

Thermopapier aus chemischer Sicht

Marco Oetken, Matthias Ducci und Albert Jonas

Jeder kennt sie, Thermopapiere werden in großen Mengen für den Druck von Kassenzetteln, Parkscheinen und ähnlichen Belegen eingesetzt. Diese lassen sich wegen ihrer leicht glänzenden Oberfläche leicht von anderen Papiersorten unterscheiden, da sie aus verschiedenen, auf das Papier aufgetragenen Beschichtungen bestehen, die alle eine besondere Aufgabe erfüllen. Der sog. Thermostrich enthält ein thermochromes Dreikomponentengemisch, das jeweils aus einem pH-sensitiven Leukofarbstoff, einem schwach sauren Farbwentwickler und einem aliphatischen (fettfreundlichen) Solvens als dritte Komponente zur genauen Steuerung und Kontrolle des Farbänderungsverhaltens besteht. Leukofarbstoffe werden auch als Farbbildner bezeichnet und sind in der Regel sog. Triarylmethan (TAM)-Farbstoffe, die unter neutralen oder basischen Bedingungen in ihrer farblosen Lactonform vorliegen. Bei Kontakt mit Säuren läuft eine Ringöffnungsreaktion ab, wodurch das intensiv gefärbte Farbsalz des Leukofarbstoffs gebildet wird. Kristallviolett-lacton ist ein weit verbreiteter, kommerziell häufig eingesetzter TAM-Farbstoff, der nach säureinduzierter Ringöffnungsreaktion zu einem tiefblauen Farbstoff überführt wird (Abb.1).

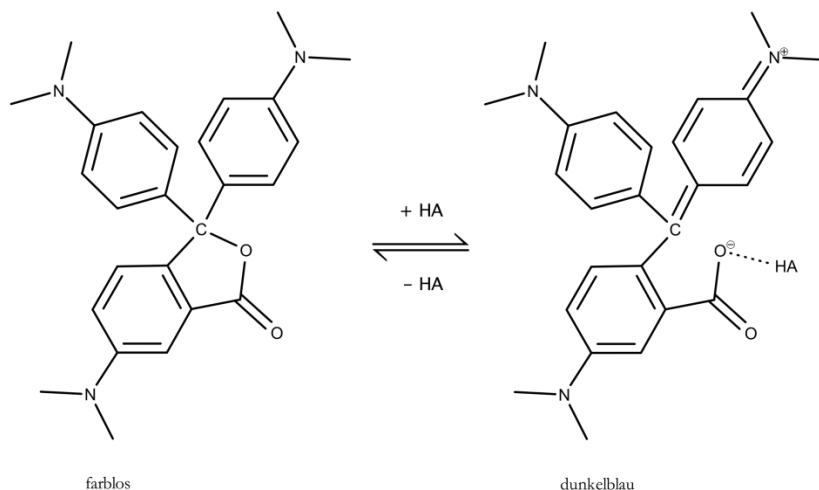


Abb. 1: Ringöffnungsgleichgewicht des säureempfindlichen TAM-Farbstoffs Kristallviolett-lacton. Schwache Elektronenakzeptoren überführen die farblose Lactonform in die dunkelblaue ringoffene Form.

Neben den TAM-Farbstoffen finden Fluoran-Farbstoffe gerade in Thermopapieren eine breite Verwendung, da mit ihnen schwarze Farbsalze gebildet werden können (Abb.2).

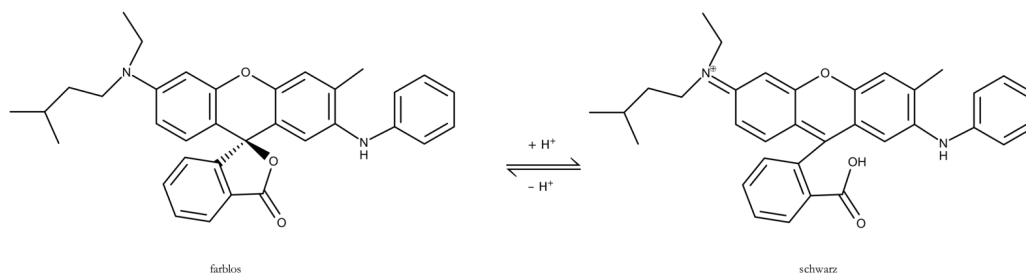


Abb. 2: Ringöffnungsgleichgewicht des säureempfindlichen Farbstoffs Fluoran.

