

MARCIN KOSTRZEWA, JAROSŁAW MOLENDĄ,
TOMASZ PROT^{*)}

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy PREBOT
ul. Grzybowska 4/6, 26-600 Radom

Termoekspandujące materiały polimerowe

THERMOEXPANSIVE POLYMERIC MATERIALS

Summary — A review covering methods for preparing microcapsules, including Author's own works on preparation of microcapsules that expand on heating. Scanning electron microscopy (SEM) and IR spectroscopy were used to characterize (Figs. 2, 4) the product of microencapsulation of *n*-hexane on radical emulsion terpolymerization of acrylonitrile, methyl methacrylate and vinylidene chloride, initiated with lauroyl peroxide and additionally with azobisisobutyronitrile which was used as a solid porophor. The resulting microcapsules could be used in paper composites for producing suitably convex Braille characters.

Key words: microcapsules, thermal expansion, emulsion polymerization of vinylidene chloride/acrylonitrile/methyl methacrylate terpolymer, SEM and IR spectral studies on structure.

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy PREBOT w Radomiu, wspólnie z Politechniką Radomską, prowadzi szeroko zakrojone badania nad opracowaniem nowych metod powielania informacji dla osób z upośledzeniem narządu wzroku, zgodnych z ogólnościowymi tendencjami w tej dziedzinie [1–4]. Dotychczas stosowane techniki pozyskiwania tekstów wykonanych w systemie Braille'a wykorzystują mechaniczne tłoczenie arkusza papierowego, co w istotny sposób komplikuje możliwość wielonakładowej reprodukcji. W związku z tym celowe jest opracowanie kompozytu na podstawie pulpy papierowej, umożliwiającego uzyskanie technikami elektrofotograficznymi obrazów o dostatecznym stopniu wypukłości, który zapewni zidentyfikowanie ich za pomocą zmysłu dotyku. Ze źródeł literaturowych wynika, że podstawowymi elementami takiego kompozytu mogą być termoekspandujące mikrokapułki zawierające zaokludowany wewnątrz polimerowego balonika porofor — stały lub ciekły, np. rozpuszczalny o niskiej temperaturze wrzenia. Podczas ogrzewania porofor taki zwiększa swoją objętość i wywiera nacisk na ścianki. W miarę wzrostu temperatury ciśnienie w mikrobaloniku wzrasta, a jednocześnie ścianka kapsułki ulega uplastycznieniu, co umożliwia wzrost jej objętości. W toku stygnięcia, skorupka mająca wyższą temperaturę mięknięcia niż temperatura wrzenia rozpuszczalnika zaczyna twardnieć i w ten sposób mikrobalonik zachowuje kształt uzyskany podczas uprzed-

niego termoekspandowania. Wymiary termoekspandujących mikrokapułek zawierają się na ogół w zakresie od 10 do 30 μm , przeważnie zaś wynoszą 15–25 μm . Ekspandując w temp. 130–200°C tworzą one mikrobaloniki o wymiarach 50–150 μm [5, 6].

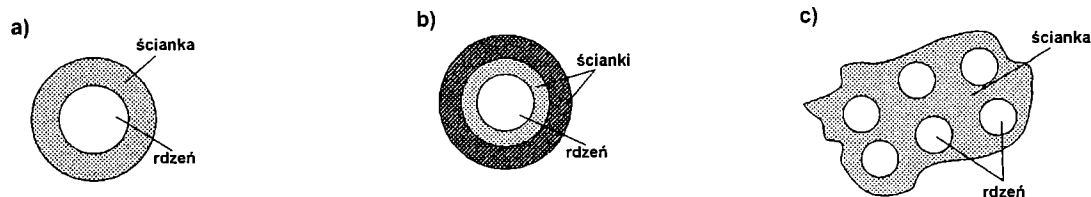
Do otrzymania wymienionych mikrokapułek możliwe jest zaadaptowanie metod stosowanych podczas kapsułkowania różnych substancji, m.in. w następujących celach [5–8]:

- zamaskowania smaku i zapachu różnych środków, w szczególności leków;
- ograniczenia lotności i palności kapsułkowanych związków;
- zwiększenia trwałości preparatów farmaceutycznych dzięki odizolowaniu ich od czynników zewnętrznych, np. wilgoci lub tlenu z powietrza;
- wyeliminowania toksycznego wpływu niektórych związków;
- kontrolowanego uwalniania substancji czynnej (co wykorzystuje się przede wszystkim w odniesieniu do produktów farmaceutycznych, kosmetycznych oraz agrotechnicznych).

