

SAT-CR-P-2-CT(R)-12

PREPARATION OF UREA-FORMALDEHYDE MICROCAPSULES FILLED WITH ROSE OIL BY *IN SITU* POLYMERIZATION METHOD. INFLUENCE OF THE STIRRING RATE, STIRRING (HOMOGENIZATION) TIME, AND REACTION TEMPERATURE OF THE STIRRING (HOMOGENIZATION) PROCESS

Assist. Prof. Stanislav Bayryamov, PhD

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms,
Machines, Logistic and Chemical Technologies,
“Angel Kanchev” University of Ruse
E-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

Assoc. Prof. Maria Nikolova, PhD

Department of Material Science and Technology,
University of Ruse “Angel Kanchev”, Bulgaria
E-mail: mpnikolova@uni-ruse.bg

Abstract: The microencapsulation by *in situ* polymerization method includes three stages: 1) Pre-polymer synthesis; 2) Emulsification stage; 3) Polymerization stage (microcapsule shell formation). The emulsification stage could be divided into two substages: A. Droplets formation; B. Pre-polymer molecular adsorption on the droplet surface. As the second stage consists of oil in water emulsion preparation, its dependence from the changing in reaction conditions is obviously and determines this step as the most important. At this step, the stirring rate, stirring time and the temperature of the stirring process influence on the microencapsulation process by determining the mean droplets diameter and pre-polymer particles adsorption on the droplets surface. Increasing of the stirring rate leads to decrease of the droplets size. The same results were achieved when the stirring time was increased. The influence of the temperature during the emulsification stage is ambiguous. For instance, during the substage of droplets formation, enhancement of the reaction temperature leads to reduce of the droplets diameter. However, after the droplets formation with the desired size, increasing of the temperature leads to pre-polymer desorption from the droplet surface. For this reason, the emulsification stage could be accompany with temperature increasing, and after that, at the middle of the emulsifying step - decreasing of the reaction temperature - to allow the successful pre-polymer molecular adsorption on the droplet surface. This article examines the changes of the parameters described above, to optimize the conditions of the microencapsulation process. The present study is in accordance with the previous results of other authors and complements them to some extent.

Keywords: Urea, Formaldehyde, Urea-Formaldehyde (UF) Polymer, Droplet, Pre-Polymer, Emulsion, Stirring Rate, Stirring Time, Stirring Temperature, Mono Methylol Urea, *In Situ* Polymerization, Rose Oil.

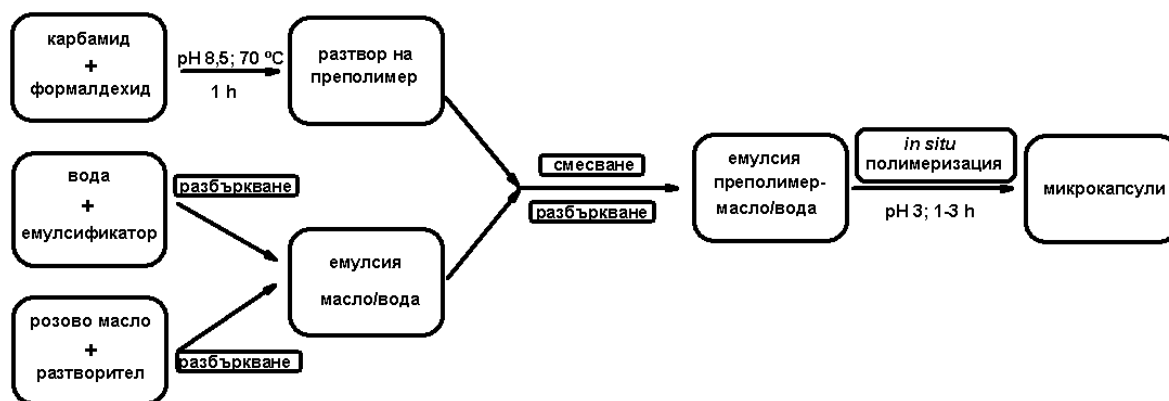
ВЪВЕДЕНИЕ

При капсулиране на веществата чрез *in situ* полимеризация, наред с образуването на микрокапсулите, протича и страничен процес на образуване на микрочастици, изградени от съответния полимер. Тези два вида частици образуват две маси, като получените микрокапсули се разполагат на повърхността на реакционната среда, докато микрочастиците от полимера, изграждащи стените на капсулата, падат на дъното. Увеличаването на количеството на микрочастиците води до намаляване ефективността на процеса на капсулиране, като целта на съвременните изследвания е, количеството на микрочастиците да бъде сведено до минимум, доколкото е възможно. Това би могло да се постигне чрез оптимизиране на условията на *in situ* полимеризацията, променяйки отделните параметри на процеса. Тук предлагаме зависимост на ефективността на капсулиране от скоростта на разбъркване, температурата и времето.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Химичните методи на микрокапсулиране се осъществяват чрез получаване на полимер, изграждащ стената на капсулата, посредством химична полимеризационна реакция.

