بررسی اثر گرما و رطوبت بر ریزکپسولهای پلی‌اوره و ژلاتینی

Investigations on Effect of Heat and Humidity on Polyurea and Gelatin Microcapsules

بهمن واشقانی فراهانی*[۲]، فرزانه حسین پور رجبی[۱]، محمد رضا خانمحمدی خرمی[۱]، غلامرضا رضایی بهبهانی[۱]

۱. دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم، بخش شیمی؛ ۲. شرکت کاغذ کارین لس ایران، بخش تحقیقات و توسعه

دریافت: ۷۹/۱۱/۲۴، پذیرش: ۸۰/۳/۹

چکیده

دو نوع ریزکپسول از جنس پلی‌اوره و ژلاتین ساخته شد. با توجه به کاربرد این نوع ریزکپسولها در ساخت کاغذهای بدون کاربن، پارامترهای مهم و تأثیرگذاری چون اندازه، توزیع و نوع ریزکپسولها بر کیفیت تصویر حاصل از این نوع کاغذها بررسی شد. برای مطالعه اثر عوامل محیطی چون رطوبت و گرما بر کیفیت ریزکپسولها و در نهایت اثر آن بر کیفیت تصویر کاغذهای بدون کاربن، از هر دو نمونه ریزکپسول، کاغذهای CB با وزنهای یکسان تهیه شد. نمونه کاغذهای تولیدی تحت اثر آزمایشهای مختلف گرما و رطوبت (آزمون پیرسازی) قرارگرفت. نتایج آزمایشها با بررسی کیفیت تصویر بدست آمده از کاغذهای CB مورد آزمایش بررسی شد. ضعیف شدن تصویر و از بین‌رفتن ریزکپسولها در کاغذهای تولیدی با ریزکپسولهای ژلاتینی و همچنین کیفیت تصویر کاغذهای تولیدی با ریزکپسولهای پلی اوره با توجه به جنس دیواره و سرعت تخریب ریزکپسولها در شرایط مختلف دما و رطوبت بررسی شد که نتایج آن در این مقاله ارائه می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: پلی اوره، ژلاتین، ریزکپسولی کردن، اثر گرما و رطوبت، کاغذ بدون کربن

Key Words: polyurea, gelatin, microencapsulation, heat and humidity effect, carbon less paper

مقدمه

امروزه در ریزکپسولها با توجه به کاربردهای متفاوتی که دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. اولین کاربرد وسیع ریزکپسولها در دنیا و در حال حاضر یکی از موارد پراستفاده آنها تهیه و ساخت کاغذهای بدون کاربن یا به عبارتی NCR است که این نوع کاغذ برای تهیه نسخه‌های مکرر از روی یک نوشتار بکار می‌رود و احتیاج به کاغذ کاربن ندارند [۸-۱].

ریزکپسولها به روشهای مختلف تهیه می‌شوند [۱۳-۵،۶،۹] و با توجه به نوع کاربرد پارامترهای بسیار مهم و متفاوتی در ساخت آنها مورد توجه قرار می‌گیرد که عبارتند از: اندازه ذرات و توزیع آن و نوع دیواره و مقاومت آنها.

در این پژوهش دو نوع ریزکپسول با دیواره پلیمری، یکی از نوع ژلاتینی و دیگری با دیوارهٔ پلی‌اوره ساخته شد. هر دو نوع این ریزکپسولها در ساخت کاغذهای بدون کاربن مورد استفاده قرار گرفته است.

در تهیهٔ کاغذهای بدون کاربن، دوام ریزکپسولها، کیفیت تصویر، ماندگاری آن در شرایط مختلف و در طول زمان، مقاومت ریزکپسولها در اثر فشار و اندازه و توزیع آنها از پارامترهای بسیار مهم‌اند که بستگی به نوع ریزکپسول و اندازهٔ ذرات و نوع دیواره پلیمری آنها دارد. در این پژوهش پارامترهای یاد شده در مورد این دو نوع ریزکپسول خاص با توجه به تصویر حاصل از کاغذهای بدون کاربن تهیه شده با این ریزکپسولها برای نخستین بار مقایسه و بررسی می‌شود. همچنین سرعت تخریب ریزکپسولها در شرایط مختلف اندازه‌گیری می‌شود.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: bvanbo@hamoon.com

تجربی

مواد

پلی‌ایزوسیانات از شرکت BDH با DP=۳۰۰۰ تهیه شد. رنگ داخل ریزکپسولها از شرکت سیبا سوئیس و اتیلن دی‌آمین، کلرو پارافین، سود و فرمالدهید از شرکت مرک تهیه شدند. ژلاتین از شرکت BASF و صمغ عربی از یک شرکت هندی تهیه گردید.

