

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

بهمن واشغانی^{۱*}، فرزانه حسین پور رحیمی^۱، محمد رضا خانمحمدی خرمی^۱، غلامرضا رضایی بهبهانی^۱

۱. دانشگاه تبریز، دانشکده علوم، بخش شیمی، ۲۹. شرکت کاغذکارین لس ایران، بخش تعلیمات و توسعه

دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۰/۴/۹

چکیده

در نوع ریزکپسول از جنس پلی اوره و ژلاتین ساخته شد. با توجه به کاربرد این نوع ریزکپسولها در ساخت کاغذهای بدون کاربن، پارامترهای مهم و تأثیر گذاری 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 سوبه ریزکپسول، کاغذهای CB با وزنهای یکسان تهیه شد. نمونه کاغذهای تولیدی تحت اثر آزمایشهای مختلف گرما و رطوبت (آزمون پیرمتری) قرار گرفت. نتایج آزمایشها با بررسی کیفیت تصویر بدست آمده از کاغذهای CB مورد آزمایش بررسی شد. ضعیف شدن تصویر و از بین رفتن ریزکپسولها در کاغذهای تولیدی با ریزکپسولهای ژلاتینی و همچنین کیفیت تصویر کاغذهای تولیدی با ریزکپسولهای پلی اوره با توجه به جنس دیواره و بر سرعت تخریب ریزکپسولها در شرایط مختلف دما و رطوبت بررسی شد که نتایج آن در این مطالعه ارائه می گردد.

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

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

مقدمه

در این پژوهش دو نوع ریزکپسول با دیواره پلیمری، یکی از نوع ژلاتینی و دیگری با دیواره پلی اوره ساخته شد. هر دو نوع این ریزکپسولها در ساخت کاغذهای بدون کاربن مورد استفاده قرار گرفته است. در تهیه 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 مهمند که بستگی به نوع ریزکپسول و اندازه 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 می شود. همچنین سرعت تخریب ریزکپسولها در شرایط مختلف اندازه گیری می شود.

امروزه در ریزکپسولها با توجه به کاربردهای متفاوتی که دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. اولین کاربرد وسیع ریزکپسولها در دنیا و در حال حاضر یکی از موارد پر استفاده آنها تهیه و ساخت کاغذهای بدون کاربن یا به عبارتی NCR است که این نوع کاغذ برای تهیه نسخه های مکرر از روی یکت نوشتار بکار می روه و احتیاج به کاغذ کاربن ندارند [۱-۸]. ریزکپسولها به روشهای مختلف تهیه می شوند [۹-۱۳] و با توجه به نوع کاربرد پارامترهای بسیار مهم و متفاوتی در ساخت آنها مورد توجه قرار می گیرد که عبارتند از: اندازه ذرات و توزیع آن و نوع دیواره و مقاومت آنها.

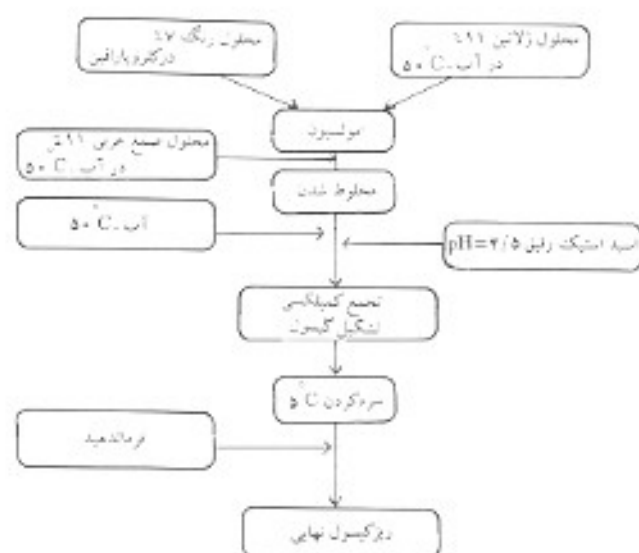
*سئول مکاتب، ایمیل: hwasheghan@yahoo.com

از یک همزن با سرعت بسیار زیاد (۳۵۰۰ rpm) محلول دارای رنگت به صورت ریزکپسول در آمده و این ریزکپسولها در محیط آبی پراکنده شدند. بعد از کنترل رسیدن ریزکپسولها به اندازه مطلوب به وسیله دستگاه اندازه گیری، برای ساخت دیواره ریزکپسولها محلول آبی صمغ در دمای 50°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 50°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 می کند و تا زمانی که این کمپلکس بر سطح محلول رنگی یا به عبارتی ریزکپسولها جذب می شود (حدود ۴۵ دقیقه)، پوششی به صورت غشاء قطره های غیر قابل حل در آب را می پوشاند. در پایان، این سیستم تا دمای 5°C سرد می شود و از فرمالدهید به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی برای افزایش استحکام دیواره استفاده می شود (شکل ۱).