Микрокапсулирането чрез *in situ* полимеризация включва три етапа: 1) Синтез на пре-полимер; 2) Емулсификационен етап; 3) Етап на полимеризация (образуване на микрокапсулна обвивка). Етапът на емулгиране може да бъде разделен на два подетапа: А. Образуване на капчици; Б. Пре-полимерна молекулна адсорбция върху повърхността на капчиците. Тъй като вторият етап се състои в образуване на емулсия масло във вода, неговата зависимост от промяната на реакционните условия е очевидна и определя тази стъпка като най-важна. На този етап скоростта на разбъркване, времето за разбъркване и температурата по време на разбъркване влияят върху процеса на микрокапсулиране чрез определяне на средния диаметър на капчиците и адсорбция на пре-полимерните частици върху повърхността на образуваните микрокапчици. Увеличаването на скоростта на разбъркване води до намаляване размера на капчиците. Същите резултати бяха постигнати и при увеличаване на времето за разбъркване. Влиянието на температурата по време на етапа на емулгиране е нееднозначно. Например, по време на подетапа А: образуване на капчици, повишаването на реакционната температура води до намаляване на диаметъра на капчиците. Въпреки това, след образуването на капчици с желания размер, повишаването на температурата води до десорбция на молекулите пре-полимер от повърхността на капчиците. Поради тази причина етапът на емулгиране трябва да бъде съпроводен с повишаване на температурата и след това, в средата на етапа на емулгиране, т.е. подетап Б - намаляване на температурата на реакцията - за да се осигури успешната предполимерна молекулна адсорбция върху повърхността на капчицата. Тази статия разглежда промените на гореописаните параметри, за да оптимизира условията на процеса на микрокапсулиране. Настоящото изследване е в съответствие с предишните резултати на други автори и ги допълва до известна степен.



Фиг. 1. Обща схема на получаване на микрокапсулите чрез *in situ* полимеризация. Получаването на преполимерния разтвор може да се осъществи и при по-ниско pH, в диапазона между pH 8÷8,3 (Bаyгуаmоv, S. G. & Nikolova, M. P., 2019). На схемата е изобразена реакцията на средата, представена количествено чрез стойността на водородния показател pH 8,5. Разбъркването на реакционната смес, на различен етап от получаването на микрокапсулите, се осъществява с различна скорост (об./мин.), като тази величина е променлива, варирайки в нейните стойности (виж по-долу). На етапа на *in situ* полимеризацията, времетраенето на процеса варира от 1÷3h, като този показател не влияе особено на процеса, според Rochmadi, A. P., & Hasokowati, W. (Rochmadi, A. P., & Hasokowati, W. 2010).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Материали и методи

Тази статия представя получаването на микрокапсули от розово масло, чрез *in situ* полимеризация на карбамид-формалдехиден пре-полимер до карбамид-формалдехиден полимер, изграждащ стената на микрокапсулите. За целта са използвани следните материали и реактиви: технически карбамид (Валерус): $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, прекристализиран из етилов спирт; формалин (Валерус), като 37% разтвор на формалдехид (HCHO); *n*-хептан, *n*-октан, *n*-нонан, *n*-декан, *n*-ундекан и *n*-додекан, закупени от Fluka; розово масло, закупено от лицензирани български производители; преполимерната смола е получена в алкална среда, като разтвор на монометилкарбамид с точно определена концентрация; за регулиране на рН по време на целия процес са използвани 10%-ен разтвор на NaOH , 1N NaOH , и 10%-ен разтвор на лимонена киселина ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

Микрокапсулите бяха анализирани със светлинен микроскоп с увеличения 12,5x, 25x, 40x и 100x. Размерът на микрокапсулите беше установен, използвайки отразителен (рефлекторен) микроскоп.