برای تهیه محلولها از آب مقطر یون زدوده استفاده شد. برای ساخت مواد کاغذهای CF از کاتولن KC-۱۸۰، کلسیم کربنات CA-۱۰۱، بنتونیت BT-۲۰۴ با مشهای ۶۰۰۰ ساخت داخل مربوط به شرکت پودرهای معدنی و یک نوع لاتکس ساخت داخل با درجه کاربرد صنعتی استفاده شد.

دستگاهها

برای اندازه‌گیری اندازهٔ ریزکپسولها و توزیع آنها از دستگاه اندازه‌گیری ذرات CILAS GRANULUMETER ۷۱۵ واز میکروسکوب نوری استفاده شد. برای فراهم کردن شرایط رطوبتی در دماهای متفاوت دستگاه رطوبت ساز در دماهای مختلف موسوم PLATINOUS TEMPERATURE HUMIDITY CHAMBER PSL-F۲ بکار گرفته شد. تصویر حاصل از کاغذهای تولیدی به کمک دستگاه IGT PRINTABILITY - TESTER AI۳ که نیروی یکسانی را در تمام سطح کاغذ اعمال می‌کند و یک ماشین تحریر المپیاد صورت گرفت. شدت تصویر بدست آمده به وسیله دستگاه GRETAG DENSITOMETER D-۱Ae۶ اندازه‌گیری شد.

برای ساخت ریزکپسولها با توجه به تغییرات دمایی مورد نیاز از یک حمام آب مجهز به دستگاه گرم کننده و سرد کننده COLE PARMER استفاده گردید. همزن مورد استفاده برای تولید ریزکپسولها دارای سرعت زیاد ۴۰۰۰ rpm/min ساخت کمپانی هایدولف است. کاغذهای مورد آزمایش با استفاده از دستگاه پوشش دهنده آزمایشگاهی K CONTROL COATER پوشش داده شد.

روشها

ساخت ریزکپسول ژلاتینی

تهیه ریزکپسول ژلاتینی با استفاده از تجمع کمپلکسی که بین ژلاتین و صمغ عربی در محیط آبی صورت می‌گیرد، انجام گرفت [۱۴]. برای این کار، ابتدا رنگها با نسبتهای مختلف برای گرفتن تصویر مشکی در حلال کلروپارافین حل شدند. سپس، این محلول دارای رنگ نامحلول در آب به محلول ژلاتین در آب در دمای ۵۰ °C اضافه شد. با استفاده از یک همزن با سرعت بسیار زیاد (۳۵۰۰ rpm) محلول دارای رنگ به صورت ریزکپسول در آمده و این ریزکپسولها در محیط آبی پراکنده شدند. بعد از کنترل رسیدن ریزکپسولها به اندازه مطلوب به وسیله دستگاه اندازه‌گیری، برای ساخت دیواره ریزکپسولها محلول آبی صمغ در دمای ۵۰ °C به این محیط اضافه شد تا با کمپلکس شدن صمغ با بار مثبت و ژلاتین با بار منفی دیواره ریزکپسولها ساخته شوند. مقداری آب در ۵۰ °C برای رقیق کردن محیط به آن افزوده شد.

