

原位微悬浮聚合法制备姜黄色素微胶囊

郑瑾^{1,2,3,4}, 王杨柳^{1,3,4}, 王帅^{1,3,4}, Huw Owens², 杨凯^{3,5}, 焦明立^{3,6}, 张艳丽⁶

(1.中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007; 2.曼彻斯特大学 材料学院, 英国 曼彻斯特 M13 9PL)

(3.纺织服装产业河南省协同创新中心, 河南 郑州 450007; 4.河南省功能性纺织材料重点实验室, 河南 郑州 450007)

(5.中原工学院 服装学院, 河南 郑州 450007; 6.中原工学院 材料与化工学院, 河南 郑州 450007)

摘要:以苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的聚合物为壁材、油性姜黄色素为芯材,在氮气氛围下,制备出天然色素微胶囊,系统研究了搅拌速率、芯壁比、苯乙烯(St)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)比例、引发剂含量对其粒径和形态的影响。研究发现在芯壁比为1:4、搅拌速率为800 r/min、引发剂占单体质量分数为1.56%、St:MMA比值为7:1时,所合成的天然色素微胶囊均匀度较好、分散稳定性较高,姜黄色素经包裹后其耐酸碱性、耐光性有很大的改善,且对姜黄色素的色光无影响。

关键词:天然色素; 苯乙烯; 微胶囊; 粒径; 原位微悬浮聚合

中图分类号: TQ342

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2019)01-0024-04

Preparation of curcumin microcapsules by in situ micro-suspension polymerization

ZHENG Jin^{1,2,3,4}, WANG Yangliu^{1,3,4}, WANG Shuai^{1,3,4},
Huw Owens², YANG Kai^{3,5}, JIAO Mingli^{3,6}, ZHANG Yanli⁶

(1.School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

(2.School of Materials, The University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK)

(3.Henan Province Collaborative Innovation Center of Textile and Garment Industry, Zhengzhou 450007, China)

(4.Henan Province Key Laboratory of Functional Textile Materials, Zhengzhou 450007, China)

(5. School of Clothing, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

(6.School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: The copolymer of styrene and methyl methacrylate is used as the shell material and oily curcumin as the core material to prepare natural pigment microcapsules. Under the nitrogen atmosphere, the stirring rate, the ratio of the core to the shell, the ratio of styrene and methyl methacrylate, and the quantities of initiator are systematically studied. The results show that when the ratio of core to shell is 1:4, the stirring rate is 800 r/min, the mass percentage of initiator is 1.56%, and St:MMA ratio is 7:1, the synthesized natural pigment microcapsules have the best uniformity and dispersion stability. The resistance to acid and alkali of curcumin pigments is greatly improved, and also the light resistance, while the color of curcumin pigment keeps unchanged.

Key words: natural pigment; styrene; microcapsule; particle size; in situ micro-suspension polymerization

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2019.01.008

人工合成色素是指用人工化学合成方法所制得的有机色素。与天然色素相比,人工合成色素具有色泽鲜艳、着色力强、性质稳定和价格便宜等优点,受到食品加工行业的普遍青睐。但合成色素不能向人体提供营养物质,甚至会给人体健康造成伤害,还会对环境产生不利影响。相比较而言,天然色素不仅没有毒性,有的还具有营养和治疗作用^[1-4]。目前,开发研制天然色素并用其代替人工合成色素已经成为食品、化妆品、纺织品行业的发展趋势。姜黄色素作为一种着色力强,安全无毒的天然黄色素,被广泛用作食品行业的着色剂^[5],但其性质比较活泼,化学反应性较强,所以耐候性较差,易受外界因素的影响,如光和热都可以促使

姜黄色素氧化分解,使其失去显色的能力,因而在应用方面受到了一定的限制^[6-8]。

微胶囊是指将芯材(固体、液体或气体)经天然或合成的高分子材料包覆而形成直径从纳米级到几微米甚至几百微米的核-壳结构的微小容器^[9-12]。微胶囊的芯壁结构可以将芯材与外界环境隔离,利用壁材较高的耐候性,使芯材免受外界的氧气、高温、紫外线等多种因素的影响,而又不破坏色素的色光^[13-16]。戚栋明^[17]系统研究了原位微悬浮和微悬浮聚合工艺,通过壁材配方与聚合工艺的综合调节,制得一系列颜料含量高、粒径分布窄、粒径可调范围大的“石榴状”有机颜料微胶囊。姚丹丹^[18]采用自由基沉淀聚合法对有机颜料进行表面改性,提高有机颜料的耐光和耐气候色牢度,改善有机颜料与基材的相容性,拓宽有机颜料的应用领域。

