudoto DA. PUKMk sintezei naudojant HMDI arba TDI, didžiausios apvaskalo išeigos gautos, kai jų sintezei panaudotas BDA ir atitinkamai siekė net 89 % ir 55 % (3.11 lentelė). Palyginus kapsulių, gautų naudojant DA ir nenaudojant jo, apvaskalo išeigas, beveik visais atvejais gauta, kad DA padidino jas (3.11 lentelė). Taip pat išaugo azoto kiekis PUKMk apvaskale: sintezei naudojant HMDI, nuo 15,9 iki 16,3–20,5 %, MDI – nuo 8,7 iki 10,0–14,9 % ir TDI – nuo 13,3 iki 10,5–17,7 % (3.12 lentelė). Tai patvirtina, kad PUKMk susidaro daugiau polikarbamidinių grandinių jų sintezei naudojant DI kartu su DA, nei vien tik DI.

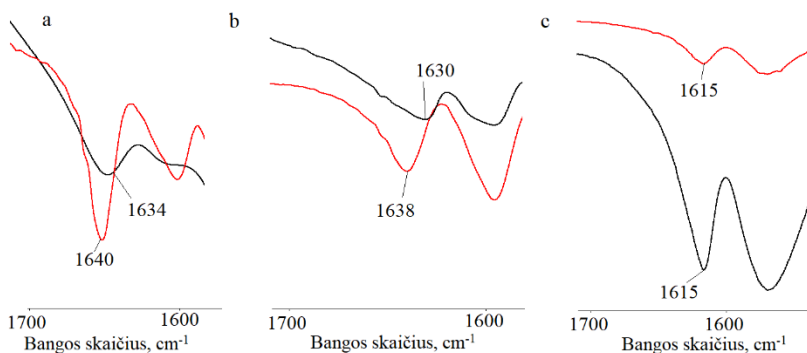
Buvo užrašyti sintezei naudotų DA ir PUKMk, gautų iš PVA ir DI bei DA mišinio, FT-IR spektrai. DA (EDA, PDA ir BDA) FT-IR spektrai buvo panašūs, tačiau, ilgėjant DA alkilgrandinei, sugerties juostų smailės šiek tiek pasislenka į didesnių bangos skaičių pusę: DA spektruose buvo stebimos sugerties juostų smailės ties 3357–3360 cm^{-1} ir 3278–3281 cm^{-1} , kurios būdingos NH grupėms, bei smailės ties 2921–2922 cm^{-1} ir 2845–2850 cm^{-1} – būdingos CH_2 grupėms (spektrai nepateikti).



3.22 pav. PUKMk FT-IR spektrai. PUKMk sintezei naudota: 1 – PVA, TDI ir BDA; 2 – PVA, HMDI ir BDA; 3 – PVA, MDI ir BDA ([PVA]:[BDA] = 1:6, BDA įdėtas kartu su DI).

PUKMk FT-IR spektrai buvo tokie pat, nepriklausomai nuo to, koks DA naudotas jų sintezei bei kuriuo momentu jis įdėtas į reakcijos mišinį. PUKMk

sugerties juostų padėtis priklauso nuo sintezei naudoto DI. PUKMk iš PVA ir vieno iš DI bei BDA spektrai pateikti 3.22 paveiksle. Spektuose matomos: hidroksi- (OH) ir aminogrupių (NH) sugerties juostos ties 3296–3322 cm^{-1} , alkilgrupių (C-H) virpesių juostos ties 2925–2933 cm^{-1} ir 2855–2858 cm^{-1} , amido II (N-H), (C=N) – ties 1542–1594 cm^{-1} , amido III (N-H), (C=N) – ties 1226–1249 cm^{-1} . PUKMk spektuose stebimos izocianatogrupės (O=C=N) sugerties juosta ties 2270–2278 cm^{-1} , kuri, didinant DA kiekį reakcijos mišinyje, silpnėja. Iš PUKMk FT-IR spektrų galima spręsti, kad uretano karbonilgrupė (C=O) nesudaro vandenilinių ryšių, nes jos sugerties juostos stebima ties 1740–1745 cm^{-1} . Iš literatūros šaltinių žinoma, kad laisvos uretano karbonilgrupės sugerties juostos yra ties 1740 cm^{-1} , o vandenilinius ryšius sudariusios C=O juostos bus pasislinkusi į mažesnių bangos skaičių pusę [239]. Karbamido karbonilgrupės sudaro vandenilinius ryšius, nes jų smailių padėtis yra pasislinkusi į mažesnių bangų skaičių pusę. Priklausomai nuo sintezei naudoto DI, karbonilgrupės sugerties juostos padėtis yra ties 1634 cm^{-1} , sintezei naudojant TDI, 1615 cm^{-1} – HMDI ir 1630 cm^{-1} – MDI (3.22 pav.). Laisvos karbamido karbonilgrupės sugerties juostos padėtis būtų ties 1690 cm^{-1} [226, 239]. Iš FT-IR spektrų (3.22 pav.) matyti, kad daugiausiai vandenilinių ryšių PUKMk susidaro, kai jų sintezei naudotas HMDI, o mažiausiai – TDI. Tai galima sieti su DI struktūra: HMDI yra alifatinis diizocianatas, todėl susidariusios polikarbamidinės grandinės yra lankstesnės ir lengviau sudaro vandenilinius ryšius tarpusavyje, negu grandinės, susidariusios iš MDI ar TDI.



3.23 pav. PUKMk FT-IR spektrai. PUKMk sintezei naudota PVA ir DI (raudonas) arba PVA ir DI bei BDA (juodas): a – PUKMk iš PVA ir TDI; b – PUKMk iš PVA ir MDI; c – PUKMk iš PVA ir HMDI ([PVA]:[BDA] = 1:6, BDA įdėtas kartu su DI).

Lyginant PUKMk, kurios gautos iš PVA ir TDI arba MDI ir BDA (3.23 pav., juoda kreivė) ir nenaudojant BDA (3.23 pav., raudona kreivė), spektrus matyti, kad karbamido karbonilgrupės smailės yra pasislinkusios į mažesnių bangos skaičių pusę (3.23 pav., a ir b). PUKMk sintetinant iš PVA ir HMDI bei BDA, jokio papildomo karbonilgrupės poslinkio nėra (3.23 pav., c). Kadangi kapsules sintetinant tik iš PVA ir HMDI (be BDA), susidaro pakankamai daug ilgų tvarkingai išsidėsčiusių karbamidinių grandinių (tai patvirtino TGA analizė (3.2.3 skyrius, 3.9 lentelė)), o C=O grupės smailės poslinkis ir taip didelis. Manoma, kad PUKMk sintetinant tik iš PVA ir MDI arba TDI (be BDA) susidariusių karbamidinių grandžių išsidėstymas yra mažiau tvarkingas. Į PUKMk sintezės receptūrą įvedus BDA, susidaro daugiau ilgesnių ir tvarkingiau išsidėsčiusių karbamidinių grandžių, kurios lengviau sudaro vandenilinius ryšius. Analogiški spektrai gauti ir PUKMk sintezei naudojant kitus diaminus – EDA ir PDA (spektrai nepateikti).

Remiantis PUKMk sintezės rezultatais, FT-IR spektrais ir elementine analize, manoma, kad galima kapsulių apvalkalo struktūra yra tokia pati, kaip aprašyta 3.1.2 skyriuje. Tik šiuo atveju susidaro daugiau karbamidinių grandinių (3.12 lentelė), kurios yra lankstesnės ir įvairesnės sudėties, negu PUKMk, gautų tik iš PVA ir DI.

Apibendrinant šiame skyriuje pateiktus rezultatus, galima teigti, kad PUKMk apvalkalo išeiga ir azoto kiekis jame didėja, jų sintezei naudojant didesnius DA kiekius, tai rodo, kad susidaro daugiau karbamidinių grandinių. Be to, PUKMk apvalkalo išeiga yra didesnė, DA įdėjus į reakcijos mišinį po 30 min nuo DI įdėjimo, nes šiuo atveju daugiau DA jungiasi prie –NCO grupių, esančių prie pagrindinės PVA grandinės, todėl įeina į PUKMk apvalkalo sudėtį.

Apibendrinant FT-IR analizės rezultatus, galima pastebėti, kad, kapsulių sintezei naudojant ne tik DI, bet ir DA, susidaro daugiau vandenilinių ryšių stabilizuotų karbamidinių grandinių, nes jų karbonilgrupės juostos yra labiau pasislinkę į mažesnių bangų skaičių pusę, negu PUKMk sintezei naudojant tik PVA ir DI.

3.3.2 PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, termogravimetrinė analizė

PUKMk, gautų iš PVA ir DI bei DA, skilimas, kaip ir ankstesniais atvejais (3.1.3 ir 3.2.3 skyriai), vyksta dviem stadijomis. Pirmosios skilimo stadijos metu skyla segmentai, sujungti uretano ir karbamido ryšiais, o antrosios

skilimo stadijos metu – polieno grandinės likučiai ir atsišakojimai. PUKMk sintezei naudojant ne tik PVA ir DI, bet ir DA, pirmojoje skilimo stadijoje atsiranda papildomas etapas. Kadangi sintezei naudojant DA, susidaro įvairesnės sudėties ir ilgio polikarbamidinės grandinės.

3.13 lentelė

PUKMk, gautų iš PVA ir HMDI bei DA, termogravimetrinės analizės rezultatai

Nr.	PVA ir DA molinis santykis	Pirmoji skilimo stadija							Antroji skilimo stadija		
		I etapas			II etapas		III etapas		T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Δm (%)
		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	T ₂ ^b (°C)	Δm (%)	T ₂ ^c (°C)	Δm (%)			
EDA											
1	1:1	220	263	8,3	308	11,2	349	49,9	465	483	5,9
2	1:6	225	267	14,4	282	18,9	355	43,0	472	487	4,8
3	1:1*	195	254	7,8	292	7,3	355	50,6	445	491	6,5
4	1:6*	196	258	11,8	266	18,4	356	40,0	463	495	5,6
PDA											
5	1:1	176	233	4,0	277	11,8	352	47,3	455	494	5,7
6	1:6	181	213	4,5	271	21,1	353	31,0	460	493	4,2
7	1:1*	186	221	4,4	280	12,1	358	41,7	455	486	3,2
8	1:6*	188	218	5,5	275	19,8	354	37,3	459	491	4,5
BDA											
9	1:1	168	227	4,5	328	20,5	351	39,6	454	492	5,2
10	1:6	173	225	4,3	311	18,6	349	21,2	451	484	4,2
11	1:1*	174	205	3,9	319	12,8	349	42,2	451	483	3,6
12	1:6*	186	224	5,0	330	27,4	349	39,2	455	502	7,3
PUKMk sintezę atliekant be DA											
13		253	300	26,1	346	53,0	-	-	464	490	5,2

* – DA įdėtas į reakcijos mišinį po 30 min nuo DI įdėjimo;

T₁ – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

T₂ – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₂^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₂^c – pirmosios skilimo stadijos III etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₃ – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₄ – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.

PUKMk, gautų iš PVA ir HMDI bei DA, pirmoji skilimo stadija susideda iš trijų etapų. Manoma, kad I etape skyla uretaniniai ir trumpi karbamidiniai segmentai, II etape – ilgesni karbamidiniai segmentai, o III etape – vandenilniais ryšiais stabilizuotos ilgos karbamidinės grandinės. Keičiant [PVA]:[DA] molinį santykį nuo 1:1 iki 1:6, pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra (T₁) ir šio etapo masės netektis didėja, nepriklausomai

nuo naudoto DA tipo (3.13 lentelė). Daroma prielaida, kad, reakcijos mišinyje esant didesniai DA kiekiui, susidaro daugiau trumpų karbamidinių grandinių, kurios skyla I etape ir padidina PUKMk terminį stabilumą. Iš II ir III etapo masės pokyčių galima daryti išvadą, kad, didinant DA kiekį reakcijos mišinyje, didėja ilgesnių karbamidinių segmentų kiekis (II etapo Δm didėja), tačiau ilgų karbamidinių segmentų kiekis nežymiai sumažėja (III etapo Δm mažėja). PUKMk apvokale dominuoja ilgos vandenilniais ryšiais stabilizuotos karbamidinės grandinės, nes masės praradimas III etape svyravo nuo 21,2 iki 50,6 %, o II etape – nuo 7,3 iki 27,4 %, priklausomai, koks DA buvo naudotas PUKMk sintezei. PUKMk terminis stabilumas taip pat priklauso nuo DA ir jo įdėjimo į reakcijos mišinį laiko. Geriausiu terminiu stabilumu pasižymi PUKMk, gautos iš EDA, o blogiausiu – iš BDA. Be to, kapsulių terminis stabilumas sumažėja, kai EDA į reakcijos mišinį buvo įdėtas vėliau (po 30 min). Kapsulių sintezei naudojant PDA ir BDA, gaunama priešinga tendencija.

Palyginus PUKMk, gautą naudojant HMDI ir DA ir nenaudojant DA (3.13 lentelė), termogravimetrinės analizės rezultatus, matyti, kad PUKMk sintezei naudojant DA pirmoji skilimo stadija susideda iš trijų etapų, o ne dviejų. Be to, PUKMk, gautą be DA, pirmosios skilimo stadijos II etapas ($T_2^b = 346\text{ }^\circ\text{C}$) beveik sutampa su PUKMk, kurios gautos naudojant DA, III etapu ($T_2^c = 349\text{--}358\text{ }^\circ\text{C}$). Todėl galima daryti išvadą, kad, PUKMk sintezei naudojant DA, susidaro daugiau įvairaus ilgio, bet trumpesnių karbamidinių grandinių, kurios skyla I ir II etape. PUKMk, gautos be DA, pasižymėjo geresniu terminiu stabilumu. Manoma, kad susidaręs poliuretankarbamidas turėjo mažiau šoninių atšakų.

PUKMk sintezei naudojant didesnius DA kiekius, didėja antrosios PUKMk skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_3) ir galinė stadijos temperatūra (T_4). Šioje stadijoje skyla pagrindinė PVA grandinės likučiai ir pirmojoje skilimo stadijoje nesuskilusios grandinių atkarpos.

Nagrinėjant PUKMk, kurios susintetintos iš PVA ir MDI bei DA, termogravimetrinės analizės rezultatus (3.14 lentelė), matyti, kad beveik visais atvejais pirmoji skilimo stadija susideda iš trijų etapų. Pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra (T_1) kinta netolygiai ir yra aukštesnė tais atvejais, kai šios stadijos masės netektis (Δm) yra didesnė. Manoma, kad šiais atvejais susidarė daugiau trumpų karbamidinių bei uretaninių grandžių. Keičiant PVA ir DA molinį santykį nuo 1:1 iki 1:6, didėja II etapo masės netektis (Δm), nes susidaro daugiau ilgesnių karbamidinių grandinių, kurios

PUKMk, gautų iš PVA ir MDI bei DA, termogravimetrinės analizės rezultatai

Nr.	PVA ir DA molinis santykis	Pirmoji skilimo stadija						Antroji skilimo stadija			
		I etapas			II etapas		III etapas		T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Δm (%)
		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	T ₂ ^b (°C)	Δm (%)	T ₂ ^c (°C)	Δm (%)			
EDA											
1	1:1	196	273	5,8	333	45,8	-	-	440	517	7,6
2	1:6	194	238	3,2	282	22,3	347	48,3	448	533	5,0
3	1:1*	194	262	1,9	300	10,5	334	43,9	453	534	10,4
4	1:6*	196	235	2,9	266	22,8	324	44,0	438	540	5,7
PDA											
5	1:1	205	262	15,1	333	54,8	-	-	465	520	8,5
6	1:6	224	253	19,9	303	17,7	328	27,8	477	522	9,0
7	1:1*	198	237	2,0	278	11,2	332	37,6	453	525	7,4
8	1:6*	220	251	10,8	314	22,0	332	29,5	444	503	4,1
BDA											
9	1:1	201	273	4,6	313	22,4	334	31,1	448	519	7,4
10	1:6	198	252	3,2	293	41,7	315	27,6	458	500	8,0
11	1:1*	194	278	7,7	308	16,2	332	35,5	453	531	7,8
12	1:6*	183	226	2,0	291	64,1	-	-	454	529	3,1
PUKMk sintezę atliekant be DA											
13		276	319	47,7	348	12,0	-	-	388	490	23,7

* – DA įdėtas į reakcijos mišinį po 30 min nuo DI įdėjimo;

T₁ – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

T₂ – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₂^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₂^c – pirmosios skilimo stadijos III etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₃ – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₄ – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.

skykla šiame etape. Tačiau ši tendencija negalioja, kai PVA ir EDA arba PDA molinis santykis buvo 1:1, o DA į reakcijos mišinį įdėtas kartu su DI (3.14 lentelė, Nr. 1 ir 5), nes šiais atvejais II etapo Δm buvo didesnė, negu PVA ir DA moliniam santykiui esant 1:6 (3.14 lentelė, Nr. 2 ir 6). Manoma, kad dėl mažo DA kiekio nesudarė pakankamai daug ilgų vandenilinių ryšių stabilizuotų karbamidinių grandinių, todėl DTGA kreivėse nėra III etapo. Šių grandinių skilimas persidengė su II etape skylančiomis grandinėmis, o tai padidino II etapo Δm. Trečias etapas taip pat nebuvo išskirtas, kai PVA ir BDA molinis santykis buvo 1:6. Šiuo atveju susidarė labai daug ilgesnių karbamidinių grandinių, nes II etapo Δm buvo net 64,1 % (3.14 lentelė, Nr. 12). Visais kitais atvejais pirmoji skilimo stadija turėjo III etapą. Atsižvelgus į pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūrą matyti, kad šiek tiek geresniu terminiu stabilumu pasižymėjo PUKMk, kai DA į reakcijos

mišinį įdėtas kartu su DI, o geriausias terminis stabilumas buvo kapsulių, gautų iš PVA ir MDI bei PDA. PUKMk, kurios gautos nenaudojant DA, pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra yra 52–93 °C didesnė už PUKMk, gautų naudojant DA, be to, pirmoji skilimo stadija susideda iš dviejų, o ne trijų etapų.

Antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_3) ir galinė skilimo temperatūra svyravo, priklausomai nuo to, koks DA naudotas PUKMk sintezei. PUKMk, gautų nenaudojant DA, antrosios skilimo stadijos masės netektis siekė net 23,7 %, o, naudojant DA, buvo 3,1–10,4 %, todėl galima teigti, kad šiose PUKMk lieka mažiau polieno grandinių likučių.

3.15 lentelė

PUKMk, gautų iš PVA ir TDI bei DA, termogravimetrinės analizės rezultatai

Nr.	PVA ir DA molinis santykis	Pirmoji skilimo stadija						Antroji skilimo stadija			
		I etapas			II etapas		III etapas		T_3 (°C)	T_4 (°C)	Δm (%)
		T_1 (°C)	T_2 (°C)	Δm (%)	T_2^b (°C)	Δm (%)	T_2^c (°C)	Δm (%)			
EDA											
1	1:1	210	305	62,4	312	12,9	-	-	473	487	6,5
2	1:6	208	299	42,1	299	19,2	-	-	373	417	21,6
3	1:1*	188	200	12,2	308	37,6	-	-	458	540	11,9
4	1:6*	187	210	10,1	305	40,2	392	20,6	460	508	6,5
PDA											
5	1:1	217	250	18,8	288	33,3	-	-	446	524	8,1
6	1:6	186	219	3,4	246	32,1	295	26,4	441	517	15,9
7	1:1*	222	259	21,2	293	39,9	-	-	438	508	12,6
8	1:6*	191	211	2,7	247	29,9	291	26,4	415	505	20,1
BDA											
9	1:1	177	253	41,1	298	28,7	-	-	444	524	11,3
10	1:6	168	213	4,9	284	54,7	-	-	442	518	14,1
11	1:1*	176	210	1,5	293	58,0	-	-	460	535	11,3
12	1:6*	178	204	3,7	278	46,5	325	8,8	460	498	7,1
PUKMk sintezę atliekant be DA											
13		242	307	73,1	-	-	-	-	384	410	12,7

* – DA įdėtas į reakcijos mišinį po 30 min nuo DI įdėjimo;

T_1 – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

T_2 – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_2^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_2^c – pirmosios skilimo stadijos III etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_3 – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_4 – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.

PUKMk, gautų iš PVA ir TDI bei DA (3.15 lentelė, Nr. 1–12), pirmoji skilimo stadija susideda iš dviejų arba trijų etapų. PUKMk apvaskalo terminis

stabilumas mažėja, didėjant DA kiekiui reakcijos mišinyje (T_1 mažėja). Kadangi trumpų karbamidinių grandinių, skylančių I etape, kiekis sumažėja (I etapo Δm mažėja), o padidėja ilgesnių karbamidinių grandinių, skylančių II ir III etapuose (II ir III etapų Δm suma didėja), kiekis. Geriausiu terminiu stabilumu pasižymėjo kapsulės, kurių sintezei naudotas PDA ($T_1 = 186\text{--}222$ °C), o blogiausiu – BDA ($T_1 = 168\text{--}178$ °C). Pirmo etapo masės netektis (Δm) buvo didesnė, kai DA į reakcijos mišinį įdėtas kartu su DI. Tačiau II ir III etapų Δm suma buvo didesnė, kai DA įdėtas po 30 min nuo DI įdėjimo. Manoma, kad, DA dedant vėliau, susidaro daugiau ilgesnių karbamidinių grandinių, o ne trumpų. Kapsulių, kurios gautos tokiomis pačiomis sąlygomis, tačiau nenaudojant DA (3.15 lentelė, Nr. 13), terminis stabilumas buvo didesnis ($T_1 = 242$ °C, $T_2 = 307$ °C), o pirmoji skilimo stadija buvo sudaryta iš vieno etapo, kuriame buvo netenkama 73,1 % masės.

Antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_3) ir masės netektis kito netolygiai.

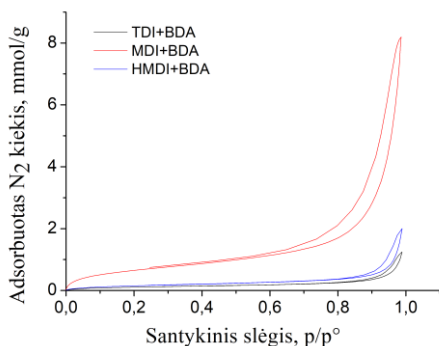
Palyginus PUKMk, gautų, naudojant skirtingus DI, TGA rezultatus matyti, kad kapsulių, gautų iš PVA, DA ir HMDI arba MDI, pirmoji skilimo stadija yra pasidalinusi į daugiau etapų, negu PUKMk, gautų iš PVA, DA ir TDI. Manoma, kad dėl didelio TDI aktyvumo uretaninių ir karbamidinių grandinių susidarymas vyko paraleliai, todėl susidarė mažiau skirtingo ilgio polikarbamidinių grandinių.

Apibendrinant šio skyriaus rezultatus, galima padaryti kelias išvadas: 1) PUKMk sintezei naudojant ne tik PVA ir DI, bet ir DA, pirmoji skilimo stadija pasidalinusi į daugiau etapų, nes PUKMk apvalkalas buvo sudarytas iš įvairesnio ilgio polikarbamidinių grandinių; 2) PUKMk sintezei naudojant HMDI ir didinant DA kiekį reakcijos mišinyje, didėja PUKMk terminis stabilumas ir pirmosios skilimo stadijos I ir II etapo masės netektis, o III etapo masės netektis šiek tiek mažėja. Todėl manoma, kad PUKMk apvalkale daugėja trumpų ir ilgesnių karbamidinių grandinių, o ilgų vandenilniais ryšiais stabilizuotų polikarbamidinių grandinių kiekis nežymiai mažėja. Šiuo atveju geriausiu termostabilumu pasižymėjo PUKMk, gautos naudojant EDA, ir jį įdedant į reakcijos mišinį kartu su HMDI; 3) PUKMk, gautų iš PVA, MDI ir DA, pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra (T_1) ir masės netektis kinta netolygiai, o II etapo masės netektis didėja, didėjant DA kiekiui reakcijos mišinyje. Geriausiu terminiu stabilumu pasižymėjo kapsulės, gautos iš PVA, MDI ir PDA; 4) PUKMk sintetinant iš PVA, TDI ir DA ir didinant DA kiekį reakcijos mišinyje, kapsulių termoatsparumas ir I etapo Δm mažėja, o II etapo Δm didėja (taip pat kai kuriais atvejais atsiranda III etapas). Manoma, kad šiuo atveju susidaro daugiau ilgų vandenilniais ryšiais

stabilizuotų karbamidinių grandinių. Geriausiu termoatsparumu pasižymėjo PUKMk, kurių sintezei naudotas PDA; 5) Palyginus PUKMk, gautas naudojant DA ir jų nenaudojant, galima priėti prie išvados, kad PUKMk, gautos iš PVA, DI ir DA, pasižymi blogesniu termoatsparumu, negu PUKMk, gautos tik iš PVA ir DI.