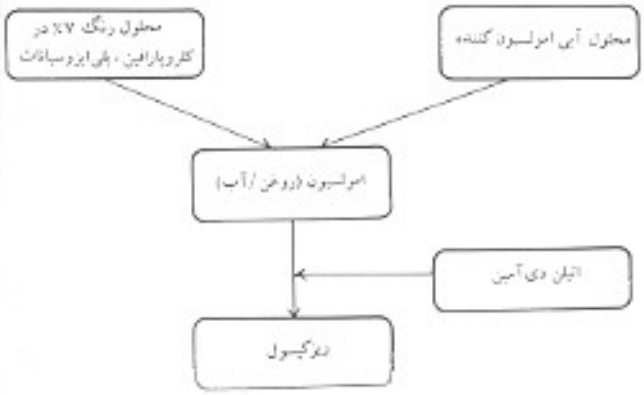
با تغییر pH محیط تا شرایط اسیدی، میزان کمپلکس شدن ژلاتین با صمغ عربی افزایش پیدا می‌کند و تا زمانی که این کمپلکس بر سطح محلول رنگی یا به عبارتی ریزکپسولها جذب می‌شود (حدود ۴۵ دقیقه)، پوششی به صورت غشاء قطره‌های غیر قابل حل در آب را می‌پوشاند. در پایان، این سیستم تا دمای ۵ °C سرد می‌شود و از فرمالدهید به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی برای افزایش استحکام دیواره استفاده می‌شود (شکل ۱).

ساخت ریزکپسول با دیواره پلی اوره

دیواره این ریزکپسولها به وسیله پلیمرشدن افزایشی بین سطحی بین ایزوسیانات‌ویک‌آمین ساخته شد [۱۹-۱۵،۴]. ابتدا، رنگ با نسبتهای مختلف، مانند تهیه ریزکپسول با دیواره ژلاتینی، مخلوط و در کلرو پارافین حل شد و سپس به آن به مقدار ۱۲ درصد پلی‌ایزوسیانات افزوده شد. محلول روغنی دارای رنگ و ایزوسیانات که در آب نامحلول است (مواد داخل کپسول) به فاز آبی دارای مواد امولسیون کننده افزوده شد.

با استفاده از همزن مکانیکی با سرعت زیاد ریزکپسولهای پخش و در محیط آبی ساخته شدند. به عبارتی، امولسیونی از روغن در آب

شکل ۱ - نمای تولید ریزکپسول با دیواره ژلاتینی.



شکل ۲ - نمای تولید ریزکپسول با دیواره پلی‌اوره.

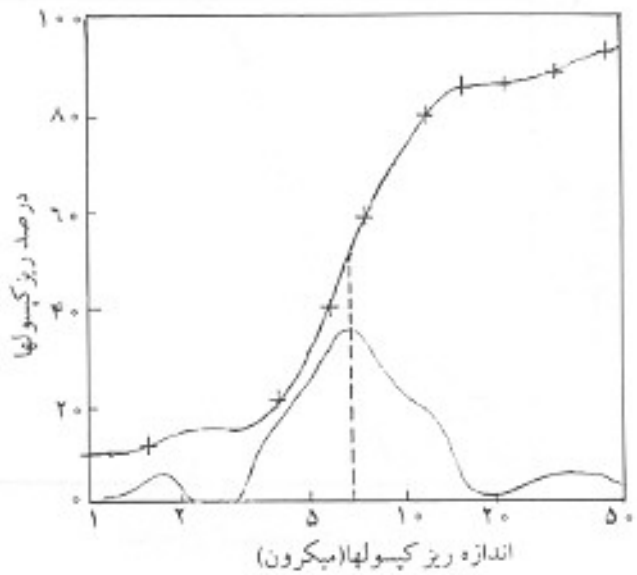
حاصل گردید. بعد از کامل شدن عمل امولسیون و رسیدن به اندازه مناسبی از ریزکپسولها که مرتباً به وسیله دستگاه کنترل می‌شد به آن به مقدار ۱۲ درصد محلول اتیلن دی آمین اضافه شد که به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی عمل می‌کند. با افزودن اتیلن دی‌آمین به محلول آبی، بین سطح روغن و آب، در اثر واکنش شیمیایی اتیلن دی آمین با ایزوسیانات یک دیواره پلاستیکی از جنس پلی اوره تشکیل می‌گردد (شکل ۲).

