

Tổng hợp Ure Formaldehyde (UF) Microcapsules chứa dầu lạnh định hướng ứng dụng trong lớp phủ tự lành

La Thị Thái Hà, Võ Đình Công Tính

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

(Bài nhận ngày 13 tháng 10 năm 2016, nhận đăng ngày 22 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Microcapsules có lớp vỏ là Ure Formaldehyde (UF) và nhân là dầu lạnh đã được nghiên cứu chế tạo. Phản ứng tổng hợp lớp vỏ UF được thực hiện bằng phương pháp nhũ tương và hiệu chỉnh pH một lần bằng hỗn hợp Resorcinol / Amoni Clorua. Hàm lượng Ure và chất tạo nhũ Sodium Dodecyl Sulphate, pH môi trường và tốc độ khuấy phân tán đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, dầu lạnh được phân

tán tốt trong môi trường có pH=5,5 với chất nhũ hóa có hàm lượng 1,2% bằng khuấy cơ học với tốc độ 1.500 rpm. Phản ứng xảy ra ở 65°C trong 2 giờ với hàm lượng Ure tối ưu là 40% so với dầu. Sản phẩm UF Microcapsules của phản ứng có kích thước trung bình <100µm và hàm lượng dầu lạnh trong nhân khá cao (khoảng 87% khối lượng), rất có khả năng ứng dụng để chế tạo lớp phủ tự lành.

Từ khóa: Microcapsules, lớp phủ tự lành, Ure Formaldehyde, dầu lạnh, trùng hợp nhũ tương.

1. MỞ ĐẦU

Từ lâu, microcapsules với cấu trúc gồm nhân – vỏ đã được nghiên cứu và ứng dụng thành công trong nhiều lĩnh vực như: y học, công nghệ thực phẩm, công nghệ dệt may, mực in[1, 11]... Tuy nhiên gần đây, có nhiều nghiên cứu ứng dụng microcapsules trong lớp phủ tự lành nhờ khả năng giải phóng tác nhân tự chữa lành chứa trong nhân, điền đầy các vết trầy, xước khi chịu tác động cơ học. Microcapsules có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp trùng hợp trên bề mặt phân chia pha, phương pháp ép đùn, phương pháp sol-gel hay phương pháp tạo giọt, tuy nhiên phương pháp trùng hợp nhũ tương là đơn giản và dễ nhất [2].

Bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương, năm 2008 Dhirendra Kumar đã tổng hợp

UF Microcapsules có chứa dầu lạnh, nhưng quá trình tạo vỏ được thực hiện qua hai giai đoạn là tạo methylol và đa tụ tách rời nhau nhờ vào quá trình điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH, HCl. Microcapsules tạo thành có kích thước khoảng 5 - 100 µm và hàm lượng dầu trong nhân đạt khoảng 80% [3]. Năm 2014, S. Sathiyarayanan thực hiện lại quy trình trên, tuy nhiên microcapsules thu được có kích thước chủ yếu lớn hơn 100 µm, hàm lượng dầu trong nhân chỉ đạt dưới 70% [4].

Trong quá trình tổng hợp UF thì pH có ảnh hưởng rất lớn đến việc hình thành lớp vỏ của microcapsules: hiệu chỉnh pH = 8 - 9 bằng dung dịch NaOH để tạo methylol và sau đó giảm pH = 2 - 3 bằng HCl để thực hiện phản ứng đa tụ đã ảnh hưởng đến sự ổn định của hệ nhũ dẫn đến