Както е известно, рН играе ключова роля при процеса на капсулиране, чрез *in situ* полимеризация. За да се получи разтвор на пре-полимер (монометилкарбамид) е необходимо поддържане на алкална реакция на средата ($\text{pH} > 7$). Същите стойности на рН трябва да се поддържат и в следващия стадий на получаване на емулсия на капсулираното вещество в разтвора на пре-полимера. През полимеризационния стадий, рН рязко трябва да се понижи ($\text{pH} = 3$), за да се инициира процесът на полимеризация, при който частиците пре-полимер, адсорбирани върху повърхността на микрокапчиците, да полимеризират (чрез реакция на поликондензация, т.е. с отделяне на нискомолекулен продукт: вода), с образуване на полимерната карбамид-формалдехидна черупка.

Синтез на пре-полимер

Получаването на разтвора на пре-полимер се осъществява съгласно метода на Rochmadi и сътр. (Rochmadi, Prasetya, A., & Hasokowati, W. 2010), Xiong, W. и сътр. (Xiong, W., Zhu, G., Tang, J., Dong, B., Han, N., Xing, F., & Schlangen, E. 2013), Chien-Chung Yang & I-Horng Pan (Chien-Chung Yang, I-Horng Pan, 1994, U. S. Pat. No. 5,576,008), Matson, G. W. (Matson, G. W., 1970, U. S. Pat. No. 3,516,846), както и с някои наши модификации (Bauyramov, S. G. & Nikolova, M. P., 2019).

Получаване на микрокапсулите

Получаването на микрокапсулите е съгласно метода на Rochmadi и сътр. (Rochmadi, Prasetya, A., & Hasokowati, W. 2010), Xiong, W. и сътр. (Xiong, W., Zhu, G., Tang, J., Dong, B., Han, N., Xing, F., & Schlangen, E. 2013), Chien-Chung Yang & I-Horng Pan (Chien-Chung Yang, I-Horng Pan, 1994, U. S. Pat. No. 5,576,008), Matson, G. W. (Matson, G. W., 1970, U. S. Pat. No. 3,516,846), Vassiliades. A. E., (Vassiliades. A. E., 1976, U. S. Pat. No. 3,993,831), както и с някои наши модификации (Bauyramov, S. G. & Nikolova, M. P., 2019), променяйки някои параметри, като скоростта на разбъркване (500 об./мин., 750 об./мин., 1000 об./мин., 1250 об./мин., 1500 об./мин.), температурата (40°C , 50°C , 60°C , 70°C)* и времето на разбъркване (1,5h; 3h; 4,5h; 6h) по време на емулсификационния стадий. Освен това, процесът протича с използване на емулгатор (2%). Микрокапсулираният стадий е същият, като в процедурата на Bauyramov, S. G. & Nikolova, M. P. (Bauyramov, S. G. & Nikolova, M. P., 2019).

* Според процедурата на Bauyramov, S. G. & Nikolova, M. P. (Bauyramov, S. G. & Nikolova, M. P., 2019), етапът на емулгиране може да бъде разделен на два подетапа: А. Образуване на микрокапчици; Б. Адсорбция на молекулите на пре-полимера върху повърхността на капчиците. Температурата (40°C , 50°C , 60°C , 70°C)* и времето на разбъркване (1,5h; 3h; 4,5h; 6h) се променят по време на първия подетап. При втория

подетап, след получаване на емулсията, подобна на мляко, температурата се понижава до 45 °C. При тези условия, реакционната смес се държи още 2 часа.

Характеризиране на микрокапсулите

Спектроскопски анализ с FTIR

Инфракчервените спектри на микрокапсулите, с характеристичните ивици на поглъщане на карбамид-формалдехидния полимер, изграждащ стената на микрокапсулите са при 2900 cm⁻¹ и 2800 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ и 1500 cm⁻¹, съответстващи на C-H, N-H и C-N трептенията, както и N-H на амина са при 3250 cm⁻¹ и 3300 cm⁻¹ съответно. O-H трептенията на хидроксилните групи при етеричните алкохоли от розовото масло са при 1060 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 3500 cm⁻¹, 3600 cm⁻¹, 3620 cm⁻¹ и 3650 cm⁻¹. Трептенията за C=O групите от етеричните алдехиди на розовото масло са при 1380 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹, 1735 cm⁻¹, 2750 cm⁻¹ и 2780 cm⁻¹; а от етеричните кетони: 1615 cm⁻¹, 1715 cm⁻¹ и 1720 cm⁻¹. Характеристичните ивици за C=C връзки са при 970 cm⁻¹ и 1650 cm⁻¹; а за C=C-H: 3080 cm⁻¹ и 3090 cm⁻¹. Пълните спектри на компонентите от капсулираното розово масло, както и характеристичните ивици на поглъщане на карбамид-формалдехидния полимер, изграждащ стената на микрокапсулите ще бъдат публикувани на друго място.

