

# Kalka niewidka

Kopiowanie dokumentów jest dziś dziecinnie łatwe. Czynność, która uczyła cierpliwości i wypełniała życie benedyktynów w średniowiecznych klasztorach, dziś sprowadza się do przyciśnięcia długopisu lub kliknięcia myszą. Za tą prostotą kryje się jednak złożona i ciekawa chemia.

✚ JERZY KARPIUK

**W**PIERWSZEJ POŁOWIE XX wieku tradycyjna kalka kopiująca była nieodłącznym, acz nieeleganckim elementem coraz bardziej sterylnej rzeczywistości biurowej. Brudziła ręce, ale łatwo się jej używało i zdawano sobie sprawę, że jej udoskonalanie nie powinno utrudniać jej stosowania. Poradzono sobie z tym po mistrzowsku – czyniąc z kalki niewidoczny składnik papieru, który nazwano samokopiującym. Stało się to możliwe dzięki technologii mikroenkapsulacji, czyli wytwarzaniu drobnych kapsułek (o średnicy od jednego do kilkuset mikrometrów) zawierających substancje o innych właściwościach fizycznych i chemicznych niż sama kapsułka.

Papier samokopiujący był pierwszym udanym przemysłowym zastosowaniem mikroenkapsulacji. Pomysł jest następujący: w mikroenkapsułkach przyklejonych do spodniej części kartki papieru (rysunek) umieszcza się bezbarwną substancję, która po rozerwaniu kapsułki pod wpływem nacisku np. długopisu wypływa i stykając się z substancją powlekaną wierzchnią stroną kartki leżącej pod spodem, zmienia się w substancję barwną i trwale zabarwia papier.

Kluczowym elementem tego rozwiązania jest reakcja chemiczna, w której wyniku bezbarwna substancja zwana prekursorem barwnika lub twornikiem barwy (*color former*) zmienia się w formę barwną w zetknięciu z wywoływaczem – roztworem o odpowiedniej wartości pH.

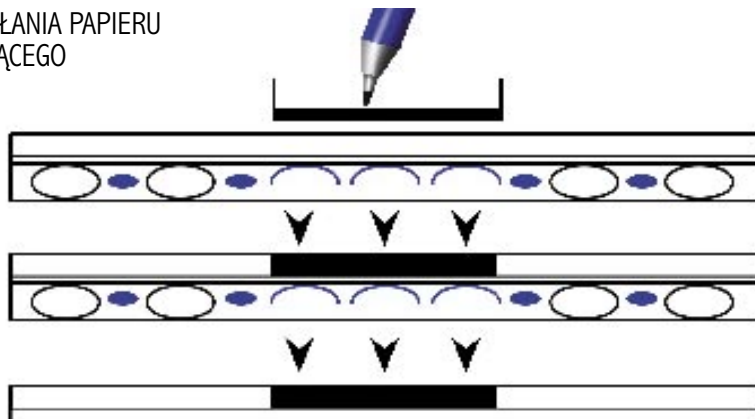
Substancją, której użyto do wytworzenia pierwszej niewidzialnej kalki, był lakton fioletu krystalicznego, który – podobnie jak fenolofitaleina – jest normalnie bezbarwny, ale w pewnych warunkach może przekształcać się w formę barwną, niemal identyczną z fioletem krystalicznym stosowanym w tradycyjnej kalce. Wiele barwników można zamienić w formę bezbarwną, dodając proton, grupę funkcyjną lub wiąza-

nie, a potem przywrócić je do postaci barwnej. Takie bezbarwne formy barwników zwane są leukobarwnikami, z gr. leukós – *biały* (ramka na stronie obok).

## Prekursor w mikroenkapsułkach

Sama reakcja tworzenia barwy nie wystarcza, żeby sporządzić trwałą kopię. Papier samokopiujący, z jakim stykamy się na co dzień, np. wypełniając formularze, nie jest produktem o dokładnie sprecyzowanych składnikach. Jego komponenty ciągle są udoskonalane, a procesy technologiczne i stosowane chemikalia objęte zwykle ochroną patentową. Zwykły papier celulozowy stanowi od 80 do 90% wagi papieru samokopiującego. Reszta to wypełniacze, spoiwa, mikroenkapsułki

