A. Gorobets, P. Vakuliuk, A. Ranskiy, A. Burban

COMPOSITE FLUORINE-CONTAINING MEMBRANES FILLED WITH ZIRCONIUM SALTS

The technique of preparation composite fluorine-containing membranes filled with zirconium salts ($ZrOCl_2$, $Zr(HPO_4)_2$) were realized by phase inversion method and investigated their physical and chemical, mechanical, transport and operational characteristics. It was established that transport characteristics of formed membranes depend on the concentration and nature of salts. Shown that the introduction of the salts to polymer solution results to a change in the contact angle of the membrane surface, increase productivity, thermal resistance and increasing of their mechanical strength as compared with membranes that do not contain filler.

Key words: fluorine-containing membranes, phase inversion, filling, zirconium salts, hydrophilization.

Матеріал надійшов 24.01.2013

УДК 541.64

Гуменюк Л. М., Михальонок Я. С, Момот Л. М., Вретік Л. О., Бурбан А. Ф.

КОПОЛІМЕР БУТИЛМЕТАКРИЛАТУ З МЕТИЛ-(4-МЕТАКРИЛОКСИ)-БЕНЗОАТОМ ЯК ОСНОВА КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОТОЧУТЛИВИХ МЕМБРАН

Радикальною полімеризацією синтезовано ряд зразків полі(бутилметакрилату) з різною молекулярною масою та кополімер бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом. Методом ІЧ-спектроскопії доведено наявність фотоактивних ланок метил-(4-метакрилокси)-бензоату в одержаному кополімері та показано, що під дією УФ-опромінення змінюється його хімічна будова завдяки фотоперегрупуванню Фріса.

Ключові слова: кополімер бутилметакрилату, фотохімічна модифікація, перегрупування Фріса.

Вступ

Синтетичні мембрани широко використовуються в різних сферах діяльності людини, тому часто потребують модифікації для покращення хімічних та фізико-хімічних властивостей з метою збільшення продуктивності та селективності [1]. Модифікація поверхні мембран шляхом полімераналогічних перетворень є досить складним хімічним процесом і потребує значних економічних затрат [2]. Синтез фоточутливих матеріалів нового покоління відкриває перспективу модифікації сформованих мембран за допомогою УФ-опромінення, яке не тільки не призводить до деструкції полімеру, а й покращує експлуатаційні характеристики мембран.

Більшість полімерів можуть бути використані як бар'єрні або мембранні матеріали, але їх хімічні та фізичні властивості настільки різні, що лише обмежене число відомих високомолекулярних сполук застосовується на практиці. Так, поліакрилати та їх кополімери використовуються у мембранній технології для формування газороздільних та первапораційних мембран, а також для виробництва клеїв, плівкових лакофарбових матеріалів та емалей [1,3]. Полібутилметакрилат виділяється серед відомих метакрилових полімерів не тільки тим, що його давно і успішно застосовують в реставраційній практиці (живопис, консервація та реставрація пам'ятників культури

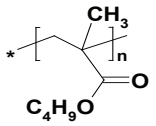
© *Гуменюк Л. М., Михальонок Я. С, Момот Л. М., Вретік Л. О., Бурбан А. Ф.*, 2013

та мистецтва, археологічних знахідок тощо), а й унікальною стійкістю виготовлених з нього полімерних плівок до тривалого УФ-опромінення [4]. В зв'язку з цим полібутилметакрилат, що містить гідрофобні радикали, можна розглядати як базовий полімер для створення фоточутливих гідрофобних мембран. Він може бути використаний як стійка до фотодеструкції основа мембрани, а на його основі можна синтезувати кополімери з невеликою кількістю фотоактивного мономера, що будуть здатними під дією УФ-опромінення до фотоперетворень з утворенням продуктів з новими функціональними групами. В якості такого фотоперетворення, в результаті чого формуються, наприклад, гідроксильні або аміногрупи, могло б бути використане відоме фотоперегрупування Фріса [5]. Поява у фотоактивних ланках гідроксильних або аміногруп може призвести до комплексоутворення, наприклад, з деякими металами або органічними кислотами і таким чином впливати на селективність мембран.