3.3.3 PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, akytumo tyrimas

Atlikus N_2 adsorbcijos ir desorbcijos PUKMk tyrimus (3.24 pav.), nustatyta, kad PUKMk apvaskalė akutės yra plyšinės (histerizės kilpa H3 tipo) nepriklausomai nuo to, koks DI ir DA naudotas PUKMk sintezei.



3.24 pav. PUKMk, gautų iš PVA, DI ir BDA, izotermos ($[PVA]:[BDA] = 1:6$, BDA įdėtas į reakcijos mišinį kartu su DI).

PUKMk sintetinant iš PVA ir MDI bei DA, kapsulių apvaskalo paviršiaus plotas ($35,5\text{--}106,3\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) buvo didesnis (3.16 lentelė), negu PUKMk sintetinant tik iš PVA ir MDI ($30,3\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $30\text{ }^\circ\text{C}$ ir 3 val.). Paviršiaus ploto didėjimą galima paaiškinti tuo, kad polikarbamidinės grandinės, kurios susidarė tik iš MDI, nėra labai lanksčios, nes MDI yra aromatinis iš dviejų benzeno žiedų sudarytas diizocianatas. Vadinasi, kad polikarbamidinės grandinės (besibaigiančios $-\text{NH}_2$ ir $-\text{NCO}$) galėtų lengvai dalyvauti susiuvimo reakcijose, turėtų būti pakankamai ilgos. PUKMk apvaskalo formavime dalyvaujant ir DA, susidaro lankstesnės, mažiau erdviųjų trukdžių turinčios polikarbamidinės grandinės. Be to, jų yra daugiau, todėl lengviau vyksta susiuvimo reakcijos. Tačiau kapsulių apvaskalo paviršiaus plotas didėja tik keičiant pradinį $[PVA]:[DA]$ molinį santykį nuo 1:1 iki 1:3, o, dar labiau padidinus pradinį DA kiekį (iki molinio santykio 1:6), PUKMk apvaskalo

paviršiaus plotas sumažėja (3.16 lentelė). Manoma, kad dar labiau padidėjus PUKMk apvalkalo susiuvimui bei susidarant daugiau vandenilinių ryšių tarp grandinių, jis tampa lygesnis, nes kai kurios akutės tampa uždaros, todėl mažėja ir paviršiaus plotas. PUKMk, gautų iš PVA ir MDI bei DA, didžiausias apvalkalo paviršiaus plotas gautas, naudojant PDA, o mažiausias – EDA.

3.16 lentelė

PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, akytumo rezultatai

PVA ir DA molinis santykis	PUKMk sintezei naudotas diizocianatas								
	HMDI	MDI	TDI	HMDI	MDI	TDI	HMDI	MDI	TDI
	Paviršiaus plotas (m ² g ⁻¹)			Bendras akučių tūris (cm ³ g ⁻¹)			Dominuojančių akučių plotis (nm)		
EDA									
1:1	49,8	35,5	80,7	0,26	0,18	0,27	31	25	4
1:3	22,6	92,8	42,3	0,15	0,45	0,14	30	19	9
1:6	22,0	87,2	7,0	0,14	0,39	0,03	30	25	24
1:1*	29,4	46,3	53,9	0,19	0,23	0,14	32	24	4
1:3*	29,3	82,7	33,9	0,20	0,24	0,15	38	25	19
1:6*	25,4	53,4	5,3	0,16	0,36	0,01	31	24	39
PDA									
1:1	18,8	99,6	24,5	0,10	0,36	0,13	41	11	24
1:3	17,3	106,3	16,7	0,11	0,43	0,11	32	18	30
1:6	6,8	61,5	14,6	0,04	0,31	0,06	45	18	32
1:1*	17,7	70,7	34,3	0,07	0,35	0,13	35	18	6
1:3*	17,5	86,7	21,2	0,11	0,40	0,12	38	19	25
1:6*	13,7	61,4	15,1	0,09	0,31	0,05	37	25	44
BDA									
1:1	16,9	76,9	41,0	0,08	0,33	0,18	40	25	40
1:3	13,3	78,8	39,8	0,08	0,36	0,16	39	32	24
1:6	12,9	56,6	9,6	0,07	0,29	0,04	36	31	57
1:1*	24,3	77,4	67,8	0,11	0,34	0,20	39	19	6
1:3*	23,4	85,6	13,1	0,10	0,34	0,07	38	14	39
1:6*	21,9	70,6	16,4	0,09	0,34	0,08	31	19	39
PUKMk sintezę atliekant be DA									
-	58,0	30,3	79,5	0,22	0,16	0,21	30	24	6

* – DA įdėtas į reakcijos mišinį po 30 min nuo DI įdėjimo;

PUKMk, kurios gautos iš PVA ir HMDI arba TDI bei DA, pastebėti kitokie dėsniniai. PUKMk paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris mažėja, didėjant pradiniam DA kiekiams reakcijos mišinyje. Be to, PUKMk apvalkalo paviršiaus plotas beveik visais atvejais yra mažesnis, kai kapsulės gautos naudojant DI ir DA, o ne tik DI. Manoma, kad kapsulės gaunant tik iš PVA ir HMDI arba TDI dėl susidariusių polikarbamidinių grandinių didesnio

lankstumo ir mažesnių erdvinių trukdžių apvalkalas yra labiau susisuvęs, o į reakcijos mišinį įvedus DA, dar labiau padidėja PUKMk apvalkalo susiuvimas, jo paviršius tampa lygesnis, mažėja susidariusių akučių tūris, jos tampa uždarnos, todėl mažėja paviršiaus plotas (3.16 lentelė). Šiais atvejais didžiausias kapsulių apvalkalo paviršiaus plotas gautas sintezei naudojant PVA ir HMDI arba TDI bei EDA.

Dominuojančių akučių plotis PUKMk, kai jų sintezei naudotas HMDI ir DA, svyravo nuo 30 iki 45 nm ir mažai priklausė nuo naudoto DA. PUKMk sintezei naudojant PVA ir MDI bei DA, dominuojančių akučių plotis buvo 11–32 nm, o didžiausios dominuojančios akutės buvo, kai sintezei naudoti EDA arba BDA. PUKMk sintezei naudojant PVA ir TDI bei DA ir didinant DA kiekį reakcijos mišinyje, dominuojančių akučių plotis didėjo. Šiuo atveju didžiausios akutės gautos, naudojant BDA.

Apibendrinant galima prieiti prie išvadų, kad PUKMk paviršiaus plotas mažėja, didėjant pradiniam DA kiekiui reakcijos mišinyje, kai kapsulių sintezei naudotas TDI arba HMDI. PUKMk sintezei naudojant MDI, kapsulių apvalkalo paviršiaus plotas didėja (iki molinio santykio 1:3), tačiau, dar labiau padidinus pradinį DA kiekį reakcijos mišinyje (iki molinio santykio 1:6), paviršiaus plotas sumažėja.

3.3.4 MG imobilizavimo ir pasišalinimo iš PUKMk, susintetintų iš PVA ir DI bei DA mišinio, tyrimas

MG imobilizavimo efektyvumas PUKMk, kurios gautos iš PVA ir DI bei DA, pateiktas 3.17 lentelėje. MG, kaip ir ankstesniuose tyrimuose, kurie aprašyti 3.1.5 ir 3.2.5 skyriuose, buvo imobilizuota dviem būdais: po PUKMk sintezės ir jų sintezės metu.

MG IE priklausė nuo PUKMk sintezei naudoto DI ir DA, taip pat nuo PVA ir DA molinio santykio. MG IE didėjo, keičiant PVA ir DA molinį santykį nuo 1:1 iki 1:3, toliau didinant DA kiekį reakcijos mišinyje, IE sumažėjo. Tačiau ši tendencija buvo tik keturiais atvejais, kai: PUKMk sintezei naudotas TDI ir EDA bei BDA (BDA įdėtas po 30 min nuo TDI įdėjimo), o MG imobilizuota PUKMk sintezės metu (IE^2). Taip pat PUKMk, kurios gautos iš PVA ir TDI bei EDA (EDA įdėtas po 30 min nuo TDI įdėjimo) ir MG imobilizuota po kapsulių sintezės (IE^1). Visais šiais atvejais MG IE buvo dideli ir siekė 74–92 % ($[PVA]:[DA]=1:3$), manoma, kad didinant DA kiekį reakcijos mišinyje, susidaro PUKMk, kuriose nepalanku imobilizuoti MG.

PUKMk, gautų iš PVA ir DI bei DA mišinio, MG imobilizavimo efektyvumo rezultatai

PVA ir DA molinis santykis	PUKMk sintezei naudotas diizocianatas					
	HMDI	MDI	TDI	HMDI	MDI	TDI
	MG IE ¹ (%)			MG IE ² (%)		
	EDA					
1:1	19 ± 1,0	23 ± 1,2	39 ± 2,0	13 ± 0,7	38 ± 1,9	39 ± 2,0
1:3	23 ± 1,2	45 ± 2,3	61 ± 3,1	27 ± 1,4	40 ± 2,0	74 ± 3,7
1:6	44 ± 2,2	48 ± 2,4	63 ± 3,2	44 ± 2,2	44 ± 2,2	34 ± 1,7
1:1*	27 ± 1,4	26 ± 1,3	43 ± 2,2	36 ± 1,8	24 ± 1,2	51 ± 2,6
1:3*	33 ± 1,7	26 ± 1,3	92 ± 4,6	38 ± 1,9	27 ± 1,4	82 ± 4,1
1:6*	35 ± 1,8	29 ± 1,5	56 ± 2,8	41 ± 2,1	39 ± 2,0	48 ± 2,4
	PDA					
1:1	26 ± 1,3	34 ± 1,7	48 ± 2,4	24 ± 1,2	32 ± 1,6	54 ± 2,7
1:3	29 ± 1,5	36 ± 1,8	49 ± 2,5	26 ± 1,3	40 ± 2,0	74 ± 3,7
1:6	31 ± 1,6	41 ± 2,1	56 ± 2,8	35 ± 1,8	43 ± 2,2	78 ± 3,9
1:1*	22 ± 1,1	30 ± 1,5	48 ± 2,4	17 ± 0,9	40 ± 2,0	84 ± 4,2
1:3*	27 ± 1,4	40 ± 2,0	50 ± 2,5	22 ± 1,1	45 ± 2,3	92 ± 4,6
1:6*	36 ± 1,8	47 ± 2,4	54 ± 2,7	25 ± 1,3	46 ± 2,3	93 ± 4,7
	BDA					
1:1	23 ± 1,2	13 ± 0,7	33 ± 1,7	30 ± 1,5	30 ± 1,2	42 ± 2,1
1:3	24 ± 1,2	13 ± 0,7	37 ± 1,9	33 ± 1,7	32 ± 1,6	56 ± 2,8
1:6	31 ± 1,6	49 ± 2,5	48 ± 2,4	45 ± 2,3	38 ± 1,9	88 ± 4,4
1:1*	22 ± 1,1	34 ± 1,7	28 ± 1,4	22 ± 1,1	36 ± 1,8	63 ± 3,2
1:3*	29 ± 1,5	35 ± 1,8	48 ± 2,4	22 ± 1,1	38 ± 1,9	91 ± 4,6
1:6*	36 ± 1,8	52 ± 2,6	69 ± 3,5	34 ± 1,7	50 ± 2,6	77 ± 3,9
	PUKMk sintezę atliekant be DA					
-	21 ± 1,1	55 ± 2,8	70 ± 3,5	27 ± 1,4	73 ± 3,7	80 ± 4,0

* - DA įdėtas į reakcijos mišinį po 30 min nuo DI įdėjimo;

IE¹ MG imobilizavus po PUKMk sintezės;

IE² MG imobilizavus PUKMk sintezės metu.

Visais kitais atvejais pastebima bendra tendencija, didinant DA kiekį PUKMk sintezės metu, MG IE didėja, nepriklausomai nuo jos imobilizavimo būdo ir PUKMk sintezei naudoto DI ir DA bei DA įdėjimo momento. Šią tendenciją galima paaiškinti, atsižvelgus į PUKMk struktūrą bei dominuojančių akučių plotį. Manoma, kad didėjant karbamidinių ryšių kiekiui PUKMk apvokale, o MG imobilizuojant po kapsulių sintezės, daugiau MG gali imobilizuotis fizikinės adsorbcijos būdu, susidarant vandeniliniams ryšiams. Vandeniliniai ryšiai gali susidaryti taip MG esančių aminogrupių ir uretano C=O ir C-O-C grupių bei karbamido C=O grupių, ir tarp MG esančių

hidroksigrupių ir PUKMk apvaskale esančių uretano ir karbamido N-H grupių. Be to, PVA ir DA moliniam santykiui esant 1:6, MG kovalentinio prisijungimo prie PUKMk tikimybė išliko pakankamai didelė, nes kapsulių apvaskale buvo likę 2,1–3,2 % (su HMDI), 0,5–0,9 % (su MDI) ir 0,5–2,0 % (su TDI) laisvų NCO grupių (3.11 lentelė). Taip pat PUKMk sintezei naudojant TDI ir didinant pradinį DA kiekį reakcijos mišinyje, didėja dominuojančių akučių plotis, jis tampa palankesnis MG imobilizavimui adsorbcijos būdu (3.16 lentelė).

MG IE² didėja, nes didėjant DA kiekiui reakcijos mišinyje greičiau susidaro PUKMk apvaskalas, todėl PUKMk įterpta MG turi mažiau galimybių difunduoti į dispersinę fazę ir deaktyvuotis arba būti išplautai filtravimo metu.

MG IE taip pat priklauso nuo DA įdėjimo laiko. Daugeliu atvejų šiek tiek didesnis MG IE yra, kai DA į reakcijos mišinį įdėtas vėliau, o ne sintezės pradžioje. Šiais atvejais PUKMk apvaskalo išėiga (3.11 lentelė) ir azoto kiekis (3.12 lentelė) jame yra didesni. Manoma, kad susidaro daugiau karbamidinių segmentų ir daugiau MG gali sorbuotis (susidarant vandeniliniams ryšiams) ant PUKMk paviršiaus.

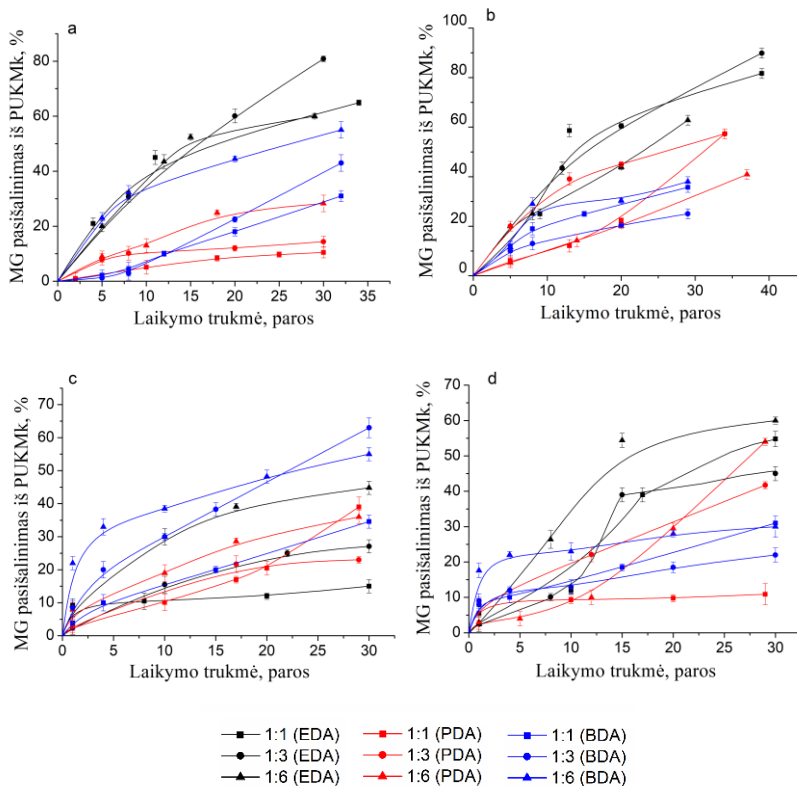
MG IE mažai priklauso nuo kapsulių sintezei naudoto DA tipo, tačiau priklauso nuo naudoto DI. Didžiausiais IE buvo PUKMk iš PVA ir TDI bei DA.

Palyginus MG IE kapsulėse, gautomis tokiomis pačiomis sąlygomis, tik jų sintezei naudojant DA arba ne, matyti, kad, sintetinant PUKMk iš MDI arba TDI, DA pridėjimas į reakcijos mišinį beveik visais atvejais sumažino MG IE. Kapsulių sintezei naudojant HMDI, DA pridėjimas padidino MG IE.

Buvo ištirtas imobilizuotos MG stabilumas, imobilizuotus preparatus laikant 4 °C temperatūroje citratiniame buferyje (pH = 5,0) ir matuojant jos aktyvumą kas keletą dienų. MG pasišalinimas iš PUK mikrokapsulių apskaičiuotas pagal 2.5.4 metodiką. Įvertinus gautus duomenis (3.25–3.27 pav.) matoma, kad PUKMk sintezei naudojant skirtingus DI ir DA, MG pasišalinima skirtingai, tačiau sunku pastebėti bendrus MG pasišalinimo dėsningumus.

MG pasišalinimo kreivės iš PUKMk, kurios gautos iš PVA ir HMDI bei DA, pateiktos 3.25 pav. Šiais atvejais staigų MG pasišalinimą būtų galima išskirti tik dviem atvejais, kai PUKMk gautos iš PVA ir HMDI bei BDA (nepriklausomai nuo jo įdėjimo momento), o MG imobilizuota PUKMk sintezės metu (3.25 pav., c ir d). Visais kitais atvejais MG pasišalinimas vyko pakankamai tolygiai. Analizuojant MG pasišalinimą iš PUKMk, kai ji imobilizuota po kapsulių sintezės, matyti, kad lėčiausiai MG šalinasi iš kapsulių, kurių sintezei naudotas PDA (PDA įdėtas kartu su HMDI, 3.25 pav.,

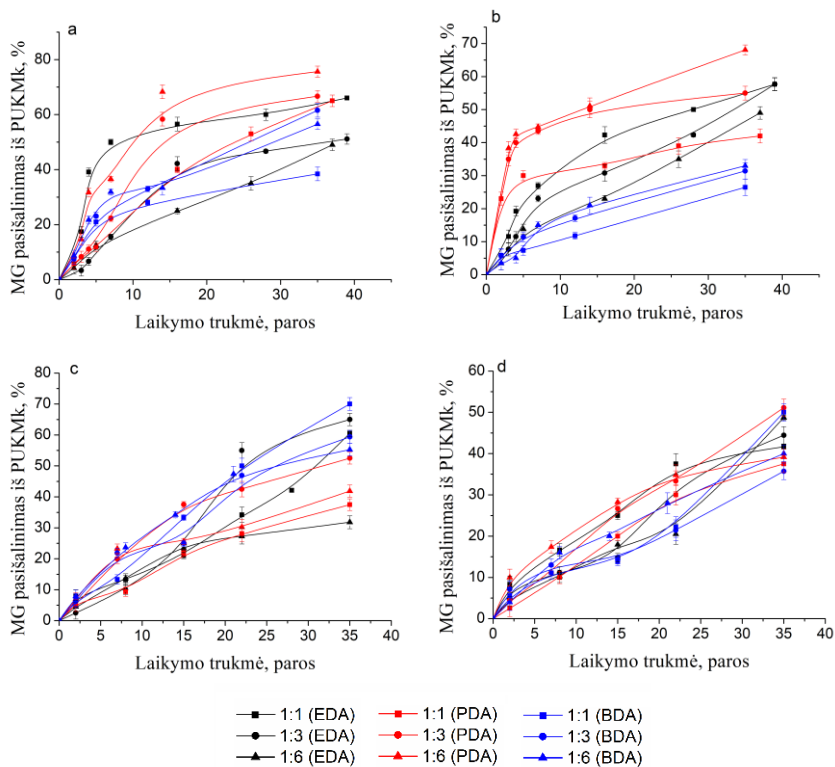
a) arba BDA (BDA įdėtas po 30 min., 3.25 pav., b). Šiais atvejais kapsulėse buvo likę didžiausias kiekis laisvų NCO grupių (3.11 lentelė). Manoma, kad MG stabilumas buvo didesnis, nes daugiau jos imobilizavosi kovalentiniu būdu. Greičiausiai MG šalinosi iš kapsulių, gautų naudojant EDA, nepriklausomai nuo jo įdėjimo laiko. Šiose PUKMk buvo likę mažiausiai laisvų NCO grupių (3.11 lentelė), tačiau jų paviršiaus plotas buvo didžiausias (3.16 lentelė), todėl galima teigti, kad šiais atvejais daugiau MG imobilizavosi fizikiniu būdu.



3.25 pav. MG pasišalinimo iš PUKMk, kurios gautos iš PVA ir HMDI bei DA, priklausomybė nuo laikymo trukmės: a, b – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, c, d – MG imobilizuota PUKMk sintezės metu; a, c – DA į reakcijos mišinį įdėtas kartu su HMDI, b, d – DA į reakcijos mišinį įdėtas po 30 min. nuo HMDI įdėjimo.

MG, imobilizuotos kapsulių sintezės metu, pasišalinimo iš PUKMk kreivės pateiktos 3.25 pav., c ir d. Greičiausiai MG šalinasi iš PUKMk, kurių sintezei naudotas BDA (BDA įdėtas kartu su HMDI, 3.25 pav., c) arba EDA

(EDA įdėtas po 30 min., 3.25 pav., d). Pastebėta, kad šiais atvejais MG IE² buvo didžiausi, atitinkamai 30–45 % ir 36–41 % (3.17 lentelė). Lėčiausiai MG šalinosi iš PUKMk, kai sintezei naudotas EDA (EDA įdėtas kartu su HMDI, ([PVA]:[EDA]=1:1)) arba PDA (jį įdedant po 30 min ([PVA]:[PDA]=1:1)). Abiem atvejais gautas MG IE² buvo mažiausias (13 ir 17 %). Visais šiais atvejais, nepriklausomai nuo MG imobilizavimo būdo bei naudoto DA, buvo stebimas ribotas MG pasišalinimas iš PUKMk. Per 30 parų, priklausomai nuo sintezės sąlygų, pasišalino nuo 10 iki 90 % imobilizuotos MG. Galima pastebėti, kad MG šiek tiek lėčiau šalinosi iš PUKMk, kai ji buvo imobilizuota kapsulių sintezės metu.



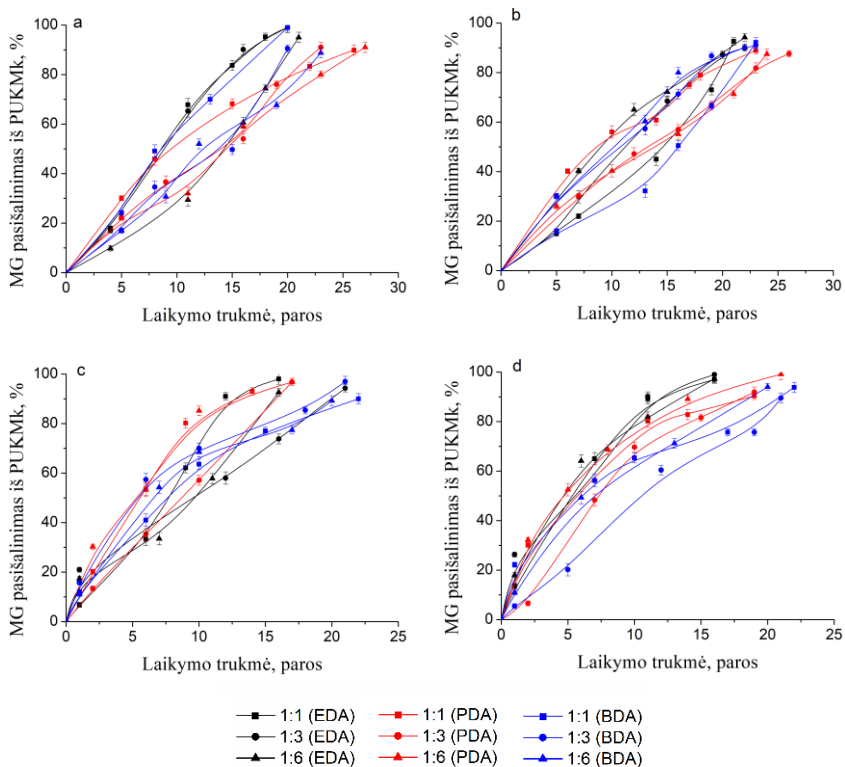
3.26 pav. MG pasišalinimo iš PUKMk, kurios gautos iš PVA ir MDI bei DA, priklausomybė nuo laikymo trukmės: a, b – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, c, d – MG imobilizuota PUKMk sintezės metu; a, c – DA į reakcijos mišinį įdėtas kartu su MDI, b, d – DA į reakcijos mišinį įdėtas po 30 min. nuo MDI įdėjimo.

