

Hochschule Neubrandenburg

University of Applied Sciences

Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmittelwissenschaften

Studiengang Bioprodukt- und Lebensmitteltechnologie

SS 2014

**Synthese und Charakterisierung von Triazin- und
Ureatensiden für die
Mikroverkapselungstechnologie im unteren
Mikrometer- und Submikronbereich**

Masterarbeit

Verfasser: Fabien Schultz

Betreuer: Prof. Dr. Leif-Alexander Garbe

Dr. Frank Börner

Berlin, den 29.09.2014

Abstract

This scientific work focuses on the synthesis and characterization of triazine and urea surfactants, namely *N*²-Mono- and *N*²,*N*²-di-alkyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazines as well as 1-alkyl- and 1,1-dialkyl ureas. The research seeks to examine their application in microencapsulation technology in order to decrease current capsule sizes of melamine resin polycondensates to 0.5-6 µm due to the surface-active properties of the surfactants. Through the two-step nucleophilic substitution of chlorine, the parent substance 2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine was successfully produced from cyanuric chloride and ammonia. Regarding the synthesis of triazine surfactants, 2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine was effectively turned over with a 10% excess of aliphatic primary 1-mono- and secondary 1,1-di-alkyl amines in a one-step substitution reaction (165°C, 18 h) in the presence of potassium carbonate. Urea surfactants were successfully synthesized through reaction of potassium cyanate with 1-mono- and 1,1-di-alkyl amine hydrochlorides (excess 10%) in water (80°C, 30 min). The processes of chemical synthesis were continuously optimized and developed further over the course of this work. Substance characterization involved thorough thermal analysis (TGA/DSC) and NMR spectrometry of synthesized triazine and urea compounds. This resulted in a strong linear dependence of thermal substance stabilities from the carbon chain length of the alkyl groups, caused by van der Waals forces. Solubility was investigated with produced urea derivatives which revealed very low saturation concentrations in water, and also displayed a linear correlation with the alkyl chain length: the bigger the aliphatic remainder, the lower the solubility in water (from 1-octadecyl urea: 0.058 to 1-butyl urea: 2.423 g·kg⁻¹). The low solubility of urea derivatives in water can generally be explained by intermolecular hydrogen bonding between the urea molecules themselves and in consequence, development of strong urea aggregates with high crystallinity. Surprisingly, due to the missing hydrogen atom at the 1-nitrogen atom, 1,1-dioctyl and 1,1-dibutyl urea were distinguished by better miscibility and self-emulsifying properties in water. Additionally, surfactant analyses such as HLB value calculation, emulsion experiments and CMC determination in water (tensiometry) under normal (pH 7, RT) and microencapsulation process conditions (pH 4, 70°C) were conducted. This resulted, especially in the case of long-chained surfactants, in very low CMCs under normal conditions (pH 7, RT) and even as much as a factor of ten lower at elevated temperature (pH 7, 70°C) (e.g. *N*²-hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazine: 0.11 g·kg⁻¹ H₂O at RT and 0.04 g·kg⁻¹ H₂O at 70°C). Urea surfactants were proved to achieve lower CMCs than triazine surfactants, whereas a pH decrease to pH 4 led to weakening of the surface-active properties of both surfactant types due to protonation, making the non-ionic surfactants become partly cationic. Finally, microencapsulation experiments with surfactant application were undertaken using three methods: 1. classical process (ultra-turrax, water-soluble melamine resin, multiple surfactants) 2. classical process (paddle stirrer, organo-soluble melamine resin, 1-hexadecyl urea) 3. production in kneader (organo-soluble melamine resin, dodecyl triamino triazine). The desired decrease in microcapsule diameter failed in the case of the water-soluble melamine resin with the surfactants added to the water phase (1), but succeeded when the surfactants were added to the apolar phase of the organo-soluble melamine resin (2 and 3).

Danksagung

Die vorliegende wissenschaftliche Arbeit wurde im Zuge eines siebenmonatigen Praktikums am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) in Potsdam-Golm verfasst.

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer am Fraunhof IAP, Herrn Dr. Frank Börner, für die Betreuung und Begutachtung der Masterarbeit sowie, vor allem, die stets freundliche und bereichernde Zusammenarbeit im Labor bedanken. Weiter gebührt Frau Monika Jobmann mein Dank für die Betreuung der Mikroverkapselungsthematik. In der Zeit meines Praktikums begegneten Frau Jobmann und Dr. Börner mir stets mit Hilfsbereitschaft, respektvollem und freundlichem Umgang und mit Interesse an meiner wissenschaftlichen Arbeit, wofür ich mich hiermit herzlich bedanke.

Darüber hinaus möchte ich allen Mitarbeitern des Fraunhofer IAP, mit denen ich zusammenarbeiten durfte, dafür danken, dass ich vom ersten Tag an als fester Bestandteil des Wissenschaftsteams behandelt wurde. Durch das sehr gute Arbeitsklima hat es mir immer Spaß gemacht zur Arbeit zu erscheinen, da mir jederzeit Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft entgegengebracht wurden.

Herrn Prof. Dr. Leif-Alexander Garbe danke ich für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit von Seiten der Hochschule Neubrandenburg.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meiner Freundin Inken besonders bedanken, die zu Beginn meines Studiums in mein Leben trat und mich seitdem bei wirklich allem was ich mache und vorhabe mit Ihrer ganzen Liebe unterstützt.

Und schließlich gebührt besonderer Dank meiner Mutter, Doris Schultz, und meinem Vater, Axel Schultz, die mich während meines gesamten Studiums durchgehend mit viel Liebe unterstützt haben. Hätten sie mir nicht die Chance gegeben zu studieren, wäre ich heute nicht wer ich bin und hätte womöglich nie meine Leidenschaft, die angewandten Naturwissenschaften, für mich entdeckt.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

-	negativer Befund/negatives Ergebnis
σ	Oberflächenspannung [$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$]
σ_{CMC}	Oberflächenspannung ab Erreichen der CMC [$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$]
% (w/w)	Masseprozent
®	eingetragene Schutzmarke, engl.: registered trademark
ΔG	Gibbs'sche Enthalpie ($=\Delta H - T \cdot s$)
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔT	Temperaturdifferenz
A	Ausbeute
a	Jahr
Abb.	Abbildung
aw-Wert	Wasseraktivität, engl.: activity of water
B	Bande (DC)
b_p	Siedepunkt, engl.: boiling point
CMC	Mizellbildungskonzentration, engl.: critical micell concentration
EW	Einwaage
d_i	Innendurchmesser
DC	Dünnschichtchromatografie
DMF	Dimethylformamid
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie, engl.: differential scanning calorimetry
h	Stunden
HLB	hydrophilic-lipophilic-balance
L	Liter
M	molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
m	Masse
min	Minuten

MK	Mikrokapseln
m _p	Schmelzpunkt, engl.: melting point
N	Stickstoff
n	Stoffmenge [mol]
n.a.	nicht auswertbar
n.d.	nicht durchgeführt
NMR	Kernspinresonanz, engl.: nuclear magnetic resonance
Nu	nucleophile Reagenzien
O/W	Öl-in-Wasser, engl: oil-in-water
p. a.	für die Analyse, lat.:pro analysi (Reinheitsstufe)
Ph. Eur.	Europäisches Arzneibuch
R	Korrelationskoeffizient
R ²	Determinationskoeffizient
R _f	Retentionsfaktor
rpm	Umdrehungen · Minute ⁻¹ , engl.: revolutions per minute
RT	Raumtemperatur
s	Standardabweichung
S	Schwefel/Schwefelatom
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
STP	Step-Transition-Point
T	Temperatur
T _{Pr}	Temperatur der Probesubstanz
T _{Ref}	Temperatur der Referenzsubstanz
Tab.	Tabelle
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
U	Umdrehungen
W/O	Wasser-in-Öl, engl: water in oil

Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	10
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	14
2.1	Tenside	14
2.1.1	Arten von Tensiden	17
2.1.2	Triazintenside	19
2.1.3	Ureatenside	20
2.2	Aminoharzsysteme	21
2.3	Mikroverkapselung	23
3	MATERIALIEN UND METHODEN	25
3.1	Verzeichnis der verwendeten Materialien und Geräte	25
3.2	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien	28
3.3	Chemische Synthesemethoden	30
3.3.1	Darstellung von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin als späteres Edukt	32
3.3.2	Darstellung der Triazinderivate	33
3.3.3	Darstellung der Ureaderivate	35
3.3.4	Übersicht der synthetisierten Triazin- und Ureaderivate	35
3.4	Reaktionsmechanismus der Melaminvernetzung/Mikroverkapselung	36
3.4.1	Mikrokapselherstellung im Knetter	40
3.4.1.1	Durchführung	40
3.4.2	Mikrokapselherstellung mittels Ultra-Turrax bzw. Balkenrührer	42
3.4.2.1	Durchführung	42
3.4.2.2	Versuchsaufbau	44
3.5	Analytische Methoden	45
3.5.1	Ausbeuteberechnung	45
3.5.2	Methoden der Thermischen Analyse	46

3.5.3	Löslichkeitsuntersuchungen	49
3.5.4	NMR-Spektroskopie	50
3.5.5	Trennung mittels Kugelrohrdestillation und Dünnschichtchromatografie.....	51
3.5.6	Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration	54
3.5.7	Verwendete Methoden der Tensidanalytik	55
3.5.7.1	Tensiometrie	55
3.5.7.2	HLB-Wert-Berechnung	57
3.5.7.3	Emulsionsversuche.....	58
3.5.8	Mikrokapsel-Analytik	59
3.5.8.1	Mikroskopie.....	59
3.5.8.2	Thermische Analyse	59
4	ERGEBNISSE UND INTERPRETATIONEN.....	60
4.1	Resultate der chemischen Synthesen	60
4.1.1	Resultate der Synthese des 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazins	60
4.1.1.1	Durchführung	60
4.1.1.2	Versuchsaufbau.....	65
4.1.1.3	Fließbild.....	66
4.1.1.4	Produktausbeute.....	68
4.1.2	Resultate der Synthese der Mono/Di-Alkyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazine.....	70
4.1.2.1	Durchführung	70
4.1.2.2	Versuchsaufbau.....	72
4.1.2.3	Fließbild.....	73
4.1.2.4	Syntheseausbeuten	73
4.1.3	Resultate der Synthese der 1-Mono- und 1,1-Di-Alkylureaderivate.....	74
4.1.3.1	Durchführung	75
4.1.3.2	Versuchsaufbau.....	76
4.1.3.3	Fließbild.....	77

4.1.3.4	Syntheseausbeuten	78
4.2	Ergebnisse der Produktanalytik	79
4.2.1	Ergebnisse der Kugelrohrdestillation und der Dünnschichtchromatografie	79
4.2.2	Strukturbestimmung der Tenside	83
4.2.3	Ergebnisse der thermischen Analyse der Tenside	85
4.2.4	Löslichkeiten der Ureaderivate	88
4.3	Tensid Auswahl	92
4.4	Auswertung der Tensidanalytik.....	93
4.4.1	Ergebnisse der Oberflächenspannungs- und CMC-Bestimmung	94
4.4.2	HLB-Werte	98
4.4.3	Ermittelte Stabilitäten der Emulsionsversuche	100
4.5	Resultate der Mikrokapselanalytik	104
4.5.1	Teilchengrößenbestimmung mittels Mikroskop	104
4.5.2	Auswertung der thermischen Analyse der Mikrokapseln	108
5	ZUSAMMENFASSUNG	114
6	AUSBLICK	120
6.1	Reinheitserhöhung durch weitere Produktaufbereitung	120
6.2	Weiterführende Tensidanalytik.....	121
6.3	Weiterführende Mikroverkapselungsversuche	121
6.4	Alternative Anwendungspotenziale der Triazin- und Ureaderivate	122
7	LITERATURVERZEICHNIS	123
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	131
9	TABELLENVERZEICHNIS	135
10	ANLAGENVERZEICHNIS.....	136

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Möglichkeit Dinge zu kreieren, die mit bloßem Auge nicht erkennbar klein sind, war schon immer eine Quelle der Faszination für Forscher und Ingenieure weltweit. Viele Menschen assoziieren mit Mikro- oder Nanotechnologie topmoderne Computerprozessoren und Rasterkraft-Mikroskope, jedoch nur die Wenigsten kennen die Einsatzgebiete von Mikro- oder Nanokapselprodukten, die uns im täglichen Leben oftmals begegnen.

Die Mikro- bzw. Nanoverkapselung von aktiven Substanzen durch Polymere im Mikro- bis Nanometerbereich wurde in der Vergangenheit durch Forschungsaktivitäten bemerkenswert weiterentwickelt. Heute gibt es zahlreiche Techniken zur Herstellung von Kapseln in unterschiedlichen Größen und mit verschiedensten Materialeigenschaften. Diese Möglichkeiten resultieren in vielen alten und neuen Anwendungsgebieten von Mikrokapseln wie z.B. im kohlenstofffreien Drucken, bei selbstheilenden Lacksystemen, Flüssigkristallen, Insektiziden, Klebstoffen, Kosmetikbestandteilen, Lebensmittelzusatzstoffen oder Medikamenten mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung. Hierbei soll es oftmals zu einer Freisetzung der verkapselten Substanz zu einem bestimmten Zeitpunkt (z.B. mechanische Beschädigung) oder unter bestimmten veränderten Bedingungen (Temperatur, pH-Wert) kommen (Sawada et al., 2003; Samadzadeh et al., 2010; Wu et al., 2008; Lamprecht und Bodmeier, 2012). Abb. 1 zeigt exemplarisch am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (Fraunhofer IAP) in Potsdam entwickelte Mikrokapseln aus Polylactid als Kapselwandmaterial.

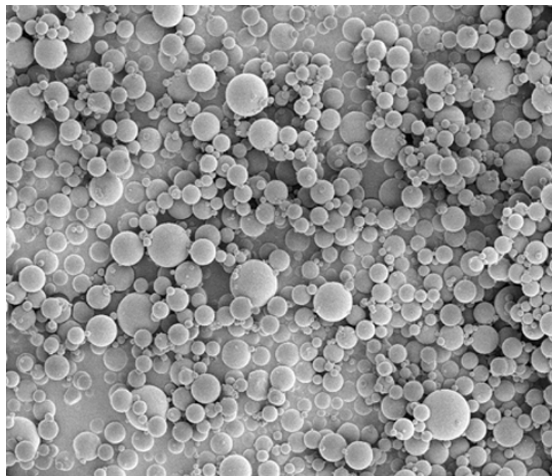


Abbildung 1: Mikrokapseln aus Polylactid (Foto: Fraunhofer IAP, 2014)

Das Kapselwandmaterial, welches den Kapselkern (meist aktive Komponente) umschließt, besteht meist aus natürlichen oder synthetischen Polymeren wie z.B. Ethylcellulose, Gelantine,

Polyactiden, Polyglycoliden oder Aminoharzen (Lamprecht und Bodmeier, 2012; Jyothi, 2010). Die Größe der Mikrokapseln ist ein wichtiges Kriterium für alle Anwendungsgebiete der Mikrokapseln. In der Mikroverkapselungstechnologie dürfen die hergestellten Kapseln nicht zu groß sein, da sie sonst beispielsweise die Oberflächeneigenschaften von (selbstheilenden) Lacken (Schlussbericht zur MPG-FhG-Kooperation, 2014) oder die Verteilung der Kapseln negativ beeinflussen. Sollten sie jedoch zu klein sein, d.h. im Nanometerbereich, hätten die Kapseln zu wenig Masse, denn z.B. im Falle von 200 nm großen Kapseln läge das Verhältnis von Kapselwand zur verkapselten aktiven Komponente bei 30:70-40:60. Dieses wäre ungünstig, denn es sollte ungefähr bei 10:90 bis 20:80 (w/w) liegen, da es zwei wesentliche Probleme in diesem Kapselgrößenbereich gibt:

1. Die mechanische Öffnung der Kapseln wird immer schwieriger bis hin zu undurchführbar. Der Stand der Technik in der Mikroverkapselungstechnologie ist jedoch in der Regel die mechanische Kapselschädigung. Sollten kleinere Kapselgrößen benötigt werden, müsste auch das Triggersystem verändert werden (z.B. Öffnung über pH-Wert).
2. Der Kapselkernmaterialanteil wird immer niedriger (Jobmann, 2014).

Beides ist nicht optimal und aus diesem Grunde wären Mikrokapseln im unterem Mikrometer- bzw. Submikronbereich (0,5-6 μm) am besten geeignet. Sie stellen einen guten Kompromiss zwischen Bereitstellung ausreichender Mengen an verkapselter Komponente und negativer Beeinflussung der Schutzeigenschaften dar. Im Falle der Verkapselung von unpolaren aktiven Komponenten mit Aminoharzen, genauer Melamin-Formaldehyd-Harzen, ist der Stand der Forschung am Fraunhofer IAP jedoch der, dass die über die säurekatalysierten Grenzflächenpolykondensation der Melaminharz-Prepolymere erreichten Kapselgrößen einen Größenbereich von unter 7 μm nicht unterschreiten. Folglich müssen im Zuge zukünftiger Forschungsvorhaben Wege gefunden werden, um die geforderte Kapselgröße von 0,5-6 μm zu erreichen.

Ein möglicher Lösungsansatz basiert auf der Hinzugabe von strukturähnlichen Tensiden, die von den Melaminharzen bei der Kapselwandbildung mit in die Netzwerkpolymere eingebaut werden und theoretisch aus der Phasengrenzfläche (polar/unpolar) heraus agierend durch grenzflächenaktive Eigenschaften für eine Stabilisierung kleiner Partikel sorgen und eine Partikelagglomeration verhindern. Somit könnten unter Umständen kleinere Mikrokapsel-

durchmesser erreicht werden, die im optimalen Bereich von 0,5-6 μm lägen. Tenside sind Moleküle, die aus meistens einer hydrophilen, polaren Kopfgruppe und einem hydrophoben, unpolaren Kohlenwasserstoffrest bestehen (Eibler, 1998; Umbach, 2004). Aufgrund ihrer Amphiphilität haben Tenside grenzflächenaktive Eigenschaften, welche zur Kapselminimierung genutzt werden sollen. Es ist wissenschaftlich belegt, dass nichtionische Tenside, d. h. Tenside ohne Ladung bzw. dissoziierbare Gruppen (Hayes et al., 2009), unter bestimmten Umständen tiefgreifende Effekte auf die Kolloidstabilität und –größe von partikulären Dispersionen haben können. Das Phänomen, welchem diese Effekte zugrunde liegen, wurde von Ottewill bereits 1967 ausführlich beschrieben (Ottewill, 1967). Ottewills vielzitierte Publikation war der Grundstein für viele darauffolgende Entwicklungen auf diesem Gebiet (Schick, 1987). Das Prinzip der Idee des Einbaus der Tenside in die Mikrokapselwand und im Allgemeinen des gezielten Einsatzes von Tensiden in der Mikroverkapselung ist hingegen neuartiger Natur. Es wird in Abb. 2 dargestellt.

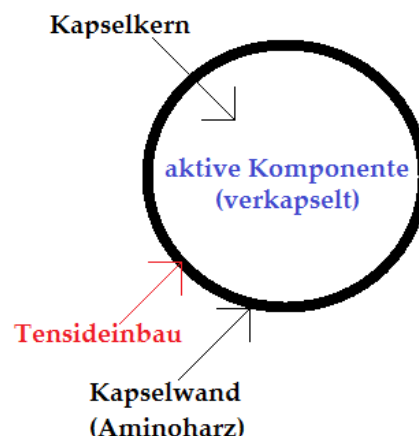


Abbildung 2: Prinzip des Einbaus von Tensiden in die Kapselwand

Als strukturähnliche Verbindungen der Aminoharzmonomere (Melamin) böten sich Triazin- oder Ureaderivate an. Bei Melamin (auch: 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) handelt es sich demnach um ein cyclisches Amidin (dreifach), welches in verschiedenen tautomeren Formen vorliegt (Amino-Imino-Struktur). Um Urea oder einem 1,3,5-Triazinring tensidische (grenzflächenaktive) Eigenschaften zu verleihen, müssten über chemische Synthesen ein hydrophober, unpolarer Molekülteil oder mehrere solcher Molekülteile an die polare Kopfgruppe kovalent gebunden werden. Zu Beginn der Arbeiten wurde aus diesem Grunde geplant, N^2 -Alkyl- und N^2,N^2 -Dialkyl-2,4,6-1,3,5-triazin-Derivate sowie 1-Alkyl- oder 1,1-Dialkylurea-Derivate über chemische

Darstellung zu synthetisieren. Die voraussichtlichen Strukturformeln dieser Tensidverbindungen sind in Abb. 3 aufgeführt.

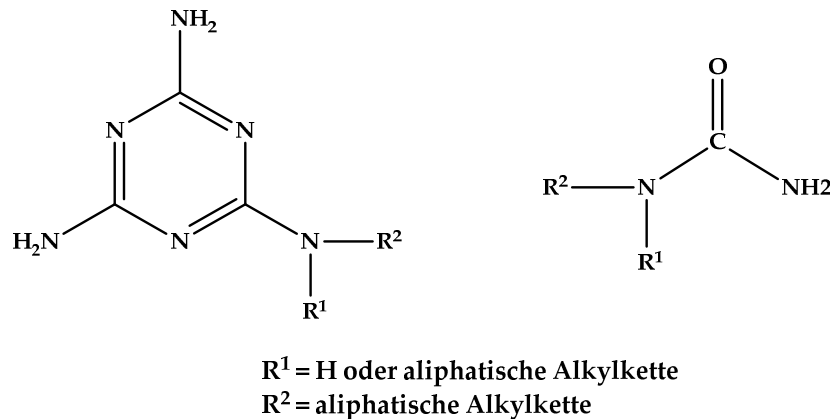


Abbildung 3: Strukturformeln der zu entwickelnden Triazintenside (links) und Ureatenside (rechts)

Hierbei sollen unterschiedliche grenzflächenaktive Substanzeigenschaften durch Variation der Kohlenstoffkettenlänge des Alkylreste oder der Alkylreste erzeugt werden, deren Einfluss auf die Mikrokapselgröße daraufhin in Mikroverkapselungsversuchen getestet werden könnte. Es handelt sich bei den Tensidverbindungen um neuartige Tenside, die zum großen Teil noch nicht in der Literatur dokumentiert wurden. Sie sollen im Zuge der Arbeiten ausführlich durch thermische Analysemethoden (TGA/DSC), Löslichkeitsuntersuchungen in Wasser und Tensidanalytik (HLB-Wert-Berechnung, Testung der Emulgatoreigenschaften, Oberflächenspannungs- und Kritische Mizellbildungskonzentrations-Bestimmung durch Tensiometrie) charakterisiert werden.

Die Zielsetzung lautete demnach:

1. Synthese von neuartigen Triazintensiden
2. Synthese von neuartigen Ureatensiden
3. Charakterisierung der synthetisierten Tensidverbindungen
4. Herstellung von Mikrokapseln unter Tensideinsatz sowie Mikrokapsel-Analytik mit dem Ziel der Partikelgrößenverkleinerung auf 0,5-6 μm (unterer Mikrometer- bzw. Submikronbereich)

2 Theoretische Grundlagen

Die folgenden Ausführungen stellen die Definition, die Eigenschaften, die Arten und die Anwendungsgebiete klassischer Tenside dar. Daran anschließend werden die Besonderheiten und bisherigen Forschungsunternehmungen in Bezug auf Triazin- und Ureatenside beschrieben, die eine bislang wenig untersuchte Art der Tenside darstellen. Letztendlich werden theoretische Grundlagen zur Aminoharz- und Mikroverkapselungstechnologie sowie zu deren industriellen Anwendungsgebieten vermittelt.

2.1 Tenside

Polare Substanzen lösen sich aufgrund der Ähnlichkeit der Wechselwirkungen eher in polaren Lösungsmitteln und unpolare Substanzen eher in unpolaren Lösungsmitteln. Das wichtigste polare Lösungsmittel ist Wasser. Aus diesem Grunde werden polare Substanzen auch als hydrophil und unpolare Substanzen als hydrophob bzw. lipophil bezeichnet. Tenside sind im Allgemeinen amphiphile Moleküle, denn sie besitzen immer einen hydrophilen (polaren) und einen hydrophoben (unpolaren) Molekülteil. Bei dem hydrophoben Molekülteil handelt es sich in der Regel um einen langen Alkylrest (Kohlenwasserstoffkette). Der hydrophile Molekülteil ist je nach Art des Tensids mit einer ionischen Bindung ausgestattet oder enthält polare, kovalente Bindungen (Eibler, 1998; Umbach, 2004).

Tenside stabilisieren im Allgemeinen die Bildung von Dispersionen und können darüber hinaus als Lösungsvermittler agieren. Zur Stabilisation und somit zur Verhinderung des Brechens von flüssigen Mehrphasensystemen (Emulsionen) werden Tenside als sogenannte Emulgatoren eingesetzt. Nach der Regel von Bancroft sind die Eigenschaften des Emulgators entscheidend, ob sich eine O/W-Emulsion oder eine W/O-Emulsion ausbildet (Umbach, 2004). Eine weitere, damit zusammenhängende Eigenschaft der Tenside ist die Erniedrigung der Oberflächen- sowie Grenzflächenspannung, weshalb sie als grenzflächenaktive Substanzen bezeichnet werden (Römpp, 2014).

Innerhalb einer Flüssigkeit bzw. innerhalb einer Emulsion treten Kräfte auf, welche zwischen den einzelnen Phasen (disperse Phase/kontinuierliche Phase sowie zur atmosphärischen Luft) wirken. Diese Kräfte werden Grenzflächenspannung und Oberflächenspannung genannt. Die Grenzflächenspannung ist die Spannung an der Grenzfläche zweier Phasen. Sie besitzt die

Einheit mN/m. Die Oberflächenspannung bezeichnet die Spannung an der Grenzfläche z.B. einer Emulsion mit der Luft. Sie ist eine Art der Grenzflächenspannung. Da Tenside die Eigenschaft haben, grenzflächenaktive Substanzen zu sein, verändern (meist verringern) sie die Grenzflächenspannung. Eine Tensidlösung erreicht den Zustand geringster freier Energie, indem sich die Tensidmoleküle einem immer gleichen Prinzip folgend an einer Grenzfläche und zueinander anordnen. Ein Tensid, das in Wasser löslich ist, hält sich in Wasser bevorzugt an der Oberfläche auf und setzt somit die Oberflächenspannung herab. Je mehr Tensidmoleküle an der Oberfläche Platz gefunden haben, desto mehr wird die Oberflächenspannung vermindert. Wenn die Kapazitätsgrenze der Oberfläche erreicht ist, lagern sich die Tensidmoleküle im Inneren des Wassers zu Mizellen zusammen (Eibler, 1998; Mehling et al., 2010; Tsujii, 1998). Dieses bedeutet, dass sie ihre hydrophoben, unpolaren Alkylketten vom Wasser abschirmen. Abb. 4 zeigt die Phänomene des Bestrebens von Tensidmolekülen: die Adsorption bzw. Aufkonzentrierung an Grenzflächen und die Ausbildung von Selbstaggregaten kolloidalen Dimension (Mizellen). Auch flüssigkristalline Strukturen wie z.B. lamillare L_α -Phasen können bei manchen Tensiden und Tensidumgebungen auftreten (Eibler, 1998).

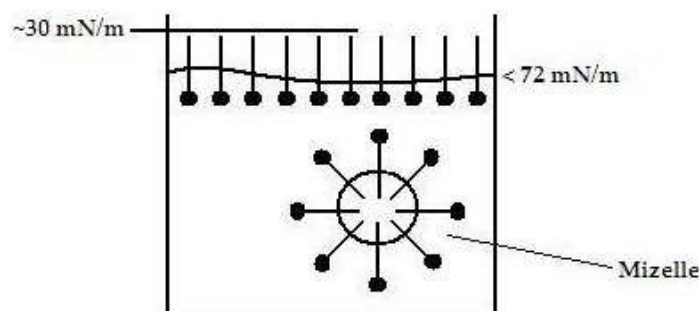


Abbildung 4: Verhalten von Tensiden in Wasser

Ein gängiges Beispiel für Mizellbildung ist Schaum, welcher luftgefüllte Mizellen darstellt. Die Konzentration, bei welcher es zur Mizellbildung kommt, wird Critical Micelle Concentration (kurz: CMC) bzw. kritische Mizellbildungskonzentration genannt. Die Oberflächenspannung hat bei Erreichen der CMC ihr Minimum erreicht und nimmt nicht mehr weiter ab. Die CMC ist ein wichtiges Maß für die Leistungsfähigkeit eines Tensids, denn zum Herstellen von Emulsionen muss die CMC immer erreicht werden. Hierbei ist die Tensidwirkung nicht massenabhängig, sondern konzentrationsabhängig (Tsujii, 1998; Mehling et al., 2010). Somit ist die Bestimmung der CMC eine wichtige Methode zur Charakterisierung von Tensiden (siehe Kapitel 3.5.7.1).

Abb. 5 zeigt in einem Diagramm wie die Oberflächenspannung bis zum Erreichen der CMC abnimmt und danach konstant bleibt.

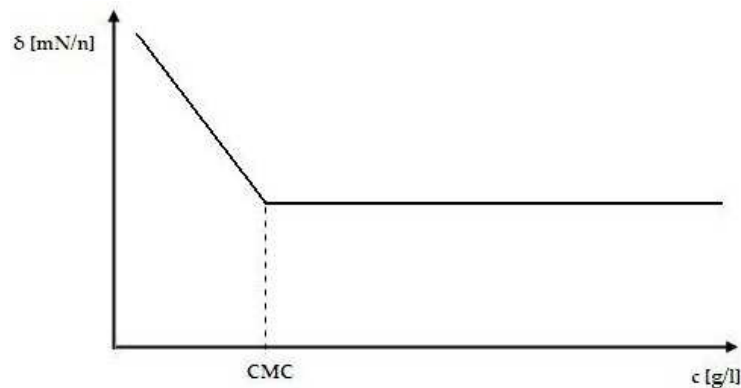


Abbildung 5: Prinzip der Kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC)

Die Wirkung eines Tensids bei der Mikroverkapselung basiert zum einen auf seiner amphiphilen Struktur, wobei die Eigenschaften des Tensids durch das Verhältnis der hydrophoben Alkylkette und der hydrophilen (Kopf-)Gruppe bestimmt werden. Je länger die Alkylkette ist, desto schlechter ist folglich die Löslichkeit in Wasser und desto kleiner ist die CMC. Ist aufgrund der Länge der Kohlenwasserstoffkette des Tensids keine Wasserlöslichkeit mehr gegeben, kann das Tensid jedoch noch ein guter W/O-Emulgator sein (Umbach, 2004; Tsujii, 1998). Zum anderen basiert die triazin- bzw. ureatensidspezifische Tensidwirkung bei der Mikroverkapselung auf der ähnlichen Struktur in punkto funktioneller Gruppen zur Mikrokapselwand (siehe Kapitel 2.2-2.3 und 3.4), welches als Bestandteil der Forschung einen Einbau in die Kapselwand im Zuge der Vernetzungsreaktion der Netzwerkpolymere ermöglichen soll.

Im Falle des Einsatzes von Tensiden als Emulgator erleichtern sie die Bildung einer Emulsion und stabilisieren die Emulsion durch die erwähnte Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen den Phasen. Es bilden sich Grenzflächenfilme (Tsujii, 1998). Somit wird innerhalb der Emulsion zwischen den Phasen eine große und stabile Oberfläche erreicht, welches im Zuge einer Vernetzungsreaktion bei einer Mikroverkapselung auch erwünscht ist (siehe Kapitel 2.2 und 2.3). Durch diesen Effekt wird der Koaleszenz (irreversibles Zusammenfließen) der fein verteilten Tröpfchen entgegengewirkt und es sollte theoretisch möglich sein Mikrokapseln mit kleineren Partikeldurchmessern im unterem Mikrometer- bzw. Submikronbereich herzustellen.

2.1.1 Arten von Tensiden

Tenside werden nach der Ladung in Tensidklassen eingeteilt:

Anionische Tenside

Anionische Tenside besitzen eine negativ geladene funktionelle Gruppe. Sie werden z.B. in Wasch- und Reinigungsmitteln, Shampoos und Zahnpasten eingesetzt. Anionische Tenside sind beispielsweise auch die klassischen Seifen, welche chemisch als Alkalisalze einer starken Lauge (Natron-/Kalilauge) mit einer schwachen Säure (Fettsäure) beschrieben werden. Sie sind weltweit gesehen die wichtigsten Tenside. Weitere anionische Tenside sind unter anderem Alkylbenzolsulfonate (LABS), Fettalkoholsulfate (FAS), Fettalkoholethersulfate (FAES), Alkansulfonate und Estersulfonate (Umbach, 2004; van Oss, 2008; Brown et al., 2009).

Abb. 6 zeigt eines der meist eingesetzten Tenside: Natriumdodecylsulfat (Natriumlaurylsulfat). Natriumdodecylsulfat ist der Monoester der Schwefelsäure mit langkettiger (C_{12} -)Alkylgruppe (Laurinsäure) und einem modifizierten Sulfatanion mit einem Natriumkation.

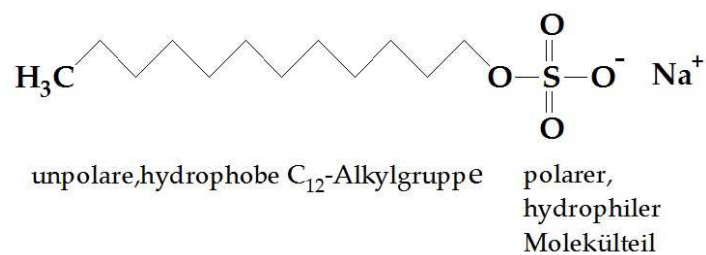


Abbildung 6: Strukturformel von Natriumdodecylsulfat ($C_{12}H_{25}NaO_4S$)

Kationische Tenside

Kationische Tenside haben eine positiv geladene funktionelle Gruppe. Sie sind in der Regel quartäre Ammoniumverbindungen oder Salze langkettiger primärer Amine und werden z.B. als Weichmacher im Waschmittelsektor oder als Trocknungsbeschleuniger in Autowaschstraßen eingesetzt. Oft in Haarspülungen eingesetzt, sind sie für Volumeneffekte aufgrund der gegenseitigen Abstoßung positiv geladener kationischer Molekülteile auf den Haaren verantwortlich. Abb. 8 zeigt den Wäscheweichmacher Distearyltrimethylammoniumchlorid (DSDMAC), welcher zwei hydrophobe C_{18} -Gruppen besitzt. Distearyltrimethylammoniumchlorid ist aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar (van Voss, 2008; Hayes et al., 2009; Umbach, 2004).

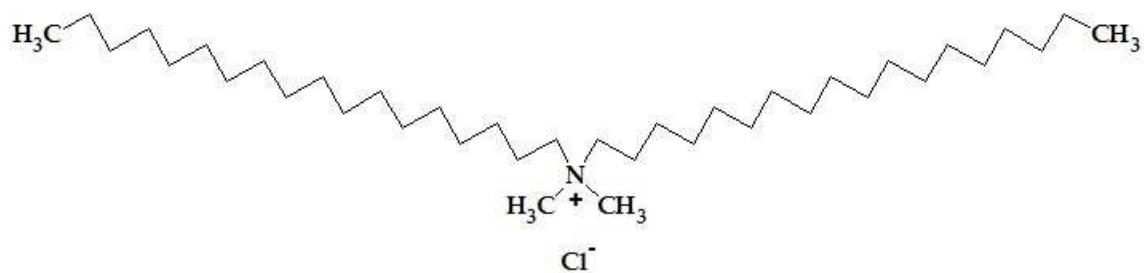


Abbildung 7: Strukturformel von Distearyltrimethylammoniumchlorid ($\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{NCl}$)

Amphotere Tenside

Als amphotere (zwitterionische) Tenside werden Tenside bezeichnet, welche sowohl eine positiv geladene wie auch eine negativ geladene funktionelle Gruppe besitzen. Sie zeichnen sich in ihrem Aufbau wie alle Tenside ebenfalls durch einen unpolaren und einen polaren Molekülteil aus. Als polarer Teil dient meist eine Carboxyl-Gruppe (R-COO^-) zusammen mit einer quartären Ammonium-Gruppe (R_4N^+). Der unpolare Teil stellt meist eine Alkylgruppe dar. Sofern für die Anwendung am menschlichen Körper bestimmt, zeichnen sich diese Tenside durch eine erhöhte Haut- und Schleimhautverträglichkeit aus. Abb. 8 zeigt die Strukturformel des z.B. in Gesichtswaschgele oft eingesetzten amphoteren Tensids Cocamidopropylbetain. In Kokosöl/-fett können Fettsäuremuster von C_8 - C_{18} vorkommen, wobei ein hoher Gehalt an mittelkettigen Fettsäuren (C_{10} - C_{14}) vorliegt (Römpp, 2014; Hayes et al., 2009).

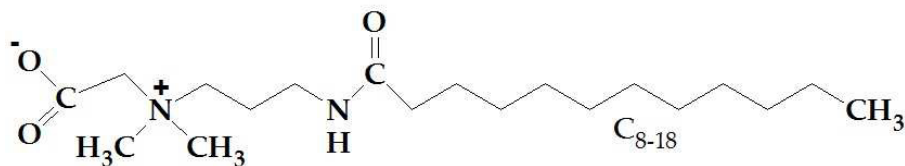


Abbildung 8: Strukturformel von Cocamidopropylbetain

Nichtionische Tenside

Nichtionische Tenside besitzen keine Ladung bzw. keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen (Hayes et al., 2009). Sie bestehen zumindest in der Kosmetik-, Wasch- und Reinigungsmittelindustrie meist aus einem (Fett-)Alkohol als unpolarem Teil in Verbindung mit Hydroxy-Gruppen oder Ethergruppen wie z.B. Monosacchariden oder Polyethylenglykol. Beispiele für nichtionische Tenside sind Alkylpolyglukoside (in Waschgele), Fettalkoholethoxylate (in Wasch- und Reinigungsmitteln), Alkylphenolpolyglykolether (in Waschmitteln, als Cremeemulgatoren) oder Fettalkoholpolyethylenglykolpolypropylenglykol-

ether (schaumarmes Tensid). Abb. 9 zeigt Decylglukoside, ein nichtionisches Zuckertensid, welches vollständig biologisch abbaubar und vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen (Zucker, Fettalkohol) herstellbar ist (Hayes et al., 2009).

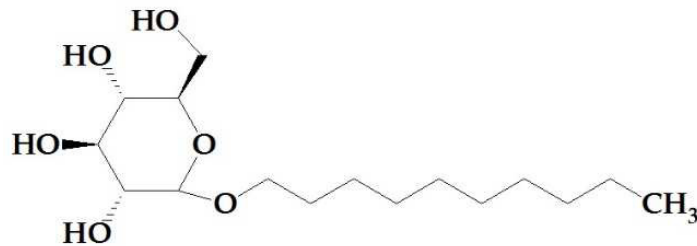


Abbildung 9: Strukturformel von Decylglukosiden ($C_{16}H_{32}O_6$)

2.1.2 Triazintenside

Wie schon in Einleitung beschrieben (Kapitel 1) haben die im Zuge dieser Arbeit zu synthetisierenden Triazintenside die Struktur eines polaren 1,3,5-Triazinringes, welcher trisubstituiert ist (2,4,6-triamino-) sowie als hydrophoben Teil des Tensids eine oder zwei Alkylreste am, an das 2-Kohlenstoffatom gebundenene, Stickstoffatom trägt. Dieses ist in Abb. 10 als Strukturformel von N^2 -Octadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazine dargestellt, wobei R in diesem Fall für ein H-Atom steht, jedoch auch einen hydrophoben, aliphatischen Alkylrest annehmen könnte.

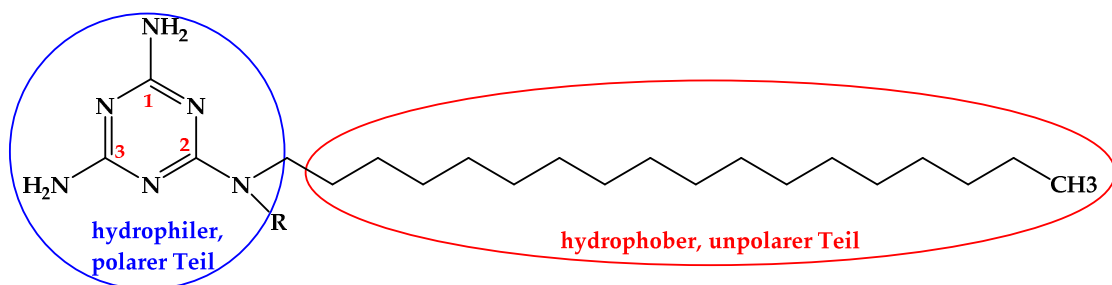


Abbildung 10: Strukturformel und Darstellung der Amphiphilität eines Triazintensids

Die Zeichnung stellt die Bipolarität bzw. Amphiphilität der Triazintenside mit hydrophiler, polarer Kopfgruppe und hydrophobem, unpolarem Molekülteil veranschaulicht dar. Bei den herzustellenden N^2 -Monoalkyl- und N^2,N^2 -Dialkyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazinen handelt es sich demnach um Substanzen der Tensidklasse nichtionischer Tenside. Triazintenside sind bislang sehr selten untersucht worden, denn sie zählen nicht zu den klassischen Tensiden, welche als waschaktive Substanzen oder Emulgatoren in der Industrie eingesetzt werden.

In der Literatur ist bisher nur eine Ausnutzung der tensidischen Eigenschaften von Triazintensiden im Zuge anderer Forschungsvorhaben ersichtlich. Darüber hinaus haben Triazinderivate als Forschungssubstanz andere, komplexere Strukturen als das in Abb. 10 gezeigte Triazintensid. Die im Zuge dieser Arbeit zu synthetisierenden Triazinderivate sind bislang zum größten Teil in der Literatur undokumentiert. Vollhardt et al. (2005), Kimizuka (1994) und Koyano et al. (1997) beschäftigten sich mit N^2, N^4 -dialkylierten 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazinen und deren tensidischen Eigenschaften zur Monolayer-Bildung. Eine Veröffentlichung von Kriele (1972) beschrieb anion-aktive s-Triazinverbindungen, die Biozid-Dispersionen durch ihre tensidischen Eigenschaften stabilisieren.

Die Literaturrecherche ergab weitere, bisher auf dem Gebiet der Triazinderivate durchgeführte, Arbeiten mit verschiedensten Applikationsformen, wobei das Anwendungspotenzial meist nicht in der Ausnutzung der tensidischen Eigenschaften, sondern in der Anwendung als Wirkstoff durch andere, komplexere Strukturen lag:

- Europäosche Patente EP0990509 A1, 1997; EP0073974 A2, 1983: Einsatz als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren
- Afonso et al., 2006: Verweise auf tumorbekämpfende Triazinderivate
- Borkovec und DeMilo, 1967: Einsatz als Insektizid
- Patent WO2009028891 A2, 2009: Einsatz als pharmazeutischer Wirkstoff zur Behandlung von Diabetes und Krebs

2.1.3 Ureatenside

Urea (auch Harnstoff, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ist das Ausscheidungsprodukt des Stickstoff-Stoffwechsels bei Säuretieren. Der Mensch scheidet täglich ca. 30 g über den Urin aus (Reece et al., 2011). Harnstoff wird wegen seines hohen Stickstoffgehaltes in der Industrie damals (Lemkowitz et al., 1972) wie heute (Visser, 2009) hauptsächlich als Düngemittel eingesetzt. Die Ureatenside (auch Harnstofftenside genannt), die als Bestandteil des vorliegenden Forschungsvorhabens hergestellt werden sollen, sind 1-alkylierte Harnstoffderivate. Wie am Beispiel 1-Dodecylurea (R: H) in Abb. 11 ersichtlich, handelt es sich bei den Ureatensiden wie auch schon bei den Triazintensiden um nichtionische Tenside. Neben der Variation der Alkylkettenlänge kann R im Zuge der Synthesen auch einen weiteren aliphatischen Alkylrest annehmen.

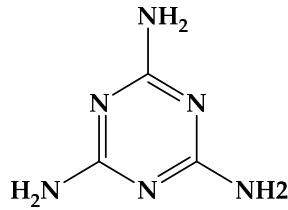


Abbildung 12: Strukturformel von Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin)

Aufgrund dieser Netzwerkstrukturen nach der Aushärtung gehören Aminoharze zu den Duromeren (Römpf, 2014). Laut Römpf (2014) sind Duromere „Kunststoffe, die durch irreversible und engmaschige Vernetzung über kovalente Bindungen aus Oligomeren (technisch: Prepolymeren), seltener aus Monomeren oder Polymeren entstehen“. Duromere im ausgehärteten Zustand verhalten sich bei höheren Temperaturen bei sehr begrenzter Deformierbarkeit elastisch und können nicht viskos fließen. Bei niedrigen Temperaturen verhalten sie sich stahlelastisch. Mit dem Begriff „Duomer“ oder auch „Duroplast“ sind im Falle der Aminoharze jedoch sowohl die oligomeren Rohstoffe vor der Vernetzung bzw. Aushärtung (Reaktionsaminoharze) als auch die ausgehärteten Harze gemeint (Römpf, 2014).

Für die chemische Industrie sind Aminoharze somit meistens als unausgehärtete, oligomere Prekondensate erhältlich. Es existieren heute sehr viele Patentschriften zur Herstellung und Anwendung von oligomeren veretherten Aminoharz-Kondensaten (Daehre, 1982). Die typische Applikationsform von Aminoharzsystemen ist nicht die Mikroverkapselung, denn die heutigen Hauptanwendungsgebiete für Aminoharze sind andere wie nachfolgend aufgeführt:

- Spanplattenleime bzw. Pressmassen in der Holzindustrie
- Lackharze und Klebstoffe
- Dekorative Schichtpressstoffe
- Textil- und Papierhilfsmittel
- Schaumstoffe z.B. zur Isolierung
- Harze für die Bauindustrie wie z.B. Bergbau (Nastke, 1982; Günther, 1984; Römpf, 2014).

Die größte technische Anwendung erlangten bislang die Harnstoff- und die Melaminharze (Römpf, 2014). Melamin-Harze werden in der Praxis oftmals den Harnstoff-Harzen aufgrund der höheren Hydrolysebeständigkeit und den Phenol-Harzen wegen der besseren Kratzfestigkeit und der helleren Farbe vorgezogen (Unvericht, 1994). Hierbei dienen die Aminoharzsysteme meist als Bindemittel.

In letzter Zeit werden mit Formaldehyd veretherte Aminoharze sehr kritisch betrachtet, denn die Ausdunstungen durch Formaldehyd-Abspaltung sollen, sofern die Grenzwerte für die Innenraumbelastung mit Formaldehyd überschritten werden, eine humankarzinogene Wirkung bei anhaltender Exposition haben (Viegas et al., 2010; Hauptmann et al., 2003; Zhang et al., 2010; Schmidt-Ott, 1990). Aus diesem Grunde ist es Bestandteil zukünftiger Forschungsvorhaben des Fraunhofer IAP formaldehydfreie Aminoharze als gesundheitlich unbedenkliche Alternative zu entwickeln.

2.3 Mikroverkapselung

Die Mikroverkapselungstechnologie befasst sich mit dem Prozess der Verkapselung von mikroskopisch kleinen Feststoffpartikeln, Flüssigkeitströpfchen oder Gasen in einer inerten Schale bzw. Kapselwand, welche die Komponente im Kapselkern von der äußeren Umgebung isoliert und schützt (Jyothi et al., 2010). Jobmann (2011) definiert die Mikroverkapselung „als Umhüllung von festen, flüssigen oder gasförmigen feinteiligen Materialien mit einer dünnen Wand, bestehend aus einem Polymer natürlichen oder synthetischen Ursprungs“. Die von 1-999 µm großen Produkte dieser Technologie werden folglich Mikrokapseln genannt. Produkte mit einem Partikeldurchmesser von kleiner als 1 µm werden als Nanokapseln und von größer als 1000 µm als Makrokapseln bezeichnet (Jyothi et al., 2012; Benita, 1996). Mikrokapseln sind oftmals Zwei-Komponenten-Systeme, welche aus dem Kernmaterial (in der Regel eine zu verkapselnde aktive Substanz) und dem Kapsel- bzw. Schalenmaterial (meist organische, in besonderen Fällen auch anorganische, Materialien) aufgebaut sind. Als Kernmaterial kommen verschiedenste Substanzen wie z.B. pharmazeutische Wirkstoffe, Proteine, Pigmente, Farbstoffe, Pestizide, Katalysatoren, Lebensmittel, flüchtige Öle oder Monomere zum Einsatz. Das Kapselmaterial wird meist unter Berücksichtigung der geplanten Applikationsform ausgewählt und besteht beispielsweise aus natürlichen/semi-natürlichen Polymeren wie Ethylcellulose, Hydrocylpropylmethylcellulose, Natriumalginat, Chitosan, Carrageen und Gelantine oder aus synthetischen Polymeren wie den Aminoharzen, Polylactiden, Polyglycoliden, Polycaprolactonen und Methacrylaten. Neben diesen klassischen, mononuklearen Mikrokapseltypen kommen ebenfalls polynukleare Mikrokapseln mit mehreren Kern-Schale-

Elementen in einer Kapsel sowie Matrixpartikel mit polymeren Harzstrukturen, die vernetzt das Innere des Kernmaterials durchziehen, vor (Lamprecht und Bodmeier, 2012; Jyothi, 2010).