Враховуючи вищесказане, метою представленої роботи був синтез гомополімеру полібутилметакрилату з високою молекулярною масою та високомолекулярного кополімеру на основі бутилметакрилату, який містить фотоактивний комономер, потенційно здатний до фотоперегрупування Фріса, з перспективою їх використання для виготовлення гідрофобних мембран, модифікованих УФ-опроміненням.

Матеріали і методи дослідження

Синтез полі(бутилметакрилату) (ПБМА)



ПБМА

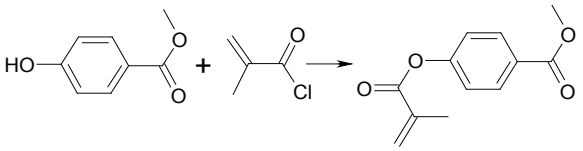
Попереднє очищення мономера бутилметакрилату (БМА) проводили так: мономер промивали 5 мас.% розчином Na_2CO_3 для видалення стабілізатора – гідрохінону, а потім дистильованою водою – до нейтральної реакції. Очищений мономер сушили над сульфатом натрію. БМА переганяли у вакуумі над порошком міді при температурі 62°С та тиску 20 мм рт. ст.

Подальшу *гомополімеризацію* очищеного мономера здійснювали в розчині та блоці, отримуючи зразки Р1-Р4. Варіації співвідношення компонентів та зміна умов проведення синтезу ПБМА здійснювалися з метою одержання полімеру з достатньо високою молекулярною масою.

Зразок Р1 отримували шляхом радикальної полімеризації в розчині. 5 г сухого, перегнаного бутилметакрилату розчиняли в 50 мл толуену і одержували 10%-й розчин мономера. У реакційну суміш додавали 3 мас. % кристалічного ініціатора - динітрилу азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК). Полімеризацію проводили в реакційній колбі при перемішуванні та нагріванні протягом 5 годин. По завершенні синтезу отриманий зразок Р1 охолоджували, випаровували толуен та висаджували метанолом. Після висушування одержали 4,8 г гомополімеру Р1 (вихід 96 мас. %).

Зразки Р2, Р3, Р4 одержували шляхом радикальної полімеризації в блоці. До 5 г бутилметакрилату додавали відповідно 0,025 г (0,5 мас %) ДАК, 0,0125 г (0,25 мас %) ДАК та 0,0125 г (0,25 мас %) ДАК. Синтез зразків Р2 та Р3 проводили при перемішуванні та температурі 85°С протягом 5 годин, а синтез зразка Р4 при 60°С протягом 10 годин. Одержані зразки полімерів охолоджували та висаджували у етанол. Після висушування одержали 4,5-4,8 г гомополімерів Р2-Р4 (вихід 90-96 мас. %).

Синтез метил-(4-метакрилокси)-бензоату (ММАБ) проводили відповідно до схеми:



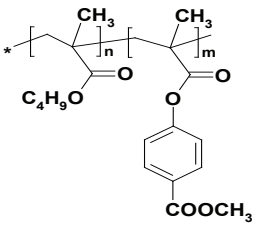
Попередньо синтезували метакрилоїлхлорид за такою методикою. В 0,5 л колбу, оснащену ялинковим дефлегматором висотою 35 см, відвідна трубка якого з'єднувалася з низхідним холодильником, вміщували 36,1 г (35,5 мл, 1 моль) метакрилової кислоти і 281,5 г (230,9 мл, 2 моля) хлористого бензоїлу. На кінчику шпателя додавали гідрохінон. Суміш нагрівали на олійній бані до слабкого кипіння і відганяли метакрилоїлхлорид, який утворився, до досягнення в парах температури 100°С. Сирий метакрилоїлхлорид переганяли з колби з тим же дефлегматором, збираючи фракцію з температурою кипіння 95-97°С. Вихід становив 70-73 г (68-70 мас. %).