MG pasišalinimo kreivės iš PUKMk, kurios sintetintos iš PVA ir MDI bei DA, pateiktos 3.26 paveiksle. Staigus MG pasišalinimas iš PUKMk buvo stebimas tik keletu atvejų, kai ji imobilizuota po kapsulių sintezės (3.26 pav., a ir b). Iš PUKMk, kurios sintetintos naudojant PDA ([PVA]:[PDA]=1:6) arba EDA ([PVA]:[EDA]=1:1), juos dedant kartu su MDI (3.26 pav., a). Šiais atvejais per 4 paras pasišalino 31 % ir 40 % imobilizuotos MG. Taip pat staigus MG pasišalinimas buvo, kai PUKMk sintezei naudotas PDA ir jis įdėtas po 30 min nuo MDI įdėjimo. Per 4–5 paras pasišalino 30–42 % imobilizuotos MG (3.26 pav., b). Visais kitais atvejais stipriai išreikšto staigaus MG pasišalinimo nebuvo.

Analizuojant MG pasišalinimą iš PUKMk, kai DA įdėtas kartu su MDI, o MG imobilizuota po PUKMk sintezės, matyti, kad, praėjus 35–40 parų, daugiausiai MG (65–75 %) pasišalina iš kapsulių, kurios gautos, naudojant PDA, o mažiausiai (38 %) – BDA ([PVA]:[BDA]=1:1, 3.26 pav., a). Manoma, kad PUKMk, gautose iš BDA, daugiau MG galėjo prisijungti kovalentiškai, nes buvo likę daugiau nesureagavusių NCO grupių (3.11 lentelė). Be to, fizikiniu būdu imobilizuota MG galėjo giliau difunduoti į akutes, nes dominuojančių akučių plotis, naudojant BDA, buvo didžiausias (25–32 nm, 3.16 lentelė). PUKMk iš PDA buvo likę mažiausiai laisvų NCO grupių, todėl mažiau MG galėjo imobilizuotis kovalentiškai (3.11 lentelė). Taip pat šių kapsulių dominuojančių akučių plotis buvo mažiausias (11–18 nm, 3.16 lentelė).

MG pasišalinimo iš PUKMk tendencijos buvo panašios ir kai PUKMk buvo gautos, DA įdėjus po 30 min nuo MDI įdėjimo (3.26 pav., b). Po 35–39 parų iš PUKMk, kurios gautos naudojant EDA, PDA arba BDA, atitinkamai pasišalino 49–57 %, 42–68 % arba 26–33 % imobilizuotos MG. Manoma, kad PUKMk, gautose iš BDA, daugiau MG imobilizavosi kovalentiškai, nes šiose kapsulėse buvo likęs didžiausias kiekis laisvų NCO grupių (3.11 lentelė).

Bendros MG, imobilizuotos kapsulių sintezės metu, pasišalinimo iš PUKMk tendencijos nebuvo galima išskirti (3.26 pav., c ir d). Praėjus 35 paroms daugiausiai imobilizuotos MG (69 %) buvo likę kapsulėse, kurios gautos iš PVA ir MDI bei EDA ([PVA]:[EDA]=1:6), o mažiausiai (30 %) – iš PVA ir MDI bei BDA ([PVA]:[BDA]=1:1) (3.26 pav., c). Šiais atvejais DA į reakcijos mišinį įdėtas kartu su MDI. Po 35 parų iš PUKMk, kurios gautos, DA įdėjus po 30 min, pasišalino nuo 35 iki 51 % imobilizuotos MG (3.26 pav., d). Palyginus MG pasišalinimą iš PUKMk, kuriose ji imobilizuota kapsulių sintezės metu arba po sintezės, matyti, kad MG stabilesnė, kai ji imobilizuota PUKMk sintezės metu.



3.27 pav. MG pasišalinimo iš PUKMk, kurios gautos iš PVA ir TDI bei DA, priklausomybė nuo laikymo trukmės: a, b – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, c, d – MG imobilizuota PUKMk sintezės metu; a, c – DA į reakcijos mišinį įdėtas kartu su TDI, b, d – DA į reakcijos mišinį įdėtas po 30 min. nuo TDI įdėjimo.

Kontroliuojamas ir tolygus MG pasišalinimas iš PUKMk vyko visais atvejais, kai PUKMk sintezei buvo naudota PVA ir TDI bei DA (3.27 pav.). Šiais atvejais nebuvo staigaus MG pasišalinimo. MG, imobilizuotos po PUKMk sintezės, pasišalinimo kreivės pateiktos 3.27 pav., a ir b. Lėčiausiai MG pasišalina iš PUKMk, kai jų sintezei naudotas PDA, o greičiausiai, – kai EDA. Manoma, kad daugiau MG kovalentiškai imobilizavosi kapsulėse iš PDA, nes jose buvo likę daugiau laisvų NCO grupių, negu kapsulėse, gautose iš EDA (3.11 lentelė). Taip pat PUKMk iš EDA dominuojančių akucių plotis buvo mažiausias (4–24 nm, 3.16 lentelė). MG imobilizuojant po PUKMk sintezės ir esant mažoms apvaskalo akutėms, fermentas sorbuojasi ant kapsulių apvaskalo sienelės arba akutės paviršiuje, o ne akutės viduje [234], todėl gali greičiau desorbuotis. Po 20-27 parų iš PUKMk, kurios gautos

naudojant EDA, BDA arba PDA, atitinkamai pasišalino 95–99 %, 90–99 % ir 90–91 % imobilizuotos MG (DA įdėtas iškart) ir 90–94 %, 90–92 % ir 87–89 % (DA įdėtas po 30 min) (3.27 pav., a ir b). Kadangi po 20–27 parų liko labai nedaug imobilizuotos MG, galima priėti prie išvados, kad kapsulėse iš TDI ir DA imobilizavimas labiau vyko fizikiniu būdu.

MG, imobilizuotos PUKMk sintezės metu, pasišalinimo iš PUKMk kreivės pateiktos 3.27 pav., c ir d. Šiuo atveju MG pasišalinimas iš kapsulių buvo greitas. Po 16–22 parų kapsulėse, kurių sintezei naudoti EDA, PDA arba BDA, atitinkamai liko 2–7 %, 3–7 % ir 3–11 % imobilizuotos MG (DA įdėtas iškart) arba 1–3 %, 1–10 % ir 6–10 % (DA įdėtas po 30 min). Manoma, kad susidaręs PUKMk apvalkalas buvo plonas, nes kapsulių išėiga buvo maža (3.11 lentelė).

Apibendrinant MG imobilizavimo ir pasišalinimo rezultatus, galima padaryti tokias išvadas: didinant DA kiekį reakcijos mišinyje, didėja MG IE¹ ir IE²; MG IE mažai priklauso nuo kapsulių sintezei naudoto DA tipo, tačiau priklauso nuo naudoto DI (didžiausiais MG IE buvo PUKMk iš PVA ir TDI bei DA); DA įvedimas į reakcijos mišinį MG IE padidino, kai PUKMk sintezei naudotas HMDI.

MG pasišalinimas iš kapsulių priklauso nuo sintezei naudoto DI ir DA bei MG imobilizavimo būdo. Po 30 parų daugiausiai imobilizuotos MG lieka kapsulėse, kurios gautos iš PVA, HMDI ir DA. Manoma, kad šiuo atveju MG imobilizavimas vyko tiek fizikiniu, tiek kovalentiniu būdu. Greičiausiai MG pasišalina iš PUKMk, kurių sintezei naudotas PVA, TDI ir DA. Manoma, kad šiuo atveju imobilizavimas vyko fizikiniu būdu.

Apibendrinant 3.3 skyriuje pateiktus rezultatus, galima pastebėti bendrus dėsningumus. PUKMk apvalkalo išėiga ir azoto kiekis jame didėja, kapsulių sintezei naudojant didesnius DA kiekius. Remiantis FT-IR analizės duomenimis, galima teigti, kad, PUKMk sintezei naudojant DA, susidaro daugiau vandenilniais ryšiais stabilizuotų karbamidinių grandinių.

PUKMk paviršiaus plotas mažėja, didėjant pradiniam DA kiekiui reakcijos mišinyje, kai kapsulių sintezei naudotas TDI arba HMDI. PUKMk sintezei naudojant MDI, kapsulių apvalkalo paviršiaus plotas didėja (iki molinio santykio 1:3), o po to – mažėja.

MG IE ir jos stabilumas PUKMk mažai priklauso nuo kapsulių sintezei naudoto DA tipo. MG stabilumas kapsulėse iš PVA ir HMDI arba MDI didėja, kapsulių sintezei naudojant DA

3.4 PUKMk iš 3-aminopropiltrietoksisilano modifikuoto PVA ir HMDI sintezė ir tyrimas

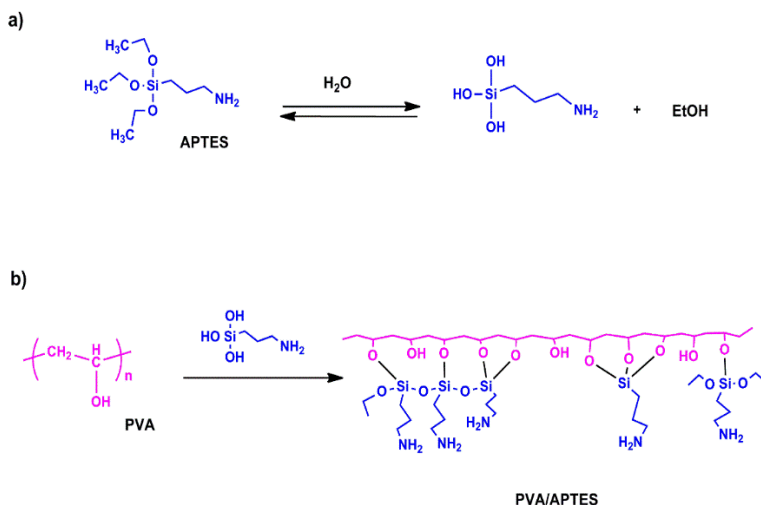
PUKMk buvo sintetinas iš 3-aminopropiltrietoksisilano (APTES) modifikuoto PVA (PVA/APTES) ir HMDI vandens/butilacetato emulsijoje. Buvo tikimasi, kad, PUKMk sintezei naudojant PVA/APTES, susidariusių mikrokapsulių apvaskalas dėl grandinėje esančių siloksano grupių taps mažiau pralaidus imobilizuotai MG, todėl padidės jos stabilumas kapsulėse. PUKMk sintezės metu buvo palaikomos pastovios sąlygos: $[PVA] = 0,6 \text{ M}$, $[PVA]:[HMDI] = 1:9$, vandens/butilacetato tūrių santykis – 1:3, Span 85 = 5 % (nuo butilacetato kiekio), DBTDL = 1 % (nuo PVA kiekio), reakcijos mišinio maišymo greitis – 400 aps/min., reakcija vykdyta 3 valandas 30 °C temperatūroje. Šio tyrimo metu PUKMk sintezei buvo naudotas skirtingomis sąlygomis APTES modifikuotas PVA. PVA buvo modifikuojamas: keičiant reakcijos pH, pradinius PVA ir APTES molinius santykius, modifikavimo temperatūrą ir trukmę.

Iš literatūros duomenų yra žinoma, kad alkoksilano hidrolizė ir kondensacija gali vykti tuo pačiu metu ir šie procesai yra grįžtami. Neutraliomis sąlygomis hidrolizė vyksta labai lėtai, tačiau ją galima pagreitinti pridėjus rūgštinių arba bazinių katalizatorių. Rūgštinėje terpėje pirmosios alkoksigupės hidrolizė yra greita, palyginus su sekančių grupių, esančių molekulėje, hidrolize. Hidrolizė vyksta pagal S_N2 mechanizmą, o jos greitis labai priklauso nuo nueinančios grupės tipo ir mažėja tokia seka: $\text{MeO} \rightarrow \text{EtO} \rightarrow \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -. Silanolų tarpusavio kondensacijos greitis priklauso nuo pakaitų skaičiaus molekulėje: trisilanolų kondensacijos greitis mažiausias, esant $\text{pH} = 4$, disilanolų – $\text{pH} = 6$, o monosilanolų – $\text{pH} = 6,5$ –7. Esant rūgštinėms sąlygoms, hidrolizė daugeliu atvejų vyksta greičiau negu kondensacija [113, 240].

Disertaciniame darbe PVA buvo modifikuojamas rūgštinėse terpėse, naudojant 0,6 M PVA tirpalą ir į jį lašinant konc. HCl rūgštį, kol pasiekiamas norimas pH. Tuomet į mišinį buvo pilamas atitinkamas kiekis APTES ir maišoma magnetine maišykle vandens vonelėje, palaikant pastovią temperatūrą. Dalis PVA/APTES tirpalo buvo naudojama gaunant PUKMk, o kita dalis išsodinama acetone ir džiovinama. Išdžiovintas PVA/APTES buvo naudojamas TGA ir FT-IR analizei, kad būtų nustatyta ar PVA buvo modifikuotas APTES.

3.4.1 PVA modifikavimas 3-aminopropiltrietoksisilanu

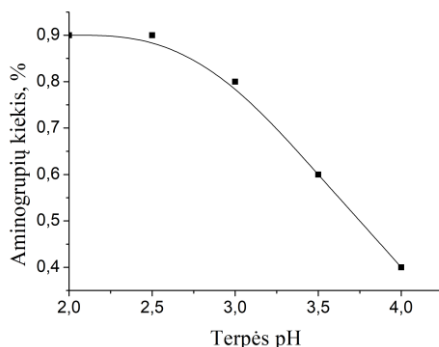
PVA modifikavimas APTES vyksta dviem etapais. Pirmiausiai vyksta APTES hidrolizė (3.4 schema, a), kurios metu etoksigrupės pakeičiamos OH grupėmis ir susidaro nestabilus junginys su silanolio (Si-OH) grupėmis. Tuomet vyksta PVA ir hidrolizuoto APTES polikondensacija (3.4 schema, b), kurios metu susidariusios silanolio grupės reaguoja su PVA esančiomis OH grupėmis, susidarant C-O-Si ryšiams. Hidrolizuotas APTES gali jungtis prie PVA grandinės, reaguojant vienai, dviem arba visoms trimis silanolinėms grupėms, esančiomis APTES molekulėje [241]. Silanolinės grupės taip pat gali reaguoti viena su kita, susidarant Si-O-Si ryšiams, todėl, esant APTES pertekliui, gali susidaryti siloksano tinklas [121]. APTES modifikuoto PVA grandinėje esančios aminogrupės gali dalyvauti tolimesnėje PUKMk sintezėje.



3.4 schema. PVA modifikavimas APTES.

Pirmiausiai PVA buvo modifikuojamas keičiant tirpalo pH nuo 2 iki 4. Pradinis PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,05, modifikuojama 1 valandą 40 °C temperatūroje. Aminogrupių kiekis, didinant tirpalo pH nuo 2 iki 3, sumažėja tik per 0,1 % (iki 0,8 %). Tačiau, tirpalo pH pakėlus iki 4, aminogrupių kiekis sumažėja per 0,4 % (3.28 pav.). Kadangi HCl veikia kaip rūgštinis katalizatorius, manoma, kad, didinant pH, APTES prie PVA grandinės prisijungia mažiau. Siekiant įvesti kuo daugiau aminogrupių į PVA grandinę, tikslinga PVA modifikavimui naudoti rūgščią terpę (pH = 2). Terpės

pH yra svarbi PUKMk sintezėje, kai MG yra imobilizuojama sintezės metu. Iš literatūros duomenų yra žinoma, kad optimalus MG veikimo pH yra 5,0 [233]. Tačiau, esant tokiam pH, nebūtų pasiektas PVA modifikavimas, todėl tolimesniems PVA modifikavimo etapams buvo pasirinktas tarpinis pH = 3,5.



3.28 pav. Aminogrupių kiekio APTES modifikuotame PVA priklausomybė nuo tarpės pH ($[PVA]:[APTES] = 1:0,05$, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 1\text{ val.}$).

3.18 lentelė

Amino grupių kiekis modifikuotame PVA ($pH = 3,5$; $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 1\text{ val.}$)

Nr.	[PVA]:[APTES]	Aminogrupių kiekis modifikuotame PVA (%)
1	1:0,050	0,6
2	1:0,075	0,6
3	1:0,100	0,6
4	1:0,250	0,7
5	1:0,300	0,7
6	1:0,350	0,7
7	1:0,400	0,8
8	1:0,500	1,0
9	1:0,550	0,9

Buvo keičiamas PVA ir APTES molinis santykis nuo 1:0,05 iki 1:0,55, o modifikavimas atliekamas 1 valandą 40 °C temperatūroje. Nustatyta, kad, padidinus pradinį APTES kiekį 10 kartų, aminogrupių kiekis PVA/APTES padidėjo tik per 0,3 % (3.18 lentelė). Tiriant PVA membranos modifikavimą APTES buvo, pastebėta [121], kad esant dideliame APTES kiekiui, jis ne tik jungiasi kovalentiškai prie PVA membranos, bet ir kondensuojasi tarpusavyje,

sudarydamas siloksano tinklą. Galima daryti išvadą, kad ir šiuo atveju, didinant pradinį APTES kiekį modifikavimo mišinyje, tik dalis jo prisijungia prie PVA grandinės, o kita dalis kondensuojasi tarpusavyje ir nedalyvauja PVA modifikavime. Prie PVA neprisijungusi APTES dalis yra išplaunama išsodinimo metu, todėl aminogrupių kiekis modifikuotame PVA padidėjo nežymiai.

Buvo tiriama trukmės ir temperatūros įtaka PVA modifikavimui, nustatant aminogrupių kiekį modifikuotame PVA. Šiame tyrime buvo pasirinkti trys PVA ir APTES moliniai santykiai: 1:0,05, 1:0,25 ir 1:0,35. Visais trimis atvejais temperatūra buvo keičiama nuo 40 iki 80 °C, o trukmė – nuo 1 iki 24 valandų. Iš 3.19 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad naudojant didesnius APTES kiekius modifikuotame PVA randama šiek tiek daugiau aminogrupių. Modifikavimą vykdant skirtingose temperatūrose, aminogrupių kiekis PVA beveik nekinta (3.19 lentelė, Nr. 1–5), o modifikavimo trukmę pailginus nuo 1 iki 24 valandų padidėja tik 0,1 % (3.19 lentelė, Nr. 1 ir 6–10). Manoma, kad, keičiant šiuos du veiksnius, daugiau APTES molekulių neprisijungia prie PVA grandinės, tačiau gali vykti struktūriniai pokyčiai.

3.19 lentelė

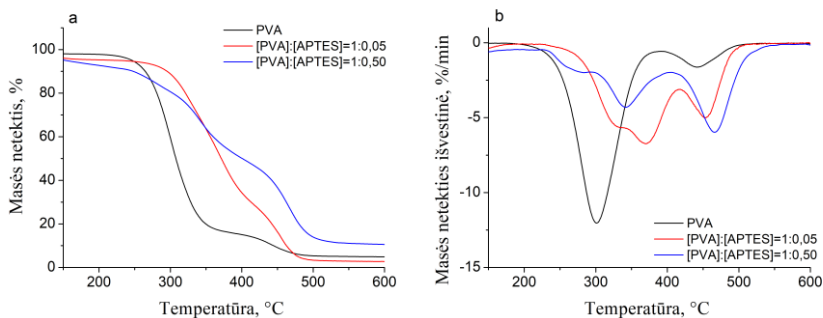
Aminogrupių kiekis APTES modifikuotame PVA (pH = 3,5)

Nr.	PVA modifikavimo sąlygos		[PVA]:[APTES]		
	T (°C)	t (val).	1:0,05	1:0,25	1:0,35
			Aminogrupių kiekis (%)		
1	40	1	0,4	0,7	0,7
2	50	1	0,3	0,7	0,6
3	60	1	0,4	0,7	0,7
4	70	1	0,4	0,6	0,7
5	80	1	0,4	0,7	0,7
6	40	2	0,4	0,7	0,7
7	40	4	0,5	0,6	0,7
8	40	5	0,4	0,6	0,8
9	40	12	0,4	0,7	0,7
10	40	24	0,5	0,8	0,8

Modifikuoto PVA struktūriniai pokyčiai įrodyti TGA analize (3.29 pav. ir 3.20 lentelė) ir FT-IR spektrais (3.30 pav.).

Atlikus TGA analizę, nustatyta, kad modifikuotas ir nemonifikuotas PVA skyla dviem stadijomis (3.20 lentelė ir 3.29 pav.). Pirmoji nemonifikuoto PVA skilimo stadija prasideda 238 °C temperatūroje (T_1), o maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_2) yra 298 °C. Šioje stadijoje netenkama 82,2 % PVA masės. Jos metu yra eliminuojamas vanduo, acetatgrupės ir dalinai skyla

polieno grandinė, susidarant lakiems junginiams [227, 228] (3.20 lentelė, Nr. 1 ir 3.29 pav.). Modifikuoto PVA skilimas yra sudėtingesnis, nes pirmoji skilimo stadija pasidalina į du etapus, kurie labai gerai matomi TGA ir DTGA kreivėse (3.20 lentelė ir 3.29 pav.). Pirmosios skilimo stadijos pirmajame etape atsyla vanduo ir acetatogrupės, o antrajame etape – aminogrupės iš APTES segmentų, be to, dalinai skyla polieno grandinė [120, 241].



3.29 pav. Nemodifikuoto ir skirtingais kiekiais APTES modifikuoto PVA TGA (a) ir DTGA (b) kreivės (modifikavimo sąlygos: $pH = 3,5$; $T = 40$ °C; $t = 1$ val.).

3.20 lentelė

Nemodifikuoto ir modifikuoto PVA termogravimetrinės analizės rezultatai (modifikavimo sąlygos: $pH = 3,5$; $T = 40$ °C; $t = 1$ val.)

Nr.	PVA ir APTES molinis santykis	Pirmoji skilimo stadija					Antroji skilimo stadija		
		I etapas			II etapas				
		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	T ₂ ^b (°C)	Δm (%)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Δm (%)
1	1:0 (PVA)	238	298	82,2	-	-	446	490	10,1
2	1:0,05	277	333	24,6	373	36,7	454	495	26,2
3	1:0,50	230	279	8,7	339	31,5	469	541	35,0

T₁ – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

T₂ – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₂^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₃ – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

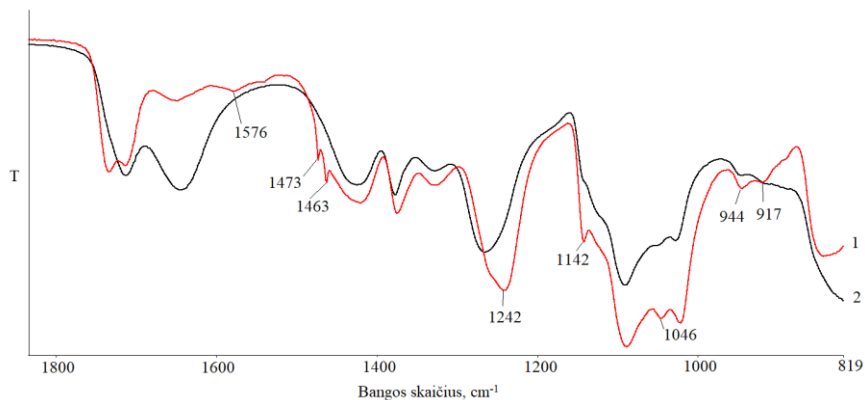
T₄ – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.

Pirmosios skilimo stadijos pirmojo etapo masės netektis mažėja, PVA modifikuojant didesniu APTES kiekiu (3.20 lentelė, Nr. 2 ir 3), nes prie PVA grandinės prisijungiant daugiau APTES molekulių, mažėja atskylančio

vandens kiekis. PVA modifikavus didesniu APTES kiekiu ([PVA]:[APTES] = 1:0,5), jo termoatsparumas tampa mažesnis, nes pirmosios skilimo stadijos pradžios (T_1) ir maksimalaus skilimo greičio (T_2) temperatūros sumažėja atitinkamai nuo 277 °C iki 230 °C ir nuo 333 °C iki 279 °C, o II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_2^b) taip pat yra mažesnė (3.20 lentelė ir 3.29 pav.). Manoma, kad PVA modifikuojant didesniu APTES kiekiu, jis prie PVA grandinės jungiasi viena arba dviem silanolinėmis grupėmis, o likusios kondensuojasi tarpusavyje, todėl sumažėja PVA termoatsparumas. Palyginus pirmosios skilimo stadijos II etapo masės pokyčius matyti, kad jie mažiau priklauso nuo modifikavimui naudoto APTES kiekio (3.20 lentelė, Nr. 2 ir 3).

Antrosios skilimo stadijos, kur skyla C-Si ir Si-O-C ryšiai bei polieno likučiai, susidarant SiO₂, angliai ir lakiems angliavandeniliams [228, 241], maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_3) ir masės netekties vertė yra didesnės PVA/APTES atveju. Be to, iš 3.20 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad PVA modifikuojant didesniu APTES kiekiu, daugiau jo yra prisijungę prie pagrindinės PVA grandinės, todėl padidėja antrosios skilimo stadijos masės netektis.



