

SAT-CR-P-2-CT(R)-20

## PREPARATION OF UREA-FORMALDEHYDE MICROCAPSULES BY PRELIMINARY SYNTHESIS OF A STABLE PRE-POLYMER FOR ITS LONG TIME STORAGE

**Assist. Prof. Stanislav Bayryamov, PhD**

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms, Machines and Chemical Technologies,  
"Angel Kanchev" University of Ruse

Phone: +359 82 888 228; +359 82 888 459

E-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

**Abstract:** *In situ polymerization method in water emulsion system, used for the preparation of microcapsules, consists of three main stages. The first one includes the UF pre-polymer synthesis at the pH range of 8÷8.3. The second stage which is the emulsifying step, consists in the preparation of oil in water emulsion by mixing of the pre-polymer solution with the core material. At this step the UF pre-polymer molecules are adsorbed on the surface of the previously formed droplets of the core material. At the final stage, microcapsules are prepared by the UF pre-polymer polymerization at the droplets surface initiated by the lowering of the pH of the reaction mixture.*

*As the most authors prepare the UF pre-polymer solution just before the second (emulsifying) step, this determines the need of the pre-polymer preparation every time strictly before the microencapsulation process. In this paper, the author describes the preparation of rose oil microcapsules by preliminary synthesis of a stable pre-polymer and its storage for a long time. Thus the prepared pre-polymer could be used many times by taken in portions, thus facilitating the whole microencapsulation process.*

**Keywords:** Urea, Formaldehyde, Droplet, Pre-Polymer, Mono Methylol Urea, In Situ Polymerization, Rose Oil.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Микрокапсулирането на вещества с използването на карбамид-формалдехиден полимер, изграждащ стената на микрокапсулата има широко разпространение в индустрията като цяло. Едни от първите данни относно използването на карбамид-формалдехидни капсули датира от 1970 година, при капсулирането на водно-неразтворими органични бои, импрегнирани върху хартия, което от своя страна дава основата за възникването и развитието на принтерната индустрия. (Matson, G. W., 1970, U. S. Pat. No. 3,516,846). От тогава микрокапсулите, чиито стени са изградени от карбамид-формалдехиден полимер намират широко приложение, напр. при капсулирането на пестициди (Chien-Chung Yang, I-Horng Pan, 1994, U. S. Pat. No. 5,576,008), аромати (Soo-Jin Park, Yu-Shik Shin, & Jae-Rock Lee, 2001), природни продукти (Lang, S., & Zhou, Q. 2017), бои и багрила (Vassiliades, A. E., 1976, U. S. Pat. No. 3,993,831) и др. Тъй като процесът на микрокапсулиране протича на три стадия: 1) синтез на пре-полимер, 2) получаване на емулсия масло във вода, 3) полимеризационен стадий, първият стадий на получаването на пре-полимерния воден разтвор протича непосредствено преди втория и третия. Това създава неудобството от синтеза на пре-полимерен разтвор преди капсулирането на различните вещества. Тук предлагаме условия за получаване на големи количества пре-полимер и неговото съхранение, с цел - многократното му използване при всеки процес на микрокапсулиране, спестявайки първия етап от получаването на микрокапсули.

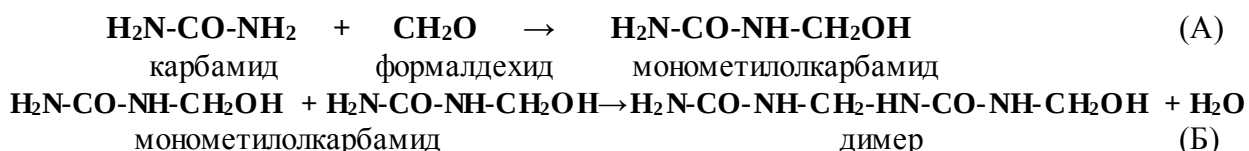
### ИЗЛОЖЕНИЕ

**Влияние на условията върху хода на реакцията между карбамид и формалдехид, както и върху вида на получените продукти**

Карбамид-формалдехидния полимер, изграждащ стената на микрокапсулата се получава по пътя на необратимата поликондензационна реакция, с отделяне на вода като

страничен продукт. Този процес е разделен на два етапа, представляващи сами по себе си различни по своята природа реакции. Първият етап представлява присъединителна реакция с получаване на монохидроксиметилно (монометилкарбамид, А) и ди-хидроксиметилно (диметилкарбамид) производни на уреята, в зависимост от молното съотношение на изходните компоненти. Вторият етап е заместителна реакция с образуване на димерни (Б), олигомерни и полимерни продукти.