本文采用原位微悬浮聚合法对天然色素进行包覆

收稿日期: 2018-09-05

基金项目: 国家留学基金委留金法[2017]5087号(201708410481); 国家自然科学基金(51803245)

作者简介: 郑瑾(1981—),男,副教授,主要从事颜色科学及技术研究。

改性,通过调整搅拌速率、芯壁比、单体配比、引发剂用量探讨聚合条件对天然色素微胶囊粒径及分散程度的影响,优化原位微悬浮聚合法包覆天然色素的制备工艺,以提高姜黄色素的耐酸碱和耐光性能。

1 试验部分

1.1 试验材料

苯乙烯(St),分析纯,天津市大茂化学试剂厂制;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司制;十二烷基苯磺酸钠(SDS),化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司制;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司制;姜黄色素,河南广晖天然色素有限公司制;无水乙醇,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司制;去离子水,自制。

1.2 试验仪器

D2010W型电动搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司),VK-X110型光学显微镜(日本Keyence),FT-IR200型傅里叶变换红外光谱仪(上海市道墟星峰仪器厂),722E型可见光分光光度计(上海光谱仪器有限公司),GL-21M型高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司),SHZ-D型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司)。

1.3 微胶囊的制备

向250 mL的三口烧瓶中依次加入1.0 g SDS和100 mL去离子水,通入氮气,在40℃水浴条件下以一定的搅拌速率活化10 min;加入4.0 g色素继续搅拌分散5 min,加入一定量的St和MMA;加入定量AIBN,升温至70℃,反应5 h,再升温至90℃,熟化0.5 h;继续搅拌使产物冷却至室温,即得含有姜黄色素的微胶囊。

1.4 光学显微镜观察

将微胶囊乳液稀释晾干,使用VK-X110型光学显微镜观察微胶囊的团聚、外观形态,总体的颗粒大小及分布等情况。

1.5 红外光谱表征

取一定量烘干后的微胶囊样品与干燥的KBr,在玛瑙研钵中充分研磨、混和,将混合物均匀地放入固体压片模具的顶模和底模之间,再将模具放入压力机中,在20 MPa的压力下保持4 min,得到透明或均匀半透明的样品压片。将样品压片装入傅里叶变换红外光谱仪的测试架中进行扫描测试,光谱波长范围4 000~

400 cm^{-1} ,分辨率为1 cm^{-1} ,扫描速度为0.5 cm^{-1}/s ,扫描次数为16次。

1.6 微胶囊化姜黄色素稳定性试验

取一定量的姜黄色素和微胶囊化姜黄色素,分别置于不同的条件下,测定姜黄色素的损失率,考察pH、光照对姜黄色素微胶囊化前后稳定性的影响。损失率=1-(不同条件作用后样品中的姜黄色素含量/作用前样品中姜黄色素含量) $\times 100\%$

取一定量姜黄色素和微胶囊化姜黄色素,置于pH分别为1和14的溶液中,室温放置0.5 h,测定姜黄色素的损失率。

取一定量姜黄色素和微胶囊化姜黄色素于自然光下存放1、2、3、4、5 d,测定姜黄色素的损失率。

2 结果与分析

2.1 搅拌速率对微胶囊表面形态的影响

在St、MMA、AIBN、色素的用量分别为14.0、2.0、0.25、4.0 g的条件下,探究搅拌速率对微胶囊粒径和分布的影响。不同搅拌速率下天然色素微胶囊在光学显微镜下的表面形态见图1。