Mikrokapułki mogą występować w postaci różnorodnych struktur geometrycznych (rys. 1).

Klasyczny przykład mikrokapułki pokazuje rys. 1a, na którym obszar ciągły materiału rdzeniowego jest otoczony powłoką ciągłą (pojedynczą ścianką), a kapsułka, która ma więcej niż jedną ściankę występuje na rys. 1b. Natomiast rys. 1c przedstawia kapsułkę, w której materiał rdzeniowy został podzielony na wiele fragmentów osadzonych w ciągłym materiale ścianki;

^{*)} Adres do korespondencji: prof. dr hab. Tomasz Prot, ul. Czysa 7/65, 26-600 Radom, e-mail: prot@ra.onet.pl.



Rys. 1. Budowa podstawowych struktur mikrokapsułkowych: a) z pojedynczą ścianką, b) z podwójną ścianką, c) aglomerat mikrokapsulek

Fig. 1. The fundamental microcapsule structure: a) single-shelled, b) double-shelled, c) agglomerated

struktura taka zwana jest aglomeratem. Wytwarzanie aglomeratów nie jest niepożądane pod warunkiem, że wymiary i stabilność poszczególnych fragmentów są zadowalające, jednak proces aglomeracji jest często trudny do kontrolowania.

W niniejszym opracowaniu zostaną przedstawione rezultaty badań, mających na celu opracowanie metody otrzymywania termoeexpandujących mikrokapsulek stanowiących podstawowy składnik kompozytów papierowych umożliwiających powielanie tekstów wykonanych w systemie Braille'a.

PRZEGLĄD METOD OTRZYMYWANIA MIKROKAPSULEK

Produkty o charakterze mikrokapsulek mogą być uzyskane w wyniku koacerwacji, polimeryzacji na granicy faz (w emulsji lub suspensji), polimeryzacji *in situ*, suszenia rozpryskowego emulsji, procesu Wurster'a oraz desolwatacji [7–11].

Koacerwacja kompleksowa zachodzi w środowisku wodnym i stosuje się ją do kapsułkowania cieczy niemieszających się z wodą lub ciał stałych nierozpuszczalnych w wodzie. Polega ona na adsorpcji koacerwatu na substancji kapsułkowanej i prowadzi do powstania ciekłych, kompleksowych koacerwatów. Materiał powłokowy kompleksu koacerwatu otacza cząstki substancji nierozpuszczalnej w wodzie, tworząc zarodki mikrokapsulek. Zżelowanie materiału powłokowego można zrealizować w wyniku ochłodzenia układu, następnie zaś powłoczkę można usieciować za pomocą odpowiedniego związku chemicznego. Otrzymane w ten sposób mikrokapsułki izoluje się i suszy lub stosuje bezpośrednio jako dyspersje wodne. W przypadku kapsułkowania metodą koacerwacji kompleksowej należy używać par polielektrolitów o przeciwnych ładunkach, zdolnych do tworzenia ciekłego koacerwatu; tak więc np. żelatyna jest zwykle dodatnio naładowanym polijonem i tworzy kompleksowe koacerwaty z wieloma polianionami, takimi jak alginiany, kargenina lub kopolimer etylen/bezwodnik maleinowy.

