

SAT-CR-P-2-CT(R)-07

PREPARATION OF UREA-FORMALDEHYDE MICROCAPSULES FILLED WITH ROSE OIL BY *IN SITU* POLYMERIZATION METHOD. INFLUENCE OF THE SURFACTANT CONCENTRATION

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 process is greatly facilitated in the presence of emulsifier. In this article, urea-formaldehyde microcapsules, filled with rose oil, were prepared by *in situ* polymerization in oil in water emulsion system. In the microencapsulation procedure, SDS was used as emulsifier with various concentrations. The experimental results described that the microencapsulation efficiency increases with increasing of the emulsifier concentration. This is due to the decreasing of the droplets diameter during the emulsification step, which allows the synthesis of smaller microcapsules at *in situ* polymerization step. As *in situ* polymerization process of the UF pre-polymer proceeds on the droplets surface, the mean droplets diameter determines the diameter of the finally prepared microcapsules. The mean particle size and the size distribution were analyzed using optical microscope, which supports the thesis presented above. The presence of a huge amount of emulsifier is undesired, because of increasing of the reaction media viscosity, following with the microcapsule size rising. Moreover, the presence of a large quantity of surfactant is economically disadvantageous.

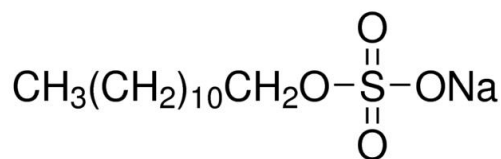
Keywords: Urea, Formaldehyde, Droplet, Pre-Polymer, Surfactant, Mono Methylol Urea, *In Situ* Polymerization, Rose Oil.

ВЪВЕДЕНИЕ

Процесът на микрокапсулиране зависи до голяма степен от стадия, в който се получава емулсията на капсулираното вещество в разтвор на частиците, изграждащи черупката на капсулата. Емулсификационният стадий води до получаване на два вида дисперсни системи течност в течност, т.е. емулсии, в зависимост от капсулираното вещество, изграждащо сърцевината на капсулата (дисперсна фаза) и на частиците изграждащи стената на капсулата (разтворът им играе ролята на дисперсна среда). Когато сърцевинното вещество е хидрофобно (и/или разтворено в хидрофобен разтворител), а коровото вещество е хидрофилно, най-често във воден разтвор, емулсията е масло във вода. Обратно, в случай, при който сърцевинното вещество е хидрофилно (разтворено във вода), а коровото вещество, изграждащо черупката на капсулата е хидрофобно (и/или разтворено в хидрофобен разтворител), получената емулсия е вода в масло. Установено е, че размерът на капсулите зависи от големината на капчиците, получени през емулсификационния стадий. На този стадий, три фактора оказват влияние, върху големината на капчиците: скорост на разбъркване, температура и време на процеса (Bayryamov, S. G., & Nikolova, M. P., 2019). Оказва се, че и четвърти фактор оказва влияние върху ефективността на капсулиране. Това е присъствието на вещество, подпомагащо образуването на емулсия, т.е. емулгиращ агент, наречен “емулсификатор” или “сърфактант”. Като цяло, емулсификационният стадий протича доста по-трудно в отсъствие на емулгатор. Върху размера на капсулите влияе както вида на сърфактанта,

така и неговата концентрация. В тази статия се използва натриев додецил сулфат като сърфактант (SDS), при капсулиране на розово масло в разтворител, чрез *in situ* полимеризация на карбамид-формалдехиден пре-полимер. Тук ще обърнем внимание на влиянието на концентрацията на SDS, за повишаване ефективността на процеса на микрокапсулиране на розовото масло, като влиянието на вида на емулсификатора ще бъде разгледано другаде.*

* Bayramov et al. (*unpublished results*).



Фиг. 1. Структурна формула на натриевия додецил сулфат (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS).