نتایج و بحث

مطالعات و بررسیها نشان می‌دهد که مناسبترین اندازه میکروکپسولها برای استفاده در کاغذهای بدون کاربن بین ۵ تا ۷ میکرون است. درصد ریزکپسولهای درشت‌تر و کوچکتر از این اندازه باعث پایین آمدن کیفیت تصویر خواهدشد. کپسولهای ریز و کوچک باعث کم‌رنگ شدن تصویر در نسخه‌های دوم به بالا در کارهای چند نسخه‌ای می‌شود و کپسولهای درشت، چون نمی‌توان آنها را با مواد محافظت کننده پوشش داد، تحمل فشارهای جزئی را ندارند و در اثر کوچکترین فشار شکسته شده و باعث سیاه شدن کاغذ حتی در اثر سایشهای معمولی می‌شوند [۴].

برای رسیدن به اندازهٔ مطلوب و یک توزیع مناسب از ریزکپسولها چند نمونه از هر دو نوع ریزکپسول ساخته شد. اندازهٔ مطالعات و بررسیها نشان می‌دهد که مناسبترین اندازهٔ ریزکپسولها برای ریزکپسولها و توزیع آنها به وسیلهٔ دستگاه اندازه‌گیری ذرات و همچنین یک میکروسکوپ اندازه‌گیری و با هم مقایسه گردید.

آزمایشهای مختلف و بررسیها نشان می‌دهد که در ساخت ریزکپسولهای ژلاتینی نمی‌توان به یک توزیع مناسب از ذرات دست یافت، در صورتی که توزیع ذرات در ریزکپسولهای ساخته شده از



شکل ۳- منحنی توزیع ریزکپسولهای ساخته شده با دیواره ژلاتینی.

پلی‌اوره یکنواخت‌تر است (شکلهای ۳ و ۴).

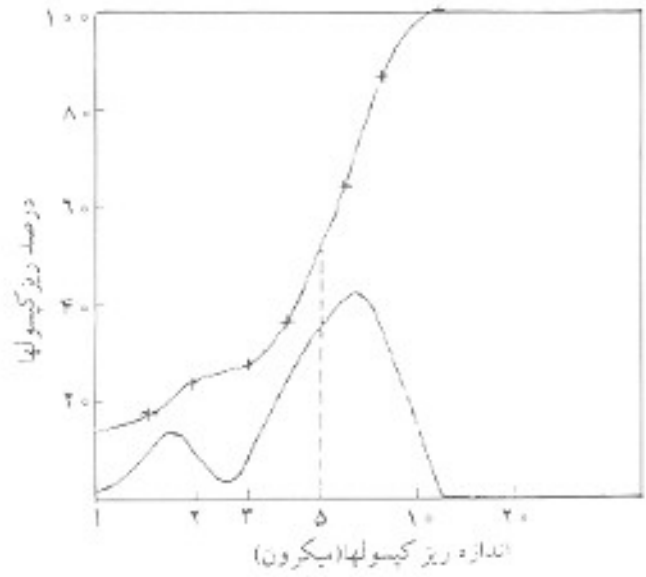
با توجه به اینکه در این پژوهش هدف مقایسه کیفیت نوع کپسول ساخته شده در شرایط مختلف از نظر دما و رطوبت، به وسیلهٔ تصویرهای حاصل از آنها توسط کاغذهای بدون کاربن است، از این رو، برای گرفتن اثر تصویری این ریزکپسولها چند نمونه کاغذ CB و کاغذ CF به وسیله دستگاه پوشش دهنده آزمایشگاهی تهیه گردید. کاغذ CB یا (coated back)، برگه رویی در مجموعه کاغذهای بدون کاربن است که از قسمت زیر به وسیلهٔ ریزکپسولها پوشیده می‌شود و کاغذ CF برگه زیرین مجموعه کاغذهای بدون کاربن است که از قسمت رو بوسیلهٔ موادی که می‌توانند با ریزکپسولها واکنش دهند و باعث ظهور تصویر شوند، پوشش یافته‌اند.

همه نمونه‌های کاغذ CB با وزن g/m^2 ۴/۵ و همه نمونه‌های کاغذ CF با وزن g/m^2 ۵/۵ تهیه شدند.

برای بررسی مقاومت دیواره ریزکپسولهای ژلاتینی و پلی‌اوره در برابر گرما، کاغذهای CB ساخته شده از هر دو نمونه در رطوبت ثابت ۸۰ درصد در دماهای ۵۰، ۵۶، ۶۰، ۶۶، ۷۰، ۸۰ و $^{\circ}C$ ۹۰ قرار گرفتند.