ZASADA DZIAŁANIA PAPIERU SAMOKOPIUJĄCEGO





wywoływacz dawać barwę nieulegającą zmianie pod wpływem światła, powietrza i wilgoci. Uzyskiwany kolor kopii zależy od struktury prekursora barwnika i wywoływacza. Pierwsze prekursory – lakton fioletu krystalicznego i błękit benzolileukometylenowy – dawały kopie o niebieskiej barwie; w latach 70. zaproponowano barwniki dające bardzo pożądane kopie czarne. Wywoływacze barwy są stosunkowo nieaktywnymi substancjami niezawierającymi rozpuszczalników. W tym charakterze stosowano pierwotnie glinki aktywowane i aromatyczne kwasy karboksylowe (np. salicylowy), dziś gama tych substancji obejmuje różne pochodne

kwasów karboksylowych czy modyfikowane żywice fenolowe i fenolowo-formaldehydowe.

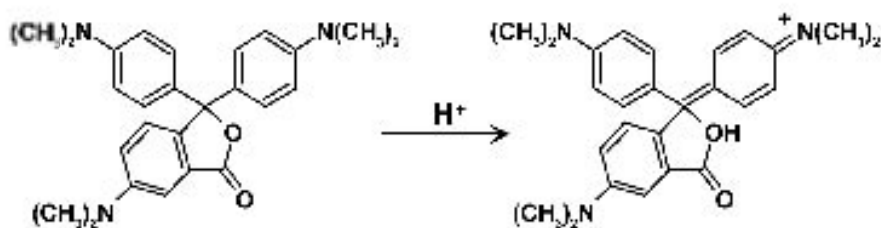
### Toksyczne biuro

Sięgający 15–20% udział różnorodnych chemikaliów i wypełniaczy w papierze samokopiującym jest niewątpliwie jego wadą. W internecie jest więcej stron opisujących zagrożenia zdrowotne związane z papierem samokopiującym niż wyjaśniających mechanizm jego działania. Istotnie, wiele wspomnianych związków chemicznych lub ich prekursorów może być szkodliwych, chociaż zazwyczaj w stężeniach wyższych niż stosowane w papierze samokopiującym. Jednak u osób szczególnie wrażliwych nawet

z roztworem prekursora barwnika, wywoływacze i inne składniki poprawiające wytrzymałość, wodoodporność, odporność na kurczenie się i tłuszczoodporność papieru.

Mikrokapsułki wraz z zawartością mogą stanowić nawet kilkanaście procent jego masy. Powinny mieć średnicę 5–10  $\mu\text{m}$ ; większe niż 20  $\mu\text{m}$  nie dają ostrych kopii, a mniejsze od 2  $\mu\text{m}$  wchodzą w pory w papierze i trudno je pod naciskiem rozzerwać. Nie mogą też przepuszczać zawartości, muszą natomiast pękać pod określonym naciskiem, dawać się łatwo nanosić na papier i wytrzymać obróbkę termiczną, w tym suszenie papieru w temperaturze powyżej 100  $^{\circ}\text{C}$ . Pierwotnie wytwarzano je z żelatyny, dziś używa się polimerów syntetycznych.

Prekursory barwników są związkami chromogennymi, które, donosząc elektrony do kwasowego wywoływacza, przekształcają się w kolorowe barwniki. W ciągu minionego półwiecza do roli tej zaproponowano wiele związków chemicznych. Idealny prekursor barwnika powinien być bezbarwny, dobrze rozpuszczać się w rozpuszczalniku niemieszalnym z wodą, nie utleniać się w powietrzu i po utlenieniu przez



Wywoływanie barwy w reakcji prekursora barwnika – laktonu fioletu krystalicznego (CVL) – z wywoływaczem (donorem protonu  $\text{H}^+$ ). Produktem jest forma barwna – pochodna fioletu krystalicznego.

## CHEMIA KOLORU

Barwę danej substancji określa niepochlaniane przez nią promieniowanie, które po odbiciu trafia do naszych oczu. Związki bezbarwne są białe, ponieważ nie pochłaniają promieniowania widzialnego, ale bardziej energetyczny nadfiolet. W barwnikach przejścia elektronowe zachodzą w układach sprzężonych wiązań wielokrotnych i barwę związku można zmieniać lub wręcz eliminować, przerywając lub skracając układ tych wiązań w cząsteczce.