Для *одержання метил-(4-метакрилокси)-бензоату* в колбу на 250 мл вміщували 4 г калій гідроксиду (КОН) і 100 мл дистильованої води. Після його розчинення в цю ж колбу додавали 10 г метилового естеру 4-гідроксибензойної кислоти. Потім колбу ставили в крижану баню, що знаходилась на магнітній мішалці. Температуру реакції контролювали за до-

помогою термометра. Після повного розчинення кислоти та досягнення температури реакційної суміші 0 – +1°С додавали по краплях 7 мл метакрилоїлхлориду протягом 30-40 хв, контролюючи при цьому температуру реакційної суміші, яка не повинна була перевищувати +3°С. Мольне співвідношення взятих речовин становило відповідно 1,35 : 1,0 : 1,1. Для реакційної суміші pH підтримували лужним від початку до кінця додавання метакрилхлориду. Через декілька хвилин після прикапування всього метакрилхлориду реакційну суміш відфільтровували без нейтралізації лугу, який залишився. Відфільтровану масу вміщували в 150 мл 5 % водного розчину КОН (для видалення метилового естеру 4-гідроксибензойної кислоти) і перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 20 хв, після чого осад, який не розчинився, відфільтровували і промивали 1-2 рази спочатку 5 мас. % розчином КОН, а потім 5-7 разів дистильованою водою до нейтрального середовища за лакмусом. Після висушування осад метил-(4-метакрилокси)-бензоату перекристалізовували з октану. Rf (елюент: бензол-гексан-ацетон =7:6:3) = 0,72-0,75. Вихід становив 4 г (27,6 мас. %). $T_{топ.}$=72-73°С.

Дані ^{1}Н-ЯМР спектроскопії (400 МГц, ДМСО-d_6), м.ч.: 8,04 (d, 2H, Ar), 7,26 (d, 2H, Ar), 6,32 (s, 1H, =CH_2), 5,87 (s,1H, =CH_2), 3,67 (s, 3H, O-CH_3), 2,03 (s, 3H, CH_3).

Синтез колімеру бутилметакрилату з фотоактивним мономером метил-(4-метакрилокси)-бензоатом (кополімер БМА-ММАОБ)



БМА-ММАОБ

Кополімер БМА-ММАОБ синтезували радикальною кополімеризацією в блоці. До 3 г БМА додавали 0,15 г (5 мас. % від маси БМА) фотоактивного мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату (ММАОБ) та 0,0079 г (0,25 мас. % від сумарної маси комономерів) ДАК. Полімеризацію проводили при перемішуванні та температурі 60°С протягом 20 годин. Після охолодження кополімер висаджували в етанол, 4 рази промивали свіжими порціями етанолу. Після висушування одержали 2,7 г кополімеру (вихід 85,7 мас. %).

Методи дослідження

Визначення молекулярної маси. Полімери розчиняли в ацетоні, готували ізомолярну серію розчинів і вимірювали їх в'язкість при температурі 20°С у віскозиметрі Оствальда з діаметром капіляра 0,56 мм. Молекулярну масу одержаних зразків ПБМА вираховували за формулою [6]:

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha,$$

де $K_\eta = 1{,}84\times10^{-5}$ м^3/кг, $\alpha = 0{,}62$.

Диференційна сканувальна калориметрія (ДСК).

Вимірювання проводили в інтервалі температур -20 °С ÷ 80 °С на приладі DSC Q2000 V24.4 Build 116; швидкість нагрівання зразків - 20 град/хв.