sản phẩm không đạt về hiệu suất, hàm lượng nhân và bề dày lớp vỏ. Trong nghiên cứu này việc hiệu chỉnh pH chỉ một lần duy nhất trong suốt quá trình tổng hợp bằng hỗn hợp của Resorcinol và Amoni Clorua để quá trình tạo methylol và đa tụ xảy ra đồng thời, hạn chế sự thay đổi đột ngột của giá trị pH để bảo đảm micelle ổn định trong hệ nhũ, cũng như quá trình bọc vỏ tạo microcapsules thông qua việc khảo sát: hàm lượng của Ure, giá trị của pH thông qua tỉ lệ hỗn hợp lượng Resorcinol và Amoni Chloride, tỉ lệ chất tạo nhũ và tốc độ khuấy phân tán dầu vào trong hệ phản ứng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Chất tạo nhũ : Sodium Dodecyl Sulphate ($C_{12}H_{25}O_4SNa$), hãng MECK.; Ure: H_2NCONH_2 ; Dầu lạnh có chỉ số iốt CI = 108, dung dịch Formaline: 37% HCHO; Chất ổn định pH cho môi trường phản ứng là hỗn hợp Resorcinol: $C_6H_4(OH)_2$ và Amoni clorua: NH_4Cl ; Chất phá bọt: Pentanol và các dung môi : Aceton và xylene.

2.2. Quy trình tổng hợp và các yếu tố khảo sát

Lắp hệ thống phản ứng, hòa tan hàm lượng Sodium Sulphate khảo sát với 100g nước với tốc độ 1500 rpm trong bình cầu ba cổ, sau khi hệ nhũ đã ổn định, hỗn hợp Resorcinol và Amoni clorua được cho vào tạo môi trường phản ứng cùng với hàm lượng Ure, 10g dầu lạnh được phân tán từ từ vào trong hệ nhũ ở nhiệt độ phòng với tốc độ khuấy từ 700 - 1500 rpm.

Giảm tốc độ khuấy xuống 350 rpm và cho vài giọt Pentanol để phá bọt, nâng nhiệt độ $65^{\circ}C$ rồi cho Formaline vào, thực hiện phản ứng trùng ngưng tạo vỏ microcapsules trong thời gian 2 giờ.

Kết thúc phản ứng, sản phẩm microcapsules được lọc, rửa sạch bằng nước và aceton, sấy chân không trong 48 giờ ở $50^{\circ}C$. Trong nội dung bài báo sử dụng tỷ lệ mol

Formaldehyde/Ure = 1,9 và tỷ lệ khối lượng Resorcinol/ Amoni Chloride = 1/1 .

Phản ứng tổng hợp lớp vỏ UF đã được khảo sát với hàm lượng Ure thay đổi (20%, 30% và 40% so với khối lượng dầu lạnh) và hàm lượng chất tạo nhũ khác nhau (0,9%, 1,2% và 1,5% so với khối lượng nước), trong môi trường có độ pH khác nhau (7,5; 5,5 và 2,5 tương ứng với hàm lượng Resorcinol/Amoni chloride 5%, 10% và 15% so với hàm lượng Ure) và tốc độ khuấy thay đổi từ 700 rpm đến 1.500 rpm

2.3. Phương pháp phân tích và đánh giá

Xác định hàm lượng nhân (dầu lạnh) bằng phương pháp Shoxlet

Sản phẩm sau khi lọc và sấy chân không trong 48 giờ ở nhiệt độ $50^{\circ}C$ sẽ được nghiền để phá vỡ cấu trúc của microcapsule rồi tiến hành Shoxlet bằng xylene trong 2 giờ.

Phần trăm khối lượng của dầu lạnh có trong microcapsules được xác định bằng công thức sau:

$$D(\%) = \frac{m_o - m}{m_o} \times 100$$

Trong đó: m_o là khối lượng mẫu lúc đầu; m là khối lượng mẫu sau khi Shoxlet và sấy khô.

Quang phổ FTIR.

Microcapsules được phân tích bằng phổ FTIR trên thiết bị quang phổ BRUKER - TENSOR 27.

Xác định kích thước hạt bằng phương pháp Laser.

Kích thước hạt microcapsule được đo nhờ thiết bị Laser HARIBA LA 950V2.