W fiolecie krystalicznym (CV – *Crystal Violet*) centralny atom węgla tworzy trzy wiązania z sąsiednimi pierścieniami benzenowymi (w hybrydyzacji  $\text{sp}^2$ ) i jest ogniwem pośredniczącym w komunikacji elektronowej między nimi, a elektrony wiązań są zdelokalizowane na całej cząsteczce CV. W efekcie wiązania centralnego atomu węgla nie są pojedyncze, ale stanowią część układu sprzężonych wiązań, w którego obrębie zachodzi absorpcja światła widzialnego. W laktonie fioletu krystalicznego (CVL – *Crystal Violet Lactone*) centralny atom węgla tworzy cztery wiązania pojedyncze, co przerywa sprzężenie poszczególnych części cząsteczki i przesuwają absorpcję do nadfioletu: widmo absorpcji CVL jest sumą widm jego podjednostek strukturalnych.

CVL jest leukobarwnikiem zbudowanym na tetraedrycznym atomie węgla, z którego wychodzą cztery wiązania: dwa wiązania C–C łączące ten atom z grupami dimetyloanilinowymi (w CVL) oraz wiązanie C–C i C–O stanowiące fragment pięcioczłonowego heterocyklicznego pierścienia laktonowego.

Wiązanie C–O odgrywa kluczową rolę w tworzeniu barwy: istnieje w formie bezbarwnej, a po jego dysocjacji pod wpływem czynnika zewnętrznego, centralny atom węgla zmienia hybrydyzację z  $\text{sp}^3$  na  $\text{sp}^2$ , czyli z tetraedrycznego na płaski; powstaje wtedy układ elektronowy obejmujący całą cząsteczkę i staje się ona „barwna”. Aby była barwna trwale, wystarczy zablokować możliwość ponownego powstania wiązania C–O, czyli atom tlenu wysycić atomem wodoru, którego dostarczy wywoływacz znajdujący się na wierzchniej części kartki, na której powstaje kopia.

**Kopiować tekst inaczej** niż przepisując umiemy dopiero od początku XIX wieku. Dokładna data wynalezienia kalki do kopiowania jest nieznana, ciekawe jednak, że najpierw zastosowano ją w urządzeniach mających pomóc w pisaniu niewidomym. Pierwsze udokumentowane użycie „papieru węglowego” datuje się na rok 1806, kiedy to w Anglii przyznano Ralphowi Wedgwoodowi patent na urządzenie do pisania rylcem, który – utrzymywany w przewodnicach z drutu – umożliwiał pisanie osobom niewidzącym, mającym trudności z używaniem pióra i atramentu.

W tym samym czasie Włoch Pellegrino Turri używał kalki pokrytej pyłem węglowym („czarnego papieru”) w maszynie do pisania, którą skonstruował dla swojej ociemniałej w młodości ukochanej hrabiny Caroliny Fantoni, aby mogła pisać (także do niego) listy bez pomocy innych osób. 16 jej listów z lat 1808–1810 stanowi najstarszą zachowaną korespondencję prowadzoną z użyciem maszyny do pisania.

**W systemie kopiowania Wedgwooda** między umieszczaną z góry kartkę cienkiego, przezrystego papieru a kartkę papieru właściwego (oryginał) wkładano wysuszony arkusz papieru uprzednio nasączonego atramentem. Kopia będąca lustrzanym odbiciem tekstu na kartce dolnej powstawała na spodniej stronie wierzchniej, cienkiej kartki, ale można ją było normalnie czytać dzięki niewielkiej grubości papieru. Przyborem do pisania był rylec z twardą końcówką (np. agatową), bowiem powszechnie wówczas używane pióro gęsie nie pozwalało zastosować nacisku niezbędnego do przeniesienia tekstu przez kalkę, a nieścieralne ołówki nie były jeszcze znane. (Stalówka upowszechniła się dopiero w II połowie XIX wieku).

**Około roku 1820** zaczęto używać papieru pokrywanego tuszem tylko z jednej strony i trwałego ołówka do sporządzania oryginału. Kopia powstawała znanym nam dziś sposobem przez przeniesienie barwiącego papier tuszu z kalki na leżący *pod* nią papier w miejscach, gdzie leżący *nad* kalką papier był przyciskany przyborem do pisania. W 1823 roku Amerykanin Cyrus Dakin rozpoczął produkcję kalki w postaci papieru powleczonego zawieszoną sadzą węglową w oleju.