ІЧ-спектроскопія. Плівки для зняття ІЧ-спектрів готували з розчинів полімерів концентрації 5 мас.% у сухому хлороформі. Розчини наносили на скельця з броміду калію та висушували при 40°С у вакуум-сушильній шафі протягом трьох діб. Отримували плівки завтовшки ~10 мкм. ІЧ-спектри поглинання знімали у спектральному діапазоні 400 – 4000 см$^{-1}$ на ІЧ-Фур`є спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX FTIR з роздільною здатністю 1 см$^{-1}$ при кімнатній температурі. Похибка вимірювань не перевищувала 0,1%. Спектри знімали відносно KBr .

УФ-опромінення полімерних плівок гомополімеру ПБМА (зразок Р4) та кополімеру БМА-ММАОБ (зразок Р5) здійснювали за допомогою ртутної лампи потужністю 100 мВат/см^2 протягом 90 хвилин. Згідно з літературними даними [7-9], доза опромінення, що діє на зразок за такий час, є достатньою для проходження на поверхні кополімеру фотоперегрупування Фріса та не призводить до фотодеструкції.

Результати та їх обговорення

Отримано чотири зразки гомополімеру ПБМА (Р1, Р2, Р3, Р4), молекулярна маса яких становила відповідно $1{,}0\times10^4$; $4{,}0\times10^4$; $2{,}4\times10^5$; $1{,}5\times10^6$. Тривалість розчинення зразків Р1-Р4 в ацетоні залежала від молекулярної маси полімеру – низькомолекулярні зразки Р1 та Р2 розчинялись протягом години, зразок Р3 – 4 години, а зразок Р4 – протягом доби.

Синтезовано високомолекулярний кополімер бутилметакрилату БМА-ММАОБ з 5%-им вмістом фотоактивних ланок метил-(4-метакрилокси)-бензоату, який добре розчи-

Таблиця 1. **Переходи склування в гомополімері ПБМА та кополімері БМА-ММАОБ**

Полімер	Початок, °С	Кінець, °С	T_c, °С
ПБМА	37,71	48,63	42,74
БМА-ММАОБ	33,97	48,43	41,81

нявся в ацетоні. Методом віскозиметрії визначили молекулярну масу кополімеру БМА-ММАОБ, яка становила $0{,}8\times10^6$ і порівняли її з молекулярною масою гомополімеру ПБМА, одержаного в ідентичних умовах. Встановлено, що кополімеризація призводить до зменшення молекулярної маси макромолекул в 1,8 рази. Проте це суттєво не вплинуло на температурні переходи в синтезованому кополімері БМА-ММАОБ, що підтверджують ДСК-дослідження (табл. 1).

Слід відмітити, що одержані нами результати добре узгоджуються з дослідженнями А.О. Тагер [10], згідно з якими температура склування (T_c) сполук зростає зі збільшенням молекулярної маси лише в області олігомерів, а для високомолекулярних сполук при високих ступенях полімеризації досягає постійного значення, оскільки в елементарному акті теплового руху переміщується не макромолекула, а сегмент, розмір якого не залежить від молекулярної маси полімеру.

Порівнюючи дані, отримані при дослідженні температурних переходів гомополімеру ПБМА та кополімеру БМА-ММАОБ (табл. 1), можна зробити висновок, що введення 5 мас.% ММАОБ від маси БМА мало змінює температуру склування T_c кополімеру БМА-ММАОБ, а отже, не впливатиме на плівкоутворювальні властивості кополімеру та стабільність структури мембрани при температурних змінах.

ІЧ-спектроскопія.

В ІЧ-спектрі полі(бутилметакрилату) (рис. 1) є смуги, які підтверджують наявність естерної функціональної групи та аліфатичного фрагмента [11,12].