Durch die Mikroverkapselung sollen in der Regel die Eigenschaften der zu verkapselnden aktiven Komponente zum Zeitpunkt des Einsatzes verändert werden. Als Beispiele für das Ziel der Mikroverkapselung von aktiven Komponenten wären (1) der Schutz von sensiblen Substanzen vor der Umgebung, (2) die Inaktivierung giftiger Substanzen, (3) die gezielte und/oder verzögerte Wirkstofffreigabe, (4) das Maskieren organoleptischer Eigenschaften wie Farbe, Geschmack oder Geruch oder auch (5) die Vermeidung von nachteiligen Effekten, wie z.B. Magenreizungen bei der Aspirin-Aufnahme, zu nennen. Hierbei ist zwischen permanenter Verkapselung und temporärer Verkapselung zu unterscheiden. Eine temporäre Verkapselung könnte zum Beispiel durch mechanische Beanspruchung der Kapseln zur Freisetzung des Kernmaterials führen, wie es bei der Technologie des Durchdrückpapiers oder der selbstheilenden Lacke Stand der Technik ist (Jobmann, 2011; Jyothi, 2010; Lamprecht und Bodmeier, 2012).

Es gibt viele patentierte Herstellungsverfahren für Mikro kapseln. Sie lassen sich in reaktive Verkapselungen und nicht-reaktive Verkapselungen gliedern. Bei den reaktiven Verkapselungen kommt es ausgehend von den Monomeren oder Vopolymeren zur Polymerbildung durch Polymerisation oder Polykondensation. Dieses ist der Fall bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Mikroverkapselungen mit Aminoharzprekondensaten und anschließender Grenzflächenpolykondensation (siehe Kapitel 3.4). Dem gegenüber stehen die nicht-reaktiven Verkapselungsverfahren, bei denen von Polymeren ausgegangen mechanische oder physikochemische Prozesse zur Verkapselung führen. Dieses geschieht unter anderem durch Extrusion, Coating, Mikronisierung oder Sprühprozesse (mechanische Prozesse) oder durch Lösungsmittelabtrennung, Gelbildung, Coacervation und Vernetzung in Suspension (physikochemische Prozesse) (Jobmann, 2011; Lamprecht und Bodmeier, 2012).

Anwendung findet die Mikroverkapselungstechnologie vor allem in den Bereichen Lebensmittel, Medizin, Elektronik, Druck, Fotografie, Textil, Abfallmanagement, Agrar-, Chemie-, Biotech- und Pharma-Industrie (Jyothi, 2012). Einen ausführlichen Überblick über die Anwendungsgebiete und relevante Patente der Mikroverkapselungstechnologie bieten die Werke von Arshady und Boh (2003) und Arshady (1999).

3 Materialien und Methoden

In den folgenden Kapiteln werden die im Zuge der gesamten Arbeit verwendeten Geräte und Chemikalien sowie die Methoden der organischen Synthesen aufgeführt. Anschließend werden die analytischen Methoden wie unter anderem die Auswertung der Synthesen, die Charakterisierungsmethoden der Tenside und die angewandte Mikroverkapselungsanalytik beschrieben. Im experimentellen Teil werden die Syntheseprozesse und Produktaufbereitungen von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin sowie von den Urea- und Triazintensiden ausführlich in Form der Versuchsdurchführung und des Versuchsaufbaus dargestellt. Darüber hinaus werden die zur chemischen Darstellung eingesetzten Chemikalien sowie die daraus resultierenden Substanzen vorgestellt. Abschließend folgen zwei Kapitel über die angewandten Technologien der Mikroverkapselung (Stand der Technik). Aufgeführte Fließschemata dienen der Übersicht und der Veranschaulichung.

3.1 Verzeichnis der verwendeten Materialien und Geräte

Gerät/Hilfsmittel	Hersteller	Modell/Spezifikationen
Analysewaage	Mettler Toledo	<i>XS205 Dual Range max 81/220g, d=0,01/0,1 mg</i>
Analysewaage	Sartorius	<i>A2005, Fab.-Nr.: 10901852</i>
Ankerrührelement		
Bechergläser	Schott Duran	<i>10-2000 mL</i>
Blasenzähler		
Brenner	Specco Erdgas	
Büchnertrichter		<i>d_i=6, d_i=8, d_i=14.8</i>
DC-Platten		<i>Glas (Kieselgelbeschichtung)</i>
Deckelgläser	Schott Duran	<i>50-750 mL</i>
DSC-Gerät	TA Instruments	<i>DSC Q 1000, Snr.: C000-0526</i>
DSC/TGA-Tiegel	Thepro	<i>Art.-Nr.: K673-3374</i>
Einmal-Kapillarpipetten	LAMAG	<i>022.7729, R ≤ 0,23%, CV ≤ 0,6%</i>

Gerät/Hilfsmittel	Hersteller	Modell/Spezifikationen
Einmalpipetten	Th. Geyer	<i>Pasteurpipetten 201221218 3mL</i>
Eisbad-Plastikwanne		
Eismaschine	ZIEGRA Eismaschinen	<i>106251</i>
Eppendorf-Pipetten	Eppendorf	<i>100/1000 µL</i>
Erlenmeyerkolben	VWR / Schott Duran	<i>10-1000 mL</i>
Filterpapier	Sartorius Stedim	<i>d=70 mm; d=150 mm, > 16µm</i>
Hebebühne	Touo	
Heizplatte mit Magnetrührer	IKA Labortechnik	<i>RCT basic</i>
Kamera für Mikroskopie	Zeiss	<i>AxioCam Kc 5</i>
Klammern/Klemmen		
Knetter	IKA Labortechnik	<i>IKAVISC® , KD-0,6, Duplex</i>
Korkringe		
Kugelrohrdestillationsgerät	Büchi	<i>GKR-51</i>
Kühler	Schott Duran	
Kühlsystem DSC/TGA	TA Instruments	<i>DSC Refr.Cool.Sys., RC52-0450</i>
Messkolben	Isolab	<i>Boro 2/S14/23, 100 mL</i>
Messkolben	Schott Duran	<i>50-1000 mL</i>
Mikroskop (Durchlicht)	ZEIS	<i>Axioskop2, SIP: 44723</i>
Mörser/Stößel		
Parafilm	Pechiney Plastic Packaging	
Pasteurpipetten	Roth	<i>4518, Glas li 150 mm</i>
Petrischalen		
pH-Meter	HANNA	<i>HI 98103 Checkers®</i>
Pinsel		
Pinzetten		
Pipettenspitzen		

Gerät/Hilfsmittel	Hersteller	Modell/Spezifikationen
Pipettierhilfe/gerät	Brand	<i>Macro</i>
Reaktor, gr. Reaktionskolben	Intos Pula	<i>4 L, vierhalsig</i>
Rotameter	InFlux	
Rührgerät	IKA Labortechnik	<i>EurostarPower B,50-2000 1/min</i>
Rundkolben	Schott Duran	<i>50-500 mL, ein- und zweihalsig</i>
Saugflaschen	Schott Duran	<i>0,5-10 L</i>
Schüttler	GFC	<i>3005</i>
Schutzhandschuhe	Shield Scientific	<i>Shieldskin orange nitrile 260</i>
Spatel/Löffel		
Sprühaufsatz		
Stopfen		<i>Glas</i>
Stoppuhr	Oregon Scientific	<i>TR118</i>
Temperaturregulator	IKA Labortechnik	<i>ETS-D4 fuzzy</i>
Tensiometer	Krüss	<i>K12</i>
TGA-Gerät	TA Instruments	<i>TGA Q 500, Snr.: 0500-0561</i>
Thermostat	Julabo	<i>Julabo HC 5</i>
Thermostat	MLW	<i>U2</i>
Uhrgläser		
Ultra-Turrax	IKA Labortechnik	<i>Eurostar 6000</i>
Ultraschallbad	Bandelin	<i>Sonorex Super 10P, DK-102 P</i>
UV-Lampe	Benda	<i>NU-5KL, KW254nm/LW366nm</i>
Vakuumrotationsverdampfer	Büchi	<i>Rotavapor R-210</i>
Vakuumtrockenschrank	Binder WTB	<i>Typ 21023200002000</i>
Verbindungsstücke		<i>Glas</i>
Waage	Kern & Sohn GmbH	<i>Kern 572-45, max. 5100g,d=0,1g</i>
Wasserbad mit Schüttelfunktion	Hanke	<i>SWB-20</i>

Gerät/Hilfsmittel	Hersteller	Modell/Spezifikationen
Wasserbad zum Einrotieren	Büchi	B-491
Zentrifuge	Sigma	3K30

3.2 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Name	CAS-/Chargen-Nr.	Hersteller
1,4-Dioxan ($\geq 99\%$)	CAS: 123-91-1 Batch# SZBD1830V	Sigma-Aldrich
1-Butanol (99%)	CAS: 71-36-3 Lot# 55666662320	Merck
2-Ethyl-1-hexylamin	CAS: 104-75-6 Batch# BCBG4395	Aldrich
5-Ethyliden-2-norbornen	CAS: 10219-75-3 Lot# 1001398985	Aldrich
Aceton	CAS: 67-64-1	
Ammoniak (wasserfrei)	CAS: 7664-41-7 Lot# 32379007	Linde Gas AG
Butylamin (99,5%)	CAS: 632-22-4 Batch# BCBL9213V	Sigma-Aldrich
Calciumcarbonat (99%)	CAS: 584-08-7 Batch# BCBJ8076V	Sigma-Aldrich
Chloroform	CAS: 67-66-3 Lot# 80023091	Roth
Cyanurchlorid (99%)	CAS: 108-77-0 Batch# BCBL8926V	Aldrich
Dibutylamin (99,5+%)	CAS: 111-92-2 Lot# 0830111C	Sigma-Aldrich
Diethylether ($\geq 99,5\%$, ≤ 50 ppm H ₂ O)	CAS: 60-29-7 Lot# 0561/10CR	Roth
Diglyme (Diethylenglykoldimethylether, $\geq 99,5\%$)	CAS: 603-139-00-0 Batch# BCBB2198V	Sigma-Aldrich
Dioctylamin	CAS: 1120-48-5	Aldrich

Name	CAS-/Chargen-Nr.	Hersteller
di-Phosphorpentoxid (97%)	CAS: 1314-56-3 Batch# K43618340	Merck
DMSO ((Dimethylsulfoxid-)-d ₆), 99,9% atom % D)	CAS: 2206-27-1 Batch# EC218-617-0	Aldrich
DMF (N,N-Dimethylformamid, ≥ 99,9%)	CAS: 68-12-2 Batch# ZU8811CR	Roth
Dodecylamin (98%)	CAS: 124-22-1 Lot# 0001446622	Aldrich
Dodecylhydrogensulfat Natriumsalz (98%)	CAS: 151-21-3 Batch# 8533525	Merck
Ethanol (≥99,5% absolut reinst.)	CAS: 64-17-5 Batch# V2A489162B	Th. Geyer
Ethylacetat (≥ 99,5% p.a.)	CAS: 141-78-6 Batch# K43687123234	Merck
Ethylenglykol	CAS: 107-21-1	
Hexadecylamin (90%)	CAS: 143-27-1 Batch# STBC3232V	Aldrich
Hexylamin (99%)	CAS: 111-26-2 Batch# STBD4696V	Aldrich
Iod	CAS: 7553-56-2	
Isopropanol (≥ 99,5%, p.a)	CAS: 67-63-0 Lot# 372234-143297	Fluka
Kaliumcyanat (96%)	CAS: 590-28-3 Batch# BCBH6118V	Sigma-Aldrich
Maprenal 921®		INEOS Melamines
Methanol (99,8%, wasserfrei)	CAS: 67-56-1 Lot# 05837JD	Sigma-Aldrich
n-Pentan (98%)	CAS: 109-66-0 Batch# A0193936401	Acros Organics

Name	CAS-/Chargen-Nr.	Hersteller
Ninhydrin (zur Analyse)	CAS: 485-47-2 Batch# K31903662318	Merck
Octadecylamin (90%, technical grade)	CAS: 124-30-1 Batch# BCBH5044V	Aldrich
Octylamin (99%)	CAS: 111-86-4 Batch# STBB7270	Aldrich
Oleylamin (70%, technical grade)	CAS: 112-90-3	Aldrich
Paraffinöl	Lot# 17679965	Roth
Paraffinwachs 4230		
Resimene 717®	Lot# 00000035612	INEOS Melamines
Salzsäure (35-38% z. A.)	CAS: 7647-01-0 Lot# 1320/03/13	Th. Geyer
Stickstoff	CAS: 7727-37-9	aus der Hausanlage
Tetraethylenglykol (99%)	CAS: 112-60-7 Batch# MKBG8533V	Aldrich
Tetrahydrofuran (≥ 99,5% p. a., ACS)	CAS: 109-99-9 Lot # 27360192	Roth
Tetramethylurea (99%)	CAS: 632-22-4 Lot# 10174468	Alpha Aesar
Toluol (extra trocken mit Molekularsieb, ≤ 50 ppm)	CAS: 108-88-3 Lot# 0577441	Acros Organics

3.3 Chemische Synthesemethoden

Die in die Kapselwand von Mikrokapseln einzubauenden grenzflächenaktiven Substanzen mussten zunächst hergestellt werden. Im Falle der Ureatenside wurde ausgehend von dem kostengünstigen und leicht erhältlichen Edukt Kaliumcyanat mit unterschiedlichen Alkylaminen zu den Harnstoffderivaten umgesetzt. Der mit aliphatischen Aminen zu reagierende Ausgangsstoff in den Triazintensidsynthesen war 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin, welcher jedoch kostenintensiv in der Anschaffung auf dem Chemikalienmarkt ist. Aus diesem Grunde wurde die als am praktikabelsten erscheinende Methode zur Synthese von substituierten 1,3,5-

Triazinen ausgewählt, welche auf der Funktionalisierung der weniger teuren Substanz Cyanurchlorid (2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin) bis zum 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin sowie der weiteren Reaktion in einem separaten Syntheseverfahren zu den unterschiedlichen Trizaintensiden basiert. Ziel war es, eine sukzessive, kontrollierte und mehrstufige nukleophile Substitution der Chloratome zu erreichen, indem die Reaktivitätsabnahme in Abhängigkeit mit der Anzahl der Substituenten ausgenutzt wurde. Diese Abnahme der Reaktivität ist in Abb. 13 dargestellt.

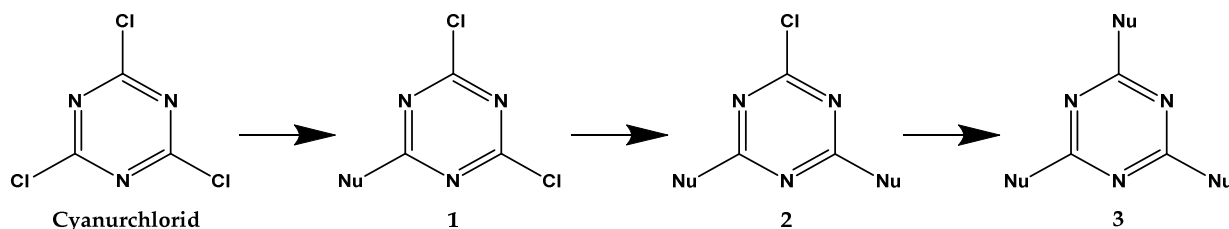


Abbildung 13: Reaktionsdrang der Chlorsubstitution durch nukleophile Reagenzien (Nu) an chlorierten 1,3,5-Triazinen: Cyanurchlorid > 1 > 2 > 3

Diels (1899) demonstrierte diese schrittweise ablaufende Substitution durch Reaktion mit Ammoniak und Aminen bereits früh. Später wurde die Erkenntnis publiziert, dass der Erfolg der schrittweisen Hydrolyse der drei Halogene des Cyanurchlorids von der Temperatur im hydrolytischen Gemisch abhängt (Fierz-David und Matter, 1937). Dieses ist auch in den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Triazinsynthesen der Fall. Weitere darauf folgende Publikationen bestätigten die Aussagen von Diels bezüglich der Reaktivität von Triazinringen (Thurston et al., 1951; Thurston et al., 1951; Thurston et al., 1951). Bis heute wurden zahlreiche Synthesemöglichkeiten eher komplexer Triazinderivate auf Grundlage des Reaktivitätsprofils von Diels erforscht (Afonso et al., 2006; Vollhardt et al., 2005; Khersonsky et al., 2003; Pattarawarapan et al., 2003; Bork et al., 2003; Bork et al., 2003; Bigi et al., 2002; Luo et al., 2002; Marsh et al., 2001; Falchi und Taddei, 2001; Dijksman et al., 2001; Scharn et al., 2001; Scharn et al., 2000; Masala und Taddei, 1999; Falorni et al., 1998; Gustafson et al., 1998; Masquelin et al., 1998; Wachsmann, 1997; Stankova und Lebl, 1996; Eichhorn, 1995; Reichel, 1989; Mauk, 1976; Giger, P., 1958; Pearlman and Banks, 1948), jedoch wurden die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Derivate bislang nur sehr selten bis gar nicht dokumentiert.

Auch ein Teil der synthetisierten Ureaderivate sind trotz ihrer relativ unkomplizierten Struktur bisher nicht literaturbekannt und auch liefert die Literatur für die erfolgten Analysen zur

Charakterisierung der Substanzen (Urea- und Triazintenside) keine bzw. nur sehr wenige Referenzwerte.

In den folgenden Unterkapiteln 3.3.1 – 3.3.3 werden die chemischen Reaktionen der erfolgten organischen Synthesen und in 3.3.4 eine Übersicht aller synthetisierter Substanzen vorgestellt.

3.3.1 Darstellung von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin als späteres Edukt

Die chemische Darstellung des 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazins erfolgte auf Basis des Ausgangsstoffes Cyanurchlorid (2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin). Großtechnisch wird Cyanurchlorid für die chemische Industrie aus Chlorcyan, einem Folgeprodukt der Blausäure, hergestellt (Eichhorn, 1995, Mauk, 1976; Hirt et al., 1950). Abb. 14 zeigt das Reaktionsschema der Trimerisierung von Chlorcyan zu Cyanurchlorid.

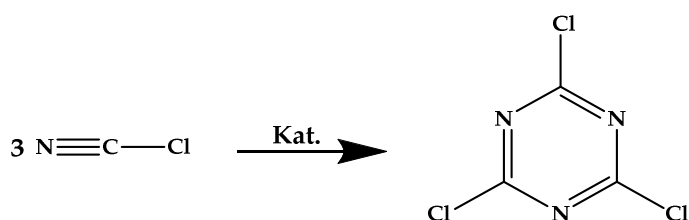


Abbildung 14: Großtechnische Herstellung von Cyanurchlorid

Dieser Prozess ist von allen großtechnisch interessanten Heterocyclen eine der wichtigsten und auch preiswertesten (Eichhorn, 1995). Aus diesem Grunde wurde die in diesem Kapitel vorgestellte Synthese, wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt, den Triazintensidsynthesen in der Praxis vorweggenommen, anstelle den Weg des direkten Kaufes von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin als Ausgangsstoff nachfolgender Triazintensidsynthesen (Kapitel 3.3.2 und 3.3.3) zu wählen.

Die Synthese von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin wurde durch schrittweise nukleophile Substitution von zwei der drei Chloratome durch Einleiten von Ammoniak durchgeführt, wobei gemäß des Reaktivitätsprofils von Triazin (siehe Abb. 13, Kapitel 3.3) der erste Reaktionsschritt bei ca. 5°C und Normaldruck und der zweite Reaktionsschritt bei 50°C und Normaldruck erfolgte. Die einstufige nukleophile Substitution am Aromaten ist nicht möglich, jedoch wird sie über einen zweistufigen Additions-Eliminierungs-Mechanismus ermöglicht. Näheres dazu wird im nächsten Kapitel 3.3.2 aufgeführt. Diese Synthesemethode und die in Kapitel 4.1.1.1 beschriebene Durchführung und Produktaufbereitung stellt eine zum großen Teil stark modifizierte Form der von Pearlman und Banks (1948) und Vollhardt et al. (2005) bzw. den

erstmals von Hofmann (1885) und Klason (1886) beschriebenen Versuchsvorschriften dar, an denen sich jedoch orientiert wurde.

Abb. 15 veranschaulicht die beiden Substitutionsschritte.

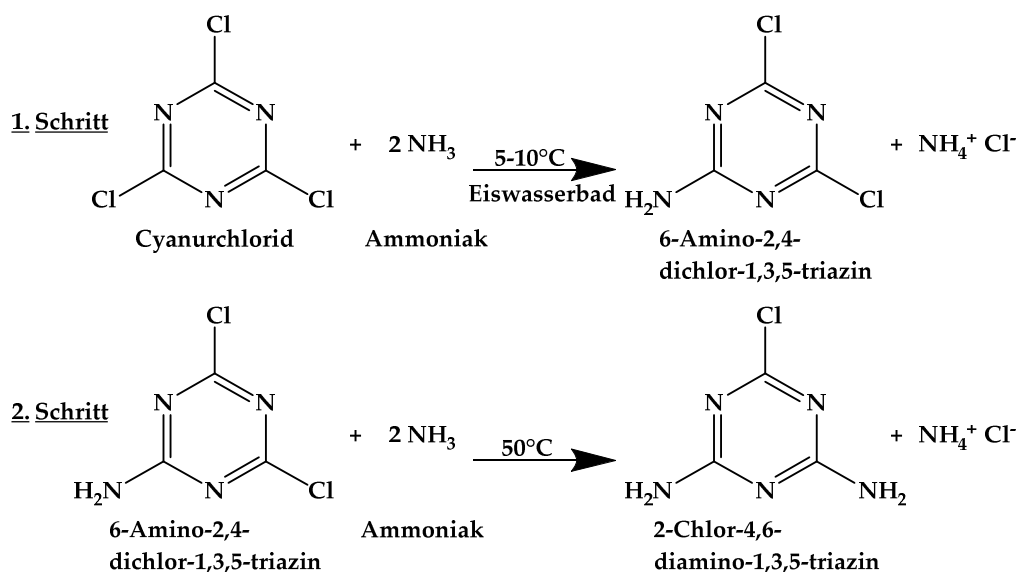


Abbildung 15: Syntheseschritte der Aminierung von Cyanurchlorid zu Chlordiaminotriazin

3.3.2 Darstellung der Triazinderivate

Zur chemischen Darstellung der Triazinderivate wurde 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin mit aliphatischen primären und sekundären Aminen in DMF in Anwesenheit von Kaliumcarbonat (K₂CO₃) umgesetzt. Abb. 16 zeigt das Reaktionsschema des letzten Schrittes der stufenweisen Substitution bei 165°C zum Triazintensid, gemäß des Reaktionsprofils von chloresubstituierten Triazinen (Abb. 13, Kapitel 3.3).

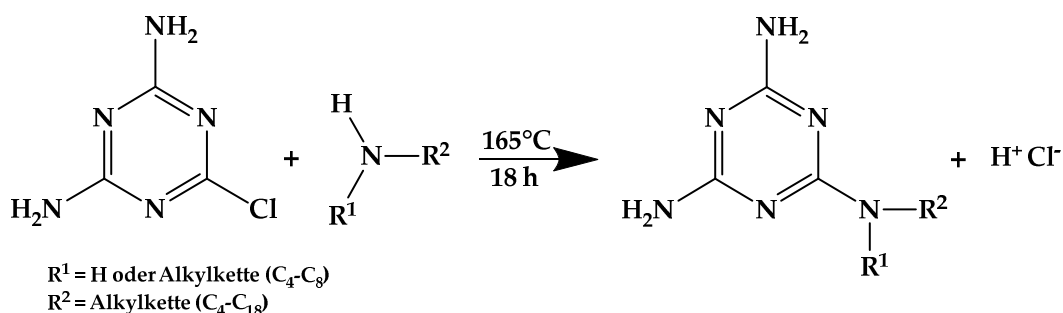
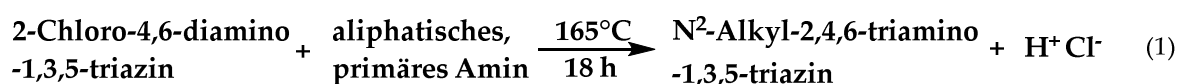
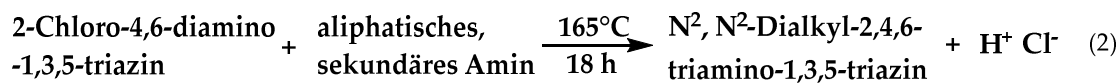


Abbildung 16: Reaktionsschema zur Synthese von N²-Monoalkyl- und N²,N²-Dialkyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazinen

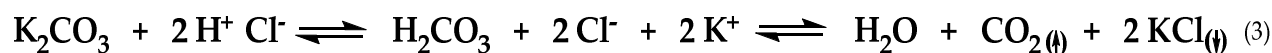
Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



In einigen Synthesen wurde darüber hinaus mit sekundären 1,1-Di-Alkylaminen zu N^2 , N^2 -Dialkyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazinen umgesetzt:



Das Koppelprodukt Salzsäure (HCl) wird durch die Anwesenheit von und Reaktion mit K_2CO_3 abgeführt, damit sich das Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt:



In dem obigen Reaktionsschema und den Reaktionsgleichungen wurde bewusst auf die Bezeichnung HCl verzichtet. Stattdessen wurden die Ionen aufgeführt, da HCl nicht als solches direkt entsteht, sondern Cl^- und das Proton in zwei Schritten abgespalten werden. Eine nukleophile Substitution am Aromaten ist im Prinzip nicht möglich, da die Substituentenkonfiguration anders als bei aliphatischen Verbindungen am Aromaten nicht invertierbar ist. Aus diesem Grunde findet die nukleophile aromatische Substitution in einem zweistufigen Mechanismus über einen Übergangszustand statt. Es handelt sich hierbei um einen sogenannten Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Caron, 2011; Brow et al., 2009). Dieses wird in Abb. 17 nochmals veranschaulicht.

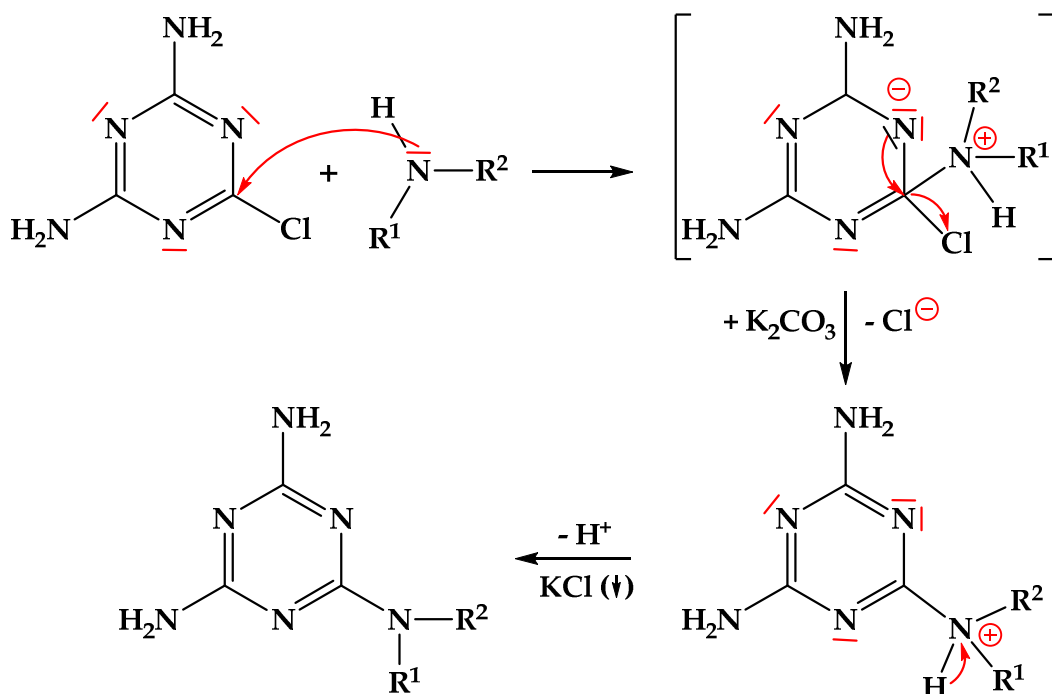


Abbildung 17: Mechanismus der zweistufigen nukleophilen Substitution

3.3.3 Darstellung der Ureaderivate

Die chemische Darstellung der Ureatenside erfolgte, modifiziert und abgeleitet von den Ausführungen von Börner (1999), durch Umsetzung von Aminhydrochloriden mit Kaliumcyanat.

Die Versuche wurden mit aliphatischen primären und sekundären Aminen unternommen. Zu Beginn der Synthesen wurde die Löslichkeit der Amine in Wasser und somit der Zugang für das Kaliumcyanat erhöht, indem zu einer wässrigen Amindispersion Salzsäure unter Kühlung hinzugegeben wurde (Abb. 18). Dieses ist vor allem im Falle der längerkettigen Amine notwendig.



Abbildung 18: Prinzip der Neutralisationsreaktion von Aminen mit HCl

Abb. 19 zeigt das Reaktionsschema der nachfolgenden Umsetzung bei 80°C über einen Zeitraum von 30 min zum Ureatensid.

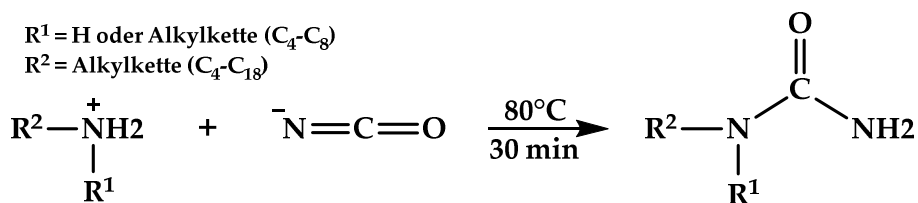


Abbildung 19: Reaktionsschema der chemischen Darstellung der Ureatenside

Hierbei liegt das Cyanat-Anion auch nach Zugabe/Initiierung der Reaktion als Isocyanensäure (HNCO) vor. Da die Amine als Hydrochloride während der Synthesereaktion vorliegen, die somit selbst grenzflächenaktive Substanzen (kationische Tenside) sind, kommt es zu einer Art Autokatalyse, bei der die anfangs oftmals noch stark im Wasser verklumpten aliphatischen Amine nach und nach mit steigender Temperatur gelöst werden. Bei ca. 60-70°C beginnt die Mizellbildung und das Reaktionsgemisch fängt an zu schäumen. Bei den Mizellen befinden sich die reaktiven Gruppen außen, sodass die Reaktion bei Kaliumcyanatzugabe gut ablaufen kann.

3.3.4 Übersicht der synthetisierten Triazin- und Ureaderivate

Tab. 1 listet die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Triazin- und Ureatenside nach Länge der Kohlenstoffkette des Alkylrestes bzw. der Alkylreste auf. Es erfolgt eine Unterscheidung, je

nachdem ob mit primären oder sekundären Aminen umgesetzt wurde. Insgesamt wurden 20 unterschiedliche Derivate hergestellt: jeweils 10 Triazin- und 10 Ureatenside.

Tabelle 1: Übersicht der herzustellenden Triazin- und Ureatenside

Zunahme der Alkylkettenlänge ↓	<u>Triazinderivate</u> (nach Umsetzung mit primären Aminen)	Summen- formel	<u>Ureaderivate</u> (nach Umsetzung mit primären Aminen)	Summen- formel
	N ² -Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₇ H ₁₄ N ₆	1-Butylurea	C ₅ H ₁₂ N ₂ O
	N ² -Hexyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₉ H ₁₈ N ₆	1-Hexylurea	C ₇ H ₁₆ N ₂ O
	N ² -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₁ H ₂₂ N ₆	1-(2-Ethylhexyl)urea	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
	N ² -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₁ H ₂₂ N ₆	1-Octylurea	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
	N ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₅ H ₃₀ N ₆	1-Dodecylurea	C ₁₃ H ₂₈ N ₂ O
	N ² -Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₉ H ₃₈ N ₆	1-Hexadecylurea	C ₁₇ H ₃₆ N ₂ O
	N ² -Olel-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₉ H ₃₆ N ₆	1-Olelurea	C ₁₇ H ₃₄ N ₂ O
	N ² -Octadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₂₁ H ₄₂ N ₆	1-Octadecylurea	C ₁₉ H ₄₀ N ₂ O
	(nach Umsetzung mit sekundären Aminen)		(nach Umsetzung mit sekundären Aminen)	
↓	N ² ,N ² -Dibutyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₁ H ₂₂ N ₆	1,1-Dibutylurea	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
	N ² ,N ² -Diocetyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₉ H ₃₈ N ₆	1,1-Diocetylurea	C ₁₇ H ₃₆ N ₂ O

3.4 Reaktionsmechanismus der Melaminvernetzung/Mikroverkapselung

Die Mikroverkapselungen fanden, wie in Kapitel 1 und 2.2 bereits erwähnt, durch Kapselmatrixbildung in Form von Polykondensaten aus Melamin und Formaldehyd (Gruppe der Aminoharze) statt. Das Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) kommt, bevor die Formaldehydanlagerung stattfindet, in verschiedenen tautomeren Formen vor; nämlich in der Amino-Struktur, Amino-Imino-Struktur und Imino-Struktur (Giger, 1958). Bei der Substanz

Melamin handelt es sich um ein cyclisches Amidin (dreifach). Abb. 20 zeigt diese möglichen Strukturen.

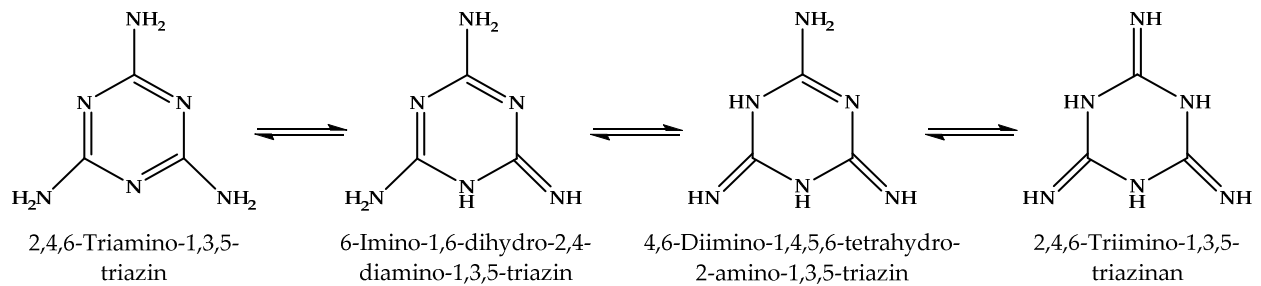


Abbildung 20: Tautomere Formen des Melamins

Der Aromazitätscharakter von Melamin bei neutralem pH-Wert liegt bei 60%, da die Tautomerie zu Iminogruppen (Imin-Amin-Umlagerung) den (bevorzugten) aromatischen Charakter aufhebt. Die höchste Basizität liegt hierbei im Ring vor. Protonen lagern sich zuerst dort an, welches einen Unterschied zu Urea/Ureaharzen darstellt (Börner, 2014). Die geringe Basizität der Aminogruppen ist somit auf den π -Mangelaromaten Triazin zurückzuführen. Unterschiedliche Basizität (links) und Protonenanlagerung am Ring (rechts) sind in Abb. 21 veranschaulicht.

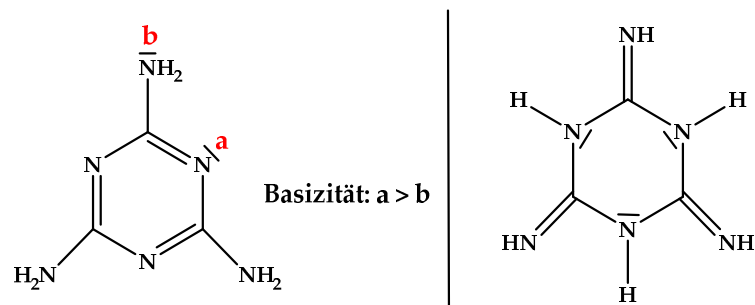


Abbildung 21: Basizität von Melamin (links) und Protonenanlagerung (rechts) (abgeändert aus Börner, 2014)

Melamin löst sich in heißem Wasser nur in geringer Menge (ca. 5%), jedoch ist es in wässrigen Formaldehyd-Lösungen beim Erwärmen unter Bildung von Methylol-Gruppen löslich. Je nach Formaldehyd-Melamin-Verhältnis wird dabei eine größere oder kleinere Anzahl an Wasserstoffatomen der NH_2 -Gruppen durch die Methylol-Gruppe ($-\text{CH}_2\text{OH}$) substituiert. So ergibt sich bei 3 Mol Formaldehyd und 1 Mol Melamin das Trimethylolmelamin, bei dem jede zuverige NH_2 -Gruppe eine Methylol-Gruppe trägt. Bei Einsatz eines großen Überschuss an Formaldehyd werden folglich alle H-Atome der NH_2 -Gruppen zur Reaktion gebracht und es entsteht Hexamethylolmelamin (Köhler, 1943). Abb. 22 stellt die Methylolierungsreaktion im Basischen von 1 Mol Formaldehyd und 1 Mol Melamin zu Methylolmelamin dar.

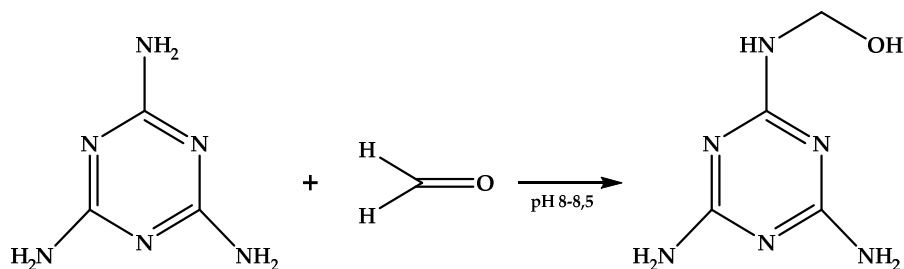


Abbildung 22: Methylierungsreaktion von Melamin mit Formaldehyd (nach Börner, 2014)

Diese Reaktion verläuft im basischen pH-Bereich über die konjugierte Base des Melamins (Okano und Ogata, 1952; Braun und Legradic, 1974; Sato et al., 1982; Sato und Ouchi, 1978). Diese Reaktionsgleichungen sind in Abb. 23 aufgeführt.

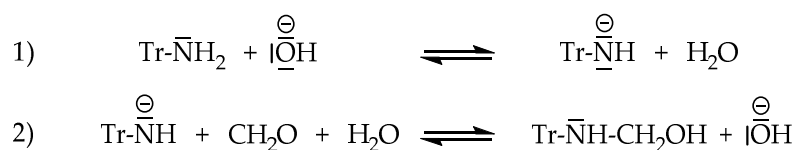


Abbildung 23: Ablauf der Methylierungsreaktion im Basischen

Die in dieser Arbeit durchgeführte säurekatalysierte Aushärtung der Melaminharz-Prekondensate erfolgte über eine Grenzflächenpolykondensation, welches zu einer Netzbildung bzw. Ausbildung der Mikrokapselwand um die zu verkapselnde Substanz führte. Die benötigte Reaktionstemperatur beträgt hierbei 60-80°C. Dieser Reaktionsmechanismus ist in Abb. 24 dargestellt.

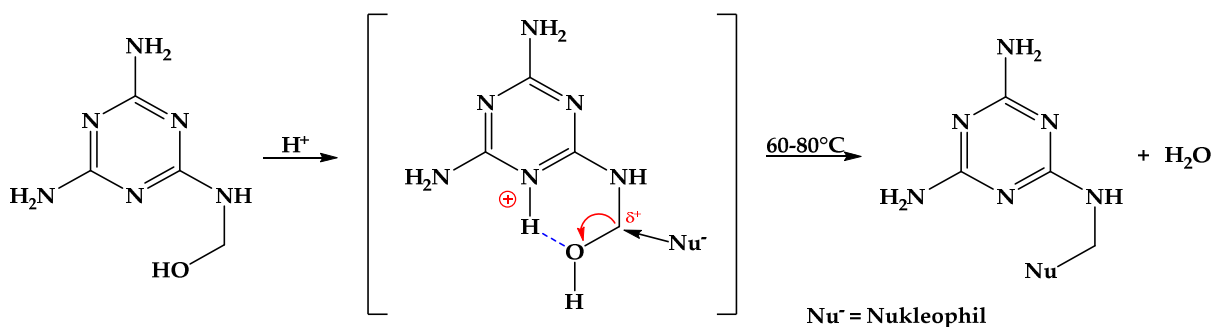


Abbildung 24: Reaktionsmechanismus der Melaminharzaushärtung (abgeändert aus Börner, 2014)

Die Reaktion wird von den in Abb. 25 skizzierten Neben-Kondensationsreaktionen begleitet, wobei die Produkte **a**, **b** und **c** entstehen (Sato und Naito, 1973; Berge, 1977; Berge, 1979; Braun, 1979).

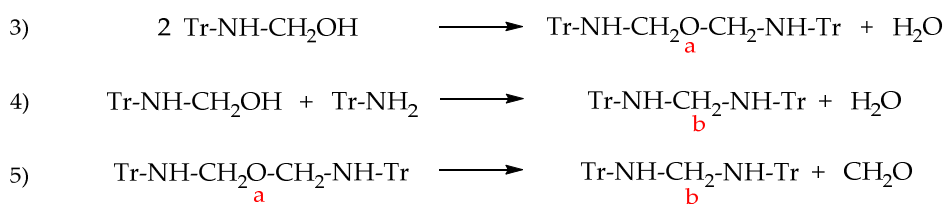


Abbildung 25: Begleitreaktionen der Melaminhärtung

Je nachdem welche Harzstrukturen bei der Mikroverkapselung vorliegen, kommt es zu unterschiedlichen Materialeigenschaften. Es kann z.B. in der Harzherstellung zu einem Teilaustausch des Melamins durch Harnstoff, Phenol, Dicyandiamid, Glykoloril, Benzoguanamin, Acetoguanim oder Cyanamid kommen, welches verschiedene Effekte auf die Materialeigenschaften hat (Börner, 2014). In den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Mikroverkapselungsversuchen wurde mit zwei Harzprekondensaten, die bei Einsatz vor der Aushärtung als Oligomere vorlagen, getestet: Maprenal 921® und Resimene 717®. Abb. 26 zeigt die Strukturformeln der überwiegenden Strukturen dieser beiden Harze (R = weiteres Melaminmolekül, R¹/R²= H, O-R oder CH₂-OH).

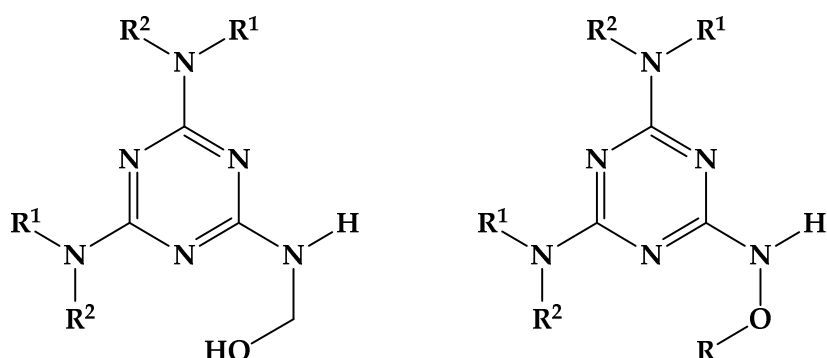


Abbildung 26: Maprenal 921® (links) und Resimene 717® (rechts)

Maprenal 921® ist ein wasserlöslichen Melaminharz, dessen veretherter Anteil bei ca. 20-30% liegt, was relativ gering ist. Aus diesem Grunde sind viele OH-Gruppen nach der Formaldehydanlagerung vorhanden, welches die Wasserlöslichkeit erklärt. Resimene 717® ist ein methylverethertes Malaminharz, welches zu 84% in n-Butanol gelöst ist. Der veretherte Anteil ist hoch. Daraus resultiert die Löslichkeit des Harzes in organischen Lösungsmitteln.

Es wurden unterschiedliche Methoden der Mikroverkapselung sowie diese unter variablem Harzeinsatz in den Versuchen durchgeführt. Durchführung und Versuchsaufbau dieser Versuche sind in den folgenden Kapiteln 3.4.1 (Verkapselung im Knetter) und 3.4.2 (Verkapselung mittels Ultra-Turrax) aufgeführt.

Ein Einsatz der Triazin- und Ureatenside in der Mikroverkapselungstechnologie ist neuartig und Stand der Forschung. Die nichtionischen Triazin- und Ureatenside werden bei der Verkapselung (Schritt der Säurezugabe) wahrscheinlich protoniert und liegen somit unter Umständen zum großen Teil als kationische Tenside vor. Im Falle der Triazintenside geschieht dieses, wie oben erwähnt, an den Stickstoffatomen im Ring. Bei den protonierten Ureatensiden hingegen wird ein höherer Einfluss auf die Tenseigenschaften durch die Säurezugabe erwartet. Dieser Einfluss auf die Tenseigenschaften soll mittels der Tensiometrie bei der Charakterisierung der Tenside (siehe Kapitel 3.5.7.1) untersucht werden.

3.4.1 Mikrokapselfertigung im Knetter

Basierend auf Rezepturen aus vorangegangenen Projekten des Fraunhofer IAP zur Herstellung von selbstheilenden Lacken, sollten Mikrokapselfertigung aus Resimene 717® als Kapselfertigungsmaterial, 5-Ethyliden-2-norbornen (selbstheilende Lackkomponente) als zu verkapselnde Phase und einem Triazin- oder Ureatensid im Knetter hergestellt werden. Abb. 27 zeigt die Strukturformel von 5-Ethyliden-2-norbornen.

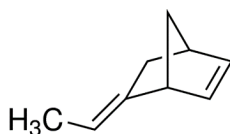


Abbildung 27: Strukturformel von 5-Ethyliden-2-norbornen

Es erfolgte eine Nachvernetzung mit Maprenal 921®, um eine dichtere Kapselfertigung zu erhalten und die Kapselfertigung stabiler für den Aufbereitungsschritt (Zentrifugation) zu machen. 5-Ethyliden-2-norbornen (Monomer) soll bei mechanischer Beschädigung der Kapselfertigung in der Praxis mit dem Katalysator Grubbs-Hoveyda II in Kontakt kommen und somit polymerisiert werden (Schlussbericht zur MPG-FhG-Kooperation, 2014), was beispielsweise zur Füllung/Reparatur eines Kratzers in einer Lackierung führt.

3.4.1.1 Durchführung

1. Einwaage und Lösen der organischen Phase in ein Becherglas: 2,5 g *N*²-Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, 20 g Ethanol, 50 g 5-Ethyliden-2-norbornen und 10,7 g ®Resimene 717.

2. Einwaage der wässrigen Phase in ein Becherglas: 188,7 g 50%ige Polyvinylpyrrolidon-Lösung (PVP-Lösung)
3. Direktes Befüllen des Kneters mit der PVP-Lösung.
4. Den Knetter einschalten bei $56 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ (Drehmoment: 2,6 Nm) und auf 60°C temperieren.
5. Einfüllen der organischen Phase in den Knetter, sobald die wässrige Phase auf 60°C erwärmt wurde.

Bemerkung zu Punkt 5:

- Nach ca. 2 min ist eine Trübung des Reaktionsgemisches (Emulsionsbildung) sichtbar. Es handelt sich um eine rein physikalische Emulsionsbildung.
6. Kneten für 1 h bei 60°C .
 7. Säurezugabe zur Härtung des Aminoharzes (Initiierung der Polykondensation bzw. Bildung der Netzwerkpolymere), indem 4 ml 2 N Amidosulfonsäure in den Knetter gegossen werden.
 8. Kneten für 2 h bei 80°C .

Bemerkung zu Punkt 8:

- Nach etwa einer Stunde ist das Reaktionsgemisch weiß (feinemulgiert) und dickflüssig. Das Lösungsmittel (Ethanol) ist verdampft und über den Gasbläschenzähler dem System entwichen.
9. Den Knetter ausschalten und das Gemisch auf RT abkühlen lassen. Über Nacht stehen lassen.
 10. Gemisch aus dem Knetter in ein 2 L-Becherglas ablassen und dabei mit 1 Liter H_2O verdünnen.
 11. Es wird der Nachvernetzungsschritt vorbereitet, indem 6 g ®Maprenal 921 hinzugefügt werden.
 12. Das Becherglas auf eine Heizplatte mit Magnetrührer stellen und rühren.
 13. Messen des pH-Wertes. Sollte dieser über pH 5 liegen, wird der pH-Wert mit Amidosulfonsäure auf ca. pH 4 eingestellt.
 14. Initiierung und Durchführung der Nachvernetzung für 2 h bei 60°C unter Rühren.