Polimeryzacja na granicy faz stanowi metodę często stosowaną w procesie wytwarzania mikrokapsulek. Rozpuszczone w fazie rozproszonej substraty dyfundują tu do granicy faz utworzonej przez niemieszającą się z fazą rozproszoną środowisko suspendujące, gdzie reagują ze współsubstratami rozpuszczonymi w tym

ostatnim środowisku. Kapsułkowana może być faza rozproszona w postaci fazy wodnej lub rozpuszczalnikowej niemieszającej się z fazą wodną. Fazę rozpuszczalnikową niemieszającą się z wodą emulguje się w fazie wodnej za pomocą emulgatora. Polimeryzacja jest inicjowana w fazie wodnej.

Proces tego rodzaju często wykorzystuje się do mikrokapsułkowania rdzenia powłoką z aminoplastów. Na skutek zwiększania wymiaru cząsteczek, utworzony produkt wydziela się na granicy faz rozpuszczalnik/woda, gdzie reakcja przebiega dalej aż do wysokiego stopnia usieciowania aminoplastów w ściance mikrokapsułki. Jonowy polimer obecny w fazie wodnej pomaga w wydzieleniu powstającego aminoplastu na granicy faz rozpuszczalnik/woda. Ten typ procesu kapsułkowania nosi nazwę polimeryzacji *in situ*.

W przypadku polimeryzacji wykorzystuje się najczęściej monomer winylowy, np. styren, metakrylan metylu lub octan winylu, który wraz z inicjatorem rozpuszcza się w niemieszającym się z wodą rozpuszczalniku. Roztwór taki emulguje się następnie w wodzie z dodatkiem emulgatora, a polimeryzację zapoczątkowuje się np. ogrzewaniem, powodując wydzielenie się polimeru, tworzącego ściankę na granicy faz rozpuszczalnik/woda.

Kapsułkowanie metodą polimeryzacji na granicy faz lub *in situ* dotyczy cieczy niemieszających się z wodą (w przypadku polimeryzacji na granicy faz — głównie emulsji wodnej oleju niemieszającego się z wodą), natomiast nie można jej zastosować do kapsułkowania ciał stałych.

Suszenie rozpryskowe jako metoda kapsułkowania wymaga wstępnego rozpuszczenia (najczęściej w wodzie) materiału ściany mikrokapsułki (nośnika) tworzącego błonę. Jako nośniki wykorzystuje się na ogół gumę arabską, pochodne skrobi, maltodekstryny lub zhydrolizowaną żelatynę. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego emulgatora powstaje następnie emulsja lub dyspersja, w której kropelki fazy olejowej mają wymiary w zakresie 1–3 μm . Strumienie materiałów muszą więc charakteryzować się dostatecznie małą lepkością, aby mogły być rozpylone do ogrzewanej komory suszącej z utworzeniem tak małych kropelek. Rozpylone kropelki przebywają w komorze 30 s; w tym czasie następuje szybkie odparowanie wody, a produktem jest suchy proszek w postaci małych, kulistych cząstek średnicy 10–40 μm . Kapsułkowanie na drodze susze-

nia rozpryskowego stanowi niedrogi i wydajny proces, dzięki któremu można wytwarzać wiele rodzajów mikrokapsulek.

Proces Wurstera to przykład powlekania złoza fluidalnego, stosowany do kapsułkowania tabletek, granuliek, kryształków i proszku. Cząstki stałe umieszcza się w specjalnej komorze, gdzie następuje ich suspendowanie w strumieniu powietrza; powoduje to cykliczny przepływ cząstek po dyszy w pobliżu dna komory. Dysza rozpryskuje ciekłą fazę powlekającą cząstki. Świeżo pokryte cząstki są porywane z dyszy przez strumień powietrza i ponownie trafiają do komory. Powłoka ze stała się dzięki odparowaniu rozpuszczalnika lub oziębieniu stopionego materiału. Cykl ten można powtarzać dopóty, dopóki powłoka nie osiągnie żądanej grubości. Metoda ta pozwala na otrzymanie cząstek o nieregularnym kształcie i średnicy ok. 150 μm . W procesie Wurstera jako materiały powłokowe stosuje się np. hydrokoloidy, cukry, woski i tłuszcze, natomiast kapsułkowaniu poddaje się np. witaminy lub składniki spożywcze.