3.30 pav. Modifikuoto ([PVA]:[APTES]= 1:0,05, 1 val., 50 °C)(1) ir nemodifikuoto (2) PVA FT-IR spektrai.

Analizuojant FT-IR spektrus (3.30 pav.) matyti, kad modifikuoto PVA spektre atsiranda papildomos sugerties juostos, būdingos PVA/APTES: Si-OH sugerties juostos ties 944 ir 917 cm⁻¹, Si-O-C virpesiams būdinga sugerties juosta ties 1046 cm⁻¹, ties 1242 cm⁻¹ intensyvumas rodo Si-CH_x- ryšių virpesius, C-N virpesiams būdingos smailės stebimos ties 1473, 1463 ir 1142 cm⁻¹, sugerties juostos ties 1576 cm⁻¹ būdinga NH grupėms [116, 118, 119, 242].

Apibendrinant PVA modifikavimo APTES rezultatus galima padaryti tokias išvadas: PVA modifikuojant terpėse, kurių pH vertė didesnė, mažiau APTES molekulių prisijungia prie PVA grandinės; didinant APTES kiekį modifikavimo mišinyje, didėja APTES dalis, kuri jungiasi tarpusavyje ir sudaro siloksano tinklą, o ne jungiasi prie pagrindinės PVA grandinės; nustatyta, kad aminogrupių kiekis modifikuotoje PVA grandinėje nepriklauso nuo modifikavimo trukmės ir temperatūros, todėl manoma, kad, keičiant šias sąlygas, daugiau APTES molekulių neprisijungia, bet vyksta struktūriniai pokyčiai. PVA modifikavimas įrodytas FT-IR ir TGA analize.

Šio darbo tikslas yra susintetinti PUKMk, kurios labiausiai tiktų fermentams imobilizuoti. Todėl iš 3.4.1 skyriuje pateiktų rezultatų negalima galutinai teigti, kad tam tikros PVA modifikavimo sąlygos yra geresnės už kitas, nes nuo jų priklauso PUKMk sintezė, apvalkalo išėiga, paviršiaus plotas, akučių plotis ir fermento imobilizavimas jose. Atsižvelgus tik į šiuos rezultatus, galima pastebėti, kad netikslinga kelti PVA modifikavimo temperatūrą, didinti terpės pH, o taip pat ilginti modifikavimo trukmę.

3.4.2 PUKMk sintezė iš PVA/APTES ir HMDI

Kapsulių sintezei buvo naudojamas APTES modifikuotas PVA tirpalas, po modifikavimo PVA nebuvo išsodintas. Pirmiausiai buvo sintetinamos PUKMk iš skirtingose pH terpėse modifikuoto PVA ir HMDI. Modifikuojant PVA, jo ir APTES molinis santykis buvo 1:0,05, modifikavimo trukmė – 1 val., o temperatūra – 40 °C.

3.21 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingose terpės pH APTES modifikuoto PVA ir HMDI, rodikliai

Nr.	PVA modifikavimo pH	PUKMk apvalkalo išėiga (%)	NCO grupių kiekis (%)	NH ₂ grupių kiekis (%)	Elemento kiekis PUKMk (%)			
					Si	N	C	H
1	2,0	35	4,7	0,3	0,2	16,3	59,7	10,3
2	2,5	38	4,4	0,4	0,1	16,1	59,7	9,9
3	3,0	41	4,4	0,3	0,1	16,2	60,3	10,0
4	3,5	36	3,1	0,3	0,1	16,2	59,7	10,2
5	4,0	44	4,5	0,3	0,1	15,2	59,7	10,0

Iš 3.21 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad PUKMk apvalkalo išėiga didėja, izocianatogrupių kiekis labai nežymiai mažėja, o aminogrupių bei Si kiekis PUKMk apvalkale yra panašus, kapsulių sintezei naudojant didesnėse

pH modifikuotą PVA. Alkoksilano hidrolizė, esant neutraliam pH, yra labai lėta, todėl manoma kad esant aukštesnėms pH vertėms prie modifikuojamo PVA prisijungia mažiau APTES molekulių, kadangi jos nėra pilnai hidrolizuotos [113]. Tikėtina, kad kapsulių sintezės metu susidaro daugiau uretaninių grandžių, nes mažiau hidroksigrupių yra blokuojama APTES molekulių, o karbamidinių grandžių kiekis šiek tiek mažėja. Tai patvirtina ir azoto kiekio sumažėjimas PUKMk, kai PVA modifikavimo terpės pH = 4,0 (3.21 lentelė).

Vėlesniuose tyrimuose PUKMk buvo sintetamos naudojant PVA, kuris modifikuotas vis didesniu APTES kiekiu. Modifikavimas buvo atliktas 1 val. 40 °C temperatūroje, pH = 3,5.

3.22 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingu APTES kiekiu modifikuoto PVA ir HMDI, rodikliai

Nr.	PVA ir APTES molinis santykis	PUKMk apvalkalo išėiga (%)	NCO grupių kiekis (%)	NH ₂ grupių kiekis (%)	Elemento kiekis PUKMk (%)			
					Si	N	C	H
1	1:0,050	36	3,1	0,3	0,1	16,2	59,7	10,2
2	1:0,075	37	2,8	0,4	0,1	16,0	59,6	9,9
3	1:0,100	41	3,2	0,5	0,1	16,5	60,3	10,0
4	1:0,250	38	2,8	0,3	0,1	16,3	60,2	10,3
5	1:0,300	45	3,5	0,3	0,2	16,2	59,6	9,5
6	1:0,350	44	3,4	0,3	0,2	16,1	59,8	9,8
7	1:0,400	47	3,9	0,5	0,2	16,7	58,6	9,5
8	1:0,500	57	4,1	0,7	0,5	16,3	60,3	10,0
9	1:0,550	60	4,0	0,8	1,4	16,5	58,9	9,6
10	1:0,000	64	6,0	-	-	15,9	58,0	9,7

Šiuo atveju PUKMk sintezei naudojant didesniu APTES kiekiu modifikuotą PVA, didėja Si kiekis kapsulių apvalkale (3.22 lentelė), tačiau, atsižvelgus į modifikuoto PVA tyrimo rezultatus (3.4.1 skyrius, 3.18 ir 3.20 lentelės) galima daryti išvadą, kad tik dalis APTES molekulių buvo prisijungusi prie PVA grandinės. Keičiant PVA ir APTES molinį santykį nuo 1:0,050 iki 1:0,550, susidariusio PUKMk apvalkalo išėiga didėja, o amino- ir izocianatogrubių bei azoto kiekis PUKMk apvalkale kinta netolygiai, tačiau taip pat pastebimas nežymus didėjimas. Manoma, kad PUKMk sintezei naudojant PVA, modifikuotą didesniu APTES kiekiu, daugiau HMDI molekulių jungiasi prie PVA grandinėje esančių APTES arba APTES, kurių molekulės yra sudariusios siloksano tinklą, aminogrubių, sudarydamos karbamidines grandis. Uretaninių grandžių kiekis PUKMk turėtų mažėti, nes hidroksigrupės yra blokuojamos prie PVA prisijungusio APTES. Be to,

HMDI priėjimas prie laisvų OH grupių yra apsunkintas dėl tankėjančio siloksano tinklo aplink PVA grandinę, kuris atsiranda APTES molekulėms kondensuojantis tarpusavyje. Iš dalies tai patvirtina kapsulių, kurios gautos tokiais pačiomis sąlygomis, tačiau sintezei naudojant nemodifikuotą PVA, PUKMk apvalkalo išėigos ir azoto kiekio rezultatai (3.22 lentelė Nr. 10). Iš pateiktų duomenų matyti, kad PUKMk apvalkalo išėiga yra didesnė, o azoto kiekis mažesnis PUKMk, kurios gautos naudojant nemodifikuotą PVA. Taigi, galima teigti, kad PUKMk apvalkalas lengviau formuojasi, kai nėra apsunkinto priėjimo prie PVA OH grupių ir tokiose kapsulėse susidaro daugiau uretaninių grandžių.

3.23 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingose temperatūrose ir skirtingu APTES kiekiu modifikuoto PVA ir HMDI, rodikliai

Nr.	PVA modifikavimo temperatūra (°C)	PUKMk apvalkalo išėiga (%)	NCO grupių kiekis (%)	NH ₂ grupių kiekis (%)	Elemento kiekis PUKMk (%)			
					Si	N	C	H
[PVA]:[APTES]=1:0,05								
1	40	36	3,1	0,3	0,1	16,2	59,7	10,2
2	50	22	3,4	0,2	0,1	15,6	59,8	9,9
3	60	62	3,5	0,2	0,2	15,4	59,5	10,2
4	70	80	3,3	0,2	0,2	16,0	59,5	9,9
5	80	75	4,1	0,3	0,2	15,9	59,3	10,1
[PVA]:[APTES]=1:0,25								
6	40	38	2,8	0,3	0,1	16,3	60,2	10,3
7	50	40	3,1	0,3	0,2	15,4	59,0	9,7
8	60	45	4,7	0,2	0,2	15,7	59,3	9,8
9	70	42	4,8	0,2	0,2	16,3	59,0	9,8
10	80	65	4,5	0,2	0,2	15,5	59,3	9,8
[PVA]:[APTES]=1:0,35								
11	40	44	3,4	0,3	0,3	16,1	59,8	9,8
12	50	48	4,4	0,3	0,2	15,9	59,0	9,7
13	60	45	5,2	0,3	0,3	16,0	59,3	9,9
14	70	47	4,8	0,3	0,2	16,1	59,1	9,8
15	80	54	4,1	0,2	0,3	15,7	59,1	9,8

Iš 3.23 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad Si ir azoto bei aminogrupių kiekis PUKMk apvalkale praktiškai nepriklauso nuo PVA modifikavimo temperatūros. Izocianatogrupių kiekis bei PUKMk apvalkalo išėiga didėja, kapsulių sintezei naudojant aukštesnėje temperatūroje modifikuotą PVA. Darbo, kuriame aprašytas silicio dioksido paviršiaus modifikavimas APTES skirtingose temperatūrose, autoriai teigia [243], kad modifikavimą atliekant

70 °C temperatūroje aminopropilsiloksano plėvelė tampa tankesnė, o Si-O-Si ryšiai tarp molekulių ir SiO₂ paviršiaus yra labiau struktūrizuoti dėl mažo kiekio nesureagavusių etoksigrupių. PUKMk išeigos didėjimą šiuo atveju galima sieti su tvarkingesne apvalkalo struktūra, nes, modifikuojant PVA aukštesnėje temperatūroje, APTES grandinės yra tvarkingiau išsidėsčiusios, o HMDI molekulėms yra lengviau prieiti prie modifikuotame PVA esančių amino- arba hidroksigrupių.

3.24 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingą trukmę ir skirtingu APTES kiekiu modifikuoto PVA ir HMDI, rodikliai

Nr.	PVA modifikavimo trukmė (val.)	PUKMk apvalkalo išeiga (%)	NCO grupių kiekis (%)	NH ₂ grupių kiekis (%)	Elemento kiekis PUKMk (%)			
					Si	N	C	H
[PVA]:[APTES]=1:0,05								
1	1	36	3,1	0,3	0,1	16,2	59,7	10,2
2	2	28	3,9	0,3	0,2	15,3	59,5	9,9
3	4	28	3,7	0,3	0,2	15,5	59,3	9,9
4	5	42	3,9	0,2	0,2	15,7	59,7	9,9
5	12	37	3,3	0,3	0,2	15,9	60,2	10,0
6	24	40	3,2	0,3	0,2	16,3	58,9	9,7
[PVA]:[APTES]=1:0,25								
7	1	38	2,8	0,3	0,1	16,3	60,2	10,3
8	2	35	2,9	0,4	0,2	15,8	58,8	9,5
9	4	35	3,7	0,3	0,2	16,0	59,0	9,7
10	5	39	3,7	0,3	0,2	15,0	58,2	9,7
11	12	47	2,8	0,1	0,2	15,8	59,6	9,8
12	24	50	2,6	0,1	0,2	15,1	58,3	9,7
[PVA]:[APTES]=1:0,35								
13	1	44	3,4	0,3	0,3	16,1	59,8	9,8
14	2	46	3,2	0,3	0,2	15,4	58,7	9,5
15	4	49	2,6	0,4	0,2	15,9	58,8	9,7
16	5	39	4,2	0,3	0,3	15,6	59,0	9,8
17	12	54	3,1	0,1	0,2	15,6	58,6	9,7
18	24	54	2,7	0,1	0,3	15,4	58,4	9,7

PVA modifikuojant žemesnėje nei 60 °C temperatūroje, PUKMk išeiga yra didesnė, kai PVA modifikuotas didesniu APTES kiekiu. Tačiau pakėlus modifikavimo temperatūrą, gaunama priešinga tendencija (3.23 lentelė). Manoma, kad, esant mažam APTES kiekiui ir aukštai modifikavimo

temperatūrai, PUKMk apvaskalo išeiga yra didesnė, nes APTES grandinės yra išsidėsčiusios tvarkingai, todėl lengviau vyko apvaskalo formavimo reakcijos.

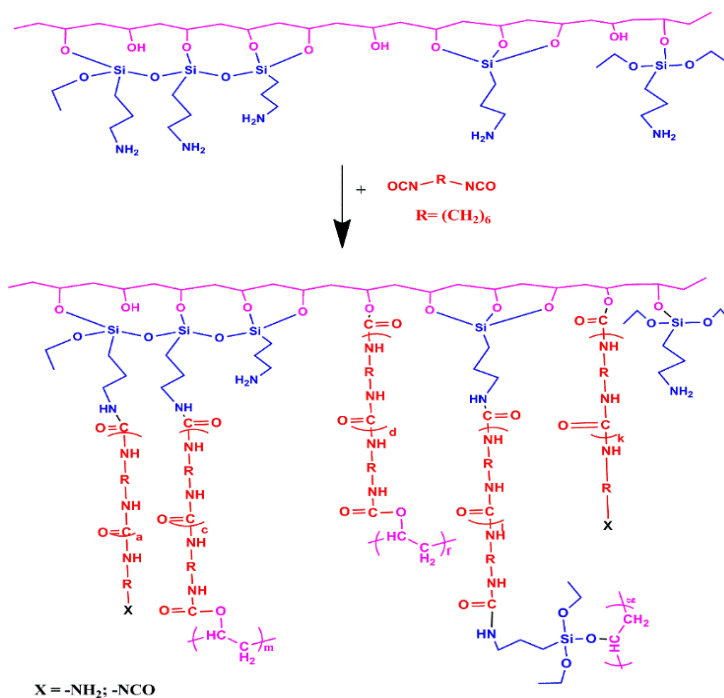
Buvo įvertinta PVA modifikavimo trukmės įtaka PUKMk susidarymui. PVA modifikuotas nuo 1 iki 24 valandų 40 °C temperatūroje. Iš 3.24 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad amino- ir izocianatogrūpių bei azoto kiekis PUKMk apvaskale kinta netolygiai, tačiau stebimas nedidelis mažėjimas, kapsulių sintezei naudojant PVA, modifikuotą ilgesnį laiką. Žinoma kad, silicio dioksido paviršių modifikuojant APTES ilgesnį laiką vyksta APTES molekulių polimerizacija, todėl susidaręs APTES sluoksnis ant paviršiaus yra storesnis [244, 245]. Manoma, kad PUKMk sintezės atveju, ilginant PVA modifikavimo trukmę, daugiau APTES molekulių neprisijungia prie PVA grandinės. Kadangi Si kiekis PUKMk apvaskale praktiškai nekinta, o vyksta struktūriniai pokyčiai, kurių metu prie PVA grandinės prisijungusios APTES molekulės laisvomis silanolinėmis grupėmis jungiasi viena su kita. PUKMk apvaskalo išeiga didėja, kapsulių sintezei naudojant ilgesnę trukmę modifikuotą PVA, nes daugiau HMDI molekulių jungiasi prie $-NH_2$ grupių, kurios yra prie PVA grandinės prisijungusioje APTES liekanoje, sudarydamos karbamidines grandines.

Palyginus kapsules, gautas iš HMDI ir skirtingu APTES kiekiu modifikuoto PVA (1:0,05, 1:0,25 ir 1:0,35), matyti, kad, ilginant modifikavimo trukmę, didesnės PUKMk išeigos gaunamos, kai PVA modifikuotas didesniu APTES kiekiu (3.24 lentelė).

Kapsulių, gautų naudojant skirtingai modifikuotą PVA, FT-IR spektruose nepastebėta reikšmingų skirtumų. Spektruose stebimos hidroksi- (OH) ir aminogrūpių (NH) sugerties juostos ties 3325 cm^{-1} , alkilgrūpių (C-H) virpesių juostos – ties 2933 ir 2856 cm^{-1} , amido II (N-H), (C=N) – ties 1570 cm^{-1} , amido III (N-H), (C=N) – 1251 cm^{-1} . PUKMk spektruose buvo stebimos uretano ir karbamido karbonilgrupėms (C=O) būdinga sugerties juostos ties 1743 cm^{-1} ir 1616 cm^{-1} . Ties 1478 ir 1462 cm^{-1} stebimos smailės, būdingos C-N (iš APTES, segmentų), o ties 1076 cm^{-1} – Si-O-Si ir C-O-C virpesių sugerčiai [116, 118, 119, 223, 224, 242] (spektrai nepateikti).

Remiantis sintezės rezultatais, FT-IR spektrais ir chemine bei elementine analize, 3.5 schemoje pateikta galima PUKMk apvaskalo struktūra. Manoma, kad kapsulių sintezės metu HMDI izocianatogrūpės gali jungtis prie PVA/APTES hidroksi- arba aminogrūpių, atitinkamai susidarant uretaninėms grandims arba polikarbamidiniams segmentams. Kadangi reakcijos terpėje yra vandens, tai izocianatogrūpės gali reaguoti su vandeniu susidarydamos aminogrupes, kurios, reaguodamos su kitomis izocianatogrūpėmis, gali sudaryti įvairaus ilgio polikarbamidinius segmentus. Polikarbamidiniai

segmentai su galinėmis izocianatogrupėmis gali reaguoti su PVA grandinės –OH arba APTES likučio –NH₂ grupėmis. Galimos susiūtos struktūros grandys, kai sureagoja dviejų PVA makromolekulių hidroksigrupės su dviem izocianatogrupėmis, taip pat dviejų APTES likučių (esančių prie PVA grandinių) aminogrupės su dviem izocianatogrupėmis arba viena hidroksigrupė ir viena aminogrupė (esančios modifikuotame PVA) su dviem izocianatogrupėmis. Tačiau galimų PUKMk apvalkalo struktūrų gali būti ir daugiau, nes APTES prie PVA grandinės gali būti prisijungęs labai įvairiai, priklausomai nuo PVA modifikavimo sąlygų, o nuo to priklauso ir kapsulių apvalkalo struktūra.



3.5 schema. PUKMk, gautų iš APTES modifikuoto PVA ir HMDI, apvalkalo struktūra.

Iškart po PUKMk sintezės kapsulių dydis įvertintas optiniu mikroskopu Olympus BX51 ir vidutinis kapsulių dydis apskaičiuotas pagal 2.4.9 metodiką. Susidariusių kapsulių dydis nepriklausė nuo PVA modifikavimo sąlygų. PUKMk dydžių pasiskirstymo intervalas buvo platus ir svyravo nuo

80 iki 500 μm . Tačiau vidutinis PUKMk dydis buvo $250 \pm 16 \mu\text{m}$. Susidariusios PUKMk buvo daugiabranduolinės (nuotraukos nepateiktos).

Apibendrinant PUKMk sintezę iš APTES modifikuoto PVA ir HMDI, pastebėta, kad PUKMk apvalkalo išeiga bei cheminė sudėtis priklauso nuo PVA modifikavimo sąlygų. PUKMk apvalkalo išeiga didėja, didinant PVA modifikuota temperatūrą, trukmę, pH bei APTES kiekį modifikavimo mišinyje. Šis kiekis PUKMk apvalkale didžiausias, kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,550.

Remiantis FT-IR spektrais, chemine ir elementine analize bei sintezės rezultatais, pateikta galima PUKMk apvalkalo struktūra. Ji priklauso nuo sintezei naudoto PVA, kadangi jį modifikuojant skirtingomis sąlygomis, APTES molekulės gali jungtis skirtingai.

3.4.3 PUKMk, gautų iš PVA/APTES ir HMDI, termogravimetrinė analizė

PUKMk, susintetintų iš modifikuoto PVA ir HMDI, skilimas vyksta dviem stadijomis. Pirmosios stadijos metu skyla segmentai, sujungti uretano ir karbamido ryšiais, o antrosios skilimo stadijos metu – pagrindinės grandinės likučiai. Pirmoji skilimo stadija pasidalina į du etapus. Iš šios skilimo stadijos rezultatų dalinai galima spręsti apie PUKMk apvalkalo struktūrą.

3.25 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingose terpės pH ir skirtingu APTES kiekiu modifikuoto PVA ir HMDI, termogravimetrinės analizės rezultatai

Nr.	PVA modifikavimo sąlygos		Pirmoji skilimo stadija					Antroji skilimo stadija		
	pH	[PVA]:[APTES]	I etapas		II etapas			Antroji skilimo stadija		
			T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	T ₂ ^b (°C)	Δm (%)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Δm (%)
1	2,0	1:0,050	188	221	13,7	352	76,5	456	483	6,2
2	3,5	1:0,050	187	221	16,6	353	71,0	460	486	5,2
3	3,5	1:0,250	185	222	14,0	354	76,1	456	486	5,3
4	3,5	1:0,350	234	255	8,6	351	73,6	450	483	7,2
5	3,5	1:0,550	246	-	-	347	81,1	462	492	5,8
6	-	1:0,000	253	300	26,1	346	53,2	464	490	5,2

T₁ – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

T₂ – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₂^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₃ – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T₄ – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.

Iš TGA analizės matyti, kad PUKMk termostabilumas nepriklauso nuo PVA modifikavimo pH (3.25 lentelė, Nr. 1 ir 2). PUKMk pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra (T_1) ir maksimalaus skilimo greičio temperatūra (T_2 ir T_2^b) beveik nepriklauso nuo pH, tačiau masės pokyčiai skiriasi. I etapo masės netektis didesnė, kai PVA modifikuotas APTES, esant pH 3,5. Manoma, kad šiuo atveju susidarė daugiau uretaninių ryšių, nes mažiau APTES molekulių buvo prisijungę prie PVA grandinės. Daugiau karbamidinių grandinių susidaro PUKMk iš PVA, modifikuoto esant pH 2,0 (II etapo Δm didesnė).

3.26 lentelė

PUKMk, gautų iš APTES skirtingose temperatūrose modifikuoto PVA ir HMDI, termogravimetrinės analizės rezultatai

Nr.	PVA modifikavimo temperatūra (°C)	Pirmoji skilimo stadija					Antroji skilimo stadija		
		I etapas			II etapas		T_3 (°C)	T_4 (°C)	Δm (%)
		T_1 (°C)	T_2 (°C)	Δm (%)	T_2^b (°C)	Δm (%)			
[PVA]:[APTES]=1:0,05									
1	40	187	221	16,6	352	71,0	460	486	5,2
2	60	244	262	11,6	345	63,6	462	500	6,5
3	80	241	261	10,9	339	63,1	468	502	6,7
[PVA]:[APTES]=1:0,25									
4	40	185	222	14,0	354	76,1	456	486	5,3
5	60	229	264	14,6	346	71,5	469	498	2,1
6	80	230	265	11,7	343	73,8	465	487	2,5
[PVA]:[APTES]=1:0,35									
7	40	234	255	8,6	351	73,6	450	483	7,2
8	60	237	271	12,2	351	72,1	455	485	6,1
9	80	230	273	9,4	348	75,5	459	483	6,0

T_1 – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

T_2 – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_2^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_3 – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_4 – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.

PVA modifikuojant didesniu APTES kiekiu (pH = 3,5), PUKMk pirmosios skilimo stadijos I etapo Δm mažėja, kol visai nebelieka, o II etapo Δm didėja (3.25 lentelė, Nr. 2–5). Manoma, kad prie PVA prisijungiant daugiau APTES molekulių mažėja uretaninių grandžių kiekis, nes vis daugiau hidroksigrupių yra blokuojama APTES. Kita vertus, daugėja karbamidinių grandinių, kurios atsiranda dėl padidėjusio aminograpių kiekio iš APTES molekulių. Didėjant karbamidinių grandinių kiekiui PUKMk apvalkale didėja ir kapsulių

termostabilumas (T_1 ir T_2 didėja). PUKMk termostabilumas yra didesnis jų sintezei naudojant nemodifikuotą PVA.