Тегловен анализ

От своя страна, добивът на микрокапсулите (%) се изчислява на базата на съотношението между общото тегло на изсушения продукт над общото тегло на суровините, необходими за образуване на микрокапсулите:

$$\text{Добив (\%)} = m_1 / (m_2 + m_3) \times 100 \%, \quad (1)$$

Където:

m_1 е общо тегло на микрокапсулите,

m_2 е изходно тегло на капсулираното вещество,

m_3 е тегло на изходния материал, използван за капсулиране на веществото

Съществуват няколко начина/метода за определяне на добива на компонентите от реакционната смес при получаване на микрокапсулите. По литературни данни (Shahabudin, N., Yahya, R., & Gan, S. N., 2016), добивът на капсулираното вещество в микрокапсулите се определя чрез екстракция с разтворител. Микрокапсулите се разкъсват чрез смилање в порцеланово хаванче, като за извличане на капсулираното вещество се използва смес от ацетон и етанол (или хексан вместо екстракционната смес). Полученият сух остатък, представляващ стената на микрокапсулата, неразтворима в екстракционните разтворители, се филтрува, промива се няколко пъти със сместа от ацетон и етанол (или хексан вместо екстракционната смес) и се суши при 70 ° C за 24 часа във вакуумна пещ. Процентното съдържание на микрокапсулираното вещество (сърцевината на микрокапсулата) се изчислява, използвайки следното уравнение:

$$E\%_{\text{сърц.}} = (m_{\text{пр.}} - m_{\text{обв.}}) / m_{\text{пр.}} \times 100 \%, \quad (2)$$

където: $m_{\text{пр.}}$ е общото тегло на пробата, а $m_{\text{обв.}}$ е теглото на неразтворимата обвивка

Тук ние въвеждаме нов, бърз и опростен метод за анализиране ефективността на капсулиране, чрез добив на капсулираното вещество. Базира се на тегловен анализ, чрез измерване масата на изходното вещество, което ще се капсулира и масата на некапсулираното вещество, след процеса на капсулиране. Разликата между масите на изходното вещество и некапсулираното такова, дава масата на капсулираното. Съотношението между теглото на капсулираното вещество и теглото на изходното, предназначено за капсулиране, умножено по 100, дава %-ен добив на капсулираното вещество:

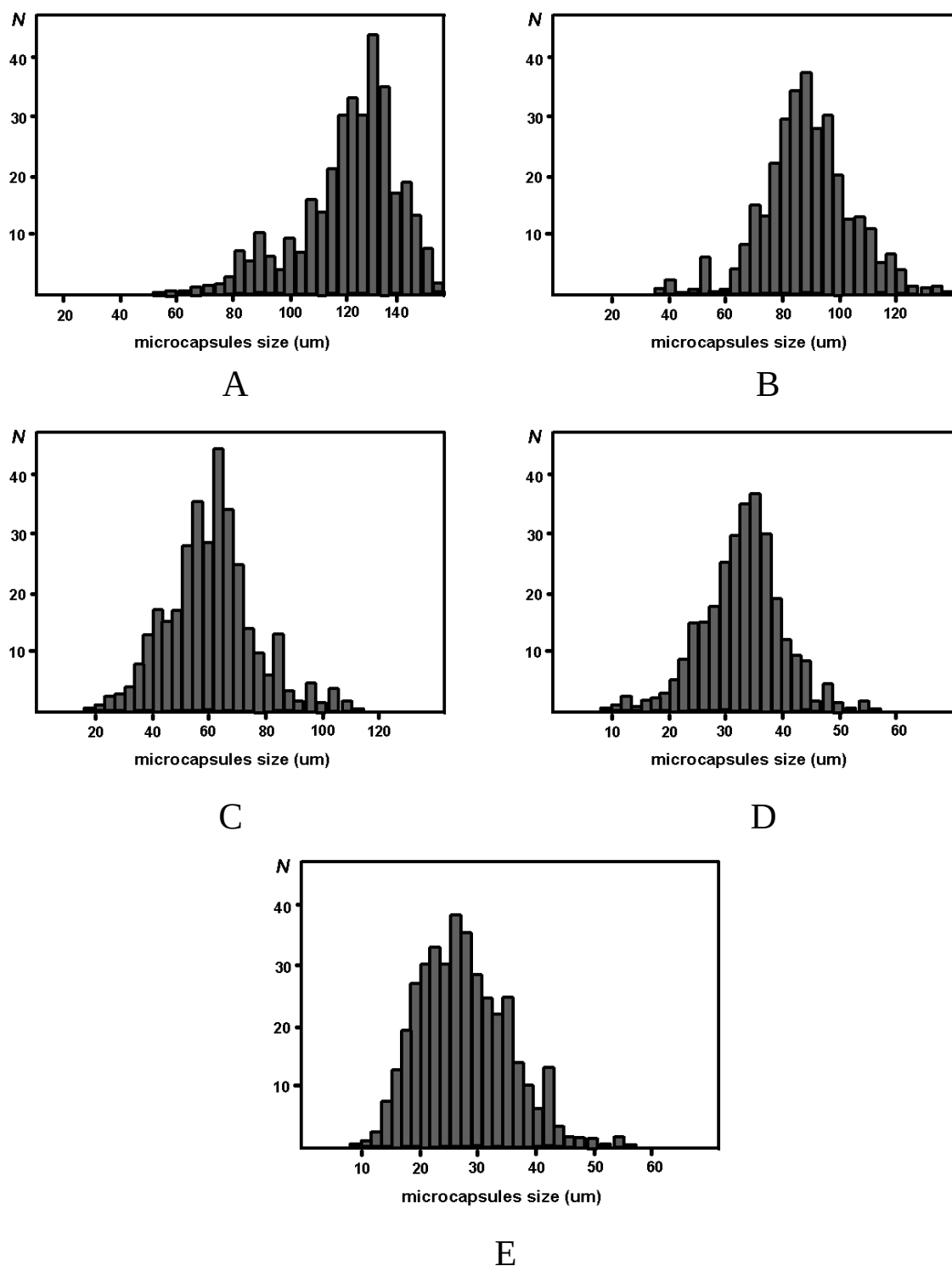
$$\text{Ефективност на капсулиране} = (m_a - m_b) / m_a \times 100 \%, \quad (3)$$

