

## Metode identifikacije mikrokapsula

Iva Brlek, mag.ing.techn.text.  
Prof.dr.sc. Tanja Pušić, dipl.ing.  
Prof.dr.sc. Sandra Bischof, dipl.ing.  
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet  
Zavod za tekstilnu kemiju i ekologiju  
Zagreb, Hrvatska  
e-mail: iva.brlek@ttf.hr  
Prispjelo 12.10.2017.

UDK 677.016.671:677.017  
Pregled

*Osnovna uloga mikrokapsula, koje se sastoje od aktivne tvari i ovojnice, nanesenih na tekstilni materijal je kontrolirano otpuštanje aktivne tvari i zaštita od preuranjenog otpuštanja u okolinu. Za utvrđivanje količine otpuštene aktivne tvari u procesima njege, sušenja, nošenja potrebno je provesti odgovarajuću analizu. Kako bi se to postiglo važno je poznavati metode identifikacije na temelju kojih se može utvrditi sastav i koncentracija aktivne tvari i ovojnice, koja štiti aktivnu tvar mikrokapsule. U ovom radu su prikazane odabrane kvalitativne i kvantitativne metode identifikacije mikrokapsula prije i nakon nanašanja na tekstil.*

**Ključne riječi:** tekstil, mikrokapsule, otpuštanje, metode identifikacije

### 1. Uvod

U posljednjih 25 godina intenzivnije se istražuje primjena mikrokapsula u poljoprivredi, prehrambenoj, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji [1]. Mikrokapsule su kapsule veličina od 1 do 1000  $\mu\text{m}$ , a sastoje se od izolirane jezgre u tekućem, krutom ili plinovitom stanju i ovojnice (stijenke, ljuske) koja štiti jezgru od vanjskih utjecaja. Mikrokapsule i postupak dobivanja se spominju od 1930-ih godina. Postupak kapsulacije, odnosno enkapsulacije je zanimljiv način „pohrane“ aktivne tvari jer pruža mogućnosti kontroliranog otpuštanja jezgre u okolinu zbog: trenja, pritiska, promjene temperature, difuzije kroz polimernu ovojnicu, raspada polimerne ovojnice, biološke razgradnje itd. Za primjenu u tekstilnoj industriji, ovisno o zahtjevima, moguće je kapsuli-

rati širok spektar aktivnih tvari, npr. kozmetička sredstva, mirise, antimikrobna sredstva, omekšivače, vitamine, repelente, pigmente, bojila, monomere, katalizatore, usporivače gorenja itd. [2, 3].

Velik broj metoda kapsuliranja je razvijen sa svrhom ugradnje različitih aktivnih tvari unutar ovojnice od raznovrsnih materijala. Sintetizirane mikrokapsule se razlikuju po veličini, debljini i propusnosti ovojnice [4]. Veličina mikrokapsule, koja se sastoji od jezgre s aktivnim tvari i ovojnice, ima značajnu ulogu kod difuzije, propusnosti i/ili kontroliranog otpuštanja [1]. Na brzinu otpuštanja aktivne tvari, npr. ulja, utječe debljina ovojnice, koncentracija polimera u ovojnici te vrsta ulja - pri čemu je hidrofilnost ulja bitno svojstvo [4]. Najčešće se provodi morfološka analiza (veličina, oblik mikrokapsula),

kemijska i fizikalno-kemijska analiza mikrokapsula. S obzirom na varijabilnost morfologije mikrokapsula (mikrokapsula, mikrosfera, višeslojna mikrokapsula, višeljusna i višejezgrenna mikrosferna) teško je odrediti veličinu same jezgre, pa se stoga najčešće mjeri veličina mikrokapsula. Istraživači i proizvođači tekstila su sve više zainteresirani za tekstilije koje sadrže kozmetičko sredstvo u neposrednom kontaktu s kožom, kozmetotekstilije. Postupno otpuštanje malih količina kozmetičkog sredstva je efektivnije nego jedna aplikacija kozmetičkog sredstva u velikoj količini. Zahtjevi na kozmetička sredstva na tekstilijama su višestruki, a očituju se u doprinosu osjećaju ugone, prijenosu na kožu tijekom nošenja tekstilija, minimalnom oštećenju u procesu obrade, trajnosti tijekom ciklusa pranja i stabilnosti tijekom skladištenja.

Najveći tehnički izazov predstavlja postojanost na pranje i svojstvo kontroliranog otpuštanja [5].

Za određivanje učinkovitosti mikrokapsula potrebno je provesti njihovu karakterizaciju prije i nakon aplikacije na tekstilu.

U ovom radu su opisane najčešće analize mikrokapsula: morfološka analiza (veličina, oblik mikrokapsula), određivanje kemijske strukture te fizikalno-kemijska karakterizacija mikrokapsula.

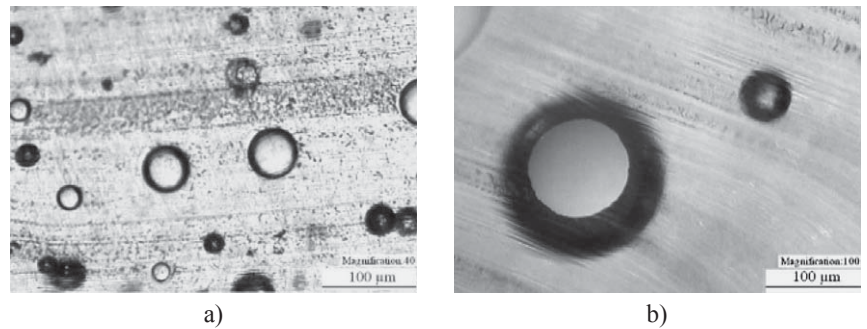
## 2. Metode morfološke analize

Jedna od najjednostavnijih metoda morfološke analize sintetiziranih mikrokapsula uključuje primjenu optičkog mikroskopa, čime se dobiva uvid u broj, veličinu i oblik mikrokapsula. Često se koristi i analiza laserskom disperzijom (DLS) radi veće preciznosti. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) je najčešće primjenjivana metoda za detaljnu analizu površine mikrokapsula jer omogućuje povećanja i do 1 mil. puta. Kriogenskim SEM mikroskopom se može dodatno analizirati površina, grubost, otvori, pukotine, pore na mikrokapsulama i sl.

Pomoću konfokalne mikroskopije mogu se analizirati mikrokapsule koje sadrže fluorescentne spojeve, koji se ciljano dodaju u sustav jezgra-ovojnica radi olakšane analize.

### 2.1. Analiza optičkim mikroskopom

Promatranjem mikrokapsula optičkim mikroskopom može se utvrditi njihov oblik (npr. sferni) i veličina. Jedan od primjera korištenja optičkog mikroskopa za analizu mikrokapsula u otopini je mikroskop s odgovarajućim softverom, pri čemu su uzorci analizirani transmisijom svjetla [6]. Debljina ovojnice mikrokapsule utječe na mehanička svojstva mikrokapsule i model otpuštanja aktivne tvari iz jezgre, a većinom ovisi o omjeru materijala ovojnica-jezgra i brzini miješanja u samom procesu sinteze



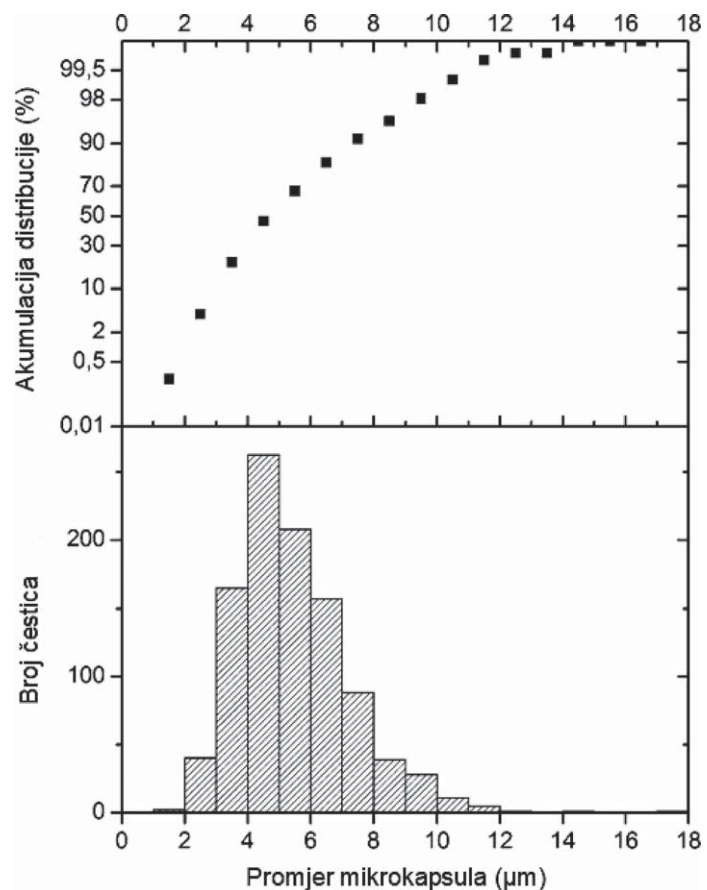
Sl.1 Mikrokapsule snimljene optičkim mikroskopom: a) povećanje 40x; b) povećanje 100x [7]

mikrokapsula. Uzorak se priprema tako da se mikrokapsule stave u epoksi smolu pri sobnoj temperaturi, a nakon stvrdnjavanja se tanak sloj odreže i analizira mikroskopom. Na sl.1 su prikazane slike poli (urea-formaldehidnih) mikrokapsula načinjene pod optičkim mikroskopom. Tamno prstenasto područje predstavlja materijal ovojnice i u ovom slučaju je debljina ovojnice mikrokapsula između 5 i 82 µm [7].