15. Rührer und Heizplatte ausschalten, das Gemisch abkühlen und über Nacht stehen lassen.
16. Zentrifugieren des Gemisches für 10 min bei $8500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ und abdekantieren (Abtrennung der wässrigen Phase).
17. Das Sediment mit Wasser aufnehmen, abermals zentrifugieren und wässrige Phase abdekantieren, damit PVP abgetrennt wird.

3.4.2 Mikrokapselfertigung mittels Ultra-Turrax bzw. Balkenrührer

Es erfolgten ebenfalls Mikroverkapselungsversuche mit Tensideinsatz nach dem klassischen Verfahren durch die Scherkräfte eines Ultra-Turrax. Das zu verkapselnde Material war ein Standardwachs (Paraffinwachs 4230). Die Mikroverkapselung wurde einerseits mit dem wasserlöslichen Melaminharz Maprenal 921®, andererseits mit dem organolöslichen Resimene 717® (und anschließender Nachvernetzung mit Maprenal 921®) getestet. Dadurch wurde das Tensid im Falle des reinen Maprenal 921®-Einsatzes in der Wasserphase gelöst und interagierte zuerst aus dieser. Im Falle des Resimene 717®-Einsatzes wurde das Tensid in der organischen Phase gelöst und begann dort zuerst wechsellzuwirken. Dieses könnte in der Wirkung des Tensides in Bezug auf die Partikelgröße der Kapseln und den Erfolg des Tensideinbaus in die Kapselwand signifikante Unterschiede mit sich bringen.

3.4.2.1 Durchführung

Durchführung mit einem wasserlöslichen Aminoharz:

1. Einwiegen von 0,3 g Triazin- oder Ureatensid und 59,7 g H_2O in einen 100 mL Erlenmeyerkolben (0,5%ige Lösung).
2. Lösen des Tensids im Ultraschallbad bei 60°C für 45 min.

Bemerkung zu Punkt 2:

- Das Tensid muss nicht vollständig im Wasser gelöst sein (nicht immer möglich aufgrund geringer Wasserlöslichkeiten), da es theoretisch bei der Verkapselung nach und nach in die Kapselwand eingebaut wird und somit immer mehr Tenside sich im Wasser lösen können.
3. Einwiegen des wasserlöslichen Maprenal 921® (Melamin-Formaldehyd-Harzes in Wasser, 4 g) in ein 10 ml Becherglas.

4. Aufschmelzen vom zu verkapselnden Paraffinwachs 4230 in einem Becherglas auf einer Heizplatte
5. Die wässrige Tensidlösung wird in ein 200 mL-Becherglas gegossen und in einem Wasserbad auf 60°C temperiert. Ein Ultra-Turrax wird bis kurz über den Becherglasboden angelegt und eingeschaltet (6500 U·min⁻¹).
6. Einwiegen von ca. 12 g warmen, flüssigem Paraffinwachs 4230 in ein 20 mL-Becherglas und Hinzugabe des Wachses zur warmen Tensidlösung in das Becherglas.
7. Hinzugabe des Melamin-Formaldehyd-Harzes zum Reaktionsgemisch im Becherglas.
8. Erhöhen der Umdrehungen pro Minute des Ultra-Turrax auf 9500 U·min⁻¹.
9. Säurezugabe und Initiierung der Mikroverkapselungsreaktion (Grenzflächenpolykondensation): 2 mL 2 N Amidosulfonsäure (pH-Wert < 5) sowie Stoppen der Zeit ab Beginn der Säurezugabe.
10. Abwarten, bis es zur Flockenbildung kommt, und die Zeit notieren.
11. Abwarten, bis wieder eine homogene, weiße Emulsion eintritt, und die Zeit notieren.
12. 1 min weiter bei 9500 U·min⁻¹ rühren und danach den Ultra-Turrax langsam herunterfahren und ausschalten.
13. Ultra-Turrax gegen einen Balkenrührer austauschen und mit Alufolie bedeckt für 2 h bei 60°C und 450-500 U·min⁻¹ rühren.
14. Danach über Nacht bei RT zugedeckt stehen lassen.

Bemerkung zu Punkt 14:

- Sollte die Verkapselung gescheitert sein, bildet sich über Nacht eine feste Wachsschicht an der Dispersionsoberfläche. Das Stehenlassen über Nacht dient darüberhinaus der vollständigen Aushärtung des Harzes.
15. Kleine Probennahme und Verdünnung mit H₂O zur Begutachtung der Mikrokapseln unter dem Durchlichtmikroskop. Rückführen der nicht verbrauchten, wässrigen Probenmenge zur Hauptcharge.
 16. Die Dispersion wird in der in Kapitel 4.1.1.2 beschriebenen Vakuumfiltrationsapparatur filtriert und die so vom H₂O abgetrennten Mikrokapseln werden im Vakuumsog für 2 h getrocknet.

17. Weitere Trocknung für 2 Tage in einem offenen Schälchen/Uhrglas unter dem Laborabzug.
18. Bestimmung der Produktmasse durch Wiegen.

Durchführung mit einem organolöslichen Aminoharz:

1. 12,55 g Wachs 4032, 0,62 g Tensid, 3,5 g Resimene 717® in ein Becherglas einwiegen und 5 mL Ethanol hinzugeben. Das Gemisch warm lösen.
2. 46,64 g H₂O und 3,39 g PVP-Lösung in ein Becherglas einwiegen und im Wasserbad auf 60°C erhitzen.
3. Zugabe der Wachslösung zur Wasserphase
4. Das Gemisch wird für 15 min mit 400 U/min mit einem Balkenrührer gerührt.
5. Danach wird 1 mL 2N Amidosulfonsäure hinzugegeben, sodass der pH wird auf ca. 4 eingestellt wird.
6. Es wird bei 60°C für 1 h weitergerührt sowie anschließend bei 80°C für 1 h.
7. Danach wird das Gemisch auf 40°C abgekühlt und 1,28 g Maprenal 921® werden hinzugegeben.
8. Es wird für 1 h bei 60°C gerührt.
9. Danach wird die Dispersion auf RT abgekühlt, mit Alufolie abgedeckt und über Nacht stehen gelassen.
10. Es folgt die Bestimmung der Mikrokapselgröße mittels Mikroskop.

3.4.2.2 Versuchsaufbau

Abb. 28 zeigt den Versuchsaufbau der Mikroverkapselung nach dem klassischen Verfahren.



- 1 Wasserbad
- 2 Temperaturregler des Wasserbades
- 3 Becherglas mit Reaktanden
- 4 Rührelement (Ultra-Turrax oder Balkenrührer)
- 5 Rührgerät

Abbildung 28: Versuchsaufbau der Herstellung von Mikrokapseln nach dem klassischen Verfahren

3.5 Analytische Methoden

In den folgenden Kapiteln werden die angewandten analytischen Methoden zur Charakterisierung der verschiedenen Substanzen und Mikrokapseln beschrieben.

3.5.1 Ausbeuteberechnung

Die Berechnung der Produktausbeute bei den Synthesen (siehe Kapitel 3.3.1-3.3.3) bezogen auf die theoretisch maximal mögliche Menge (=100%) an umgesetzttem Kaliumcyanat/Cyanurchlorid/2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin erfolgte mithilfe der Werte der Analysewaage nach den Prozessaufarbeitungsschritten.

Die Formel zur Ermittlung der Produktausbeute der Theorie bezogen auf das nicht im Überschuss eingesetzte Edukt lautet:

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{m_{Produkt}}{M_{Produkt}} \right) / EW_{Edukt \text{ (im Überschuss)}} \right] \cdot 100 \quad (1) \quad (4)$$

EW ist die molare Einwaage des Edukts. Die entsprechenden Werte für die molare Einwaage sowie die molare Masse sind in Anlage 1 und 3 einsehbar. Die Ausbeute wird als Prozent der

Theorie in % angegeben. Sie gibt an, wie viel Prozent des maximal möglichen Umsatzes an hergestelltem Produkt praktisch erreicht wurden.

3.5.2 Methoden der Thermischen Analyse

Im Zuge dieser Arbeit wurden zur Charakterisierung des 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazins sowie der Urea- und Triazintenside zwei Methoden der Thermischen Analyse angewendet: die thermogravimetrische Analyse (TGA) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl.: differential scanning calorimetry). Diese Methoden wurden ebenfalls genutzt, um näherungsweise verschiedene Substanzfraktionen zu identifizieren, indem mit zuvor gemessenen Substanzen (z.B. 1-Alkylaminen) verglichen wurde. Im Zuge dieser Arbeit sollte die thermische Analyse mit allen synthetisierten Tensidsubstanzen sowie den Ausgangsstoffen durchgeführt werden, um eine vollständige Datenbank auf der Daten-CD für spätere Forschungstätigkeiten bereitzustellen.

TGA

Bei der TGA wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit zu der Temperatur und/oder der Zeit unter Verwendung eines kontrollierten Temperaturprogrammes gemessen. Die Probe befindet sich hierbei in einem Ofen, der im Falle des TGA-Gerätes am Fraunhofer IAP mit einem Stickstoffstrom durchflossen wird. Bei der Messung wird eine sog. Thermowaage genutzt, welche die Masseveränderung während des Aufheizvorganges kontinuierlich als Funktion der Temperatur und/oder der Zeit verfolgt und registriert (Widmann und Riesen, 1990; Haines et al., 2002; Charsley und Warrington, 1992).

In der Durchführung wurde zunächst ein leerer Aluminiumtiegel im Wägesystem tariert und danach in der Analysenwaage mit ca. 4 mg Probensubstanz befüllt. Anschließend folgte das Einbringen des Aluminiumtiegels samt Probe in die TGA-Apparatur. Das Temperaturprogramm lief bei einer Heizrate von $10,00 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis 550°C .

Abb. 29 links veranschaulicht das Prinzip einer Thermowaage. Abb.29 zeigt den typischen Aufbau eines kommerziell erhältlichen TGA-Gerätes der Firma TA Instruments, das auch im Zuge dieser Arbeit genutzt wurde.

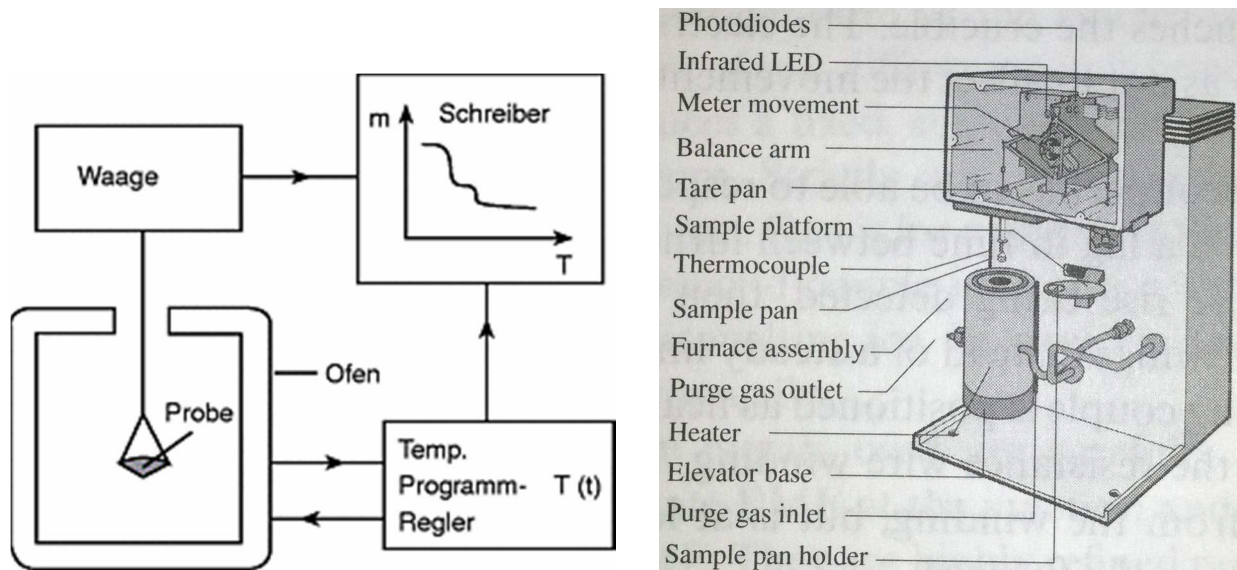


Abbildung 29: links: Prinzip einer Thermowaage (Hemminger und Cammenga, 1989), rechts: typischer Aufbau eines TGA-Gerätes der Firma TA Instruments (Haines et al., 2002)

DSC

Immer dann, wenn ein Material bzw. eine Substanz einem Phasenwechsel unterzogen wird oder eine Substanz chemisch reagiert, wird Wärmeenergie entweder absorbiert oder freigesetzt. Viele dieser Prozesse können durch eine Temperaturerhöhung der Substanz initiiert werden. Moderne dynamische Differenzkalorimeter sind entwickelt worden, um die Enthalpien dieser Prozesse zu messen (McNaughton und Mortimer, 1975; Höhne et al., 1996). Es kommt zu einem Vergleich zwischen Temperaturabhängigkeit der Wärmeaufnahme bzw. -abgabe einer Probe und einer Referenzsubstanz, welcher zur Probe charakteristische Daten liefert. Sofern es sich um homogene Probesubstanzen handelt, ist die primäre Messgröße die spezifische Wärmekapazität des Stoffes. Änderung dieser Messgröße treten bei Phasenumwandlungen erster Ordnung (z.B. Kristallisation und Schmelzen) und zweiter Ordnung (z.B. Glasübergang bei Polymeren) auf. Weiter treten Änderungen der Wärmeaufnahme auch bei allen anderen physikochemischen Prozessen auf, die mit einer Wärmetönung verbunden sind: beispielsweise chemische Reaktionen zwischen Probe und umgebender Atmosphäre (u. a. Verdampfung, Freisetzung von Spaltprodukten) oder einzelnen Bestandteilen der Probe untereinander (z.B. Vernetzungsreaktionen). Es wird je nach Vorzeichen der Wärmetönung zwischen endothermen (positiv) und exothermen (negativ) Prozessen unterschieden (Hemminger und Cammenga, 1989; Riesen et al., 1984).

Abb. 30 zeigt das Prinzip der DSC, wo Probe (in Tiegel 1) und Referenzsubstanz (in Tiegel 2) mit zwei Heizelementen voneinander getrennt beheizt bzw. abgekühlt (rot) werden. Die beiden Heizelemente besitzen hierbei eine geringe Wärmekapazität und die Referenzsubstanz wird einer linearen Aufheizkurve unterzogen.

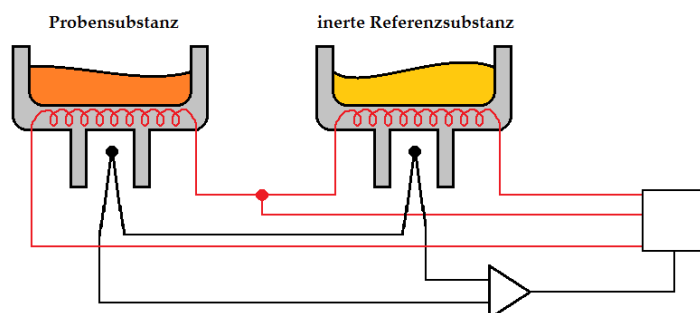


Abbildung 30: Prinzip der DSC (verändert nach Heide (1979))

Das „Scanning“, welches zu der Bezeichnung „DSC“ führte, geschieht, indem in kurzen Zeitabständen Temperaturvergleiche zwischen beiden Tiegeln als Führungsgröße eines elektronischen Regelkreises stattfinden. Dieser Regelkreis sorgt durch Veränderung der Heizleistung für einen ständigen Temperatenausgleich zwischen den beiden Tiegeln. Somit dient nicht der Temperaturunterschied direkt als Messsignal, sondern der Wärmestrom (Patschger, 2012; Hemminger und Cammenga, 1989; Riesen et al., 1984).

Durch messbare und vor allem regelbare Wärmeströme gilt:

$$\Delta T = T_{Pr} - T_{Ref} = 0 \quad (5)$$

DSC-Messungen werden meistens mit einem dynamischen Temperaturprogramm durchgeführt, über das der für den Anwender interessante Temperaturbereich eingestellt und die Parameter konfiguriert werden können. Die Hauptanwendung der DSC liegt in der Bestimmung der Spezifischen Wärme, der Reinheit, der Polymorphie, der thermischen Effekte, der Glasumwandlung, der Oxidationsstabilität, der Überwachung chemischer Reaktionen sowie Reaktionskinetik, des Schmelzverhaltens und der Kristallisation (Widmann und Riesen, 1990). Das Hauptaugenmerk lag in dieser Arbeit auf der allgemeinen Charakterisierung der Triazin- und Ureatenside sowie des Ausgangsstoffes Chlordiaminotriazin. D.h. die Reinheit, das Kristallisations- und Schmelzverhalten und der Vergleich der TGA-Kurven verschiedener gemessender Referenzsubstanzen mit den synthetisierten Substanzen untereinander waren relevant.

In der Durchführung wurde zunächst ein leerer Aluminiumtiegel mit Deckel auf der Analysewaage leergewogen und danach mit ca. 4 mg Probensubstanz befüllt, verschlossen und nochmals gewogen. Tiegelleerwert und die Probenmasse wurden über den Computer in das DSC-Programm TA Advantage™ eingegeben. Anschließend folgte das Einbringen des Aluminiumtiegels samt Probe in die DSC-Apparatur. Bei dem DSC-Gerät handelte es sich um die Heat-Flux-Varianze, d.h. Probe und Referenz werden im selben Ofen erhitzt und der Wärmestrom durch Sensoren in den Plattförmchen darunter gemessen und verglichen. Das Temperaturprogramm verlief in zwei Zyklen bei einer Heizrate von 10,00 K·min⁻¹. Er wird wie folgt beschrieben: 1. Temperaturerniedrigung bis -30°C, 2. 2 min isothermale Haltezeit, 3. Temperaturerhöhung bis 150°C, 4. 3 min isothermale Haltezeit, 5. Temperaturerniedrigung bis -30°C, erneuter Zyklus (1.-5.).

3.5.3 Löslichkeitsuntersuchungen

Laut Römpp (2014) ist die Löslichkeit „die Eigenschaft eines Stoffes, sich in einer Flüssigkeit homogen aufzulösen. Die Löslichkeit wird durch die Löslichkeitsgrenze in Form der Sättigungskonzentration beschrieben“. Sie ist von den Eigenschaften der Substanzen auf chemisch-physikalischer Ebene sowie von Temperatur und Druck direkt abhängig und wird meist in g/1000 g Lösungsmittel oder mol/Liter Lösungsmittel angegeben (Schick, 1987; Brown et al., 2009).

Die Löslichkeitsuntersuchungen wurden lediglich mit den Ureatensiden vorgenommen, da diese schlechter in Wasser löslich waren. Die Gründe für das schlechtere Lösungsvermögen in Wasser werden in den Ergebnissen zu den Löslichkeitsuntersuchungen (siehe Kapitel 4.2.4) aufgeführt und diskutiert.

Auf der Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel für die DC- und NMR-Analytik einerseits wurde das vorraussichtlich am unpolarsten interagierende der hergestellten Ureatenside, nämlich Octadecylurea, in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (1%ige Dispersion) versucht zu lösen. Darüber hinaus wurden die Untersuchungen ebenfalls mit Dodecylurea unternommen. Getestete Lösungsmittel waren Essigsäuremethylester, Chloroform, Methanol, Ethanol, n-Butanol, 1,4-Dioxan, n-Pentan, Aceton, THF, Wasser, Isopropanol, Diethylether, Diglyme, Tetramethylurea, DMSO sowie einige Gemische dieser Lösungsmittel.

Andererseits wurden die Löslichkeiten der Substanzen in Wasser bestimmt, da diese für die Tensiometrie (siehe Kapitel 3.5.7.1) zur CMC-Bestimmung in einer Verdünnungsreihe vorliegen mussten. Die Löslichkeiten der Ureatenside lagen nämlich deutlich unter den in der Literatur zur Tensidanalytik üblichen Einsatzkonzentrationen (laut Laughlin (1994) z.B. Natriumlaurylsulfat als 1%ige Lösung). Das Ziel für eine erfolgreiche Durchführung der Tensiometrie war es, möglichst viel Ureatensid bei RT in Lösung zu bekommen. Aus diesem Grunde wurde hierbei mit gesättigten, wässrigen Ureatensidlösungen getestet, deren Sättigungskonzentration bei RT zuvor ermittelt werden musste.

Die Bestimmung der Sättigungskonzentration erfolgte nach einem eher klassischen Verfahren, das mit einem hohen Zeitaufwand verbunden war (Römpp, 2014), nämlich Abfiltrieren von übersättigten Lösungen, Einengen im Vakuumrotationsverdampfer und anschließendem Wiegen. Die Durchführung und Besonderheiten zu den Löslichkeitsuntersuchungen sind in Anlage 6 aufgeführt.

Die Werte der Löslichkeitsbestimmungen der Ureatenside in Wasser sind jedoch nur für diese Arbeit repräsentativ bzw. nur unter denselben Bedingungen bei der Löslichkeitsbestimmung vergleichbar.

3.5.4 NMR-Spektroskopie

Zur Überprüfung des Syntheserfolges des 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazins sowie der Urea- und Triazinderivate wurden eindimensionale ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopien durchgeführt. Die NMR-Spektroskopie wurde darüber hinaus zur Strukturaufklärung der verschiedenen von der Kugelrohrdestillationsapparatur getrennten Fraktionen (siehe Kapitel 3.5.5) eingesetzt. Hierfür wurden ca. 20 mg Probesubstanz in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 700 μL deuteriertem DMSO gelöst (ggf. mithilfe des Ultraschallbades).

Die NMR-Spektroskopie leitet sich vom Englischen *nuclear magnetic resonance*, zu Deutsch kernmagnetische Resonanz sowie vom Lateinischen *spectrum* (Deutsch: Bild in der Seele) und dem Griechischen *skopein* (Deutsch: schauen) ab. Es ist die Bezeichnung für eines der wichtigsten analytischen Verfahren zur Strukturaufklärung und findet vor allem im Falle von organischen/metallorganischen Verbindungen Anwendung. Das Verfahren der NMR-Spektroskopie wurde 1946 von den Nobelpreisträgern F. Block und E. Mills Purcell entwickelt.

Es basiert auf der Resonanzwechselwirkung zwischen bestimmten Atomkernen der zu analysierenden, meist in deuteriertem Lösungsmittel gelösten, Substanz und Radiowellen eines hochfrequenten magnetischen Wechselfeldes. Die Substanz befindet sich dabei in einem homogenen, sehr starken äußeren Magnetfeld. Hierbei ist das Prinzip der Messung die Präzessionsbewegung, welche manche Atomkerne mit Spin (Drehimpuls) sowie magnetischem Moment in einem äußeren Magnetfeld um die Richtung des Magnetfeldes mit einer bestimmten Frequenz (Larmor-Frequenz) ausführen (Zerbe und Jurt, 2014; Carbajo und Neira, 2013; Römpf, 2014).

Ausführliche Erläuterungen zu dem Prinzip, dem Apparataufbau, der Messungsdurchführung sowie der Spektralauswertung bei der NMR Spektroskopie können im Zerbe und Jurt (2014), Carbajo und Neira (2013), Gault und McClenaghan (2009) sowie Hesse et al. (1995) nachgeschlagen werden. Speziell zu NMR-Spektroskopien bei nichtionischen Tensiden bieten Cross (1987) und Schick (1987) aussagekräftige Erläuterungen und Denkansätze.

3.5.5 Trennung mittels Kugelrohrdestillation und Dünnschichtchromatografie

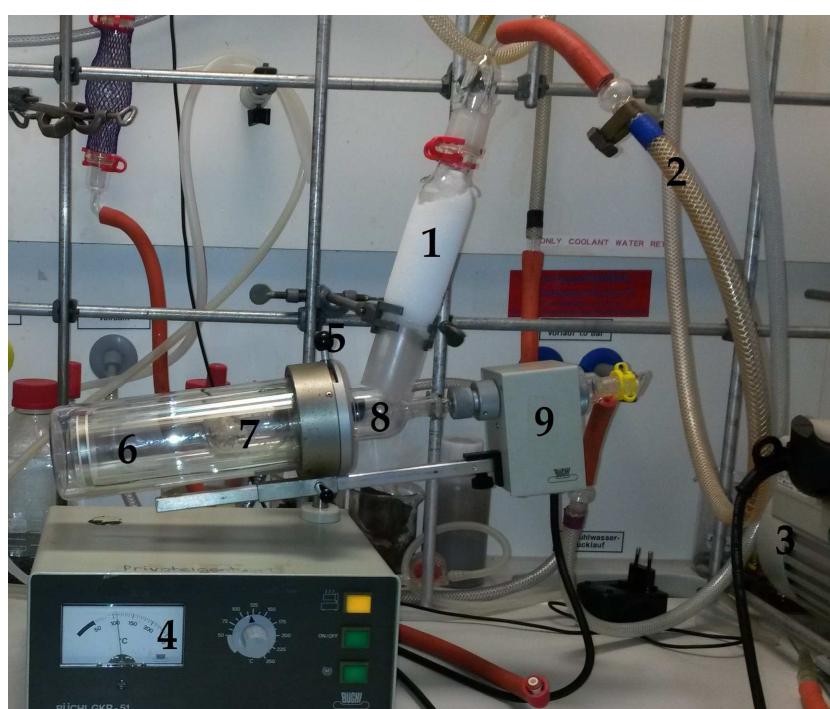
Kugelrohrdestillation

Nach der ersten durchgeführten Triazintensidsynthese lag es nahe das Produkt vor Durchführung weiterer Synthesen mit kürzer- oder längerkettigen Alkylaminen durch Kugelrohrdestillation auf seine Reinheit zu untersuchen. Dieses diente unter anderem der Erfolgskontrolle des Verfahrens. Das erste synthetisierte Triazinderivat war *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, welches auf möglicherweise vorhandene Fraktionen untersucht und in diese aufgetrennt werden sollte.

Die Kugelrohrdestillation ist eine Vakuumdestillation, die auch zur Feststoffdestillation genutzt werden kann (Hünig et al., 2006). Abb. 31 zeigt die zur Substanzauftrennung aufgebaute Kugelrohrdestillationsapparatur.

Bei dieser Methode wurden auf einen mit Probenmaterial befüllten Destillationskolben (7) eine (oder mehrere) Destillationskugel/n (8) aufgesetzt. Diese Kugel/n wurde/n wiederum auf eine Glashohlwelle gesteckt (9), welche während der Destillation über einen Motor die Kugeln in der Längsachse drehte. Hierbei befand sich der Kolben (und ggf. mehrere weitere Kugeln) in einem Heizofen (6). Über den Heizofen wurde der Kolben (und die Kugeln) im Luftbad beheizt. Die

Ofentemperatur wurde über den Temperaturregelautomaten (4) eingestellt und kontrolliert. Die letzte Kugel diente als Vorlage und musste außerhalb der Heizzone verbleiben. Sie wurde durch einen Stickstoffgasstrom, der durch Trockeneis geleitet wurde (1 und 2), gekühlt und es kam somit zur Kondensation des Destillates. Die während der Destillation verschlossene Irisblende (5) sorgte für die nötige thermische Isolierung. Durch die Drehung der Kugeln über Welle und Motor erneuerte sich die Oberfläche kontinuierlich. Über die Vakuumpumpe (3) und die Vakuumschläuche wurde während der Destillation Vakuum angelegt und es kam relativ zügig zur Trennung von Kugel zu Vorlage bzw. ggf. Kugel zu Kugel zu Vorlage, wobei diese schonend in kurzen Abständen verlief. Dieses führte zu einer Fraktionierung.



- | | |
|-----------------------------|--|
| 1 Trockeneiskühlung | 7 Destillationskugel/kolben mit Destillationsgut |
| 2 Stickstoffgasstrom/zufuhr | 8 Destillationskugel/Vorlage |
| 3 Vakuumpumpe | 9 Motor mit rotierender Glashohlwelle |
| 4 Temperaturregelautomat | |
| 5 Irisblende | |
| 6 Heizofen (Luftbad) | |

Abbildung 31: Versuchsaufbau bei der Kugelrohrdestillation

Dünnschichtchromatografie

Nach der Trennung des N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazins in je nach Produktreinheit eventuell auftretende Fraktionen wurde eine Identifizierung mittels Dünnschichtchromatografie (DC) und NMR (siehe Kapitel 3.5.4) durchgeführt.

Bei der DC wurden neben dem N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin und seinen Fraktionen (Verunreinigungen) ebenfalls die Synthesedukte (Chlordiaminotriazin und 1-Alkylamin) und das Lösungsmittel (DMF) als Referenz mit auf der Platte laufen gelassen.

Die DC ist ein analytisches und präparatives Trennverfahren, welches über einen mehrstufigen Verteilungsprozess Fraktionen von Substanzgemischen mittels einer mobilen Phase, laufend über eine stationäre Phase, unterschiedlich weit transportiert und somit auftrennt. Bei der flüssigen mobilen Phase handelt es sich um ein Lösungsmittel/Lösungsmittelgemisch, das auch als Laufmittel bezeichnet wird. Aufgrund von Kapillareffekten „läuft“ es durch ein geeignetes Sorptionsmittel, welches als stationäre Phase bezeichnet wird (z.B. Kieselgel). Die stationäre Phase befindet sich dabei als dünne Schicht auf einem geeigneten Träger aus Polyester, Aluminium oder Glas. Die Trennung der unterschiedlichen Probenmoleküle erfolgt an dieser Schicht durch Elution mit dem Laufmittel. Sie erfolgt in einer mit Laufmitteldämpfen gesättigten Kammer. (Römpp, 2014; Hahn-Deinstrop, 2007). Detailliertere Informationen zur DC können im Hahn-Deinstrop (2007) nachgeschlagen werden.

Im Zuge der Auswertung der DC wurde der Retentionsfaktor (R_f -Wert) bestimmt. Der R_f -Wert ist abhängig vom chromatografischen System und für jede Substanz charakteristisch. Er lässt eine qualitative Auswertung des Chromatogrammes zu (Hahn-Deinstrop, 2007). Er wurde nach Vermessen der Substanzflecken auf der DC-Platte wie folgt berechnet:

$$R_f = \frac{s_x}{s_f} \quad (6)$$

s_x = Strecke zwischen Startlinie und Substanzzone

s_f = Strecke zwischen Startlinie und Fließmittelfront

In der DC-Durchführung im Zuge dieser Arbeit wurden die Probesubstanzen in Aceton gelöst (1%ig (w/w)) und mittels einer Kapillarpipette auf eine Startlinie auf der mit Kieselgel beschichteten DC-Platte aus Glas aufgetragen. Das Laufmittel wurde zuvor durch eine elutrope Reihe probenspezifisch gesucht (Durchführung in Anlage 5 einsehbar). Zur Sichtbarmachung der aufgetrennten Substanzflecken auf der DC-Platte wurde eine UV-Lampe (254 nm) und die klassische Iod-Färbung genutzt sowie die gruppenselektive Derivatisierung durch die Sprühreagenz Ninhydrin (Ninhydrinfärbung) praktiziert. Die Ninhydrin-Reaktion ist eine klassische Nachweismethode für Aminosäuren, primäre Amine, Peptide und Proteine mit freien Aminogruppen. Mit sekundären und tertiären Aminen, Harnstoff sowie β - und γ -Aminosäuren

läuft diese Reaktion nicht ab (Römpp, 2014). Abb. 32 zeigt den Reaktionsmechanismus der Aminfärbung durch Dehydrierung des primären aliphatischenamins unter Desaminierung und oxidativer Desalkylierung.

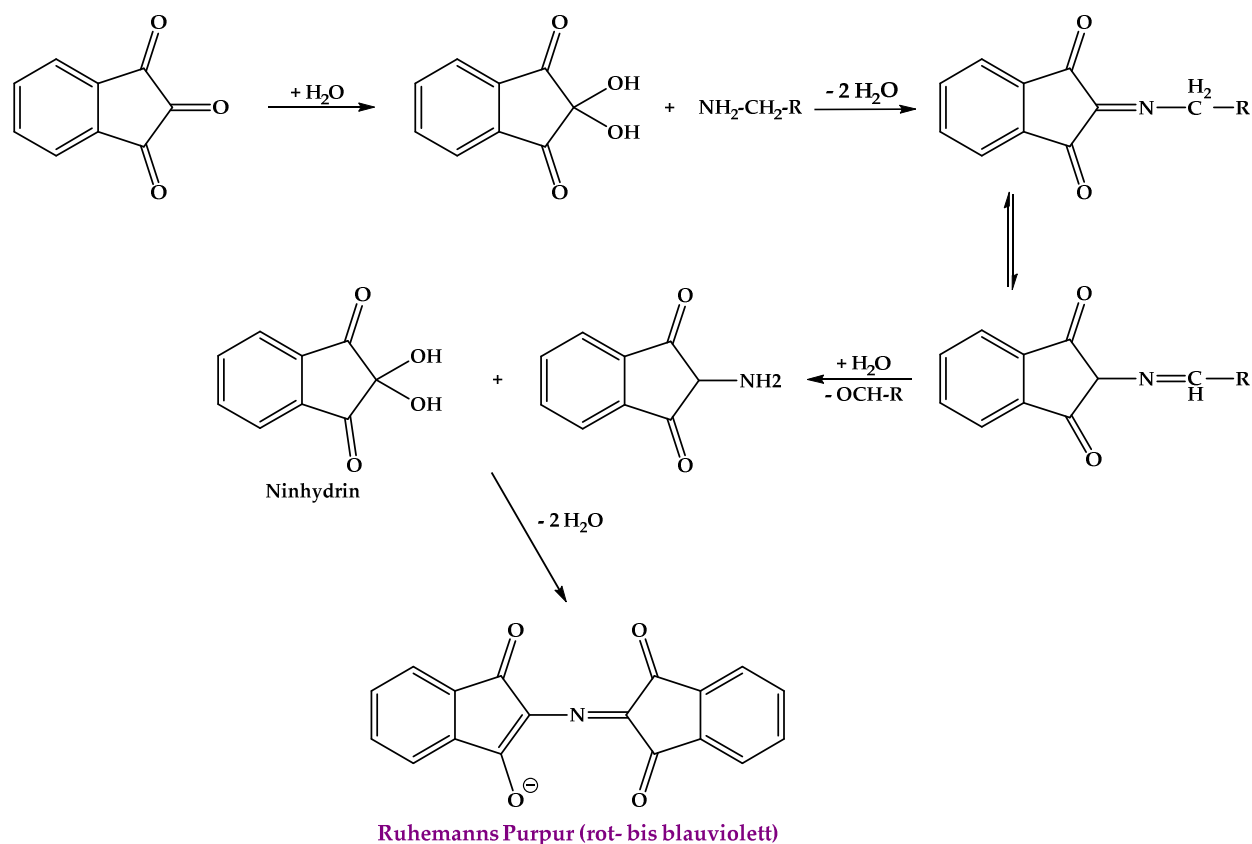


Abbildung 32: Ninhydrinreaktion mit primären aliphatischen Aminen (verändert nach Bottom et al., 1978 (1-Alkylamine anstelle von Aminosäuren))

Ninhydrin liegt hierbei in wässriger Lösung als 2,2-Dihydroxy-1,3-indandion vor, bevor es zum 2-Amino-1,3-indandion umgesetzt wird. Durch Umlagerung der N=C-Doppelbindung und Hydrolyse wird der aliphatische Rest als Aldehyd abgespalten. In der Nachfolgereaktion kommt zur Anlagerung des 2-Amino-1,3-indandion an ein zweites Ninhydrin-Molekül. Hierbei entsteht unter Bildung des Anions ein rot- bis blauvioletter Farbstoff, welcher Ruhemanns Purpur genannt wird.

3.5.6 Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration

Zur Berechnung der Stöchiometrie der Triazintensidsynthesen musste die Reinheit des hergestellten Ausgangsstoffes 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin überprüft werden. Die Bestimmung des Restwassergehaltes aus der Reaktion wurde mittels Karl-Fischer-Titration

durchgeführt. Diese wurde in Auftrag gegeben. Bei der Karl-Fischer-Titration handelt es sich um eine quantitative oxidimetrische Bestimmung von Wasser mittels Karl-Fischer-Reagenz (Maßlösung), die SO_2 als Reduktionsmittel, Iod als Oxidationsmittel, wasserfreies Methanol sowie Pyridin enthält. Im Zuge eines Redoxvorganges wird das in der Probe vorhandene Wasser bestimmt (Römpp, 2014; Wieland, 1985). Weitere Informationen zur Karl-Fischer-Titration können im Wieland (1985) nachgeschlagen werden.

3.5.7 Verwendete Methoden der Tensidanalytik

In den folgenden Unterkapiteln werden die verwendeten Methoden der Tensidanalytik sowie deren Durchführungen erläutert. Bei diesen Methoden handelt es sich um die Tensiometrie, die HLB-Wert-Berechnung und die Stabilitätstests durch Emulsionsversuche.

3.5.7.1 Tensiometrie

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, stellt die Messung der Oberflächenspannung und die Bestimmung der CMC ein wichtiges Instrument zur Charakterisierung von Tensiden dar.

Die Messungen wurden mit dem Tensiometer K12 der Firma Krüss über die dazugehörige PC-Software durchgeführt. Hierbei wurde mit der Wilhelmy-Platten-Methode gemessen. Es handelt sich hierbei um ein rein physikalisches Messerverfahren. Das Tensiometer für die Messungen bestand aus einer Waage, einer Platin-Platte, der Plattenaufhängung, einem vertikal fahrbaren Tisch mit Motorantrieb, ggfs. einem Thermostaten und einem an den Kraftsensor der Waage angeschlossenen Prozessor, welcher zum Computer über die Krüss-Software übersetzt und Befehle entgegen nahm. Es wurde eine Platte aus dem Material Platin verwendet, da Platin chemisch inert und leicht zwischen den Messschritten durch Abflammen bis zum Glühen zu reinigen ist. Vor allem aber besitzt Platin eine sehr hohe freie Oberflächenenergie, weshalb es optimal benetzbar ist und deshalb mit Probenflüssigkeiten generell einen Kontaktwinkel θ von 0° ($\cos \theta = 1$) ausbildet (Krüss Firmenunterlagen, 2014). Abb. 33 zeigt das Messprinzip eines Tensiometers nach der Wilhelmy-Platten-Methode.

Wenn die senkrecht aufgehängte Platte in die Tensidprobenflüssigkeit taucht und wieder nach oben herausgezogen wird, wirkt dem neben der Gewichtskraft die Oberflächenspannung entgegen. Diese auf die Platte wirkenden Kräfte F korrelieren nach folgender Gleichung mit der Oberflächenspannung σ bzw. der Grenzflächenspannung sowie mit dem Kontaktwinkel θ :

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (7)$$

Die benetzte Plattenlänge L entspricht damit dem Umfang der Platte (Krüss Firmenunterlagen, 2014). Aus der plötzlichen Kraftveränderung im Falle eines Abrisses der Flüssigkeitslamelle sowie Kenntnis über die geometrischen Verhältnisse des Messkörpers und der Dichten von Probenlösung und Messplatte kann die Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Luftatmosphäre ermittelt werden. Die Oberflächenspannung ist direkt proportional zu dieser Kraft.

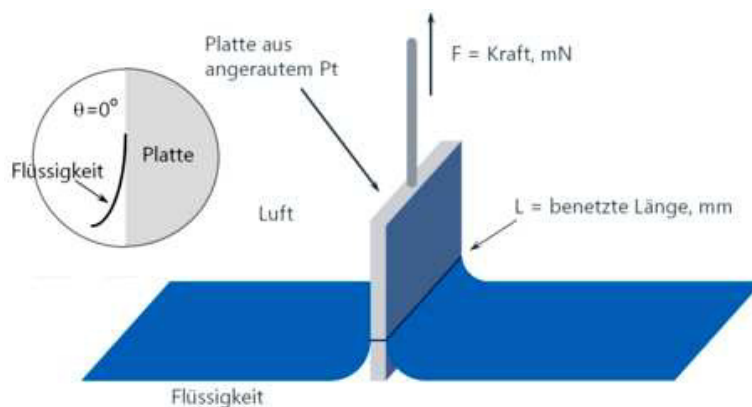


Abbildung 33: Messprinzip eines Tensiometers nach der Wilhelmy-Platten-Methode (Krüss Firmenunterl., 2014)

Es handelt sich hierbei um eine statische Messmethode, d.h. es wird keine frisch geformte, noch junge Oberfläche untersucht, sondern eine Oberfläche, die schon länger besteht. So wird die zeitlich konstante Oberflächenspannung gemessen, die sich im Gleichgewicht einstellt. Daher kam es zu kontinuierlichen Messungen (5 Messungen) derselben Oberfläche und Probe, ohne dass eine neue Oberfläche erzeugt werden musste, wobei sich die Platte relativ zur Oberfläche bewegt hat und so die Oberfläche über einen längeren Zeitraum in Ihrem Gleichgewichtszustand konstant gehalten werden konnte (Stapf, 2010).

Die Messparameter wurden wie folgt eingestellt:

- *Geschwindigkeit:* Oberflächendetektion $6 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, Suchen $6 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, Messen $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
- *Empfindlichkeit:* 0,005 g
- *Eintauchtiefe:* 4,00 mm
- *Rückfahrweg:* 25% (wurde bei Lamellenabrissfehlern erhöht)
- *Anzahl der Werte:* 5
- *Korrekturmethode:* Harkins & Jordan

- *Abbruchbedingungen:* Werte für Mittelwert 5, Standardabweichung $2,00 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

In der Probenvorbereitung wurden Verdünnungsreihen definierter wässriger Tensidlösungen erstellt. Die Konzentrationen der Stammlösungen unterschieden sich hierbei je nach Löslichkeit der Tenside (1-0,05 % (w/w)). Nach Einwaage der Tenside in 500 mL-Messkolben und Auffüllen mit Wasser wurden sie für 1 h bei 60°C im Ultraschallbad gelöst und danach bei RT mindesten 1 h gelagert, damit ein vergleichbares Equilibrium an den Flüssigkeitsoberflächen hergestellt war. Im Falle der Ureatenside wurde mit den in den Löslichkeitsuntersuchungen hergestellten gesättigten Lösungen gearbeitet, deren Sättigungskonzentrationen im Zuge dieser Untersuchungen bestimmt wurden und aus welchen in der Folge Verdünnungsreihen hergestellt wurden (siehe Kapitel 3.5.3). Gemessen wurde bei RT und bei 60°C sowie bei neutralem pH-Wert. Um die Bedingungen der Mikroverkapselung teilweise nachzustellen, wurden die Oberflächenspannungen ebenfalls bei saurem pH-Wert (pH 3-4) und RT bzw. 60°C bestimmt. Anhand der ermittelten Oberflächenspannungen der Tensidlösungen in verschiedenen Konzentrationen bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen konnte die CMC durch lineare Regressionsrechnung ermittelt werden.

Um Störionen zu vermeiden, wurde für die Verdünnungsreihen vollentionisiertes H_2O der Umkehrosmoseanlage entnommen ($17,2 \mu\text{S}$). Als Kontrolle der Messmethode fungierte ebenfalls H_2O dieser Anlage. Der Literaturwert der Oberflächenspannung von H_2O bei 20°C liegt bei $72,75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (Vargaftik et al., 1983).

3.5.7.2 HLB-Wert-Berechnung

Entscheidend für die Stabilität einer Emulsion ist die richtige Wahl des Tensids. Soll für eine gewünschte Emulsion/Dispersion das passende Tensid ausgesucht werden, so stellt sich als Erstes die Frage, was für Substanzen emulgiert/dispergiert werden sollen. Dieses stellt sich jedoch als schwierig dar, weil für die Auswahl des Tensids die Charakteristiken aller im System enthaltenen Stoffe berücksichtigt werden müssen. Der HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic-balance-Wert) erleichtert die Auswahl vor allem bei nichtionischen Tensiden für Mehrphasensysteme. Er ist ein Maß für die bevorzugte Öl- oder Wasserlöslichkeit von Tensiden, indem jedem Tensid auf einer empirischen Skala eine dimensionslose Zahl zwischen 0 und 20

zugeordnet wird. Tenside (Emulgatoren) mit einem niedrigen HLB-Wert von unter 10 kennzeichnen im Allgemeinen öllösliche, hydrophobe Tenside, die somit gute W/O-Emulgatoren darstellen. Beträgt der HLB-Wert mehr als 10, so handelt es sich um wasserlösliche, hydrophile Tenside, welche als O/W-Emulgatoren fungieren können. Für die Formulierung von derartigen Systemen wird sich bei der Auswahl eines Emulgators an HLB-Wert-Tabellen orientiert (Umbach, 2004; Schick, 1987). Der HLB-Wert vernachlässigt jedoch die bestehenden Wechselwirkungen zwischen Lipiden und dem Tensid und er ist temperaturabhängig. Die Phaseninversiontemperatur (PIT) ist ebenfalls von Bedeutung, denn aus diesem Grunde kann eine W/O-Emulsion, die bei 85°C hergestellt wurde, nach Herstellung bei 50°C trotz gleicher Bestandteile als O/W-Emulsion vorliegen (Tsujii, 1998).

Der HLB-Wert berechnet sich für nichtionische Emulgatoren nach Griffin (1949) mittels folgender Formel:

$$HLB = 20 \cdot (M_n/M) \quad (8)$$

Die Berechnung des HLB-Wertes von ionischen Emulgatoren nach Griffin (1949) erfolgt unter Einbeziehung eines Korrekturwertes c :

$$HLB = 20 \cdot (M_n/M) + c \quad (9)$$

Hierbei ist M_n die molare Masse des hydrophilen Molekülteils und M stellt die molare Masse des gesamten Emulgators dar (Umbach, 2004; Schick, 1987).

Die Berechnung ist keineswegs exakt, sondern eher als Anhaltswert zu betrachten. Eine genauere Bestimmung des HLB-Wertes würde z.B. durch die Messung der Wasseraufnahmefähigkeit eines organischen Lösungsmittels erfolgen, war jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit (Schick, 1987; Umbach, 2004).

3.5.7.3 Emulsionsversuche

Im Zuge der Untersuchungen des Tensidcharakters der Tenside wurden Emulsionsversuche unternommen, in denen die Substanzen als Emulgator fungierten. Die Beobachtung der Stabilitäten der gebildeten Emulsionen über die Zeit t war hierbei die Analysemethode. In der Durchführung wurden 0,1 g Tensid und 94,9 g H₂O in ein Becherglas eingewogen. Das Tensid wurde im Ultraschallbad für 45 min bei 60°C gelöst. Es folgte das Einwiegen und die Zugabe von 5 g Paraffinöl. Danach wurde das Becherglas in die für die Herstellung der Mikrokapseln

verwendete Apparatur (siehe Kapitel 3.4.2.2, Abb. 24: Wasserbad, Rührgerät, Ultra-Turrax) gestellt und auf 60°C im Wasserbad temperiert. Es folgte die Dispergierung des Mehrphasentensidgemisches mittels Ultra-Turrax für 2 min bei 9500 U·min⁻¹. Anschließend wurden die Emulsionen für 3 Tage bei RT abgedeckt ruhen gelassen. Während dieses Zeitraumes wurde die Stabilität dieser Emulsionen in Form der Farbe/Phasenabtrennung zu verschiedenen Zeitpunkten (nach 20 min, 2 h und 3 Tagen) optisch überprüft und dokumentiert.

3.5.8 Mikrokapsel-Analytik

Die folgenden Unterkapitel schildern die durchgeführten analytischen Methoden zur Charakterisierung der Mikrokapseln.

3.5.8.1 Mikroskopie

Zur Bestimmung der Partikelgrößen der Mikrokapseln wurden Fotos mit einem Durchlichtmikroskop der Firma Zeiss (Axioskop 2), welches mit einer Kamera (Zeiss AxioCam Kc 6) und einem Computer verbunden war, gemacht. Die Computersoftware, die zur Vermessung der Mikrokapseln verwendet wurde, lautet Zeiss Zen Lite 2012.

3.5.8.2 Thermische Analyse

Im Falle der mit Wachs befüllten Mikrokapseln wurde direkt nach Ende des Verkapselungsprozesses bzw. der Kapseltrocknung ein thermischen Schnelltest unternommen. Hierzu wurde eine kleine Menge des in den Mikrokapseln befindlichen Wachses auf einen Objektträger aufgetragen. Daneben wurde eine ähnliche Menge getrockneter Mikrokapseln gegeben. Der Objektträger wurde auf eine Heizplatte gelegt und langsam erwärmt. Sollte die Mikroverkapselung erfolgreich gewesen sein, unterscheiden sich die optisch erkennbaren Schmelztemperaturen deutlich.