Например, при молно съотношение карбамид : формалдехид = 1:1, присъединителната реакция води до получаването на монометилкарбамид. При кондензационната заместителна реакция между ОН групата на едната молекула монометилкарбамид и Н-атома от аминогрупата на другата молекула монометилкарбамид, се образува метиленов мост между 2-те молекули карбамид, както е показано в равенство (Б). Тази кондензационна реакция води до нарастване на карбамид-формалдехидната полимерна верига.

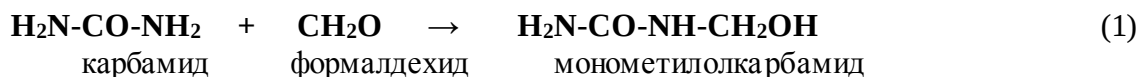


Фиг.1. Двата етапа на образуване на полимерната верига при карбамид-формалдехидните смоли.

Първият етап, т.е. присъединителната реакция с получаване на монометилкарбамид се ускорява много повече в алкална среда, т.е. тя се катализира от основа, докато вторият етап (заместителната реакция), с образуване на кондензационен продукт се подпомага в кисела среда (киселинен катализ).

Механизмът на образуване на карбамидформалдехидните смоли във воден разтвор е сложен и все още не напълно изяснен, като е доказано, че най-голямо влияние върху нейния ход оказва киселинността на средата (pH). В зависимост от pH на реакционната смес, цялостният ход на реакцията се променя, с образуване на различни продукти. Другите три фактора, оказващи влияние на поликондензационната реакция, както и на вида на образуваните продукти са: молни съотношения между карбамида и формалдехида, температура и продължителност на реакцията.

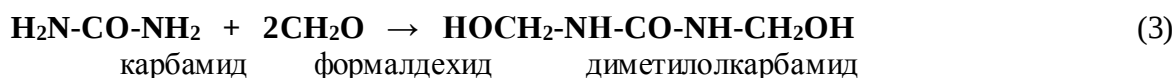
В неутрална или слабоалкална среда (pH 7÷8), молно съотношение карбамид : формалдехид = 1:1 и при температура между 20 и 50 °С, се образува монометилкарбамид:



При нарастване на температурата монометилкарбамидът се превръща в линейни олигомери със следния строеж:

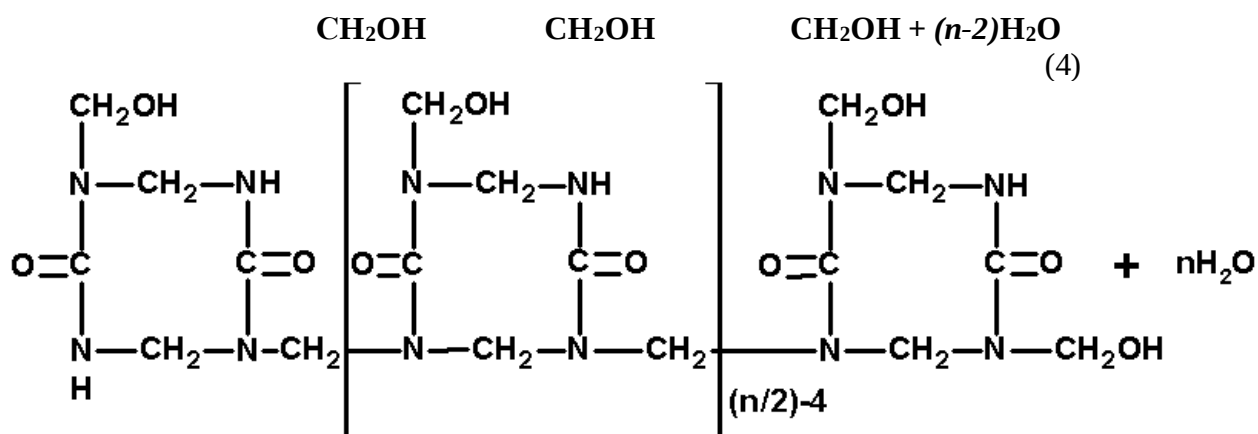


Както беше споменато по-преди, при pH 7÷8, молно съотношение карбамид : формалдехид = 1:2 и при температура между 20 и 75 °С, се образува диметилкарбамид:

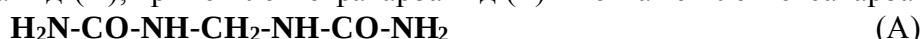


който би могъл да кондензира в линейни или циклични олигомери:





Когато рН на средата е между 5 и 6,5, както и при излишък на карбамид, се образуват олигомерни кондензационни продукти с метиленов мост, като метилендикарбамид (А), триметилентетракарбамид (Б) и пентаметиленхексакарбамид (В):