### 2.2. Analiza laserskom disperzijom (DLS)

Raspodjela ili distribucija veličina čestica sintetiziranih mikrokapsula s mirisom može se analizirati laserskom disperzijom, čime se kvantitativno može utvrditi ukupni volumen čestica i broj čestica na određenoj površini [6].

Na sl.2 je prikazan histogram i odgovarajuća akumulacijska distribucija mikrokapsula koje sadrže eterično



Sl.2 Histogram raspodjele, odnosno distribucije veličine i akumulirana distribucija mikrokapsula s eteričnim uljem citrele [8]

ulje citronele. Iz rezultata je vidljivo da navedene mikrokapsule imaju ograničenu distribuciju promjera između 1 do 18  $\mu\text{m}$  s najvećim udjelom čestica (oko 90%) u rasponu promjera 3,5 do 7,5  $\mu\text{m}$ . Homogena distribucija je potvrđena kumulativnom distribucijom veličine čestica što pokazuje da samo male frakcije mikrokapsule imaju mali ili veliki promjer. Prosječan promjer mikrokapsula je 5,435  $\mu\text{m}$  [8].

### 2.3. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM)

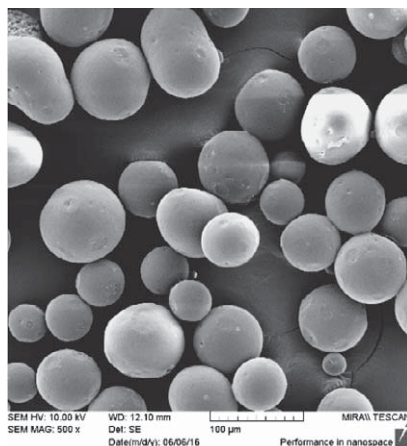
Skenirajući, odnosno pretražni elektronski mikroskop (SEM) omogućuje detaljnu karakterizaciju materijala, kao i analize nastalih promjena na tekstilnim i ostalim supstratima. Povećanje ovog mikroskopa je do 1 000 000 puta, a standardni detektor, SE (eng. *Secondary Electrons*) i BSE (eng. *Back-scattered Electrons*) omogućuju promatranje uzorka na vrlo kratkoj radnoj udaljenosti, tj. visoku razlučivost [9]. Za dobivanje slika visoke rezolucije uzorci se trebaju prikladno pripremiti. Kako je za elektronsku mikroskopiju nužan preduvjet elektrovodljivost promatranog uzorka, koristi se neparivač kojim se nevodljivi uzorci naslojavaju elektrovodljivim česticama zlata, paladija ili ugljika [6, 10, 11].

SEM slika sintetiziranih etil-celuloznih mikrokapsula (sl.3a) i mikrokapsula nakon impregnacije na pamučnu tkaninu (sl.3b) [6, 10].

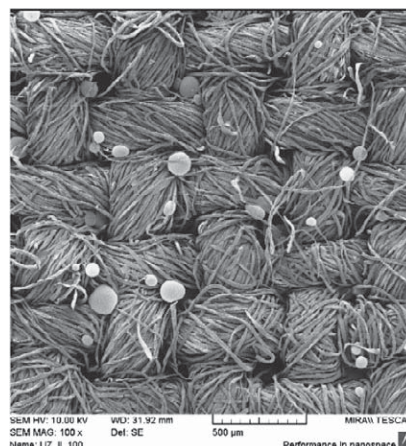
Koristeći SEM analizu može se utvrditi kvaliteta sintetiziranih mikrokapsula, njihov sferni oblik, promjer mikrokapsula u rasponu od 1 do 1000  $\mu\text{m}$ , te adhezija mikrokapsula na tekstilni materijal [6, 10, 12-15].

Ovom analizom mogu se vidjeti oštećenje i prazne mikrokapsule, što je čest slučaj nakon aplikacije (impregnacije) na tekstil, što je koristan podatak za stupanj iskorištenja mikrokapsula [6].

SEM-om se može izmjeriti i debljina ovojnice mikrokapsule [16, 17]. Ova mogućnost je važna, jer ako dođe do

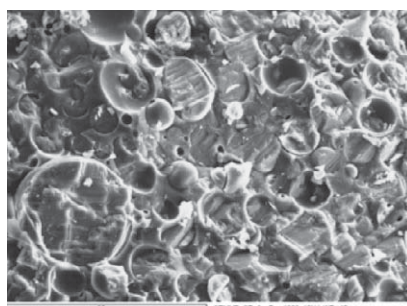


a)

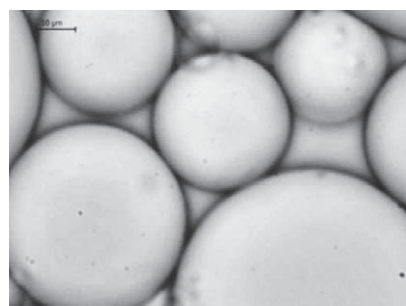


b)

Sl.3 SEM slike: a) sintetizirane etil-celulozne mikrokapsule uz povećanje 500x; b) etil-celulozne mikrokapsule na tekstiliji uz povećanje 100x [10]



a)



b)

Sl.4 Snimke polilaktidne (PLA) mikrokapsule: a) Kriogenskim SEM mikroskopom, povećanje 1000x; b) Konvencionalnim SEM-om; povećanje 1000x [4]

oštećenja mikrokapsula tijekom sinteze, može se zaključiti da je ovojnica pretanka. Ako dođe do neželjenog oštećenja, aktivna tvar se može otpustiti iz mikrokapsule u neželjenom trenutku. S druge strane, predebeli ovojica može u potpunosti onemogućiti otpuštanje aktivne tvari [16].

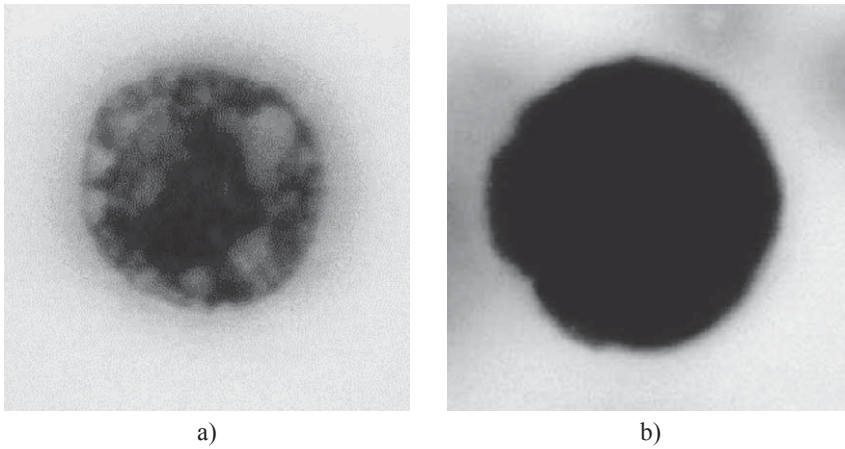
### 2.4. Analiza kriogenskim skenirajućim elektronskim mikroskopom

Kriogeni SEM mikroskop je transmisijski elektronski mikroskop (TEM) u kojem se uzorak analizira na niskim temperaturama (temperatura tekućeg dušika). Pomoću ovog mikroskopa moguća je drugačija analiza površine. Na sl.4a vidljiva je površina mikrokapsula s izraženim otvorima, pukotinama i porama. Na konvencionalnoj SEM slici istih mikrokapsula je vidljiv sferni oblik mikro-

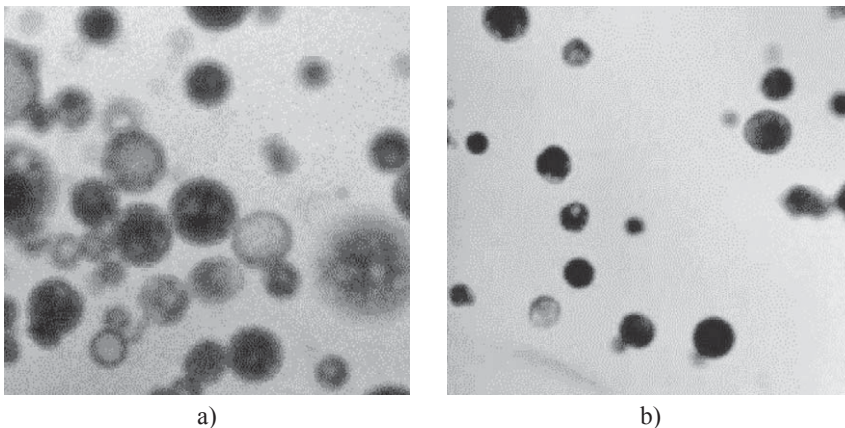
kapsula te se može utvrditi da nije došlo do aglomeracije mikrokapsula (sl.4b) [4].