(добив на капсулираното вещество)

Където:

m_a е общо тегло на веществото, предназначено за капсулиране,

m_b е тегло на некапсулираното вещество.



Фиг. 2. Влияние на скоростта на разбъркване, върху размера на получените микрокапсули: А - 500 об./мин., В - 750 об./мин., С - 1000 об./мин., D - 1250 об./мин., Е - 1500 об./мин.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

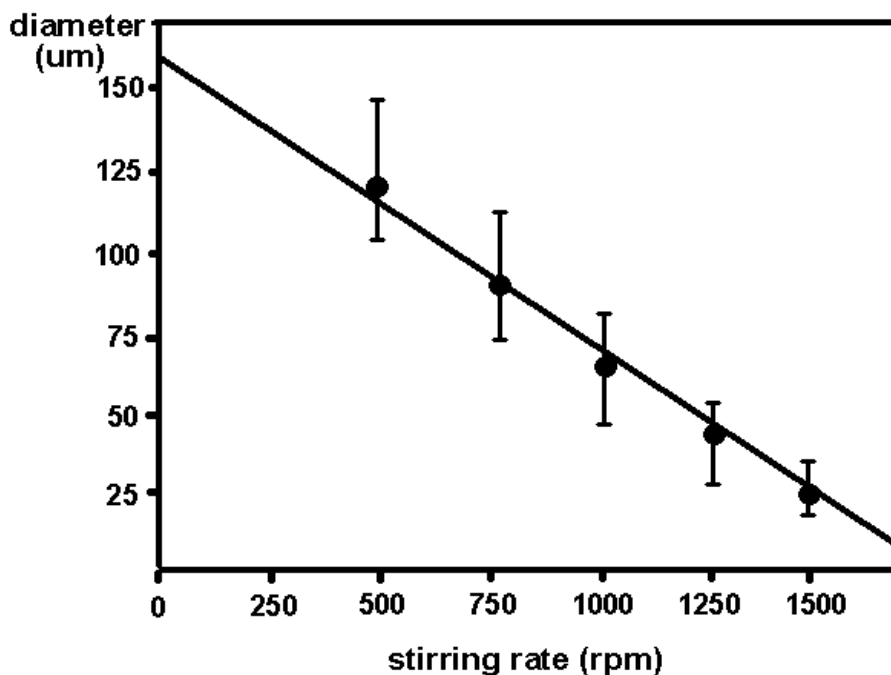
Влияние на скоростта на разбъркване.

Скоростта на разбъркване, по време на емулсификационния стадий, играе ключова роля, най-вече върху големината на микрокапчиците, определящи размера на получените след това микрокапсули. Както е видно от табл. 1, с увеличаване на скоростта (об./мин.), размерът на капсулите намалява. От своя страна добивът на капсулите расте, докато добивът на капсулираното вещество също нараства, а съдържанието на капсулираното вещество намалява. Тъй като намаляването на стойностите на тази величина показват, че масата на капсулиращото вещество от неразтворимата обвивка расте, от там следва, че плътността на материала, изграждащ черупката (качеството на обвивката) нараства. Тези резултати показват нарастването на количеството на адсорбираните частици пре-полимер, върху повърхността на оформящите се микрокапчици.