زمانهای لازم برای انجام آزمایشها ۶، ۱۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت انتخاب شد. تصویر حاصل از نمونه‌های آزمایش شده روی کاغذ CF، به وسیله دستگاه IGT و همچنین ماشین تایپ گرفته شد و شدت تصویر آنها اندازه‌گیری شد.

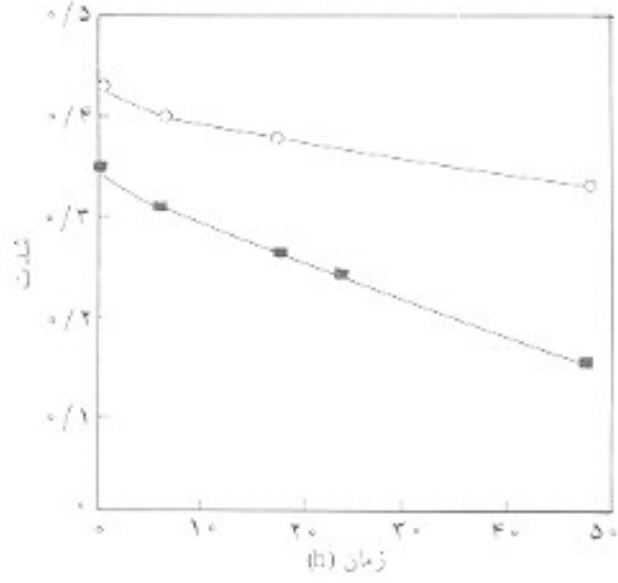
بررسی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که تا دمای $^{\circ}C$ ۸۰ در رطوبت ۸۰ درصد با توجه به کیفیت تصویرهای بدست آمده، هم



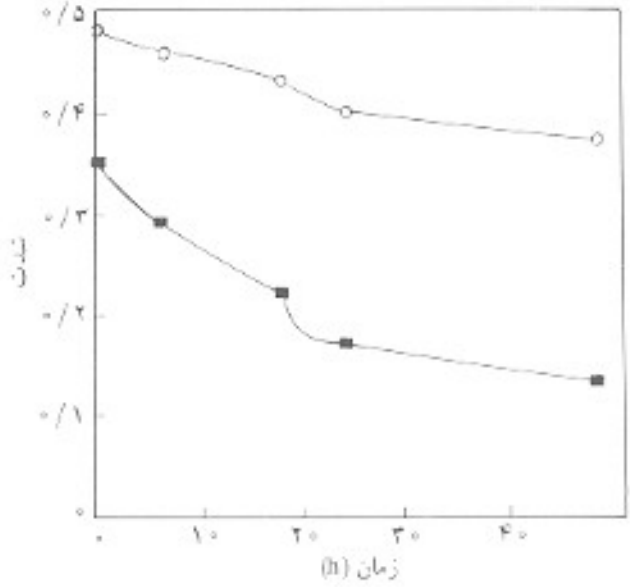
شکل ۴ ـ منحنی توزیع ریزکپسولهای ساخته شده با دیواره پلی‌اوره.

ریزکپسولهای ژلاتینی و هم ریزکپسولهای پلی‌اوره استقامت خوبی در برابر گرما نشان می‌دهند.

با افزایش دما به $90^{\circ}C$ در این رطوبت تا مدت زمان آزمایش ۶ ساعت دیواره ریزکپسولهای ژلاتینی نسبتاً مقاومت می‌کنند و با افزایش زمان آزمایش از ۶ به ۱۸ ساعت، سپس ۲۴ و ۴۸ ساعت