### 2.5. Analiza konfokalnim laserskim skenirajućim mikroskopom (CLSM)

Mikrokapsule za tekstil mogu se analizirati pomoću konfokalnog laserskog skenirajućeg, odnosno pretražnog mikroskopa (CLSM) [14]. Ovaj mikroskop je svjetlosni mikroskop koji služi promatranju i snimanju mikroskopskih uzoraka pomoću fluorescencije i u reflektiranom svjetlu. U ovoj tehnici, uzorak se osvjetljava točku po točku, a emitirana ili reflektirana svjetlost se detektira i tvori sliku u memoriji digitalnog računala. Glavna prednost konfokalne mikroskopije, u usporedbi s klasičnom svjetlosnom mikroskopijom, je mo-



Sl.5 Mikrokapsule snimljene konfokalnim mikroskopom s dodatkom fluoresceina: a) koja sadrži eterično ulje; b) prazna mikrokapsula [14]



Sl.6 Mikrokapsule nanese na tkaninu s dodatkom fluoresceina snimljene konfokalnim mikroskopom: a) koje sadrže eterično ulje; b) prazne mikrokapsule [14]

gućnost optičkog seciranja, tj. dobivanja oštre slike tankog sloja pri snimanju debljeg uzorka [18]. Mikrokapsule koje sadrže ružmarinsko ulje i onih koje su prazne snimljene konfokalnim mikroskopom prikazane su na sl.5. Analizom slika lako je uočljivo da je penetracija hidrofilnog fluorescentnog bojila u kapsulu spriječena kada mikrokapsule sadrže

hidrofobno ružmarinsko eterično ulje. Kod prazne kapsule hidrofilno bojilo može lako penetrirati u kapsulu [14]. Na sl.6 su prikazane mikrokapsule koje sadrže ružmarinsko ulje nanese na tekstiliju (sl.6a) i prazne mikrokapsule (sl.6b).

Istražena je primjena konfokalne laserske pretražne mikroskopije u analizi polilaktidnih (PLA) mikrokapsu-

la koje sadrže ulje timijana sa svrhom identifikacije PLA ovojnice mikrokapsule. Bojilo Coumarin 6 je dodano u otopinu PLA te je nakon snimanja vidljivo djelomično obojenje mikrokapsule pri čemu je PLA polimer zelene boje, a ulje timijana nije obojano, sl.7 [4].

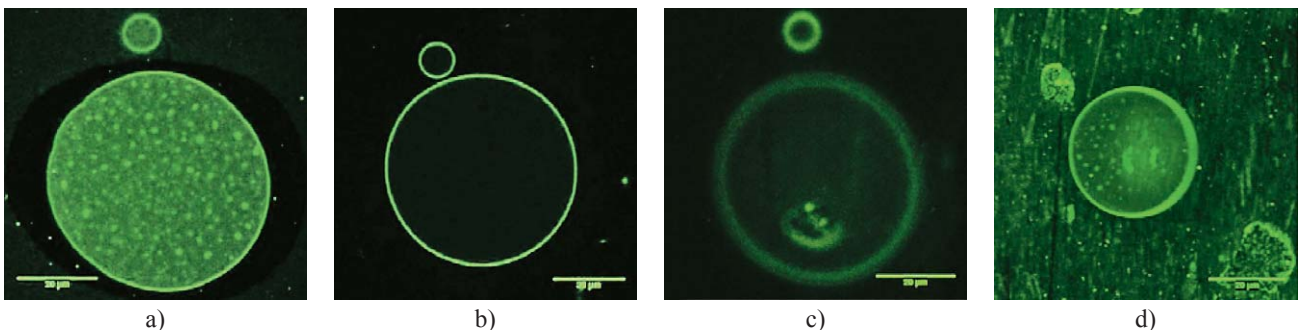
### 3. Fizikalno-kemijske metode za karakterizaciju mikrokapsula

Kako bi se mikrokapsule što bolje okarakterizirale, najčešće se koriste fizikalno-kemijske metode: tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC), plinska kromatografija (GC) i infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR), kojima prethodi priprema uzorka. Detaljniji opis metoda i primjeri su dati u nastavku.

#### 3.1. Priprema uzorka - ekstrakcija

Kako bi se utvrdila točna količina kozmetičkog sredstva apliciranog na tekstiliju potrebno je izolirati aktivno sredstvo, a jedan od najčešćih načina koji se primjenjuju je ekstrakcija.

Metodu ekstrakcije treba predložiti proizvođač kozmetičkog sredstva ili dobavljač mikrokapsula. Ekstrakcija kozmetičkog sredstva se može provesti primjenom validirane metode, npr. ubrzana ekstrakcija otapalom, ekstrakcija u Soxhletu, ekstrakcija uz pomoć električne tresilice ili ultrazvukom. Odabir otapala za ekstrakciju ovisi o sredstvu koje se analizira [19].



Sl.7 Slike PLA mikrokapsula s uljem timijana snimljene fluorescentnom konfokalnom mikroskopijom: a) gornja ravnina kao razina inicijalizacije; b) srednja ravnina; c) donja ravnina; d) vizualizacija 3D oblika [4]

Uz postupak ekstrakcije proizvođač preporučuje analizu kozmetičkog sredstva, npr. primjenom GC-a ili HPLC-a. Količina kozmetičkog sredstva kombinacijom ekstrakcije i HPLC-a na kozmetotekstiliji se može odrediti prije i nakon određenog broja ciklusa pranja [20].

Ako je u kozmetičkom sredstvu smjesa više sastojaka, odabrane glavne molekule u smjesi se analiziraju i koriste kao surogat markeri [20]. Nije uvijek potrebna analiza svih molekula jer s obzirom na analizu surogat markera dobivaju se informacije i za ostale molekule.

### 3.1.1. Ubrzana ekstrakcija otapalom

Prilikom ekstrakcije tekstilije obrađene mikrokapsulama koje sadrže parfem, npr. linalil acetat, mikrokapsula bi trebala puknuti te bi se u potpunosti trebao izlučiti kapsulirani linalil acetat. To je razlog zašto je poželjno da se parfem ekstrahira po ubrzanoj ekstrakciji otapalom (ASE). Utvrđeno je da je aceton najbolje otapalo za izdvajanje linalil acetata. Kod izvedbe ASE ekstrakcije koristi se visoki tlak i visoka temperatura koji omogućuju pucanje polimerne ovojnice mikrokapsula, te izdvajanje linalil acetata u potpunosti, te kvantificiranje pomoću GC-a [20].

### 3.1.2. Soxhlet ekstrakcija

Za tekstilije tretirane direktno kozmetičkim sredstvom (bez kapsule, bez veziva) može se koristiti ekstrakcija u Soxhletu pomoću otapala, npr. etera, alkohola itd. koje otapa kozmetičko sredstvo, koje se analizira pomoću plinske ili tekućinske kromatografije.

Primjer dobre prakse je ekstrakcija tekstilija tretiranih kozmetičkim sredstvom u kompleksu s ciklodekstrinom metanolom tijekom 90 min (ISO/TR 5090:1977) [21]. Dobiveni ekstrakti se analiziraju pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC).

### 3.1.3. Ekstrakcija pomoću električne tresilice

Na prethodno opisanoj tekstiliji je provedeno izdvajanje u metanolu po-

moću električne tresilice. Za praćenje brzine otpuštanja aktivne tvari uzimani su alikvoti na početku te nakon 15, 30, 60, 120 i 180 min tresenja (miješanja), koji su analizirani na HPLC-u [21].