Als Solvens (Lösungsmittel) werden üblicherweise langkettige organische Substanzen wie Alkohole, Amide, Ester und Carbonsäuren eingesetzt, deren Schmelztemperaturen in einem Bereich von 40 bis 80 °C liegen. Das Solvens schmilzt unter Hitze und ermöglicht so das Zusammentreffen von Leukofarbstoff und Entwickler und damit die Farbreaktion. Im sog. Thermodruck-Verfahren wird ein Bild durch die direkte Übertragung von Hitze (thermischer Energie) auf das thermochrome Gemisch im Thermopapier erzeugt. Der Thermokopf im Drucker überträgt die Hitze auf das Papier, wobei es im Thermostrich zur hitzeinduzierten Farbreaktion zwischen Leukofarbstoff und Entwickler kommt. Als Farhentwickler werden schwache Säuren eingesetzt. Diese reagieren mit dem Leukofarbstoff und setzen diesen in die gefärbte Form um. Der heute verbreitet eingesetzte Entwickler ist Bisphenol A (BPA).

Im Folgenden soll das Wechselspiel der konkurrierenden Wechselwirkungen von Farbstoff-Entwickler einerseits und Entwickler-Solvens andererseits in Thermopapier anhand eines weitläufig bekannten, anschaulichen Experiments aufgezeigt und tiefergehend erläutert werden. Insgesamt bietet der Versuch *Magische Acetondämpfe* einen spannenden Einstieg in die Thematik um thermochrome Gemische und die Funktionsweise von Thermopapier.

Der Versuch: Magische Acetondämpfe

Geräte und Chemikalien:

Schere, Thermopapier, Aceton (GHS02, GHS07) in 50 ml LDPE-Tropfflasche

Durchführung und Beobachtung:

Acetondämpfe werden über die Tropfenspitze durch Zusammendrücken der Tropfflasche direkt auf die Oberfläche der Thermopapierprobe geblasen. In dem Bereich, in dem die Dämpfe auftreffen, wird das Thermopapier schwarz.

Setzt man das Bedampfen auf die bereits schwarz gefärbte Fläche der Thermopapierprobe fort, entfärbt sich dieses wieder, aber nur solange der Gasstrom anhält. Wiederholtes Bedampfen der schwarzen Stelle führt stets zum selben Effekt; das Thermopapier wird während des Bedampfens mit Aceton jeweils wieder weiß, nach Abreißen des Gasstroms gleich wieder schwarz. Es soll festgehalten werden, dass sich das Thermopapier nur an der Stelle entfärbt, an der der Gasstrom unmittelbar auftritt (Abb.3).

