



مروری بر روش میکروکپسول کردن با روش پلیمریزاسیون درجا و اهمیت آن در سیستم‌های ترموکرومیک

مرضیه دانش^۱، مرضیه خطیب‌زاده^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۹۴/۵/۱۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۹ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۴/۷/۲۹

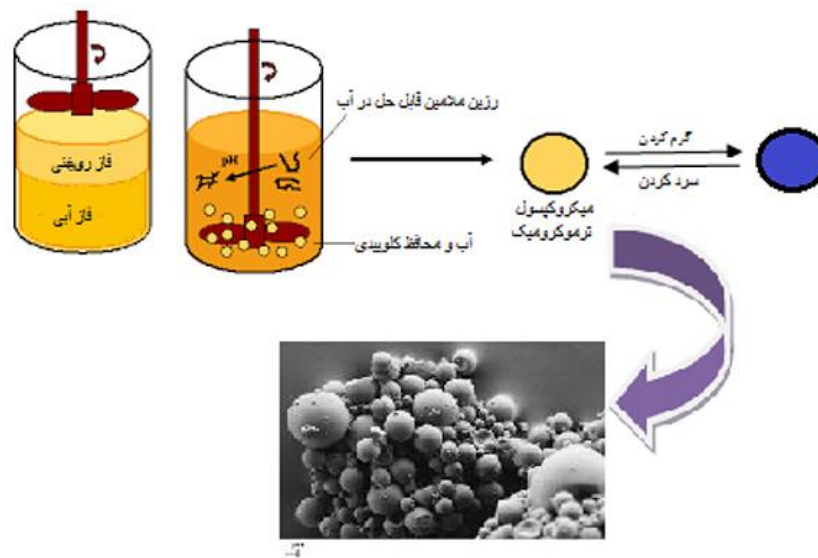
چکیده

مواد ترموکرومیک، مواد هوشمندی هستند که با تغییر در دما، دچار تغییر رنگ می‌شوند. از آنجایی که نور فرابنفش خورشید، دمای بالا و تاثیرات محیطی بر طول عمر، پایداری و بازده یک سیستم ترموکرومیک اثر می‌گذارد، اجزا باید در نسبت‌های خاص مخلوط و کپسوله شوند تا سیستم را از واکنش با محیط اطرافش حفاظت نماید. از میان روش‌های میکروکپسول کردن، روش پلیمریزاسیون درجا، به دلیل بازده بالا و سهولت تنظیم فرآیند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. عوامل مختلفی مانند سرعت هم‌زن، نوع و غلظت امولسیون‌کننده و غیره بر فرآیند میکروکپسول کردن با این روش تأثیر می‌گذارد.

واژه‌های کلیدی

میکروکپسول کردن، جوهر ترموکرومیک، پلیمریزاسیون درجا.

چکیده تصویری





Review on microencapsulation by in situ polymerization and importance in thermochromic systems

Marziyeh Danesh, Marziyeh Khatibzade*

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

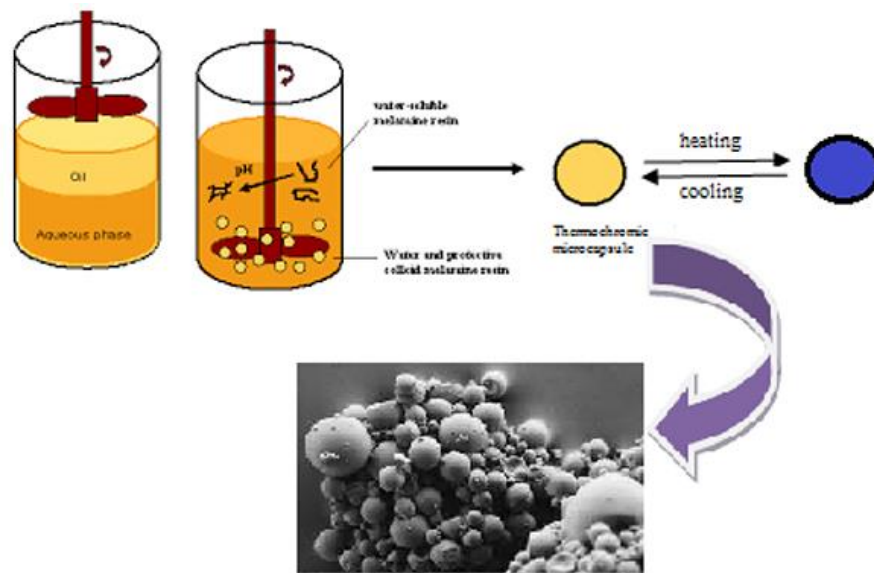
Abstract

Thermochromic materials are smart materials that change color with temperature. Since uv, high temperature, environmental condition affect on shelf time and efficiency of thermochromic system, the components may be mixed in specific ratios and encapsulated to protect the system from reacting with environment. Among the microencapsulation methods, in situ polymerization is important due to high efficiency and ease of regulation process. Different factors such as emulsifier type and concentration, mixing rate affect on microencapsulation process.

Keywords

Microencapsulation, Thermochromic ink, In situ polymerization.