### 3.1.4. Ekstrakcija pomoću ultrazvuka

Ekstrakcije kapsulirane aktivne tvari, etil heksil metoksicinamata (EHMC) iz mikrokapsula ili liposoma - filtra za sunčanje, provedene su u različitim otapalima i sustavima, izopropanolom u ultrazvučnoj kadi i mješavinom izopropanol/voda u Soxhlet ekstratoru. Nakon ekstrakcije provedene su analize ekstrakta na HPLC-u i na UV ViS spektrofotometru. Dobiiveni su slični rezultati količine produkta (liposoma ili mikrokapsula s EHMC) ekstrahiranog na oba navedena načina [22].

No, može se reći da je Soxhlet ekstrakcija s mješavinom izopropanol/voda na visokim temperaturama prikladnija za pamuk i poliamid, dok je ekstrakcija u ultrazvučnoj kadi izopropanolom prikladnija za hidrofobnija vlakna, npr. poliakrilna i poliesterska. Potpuna (100%) ekstrakcija je postignuta na pamuku i poliesterском vlaknu, a nešto manje od 100 % na poliamidnim i akrilnim vlaknima [22].

Ružmarinsko ulje kao aktivna tvar u mikrokapsulama se može odrediti ekstrakcijom u cikloheksanu pomoću ultrazvuka i analizom pomoću konfokalnog mikroskopa [14].

## 3.2. Karakterizacija tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) koristi se za razdvajanje komponenata iz smjese na osnovi kemijskih interakcija između tvari koja se analizira i stacionarne faze u koloni [11].

Ovisno o analitu koji se želi analizirati, potrebno je koristiti prikladan opremljen uređaj (odgovarajuću kolonu i detektor) te prikladne mobilne faze kako bi se uopće mogla provesti

analiza. Postoji još niz zahtjeva ovisno o analitu koji se ispituje pa je zato za svaku vrstu uzorka potrebna posebna metoda. Rezultati se obrađuju računalnim programom te se dobivaju podaci za izračun koncentracije koristeći standarde visoke čistoće koji pokazuju određenu linearnost.

Analiza HPLC-om je veoma raširena metoda za analizu tokola - primarnih antioksidansa. Tokoli su stabilni u uvjetima HPLC te ih je lako otopiti u odgovarajućim otapalima. Fluorescentni detektor (FLD) i ultraľubičasti detektor (UV) se najčešće koriste za analizu tokola [23-25].

Primjeri HPLC analize  $\alpha$ -tokoferola:

1. Kozmetotekstilija koja sadrži  $\alpha$ -tokoferol kao aktivnu tvar kvantitativno je analizirana HPLC analizatorom pri čemu je korišten prikladan računalni program i UV detektor. Korištena kolona je 4  $\mu$ m EC-C18 (4.6 x 250 mm), a prikladna mobilna faza je mješavina 97:3 v/v metanol/voda. Valna duljina na kojoj se očitavaju tokoferoli je 292 nm [21, 26].
2. Za analizu filtra za sunčanje može se koristiti uređaj za HPLC opremljenim kolonom RP-18 (5  $\mu$ m) i UV-Vis detektorom ili UV-Vis spektrofotometrom [22].

## 3.3. Karakterizacija plinskom kromatografijom

Plinska kromatografija (GC) je analiza kojom se mjeri sastav različitih komponenata u uzorku. Načelo plinske kromatografije je da se uzorak injektira u instrument i ulazi u plinski tok koji ga prenosi do cijevi za odvajanje - kolone. Plinovi nositelji su helij ili dušik. Različite komponente se odjeljuju unutar kolone. Detektor mjeri količinu komponenata koje izlaze iz kolone. Za mjerenje uzorka nepoznate koncentracije u instrument se injektira standardni uzorak poznate koncentracije. Standardno vrijeme zadržavanja viška uzorka i površina se uspoređuju s ispitnim uzorkom i izračunava se njegova koncentracija [27].

Mobilna faza u plinskoj kromatografiji je inertni plin koji eluira kompo-

nente smjese u koloni napunjenoj stacionarnom fazom. Za razliku od tekućinske kromatografije u plinskoj kromatografiji analit ne reagira s mobilnom fazom te zbog toga njegova brzina kretanja kroz kolonu ne ovisi o kemijskoj strukturi mobilne faze. Vrsta stacionarne faze može biti:

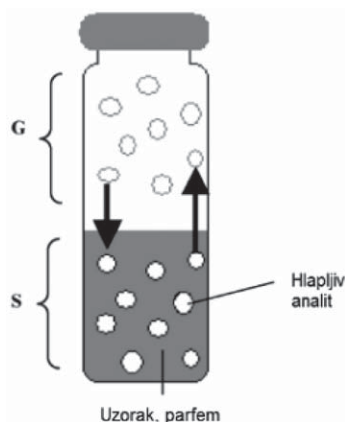
1. *za odjeljivanje komponenata male molekulske mase*, te je tada stacionarna faza čvrsta tvar velike specifične površine na koju se adsorbiraju analizirane komponente;
2. *za odjeljivanje komponenata velike molekulske mase*: stacionarna faza je tekuća faza nanosena na površinu čvrstog nosača adsorpcijom ili kemijskim vezivanjem [28].

Uz pomoć plinske kromatografije moguće je izdvojiti aktivne tvari, te ih na taj način kvalitativno i kvantitativno analizirati. Metoda se uvelike koristi za analizu tokola, parfema i eteričnih ulja [5, 6, 23, 24, 29].

Izdvojen je primjer mikrokapsule koja sadrži parfem kao aktivnu tvar te je provedena kvalitativna/kvantitativna analiza na GC instrumentu, uz primjenu odgovarajućeg računalnog programa koji kontrolira FID detektor. Noseći plin je helij N60, pri konstantnoj brzini protoka od 1 ml/min. Temperatura peći je programirana na sljedeći način: izoterma (50 °C) 5 minuta, a zatim povećanje s 50 na 200 °C uz gradijent 2 °C/min i održavanje izoterme (200 °C) 25 minuta. Injektor je postavljen na 240 °C s omjerom „split ratio“ 1/50. Detektor FID se održava na 250 °C. Za analizu slobodnog prostora, metodom parne faze, koristi se nepropusna štrcaljka (SGE, 1 ml). Volumen uzorka se ubrizgava u 0,5 ml slobodnog prostora. Uzorak se injektira ručno pri brzini od 0,1 ml/s [6]. Na sl.8 je prikazana vijala s dvije prisutne faze.

Plinska kromatografija se koristi i za analizu tokola, ali je u tom slučaju potrebna derivatizacija analita jer je moguća dekompozicija analita zbog previsoke temperature [23 - 25].

Najčešća primjena plinske kromatografije kod analize mikrokapsula je za kvantitativnu analizu aktivne tvari,



Sl.8 Vijala za analizu metodom parne faze; G = plinska faza (slobodni prostor); S = faza uzorka [6]

npr. analiza postojanosti mikrokapsula na pranje [5, 29].

Mikrokapsule koje sadrže  $\alpha$ -tokoferol i kokosovo ulje u jezgri i hitozan kao ovojnicu te mikrokapsule koje sadrže parfem (nerolin) analizirane su GC-om. Pik nerolina se pojavljuje na 25 min te je i nakon 20 ciklusa pranja prisutan na tekstilnom supstratu [29].

### 3.4. Karakterizacija spektrometrom s Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra

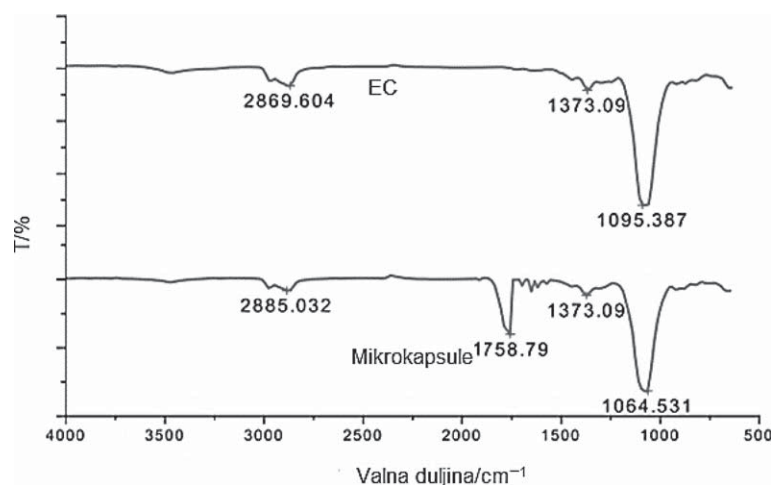
Spektrometar s Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR) je instrument koji se koristi za identifikaciju nepoznatih materijala, u određivanju omjera pojedinih komponenata u uzorku, kao i u određiva-

nju njegove kvalitete i konzistentnosti [11].