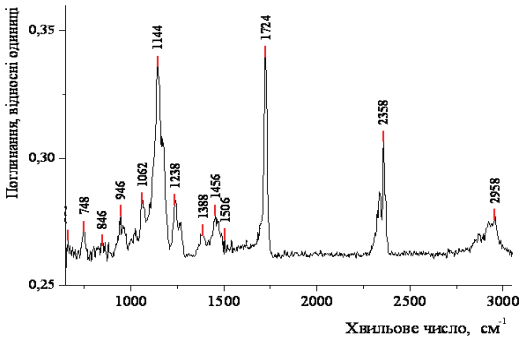


Рис. 1. Фрагмент ІЧ-спектра полі(бутилметакрилату)

Інтенсивні смуги близько 1724 $см^{-1}$ та 1144 $см^{-1}$, а також смуга 1238 $см^{-1}$ обумовлені валентним коливанням С=О та валентними коливаннями С-О-С в складі естерного фрагмента. Смуги середньої/малої інтенсивності в діапазоні: 1456 -1300 $м^{-1}$ та 1062-664 $см^{-1}$ можуть бути віднесені до деформаційних коливань основного ланцюга та бічних бутоксигруп. У спектрі спостерігаються смуги, що належать валентним симетричним та антисиметричним коливанням С-Н у CH_3- та CH_2-групах в області 2872 та 2958 $см^{-1}$ відповідно.

В ІЧ-спектрах кополімеру БМА-ММАОБ (рис. 2) є смуги, які підтверджують наявність аліфатичної, естерної груп та 1,4-заміщеного бензольного кільця.

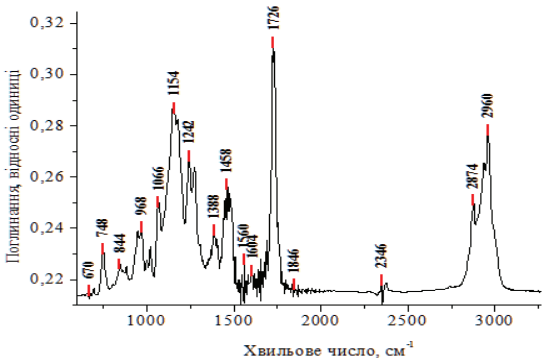


Рис. 2. ІЧ-спектр кополімеру бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом

Естерні групи обумовлюють появу інтенсивної широкої смуги з центром при 1726 $см^{-1}$, яка є результатом перекривання трьох смуг, що відповідають валентним коливанням ν (С=О) в естерних групах різного типу (метилбензоатного, фенілметакрилатного та бутилметакрилатного) та смуг середньої інтенсивності близько 1242 та 1154 $см^{-1}$. Ароматичне кільце в кополімері проявляється при 1604 $см^{-1}$, 1458 $см^{-1}$ смугами малої інтенсивності, що пов'язують із площинними коливаннями скелета ν (С=С). 1,4-заміщення в ароматичному ядрі комономера ММАОБ ідентифікується смугою близько 844 $см^{-1}$. У спектрі спостерігаються дві інтенсивні смуги, що належать валентним симетричним та антисиметричним коливанням С-Н у CH_3- та CH_2- групах в області 2874 та 2960 $см^{-1}$ відповідно. От-

же, методом ІЧ-спектроскопії доведена наявність ланок ММАОБ у кополімері.

Для визначення впливу УФ-опромінення на структуру ПБМА та кополімеру на його основі порівнювали їхні ІЧ-спектри до і після опромінення. ІЧ-спектри плівок, виготовлених із полі(бутилметакрилату) (досліджували зразок Р4) до і після опромінення суцільним спектром ртутної лампи потужністю 100 мВат/см^2 протягом 90 хвилин виявилися ідентичними, тобто, структура полімеру не змінювалася, а це в свою чергу свідчить про стійкість базового полімеру до фотодеструкції в таких умовах.

Порівняння ІЧ-спектрів кополімеру БМА-ММАОБ до і після УФ-опромінення показало зменшення інтенсивності смуги валентного коливання ν(C=O), що пов'язане із руйнацією Ar-O-C(O) естерної групи (рис. 3).