Antrosios skilimo stadijos, kurioje skyla pagrindinės PVA/APTES grandinės likučiai ir pirmojoje skilimo stadijoje nesuskilusios grandžių atkarpos, maksimalaus skilimo greičio (T_3) ir galinė stadijos temperatūra (T_4) nelabai priklauso nuo kapsulių sintezei naudoto PVA.

3.27 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingą trukmę APTES modifikuoto PVA ir HMADI, termogravimetrinės analizės rezultatai

Nr.	PVA modifikavimo trukmė (val.)	Pirmoji skilimo stadija					Antroji skilimo stadija		
		I etapas			II etapas		T_3 (°C)	T_4 (°C)	Δm (%)
		T_1 (°C)	T_2 (°C)	Δm (%)	T_2^b (°C)	Δm (%)			
[PVA]:[APTES]=1:0,05									
1	1	187	221	16,6	352	71,0	460	486	5,2
2	5	215	267	19,0	351	72,8	458	481	5,9
3	24	240	270	9,5	352	78,1	462	489	6,4
[PVA]:[APTES]=1:0,25									
4	1	185	222	14,0	354	76,1	456	486	5,3
5	5	228	271	13,5	348	75,6	454	488	8,4
6	24	225	273	6,8	342	80,1	453	487	7,1
[PVA]:[APTES]=1:0,35									
7	1	216	255	14,7	336	67,5	451	480	6,8
8	5	234	266	8,6	351	73,6	450	483	7,2
9	24	218	270	8,8	349	72,9	461	491	6,8

T_1 – pirmosios skilimo stadijos pradžios temperatūra;

T_2 – pirmosios skilimo stadijos I etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_2^b – pirmosios skilimo stadijos II etapo maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_3 – antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio temperatūra;

T_4 – antrosios skilimo stadijos galinė temperatūra;

Δm – masės netektis.

PUKMk, kurios gautos iš PVA, modifikuoto APTES skirtingose temperatūrose, termogravimetrinės analizės duomenys pateikti 3.26 lentelėje. Didinant PVA modifikavimo temperatūrą, didėja PUKMk termostabilumas, kadangi APTES molekulės prie PVA grandinės prisijungia tvarkingiau ir mažėja susidariusių uretaninių ryšių kiekis PUKMk apvokale (I etapo Δm mažėja). II etapo masės netektis šiek tiek mažėja, didinant PVA modifikavimo temperatūrą ([PVA]:[APTES] = 1:0,05 ir 1:0,25). Manoma, kad dėl tvarkingiau išsidėsčiusių APTES molekulių susidaro trumpesnės ir tankesnės

karbamidinės grandinės. Antroji PUKMk skilimo stadija mažai priklauso nuo PVA modifikavimo temperatūros.

PUKMk terminis stabilumas didėja, jų sintezei naudojant ilgesnį laiką APTES modifikuotą PVA (T_1 ir T_2 didėja) (3.27 lentelė). Pailginus PVA modifikavimo trukmę nuo 1 iki 24 val., I etapo PUKMk masės netektis sumažėjo, o II etapo – padidėjo. Todėl galime priėti prie išvados, kad PUKMk sintezei naudojant PVA modifikuotą ilgesnį laiką susidaro daugiau karbamidinių grandinių. Antrosios skilimo stadijos maksimalaus skilimo greičio (T_3) ir galinė temperatūra (T_4) yra panašios ir nelabai priklauso nuo PVA modifikavimo trukmės.

Apibendrinant šio poskyriaus rezultatus, matyti, kad PUKMk terminis stabilumas didėja, kapsulių sintezei naudojant PVA, modifikuotą aukštesnėje temperatūroje, didesniu APTES kiekiu arba ilgesnį laiką. Nuo PVA modifikavimo sąlygų priklauso pirmosios skilimo stadijos temperatūra bei masės netektis. Daugeliu atvejų, didėjant APTES kiekiui, PVA modifikavimo temperatūrai bei ilgėjant modifikavimo trukmei, I etapo masės netektis mažėja, o II etapo šiek tiek didėja, nes dėl sumažėjusio hidroksigrupių prieinamumo susidaro mažiau uretaninių ir daugiau karbamidinių ryšių. Antroji PUKMk skilimo stadija, kai skyla pagrindinės PVA/APTES grandinės likučiai ir pirmojoje skilimo stadijoje nesuskilusios grandžių atkarpos, nelabai priklauso nuo PVA modifikavimo sąlygų.

3.4.4 PUKMk, gautų iš PVA/APTES ir HMDI, akytumo tyrimas

Atlikus N_2 adsorbcijos ir desorbcijos PUKMk iš PVA/APTES ir HMDI tyrimus, buvo gautos tokios pat izotermos (IV tipo su H3 histerezės kilpa), kaip ir PUKMk, kurių sintezei naudotas nemodifikuotas PVA ir HMDI (3.2.4 skyrius).

Iš 3.28 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad apvalkalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris priklauso nuo PUKMk sintezei naudoto PVA modifikavimo sąlygų. Didinant PVA modifikavimo APTES terpės pH nuo 2,0 iki 3,0, PUKMk apvalkalo paviršiaus plotas mažėja, o, toliau didinant pH iki 4,0, padidėja. Manoma, kad esant pH 2,0 prie PVA grandinės APTES prisijungia maksimaliai ir išsidėsto tvarkingai, todėl kapsulių apvalkalo sintezės metu susidariusios polikarbamidinės grandinės išsidėsto tankiau. Modifikavimo terpės pH padidinus iki 3,0, mažesnis kiekis APTES prisijungia prie PVA grandinės, kadangi iš literatūros duomenų yra žinoma, kad pH vertei artėjant iki 7,0 lėtėja alkoksilano hidrolizė [113], todėl mažėja ir polikarbamidinių grandinių, kurios galėtų augti nuo APTES liekanos

aminogrupės, kiekis. Tačiau, pasiekus PVA modifikavimo terpės pH 3,5, dėl mažesnio APTES prisijungimo prie PVA grandinės kapsulių sintezės metu HMDI molekulėms tampa lengviau prieiti prie OH grupių, todėl didėja uretaninių grandžių kiekis (tai patvirtino ir TGA analizė (3.25 lentelė)) bei apvalkalo susiuvimas, o tuo pačiu ir apvalkalo paviršiaus plotas. Bendras akučių tūris ir dominuojančių akučių plotis nelabai priklausė nuo PVA modifikavimo pH.

3.28 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingose terpės pH APTES modifikuoto PVA ir HMDI, akytumo rezultatai (PVA modifikavimo sąlygos: [PVA]:[APTES] = 1:0,05, 1 val., 40 °C)

Nr.	PVA modifikavimo pH	Paviršiaus plotas (m ² g ⁻¹)	Bendras akučių tūris (cm ³ g ⁻¹)	Dominuojančių akučių plotis (nm)
1	2,0	27,7	0,13	53
2	2,5	19,9	0,10	49
3	3,0	19,8	0,12	53
4	3,5	26,1	0,10	61
5	4,0	25,1	0,15	52

3.29 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingu APTES kiekiu modifikuoto PVA ir HMDI, akytumo rezultatai (PVA modifikavimo sąlygos: pH = 3,5, 1val., 40 °C)

Nr.	PVA ir APTES molinis santykis	Paviršiaus plotas (m ² g ⁻¹)	Bendras akučių tūris (cm ³ g ⁻¹)	Dominuojančių akučių plotis (nm)
1	1:0,050	26,1	0,10	61
2	1:0,075	25,2	0,13	50
3	1:0,100	29,8	0,13	51
4	1:0,250	27,1	0,18	54
5	1:0,300	14,7	0,08	48
6	1:0,350	11,4	0,07	30
7	1:0,400	7,3	0,03	49
8	1:0,500	6,9	0,03	50
9	1:0,550	1,9	0,01	36
10	1:0,000	58	0,22	30

PUKMk apvalkalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris praktiškai nekinta, kai PVA ir APTES molinis santykis buvo nuo 1:0,05 iki 1:0,25 (3.29

lentelė, Nr. 1–4). Tačiau, PVA ir APTES moliniam santykiui esant 1:0,550 PUKMk apvalkalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris labai sumažėja (3.29 lentelė, Nr. 9). Manoma, kad PVA modifikuojant vis didesniu APTES kiekiu, vyksta tik karbamidinių grandinių susidarymas, nes daugiau hidroksigrupių yra blokuojama prisijungusio APTES. Susidariusios ilgos karbamidinės grandinės gali susisiūti tarpusavyje, sudarydamos uždaras akutes. Dominuojančių akučių plotis PUKMk apvalkale taip pat mažėja, kapsulių sintezei naudojant didesniu APTES kiekiu modifikuotą PVA. PUKMk, kurios gautos iš nemodifikuoto PVA, paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris yra žymiai didesni, o dominuojančių akučių plotis mažesnis, negu PUKMk, gautų iš modifikuoto PVA.

3.30 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingose temperatūrose APTES modifikuoto PVA ir HMDI, aktyvumo rezultatai (PVA modifikavimo sąlygos: pH =3,5, Ival.)

Nr.	PVA modifikavimo temperatūra (°C)	Paviršiaus plotas (m ² g ⁻¹)	Bendras akučių tūris (cm ³ g ⁻¹)	Dominuojančių akučių plotis (nm)
[PVA]:[APTES]=1:0,05				
1	40	26,1	0,10	61
2	50	24,0	0,12	60
3	60	21,1	0,11	61
4	70	22,9	0,10	47
5	80	26,8	0,07	74
[PVA]:[APTES]=1:0,25				
6	40	27,1	0,18	54
7	50	50,9	0,26	43
8	60	53,5	0,28	50
9	70	54,8	0,31	41
10	80	57,2	0,28	51
[PVA]:[APTES]=1:0,35				
11	40	11,4	0,07	26
12	50	42,5	0,34	56
13	60	49,0	0,26	53
14	70	42,3	0,20	41
15	80	38,3	0,19	41

Iš 3.30 lentelės duomenų matyti, kad, pakėlus PVA modifikavimo temperatūrą 10 °C (nuo 40 °C iki 50 °C), naudojant pradinius PVA ir APTES molinius santykius 1:0,25 ir 1:0,35, apvalkalo paviršiaus plotas ir akučių tūris ženkliai padidėja, toliau didinant modifikavimo temperatūrą, kinta nežymiai. Kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,05, BET tyrimo rezultatai

praktiškai nepriklausė nuo PVA modifikavimo temperatūros. Iš šių duomenų galime spręsti, kad, esant mažesniai APTES kiekiui, jis maksimaliai tvarkingai prisijungia prie PVA grandinės ir žemesnėje temperatūroje, todėl apvalkalo akytumas nepriklauso nuo PVA modifikavimo temperatūros. Esant didesniam APTES kiekiui, reikia aukštesnės temperatūros, kad jis galėtų prie PVA grandinės prisijungti tvarkingai. Dominuojančių akučių plotis kinta netolygiai PUKMk sintezei naudojant PVA modifikuotą skirtingoje temperatūroje.

3.31 lentelė

PUKMk, gautų iš skirtingą trukmę APTES modifikuoto PVA ir HMDI, akytumo rezultatai (PVA modifikavimo sąlygos: pH =3,5, 40 °C)

Nr.	PVA modifikavimo trukmė (val.)	Paviršiaus plotas (m ² g ⁻¹)	Bendras akučių tūris (cm ³ g ⁻¹)	Dominuojančių akučių plotis (nm)
[PVA]:[APTES]=1:0,05				
1	1	26,1	0,10	61
2	2	21,7	0,09	52
3	4	20,6	0,09	50
4	5	23,3	0,11	54
5	12	16,1	0,06	54
6	24	44,8	0,26	64
[PVA]:[APTES]=1:0,25				
7	1	27,1	0,18	54
8	2	19,3	0,08	66
9	4	47,7	0,25	52
10	5	43,7	0,21	49
11	12	51,5	0,31	48
12	24	54,3	0,30	58
[PVA]:[APTES]=1:0,35				
13	1	11,4	0,07	26
14	2	7,1	0,03	49
15	4	38,0	0,23	48
16	5	48,3	0,29	42
17	12	61,6	0,31	43
18	24	61,8	0,33	53

PUKMk paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris yra panašus, PVA modifikuojant 1–12 valandų, kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,05 (3.31 lentelė). Šiuo atveju paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris išauga, PVA modifikavimo trukmę pailginus iki 24 valandų. PUKMk apvalkalo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris didėja (nors ir netolygiai), ilginant PVA modifikavimo trukmę, kai PVA ir APTES moliniai santykiai buvo

1:0,25 ir 1:0,35. Manoma, kad, ilginant PVA modifikavimo trukmę, APTES molekulės jungiasi tarpusavyje, sudarydamos siloksano tinklą, todėl sumažėja hidroksigupių prieinamumas ir ilgėja susidariusios karbamidinės grandinės, kurios padidina PUKMk apvalkalo akytumą. Šiuo atveju dominuojančių akučių plotis kinta netolygiai.

Apibendrinant šio skyriaus rezultatus galima teigti, kad PUKMk apvalkalo akytumas priklauso nuo sintezei naudoto PVA modifikavimo sąlygų. Didinant APTES kiekį PVA modifikavimo mišinyje, PUKMk paviršiaus plotas, bendras akučių tūris ir dominuojančių akučių plotis mažėja. Tačiau PUKMk paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris didėja, jų sintezei naudojant PVA, modifikuotą aukštesnėje temperatūroje ir ilgesnę trukmę. Šiuo atveju dominuojančių akučių plotis kinta netolygiai.

3.4.5 MG imobilizavimo ir pasišalinimo iš PUKMk, susintetintų iš PVA/APTES ir HMDI, tyrimas

PUKMk, gautose iš PVA/APTES ir HMDI, buvo imobilizuota MG. Kaip ir anksčiau aprašytais atvejais, MG imobilizuota dviem būdais: po PUKMk sintezės ir kapsulių sintezės metu. MG imobilizuojant pirmuoju būdu, ji gali prisijungti prie PUKMk apvalkalo kovalentiškai arba fizikinės sorbcijos būdu. Imobilizuojant kapsulių sintezės metu, MG dar gali būti įkapsuliuojama (įterpiama) į PUKMk vidų.

Palyginus MG IE, priklausomai nuo PVA modifikavimo terpės pH (3.32 lentelė Nr. 1–5), matyti, kad didžiausias MG IE² (27 %) buvo naudojant PVA, modifikuotą APTES esant pH 3,0. IE¹ didesnis, kai PVA modifikuotas terpėse, kurių pH vertė didesnė nei 2,5. Šiais atvejais izocianatograpių kiekis ir dominuojančių akučių plotis buvo panašus, todėl manoma, kad MG IE lėmė PUKMk apvalkalo struktūra, kuri priklausė nuo APTES išsidėstymo modifikuotoje PVA grandinėje. Lyginant MG IE kapsulėse iš PVA, modifikuoto skirtingu APTES kiekiu (3.32 lentelė, Nr. 6–13), matyti, kad didžiausias IE² (28 %) buvo, kai [PVA]:[APTES] = 1:0,350. MG IE¹ kinta netolygiai, tačiau pastebimas šio toks mažėjimas, PVA modifikuojant didesniu APTES kiekiu. Manoma, kad šiuo atveju MG buvo sunkiau sorbuotis PUKMk paviršiuje ar akučių viduje, nes PUKMk paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris mažėjo. Beveik visais atvejais MG IE² buvo didesnis už MG IE¹, kadangi šis imobilizavimo būdas mažiau priklauso nuo PUKMk paviršiaus ploto, akučių tūrio bei jų pločio.

MG imobilizavimo PUKMk, gautų iš skirtingose terpės pH ir skirtingu APTES kiekiu modifikuoto PVA ir HMDI, rezultatai

Nr.	PVA modifikavimo sąlygos		MG IE ¹ (%)	MG IE ² (%)
	pH	[PVA]:[APTES]		
1	2,0	1:0,050	12 ± 0,6	19 ± 1,0
2	2,5	1:0,050	10 ± 0,5	20 ± 1,4
3	3,0	1:0,050	21 ± 1,1	27 ± 1,4
4	3,5	1:0,050	22 ± 1,0	15 ± 0,9
5	4,0	1:0,050	21 ± 1,0	21 ± 1,1
6	3,5	1:0,075	12 ± 0,6	22 ± 1,1
7	3,5	1:0,100	18 ± 1,0	24 ± 1,2
8	3,5	1:0,250	19 ± 1,0	16 ± 0,8
9	3,5	1:0,300	17 ± 0,9	17 ± 0,9
10	3,5	1:0,350	18 ± 0,9	28 ± 1,4
11	3,5	1:0,400	18 ± 0,9	23 ± 1,2
12	3,5	1:0,500	17 ± 0,8	18 ± 0,9
13	3,5	1:0,550	10 ± 0,6	19 ± 1,0

IE¹ MG imobilizavus po PUKMk sintezės

IE² MG imobilizavus PUKMk sintezės metu

Didinant PVA modifikavimo temperatūrą nuo 40 iki 80 °C, MG IE kinta netolygiai, nepriklausomai nuo MG imobilizavimo būdo ar PVA ir APTES molinio santykio (3.33 lentelė). Didžiausi MG IE¹ yra ribinėse PVA modifikavimo temperatūrose (40 ir 80 °C), kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,05 ir 1:0,25. Šiais atvejais dominuojančių akučių plotis buvo didžiausias (3.30 lentelė), todėl MG buvo lengviau sorbuotis į PUKMk apvalkalo vidų. MG IE¹ mažėja, didinant PVA modifikavimo temperatūrą iki 60 °C, bet, dar padidinus temperatūrą, IE¹ šiek tiek padidėja, kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,35. Priklausomai nuo PVA ir APTES molinio santykio, didžiausi MG IE² buvo, kai PVA modifikuotas: 80, 60 ir 40 °C temperatūroje, o [PVA]:[APTES] atitinkamai buvo 1:0,05, 1:0,25 ir 1:0,35.

Keičiant PVA modifikavimo trukmę, MG IE svyruoja 9–25 % ribose (3.33 lentelė). Galima pastebėti, kad IE¹ mažai priklauso nuo PVA modifikavimo trukmės. Didžiausi IE¹ yra PVA modifikuojant 1 val., kai [PVA]:[APTES] buvo 1:0,05 ir 1:0,35, arba 12 val., kai [PVA]:[APTES] = 1:0,25. MG IE² beveik visais atvejais yra didesnis už MG IE¹. Tai ypatingai ryškiai matyti, kai PVA modifikuotas mažu APTES kiekiu. Didžiausi IE² yra PVA

modifikuojant 12, 24 ir 1 val., kai atitinkamai PVA ir APTES moliniai santykiai buvo 1:0,05, 1:0,25 ir 1:0,35.

3.33 lentelė

MG imobilizavimo PUKMk, gautų iš skirtingose temperatūrose ir skirtingą trukmę APTES modifikuoto PVA ir HMDI, rezultatai

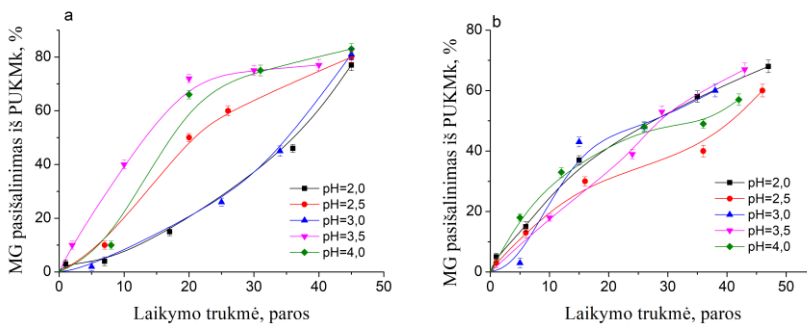
PVA modifikavimo sąlygos	MG IE ¹ (%)	MG IE ² (%)	MG IE ¹ (%)	MG IE ² (%)	MG IE ¹ (%)	MG IE ² (%)	
T (°C)	t (val.)	PVA ir APTES molinis santykis					
		1:0,05		1:0,25		1:0,35	
40	1	22 ± 1,1	15 ± 0,8	19 ± 1,0	16 ± 0,8	18 ± 0,9	28 ± 1,4
50	1	13 ± 0,7	13 ± 0,7	15 ± 0,8	18 ± 0,9	16 ± 0,8	25 ± 1,3
60	1	14 ± 0,7	17 ± 0,9	12 ± 0,6	20 ± 1,0	10 ± 0,5	11 ± 0,6
70	1	15 ± 0,8	14 ± 0,7	12 ± 0,6	18 ± 0,9	12 ± 0,6	11 ± 0,6
80	1	25 ± 1,3	20 ± 1,0	18 ± 0,9	17 ± 0,9	15 ± 0,8	10 ± 0,5
40	2	10 ± 0,5	24 ± 1,2	17 ± 0,9	18 ± 0,9	16 ± 0,8	16 ± 0,8
40	4	11 ± 0,5	16 ± 0,9	15 ± 0,8	20 ± 1,0	12 ± 0,6	18 ± 0,9
40	5	11 ± 0,6	17 ± 0,9	17 ± 0,9	18 ± 0,9	15 ± 0,7	13 ± 0,6
40	12	10 ± 0,5	25 ± 1,3	21 ± 1,0	17 ± 0,8	12 ± 0,7	16 ± 0,8
40	24	11 ± 0,5	9 ± 0,5	14 ± 0,7	22 ± 1,1	17 ± 1,0	17 ± 0,9

IE¹ MG imobilizavus po PUKMk sintezės

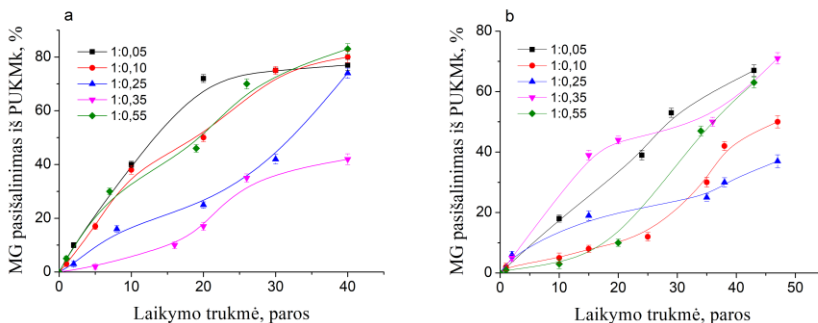
IE² MG imobilizavus PUKMk sintezės metu

Kapsulėse, kurios gautos iš nemodifikuoto PVA ir HMDI, MG IE¹ buvo 21 %, o IE² – 27 % (3.20 pav.). Palyginus MG IE su šiame skyriuje pateiktomis IE vertėmis, galima daryti išvadą, kad modifikuoto PVA naudojimas PUKMk sintezėje nepadidino MG imobilizavimo galimybių.

Didžioji dalis MG, imobilizuotos PUKMk iš PVA, modifikuoto skirtingose pH terpėse, pasišalina per 15 parų, o toliau MG pasišalinimas sulėtėja. Po 45 parų MG likutis kapsulėse praktiškai susivienodina, nepriklausomai nuo PVA modifikavimo terpės pH (3.31 pav.) ir lieka 17–23 % (MG imobilizuota po PUKMk sintezės) arba 32–43 % (MG imobilizuota PUKMk sintezės metu) imobilizuotos MG. Mažiausiai MG, imobilizuotos po PUKMk sintezės, pasišalina iš PUKMk, kurios gautos, PVA modifikavus pH = 2,0. Šiuo atveju buvo likę daugiausiai laisvų izocianatogrūpių, prie kurių MG galėjo prisijungti kovalentiškai (3.21 lentelė). Mažiausiai MG, imobilizuotos kapsulių sintezės metu, pasišalina iš PUKMk, kurios gautos, PVA modifikuojant pH 2,5. Šiuo atveju dominuojančių akučių plotis buvo mažiausias (3.28 lentelė), todėl MG iš kapsulių vidinės ertmės pasišalinti yra sunkiau.