Kapsułkowanie oparte na desolwatacji, zwane również suszeniem ekstrakcyjnym, prowadzi się w następujący sposób: materiał powłokowy (np. maltodekstrynę, cukier, żelatynę) rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości rozpuszczalnika (zwykle w wodzie), otrzymany roztwór nośnika, w którym zostaje rozproszona kapsułkowana substancja czynna, ogrzewa się w celu zmniejszenia lepkości po to, aby ułatwić jego rozpylanie; powstałą dyspersję rozpyła się do nadmiaru rozpuszczalnika (np. 2-propanolu, etanolu, glikolu polioksyetylenowego), który powoduje schłodzenie i desolwatację płynnej fazy nośnika, a przez to jego krzepnięcie. Otrzymuje się w ten sposób stałe cząstki, które następnie suszy się i wyodrębnia.

Wybór znanej i opisanej w literaturze metody mikrokapsułkowania bądź też opracowanie procedury nowatorskiej zależą od wymogów stawianych produktowi. Na przykład, w celu zabezpieczenia witamin przed agresywnymi czynnikami zewnętrznymi dogodną metodą może być suszenie rozpryskowe, natomiast w przypadku zastosowania mikrokapsulek jako zasobników z tuszem do papierów samokopiujących stosuje się zwykle metodę koacerwacji. W związku ze specyfiką technologiczną wymienionych metod nie wszystkie one mogą być zaadaptowane do wytwarzania termoeksponujących mikrokapsulek [7–10]. Najkorzystniejsze do ich otrzymywania wydają się metody polimeryzacji na granicy faz lub koacerwacji, z założeniem, że możliwe jest takie dobranie układu reakcyjnego, aby odpowiedni rozpuszczalnik o niskiej temperaturze wrzenia został zaokludowany wewnątrz matrycy polimerowej.

PRACE WŁASNE

Wstępne próby otrzymywania mikrokapsulek termoeksponujących przeprowadzono stosując jako stały

materiał rdzeniowy powszechnie znany porofor organiczny — 2,2'-azodiizobutyronitryl (AIBN), firmy Koch-Light Laboratories Ltd. Analiza danych literaturowych doprowadziła do wniosku, że powłoka mikrokapsułki powinna być utworzona z terpolimeru chlorek winylidenu/akrylonitryl/metakrylan metylu (VDC/AN/MMA), który, jak wiadomo, charakteryzuje się dość znaczną odpornością cieplną. Opracowano metodę kapsułkowania na drodze polimeryzacji suspensyjnej, w której fazę olejową stanowiła mieszanina monomerów (chloru winylidenu, akrylonitrylu i metakrylanu metylu), inicjatora rodnikowego (nadtlenku lauryloilu) oraz rozproszonego poroforu stałego. AIBN rozdrabniano uprzednio w młynku kulowym, aby można było później uzyskać przy użyciu homogenizatora doskonałą dyspersję fazy olejowej. Fazą wodną był roztwór wodny karboksymetylocelulozy. Następnie obie fazy — olejową i wodną — umieszczano w reaktorze pojemności 1,5 l zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę oraz termometr i poddawano intensywnemu mieszaniu w ciągu ok. 2 h w celu uzyskania suspensji. Po tym czasie ogrzewano mieszaninę reakcyjną w temp. 70°C przez 12 h, w warunkach stałego intensywnego mieszania i przedmuchiwania środowiska reakcji azotem. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt odsączano, przemywano metanolem i suszono w temp. 40°C.