ساخت ریزکپسول با دیواره پلی اوره

دیواره این ریزکپسولها به وسیله پلیمر شدن افزایشی بین سطحی بین ایزوسیانات و یک آمین ساخته شد [۱۹-۱۵، ۱۴]. ابتدا، رنگ با سبتهای مختلف، مانند تهیه ریزکپسول با دیواره ژلاتینی، مخلوط و در کلرو پاراقین حل شد و سپس به آن به مقدار ۱۲ درصد پلی ایزوسیانات افزوده شد. محلول روغنی دارای رنگ و ایزوسیانات که در آب نامحلول است (مواد داخل کیسول) به فاز آبی دارای مواد امولسیون کننده افزوده شد. با استفاده از همزن مکانیکی با سرعت زیاد ریزکپسولهای پختن و در محیط آبی ساخته شدند. به عبارتی، امولسیون از روغن در آب



شکل ۱- نمای تولید ریزکپسول با دیواره ژلاتینی.

پلی ایزوسیانات از شرکت BDH یا $DP=3000$ تهیه شد. رنگ داخل ریزکپسولها از شرکت سیبا سوئیس و انیلین دی آمین، کلرو پاراقین، سود و فرمالدهید از شرکت مرک تهیه شدند. ژلاتین از شرکت BASF و صمغ عربی از یک شرکت هندی تهیه گردید.

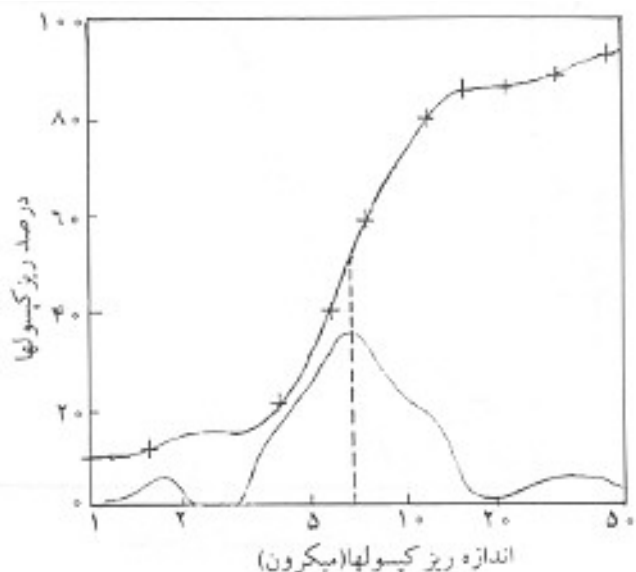
برای تهیه محلولها از آب مقطر یون زدوده استفاده شد. برای ساخت مواد کاغذهای CF از کاتولن KC-۱۸۰، کلسیم کربنات CA-۱۰۱، بنتونیت BT-۲۰۴ یا متهای ۶۰۰۰ ساخت داخل مربوط به شرکت پودرهای معدنی و یک نوع لاتکس ساخت داخل با درجه کاربرد صنعتی استفاده شد.

برای اندازه گیری اندازه ریزکپسولها و توزیع آنها از دستگاه اندازه گیری ذرات CILAS GRANULUMETER ۷۱۵ و میکروسکوپ 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 می کند و یک ماشین تحریر الیید صورت گرفت. شدت تصویر بدست آمده به وسیله دستگاه GRETAG DENSITOMETER D-۱۸c۶ اندازه گیری 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.

ساخت ریزکپسول ژلاتینی

تهیه ریزکپسول ژلاتینی با استفاده از تجمع کمپلکسی که بین ژلاتین و صمغ عربی در محیط آبی صورت می گیرد، انجام گرفت [۱۴]. برای این کار، ابتدا رنگها با سبتهای مختلف برای گرفتن تصویر مشکی در حلال کلرو پاراقین حل شدند. سپس، این محلول دارای رنگ نامحلول در آب به محلول ژلاتین در آب در دمای 50°C اضافه شد. با استفاده



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

پلی اوره پکخواخت تر است (شکلهای ۳ و ۴).