Graphical abstract



۱- مقدمه

میکروکپسول کردن، فرآیندی است که در آن مواد هسته با یک فیلم پیوسته پلیمری احاطه می‌شود. محصولی که طی این فرآیند بدست می‌آید، میکروکپسول نامیده می‌شود. میکروکپسول‌ها ذرات کوچکی در محدوده اندازه نانو تا میکرو هستند که از یک بستر پلیمری بی‌اثر (پوشش/دیواره/ پوسته) و از یک جزء فعال (هسته) تشکیل شده‌اند [۶-۱]. مواد هسته می‌تواند رنگدانه [۲]، ماده رنگزا [۱، ۲، ۷]، جوهر [۱، ۳، ۷]، کاتالیزور [۱، ۲، ۸، ۹]، مواد تغییر فاز [۳، ۸]، عامل پخت [۲]، عامل ترمیم‌کننده [۱، ۳، ۷، ۹]، دارو [۱، ۳، ۷، ۱۰]، روغن معطر [۱، ۳]، نمک و یا آنزیم [۱] باشد. مواد پوسته می‌تواند پلیمرهای طبیعی یا مصنوعی باشد [۱۱]. برای نخستین بار در دهه ۱۹۵۰، برای تولید کاغذ کپی بدون کربن^۱، از روش میکروکپسول کردن استفاده شد [۵]. میکروکپسول‌ها با روش لایه نشانی پیچیده^۲ و با استفاده از ژلاتین و صمغ عربی ایجاد شدند [۱۲، ۱۳]. از دلایل میکروکپسول کردن می‌توان به حفاظت ملکول‌های کوچک فعال در برابر تأثیرات محیطی (اسید، قلیا، اکسیداسیون، حرارت، پرتو فرابنفش خورشید) [۱۴، ۱۲، ۵]، افزایش زمان انبارداری [۱۵-۴، ۵]، حمل و نقل آسان مایعات و مواد سمی [۱۵، ۱۲، ۵-۴]، پنهان کردن بو یا مزه مواد کپسوله شده [۱۲، ۵]، بهبود خواص کالاهای تکمیلی در نساجی [۱۶، ۵]، رهایش کنترل شده [۱۶، ۱۳، ۱۲، ۵]، مخلوط مواد ناسازگار [۵] اشاره نمود که در زمینه‌های مختلفی مانند صنعت پزشکی و دارو [۱۸، ۱۷، ۱۳، ۱۲]، آرایشی و بهداشتی [۷، ۴]، چاپ [۱۹، ۷]، نساجی [۱۹، ۷]، پوشش [۹، ۷] و غیره کاربرد دارد. یکی از مهم‌ترین کاربردهای میکروکپسول کردن، در جوهرهای ترموکرومیک است که باعث حفاظت سیستم ترموکرومیک در برابر واکنش‌های ناخواسته با محیط اطراف می‌شود [۱۳، ۱۵]. جوهرهای ترموکرومیک بر پایه ساختارهای بلوری یا مواد رنگزای لوکو هستند که با تغییر رنگ می‌یابند. بلورهای مایع به تغییرات دمایی و مواد شیمیایی حساس هستند و با مشکلات تولیدی مواجه هستند، بنابراین نسبت به مواد رنگزای لوکو کمتر مورد استفاده قرار گیرند. جوهر ترموکرومیک برای بسته‌بندی‌های هوشمند [۲۰، ۱۹، ۱۵]، چاپ‌های امنیتی (اسناد امنیتی) [۲۲، ۲۱، ۱۵]، تب‌سنج [۲۲، ۲۰] و بازاریابی [۱۵] به کار می‌رود. برای میکروکپسول کردن با توجه به کاربرد نهایی، باید پلیمر مناسب و روش میکروکپسول کردن تعیین شود [۱۲، ۶]. تقسیم بندی روش‌های میکروکپسول کردن مشکل است، زیرا یک روش ممکن است هم‌زمان ترکیبی از دو روش و یا بیشتر باشد یا سازوکار متفاوتی داشته باشد. اما به طور کلی می‌توان به سه دسته زیر تقسیم کرد: روش فیزیکی شیمیایی، شیمیایی و فیزیکی مکانیکی [۱۸، ۹، ۵، ۳].

۲- مواد ترموکرومیک

ترموکرومیسم، تغییر رنگ برگشت پذیر وابسته به دماست و به صورت

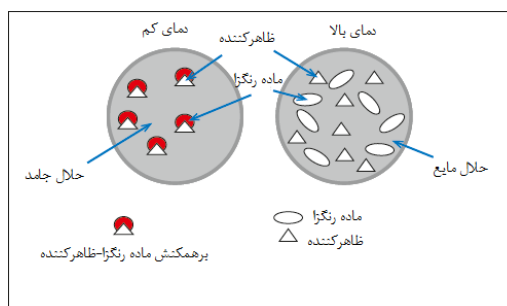
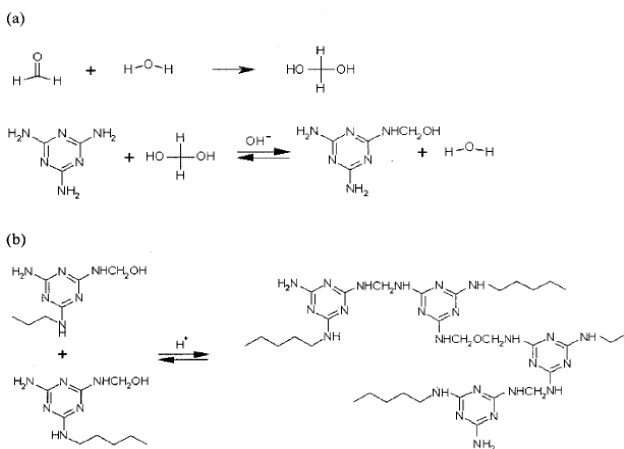
رابطه ۱ بیان می‌شود.