ИЗЛОЖЕНИЕ

Синтез на пре-полимер

60 g карбамид ($M_w = 60,06$; $M = 60,06$ g/mol; 1 mol) се поставят в тригърла облодънна колба от 500 ml, снабдена с термометър, обратен хладник и механична или електромагнитна бъркалка. Към тях, при енергично разбъркване, се добавят 120 ml 37%-ен разтвор на формалин (44,4 g формалдехид, $M_w = 30,03$; $M = 30,03$ g/mol; 1,48 mol), като рН на разтвора се наглася до рН $8 \div 8,3$ чрез добавяне бавно на капки на 10%-ен разтвор на NaOH. Реакционната смес се нагрява на водна баня, като температурата не трябва да превишава 70 °C. Нагряването при тази температура продължава около 1 час, след което водната баня се отстранява, а колбата се оставя под обратен хладник на стайна температура, за да се темперира. След охлаждане, реакционната смес се разрежда с дестилирана вода до 250 ml разтвор на пре-полимер. Важно е да се знае, че рН на реакционната смес се понижава в хода на реакцията, поради което е необходимо то да се поддържа в диапазона между $8 \div 8,3$, чрез добавяне на капки на разреден разтвор на NaOH. Това понижаване на рН на реакционната смес не е желателно, поради създаване на условия за образуване на неразтворими нежелани странични продукти. За целта, вместо разтвор на NaOH могат да се използват различни соли с алкална реакция, 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 (NH_4Cl) , както и както и уротропин: $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, меламина $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)$, TRIS.HCl: $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. 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.

Получаване на микрокапсулите

Емулсификационен стадий: В ерленмайерова колба, към 100 ml разтвор на пре-полимер, се прибавя различното количество, представено чрез процентната концентрация (0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%) на натриевия додецил сулфат (SDS) при скорост на разбъркване 1500 об./мин. Полученият разтвор на пре-полимер и сърфактант се прехвърлят в облодънна колба от 500 ml, снабдена с термометър, обратен хладник и механична или електромагнитна бъркалка. В бехерова чаша се приготвят 5 ml 2%-ен разтвор на розово масло в *n*-хептан, *n*-октан, *n*-нонан, *n*-декан, *n*-ундекан или *n*-додекан*, който след това се добавя към разтвора на пре-полимера и сърфактанта (SDS), поддържайки същата скорост на разбъркване и температура 65 °C. Разбъркването продължава за около 3 часа до получаване на млечнобяла емулсия. След получаване на емулсията, подобна на мляко, температурата се понижава до 45 °C. При тези условия, реакционната смес се държи още 2 часа.

* Влиянието на разтворителя върху ефективността на микрокапсулирането ще бъде разгледано на друго място (Ваугуатов et al., *unpublished results*).

Микрокапсулиращ стадий: Скоростта на разбъркване на реакционната смес се понижава до 750 об./мин. за около 20 мин., след което към емулсията се добавя разтвор на лимонена киселина до pH 3, като параметрите на условията, при които се разбърква реакционната смес, остават в същите граници. Реакционната смес се разбърква за около 1÷3 часа, след което получените микрокапсули се филтрират, промиват с дестилирана вода и сушат при стайна температура.

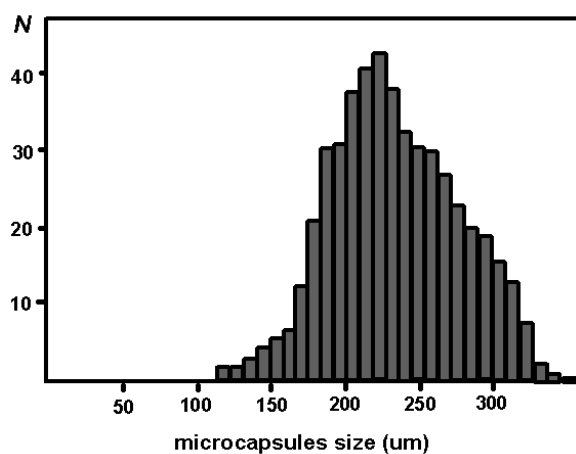
Анализ на получения продукт

Спектроскопски анализ с FTIR: инфрачервените спектри на микрокапсулите, с характеристичните ивици на поглъщане на карбамид-формалдехидния полимер, изграждащ стената на микрокапсулите, както и характеристичните ивици на поглъщане на функционалните групи на розовото масло са: характеристичните ивици при карбамид-формалдехидния полимер 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} . 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 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 по-нататък публикувани.