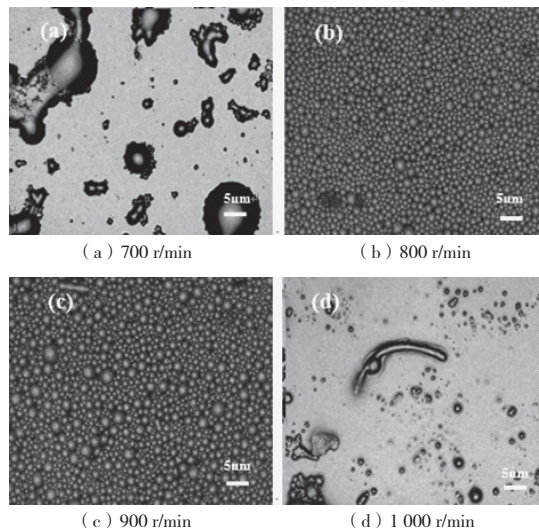


图1 不同搅拌速率下天然色素微胶囊的微观表面形态

从图1可以看出,随着搅拌速率的增大,微胶囊的粒径不断变小。搅拌速率为700 r/min时,由于剪切力过小,聚合反应过程中会发生颗粒黏结现象,形成粒径较大的微胶囊,导致体系出现分层。搅拌速率为800 r/min和900 r/min时,小液滴能很好地分散,微胶囊粒径分布均匀。当搅拌速率为800 r/min时微胶囊粒径相对较小。搅拌速率为1 000 r/min时,搅拌速率过大,液滴碰撞的机会增多并有合并的可能,微胶囊之间易产生粘连,导致粒径大小不均且分散极不均匀。

2.2 St与MMA的比例对微胶囊表面形态的影响

在AIBN用量为0.25 g,色素用量为4.0 g,搅拌速率为800 r/min,St和MMA总量为16.0 g时,探究St与MMA的比例对微胶囊粒径和分布的影响,见图2。

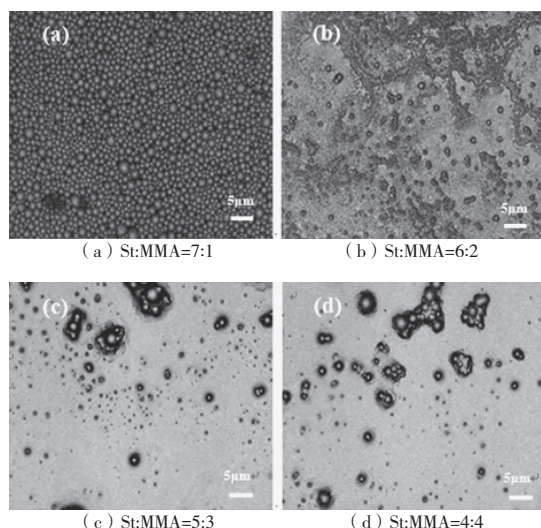


图2 不同St与MMA比值下天然色素微胶囊的微观表面形态

从图2可以看出,St的含量越高,微胶囊的粒径分布越均匀,当MMA比例增加时粒径也相应增加。这是由于MMA亲水性较好,随着MMA的增加,共聚物溶解性增加,共聚物沉淀的临界链长增大,使生成的粒子减少,粒径增大。当St:MMA=7:1时,形成大小比较均一的微胶囊,悬浮稳定性也较好。

2.3 单体含量对微胶囊表面形态的影响

在AIBN用量为0.25 g,色素用量为4.0 g,搅拌速率为800 r/min,St:MMA为7:1时,探究St和MMA的总量对微胶囊粒径和分布的影响,见图3。

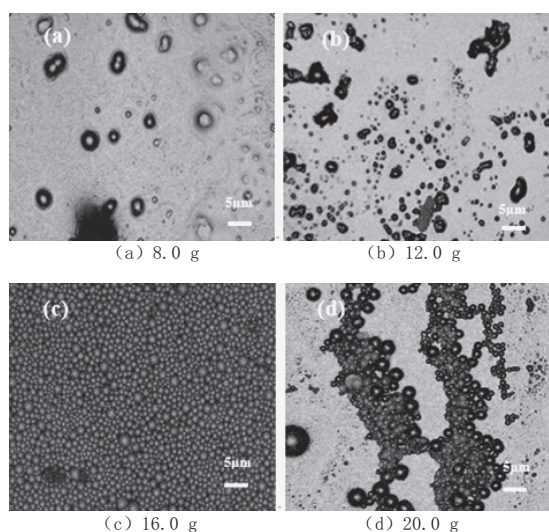


图3 不同St与MMA总量下天然色素微胶囊的微观表面形态

从图3可以看出,随着单体含量的增大,粒径分布

和均匀度变好,但微胶囊的量也相应增加。随着壁材的增多,囊壁厚度增加,当微胶囊之间出现粘连时,由于微胶囊囊壁比较厚,微胶囊粘连处不会轻易出现破裂并重新组合的现象,悬浮稳定性随之改善。但随着单体含量继续增加,微胶囊颗粒继续增大,悬浮稳定性变差,出现颗粒沉降导致分层。在单体总量与色素量之比为4:1时形成的微胶囊大小比较均一。