$$A \xrightleftharpoons{\Delta T} B$$

A نمونه‌ی رنگی یا بی‌رنگ و B نمونه بی‌رنگ یا با رنگی متفاوت است. موادی که این رفتار را دارا هستند، مواد ترموکروم نامیده می‌شوند [۲۹-۲۳، ۲۱، ۱۹]. سیستم ترموکرومیک بر پایه ساختارهای بلوری یا مواد رنگزای لوکو هستند. بلورهای مایع به تغییرات دمایی و مواد شیمیایی حساس هستند و با مشکلات تولیدی مواجه هستند، این ویژگی‌ها با قیمت نسبتاً بالای آن‌ها باعث شده تا نسبت به مواد رنگزای لوکو کمتر مورد استفاده قرار گیرند [۲۵، ۲۰، ۱۵]. سیستم‌های ترموکرومیک بر پایه مواد رنگزای لوکو به طور معمول از سه جز تشکیل شده‌است: ایجادکننده رنگ (الکترون دهنده) معمولاً مواد رنگزای لوکو مانند اسپیرولاکتون‌ها، فلوران‌ها، اسپروپیران‌ها و فولجیدها هستند. ظاهرکننده رنگ (پذیرنده الکترون) معمولاً اسیدهای ضعیف مثل بیس فنول A، گالات‌ها، فنول‌ها، هیدروکسی‌بنزوات و مشتقات هیدروکسی‌کومارین هستند. این اسیدهای ضعیف باعث تغییر رنگ برگشت پذیر می‌شوند اما اسیدهای قوی موجب تغییر رنگ برگشت‌ناپذیر می‌گردند. حلال معمولاً از یک زنجیر بلند هیدروکربنی با یک گروه قطبی در یک طرف آن تشکیل شده است، مانند الکل، استر، کتون، اتر، لوریل‌الکل، ستیل‌الکل و بوتیل‌استئارات که الکل‌ها و استرها به دلیل فراریت کمتر و کاربرد بیشتر مناسب‌ترند. نقطه ذوب حلال، دمای تغییر رنگ سیستم را کنترل می‌کند [۳۷-۳۱، ۲۶-۲۴، ۲۲، ۲۱، ۱۹، ۱۵]. برگشت‌پذیری این سیستم‌ها بر اساس دو واکنش رقابتی است: واکنش بین ماده رنگزا و ظاهرکننده و واکنش بین حلال و ظاهرکننده. در ماه‌های کم که حلال جامد است، ترکیب ماده رنگزا-ظاهرکننده تشکیل می‌شود که در این واکنش حلقه لاکتون باز و ساختار زوبیترونی تشکیل شده و در نتیجه سیستم مزدوج π الکترون ماده رنگزا افزایش یافته و پیک بلندترین طول موج جذب از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی تغییر مکان می‌یابد و بنابراین ماده رنگزا رنگی می‌شود. در دماهای بالا که حلال ذوب می‌شود، ترکیب ماده رنگزا-ظاهرکننده از بین می‌رود و برهم‌کنش‌های ماده رنگزا و ظاهرکننده غالب و سیستم بی‌رنگ می‌شود [۳۸، ۳۴، ۳۲، ۳۱، ۲۶-۲۱، ۱۵]. در شکل زیر برهم‌کنش‌های غالب در سیستم ترموکرومیک در دماهای کم و زیاد نشان داده شده است. برای دست یافتن به اثر مطلوب، اجزا در نسبت‌های خاص مخلوط و معمولاً کپسوله می‌شوند تا سیستم را از واکنش با محیط اطراف حفاظت نماید [۳۸، ۲۶، ۲۴، ۲۲]، زیرا برابر نور فرابنفش خورشید، دمای بالا و تأثیرات محیطی بر طول عمر، پایداری و بازده یک سیستم ترموکرومیک اثر می‌گذارد [۳۸، ۳۲، ۲۶، ۲۴، ۲۲]. از میان روش‌های میکروکپسول کردن، روش پلیمریزاسیون درجا، بدلیل بازده بالا و سهولت تنظیم فرآیند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۸].