Za FTIR spektrometriju na raspolaganju su dvije tehnike: ATR i KBr pri čemu se ATR može koristiti za potrebe nedestruktivne analize uzorka, npr. za potrebe forenzike i restauracije, a kod KBr tehnike se uzorak za ispitivanje mora dovesti u formu pločice [30].

FTIR-KBr tehnika koristi se za analizu kemijske strukture mikrokapsula koje se sastoje od jezgre - neroli mirisa i ovojnice od biopoliuretana [29]. FTIR-ATR tehnika se koristi za kvalitativnu analizu mikrokapsula, tj. sredstava korištenih za sintezu mikrokapsula te na kraju sintetiziranih mikrokapsula. Moguće je usporediti spektre kemikalija korištenih za sintezu mikrokapsula te samih mikrokapsula. Utvrđeno je da se pomoću ove metode vidi karakteristični spektar aktivne tvari (unutar mikrokapsule) jer ATR mjeri površinu ispitivanog uzorka te je dobiveni rezultat očekivan - preklapanje većine pikova komponenti korištenih za ovojnicu mikrokapsule i same mikrokapsule. Na navedenom slučaju je drugom metodom (drop test) dokazana prisutnost aktivne tvari ( $\alpha$ -tokoferola) čime se dokazalo da mikrokapsule sadrže  $\alpha$ -tokoferol, iako na FTIR-u nisu vidljivi karakteristični pikovi [10].

Identifikacija jezgre mikrokapsule je otežana u slučaju kada je jezgra mi-



Sl.9 FTIR spektar mirisne mikrokapsule i etil celuloze (EC) [31]

krokapsule sačinjena od malih molekula, čiji je maseni udio manji od 25 %, a ovojnica od etil-celuloze jer su najčešće karakteristični apsorpcijski pikovi prekriveni etil-celulozom. Ako su u polimernoj aktivnoj komponenti prisutne molekulske skupine: -COOH, -COOR, C=O i sl., apsorpcijski pik će se zbog vibracija istežanja kemijskih veza pojaviti na valnoj duljini ~ 1700 cm<sup>-1</sup>. Najvažnije komponente eteričnog ulja lavande su linalil acetat, linalol, lavandulol, koje sadrže molekulske skupine -COOR, C=O i dr. Njihovi karakteristični apsorpcijski pikovi se mogu identificirati pomoću IR spektra na valnoj duljini od 1740 do 1755 cm<sup>-1</sup> zbog jake vibracije istežanja. Na spektru čistih mikrokapsula vidljiv je pik na 1758 cm<sup>-1</sup> dok na spektru etil-celuloze tog pika nema (sl.9). Varijacija u obliku pika i pozicija pika pokazuje da je etil-celuloza uspješno obavila eterično ulje lavande i da su generirane mirisne mikrokapsule [31]. Postoje i slučajevi kada je prisutnost mikrokapsula na pamuku potvrđena FTIR-om. Ispitivanjem pamučne tkanine obrađene mikrokapsulama dobiveni su karakteristični pikovi pamuka (npr. vibracije istežanja hidroksilnih skupina (-OH-, vibracije istežanja metilena (-CH<sub>2</sub>-, vibracije savijanja metilena i istežanje eterskih veza (-C-O-C-) na 3340, 2917, 1429 i 1058 cm<sup>-1</sup>) i tamoksifen (npr. karbonilna skupina na 1640 cm<sup>-1</sup> i aromatski prsteni tamoksifena na 1508, 827, 769 i 705 cm<sup>-1</sup>). Tamoksifen je sintetski lijek, koristi se za liječenje raka dojke i neplodnosti žena [32].

#### 4. Procjena rizika – analiza tekstila (kozmetotekstilija)

Tekstilije koje sadrži mikrokapsule je potrebno u nekim slučajevima dodatno analizirati. Najbolji primjer su mikrokapsule koje se za kozmetičku primjenu apliciraju na tekstilije (kozmetotekstilije) te se one moraju podvrgnuti analizama propisanim u Hrvatskom tehničkom izvještaju HZN, kojima se osiguravaju sigurnosne

Tab.1 Kriteriji za kontrolu kvalitete kozmetotekstilije [20]

Kriterij	Norma
Postojanost obojenja na vodu	HRN EN ISO 105-E01
Postojanost obojenja na trljanje	HRN EN ISO 105-X12
Postojanost obojenja na znoj	HRN EN ISO 105-E04
Ovisno o specifikacijama za njegu:	
Postojanost obojenja u kućanskom i komercijalnom pranju	HRN EN ISO 105-C06
Postojanost obojenja na kemijsko čišćenje	HRN EN ISO 105-D01

nosne procjene zaštite ljudskog zdravlja [20].

Primarno se preporučuje kontrola kvalitete tekstilije koja se koristi kao „prijenosnik“ aktivne tvari. Preporučeni kriteriji koje bi takva tekstilija trebala imati i pripadajuća norma za analizu, navedeni su u tab.1.

Kozmetičko sredstvo (aktivna tvar) se najčešće sastoji od velikog broja raznih spojeva stoga je potrebno napraviti toksikološki profil za svako sredstvo. Ukupna toksikološka analiza za određeno kozmetičko sredstvo razvija se na temelju tih profila. U skladu sa Znanstvenim odborom za potrošačke proizvode (SCCP), sigurnosna procjena sastoji se od sljedećih koraka:

- identifikacija opasnosti svih spojeva,
- procjena reakcije na dozu,
- procjena izloženosti,
- karakterizacija rizika [20].

Sigurnost veziva i mikrokapsula, ovojnice mikrokapsula kao i druge pomoćne tvari koje se općenito koriste u proizvodnji kozmetotekstilije, treba isto tako podvrgnuti procjeni rizika. Temeljna tekstilija koja se koristi za kozmetotekstilije ne smije sadržavati tvari iznad toksikološki značajne dopuštene razine [20].

Svaka tvrdnja o svojstvima ili učincima proizvoda treba biti vjerodostojna, provjerena i ne smije biti zbnjujuća za potrošača. Opći opisi načela i postupaka za obrazloženje tvrdnji mogu se naći u direktivi European Cosmetics Directive 76/768/EEC i smjernicama COLIPA (*Colipa - Cosmetics Europe - personal care association*) [20, 33]. Tvrdnje se mogu obrazložiti različitim metodologijama, npr.:

- eksperimentalna istraživanja na ljudima (popis tipičnih korištenih metoda ispitivanja za obrazloženje kozmetičkih zahtjeva (tab.2), npr.:
  - metode bioinženjerstva i druge objektivne tehničke metode,
  - klinička ispitivanja s obučanim sucima za procjenu učinaka,
  - senzorska procjena pomoću osposobljenih panela ili korisnika;
- studije za ispitivanje korisnika koristeći subjektivne krajnje točke (npr. sklonosti, mišljenje) korisnika kao mjeru;
- c) *in vitro* testiranje ili neko drugo neljudsko ili instrumentalno testiranje;
- literatura (znanstvene ili akademske prirode);
- općenito usvojena znanja (npr. šampon čisti kosu) [20].

Moguće je subjektivno i objektivno ocjenjivanje kozmetotekstilija za ispitivanje različitih kozmetičkih učinaka: kemijska svojstva, toksičnost, prisustvo vitamina E, efikasnost, analiza mirisa, trajnost, označavanje [1]. Neke objektivne metode vrednovanja kozmetotekstilija kojima se ispituje koža prikazane su u tab.2. Korneometrija (uz Corneometer®), koja se koristi za ispitivanje efekta hidratacije kože; *in vivo* optička tehnika geometrije ljudske kože (uz Dermatop®, FOITS), koja se koristi za ispitivanje efekta hrapavosti kože i određivanje promjena kod transepidermalnog gubitka vode (uz Tewameter®), koja se koristi za ispitivanje funkcije barijere kože. Za vrednovanje djelotvornosti kao što su rashlađivanje i mršavljenje (anticelulitni efekt) koriste se subjektivne metode kao što su testiranja

Tab.2 Primjeri metoda za ispitivanje potvrđivanja kozmetičkih tvrdnji [20]