Zur weiteren Charakterisierung der Mikrokapseln wurde die in Kapitel 3.5.2 bereits beschriebene TGA angewendet. Hierdurch konnte das Verhältnis zwischen Kapselwand und verkapselter, organischer Phase sowie die thermische Stabilität der Mikrokapseln ermittelt werden. Die Durchführung erfolgte analog zu der in Kapitel 3.5.2 beschriebenen, lediglich das Temperaturprogramm wurde modifiziert (20,00 K·min⁻¹ bis 500°C).

4 Ergebnisse und Interpretationen

Die folgenden Kapitel stellen die Ergebnispräsentation zu den in Kapitel 3 beschriebenen Synthesen und Analysemethoden sowie die Auswertung und Diskussion dieser Resultate dar.

4.1 Resultate der chemischen Synthesen

Im Folgenden werden die Resultate der chemischen Synthesen zusammengefasst und diskutiert. Die Durchführungen der chemischen Synthesen war ein Entwicklungsprozess und wurde fortwährend angepasst und optimiert, weshalb diese als Resultate dieser Arbeit aufgeführt und anzusehen sind.

Wichtige Bemerkungen und Besonderheiten der Synthesen mit Aminen unterschiedlicher Alkylkettenlänge sind in Anlage 2 (Bemerkungen und Probleme bei den Triazintensidsynthesen) und Anlage 4 (Bemerkungen und Probleme bei den Ureatensidsynthesen) aufgeführt.

Einsatzmengen, Einwaagen, erreichte Produktmassen, Berechnungen der Syntheseausbeuten der Produkte und Koppelprodukte sowie Kommentare zu den einzelnen Synthesen sind in Anlage 1 (Synthesen der Triazintenside) und Anlage 3 (Synthesen der Ureatenside) einsehbar. Darüber hinaus beinhalten diese Anlagen eine Beschreibung des Produktaussehens und -geruchs von jedem synthetisiertem Tensidderivat.

4.1.1 Resultate der Synthese des 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazins

Dieses Kapitel befasst sich zu Beginn mit der Durchführung (Kapitel 4.1.1.1) und dem Versuchsaufbau (Kapitel 4.1.1.2) des Syntheseverfahrens und der Aufbereitung des als Ausgangsstoff für die Triazintensidsynthese benötigten 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazins. Es folgt ein vereinfachtes Fließschema zum Verfahren (Kapitel 4.1.1.3) sowie die Darstellung der Produktausbeute (Kapitel 4.1.1.4) und der Strukturüberprüfung (Kapitel 4.1.1.5).

4.1.1.1 Durchführung

Sicherheitshinweis: Mittels eines Becherglases, gefüllt mit konz. Salzsäure, wurde während des gesamten Versuchszeitraumes der beiden Syntheseschritte kontrolliert, ob Ammoniak (NH_3) am geschlossenen Reaktionsgefäß oder den Zu- und Ableitungen austritt (Rauch = Ammoniumchlorid \triangleq NH_3 -Austritt). Der Abzug stand während der Substitutionsschritte aufgrund des Einsatzes des Gefahrstoffes NH_3 durchgängig unter Beobachtung.

Tag 1: Erste Substitutionsreaktion

1. 276,6 g (1,5 mol) Cyanurchlorid werden in einen 4 L- Reaktionskolben (vierhalsig) eingewogen und in 1725 mL Dioxan und 225 mL Diglyme (Bis(2-methoxyethyl)ether) gelöst. Dabei wird das Gemisch in einem Eisbad auf ungefähr 5°C gekühlt ($T < 10^{\circ}\text{C}$).
2. Das Gemisch wird mit $750 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ gerührt und Ammoniak (NH_3 , gasförmig) wird langsam in das Gemisch bei 5-10°C knapp über der Flüssigkeitsoberfläche eingeleitet. Die Hinzugabe von NH_3 wird gestoppt, nachdem 3 mol (Näherungsrechnung mittels dem molaren Volumen des idealen Gases unter Normbedingungen: $3 \text{ mol} \times 22,4 \text{ L/mol} = 67,2 \text{ L}$) vom Gemisch aufgenommen wurden. Dieses ergibt bei einem Gasstrom von $0,16 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ein kontinuierliches NH_3 -Einleiten von 7 h ($67,2 \text{ L} / 0,16 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} / 60 \text{ min} = 7 \text{ h}$). Das Eis ist ggf. nachzufüllen, wenn die Temperatur über 10°C während der 7 h steigen sollte.
3. Nach Ablauf der Zeit wird überschüssiges NH_3 durch einen durch das Reaktionsgefäß geleiteten Stickstoffgasstrom entfernt.
4. Es folgt das Abfiltrieren des Ammoniumchlorids (NH_4Cl) sowie zweimaliges Waschen des Filterkuchens mit 500 mL THF. Das THF kann im Reaktionsgemisch verbleiben, da es den nachfolgenden Zweiten Substitutionsschritt nicht stört.

Bemerkungen zum Ersten Syntheseschritt:

- Die Substitutionen von zwei der drei Chloratome erfolgten nicht in einem Schritt bei 50°C (ohne zwischenzeitliche Reaktionsgemischaufbereitung), da sich sonst zu viel NH_4Cl im Reaktionsgefäß angehäuft hätte, welches verklumpen und zu einer Umsatzverschlechterung führen würde. Somit bleibt das im Ersten Syntheseschritt hergestellte 6-Amino-2,4-dichlor-1,3,5-triazin im Zweiten Syntheseschritt weiterhin für das NH_3 erreichbar.
- Diglyme wurde der Synthesanleitung hinzugefügt, weil es als Lösungsvermittler NH_3 gut löst.
- Das Gaseinleiterrohr in den Reaktor musste nach Kontrolle des Flowmeters während der 7 h fünf Mal gereinigt werden, da ausgefallenes NH_4Cl /Produkt zu einer Verstopfung des Rohres führte.

Es erfolgte eine schnelle mechanische Reinigung durch Durchstoßen mit einer Kanüle.

- Der Filterkuchen (größtenteils NH_4Cl) wurde mit THF gewaschen, da NH_4Cl im Gegensatz zum Triazinderivat sehr schlecht bis gar nicht in Dioxan und THF löslich ist (Zaitseva et al., 2005).

Tag 2: Zweite Substitutionsreaktion

Der zweite Syntheseschritt ist die erneute Chlorsubstitution. Sie findet analog zur Durchführung des Ersten Syntheseschrittes (s.o.) statt, jedoch wird anstelle eines Eisbades eine Heizplatte mit Heizwasserbades (55°C) verwendet, worüber die Reaktortemperatur auf ca. 50°C gehalten wird. NH_3 wird abermals über den Zeitraum von 7 h bei $0,16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ eingeleitet. Sobald weniger NH_3 reagiert und aus dem System aufgrund des Überdrucks entweicht, wird die Rührgeschwindigkeit erhöht, der Gasstrom verkleinert sowie die Gesamtsynthesezeit neu berechnet und angepasst (siehe Bemerkungen unten). Nach der Synthesereaktion wird das Reaktionsgefäß verschlossen und 2 Tage stehen gelassen. Punkt Nr. 4 von der Ersten Substitutionsreaktion (Abfiltrieren des Ammoniumchlorids) wird hier nicht durchgeführt.

Bemerkungen zum Ersten Syntheseschritt:

- Nach ca. 5 h bei $0,16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ wurde NH_3 über den Bläschenzähler aufgrund des Überdrucks aus dem System ausgeschieden. Die mit konz. Salzsäure befüllte Kontrolleinrichtung erzeugte Rauch (Ammoniumchlorid), was bedeutete, dass ab diesem Zeitpunkt weniger NH_3 vom Reaktionsgemisch aufgenommen wurde und reagierte. Um dem Entgegenzuwirken wurde nach diesen 5 h die Rührgeschwindigkeit von $750 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $950 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ erhöht sowie der Gasstrom auf $0,12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ erniedrigt. Daraus ergab sich nach 5 h folgende Syntheserestzeit:

$$0,16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1} \cdot 300 \text{ min} = 48 \text{ L NH}_3 \text{ (umgesetzt)}$$

$$67,2 \text{ L NH}_3 \text{ (gesamt)} - 48 \text{ L NH}_3 \text{ (umgesetzt)} = 19,2 \text{ L NH}_3 \text{ (noch umzusetzen)}$$

$$19,2 \text{ L} / 0,12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1} = 2 \text{ h } 40 \text{ min}$$

Demnach betrug der gesamte Zeitraum über welchen dieser Syntheseschritt ablief 7 h und 40 min.

Tag 3: Aufbereitungsschritte

Produktaufbereitung

1. Abfiltrieren der Feststoffe durch Absaugen im Büchnertrichter (Filtrat: Dioxan/Diglyme/THF, Filterkuchen: Chlordiaminotriazin, NH_4Cl).
2. Filtrat verwenden, um Feststoffreste an der Reaktorwand abzuspielen und danach wieder filtrieren. Schritt wiederholen.
3. Büchnertrichter auf eine andere, noch saubere Saugflasche setzen.
4. Reaktionsgefäß mit 428 g H_2O spülen mittel Spritzflasche, um letzte verbleibende Feststoffreste zu lösen/dispergieren. Das H_2O - NH_4Cl - Chlordiaminotriazin-Gemisch aus dem Reaktor auf den Filterkuchen im Büchnertrichter geben und ohne Vakuum langsam filtrieren, damit sich das NH_4Cl im H_2O lösen kann und eine Abtrennung vom Produkt erfolgen konnte.
5. 53 g H_2O verwenden, um den Reaktor nochmals zu spülen und darauffolgend wiederholtes Spülen des Filterkuchens.
6. 500 g H_2O einwiegen und den Filterkuchen nochmals ohne Vakuum waschen.

Bemerkungen zum Punkt 5:

- Aufgrund des Nichtanwendens des Vakuums dauert das Filtrieren/Waschen ca. 2 h während sich das NH_4Cl löst. Die Löslichkeit von NH_4Cl in H_2O bei 20°C beträgt 37,56 g/100 g H_2O (Kaltoven et al., 1966).
7. Produkt (Filterkuchen) in einen 1L Rundkolben geben und trocknen im Vakuumrotationsverdampfer bei 40°C für 2 h und „vollem“ Vakuum (es stand kein Vakuummessgerät zur Verfügung).

Die nachfolgenden Aufbereitungsschritte dienen der Erfolgskontrolle der chemischen Darstellung von 2-Chlor-4,6-Diamino-1,3,5-triazin:

Aufbereitung des Filterkuchens vom 1. Tag

Über das Trocknen, Waschen und Abfiltrieren kann näherungsweise der Gehalt an Triazinderivat im Filterkuchen und somit der Verlust nach dem Ersten Syntheseschritt bestimmt werden:

1. Der nach der Ersten Substitutionsreaktion (Tag 1) mit THF gespülte Filterkuchen wird getrocknet und gewogen.
2. Danach wird zur Schnellkontrolle eine Probe von 1 g entnommen und in H₂O gelöst, denn NH₄Cl ist wasserlöslich, Aminodichlorotriazin oder Chlordiaminotriazine sind es nicht.
3. Das getrocknete NH₄Cl (gering vorhanden: nicht umgesetztes Cyanurchlorid, Aminodichlorotriazin) aufgeteilt in zwei 1 L-Kolben gegeben sowie mit jeweils 500 mL H₂O aufgefüllt. Es folgt das Lösen des NH₄Cl im Ultraschallbad (60°C, 45 min).
4. Schwenken der Dispersion über Nacht auf dem Schüttler.
5. Abfiltration des verbleibenden Feststoffes (Triazinderivat, Cyanurchlorid) am Tag 4 und Einengen des Filtrats am Vakuumrotationsverdampfer bis zur Trockne.

Aufbereitung des Dioxan-Diglyme-THF-Filtrates vom 2. Tag

Das Filtrat aus der Produktaufbereitung (Punkt 1-2) wird am Vakuumrotationsverdampfer (70°C im „vollem“ Vakuum) bis zur Trockne eingengt und der eventuell auftretende Feststoff wird gewogen.

Aufbereitung des wässrigen Filtrates vom 2. Tag

Das Filtrat (NH₄Cl-Lösung) aus der Produktaufbereitung (Punkt 4-6) wird in die beiden schon mit dem eingengten Ammoniumsalzrückstand gefüllten (Aufbereitung des Filterkuchens vom 1. Tag) gegeben und am Vakuumrotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Das auskristallisierte NH₄Cl wird 3 Tage im Vakuumtrockenschrank mit Phosphorpentoxid weitergetrocknet. Anschließend kann das gesamt hergestellte Koppelprodukt (NH₄Cl) aus beiden Syntheseschritten gewogen und bestimmt werden.

4.1.1.2 Versuchsaufbau

Für die Aufbereitungsschritte nahezu aller Synthesen in dieser Arbeit (Chlordiaminotriatin, Triazintenside und Ureatenside) wurden in ihren Dimensionen jeweils angepasste (Vakuum-)Filtrationsapparaturen bestehend aus einer Saugflasche, einem Büchnertrichter, Vakuumschläuchen, einer Woulff'schen Flasche, einem Vakuumregulator und einem Filterpapier aufgebaut. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 34 veranschaulicht worden.

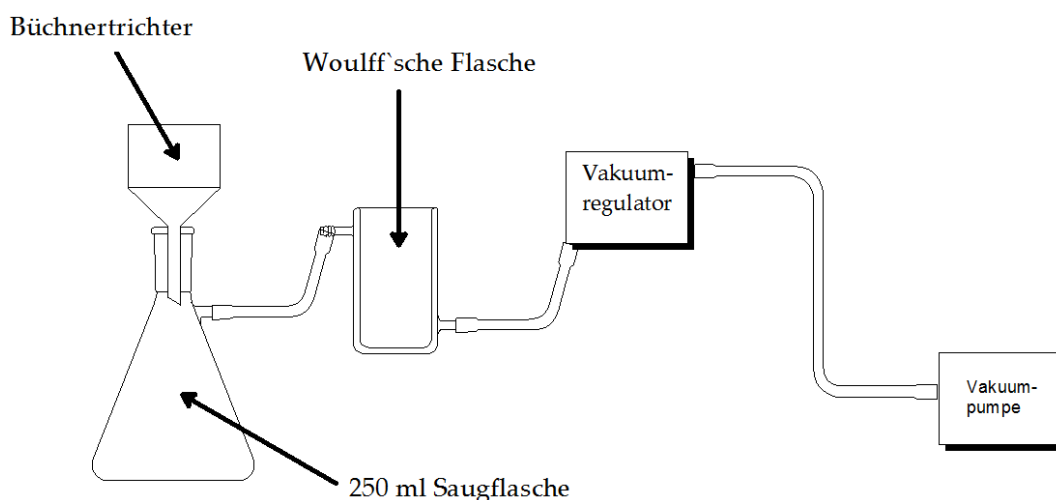


Abbildung 34: Versuchsaufbau der Vakuumfiltrationsapparatur

Zusätzlich wurde ein Vakuumrotationsverdampfer benötigt.

Abb. 35 zeigt den Versuchsaufbau einzelner Schritte des 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin-Herstellungsprozesses. Hierbei wird auf **a** der Versuchsaufbau der Ersten Substitutionsreaktion mit Eisbad gezeigt. Es wurde mit einer großen Wanne, gefüllt mit Eiswasser, einem 4-L-Vierhals-Reaktor, einem Flowmeter zur Gasdosierung, einem Rührgerät mit Ankerrührer zur Durchmischung sowie einem Bläschenzähler zur Überprüfung der NH_3 -Aufnahme in das Reaktionsgemisch gearbeitet. Auf **b** wird analog zum Ersten Substitutionsschritt der Zweite Substitutionsschritt mit Wasserbad, Heizplatte und Temperaturfühler gezeigt. **c** zeigt den Produktaufbereitungsschritt der Produktwäsche und des Lösens des NH_4Cl im Büchnertrichter. Saugflasche, Vakuumschlauch sowie der mit H_2O auszuspülende Reaktor sind hier abgebildet.

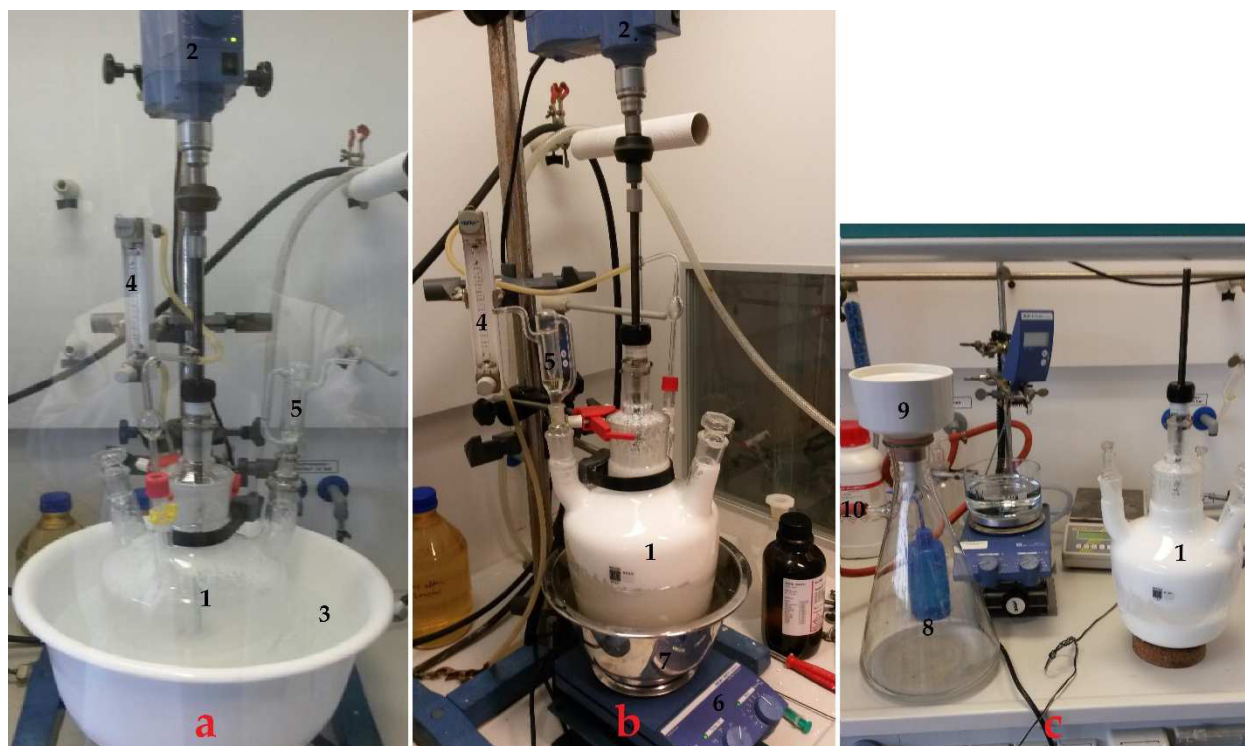


Abbildung 35: Versuchsaufbau 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin-Synthese

- | | | | |
|---|-----------------------------|----|----------------------------------|
| 1 | Reaktor/Reaktionskolben | 6 | Heizplatte mit Temperaturregular |
| 2 | Rühreinheit mit Ankerrührer | 7 | Wasserbad |
| 3 | Eisbad | 8 | Saugflasche |
| 4 | Flowmeter | 9 | Büchnertrichter mit Filterpapier |
| 5 | Bläsenzähler | 10 | Vakuum |

4.1.1.3 Fließbild

Abb. 36 zeigt das vereinfachte Fließschema des Verfahrens zur chemischen Darstellung von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin.

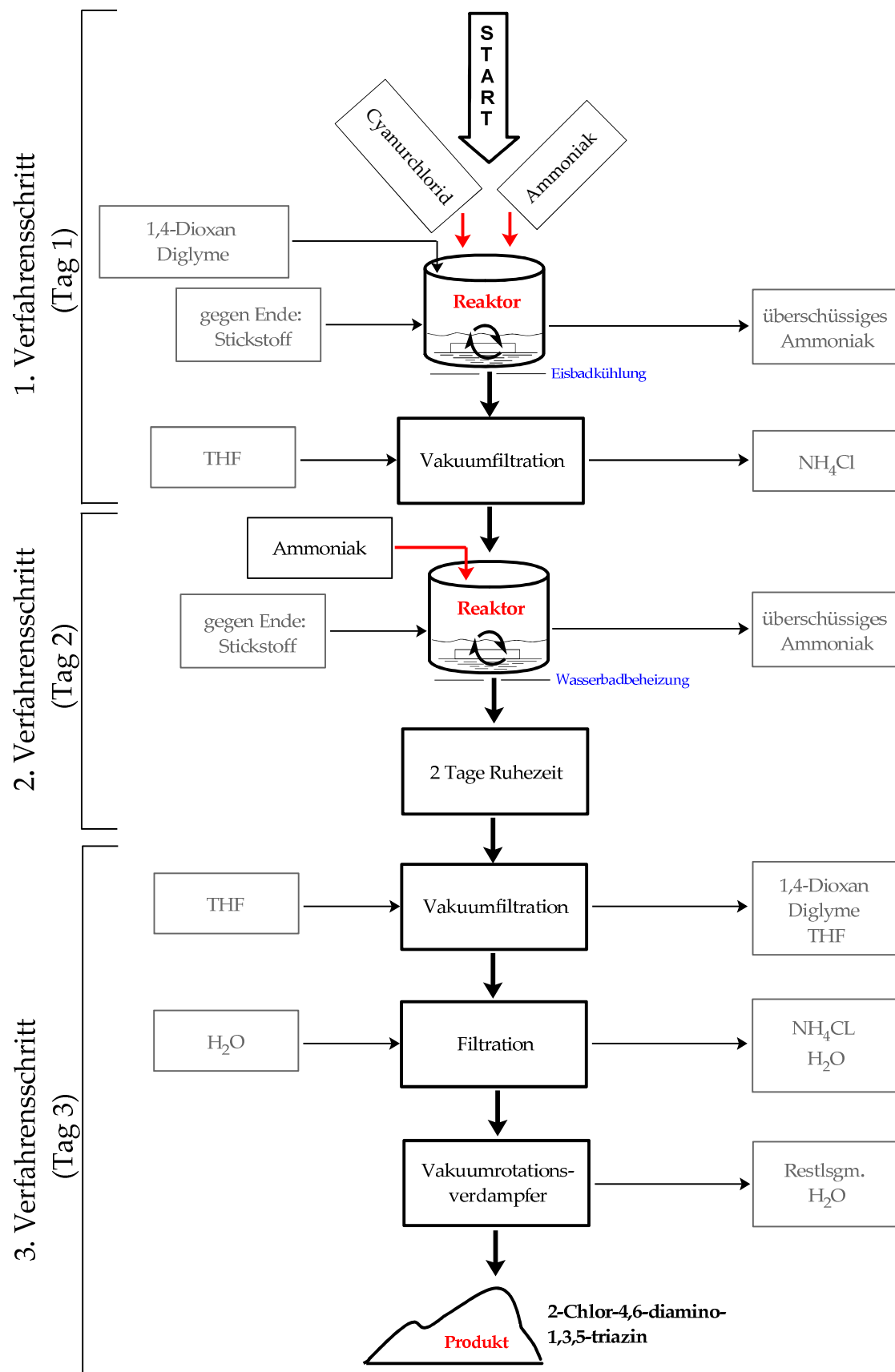


Abbildung 36: Vereinfachtes Fließschema des Chlordiaminotriazin-Herstellungsverfahrens

4.1.1.4 Produktausbeute

Das Endprodukt der Synthese, 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin, ist ein feines, weißes Pulver. Abb. 37 zeigt dieses nach der Abtrennung der Lösungsmittel, des NH_4Cl und des Wassers bzw. kurz vor der abschließenden Trocknung im Vakuumrotationsverdampfer.



Abbildung 37: 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin nach dem ersten Trocknungsschritt und vor der Vakuumrotationsdestillation

Ergebnisse der Aufbereitungsschritte

Filterkuchen aus dem 1. Syntheseschritt

(vermutet: hauptsächlich NH_4Cl , geringfügig vorhanden: nicht umgesetztes Cyanurchlorid, Aminodichlortriazin)

Durch Lösen des NH_4Cl in H_2O und Filtration wurden eventuell noch auftretende Feststoffe abgetrennt. Anschließend wurde durch Einengen des Filtrats das im 1. Syntheseschritt als Koppelprodukt hergestellte abtrennbare Ammoniumchlorid in den Kolben gesammelt.

Filtrateinengung aus dem 2. Syntheseschritt

Das Filtrat (H_2O - NH_4Cl -Lösung) aus dem 2. Syntheseschritt wurde in die Kolben mit den eingengten NH_4Cl -Rückständen aus dem 1. Syntheseschritt (s.o., Filterkuchen aus dem 1. Syntheseschritt) gefüllt und es erfolgte die nächste Vakuumrotationsdestillation. Durch Wiegen des eingengten Rückstandes wurde das gesamte NH_4Cl der beiden Syntheseschritte bestimmt

(= 167,8 g NH_4Cl). Da noch Restwasseranteile vermutet wurden, wurden die Kolben mit dem NH_4Cl für drei weitere Tage im luftdichten Trockenschrank mit (di)-Phosphorpentoxid getrocknet. Nach der Trocknung wurde eine Gesamtmasse an NH_4Cl von 166,8 g ermittelt. Dieses entspricht einer Ausbeute der Theorie von 103,94% bezogen auf die Herstellung des Koppelproduktes. Es wird daher von wenig Produkt- oder Nebenproduktrückständen im NH_4Cl ausgegangen.

Aufbereitung des Dioxan-Diglyme-THF-Filtrates vom 2. Tag

Produktrückstand nach Vakuumrotationsdestillation: 2,4 g

Die 2,4 g wurden bei der Ausbeuterechnung vernachlässigt, da es sich um eine relativ geringe Rückstandsmenge handelt.

Produkttrocknung

(Produkt-Filterkuchen: Abtrennung des Restwassers und Restlösungsmittels durch Vakuumrotationsdestillation)

Die ermittelte Produktmasse an 2-Chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazin betrug 197,3 g. Dieses entspricht einer Ausbeute der Theorie von 90,37%.

Ergebnisse der Karl-Fischer-Titration

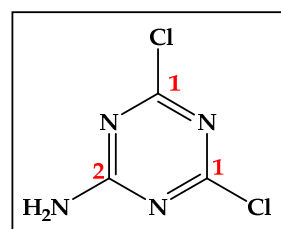
Die Bestimmung des Restwassergehaltes im Produkt mittels Karl-Fischer-Titration ergab einen Restwasseranteil von 13,00% (Werte der Doppelbestimmung: 13,62% und 12,38%). Demnach ergibt sich eine neu berechnete Produktausbeute von 78,62%. Die Produktverluste sind wahrscheinlich über Rückstände an Reaktorwänden, Nutschen bzw. generell über die Aufbereitungsschritte entstanden.

Gesamtproduktausbeute der Theorie: 78,62%

4.1.1.5 Strukturbestimmungen

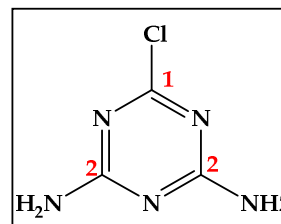
Die Strukturbestimmung der Zwischenverbindung und des Endproduktes durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist aus Kostengründen nur an ausgewählten Substanzen der Syntheseroute durchgeführt worden (Schlussbericht zur MPG-FhG-Kooperation, 2014):

1. Syntheseschritt: 2,4-Dichlor-6-amino-1,3,5-triazin



$^{13}\text{C-NMR}$: 1 (1C) = 168,7 ppm; 2 (2C) = 167,1 ppm

2. Syntheseschritt: 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin



$^{13}\text{C-NMR}$: 1 (1C) = 169,2 ppm; 2 (2C) = 166,8 ppm

Im Ergebnis ist die angewandte Synthesemethode für die Herstellung von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin als erfolgreich zu beurteilen.

4.1.2 Resultate der Synthese der Mono/Di-Alkyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazine

Dieses Unterkapitel führt die Durchführung, den Versuchsaufbau und die berechneten Ausbeuten der Triazintensidsynthesen auf. Darüber hinaus wird ein vereinfachtes Fließbild des Verfahrens präsentiert.

4.1.2.1 Durchführung

Synthese

1. 0,069 mol (10,00 g) 2-Chlor-4,6-triamino-1,3,5-triazin, 0,076 mol Mono-/Di-alkylamin und 0,035 mol (4,75 g) Kaliumcarbonat (K_2CO_3) werden in einen 250 mL-Einhalsreaktionskolben eingewogen.

Bemerkung zum Punkt 1:

- Es wurde 10% mehr Amin als Chlordiaminotriazin eingesetzt, damit das Triazinderivat vollständig umgesetzt wird. Überschüssiges Amin wird später bei der Aufreinigung abdestilliert.
2. Hinzugabe von 100 mL DMF als Lösungsmittel.

3. Anschluss des Reaktionskolbens an ein Verbindungsstück zur Gaseinleitung und einen Rückflusskühler. Die Apparatur wird in ein Heizbad, gefüllt mit Triethylenglykol, welches auf einer Heizplatte mit Magnetrührer und Temperaturregulator steht, gestellt. Die Temperatur des Heizbades ist RT. „Verschließen“ des Systems am oberen Ende des Rückflusskühlers mit einem Bläschenzähler.
4. Einleiten von Stickstoff über 30 min, das durch den Reaktionskolben geführt wird und über den Bläschenzähler wieder aus dem System austritt.

Bemerkung zum Punkt 4:

- Die Stickstoffeinleitung erfolgt, um eine sauerstofffreie Reaktionsatmosphäre zu schaffen. Somit sind die Reagenzien vor unerwünschten Oxidationen (z.B. Verfärbungen) geschützt.
5. Abschalten des Stickstoffstromes und Zudrehen des Gaseinleiteventils. Anschließend das Reaktionsgemisch unter Rühren und unter Rückfluss (b_p von DMF: 153°C (Römpf, 2014)) bei 165°C für 18 h kochen.

Produktaufbereitung

1. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf unter 100°C, wird das ausgefallene Salz (KCl) über die im Kapitel 4.1.1.2 beschriebene Vakuumfiltrationsapparatur abgetrennt. Die Filtration muss ggf. mehrfach wiederholt werden, da sich erst ein KCl-Filterkuchen zur vollständigen Filtration aufbauen muss.
2. Filterkuchen auf RT abkühlen lassen. Das leere Reaktionsgefäß mehrfach mit Ethanol gespülen und das Ethanol-Rückstands-Gemisch jeweils in die Filtrationsapparatur gegeben, um letzte Produktreste zum Filtrat hinzuzufügen. Trichter/Filterkuchen werden ebenfalls mehrfach mit Ethanol gespült.

Bemerkung zum Punkt 2:

- Bei RT ist K_2CO_3 praktisch unlöslich und KCl nur schwer löslich in Ethanol.
3. Das Filtrat wird im Vakuumrotationsverdampfer bei „vollem“ Vakuum und 70°C bis zur Trockne eingengt. DMF, H_2O und Ethanol werden hierbei abdestilliert und das Produkt bleibt zurück. Ggf. weitere Trocknung im luftdichten Trockenschrank mit (di-)

Phosphorpentoxid (siehe Anlage 2, Bemerkungen und Probleme zu den Triazintensidsynthesen) .

4. Produkt wiegen. KCl-Filterkuchen aus der Filtration über Vakuum weiter trocknen und abschließend wiegen.

Bemerkung zum Punkt 4

- Es gibt einen Schnelltest, um zu überprüfen, ob das K_2CO_3 vollständig umgesetzt wurde. Dieses geschieht, indem ein Tropfen konz. Salzsäure auf den zuvor getrockneten und gewogenen Filterkuchen gegeben wird. Sollte ein „Blubbern“ auftreten, wird CO_2 frei und es ist somit noch nicht umgesetztes K_2CO_3 im Filterkuchen enthalten.

4.1.2.2 Versuchsaufbau

Abb. 38 zeigt den Versuchsaufbau der chemischen Synthese der Triazintenside.



- 1 Heizplatte mit Magnetrührer und Temperaturregulator
- 2 Heizbad
- 3 Reaktionskolben/-gemisch
- 4 Gaseinleiteglasstück
- 5 Gaseinleiteeinrichtung mit Ventil
- 6 Rückflusskühler
- 7 Bläschenzähler

Abbildung 38: Versuchsaufbau Triazintensidsynthese

4.1.2.3 Fließbild

Abb. 39 zeigt das vereinfachte Fließschema des Verfahrens zur chemischen Darstellung der Triazintenside.

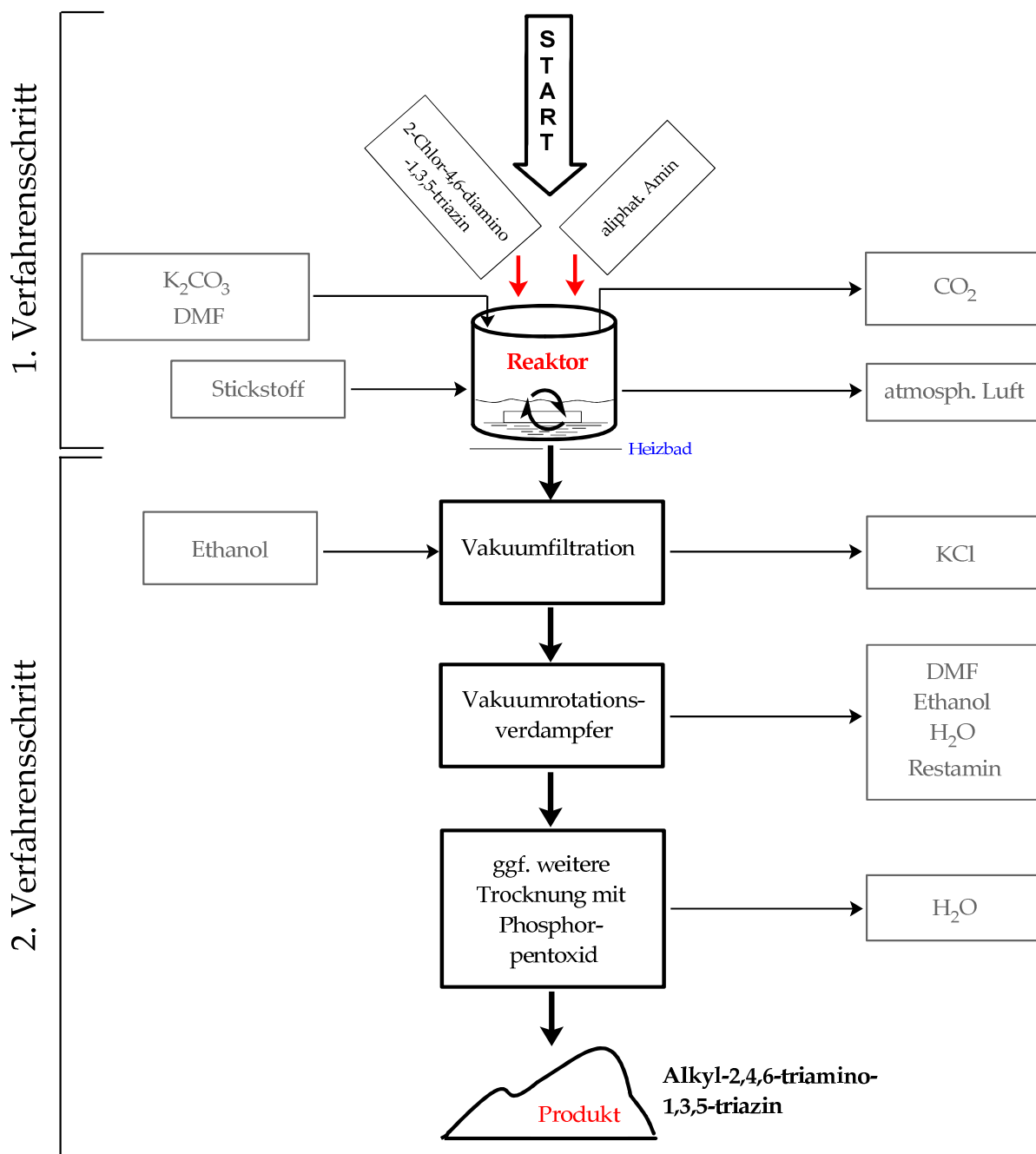


Abbildung 39: Vereinfachtes Fließschema des Triazintensidherstellungsverfahrens

4.1.2.4 Syntheseausbeuten

Tab. 2 zeigt die Produkt- und Koppelproduktausbeuten der Theorie der chemischen Darstellung der Triazinderivate.

Tabelle 2: Produkt- und Koppelproduktausbeuten der Triazintensidherstellungen

Triazinderivat	Produktausbeute der Theorie [%]
<i>N</i> ² - Butyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	138,78
<i>N</i> ² , <i>N</i> ² - Dibutyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	119,53
<i>N</i> ² - Hexyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	138,24
<i>N</i> ² -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	123,77
<i>N</i> ² - Octyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	114,26
<i>N</i> ² , <i>N</i> ² - Dioctyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	138,21
<i>N</i> ² - Dodecyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	103,66
<i>N</i> ² - Hexadecyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	104,90
<i>N</i> ² - Oleyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	126,98
<i>N</i> ² - Octadecyl -2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	51,83

Ursache der hohen Produktausbeuten ist wahrscheinlich die Tatsache, dass noch Lösungsmittel (vor allem DMF) im Produkt vorhanden ist. Es wäre auch denkbar, dass sich Aminhydrochlorid aufgrund des Aminüberschusses im Produkt festgesetzt und sich so der Abdestillation desamins im Vakuumrotationsverdampfer entzogen hat. Da das Kaliumcarbonat jedoch 99%ig ist und ebenfalls im Überschuss eingesetzt wurde, ist dieses letztendlich eher unwahrscheinlich. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass auch sekundäre Amine während der Synthesen entstanden sind, die beim Einengen nicht abdampfen.

Die sehr niedrige Produktausbeute von *N*²-Octadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin kann mit der erhöhten KCl-Koppelproduktausbeute von 471,82% erklärt werden. Demnach wurde das langkettige Produkt zu einem gewissen Teil von knapp 50% in der Salzphase bei der Filtration zurückgehalten. Die fehlenden knapp 13 g *N*²-Octadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin waren somit als Verlust im Filterkuchen zu finden (siehe Anlage 1).

4.1.3 Resultate der Synthese der 1-Mono- und 1,1-Di-Alkylureaderivate

Dieses Unterkapitel führt die Durchführung, den Versuchsaufbau und die berechneten Ausbeuten der Ureatensidsynthesen auf. Darüber hinaus beinhaltet es ein vereinfachtes Fließbild des Verfahrens.

4.1.3.1 Durchführung

Synthese

1. 0,1 mol aliphatisches primäres/sekundäres Amin werden zusammen mit 28,0 g (1,56 mol) H_2O in einen 100 mL-Zweihalsreaktionskolben eingewogen.
2. Der Reaktionskolben wird mit einem Rückflusskühler bestückt und in das auf einer Heizplatte mit Magnetrührer befindliche Heizbad (befüllt mit Ethylenglykol) gestellt. Es wird bei RT gerührt.
3. 0,11 mol (8,923 g) Kaliumcyanat (KNCO) und 0,56 mol (10,00 g) H_2O werden in einen 50 mL-Erlenmeyerkolben eingewogen und auf einem Schüttler geschüttelt.
4. 0,11 mol (10,7 g) 37%ige Salzsäure wird in einen 50 mL-Tropftrichter eingewogen. Der befüllte Tropftrichter wird auf den freien Hals des Reaktionskolbens gesteckt.

Bemerkung zu Punkt 3 und 4:

- Es wurden 10% mehr Salzsäure und KNCO als Amin eingewogen, um sicherzustellen, dass alle Amine umgesetzt werden. Ein kleiner Teil des KNCO wird ebenfalls hydrolisiert.
5. Langsames Zutropfen der Salzsäure unter Rühren in das Reaktionsgemisch. Durch die Zugabe der Salzsäure erwärmt sich das Reaktionsgemisch.
 6. Temperieren des Reaktionsgemisches auf 80°C über den Temperaturregulator der Heizplatte.
 7. Anschließend wird die mittlerweile vollständig gelöste wässrige KCNO-Lösung über einen Flüssigkeitstrichter in den sich am Reaktionskolben befindlichen Tropftrichter gegeben. Es ist darauf zu achten, dass das Ventil des Tropftrichters nach der Salzsäurezugabe wieder geschlossen wird.
 8. Erlenmeyerkolben und Flüssigkeitstrichter mit weiteren 0,56 mol (10,00 g) H_2O spülen und dieses in den Tropftrichter hinzugeben.
 9. Sobald die Trübung der wässrigen Aminhydrochlorid-Lösung im Reaktionskolben verschwunden und die Reaktionstemperatur von 80°C erreicht ist, wird die Kaliumcyanat-Lösung durch zügiges Tropfen hinzugegeben. Es entsteht eine Trübung.

Bemerkung zu Punkt 9:

- Die Zugabe des KNCO muss zügig geschehen, da sonst schon synthetisiertes und ausgefallenes Ureatensid das noch nicht umgesetzte Amin unten im Kolben „verdeckt/umschließt“ und es deshalb nicht so gut für das KNCO erreichbar ist. Dieses würde zu einem verunreinigten Produkt führen.

10. Das Reaktionsgemisch für 30 min bei 80°C kochen. Danach kurz auf 105°C aufkochen und abkühlen lassen.

Produktaufbereitung

1. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff (Produkt) von der KCl-Lösung abgetrennt, was durch die in Kapitel 4.1.1.2 beschriebene Vakuumfiltrationsapparatur geschieht. Anschließend wird das Produkt für 1 h im Vakuumsog getrocknet. Es folgt das Wiegen des Produktes.

Bemerkung:

- Sollte es vorkommen, dass das Produkt sich im Wasser gelöst hat, wird zunächst versucht, es bei 4°C im Kühlschrank auszukristallisieren und es dann über die Filtration abzutrennen. Sollte das Produkt als eine andere flüssige Phase oder instabil emulgiert vorliegen, wird es im Scheidetrichter über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag durch Abscheiden getrennt.

4.1.3.2 Versuchsaufbau

Abb. 40 zeigt den Versuchsaufbau der chemischen Darstellung der Ureatenside.



- 1 Heizplatte mit Magnetrührer und Temperaturregulator
- 2 Heizbad
- 3 Reaktionskolben/-gemisch
- 4 Rückflusskühler
- 5 Tropftrichter

Abbildung 40: Versuchsaufbau der chemischen Synthese der Ureatenside

4.1.3.3 Fließbild

Abb. 41 zeigt das vereinfachte Fließschema des Verfahrens zur chemischen Darstellung der Ureatenside.

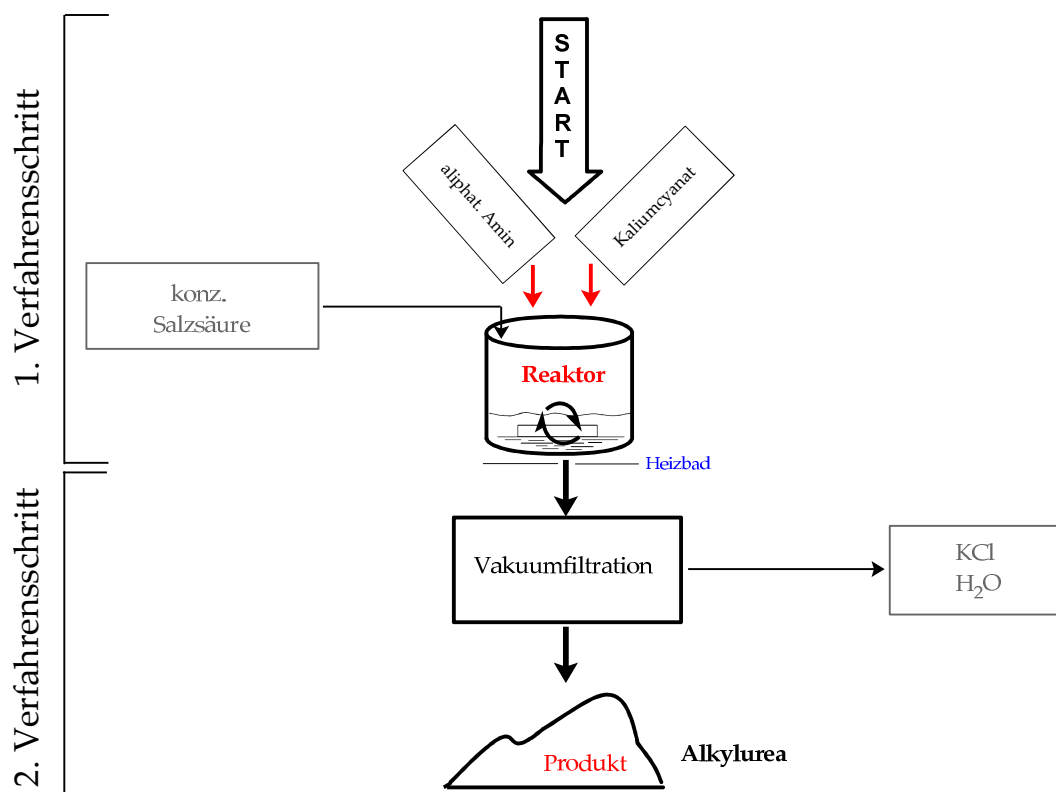


Abbildung 41: Vereinfachtes Fließschema des Ureatensidherstellungsverfahrens

4.1.3.4 Syntheseausbeuten

Tab. 3 zeigt die Produktausbeuten der Theorie der chemischen Darstellung der Ureaderivate.

Tabelle 3: Produktausbeuten der Ureatensidherstellungen

Ureaderivat	Produktausbeute der Theorie [%]
1-Butylurea	45,63
1,1-Dibutylurea	105,65
1-Hexylurea	107,47
1-(2-Ethylhexyl)urea	105,65
1-Octylurea	107,39
1,1-Dioctylurea	86,47
1-Dodecylurea	113,22
1-Hexadecylurea	110,72
1-Oleylurea	129,81
1-Octadecylurea	113,11

1-Butylurea erwies sich als in Wasser besser löslich als die anderen Ureatenside (siehe Kapitel 4.2.4). Daher kam es zum Produktverlust und dieses erklärt die Ausbeutereduzierung, denn ein großer Teil des 1-Butylureas wurde beim Filtrieren mit dem Wasser abgesaugt. Weitere in Kapitel 4.2.4 aufgeführte Resultate zu den Löslichkeiten der Ureatenside in Wasser verweisen ebenfalls auf eine verstärkte Mischbarkeit und Mizellbildung im unteren Mikrometer- und Submikronbereich von Dioctylurea, weshalb es hier ebenfalls zur Ausbeuteverminderung aufgrund von zu großporigem Filterpapier kam. Es wurde lediglich bis zu einem gewissen Maße durch den Scheidetrichter abgeschieden.

Die berechneten Produktausbeuten der Ureatenside deuten auf Kristallwasseranteile im Produkt hin. Die Ergebnisse der thermischen Analyse (TGA/DSC, Kapitel 4.2.3) werden hierzu weitere Informationen liefern.

4.2 Ergebnisse der Produktanalytik

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Kugelrohrdestillation/DC, der Strukturbestimmung durch NMR-Spektroskopie, der thermischen Analyse sowie die ermittelten Löslichkeiten der Ureaderivate zusammengefasst und interpretiert.

4.2.1 Ergebnisse der Kugelrohrdestillation und der Dünnschichtchromatografie

Resultate der Kugelrohrdestillation

Durch die Versuche der Kugelrohrdestillation und der DC sollte das synthetisierte *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin auf eventuell auftretende Verunreinigungen untersucht werden.

2,2 g synthetisiertes *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin wurden bei ca. 130°C im Vollvakuum durch Kugelrohrdestillation aufgeschmolzen. Die Trennung erfolgte in insgesamt 3 Fraktionen. Die abdestillierte Fraktion in der Vorlage wog 0,30 g. Sie wurde FS3 genannt. Die weiteren zwei Fraktionen traten jeweils unten und oben im Destillationskolben auf und wogen zusammen 1,56 g. Ihnen wurden die Fraktionsnamen FS1 und FS2 zugeteilt. Die abfotografierten Fraktionen sind in Abb. 42 zu sehen und deren prozentuale Massenanteile an der Gesamtprobe werden aufgeführt.



$$\begin{array}{lcl} \text{FS1} + \text{FS2} = 1,56 \text{ g} & \rightarrow & 70,91\% \\ \text{FS3} = 0,30 \text{ g} & \rightarrow & 13,64\% \end{array}$$

Abbildung 42: Ergebnis der Kugelrohrdestillation der Probe Octyltriaminotriazin

Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei den fehlenden 15,45% um DMF handelt, welches durch das angelegte Vakuum dem System entzogen wurde und das als Restlösungsmittel aus der Synthesereaktion noch im Produkt als Verunreinigung vorhanden war. Es wird darüber hinaus vermutet, dass es sich bei dem Destillat um bei der Synthese im Überschuss eingesetztes und somit nicht umgesetztes 1-Octylamin handelt. Dieses erklärt die berechneten höheren

Produktausbeuten (siehe Kapitel 4.1.2.4, Syntheseausbeuten der Triazintensidsynthesen). Durch Subtraktion von jeweils ca. 14-16% werden bei den Triazintensidsynthesen in etwa ähnliche Produktausbeuten wie bei den Ureatensidsynthesen erzielt.