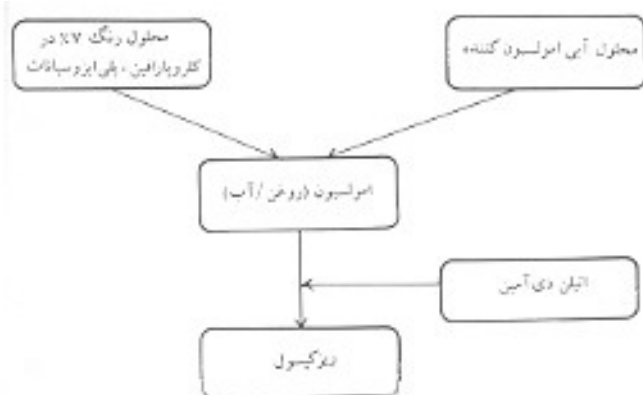
با توجه به اینکه در این پژوهش هدف مقایسه کیفیت نوع کپسول ساخته شده در شرایط مختلف از نظر دما و رطوبت، به وسیله تصاویرهای حاصل از آنها توسط کاغذهای بدون کاربن است، از این رو، برای گرفتن اثر تصویری این ریزکپسولها چند نمونه کاغذ CB و کاغذ CF به وسیله دستگاه پوشش دهنده آزمایشگاهی تهیه گردید. کاغذ CB یا (coated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

همه نمونه های کاغذ CB با وزن $4/5 \text{ g/m}^2$ و همه نمونه های کاغذ CF با وزن $5/5 \text{ g/m}^2$ تهیه شدند.

برای بررسی مقاومت دیواره ریزکپسولهای ژلاتینی و پلی اوره در برابر گرما، کاغذهای CB ساخته شده از هر دو نمونه در رطوبت ثابت 80% در دماهای $50, 56, 60, 66, 70, 80$ و 90°C قرار گرفتند.

زمانهای لازم برای انجام آزمایشها $6, 18, 24$ و 48 ساعت انتخاب شد. تصویر حاصل از نمونه های آزمایش شده روی کاغذ CF، به وسیله دستگاه IGT و همچنین ماشین تایپ گرفته شد و شدت تصویر آنها اندازه گیری شد.

بررسی نتایج بدست آمده نشان می دهد که تا دمای 80°C در رطوبت 80% درصد با توجه به کیفیت تصویرهای بدست آمده، هم

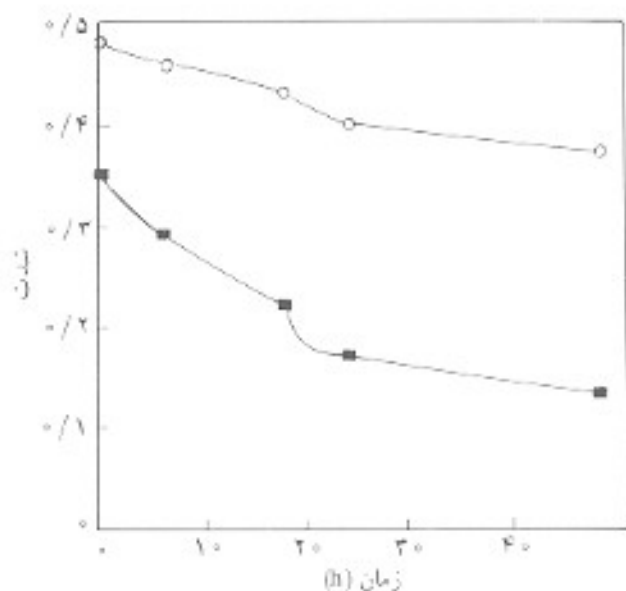


شکل ۲- نمای تولید ریزکپسول با دیواره پلی اوره.

حاصل گردید. بعد از کامل شدن عمل امولسیون و رسیدن به اندازه مناسبی از ریزکپسولها که مرتباً به وسیله دستگاه کنترل می شد به آن به مقدار 12% درصد محلول اتیلن دی آمین اضافه شد که به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی عمل می کند. با افزودن اتیلن دی آمین به محلول آبی، بین سطح روغن و آب، در اثر واکنش شیمیایی اتیلن دی آمین با ایزوسانات پیک دیواره پلاستیکی از جنس پلی اوره تشکیل می گردد (شکل ۲).