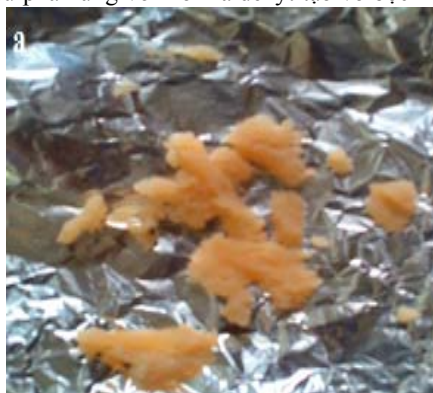
Xác định cấu trúc hạt bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (SEM)

Cấu trúc microcapsule dưới dạng rắn sau khi sấy khô ở $50^{\circ}C$ được quan sát bởi thiết bị FE-SEM S4800 HITACHI.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng Ure đến UF Microcapsules

Với 10g dầu được khuấy phân tán ở 700 rpm vào trong hệ nhũ Sodium Dodecyl Sulphate ở tỉ lệ 1,2% và môi trường pH= 5,5 thì sự hình thành microcapsules bị ảnh hưởng rất lớn bởi lượng Ure sử dụng khi phản ứng với formaldehyt để tạo lớp vỏ. Kết quả trong bảng 1 cho thấy: khi lượng Ure sử dụng bằng 20% không đủ phản ứng với Formaldehyt tạo vỏ bọc



lên toàn bộ lượng dầu, tuy nhiên khi Ure tăng đến 30% thì đã thu được sản phẩm microcapsules, nhưng các hạt lại bị kết khối lại với nhau (Hình 1.a) và hiệu suất không cao. Kết quả tốt nhất khi sử dụng lượng Ure bằng 40% khối lượng dầu thì sản phẩm là các hạt microcapsules riêng biệt (Hình 1.b), có hàm lượng nhân khoảng 75,33 %, tuy nhiên kích thước trung bình 432,36 μm vẫn còn cao, chưa đáp ứng nhu cầu sử dụng [9]



Hình 1: Sản phẩm Microcapsules khi hàm lượng Ure sử dụng là 30% (a) và 40% (b)

Bảng 1 : Kết quả sản phẩm microcapsules theo hàm lượng Ure sử dụng

Lượng Ure (% khối lượng dầu)	Kích thước microcapsules (μm)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hàm lượng nhân (%)
20	X	Không hình thành	x
30	x	3,24	x
40	432,36	8,62	75,33

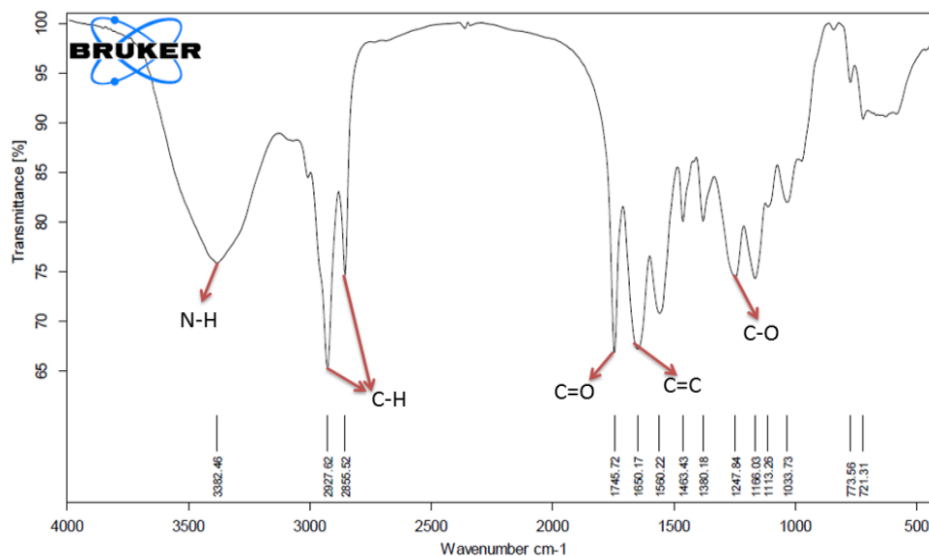
3.2. Ảnh hưởng của pH đến UF Microcapsules

Với hàm lượng Ure sử dụng là 40% , tỉ lệ chất nhũ hoá Sodium Dodecyl Sulphate là 1,2 % , khuấy phân tán dầu ở 700 rpm , ở điều kiện pH = 7,5 thì các hạt microcapsules bện với nhau thành từng khối, tuy nhiên khi giảm pH = 2,5 thì

các micelle không ổn định (đã bị vỡ) và dầu tạo thành lớp nổi trên bề mặt [6]. Trong khi đó với pH = 5,5 là phù hợp để quá trình tạo methylol và trùng ngưng UF đồng thời xảy ra và tạo được sản phẩm microcapsules khá ổn định, tuy nhiên kích thước trung bình khoảng 432,36 μm còn khá cao (Bảng 1).