Resultate der Dünnschichtchromatografie

Zur Identifizierung der Fraktionen FS1, FS2 und FS3 wurde eine DC durchgeführt. Die Wahl des Fließmittels hing von dem zu trennenden Analyten und der stationären Phase ab. Da die stationäre Phase (Kieselgel auf Glasplatten) schon vorgegeben war, musste zunächst eine geeignete mobile Phase ermittelt werden. Hierzu wurde eine elutrope Reihe mit dem zuvor synthetisierten *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin erstellt. Eine Substanzprobe wurde hierfür in Aceton gelöst (1%ig (w/w)) und Fließmittel verschiedener Polarität wurden mit dieser Probenlösung getestet (Durchführung in Anlage 5 beschrieben). Diese Untersuchungen kamen zu dem Ergebnis, dass die DC mit Methanol/Chloroform 1:3 (v/v) durchgeführt werden sollte. Den Laufmittelgemischen wurde jeweils ein Tropfen konz. NaOH-Lösung hinzugegeben, um die Trennung basischer Stoffe zu verbessern. Auf der DC-Platte wurden folgende Substanzen entwickelt:

- das zuvor synthetisierte *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (**1**),
- die daraus aufgetrennten Fraktionen FS1 (Sumpf Kugelrohrdestillation) (**5**), FS2 („Übersumpf“ Kugelrohrdestillation) (**2**) und FS3 (Destillat Kugelrohrdestillation) (**6**),
- sowie die Ausgangsstoffe der Synthese 1-Octylamin (**3**) und 2-Chlor-4,6-diamin-1,3,5-triazin (**7**) als Referenzen
- und das Lösungsmittel aus den Synthese DMF (**4**) als Kontrolle.
- Zusätzlich lief ebenfalls *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (**8**), welches zuvor aus einer anderen Chlordiaminotriazin-Charge hergestellt wurde, auf der DC-Platte mit.

Abb. 43 zeigt die entwickelte DC-Platte.



- 1 N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin
- 2 FS2 (Übersumpf)
- 3 1-Octylamin (Referenz)
- 4 DMF (Kontrolle)
- 5 FS1 (Sumpf)
- 6 FS3 (Destillat)
- 7 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin (selbsthergestellt)
- 8 N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (2. Syntheseversuch)

Abbildung 43: Chromatogramm nach UV-Licht-Bestrahlung bei 254 nm und Ninhydrinfärbung

Tab. 4 listet die erreichten R_f -Werte auf. Die Reihenfolge der Auflistung von Substanzflecken bzw. Banden (B) einer Probe wurde in Laufrichtung von unten nach oben gewählt.

Tabelle 4: R_f -Werte der DC

Probe	R_f -Werte
N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (1)	1. B: 0,25; 2. B: 0,46; 3. B: 0,54; 4. B: 0,75
FS2 (2)	1. B: 0,46; 2. B: 0,54; 3. B: 0,73
1-Octylamin (3)	1. B: 0,02; 2. B: 0,49
DMF (4)	-
FS1 (5)	1. B: 0,52; 2. B: 0,71
FS3 (6)	1. B: 0,03
2-Chlor-4,6-diamin-1,3,5-triazin (7)	1. B: 0,54
N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (8)	1. B: 0,49; 2. B: 0,57; 3. B: 0,74

Die DC des Rohprodukts *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin ergab, dass neben dem gewünschten Produkt noch folgende andere Substanzen wahrscheinlich im geringen Maße vorhanden sind:

Ergebnis *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (1)

= *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4,6-diamin-1,3,5-triazin, 1-Octylamin und eine unbekannte Substanz

Die Triazinderivate absorbieren UV-Licht bei 254 nm und konnten so sichtbar gemacht werden. Das 1-Octylamin hingegen konnte bei der DC über die Ninhydrinfärbung sichtbar gemacht werden (siehe Ninhydrinreaktion, Abb. 32, Kapitel 3.5.5). Dieses gab bei Vergleich mit der Referenz (1-Octylamin) Aufschluss über die verbleibende Alkylaminverunreinigung im Endprodukt. Dieses deutet darauf hin, dass ein Anteil, wenn auch wahrscheinlich ein geringer, an nicht umgesetzten und nicht abdestilliertem 1-Octylamin als Verunreinigung vorhanden zu sein scheint. Die Tatsache, dass in dem aus einer anderen Eduktcharge hergestellten *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (8) keine Aminverunreinigung nachgewiesen wurde, ist einfach erklärbar: Die Vakuumrotationsfiltration im finalen Produktaufbereitungsschritt des Syntheseverfahrens wurde hier versuchsweise über 2 h verlängert. Anhand von FS3 ist ersichtlich, dass das komplette Abdestillieren der 1-Octylamin-Verunreinigung möglich ist.

Weitere Ergebnisse:

FS1 = *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4,6-diamin-1,3,5-triazin

FS2 = *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4,6-diamin-1,3,5-triazin, unbekannte Substanz

FS3 = 1-Octylamin

Der Nachweis des Eduktes (2-Chlor-4,6-diamin-1,3,5-triazin) erfolgte über Vergleich mit der Referenz (7). Generell deutet das Ergebnis der DC darauf hin, dass während der Kugelrohrdestillation keine chemischen Reaktionen innerhalb des Produktes zu neuen Substanzen geführt haben.

Die unbekannte Substanz, die bei beiden *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-Proben und FS2 sowie der 1-Octylamin-Referenz nachgewiesen wurde, konnte nicht identifiziert werden. Auch sie konnte durch die Kugelrohrdestillation vom Sumpf FS1 abgetrennt werden. Da sie auch in der 1-Octylamin-Referenz vorkommt, liegt es nahe, dass es sich um ein Folgeprodukt der

Aminalterung wie z. B. Stickstoffoxide oder die jeweiligen Aldehyde/Ketone handelt. Im letzteren Falle könnte es Octanal sein. Um dieses zu überprüfen, könnte auf die vorliegende Arbeit folgend eine DC mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNPH) entwickelt werden. 2,4-DNPH ist ein spezifisches Nachweisreagenz für die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen; eine Reaktion mit Carbonsäuren, Estern oder Amiden bleibt hingegen aus (Caron, 2011). Dieses würde jedoch den Umfang dieser Arbeit überschreiten.

Überlegungen zur Erhöhung der Produktreinheit in den Syntheseverfahren werden im Ausblick (Kapitel 6.1) genannt.

Zur genaueren Identifizierung der Substanzflecken mittels DC sollte in Zukunft das Zusammenspiel zwischen stationärer und mobiler Phase optimiert werden. Eine wirklich zuverlässige Identifizierung der chromatografisch getrennten Substanzen kann über Kopplung der DC mit der Massenspektrometrie (TLC-MS) erfolgen. Die Identifizierung erfolgt hierbei über das Massenspektrum der getrennten Komponenten. Zur Klärung der noch offenen Fragen darüber, um welche Substanzen es sich bei FS1, FS2 und FS3 hauptsächlich handeln könnte, wurden NMR-Spektroskopien durchgeführt.

4.2.2 Strukturbestimmung der Tenside

In diesem Kapitel werden die Resultate der Aufklärung der tatsächlichen Struktur der hergestellten Triazin- und Ureaverbindungen grob zusammengefasst.

Überlegung:

Könnte, wie in Abb. 44 vorgeschlagen, bei der Triazintensidsynthese der Fall eintreten, dass die Chlorgruppe des Chlordiaminotriazins mit den Aminogruppen von weiteren Chlordiaminotriazinmolekülen anstelle als mit der Aminogruppe des Alkylamins reagiert, und es somit zur Polymerbildung kommt? Dieses würde bedeuten, dass ein ganz anderes Produkt entsteht.

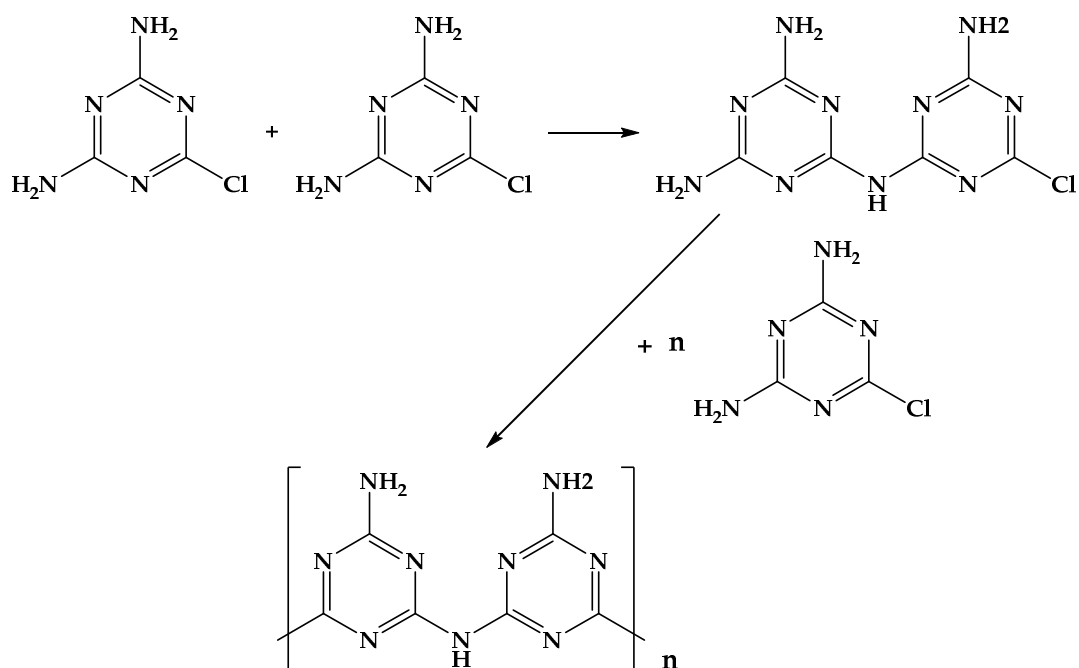


Abbildung 44: Unerwünschte Melaminpolymerbildung

Aufgrund der in Kapitel 3.3.1 und 3.4 enthaltenen Schilderungen zur Struktur und zum Reaktionsverhalten der Amino- bzw. Iminogruppen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Reaktanden für den in Abb. 44 gezeigten Reaktionsweg zu reaktionsträge im Vergleich mit den Alkylaminen, welche im Überschuss eingesetzt wurden, sind. Diese Überlegung ist somit falsifiziert. Allenfalls eine sehr geringe Menge an Dimelaminderivat könnte als Nebenprodukt vorliegen.

Im Folgenden werden die Rückschlüsse aus der NMR-Spektroskopie der drei in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Fraktionen von *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin aufgeführt:

FS1 = Octyltriaminotriazin, Chlordiaminotriazin, kein Octylamin (da erste Methylengruppe verschoben im Gegensatz zur 1-Octylaminreferenz), kein DMF

FS2 = Octyltriaminotriazin, Chlordiaminotriazin, unbekannte Substanz, kein Octylamin (da erste Methylengruppe verschoben im Gegensatz zur 1-Octylaminreferenz), kein DMF

FS3 = Octylamin, kein DMF

Diese Rückschlüsse unterstützen die Ergebnisse der DC (siehe Kapitel 4.2.1), wonach vermutlich noch geringe Mengen an Eduktenrückständen vorhanden sind. DMF wurde in keiner der Fraktionen nachgewiesen, welches die Theorie unterstützt, dass ca. 15,5% des Rohproduktgemisches eine DMF-Verunreinigung darstellen (15,5% Produktmasse wurden durch Kugelrohrdestillation vor der NMR-Untersuchung abdestilliert, siehe Kapitel 4.2.1). Zur weiteren (im Falle der unbekannten Substanz) und vor allem quantitativen Aufklärung müssten

zusätzliche NMR-Untersuchungen und –Auswertungen sowie massenspektrometrische Analysen erfolgen, die den Umfang dieser Arbeit überschreiten würden. Dieses ist auch nicht erforderlich, da für den späteren Einsatz bei der Mikroverkapselung keine reinen Substanzen benötigt werden sowie die qualitative Strukturbestimmung erfolgreich war und somit ausreicht. Einige Tenside, vor allem der Ureaderivate, waren aufgrund ihrer schlechten Löslichkeitseigenschaften selbst in DMSO nicht löslich. Es war in diesen Fällen im Zuge dieser Arbeit nicht möglich NMR-Spektren in der Wärme zu messen. Die NMR-Spektren ausgewählter Tensidprodukte (siehe Kapitel 4.4) sind der Arbeit im Anhang 2 auf der Daten-CD beigelegt. Es wurde zusätzlich ebenfalls mit verschiedenen Ausgangsstoff-NMR-Spektren der SDBS (Spectral Database for Organic Compounds) des AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) verglichen. Hierbei wurden für die Probesubstanzen charakteristische Peaks nachgewiesen und mittels der Integrale wurde die Struktur weiter überprüft. Bei der Überprüfung des Erfolges der Synthesen wurden verschobene Peaks im Gegensatz zu den Edukten (1-Alkylamine, Chlordiaminotriazin/Urea) festgestellt. Alle auswertbaren Spektren deuteten auf die vermuteten Triazin- bzw. Ureaderivate (mit den jeweils erwarteten Alkylkettenlängen) hin, weshalb die durchgeführten Synthesemethoden als erfolgreich einzustufen sind.

4.2.3 Ergebnisse der thermischen Analyse der Tenside

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse der TGA zusammengefasst aufgeführt. Die Ergebnisse der vollständigen thermischen Analyse (TGA und DSC) aller synthetisierten Urea- und Triazintenside und ebenfalls der eingesetzten Ausgangsstoffe (Alkylamine, synthetisiertes 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin) können als Bestandteil dieser Arbeit auf der Daten-CD (Anhang 1) eingesehen werden. Sie sind somit, ähnlich einer Datenbank, leicht verfügbar im Hinblick auf auf diese Arbeit folgende Forschungsaktivitäten des Fraunhofer IAP. Über die Ableitung der Temperatur der ermittelten TGA-Kurven wurde der Step-Transition-Point (STP) ermittelt. Dieses ist der Punkt (bzw. die ermittelte Temperatur), an welchem der größte Masseverlust pro Zeit während der Pyrolyse auftritt.

Tab. 5 listet die Step-Transition-Points der Urea- und Triazinderivate (1-20) sowie von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin (21) auf.

Tabelle 5: Step-Transition-Points der Urea- und Triazinderivate

Ureaderivat	Step-Transition-Point [°C]
1-Butylurea (1)	200,3
1-Hexylurea (2)	217,1
2-Ethyl-1-hexylurea (3)	229,1
1-Octylurea (4)	237,3
1-Dodecylurea (5)	256,5
1-Hexadecylurea (6)	276,9
1-Oleylurea (7)	280,7
1-Octadecylurea (8)	286,6
1,1-Dibutylurea (9)	174,8
1,1-Dioctylurea (10)	209,4
Triazinderivat	Step-Transition-Point [°C]
<i>N</i> ² -Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (11)	243,8
<i>N</i> ² -Hexyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (12)	253,7
<i>N</i> ² -Ethylhexyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (13)	263,3
<i>N</i> ² -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (14)	268,4
<i>N</i> ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (15)	278,7
<i>N</i> ² -Hexyadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (16)	296,0
<i>N</i> ² -Oleyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (17)	312,3
<i>N</i> ² -Octadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (18)	241,0
<i>N</i> ² , <i>N</i> ² -Dibutyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (19)	231,3
<i>N</i> ² -Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (20)	286,9
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin (21)	260,6

Die STPs liegen im Allgemeinen (vor allem) aufgrund der Wechselwirkungen der Substanzmoleküle untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen im Bereich von > 200°C. Die Triazinderivate haben wahrscheinlich aufgrund der größeren Molekülstruktur höhere STPs als die Ureaverbindungen. Anhand der ermittelten STPs ist ersichtlich, dass sich die thermische Stabilität der Tenside proportional zu der C-Kettenlänge des Alkylrestes verhält. Je längerkettig der Alkylrest ist, desto höher liegt der STP. Durch die Berechnung der Regressionsfunktionen der Datenreihen „STP“ und „Alkylkettenlänge“ ergab sich bei beiden Tensidvarianten ein Determinationskoeffizient R^2 von 0,98 (Triazinderivate: $y = 4,2185x + 229,3$; Ureaderivate: $y = 5,9699x + 182,1$), was einen starken linearen Zusammenhang zwischen der Alkylrestkettenlänge und der thermischen Stabilität der Substanzen belegt. Die Regressionsanalyse kann ebenfalls im Anhang 1 (Daten-CD) aufgerufen werden. Nähere Informationen zum

Determinationskoeffizienten und der Bedeutung werden in Kapitel 4.4.1 gegeben. Die treibenden Kräfte dieses linearen Zusammenhanges sind die Van-de-Waals-Kräfte, die proportional zur Moleküloberfläche wirken. Durch die Erhöhung der Kettenlänge wird demnach die Moleküloberfläche erhöht, was das Anziehungsvermögen der einzelnen Moleküle untereinander steigert und somit auch die notwendige Energie, die zum Brechen dieser Bindungen eingebracht werden muss. Allenfalls bei *N*²-Octadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin wurde ein fragwürdiger STP von 241°C (**18**) ermittelt, welcher in der linearen Regressionsanalyse als Ausreißer betrachtet wurde. Es bleibt zu hinterfragen, ob hier entweder ein Fehler bei der thermischen Analyse unterlaufen ist oder ob die Reinheit der Substanz derart niedrig ist, dass der STP abweicht. Wiederholungsmessungen sollten in der Folge unternommen werden.

Die erhöhten Produktausbeuten bei der Ureatensidsynthese (siehe Kapitel 4.1.3.4) sind auf Lösungsmittelrückstände in Form von Kristallwasser oder von in die aliphatischen Strukturen eingeschlossenem Wasser mithilfe der durchgeführten TGAs zurückzuführen.

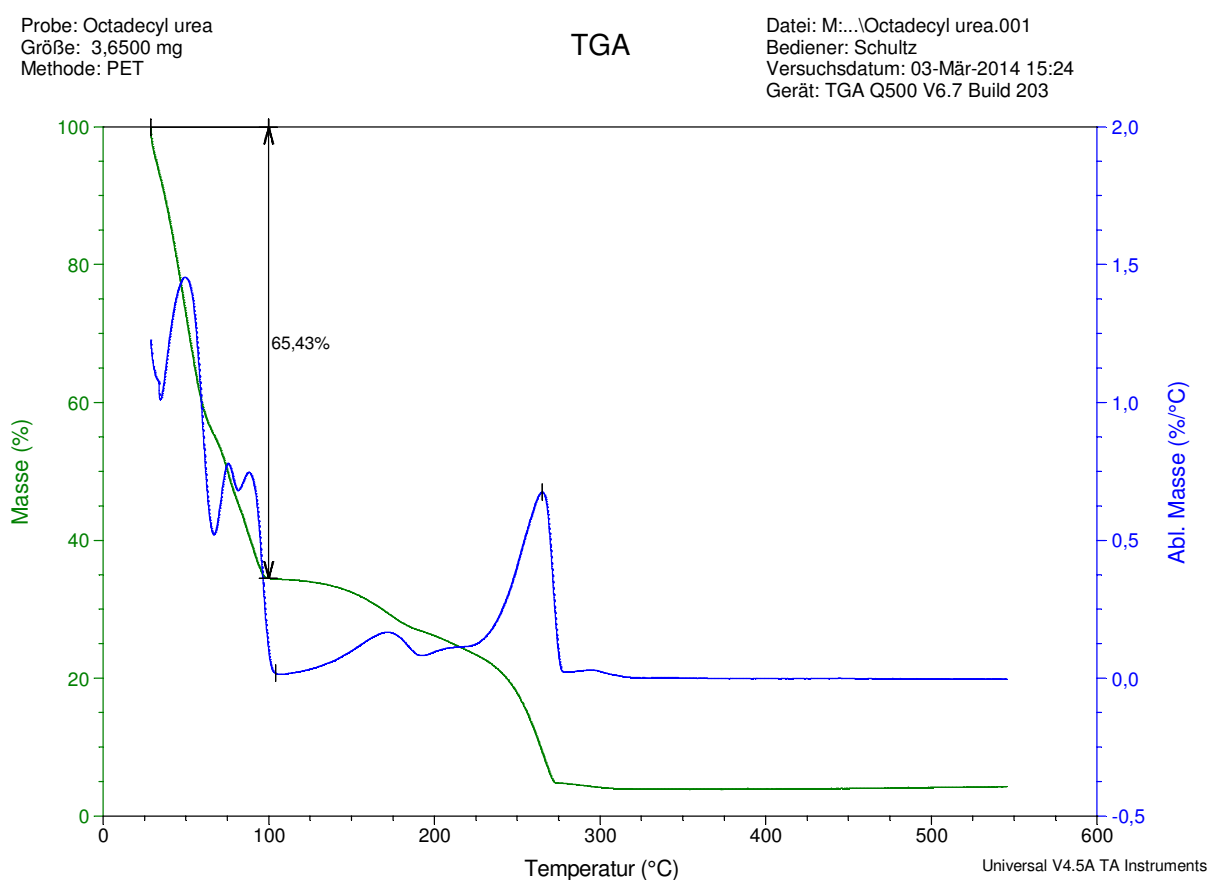


Abbildung 45: TGA-Kurve von Octadecylurea vor der zusätzlichen Trocknung

Die Synthese von beispielsweise 1-Octadecylurea (**8**) ergab zunächst, wie auch in Anlage 4 (Bemerkungen und Probleme zu den Ureatensidsynthesen) näher beschrieben, ein Substanzgemisch mit einem sehr hohen Restwasseranteil, der durch Trocknung mit (di-)Phosphorpentoxid und Wiegen auf mindestens 60% bestimmt wurde. Es handelt sich hierbei um das Beispiel mit dem mit Abstand höchsten Restwasseranteil. Die Gründe hierfür werden ebenfalls in Anlage 4 diskutiert. Abb. 45 zeigt, dass der Restwasseranteil durch die Auswertung der TGA-Kurve von 1-Octadecylurea mit 65,43% einen ähnlichen Wert annimmt und somit die oben genannten Werte bestätigt. Die bei Analyse der Substanz ermittelte Beendigung der 1. Abbaustufe bei ca. 100°C ist charakteristisch für Wasser (anteilig: 65,43%) sowie der nach der Trocknung (Entzug des Wassers) ermittelte STP von 1-Octadecylurea von 286,6°C (unter Fehlen der Abbaustufe von Wasser) bestätigen diese Resulte weiter.

4.2.4 Löslichkeiten der Ureaderivate

Tab. 6 listet die nach der in Kapitel 3.5.3 und Anlage 6 beschriebenen Methode ermittelten Löslichkeiten bzw. Sättigungskonzentrationen der Ureatenside in Wasser, nach der Länge der Alkylkette (von kürzer- nach längerkettig) sortiert, auf. Die Einheit der Sättigungskonzentration ist hierbei in g Substanz/ kg H₂O. Darüber hinaus werden die berechneten Standardabweichungen angegeben, um die Präzision einzuschätzen. Idealerweise müsste der Vergleich mit dem wahren Wert durchgeführt werden. Dieser ist jedoch unbekannt, weshalb die Streuung der Messwerte um den Mittelwert hierfür verwendet wird.

Tabelle 6: Ermittelte Sättigungskonzentrationen der Ureaderivate in H₂O

Tensid	Sättigungskonzentration (in g · kg⁻¹)	s (in g · kg⁻¹)
1-Butylurea	2,423	0,323
1,1-Dibutylurea	8,128	0,115
1-Hexylurea	0,755	0,130
1-(2-Ethylhexyl)urea	0,776	0,120
1-Octylurea	0,317	0,137
1,1-Dioctylurea	n.a.	-

1-Dodecylurea	0,130	0,084
1-Hexadecylurea	0,125	0,055
1-Oleylurea	0,079	0,030
1-Octadecylurea	0,058	0,017

Die ausgewogenen Rückstände wurden zur Kontrolle vereinzelt der thermischen Analyse (TGA/DSC) unterzogen. Diese Ergebnisse wurden mit den zuvor eingewogenen Substanzen verglichen, um sicherzustellen, dass es sich auch um das jeweilige Derivat handelt. Die Resultate dieser Kontrolle bestätigten die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen (TGA/DSC-Kurven in Anhang 1 auf der Daten-CD einsehbar).

Generell gilt, dass die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen stark von der Art des Lösungsmittels abhängig ist. Im polaren Lösungsmittel Wasser, das selber starke Wasserstoffbrückenbindungen besitzt, müssten die Wasserstoffbrückenbindungen von Molekülen untereinander relativ stark sein, um trotz der vom Wasser angebotenen Wasserstoffbrücken bestehen zu bleiben (Pihko, 2009). Die schlechten Löslichkeiten von Ureatensiden in Wasser können damit erklärt werden, dass die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Ureatenside untereinander stärker sind als die Wasserstoffbrückenbindungen zum Wasser. Dadurch bilden sich polymere Strukturen in Form von Wasserstoffbrücken-Ureatensid-Netzwerken, welche eine Hauptursache für die generell niedrigen Sättigungskonzentrationen der Ureaderivate in Wasser sind. Die Ureaderivate liegen demnach als Feststoffe vor und sie lösen sich nur sehr gering im Wasser, weil aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen eine hohe Kristallinität gegeben ist. Hinzu kommen die mit steigender Kohlenstoffkettenlänge im Alkylrest immer hydrophober werdenden Strukturen der Ureatenside, welche die starke Abnahme der Löslichkeiten von 1-Butyl- bis hin zu 1-Octadecylurea in Wasser zur Folge haben. Das Diagramm (Abb. 46) veranschaulicht diese bereits erwartete ermittelte Abhängigkeit der Ureatensid-Löslichkeit in Wasser von der Kohlenstoffkettenlänge des Alkylrestes.

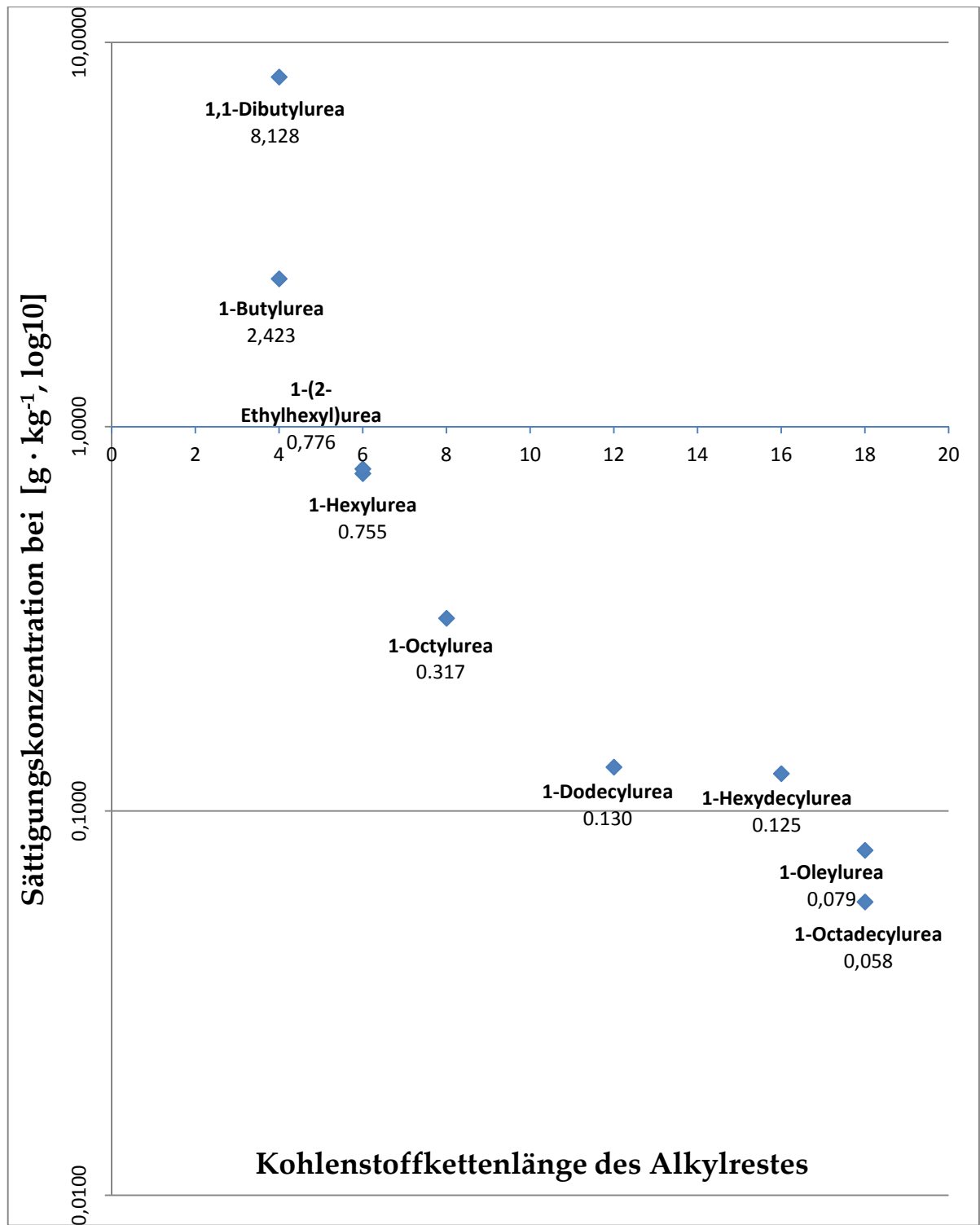


Abbildung 46: Sättigungskonzentrationen der Ureatenside in H₂O in Abhängigkeit zur Alkylkettenlänge

1-Oleylurea und 1-Octadecylurea sind jeweils Substanzen mit einem C₁₈-Alkylrest. Die Doppelbindung am neunten Kohlenstoffatom des Alkylrestes von 1-Oleylurea und die damit verbundene *cis*-Konfiguration schwächt die van-der-Vaalskräfte zwischen den Alkylresten

benachbarter Moleküle leicht, weshalb die Löslichkeit in Wasser im Falle von 1-Oleylurea geringfügig besser ist als die von 1-Octadecylurea, jedoch schlechter als die Löslichkeit von 1-Hexadecylurea (C_{16} -Alkylrest) in Wasser.

1,1-Dibutylurea zeichnet eine deutlich erhöhte Wasserlöslichkeit von $8,128 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ verglichen mit 1-Butylurea ($2,423 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) und generell allen anderen untersuchten Ureatensiden aus. Dieses lässt Grund zur Vermutung zu, dass durch das Fehlen des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom die Wasserstoffnetzwerke nicht in dem von den anderen Ureatensiden gewohnten Ausmaße ausbaubar sind und somit durch Vermeidung des Abschirmens der Substanzen nach innen zu Ureanetzwerken eine verbesserte Löslichkeit in Wasser erreicht wurde. Dieses erklärt ebenfalls warum die Substanzen 1,1-Dibutyl- und 1,1-Dioctylurea nach der Synthese nicht wie die anderen Ureatenside als kristalliner Feststoff bei RT, sondern als ölartige, zähflüssige Substanzen vorlagen. Die Probe 1,1-Dioctylurea war nicht auswertbar, da es bei der Herstellung der gesättigten Lösungen zu Problemen kam. 1,1-Dioctylurea löste sich nicht im Wasser, es kam direkt zur Bildung einer weißen Emulsion sowie einer kleinen gelblichen Phase. Diese Emulsion wurde per Tropftrichter nach 5 Tagen mehrfach von der gelben 1,1-Dioctylurea-Phase abgetrennt, sodass eher die Mischbarkeit der ölartigen Substanz 1,1-Dioctylurea in Wasser untersucht werden konnte, als die Löslichkeit (siehe Abb. 47 links). Nach 31 Tagen war die Emulsion immer noch stabil. Folglich erwies sich 1,1-Dioctylurea als Substanz mit selbstemulgierenden Eigenschaften. Diese Emulsion wurde unter dem Durchlichtmikroskop untersucht. Das Resultat ist in Abb. 47 rechts abgebildet.



Abbildung 47: Hergestellte Emulsion Wasser- Dioctylurea (links); Selbstemulgierte Dioctylureamizellen unter dem Mikroskop (rechts)

Die Mizellenbildung mit der Substanz selber ohne weitere Einbringung einer Ölphase in das System ist in Abb. 47 gut zu erkennen. Hierbei reicht der Durchmesser der dispersion Phase von 3 bis 10 μm . Diese Eigenschaft der neuen Substanz 1,1-Dioctylurea könnte in Zukunft zu interessanten Anwendungen führen.

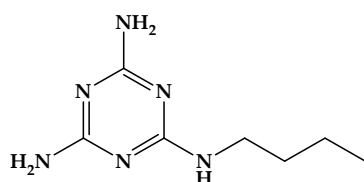
Abschließend bleibt als Endresultat zu vermerken, dass die Löslichkeit der Ureatenside in Wasser umso geringer ist, je länger der unpolare Alkylrest ist und je besser die hydrophilen Gruppen vom Wasser abgeschirmt werden.

Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutungen von Wells et al. (2006), welche das thermotropische und lyotropische Phasenverhalten von 1- und 5-Decyl- sowie 1-, 2-, 3-, 4- und 6-Dodecylurea studierten. Auch sie berichteten von Schwierigkeiten der Kristalllöslichkeit in Wasser der linearen nicht-ionischen Substanzen. Hierbei wurden in den Ureatensid-Wasser-Systemen drei verschiedene Phasen beschrieben: eine mit kristallinem Feststoff im Wasser, eine mit verdünnter wässriger und gesättigter Lösung mit Alkylurea und eine isotropische Flüssigkeit. Die letzten beiden Phasen traten nur bei sehr geringen Tensidkonzentrationen sowie ggfs. unter hohen Temperaturen auf. Diese Aussagen konnten in Bezug auf die ersten beiden Phasen auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Ureatensiden beobachtet werden.

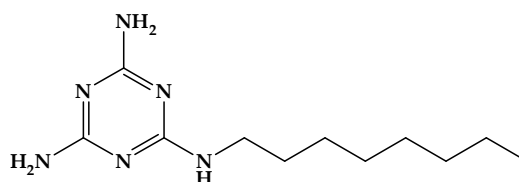
Die Versuche, 1-Dodecyl- und 1-Octadecylurea bei RT in 1%iger Konzentration vollständig zu lösen, waren mit allen getesteten Lösungsmitteln erfolglos. Geteste Lösungsmittel waren Essigsäuremethylester, Chloroform, Methanol, Ethanol, n-Butanol, 1,4-Dioxan, n-Pentan, Aceton, THF, Wasser, Isopropanol, Diethylether, Diglyme, Tetramethylurea, DMSO sowie einige Gemische dieser Lösungsmittel.

4.3 Tensidauswahl

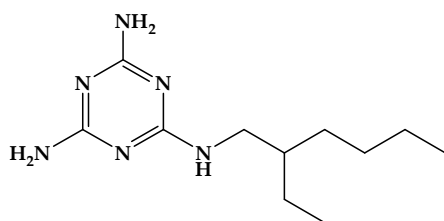
Nach den erfolgreich durchgeführten chemischen Synthesen der Triazin- und Ureaderivate (Kapitel 4.1.2 und 4.1.3) wurden acht Tenside verschiedener Alkylkettenlänge (kurz- bis langkettig) ausgewählt, welche der Tensidanalytik unterzogen sowie als grenzflächenaktive Substanzen in Mikroverkapselungsversuchen eingesetzt wurden. Diese ausgewählten Tenside sind in Abb. 48 mit ihren Substanznamen und in ihren Strukturformeln aufgeführt. Es handelt sich hierbei um die Triazintenside Butyltriaminotriazin, Octyltriaminotriazin, Ethylhexyltriaminotriazin, Dodecyltriaminotriazin, Hexadecyltriaminotriazin und Dioctyltriaminotriazin sowie die Ureatenside Dodecylurea und Octadecylurea.



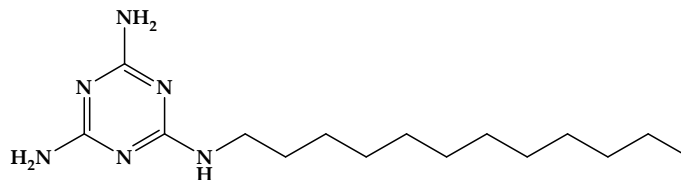
*N*²-Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin



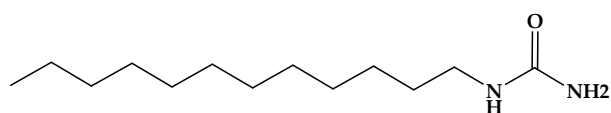
*N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin



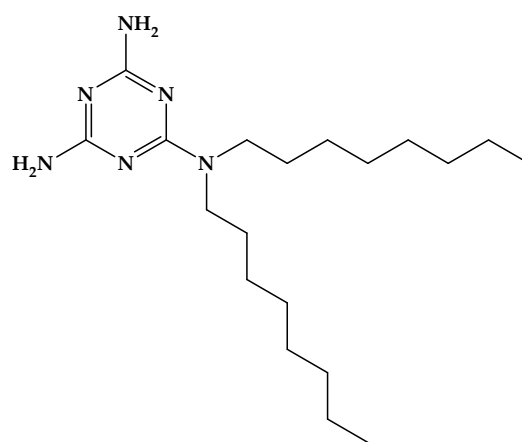
*N*²-(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin



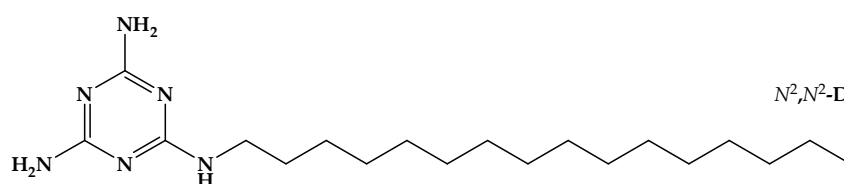
*N*²-Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin



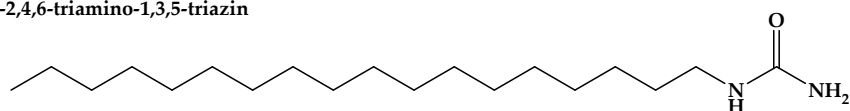
1-Dodecylurea



*N*²,*N*²-Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin



*N*²-Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin



1-Octadecylurea

Abbildung 48: Strukturformeln der ausgewählten Tenside

4.4 Auswertung der Tensidanalytik

In den folgenden Unterkapiteln werden die Resultate der Tensiometrie, der HLB-Wert-Berechnungen und der Emulsionsversuche zur näheren Charakterisierung der tensidischen Eigenschaften aufgeführt.

4.4.1 Ergebnisse der Oberflächenspannungs- und CMC-Bestimmung

Die Auswertung der gemessenen Oberflächenspannungen der wässrigen Tensidlösungen unter unterschiedlichen Bedingungen (pH-Wert, Temperatur) erfolgte über lineare Regressionsanalysen. Nach dem Berechnen der Regressionsgeraden kam es durch Gegenüberstellung der Funktionen zweier Regressionsgeraden zur rechnerischen Bestimmung der CMC und der im Falle des Erreichens der CMC auftretenden Oberflächenspannung σ_{CMC} . Abb. 49 zeigt exemplarisch die Berechnung der Regressionsgeraden aus den mit dem Krüss Tensiometer K12 aufgenommenen Messwerten von N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin in H_2O bei RT. Die Rechnungen basieren auf der Tatsache, dass der Schnittpunkt der beiden Regressionsgeraden approximativ die CMC bzw. die CMC-Oberflächenspannung σ_{CMC} darstellt.

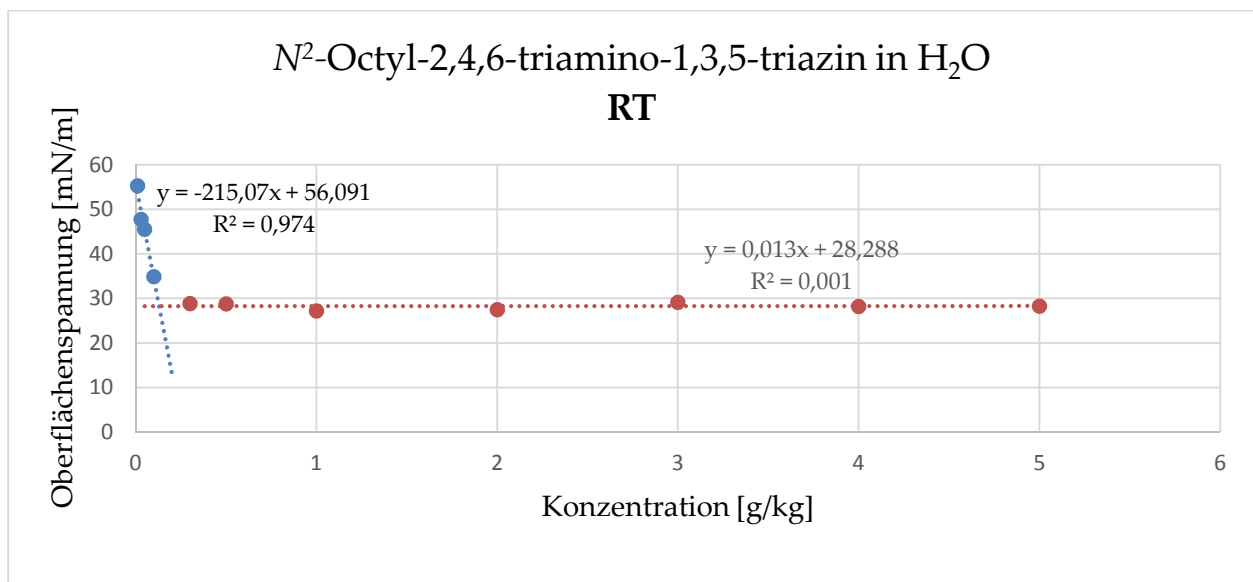


Abbildung 49: Lineare Regressionsrechnung zur CMC-Bestimmung bei Octyltriaminotriazin in H_2O bei RT

Da im Bereich der Oberflächenspannungen von reinem Wasser bis hin zur CMC die Oberflächenspannungen sich negativ proportional zur Konzentration der wässrigen Tensidlösungen verhalten, sinken die Oberflächenspannungen mit Erhöhung der Tensidkonzentration. Es ist ein Determinationskoeffizient (R^2) von nahe 1 erstrebenswert. R^2 ist ein Maß für den linearen Zusammenhang zweier Messreihen. Er ist das Quadrat des Korrelationskoeffizienten (R). Es gilt, je näher R^2 an 1 liegt, desto eher ist ein linearer Zusammenhang vorhanden (1=perfekter linearer Zusammenhang). Sofern $R^2 = 0$ ist, liegt kein linearer Zusammenhang vor. Das bedeutet z.B. im Falle von $R^2 = 0,5$, dass die Hälfte der Streuung

von x durch lineare Abhängigkeit von y erklärt werden kann (Montgomery et al., 2012; Fox, 2008). Im Falle von N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin bei RT ist somit eine eindeutige lineare Abhängigkeit bewiesen ($R^2 = 0,974$). Die zweite Regressionsgerade besitzt hingegen, wie als Grundlage der Auswertung der Tensiometrie erwartet, keinen linearen Zusammenhang ($R^2 = 0,001$), weil die Oberflächenspannung σ nicht mehr weiter sinkt, sobald die CMC erreicht ist.

Alle Messdaten mitsamt Standardabweichungen (5-fach Bestimmungen), die dazugehörigen Diagramme der linearen Regressionsanalyse sowie die Schnittpunktberechnungen zur CMC-Bestimmung können in Anhang 3 auf der Daten-CD aufgerufen werden. In diesem Anhang sind darüber hinaus zusammenfassende Tabellen einzelner Versuchsbedingungen (pH 4, Temperatur) mit Auflistungen der Ergebnisse aller untersuchten Tenside nebeneinander und nach Länge des Alkylrestes sowie Substanzart einsehbar.

Tab. 7 stellt eine Übersicht aller auf Basis der Messwerte berechneten CMCs der Tenside in Wasser unter verschiedenen Bedingungen dar. Es werden ebenfalls die berechneten Oberflächenspannungen σ zum Zeitpunkt des Erreichens der CMC sowie die jeweiligen Determinationskoeffizienten R^2 der relevanten Regressionsgeraden aufgelistet. Die tensiometrische Analyse wurde mit den für die Tensidanalytik ausgewählten Tensiden vorgenommen (siehe Abb. 48, Kapitel 4.3). Einzige Ausnahme war N^2 -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, das aus Zeitgründen nicht mehr untersucht werden konnte.

Bei einem Großteil der Messungen konnte der lineare Zusammenhang bewiesen werden. Lediglich bei 1-Dodecylurea bei gesenktem pH-Wert als Versuchsbedingung (RT und 70°C, pH 4) gab es nicht nachvollziehbare Messwerte (siehe Tabelle, n.a.). Die gemessenen Oberflächenspannungen sanken nur bedingt mit Erhöhung der Konzentration und stiegen mitunter kurzzeitig wieder. Eine Wiederholung der Messungen ergab die gleichen Resultate, weshalb von einer Fremdverunreinigung der Verdünnungsreihe nach dem Absenken des pH-Wertes als Fehler ausgegangen wird.

Einige der Messdaten führten zu einem stetigen linearen Abstieg der Oberflächenspannungen in Abhängigkeit zur Konzentration, jedoch nicht zum Erreichen der CMC (σ meist unter 35 mN/m). In diesen Fällen wurde das Resultat unter Angabe der letzten getesteten Konzentration als n.e. gekennzeichnet. Meist kann die CMC in diesen Fällen nicht ermittelt werden, da sie oberhalb der Sättigungskonzentration liegen würde (siehe Löslichkeiten der Ureatenside, Kapitel 4.2.4).

Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der Tensiometrie

	CMC [g·kg ⁻¹]	σ_{CMC} [mN·m ⁻¹]	R ²
N²-Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin			
RT	n. e. (> 10)	-	0,84
pH 4, RT	n. e. (> 10)	-	0,79
70°C	n. e. (> 10)	-	0,64
pH 4, 70°C	3,1	28,38	0,84
N2-(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin			
RT	n. e. (> 5)	-	0,96
pH 4, RT	n. e. (> 5)	-	0,91
70°C	0,36	29,36	0,46
pH 4, 70°C	1,13	31,32	0,93
N²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin			
RT	0,13	28,29	0,97
pH 4, RT	1,87	26,99	0,69
70°C	0,13	26,99	0,91
pH 4, 70°C	0,99	28,94	0,53
N²-Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin			
RT	0,11	20,80	0,81
pH 4, RT	0,11	23,89	0,91
70°C	0,04	18,29	0,96
pH 4, 70°C	0,04	23,41	0,79
N²,N²-Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin			
RT	0,59	31,51	0,67
pH 4, RT	n.d.	-	-
70°C	0,09	31,51	0,98
pH 4, 70°C	n.d.	-	-
1-Dodecylurea			
RT	0,08	29,07	0,98
pH 4, RT	n.a.	-	0,11
70°C	0,07	27,86	0,87
pH 4, 70°C	n.a.	-	0,02
1-Octadecylurea			
RT	0,003	28,89	0,99
pH 4, RT	n.e. (> gesätt. Lsg.)	-	0,95
70°C	0,0001	19,99	0,97
pH 4, 70°C	0,005	26,34	0,78

n.e. = CMC nicht mit getesteten Konzentrationen erreicht

n.a. = Messungen nicht auswertbar

n.d. = Messungen nicht durchgeführt

Zum Beispiel liegt die CMC von N^2 -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin bei RT bei über 5 g·kg⁻¹, konnte jedoch nicht genauer bestimmt werden, da die Löslichkeitsgrenze erreicht wurde. Allgemein ist zu konstatieren, dass mit steigender Kohlenstoffkettenlänge im Alkylrest die CMC sinkt: $CMC_{\text{Butyltriaminotriazin}} > CMC_{\text{Ethylhexyltriaminotriazin}} > CMC_{\text{Ocytaltriaminotriazin}} > CMC_{\text{Hexadecyltriaminotriazin}}$ bzw. auch $CMC_{\text{Dodecylurea}} > CMC_{\text{Octadecyltriazin}}$. Dieses wurde im Vorfeld der Analyse erwartet und hat sterische Gründe.

Die Tendenz geht dahin, dass die Oberflächenspannung im Allgemeinen mit steigender Temperatur niedriger wird. Der Grund hierfür ist, dass die kohäsive Energie zwischen den einzelnen Molekülen mit steigender Temperatur stetig sinkt, wodurch die Oberflächenspannung theoretisch bei weiterer Temperaturerhöhung irgendwann den kristischen Punkt erreicht und gleich null ist (Tsujii, 1998).