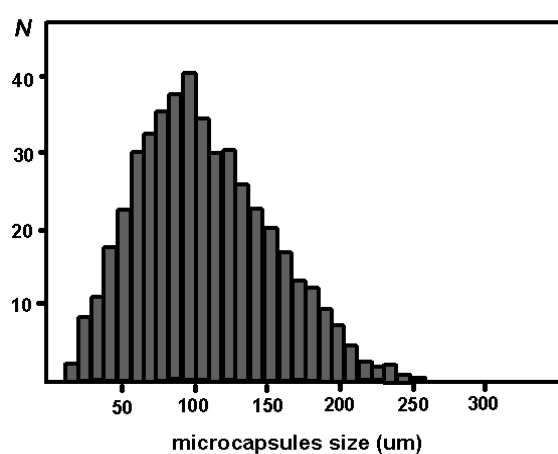
Микрокапсулиране без сърфактант и с използване на сърфактант с различна концентрация

I. Влияние на различната концентрация на сърфактанта, върху процеса на микрокапсулиране.

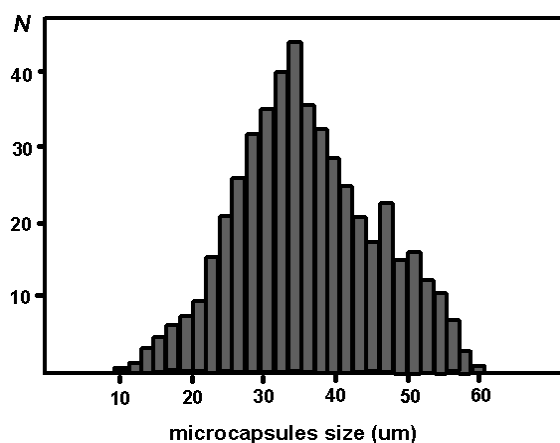
Както се вижда от фиг.2 и табл.1, с нарастване на концентрацията на сърфактанта от 0,5% до 3%, средният размер на микрокапсулите намалява от 260÷200 μm до 30÷20 μm , след което, последващото нарастване на тази концентрация се отразява неблагоприятно на качеството на получените микрокапсули, вкл. техният размер нараства, вероятно поради агломерация на микрокапсулите. Например, нарастването на концентрацията на SDS от 4% до 5% води до нарастване на средния им размер от 40÷60 μm до 90÷130 μm . От своя страна ефективността на капсулиране нараства от 44,25% - при концентрация на SDS 0,5%, до 84,33% при концентрация на SDS 5%; добивът на капсулите също расте от 11,65% (0,5% SDS) до 68,13% (5% SDS). Съдържанието на капсулираното вещество ($E\%$ *сърц.*) намалява от 59,76% (0,5% SDS) до 36,33% (5% SDS), което показва, че масата на капсулиращото вещество от неразтворимата обвивка расте, а от там следва, че плътността на материала, изграждащ черупката (качеството на обвивката) нараства.