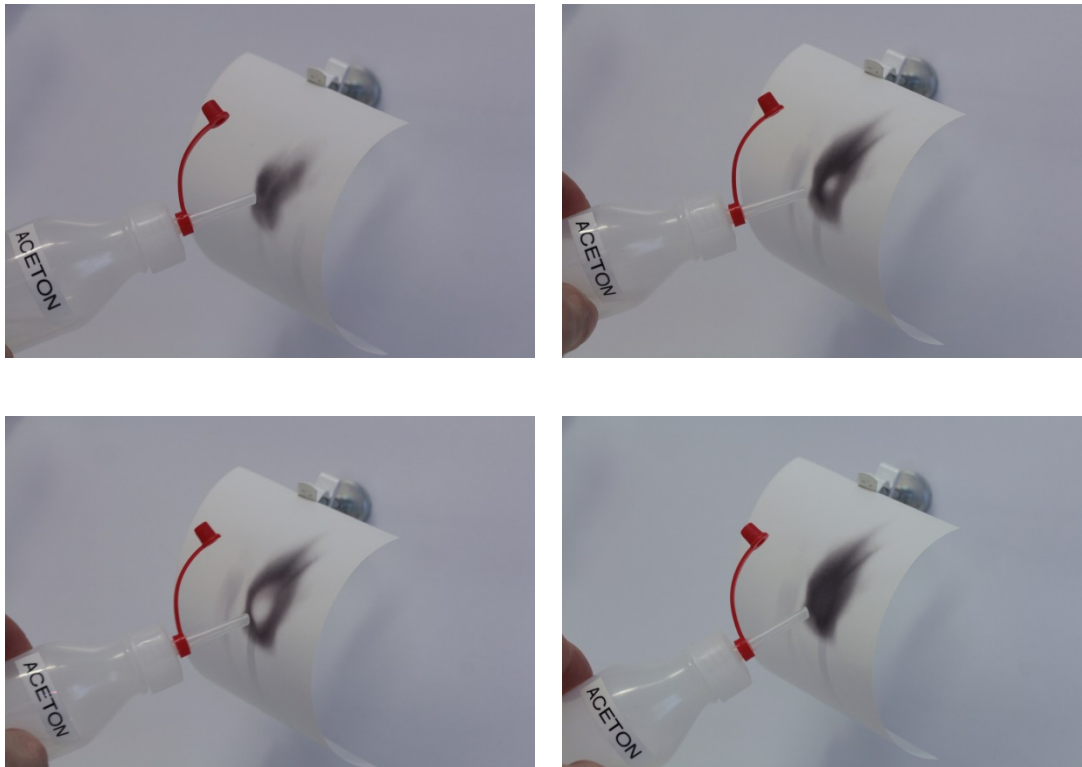
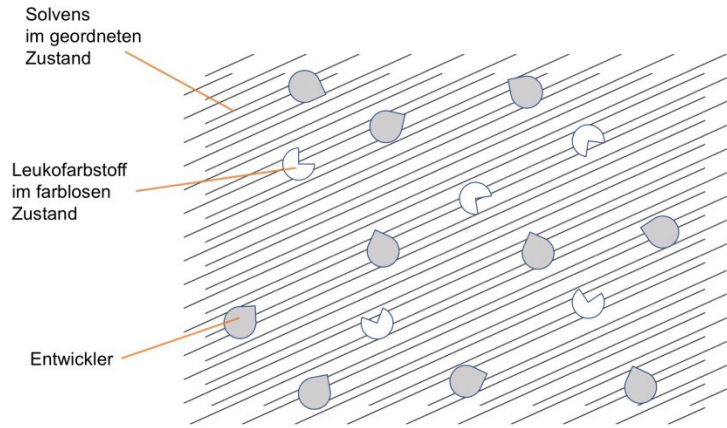


Abb. 3: Aceton wird auf eine Thermopapierprobe gedampft. Die Probe färbt sich zunächst schwarz. Erneutes Bedampfen der Stelle färbt das Papier wieder weiß.

Auswertung:

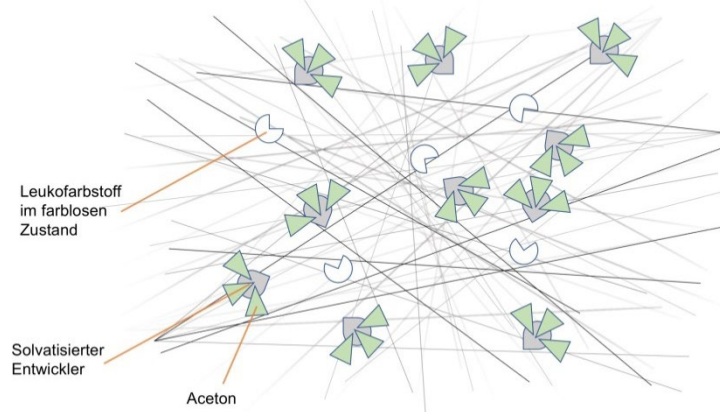
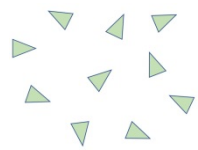
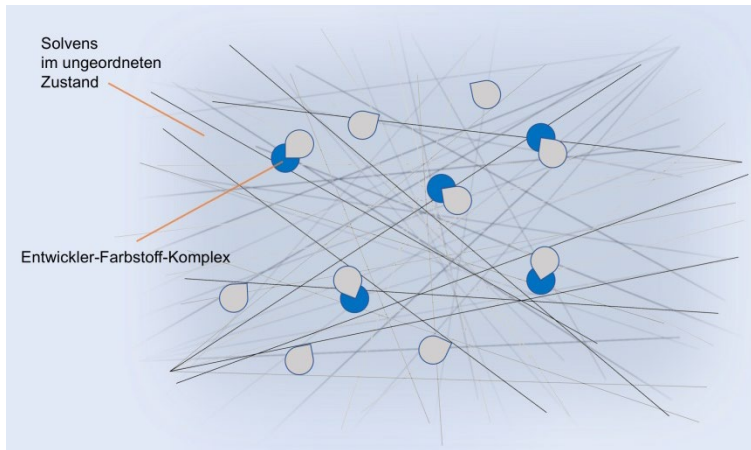
Die Schwärzung des Thermopapiers durch Aceton zeigt uns, dass die feste Phase des Thermostrichs im Thermopapier, selbst nur durch kurzes Einwirken der Acetondämpfe insoweit beeinflusst wird, dass eine Farbreaktion zwischen Entwickler und Leukofarbstoff zustande kommt. Aceton vermag bekanntlich als Lösemittel viele polare und unpolare Stoffe in beliebigem Verhältnis zu lösen. Folglich werden Acetondämpfe in der Lage sein, die feste Phase des Solvens kurzzeitig aufzulösen und die Entwicklermoleküle dahingehend zu mobilisieren, dass diese die starken Wechselwirkungen zu den Solvensmolekülen überwinden können. Damit können Entwicklermoleküle neue Wechselwirkungen zu den Molekülen des Leukofarbstoffs ausbilden, womit es zur Farbreaktion kommt. Der stabile farbintensive Entwickler-Farbstoff-Komplex wird gebildet und bleibt auch bestehen, das Thermopapier färbt sich schwarz. Erneutes

Aufdampfen an die bereits geschwärzte Stelle des Thermopapiers führt zur Auflösung des Entwickler-Farbstoff-Komplexes und damit zur Rückbildung der farblosen Form des Farbstoffs. Die Wechselwirkungen zwischen Aceton- und Entwicklermolekülen werden damit stärker sein, als diejenigen zwischen Entwickler- und Leukofarbstoffmolekülen. Dieser entfärbte Zustand hält aber nur solange an, bis das wieder Aceton verdampft. Das schnelle Verdampfen von Aceton führt wieder zur Ausbildung des gefärbten Entwickler-Farbstoff-Komplexes (Abb.4).



Aceton (g) wirkt ein

Aceton verdampft



Aceton verdampft

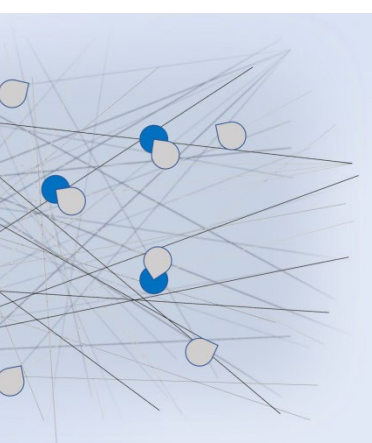


Abb. 4: Deutung der Wirkungsweise von Acetondämpfen auf das thermochrome Gemisch in Thermopapier.

Mit dieser Deutung der Wirkungsweise *Magischer Acetondämpfe* auf Thermopapier lassen sich die Wechselwirkungen thermochromer Dreikomponentengemische, wie sie in Thermopapieren vorkommen, verdeutlichen. Das Solvens hält die Entwicklermoleküle in ihrer Matrix fest und stellt somit die räumliche Trennung von Entwickler- und Leukofarbstoffmolekülen im unbedruckten Thermopapier sicher. Erst durch Störung des molekularen Gefüges des Solvens werden Entwicklermoleküle soweit beweglich, dass sie sich mit den Molekülen des Farbstoffs zusammenlagern können. Die feste Phase des Solvens kann durch Hitze wie auch durch geeignete Lösemittel verändert werden. In beiden Fällen wird es zur Farbreaktion im Thermopapier kommen. Dieser Versuch bildet einen einfachen Einstieg in die Chemie der Thermopapiere.