Anhand der Ergebnisse ist ersichtlich, dass die CMC temperaturabhängig ist; nämlich bei Temperaturerhöhung sinkt. Dieses unterstützt die Aussagen von Schick (1987), wonach sich die CMC bei Temperatursteigerung verringert. Diese Verkleinerung der CMC ist mit einer Erhöhung der Aggregationsnummer einhergehend. Die Aggregationsnummer ist die Anzahl an Tensidmolekülen, die eine Mizelle bilden sobald die CMC erreicht wurde (Tummuno und Gafni, 1993).

Besonders niedrige Oberflächenspannungen (σ_{CMC}) ab Erreichen der CMC wurden bei dem bezogen auf den Alkylrest langkettigen C₁₈-Ureaderivat und dem ebenfalls langkettigen C₁₆-Triazinderivat erreicht (1-Octadecylurea bei 70°C: 19,99 mN/m; N^2 -Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin bei RT und bei 70°C: 20,88 mN/m, 18,29 mN/m). Bei beiden langkettigen Derivaten wurde die CMC schon bei überraschend geringen Einsatzkonzentrationen erreicht (1-Octadecylurea: 0,0001-0,005 g·kg⁻¹, N^2 -Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin: 0,04-0,11 g·kg⁻¹). Nach Temperaturerhöhung auf 70°C konnten die ohnehin schon niedrigen CMCs teilweise um mehr als eine Zehnerpotenz verringert werden (siehe 1-Octadecylurea).

Der Vergleich zwischen Triazin- und Ureatensiden besagt, dass, trotz der deutlich niedrigeren Löslichkeit der Ureatenside in Wasser, dennoch die CMCs erreicht wurden. Die benötigten Einsatzkonzentrationen zum Erreichen der CMC lagen bei den Ureatensiden ebenfalls niedriger als bei den Triazintensiden.

Die pH-Wert-Erniedrigung von neutral auf pH 4 hatte eine signifikant schwächende Wirkung auf die Tenseideigenschaften. Mit Ausnahme von *N*²-Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin wurden bei allen untersuchten Tensiden (Urea- und Triazintenside) nach Erniedrigung des pH-Wertes höhere CMCs ermittelt als zuvor bei neutralem pH-Wert (RT sowie 70°C). Dieses ist ein interessantes Resultat, da sich Urea- und Triazintenside bei Säurezugabe wahrscheinlich unterschiedlich verhalten (siehe Kapitel 3.4). Demnach lagern sich die Protonen bei den Triazintensiden nicht wie bei den Ureatensiden an die funktionellen Gruppen (-NH₂) an, sondern die Stickstoffatome im Ring werden protoniert (Börner, 2014). Vermutlich liegen die nichtionischen Tenside unter sauren Versuchsbedingungen zum Teil als kationische Tenside vor, wodurch die schlechteren Tenseideigenschaften wahrscheinlich mit der veränderten Polarität (Ladungsabstoßung der jetzt ionisierten Gruppen/Moleküle untereinander) oder/und der Anwesenheit der Amidosulfonsäure zusammenhängen. Bezüglich des möglichen Einsatzes der Tenside bei der Mikroverkapselung im sauren pH-Wert-Bereich ist eine Einschätzung des Einflusses auf die tensidischen Eigenschaften und die spätere Partikelgröße der Kapseln sehr schwierig, da die Tenside in die Kapselwand chemisch eingebaut werden sowie synergistische Effekte zu erwarten sind. So entwickeln sich während der Netzwerkpolymerbildung ggf. stark abweichende tensidische Eigenschaften. Die Ergebnisse zur Mikroverkapselung mit Tensidanteil werden Hinweise zur Aufklärung liefern (siehe Kapitel 4.5).

Generell sind als mögliche Fehlerquellen das Messverfahren als solches zu nennen, da durch den ständigen Wechsel von Proben, Platinplatte und Messgefäß trotz gründlichem Waschen bzw. Abflammen Tensidrückstände zu Ergebnisverfälschungen in Einzelfällen geführt haben könnten. Um diese zu minimieren wurde in Richtung aufsteigender Konzentrationen gearbeitet. Geringfügige Temperaturabweichungen der Proben untereinander sowie die schon auf geringe Erschütterungen empfindlichen Messsensoren des Gerätes sind als weitere mögliche Fehlerquelle zu nennen. Die Ergebnisse deuten jedoch auf verlässliche Messungen hin.

4.4.2 HLB-Werte

Die HLB-Wert-Berechnung erfolgte, um die Tenside hinsichtlich ihrer Emulgatoreigenschaften einzuschätzen und die Charakterisierung der tensidischen Eigenschaften weiter zu

vervollständigen. Bei der HLB-Wert-Berechnung nach Griffin (siehe Kapitel 3.5.7.2) wurde die erste Methylengruppe des Alkylrestes abweichend von dem gängigen Verfahren jeweils dem hydrophilen Molekülteil angerechnet. Dieses wurde aufgrund der Resultate von im Hause Fraunhofer IAP durchgeführten HLB-Wert-Bestimmungen durch NMR-Spektroskopie von anderen Tensiden so praktiziert bzw. erwünscht (mündliche Aussage von Herrn Dr. Frank Börner, Datum: 10.03.2014). Tab. 8 listet die berechneten HLB-Werte auf.

Tabelle 8: berechnete HLB-Werte zu den Triazin- und Ureatensiden

<u>Triazinderivate</u> (nach Umsetzung mit primären Aminen)	<u>HLB-Wert</u>	<u>Ureaderivate</u> (nach Umsetzung mit primären Aminen)	<u>HLB-Wert</u>
N ² -Butyl-2,4,6-triamino- 1,3,5-triazin	15,26	1-Butylurea	12,58
N ² -Hexyl-2,4,6-triamino- 1,3,5-triazin	13,23	1-Hexylurea	10,13
N ² -(2-Ethylhexyl)-2,4,6- triamino-1,3,5-triazin	(11,68)	1-(2-Ethylhexyl)urea	(8,48)
N ² -Octyl-2,4,6-triamino- 1,3,5-triazin	11,68	1-Octylurea	8,48
N ² -Dodecyl-2,4,6- triamino-1,3,5-triazin	9,45	1-Dodecylurea	6,40
N ² -Hexadecyl-2,4,6- triamino-1,3,5-triazin	7,94	1-Hexadecylurea	5,14
N ² -Oleyl-2,4,6-triamino- 1,3,5-triazin	7,39	1-Oleylurea	4,71
N ² -Octadecyl-2,4,6- triamino-1,3,5-triazin	7,35	1-Octadecylurea	4,68
(nach Umsetzung mit sekundären Aminen)		(nach Umsetzung mit sekundären Aminen)	
N ² ,N ² -Dibutyl-2,4,6- triamino-1,3,5-triazin	12,77	1,1-Dibutylurea	10,00
N ² ,N ² -Diocetyl-2,4,6- triamino-1,3,5-triazin	8,68	1,1-Diocyloctylurea	6,05

Laut Dörfler (1994) gilt für die HLB-Werte der Tenside als näherungsweise bestimmte Emulgatoreigenschaften:

- 1,5 - 3: Entschäumer
- 3 – 8: Guter Emulgator für W/O-Emulsionen
- 7 – 9: Netzmittel
- 8 – 18: Guter Emulgator für O/W-Emulsionen

sowie:

- 13-15: sehr gute Waschaktivität
- 12 - 18: Anwendung als Lösungsvermittler

Die HLB-Werte der Ureatenside sind aufgrund des kleineren hydrophilen Molekülteils niedriger als die der Triazintenside mit der jeweils gleichen Kohlenstoffkettenlänge des Alkylrestes. Die HLB-Werte der 2-Ethylhexylderivate wurden aufgrund ihres verzweigten Alkylrestes in Klammern gesetzt und unter Vorbehalt betrachtet, da sich die Rechenmethode nach Griffin (1949) ursprünglich mit Tensiden mit linearen, aliphatischen Alkylresten befasste. Zur Überprüfung dieser HLB-Werte sollte eine experimentelle Methode wie z.B. das Trübungspunktverfahren in einem Wasser-Toluol-Dioxan-Gemisch hinzugezogen werden.

4.4.3 Ermittelte Stabilitäten der Emulsionsversuche

Laut Umbach (2004) wird unter Emulsionen im Allgemeinen „ein heterogenes, thermodynamisch instabiles System, das aus zwei miteinander nicht oder nur begrenzt mischbaren Flüssigkeiten besteht, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden“ verstanden. Es handelt sich demnach um eine Dispersion, bei der die eine Flüssigkeit in Form von Tröpfchen vorliegt (genannt: innere oder disperse Phase) und die andere Flüssigkeit eine kontinuierlichen Phase (genannt: äußere oder kohärente Phase) ausbildet.

Die Resultate der Emulsionsversuche ergaben, dass sich beim Vermischen und Dispergieren der wässrigen Tensidlösungen mit Paraffinöl aufgrund der Scherkräfte des Ultra-Turrax sofort Emulsionen einstellten. Es war Aufgabe der Tenside, als Emulgatoren zu agieren und die Emulsionen durch ihre grenzflächenaktiven Eigenschaften zu stabilisieren. Die Herstellung einer Emulsion ist ein thermodynamisch instabiler Prozess bzw. immer ein endothermer Prozess; d.h. es muss Energie zugeführt werden (positives ΔG). Dieses wird sichergestellt, indem die Phasen erwärmt werden sowie mechanische Energie eingebracht wird. Demzufolge wird bei Auseinanderfallen der Emulsion (Brechen) immer Energie frei. Bei den Versuchen zur Emulsionbildung sowie zu deren Stabilitäten traten bei einem Großteil der Tenside schon zu einem frühen Zeitpunkt Probleme bezüglich der Emulsionsstabilität auf. Aufgrund einer auftretenden Koaleszenz der feinverteilten Tröpfchen innerhalb der Emulsion kam es zu einer

mehr oder weniger vollständigen Trennung der (somit ehemals) kontinuierlichen und der (ehemals) dispersen Phase.

Abb. 50 zeigt das Prinzip der Koaleszenz bis hin zum kompletten Brechen der Emulsion.

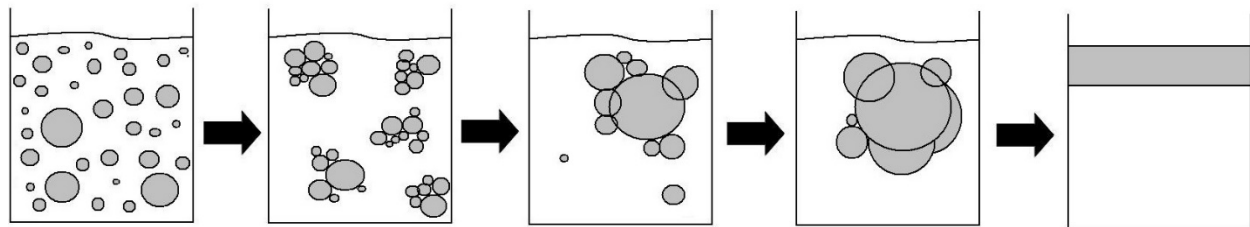


Abbildung 50: Prinzip der Koaleszenz in einer Emulsion

Hierbei kam es darüber hinaus im Falle einer Instabilität in den meisten Fällen zu Farbveränderungen (von weiß über trübe-milchig bis klar). Stabile Emulsionen haben eine hohe Lichtbrechung, weshalb sie meist weiß und milchig trüb erscheinen. Dieses ist auf die Unterschiede der Brechungsindices zwischen kontinuierlicher und disperser Phase zurückzuführen (Tadros et al., 2008). Tab. 9 listet die Beobachtungen hinsichtlich der Emulsionsstabilitäten zu verschiedenen Zeitpunkten auf.

Tabelle 9: Stabilitäten und Aussehen der Emulsionen zu verschiedenen Zeitpunkten

<u>Tensid</u>	Stabilität nach 20 min	Stabilität nach 2 h	Stabilität nach 3 d
N²-Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	-- (klare Ölschicht, darunter trübe Wasserphase)	-- siehe nach 20 min	-- (klare Ölschicht, mittig leicht trübe Grenzschicht, unten klare Wasserphase)
N²-(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	- (insgesamt trüb bis weiß, jedoch nicht homogen, sondern oben kleine, klare Ölschicht)	- siehe nach 20 min	-- (klare Ölschicht, mittig leicht trübe Grenzschicht, unten klare Wasserphase)
N²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	+ (insgesamt trüb bis weiß, kleine, trübe Ölschicht)	-- (klare Ölschicht, mittig trübe Grenzschicht, unten klare Wasserphase)	-- siehe nach 2 h
N²-Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	++ (weiße Emulsion, keine Koaleszenz/ Phasentrennung)	++ siehe nach 20 min	+ (sehr kleine klare Ölschicht, darunter weiße Grenzschicht, Wasserphase sehr trübe)
N²-Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	++ (weiße Emulsion,	+ (lediglich 2mm dicke Ölschicht, darunter 2mm breite weiße	+ (sehr kleine klare Ölschicht, darunter

	keine Koaleszenz/ Phasentrennung)	Grenzschicht, danach stark trübe Wasserphase)	weiße Grenzschicht, Wasserphase sehr trübe)
<i>N</i>²,<i>N</i>²-Dioctyl-2,4,6- triamino-1,3,5-triazin	- (insgesamt trüb bis weiß, jedoch nicht homogen, sondern oben kleine, klare Ölschicht)	- siehe nach 20 min	-- (klare Ölschicht, mittig trübe Grenzschicht, unten klare Wasserphase)
1-Dodecylurea	+ (sehr geringe Ölabscheidung, sowohl Wasser- als auch Ölphase trübe)	+ (sehr geringe Ölabscheidung, sowohl Wasser- als auch Ölphase trübe)	-- (klare Ölschicht, mittig trübe Grenzschicht, unten klare Wasserphase)
1-Octadecylurea	++ (trübe Emulsion, keine Koaleszenz/ Phasentrennung)	+ (kleine 2 mm breite klare Ölschicht, Wasserphase sehr trübe)	+ (sehr kleine klare Ölschicht, darunter weiße Grenzschicht, Wasserphase leicht trübe)

++ = durchgängige, stabile Emulsion, + = Emulsion mit leichter Ölabscheidung an der Flüssigkeitsoberfläche, - = fortgeschrittene Phasentrennung, jedoch mit emulgiertem Ölanteil in der Wasserphase (Trübung), -- = instabil mit zwei klaren, voneinander abgegrenzten Phasen (Wasser- und Ölphase), allenfalls kleine trübe Grenzschicht

Im Falle des kürzerkettigen Tensids *N*²-Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin trat die Phasentrennung bereits sofort nach Ende des Rührvorganges ein. Längerkettige Tenside wie 1- Octadecylurea und *N*²-Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin hingegen sorgten für eine stabile Emulsion bis 20 min nach dem Herstellungsprozess. Diese guten Stabilitäten konnten jedoch nicht über 3 Tage gehalten werden. Das C₁₂-Tensid *N*²-Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin erwies sich als einziges Tensid, welches die Emulsion auch nach 2 h noch stabil hielt, sogar die weiße Farbe blieb bis dahin bestehen. Abb. 51 zeigt eine Aufnahme des Durchlichtmikroskops von der Emulsion durch *N*²-Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (nach 20 min). Die Partikelgrößen der dispersen Phase reichen von 2 - 3,5 µm und sind zum Teil sogar kleiner.

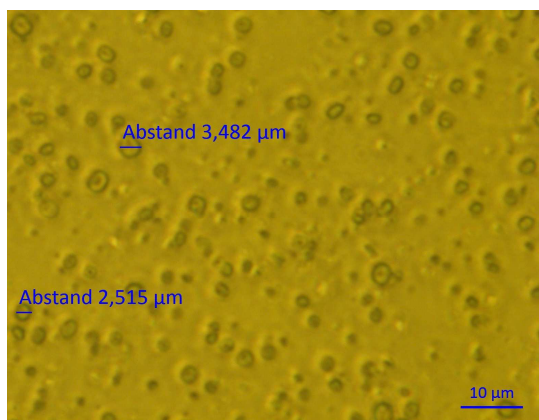


Abbildung 51: Nahaufnahme der Emulsion mit *N*²-Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Somit scheint ein langkettiger Triazinemulgator (C_{12-18}) als für das untersuchte Mehrphasensystem am geeignetsten zu sein. Dieses Ergebnis weicht von den durch die HLB-Wert-Berechnung prognostizierten Emulgatoreigenschaften stark ab. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Tensiometrie hingegen erreichten die längerkettigen Tenside die geringsten Oberflächenspannungen bei Erreichen der CMC (siehe Kapitel 4.4.1). Somit lässt sich mit den Resultaten der Tensiometrie die bessere Emulsionsstabilität bei Einsatz längerkettiger Tenside erklären.

Generell erwies sich keines der Tenside als längerfristig emulsionsstabilisierend auf das Mehrphasensystem (weiße Emulsion über mehr als 3 Tage). Industrielle Emulgatoren, die z.B. in der Kosmetikbranche in Cremeformulierungen eingesetzt werden, würden jedoch ähnliche Instabilitäten bei dem untersuchten System Wasser-Parffinöl aufweisen, denn der Einsatz von Verdickern wie z. B. Stärkederivaten oder Polyacrylaten, verschiedenen festen Fetten/Fettderivaten sowie verschiedensten weiteren Bestandteilen wirkt synergistisch mit dem Emulgator auf die gesamte Emulsionsstabilität, welche von einer Vielzahl an Faktoren abhängig ist.

Die mit der Länge des unpolaren Kohlenstoffrestes sinkenden Löslichkeiten der Ureatenside haben jedoch keinen negativen Einfluss auf die Tensideigenschaften, denn die benötigte CMC sinkt gleichermaßen mit der Alkylrestlänge (siehe Ergebnisse der Tensiometrie, Kapitel 4.4.1).

4.5 Resultate der Mikrokapselanalytik

In den folgenden Kapiteln werden die Resultate der Teilchengrößenbestimmung der unter Tensidaddition hergestellten Mikrokapseln aufgeführt. Demnach erfolgt hier die Auwertung, ob die als Anlass für dieses Forschungsvorhaben vorgesehene Tensidapplikation bezüglich des Einbaus der synthetisierten Urea- und Triazinderivate in Mikrokapseln mit dem Ziel der Partikelgrößenminimierung erfolgreich war.

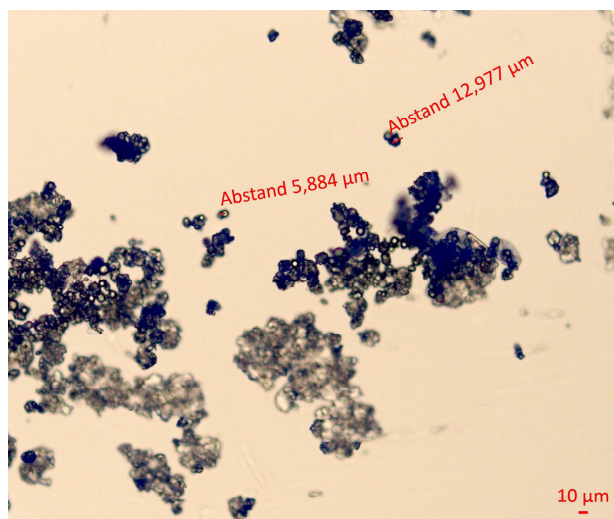
Mit den in Kapitel 4.3 (Tensidauswahl) aufgeführten Tensiden wurden zunächst Mikroverkapselungsversuche nach dem klassischen Verfahren mittels Ultra-Turrax/Balkenrührer mit Tensideinsatz in der wässrigen Harzphase durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.2). Anschließend erfolgten exemplarisch zwei weitere Verkapselungsversuche: mit N^2 -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin im Knetter (siehe Kapitel 3.4.1) und mit 1-Hexadecylurea-Einsatz in der organischen Harzphase nach dem klassischen Verfahren mittels Balkenrührer (siehe Kapitel 3.4.2).

Einwaagen, Verkapselungszeiten sowie erlangte Mikrokapselmassen/-ausbeuten aus den Mikroverkapselungsversuchen sind in Anhang 4 der dieser Arbeit beigefügten Daten-CD nachzuvollziehen. Die mikroskopischen Aufnahmen aller hergestellten Mikrokapseln sind dort ebenfalls aufgeführt.

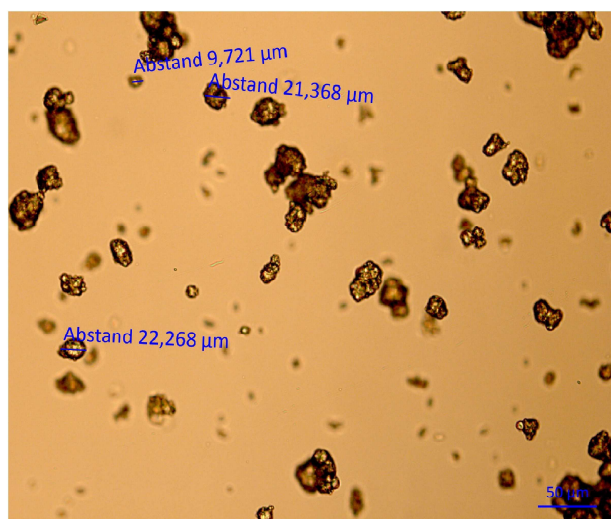
In Kapitel 4.5.2 werden zudem die Ergebnisse der thermischen Analyse der Kapseln zusammengefasst.

4.5.1 Teilchengrößenbestimmung mittels Mikroskop

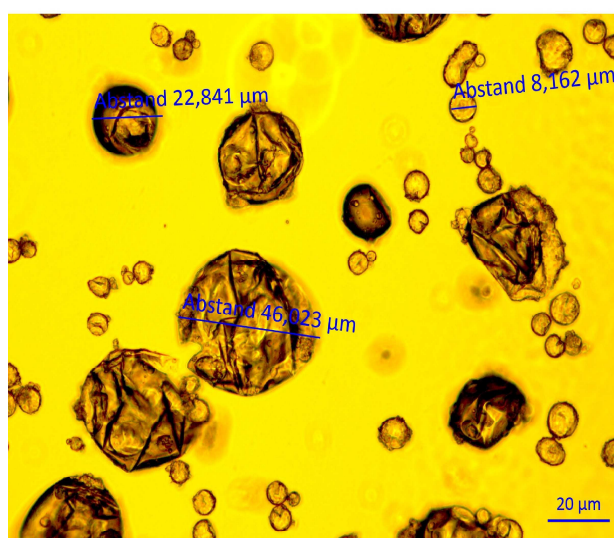
Abb. 52 zeigt einige Aufnahmen des Durchlichtmikroskops mit Partikelgrößenangabe von den nach dem klassischen Verfahren hergestellten Mikrokapseln mit unterschiedlichem Tensideinsatz (Ultra-Turrax/Balkenrührer). Es handelt sich hierbei um Kapseln aus wasserlöslichem Melaminharz (Maprenal 912®), wobei die Tenside in der Wasserphase gelöst zum Einsatz kamen. Zur Kontrolle des Tensideinflusses ist ebenfalls eine Aufnahme von Mikrokapseln ohne Tensidaddition abgebildet (oben links).



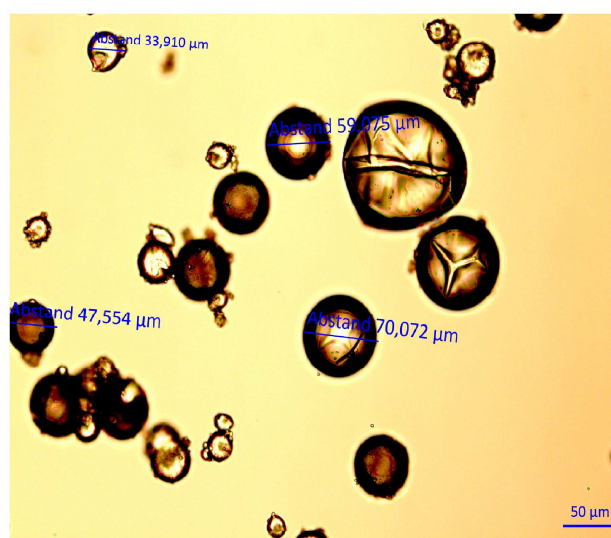
ohne Tensid



mit N²-Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin



mit N²-Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin



mit 1-Octadecylurea

Abbildung 52: Aufnahmen des Lichtmikroskops von Mikroapseln (wasserlösliches Harz, klassisches Verfahren)

Tab. 10 listet die erreichten Bereiche der Partikelgrößenbereiche der Mikroapseln bei unterschiedlichen Tensideinsätzen auf. Es handelt sich hierbei jeweils um den zum größten Teil vorkommenden Partikelgrößenbereich (optisch anhand der Mikroskopie in dem jeweiligen Ausschnitt eingeschätzt).

Tabelle 10: Erreichte Mikroapseldurchmesser bei verschiedenen Tensiden (klassisches Verfahren, wasserlösliches Harz)

Tensid	Mikroapseldurchmesser (in µm)
N ² -Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	9...22
N ² -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	10...26

<i>N</i> ² -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	16...55
<i>N</i> ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	20...40
<i>N</i> ² -Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	8...46
<i>N</i> ² , <i>N</i> ² -Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	20...30
1-Dodecylurea	14...50
1-Octadecylurea	33...70
Ohne Tensideinsatz	6...13

Die erreichten Kapseldurchmesser ohne Tensideinsatz lagen bei 6 bis 13 µm. Das Ziel dieser Arbeit war es, durch Einsatz der neu entwickelten Tenside in der Mikroverkapselungstechnologie Kapseln im unteren Mikrometerbereich (1...6 µm) herzustellen. Im Falle der Verkapselung nach dem klassischen Verfahren mit einem wasserlöslichen Harz wurde dieses Ziel nicht erreicht. Im Gegenteil, die Tenside hatten in der wässrigen Harzphase eingesetzt den Effekt der Vergrößerung des Kapseldurchmessers und der Verkleinerung der Kapseloberfläche der Mikro kapseln.

Abb. 53 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Mikro kapsel-Suspension nach Herstellung mit 1-Hexadecylurea unter Anwendung des klassischen Verfahrens, jedoch unter Einsatz eines organolöslichen Harzes (Balkenrührer, Resimene 717®).

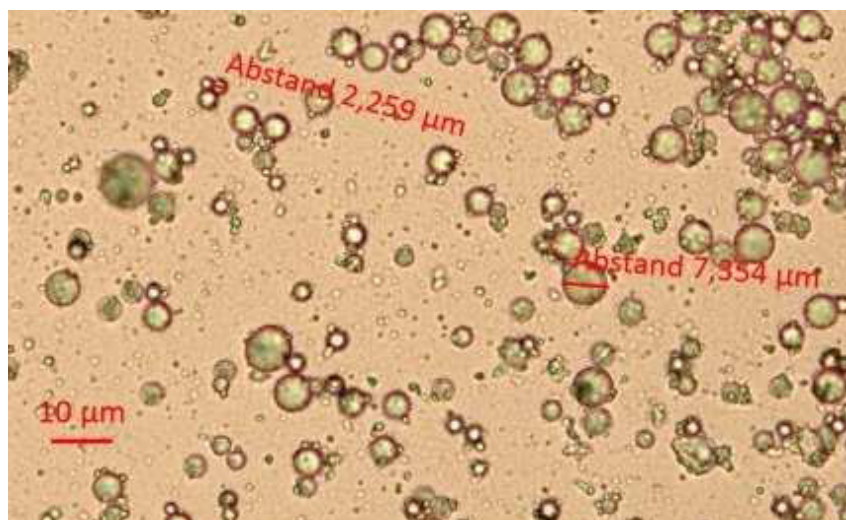


Abbildung 53: Lichtmikroskopische Aufnahme von mit 1-Hexadecylurea-Anteil hergestellten Mikro kapseln (organolösliches Harz)

Obwohl nicht die Scherkräfte und hohen Umdrehungszahlen des Ultra-Turrax` angewandt wurden, konnten durch dieses Verfahren unter Einsatz des organolöslichen Harzes

Kapseldurchmesser im gewünschten Bereich von 0,5...6 μm erreicht werden. Der Tensideinsatz war bei dieser Methode erfolgreich, denn das Tensid bewirkte hierbei aus der unpolaren, organischen Harzphase agierend den erwünschten Effekt der Partikelgrößenverkleinerung. Abb. 54 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrokapsel-Suspension nach der Herstellung mit N^2 -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin im Knetter (selbstheilende Lackherstellung, organolösliches Harz).

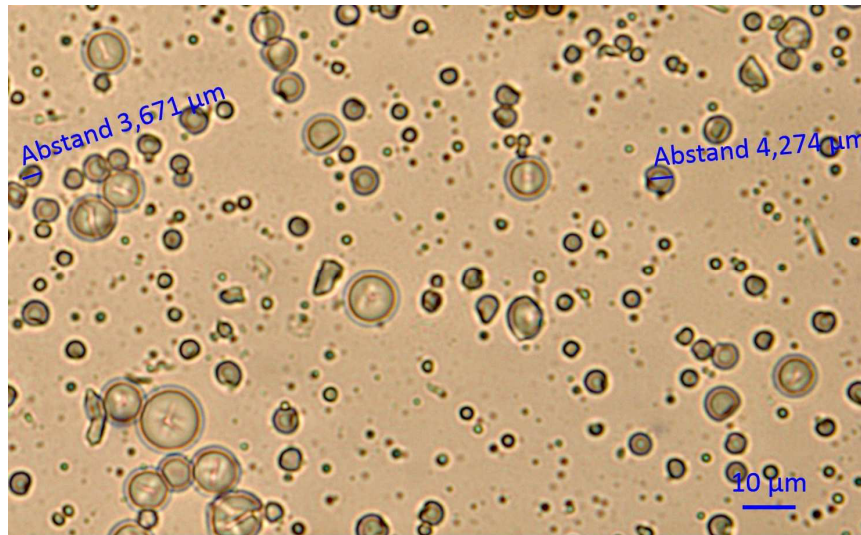


Abbildung 54: Lichtmikroskopische Aufnahme von selbstheilenden, verkapselten Lackkomponenten mit N^2 -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-Anteil

Auch durch das Verfahren im Knetter mit organolöslichem Harz konnten erfolgreich Mikrokapseln im erwünschten unteren Mikrometer- bzw. Submikronbereich (0,5-6 μm) hergestellt werden. Diese Verkapselung mit Kapseldurchmessern im unteren Mikrometer-/Submikronbereich war bislang nicht möglich, jedoch durch die Integration des Triazinderivates in die Kapselwand konnten diese geringen Partikelgrößen erreicht und stabilisiert werden. Durch anschließende Zentrifugation der Mikrokapseln würden größere, luftgefüllte Kapseln wahrscheinlich zerstört werden und die Kapselgrößenverteilung würde sich in Richtung der kleineren Kapseln verschieben. Es würde ebenfalls eine Erfolgskontrolle darstellen, denn ungewollt ungenügend verkapselte Lackkomponenten würden durch die Zentrifugalkräfte aus den Kapseln gedrückt werden und sich als unpolare Phase absetzen.

Das Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit wurde im Ergebnis erreicht, jedoch ist zu beachten, dass das Prinzip der Partikelgrößenverkleinerung in der Mikroverkapselungsversuchen bislang nur dann funktionierte, wenn mit einem organolöslichen Melaminharz verkapselt und das

Tensid in dieser organischen Phase zuvor gelöst wurde. Das Harz, das Tensid und das Kapselkernmaterial lagen somit, anders als bei den Versuchen mit wasserlöslichem Harz, in einer Phase vor. Hier lagerte sich das Harz zusammen mit dem Tensid an der Grenzfläche zur Wasserphase ab und härtete aus (Kapselwandbildung). Es kam folglich nicht zur Matrixbildung (vorausgegangen, unveröffentlichte Versuche mit Resimene 717® am Fraunhofer IAP). Diese ersten Erfolge des Tensideinsatzes bei der Herstellung von kleineren Mikrokapseln machen weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zukünftig notwendig, damit durch das Potenzial des Tensideinsatzes gegeben eine Optimierung und weitere Verkleinerung der Kapseln auf bis zu 0,5 µm erfolgen kann.

Eine Partikelgrößenverkleinerung bei Tensideinsatz aus der wässrigen Phase heraus und Verkapselung mit einem wasserlöslichen Harz hingegen war nicht erfolgreich. Der Grund hierfür könnte sein, dass die im Wasser schlecht bis sehr schlecht löslichen (siehe Kapitel 4.2.4) Triazin- und Ureatenside aufgrund dieser geringen Löslichkeit für die Reduzierung der Tröpfchengröße im Reaktionsansatz an der Grenzfläche nicht ausreichend wechselwirken und somit nicht im förderlichen Maße in die Kapselwand eingebaut werden. Die Löslichkeit von den Tensidsubstanzen wird bei den organolöslichen Harzsystemen hingegen entsprechend erhöht. Hier scheinen sich deutlich mehr Tensidmoleküle in die Harze einzubinden und somit werden stetig mehr Tensidmoleküle löslich. Dieses bewirkt die bessere Eignung des Mikrokapselverfahrens mit organolöslichen als mit wasserlöslichen Harzsystemen.

4.5.2 Auswertung der thermischen Analyse der Mikrokapseln

Um die nach dem klassischen Verfahren und mit wasserlöslichem Harzsystem hergestellten Mikrokapseln näher zu charakterisieren, wurden sie der TGA unterzogen. Es handelt sich hierbei um die Mikrokapseln, die bei Tensideinsatz einen im Vergleich zum Standard (ohne Tensideinsatz) überraschenderweise erhöhten Kapseldurchmesser aufwiesen (siehe vorheriges Kapitel 4.5.1). Somit sollte primär untersucht werden, ob die Tenside und die größeren Partikeldurchmesser einen Einfluss auf die thermische Stabilität der Kapseln haben. Mit dem Begriff „thermische Stabilität“ ist in diesem Fall die Verzögerung der thermischen Zersetzung bzw. Verdampfung des verkapselten Wachses (aufgrund der Verkapselung) gemeint, dessen Zersetzungs- und Verdampfungstemperatur niedriger liegt als die des Melaminharzes. Hierbei

handelt sich um eine Kombination aus Verdampfung und Zersetzung. Es kommt größtenteils zum Masseverlust durch Verdampfung des Kernmaterials (Wachs) durch die Kapseloberfläche, welche nicht dampfdicht ist, und Abtransport des verdampften Wachses über den Stickstoffgasstrom des TGA-Gerätes. Darüber hinaus sollten der Restfeuchteanteil, der Wachsanteil und der Harzanteil der Mikro kapseln bestimmt werden.

Zuvor wurde mittels des in Kapitel 4.5.8.2 beschriebenen Schnelltests (unverkapseltes Wachs und Mikro kapseln nebeneinander auf Objekträger) der Erfolg der Verkapselung durch Erwärmung über den Schmelzpunkt des Wachses kontrolliert. Im Gegensatz zur Wachsreferenz schmolzen bei allen hergestellten Mikro kapseln (klassisches Verfahren, Maprenal 912®) keine mit bloßem Auge erkennbaren Anteile des Mikro kapselpulvers bei unter 80°C. Folglich ist dieses ein eindeutiger Hinweis für erfolgreiche Verkapselungen der Wachskomponente.

Abb. 55 zeigt exemplarisch die Auswertung einer TGA-Kurve, hier die Mikroverkapselung mit *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-Einsatz.

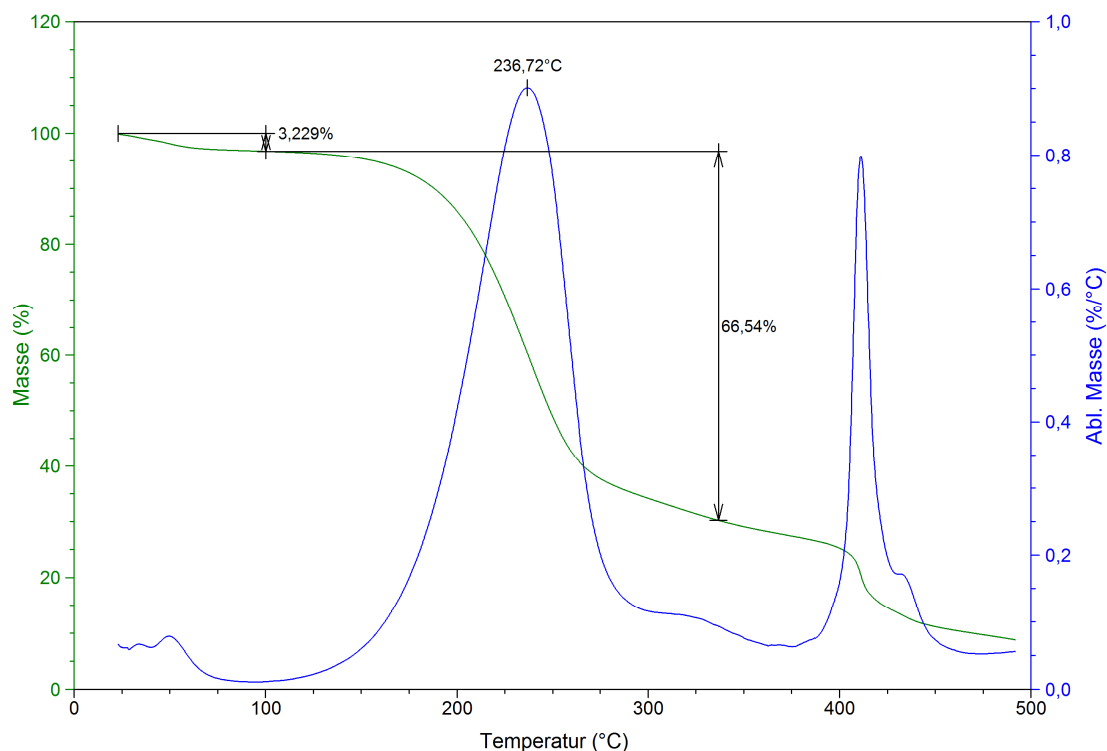


Abbildung 55: Ausgewertete TGA-Kurve der MK mit *N*²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Die Bestimmung des Step-Transition-Points (STP) erfolgte gemäß der Beschreibung in Kapitel 4.2.3 (hier 236,72°C). Darüber hinaus wurde der auftretende Masseverlust bis 100°C (Restfeuchte

in %) ermittelt (hier 3,229%). Es wurde zusätzlich der prozentuale Masseverlust von 100°C bis ca. 350°C herausgearbeitet. Dieser Teil stellt das aufgeschmolzene Wachs innerhalb der Mikrokapseln dar, der aufgrund der Porosität der Kapselwand mehr oder weniger gut innerhalb der Kapseln gehalten wird (hier: 68,54%). Das Melaminharz zersetzt sich bei ca. 400°C, weshalb sich über Subtraktion des Wachsgehaltes in % und der Restfeuchte in % der Harzanteil berechnen ließ. Dieser Anteil wurde „Kapselwandmaterial in %“ genannt.

Tab. 11 listet die ermittelten STPs der Mikrokapseln mit Tensideinsatz und ohne Tensideinsatz sowie des reinen Wachses auf.

Tabelle 11: Ermittelte STPs der Mikrokapseln (klassisches Verfahren, wasserlösliches Harzsystem)

Eingesetztes Tensid	Step-Transition-Point [°C]
<i>N</i> ² -Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	237,1
<i>N</i> ² -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	230,4
<i>N</i> ² -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	236,7
<i>N</i> ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	238,8
<i>N</i> ² -Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	n.d.
<i>N</i> ² , <i>N</i> ² -Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	240,2
1-Dodecylurea	238,8
1-Octadecylurea	235,2
Ohne Tensideinsatz (nur Maprenal 921®)	235,5
Unverkapseltes Wachs 4230	235,7

Die STP-Bestimmung ergab lediglich sehr kleine Unterschiede zwischen den Mikrokapseln mit Tensideinsatz und denen ohne Tensideinsatz. Mit Ausnahme vom *N*²-(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin- und 1-Octadecylurea-Einsatz (- 0,3-5,1°C) waren die STPs der Mikrokapseln leicht erhöht (+ 0,2-4,7°C). Es waren keine Zusammenhänge zwischen den STPs und den unterschiedlichen Kohlenstoffkettenlängen der Tensidalkylreste oder zwischen Triazin- und Ureatensiden ersichtlich.

In Tab. 12 ist der ermittelte prozentuale Masseverlust unter 100°C aufgelistet.

Tabelle 12: Ermittelte Restfeuchteanteile der Mikrokapseln (klassisches Verfahren, wasserlösliches Harzsystem)

Eingesetztes Tensid	Restfeuchte [%]
<i>N</i> ² -Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	2,7
<i>N</i> ² -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	1,6
<i>N</i> ² -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	3,2
<i>N</i> ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	2,5
<i>N</i> ² -Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	n.d.
<i>N</i> ² , <i>N</i> ² -Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	3,4
1-Dodecylurea	2,7
1-Octadecylurea	2,5
Ohne Tensideinsatz (nur Maprenal 921®)	1,7
Reines Wachs 4230	0,1

Mit Ausnahme von den mit *N*²-(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (- 0,1%) hergestellten Mikrokapseln wurde in allen Versuchen mit Tensiden ein gering erhöhter Anteil an Restwasser im Vergleich zu den Mikrokapseln ohne Tensideinsatz festgestellt (+ 0,8-1,7%). Diese Ergebnisse können mit geringfügig unterschiedlichen Trocknungsbedingungen zusammenhängen. Hinzu kommt, dass keine Mehrfachbestimmungen oder Versuchswiederholungen durchgeführt wurden, weshalb eine weitere Auswertung spekulativ wäre.

Im Folgenden werden die berechneten Harzanteile der Mikrokapseln aufgeführt (Tab.13).

Tabelle 13: Berechnete Melaminharzanteile der Mikrokapseln (klassisches Verfahren, wasserlösliches Harzsystem)

Eingesetztes Tensid	Kapselwandmaterial [%]
<i>N</i> ² -Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	19,6
<i>N</i> ² -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	15,2
<i>N</i> ² -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	30,2
<i>N</i> ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	22,6
<i>N</i> ² -Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	n.d.
<i>N</i> ² , <i>N</i> ² -Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	24,9
1-Dodecylurea	21,4

1-Octadecylurea	23,4
Ohne Tensideinsatz (nur Maprenal 921®)	16,3
Reines Wachs 4230	0

Der prozentuale Harzanteil ist in allen Mikrokapseln mit Tensideinsatz mit Ausnahme N^2 -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (- 1,1%) verglichen mit dem Mikrokapseln ohne Tensideinsatz deutlich erhöht (+ 3,3-13,9%). Diese ermittelten Harzanteile kommen den über das Gleichgewicht der Polykondensation (ca. 70% Harz fallen aus, ca. 30% verbleiben in Lösung) berechneten theoretischen Kapselwandanteilen (Erwartungswerte) zum großen Teil mit leichten Abweichungen nahe (siehe Anhang 4 auf der Daten-CD). Das Ergebnis ist unter Auftreten von vergrößerten Mikrokapseln hingegen überraschend, da durch die Herstellung von Mikrokapseln mit erhöhten Kapseldurchmessern unter Tensideinsatz (siehe Kapitel 4.5.1) die Kapseloberfläche im Vergleich zu den kleineren Mikrokapseln (ohne Tensideinsatz) wiederum verkleinert wurde. Dieses würde bedeuten, dass sich das Verhältnis zwischen Wachs und Kapselwand in Richtung des Wachsanteiles verschieben würde und somit geringere prozentuale Kapselwandanteile die Folge wären. Das Ergebnis besagt jedoch zumindest ansatzweise das Gegenteil, jedoch handelt es sich um Tendenzen, die nicht reproduziert wurden. Aus diesem Grunde sind zwingend Wiederholungsuntersuchungen notwendig. Eine mögliche Antwort auf dieses Paradoxon wäre, dass hier, bewirkt durch das Tensid, zu einem Teil ebenfalls mit Luft gefüllte Hohlräume verkapselt wurden (Schaumstrukturen). Durch die Rotation des Ultra-Turrax` ist das Lufteinbringen über die mit Tensiden belagerte Grenzfläche zur atmosphärischen Luft in das System durchaus realistisch. Dieses würde den berechneten Harzanteil bei der TGA-Auswertung in die Höhe treiben und auch die anteilig größeren Kapseln (siehe Abb. 52 in Kapitel 4.5.1) erklären. Darüber hinaus erklärt es auch die in der Abbildung erkennbaren teilweise faltigen Oberflächenstrukturen der Kapseln. Hier wurde Luft verkapselt, welche bei der Trocknung (Absaugen) durch den teilweisen Luftverlust im Kapselinneren faltig wurden. In Abb. 53 und 54 (Kapitel 4.5.1) sind hingegen keine faltigen Kapseloberflächenstrukturen mehr ersichtlich, welches die oben genannte Theorie unterstützt.

Es war auffällig, dass die Mikrokapseln nach N^2 -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-Einsatz bei der Bestimmung der Restfeuchte, des Harzanteiles sowie des STP jeweils unter dem

Vergleichswerten der Mikro kapseln ohne Tensideinsatz blieben. Um einen Zusammenhang dieser Ergebnisse mit dem verzweigten Alkylrest des Triazintensids zu belegen, müssen die Versuche in der Zukunft wiederholt und Mehrfachbestimmungen durchgeführt werden. Zur weiteren Veranschaulichung wurden die oben diskutierten TGA-Kurven übereinander gelegt (Abb. 56).

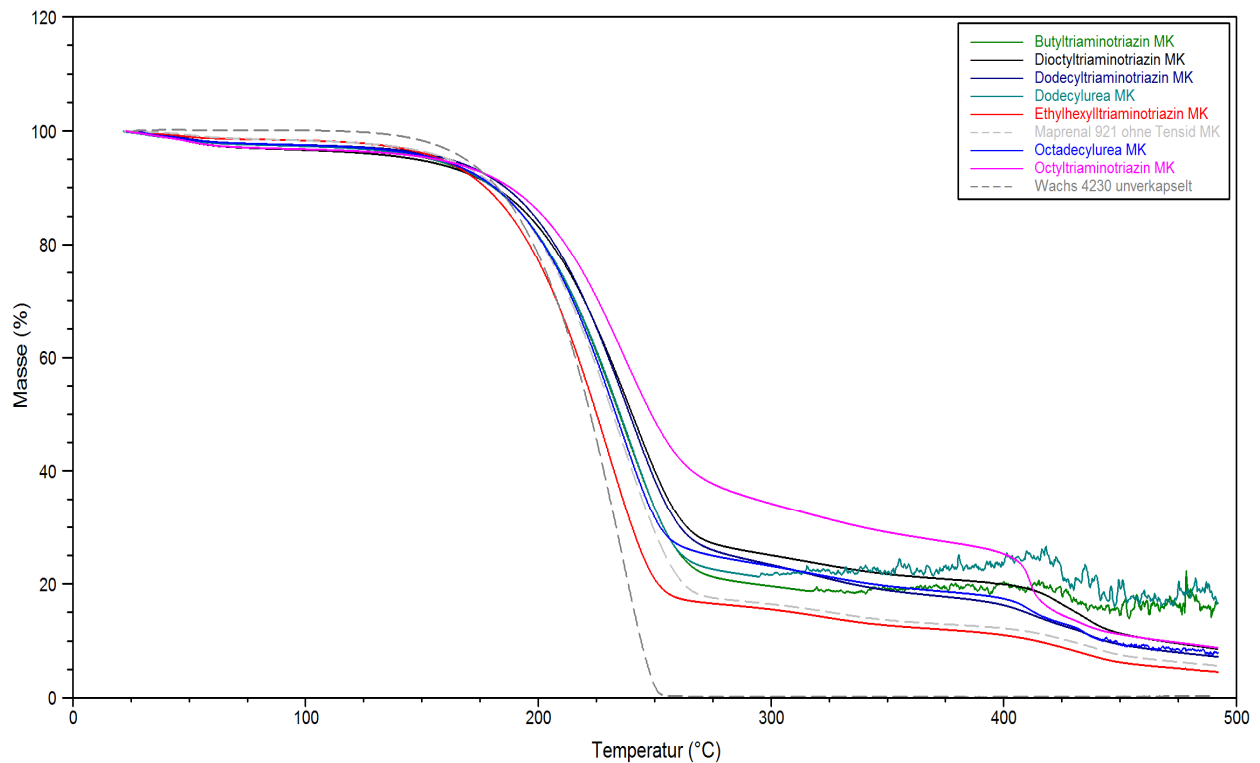


Abbildung 56: Masseverlust der mit wasserlöslichem Harz unter Tensideinsatz hergestellten Mikro kapseln in Abhängigkeit zur Temperatur

Hierbei ist der Effekt der Mikroverkapselung verglichen mit dem unverkapselten Wachs gut über die Verzögerung des Masseverlusts und der Winkelvergrößerung erkennbar. Eine thermische Zersetzung/Verdampfung trat beim reinen Wachs zügiger auf, beim mikroverkapselten Wachs hingegen war die Zersetzung/Verdampfung langsamer und die thermische Stabilität wurde erhöht.