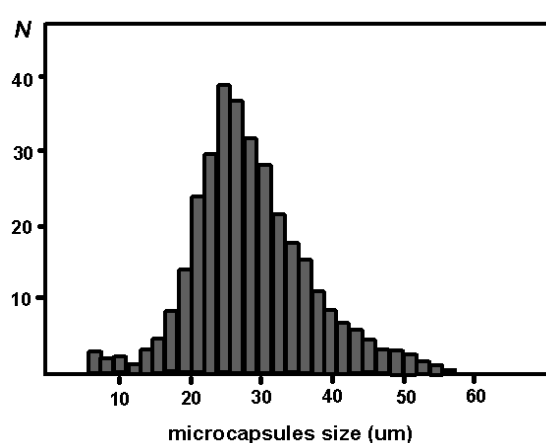
A



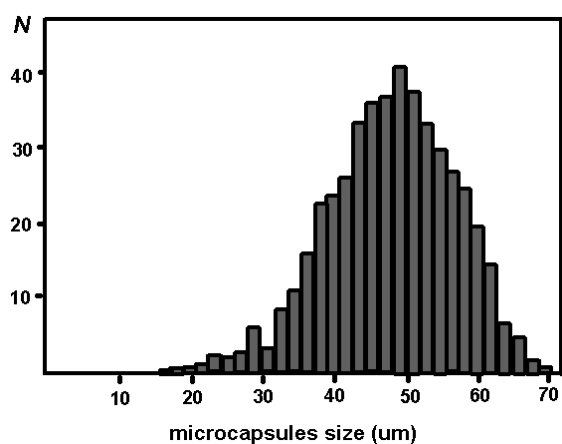
B



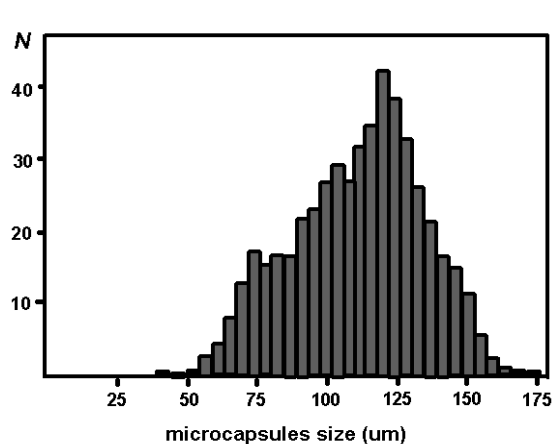
C



D



E



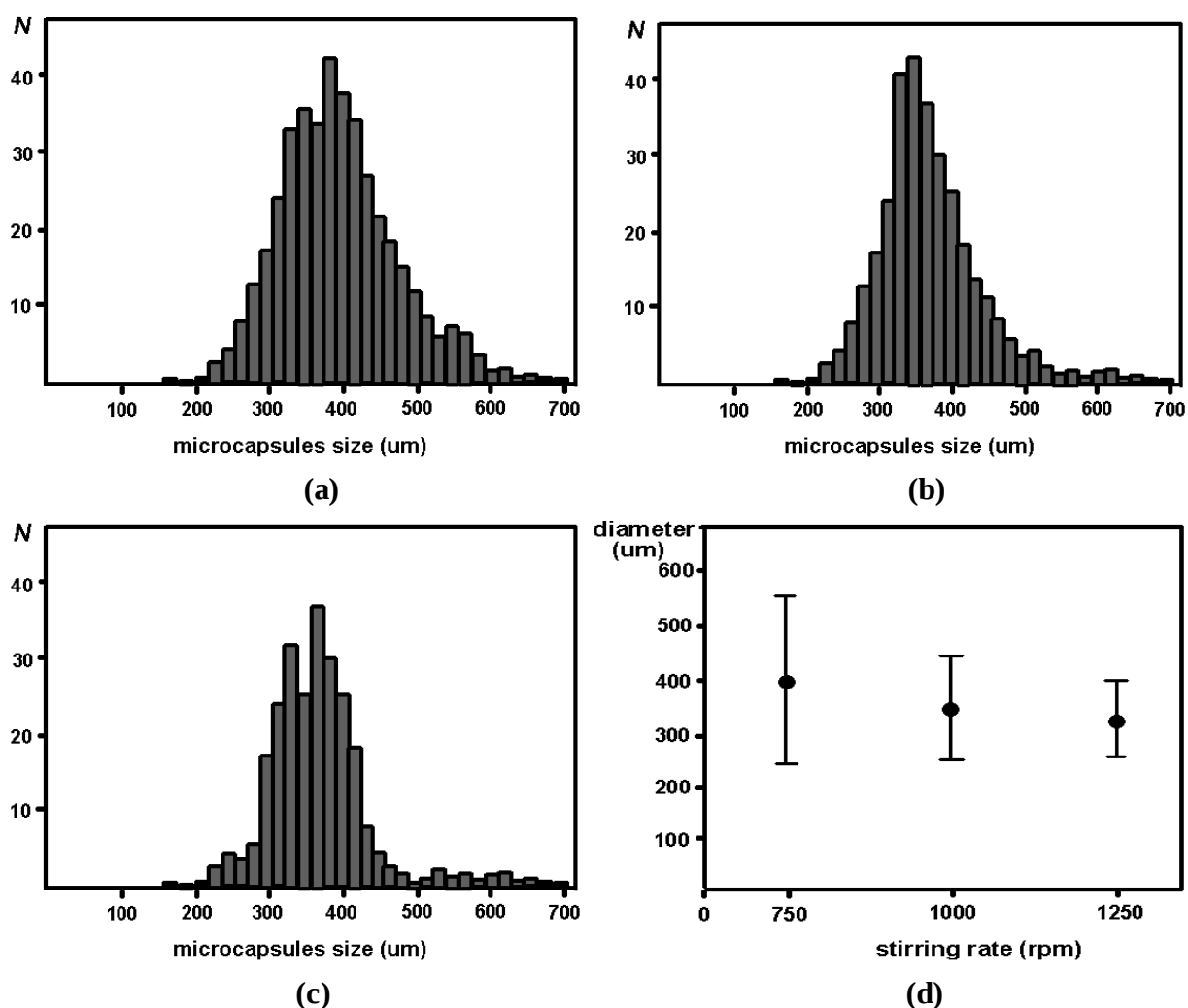
F

Фиг. 2: Влияние на емулсификатора (SDS). Разпределение на микрокапсулите по отношение на техния размер, в зависимост от концентрацията на сърфактанта: 0,5% SDS (A); 1% SDS (B); 2% SDS (C); 3% SDS (D); 4% SDS (E) и 5% SDS (F).