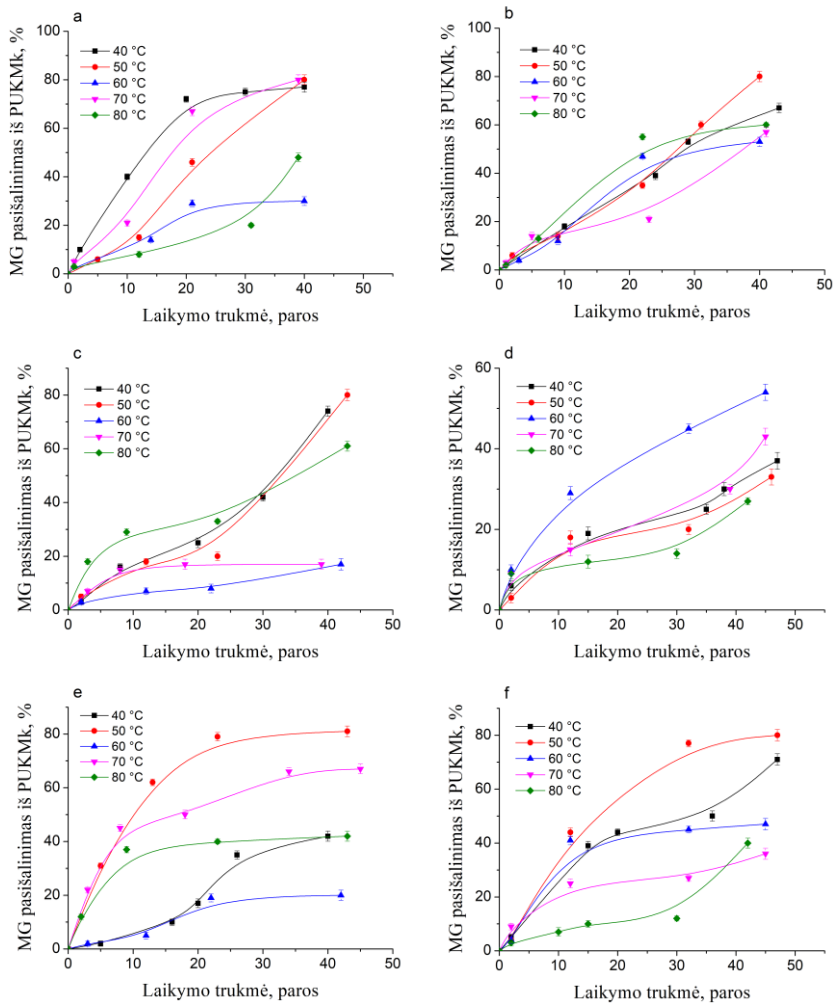
3.31 pav. MG pasišalinimo iš PUKMk, kurios gautos iš skirtingų pH verčių terpėse modifikuoto PVA ir HMDI, priklausomybė nuo laikymo trukmės: a – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, b – MG imobilizuota kapsulių sintezės metu.



3.32 pav. MG pasišalinimo iš PUKMk, kurios gautos iš PVA, modifikuoto skirtingu APTES kiekiu, ir HMDI, priklausomybė nuo laikymo trukmės: a – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, b – MG imobilizuota kapsulių sintezės metu.

MG pasišalinimas iš PUKMk, kurios sintetintos iš skirtingu APTES kiekiu modifikuoto PVA, pateiktas 3.32 paveiksle. MG iš PUKMk šalinasi palaipsniui, nepriklausomai nuo to koku būdu ji buvo imobilizuota. MG, imobilizuota po PUKMk sintezės (3.32 pav., a), lėčiausiai šalinosi tada, kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,35. Po 40 parų pasišalino tik 42 % imobilizuotos MG. Manoma, kad šiuo atveju susidarė palankesnės sąlygos daugiau MG imobilizuotis kovalentiškai. Kitais atvejais po 40 parų pasišalino panašus kiekis (74–83 %) imobilizuotos MG. MG, imobilizuota PUKMk sintezės metu, yra stabilesnė, kadangi po 43–47 parų pasišalina 37–71 %

imobilizuotos MG (3.32 pav., b). Lėčiausiai MG šalinasi iš PUKMk, kurios gautos, kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,25. Tačiau MG IE² šiuo atveju buvo mažiausias (16 % (3.32 lentelė)), todėl po 47 parų liko panašus kiekis imobilizuotos MG, kaip ir kitose kapsulėse.

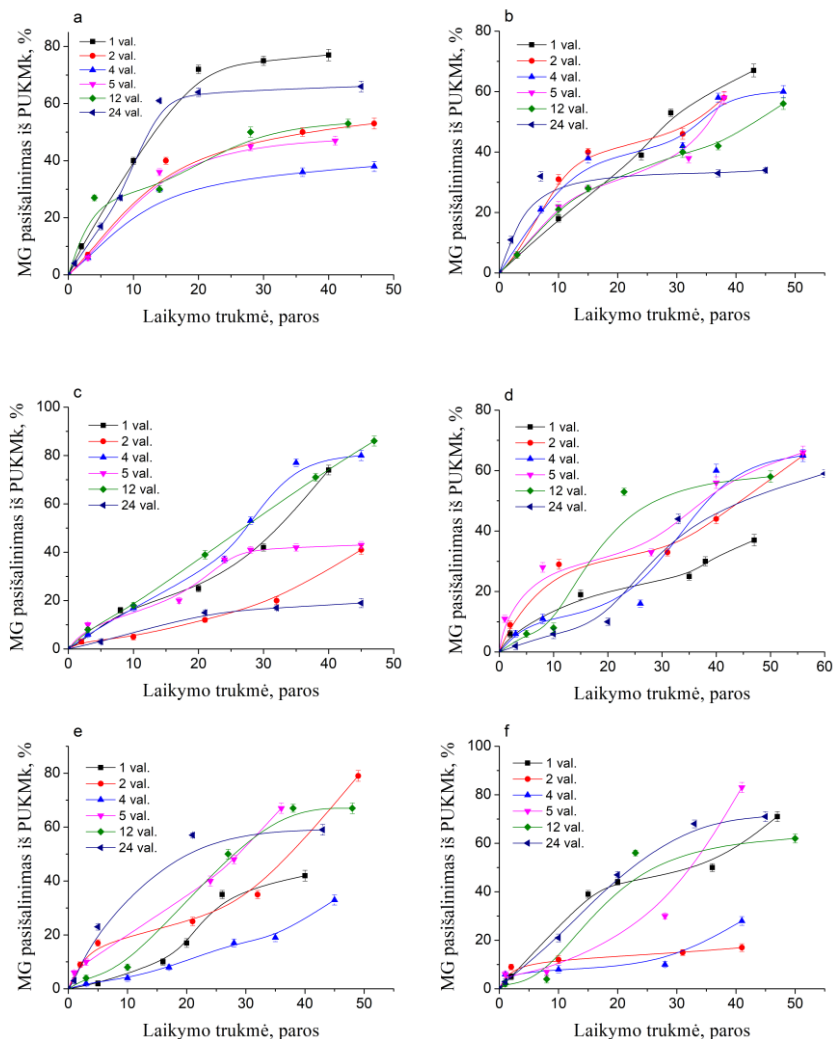


3.33 pav. MG pasišalinimo iš PUKMk, kurios gautos iš PVA, modifikuoto skirtingose temperatūrose, ir HMDI, priklausomybė nuo laikymo trukmės: a, c, e – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, b, d, f – MG imobilizuota kapsulių sintezės metu; a ir b – [PVA]/[APTES] = 1:0,05, c ir d – [PVA]/[APTES] = 1:0,25, e ir f – [PVA]/[APTES] = 1:0,35.

Lėtesnis MG, imobilizuotos po PUKMk sintezės, pasišalinimas yra iš PUKMk, kurių sintezei naudotas PVA, modifikuotas 60 °C ir aukštesnėje temperatūroje (3.33 pav., a, c, e). Manoma, kad šiose PUKMk MG stabilumas didesnis, nes buvo likę daugiau laisvų izocianatogrūpių (3.23 lentelė), todėl vyravo MG kovalentinis prisijungimas prie PUKMk apvalkalo. Šiuo atveju po 40–42 parų iš PUKMk pasišalino tik: 30 %, 17 % ir 20 % imobilizuotos MG, kai atitinkamai [PVA]:[APTES] molinis santykis buvo 1:0,05, 1:0,25 ir 1:0,35, o PVA modifikavimo temperatūra – 60 °C. Lėtesnis MG, imobilizuotos PUKMk sintezės metu, pasišalinimas iš kapsulių taip pat buvo, kai naudotas PVA, modifikuotas aukštesnėse temperatūrose, t. y. 60 °C, esant [PVA]:[APTES] = 1:0,05, 70 °C, esant [PVA]:[APTES] = 1:0,35, ir 80 °C, esant [PVA]:[APTES] = 1:0,25 (3.33 pav., b, d, f.). Greičiausiai MG pasišalina (beveik visais atvejais) iš PUKMk, kurioms gauti naudotas PVA, modifikuotas 50 °C temperatūroje, nepriklausomai nuo MG imobilizavimo būdo. Pastebėta, kad beveik visais atvejais MG pasišalinimas iš kapsulių vyksta pakankamai staigiai, o po 10 parų sulėtėja, tačiau nenusistovi, todėl nebūtų galima išskirti stipriai išreikšto staigaus ir lėto MG pasišalinimo etapų.

MG, imobilizuotos PUKMk, kurios sintetintos iš PVA, modifikuoto APTES skirtingą trukmę, kreivės pateiktos 3.34 paveiksle. Lėčiausiai MG, imobilizuota po PUKMk sintezės, šalinasi iš kapsulių, kurios gautos iš PVA, modifikuoto APTES 4 val ([PVA]:[APTES] = 1:0,05 arba 1:0,35) ir 24 val, ([PVA]:[APTES] = 1:0,25). Atitinkamai po 45–47 parų pasišalina 38 % imobilizuotos MG ([PVA]:[APTES] = 1:0,05), 19 % MG ([PVA]:[APTES] = 1:0,25) ir 33 % MG ([PVA]:[APTES] = 1:0,35). MG, imobilizuotos PUKMk sintezės metu, pasišalinimas iš PUKMk priklauso ne tik nuo PVA modifikavimo trukmės, bet taip pat ir nuo PVA ir APTES molinio santykio. Lėčiausiai MG šalinasi iš PUKMk, kai naudotas PVA, modifikuotas APTES 24 val. ([PVA]:[APTES] = 1:0,05), 1 val. ([PVA]:[APTES] = 1:0,25), ir 2 val. ([PVA]:[APTES] = 1:0,35). Atitinkamai po 41–47 parų pasišalina 34 %, 37 % ir 17 % imobilizuotos MG. Beveik visais šiais išvardintais atvejais, nepriklausomai nuo MG imobilizavimo būdo, MG IE buvo mažiausi (3.33 lentelė). Kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,05, didžioji dalis MG, imobilizuotos po kapsulių sintezės, iš PUKMk pasišalina per 15 parų, o po to lieka stabili kapsulėse visą stebėjimo laikotarpį (3.34 pav., a). Kai PVA ir APTES molinis santykis buvo 1:0,25 arba 1:0,35, MG praktiškai visais atvejais šalinosi visą stebėjimo laikotarpį (3.34 pav., c ir e). MG, imobilizuotos PUKMk sintezės metu, pasišalinimas iš PUKMk taip pat vyksta visą stebėjimo laikotarpį, tik dviem atvejais, kai PVA modifikuotas 24 ir 2

val., o PVA ir APTES molinis santykis atitinkamai buvo 1:0,05 ir 1:0,35, MG pasišalina per pirmas kelias paras, o toliau lieka stabili (3.34 pav., b, d, f).



3.34 pav. MG pasišalinimo iš PUKMk, kurios gautos iš PVA, modifikuoto skirtingą trukmę, ir HMDI, priklausomybė nuo laikymo trukmės: a, c, e – MG imobilizuota po PUKMk sintezės, b, d, f – MG imobilizuota kapsulių sintezės metu; a ir b – $[PVA]/[APTES] = 1:0,05$, c ir d – $[PVA]/[APTES] = 1:0,25$, e ir f – $[PVA]/[APTES] = 1:0,35$.

Apibendrinant MG imobilizavimo PUKMk, kurios gautos naudojant PVA/APTES, rezultatus, galima teigti, kad MG IE didėja, PUKMk sintezei

naudojant PVA, modifikuotą didesniame pH. PUKMk sintezei naudojant PVA, modifikuotą skirtingu APTES kiekiu, didžiausi MG IE¹ (22 %) ir IE² (28 %) buvo, kai [PVA]:[APTES] = 1:0,05 ir 1:0,350. MG IE kinta netolygiai, PUKMk sintezei naudojant PVA, modifikuotą skirtingose temperatūrose ir skirtingą trukmę. Daugeliu atvejų MG IE yra didesni, kai fermentas imobilizuotas kapsulių sintezės metu.

Tiriam MG pasiūalinimo iš PUKMk nuo PVA modifikavimo temperatūros priklausomybes, nustatyta, kad lėčiausiai MG šalinasi iš PUKMk, kurių sintezei naudotas PVA, modifikuotas 60 °C ir aukštesnėje temperatūroje. Keičiant PVA modifikavimo trukmę, nustatyta, kad stabiliausia MG buvo kapsulėse, gautose iš 2 val. modifikuoto PVA, kai [PVA]:[APTES] buvo 1:0,35. Daugeliu atvejų didžioji dalis MG pasiūalina per pirmas 15–20 parų, o toliau jos pasiūalinimas sulėtėja arba visai sustoja. Be to, visais atvejais MG pilnai (100 %) nepasiūalino iš PUKMk per visą stebėjimo laikotarpį.

Apibendrinant 3.4 skyrių galima teigti, kad PUKMk buvo sėkmingai susintetintos iš APTES modifikuoto PVA ir HMDI. Kapsulių apvalkalo išėiga bei cheminė sudėtis priklauso nuo naudoto PVA modifikavimo sąlygų. Termogravimetrinės analizės metu nustatyta, kad PUKMk, gautos iš modifikuoto PVA ir HMDI, skyla dviem stadijomis. PUKMk terminis stabilumas didėja, kapsulių sintezei naudojant PVA, modifikuotą aukštesnėje temperatūroje, ilgesnę trukmę arba didesniu APTES kiekiu.

Didinant PVA modifikavimo temperatūrą ir ilginant modifikavimo trukmę, dėl tvarkingesnės PUKMk apvalkalo struktūros jo paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris didėja. Keičiant PVA ir APTES molinį santykį nuo 1:0,25 iki 1:0,55, PUKMk paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris mažėja.

Didžiausias MG IE¹ (25 %) buvo, kai PVA modifikuotas: 80 °C, 1 val. ir [PVA]:[APTES] = 1:0,05, IE² (28 %), kai PVA modifikuotas: 40 °C, 1 val. ir [PVA]:[APTES] = 1:0,35. Daugeliu atvejų MG IE yra didesni, ją imobilizuojant kapsulių sintezės metu.

Mažiausiai MG, imobilizuotos PUKMk sintezės metu arba po jų sintezės, pasiūalina iš kapsulių, kurios gautos iš PVA, modifikuoto atitinkamai: 2 val., 40 °C, [PVA]:[APTES] = 1:0,35 arba 1 val., 60 bei 70 °C, [PVA]:[APTES] = 1:0,25. Šiais atvejais pasiūalina 17 % imobilizuotos MG.

Palyginus MG IE kapsulėse, gautose iš modifikuoto ir nmodifikuoto PVA bei HMDI, galima daryti išvadą, kad PVA modifikavimas nepadidino MG IE, tačiau MG daugeliu atvejų buvo stabilesnė, t. y. lėčiau šalinosi iš PUKMk, kurios gautos iš modifikuoto PVA.

IŠVADOS

1. Naudojant atvirkštinės emulsijos metodą, susintetintos poliuretankarbamidinės mikrokapsulės (PUKMk) iš poliviniloalkoholio (PVA) ir įvairių diizocianatų (DI) – 1,6-heksametilendiizocianato (HMDI), 4,4'-difenilmetandiizocianato (MDI) arba 2,4-toluendiizocianato (TDI), o taip pat DI ir įvairių diaminų (DA) – etandiamino (EDA), propandiamino (PDA) arba butandiamino (BDA). PUKMk apvalkalo išeiga yra didžiausia, sintezei naudojant PVA ir MDI. Ilginant PUKMk sintezės trukmę bei keliant temperatūrą, PUKMk apvalkalo išeiga didėja, o izocianatograpių kiekis mažėja. PUKMk apvalkalo išeiga didėja, naudojant didesnius DA kiekius ir DA dedant vėliau negu DI.
2. Pirmą kartą susintetintos PUKMk iš 3-aminopropiltrietoksisilano (APTES) modifikuoto PVA (PVA/APTES) ir HMDI. Didinant PVA modifikavimo temperatūrą, trukmę, pH bei APTES kiekį modifikavimo mišinyje, PUKMk išeiga didėja. Didinant APTES kiekį reakcijos mišinyje, didėja silicio kiekis PUKMk apvalkale.
3. PUKMk apvalkalo struktūra yra tinklinė. Jame yra hidroksigrapių, uretaninių grandžių ir įvairaus ilgio polikarbamido grandinių, kurios yra sudariusios vandenilinius ryšius. Kapsulių sintezei naudojant PVA, DI ir DA, susidaro PUKMk, turinčios daugiau vandenilniais ryšiais stabilizuotų karbamidinių grandinių, negu PUKMk, gautos iš PVA ir DI. PUKMk apvalkalas, nepriklausomai nuo sintezės sąlygų, skyla dviem stadijomis. Pirmojoje stadijoje iš pradžių skyla uretaniniai ir trumpi karbamidiniai ryšiai, po to – vandenilniais ryšiais stabilizuotos ilgesnės polikarbamidinės grandinės. Antrojoje stadijoje – polieno likučiai.
4. PUKMk apvalkalo akutės yra plyšinės formos, išskyrus iš PVA ir TDI gautas kapsules, čia akutės – cilindrinės. Keliant PUKMk sintezės temperatūrą, paviršiaus plotas ir bendras akučių tūris didėja, o ilginant sintezės trukmę – mažėja, be to, siaurėja akučių pločio pasiskirstymas. PUKMk paviršiaus plotas yra didžiausias, sintezei naudojant PVA ir TDI (iki $176,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mažesnis – PVA ir MDI (iki $162,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), o mažiausiais – PVA ir HMDI (iki $77,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Mažiausias dominuojančių akučių dydis yra PUKMk sintezei naudojant PVA ir TDI (4–9 nm), o didžiausias – PVA ir HMDI (30–41 nm). PUKMk sintezei naudojant HMDI arba TDI ir pridėjus DA, apvalkalo paviršiaus plotas ir akučių tūris sumažėja, o sintezei naudojant MDI ir DA – padidėja. PUKMk sintezei naudojant

PVA/APTES ir HMDI, kapsulių paviršiaus plotas sumažėja, o dominuojančių akučių plotis padidėja. Daugeliu atvejų PUKMk akučių dydis yra tinkamas fermentams imobilizuoti sorbcijos būdu.

5. Maltogeninė α -amilazė (MG) imobilizuota PUKMk kovalentiniu ir fizikinės sorbcijos būdu bei įterpta PUKMk apvalkale kapsulių sintezės metu arba po jos. Imobilizavimo efektyvumas (IE) yra didžiausias, kai MG imobilizuota kapsulių sintezės metu, sintezę vykdant iš PVA ir TDI (80 %), o mažiausias – iš PVA ir HMDI (27 %). Ilginant PUKMk sintezės trukmę ir keliant temperatūrą, IE mažėja. Didėjant DA kiekiui reakcijos mišinyje, daugeliu atvejų didėja IE, tačiau DA įvedimas į reakcijos mišinį IE padidino tik kapsulių sintezei naudojant HMDI, o naudojant MDI arba TDI – sumažino. PUKMk sintezei naudojant APTES modifikuotą PVA, MG imobilizavimo efektyvumas nepadidėjo.
6. MG pasišalinimas iš PUKMk priklauso nuo sintezei naudoto DI. Naudojant HMDI arba MDI, MG pasišalina dviem stadijomis – pirmiausiai greitai, o po to – lėtai. Naudojant TDI, MG pasišalinimas yra tolygus ir kontroliuojamas. Lėčiausiai arba ribotai MG pasišalina iš kapsulių, kurių sintezei naudotas HMDI, o greičiausiai – TDI. MG stabilumas kapsulėse padidėja, PUKMk sintezei naudojant DA arba PVA/APTES. Po 30 parų mažiausiai (11 %) imobilizuotos MG pasišalina iš PUKMk, kurios gautos iš PVA, HMDI ir PDA ([PVA]:[PDA] = 1:1).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. N. Agnihotri, R. Mishra, C. Goda, M. Arora, Microencapsulation – A Novel Approach in Drug Delivery: A Review. *Indo Glob. J. Pharm. Sci.* 2012, 2(1), 1–20.
2. M. Alagusundaram, M. S. Chetty, K. Umashankari, A. V. Badarinath, C. Lavanya, S. Ramkanth, Microspheres as a Novel drug delivery system – A review. *Int J Chem. Tech.* 2009, 1 (2), 526–534.
3. L. V. Allen, N. G. Popovich, H. C. Ansel. *Pharmaceutical Dosage Forms and Drug Delivery Systems*. Delhi, India: BI Publication. 2005, 8.
4. W. Yin, Development of novel microencapsulation processes, requirements for the degree Doctor of Philosophy. Rochester, New York: University of Rochester, 2009, 131.
5. N. J. Zuidam, V. A. Nedovic, *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*. Springer, Dordrecht, 2010.
6. R. Dubey, T. C. Shami, K. U. B. Rao, Microencapsulation Technology and Applications. *Defence Sci. J.* 2009, 59 (1), 82–95.
7. S. S. Jyothi, A. Seethadevi, K. S. Prabha, P. Muthuprasanna, P. Pavitra, Microencapsulation: a review. *Int. J. Pharm. Bio Sci.* 2012, 3, 509–531.
8. J. Burgain, C. Gaiani, M. Linder, J. Scher, Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. *J. Food Eng.* 2011, 104, 467–483.
9. K. Sultana, G. Godward, N. Reynolds, R. Arumugaswamy, P. Peiris, K. Kailasapathy, Encapsulation of probiotic bacteria with alginate–starch and evaluation of survival in simulated gastrointestinal conditions and in yoghurt. *Int. J. Food Microbiol.* 2000, 62, 47–55.
10. M. Chavarri, I. Maranon, R. Ares, F. C. Ibanez, F. Marzo, M. C. Villaran, Microencapsulation of a probiotic and prebiotic in alginate-chitosan capsules improves survival in simulated gastrointestinal conditions. *Int. J. Food Microbiol.* 2010, 142, 185–189.
11. F. Nazzaro, P. Orlando, F. Fratianni, R. Coppola, Microencapsulation in food science and biotechnology. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2012, 23, 182–186.
12. V. Chandramouli, K. Kailasapathy, P. Peiris, M. Jones, An improved method of microencapsulation and its evaluation to protect

- Lactobacillus spp. in simulated gastric conditions. *J. Microbiol. Methods*. 2004, 56, 27–35.
13. S. Q. Condori, M. D. A. Saldaña, F. Temelli, Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. *LWT Food Sci. Technol.* 2011, 44, 1880–1887.
 14. N. Wilson, N. P. Shah, Microencapsulation of Vitamins. *ASEAN Food Journal*. 2007, 14 (1), 1–14.
 15. K. Bouchemal, S. Briançon, E. Perrier, H. Fessi, I. Bonnet, N. Zydowicz, Synthesis and characterization of polyurethane and poly(ether urethane) nanocapsules using a new technique of interfacial polycondensation combined to spontaneous emulsification. *Int. J. Pharm.* 2004, 269, 89–100.
 16. F. Gaudin, N. Sintes-Zydowicz, Core-shell biocompatible polyurethane nanocapsules obtained by interfacial step polymerisation in miniemulsion. *Colloids Surf., A*. 2008, 331, 133–142.
 17. G. Huysmans, A. Ranquin, L. Wyns, J. Steyaert, van P. Gelder, Encapsulation of therapeutic nucleoside hydrolase in functionalised nanocapsules. *J. Control. Release*. 2005, 102, 171–179.
 18. P. L. Lam, S. H. Kok, Y. W. Ho, R. S. Wong, G. Y. Cheng, C. H. Cheng, K. H. Lam, R. Gambari, K. K. Lee, C. H. Chui, A novel green gelatin–agar microencapsulation system with *P. urinaria* as an improved anti-*A. niger* model. *Carbohydr Polym.* 2013, 92, 877–880.
 19. N. Tsuda, T. Ohtsubo, M. Fuji, Preparation of self-bursting microcapsules by interfacial polymerization. *Adv. Powder Technol.* 2012, 23, 724–730.
 20. E. Jabbari, Characterization of microcapsules prepared by interfacial polycondensation of methylene bis(phenyl isocyanate) with hexamethylene diamine. *Iran. Polym. J.* 2001, 10, 33–43.
 21. G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, D. F. Woods, B. Chiou, W. J. Orts, S. H. Imam, Encapsulation of plant oils in porous starch microspheres. *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 4180–4184.
 22. N. Azizi, N. Ladhari, M. Majdoub. Elaboration and Characterization of Polyurethane-based Microcapsules: Application in Textile. *Asian Journal of Textile*. 2011, 1 (3), 130–137.
 23. N. Azizi, Y. Chevalier, M. Majdoub, Isosorbide-based microcapsules for cosmeo-textiles. *Ind. Crops Prod.* 2014, 52, 150–157

24. B.Voncina, O.Kreft, V.Kokol, W.T.Chen, Encapsulation of rosemary oil in ethylcellulose microcapsules. *Textile and Polymer Journal*. 2009, 1, 13–19.
25. J. S. Cho, A. Kwon, C. G. Cho, Microencapsulation of octadecane as a phase- change material by interfacial polymerization in an emulsion system. *Colloid Polym. Sci.* 2002, 280, 260–266.
26. H. Zhang, X. Wang. Synthesis and properties of microencapsulated n-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2009, 93, 1366–1376.
27. C. Liang, X. Lingling, S. Hongbo, Z. Zhibin, Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system. *Energy Conver. Manage.* 2009, 50, 723–729.
28. S. Lone, H. M. Lee, G. M. Kim, W.-G. Koh, I. W. Cheong, Facile and highly efficient microencapsulation of a phase change material using tubular microfluidics. *Colloids Surf., A*. 2013, 422, 61–67.
29. T. Nesterova, K. D. Johansen, L. T. Pedersen, S. Kiil, Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation, and exposure testing. *Progr. Org. Coat.* 2012, 75, 309–318.
30. D.Sondari, A. A. Septevani, A. Randy, E. Triwulandari, Polyurethane microcapsule with glycerol as the polyol component for encapsulated self healing agent. *Int. J. Eng. Tech.* 2010, 2 (6), 466–471.
31. B. D. Credico, M. Levi, S. Turri, An efficient method for the output of new self-repairing materials through a reactive isocyanate encapsulatio. *Eur.Polym. J.* 2013, 49, 2467–2476.
32. B. K. Green, Oil-containing microscopic capsules and method of making them. 1957, US patent US 2800458A.
33. A. Jamekhorshid, S. M. Sadrameli, M. Farid, A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2014, 31, 531–542.
34. Z. Fang, B. Bhandari, Encapsulation of polyphenols - a review, *Trends Food Sci. Technol.* 2010, 21, 510–523.
35. N. V. N. Jyothi, P. M. Prasanna, S. N. Sakarkar, K. S. Prabha, P. S. Ramaiah, G. Y. Srawan, Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *J. Microencapsulation.* 2010, 27 (3), 187–197.

