

Protokoll zur Übung Microencapsulation of a Dyestuff by Interfacial Polycondensation

im Rahmen des Praktikums

Chemische Technologien organischer Stoffe



Betreuender Assistent
Univ.Ass. Dipl.-Ing. Stefan Baudis

Verfasser des Protokolls: **Daniel Bomze 0726183**

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Aufgabenstellung

Durchschreibpapier, wie es bei vielen Formularen verwendet wird, kann auf zweierlei Arten realisiert werden. Mit Farbstoff (meistens Kohle), der auf die Unterseite des Papiers, von dem aus die Schrift übertragen werden soll aufgebracht ist, oder in Form von Mikropolymerkapseln, welche einen Farbstoff enthalten. Wird Druck mit dem Stift auf das Papier ausgeübt, brechen diese Kapseln auf und der Farbstoff wird an diesen Stellen frei. Dies ermöglicht ein genaues Abbild der Originalschrift auf dem Durchschlag.

In diesem Fall sollen die Polymerkapseln durch eine Grenzflächenpolykondensation hergestellt und durch einen Disperser in ihrer Größe variiert werden. Als Farbstoff kommt die Leukoform des Farbstoffes Kristallviolett zur Anwendung. Dieser ist im Normalzustand farblos und wird erst durch Kontakt mit den sauren Dünnschichtchromatographieplatten zum eigentlichen Farbstoff entwickelt. Die DC-Platten fungieren hierbei als Ersatz für das farbaufnehmende Papier.

1.2 Polykondensation

Bei einer Kondensation reagieren 2 Moleküle unter Abspaltung eines kleineren Moleküles. Sind beide reagierenden Moleküle zumindest difunktionell, das heißt, sie haben zumindest 2 reaktive Gruppen, ist eine Polykondensation möglich. Dabei wächst die Molekülkette immer mehr, bis man ein Polymer erhält. Wichtig dabei ist, dass molare Verhältnisse sehr genau eingehalten werden müssen und das entstehende kleine Molekül (zB. Wasser) bestmöglich aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muss. Numerisch lässt sich das über die Carothers-Gleichung ausdrücken.

1.2.1 Grenzflächenpolykondensation

Bei der Grenzflächenkondensation werden die beiden Edukte der Polykondensation in zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln vorgelegt. Die Reaktanden können daher nur an der Grenzfläche miteinander reagieren. Dadurch ist es nicht so wichtig, dass das molare Verhältnis so exakt eingehalten wird, wie bei einer klassischen Polykondensation.

1.2.2 Reaktion

Bei der hier durchgeführten Reaktion handelt es sich um die Bildung eines Polyamids aus Diethylentriamin und Terephthalsäuredichlorid im Basischen.

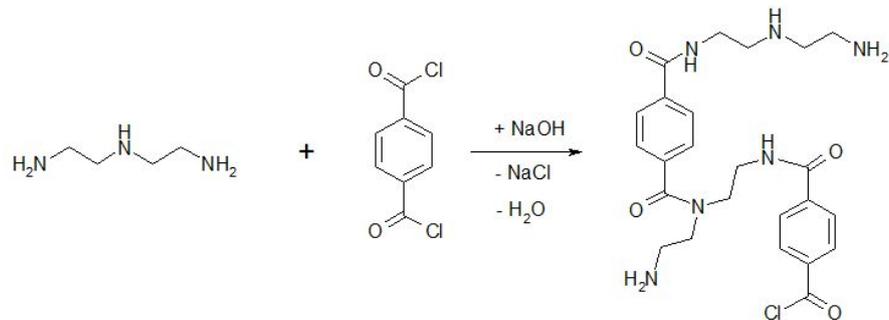


Abbildung 1.1: Reaktionsgleichung der Polyamidbildung an der Grenzfläche

Durch die basische Umgebung wird u.a. verhindert, dass HCl-Gas bei der Reaktion frei wird.

2 Praktischer Teil

2.1 Versuchsdurchführung

2.1.1 Herstellung des Terephthalsäurechlorids

Da aromatische Säurechloride im Allgemeinen schlecht lagerfähig sind, wurde das Terephthalsäurechlorid, das für die Reaktion nötig war, direkt aus der Säure und Thionylchlorid gewonnen. Dazu wurden 2,5 g Terephthalsäure in 10 mL Toluol in einem Einhalskolben vorgelegt. 1 mL Dimethylformamid und rund 70 mL Thionylchlorid wurden, abweichend von der Synthesevorschrift, aber auf Anweisung von Prof. Liska zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 285 Minuten auf Rückfluss erhitzt und anschließend abkühlen gelassen. Dabei wurde darauf geachtet, dass beim Abkühlen eine Stickstoffatmosphäre aufrecht gehalten wurde, um ein Eindringen von Wasserdampf in den Kolben zu verhindern.