Przez większą część XIX stulecia kalka nie wzbudzała większego zainteresowania. Trzeba pamiętać, że służyła wówczas do powielania pisma ręcznego. Chociaż pierwowzór maszyny do pisania opatentowany przez Anglika Henry’ego Milla już w roku 1714, a patent na pierwszą maszynę do pisania („typograf”) przyznano Williamowi A. Burtowi w USA w 1829 roku, to jednak na komercjalizację tego urządzenia przez firmę Remington trzeba było poczekać do roku 1874. Wprowadzenie maszyn do pisania na rynek przyspieszyło się z udoskonaleniem kalki przez (cukiernika!) Lebbeusa Rogersa, który nie tylko zastąpił kłopotliwy olej nakładanym na gorąco woskiem, ale przede wszystkim dostrzegł w kalce ogromny potencjał. Maszyna do pisania, wytwarzając doskonale oryginały i dobrej jakości kopie, zapewniła kalce kopiującej blisko 100-letnią karierę.

**Zasada produkcji kalki** właściwie nie zmieniła się od czasu udoskonaleń wprowadzonych przez Rogersa i najważniejszym jej składnikiem nadal pozostaje drobnocząsteczkowa (10 nm) sadza, choć używa się też innych pigmentów (np. błękitu żelazowego), wosków, olejów, gliniek lub talku, a także barwników triarylometanowych, takich jak fiolet krystaliczny (znany też jako fiolet gencjanowy i stosowany jako środek antyseptyczny). Sadza i barwniki triarylometanowe były źródłem podstawowej wady kalki kopiującej: brudziła ręce. To właśnie było jednym z czynników napędzających badania nad nową, „bezwęglową” metodą kopiowania dokumentów. W efekcie tych badań amerykańska firma National Cash Register (NCR) w roku 1954 wprowadziła na rynek papier umożliwiający kopiowanie bez tradycyjnej kalki do kopiowania. Eliminacja sadzy pozwoliła nazwać go papierem NCR (*no carbon required*), co miało trwale związać nazwę producenta z wyrobem.

**Dziś kalka kopiująca należy do reliktyw.** Jej typowe zastosowanie zanikło – można ją jeszcze spotkać np. w gabinecie stomatologicznym, gdzie używa się jej do identyfikacji części płomby, które trzeba zeszlifować. Jednak nawet jeśli wyjdzie całkowicie z użycia, pozostawi niezatarty ślad w epoce komunikacji elektronicznej: nazwa „cc” w programach obsługujących pocztę elektroniczną, pochodzi od angielskiego *carbon copy*.

■ śladowe ilości tych substancji mogą wywoływać niepożądane reakcje fizjologiczne lub alergiczne, zwłaszcza w warunkach długiego kontaktu z papierem.

Chociaż dane toksykologiczne są dostępne tylko dla niewielkiej części chemikaliów używanych w papierze samokopiującym, można z pewnością stwierdzić, że np. izocyjaniany stosowane do produkcji mikrokapsulek polimocznikowych mogą rzeczywiście powodować podrażnienie skóry, oczu, dróg oddechowych i przewodu pokarmowego, a także dawać reakcje alergiczne. Długotrwałe narażenie na formaldehyd stosowany do poprawienia właściwości papieru może wywoływać nadwrażliwość prowadzącą do kontaktowego zapalenia skóry, a poza tym jest to substancja prawdopodobnie rakotwórcza. Inne potencjalne źródło problemów zdrowotnych to prekursorzy barwników: wykazano, że lakton fioleto krystalicznego wywołuje alergiczne kontaktowe zapalenie skóry. Także rozpuszczalniki prekursorów barwników, np. alkilobenzeny, nie są całkowicie bezpieczne.

W wielu krajach opracowano nawet zalecenia dotyczące bezpiecznego stosowania papieru samokopiującego. Pomimo jednak zagrożenia jego światowa sprzedaż w latach 70. i 80. dynamicznie rosła. Popytowi sprzyjała koniunktura gospodarcza i rozwój informatyki. W 1994 roku w USA wyprodukowano go blisko 900 tys. ton, a światowe zużycie sięgnęło 2 mln ton. Od tego czasu zaczęło spadać głównie z powodu rosnącej popularności drukarek laserowych, atramentowych i termicznych. Przewiduje się, że do roku 2009 produkcja papieru samokopiującego będzie spadać o 2–3% rocznie, a potem się ustabilizuje. Czy będziemy go używać dłużej niż tradycyjnej kalki, nie wiadomo. Ponieważ jednak elektronice trudno wyeliminować nasze przywiązanie do papieru, papierowe kopie wciąż będą potrzebne, ale może dzięki osiągnięciom chemii i fizyki XXI wieku staną się też bezpieczniejsze dla zdrowia. ■

■ **DR JERZY KARPIUK** jest pracownikiem naukowym Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie.