Osnovna kozmetička funkcionalnost	Klasični eksperimentalni parametar		
	metoda 1	metoda 2	metoda 3
Funkcija barijere kože	Transdermalni gubitak vode (TEWL)		
Hidratacija kože	Konduktometrija (mjerenje sadržaja vode u koži pomoću električne provodljivosti)	Vizualno procjenjuje uvježbana osoba	
Učvršćivanje / poboljšanje elastičnosti kože	Kutometrija	Balistometrija	Mjerenje zakretnog momenta
pH površine kože	pH metar		
Hrapavost kože / glatkoća (topografija kože; mikroreljef)	Vizualna procjena uvježbane osobe	Snimanje kože ili otisak kože (npr. profilometrija ili projekcija ruba)	
Crvenilo kože	Vizualna procjena uvježbane osobe	Kromamatar	Ocjenjivanje pomoću slike
Procjena vanjskog izgleda celulita	Vizualna procjena udubljena uvježbane osobe	Procjena poboljšanja kože mikroreljefa (učinak protiv oštećenja) pomoću profilometrije ili projekcije kuta replike ili <i>in vivo</i>	Određivanje elastičnosti/tonusa kože
Svjetlina/ izbjeljenost	Kolorimetrijsko ocjenjivanje kože + makro fotografije	Test korištenja - samoocjenjivanje korisnika + kontrola dermatologa u skladu s unaprijed definiranom skalom	
Protiv teških/ umornih nogu	Mjerenje cirkulacije krvi u nogama prije / poslije tretmana, npr. pomoću laser-Doppler analize		
Usporen rast kose	Mjerenje rasta vlasi kose na makrofotografijama	Mjerenje promjera vlasi kose pomoću mikroskopa	
Dezodorans/ protiv znojenja	Protiv neugodnog mirisa test "test njuškanja". Miris ispod pazuha ocjenjuje trenirani specijalist	Protiv znojenja: Tijekom ovog testa, blazinica se stavi ispod pazuha. Volonteri miruju određeno vrijeme u sauni. Količina znoja se ocjenjuje gravimetrijom (masa pamuka prije/ poslije razdoblja u sauni kao i usporedba lijevog i desnog te tretiranog i netretiranog).	

krajnjih potrošača putem upitnika i/ ili razgovorom [1, 20].

Europski odbor za standardizaciju (CEN - European Committee for Standardization) je 2005. godine imenovao radnu skupinu (WG) za problematiku kozmetotekstilija, CEN/TC 248/WG 25. Radna skupina WG 25 je bila odgovorna za razvoj normi za kozmetičke tekstile. WG 25 je identificirao neka područja u kojima je neophodna normizacija i u skladu s time je imenovano pet podskupina za rad na različitim područjima kozmetotekstilija. Tako Europski odbor za standardizaciju donosi i normu za kozmetičke tekstile: CEN/ TR 15917: 2009: Textiles – Cosmetotextiles (HRI CEN/TR 15917:2010: Tekstil - Kozmetički tekstili) [1, 34, 35].

Normativne reference koje su neophodne, a navode se u normama su:

- HRN EN ISO 3175-1: Tekstil - Profesionalna njega, kemijsko čišćenje i mokro čišćenje tkanina i odjevnih predmeta 1. dio: Ocjenjivanje učinka čišćenja i završne obrade (ISO 3175-1; EN ISO 3175-1),
- HRN EN ISO 3758: Tekstil - Označavanje njege primjenom simbola (ISO 3758: 2005; EN ISO 3758:2005), HRN EN ISO 6330: 2003/A1 en pr: Tekstili – Postupci pranja i sušenja u kućanstvu u svrhu ispitivanja tekstila (ISO 6330:200/ Amd 1; EN ISO 6330: 2000/A1),
- HRN EN ISO 22716:2008: Kozmetika - Dobra proizvođačka

praksa (DPP) - Smjernice za dobru proizvođačku praksu (ISO 22716; EN ISO 22716).

Poželjno je primjenjivati navedene normativne referencije te se uskladi-vati sa standardima kao što su Oeko-Tex® 100 i Oeko-Tex® 1000, čime se osigurava visoka kvaliteta tekstila prije nego što se kozmetičko sredstvo uopće aplicira na njega i kozmetotekstilije kao gotovog proizvoda.

Potrebno je provoditi zasebne testove na kozmetičkim sredstvima u kemijskoj industriji, a nakon izrade gotovog proizvoda (kozmetotekstilija) potrebno je testirati cijeli proizvod pomoću općih bioloških testova koji su slični antimikrobnim testovima.

Kozmetotekstilija mora proći testiranja prema normi HRN EN ISO



10993-10: Biološka procjena medicinskih proizvoda - 10. dio: Ispitivanja za iritaciju i osjetljivost kože (ISO 10993-10; EN ISO 10993-10) te OECD metode (OECD 405, 406, 407 & 471) [1].

Prije pet godina tim znanstvenika je proučavao učinak šesnaest ljekovitih biljnih ekstrakata na sedam odabranih bolesti te apliciranih na pamučne odjevne predmete. Ispitivanja su rađena prema *American Association of Textile Chemists and Colorists* (AATCC) standardima za antimikrobnu aktivnost. Korištene su sljedeće tri antimikrobne metode ispitivanja: AATCC 100, Hohensteinov modificirani test izazova; ispitivanje na pranje AATCC 124. Na dijelovima tkanina su provedene Agar test difuzije te je izračunom potvrđen postotak smanjenja bakterija koristeći test tresilice. Tkaninama su ispitana antimikrobna i antibakterijska svojstva. Klinička ispitivanja su potvrdila povezanost između ljekovitosti i antibakterijskog djelovanja. Koristeći kvalitativnu metodu, Agar test difuzije SN 195920, određen je antibakterijski učinak. Zaključili su da se upotrebom biljnih ekstrakata na odjeći kao alternativnim načinom primjene lijeka minimaliziraju nuspojave koje nastaju prilikom oralnog uzimanja. U svim slučajevima, kako kliničkim rezultatima ispitivanja tako i procjenom liječnika, pokazalo se da su ljekovita svojstva bila značajna. U slučaju ispitivanja antimikrobne učinkovitosti na *Staphylococcus aureus*, nađeno je da je smanjenje bakterija na ljekovitim materijalima u rasponu od 82-98%, a za *Escherichia coli* 68-82% (obje kao prikaz gram pozitivnih bakterija). Utvrđeno je da su učinci na odjeći opranoj standardnim deterdžentom trajali 10-15 ciklusa pranja. Kozmetotekstilije je moguće koristiti kao potpurnu terapiju za određene bolesti [36].

## 5. Otpuštanje mikrokapsula

Poseban aspekt kozmetotekstilija je intenzitet smanjenja njihovog koz-

metičkog učinka tijekom uporabe i postupka njege. U literaturi se predlaže test simulacije za procjenu otpornosti na njegu kozmetičkog sredstva na kozmetotekstilijama; tj. da li je dovoljna količina nanosena aplikacijom na početku i da li je sredstvo ispravno vezano. Ovaj test se koristi za razvoj kozmetotekstilija, za određivanje količine preostalog sredstva nakon njege i za kontrolu kvalitete [20].

Otpornost na pranje se utvrđuje određivanjem količine preostalog kozmetičkog sredstva na kozmetotekstiliji nakon određenog broja ciklusa pranja. Uvjeti za njegu su opisani u normama koje se primjenjuju za njegu tekstilnih proizvoda prema EN ISO 6330 za pranje i HRN EN ISO 3175-1 za kemijsko čišćenje.

Predložena metodologija:

- a) prije prvog ciklusa njege količina kozmetičkog sredstva na kozmetotekstiliji se određuje provjerenom (validiranom) metodom i, prema potrebi, jednom koju predloži proizvođač kozmetičkog sredstva;
- b) izvedba unaprijed određenog broja ciklusa pranja (u skladu s ISO standardima), a broj ovisi o očekivanom broju ciklusa pranja kozmetotekstilije;
- c) nakon provedenih ciklusa pranja, iznos preostalog kozmetičkog sredstva na kozmetotekstiliji odrediti pomoću iste metode kao prije pranja.

Materijali i reagensi koji se koriste u postupcima njege su opisani u normama EN ISO 6330 i prEN ISO 3175-1.

Jedan od primjera iz literature je njege pamuka koji sadrži mikrokapsule tako da je korišten kratak program na uređaju Linitest, 45 min na 30 °C, u skladu sa standardom ISO 105-C01. Nakon ciklusa njege uzorci su osušeni na ravnoj površini. Svi uzorci su ispitani nakon pet i deset ciklusa pranja pomoću SEM-a. Nakon deset pranja vidljive su mikrokapsule na pamučnoj tkanini, što znači da mikrokapsule nisu samo adsorbirane na

površinu tkanine, nego tvore kovalentne veze s pamučnom tkaninom u prisutnosti veziva i veze izdrže više od deset pranja. Ovaj rezultat je veoma važan za sustav prijenosa lijekova [32].