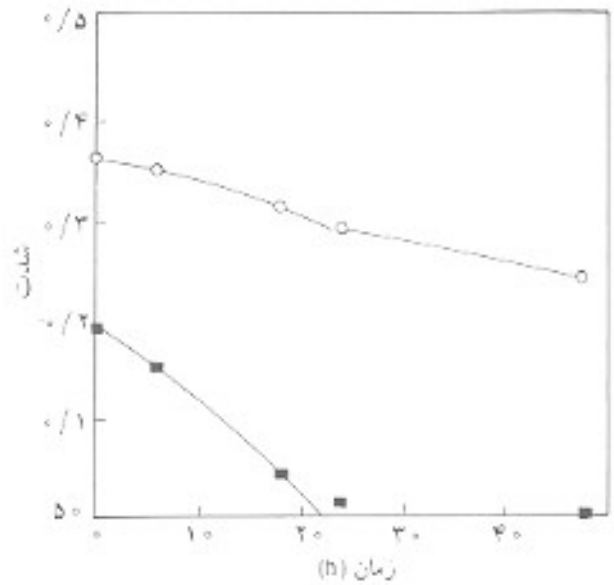


شکل ۵ ـ تغییرات شدت رنگ تصویر کاغذ CB در مقابل زمان در دمای ثابت $70^{\circ}C$ و رطوبت ۸۷ درصد با استفاده از ریزکپسولهای: (○) پلی‌اوره و (■) ژلاتین.

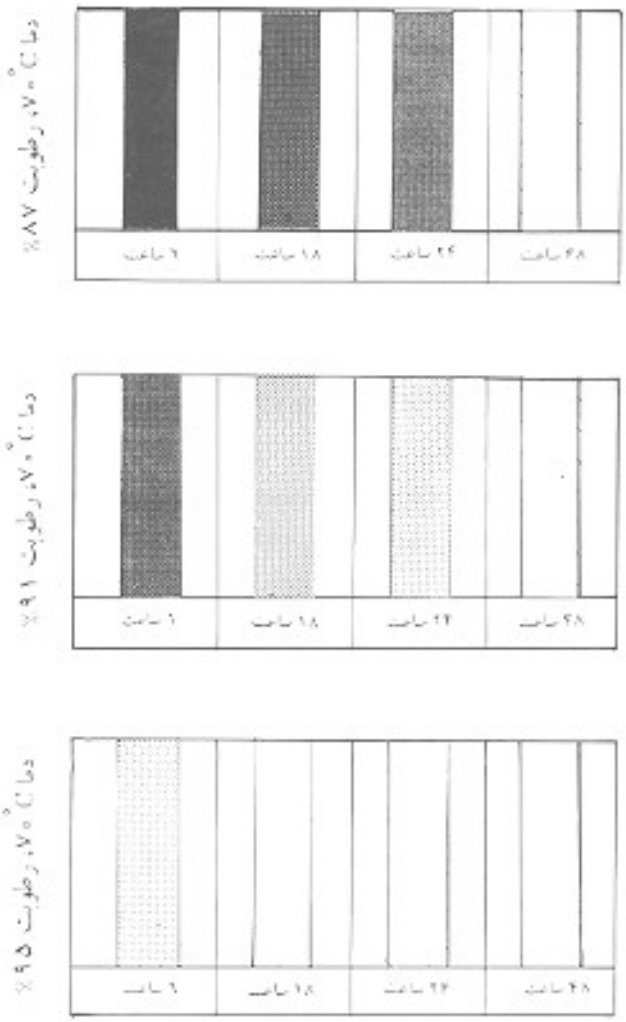


شکل ۶ ـ تغییرات شدت رنگ تصویر کاغذ CB در مقابل زمان در دمای ثابت $70^{\circ}C$ و رطوبت ۹۱ درصد با استفاده از ریزکپسولهای: (○) پلی‌اوره و (■) ژلاتین.

دیواره ریزکپسولها بتدریج تخریب می‌شود و بطور کلی از بین می‌رود. در صورتی که ریزکپسولهای ساخته شده از پلی‌اوره هنوز سالم بوده و اثر نوشتاری آنها نسبتاً خوب است و فقط بعد از ۴۸ ساعت زمان



شکل ۷ ـ تغییرات شدت رنگ تصویر کاغذ CB در مقابل زمان در دمای ثابت $70^{\circ}C$ و رطوبت ۹۵ درصد با استفاده از ریزکپسولهای: (○) پلی‌اوره و (■) ژلاتین.