Kết quả phân tích phổ FTIR (Hình 2) cho ta thấy được sự hiện diện của cả UF: mũi 3.382 cm^{-1} là dao động giãn của liên kết NH, tại 1.745 cm^{-1} là dao động giãn của liên kết C=O dao động giãn của liên kết C-O thể hiện tại mũi 1.247 cm^{-1} .

Đặc biệt để nhận biết sự có mặt của dầu trong microcapsules là dao động giãn của liên kết CH, CH₂ tại vị trí 2.927 và 2.856 cm^{-1} , dao động giãn của nối đôi không liên hợp (C=C) tại vị trí mũi 1.650 cm^{-1} .



Hình 2: Phổ FTIR hạt UF Microcapsules bọc dầu lạnh

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng nhũ Sodium Dodecyl Sulphate đến UF Microcapsules

Với 10 g dầu lạnh được phân tán tại tốc độ 700rpm trong môi trường pH = 5,5 thì hàm lượng chất nhũ hoá sẽ quyết định đến số lượng micelle hình thành cũng như bề dày lớp vỏ sản phẩm microcapsules. Với cùng một hàm lượng 40% Ure phản ứng với formaldehyt tạo nên một lớp vỏ, kết quả bảng 2 cho thấy : ở hàm lượng chất tạo nhũ thấp 0,9% thì lượng micelle hình thành ít, nên lớp vỏ dày hơn, làm giảm hàm

lượng dầu chứa trong nhân của các microcapsules, ngược lại khi chất nhũ hóa tăng đến tỉ lệ 1,5 % thì quá nhiều micelle được hình thành, trong khi đó lớp vỏ sẽ mỏng và dễ bị vỡ trong quá trình lọc rửa và cũng làm giảm khối lượng sản phẩm thu được. Trong khi đó ở tỉ lệ chất nhũ hóa 1,2 % thì quá trình bọc dầu, tạo vỏ cho microcapsules đạt hiệu quả cao nhất về hàm lượng nhân (khoảng 75,33 %) và bề dày lớp vỏ phù hợp, không bị bể khi lọc, rửa.

Bảng 2 : Kết quả sản phẩm microcapsules theo tỉ lệ chất nhũ hóa

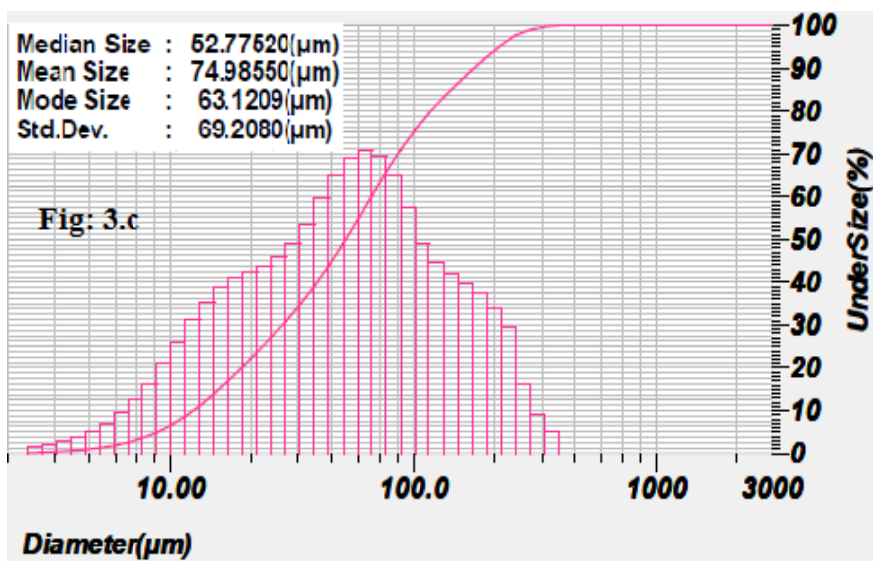
Hàm lượng Sodium Dodecyl Sulphate (%)	Hàm lượng nhân (%)	Khối lượng sản phẩm (g)
0,9	55,33	9,1
1,2	75,33	8,9
1,5	66,72	8,3