Ovisno o sastavu mikrokapsula neke mogu opstati i nakon 25-30 ciklusa pranja, no konvencionalno glačanje i ostali toplinski procesi (kao što je sušenje u sušilici) mogu uzrokovati dramatično smanjenje učinka [36-38].

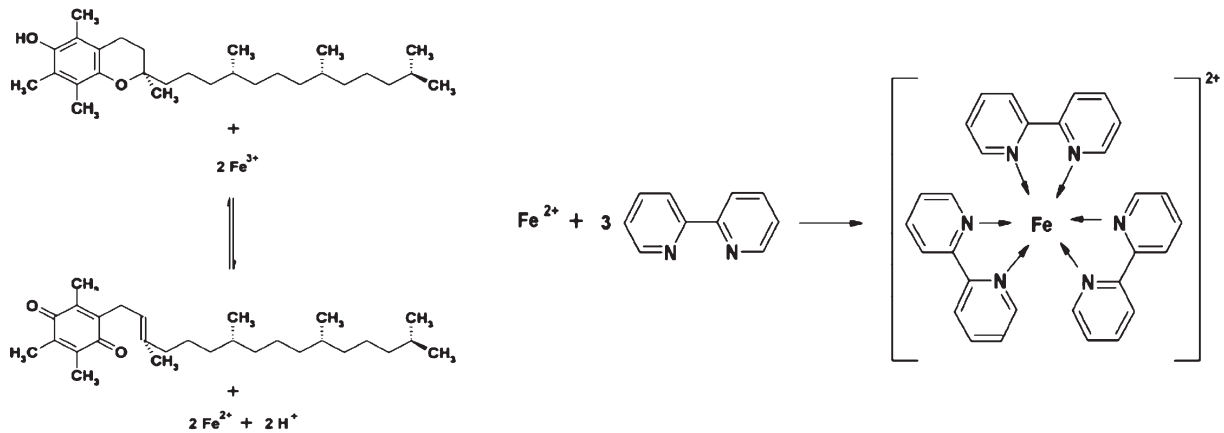
Odabirom ovojnice mikrokapsule uvelike se utječe na smanjenje hlađenja aktivne tvari i oštećenja uzrokovanih svjetlom i kisikom. Jedan od primjera je ovojnica od ugljikohidrata te dodatna ovojnica na bazi lipida koja osigurava visokostabilan proizvod s produljenim rokom trajanja [37].

## 6. Specifične analize

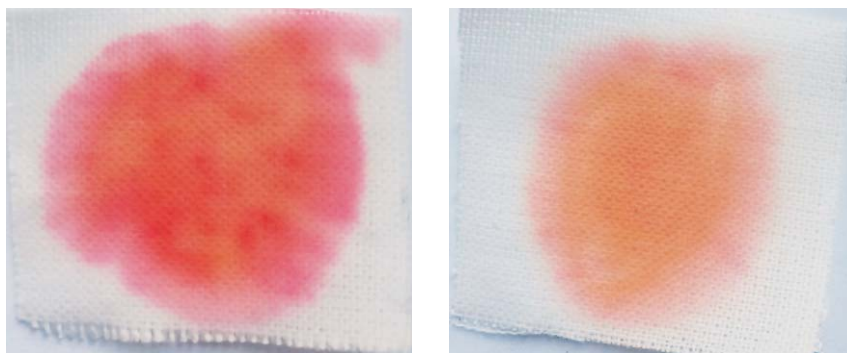
Ponekad je moguće iskoristiti neku metodu analize koja nije tipična za analizu mikrokapsula ili tekstila koji je obrađen kozmetičkim sredstvom. Jedan od takvih slučajeva je analiza kozmetotekstilije koja sadrži  $\alpha$ -tokoferol (vitamin E) kao aktivnu tvar primjenom drop testa. Ukoliko se za aktivnu tvar koriste ulja, može se izračunati učinkovitost i kapacitet kapsuliranja ulja.

Drop test je jedan od preliminarnih testova za brzu identifikaciju  $\alpha$ -tokoferola na tekstilnom supstratu. Test se bazira na redoks reakciji između  $\alpha$ -tokoferola i željezo (III) klorida pri čemu dolazi do redukcije u željezo (II) ion i oksidacije  $\alpha$ -tokoferola u tokokinon. Nakon adicije dipiridilne otopine, željezo (II) ioni formiraju crveni metalo-organski kelatni kompleks sa dipiridilom (sl.10) [21, 39-43].

Potvrđivanje prisutnosti  $\alpha$ -tokoferola provedeno je drop testom na pamučnoj tkanini nastajanjem crvenog obojenja (sl.11a). Na tu tkaninu su aplicirane mikrokapsule koje sadrže aktivnu tvar  $\alpha$ -tokoferol. Tkanina koja nije obrađena nije poprimila crveno obojenje već je obojenje žuto (sl.11b).



Sl.10 Reakcijski mehanizam: a) redoks, b) kompleksacija [38]



a)

b)

Sl.11 Identifikacija  $\alpha$ -tokoferola: a) obrađena pamučna tkanina mikrokapsulama koje sadrže  $\alpha$ -tokoferol, b) neobrađena pamučna tkanina [10]

## 7. Matematički modeli za izračun otpuštanja aktivne tvari iz mikrokapsule

Matematički modeli otpuštanja temelje se na jednadžbama koje opisuju stvarne pojave, kao što su prijenos mase difuzijom, otapanje aktivne tvari i npr. prijelaz polimera iz staklastog u gumasto stanje [4].

Neki od modela koji se koriste za izračun otpuštanja nekih aktivnih tva-

ri kroz polimerne membrane mikrokapsula prikazani su u tab.3 [4]. Jedan od najvećih izazova je kombinacija mehaničkih teorija koje opisuju otpuštanje tvari iz mikrokapsule i matematičkih modela [44, 45].

## 8. Zaključak

Karakterizaciju mikrokapsula i način otpuštanja aktivnih tvari iz unutrašnjosti mikrokapsule moguće je nači-

niti raznim metodama analize, pri čemu svaka metoda ima prednosti i nedostatke. Važno je odabrati metodu koja može ponuditi odgovore

- kolika je veličina mikrokapsule?
- kakva je morfologija mikrokapsule?
- koliko je aktivne tvari sadržano u mikrokapsuli?
- koliko se aktivne tvari otpusti u okolinu/na kožu tijekom određenog vremena pri određenim uvjetima?

Na metodu identifikacije i gore navedene parametre direktno utječe način sinteze i komponente koje sačinjavaju mikrokapsule. Nadalje, ovisno o krajnjoj upotrebi tekstila koji sadrži mikrokapsule rade se dodatne analize, npr. postojanost na pranje, brzina te način otpuštanja.

**Zahvala:** Ovaj rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ), br. 9967 Napredni tekstilni materijali dobiveni ciljanom modifikacijom površine, AD-VANCETEX.

## Literatura:

- [1] Matijević I., S. Bischof, T. Pušić: Kozmetička sredstva na tekstilu: kozmetotekstilije / Cosmetic preparations on textiles: Cosmetotextiles, Tekstil 65 (2016.) 1-2, 1-24
- [2] Cheng S. Y., C.W. Kan: Development of Cosmetic Textiles Using Microencapsulation Technology,

Tab.3 Modeli otpuštanja određenih aktivnih tvari kroz polimerne membrane mikrokapsula [4, 44]

Aktivno sredstvo	Model otpuštanja
Parfem	model nultog reda za geometriju filmova
Lijek	Difuzija prema drugom Fickovom zakonu - model za sfernu geometriju
Lijek	model jednog peleta
Lijek	model više peleta
	model jednog peleta
Bojilo (ulje)	model jedne ovojnice
Propolis	Difuzija prema drugom Fickovom zakonu - model za geometriju filma