¹ Carbonless Copy Paper

² Complex Coacervation



شکل ۱- شمای یک سیستم ترموکرومیک ماده رنگزا، ظاهرکننده و حلال [۱۵]

۳- روش پلیمریزاسیون درجا

این روش یکی از روش‌های شیمیایی می‌باشد. در این روش، پلیمریزاسیون مونومر، مستقیم روی سطح ذرات انجام می‌شود و در واقع همه پلیمریزاسیون در فاز پیوسته رخ می‌دهد [۵، ۳۱]. پیوسته میکروکپسول، در ایجاد خواص فیزیکی مطلوب نقش مهمی را ایفا می‌کند که برای میکروکپسول کردن با روش پلیمریزاسیون درجا، معمولاً از پوسته ملامین فرم‌آلدئید یا اوره فرم‌آلدئید استفاده می‌شود. ملامین فرم‌آلدئید در مقایسه با اوره فرم‌آلدئید، از نظر استحکام مکانیکی [۱۳، ۳۹، ۱۳، ۳۹]، مقاومت در برابر اسید، قلیا [۱۳، ۱۴]، گرما [۱، ۱۴، ۱۸]، سایش [۱۴]، واکنش‌پذیری بالا [۲، ۴۰] و زمان واکنش کوتاه [۳، ۴۰]، برتر است.

۴- مراحل ایجاد میکروکپسول

مرحله اول - ایجاد پیش‌پلیمر^۱

تهیه پیش‌پلیمر ملامین فرم‌آلدئید که تحت عنوان متیلول ملامین شناخته می‌شود، شامل دو مرحله اساسی می‌باشد. ابتدا، واکنش افزایش هسته‌دوستی ملامین به فرم‌آلدئید تحت شرایط قلیایی، منجر به جایگزینی تصادفی گروه‌های آمینو و سپس تشکیل مخلوطی از متیلول ملامین محلول در آب می‌شود. بعد، دو نوع پیوند که بین حلقه‌های تری‌آزین شکل می‌گیرد که باعث ایجاد الیگومر می‌شود: بین دو گروه متیلول که سبب تولید پیوند متیلن‌آتر می‌شوند یا بین یک گروه متیلول و یک گروه آمینو که پیوند متیلنی را سبب می‌شوند. پس از آن، پلیمریزاسیون از طریق واکنش تراکمی و تشکیل اتصالات عرضی منجر به تکمیل واکنش پلیمریزاسیون می‌شود. در شکل ۲، واکنش تراکمی ملامین فرم‌آلدئید نشان داده شده است. تشکیل پیوندها بوسیله عوامل موثر در واکنش از جمله، pH محلول، نسبت مولی فرم‌آلدئید به ملامین، دمای واکنش و غلظت فرم‌آلدئید و ملامین تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۴۱].

شکل ۲- نمای کلی واکنش ملامین فرم‌آلدئید [۴۲].

مرحله دوم - میکروکپسول کردن با روش پلیمریزاسیون درجا

ایجاد امولسیون: فاز روغنی در محلول پیش‌پلیمر با سرعت بالای هم‌زن پراکنده می‌شود. پخش فاز آلی در فاز پیوسته تا حد زیادی با خواص فیزیکی شیمیایی دو فاز غیر قابل امتزاج و مشخصات سیستم هم‌زن (سرعت، شکل هم‌زن و غیره) تحت تأثیر قرار می‌گیرد. این مرحله، بر پایداری امولسیون، توزیع اندازه و شکل میکروکپسول تأثیر می‌گذارد. **ایجاد پوسته:** با کنترل pH و دما، پلیمریزاسیون تراکمی پیش‌پلیمر اطراف هسته رخ می‌دهد [۳، ۸-۹، ۲۹، ۴۰، ۴۱]. برای بررسی شکل و اندازه میکروکپسول‌ها، از میکروسکوپ نوری و الکترونی، برای بررسی تأیید ساختار شیمیایی از آزمون FTIR و برای بررسی پایداری حرارتی میکروکپسول‌ها از آزمون TGA و DSC استفاده می‌شود [۱، ۱۰].

۴-۱- عوامل مؤثر بر میکروکپسول کردن با روش پلیمریزاسیون درجا

عوامل مختلفی بر فرآیند میکروکپسول کردن اثر می‌گذارند از جمله: سرعت هم‌زن [۱، ۲، ۹، ۱۴، ۱۸، ۴۰، ۴۳]، نوع ماده امولسیون‌کننده [۱۱، ۳۹، ۴۴]، غلظت ماده امولسیون‌کننده^۲ [۱۱-۹، ۲، ۱۱]، دما، pH [۹، ۱۱]، زمان ایجاد امولسیون [۱۱، ۱۴]، نسبت جرمی مواد هسته و پوسته [۲، ۹، ۱۴]، پایدارکننده [۳، ۱۱].

• نسبت مولی ملامین به فرم‌آلدئید

این نسبت بر میزان فرم‌آلدئید آزاد و زمان جدایش پیش‌پلیمر از فاز پیوسته تأثیر می‌گذارد. با افزایش نسبت مولی فرم‌آلدئید به ملامین، زمان جدا شدن کوتاه‌تر می‌شود، در اصل تشکیل پیوندهای متیلنی و اتری می‌تواند حلالیت پیش‌پلیمر را تحت تأثیر قرار دهد و پیوندهای اتری به آسانی در

² Emulsifier

¹ Prepolymer

نسبت مولی بالای فرم آلدئید به ملامین شکل می گیرند [۴۱].