3.4. Ảnh hưởng tốc độ khuấy phân tán dầu đến UF Microcapsules

Sau khi đã chọn tỉ lệ 1,2% chất nhũ hoá, môi trường phản ứng có giá trị pH = 5,5 cũng như hàm lượng Ure là 40% khối lượng dầu phản ứng với formaldehyt tạo sản phẩm microcapsules cho thấy: tốc độ khuấy phân tán dầu trong hệ đã ảnh hưởng rất lớn đến kích thước của sản phẩm microcapsule (Bảng 3).

Kết quả cho thấy: khi tăng tốc độ từ 700 rpm đến 1200 rpm và 1500 rpm thì kích thước

trung bình của microcapsules sẽ giảm dần tương ứng, ở tốc độ khuấy phân tán dưới 1200 rpm thì kích thước của microcapsules vẫn chưa đáp ứng yêu cầu ($< 200 \mu\text{m}$), tuy nhiên ở tốc độ 1500 rpm thì microcapsules đã đạt được kích thước nhỏ phù hợp là $74,98\mu\text{m}$ (Hình 3). Bên cạnh đó hàm lượng nhân trong sản phẩm microcapsules cũng tăng dần (do kích thước nhỏ) và đạt giá trị lớn nhất khoảng 87, 25 % ở tốc độ khuấy phân tán 1500rpm.

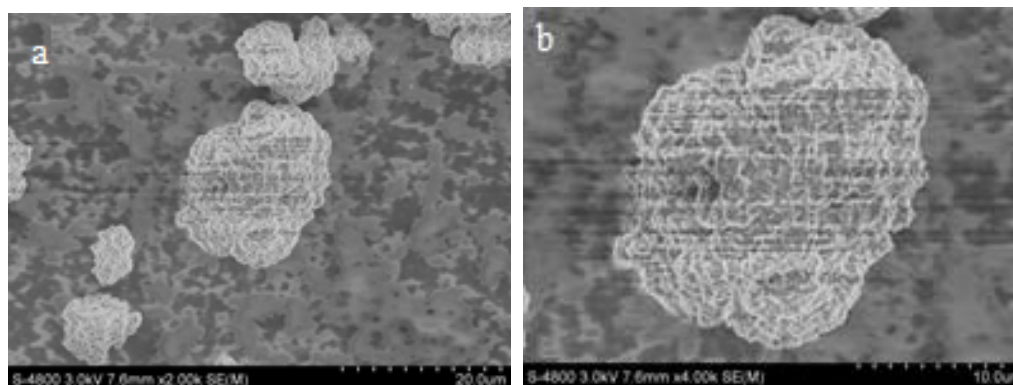
**Hình 3:** Phân bố kích thước UF Microcapsules ở tốc độ khuấy 1.500 rpm có pentanol

Bảng 3 : Kết quả sản phẩm microcapsules theo tốc độ khuấy phân tán dầu

Tốc độ khuấy phân tán (rpm)	Kích thước microcapsules (μm)	Chất phá bọt	Hàm lượng nhân (%)
700	432,36	x	75,33
1200	288,68	Có	81,54
1500	74,98	Có	87,25

Kết quả hình SEM của Microcapsules cho thấy hình dạng gần giống hình cầu và bề mặt gồ

ghề góp phần tăng độ bám dính khi phân tán vào nhựa tạo lớp phủ [7] (Hình 4.a-4.b).