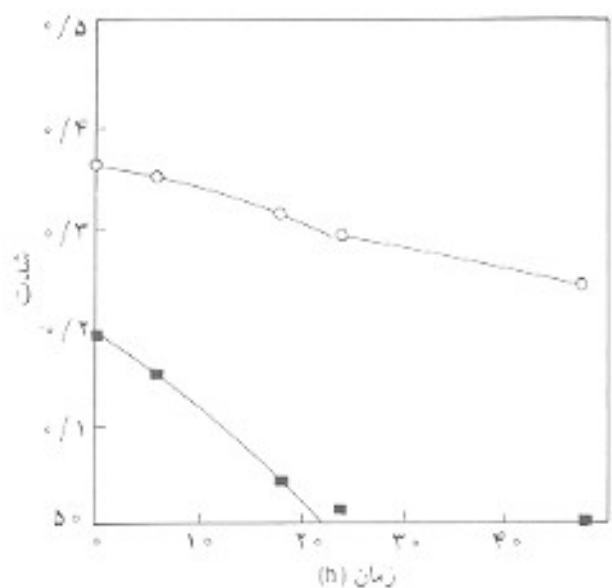
نتایج و بحث

مطالعات و بررسیها نشان می دهد که مناسبترین اندازه میکروکپسولها برای استفاده در کاغذهای بدون کاربن بین 5 تا 7 میکرون است. درصد ریزکپسولهای درشت تر و کوچکتر از این اندازه باعث پایین آمدن کیفیت تصویر خواهد شد. کپسولهای ریز و کوچک باعث کم رنگ شدن تصویر در نسخه های دوم به بالا در کارهای چند نسخه ای می شود و کپسولهای درشت، چون نمی توان 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 سایه های معمولی می شوند (۴). برای رسیدن به اندازه مطلوب و پیک توزیع مناسب از ریزکپسولها چند نمونه از هر دو نوع ریزکپسول ساخته شد. اندازه مطالعات و بررسیها نشان می دهد که مناسبترین اندازه ریزکپسولها برای ریزکپسولها و توزیع آنها به وسیله دستگاه اندازه گیری ذرات و همچنین پیک میکروسکوپ اندازه گیری و با هم مقایسه گردید. آزمایشهای مختلف و بررسیها نشان می دهد که در ساخت ریزکپسولهای ژلاتینی نمی توان به پیک توزیع مناسب از ذرات دست یافت، در صورتی که توزیع ذرات در ریزکپسولهای ساخته شده از

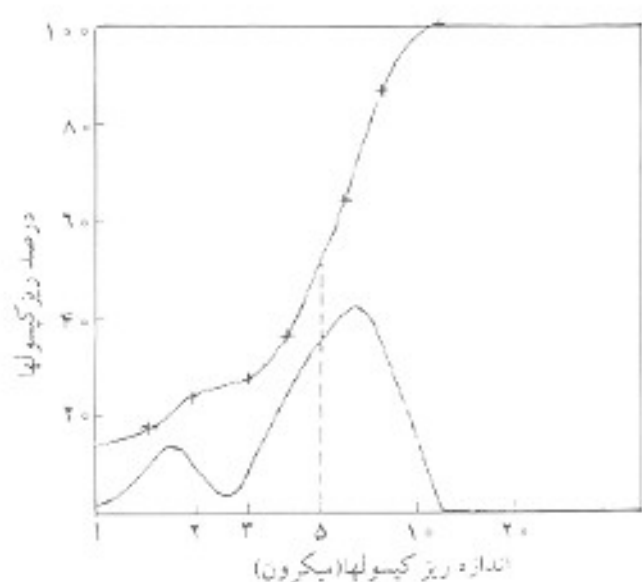


شکل ۶- تغییرات شدت رنگ تصویر کاغذ CB در مقابل زمان در دمای ثابت 70°C و رطوبت ۹۱ درصد با استفاده از ریزکپسولهای: (○) پلی‌اوره و (■) زلاتین.