Beim Erhitzen eines Thermopapiers wird ab einer spezifischen Temperatur das Solvens von der festen in die flüssige Phase überführt, dabei die Mikroverkapselung von Leukofarbstoff und Entwickler aufgelöst, sodass es durch Bildung des metastabilen Entwickler-Farbstoff-Komplexes zur Farbreaktion kommt. Folglich wird das Thermopapier schwarz. Gemäß vorheriger Ausführungen bilden die konkurrierenden Wechselwirkungen von Farbstoff-Entwickler einerseits und Entwickler-Solvens andererseits die Grundlage für das Farbbänderungsverhalten solcher thermochromen Gemische.

Experimentell lassen sich diese Zusammenhänge des thermochromen Dreikomponentensystems im Thermopapiers auch im schulischen Kontext untersuchen. Dabei wird der Zustand betrachtet, nachdem im Thermopapier die Mikroverkapselung gelöst wurde.

Dafür werden zu einem Gemisch aus Kristallviolettlacton (CVL) als Leukofarbstoff und 1-Tetradecanol (TD-OH) als Solvens verschiedene gesundheitlich unbedenkliche Alkylgallate (Propylgallat (PG) oder Dodecylgallat (DDG)) als Entwickler gegeben.

Die Komponenten werden in einem kleinen Reagenzglas in einem jeweils spezifischen Stoffmengenverhältnis vermischt und anschließend bei schwacher, jedoch nicht rußender Brennerflamme zusammengeschmolzen. Aus dieser Schmelze wird ca. 1mL mit einer Pasteurpipette entnommen und auf ein Uhrglas pipettiert. Nun wird die Komposition hinsichtlich des Farbverhaltens beobachtet.

Verwendet man Kristallviolettlacton, Tetradecanol und als schwach sauren Entwickler das Propylgallat (PG) in einem Stoffmengenverhältnis χ (CVL:PG:TD-OH) 1:2:100, so lässt sich ein Farbwechsel von hell (flüssig) zu farbig (fest) beobachten (siehe Abb. 5).

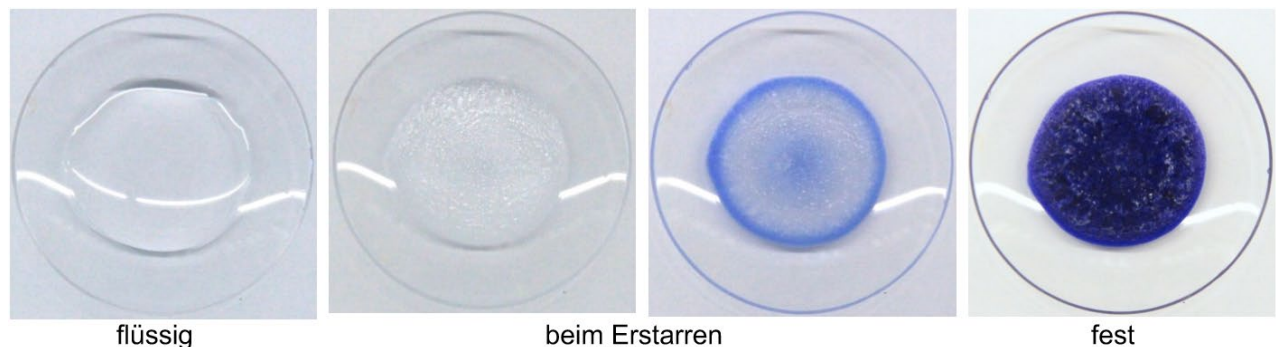


Abb.5: Schmelze-Hell-Gemisch mit CVL:PG:TD-OH im Stoffmengenverhältnis χ 1:2:100
(Jonas, Rubner and Oetken, 2019)

Hier liegt ein thermochromes Dreikomponentensystem vor, bei dem die Differenz der Molekülketten von Entwickler und Solvensmolekülen sehr groß (11 C-Atome) ist. Somit bildet sich beim Abkühlen der Farbstoff-Entwickler-Komplex aus, da die Wechselwirkung zwischen den Entwickler- und den Solvensmolekülen nicht ausreichend stark ist, bzw. die binäre Wechselwirkung zwischen Farbstoff- und Entwicklermolekülen stärker ist.