Таблица 1. Скорост на разбъркване*

№	Скорост на разбъркване (об./мин.)	Добив на капсулите (%)	Ефективност на капсулиране (добив на капсулираното вещество, %)	Съдържание на капсулираното вещество, $E\%$ <i>съри.</i>	Размер на капсулите. Средна стойност (μm)
1	500	19,78	56,76	67,89	140÷110
2	750	24,55	63,34	65,25	100÷80
3	1000	37,27	71,77	43,18	70÷50
4	1250	48,56	78,19	41,07	40÷30
5	1500	55,75	85,08	38,29	30÷20

* Останали условия: време на разбъркване: 3,5 h; температура: 55 °C.



Фиг. 3. Средна стойност на диаметъра на микрокапсулите, като функция на скоростта на разбъркване $d = f(\text{rpm})$. Размерът на микрокапсулите е установен използвайки светлинен микроскоп CARL ZEISS JENA и отражателен микроскоп NIKON.

Влияние на времето на разбъркване.

Времето на разбъркване също оказва огромно влияние върху свойствата на получените микрокапсули (табл.2). При разбъркване от 1,5 час, където средният размер на капсулите варира от $120 \div 100 \mu\text{m}$, до 6-я час (среден размер: $35 \div 20 \mu\text{m}$), се вижда, че големината на капсулите прогресивно намалява и е обратнопропорционална стойност на времето. Времето на разбъркване оказва влияние и върху добива на капсулите: от 10,44 % през първия 1,5 h, до 63,12 % на 6-я час. По отношение на останалите два показателя (ефективност на капсулиране и съдържание на капсулираното вещество, $E\%_{\text{свръц}}$), влиянието на времето на разбъркване до 3-ия час това се вижда най-осезаемо, като след това, това влияние намалява.

Таблица 2. Време на разбъркване**

№	Време на разбъркване (h)	Добив на капсулите (%)	Ефективност на капсулиране (добив на капсулираното вещество, %)	Съдържание на капсулираното вещество, $E\%_{\text{свръц}}$	Размер на капсулите. Средна стойност (μm)
1	1,5	10,44	43,32	61,13	$120 \div 100$
2	3	30,16	67,15	42,33	$90 \div 80$
3	4,5	47,67	73,23	37,78	$70 \div 50$
4	6	63,12	86,57	32,17	$35 \div 20$

** Останали условия: скорост на разбъркване: 900 об./мин; температура: 55 °C

Влияние на температурата на разбъркване.

Особено важно е да се следи температурата на разбъркване по време на емулсификационния стадий, тъй като от една страна тя оказва влияние върху големината на микрокапчиците, а от друга - върху десорбцията на частиците пре-полимер от повърхността на новосформирани микрокапчици. Както е обяснено в другата статия (Bayramov, S. G., & Nikolova, M. P. 2019), необходимо е разбъркването да продължи за около 3 часа, до получаване на млечнобяла емулсия. След получаване на емулсията, подобна на мляко, температурата трябва да се понижи, за да се осигурят нормални условия за адсорбция на пре-полимерните молекули върху повърхността на новосформирани микрокапчици, а от друга, да се предотврати процес на десорбция на адсорбираните молекули пре-полимер. При тези условия, реакционната смес се държи още 2 часа. Както е видно от табл. 3, с нарастване на температурата, размерът на капсулите намалява, но резултатите показват, че влиянието на температурата върху този показател не е толкова голямо, в сравнение с влиянието на скоростта и времето (продължителността) на разбъркването. Например, при температура 40°C, размерът на капсулите варира между $90 \mu\text{m}$ и $70 \mu\text{m}$, а при 70°C този размер се движи между $50 \div 30 \mu\text{m}$. Това също така не трябва да продължава през целия период на емулсификационния стадий, поради причините, изтъкнати по-горе. Не се наблюдава и голямо влияние на параметъра върху друга величина, като добив на капсулите, който макар и да расте, не е толкова голям. Добивът на капсулираното вещество, както и съдържанието на капсулираното вещество не се влияят в такава степен от температурата, както от времето и скоростта на разбъркване. Както беше споменато, по време на емулсификационния стадий, се оформят микрокапчиците, около които се адсорбират частиците пре-полимер. С течение на времето, количеството на адсорбираните частици пре-полимер нараства. Наред с адсорбираните частици, обаче, нараства броят и на десорбираните с течение на времето. Тъй като адсорбцията е равновесен процес, равновесната константа на процеса се влияе от температурата.