Produkt ten, mający postać białego, drobnego proszku, poddano badaniom granulometrycznym (tzn. określono wymiary i rozkład wymiarów ziaren) oraz cieplnym. Ponadto scharakteryzowano jego widmo IR. Stwierdzono, że wymiary ziaren przekraczały 50 μm , miały nieregularny kształt oraz zawierały zanieczyszczenia pochodzące ze środowiska reakcji. Natomiast pod wpływem ogrzewania (w temperaturze rozkładu AIBN), w wyniku gwałtownego wydzielania się gazu, powłoka polimerowa ulegała rozerwaniu. Z tego względu zastosowanie otrzymanych mikrokapsulek do kompozytu stanowiącego arkusz brajlowski nie jest możliwe, otrzymywany bowiem hipotetyczny obraz wypukły byłby pokryty kraterami, wywołującymi uczucie dyskomfortu podczas czytania dotykaniem.

Dalsze doświadczenia prowadzono wykorzystując, jako substancję rdzeniową ciecz o niskiej temperaturze wrzenia, która podczas ogrzewania stopniowo powiększałaby swoją objętość. Rozprężające się pary powinny powodować zwiększenie objętości uplastycznionej kapsułki. W tym celu opracowano kolejną metodę syntezy mikrokapsulek termoeksponujących zawierających w swym wnętrzu *n*-heksan. Wykorzystano przy tym doświadczenie zdobyte w toku kapsułkowania stałego poroforu (AIBN) i oparto również ten wariant na polimeryzacji suspensyjnej. Do syntezy zastosowano identyczny skład monomerów, tzn. chlorek winylidenu, akrylonitryl i metakrylan metylu oraz taki sam inicjator rodnikowy — nadtlenek lauryloilu. Fazę olejową sporządzono w wyniku homogenizacji monomerów, inicjatora i heksanu, dzięki czemu otrzymano drobną

dyspersję, z której następnie w warunkach intensywnego mieszania uzyskano suspensję w fazie wodnej, zawierającej roztwór wodny karboksymetylocelulozy. Do syntezy użyto reaktora opisanego poprzednio i również przedmuchiwało środowisko reakcji azotem. Reakcję prowadzono w ciągu 6 h w temp. 50°C i następnie przez 10 h w temp. 65°C. Otrzymane mikrokapsułki odsączało, przemywało i suszono. Otrzymany w ten sposób produkt (biały proszek) miał bardzo szeroki rozkład wymiarów ziaren. Wybrane frakcje, zawierające skapsułkowany heksan, pod wpływem ogrzewania ulegały ekspandowaniu. Jednak, praktycznie biorąc, nie było możliwe wyodrębnienie frakcji mającej zbliżone właściwości. Znaczna część produktu nie miała cech mikrokapsulek, a więc efektywna wydajność procesu kapsułkowania okazała się zbyt mała.

Niezadowalające wyniki powyżej opisanych syntez skłoniły nas do opracowania kolejnego wariantu kapsułkowania z wykorzystaniem metody polimeryzacji emulsyjnej. W reaktorze umieszczano 600 cz. mas. wody destylowanej, 18 cz. mas. emulgatora (laurynianu sodu) oraz 1,5 cz. mas. inicjatora rodnikowego o długim czasie półtrwania — nadtlenu lauryloilu (produkcji Aldrich Chem. Com., USA) i całość mieszano aż do rozpuszczenia wszystkich składników.