• **سرعت هم‌زن**

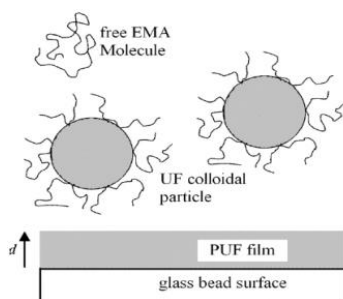
در فرآیند میکروکپسول کردن، سرعت هم‌زن عمدتاً بر اندازه و توزیع اندازه‌ی قطرات مایع o/w و رسوب مواد دیواره روی سطح ماده هسته اثر می‌گذارد [۱۴]. اندازه و توزیع اندازه قطرات در مرحله‌ی ایجاد امولسیون با تعادل بین نیروهای شکست و نیروهای انعقاد تعیین می‌شود. نیروهای شکست، نیروهای ویسکوز هستند که تمایل به شکست قطره دارند و نیروهای انعقاد، نیروهای کشش سطحی‌اند که تمایل دارند شکل کروی قطره را حفظ کنند [۴۰]. با افزایش سرعت هم‌زن، نیروی برشی بزرگ‌تری به سطح قطرات اعمال می‌شود و شکست قطرات افزایش می‌یابد، در نتیجه، اندازه و توزیع اندازه میکروکپسول کاهش می‌یابد [۱، ۲، ۷، ۱۴، ۱۸، ۴۰].

• **نوع ماده امولسیون کننده**

نوع ماده امولسیون کننده تأثیر زیادی بر فرآیند و بازده میکروکپسول کردن دارد. ماده امولسیون کننده می‌تواند کاتیونی، آنیونی و یا غیر یونی باشد. پری پلیمر ملامین فرم آلدئید، در محیط اسیدی، به دلیل واکنش بین گروه‌های هیدروکسی متیل و یون‌های هیدروژن، دارای بار مثبت می‌شود و به مواد هسته که از طریق ماده امولسیون کننده آنیونی دارای بار منفی شده‌اند، جذب می‌شود و واکنش پلیمریزاسیون تراکمی روی سطح ذرات هسته تحت اسید و گرما رخ می‌دهد تا پوسته میکروکپسول تشکیل شود [۳۹، ۴۴].

• **غلظت ماده امولسیون کننده**

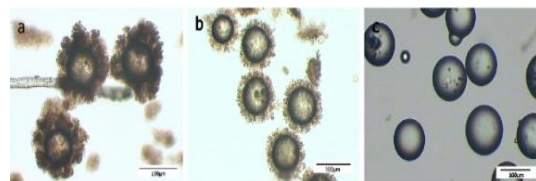
ماده امولسیون کننده، پخش مواد هسته را در آب بهبود می‌بخشد و با کاهش تجمع مواد هسته به تشکیل میکروکپسول‌های کوچک‌تر کمک می‌کند. اگر غلظت ماده امولسیون کننده برابر غلظت بحرانی مایسل باشد، بیشتر آنها روی سطح قطرات هسته جذب می‌شوند، بطوریکه بخش آبدوست آن به سمت فاز آبی و بخش آبگریز آن به سمت قطرات هسته می‌باشد اما زمانی که غلظت ماده‌ی امولسیون کننده بیشتر از غلظت بحرانی مایسل است، مطابق شکل ۵، بخشی از آن در فاز پیوسته حل می‌شود، نانوذرات پلیمری در فاز آبی ملکول‌های ماده امولسیون کننده را جذب کرده و با پایداری فضایی و الکترواستاتیک پایدار می‌شوند، بنابراین روی سطح هسته رسوب نمی‌کنند و میکروکپسول‌های با سطح صاف ایجاد می‌شود [۱، ۲].



شکل ۵- تصویر سطح صاف میکروکپسول‌های ایجاد شده در غلظت بالای ماده امولسیون کننده [۱].

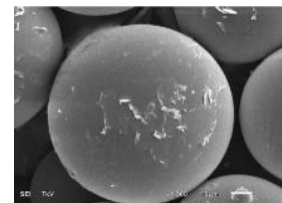
• **pH**

در فرآیند میکروکپسول کردن با روش پلیمریزاسیون در جا، ابتدا اوره یا ملامین با فرم آلدئید در فاز آبی واکنش می‌دهند و پیش پلیمر با وزن ملکولی پایین ایجاد می‌کنند و با افزایش وزن ملکولی، پیش پلیمر در فصل مشترک فاز پوسته-هسته رسوب می‌کند. مقدار pH سرعت واکنش بین دو مونومر را تعیین می‌کند. بطوریکه pH کم باعث افزایش سرعت واکنش پلیمریزاسیون، رسوب نانو ذرات پلیمری و سختی سطح میکروکپسول می‌گردد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در مقدار pH بسیار کم، بدلیل واکنش تراکمی و رسوب سریع پیش پلیمر با وزن ملکولی بالا، پوسته میکروکپسول فشرده نیست [۱، ۲-۱۳].



شکل ۳- تصاویر میکروکپسول‌های ایجاد شده با مقادیر اولیه متفاوت pH (a) ۲/۵، (b) ۳/۵، (c) ۴/۵ [۱].