- Research Journal of Textile and Apparel 12 (2008) 4, 41-51
- [3] Jafari M.H.S., M.Parvinzadeh, F. Najafi: Preparation of fragrant microencapsules and coating on textiles, AIP Conference Proceedings 929 (2007) 224-227
- [4] Martins I.M. et al.: Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications, Chemical Engineering Journal 245 (2014) 191-200
- [5] Erikci T., F. Kalaoglu: Chitosan coating on microcapsule treated fabric and its effect on laundering durability, ITU Journal Series D: Engineering 9 (2010) 2, 135-146
- [6] Rodrigues S.N. et al.: Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application, Chemical Engineering Journal 149 (2009) 1-3, 463-472
- [7] Yuan L., A. Gu, G. Liang: Preparation and properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins, Mater Chem Phys 110 (2008) 2-3, 417-425
- [8] Bezerra F.M. et al.: Controlled release of microencapsulated citronella essential oil on cotton and polyester matrices, Cellulose 23 (2016) 2, 1459-1470
- [9] Turalija M., S. Bischof Vukušić, D. Katović: Primjena skenirajućeg elektronskog mikroskopa za tekstil, Tekstil 58 (2009) 12, 640-9
- [10] Matijević I. et al.: Synthesis of  $\alpha$ -tocopherol microcapsules and its grafting onto cotton fabric, Book of Proceedings of the 8th International Textile, Clothing & Design Conference, Dragčević, Z.; Hursa Šajatović, A.; Vujasinović, E. (ur.), Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Zagreb 2016., 189-194
- [11] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J.: Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb 1999., ISBN 978-953-0-30919-7
- [12] Ahn B.Y., S.I. Seok, I.C. Baek: Sol-gel microencapsulation of hydrophilic active compounds from the modified silicon alkoxides: The control of pore and particle size, Materials Science and Engineering C 28 (2008) 7, 1183-1188
- [13] Park S.J., K.S. Kim: Effect of oxygen plasma treatment on the release behaviors of poly(epsilon-caprolactone) microcapsules containing tocopherol, Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces 43 (2005) 3-4, 138-142
- [14] Voncina B. et al.: Encapsulation of Rosemary Oil in Ethylcellulose Microcapsules, Textile and Polymer Journal 1 (2009) 1, 13-19
- [15] Liu, C. et al.: Preparation and characteristics of nanocapsules containing essential oil for textile application, Flavour and Fragrance Journal 30 (2015) 4, 295-301
- [16] Li W. et al.: Preparation and properties of melamine urea-formaldehyde microcapsules for self-healing of cementitious materials, Materials 9 (2016) 3, 1-17
- [17] Sgraja M. et al.: Inorganic and hybrid hollow spheres by coating of microcapsules as templates, Journal of Materials Science 41 (2006) 17, 5490-5494
- [18] Institut Ruder Bošković: <https://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/Laserski-pretraznikonfokalnimikroskop-Leica-TCS-SP2-AOBS>
- [19] Sicaire A.G. et al.: Alternative bio-based solvents for extraction of fat and oils: Solubility prediction, global yield, extraction kinetics, chemical composition and cost of manufacturing, International Journal of Molecular Sciences 16 (2015) 4, 8430-8453
- [20] Hrvatski tehnički izvještaj, Tekstil – Kozmetički tekstili (CEN/TR 15917:2009)/Textiles – Cosmetotextiles (CEN/TR 15917:2009), HZN prvo izdanje travanj 2010.
- [21] Bischof S., T. Pušić, I. Matijević: Application of HPLC for Quantification of  $\alpha$ -Tocopherol in Cosmeto-cotton, Proceedings of The 90th Textile Institute World Conference (TIWC 2016): Textiles Inseparable from the human environment/Zimmiewska, M. (ur.), Poznan : The Textile Institute, 2016, 767-776
- [22] Marti M. et al.: Monitoring of the microcapsule/liposome application on textile fabrics, Journal of the Textile Institute 103 (2012) 1, 19-27
- [23] Analysis of tocopherols and tocotrienols by HPLC, Updated August 3, 2011: <http://lipidlibrary.aocs.org/Analysis/content.cfm?ItemNumber=40389>, pristupljeno 03.10.2018.
- [24] Ruperez F.J., D. Martín: Chromatographic analysis of  $\alpha$ -tocopherol and related compounds in various matrices, Journal of Chromatography A 935 (2001) 45-69
- [25] Pyka A., J. Sliwiok: Chromatographic Separation of tocopherols, Journal of Chromatography A 935 (2001) 71-76
- [26] Edison B.: Analysis of Tocopherols by high performance liquid chromatography, E-Journal of Chemistry 6 (2009) 2, 395-398
- [27] Shimadzu: <https://www.shimadzu.hr/plinska-kromatografija>, pristupljeno 03.10.2018.
- [28] Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku: <http://www.kemija.unios.hr/nastava/nastavni-materijali/#1447316890926-5e7a2059-563c>
- [29] Azizi N., Y. Chevalier, M. Majdoub: Isosorbide-based microcapsules for cosmeo-textiles, Industrial Crops and Products 52 (2014) 150-157
- [30] Matijević, I.: FTIR atlas tekstilnih vlakana, Završni rad: Zagreb, studeni (2013): <https://repozitorij.ttf.unizg.hr/>
- [31] Wang J.-M. et al.: Preparation and Characterization of Natural Fragrant Microcapsules, Journal of Fiber Bioengineering and Informatics 1 (2009) 4, 293-300
- [32] Ma Z.H. et al.: Microencapsulation of tamoxifen: Application to cotton fabric, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 69 (2009) 1, 85-90
- [33] COLIPA (Colipa - Cosmetics Europe - personal care association) stranica: <https://www.cosmeticseurope.eu/>
- [34] Standard Recommendation S.R. CEN/TR 15917:2009
- [35] Singh M.K. et al.: Cosmetotextiles: State of art, Fibres & Textiles In Eastern Europe 19 (2011) 4, 27-33
- [36] West A.J., K. E. Annett-Hitchcock: A Critical Review of Aroma Therapeutic Applications for Textiles Dr. JTATM 9 (2014) 1, 1-13
- [37] Nelson G.: Application of Microencapsulation in Textiles, Interna-

- tional Journal of Pharmaceutics 242 (2002) 1-2, 55-62
- [38] Adamowicz E., K. Smigielski, M. Frydrysiak: Mikroinkapsuliranje aktivnih tvari i mirisa za primjenu u tekstilnim materijalima / Microencapsulation of active substances and fragrances in textile material applications, *Tekstil 64* (2015.) 3-4, 122-127/128-132
- [39] Internal CHT method: Nachweis von Vitamin E mit Dipyrindyl, date: 2003-03-04
- [40] Edison B.: Analysis of Tocopherols by High Performance Liquid Chromatography, *E-Journal of Chemistry 6* (2009) 2, 395-398
- [41] Fei B. et al.: Supramolecular Nanocapsules for Vitamin E Release from Cloths, *Journal of Controlled Release 172* (2013) 1, 76-77
- [42] Matijević I. et al.: Determination of  $\alpha$ -tocopherol in cosmetotextiles–UV/VIS spectrophotometric method, In *Proceedings of 8th Central European Conference*, ed. Dekanić, T. and A. Tarbuk (2015), 121-126, Zagreb, Croatia: University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Zagreb.
- [43] Patel A.R., B. Bhandari: Nano- and Microencapsulation of Vitamins, In *Nano- and Microencapsulation for Foods*, John Wiley & Sons, Ltd. ed. H. Kwak (2014) 225-250
- [44] Yow H.N. et al.: Dye diffusion from microcapsules with different shell thickness into mammalian skin, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 72* (2009) 1, 62-68
- [45] Siepmann J., F. Siepmann: Mathematical modeling of drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics 364* (2008) 2, 328-343

## SUMMARY

### Microcapsule identification methods

*I. Brlek, T. Pušić, S. Bischof*

Controlled release and protection of the active agent from premature release into the environment are the main roles of the microcapsules. In order to achieve this, it is important to know the composition and constitution of the active agent and coating designed to protect active substances of various impacts. In order to determine the amount of release of the active substance in any situation, e.g. during care, drying, carrying, standing in a closet, etc., appropriate microcapsule analysis is required. This paper presents selected qualitative and quantitative methods of identification of microcapsules themselves and microcapsules applied on textile with examples.

**Key words:** textiles, microcapsules, release, identification methods

*University of Zagreb, Faculty of Textile Technology*

*Department of Textile Chemistry and Ecology*

*Zagreb, Croatia*

*e-mail: iva.brlek@ttf.hr*

*Received October 12, 2017*

### Methoden zur Identifizierung von Mikrokapseln

Hauptaufgaben der Mikrokapseln sind kontrollierte Freisetzung und Schutz des Wirkstoffs vor vorzeitiger Freisetzung in die Umwelt. Um dies zu erreichen, ist es wichtig, die Zusammensetzung und Struktur des Wirkstoffs und der Beschichtung zu kennen, die die Wirkstoffe vor verschiedenen Einflüssen schützen sollen. Um die Freisetzungsmenge des Wirkstoffs in jeder Situation zu bestimmen, z.B. während der Pflege, beim Trocknen, Tragen, Stehen in einem Schrank usw., ist eine geeignete Mikrokapselanalyse erforderlich. In dieser Arbeit werden ausgewählte qualitative und quantitative Methoden zur Identifizierung von Mikrokapseln selbst und auf Textilien aufgetragenen Mikrokapseln anhand von Beispielen vorgestellt.