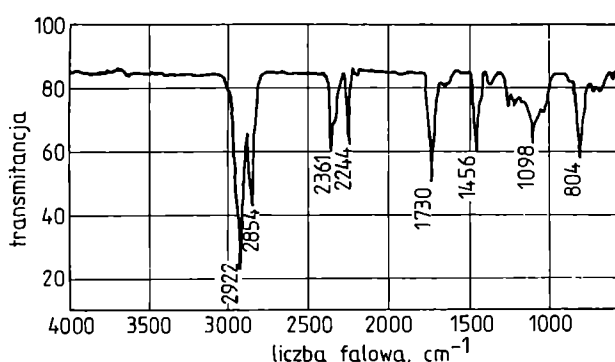
Następnie sporządzano fazę olejową złożoną z mieszaniny wymienionych wcześniej monomerów oraz *n*-heksanu; składniki te uprzednio oczyszczano metodą destylacji. Zastosowano przy tym 30 cz. mas. akrylonitrylu (produkcji Fluka A.G., Niemcy), 40 cz. mas. metakrylanu metylu (produkcji Merc-Schuchardt, Niemcy), 40 cz. mas. chlorku winylidenu (produkcji Gillingam-Dorset, Anglia) oraz 20 cz. mas. *n*-heksanu (produkcji Reachim, Rosja). Do fazy olejowej wprowadzano dodatkowo niewielką ilość (1,5 cz. mas.) stałego poroforu organicznego, tj. AIBN. Fazę olejową mieszano z fazą wodną uzyskując emulsję typu olej w wodzie, a następnie dodawano 1,5 cz. mas. nadtlenu lauryloilu w charakterze inicjatora. Polimeryzację prowadzono w ciągu 4 h w temp. 20°C i w ciągu dalszych 6 h w temp. 50–60°C. Środowisko reakcji stale przedmuchiwało azotem, utrzymując w reaktorze nadciśnienie i zapobiegając w ten sposób wrzeniu *n*-heksanu. Temperaturę polimeryzacji kontrolowano z dokładnością do ±0,5°C za pomocą układu termostatującego.

Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora sączono pod zmniejszonym ciśnieniem i odsączone osad przemywało wodą destylowaną oraz metanolem. Przesącz, który zawierał jeszcze zemułgowany produkt, traktowano siarczanem glinowo-potasowym. Wytracony w ten sposób osad odsączało, przemywało metanolem i dołączano do wcześniej wyodrębnionych mikrokapsulek. Następnie całość suszono w suszarce z nawiewem powietrza w temp. 40°C.

Tak otrzymany produkt mikrokapsułkowania *n*-heksanu charakteryzował się wąskim rozkładem wymiarów mikrokapsulek. Wstępne badania wykazały, że pod wpływem podwyższonej temperatury mikrokapsułki

pęcznią, ale nie ulegają przy tym pękaniu. Zatem, w przeciwieństwie do poprzednich prób terpolimeryzacji suspensyjnej ze stałym lub ciekłym poroforem, przeprowadzona w opisanych powyżej warunkach terpolimeryzacja emulsyjna doprowadziła do uzyskania mikrokapsulek stwarzających możliwość ich praktycznego wykorzystania, np. w kompozytach papierowych.

Produkt terpolimeryzacji emulsyjnej poddano więc dalszym badaniom strukturalnym. W badaniach spektralnych wykorzystano fourierowski mikrospektrofotometr IR firmy Perkin-Elmer. Ze względu na postać próbki, zastosowano refleksyjną technikę rejestrowania widm, będących uśrednieniem danych pochodzących z 64 skanów zbieranych z wybranej struktury kulistej. Uzyskane w ten sposób widmo (o rozdzielczości spektralnej 4 cm⁻¹) przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Widmo IR produktu kopolimeryzacji emulsyjnej
Fig. 2. IR spectrum of the emulsion copolymerizate