Um den Umsatz der Terephthalsäure zum Säurechlorid zu überprüfen, wurden DCs angefertigt. Da das Säurechlorid auf einer polaren DC-Platte nicht sichtbar laufen würde, musste das Säurechlorid erst derivatisiert werden. Dafür wurde eine Probe gezogen und mit Ethanol und Triethylamin erhitzt. Anschließend wurde mit HCl geschüttelt und mit Ethylacetat extrahiert. Ein Teil der EE-Phase wurde auf das DC aufgebracht. Als Laufmittel wurde ein PE:EE-Gemisch im Verhältnis 2:1 mit wenigen Tropfen Essigsäure benutzt.

Die Terephthalsäure blieb dabei als stark polare Spezies am Startfleck zurück. Das veresterte Säurechlorid wurde gut aufgetrennt und erreichte einen Rf-Wert von 0,7. Da bei der Probesubstanz kein Startfleck mehr zu sehen war, ließ dies auf eine vollständige Umsetzung schließen.

Das überschüssige Thionylchlorid und Toluol wurden abdestilliert und der Rückstand anschließend im Kugelrohrföfen am Hochvakuum aufgereinigt. In der Arbeitsvorschrift wurde eine Temperatur von 118 °C bei 2 Torr angegeben. Da jedoch nicht 2 Torr sondern beinahe 0,2 Torr herrschten, war die gewählte Temperatur (117 °C) zu hoch, sodass, wie sich im Nachhinein herausgestellt hatte, ein großer Teil des Produktes in die Kühlfalle der Pumpe gesaugt wurde und nicht im Kolben verblieb. Dies dürfte auch die relativ schlechte Ausbeute von Terephthalsäurechlorid erklären.

Das erhaltene Produkt war gelb gefärbt und wies ein Schmelzintervall von 79-81 °C auf.

2.1.2 Herstellung der Reaktionslösungen

Für die eigentliche Mikroverkapselung mussten vier Lösungen hergestellt werden.

Lösung	Inhalt
1	0,067 g Polyvinylalkohol in 10 mL destilliertem Wasser
2	0,51 g Terephthalsäurechlorid in 2,67 g Dibutylphthalat
3	0,067 g Kristallviolett-Lakton in 0,67 g Dibutylphthalat
4	0,21 g NaOH + 0,2 g Diethylentriamin in 1,33 mL destilliertem Wasser

Tabelle 2.1: Zusammensetzung der vier Reaktionslösungen

Tabelle 2.1 gibt den Inhalt der vier Lösungen an. Zuerst wurde Lösung 1 hergestellt, da der Polyvinylalkohol eine lange Zeit braucht, bis er sich im Wasser aufgelöst hat. Dazu wurde die angegebene Menge an Polyvinylalkohol in 10 mL destilliertem Wasser in einem 20 mL Rollrandfläschen dispergiert und mit einem Magnetrührer im Wasserbad bei 60 °C gerührt.

Lösung zwei wurde hergestellt, indem das Terephthalsäurechlorid fein zermörsert wurde und anschließend bei 80 °C im Wasserbad im Butylphthalat gerührt wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Atmosphäre im Rollrandfläschen stets frei von Luftfeuchtigkeit ist. Dazu wurde ständig mit einem Stickstoffballon und einer Kanüle Stickstoff durch die Reaktionslösung geblasen.

Für die Aminlösung (Lösung vier) wurde zuerst das Natriumhydroxid im dest. Wasser aufgelöst und nach Abkühlen der Lösung das Diethylentriamin zugegeben. Das Kristallviolett-Lakton wurde im Dibutylphthalat für 20 min bei 80 °C (Wasserbad) gerührt.