5 Zusammenfassung

Es sollten Triazin- und Ureatenside verschiedener Kohlenstoffkettenlänge im Alkylrest synthetisiert und charakterisiert sowie deren Einsatz bei der Mikroverkapselung von unpolaren Substanzen mit Melamin-Formaldehyd-Polykondensaten (Aminoharz-Kapselwandmaterial) mit dem Ziel der Partikelgrößenminimierung (0,5-6 μm Kapseldurchmesser) getestet werden (siehe Kapitel 1, Einleitung/Zielsetzung).

Durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Ammoniak konnte 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin in einer mehrstufigen, nukleophilen Chlorsubstitutionsreaktion erfolgreich synthetisiert werden. Das Verfahren hierfür lieferte abzüglich des durch Karl-Fischer-Titration bestimmten Restwasseranteils im Produkt von 13,00% eine Syntheseausbeute von 78,62%. Das hergestellte 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin diente als Ausgangsstoff für die chemische Darstellung der Triazintenside.

Bei den Triazintensiden handelte es sich um N^2 -Mono- und N^2,N^2 -Di-Alkyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazine, die über Reaktion von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin mit aliphatischen, primären 1-Alkyl- und sekundären 1,1-Dialkylaminen (im 10%igen Überschuss) bei 165°C über 18 h in Anwesenheit von Kaliumcarbonat chemisch hergestellt wurden. Die Struktur wurde über NMR-Spektroskopie überprüft. Mittels Kugelrohrdestillation und anschließender Dünnschichtchromatografie der anfallenden Fraktionen konnten exemplarisch (Probe: N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) Restanteile an Edukt (1-Octylamin: 13,64%, Chlordiaminotriazin geringer) und Lösungsmittel (DMF: 15,45%) im Endprodukt nachgewiesen werden. Dieses erklärt die zum Teil stark erhöhten erreichten Syntheseausbeuten verschiedener Triazinderivate von 100-138%. Das Verfahren zur chemischen Darstellung der Triazinderivate wurde über 11 individuell angepasste Syntheseveruche fortlaufend optimiert, wodurch in der vorliegenden Arbeit ein etabliertes Verfahren im Labormaßstab entwickelt wurde.

Die chemische Darstellung der Ureatenside führte über Umsetzung von primären 1-Alkyl- und sekundären 1,1-Dialkylaminen (10%iger Überschuss) mit Kaliumcyanat in Wasser bei 80°C über 30 min zu 1-Alkylurea-Derivaten und 1,1-Dialkylurea-Derivaten. Hierbei wurden die Alkylamine durch Salzsäurezugabe als Aminhydrochloride unter Ausnutzung der so entstandenen grenzflächenaktiven Eigenschaften der Reaktion mehr und mehr zugänglich gemacht (kationische Tenside). Dieses stellte somit eine Art der Autokatalyse dar, denn es kam

durch die tensidischen Eigenschaften der Aminhydrochloride in Wasser zur Mizellbildung. Durch die Mizellen lagerten sich dabei die reaktiven Amino-Gruppen nach außen, sodass die Reaktion mit Kaliumcyanat gut ablaufen konnte. Der Erfolg der Ureatensidsynthesen wurde mittels NMR-Spektroskopie-Strukturbestimmung überprüft. Durch das Syntheseverfahren wurden Ausbeuten von 45% (1-Butylurea) bis 130% (1-Oleylurea) erreicht. 1-Butylurea erwies sich als in Wasser besser löslich als die anderen Ureatenside (siehe Kapitel 4.2.4), daher kam es beim Lösungsmittelabtrennungsschritt von Wasser zu einem Produktverlust, was die Reduzierung der Ausbeute erklärte. Erhöhte Produktausbeuten, vor allem bei Derivaten mit langkettigen Alkylresten, konnten durch die thermische Analyse in Form von Kristallwasser oder von in den aliphatischen Strukturen eingeschlossenem Wasser (Lösungsmittelreste) nachvollzogen werden. Das Syntheseverfahren zur chemischen Herstellung der Ureaderivate wurde ebenfalls über individuell angepasste Versuchsdurchführungen stets optimiert, sodass ein zuverlässiges Verfahren im Zuge des Forschungsvorhabens etabliert werden konnte. Insgesamt wurden 13 Syntheseveruche mit 10 verschiedenen Ausgangsstoffvariationen unternommen, wobei ebenfalls eine Synthese im größeren Maßstab (135 g) zur 1-Octylurea-Bereitstellung für zukünftige Technikumsversuche erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Die Syntheseverfahren mit den jeweiligen Produktaufbereitungsschritten wurden trotz geringer Produktverunreinigung mit Lösungsmitteln und/oder Eduktresten als Erfolg eingestuft, da für die Anwendung in der Mikroverkapselungstechnologie zur Partikelgrößenverkleinerung keine reinen Tenside benötigt werden. Tab. 14 listet alle im Zuge dieser Arbeit erfolgreich synthetisierten Triazin- und Ureatenside, beginnend mit der kleinsten bis hin zur größten Alkylkettenlänge des aliphatischen Rests, auf.

Für die erfolgten Analysen zur Charakterisierung der Substanzen (Triazin- und Ureatenside) konnten keine bis nur sehr wenige Referenzwerte in der Literatur ausfindig gemacht werden, da es sich zum Teil um neuartige und bislang nicht dokumentierte Substanzen handelte. Nach den Synthesen wurden alle Triazin- und Ureaverbindungen zur näheren Charakterisierung einer thermischen Analyse (TGA/DSC) unterzogen. Die daraus resultierenden, vollständigen Analysenwerte sind im Prinzip einer Datenbank auf der an diese Arbeit angehängten Daten-CD (Anhang 1) für spätere Forschungstätigkeiten am Fraunhofer IAP einzusehen. Anhand der ermittelten Step-Transition-Points (STPs) war ersichtlich, dass sich die thermische Stabilität der

Tenside proportional zur Kohlenstoffkettenlänge des Alkylrestes verhält. Je längerkettiger der Alkylrest war, desto höher lag der STP. Durch die Berechnung der Regressionsfunktionen der Datenreihen „STP“ und „Alkylkettenlänge“ ergab sich bei beiden Tensidvarianten ein Determinationskoeffizient R^2 von 0,98, was einen starken linearen Zusammenhang zwischen der Alkylrestkettenlänge und der thermischen Stabilität der Substanzen belegte. Die treibenden Kräfte dieses linearen Zusammenhanges sind die Van-de-Waals-Kräfte, die proportional zur Moleküloberfläche wirken.

Tabelle 14: Übersicht der hergestellten Triazin- und Ureatenside

Zunahme der Alkylkettenlänge ↓	<u>Triazin-derivate</u> (nach Umsetzung mit primären Aminen)	Summenformel	<u>Ureaderivate</u> (nach Umsetzung mit primären Aminen)	Summenformel
	N ² -Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₇ H ₁₄ N ₆	1-Butylurea	C ₅ H ₁₂ N ₂ O
	N ² -Hexyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₉ H ₁₈ N ₆	1-Hexylurea	C ₇ H ₁₆ N ₂ O
	N ² -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₁ H ₂₂ N ₆	1-(2-Ethylhexyl)urea	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
	N ² -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₁ H ₂₂ N ₆	1-Octylurea	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
	N ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₅ H ₃₀ N ₆	1-Dodecylurea	C ₁₃ H ₂₈ N ₂ O
	N ² -Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₉ H ₃₈ N ₆	1-Hexadecylurea	C ₁₇ H ₃₆ N ₂ O
	N ² -Olel-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₉ H ₃₆ N ₆	1-Olelurea	C ₁₇ H ₃₄ N ₂ O
	N ² -Octadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₂₇ H ₄₂ N ₆	1-Octadecylurea	C ₁₉ H ₄₀ N ₂ O
	(nach Umsetzung mit sekundären Aminen)		(nach Umsetzung mit sekundären Aminen)	
↓	N ² ,N ² -Dibutyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₇ H ₂₂ N ₆	1,1-Dibutylurea	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
	N ² ,N ² -Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	C ₁₉ H ₃₈ N ₆	1,1-Dioctylurea	C ₁₇ H ₃₆ N ₂ O

Da die Ureatenside sehr geringe Löslichkeiten in Wasser aufwiesen und somit für eine nachfolgende tensiometrische Analyse nur in Form von gesättigten Lösungen sowie Verdünnungsreihen dieser zugänglich waren, wurden zunächst Löslichkeitsuntersuchungen mit den Ureaderivaten angestellt. Bei den 1-monoalkylierten Derivaten wurden sehr geringe bis geringe Löslichkeiten bzw. Sättigungskonzentrationen von 0,058 bis 2,423 g · kg⁻¹ H₂O bestimmt, wobei ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und der Kohlenstoffkettenlänge des Alkylrestes vorlag. Die schlechten Löslichkeiten von Ureatensiden in Wasser konnten damit erklärt werden, dass die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen

der Ureatenside untereinander stärker sind als die Wasserstoffbrückenbindungen zum Wasser. Dadurch bildeten sich polymere Strukturen in Form von Wasserstoffbrücken-Ureatensid-Netzwerken, welche die wesentliche Ursache für die generell niedrigen Sättigungskonzentrationen der Ureaderivate in Wasser waren. Die Ureaderivate liegen demnach als Feststoffe vor und sie lösten sich nur sehr gering im Wasser, weil aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen eine hohe Kristallinität gegeben war. Hinzu kommen die mit steigender Kohlenstoffkettenlänge im Alkylrest immer hydrophober werdenden Strukturen der Ureatenside, welche die starke Abnahme der Löslichkeiten von 1-Butyl- bis hin zu 1-Octadecylurea in Wasser begründen. Das 1,1-dialkylierte Dibutylurea erreichte verglichen mit den anderen Derivaten eine deutlich erhöhte Wasserlöslichkeit von $8,128 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$. Dieses lässt Grund zur Vermutung zu, dass durch das Fehlen des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom die Wasserstoffnetzwerke nicht in dem von den anderen Ureatensiden gewohnten Ausmaße ausbaubar sind und somit durch Vermeidung des Abschirmens der Substanzen nach innen zu Ureanetzwerken eine verbesserte Löslichkeit in Wasser erreicht wurde. Unter dem Durchlichtmikroskop wurden 1,1-Dioctylurea zudem selbstemulgierende Eigenschaften in Wasser nachgewiesen (Durchmesser der stabilen dispersen Phase: 3-10 μm), weshalb eher mit einer erhöhten Mischbarkeit als einer erhöhten Löslichkeit von 1,1-dialkylierten Ureaderivaten in Wasser argumentiert werden sollte.

Im Zuge der durchgeführten Tensidanalytik mit den Triazin- und Ureatensiden kam es zu Emulsionsversuchen, HLB-Wert-Berechnungen und tensiometrischen Bestimmungen der Oberflächenspannungen bzw. der kritischen Mizellbildungskonzentrationen (CMCs) in Wasser unter verschiedenen Bedingungen (RT, 70°C, pH 4, pH 7). Die berechneten HLB-Werte zur Charakterisierung der Emulgatoreigenschaften der Triazin- und Ureatenside werden in Kapitel 4.4.2 vollständig aufgelistet. Die Emulsionsversuche ergaben zusammengefasst, dass die mittel- bis längerkettigen Tenside (Triazin- und Ureaverbindungen) mit C_{12-18} -Alkylgruppen Paraffinöl-Wasser-Emulsionen über 20 min stabilisieren können. Bei den kürzerkettigen Tensiden hingegen kam es zum raschen Brechen der Emulsionen nach weniger als 2 Minuten. Die Tensiometrie resultierte in der Erkenntnis, dass mit steigender Kohlenstoffkettenlänge im Alkylrest die CMC sinkt:

$$\text{CMC}_{\text{Butyltriaminotriazin}} > \text{CMC}_{\text{Ethylhexyltriaminotriazin}} > \text{CMC}_{\text{Ocytaltriaminotriazin}} > \text{CMC}_{\text{Hexadecyltriaminotriazin}}$$

bzw. auch:

$$\text{CMC}_{\text{Dodecylurea}} > \text{CMC}_{\text{Octadecyltriazin}}.$$

Dieses wurde im Vorfeld der Analyse erwartet und hat sterische Gründe. Die Tendenz ging dahin, dass die Oberflächenspannung im Allgemeinen mit steigender Temperatur niedriger wird. Der Grund hierfür ist, dass die kohäsive Energie zwischen den einzelnen Molekülen mit steigender Temperatur stetig sinkt, wodurch die Oberflächenspannung ebenfalls sinkt. Anhand der Resultate war ersichtlich, dass die CMC temperaturabhängig ist; nämlich bei Temperaturerhöhung sinkt. Bei den untersuchten langkettigen Derivaten wurde die CMC schon bei überraschend geringen Einsatzkonzentrationen (1-Octadecylurea: 0,0001-0,005 g·kg⁻¹, N²-Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin: 0,04-0,11 g·kg⁻¹) erreicht. Nach Temperaturerhöhung auf 70°C konnten die ohnehin schon niedrigen CMCs teilweise um mehr als eine Zehnerpotenz verringert werden. Der Vergleich zwischen Triazin- und Ureatensiden ergab, dass, trotz der deutlich niedrigeren Löslichkeit der Ureatenside in Wasser, die CMCs dennoch erreicht wurden. Die erreichten CMCs lagen bei den Ureatensiden ebenfalls niedriger als bei den Triazintensiden. Die Reduzierung des pH-Wertes auf 4 (Mikroverkapselungsbedingungen) führte jedoch in der Regel zur Erhöhung der CMC und damit Abschwächung der tensidischen Eigenschaften.

Abschließend wurden einige Tenside exemplarisch in Mikroverkapselungsversuchen mit dem Ziel der Kapselverkleinerung (auf 0,5-6 µm) getestet, um die Theorie, welche Anlass für das vorliegende Forschungsprojekt war (siehe Kapitel 1, Zielstellung), und das Anwendungspotenzial zu überprüfen. Ein Einsatz der Tenside in der Mikroverkapselungstechnologie ist neuartig und Stand der Forschung.

Zuerst wurden Mikroverkapselungsversuche mit dem wasserlöslichen Melamin-Formaldehyd-Harz Maprenal 912® nach dem klassischen Verfahren mittels Ultra-Turrax und Balkenrührer mit Urea- und Triazintensiden durchgeführt. Die hierbei eingesetzten Triazintenside waren N²-Butyl-, N²-(2-Ethylhexyl)-, N²-Octyl-, N²-Dodecyl-, N²-Hexadecyl- und N²,N²-Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin. Als Vertreter der Ureatenside wurde mit 1-Dodecylurea und 1-Octadecylurea getestet. Es wurden ebenfalls Mikrokapseln ohne Tensideinsatz nach dem gleichen Verfahren als Vergleich hergestellt (Kapseldurchmesser 6-13 µm). Bei den Versuchen wurde das Ziel der Kapselgrößenverkleinerung durch Tensideinsatz nicht erreicht. Im Gegenteil,

die Tenside hatten in der wässrigen Harzphase eingesetzt den Effekt der Vergrößerung des Kapseldurchmessers und der Verkleinerung der Kapseloberfläche der Mikrokapself.

Aufgrund dieser negativen Resultate wurde der Tensideinsatz durch zwei weitere Mikroverkapselungsversuche untersucht, jedoch wurde in den diesen Folgeversuchen mit dem organolöslichen Melamin-Formaldehyd-Harz Resimene 912® verkapselt. Die Herstellung erfolgte einmal unter 1-Hexadecylurea-Einsatz nach dem klassischen Verfahren mittels Balkenrührer und einmal unter N^2 -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-Einsatz und Verkapselung im Knetter. Hierbei wurde das Tensid nicht wie zuvor in der Wasserphase zusammen mit dem Harz gelöst, sondern in der unpolaren, organischen Harzphase. Abb. 57 zeigt das Resultat dieser Mikroverkapselungen.

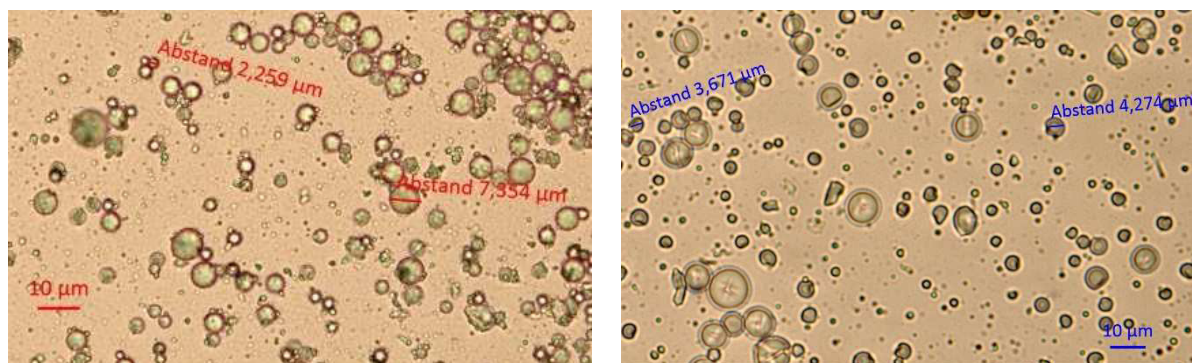


Abbildung 57: Aufnahme der Mikrokapselfn aus organolöslichem Melamin-Formaldehyd-Harz unter dem Durchlichtmikroskop: 1-Hexadecylurea-Einsatz nach klassischem Verfahren (links), N^2 -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-Einsatz nach Verfahren im Knetter (rechts)

Durch diese modifizierte Verfahrensweise konnten Kapseldurchmesser im gewünschten Bereich von 0,5...6 µm erreicht werden. Das Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit wurde somit im Ergebnis erreicht, jedoch ist zu beachten, dass das Prinzip der Partikelgrößenverkleinerung in den Mikroverkapselungsversuchen bislang nur dann funktionierte, wenn mit einem organolöslichen Melaminharz verkapselt und das Tensid in dieser organischen Phase zuvor gelöst wurde. Das Harz, das Tensid und das Kapselkernmaterial lagen somit, anders als bei den Versuchen mit wasserlöslichem Harz, in einer Phase vor. Somit lagerte sich das Harz, zusammen mit dem Tensid an der Grenzfläche zur Wasserphase ab und härtete aus (Kapselwandbildung). Diese ersten Erfolge des Tensideinsatzes bei der Herstellung von kleineren Mikrokapselfn machen weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zukünftig notwendig, damit - durch das Potenzial des Tensideinsatzes gegeben - eine Optimierung und weitere Verkleinerung der Kapseln auf bis zu 0,5 µm erfolgen kann.

6 Ausblick

In diesem Kapitel werden die Möglichkeiten weiterführender Versuchsmethoden und einer weiterführenden Analytik zur eventuellen Beantwortung einiger noch offenen Fragen dieser wissenschaftlichen Arbeit vorgestellt.

Generell sollten alle Versuche wiederholt werden, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Darüber hinaus sollten weitere qualitative und auch quantitative Analysemethoden (vor allem Massenspektrometrie) mit auftretenden Produktfraktionen durchgeführt werden. Ein Up-Scaling der Syntheseverfahren ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht sinnvoll, jedoch bei dauerhaft erfolgreichem Einsatz in der Mikroverkapselungstechnologie und Implementierung in die Herstellung marktreifer Produkte die logische Konsequenz, um eine industrielle Produktion in der Zukunft zu ermöglichen.

6.1 Reinheitserhöhung durch weitere Produktaufbereitung

Eine Idee zur Reinheitserhöhung bei den Triazinderivaten ist die Abtrennung des Restamins, indem das Produkt in Ethanol gelöst und Salzsäure hinzugegeben wird. Das Aminhydrochlorid fällt im Ethanol aus und kann abfiltriert werden. Der Rückstand wird eingeeengt. Dieses könnte als zusätzlicher Aufbereitungsschritt in der Zukunft in das Verfahren zur Triazintensidherstellung implementiert werden.

Die Ureatenside wiesen einen durch starke Wasserstoffbrückenbindungen der Produktmoleküle untereinander jeweils geringen bis hohen Restwasseranteil auf. Es kam somit zum Wassereinschluss in die Kristallstrukturen bzw. bei den längerkettigen Ureatensiden zum Einschluss zwischen den relativ großen Molekülen, sodass ein gewisser Teil an Wasser nicht durch den Trocknungsschritt im Vakuumrotationsverdampfer abgetrennt werden konnte. Die Trocknung durch (di-)Phosphorpentoxid im luftdichten Trockenschrank erwies sich als praktikable Lösung zur Reinheitserhöhung. Eine Abtrennung durch Umkristallisation wäre schwierig, da die Ureaderivate zum großen Teil in den getesteten Lösungsmitteln bei RT unlöslich waren. In einem ersten Versuch wurde 1-Octylamin in Methanol bei Erhitzung mit dem Heißluftföhn (80°C) unter dem Abzug erfolgreich gelöst und beim Abkühlen rekristallisierte das aufgereinigte Ureaderivat, das in der Folge abfiltriert und getrocknet werden konnte. Dieser

zusätzliche Aufbereitungsschritt könnte in Zukunft neben Wasser ebenfalls andere auftretende Verunreinigungen wie beispielsweise Aminreste abtrennen.

6.2 Weiterführende Tensidanalytik

Im Zuge der vollständigen Charakterisierung der grenzflächenaktiven Eigenschaften der Triazin- und Ureatenside sollte in Zukunft eine weiterführende Tensidanalytik erfolgen. Diese umfasst unter anderem:

- die experimentelle Bestimmung des HLB-Wertes (Trübungspunktverfahren),
- die Unterscheidung der hergestellten Emulsionen aus den Emulsionsversuchen in Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen durch das Kapillarverfahren oder das Leitfähigkeitsverfahren,
- Untersuchungen zum Schäumverhalten mit dem Schlagschaumtest in Anlehnung an DIN 53902,
- Untersuchungen zum Netzverhalten in Anlehnung an DIN ISO 8022,
- die Beeinflussung des Kontaktwinkels durch die Triazin- und Ureatenside mittels des Krüss Tensiometers K12 oder eines Kontaktwinkelmessgerätes,
- Untersuchungen zu den Grenzflächenspannungen zwischen den für die Mikroverkapselung relevanten Phasen.

6.3 Weiterführende Mikroverkapselungsversuche

Es müssen zunächst bereits erfolgreich durchgeführte Mikroverkapselungsversuche unter Tensideinsatz wiederholt werden (Reproduzierbarkeitsuntersuchungen). In der Folge sollten ebenfalls thermische Analysen (TGA/DSC) mit den 0,5-6 µm Kapseln (Tensideinsatz in organischer Phase und Verkapselung mit organolöslichem Harz) unternommen werden. Bestandteile einer weiterführenden Mikrokapselfanalytik wären unter anderem Restfeuchtebestimmungen sowie eine Partikelgrößenverteilungsanalyse.

Zur Überprüfung der Beladung der Mikrokapseln mit den zu verkapselnden Komponenten sollten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen gekoppelt mit EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) unternommen werden, bei denen die Mikrokapseln eingefroren und auf dem Objektisch der Kryokammer des Rasterelektronenmikroskop zerbrochen werden. Basierend auf den aufgenommenen EDX-Spektren an verschiedenen Punkten der zerbrochenen

Kapseln kann über die Kohlenstoff- und Stickstoffanteile die Zusammensetzung des Kernmaterials nachgewiesen werden (Schlussbericht zur MPG-FhG-Kooperation, 2014).

Um den durch Tensideinsatz auftretenden Schaum bei der Verkapselung und somit die ungewollte anteilige Verkapselung von Luft zu vermeiden, könnte Amylalkohol hinzugegeben werden, welches als Entschäumer agiert.

6.4 Alternative Anwendungspotenziale der Triazin- und Ureaderivate

Abseits der Anwendung der Triazin- und Ureaderivate als Tenside in der Mikroverkapselung sind weitere Anwendungsgebiete denkbar. Ein Beispiel wäre unter anderem die Verwendung von 1-Octylurea als Phasenwechselmaterial (PCM, Englisch: phase-change-material) zu nennen.

Abb. X zeigt die DSC-Kurve vom zuvor synthetisierten 1-Octylurea.

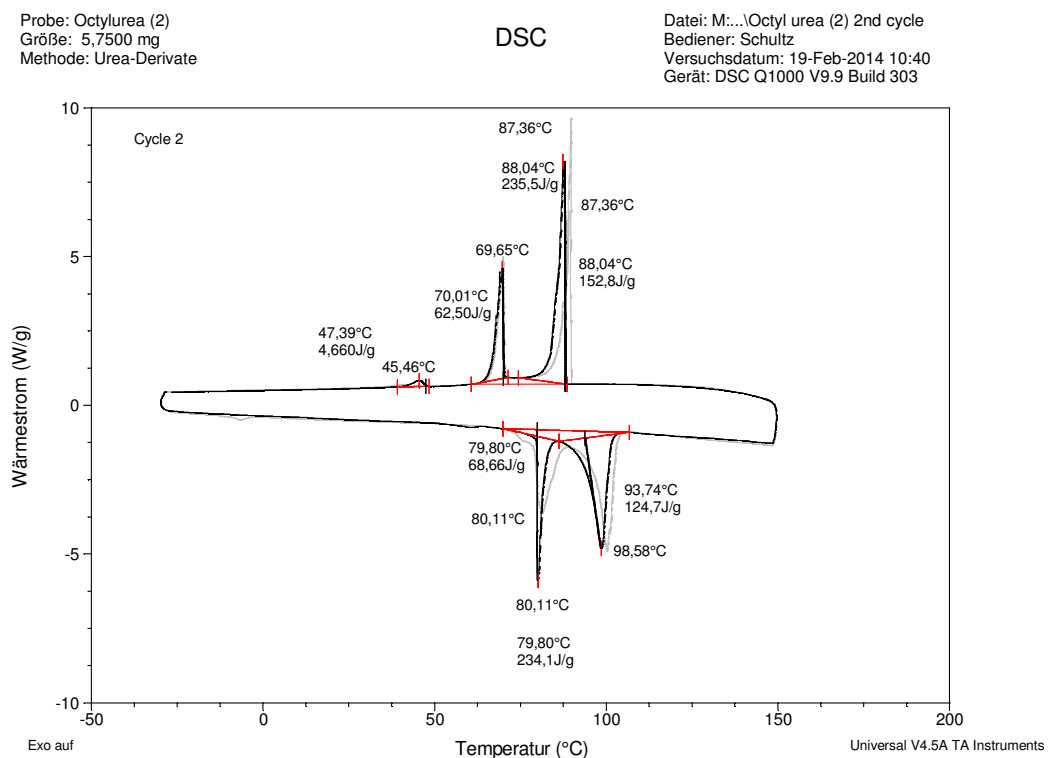


Abbildung 58: DSC-Kurve von 1-Octylurea (2. Heizzyklus)

Die thermische Analyse (DSC) der Ureatenside deutete vor allem beim 1-Octylurea auf erstaunlich hohe Phasenwechselenthalpien (ca. $235 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) hin, die idealerweise im momentan von der Industrie mit intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeit gesuchten PCM-Temperaturbereich von 65-100°C lagen sowie bezüglich des Energiespeichervolumens ähnliche Werte annahmen wie industriell eingesetzte PCMs (Sharma et al., 2009; Zalba et al., 2003).

7 Literaturverzeichnis

- Afonso, C. A. M.; Lourenco, N. M. T., Rosatella, A. de A.: Synthesis of 2,4,6-Tri-substituted-1,3,5-Triazines. *Molecules* 11, pp. 81-102, 2006
- Arshady, R.; Boh, B., ed.: Microcapsule Patents and Products. *The MML Series Volume 6*. London: Citus Books, 2003
- Arshady, R., ed.: Microspheres, Microcapsules & Liposomes – Preparation & Chemical Application. *The MML Series Volume 1*. London: Citus Books, 1999
- Berge, A.: *Adv. Org. Coat. Sci., Technol. Ser. 1*, pp. 23 ff., 1979
- Berge, A.: *Proc. Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol. 3*, pp. 31 ff., 1977
- Bigi, F.; Moroni, L.; Maggi, R.; Sartori, G.: Heterogeneous enantioselective epoxidation of olefins catalysed by unsymmetrical (salen)Mn(III) complexes supported on amorphous or MCM-41 silica through a new triazine-based linker. *Chem. Comm*, pp. 716-717, 2002
- Börner, F.: Interne Fraunhofer IAP Powerpoint Präsentation zu Melaminharzen und damit verbundenen FNR-Projekten sowie kommenden Patentanmeldungen. Potsdam: Fraunhofer IAP, 2014
- Börner, F.: Synthese, Charakterisierung und Untersuchung von schwerlöslichen Harnstoffderivaten als Grundlage für Langzeitdünger. *Dissertation*. Berlin: FU Berlin, 1999
- Bork, J. T.; Lee, H.-S.; Chang, Y.-T.: Palladium-catalyzed cross-coupling reaction of resin-bound chlorotriazines. *Tetrahedron Lett.* 44 No. 32, pp. 6141-6144, 2003
- Bork, J. T.; Lee, H.-S.; Khersonsky, S. M.; Moon, H.-S.; Chang, Y.-T.: Novel Orthogonal Strategy toward Solid-Phase Synthesis of 1,3,5-Substituted Triazines. *Org. Lett.* 5, pp 117-120, 2003
- Borkovec, A. B.; DeMilo, A. B.: Insect Chemosterilants. V. Derivatives of Melamine. *J. Med. Chem.* 10 (3), pp 457-461, 1967
- Bottom, C. B.; Hanna, S. S.; Siehr, D. J.: Mechanism of the Ninhydrin Reaction. *Biochem. Educ.* 6 (1), pp. 4-5, 1978
- Braun, D.: Chemische Methoden zur Analyse von Netzwerken. *Angew. Makromol. Chem.* 76/77, pp. 351 ff., 1979
- Braun, D.; Legradic, V.: Strukturuntersuchungen an Melamin-Formaldehyd-Reaktionsprodukten. *Angew. Makromol. Chem.* 36, pp. 54 ff., 1974
- Brown, T. L.; Le May jr., H. E.; Bursten, B. E.; Murphy, C. J.; Woodward, P.: Chemistry – The Central Science. 11th edition. Upper Saddle River, NJ, USA: Pearson Education Inc., 2009
- Carbajo, R. J.; Neira, J. L.: NMR for Chemists and Biologists. Heidelberg: Springer, 2013

Caron, S., ed.: Practical Synthetic Organic Chemistry – Reactions, Principles and Techniques. New Jersey, USA: Wiley, 2011

Charsley, E. L.; Warrington, S. B.: Thermal Analysis – Techniques & Applications. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992

Cross, J.: Nonionic Surfactants – Chemical Analysis. *Surfactant Science Series Vol. 19*. New York/Basel: Marcel Dekker, Inc., 1987

Daehre, K.-H.: Struktur und Reaktionsverhalten von partiell mit n-Butanol veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensaten. *Dissertation*. Magdeburg: Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1983

Diels, O. *Ber.* 32, p. 697. Berlin: Dtsch. Chem. Ges., 1899

Dijksman, A.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.: *Synlett*, pp. 102-104, 2001

Dörfler, H. D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie. S. 198. Weinheim: VCH, 1994

Eibler, C.: Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen. *Dissertation*. München: Ludwig-Maximilians-Universität München, 1998

Eichhorn, S.: Beiträge zur Chemie der 1,3,5-Triazine. *Dissertation*. Darmstadt: Technische Hochschule Darmstadt, 1995

Europäisches Patent EP0073974 A2: 4,6-Diamino-s-triazines containing fluor, process and intermediates for their preparation and their use as herbicides. Erfinder: Kühle et al., Bayer AG. Veröffentlichungsdatum: 16.03.1983

Europäisches Patent EP0880509 A1: 2,4-Diamino-1,3,5-triazine, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren. Erfinder: Bauer et al., Hoechst Schering Agrevo GmbH. Veröffentlichungsdatum: 14.08.1997

Falchi, A.; Taddei, M.: PEG-dichlorotriazine (PEG-DCT): A New Soluble Polymer-Supported Scavenger for Alcohols, Thiols, Phosphines, and Phosphine Oxides. *Org. Lett.*, 2, pp. 3429-3431, 2000

Falorni, M.; Giacomelli, G.; Mameli, L.; Porcheddu, A.: New 1,3,5-triazine derivatives as templates for the homogeneous phase synthesis of chemical libraries. *Tetrahedron Lett.* 39; pp. 7607-7610, 1998

Fiers-David, H.; Matter, M. J. *Soc. Dyers Colourists* 53, p. 426, 1937

Fock, J.: Applied Regression Analysis and Generalized Linear Models. 2nd edition. Thousand Oaks, CA, USA: Sage Publications, 2008

Gault, V. A.; McClenaghan, N. H.: Understanding Bioanalytical Chemistry – Principles and Applications. Chichester, UK: Wiley, 2009

- Giger, P.: Zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Harnstoff. *Disseration*. Zürich: Eidgenässische Technische Hochschule Zürich, 1958
- Gong, X.; Sagnella, S.; Drummond, C. J.: Nanostructured self-assembly materials formed by non-ionic urea amphiphiles. *Int. J. Nanotechnol.* 5 (2/3), pp. 370-392, 2008
- Griffin, W. C.: Classification of surface active agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1, 1949
- Gustafson, G. R.; Baldino, C. M.; O'Donnell, M.-M. E.; Sheldon, A.; Tarsa, R. J.; Verni, C. J.; Coffen, D. L. *Tetrahedron Lett.* 54, pp. 4051-4065, 1998
- Günther, P. G.: Untersuchungen zur Chemie und Morphologie von Harnstoff-Formaldehyd-Harz-Schäumen. *Dissertation*. Darmstadt: Technische Hochschule Darmstadt, 1984
- Hahn-Deinstrop, E.: Applied Thin-Layer Chromatography – Best Practices and Avoicance of Mistakes. 2nd edition. Weinheim: Wiley, 2007
- Haines, P. J.; Heal, G. R.; Laye, P. G.; Price, D. M.; Warrington, S. B.; Wilson, R. J.: Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002
- Hauptmann, M.; Lubin, J. H.; Stewart, P. A.; Hayes, R. B.; Blair, A.: Mortality From Lymphohematopoietic Malignancies Among Workers in Formaldehyde Industries. *JNCI J Natl Cancer Inst* 95 (21), pp. 1615-1623, 2003
- Hayami, Y.; Kawano, M.; Motomura, K.: Azeotropic Transformation in Mixed Monolayers of Octadecylurea and Hexadecylurea. *Colloid Polym Sci* 269, pp. 167-171, 1991
- Hayes, D. G.; Kitamoto, D.; Solaiman, D. K. Y.; Ashby, R. D.: Biobased Surfactants and Detergents – Synthesis, Properties and Applications. Urbana, IL, USA: AOCS Press, 2009
- Heide, K.: Dynamische thermische Analysemethoden. 1. Auflage. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979
- Hemminger, W. F.; Cammenga, H. K.: Methoden der thermischen Analyse. Berlin: Springer, 1989
- Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 5. Überarbeitete Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1995
- Hirt, R.; Nidecker, H.; Berchtold, R.: Synthesen mit Cyanurchlorid. *Volumen XXXIII, Fasciculus v. No. 178-179*, pp. 1365-1369, 1950
- Hofmann, A. W.: *Ber. deutsch. chem. Gesell.* 18, p. 2765, 1885
- Höhne, G.; Hemminger, W.; Flammersheim, H. J.: Differential Scanning Calorimetry – An Introduction for Practitioners. Berlin/Heidelberg/New York: Springer, 1996
- Hünig, S.; Kreitmeier, P.; Märkl, G.; Sauer, J.: Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie. Berlin: Verlag Lehmanns, 2006

Jobmann, M.: Powerpoint Präsentation Vortrag „Mikroverkapselung von A-Z: Grundlagen der Mikroverkapselungstechnologie“. Potsdam: Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, 15.03.2011

Jobmann, M.: Schriftliche Aussagen im Emailverkehr vom 22.09.2014. Potsdam: Fraunhofer-IAP, 2014

Jyothi, N. V. N.; Prasanna, P. M.; Sakarkar, S. N.; Prabha, K. S.; Ramaiah, P. S.; Srawan, G. Y.: Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *J Microencapsulation* 27 (3), pp. 187-197, 2010

Jyothi, N. V. N.; Seethadevi, A.; Prabha, K. S.; Muthuprasanna, P., Pavitra, P.: Microencapsulation: A Review. *Intern. J Pharm. And Bio Sc.* 3 (1), pp. 509-531, 2012

Kaltofen, R.; Opitz, R.; Schumann, K.; Ziemann, J.: Tabellenbuch Chemie. Leipzig: VEB, 1966

Khersonsky, S. M.; Jung, D.-W.; Kang, T.-W.; Walsh, D. P.; Moon, H.-S.; Jo, H.; Jacobson, E. M.; Shetty, V.; Neubert, T. A.; Chang, Y.-T.: Facilitated Forward Chemical Genetics Using a Tagged Triazine Library and Zebrafish Embryo Screening. *J. Am. Chem. Soc.* 125, pp. 11804-11805, 2003

Kimizuka, N.; Kawasaki, T.; Hirata, K.; Kunitake, T.: Tube-like Nanostructures Composed of Networks of Complementary Hydrogen-Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 117, pp. 6360-6361, 1995

Klason, P.: Über normale Melamine. *J. prakt. Chem.* 33 (2), p. 290, 1886

Koyano, H.; Bissel, P.; Yoshihara, K.; Ariga, K.; Kunitake, T.: Effect of Melamine-Amphiphile Structure on the Extent of Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Networks Incorporating Barbituric Acid. *Chem. Eur. J.* 3 (7), pp. 1077-1082, 1997

Köhler, R.: Über einige Versuche zur Härtung von Melaminformaldehyd-Kondensationsprodukten. *Kolloidzeitschrift Band* 103, Heft 2, pp. 138-144, 1943

Kriele, U.: Erhöhung der Stabilität von Biozid-Dispersionen durch anionaktive s-Triazinverbindungen. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 250 (7), pp. 724-730, 1972

Krüss, Firmenunterlagen zum Krüss Tensiometer und der Wilhelmy-Platten-Methode. <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/plattenmethode-nach-wilhelmy>. Abfrage: 07.09.2014

Kumaran, R.; Ramamurthy, P.: Denaturation Mechanism of BSA by Urea Derivatives: Evidence for Hydrogen-Bonding Mode from Fluorescence Tools. *J. Fluorescence* 21 (4), pp. 1499-1508, 2011

Lamprecht, A.; Bodmeier, R.: Microencapsulation. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley, 2012

Laughlin, R. G.: The Aqueous Phase Behavior of Surfactants London: Academic Press, 1994

Luo, G.; Xu, L.; Poindexter, G. S.: A novel solid-phase chlorinating reagent for the synthesis of acyl chlorides. *Tetrahedron Lett.* 43, pp. 8909-8912, 2002

- Marsh, A.; Carlisle, S. J.; Smith, S. C. *Tetrahedron Lett.* 42, pp. 493-496, 2001
- Masala, S.; Taddei, M.: Solid-Supported Chloro[1,3,5]triazine. A Versatile New Synthetic Auxiliary for the Synthesis of Amide Libraries. *Org. Lett.* 1, pp. 1355-1357, 1999
- Masquelin, T.; Meunier, N.; Gerber, F.; Rossé, G.: Solution- and Solid-Phase Synthesis of Combinatorial Libraries of Trisubstituted 1,3,5-Triazines. *Heterocycles* 48, pp. 2489-2505, 1998
- Mauk, H.-J.: Darstellung und molekülspektroskopische Untersuchung von Salzen und Additionsverbindungen des 2-Amino-s-triazins und des s-Triazins. *Dissertation*. Stuttgart: Universität Stuttgart, 1976
- McNaughton, J. L.; Mortimer, C. T.: Differential Scanning Calorimetry. *IRS; Physical Chemistry Series 2, Volume 12*. London: Butterworths, 1975
- Mehling, A.; Haake, H. M.; Poly, W.: Differential deposition of emollients from tripartite formulation systems. *Int J Cosmet Sci.* 32(2), pp. 117-126, 2010
- Montgomery, D. C.; Peck, E. A.; Vining, G. G.: Introduction to Linear Regression Analysis. 5th edition. New Jersey, USA: Wiley, 2012
- Nastke, R.: Beiträge zur Analytik und Kinetik der Anfangsphase der Melamin-Formaldehyd-Kondensation. *Dissertation*. Teltow-Seehof, DDR: Akademie der Wissenschaften der DDR, 1982
- Okano, M.; Ogata, J.: Kinetics of the Condensation of Melamin with Formaldehyd. *J. Am. Chem. Soc.* 74, pp. 5730 ff., 1952
- Ottewill, R. H., Chap. 19 in *Nonionic Surfactants* (Schick, M. J., ed.) New York: Marcel Dekker Inc, 1967
- Patent WO2009028891 A2: 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine compound or pharmaceutical acceptable salt thereof, and pharmaceutical composition comprising the same. Erfinder: Cheon, H. G., et al., Hanall Pharmaceutical Co Ltd. Veröffentlichungsdatum: 05.03.2009
- Patschger, M: Thermische Analyse – Grundlagen und Praktikumsanleitung. Jena: Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Universität Jena, 2012
- Pattarawarapan, M.; Reyes, S.; Xia, Z.; Zaccaro, M. C.; Saragoni, H. U.; Burgess, K. J.: Selective Formation of Homo- and Heterobivalent Peptidomimetics. *J. Med. Chem.* 46, pp. 3565-3567, 2003
- Pearlman, W. M.; Banks, C. K.: Substituted Chlorodiamino-s-triazines. *J. Am. Chem. Soc.* 70 (11), pp. 3726-3728, 1948
- Pihko, P. M.: Hydrogen Bonding in Organic Synthesis. *Chapter 1*. Weinheim: Wiley, 2009
- Reichel, D.: Synthese und Reaktionen von 1,2,4-Triazinen. *Dissertation*. Darmstadt: Technische Hochschule Darmstadt, 1989

- Ritzert, H.-J.: Gemeinsame Kondensation von Harnstoff, Melamin und Formaldehyd. *Dissertation*. Darmstadt: Technische Hochschule Darmstadt, 1986
- Römpf, Online Chemielexikon. Probelizenz vom September 2014: Fabien Schultz. Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2014
- Samadzadeh, M.; Hatami Boura. S.; Peikari, M.; Kasiriha, S. M.; Ashradi, A.: A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. *Progress in Organic Coatings* 68; pp. 159-164, 2010
- Sato, K.; Konakahara, T.; Kawashima, M.: Studies on formaldehyde resins, 19. General base catalysis in hydroxymethylation of melamine with formaldehyde: *Makromol. Chem.* 183, pp. 875 ff., 1982
- Sato, K.; Naito, T.: Studies on Melamine Resin. VII. Kinetics of the Acid-Catalyzed Condensation of Di- and Trimethylolmelamine. *Polym. J.* 5, pp. 144 ff, 1973
- Sato, K.; Ouchi, S.: Studies on Formaldehyd Resins. XVI. Hydroxymethylation of Melamine with Formaldehyd in weakly Acidic Region and without Addiditional Catalyst. *Polym. J.* 10/1, pp. 1 ff., 1978
- Sawada, T.; Korenori, M.; Ito, K.; Kuwahara, Y.; Shosenji, H.; Taketomi, Y.; Park, S.: Preparation of Melamine Resin Micro/Nanocapsules by using a Microreactor and Telomeric Surfactants. *Macromol. Mater. Eng.* 288, pp. 920-924, 2003
- Scharn, D.; Germeroth, L.; Schneider-Mergener, J.; Wenschuh, H.: Sequential Nucleophilic Substitution on Halogenated Triazines, Pyrimidines, and Purines: A Novel Approach to Cyclic Peptidomimetics. *J. Org. Chem.* 66, pp. 507-513, 2001
- Scharn, D.; Wenschuh, H.; Reineke, U.; Schneider-Mergener, J.; Germeroth, L.: Spatially Addressed Synthesis of Amino- and Amino-Oxy-Substituted 1,3,5-Triazine Arrays on Polymeric Membranes. *J. Comb. Chem.* 2, pp. 361-369, 2000
- Schick, M. J., ed.: Nonionic Surfactants – Physical Chemistry. *Surfactant Science Series* 23. New York/Basel: Marcel Dekker Inc., 1987
- Schlussbericht zur MPG-FhG-Kooperation: Aktive Schichten für den Korrosionsschutz. Akronym: „ASKORR“. Mainz/Düsseldorf/Würzburg/Potsdam: MPI Polymerforschung, MPI Eisenforschung, Fraunhofer ISC, Fraunhofer IAP, 21.01.2014
- Schmidt-Ott, S. C.: Belastung des Menschen in Innenräumen durch Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharz-Ortschäume. *Dissertation*. Aachen: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1990
- Sharma, A.; Tyagi, V. V.; Chen, C. R.; Buddhi, D.: Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, pp. 318-45, 2009
- Stanková, M.; Lebl, M.: Library Generation through successive substitution of trichlorotriazin. *Mol. Divers.* 2, pp. 75-80, 1996

Stapf, S.: Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung mit Hilfe der Blasendruckmethode. Heidelberg: Institut für Umweltphysik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2010

Tadros, T. F., Lemmens, M., Levecke, B., Booten, K., Kessell, L. M., Naden, B. J., Tooley, I. R., Housley, S., Leonard, S., Verboom, C., Wortel, V., Taelman, M.-C., Roschztardt, Capek, I., Herzog, B., Tamburic, S., Vuleta, G., Jancic, B., Milic, J., Savic, S.: Colloids in Cosmetics and Personal Care. Volume 4. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2008

Benita, S.: Microencapsulation and Industrial Applications. *Chapter 1*. New York, USA: Marcel Dekker, 1996

Thurston, J. T.; Dudley, J. R.; Kaiser, D. W.; Hechenbleikner, I.; Schaefer, F. C.; Holm-Hansen, D.: Cyanuric Chloride Derivatives. I. Aminochloro-s-triazines. *J. Am. Chem. Soc.* 73, pp. 2981-2983, 1951

Thurston, J. T.; Dudley, J. R.; Kaiser, D. W.; Hechenbleikner, I.; Schaefer, F. C.; Holm-Hansen, D.: Cyanuric Chloride Derivatives. II. Substituted Melamines. *J. Am. Chem. Soc.* 73, pp. 2984-2986, 1951

Thurston, J. T.; Dudley, J. R.; Kaiser, D. W.; Hechenbleikner, I.; Schaefer, F. C.; Holm-Hansen, D.: Cyanuric Chloride Derivatives. II. Alkoxy-s-triazines. *J. Am. Chem. Soc.* 73, pp. 2986-2990, 1951

Tsujii, K.: Surface Activity – Principles, Phenomena, and Applications. Tokyo: Academic Press, 1998

Tummuno, P. J.; Gafni, A.: Determination of Aggregation Number of Detergent Micelles Using Steady-State fluorescence quenching. *Biophys J. May*, 64(5), pp. 1580–1587, 1993

Umbach, W.: Kosmetik und Hygiene. 3. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2004

Unvericht, R.: Polymer-modifizierte Melamin-Formaldehyd-Harz-Formmassen. *Dissertation*. Darmstadt: Technische Hochschule Darmstadt, 1994

US Patent US1785730 A: Di-alkyl urea. Erfinder: Davis, T. L., Veröffentlichungsdatum: 23.12.1930

US Patent US2709648 A: Herbicidal composition and method employing mixtures of a polychlorophenoxy compound with a phenyl dimethyl urea. Erfinder: Ryker, T.; Wolf, D. E., Du Pont. Veröffentlichungsdatum: 31.05.1955

van Oss, C. J.: The properties of Water and their Role in Colloidal and Biological Systems. Amsterdam: Elsevier – Academic Press, 2008

Vargaftik, N. B.; Volkov, B. N.; Voljak, L. D.: International Tables of Surface Tension of Water. *J. Phys. Chem. Ref.* 12 (3), 1983

Viegas, S.; Ladeira, C.; Nunes, C.; Malta-Cacas, J.; Gomes, M.; Brito, M.; Mendoca, P.; Prista, J.: Genotoxic effects in occupational exposure to formaldehyde: A study in anatomy and pathology

laboratories and formaldehyde-resins production. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* 5:25, 2010

Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Liu, F.: Thermodynamic and Structural Characterization of Amphiphilic Melamine-type Monolayers. *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 11706-11711, 2005

Wachsmann, M.: Synthese chiraler s-Triazine als Reagenzien und stationäre Phasen zur Trennung von Aminosäuren mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie. *Dissertation*. Hohenheim: Universität Hohenheim, 1997

Wells, D.; Fong, C.; Drummond, C. J.: Nonionic Urea Surfactants: Formation of Inverse Hexagonal Lyotropic Liquid Crystalline Phases by Introducing Hydrocarbon Chain Unsaturation. *J. Phys. Chem.* 110 (25), pp 12660–12665, Juni 2006

Wells, D.; Fong, C.; Krodziewska, I.; Drummond, C. J.: Non-Ionic Urea Surfactants: Influence of Hydrocarbon Chain Length and Positional Isomerism on Thermotropic and Lyotropic Phase Behaviour. *J. Phys. Chem. B.* 110 (10), pp 5112–5119, Februar 2006