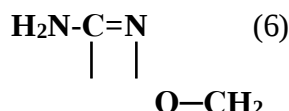


с обща формула:



КаТо  $n = 1,3,5$

При силно кисела реакция на средата ( $\text{pH} < 3$ ) се образува монометиолкарбамид, при който веднага протича вътрешномолекулярна елиминационна реакция на дехидратация на енолната му форма, с образуване на четиричленен цикличен етер, наречен цикличен метиленкарбамид:



Полученият по този начин цикличен метиленкарбамид, при същите условия, бързо се превръща в неразтворими във вода и нетопими продукти с обща формула:  $(C_2H_4N_2O)_n$ .

### Условия за синтез на пре-полимер

В силно алкална среда (pH 11-13), независимо от съотношението на компонентите, както и температурата, се образува монометилкарбамид.



Полученият пре-полимер (монометилполкарбамид) е стабилен при тези условия за много дълго време. Въз основа на това, авторът стига до заключението, че е възможно да се осигурят условия за синтез на пре-полимер (монометилполкарбамид) в по-големи количества, както и неговото съхраняване, с цел - многократното му използване. Това би избегнало предварителното му получаване, всеки път, когато е необходимо да се микрокапсулира дадено вещество.

## Опитна процедура за синтез на пре-полимер и неговото съхраняване

600 g карбамид ( $M_w = 60,06$ ;  $M = 60,06$  g/mol; 10 mol) се поставят в тригърла облодънна колба, снабдена с термометър, обратен хладник и механична бъркалка. Към тях, при енергично разбъркване, се добавят 1216 ml 37%-ен разтвор на формалин (450 g формалдехид,  $M_w = 30,03$ ;  $M = 30,03$  g/mol; 15 mol), като рН на разтвора се наглася до рН 11.5 чрез добавяне бавно на капки на концентриран разтвор на NaOH. Първоначално реакционната смес загрява, като се стреми температурата да не превиши 40 °C. В този случай, ако е необходимо, колбата се поставя на водна баня в термостат. След повишаване

на температурата, в случай, че не е превишила 40 °C, колбата се оставя за около 30 мин. на стайна температура, за да се охлади постепенно и да се темперира. Така, реакционната смес се оставя за 48÷72 часа, след което, ако е необходимо, излишъкът от разтворителя се изпарява, за да се получи пре-полимер в сухо състояние. Важно е да се знае, че рН на реакционната смес се понижава в хода на реакцията, което е по-забележимо в случаите, когато се работи при рН 7÷8, в условията на получаване на пре-полимерен разтвор, непосредствено преди неговото използване. Това понижаване на рН на реакционната смес не е желателно, поради създаване на условия за образуване на неразтворими нежелателни странични продукти.\* В нашия случай, това не се отразява на рН, което по презумция е високо (рН 11,5), поради което рН на разтвора си остава в интервала на рН между 11,3÷11,5.

\* За тази цел се използват различни лесно хидролизиращи се соли с алкална реакция, създаващи подходящи буферни системи, като: амониев карбонат:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , натриев ацетат ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и негова смес с лимонена киселина ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) и др. Използва се и амониев хлорид ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), както и уротропин:  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , меламина ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ), TRIS.HCl:  $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot \text{HCl}$  или TRIS (base):  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ , триетаноламин:  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , уротропин:  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  и др.

Полученият по този начин пре-полимер би могъл да се съхранява за дълго при стайна температура. Непосредствено, преди използването му, необходимата порция сух пре-полимер се взима и се разтваря в гореща вода.

#### Анализ на получения пре-полимер

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрите са снети на апарат Bruker Avance II+ 600MHz спектрометър, използвайки BBO или TBI сондови глави. Химичните отмествания са изразени в ppm:

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , 25°C):  $\delta$  = 4.35(s,  $\text{CH}_2$ ), 5.84(bs, 4H,  $\text{NH}_2$ , NH, OH).

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ , 25°C):  $\delta$  = 65.72( $\text{CH}_2$ ); 160.45(CO).

Крайният продукт беше определен чрез елементен анализ, използвайки автоматични анализатори: Carlo Erba Elemental Analyzer Model 1106 (Carlo Erba, Milan, Italy) и Perkin-Elmer Elemental Analyzer Model 240 (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Connecticut). Елементен анализ: Anal. Calculated for  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ : (Mw = 90,08 g/mol); C-26.67%, H-6.71%, N-31.1%; found: C-26.83%, H-6.89%, N-30.91%. Mp. = 111÷112°C (Lit. Mp.=111°C).