36. A. Madene, M. Jacquot, J. Scher, S. Desobry, Flavour encapsulation and controlled release – a review. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2006, 41, 1–21.
37. C. Thies. Micoencapsulation. Encyclopedia of Polymer Science and Technology (H. F. Mark). John Wiley & Sons. 2004 .
38. R. Arshady, Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: a methodological survey. *Colloid. Polym. Sci.* 1992, 270, 717–732.
39. J. Uhlemann, B. Schleifenbaum, H. J. Bertram, Flavor encapsulation technologies: an overview including recent developments. *Perfumer and Flavorist.* 2002, 27, 52–61.
40. J. P. Rao, K. E. Geckeler, Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 887–913.
41. V Suganya, V Anuradha, Microencapsulation and nanoencapsulation: A Review. *Int. J. Pharm. Clin. Res.*. 2017, 9 (3), 233–239.
42. J. R. R. Souza, J. P. A. Feitosa, N. M. P. S. Ricardo, M. T. S. Trevisan, H. C. B. Paula, C. M. Ulrich, R. W. Owen, Spray-drying encapsulation of mangiferin using natural polymers. *Food Hydrocolloids.* 2013, 33, 10–18.
43. Y. Wu, L. Zou, J. Mao, J. Huang, S. Liu, Stability and encapsulation efficiency of sulforaphane microencapsulated by spray drying. *Carbohydr. Polym.* 2014, 102, 497– 503.
44. L. W. Chan, E. S. K. Tang, P. W. S. Heng, Comparative study of the fluid dynamics of bottom spray fluid bed coaters. *AAPS PharmSciTech.* 2006, 7 (2), 45–53.
45. H. Liu, M. Z. Yates, Development of a Carbon Dioxide-Based Microencapsulation Technique for Aqueous and Ethanol-Based Latexes. *Langmuir.* 2002, 18, 6066–6070.
46. P. Chambon, E. Cloutet, H. Cramail, Synthesis of Core–Shell Polyurethane–Poly(dimethylsiloxane) Particles in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules.* 2004, 37, 5856–5859.
47. D. E. Wurster, Air-suspension technique of coating drug particles. A preliminary report. *J. Am. Pharm. Assoc.* 1959, 48, 451–454.
48. S. R. L. Werner, J. R. Jones, A. H. J. Paterson, R. H. Archer, D. L. Pearce, Air-suspension particle coating in the food industry: part I – state of the art. *Powder. Technol.* 2007, 171, 25–33.
49. S. Y. Cheng, C. W. M. Yuen, C. W. Kan, K. K. L. Cheuk, Development of cosmetic textiles using microencapsulation technology. *Res. J. Text. Apparel.* 2008, 12, 41–51.

50. A. Nesterenko, I. Alric, F. Silvestre, V. Durrieu, Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness. *In. Crops. Prod.* 2013, 42, 469–479.
51. C.Y. Zhao, G.H. Zhang, Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs):Fabrication, characterization and applications. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2011, 15, 3813–3832.
52. E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *J.Microencapsul.* 2003, 20, 719–730.
53. S. Gouin, Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends Food Sci. Technol.* 2004, 15, 330–347.
54. H. Podbielska, A. U. Jarza. Sol-gel technology for biomedical engineering. *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.* 2005, 53 (3), 261–271.
55. K. Landfester, A. Musyanovych, V. Mailänder, From Polymeric Particles to Multifunctional Nanocapsules for Biomedical Applications Using the Miniemulsion Process. *Highlight, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 493–515.
56. Y. Yeo, K. Park, Control of encapsulation efficiency and initial burst in polymeric microparticle systems. *Arch. Pharm. Res.* 2004, 27, 1–12.
57. R. C. Mehta, B.C. Thanoo, P. P. Deluca, Peptide containing microspheres from low molecular weight and hydrophilic poly(d,-lactide-co-glycolide). *J. Controlled Release.* 1996, 41, 249–257.
58. P. Johansen, Y. Men, R.e Audran, G. Corradin, H. P. Merkle, B. Gander, Improving stability and release kinetics of microencapsulated tetanus toxoid by co-encapsulation of additives. *Pharm. Res.* 1998, 15, 1103–1110.
59. E. Walter , D. Dreher , M. Kok , L. Thiele , S. G. Kiama , P. Gehr , H. P. Merkle, Hydrophilic poly(DL-lactide-co-glycolide) microspheres for the delivery of DNA to human-derived macrophages and dendritic cells. *J. Controlled Release.* 2001, 76, 149–168.
60. T. G. Park , H. Y. Lee, Y. S. Nam, A new preparation method for protein loaded poly(D,L-lactic-coglycolic acid) microspheres and protein release mechanism study. *J. Controlled Release.* 1998, 55, 181–191.
61. X. Fu, Q. Ping, Y. Gao, Effects of formulation factors on encapsulation efficiency and release behaviour in vitro of huperzine A-PLGA microspheres, *J Microencapsulation.* 2005, 22 (7), 705–14.

62. S. Fredenberg, M. Wahlgren, M. Reslow, A. Axelsson. The mechanisms of drug release in poly(lactic-co-glycolic acid)-based drug delivery systems—A review. *Int. J. Pharm.* 2011, 415, 34–52.
63. A. K. Gupta, B. K. Dey, Microencapsulation for controlled drug delivery: a comprehensive review. *Sunsari Tech. Coll. J.* 2012, 1 (1), 48–54.
64. K. Ankit, S. P. Kumar, B. Arunabha, Microencapsulation as a novel drug delivery system. *Int. Pharmaceutica Scientia.* 2011, 1, 1–7.
65. D. K. Mishra, A. K. Jain, P. K. Jain, A review on various techniques of microencapsulation. *Int. J. Pharm. Chem. Sci.* 2013, 2 (2), 962–977
66. J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj, Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.* 2016, 6, 114453–114482 .
67. R. B. Seymour, G. B. Kauffman, Polyurethanes: A class of modern versatile materials. *J. Chem Edu.* 1992, 69, 909.
68. K. M. Zia, S. Anjum, M. Zuber, M. Mujahid, T. Jamil, Synthesis and molecular characterization of chitosan based polyurethane elastomers using aromatic diisocyanate. *Int. J. Bio. macromol.* 2014, 66, 26–32.
69. D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 352–418.
70. P. Vermette, H. J. Griesser, G. Laroche, R. Guidoin, Biomedical applications of polyurethanes. Landes Bioscience Georgetown, TX. 2001, 273.
71. J. Y. Cherng, T. Y. Hou , M. F. Shih , H. Talsma , W. E. Hennink, Polyurethane-based drug delivery systems. *Int. J. Pharm.* 2013, 450, 145–162.
72. S.A. Guelcher, A. Srinivasan, J.E. Dumas, J.E. Didier, S. McBride, J.O. Hollinger, Synthesis, mechanical properties, biocompatibility, and biodegradation of polyurethane networks from lysine polyisocyanates. *Biomaterials.* 2008, 29, 1762–7175.
73. R. J. Zdrahala, I. J. Zdrahala, Biomedical applications of polyurethanes: A review of past promises, present realities, and a vibrant future. *J. Biomater. Appl.* 1999, 14, 67–90.
74. X. He, Z. Zhai, Y. Wang, G. Wu, Z. Zheng, Q. Wang, Y. Liu, New method for coupling collagen on biodegradable polyurethane for biomedical application. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 126, 353–360.

75. M. Ding, J. Li, H. Tan, Q. Fu, Self-assembly of biodegradable polyurethanes for controlled delivery applications. *Soft Matter*. 2012, 8, 5414–5428.
76. Bayer O, Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). *Angewandte Chem*. 1947, 59, 257–272.
77. M. R. Islam, M. D. H. Beg, S. S. Jamari. Development of vegetable-oil-based polymers. *J.Appl. Polym. Sci*. 2014, 131, 40787–40790.
78. E. Delebecq, J. P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate , and non-isocyanate polyurethane. *Chem. Rev*. 2013, 113, 80–118.
79. D. K. Chattopadhyay, D. C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci*. 2009, 34, 1068–1133.
80. E. Sharmin, F. Zafar. Polyurethane. InTech. 2012, ISBN 978-953-51-0726-2.
81. L. P. Gabriel, C. A. C. Zavaglia, A. L. Jardini, C. G. B. T. Dias, R. M. Filho, Isocyanates as Precursors to Biomedical Polyurethanes. *Chem. Eng. Trans*. 2014, 38, 253–258.
82. S. V .Levchik, E. D. Weil, Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes-a review of the recent literature. *Polym. Int*. 2004, 53, 1585–1610.
83. S. G. Luo, H. M. Tan, J. G. Zhang, , Y. J. Wu, , F. K. Pei, X. H. Meng, Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate, and their combination in polyurethane-forming reaction. *J. Appl. Polym. Sci*. 1997, 65, 1217–1225.
84. M. Charlon, B. Heinrich, Y. Matter, E. Couzigné, B. Donnio, L. Avérous, Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols, *Europ. Polym J*. 2014, 61, 197–205.
85. G. Di Battista, H. W. I. Peerlings, W. Kaufhold, Aliphatic TPUs for light-stable applications. *Rubber World*. 2003, 227, 39–42.
86. L. Irusta, M. J. F. Berridi, Aromatic poly(ester–urethanes): effect of the polyol molecular weight on the photochemical behaviour. *Polymer*. 2000, 41, 3297–3302.
87. C. C. DeMerlis, D. R. Schoneker, Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food Chem. Toxicol*. 2003, 41, 319–326.
88. M. I. Baker, S. P. Walsh, Z. Schwartz, B. D. Boyan, A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *J. Biomed. Mater. Res. B*. 2012, 100 (5), 1451–1457.

89. M. Kita, Y. Ogura, Y. Honda, S. H. Hyon, W. II Cha, Y. Ikada, Evaluation of polyvinyl alcohol hydrogel as a soft contact lens material. *Graefes Arch Clin Exp Ophthalmol*. 1990, 228, 533–537.
90. T. H. Young, N. K. Yao, R. F. Chang, L. W. Chen, Evaluation of asymmetric poly(vinyl alcohol) membranes for use in artificial islets. *Biomaterials* 1996, 17, 2139–2145.
91. K. Burczak, E. Gamian, A. Kochman, Long-term in vivo performance and biocompatibility of poly(vinyl alcohol) hydrogel macrocapsules for hybrid-type artificial pancreas. *Biomaterials*. 1996, 17, 2351–2356.
92. W. Paul, C.P. Sharma, Acetylsalicylic acid loaded poly(vinyl alcohol) hemodialysis membranes: effect of drug release on blood compatibility and permeability. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1997, 8, 755–764.
93. M. Oka, Biomechanics and repair of articular cartilage. *J. Orthop. Sci.* 2001, 6, 448–456.
94. M. Oka, Y. S. Chang, T. Nakamura, K. Ushio, J. Toguchida, H. O. Gu. Synthetic osteochondral replacement of the femoral articular surface. *J. Bone Joint Surg.* 1997, 79, 1003–1007.
95. M. Oka, T. Noguchi, P. Kumar, K. Ikeuchi, T. Yamamuro, S. H. Hyon, Y. Ikada. Development of an artificial articular cartilage. *Clin Mater.* 1990, 6, 361–381.
96. J. A. Stammen, S. Williams, D.N. Ku, R.E. Guldberg, Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression. *Biomaterials*. 2001, 22, 799–806.
97. T. Noguchi, T. Yamamuro, M. Oka, P. Kumar, Y. Kotoura, S. Hyon, Y. Ikada, Poly(vinyl alcohol) hydrogel as an artificial articular cartilage: Evaluation of biocompatibility. *J Appl Biomater.* 1991, 2, 101–107.
98. W. Swieszkowski, D. N. Ku, H. E. N. Bersee, K. J. Kurzydowski, An elastic material for cartilage replacement in an arthritic shoulder joint. *Biomaterials*. 2006, 27, 1534–1541.
99. M. Kobayashi, Y. S. Chang, M. Oka, A two year in vivo study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus. *Biomaterials*. 2005, 26, 3243–3248.
100. M. Kobayashi, J. Toguchida, M. Oka, Preliminary study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus. *Biomaterials*. 2003, 24, 639–647.

101. S. V. Caro JR., C. S. P. Sung, E. W. Merrill, Reaction of hexamethylene diisocyanate with poly(vinyl alcohol) films for biomedical applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 1976, 20, 3241–3246.
102. V. Gimenez, A. Mantecon, V. Cadiz, Modification of poly(vinyl alcohol) with acid chlorides and crosslinking with difunctional hardeners. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1996, 34, 925–934.
103. M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos, J. M. Perena, Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol), *Polymer*, 2000, 41, 9265–9272.
104. S. Bonakdar, S. H. Emami, M. A. Shokrgozar, A. Farhadi, S. A. H. Ahmadi, A. Amanzadeh, Preparation and characterization of polyvinyl alcohol hydrogels crosslinked by biodegradable polyurethane for tissue engineering of cartilage. *Mater. Sci. Eng., C.* 2010, 30, 636–643.
105. J. H. Han, J. D. Taylor, D. S. Kim, Y. S. Kim, Y. T. Kim, G. S. Cha, H. Nam, Glucose biosensor with a hydrophilic polyurethane (HPU) blended with polyvinyl alcohol/vinyl butyral copolymer (PVAB) outer membrane. *Sens. Actuators, B.* 2007, 123, 384–390.
106. G. Q. Zhu, F. G. Wang, Q. C. Gao, Y. Y. Liu, Poly(vinyl alcohol) membrane modified by polyurethane. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2012, 51, 386–390.
107. C. Wang, Y. Zheng, K. Qiao, Y. Xie, X. Zhou, An environmentally friendly preparation and characterization of waterborne polyurethane hydrogels by polyvinyl alcohol physical crosslinking to improve water absorption. *RSC Adv.* 2015, 5, 73882–73891.
108. J. Wang, L. Ye, Structure and properties of polyvinyl alcohol/polyurethane blends, *Composites Part B.* 2015, 69, 389–396.
109. C. L. Xu, J. B. Zeng, Y. Z. Wang, Sustainable waterborne polyurethane ionomer reinforced poly(vinyl alcohol) composite films. *Compos. Sci. Technol.* 2014, 96, 109–115.
110. D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, S. Bourbigot, Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part I: Coacervation technique. *React. Funct. Polym.* 2005, 64, 127–138.
111. R. G. Acres, A. V. Ellis, J. Alvino, C. E. Lenahan, D. A. Khodakov, G. F. Metha, G. G. Andersson, Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces. *J. Phys. Chem. C.* 2012, 116, 6289–6297.

112. J. Kim , P. Seidler, L. S. Wan, C. Fill, Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 329, 114–119.
113. C. J. Brinker, G. W. Scherer. Sol–gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. New York: Academic Press, 1990, 99–108.
114. G. Tan, L. Zhang, C. Ning, X. Liu, J. Liao, Preparation and characterization of APTES films on modification titanium by SAMs. *Thin Solid Films.* 2011, 519, 4997–5001.
115. S. Milo, N. T. Thet, D. Liu, J. Nzakizwanayo, B. V. Jones, A. T. A. Jenkins, An in-situ infection detection sensor coating for urinary catheters. *Biosens. Bioelectron.* 2016, 81, 166–172.
116. J. Zang, S. Jia, Y. Liu, S. i Wu, Y. Zhang, A facile method to prepare chemically crosslinked and efficient polyvinyl alcohol/chitosan beads for catalase immobilization. *Catal. Commun.* 2012, 27, 73–77.
117. U. Thanganathan, S. Kumar, A. Kishimoto, K. Kimura, Synthesis of organic/inorganic hybrid composite membranes and their structural and conductivity properties. *Materials Letters.* 2012, 72, 81–87.
118. Q. G. Zhang, Q. L. Liu, Z. Y. Jiang, Y. Chen, Anti-trade-off in dehydration of ethanol by novel PVA/APTEOS hybrid membranes. *J. Membr. Sci.* 2007, 287, 237–245.
119. C. Cheng, Z. Yang, J. Pan, B. Tong, T. Xu, Facile and cost effective PVA based hybrid membrane fabrication for acid recovery. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 136, 250–257.
120. R. Xing, W. S. W. Ho, Crosslinked polyvinylalcohol–polysiloxane/fumed silica mixed matrix membranes containing amines for CO₂/H₂ separation. *J. Membr. Sci.* 2011, 367, 91–102.
121. X. J. Meng, Q. L. Liu, A. M. Zhu, Q. G. Zhang, Amino-functionalized poly(vinyl alcohol) membranes for enhanced water permselectivity. *J. Membr. Sci.* 2010, 360, 276–283.
122. S. Razavi, A. Sabetghadam, T. Mohammadi, Dehydration of isopropanol by PVA–APTEOS/TEOS nanocomposite membranes. *Chem. Eng. Res. Des.* 2011, 89, 148–155.
123. M. Rezakazemi, S. Razavi, T. Mohammadi, A. G. Nazari, Simulation and determination of optimum conditions of pervaporative dehydration of isopropanol process using synthesized PVA–APTEOS/TEOS nanocomposite membranes by means of expert systems. *J. Membr. Sci.* 2011, 379, 224–232.

124. A. K. Mishra, R. Narayan, K. V. S. N. Raju, T. M. Aminabhavi, Hyperbranched polyurethane (HBPU)-urea and HBPU-imide coatings: Effect of chain extender and NCO/OH ratio on their properties. *Prog. Org. Coat.* 2012, 74, 134–141.
125. H. Zhou, H. Wang, X. Tian, K. Zheng, Q. Cheng, Effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane on polycarbonate based waterborne polyurethane transparent coatings. *Prog. Org. Coat.* 2014, 77, 1073–1078.
126. H. Sardon, L. Irusta, A. González, M.J. F. Berridi, Waterborne hybrid polyurethane coatings functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane: Adhesion properties. *Prog. Org. Coat.* 2013, 76, 1230–1235.
127. H. S. Ki, J. H. Yeum, S. Choe, J. H. Kim, I. W. Cheong, Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes/polyurethane-urea composite films by solvent evaporation-induced self-assembly (EISA). *Compos. Sci. Technol.* 2009, 69, 645–650.
128. H. Sardon, L. Irusta, M.J. F. Berridi, M. Lansalot, E. B. Lami, Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). *Polymer.* 2010, 51, 5051–5057.
129. Y. Liao, X. Wu, Z. Wang, R. Yue, G. Liu, Y. Chen, Composite thin film of silica hollow spheres and waterborne polyurethane: Excellent thermal insulation and light transmission performances. *Mater. Chem. Phys.* 2012, 133, 642–648.
130. L. Zhai, Y. Wang, F. Peng, Z. Xiong, R. Liu, J. Yuan, Y. Lan, Synthesis of TiO₂-SiO₂/waterborne polyurethane hybrid with amino-siloxane terminated via a sol-gel process. *Mater. Lett.* 2012, 89, 81–85.
131. D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, S. Bourbigot, Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II. Interfacial polymerization technique. *React. Funct. Polym.* 2006, 66, 1118–1125.
132. K. Hong, S. Park, Characterization of ovalbumin-containing polyurethane microcapsules with different structures. *Polym. Test.* 2000, 19, 975–984.
133. Y. Frere, L. Danicher, P. Gramain. Preparation of polyurethane microcapsules by interfacial polycondensation. *Eur. Polym. J.* 1998, 34 (2), 193–199.
134. Y. Ma, X. Chu, G. Tang, Y. Yao, The effect of different soft segments on the formation and properties of binary core microencapsulated

- phase change materials with polyurea/polyurethane double shell. *J. Colloid Interface Sci.* 2013, 392, 407–414.
135. F. Salaün, G. Bedek, E. Devaux, D. Dupont, L. Gengembre, Microencapsulation of a cooling agent by interfacial polymerization: Influence of the parameters of encapsulation on poly(urethane–urea) microparticles characteristics. *J. Membr. Sci.* 2011, 370, 23–33.
 136. F. Gaudin, N. S. Zydowicz, Poly(urethane–urea) nanocapsules prepared by interfacial step polymerisation in miniemulsion The droplet size: A key-factor for the molecular and thermal characteristics of the polymeric membrane of the nanocapsules? *Colloids Surf., A.* 2011, 384, 698–712.
 137. J. Hickey, N. A. D. Burke, H. D. H. Stöver, Layer-by-layer deposition of clay and a polycation to control diffusive release from polyurea microcapsules. *J. Membr. Sci.* 2011, 369, 68–76.
 138. I. Polenz, D. A. Weitz, J. C. Baret, Polyurea microcapsules in microfluidics: surfactant control of soft membranes. *Langmuir.* 2015, 31, 1127–1134.
 139. H. B. Ji, J. G. Kuang, Y. Qian, Development of an immobilization method by encapsulating inorganic metal salts forming hollow microcapsules. *Catal.Today.* 2005, 105, 605–611.
 140. K. Hong, S. Park. Preparation of polyurea microcapsules containing ovalbumin. *Mater. Chem. Phys.* 2000, 64, 20–24.
 141. Kadziauskas J. Biochemijos pagrindai. VU leidykla, 2008. ISBN 978-9955-33-298-5.
 142. D. H. Zhang, L. X. Yuwen, L. J. Peng, Parameters affecting the performance of immobilized enzyme. *Journal of Chemistry.* 2013, Article ID 946248.
 143. R. A. Sheldon, Enzyme Immobilization: The quest for optimum performance. *Adv. Synth. Catal.* 2007, 349, 1289–1307.
 144. Mair C. β – Galactosidase of *Bacillus licheniformis*: Immobilization on chitin using a chitin binding domain and biochemical characterization. Zur Erlangung Des akademischen grades diplomingenieur. Viena 2010.
 145. B. Krajewska, Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. *Enzyme Microb. Technol.* 2004, 35, 126–139.
 146. W. Tischer, F. Wedekind, Immobilized Enzymes: Methods and Applications. *Top. Curr. Chem.* 1999, 200, 95–126.

147. S. A. Costa, H. S. Azevedo, R. L. Reis, Enzyme immobilization in biodegradable polymers for biomedical applications. CRC Press-Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2004, 301–323.
148. M. S. M. Eldin, D. G. Mita, Immobilized enzymes: Strategies for overcoming the substrate diffusion-limitation problem. *Curr Biotechnol.* 2014, 3, 207–217.
149. M.I. Shtilman, Immobilization on polymers. VSP Utrecht, The Netherlands 1993. ISBN 90-6764-149-9.
150. AzilaAbd. Aziz Ani Idris Badarulhisam Abdul Rahman. The Optimization of the Enzyme immobilization methods for amperometric glucose biosensors. Bioprocess Engineering Department Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering Universiti Teknologi Malaysia. 2006, 82.
151. R. Torres, C. Mateo, M. Fuentes, J. M. Palomo, C. Ortiz, R. F. Lafuente, J. M. Guisan, A. Tam, M. Daminati, Reversible immobilization of invertase on Sepabeads coated with polyethyleneimine: optimization of the biocatalyst's stability. *Biotechnol Prog.* 2002, 18 (6), 1221–1226.
152. M. T. Solas, C. Vicente, L. Xavier, M.E. Legaz, Ionic adsorption of catalase on bioskin: kinetic and ultrastructural studies. *J Biotechnol.* 1994, 33 (1), 63–70.
153. T. Jesionowski, J. Zdarta, B.Krajewska, Enzyme immobilization by adsorption: a review. *Adsorption.* 2014, 20, 801–821.
154. D. Magnin, S. Dumitriu, E. Chornet, Immobilization of enzymes into a polyionic hydrogel: ChitoXan. *J. Bioact. Compat. Polym.* 2003, 18, 355–373.
155. S. Zhang, W. Shang, X. Yang, S. Zhang, X. Zhang, J. Chen, Immobilization of lipase using alginate hydrogel beads and enzymatic evaluation in hydrolysis of p-nitrophenol butyrate. *J. Bull. Korean. Chem. Soc.* 2013, 34, 2741–2746.
156. M. H. Kim, S. An, K. Won, H. J. Kim, S. H. Lee, Entrapment of enzymes into cellulose–biopolymer composite hydrogel beads using biocompatible ionic liquid. *J. Mol. Catal B.* 2012, 75, 68–72
157. N. Milasinovic, N. Milosavljevic, J. Filipovic, Z. K. Jugovic, M. K. Krusic, Synthesis, characterization and application of poly(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels as supports for lipase immobilization. *React. Funct. Polym.* 2010, 70, 807–814.