2.4 引发剂含量对微胶囊形态的影响

在色素用量为4.0 g、搅拌速率为800 r/min、St:MMA为7:1,St和MMA总量为16.0 g时,探究AIBN用量对微胶囊粒径和分布的影响,见图4。

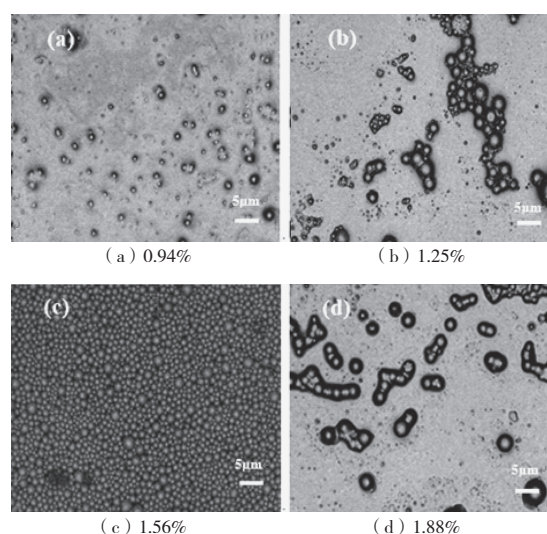


图4 不同AIBN质量分数下天然色素微胶囊的微观表面形态

从图4可见,随着AIBN占单体质量分数从0.94%增加到1.56%,微胶囊的分布和均匀度得到改善;而当AIBN的质量分数继续增加达到1.88%时,微胶囊开始产生粘连。这是由于AIBN用量的增加使微胶囊囊壁接触处引发聚合。在AIBN为1.88%时,粘连在一起的微胶囊变为椭圆,失去了独立的圆形形状。因此,在AIBN质量分数为1.56%时,可形成粒径较小且分布均匀的姜黄色素微胶囊。

2.5 红外光谱测试

图5为姜黄色素微胶囊化前后的红外光谱图,曲线b显示姜黄色素微胶囊在 3435 cm^{-1} 处出现了姜黄素的酚羟基伸缩振动特征峰,在 2923 cm^{-1} 处出现亚甲基C-H伸缩振动吸收峰,在 1600 、 3030 cm^{-1} 处出现两个苯环的特征吸收峰^[19],在 1731 cm^{-1} 处出现羰基C=O伸缩振动吸收峰,在 695 、 759 cm^{-1} 处出现苯环C-H的弯曲振动峰^[20]。分析证实,经过微胶囊化的姜黄色素含有酚羟基、羰基和苯环,证明姜黄色素被聚

合物包裹。

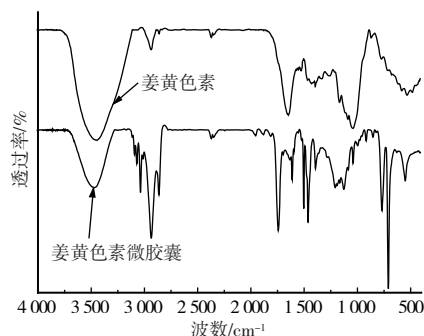


图5 姜黄素微胶囊化前后红外光谱图

2.6 pH对微胶囊化姜黄素稳定性的影响

姜黄素和姜黄素微胶囊经过酸处理后,姜黄素微胶囊的损失率从6.7%降低为1%。经过碱处理后,姜黄素微胶囊的损失率从10.6%降低为2.1%,明显低于姜黄素,说明微胶囊化后的姜黄素在耐酸碱度上有很大改善。