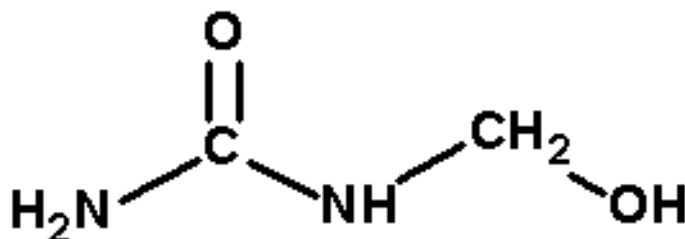


Таблица 1. Продукти на присъединителната реакция между карбамид (уреа) и формалдехид

|  | Urea (mol) | Formaldehyde (mol) | pH    | T °C  | Product                                                                                                                                     |
|--|------------|--------------------|-------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | 1          | 1                  | 7÷8   | 20÷50 | Monomethylol urea                                                                                                                           |
|  | 1          | 2                  | 7÷8   | 20÷75 | Dimethylol urea                                                                                                                             |
|  | 1          | -                  | 11÷13 | 20÷75 | Monomethylol urea                                                                                                                           |
|  | 2,3,4,5,6  | 1                  | 5÷6,5 | 20÷75 | Methylene di-urea,<br>tri-methylene penta-urea,<br>pentamethylene hexaurea:<br>$\text{H}[\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{-}]_n\text{NH-CO-NH}_2$ |
|  | -          | -                  | <3    | 20÷75 | Cyclic methylene urea                                                                                                                       |



(А)



(Б)

Фиг.2. Фотографски снимки на пре-полимера (монометилкарбамид). (А): след 24-я час; (Б): след 72-я час.

## ИЗВОДИ

Синтезирането на пре-полимер в по-големи количества, който да бъде стабилен за дълъг период от време, позволява многократното му използване като суровина при получаването на карбамид-формалдехидни микрокапсули, спестявайки първия етап на процеса микрокапсулиране. Това премахва неудобството от получаването на пре-полимерен разтвор, всеки път, при капсулирането на различни вещества. В настоящата работа се постигат тези условия, позволяващи дългото съхранение на

монометилкарбамида в твърдо състояние, който би могъл да бъде използван при процеса микрокапсулиране, след предварително разтваряне в гореща вода.

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

## REFERENCES

- 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).
- Rochmadi, Prasetya, A., & Hasokowati, W. (2010). Mechanism of Microencapsulation with Urea-Formaldehyde Polymer. *American Journal of Applied Sciences*, 7 (6), 739-745. ISSN 1546-9239
- 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.
- 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.
- 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.
- Soo-Jin Park, Yu-Shik Shin, & Jae-Rock Lee. (2001). Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241, 502-508.
- 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.
- Brazuighin, E. A., Shul'gina, E. S., 1982. The plastics technology: Textbook for technical schools. Third edition, revised and supplemented. Moscow: Chemistry press, 1982. (*Оригинално заглавие: Брацихин, Е. А., Шульгина, Э. С., 1982. Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов. 3-е изд., перераб. и доп., Москва: Издательство „Химия“, 1982.*)
- Vinogradova, S. V., Vuigodskii, I. S., 1985. The plastics technology. Third edition, revised and supplemented. Moscow: Chemistry press, 1985. (*Оригинално заглавие: Виноградова, С. В., Выгодский, Я. С., Зубакова, Л. Б., Коршак, В. В., Коршак, Ю. В., Кутепов, Д. Ф., Сергеев, В. А., Силинг, М. И., Соловьева, Л. К., Хохлов, В. А., Цейтлин, Г. М., 1985. Технология пластических масс. Под ред. Коршака, В. В., 3-е изд., перераб. и доп., Москва: Издательство „Химия“, 1985.*)
- Nikolaev, A. F., 1977. The plastics technology. Leningrad: Chemistry press, 1977. (*Оригинално заглавие: Николаев, А. Ф., 1977. Технология пластических масс. Ленинградское объединение: Издательство „Химия“, 1977.*)
- Grigor'ev, A. P., Fedotova, O. Q., 1977. Laboratory practice of the plastics technology. Editor: Korshak, V. V. Second edition, revised and supplemented. Moscow: High school press. (*Оригинално заглавие: Григорьев, А. П., Федотова, О. Я., 1977. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Под ред. Коршака, В. В., 2-е изд., перераб. и доп., Москва: Издательство „Высшая школа“, 1977.*)
- 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. 3,993,831. 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).
- U. S. Pat. No. 3,516,846. Inventor: Gale W. Vassiliades. Microcapsules, process for their formation and transfer sheet record material coated therewith. (Patented: 1976-11-23; Priority date: 1971-04-08).