Би могло да се направи аналогия със статичните мембрани, където адсорбционната константа на Хенри пряко зависи от температурата:

$$K_H = \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(-\beta u) - 1] dx$$

$$\beta = 1/k_B T$$

където,

k_B е Болцманова константа,

T е температура.

Оттук се вижда, че стойността K_H зависи само от потенциала u и температурата T . Това означава, че нарастването на температурата оказва влияние на адсорбционния процес, понижавайки константата на Хенри, а оттам и ускорявайки процеса на десорбция.

Оттук следва да се направи изводът, че за да нарасне количеството на адсорбираните частици пре-полимер, върху повърхността на микрокапчиците, е необходимо понижаване на температурата, след първоначалното ѝ повишаване.

Таблица 3. Температура на разбъркване ***

№	Температура на разбъркване	Добив на капсулите (%)	Ефективност на капсулиране (добив на капсулираното вещество, %)	Съдържание на капсулираното вещество, $E\%$ сърц.	Размер на капсулите. Средна стойност (μm)
1	40	20,56	57,87	54,67	90÷70
2	50	23,12	62,13	45,22	70÷60
3	60	29,23	65,55	39,31	50÷40
4	70	33,45	69,11	41,98	50÷30

*** Останали условия: скорост на разбъркване: 900 об./мин; време: 3,5 h;

Както се вижда най-вече от съдържанието на капсулираното вещество ($E\%$ сърц.), времето на разбъркване и скоростта оказват най-голямо влияние на неговото съдържание, като при промяна на температурата то е сравнително постоянно. Тъй като $E\%$ сърц. представлява съотношение между масата на капсулираното вещество към масата на капсулата, това означава, че намаляването на стойността на това съотношение, дава информация за качеството на получената черупка, т.е. променяйки тези параметри, тя става по-плътна. Съгласно литературните данни (Rochmadi, Prasetya, A., & Hasokowati, W. 2010), влияние върху плътността на черупката оказва продължителността (времето) на протичане на стадия на микрокапсулиране. Това обаче се наблюдава до третия час, като след това ефективността на черупката нараства много малко от 47.62% на 3-я час тя расте до 53.82% на 6-я. Предстои да бъдат направени изследвания за влиянието на времето на стадия на микрокапсулиране върху този показател.

Авторът смята, че вторият стадий е най-важен, защото тогава се формират микрокапчиците, върху чията повърхност се адсорбира пре-полимерът. В първата част на стадия е необходима по-висока температура, за да може да се получат по-ситни микрокапчици. Втората част на стадия: по-ниска температура, за да се предотврати десорбция на пре-полимерните частици от повърхността на микрокапчиците. Затова от особена важност е този стадий, който зависи от времето, скоростта и температурата. Предстои изследване на ефекта на времето върху капсулиращия стадий, което ще бъде разгледано в друга статия.

Образуването на полимерни микрочастици вероятно се дължи на факта, че на етапа на микрокапсулирането, при по-висока температура, голяма част от пре-полимерните

частици се десорбират от повърхността на микрокапчиците по време на емулсификационния (II) стадий и полимеризационния (III) стадий на формиране на черупката на микрокапсулата.

Третият стадий: микрокапсулиращият стадий може да протече 5, 6 или 3 часа (виж по-долу Rochmadi, P. A., & Hasokowati, W., 2010). При pH 3, наред с образуването на микрокапсули, през полимеризационния стадий се образуват и полимерни микрочастици. Тъй като според Rochmadi, P. A., & Hasokowati, W. (Rochmadi, P. A., & Hasokowati, W., 2010) при по-ниско pH скоростта на образуването на микрочастиците е по-висока от скоростта на образуването на микрокапсулите, наред с по-голямата скорост на полимеризационната реакция като цяло, целта е да се намали количеството на неадсорбиралите се върху микрокапчиците частици пре-полимер, което би могло да стане с контрол на молните съотношения вещества, както и на параметрите - през втория стадий на процеса.