Hình 4: Hình ảnh SEM của UF microcapsules ở tốc độ 1.500 rpm có dùng pentanol :
a. 2.000 lần; b. 4.000

4. KẾT LUẬN

Với 10 g dầu lạnh ở tốc độ khuấy phân tán 1500 rpm trong hệ nhũ Dodecyl Sulphate Sodium (1,2% khối lượng nước), tại pH = 5,5, hàm lượng ure sử dụng bằng 40% (so với khối lượng dầu). Phản ứng ở 65°C trong thời gian 2

giờ đã tạo được sản phẩm UF Microcapsules có dạng hình cầu, kích thước trung bình đạt khoảng 74,98 μm có hàm lượng dầu lạnh 87,25% , đủ điều kiện để phân tán vào trong lớp phủ tự lành.

Synthesis of Urea Formaldehyde microcapsules containing linseed oil for self-healing coating

La Thi Thai Ha, Vo Dinh Cong Tinh

Ho Chi Minh city University of Technology, Vietnam National University - Ho Chi Minh City

ABSTRACT

Microcapsules had Urea Formaldehyde (UF) shell and linseed oil core were investigated manufacture. Synthesis UF shell of Microcapsules was experimented by emulsion polymerization and pH was only adjusted once by mixer of Resorcinol / Amoni Clorua. Content of Urea and emulsifier Sodium Dodecyl Sulphate, pH, agitation rate were investigated. This research shows that the linseed oil (core) is

disintegrated at 1,500 rpm in pH = 5.5 with 1.2% (w/w) Sodium Dodecyl Sulphate. In addition, the combination of Urea used in order to create the shell about 40% (w/w) linseed oil and Formaldehyde are suitable. The microcapsules products have the average size less 100 μm . Besides that, the content of the linseed oil in the core is about 87% (w/w) take the advantage to use in self-healing coating.

Keywords: Microcapsules, Self healing coating, Urea Formaldehyde, Linseed Oil, Emulsion polymerization.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Dong Yang Wu, Sam Meure, David Solomon, *Self-healing polymeric materials: A review of recent developments*, Progress in polymer science, Vol. 33, pp 479-552 (2008)
- [2]. Abdel Salam Hamdy Makhlouf, *Handbook Smart Coatings for Materials Protection*, Chapter 9, pp. 201-207 (2014)
- [3]. C. Suryanarayana, K. Chowdoji Raob, Dharendra Kumar, *Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings*, Progress in Organic Coatings, Vol. 63, pp. 72-78 (2008)
- [4]. T. Siva, S. Sathiyarayanan, *Self healing coatings containing dual active agent loaded ureaformaldehyde (UF) microcapsules*, Progress in Organic Coatings, Vol. 82, pp. 57-67 (2015)
- [5]. Karan Thanawala, Nisha Mutneja, Anand S. Khanna, R. K. Singh Raman, *Development of Self-Healing Coatings Based on Linseed Oil as Autonomous Repairing Agent for Corrosion Resistance*, Vol. 7, pp. 7324-7338 (2014)
- [6]. S. Hatami Boura, M. Peikari, A. Ashrafi, M. Samadzadeh, *Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings Micro and nano sized capsules containing linseed oil*, Progress in Organic Coatings, Vol. 75, pp. 292-300 (2012).
- [7]. M. Samadzadeh, S. Hatami Boura, M. Peikari, A. Ashrafi, M. Kasiriha, *Tung oil: An autonomous repairing agent for self-*

- healing epoxy coatings*, Progress in Organic Coatings, Vol. 70, pp. 383–387 (2011).
- [8]. Ashok Kumar, L.D. Stephenson, J.N. Murray, *Self-healing coatings for steel*, Progress in Organic Coatings, (2005).
- [9]. M. Behzadnasaba, M. Esfandeha, S.M. Mirabedinia, M.J. Zohuriaan-Mehr, R.R. Farnood, *Preparation and characterization of linseed oil - filled urea - formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 457, pp. 16-26 (2014).
- [10]. Tatyana Nesterova, Kim Dam-Johansen, Søren Kiil, *Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings*, A comparison of selected methods, Progress in Organic Coatings, Vol 70, pp. 342-352 (2011).
- [11]. Junwei Gu, Xutong Yang, Chunmei Li, Kaichang Kou, *Synthesis of Cyanate Ester Microcapsules via Solvent Evaporation Technique and Its Application in Epoxy Resins as a Healing Agent*, I&CE research, pp. 1-5 (2016).