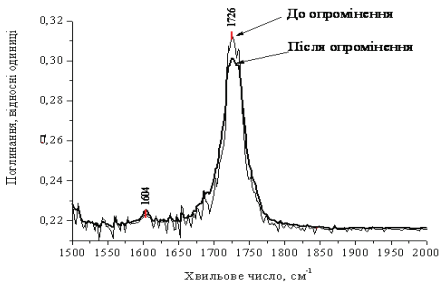


Рис. 3. Фрагмент ІЧ-спектра, виділений в діапазоні 1500-2000 см$^{-1}$, кополімеру БМА-ММАОБ до і після УФ-опромінення потужністю100 мВат/см^2 протягом 90 хвилин

В діапазоні 1671-1700 см$^{-1}$ було виявлено розширення піка, що відповідає ν(C=O) коливанням в утворених оксикетонних структурах. Це підтверджує зміну в будові кополімеру та дає змогу припускати наявність фотоперегрупування Фріса, спричинене УФ-опроміненням (схема 1).

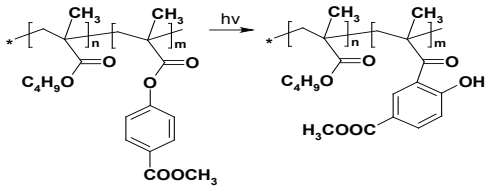


Схема 1. Перегрупування Фріса у кополімері бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом

Висновки

Методом радикальної полімеризації синтезовано чотири зразки полі(бутилметакрилату) з молекулярною масою $1{,}0\times10^4$; $4{,}0\times10^4$; $2{,}4\times10^5$; $1{,}5\times10^6$. Відпрацьована методика одержання гомополімеру з високою молекулярною масою. В ідентичних умовах синтезовано високомолекулярний кополімер бутилметакрилату з 5%-им вмістом фотоактивних ланок метил-(4-метакрилокси)-бензоату. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що УФ-опромінення не впливає на будову гомополімеру ПБМА, в той час як у кополімері БМА-ММАОБ відбувається зміна хімічної будови, що пов'язане з проходженням перегрупування Фріса. Враховуючи те, що макромолекули кополімеру містять значну кількість гідрофобних радикалів та фотоактивні групи, можна очікувати його придатність до формування гідрофобних мембран, в яких під дією УФ-опромінення можна регулювати хімічну природу поверхні та її морфологію.

Список літератури

1. Брик М.Т. Енциклопедія мембран: у 2 т. / М.Т.Брик. – К.: Видавничий дім «Києво-Могилянська академія», 2005.- Т. 1. – 700 с.
2. Босак В.З. Поверхнева модифікація полісульфонових мембран шляхом УФ - ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону / В.З. Босак, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан // Український хімічний журнал. – 2007. – Т. 73, №8. – С. 116-120.
3. Марек О. Акриловые полимеры / О.Марек, М.Томка. – М.-Л.: Химия, 1966. – 318 с.
4. Назарова И.В. О процессах старения пленок полимеров БМК-5 и ПБМА / И.В. Назарова // Культура и искусство в СССР. Музейное дело и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. - М., 1984. - Вып. 11. - С. 10-14.
5. Bellus D. Photo-Fries rearrangement and related photochemical [1,j]-shifts (j = 3, 5, 7) carbonyl and sulfonyl groups / D. Bellus // Adv. Photochem.-1971.- Vol. 8.- P.109-159.
6. Нестеров А.Е. Свойства растворов и смесей полимеров / А.Е. Нестеров // Справочник по физической химии полимеров: в 3 т.– Киев: Наукова думка, 1984.-Т.1.- С. 88.
7. Vretik L.O. Problem of Photoalignment the LCD's Development: Synthetic Routes in Its Solving / L.O. Vretik, V.G. Syromyatnikov, V.V. Zagniy et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008.- Vol. 486.- P.57 (1099)-65 (1107).
8. Kyrychenko V. Photochemistry of Bis-Methacrylic Polymers and Alignment of Liquid Crystals / V. Kyrychenko, G. Smolyakov, V. Zagniy, L.Vretik et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2008.- Vol. 496.- P.278-292.
9. Vretik L. New photoalignment materials in LCD's development: Liquid crystal pretilt angle variations by using fluoroalkylmethacrylates / L. Vretik, L. Paskal, V. Syromyatnikov et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 2007.- Vol. 468. - P.173 - 179.
10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер – М.: Химия, 1968. – 536 с.
11. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules / L. J. Bellamy - London; New York : Wiley, 1958.- 400 p.
12. Gunzler H. IR Spectroscopy. An introduction. Wiley-VCH Verlag Gmbh / H.Gunzler, H.-U. Gremlich. - Weinheim, 2002. - 361 p.