2.1.3 Herstellung der Mikro kapseln

In ein 5 mL Glaskölbchen wurden 3 mL von Lösung 1 eingebracht und mit dem Disperser¹ bei 8000 RPM für 30 Sekunden gerührt. Anschließend wurden mit zwei unterschiedlichen Spritzen 0,8 mL von Lösung 2 und 0,2 mL von Lösung 3 in ein zweites 5 mL Glaskölbchen gefüllt und darin gemischt. Der Disperser wurde auf die entsprechende Umdrehungszahl eingestellt und die Mischung aus Lösung 2 und 3 wurde tropfenweise in Lösung 1 eingebracht. Nach weiteren 30 Sekunden wurden 0,45 mL der Lösung 4 mit einer Spritze über 30 Sekunden zugegeben und anschließend noch 3 Minuten weiter gerührt. Das Glaskölbchen wurde vom Disperser entfernt und auf den Magnetrührer gestellt, wo es noch für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Diese Prozedur wurde in der gleichen Art noch bei zwei weiteren Drehzahlen des Dispersers durchgeführt.

¹Heidolph DIAX 9000

Lösung	Einstellung	RPM
A	1	8000
B	3	15200
C	6	26000

Tabelle 2.2: Gewählte Drehzahlen des Dispersers

Tabelle 2.2 gibt Auskunft über die gewählten Drehzahlen des Dispersers.

2.1.4 Test der Funktionalität des Mikrokapseln

Nachdem alle Lösungen lang genug gerührt wurden, wurde von jeder Lösung mit einem Pinsel ein Papier bestrichen und anschließend trocken geföhnt. Wenn nun das Papier, welches bei näherer Betrachtung einen leichten Gelbstich aufwies, mit der bestrichenen Seite auf eine DC-Platte gelegt wurde, konnte man mit einem Bleistift indirekt auf die DC-Platte schreiben. Es wurde kein Unterschied bei der Qualität der Schrift zwischen den 3 Umdrehungszahlen festgestellt.

2.1.5 Bestimmung der Kapselgröße

Um die Kapselgröße zu bestimmen, wurde ein skalierter Objektträger mit einem Tropfen der Lösung versehen und unter einem Durchlichtmikroskop betrachtet. Mit Hilfe des eingravierten Skala konnten die Größen der Kapseln geschätzt werden.

2.2 Auswertung

Es zeigte sich, dass die Größe der Kapseln, wie erwartet, in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl variieren.

Lösung	mittlere Kapselgröße [μm]
A	70
B	30
C	7

Tabelle 2.3: Bestimmung der mittleren Kapselgröße

Tabelle 2.3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse der Kapselgröße. Es zeigt sich, dass je höher die Umdrehungszahl ist, desto kleiner die Kapselgröße wird. Es zeigt sich zwischen diesen drei Datensätzen ein exponentieller Zusammenhang. Dieser kann allerdings auch zufällig sein, da es zu wenige Messwerte und eine zu ungenaue Bestimmung der Kapselgrößen ist, um darüber genaue Aussagen zu treffen.

2.3 Ergebnisse & Diskussion

Die Ausbeute an Terephthalsäuredichlorid betrug 2,51 g. Dies entspricht 82% der theoretischen Ausbeute. Die Verluste, die hierbei aufgetreten sind, dürften auf die zu hohe Temperatur bei der Kugelrohrdestillation zurückzuführen sein. Dadurch wurde ein Teil des Produktes erst in der Kühlfalle des Vakuumpumpe ausreichend abgekühlt. Dies wurde aber erst viel zu spät bemerkt. **Der Schmelzpunkt von 79 - 81 °C entspricht relativ gut dem theoretischen Schmelzpunkt² von 81,5 - 83 °C** was auf eine ausreichend hohe Reinheit, trotz der gelben Färbung des Produktes hinweist. Die Mikroverkapselung hat sehr gut funktioniert und hat unterschiedlich große Polymerkapseln in Abhängigkeit von der Disperser-Drehzahl geliefert. Ob der exponentielle Zusammenhang zwischen Rührerdrehzahl und Kapselgröße, wie er sich bei den hier durchgeführten Stichproben gezeigt hat, tatsächlich besteht, kann mangels weiterer Daten nicht festgestellt werden.

Lösung	mittlere Kapselgröße [μm]
A	70
B	30
C	7

Tabelle 2.4: Ergebnis der Bestimmung der Kapselgrößen der Mikroverkapselung

Tabelle 2.4 fasst die bestimmten Kapselgrößen noch einmal zusammen.

²Merck SDB: <http://chemie.uni-lueneburg.de/gefahr/8007/800740.pdf>