2.7 耐光性测试

取一定量的姜黄素和姜黄素微胶囊置于阳光下照射,每天测量两种样品在425 nm处的吸光度值,连测5 d,计算姜黄素和姜黄素微胶囊的损失率,见图6。

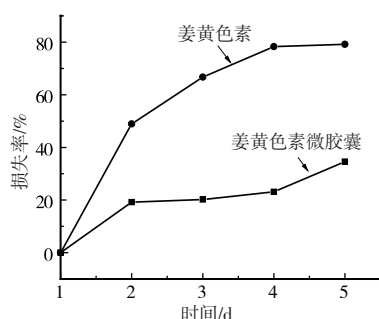


图6 微胶囊化前后色素的损失率曲线

由图6可知,姜黄素对光照比较敏感,随光照时间的延长,损失率呈上升趋势。而微胶囊化姜黄素损失率曲线上升缓慢,说明微胶囊化极大地增加了色素衰变的时间,从而改善其耐光性。分析认为,聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯透明度高,虽然光线可透过破坏色素,但壁材可以吸收或散射部分光线,因此可以延长色素衰变时间,起到保护天然色素的作用。

3 结 语

本文研究了搅拌速率、芯壁比、苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯比例、引发剂用量对天然色素微胶囊性能的影响。

经试验研究发现,当搅拌速率为800 r/min、引发剂为单体的1.56%、St:MMA=7:1、芯壁比为1:4时微胶囊均匀度和分散稳定性比较高,有效地提高了姜黄素对酸碱性和对光的稳定性,拓宽了姜黄素的应用范围。



参考文献:

- [1] 梁伟,郭菊玲,李波,等.HPLC法测定保健品中合成色素的分析方法[J].食品安全导刊,2015(10X):111.
- [2] 张潇耀.染色橘子人工合成色素的检测[J].食品安全导刊,2017(15):66.
- [3] 周伟.天然色素与人工合成色素的综述[J].世界家苑,2011:289.
- [4] 吴晶,黄澜,吕圭源.天然色素的药理作用研究概况[J].时珍国医国药,2005,16(9):915-916.
- [5] 刘振启,刘杰.姜黄的鉴别与现代临床研究[J].首都食品与医药,2014(11):99.
- [6] 禹阳.姜黄素——壳聚糖载体的制备及性质研究[D].长春:吉林农业大学,2016.
- [7] 刘树兴,胡小军,杨大庆,等.微胶囊化姜黄素的制备与性质研究[J].食品科学,2004,25(11):164-167.
- [8] 徐春明,刘亚,陈莹莹,等.姜黄素生理活性、代谢以及生物利用度的研究进展[J].中国食品添加剂,2016(9):203-210.
- [9] 洪桂香.解读微胶囊技术在染整加工中的应用[J].染整技术,2016,38(6):10-14.
- [10] 管蓉,艾照全,李建宗.高分子材料在微胶囊新技术中的应用[J].高分子材料科学与工程,1993,13(5):134-138.
- [11] 安朴英,于朝云,窦圣博.界面聚合法制备pH响应型药物微胶囊及其性能研究[J].河北农业大学学报,2013,36(3):102-106.
- [12] 胡未人.葡萄籽提取物低聚原花色色素微胶囊化研究[D].长沙:湖南农业大学,2007.
- [13] 韩冬冬.革兰氏阴性菌微胶囊制备技术的研究[D].大连:大连理工大学,2007.
- [14] 吕沛峰,高彦祥,毛立科,等.微胶囊技术及其在食品中的应用[J].中国食品添加剂,2017(12):166-174.
- [15] 李金影.硫酸亚铁微胶囊的制备及其应用研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2008.
- [16] 马懿.新型紫薯花色苷微胶囊的设计及其抗氧化机制研究[D].重庆:重庆大学,2016.
- [17] 戚栋明,陈智杰,赵晓丽,等.微悬浮法制备有机颜料微胶囊中的粒径调控[J].化工学报,2013,64(3):1118-1123.
- [18] 姚丹丹,付少海.基于自由基沉淀聚合法的超细包覆有机颜料的制备[J].纺织学报,2010,31(6):81-84.
- [19] 洪海龙,尤丽娟,李秀娜,等.姜黄素的分离纯化及其形貌可控超细微粒的制备[J].中国食品添加剂,2014(3):147-151.
- [20] 崔继怡,张春宇,惠继星,等.甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯悬浮聚合共聚物粒度的控制[J].弹性体,2012,22(5):49-52.