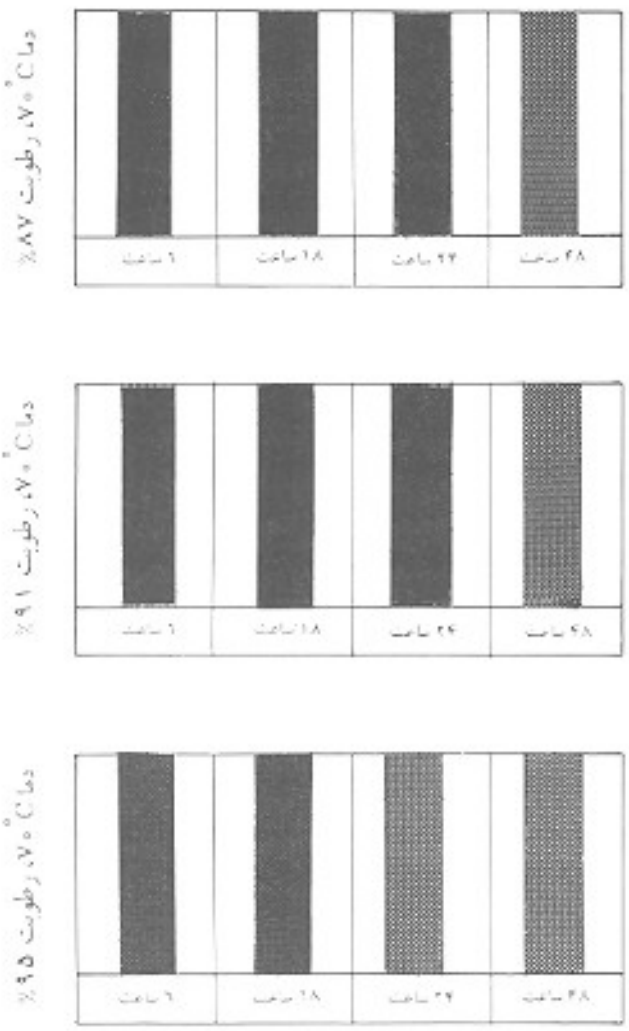
شکل ۸- شدت تصویرهای بدست آمده از کاغذهای CB مورد آزمایش ساخته شده با ریزکپسولهای ژلاتینی (آزمایش IGT).

آزمایش کمی افت تصویر مشاهده می‌شود.

با توجه به اینکه بررسیهای قبلی در رطوبت ثابت ۸۰ درصد انجام شده بود، برای بررسی اثر رطوبت بر دیواره ریزکپسولهای مورد استفاده در کاغذهای CB رطوبتهای ۸۷، ۹۱، ۹۵ درصد انتخاب و اثر آنها در دمای ثابت $70^{\circ}C$ بررسی گردید. نتایج جالبی که از این آزمایشها گرفته شد حکایت از آن داشت که تصویر کاغذهای CB ژلاتینی، به دلیل اینکه در تشکیل ریزکپسولهای ژلاتینی صرفاً عمل کمپلکس شدن به وسیله پیوندهای ثانویه صورت می‌گیرد، با افزایش رطوبت کیفیت خود را از دست می‌دهند و تصویر بتدریج از بین می‌رود، این امر دلالت بر ناپایداری و از بین رفتن ریزکپسولهای ژلاتینی دارد که بدین‌ترتیب هر قدر درصد رطوبت بیشتر شده است تخریب کپسولها در زمان کوتاهتری اتفاق افتاده است و هر چند که زمان آزمایش در هر رطوبت مشخص افزایش پیدا کرده است این تخریب سریعتر بوده است، بطوری که در ۹۵ درصد رطوبت در مدت ۶ ساعت همه کپسولها از بین می‌رود و دیگر تصویری حاصل نمی‌شود. درصورتی که بررسی نتایج بدست آمده از کاغذهای تهیه شده از ریزکپسولهای ساخته شده از پلی‌اوره نشان می‌دهد که این نوع ریزکپسولها دارای دیواره بسیار مقاوم در برابر رطوبت و گرماست (شکلهای ۵ تا ۷) و به همین دلیل تصویرهای حاصل از این نوع پلیمر دارای کیفیت بسیار خوب حتی در رطوبتهای زیاد است.

نتیجه‌گیری

فرایند تشکیل ریزکپسولها با دیواره پلی‌اوره نسبتاً کوتاهتر و قدرت



شکل ۹- شدت تصویرهای بدست آمده از کاغذهای CB مورد آزمایش ساخته شده با ریزکپسولهای پلی‌اوره (آزمایش IGT).