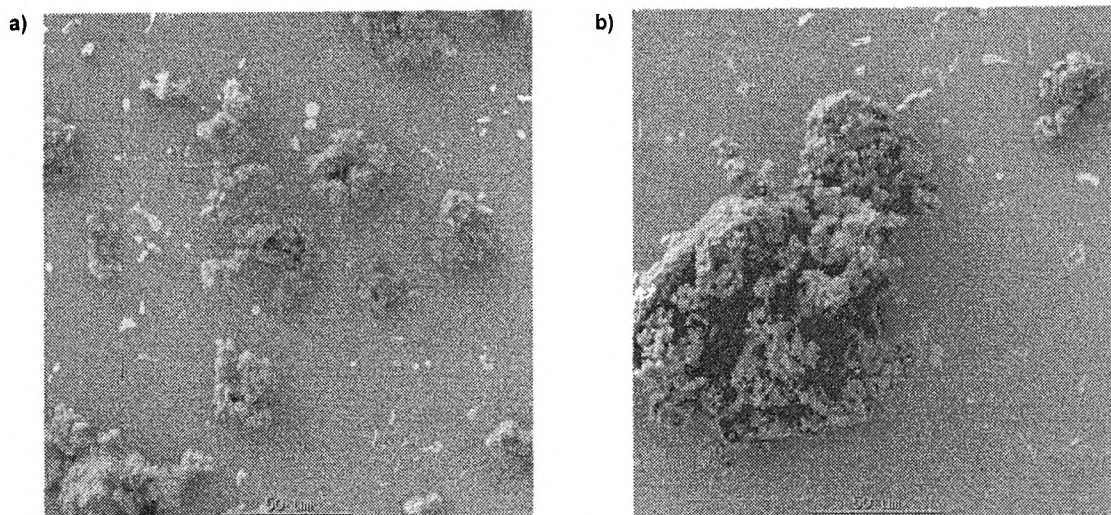
Wykorzystując informacje literaturowe dotyczące interpretacji IR [12, 13] oraz techniki komputerowe dokonano identyfikacji molekularnej cząsteczki związku, będącego strukturalną podstawą konstrukcji wypukłej struktury analizowanego produktu. Przedstawione w tabeli 1 dane prowadzą do wniosku, że produktem tym jest oczekiwany terpolimer chlorek winylidenu/akrylonitryl/metakrylan metylu.

Mikrostrukturę otrzymanego produktu poddanego

T a b e l a 1. Przyporządkowanie pasm absorpcji w widmie IR z rys. 2

T a b l e 1. Assignments of the absorption bands of Fig. 2

Liczba falowa cm ⁻¹	Charakter drgań
2922, 2854	rozciągające grupy -CH ₂ -, charakterystyczne dla węglowodorów nasyconych
2244	rozciągające grupy -C≡N, charakterystyczne dla nityli
1730	rozciągające grupy >C=O, charakterystyczne dla związków karbonylowych
1456	deformacyjne grupy CH ₃
1098	rozciągające grupy -C-O-C-, charakterystyczne dla estrów
804	rozciągające wiązania C-Cl



Rys. 3. Obrazy SEM mikrokapsulek otrzymanych metodą terpolimeryzacji emulsyjnej przed (a) i po (b) procesie ekspansji cieplnej w temp. 150°C (powiększenie 500x)

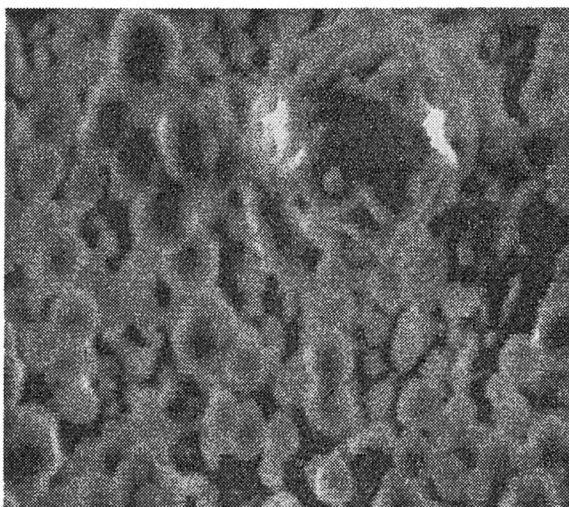
Fig. 3. SEM photomicrographs of microcapsules prepared by emulsion terpolymerization: (a) before and (b) after thermal expansion treatment at 150°C (magnification 500x)

procesowi segregacji granulometrycznej określono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) typu S-2460 N (firmy Hitachi), umożliwiającego przeprowadzenie badań pod bardzo niskim ciśnieniem (10 Pa), co przeciwdziała elektryzowaniu się materiału polimerowego. Zdjęcia (powiększenie 500x) największej ilościowo frakcji produktu (cząstki o wymiarach 30–50 μm) przed ekspansją cieplną oraz po procesie ogrzewania w temp. 150°C w ciągu 0,5 h przedstawia rys. 3.