ИЗВОДИ

Както беше споменато по-горе, получаването на микрокапсули по химичен начин, чрез *in situ* полимеризация, включва три стадия: 1) Синтез на пре-полимер; 2) Стадий на получаване на емулсия; 3) Стадий на полимеризация. Размерът на получените микрокапчици от капсулираното вещество през втория стадий, определя размера на микрокапсулите. Тъй като авторите изтъкват втория стадий като най-важен, защото тогава се формират микрокапчиците, върху чията повърхност се адсорбира пре-полимерът, затова изследванията бяха насочени именно към този стадий на процеса. Поради своята специфика, необходимо е внимателно да се прецизират условията в стадия на емулгиране, поради което авторите го разделят на два подстадия: А. Подстадий на образуване на микрокапчиците; Б. Пре-полимерна молекулна адсорбция върху повърхността на получените микрокапчици. На базата на резултатите, авторите предполагат, че в първата част на стадия на емулгиране (А. подстадия на образуване на микрокапчиците) е необходима по-висока температура, за да може да се получат микрокапчици с по-малки размери. Обратно, за втората част на емулсификационния стадий (Б. подстадий на пре-полимерна молекулна адсорбция върху повърхността на микрокапчиците), е необходима по-ниска температура, за да се предотврати десорбция на пре-полимерните частици от повърхността.

В тази връзка, ефективността на процеса на микрокапсулиране като цяло, се определя и от страничния процес на образуване на полимерни микрочастици. Образуването на полимерни микрочастици вероятно се дължи на факта, че на етапа на микрокапсулирането, при по-висока температура, голяма част от пре-полимерните частици се десорбират от повърхността на микрокапчиците по време на емулсификационния (II) стадий и полимеризационния (III) стадий на формиране на черупката на микрокапсулата.

Затова от особена важност е този стадий, който зависи от времето, скоростта и температурата. Предстои изследване на ефекта на времето върху капсулиращия стадий, което ще бъде разгледано в друга статия.

Благодарности: Статията отразява резултати от работата по проект No 2018-РУ-08 (звено 4048), финансиран от фонд „Научни изследвания“ на Русенския университет.

REFERENCES

Katoueizadeh, E., Zebarjad, S. M., & Janghorban, K. (2019). Investigating the effect of synthesis conditions on the formation of urea-formaldehyde microcapsules J. Mater. Res. Technol., 8(1), 541-552.

Bolimowski, P. A., Kozera, R., & Boczkowska, A. (2018). Poly(urea-formaldehyde) microcapsules - synthesis and influence of stirring speed on capsules size. *Polimery*, 63 (5), 339-346. DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.5.2.

Chuanjie Fan, Xiaodong Zhou. (2010). Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by *in situ* polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 363, 49-55.

Shahabudin, N., Yahya, R., & Gan, S. N. (2016). Microcapsules of poly(urea-formaldehyde) (PUF) containing alkyd from palm oil. Paper presented at the 5th International Conference on Functional Materials & Devices (ICFMD 2015). *Materials Today: Proceedings* 3S. 88-95.

Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., & White, S. R. (2003). In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of Dicyclopentadiene. *J. Microencaps.*, 20 (6), 719-730.

Rochmadi, A. P., & Hasokowati, W. (2010). Mechanism of Microencapsulation with Urea-Formaldehyde Polymer. *American Journal of Applied Sciences*, 7 (6), 739-745. ISSN 1546-9239

Ghosh, S. K. (2006). *Functional Coatings: by Polymer Microencapsulation*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2006.

Benita, S. (2005). *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications*. Second Edition, CRC Press, New York 2005.

Lang, S., & Zhou, Q. (2017). Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development. *Progress in Organic Coatings*, 105, 99-110

Xiong, W., Zhu, G., Tang, J., Dong, B., Han, N., Xing, F., & Schlangen, E. (2013). Preparation and characterization of poly (ureaformaldehyde) walled dicyclopentadiene. *ICSHM*, 220-224.

U. S. Pat. No. 5,576,008. Inventors: Chien-Chung Yang, I-Horng Pan. Preparation of pesticide microcapsule. (Patented: 1996-11-19; Priority date: 1994-06-21).

U. S. Pat. No. 3,516,846. Inventor: Gale W. Matson. Microcapsule-containing paper. (Patented: 1970-06-23; Priority date: 1966-07-25; Divided and this application: 1969-11-18).

U. S. Pat. No. 3,993,831. Inventor: Anthony E. Vassiliades. Microcapsules, process for their formation and transfer sheet record material coated therewith. (Patented: 1976-11-23; Priority date: 1971-04-08).

Bayryamov, S. G., & Nikolova, M. P. (2019). Preparation of urea-formaldehyde microcapsules filled with rose oil by *in situ* polymerization method. Influence of the surfactant concentration. 57th Scientific Conference of Ruse University, Bulgaria, 2018. Proceedings. university of Ruse "Angel Kanchev". Volume 58, book 10.1