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



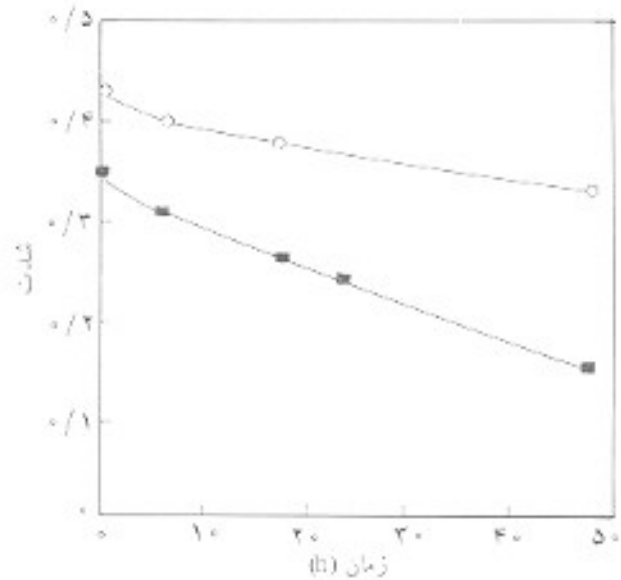
شکل ۷- تغییرات شدت رنگ تصویر کاغذ CB در مقابل زمان در دمای ثابت 70°C و رطوبت ۹۵ درصد با استفاده از ریزکپسولهای: (○) پلی‌اوره و (■) زلاتین.



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

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

با افزایش دما به 90°C در این رطوبت تا مدت زمان آزمایش ۶ ساعت دیواره ریزکپسولهای زلاتینی نسبتاً مقاومت می‌کنند و با افزایش زمان آزمایش از ۶ به ۱۸ ساعت، سپس ۲۴ و ۴۸ ساعت

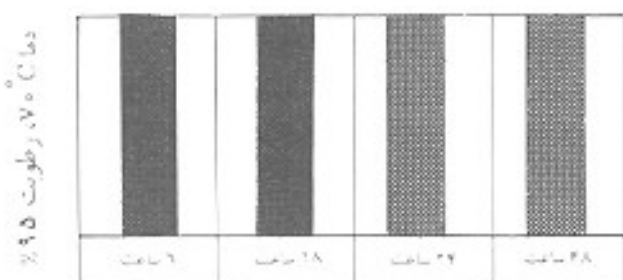
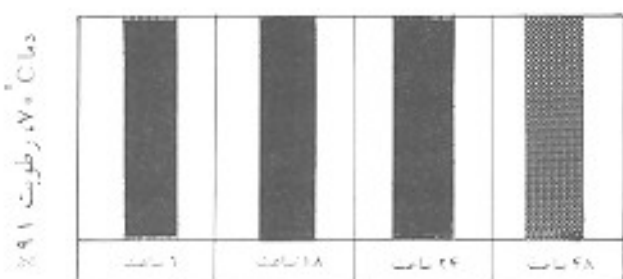
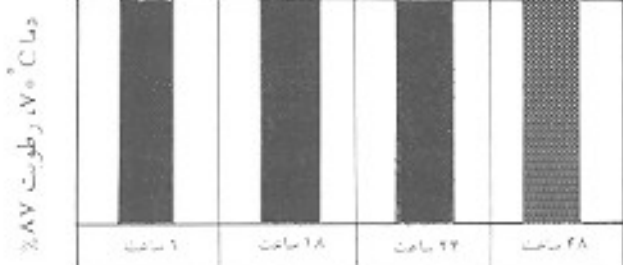


شکل ۵- تغییرات شدت رنگ تصویر کاغذ CB در مقابل زمان در دمای ثابت 70°C و رطوبت ۸۷ درصد با استفاده از ریزکپسولهای: (○) پلی‌اوره و (■) زلاتین.