Ein weiteres Beispiel zeigt den umgekehrten Fall. Versetzt man Kristallviolett-lacton, und Tetradecanol mit dem schwach sauren Entwickler Dodecylgallat (DDG) in einem Stoffmengenverhältnis χ (CVL:DDG:TD-OH) 1:6:40, so lässt sich ein Farbwechsel von farbig (flüssig) zu nahezu farblos (fest) beobachten (siehe Abb. 6).

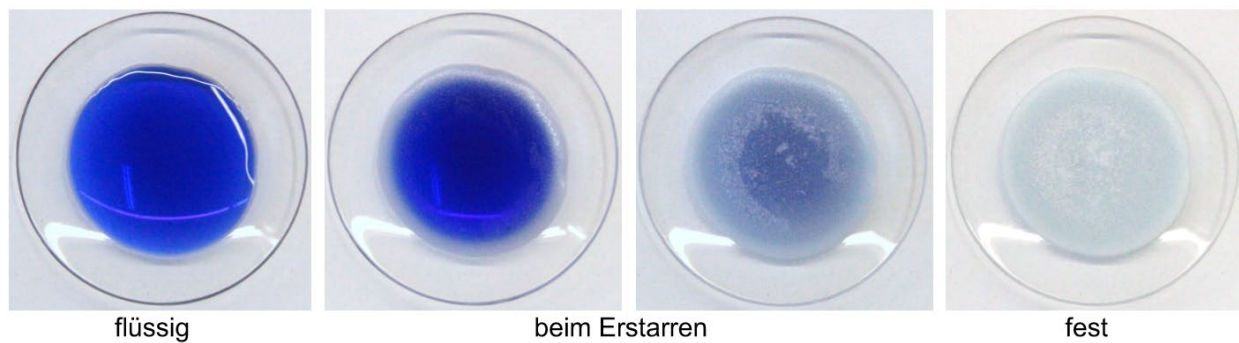


Abb.6: Schmelze-Dunkel-Gemisch mit CVL:DDG:TD-OH im Stoffmengenverhältnis χ 1:6:40 (Jonas, Rubner and Oetken, 2019)

In diesem Fall liegen starke Wechselwirkungen zwischen den Entwickler- und Solvensmolekülen im festen Zustand vor, aufgrund nahezu übereinstimmender Alkylkettenlängen. Dadurch kann es zu keinen ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen Entwickler und Farbstoffmolekülen kommen, sodass der Farbstoff-Entwickler-Komplex nicht ausgebildet wird. Darum erscheint der Feststoff in diesem Ansatz nahezu farblos.

Sofern eine der Komponenten bzw. das Stoffmengenverhältnis verändert wird, entstehen andere Ergebnisse. Das thermochrome Dreikomponentensystem stellt somit ein sehr sensibles System dar.

Literatur

- [1] Salzner, J., Lühken, A. und Bader, H. J. (2011). Nachweis und Funktion von Bisphenol A in Thermopapier. *CHEMKON*, **18/3**, 135–138.
- [2] Bourque, A. N. (2014). Investigations of Reversible Thermochromism in Three-Component Systems. Dalhousie University, <https://dalspace.library.dal.ca/handle/10222/49088> (letzter Zugriff am 20.06.2020)
- [3] Burkinshaw, S. M., Griffiths, J. und Towns, A. D. (1998). Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive. *J. Mater. Chem.*, **8**, 2677–2683.
- [4] Mendum, T., Stoler, E., Vanbenschoten, H. et al. (2011). Concentration of bisphenol A in thermal paper. *Green Chem. Lett. Rev.*, **4/1**, 81–86.
- [5] Sekiguchi, Y., Takayama, S., Gotanda, T., Sano, K. (2006). Importance of Solvent Polarity in the Equilibrium Reaction of Leuco Dye and Developer. *Chem. Lett.*, **35/4**, 458–459.