Wieland, G.: Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration – Theorie und Praxis. Darmstadt: GIT Verlag, 1985

Widmann, G.; Riesen, R.: Thermoanalyse – Anwendungen, Begriffe und Methoden. 3. *Durchgesehene Auflage*. Heidelberg: Hüthig, 1990

Wu, D. Y.; Meure, S.; Solomon, D.: Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Prog. Polym. Sci.* 33, pp. 479-522, 2008

Zaitseva, I. S.; Syntik, O. Yu.; Krasnoperova, A. P.; Bondarev, N. V.: Influence of Properties of Nonaqueous Solvents on the Solubility of NH₄Cl and Thermodynamics of Its Solution. *Russ. J. Gen. Chem.* 75 (1), pp. 25-30, 2005

Zalba, B.; Marin, J. M.; Cabeza, L. F.; Mehling, H.: Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Appl Therm Eng.* 23, pp. 251-83, 2003

Zerbe, O.; Jurt, S.: Applied NMR Spectroscopy for Chemists and Life Scientists. Weinheim: Wiley, 2014

Zerkowski, J. A.; Mathias, J. P.; Whiteside, G. M.: New Varieties of Crystalline Architecture Produced by Small Changes in Molecular Structure in Tape Complexes of Melamines and Barbituric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 116, pp. 4305-4315, 1994

Zhang, L.; Tang, X.; Rothman, N.; Vermeulen, R.; Jil, Z.; Shen, M.; Qiu, C.; Guo, W.; Liu, Z.; Reiss, B.; Freeman, L. B.; Ge, Y.; Hubbard, A. E.; Hua, M.; Blair, A.; Galvan, N.; Ruan, X.; Alter, B. P.; Xin, K. X.; Li, S.; Moore, L. E.; Kim, S.; Xie, Y.; Hayes, R. B.; Azuma, M.; Hauptmann, M.; Xiong, J.; Stewart, P.; Li, L.; Rappaport, S. M.; Huang, H.; Fraumemi Jr., J. F.; Smith, M. T.; Lan, Q.: Occupational Exposure to Formaldehyde, Hematotoxicity, and Leukemia-Specific Chromosome Changes in Cultured Myeloid Progenitor Cells. *Cancer Epidemiol Biomarkers* 19. pp. 80-88, 2010

8 **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Mikrokapseln aus Polylactid (Foto: Fraunhofer IAP, 2014)	10
Abbildung 2: Prinzip des Einbaus von Tensiden in die Kapselwand	12
Abbildung 3: Strukturformeln der zu entwickelnden Triazintenside (links) und Ureatenside (rechts).....	13
Abbildung 4: Verhalten von Tensiden in Wasser	15
Abbildung 5: Prinzip der Kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC)	16
Abbildung 6: Strukturformel von Natriumdodecylsulfat ($C_{12}H_{25}NaO_4S$).....	17
Abbildung 7: Strukturformel von Distearyl dimethylammoniumchlorid ($C_{38}H_{80}NCl$)	18
Abbildung 8: Strukturformel von Cocamidopropylbetain.....	18
Abbildung 9: Strukturformel von Decylglukosiden ($C_{16}H_{32}O_6$).....	19
Abbildung 10: Strukturformel und Darstellung der Amphiphilität eines Triazintensids.....	19
Abbildung 11: Strukturformel und Darstellung der Amphiphilität eines Ureatensids.....	21
Abbildung 12: Strukturformel von Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin)	22
Abbildung 13: Reaktionsdrang der Chlorsubstitution durch nukleophile Reagenzien (Nu) an chlorierten 1,3,5-Triazinen: Cyanurchlorid > 1 > 2 > 3	31
Abbildung 14: Großtechnische Herstellung von Cyanurchlorid.....	32
Abbildung 15: Syntheseschritte der Aminierung von Cyanurchlorid zu Chlordiaminotriazin..	33
Abbildung 16: Reaktionsschema zur Synthese von N^2 -Monoalkyl- und N^2,N^2 -Dialkyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazinen	33
Abbildung 17: Mechanismus der zweistufigen nukleophilen Substitution.....	34
Abbildung 18: Prinzip der Neutralisationsreaktion von Aminen mit HCl.....	35

Abbildung 19: Reaktionsschema der chemischen Darstellung der Ureatenside	35
Abbildung 20: Tautomere Formen des Melamins	37
Abbildung 21: Basizität von Melamin (links) und Protonenanlagerung (rechts) (abgeändert aus Börner, 2014).....	37
Abbildung 22: Methylierungsreaktion von Melamin mit Formaldehyd (nach Börner, 2014) ..	38
Abbildung 23: Ablauf der Methylierungsreaktion im Basischen.....	38
Abbildung 24: Reaktionsmechanismus der Melaminharzaushärtung (abgeändert aus Börner, 2014).....	38
Abbildung 25: Begleitreaktionen der Melaminhärtung.....	39
Abbildung 26: Maprenal 921® (links) und Resimene 717® (rechts).....	39
Abbildung 27: Strukturformel von 5-Ethyliden-2-norbornen.....	40
Abbildung 28: Versuchsaufbau der Herstellung von Mikrokapseln nach dem klassischen Verfahren.....	45
Abbildung 29: links: Prinzip einer Thermowaage (Hemminger und Cammenga, 1989), rechts: typischer Aufbau eines TGA-Gerätes der Firma TA Instruments (Haines et al.,2002)	47
Abbildung 30: Prinzip der DSC (verändert nach Heide (1979)).....	48
Abbildung 31: Versuchsaufbau bei der Kugelrohrdestillation.....	52
Abbildung 32: Ninhydrinreaktion mit primären aliphatischen Aminen (verändert nach Bottom et al., 1978).....	54
Abbildung 33: Messprinzip eines Tensiometers nach der Wilhelmy-Platten-Methode (Krüss Firmenunterl., 2014)	56
Abbildung 34: Versuchsaufbau der Vakuumfiltrationsapparatur	65
Abbildung 35: Versuchsaufbau 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin-Synthese	66

Abbildung 36: Vereinfachtes Fließschema des Chlordiaminotriazin-Herstellungsverfahrens....	67
Abbildung 37: 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin nach dem ersten Trocknungsschritt und vor der Vakuumrotationsdestillation.....	68
Abbildung 38: Versuchsaufbau Triazintensidsynthese	72
Abbildung 39: Vereinfachtes Fließschema des Triazintensidherstellungsverfahrens.....	73
Abbildung 40: Versuchsaufbau der chemischen Synthese der Ureatenside.....	77
Abbildung 41: Vereinfachtes Fließschema des Ureatensidherstellungsverfahrens.....	77
Abbildung 42: Ergebnis der Kugelrohrdestillation der Probe Octyltriaminotriazin.....	79
Abbildung 43: Chromatogramm nach UV-Licht-Bestrahlung bei 254 nm und Ninhydrinfärbung	81
Abbildung 44: Unerwünschte Melaminpolymerbildung.....	84
Abbildung 45: TGA-Kurve von Octadecylurea vor der zusätzlichen Trocknung.....	87
Abbildung 46: Sättigungskonzentrationen der Ureatenside in H ₂ O in Abhängigkeit zur Alkylkettenlänge	90
Abbildung 47: Hergestellte Emulsion Wasser- Dioctylurea (links); Selbstemulgierte Dioctylureamizellen unter dem Mikroskop (rechts).....	91
Abbildung 48: Strukturformeln der ausgewählten Tenside	93
Abbildung 49: Lineare Regressionsrechnung zur CMC-Bestimmung bei Octyltriaminotriazin in H ₂ O bei RT.....	94
Abbildung 50: Prinzip der Koaleszenz in einer Emulsion	101
Abbildung 51: Nahaufnahme der Emulsion mit N ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	102
Abbildung 52: Aufnahmen des Lichtmikroskops von Mikrokapseln (wasserlösliches Harz, klassisches Verfahren)	105

Abbildung 53: Lichtmikroskopische Aufnahme von mit 1-Hexadecylurea-Anteil hergestellten Mikrokapseln (organolösliches Harz)	106
Abbildung 54: Lichtmikroskopische Aufnahme von selbstheilenden, verkapselten Lackkomponenten mit N ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-Anteil	107
Abbildung 55: Ausgewertete TGA-Kurve der MK mit N ² -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin ..	109
Abbildung 56: Masseverlust der mit wasserlöslichem Harz unter Tensideinsatz hergestellten Mikrokapseln in Abhängigkeit zur Temperatur.....	113
Abbildung 57: Aufnahme der Mikrokapseln aus organolöslichem Melamin-Formaldehyd-Harz unter dem Durchlichtmikroskop: 1-Hexadecylurea-Einsatz nach klassischem Verfahren (links), N ² -Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-Einsatz nach Verfahren im Knetter (rechts)	119
Abbildung 58: DSC-Kurve von 1-Octylurea (2. Heizzyklus)	122

Alle Abbildungen (mit Ausnahme von Abb. 1, Abb. 29 und Abb. 33) wurden selbstständig mithilfe der 8 Megapixel Kamera des Samsung Galaxy S4 Active und der Programme Microsoft Office 2007® Excel, Paint, ChemBioDraw Ultra Version 13 sowie der lizenzierten Academic Edition des KnowItAll® Informatics System 8.3 der Bio-Rad Laboratories, Inc. erstellt.

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der herzustellenden Triazin- und Ureatenside	36
Tabelle 2: Produkt- und Koppelproduktausbeuten der Triazintensidherstellungen.....	74
Tabelle 3: Produktausbeuten der Ureatensidherstellungen.....	78
Tabelle 4: R _F -Werte der DC.....	81
Tabelle 5: Step-Transition-Points der Urea- und Triazinderivate	86
Tabelle 6: Ermittelte Sättigungskonzentrationen der Ureaderivate in H ₂ O.....	88
Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der Tensiometrie	96
Tabelle 8: berechnete HLB-Werte zu den Triazin- und Ureatensiden.....	99
Tabelle 9: Stabilitäten und Aussehen der Emulsionen zu verschiedenen Zeitpunkten.....	101
Tabelle 10: Erreichte Mikrokapseldurchmesser bei verschiedenen Tensiden (klassisches Verfahren, wasserlösliches Harz).....	105
Tabelle 11: Ermittelte STPs der Mikrokapseln (klassisches Verfahren, wasserlösliches Harzsystem)	110
Tabelle 12: Ermittelte Restfeuchteanteile der Mikrokapseln (klassisches Verfahren, wasserlösliches Harzsystem).....	111
Tabelle 13: Berechnete Melaminharzanteile der Mikrokapseln (klassisches Verfahren, wasserlösliches Harzsystem).....	111
Tabelle 14: Übersicht der hergestellten Triazin- und Ureatenside.....	116

10 Anlagenverzeichnis

Anlage 1: Synthesen der Triazintenside	136
Anlage 2: Bemerkungen und Probleme bei den Triazintensidsynthesen	142
Anlage 3: Synthesen der Ureatenside	143
Anlage 4: Bemerkungen und Probleme bei den Ureatensidsynthesen	151
Anlage 5: Durchführung der elutropen Reihe zur Fließmittelauswahl (DC)	154
Anlage 6: Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen und Bemerkungen.....	155

Anlage 1: Synthesen der Triazintenside

Hinweis: Der Kristallwasseranteil im 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin wurde bei der Einwaage berücksichtigt und der Ausgangsstoffeinsatz entsprechend angehoben.

Synthese von N²-Butyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	11,5 g
1-Butylamin	5,535 g	0,07568	5,5 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	120 ml

Filterkuchen nach der Trocknung: **4,8 g KCl** → Ausbeute: 93,58%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 17,4 g

$$A_{\text{Theorie}} = \left[\left(\frac{17,4 \text{ g}}{182,23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0688 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 138,78\%$$

Produktaussehen: - leicht gelbliches Pulver
 - pflanzenfettähnlicher Geruch

Synthese von N²,N²-Dibutyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	11,5 g
Dibutylamin	9,78 g	0,07568	9,8 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	120 ml

Filterkuchen nach der Trocknung: 4,7 g KCl → Ausbeute: 91,64%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 19,6 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{19,6 \text{ g}}{238,34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0688 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 119,53\%$

Produktaussehen: - leicht gelblicher Feststoff nach Abkühlen auf RT
- pflanzenfettähnlicher Geruch

Synthese von N²-Hexyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	11,5 g
1-Hexylamin	7,658 g	0,07568	7,7 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	100 ml

Bemerkung:

Die wässrige KCl-Phase wurde in der Produktaufbereitung selbst nach 7-facher Filtration nicht klar.

Filterkuchen nach der Trocknung: 5,5 g KCl → Ausbeute: 107,23%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 20,0 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{20,0 \text{ g}}{210,29 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0688 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 138,24\%$

Produktaussehen: - wachsartig, leicht gelblicher Feststoff nach Abkühlen auf RT
- weicher Feststoff
- pflanzenfettähnlicher Geruch

Synthese von N^2 -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	11,5 g
2-Ethyl-1-Hexylamin	9,78 g	0,07568	9,8 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	100 ml

Bemerkungen:

Beim Destillieren im Vakuumrotationsverdampfer rekristallisierte kein Feststoff, sondern eine grünliche, gelartige Flüssigkeit. Im Zwischendestillat (Rückfluss) trat zu einem sehr geringen Anteil eine gelartige, gelbbraune Flüssigkeit auf. Diese trat in der Produktaufbereitung nur beim Ethylhexyl-Derivat der Triazintenside auf. Wahrscheinlich handelt es sich bei der abgeschiedenen Flüssigkeit um das nicht umgesetzte und im Überschuss eingesetzte Ethylhexylamin, welches hier leichter abdestilliert werden konnte. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Ethylgruppe des Endproduktes. N^2 -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin ist aufgrund des verzweigten Alkylrestes ein Gel bei RT und nicht so kristallin wie die anderen Derivate. Das Amin ist deshalb nicht so stark in den Kristallstrukturen eingeschlossen und lässt sich somit leichter abdestillieren.

Filterkuchen nach der Trocknung: 5,2 g KCl → Ausbeute: 101,38%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 20,3 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{20,3 \text{ g}}{238,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0688 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 123,77\%$

Produktaussehen: - gelartige, grünliche Flüssigkeit, klebrig
- pflanzenfettähnlicher Geruch

1. Synthese von N^2 -Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	10,00 g	0,059856	10,0 g
1-Octylamin	9,781 g	0,07568	9,8 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	100 ml

Filterkuchen nach der Trocknung: 5,8 g KCl → Ausbeute: 129,9%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 21 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{21 \text{ g}}{238,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,059856 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 147,21\%$

Produktaussehen: - wachsartig, leicht gelblicher Feststoff nach Abkühlen auf RT
 - pflanzenfettähnlicher Geruch

2. Synthese von N²-Octyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	10,00 g	0,059856	10,0 g
1-Octylamin	9,781 g	0,07568	9,8 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	100 ml

Bemerkungen:

- Bei dieser Synthese wurde nicht das vor Kurzem selber synthetisierte 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin als Ausgangsstoff verwendet, sondern einmalig ein im Jahre 2013 hergestelltes Chlordiaminotriazin.
- bei ca. 130°C während des Aufheizvorganges schäumte das Reaktionsgemisch kurz auf.

Filterkuchen nach der Trocknung: 7 g KCl → Ausbeute: 136,5%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 21 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{16,3 \text{ g}}{238,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,059856 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 114,26\%$

Produktaussehen: - siehe 1. Synthese von Octyltriaminotriazin

Synthese von N²,N²-Dioctyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Da nach Einwaage des Chlordiaminotriazins erst aufgefallen ist, dass nur noch 12,0 g Dioctylamin vorhanden waren, geschah diese Reaktionen mit Chlordiaminotriazinüberschuss. Somit kamen lediglich 0,0497 mol Dioctylamin und 0,0627 mol Chlordiaminotriazin zum Einsatz.

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	10,5 g

Diocetylamin	18,274 g	0,07568	12,0 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	100 ml

Filterkuchen nach der Trocknung: **6,1 g KCl** → Ausbeute: 164,63%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 24,08 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{24,08 \text{ g}}{350,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0497 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 138,21\%$

Produktaussehen: - wachsartig, leicht gelblicher Feststoff nach Abkühlen auf RT
 - pflanzenfettähnlicher Geruch

Synthese von N²-Dodecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	11,5 g
1-Dodecylamin	14,027 g	0,07568	14,0 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	250 ml

Bemerkungen:

- Es wurde in einem kleineren Kolben rübergespült, daher kam es zu einem höheren DMF-Einsatz.

Filterkuchen nach der Trocknung: **9,6 g KCl** → Ausbeute: 187,17%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 21,0 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{21,0 \text{ g}}{294,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0688 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 103,66\%$

Produktaussehen: - milchig-trübes Gel
 - sehr klebrig, gel-wachsartig

Synthese von N²-Hexadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	11,5 g
1-Hexadecylamin	18,27 g	0,07568	18,3 g

Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	120 ml

Bemerkung:

Das 1-Hexadecylamin musste zunächst durch Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches aufgeschmolzen werden, bevor gerührt werden konnte. Das Reaktionsgemisch schäumte bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf bis zu 165°C nicht auf.

Filterkuchen nach der Trocknung: **14,7 g KCl** → Ausbeute: 286,6%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 25,3 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{25,3 \text{ g}}{350,553 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0688 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 104,90\%$

Produktaussehen: - wachsartig, gelblicher Feststoff nach Abkühlen auf RT
 - pflanzenfettähnlicher Geruch

Synthese von N²-Oleyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	11,5 g
1-Oleylamin	20,24 g	0,07568	20,28 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	120 ml

Filterkuchen nach der Trocknung: **5,3 g KCl** → Ausbeute: 103,33%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 32,9 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{32,9 \text{ g}}{376,593 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0688 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 126,98\%$

Produktaussehen: - wachsartig, leicht gelblicher Feststoff nach Abkühlen auf RT
 - sehr fest
 - pflanzenfettähnlicher Geruch

Synthese von N²-Octadecyl-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin	11,495 g	0,0688	11,5 g

1-Octadecylamin	20,40 g	0,07568	20,6 g
Kaliumcarbonat	4,754 g	0,0344	4,8 g
DMF	100 ml	1,3	150 ml

Bemerkung:

Das 1-Octadecylamin musste vor Einwaage zunächst bei 80°C im Wasserbad aufgeschmolzen werden.

Filterkuchen nach der Trocknung: **24,2 g KCl** → Ausbeute: 471,82%

K₂CO₃-Kontrolle durch HCl-Zugabe: negativ

Produktmasse: 13,5 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{13,5 \text{ g}}{378,61 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,0688 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 51,83\%$

Produktaussehen: - wachsartig, leicht gelblicher Feststoff nach Abkühlen auf RT
 - sehr fest
 - pflanzenfettähnlicher Geruch

Anlage 2: Bemerkungen und Probleme bei den Triazintensidsynthesen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die aufgetretenden Herausforderungen bei den Triazintensidsynthesen mit Aminen verschiedener Alkylkettenlänge und wie auf diese durch Prozessanpassung und –optimierung reagiert wurde.

Die erfolgten Synthesemethoden wurden in der Durchführung von Synthese zu Synthese optimiert und jeweils auf die eingesetzten Strukturen der Amine in Bezug auf die Alkylkettenlängen angepasst. Dieses Kapitel bietet eine Auswahl der wichtigsten Beobachtungen und Prozessanpassungen, welche zu einer Verfahrensoptimierung führten.

1. Der in Kapitel 4.1.1.4 beschriebene Kristallwasseranteil im 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin wurde bei der Einwaage berücksichtigt und der Ausgangsstoffeinsatz entsprechend angehoben.
2. Generell wurden nach den Synthesen von den Produkten ausgehend keine typischen Amingerüche mehr wahrgenommen, welches ein Zeichen für eine geringe Aminverunreinigung im Endprodukt sein kann. Dieses wird in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 mittels DC und NMR-Spektroskopie aufgeklärt.

3. Die K_2CO_3 -Kontrolle (durch HCl-Zugabe wie in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben) war in allen Synthesen negativ, d.h. zumindest der größte Teil an K_2CO_3 wurde umgesetzt. Dieses deutet ebenfalls auf einen Erfolg der Substitutionsreaktion unter Abspaltung des Chloratoms hin.
4. N^2 -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin:
 Beim Destillieren im Vakuumrotationsverdampfer rekristallisierte kein Feststoff, sondern eine grünliche, gelartige Flüssigkeit. Im Zwischendestillat (Rückfluss) trat zu einem sehr geringen Anteil eine gelartige, gelbbraune Flüssigkeit in Erscheinung. Diese trat in der Produktaufbereitung nur beim Ethylhexyl-Derivat der Triazintenside auf. Wahrscheinlich handelt es sich bei der abgeschiedenen Flüssigkeit um das nicht umgesetzte und im Überschuss eingesetzte Ethylhexylamin, welches hier leichter abdestilliert werden konnte. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Ethylgruppe des Endproduktes. N^2 -(2-Ethylhexyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazin ist aufgrund des verzweigten Alkylrestes ein Gel bei RT und nicht so kristallin wie die anderen Derivate. Das Amin ist deshalb nicht so stark in den Kristallstrukturen eingeschlossen und lässt sich somit leichter abdestillieren.
5. Einige längerkettige Alkylamine musste vor Einwaage in den Reaktionskolben zunächst im Vakuumtrockenschrank oder Wasserbad aufgeschmolzen werden.

Anlage 3: Synthesen der Ureatenside

Synthese von 1-Butylurea

Einsatz:

Substanz	Masse	Stoffmenge [mol]	Einwaage
1-Butylamin	7,3	0,1	7,3
Wasser	28,0	1,56	28,0
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
Wasser	20	1,12	20,1

Bemerkung:

Butylurea erwies sich als in Wasser besser löslich als die anderen Ureatenside, daher kam es zu einem Produktverlust und dieses erklärt die Ausbeuterniedrigung, denn ein großer Teil des 1-Butylureas wurde beim Filtrieren mit dem Wasser abgesaugt. Um dieses zu minimieren wurde zuvor durch Abkühlen des Reaktionsgemisches und durch den Vorgang mittels eines Glasstabes Kristallisationskeime bei RT zu erzeugen versucht, das 1-Butylurea auskristallisieren zu lassen.

Oftmals kristallisieren niedermolekulare Verbindungen in wässrigen Lösungen nicht sofort aus, obwohl die Sättigungskonzentration schon erreicht ist. Dieses schlug fehl. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch in den Kühlschrank bei 4°C über Nacht gestellt und ein großer Teil des 1-Butylureas kristallisierte aus (5,3 g). Bei dem Filtrationsvorgang wurde ebenfalls mit auf 4°C temperiertem H₂O gespült. Es bildeten sich sehr feine Kristalle.

Produktmasse: 5,3 g
$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{5,3 \text{ g}}{116,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 45,63\%$$

Produktaussehen: - faserige, plättchenähnliche weiße Kristalle, sehr dünn
- strenger Geruch (ähnlich aliphatischer Verbindungen bzw. Lösungsmittelähnlicher Geruch)

1. Synthese von 1,1-Dibutylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
Dibutylamin	12,92	0,1	12,9
Wasser	28,0	1,56	28,0
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
Wasser	20	1,12	20,0

Bemerkungen:

Nach dem Abkühlen trennte sich das Reaktionsgemisch in zwei Phasen auf. Das Ureaderivat kristallisierte nicht aus, es roch jedoch auch nicht nach Dibutylamin. Da das Dibutylamin nicht auskristallisierte, wurde am darauffolgenden Tag eine 2. Synthese mit Kaliumcyanatzugabe in ungelöster Form als Feststoff durchgeführt (siehe 2. Synthese Dibutylurea). Die Produktabtrennung erfolgte mittels Scheidetrichter.

Produktmasse: 18,2 g
$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{18,2 \text{ g}}{172,27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 105,65\%$$

Produktaussehen: - öartige, hochviskose Flüssigkeit, leicht trübe
- strenger Geruch, ähnlich aliphatischer Verbindungen

2. Synthese von 1,1-Dibutylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
Dibutylamin	12,9	0,1	12,9
Wasser	28,0	1,56	28,0
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7

Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
--------------	-----	------	-----

Bemerkung: Das Kaliumcyanat wurde als Feststoff direkt über den Luftkühler ins Reaktionsgefäß gegeben.

Produktmasse: 18,5 g
$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{18,5 \text{ g}}{172,27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 107,39\%$$

Produktaussehen: - wie bei 1. Synthese von 1,1-Dibutylurea (s.o)
- vereinzelte Wasserbläschen

Synthese von 1-Hexylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
1-Hexylamin	10,1	0,1	10,1
Wasser	28,0	1,56	28,0
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
Wasser	20	1,12	20,0

Bemerkungen:

- Das 1-Hexylamin war nicht vollständig in H₂O löslich gewesen, jedoch sofort nach der Salzsäurezugabe bzw. der Aminhydrochloridbildung.
- nach der Kaliumcyanatzugabe und Beginn der Reaktion viel das Produkt rasch aus.

Produktmasse: 15,5 g
$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{15,5 \text{ g}}{144,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 107,47\%$$

Produktaussehen: - grobe, plättchenartige Kristalle, weiß
- stechender-starker Geruch

Synthese von 1-(2-Ethylhexyl)urea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
2-Ethyl-1-hexylamin	12,9	0,1	12,9
Wasser	28,0	1,56	28,0
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
Wasser	20	1,12	20,1

Bemerkungen:

Das 2-Ethyl-1-hexylamin war in Wasser nur schwer löslich bei RT, jedoch nach Salzsäurezugabe bzw. Aminhydrochloridbildung wie erwartet sofort gelöst.

Produktmasse: 18,2 g

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{18,2 \text{ g}}{172,27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 105,65\%$$

Produktaussehen: - große, grobe weiße Plättchen (ähnlich Kochsalz bei industrieller Salzgewinnung)
- schwacher Geruch

1. Synthese von 1-Octylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
1-Octylamin	12,92	0,1	13,0
Wasser	28,0	1,56	28,0
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,8
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
Wasser	20	1,12	20,0

Bemerkungen:

Nach dem Abkühlen trennte sich das Octylurea problemlos von der Wasserphase, denn ein weißer Feststoff kristallisierte an der Oberfläche aus. Es roch nicht mehr nach Octylamin.

Produktmasse: 18,4 g

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{18,4 \text{ g}}{172,27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 106,81\%$$

Produktaussehen: - fein kristallin, vereinzelt Brocken, ähnlich Zucker, nadelförmig
- weiß
- strenger Geruch (ähnlich aliphatischer Verbindungen bzw. Lösungsmittelähnlicher Geruch)

2. Synthese von 1-Octylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
1-Octylamin	12,92	0,1	12,9
Wasser	28,0	1,56	28,0
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9

Bemerkung: Das Kaliumcyanat wurde als Feststoff direkt über den Luftkühler ins Reaktionsgefäß gegeben.

Produktmasse: 18,5 g

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{18,5 \text{ g}}{172,27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 107,39\%$$

Produktaussehen: - wie bei 1. Synthese von 1-Octylurea (s.o.)

3. Synthese von 1-Octylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
1-Octylamin	100,0	0,77	100,0
Wasser	216,7	12,07	216,7
Salzsäure (37%ig)	82,82	0,85	82,9
Kaliumcyanat	69,04	0,85	69,0
Wasser	154,80	8,67	155,1

Bemerkung: Hierbei handelte es sich um einen großen Ansatz, damit die Substanz auch für Versuche im Technikumsmaßstab bereitsteht. Reaktionskolben bei Produktentleerung gebrochen, weshalb es zur Ausbeuteverminderung kam.

Produktmasse: 125,2 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{125,2 \text{ g}}{172,27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,77 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 94,39\%$

Produktaussehen: - wie bei 1. Synthese von 1-Octylurea (s.o.)

Synthese von 1,1-Dioctylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
Dioctylamin	12,1	0,05	12,1
Wasser	14,0	0,78	14,5
Salzsäure (37%ig)	5,4	0,055	5,4
Kaliumcyanat	4,5	0,055	4,5
Wasser	10,0	0,56	11,0

Bemerkung:

- Da nur noch wenig Dioctylamin vorhanden war, wurde sparsam damit umgegangen und die molare Einsatzmenge halbiert sowie die Einwaagen der anderen Substanzen angepasst.
- Das Dioctylamin hat einen Schmelzpunkt von 13-16°C und ist in Wasser bei RT unlöslich.
- Dioctylurea fiel, wie schon bei der Dibutylurea-Herstellung, nicht im Wassergemisch nach Abkühlen aus. Es bildete sich nur eine kleine unpolare flüssige Phase, welche mit dem Scheidetrichter abgetrennt werden konnte. Einige Wasserbläschen konnten so nicht abgetrennt werden, weshalb mit n-Hexan gemischt, am Scheidetrichter abgetrennt und im Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert wurde.

Produktmasse: 12,3 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{12,3 \text{ g}}{284,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,05 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 86,47\%$

Bemerkung: Dioctylurea erwies sich als selbstemulgierend in Wasser und konnte nicht abfiltriert, lediglich per Scheidetrichter abgeschieden werden. Die niedrigere Ausbeute ist durch Verluste in Form von selbstemulgiertem Dioctylurea in der Wasserphase zu erklären.

Produktaussehen: - trübe, hochviskose Flüssigkeit bei RT
 - sehr schwacher Geruch, fast geruchslos

Synthese von 1-Dodecylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
1-Dodecylamin	12,7	0,07	12,7
Wasser	19,2	1,07	19,5
Salzsäure (37%ig)	7,33	0,08	7,3
Kaliumcyanat	6,1	0,08	6,1
Wasser	13,7	0,77	13,7

Bemerkungen:

- Da lediglich 12,7 g Dodecylamin noch vorhanden war, wurden die Einsatzmengen angepasst.
- Das 1-Dodecylamin war nicht im Wasser löslich und verklumpte stark. Bei Zugabe der Salzsäure und Erhitzung auf 80°C schmolz es langsam und ließ sich rühren. In der Mitte des Reaktionsgefäßes lag es bei steigender Temperatur noch verklumpt vor, aber außen wurde es mehr und mehr klar mit der Zeit. Bei ca. 60-70°C fing die Mizellbildung an und das Reaktionsgemisch schäumte (Tensideigenschaften). Durch die Mizellbildung liegen die reaktiven Gruppen nach außen zur Wasserphase hin, sodass die Reaktion bei Zugabe der wässrigen Kaliumcyanatphase gut ablaufen kann. Dabei kam es zu einer erhöhten Feststoffbildung als bei den Versuchen mit kürzerkettigen Aminen zuvor.

Produktmasse: 18,1 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{18,1 \text{ g}}{228,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,07 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 113,22\%$

Produktaussehen: - sehr feines, weißes Pulver mit einigen kleinen Brocken
 - schwacher Geruch (fettähnliche)

Synthese von 1-Hexadecylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
1-Hexadecylamin	24,2	0,1	24,2
Wasser	28,0	1,56	28,0

Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
Wasser	20	1,12	20,0

Bemerkungen:

Das 1-Hexadecylamin wurde zunächst im Wasserbad bei 60°C geschmolzen (m_p 42-45°C) und dann eingewogen. Vor Salzsäurezugabe wurde das eingewogene in Wasser unlösliche 1-Hexadecylamin im Reaktionskolben auf 80°C erhitzt, hierbei löste es sich jedoch nur zu einem geringen Anteil. Nach Salzsäure- und Kaliumcyanatzugabe sowie weiterem Erhitzen auf 120°C schäumte es sehr auf und schmolz langsam über 45 min während die Reaktion ablief. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch ohne Abkühlen sofort in die Vakumfiltrationsapparatur gekippt und mit kochendem Wasser gespült. Danach erstarrte das Produkt rasch.

Produktmasse: 37,0 g

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{37,0 \text{ g}}{284,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 130,05\%$$

Produktaussehen: - feine zusammengeklumpte, weiße Kristalle (ähnlich verkumpeter Puderzucker)
- schwacher Geruch, ähnlich Pflanzenfett/Fettalkoholen

Die Ergebnisse der TGA und der DSC deuteten darauf hin, dass das Produkt einen hohen Wasseranteil besitzt. Aus diesem Grunde wurde ein Teil des Produktes in ein Schälchen eingewogen und mittels 30 g (di)-Phosphor-Pentoxid im luftdichten Trockenschrank über 2 Tage getrocknet sowie danach abermals gewogen.

Produkteinwaage: 5,0359 g, Produktmasseverlust: 0,74825 g, Wasseranteil im Produkt: mindestens 14,858 %. Dieses ergibt eine Gesamtproduktmasse nach der Trocknung von 31,50 g.

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{31,50 \text{ g}}{284,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 110,72\%$$

Dieses ergibt eine Neuberechnete Produktausbeute der Theorie von 110,72%.

Produktaussehen nach Trocknung: - ein weißer Feststoff tablettenähnlicher Konsistenz

Synthese von 1-Oleylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
1-Oleylamin	26,8	0,1	26,8
Wasser	28,0	1,56	28,1
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
Wasser	20	1,12	20,1

Bemerkungen:

Der Schmelzpunkt von Oleylamin liegt bei 18-26°C laut Chemikalienbeipackzettel. Es lag bei RT flüssig vor, fiel jedoch nach Einwaage und Wasserzugabe sofort aus zu einer festen Masse. Zunächst wurde auf 40°C temperiert, um das Amin zu schmelzen, erst danach erfolgte die Säurezugabe. Nach der Zugabe des Kaliumcyanats bildete sich rasch ein weißer Feststoff, der beim Aufkochen gelartig wurde. Es wurde bis 120°C aufgekocht und bei ca. 100°C wurde das Produkt in Vakuumfiltrationsapparatur bzw. in den Büchnertrichter ausgelöffelt. Das Produkt lag als weißer, glibberartiger Feststoff (ähnlich hitzedenaturiertem Eisweis) vor. Es wurde mit kochendem Wasser gewaschen. Es bleibt zu vermerken, dass im Luftkühler ein transparenter, wachsartiger Feststoff in großer Menge zurückblieb, welcher sehr gut wasserlöslich war. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um Harnstoff oder Biuret (Nebenprodukte der Reaktion).

Produktmasse: 78,2 g

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{78,2 \text{ g}}{310,53 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 251,83\%$$

Produktaussehen: - weißer, gelartiger Feststoff (ähnlich Fetakäse)
- schwacher Geruch (ähnlich Methylpalmitat)

Die Ergebnisse der TGA und der DSC deuteten darauf hin, dass das Produkt einen hohen Wasseranteil besitzt. Aus diesem Grunde wurde ein Teil des Produktes in ein Schälchen eingewogen und mittels 30 g (di)-Phosphor-Pentoxid im luftdichten Trockenschrank über 2 Tage getrocknet sowie danach abermals gewogen.

Produkteinwaage: 5,08590 g, Produktmasseverlust: 2,48927 g, Wasseranteil im Produkt: mindestens 48,945 %. Dieses ergibt eine Gesamtproduktmasse nach der Trocknung von 40,31 g.

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{40,31 \text{ g}}{310,53 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 129,81\%$$

Dieses ergibt eine Neuberechnete Produktausbeute der Theorie von 129,81%.

Produktaussehen nach Trocknung: - ein weißer Feststoff tablettenähnlicher Konsistenz

Synthese von 1-Octadecylurea

Einsatz:

Substanz	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaage [g]
1-Octadecylamin	27,0	0,1	27,0
Wasser	28,0	1,56	29,1
Salzsäure (37%ig)	10,7	0,11	10,7
Kaliumcyanat	8,9	0,11	8,9
Wasser	20,0	1,12	20,2

Bemerkungen:

- siehe Bemerkungen 1-Hexadecylurea-Herstellung

- im Luftkühler verbleibt wie bei der 1-Oleylurea-Herstellung ein transparenter, wachsartiger Feststoff (wahrscheinlich Biuret oder Harnstoff)

Produktmasse: 90,3 g $A_{Theorie} = \left[\left(\frac{90,3 \text{ g}}{312,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 288,92\%$

- Produktaussehen:
- weiße, kleine Flöckchen, teilweise zusammenklebend, pelletähnlich
 - Geruch ähnlich pflanzlicher Fette, Fettsäuren

Die Ergebnisse der TGA und der DSC deuteten darauf hin, dass das Produkt einen hohen Wasseranteil besitzt. Aus diesem Grunde wurde ein Teil des Produktes in ein Schälchen eingewogen und mittels 30 g (di)-Phosphor-Pentoxid im luftdichten Trockenschrank über 2 Tage getrocknet sowie danach abermals gewogen.

Produkteinwaage: 4,9893 g, Produktmasseverlust: 3,03629 g, Wasseranteil im Produkt: mindestens 60,856 %. Dieses ergibt eine Gesamtproduktmasse nach der Trocknung von 35,35 g.

$$A_{Theorie} = \left[\left(\frac{35,35 \text{ g}}{312,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) / 0,1 \text{ mol} \right] \cdot 100 = 113,11\%$$

Dieses ergibt eine Neuberechnete Produktausbeute der Theorie von 113,11%.

Produktaussehen nach Trocknung: -ein weißer Feststoff tablettenähnlicher Konsistenz

Anlage 4: Bemerkungen und Probleme bei den Ureatensidsynthesen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die aufgetretenden Herausforderungen bei den Ureatensidsynthesen mit Aminen verschiedener Alkylkettenlänge und wie diesen durch Prozessanpassung und -optimierung begegnet wurde.

1. Generell wurden nach den Ureatensidsynthesen von den Produkten ausgehend keine typischen Amingerüche mehr wahrgenommen, welches ein Zeichen für eine geringe Aminverunreinigung im Endprodukt sein kann.
2. Es gilt: Je kürzerkettig das Amin, desto schwieriger die Durchführung der Synthese, da es dadurch einen niedrigeren Siedepunkt hat.
3. Bei der Mehrzahl der Reaktionsgemische kam es nach Beginn der Reaktion zur Tensidbildung. Bei ca. 60-70°C fing die Mizellbildung an und das Reaktionsgemisch schäumte. Durch die Mizellbildung liegen die reaktiven Gruppen nach außen zur Wasserphase hin, sodass die Reaktion bei Zugabe der wässrigen Kaliumcyanatphase gut ablaufen kann.

4. Die Zugabe des Kaliumcyanats musste zügig geschehen, da sonst schon ausgefallenes Ureatensid noch nicht umgesetztes Amin „abdeckt“. Bei zu schneller Zugabe jedoch käme es zu einer zu heftigen exothermen Reaktion, wobei einige kürzerkettige Harnstofftenside eventuell verdampfen und im Kühler sich niederschlagen würden.

5. Im Allgemeinen:

Es waren viele der Amine nur schlecht im Wasser löslich, jedoch nach Salzsäurezugabe sowie spätestens nach Temperaturerhöhung lösten sich die Amine im Wasser.

1-Hexadecylurea/1-Octadecylurea:

Das 1-Hexadecyl- bzw. 1-Octadecylamin wurde zunächst im Wasserbad bei 60°C geschmolzen (m_p 42-45°C) und dann eingewogen. Vor Salzsäurezugabe wurde das eingewogene im Wasser unlösliche 1-Hexadecylamin im Reaktionskolben auf 80°C erhitzt. Hierbei löste es sich jedoch nur zu einem geringen Anteil. Nach Salzsäure- und Kaliumcyanatzugabe sowie weiterem Erhitzen auf 120°C schäumte es sehr auf und schmolz langsam über 45 min während die Reaktion ablief. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch ohne Abkühlen sofort in die Vakumfiltrationsapparatur gegeben und mit kochendem Wasser gespült. Danach erstarrte das Produkt rasch. Im Falle der 1-Octadecylurea-Synthese schlug sich ein transparenter, wachsartiger Feststoff im Luftkühler nach dem Aufkochen nieder. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um nicht umgesetztes, aber beim Aufkochen auf 120°C verdampftes sowie am Kühler kondensiertes 1-Octadecylamin bzw. Harnstoff oder Biuret (Nebenprodukte der Reaktion).

1-Oleylurea:

Der Schmelzpunkt von Oleylamin liegt bei 18-26°C laut Chemikalienbeipackzettel. Es lag bei RT flüssig vor, fiel jedoch nach Einwaage und Wasserzugabe sofort zu einer festen Masse aus. Zunächst wurde auf 40°C temperiert, um das Amin zu schmelzen, erst danach erfolgte die Säurezugabe. Nach der Zugabe des Kaliumcyanats bildete sich rasch ein weißer Feststoff, der beim Aufkochen gelartig wurde. Es wurde bis 120°C aufgekocht und bei ca. 100°C wurde das Produkt in die Vakuumfiltrationsapparatur bzw. in den Büchnertrichter ausgelöffelt. Das Produkt lag als weißer, glibberartiger Feststoff (ähnlich hitzedenaturiertem Eisweis) vor. Es wurde mit kochendem Wasser gewaschen. Es bleibt

zu vermerken, dass auch hier im Luftkühler ein transparenter, wachsartiger Feststoff in großer Menge zurückblieb (1-Oleylamin bzw. Harnstoff oder Biuret). Da das 1-Oleylamin zu lediglich 70% rein war, könnten kürzerkettige Amine ebenfalls vorkommen.

6. 1-Octadecyl-/1-Oleyl-/1-Hecadecylurea:

Die Ergebnisse der TGA und der DSC (siehe Kapitel 4.2.3) deuteten darauf hin, dass das Produkt einen hohen Wasseranteil besitzt. Dieses war auch aufgrund der sehr hohen Produktausbeuten nach dem Aufbereitungsschritt zu vermuten (130,05-288,92%, siehe Anlage 3). Aus diesem Grunde wurde ein Teil des Produktes in ein Schälchen eingewogen und mittels 30 g (di)-Phosphor-Pentoxid im luftdichten Trockenschrank über 2 Tage getrocknet sowie danach abermals gewogen. Das Ergebnis war, dass mindestens ein Restwasseranteil von 14,86% (1-Hexadecylurea), 48,95% (1-Oleylurea) oder gar 60,86% (1-Octadecylurea) noch im Produkt vorhanden war. Der Grund für den erhöhten Wasseranteil ist, dass diese Ureatenside mit ihren verhältnismäßig langen unpolaren Kohlenstoffketten die Wassermoleküle bei Zusammenlagerung einschließen, wodurch sie nur schwierig über die Vakuumdestillation abzutrennen sind. Dieser zusätzliche Aufbereitungsschritt der Trocknung führte zu neu berechneten Produktausbeuten, welche in Anlage 3 aufgelistet wurden.

7. Maßstabsvergrößerung:

Nach erfolgreichen Synthesen mit 0,1 mol Edukteinsatz (Alkylamin) wurde erstmals ein größerer Ansatz von 1-Octylurea synthetisiert, damit die Substanz auch für Versuche im Technikumsmaßstab bereitsteht. Es wurden 0,77 mol (100 g) 1-Octylamin eingesetzt, welches zu einer theoretischen Produktmasse von 136,59 g führen würde. Die Synthese war auch in diesem Maßstab erfolgreich.

8. 1-Butylurea:

1-Butylurea erwies sich als in Wasser besser löslich als die anderen Ureatenside (siehe die Löslichkeiten in Kapitel 4.2.4). Um das Produkt im Aufbereitungsschritt trotzdem von der KCl-Wasser-Lösung zu trennen bzw. die Verluste zu minimieren, wurde zuvor durch Abkühlen des Reaktionsgemisches und durch den Vorgang mittels eines Glasstabes Kristallisationskeime bei RT zu erzeugen versucht, das 1-Butylurea auskristallisieren zu lassen. Oftmals kristallisieren niedermolekulare Verbindungen in wässrigen Lösungen

nicht sofort aus, obwohl die Sättigungskonzentration schon erreicht ist (Brown et al., 2009). Diese Versuche schlugen fehl. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch in den Kühlschrank bei 4°C über Nacht gestellt und ein Teil des 1-Butylureas kristallisierte aus. Bei dem Filtrationsvorgang wurde ebenfalls mit auf 4°C temperiertem H₂O gespült. Es bildeten sich sehr feine Kristalle.

9. 1-Dibutylurea:

Nach dem Abkühlen trennte sich das Reaktionsgemisch in zwei Phasen auf. Das Ureaderivat kristallisierte nicht aus, es roch jedoch auch nicht nach Dibutylamin. Da das Dibutylamin nicht auskristallisierte, wurde am darauffolgenden Tag eine 2. Synthese mit Kaliumcyanatzugabe in ungelöster Form als Feststoff durchgeführt (siehe 2. Synthese Dibutylurea, Anlage 3). Die Dosierung erfolgte direkt über den Luftkühler. Es wurden keine Unterschiede trotz unterschiedlicher Dosierungsmethoden in den Synthesen konstatiert. Die Produktabtrennung erfolgte bei beiden Synthesen mittels Scheidetrichter.

10. 1-Dodecylurea:

Das 1-Dodecylamin war im Wasser nicht löslich und verklumpte stark. Bei Zugabe der Salzsäure und Erhitzung auf 80°C schmolz es langsam und ließ sich rühren. In der Mitte des Reaktionsgefäßes lag es bei steigender Temperatur noch verklumpt vor, aber außen wurde es mehr und mehr klar mit der Zeit. Bei ca. 60-70°C fing die Mizellbildung exemplarisch sichtbar an und das Reaktionsgemisch schäumte (Tensideigenschaften). Dabei kam es zu einer erhöhten Feststoffbildung als bei den Versuchen mit kürzerkettigen Aminen.

Anlage 5: Durchführung der elutropen Reihe zur Fließmittelauswahl (DC)

Die Durchführung der elutropen Reihe erfolgte, indem zunächst auf einem kleinen Abschnitt der stationären Phase mittels einer DC-Kapillare die Probensubstanz an mehreren Stellen aufgetragen wurde. Anschließend wurde mit einer Kapillare jeweils auf jeden Probenpunkt ein unterschiedliches Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch als Laufmittel gegeben. Nach kurzer Laufphase wurden kreisförmig um den Probenpunkt herum die unterschiedlichen Fließmittelstärken mittels UV-Lampe bei 254 nm und sichtbar gemacht und ausgewertet. Getestete Fließmittel waren Wasser, Ethylacetat, Chloroform, n-Butanol, Toluol, n-Hexan,

Isopropanol, n-Pentan, Methanol/Wasser 1:1, Chloroform/Methanol 1:1, n-Hexan/Ethylacetat 1:1, Ethanol/n-Hexan 1:1, Chloroform/Methanol 5:6 und Chloroform/Methanol 3:1 (jeweils v/v).

Anlage 6: Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen und Bemerkungen

- Es wurden jeweils 0,3%ige Tensid-Wasser-Suspensionen in 500 mL-Messkolben hergestellt, welche für 1 h bei 60°C im Ultraschallbad behandelt wurden (Die Ausnahme war Butylurea, da weniger Substanz vorhanden: 100 mL 0,3%ige Lösung).
- Ruhenlassen der Suspensionen für 24 h bei RT.

Bemerkung: Unter bestimmten Bedingungen ist es möglich sog. supersättigte Lösungen herzustellen, die einen höheren Anteil an zu lösender Substanz beinhalten als benötigt wird, um eine gesättigte Lösung herzustellen (ohne dass dieser Substanzüberschuss wieder rekristallisiert). Als Beispiel ist zu nennen, dass viele Substanzen signifikant besser bei höheren Temperaturen in Wasser löslich sind als bei niedrigen Temperaturen. Sobald diese Lösungen langsam abgekühlt werden, verbleiben manche Substanzen in Lösung anstatt auszukristallisieren. Dieses geschieht obwohl die Löslichkeit mit der Temperatur sinkt. Da die Konzentration der gelösten Substanz in der supersättigten Lösung viel höher ist als in die Gleichgewichtskonzentration, sind supersättigte Lösungen instabil. Sobald ein Kristallisationskeim auftritt, rekristallisiert die Substanz relativ rasch (Brown et al., 2009). Aus diesem Grunde wird die Lösung für ein paar Tage stehen gelassen.

- Filtration der Lösungen im Büchnertrichter, wodurch die Filtrate nach dem Filtrationsschritt die gesättigten Ureatensidlösungen darstellen.
- Bereitstellen von vollständig trockenen Rundkolben (im Vakuumtrockenschrank getrocknet).
- Jeweils ca. 10 g dieser Lösungen wurden in den leeren Rundkolben gegeben. Die Einwaage wurde über die Analysenwaage auf vier Nachkommastellen genau notiert. Der Rundkolben wurde zuvor ebenso leergewogen und die Masse notiert. Es folgt das

Einengen der gesättigten Lösung bis zu Trockne im Vakuumrotationsverdampfer und das Trocknen des Feststoffes und des Rundkolbens im Vakuumtrockenschrank. Anschließend wurde das rekristallisierte Ureatensid im Rundkolben gewogen und so die Sättigungskonzentration bzw. Löslichkeit rückgerechnet. Dieser Schritt wurde dreimal wiederholt, um eine höhere statistische Verlässlichkeit zu erreichen.

Bemerkung: Nutschen, Saugflaschen, Trichter, Kolben, etc. wurden allesamt mit vollentionisiertem Wasser aus der Umkehrosmoseanlage (17,2 μS) gewaschen. Das verwendete H_2O für die gesättigten Lösungen stammte ebenfalls aus dieser Anlage.