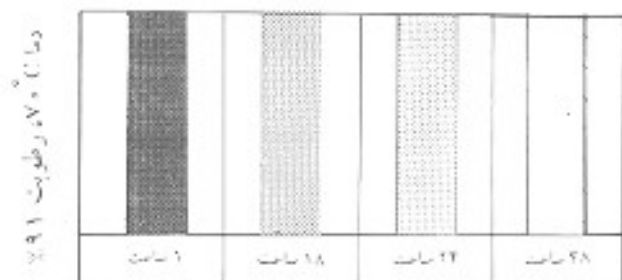
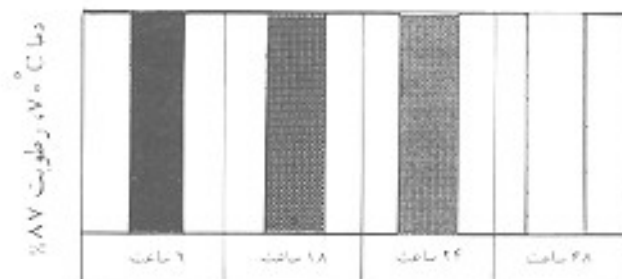
سریعتر بوده است، بطوری که در ۹۵ درصد رطوبت در مدت ۶ ساعت همه کپسولها از بین می‌رود و دیگر تصویری حاصل نمی‌شود. در صورتی که بررسی نتایج بدست آمده از کاغذهای تهیه شده از ریزکپسولهای ساخته شده از پلی‌اوره نشان می‌دهد که این نوع ریزکپسولها دارای دیواره بسیار مقاوم در برابر رطوبت و گرماست (شکلهای ۵ تا ۷) و به همین دلیل تصویرهای حاصل از این نوع پلیمر دارای کیفیت بسیار خوب حتی در رطوبتهای زیاد است.

نتیجه گیری

فرایند تشکیل ریزکپسولها با دیواره پلی‌اوره نسبتاً کوتاهتر و قدرتمند



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



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

آزمایش کمی اکت 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 ۷۰°C بررسی گردید. نتایج جالبی که از این آزمایشها گرفته شد حکایت از آن داشت که تصویر کاغذهای CB ژلانی، به دلیل اینکه در تشکیل ریزکپسولهای ژلانی صرفاً عمل کپسولکس 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 ژلانی دارد که بدین ترتیب 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

5. Marchessault et al. Entrapment of Microencapsulation of Drugs in Polyhydroxyalkanoate; U.S. Pat. 6,146,665; November 14, 2000.
6. Deasy P. B.; *Microencapsulation: Process and Applications*; Plenum, New York, 1984.
7. *Microencapsulation: Process and Applications*; Vandegart 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*, Matyjaszewski E. (Ed.), 10, Plenum, New York, 1, 1978.
11. Kondo A.; *Microcapsule Processing and Technology*; Marcel Dekker, New York, 1979.
12. Bikan J. A. and Anderson J. L.; *The Theory and Practice of Industrial Pharmacy*; Lachman L., Lieberman H. A., and Kang 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. Vandegart J. F.; US. Pat. 3,577,515; May 4, 1971.
17. Encapsulation Process and Capsules Produced Thereby, Foris P. L., Brown R. W., and Philips P. S.; US. Pat. 4,087,376; May 2, 1978.
18. Foris 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 Analyst*; 123, 277-81, 1998.

کپسولی شدن بیشتر است و ریزکپسولهای تولیدی از یکخواختی بیشتری برخوردارند. بنظر می رسد به علت عمل پلیمر شدن افزایشی بین سطحی که بین مولکولهای آمین و دی ایزوسیانات صورت می گیرد دیواره های مستحکم و غیر قابل نفوذ ولی نازک از جنس پلی اوره تشکیل می گردد. به همین دلیل، این ریزکپسول در دما و رطوبت زیاد مقاومت می کند و کاغذهای تولیدی با این ریزکپسول از یکخواختی نوشتار و همچنین کیفیت خوبی حتی در شرایط رطوبت زیاد و گرمای شدید برخوردارند. نتایج بررسیها نشان می دهد که فرایند تشکیل ریزکپسولهای ژلاتینی طولانیتر است و به دلیل داشتن دیواره قابل نفوذ، در دما و رطوبتهای زیاد این دیواره تخریب می شود و در نتیجه کپسولها کپالت خود را از دست می دهند و مواد رنگی درون آنها به بیرون منت می کند و به همین منظور اثر نوشتاری نخواهیم داشت.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از آقای مهندس محمدجعفر تهلائی ، مدیرعامل محترم شرکت کاغذ بدون کربن ایران و همکاران ارجمند، آقایان مهندس سعید مهدی پوره، محمد رجایی ، موسی خلیفه شوشتری ، امیر یاقری گرمارودی و سرکار خانمها هنگامه کبیری و وحیده سادات سکاگت که در به ثمر رسیدن این تحقیق، ما را یاری کردند صمیمانه سپاسگزاری می شود.

مراجع

1. Luzzi L. A.; *Microencapsulation*, 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.