برای کاهش pH، در ایجاد میکروکپسول‌هایی با پوسته اوره فرم آلدئید، معمولاً از نمک آمونیم کلراید استفاده می‌شود. گرچه افزودن نمک طعام هم، همین اثر را دارد ولی نمک آمونیم زمان انبارداری و استحکام در جابجایی را افزایش می‌دهد. مطابق با شکل ۴، فرآیند میکروکپسول کردن بدون نمک آمونیم، باعث ایجاد میکروکپسول‌هایی با سطح صاف می‌شود [۹].



شکل ۴- تصویر SEM میکروکپسول ایجاد شده بدون نمک آمونیم در pH = ۲/۵ [۱].

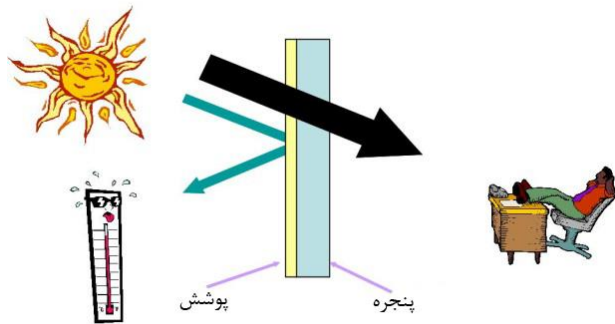
• **زمان تنظیم pH**

کاهش زمان تنظیم pH، باعث افزایش سرعت واکنش تراکمی دو مونومر و رسوب سریع نانوذرات پلیمری روی سطح میکروکپسول می‌گردد، در نتیجه اندازه متوسط میکروکپسول‌ها به‌طور جزئی افزایش یافته و ناهمواری سطح بیشتر می‌شود ولی تأثیری بر محتوای هسته و بازده میکروکپسول کردن ندارد. این نتایج توسط یوان^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ بررسی شد [۴۳، ۴۴].

¹ Yuan

۵- کاربرد مواد ترموکروم میکروکپسوله شده

بیشتر کاربرد مواد ترموکروم به سه محدوده دمایی استاندارد محدود می‌شود: سرد (10°C)، دمای بدن (31°C) و گرم (33°C) [۲۴، ۱۵]. ترموکروم‌های معدنی، به دلیل تغییر رنگ در دماهای بالا کاربرد محدودتری دارند و بیشتر در پنجره‌های هوشمند به کار می‌روند.



شکل ۷- پنجره‌های هوشمند ترموکروم [۴۶].

مواد ترموکروم آلی در زمینه سرگرمی و مد مانند اسباب‌بازی، قاشق کودکان برای نشان دادن دمای بدنشان، طرح‌های متنوع کاغذ دیواری، تی شرت و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از کاربردهای مهم مواد ترموکروم در جوهر چاپ است که در بسته‌بندی‌های هوشمند [۳۶، ۲۶]، چاپ‌های امنیتی (اسناد امنیتی) [۳۰، ۲۶، ۲۲، ۲۱، ۱۵]، سنسورهای دمایی برای امنیت و یا کنترل کیفیت [۲۴، ۲۱، ۱۹]، ذخیره داده‌های نوری قابل نوشتن/ پاک کردن [۲۱]، نساجی [۲۴، ۲۲، ۲۱]، پزشکی [۲۴، ۲۰]، آزمون غیرمخرب [۲۴، ۲۲، ۲۱]، میزان شدت جریان الکتریکی [۲۰]، تب‌سنج [۲۲، ۲۰]، بازاریابی [۲۶، ۱۵] و چاپ نوین [۱۵] به کار می‌رود.

۶- نتیجه‌گیری

مواد ترموکروم، موادی هستند که با دما تغییر رنگ می‌دهند. این مواد در بسته‌بندی‌های هوشمند، چاپ‌های امنیتی (اسناد امنیتی)، تب‌سنج و بازاریابی به کار می‌رود. برای حفاظت سیستم ترموکرومیک در برابر واکنش‌های ناخواسته با محیط اطراف، میکروکپسول کردن انجام می‌شود. روش‌های میکروکپسول کردن به طور کلی، به روش فیزیکی شیمیایی، شیمیایی و فیزیکی مکانیکی تقسیم می‌شود. روش پلیمریزاسیون درجا، یکی از روش‌های شیمیایی می‌باشد. در این روش، پلیمریزاسیون مونومر، مستقیم روی سطح ذرات انجام می‌شود.

• کسر جرمی هسته/ پوسته

کسر جرمی هسته/ پوسته بر پخش مواد هسته، اندازه میکروکپسول و سرعت پوشش دادن مواد هسته اثر می‌گذارد. اگر مقدار مواد هسته بیش از مواد دیواره باشد، تعداد زیادی هسته به طور ناکامل پوشش داده می‌شوند که به هم می‌چسبند، در نتیجه دیواره میکروکپسول نازک و به آسانی می‌شکند و اگر مواد دیواره بیشتر باشد، پری پلیمر در سیستم پلیمریزه شده و به سطح میکروکپسول می‌چسبد و میکروکپسول‌های بزرگ با سطحی ناهموار بدست می‌آیند [۴۵، ۱۴، ۲].