Produkt ma więc charakter aglomeratów o stosunkowo rozwiniętej powierzchni właściwej. W związku z nieregularnością kształtów, rzeczywiste wymiary cząstek w danej frakcji określano względem największego wymiaru. Zawierają się one na rys. 3a w dolnym

obszarze podanego przedziału granulometrycznego, tj. na poziomie ok. 30 μm . W trakcie ogrzewania następuje zwiększenie wymiarów aglomeratów. Stwierdzono, że w przypadku badanych próbek możliwy jest ok. 5-krotny wzrost objętości.

Porównanie struktury mikrokapsulek, zaobserwowanej metodą SEM oraz przedstawionych schematycznie na rys. 1 sugeruje, iż opisany tu proces syntezy mikrokapsulek prowadzi najprawdopodobniej do uzyskania produktu o strukturze przedstawionej na rys. 1c. Interesujące było więc zbadanie uzyskanych aglomeratów w warunkach większego powiększenia. Z przedstawionego na rys. 4 zdjęcia (powiększenie 8000x) wynika, iż badana substancja składa się z mikrostruktur o kształcie kulistym. Występują jednak struktury połączone, co potwierdza otrzymanie mikrokapsulek o strukturze aglomeratów, przedstawionej schematycznie na rys. 1c.



Rys. 4. Obraz SEM produktu terpolimeryzacji emulsyjnej (powiększenie 8000x)

Fig. 4. SEM photomicrograph (magnification 8000x) of the emulsion terpolymerizate

WNIOSKI

W wyniku prowadzonej metodą emulsyjną w obecności *n*-heksanu rodnikowej terpolimeryzacji w warunkach nadciśnienia otrzymano oczekiwany terpolimer VDC/AN/MMA, co potwierdzono na podstawie analizy widm IR otrzymanego produktu. Uzyskano przy tym mikrokapsułki o strukturze aglomeratów, charakteryzujące się wyraźnym rozrzutem wymiarów, co zmusza do frakcjonowania granulometrycznego otrzymanego produktu. Pod wpływem podwyższonej temperatury (150°C) następuje ekspandowanie mikrokapsulek zawierających zaokludowany w ich wnętrzu rozpuszczalnik o niskiej temperaturze wrzenia; prowadzi to do zwiększenia wymiarów aglomeratów od 30–50 μm do ok. 150 μm .

Omówione wyniki badań wskazują, iż możliwe jest zastosowanie otrzymanego produktu do kompozytu papierowego, umożliwiającego następnie reprodukcję materiałów wykonanych w systemie Braille'a.

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego nr PB/345/T08/97/13, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w Warszawie.

LITERATURA

1. Pat. USA 4 908 233 (1990).
2. Pat. USA 5 492 789 (1996).
3. Pat. USA 5 292 835 (1994).
4. Pat. USA 5 536 756 (1996).
5. Pat. USA 4 871 407 (1989).
6. Pat. USA 4 871 408 (1989).
7. Smażyński T.: "Mikrokapsułkowanie", PZWL, Warszawa 1981.
8. Deasy P. B.: "Microencapsulation and Related-Drug Process", Marcel Dekker, Nowy Jork 1987.
9. Ranney H. W.: "Microencapsulation Technology", Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey 1969.
10. Gutcho M. H.: "Microencapsulations and Microencapsulations Techniques", Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey 1976.
11. Gutcho M. H.: "Capsule Technology and Microencapsulation", Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey 1972.
12. Wojtkowiak B., Chabanel M.: "Spektrochemia molekularna", PWN, Warszawa 1984.
13. Griffiths P. R., Haseth J. A.: "Fourier Transform Infrared Spectrometry", John Wiley & Sons, Nowy Jork — Chichester — Brisbane — Toronto — Singapore 1986.

Otrzymano 11 III 1999 r.