158. K. D. Vodop, A. Muscat, J. Beyersdorf, Entrapment of microbial cells within polyurethane hydrogel beads with the advantage of low toxicity. *Biotechnol. Tech.* 1992, 6, 483–488.
159. Y. Wei, J. Xu, Q. Feng, H. Dong, M. Lin, Encapsulation of enzymes in mesoporous host materials via the nonsurfactant-templated sol–gel process. *Mater. Lett.* 2000, 44, 6–11.
160. R. B. Bhatia, C. J. Brinker, Aqueous sol-gel process for protein encapsulation. *Chem. Mater.* 2000, 12, 2434–2441.
161. A. Macario, M. Moliner, A. Corma, G. Giordano, Increasing stability and productivity of lipase enzyme by encapsulation in a porous organic–inorganic system. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 118, 334–340.
162. S. Y. Hwang, H. K. Kim, J. Choo, G. H. Seong, T. B. Hien, E. K. Lee, Effects of operating parameters on the efficiency of liposomal encapsulation of enzymes. *Colloids Surf., B*, 2012, 94, 296–303.
163. M. Nasseau, Y. Boublik, W. Meier, M. Winterhalter, D. Fournier, Substrate-permeable encapsulation of enzymes maintains effective activity, stabilizes against denaturation, and protects against proteolytic degradation. *Biotechnol. Bioeng.* 2001, 75, 615–618.
164. I. K. Yoo, G. H. Seong, H. N. Chang, J. K. Park, Encapsulation of *Lactobacillus casei* cells in liquid-core alginate capsules for lactic acid production. *Enzyme Microb. Technol.* 1996, 19, 426–433.
165. A. E. Fallal, M. A. Dohara, A.E. Sayed, N. Omar, Starch and microbial α -amylases: from concepts to biotechnological applications. 459-488, Iš: Chang C.F. ir kt., Carbohydrates – Comprehensive Studies on Glycobiology and Glycotechnology, InTech, 2012.
166. van der M. J. Maarel, van der B. Veen, J. C. Uitdehaag, H. Leemhuis, L. Dijkhuizen, Properties and applications of starch-converting enzymes of α -amylase family, *J. Biotechnol.* 2002, 94, 137–155.
167. A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, Starch granules: structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* 1998, 23, 85–112.
168. P. M. Souza, P. O. Magalhães, Application of microbial α -amylase in industry – a review. *Brazilian J. Microbiol.* 2010, 41, 850–861.
169. T. Kolusheva, A. Marinova, A study of the optimal conditions for starch hydrolysis through thermostable α -amylase. *J. Univ.Chem. Technol. Metall.* 2007, 42, 93–96.

170. A. Pandey, P. Nigam, C. R. Soccol, V. T. Soccol., D. Singh, R. Mohan, Advances in microbial amylases, *Biotechnol. Appl. Biochem.* 2000, 31, 135–152.
171. L. Beier, A. Svendsen, C. Andersen, T. P. Frandsen, T. V. Borchert, J.R. Cherry. Conversion of the maltogenic α -amylase Novamyl into CGTase. *Protein Eng. Des. Sel.* 2000, 13, 509–513.
172. B. Schwermann, K. Pfau, B. Liliensiek, M. Schleyer, T. Fisher, E. P. Bakker, Purification, properties and structural aspects of thermoacidophilic α -amylase from Alicyclobacillus acidocaldarius atcc 27009. Insight into acidostability of proteins. *Eur. J. Biochem.* 1994, 226, 981–991.
173. S. J. Yang, H. S. Lee, C. S. Park, Y. R. Kim, T. W. Moon, K. H. Park, Enzymatic analysis of an amylolytic enzyme from the hyperthermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus* reveals its novel catalytic properties as both an α -amylase and a cyclodextrin-hydrolyzing enzyme. *Appl. Environ. Microbiol.* 2004, 70, 5988–5995.
174. N. Bozic, J. Ruiz, J. L. Santin, Z. Vujcic, Production and properties of the highly efficient raw starch digesting α -amylase from a *Bacillus licheniformis* ATCC 9945a, *Biochem. Eng. J.* 2011, 53, 203–209.
175. Z. Konsula, M. L. Kyriakides, Hydrolysis of starches by the action of an α -amylase from *Bacillus subtilis*. *Process Biochem.* 2004, 39, 1745–1749.
176. Z. Konsoula, M. L. Kyriakides, Co-production of α -amylase and β -galactosidase by *Bacillus subtilis* in complex organic substrates. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 150–157.
177. N. Grewal, J. Faubion, G. Feng, R. C. Kaufman, J. D. Wilson, Y. C. Shi. Structure of Waxy Maize Starch Hydrolyzed by Maltogenic α -Amylase in Relation to Its Retrogradation. *J. Agric. Food Chem.* 2015, 63, 4196–4201.
178. J. S. Kim, S. S. Cha, H. J. Kim, T. J. Kim, N. C. Ha, S. T. Oh, H. S. Cho, M. J. Cho, M. J. Kim, H. S. Lee, J. W. Kim, K. Y. Choi, K. H. Park, B. H. Oh. Crystal Structure of a maltogenic amylase provides insights into a catalytic versatility. *J. Biol. Chem.* 1999, 274, 26279–26286.
179. H. Goesaert, P. Leman, A. Bijttebier, J. A. Delcour, Antifirming effects of starch degrading enzymes in bread crumb. *J. Agric. Food Chem.* 2009, 57, 2346–2355.
180. I.C. Kim, S.H. Yoo, S.J. Lee, B.H. Oh, J.W. Kim, K.H. Park. Synthesis of branched oligosaccharides from starch by two amylases

- cloned from *Bacillus licheniformis*. *Biosci. Biotech. Biochem.* 1994, 58, 416–418.
181. I.C.Kim, J.H. Cha, J.R.Kim, S.Y.Jang, B.C. Seo, T.K. Cheong, D.S. Lee, Y.D. Choi, K.H. Park. Catalytic properties of the cloned amylase from *Bacillus licheniformis*. *J. Biol. Chem.* 1992, 267, 22108–22114.
 182. T. J. Kim, M. J. Kim, B. C. Kim, J. C. Kim, T. K. Cheong, J. W. Kim, K. H. Park, Modes of action of acarbose hydrolysis and transglycosylation catalysed by thermostable maltogenic amylase, the gene for which was cloned from a *Thermus* strain, *Appl. Environ. Microbiol.* 1999, 65, 1644–1651.
 183. Y. B. Ammar, T. Matsubara, K. Ito, M. Iizuka, T. Limpaseni, P. Pongsawasdi, N. Minamiura, New action pattern of Maltogenase from α -amylase from *Streptomyces* sp. and its possible application in bakery. *J. Biochem. Mol. Biol.* 2002, 35, 568–575.
 184. E. Doyle, A. Noone, C. T. Kelly, T. Quigley, W. Fogarty, Mechanisms of action of the maltogenic α -amylase of *Byssochlamys fulva*. *Enzyme Microb. Technol.* 1998, 22, 612–616.
 185. K. W. Oh, M. J. Kim, H. Y. Kim, B. Y. Kim, M. Y. Baik, J. H. Auh, C. S. Park, Enzymatic characterization of maltogenic amylase from *Lactobacillus gasserii* ATCC 33323 expressed in *Escherichia coli*. *FEMS Microbiol. Lett.*, 2005, 252, 175–181.
 186. G. S. Kumar, M. S. Chandra, K. V. Mallaiah, P. Sreenivasulu, Y. L. Choi, Purification and characterization of highly thermostable α -amylase from thermophilic *Alicyclobacillus acidocaldarius*. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2010, 15, 435–440.
 187. B. Khemakhen, I. Fendri, I. Dahech, K. Belguith, R. Kammoun, H. Mejdoub, Purification and characterization of a maltogenic amylase from fenugreek (*Trigonella foenum graecum*) seeds using the box design (BBD). *Ind. Crops. Prod.* 2013, 43, 334–339.
 188. W. M. Fogarty, B. S. Collins, E. M. Doyle, C. T. Kelly, The high maltose forming α -amylase of *Saccharomonospora viridis*: mechanisms of action. *J. Ind. Microbiol.* 1993, 11, 199–204.
 189. V. Paquet, C. Croux, G. Goma, P. Soucaille, Purification and characterization of the extracellular α -amylase from *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824. *Appl. Environ. Microbiol.* 1991, 57, 212–218.
 190. C. T. Kelly, B. S. Collins, W. N. Fogarty, E. M. Doyle, Mechanisms of action of the α -amylase of *Micromonospora melanosporea*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1993, 39, 599–603.

191. M. R. Sulong, T. C. Leow, R. N. Z. R. A. Rahman, M. Basri, A. B. Salleh, Characteristics of recombinant maltogenic amylase from *Geobacillus* sp. SK70. *Indian J. Biotech.* 2017, 16, 91–99.
192. H. Outtrup, B. E. Norman, Properties and Application of a Thermostable Maltogenic Amylase Produced by a Strain of *Bacillus* Modified by Recombinant-DNA Techniques. *Starch/stärke.* 1984, 36, 405–411.
193. G. B. Manning, L. L. Cambell, Thermostable α -amylase of *Bacillus stearothermophilus*. I. Crystallization and some general properties. *J. Biol. Chem.*, 1961, 236, 2952–2957.
194. S. L. PFueller., W. H. Elliott, The extracellular α -amylase of *Bacillus stearothermophilus*. *J. Biol. Chem.* 1969, 244, 48–54.
195. T. Nanmori, R. Shinke, 1993, US patent 5188956A.
196. H. J. Cha, H. G. Yoon, Y. W. Kim, H. S. Lee, J. W. Kim, K. S. Kweon, B. H. Oh, K. H. Park, Molecular and enzymatic characterization of maltogenic amylase that hydrolyzes and transglycosylates acarbose. *Eur. J. Biochem.* 1998, 253, 251–262.
197. S. B. Mabrouk, E. B. Messaoud, D. Ayadi, S. Jemli, A. Roy, M. Mezghani, S. Bejar, Cloning and sequencing of an original gene encoding a maltogenic amylase from *Bacillus* sp. US149 strain and characterization of the recombinant activity. *Mol. Biotechnol.* 2008, 38, 211–219.
198. A. Jones, M. Lamsa, T. P. Frandsen, T. Spendler, P. Harris, A. Sloma, F. Xu, J. B. Nielsen, J. R. Cherry, Directed evolution of a maltogenic α -amylase from *Bacillus* sp. TS-25. *J. Biotechnol.* 2008, 134, 325–333.
199. P. Leman, H. Goesaert, G. E. Vandeputte, B. Lagrain, J. A. Delcour, Maltogenic amylase has a non typical impact on the molecular and rheological properties of starch. *Carbohydr. Polym.* 2005, 62, 205–213.
200. P. Leman, H. Goesaert, J. A. Delcour, Residual amylopectin structures of amylase-treated wheat starch slurries reflect amylase mode of action. *Food Hydrocolloids.* 2009, 23, 153–164.
201. H. Goesaert, A. Bijttebier, J. A. Delcour, Hydrolysis of amylopectin by amylolytic enzymes: level of inner chain attack as an important analytical differentiation criterion. *Carbohydr. Res.* 2010, 345, 397–401.
202. B. van Steertegem, B. Pareyt, K. Brijs, J. A. Delcour, Combined impact of *Bacillus stearothermophilus* maltogenic α -amylase and

- surfactants on starch pasting and gelation properties. *Food Chem.* 2013, 139, 1113–1120.
203. L. Kandra, J. Remenyik, G. Batta, L. Somsak, G. Gyemant, K. H. Park, Enzymatic synthesis of a new inhibitor of α -amylases: acarviosinyl-isomaltosyl-spiro-thiohydantoin. *Carbohydr. Res.* 2005, 340, 1311–1317.
204. G. J. Kang, M. J. Kim, J. W. Kim, K. H. Park, Immobilization of Thermostable Maltogenic Amylase from *Bacillus stearothermophilus* for continuous production of branched oligosaccharides. *J. Agric. Food Chem.* 1997, 45, 4168–4172.
205. P. Dufлот, C. Fouache, Immobilized maltogenic α amylase and its use in the manufacture of a maltose rich syrup, 2001, US patent 6274355B1.
206. T. Romaskevicius, S. Budriene, A. Liubartiene, I. Gerasimcik, A. Zubriene, G. Denys, Synthesis of chitosan-graft-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate copolymer and its application for immobilization of maltogenase. *Chemija.* 2007, 18, 33–38.
207. S. Budriene, T. Romaskevicius, K. Pielichowski, J. Pielichowski, Synthesis and characterization of polyurethane microspheres and their application for immobilization of maltogenase, *Polym. Adv. Technol.* 2007, 18, 67–71.
208. T. Romaskevicius, E. Viskantiene, S. Budriene, A. Ramanaviciene, G. Denys, Immobilization of maltogenase onto polyurethane microparticles from poly(vinyl alcohol) and hexamethylene diisocyanate, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2010, 64, 172–176.
209. A. Strakšys, T. Kochanė, S. Budrienė, Synthesis and characterization of poly(urethane-urea) microparticles from poly(vinyl alcohol) and binary blends of diisocyanates and their application for immobilization of maltogenic α -amylase. *Chemija.* 2013, 24 (2), 160–169.
210. A. Strakšys, T. Kochane, S. Budriene, Catalytic properties of maltogenic α -amylase from *Bacillus stearothermophilus* immobilized onto poly(urethane urea) microparticles. *Food Chem.* 2016, 211, 294–299.
211. T. Kochane, S. Budriene, S. Miasojedovas, N. Ryskevicius, A. Strakšys, S. Maciulyte, A. Ramanaviciene. Polyurethane-gold and polyurethane-silver nanoparticles conjugates for efficient immobilization of maltogenase. *Colloids Surf., A.* 2017, 532, 436–443.

212. Makuska R. (ed.), *Synthesis and Characterization of polymers* (In Lithuania), 2006, University Press, Vilnius.
213. D. L. Bittner, J. Manning, Automated neocuproine glucose method: critical factors and normal values, *Technicon Symposia* 1966, In *Automation in Analytical Chemistry*, 1967, 33–36
214. K. Leja, G. Lewandowicz, Polymer biodegradation and biodegradable polymers – A review. *Polish J Environ Stud.* 2010, 19, 255–266.
215. S. K. Hait, S. P. Moulik, Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor – acceptor interaction with Iodine and correlation of CMC with hydrophile – lipophile balance and other parameters of the surfactants. *J. Surfactants Deterg.* 2001, 4, 303–309.
216. ICI americas Inc: The HLB system a time-saving guide to emulsifier selection. 1980. Prieiga per internetą: <http://www.scribd.com/doc/7602762/Book-Hlb-Ici1>.
217. E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *J. Microencapsul.* 2003, 20, 719–730.
218. L. Yuan, G. Liang, J. Q. Xie, L. Li, J. Guo, Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer.* 2006, 47, 5338–5349.
219. L. Leping, Z. Wei, Z. Yang, L. W. Jun, Preparation and characterization of microcapsules for self-healing materials. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2010, 26, 496–500.
220. A. L. Silva, J. C. Bordado, Recent developments in polyurethane catalysis: catalytic mechanisms review. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2004, 46, 31–51.
221. M. Szycher, *Szycher's handbook of polyurethanes* (Second edition), CRC Press LLC, Florida, 2013.
222. Z. Li, J. Li, W. Yuan, B. Sun, F. Zhang, Z. Wang, Investigation of effects of dibutyltin dilaurate on reaction injection molding polyurethane-urea kinetics, morphology and mechanical properties by in situ FTIR. *Front. Mater. Sci. China.* 2008, 2, 99–104.
223. S. Zhang, Z. Ren, S. He, Y. Zu, C. Zhu, FTIR spectroscopic characterization of polyurethane-urea model hard segments (PUUMHS) based on three diamine chain extenders. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2007, 66, 188–193.

224. Q. Han, M. W. Urban, Surface/interfacial changes during polyurethane crosslinking: A spectroscopic study. V*. *J Appl Polym Sci.* 2001, 81, 2045–2054.
225. H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, A. A. P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Mater. Sci Eng. C.* 2008, 28, 539–548.
226. L. Ning, D. W. Ning, S. Y. Kang, Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer. *Macromolecules.* 1997, 30, 4405–4409.
227. K. Lewandowska, Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. *Thermochim. Acta.* 2009, 493, 42–48.
228. Z. Peng, L. X. Kong, A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1061–1071.
229. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, T. L. Alves, A. A. Ferreira, Degradation profiles of cast films of polyurethane and poly(urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxy-terminated polybutadiene and different diisocyanates. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 81, 19–27.
230. C.C. Santos, M. C. Delpech, F. M. B. Coutinho, Thermal and mechanical profile of cast films from waterborne polyurethanes based on polyether block copolymers. *J. Mater. Sci.* 2009, 44, 1317–1323.
231. K. S. W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem.* 1982, 54, 2201–2218.
232. P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics, 1997, 60-63, Norcross, USA.
233. Maltogenase TM. Gamybinis aprašas. Novo Nordisk, Danija.
234. L. Cao, Carrier-bound immobilized enzymes, Principles, application and design. Wiley-VCH Verlag, 2005, Weinheim.
235. H. Hezaveh, I. I. Muhamad, Controlled drug release via minimization of burst release in pH-response kappa-carrageenan/polyvinyl alcohol hydrogels. *Chem Eng Res Des.* 2013, 91, 508–519.
236. M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra technology, Shropshire, 2005.
237. F. N. Jones, M. E. Nichols, S. P. Pappas, Organic coatings: science and technology (4th Edition). Wiley, 2017, USA. ISBN 9781119337218.

238. R. Gogoi, S. Alam, R. K. Khandal, Effect of reaction time on the synthesis and properties of isocyanate terminated polyurethane prepolymer. *Int. J. Eng. Res. Tech.* 2014, 3, 1404–1411.
239. J. Mattia, P. Painter, A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol). *Macromolecules*. 2007, 40, 1546–1554.
240. S. Altmann, J. Pfeiffer, The hydrolysis/condensation behaviour of methacryloyloxyalkylfunctional alkoxysilanes: structure-reactivity relations. *Monatsh. Chem.* 2003, 134, 1081–1092.
241. B. Qiao, T. J. Wang, H. Gao, Y. Jin, High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Appl. Surf. Sci.* 2015, 351, 646–654.
242. N. Georgieva, R. Bryaskova, R. Tzoneva, New Polyvinyl alcohol-based hybrid materials for biomedical application. *Mater. Lett.* 2012, 88, 19–22.
243. R. M. Pasternack, S. R. Amy, Y. J. Chabal, Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. *Langmuir*. 2008, 24, 12963–12971.
244. E. T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 1991, 147, 103–118.
245. J. A. Howarter, J. P. Youngblood, Optimization of Silica Silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir*. 2006, 22, 11142–11147.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai žurnaluose, įrašytuose į Clarivate Analytics Web of Science leidinių sąrašą:

1. S. Maciulyte, T. Kochane, S. Budriene, Microencapsulation of maltogenic α -amylase in poly(urethane-urea) shell: Inverse emulsion method. *J Microencapsul.* 2015, 32 (6), 547–558.
2. S. Maciulyte, G. Gutauskiene, J. Niedritis, T. Kochane, S. Budriene, PVA and various diisocyanates based poly(urethane– urea) microcapsules for encapsulation of enzyme in water/butyl acetate emulsion: synthesis and study. *Chemija*, 2017, 28 (1), 74–84.

Tarptautinių konferencijų tezės ar medžiaga:

1. I. Gerasimcik, G. Valungeviciute, S. Maciulyte, T.Kochane and S. Budriene. Influence of types of isocyanates on synthesis of poly(vinyl alcohol) based microcapsules. *Baltic Polymer Symposium 2012*. Programme and proceedings. Liepaja, Latvia, 2012, p. 223.
2. S. Maciulyte, T. Kochane, S. Budriene. Controlled encapsulation of water soluble biocatalyst in poly(urethane-urea) microcapsules. *European Polymer Congress EPF 2013*. Book of Abstracts. Pisa, Italy, 2013, P1-18.
3. S. Maciulyte, G. Valungeviciute, J. Razumiene, I. Sakinyte, T. Kochane, I. Gerasimcik, S. Budriene. Poly(urethane-urea) microcapsules for immobilization of Maltogenase. *Baltic Polymer Symposium 2013*. Programme and abstracts. Trakai, Lithuania, 2013, p. 145.
4. J. Razumiene, I. Sakinyte, T. Kochane, S. Maciulyte, A. Straksys, S. Budriene and J. Barkauskas. Carbon Electrode based Urea Sensor Modification of Graphite and New Polymeric Carriers for Enzyme Immobilization. *BIODEVICES 2013 - International Conference on Biomedical Electronics and Devices*. 2013, p. 197–201. (ISSN 1476-4687)
5. S. Maciulyte, I. Viliunaite, J. Niedritis, T. Kochane, S. Budriene. Microencapsulation of water – soluble materials by a water in oil emulsion. *Baltic Polymer Symposium 2014*. Programme and abstracts. Laulasmaa, Estonia, 2014, p. 64.
6. S. Mačiulytė, J. Kučinskaitė, T. Kochanė, S. Budrienė. Synthesis and characterization of poly(urethane-urea) microcapsules using interfacial polyaddition reaction. *Chemistry and Chemical Technology*. Proceedings of the International Conference. Kaunas, 2014, p. 249–252. (ISSN 2351-5643)

7. S. Mačiulytė, I. Viliūnaitė, J. Niedritis, T. Kochanė, S. Budrienė. Preparation and characterization of poly(urethane-urea) microcapsules with different diamines, diisocyanates and poly(vinyl alcohol). *Baltic Polymer Symposium 2015*. Programme and abstracts. Sigulda, Latvia, 2015, p. 128.
8. S. Maciulyte, T. Kochane, S. Budriene. Preparation of poly(urethane-urea) microcapsules using poly(vinyl alcohol) as the polyol. *Chemistry and Chemical Technology*. Proceedings of the International Conference. Vilnius, 2015. p. 311–314. (ISBN 978-609-459-461-8)
9. S. Mačiulytė, G. Gutauskienė, J. Niedritis, T. Kochanė, S. Budrienė. Preparation and characterization of poly(urethane-urea) microcapsules with different diisocyanates and poly(vinyl alcohol). *Baltic Polymer Symposium 2018*. Programme and abstracts. Jūrmala, Latvia, 2018, p. 65.

PADĖKA

Pirmiausia iš visos širdies norėčiau padėkoti savo darbo vadovei profesorei Saulutei Budrienei už tikėjimą manimi ir nuolatinį palaikymą. Ačiū už vertingas išvalgas, patarimus ir, žinoma, man skirtą laiką. Man labai pasisekė, kad Jūs lydėjote mane šio darbo rašymo metu.

Dėkoju disertacijos recenzentams prof. dr. Ričardui Makuškai ir doc. dr. Aušvydui Vareikiui už pastabas ir komentarus, kurių dėka šis darbas tapo kokybiškesnis.

Taip pat esu dėkinga savo kolegoms iš VU Chemijos ir geomokslų fakulteto, Chemijos instituto, Polimerų chemijos katedros už nuoširdų bendravimą ir palaikymą.

Dėkoju dr. Olgai Opuchovič už TGA tyrimus, dr. Gražinai Petraitytei už elementinę analizę, dr. Martynui Misevičiui ir Danui Sakalauskui už SEM tyrimus.

Dėkoju savo magistro studentėms Gintarei Gutauskienei, Janai Niedritis, Sigitai Fediunaitei ir Indrei Mamavičiūtei, prisidėjusioms prie kapsulių sintezės ir tyrimo.

Galiausiai esu labai dėkinga savo tėvams Loretai ir Jonui už tikėjimą manimi ir palaikymą. Už kantrybę, supratimą bei postūmį eiti į priekį dėkoju savo vyrui Domui. Už tai, kad gyvenimas įgavo prasmę, dėkoju sūnui Mykolui.

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 15 egz.