کپسولی‌شدن بیشتر است و ریزکپسولهای تولیدی از یکنواختی بهتری برخوردارند. بنظر می‌رسد به علت عمل پلیمرشدن افزایشی بین سطحی که بین مونکولهای آمین و دی ایزوسیانات صورت می‌گیرد دیواره‌ای مستحکم و غیر قابل نفوذ ولی نازک از جنس پلی‌اوره تشکیل می‌گردد. به همین دلیل، این ریزکپسول در دما و رطوبت زیاد مقاومت می‌کند و کاغذهای تولیدی با این ریزکپسول از یکنواختی نوشتار و همچنین کیفیت خوبی حتی در شرایط رطوبت زیاد و گرمای شدید برخوردارند. نتایج بررسیها نشان می‌دهد که فرایند تشکیل ریزکپسولهای ژلاتینی طولانیتر است و به دلیل داشتن دیواره قابل نفوذ، در دما و رطوبتهای زیاد این دیواره تخریب می‌شود و در نتیجه کپسولها کیفیت خود را از دست می‌دهند و مواد رنگی درون آنها به بیرون نشت می‌کند و به همین منظور اثر نوشتاری نخواهیم داشت.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از آقای مهندس محمدجعفر شهلایی ، مدیرعامل محترم شرکت کاغذ بدون کاربن ایران و همکاران ارجمند، آقایان مهندس مسعود مهدی‌پوره، محمد رجایی ، موسی خلیفه‌شوشتری ، امیر باقری گرمارودی و سرکار خانمها هنگامه کبیری و وحیده سادات سکاک که در به ثمر رسیدن این تحقیق، ما را یاری کردند صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

1. Luzzi L. A.; *Macroencapsulation*; Nixon J. R. (Ed.); **3**, 195, 1996.
2. Chang T. M. S.; *Biomedical Applications of Immobilized Enzymes and Proteins*; **1**, 69, 1995.
3. Esen C., Kaiser T., Borchers M. A. and Schweiger G.; *Colloid Polym. Sci.*; **275**, 131-7, 1997.
4. Trozenski R. M.; Tappi 99 Papermakers Conference, 1999.
5. Marchessault et al. Entrapment of Microencapsulation of Drugs in Polyhydroxyalkanoate; U.S.Pat. 6,146,665; Novembr 14, 2000.
6. Deasy P. B.; *Microencapsulation: Process and Applications*; Plenum, New York, 1984.
7. *Microencapsulation: Process and Applications*; Vandegaer J. E. (Ed.) Plenum, New York, 1974.
8. *Microencapsulation: New Techniques and Applications*; Kondo T. (Ed.), Plenum, New York, 1974.
9. Balassa L. L. and Fanger G. O.; *CRC Crit. Rev. Food Eng.*; **2**, 245, 1971.
10. Kondo T.; *Surface and Colloid Science*, Matijevic E. (Ed.), 10, Plenum, New York, 1, 1978.
11. Kondo A.; *Microcapsule Processing and Technology*; Marcel Dekker, New York, 1979.
12. Bolton J. A. and Anderson J. L.; *The Theory and Practice of Industrial Pharmacy*; Lachman L., Lieberman H. A., and Kanig J. L., (Ed.); 2nd ed., Lea and Febiger, Philadelphia, 420, 1976.
13. Thies C.; *CRC Crit. Rev. Biomed. Eng.*; **8**, 335, 1983.
14. Green B. K. and Shleicher L.; US Pat. 2,800,457; July 23, 1957.
15. Wittbecker E. W. and Morgan P. W.; *J. Polym. Sci.*; **40**, 299, 1959.
16. Vandeegaer J. E.; US. Pat. 3,577,515; May 4, 1971.
17. Encapsulation Process and Capsules Produced Thereby, Fora P. L., Brown R. W., and Philips P. S.; US.Pat.4,087,376; May 2, 1978.
18. Fora P.L., Brow R. W. and Philips P. S., Capsule Manufacture; US. Pat. 4,087,376; May 2, 1978.
19. Rambla F. J., Garrigues S., Ferrer N., and Dela M.; *Guardia Analyt*; 123, 277-81, 1998.