Таблица 1. Влияние на концентрацията на сърфактанта (SDS) върху характеристиките на получените микрокапсули

№	Концентрация на сърфактанта (%)	Добив на капсулите (%)	Ефективност на капсулиране (добив на капсулираното вещество, %)	Съдържание на капсулираното вещество, $E\%_{сърц.}$	Размер на капсулите. Средна стойност (μm)
1	0,5	11,65	44,25	59,76	260÷200
2	1	23,98	59,43	45,35	150÷60
3	2	52,54	80,13	35,19	45÷25
4	3	67,61	84,85	37,07	30÷20
5	4	69,57	85,02	38,12	40÷60
6	5	68,13	84,33	36,33	90÷130

II. Влияние на различната скорост на разбъркване, върху процеса на микрокапсулиране в отсъствие на сърфактант.



Фиг. 3. Влияние на емулсификатора (SDS): Разпределение на микрокапсулите по отношение на техния размер, определен с дигитален микроскоп (50x), в зависимост от скоростта на хомогенизиране (об./мин.), в отсъствие на емулсификатор (сърфактант): (a) 750 об./мин.; (b) 1000 об./мин.; (c) 1250 об./мин. (d): 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.

Таблица 2. Влияние на скоростта на разбъркване, об./мин. (в отсъствие на сърфактант: SDS) върху характеристиките на получените микрокапсули.

№	Скорост на разбъркване (об./мин.)	Добив на капсулите (%)	Ефективност на капсулиране (добив на капсулираното вещество, %)	Съдържание на капсулираното вещество, $E\%_{сърц.}$	Размер на капсулите. Средна стойност (μm)
1	750	5,25	26,16	35,97	550÷250
2	1000	7,43	30,34	34,25	450÷260
3	1250	8,27	33,65	38,15	400÷270

Както е видно от данните, при отсъствие на емулсификатор, въпреки големите скорости на хомогенизиране, размерът на микрокапсулите е голям (около 400÷500 μm) (Фиг. 4, Табл. 2). В присъствие на сърфактант обаче, този размер рязко намалява (Фиг. 3). От своя страна, табл. 1 показва влиянието на концентрацията на SDS върху качеството на получените микрокапсули.

ИЗВОДИ

Повечето методи за получаване на микрокапсули изискват наличието на емулсификационен агент (сърфактант). По презумция, микрокапсулирането на вещества може да протече и без негово участие, но по-трудно, поради слепване (агломерация) на микрокапчиците и като резултат, по-голям размер на получените микрокапсули. Тази работа разглежда влиянието на концентрацията на сърфактанта (SDS) при процеса на микрокапсулиране на розово масло в разтворител, използвайки химичния метод на *in situ* полимеризация, с образуване на карбамид-формалдехидна черупка, изграждаща стената на капсулите. Авторите установяват, че нарастването на концентрацията води до увеличаване на ефективността на капсулиране, подобряване на качествата на получените микрокапсули, както и намаляване на техния размер. След определена концентрация обаче, по-нататъшното нарастване на концентрацията на сърфактанта води до намаляване ефективността на процеса, поради нарастване на вискозитета на реакционната смес. Изследванията са в съответствие с тези, направени от други автори (Shahabudin, N., Yahya, R., & Gan, S. N. 2016).

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

REFERENCES

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).

Hahabudin, 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.

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.

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.

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.

Jamekhorshid, A., Sadrameli, S. M., & Farid, M. (2014). A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 531-542.

Bayryamov, S. G., & Nikolova, M. P. (2019). 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. 57th Scientific Conference of Ruse University, Bulgaria, 2018. PROCEEDINGS. UNIVERSITY OF RUSE "Angel Kanchev". Volume 58, book 10.1

Bayryamov et al. (*unpublished results*).