• سرعت حرارت‌دهی

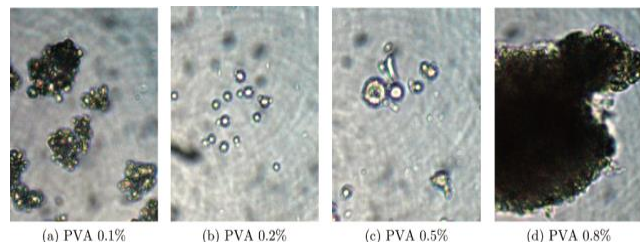
با افزایش سرعت حرارتی، سرعت واکنش تراکمی بین دو مونومر و رسوب آن روی هسته بیشتر می‌شود و باعث ایجاد لایه خارجی ناهموار روی سطح میکروکپسول می‌شود و بر سرعت حرارتی تأثیر چندانی بر بازده میکروکپسول کردن ندارد [۴۴].

• زمان پخش فاز روغنی در فاز آبی^۱

با افزایش زمان، اندازه قطرات روغن ابتدا کاهش می‌یابد، زیرا ماده امولسیون کننده، کشش سطحی بین فاز روغن/ آب را کاهش می‌دهد ولی وقتی زمان پخش، از یک حدی افزایش یابد، اندازه قطرات افزایش می‌یابد زیرا از دیدگاه ترمودینامیکی، سیستم ناپایدار است و یک کشش سطحی و انرژی سطحی بزرگ وجود دارد، بنابراین قطرات کوچک روغن به هم می‌چسبند و ذرات بزرگ‌تر را ایجاد می‌کنند تا کشش سطحی سیستم را کاهش دهند [۱۴].

• پایدارکننده

پلی وینیل الکل، در ایجاد میکروکپسول‌ها با پوسته ملامین فرم‌آلدئید به کار می‌رود. با افزودن مقدار مشخصی پلی وینیل الکل که در فصل مشترک جامد- مایع جذب می‌شود، کشش سطحی و انرژی سطحی به طور موثر کاهش می‌یابد و میکروکپسول‌ها با شکل منظم و توزیع اندازه مناسب به دست می‌آیند [۱۷، ۱۱، ۳]. شکل ۶، اثر میزان پلی وینیل الکل را بر شکل میکروکپسول‌ها نشان می‌دهد [۱۱].



شکل ۶- شکل سطح میکروکپسول‌ها در غلظت‌های متفاوت PVA [۱۱].

^۱ Emulsification

امولسیون کننده، دما، pH، زمان ایجاد امولسیون، نسبت جرمی مواد هسته و پوسته، پراکنش کننده بر فرآیند میکروکپسول کردن اثر می‌گذارد.

برای میکروکپسول کردن با روش پلیمریزاسیون درجا، معمولاً از پوسته ملامین فرم‌آلدئید یا اوره فرم‌آلدئید استفاده می‌شود. عوامل مختلفی مانند سرعت هم‌زن، نوع ماده امولسیون کننده، غلظت ماده