L. Gumeniuk, Ya. Mykhalionok, L. Momot, L. Vretik, A. Burban

COPOLYMER OF BUTYLMETHACRYLATE WITH METHYL-(4-METHACRYLOXY)-BENZOATE AS BASIC MATERIAL OF COMPOSITIONS FOR PHOTOSENSITIVE MEMBRANES

A series of poly(butylmethacrylate) samples with different molecular mass was synthesized by free radical polymerization as well as copolymer of butylmethacrylate with methyl-(4-methacryloxy)-benzoate. By the method of IR-spectroscopy it was proven the presence of photoactive methyl-(4-methacryloxy)-benzoate links in the copolymer. It was shown that under the action of UV-illumination a chemical structure of the copolymer was changed due to Fries photorearrangement.

Key words: copolymer of butylmethacrylate, photochemical modification, Fries rearrangement.

Матеріал надійшов 20.01.2013

УДК 544.777

Колесник І. С., Антонюк Н. Г., Бурбан А. Ф.

ПОРІВНЯННЯ МЕТОДІВ МІКРОКАПСУЛЮВАННЯ α-АМІЛАЗИ В АЛЬГІНАТНІ МІКРОКАПСУЛИ

Методами екструзії, мікроемульсійним та «layer-by-layer» одержано мікрокапсули з α-амілазою на основі натрій альгінату. Досліджено кінетику вивільнення ферменту з одержаних мікрокапсул у кислому та нейтральному середовищах.

Ключові слова: мікрокапсулювання, мікроемульсійний метод, метод екструзії, метод «layer-by-layer», натрій альгінат, α-амілаза.

Вступ

За останні роки іммобілізація ферментів набула важливого практичного значення при розробці штучних органів, біосенсорів та систем контрольованої доставки лікарських засобів. Важливим класом біополімерів, які використовуються для іммобілізації ферментів та клітин, є полісахариди, такі як агароза, альгінат, декстран, хітозан тощо. Особливо широке біомедичне застосування, у тому числі і в тканинній інженерії, знайшов альгінат через його біосумісність, нетоксичність та здатність до деструкції в організмі.

Матеріали та методи

Методика мікрокапсулювання α-амілази методом екструзії. Мікрокапсули були сформовані за допомогою екструзії формувальної суміші через шприц з голкою діаметром 0,1 мм. Готували формувальний 2 % розчин альгінату натрію або суміші полімеру з α-амілазою Утворену суміш екструзією через шприц по краплях переносили в 0,3 М розчин $CaCl_2$, витримували для зшивання протягом години і відділяли фільтрацією. Промиті водою капсули висушували на повітрі за кімнатної температури.

Методика мікрокапсулювання α-амілази методом «layer-by-layer». Для нанесення поліелектролітних шарів було використано метод «layer-by-layer» (рис.1). Для нанесення одного шару 0,1 г альгінатних мікрокапсул, одержаних методом екструзії, занурювали на 15 хв у 20 мл розчину хітозану з концентрацією 0,2 %, а після промивання дистильованою водою - у 20 мл розчину 0,2 % α-амілази, і знову відмивали дистильованою водою. Процедуру повторювали до нанесення потрібної кількості шарів. Потім мікрокапсули відмивали і висушу-

© *Колесник І. С., Антонюк Н. Г., Бурбан А. Ф.*, 2013