۷- مراجع

1. L. Yuan, G. Liang, J. Xie, S. He, "Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine-formaldehyde resins", *Colloid. Polym. Sci.*, 781-791, **2007**.
2. H. Wang, Y. Yuan, M. Rong, M. Zhang, "Microencapsulation of styrene with melamine-formaldehyde resin", *Colloid. Polym. Sci.*, 1089-1097, **2009**.
3. F. Khakzad, Z. Alinejad, A. Rezaee Shirin-Abadi, M. Ghasemi, A. Mahdavian, "Optimization of parameters in preparation of PCM microcapsules based on melamine formaldehyde through dispersion polymerization", *Colloid. Polym. Sci.*, 355-368, **2014**.
4. I. B. Jang, J. H. Sung, H. J. Choi, "Synthesis of microcapsule containing oil phase via in-situ polymerization", *Mater. Sci.*, 1031-1033, **2005**.
5. S. S. Bansode, S. K. Banarjee, D. D. Gaikwad, S. L. Jadhav, R. M. Thorat, "Microencapsulation: A review", *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, **2010**.
6. E. Mathiowitz, "Encyclopedia of controlled drug delivery", Vol. 2, **1999**.
7. P. D. Tatiya, R. Hedaoo, P. P. Mahulikar, V. V. Gite, "Novel polyurea microcapsules using dendritic functional monomer: synthesis, characterization, and its use in self-healing and anticorrosive polyurethane coatings", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1562-1570, **2012**.
8. C. Fan, X. Zhou, "Effect of emulsifier on poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of tetrachloroethylene", *Polym. Bull.*, 15-27, **2011**.
9. C. Fan, X. Zhou, "Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by in situ polymerization", *Colloid. Surf. A: Physicochemical & Eng. A*, 49-55, **2010**.
10. S. Park, Y. Shin, J. Lee, "Preparation and characterization of microcapsules containing lemon oil", *J. Colloid Interface Sci.*, 502-508, **2001**.
11. W. Qiao, L. Jin, D. Yu, Z. Fu, G. Pei, "Preparation and properties of photochromic blue microcapsules", *Fiber Bioeng. & Inf.*, 165-175, **2011**.
12. H. Yoshizawa, "Trends in microencapsulation research", *KONA powder and particle*, 23-31, **2004**.
13. W. Li, J. Wang, X. Wang, S. Wu, X. Zhang, "Effects of ammonium chloride and heat treatment on residual formaldehyde contents of melamine-formaldehyde microcapsules", *Colloid & Polym. Sci.*, 1691-1697, **2007**.
14. Y. Zhou, Y. Yan, Y. Du, J. Chem, X. Hou, J. Mang, "Preparation and application of melamine-formaldehyde photochromic microcapsules", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 502-512, **2013**.
15. R. Kulčar, M. Klanjšek Gunde, N. Knešarek, "Dynamic colour possibilities and functional properties of thermochromic printing inks", *Acta Graphica*, 25-36, **2012**.
16. G. Sun, Z. Zhang, "Mechanical strength of microcapsules made of different wall materials", *Int. J. Pharmaceutics*, 307-311, **2002**.
17. J. Hwang, J. Kim, Y. Wee, H. Jang, S. Kim, H. Ryu, "Factors affecting the characteristics of melamine resin microcapsules containing fragrant oils", *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 391-395, **2006**.
18. J. Hwang, J. Kim, Y. Wee, J. Yun, H. Jang, S. Kim, H. Ryu, "Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil", *Biotechnol. and Bioprocess Eng.*, 332-336, **2006**.
19. C. Zhu, A. Wu, "Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes", *Thermochimica Acta*, 7-12, **2005**.
20. R. Christie, S. Robertson, S. Taylor, "Design concepts for a temperature-sensitive environment using thermochromic colour change", *Color: Design & Creativity*, 1-11, **2007**.
21. D. MacLaren, M. Anne White, "Dye-developer interactions in the crystal violet lactone-lauryl gallate binary system: implications for thermochromism", *Mater. Chem.*, 1695-1700, **2003**.
22. A. Towns, "The heat is on for new colours", *JSDC*, 196-199, **1999**.
23. D. Aitken, S. M. Burkinshaw, J. Griffiths, A. D. Towns, "Textile application of thermochromic systems", *Color. Technol.*, 1-8, **1996**.
24. M. A. Chowdhury, B. S. Butola, M. Joshi, "Application of thermochromic colorants on textiles: temperature dependence of colorimetric properties", *Color. Technol.*, 232-237, **2013**.
25. T. Owen, "Thermochromic systems with controlled hysteresis", *US20130193386 A1*, **2013**.
26. R. Kulčar, M. Friškovec, N. Hauptman, A. Vesel, M. Klanjšek Gunde, "Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks", *Dyes Pigment.*, 271-277, **2010**.
27. M. Van Oort, "Preparation of a simple thermochromic solid", *Chem. Educ.*, 84, **1988**.
28. I. P. Nagy, L. Sike, J. A. Pojman, "Thermochromic composites and propagating polymerization fronts", *Adv. Mater.*, 1038-1040, **1995**.
29. W. Kwan, "Irreversible thermochromic ink composition", *US20140037362 A1*, **2014**.
30. G. Robertson, "Food packaging: principles and practice", third edition, **2012**.
31. P. Bamfield, "Chromic phenomena the technological applications of colour chemistry", **2001**.
32. M. Anne White, M. LeBlance, "Thermochromism in commercial products", *J. Chem. Educ.*, **1999**.
33. A. Seeboth, D. Löttsch, "Thermochromic phenomena in polymers", **2008**.
34. S. Burkinshaw, J. Griffiths, A. Towns, "Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive functional dyes", *Mater. Chem*, 2677-2683, **1988**.
35. D. MacLaren, M. Anne White, "Design rules for reversible thermochromic mixtures", *Mater. Sci.*, 669-676, **2005**.
36. K. Yoshikawa, H. Fukuo, J. Kuroda, "Thermochromic composition", *US4620941 A*, **1986**.
37. J. Luthern, A. Peredes, "Determination of the stoichiometry of a thermochromic color complex via Job's method", *Mater. Sci. Lett.*, 185-188, **2003**.
38. Y. Ma, B. Zhu, K. Wu, "Preparation of reversible thermochromic building coatings and their properties", *Coat. Technol.*, 67-71, **2000**.
39. F. Yu, Z. Chen, X. Zeng, "Preparation, characterization, and thermal properties of microPCMs containing n-dodecanol by using different types of styrene-maleic anhydride as emulsifier", *Colloid Polym. Sci.*, 549-560, **2009**.

40. F. Salatin, E. Devaux, S. Bourbigot, P. Rumeau, "Influence of process parameters on microcapsules loaded with n-hexadecane prepared by in situ polymerization", Chem. Eng., 457-465, **2009**.
41. H. Y. Lee, S. J. Lee, I. W. Cheong, J. H. Kim, "Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde ratio", Microencapsulation, 559-569, **2002**.
42. Rochmadi; Prasetya, A. W. Hasokowati, "Mechanism of microencapsulation with urea-formaldehyde polymer", American J. Appli. Sci., 739-745, **2010**.
43. E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, "In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", Microencapsulation, 719-730, **2003**.
44. L. Yuan, G. Liang, J. Xie, J. Guo, "Preparation and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins", Polym., 5338-5349, **2006**.
45. A. J. Kielbania, W. D. Emmons, G. H. Redlich, "Process for microencapsulation", US5277979 A, **1994**.
46. <http://www.ucl.ac.uk/~uccarbi/cvd.htm>.