

5. Die Umsetzung von Melaminharz-Vorkondensaten mit Chromophoren

5.1. Melaminharz-Chromophor-Systeme als Wirts-Gast-Polymere

Die einfachste Methode zur Kombination von Melaminharzen mit Chromophoren für optische Anwendungen besteht in der Einlagerung der Farbstoffe in die Matrix des Harzes. Dazu wird das Melaminharz-Vorkondensat zusammen mit dem Farbstoff in Lösung gegeben, eine Zeit bei erhöhter Temperatur gerührt und schließlich zusammen mit dem Chromophor ausgefällt. Diese Art der Synthese wurde bereits mit verschiedenen Aminofarbstoffen einerseits sowie mit veretherten Melaminharz-Vorkondensaten andererseits durchgeführt. Die Eignung dieser Systeme für den Einsatz in der nichtlinearen Optik 2. Ordnung konnte dabei erfolgreich nachgewiesen werden ^{62) 63)}.

Neben der Problematik der Charakterisierbarkeit dieser doch weitgehend unzureichend definierten Strukturen liegt das Hauptproblem bei den Polymer-Farbstoff-Systemen auf Wirts-Gast-Basis in der Stabilität des optischen Effektes und in der Tatsache, daß sich höhere Chromophorkonzentrationen aufgrund von Phasenseparationsproblemen nicht realisieren lassen ⁴³⁾. Um diese Nachteile zu beseitigen, besteht die erste Zielstellung dieser Arbeit darin, die Chromophoren kovalent an die Melaminharz-Vorkondensate anzubinden. Reaktionen an Melaminharz-Vorkondensaten erweisen sich aufgrund deren hohen Tendenz zur intermolekularen Kondensation zu verzweigten Oligomeren bzw. zu Netzwerkstrukturen als schwierig. Die unlöslichen Polymernetzwerke sind für chemische Reaktionen nicht mehr zugänglich, was impliziert, daß die Selbstkondensation unter allen Umständen vermieden werden muß, wenn man eine erfolgreiche Funktionalisierung an den Vorkondensaten durchführen will. Da die Vorkondensate bei höheren Temperaturen oder unter aciden Bedingungen früher oder später stets vernetzen, ist damit sowohl der Temperatur- als auch der pH-Bereich der Reaktion stark eingeschränkt.

Die bis dato durchgeführten Versuche haben demonstriert, daß die Anbindung verschiedener Farbstoffe an das Vorkondensat nicht gelungen ist. Dieses könnte prinzipiell auf drei Ursachen zurückzuführen sein.

Die Reaktivität der Farbstoffe war zu gering, das veretherte Vorkondensat war zu wenig reaktiv oder die Reaktionsbedingungen waren nicht passend gewählt.

Bei der Reaktion von Chromophoren mit Melaminharz-Präpolymeren muß also ein Ausgleich zwischen folgenden Voraussetzungen gefunden werden:

- Die Reaktion ist in Lösung nur bei pH-Werten von größer gleich 6 durchführbar, da ansonsten die unerwünschte intermolekulare Kondensation der Methylolgruppen eintritt.
- Die Reaktionstemperatur ist nicht beliebig erhöhbar, da z.B. die Methylolmelamine bei ca. 100 °C bereits miteinander reagieren.
- Die reaktive Gruppe des Chromophoren muß eine möglichst große Basizität aufweisen, so daß unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Reaktivität zwischen den Methylolgruppen des Melaminharz-Vorkondensates wesentlich stärker ist als die Reaktivität der Methylolgruppen untereinander.
- Das eingesetzte Vorkondensat muß so reaktiv sein, daß es mit dem Chromophor reagieren kann. Andererseits, darf es nicht so reaktionsträge sein, daß die Farbstoffanbindung nicht gelingen kann. Dies wäre möglicherweise der Fall bei den mit Methanol veretherten Methylolmelaminen, da diese so stabil sind, daß eine deutliche Kondensation erst bei Temperaturen oberhalb von 150 °C einsetzt.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Basizität der dort verwendeten Farbstoffverbindungen nicht ausreicht, um eine Substitution an das veretherte Melaminharz-Vorkondensat einzugehen. Daß die Basizität der eingesetzten Aminofarbstoffe, das 4-Amino-4'-nitrobiphenyl und das 4-Amino-4'-nitroazobenzol [IUPAC: (4-Aminophenyl)(4-nitrophenyl)diazon], für eine Reaktion mit dem Prekondensat nicht ausreichend hoch ist, könnte seine Ursache darin haben, daß die Ladungsdichte der basischen Aminogruppen der eingesetzten Farbstoffe durch Elektronendelokalisation und Mesomeriestabilisierung im System stark erniedrigt ist (Abb. 5.1).

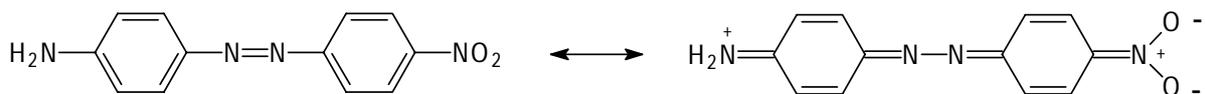


Abb. 5.1: Mesomere Grenzstrukturen des 4-Amino-4'-nitroazobenzols (Disperse Orange 3)

Eine weitere Ursache für die bislang erfolglos gebliebene Einbindung der Farbstoffe könnte in der zu geringen Reaktivität der eingesetzten veretherten Vorkondensate zu finden sein. Durch die Veretherung mit Butanol bzw. Methanol werden die kommerziell verfügbaren Aminoharz-Präpolymere auf Melaminbasis weniger reaktions-, und damit besser lagerfähig gemacht. Daher könnte die Reaktivität dieser Systeme nicht mehr ausreichen, um die Vorkondensate mit den aromatischen Aminoverbindungen, die wesentlich schwächer basisch sind als aliphatische Aminoverbindungen, wie z.B. das 1-Aminohexan, umzusetzen.

5.2. Reaktivität der Vorkondensate

Um ein besseres Bild von der Reaktivität der Melaminharz-Vorkondensate und ihrer Tendenz zu intermolekularen Kondensation zu erhalten, sollen zunächst die Stabilität bzw. die Reaktivität dreier typischer Melaminharz-Präpolymere bei verschiedenen Reaktionsbedingungen in Lösung untersucht werden. Ziel dabei ist es, die Bedingungen herauszuarbeiten, unter denen diese Systeme sehr instabil sind, d.h. schnell kondensieren, da davon ausgegangen wird, daß es unter diesen Bedingungen unmöglich ist, Reaktionen mit Azofarbstoffen durchzuführen.

Drei Melaminharz-Vorkondensate fanden dabei Verwendung: das Trimethylolmelamin (**TMM**), ein mit Butanol verethertes Methylolmelamin und das mit Methanol veretherte Hexamethylolmelamin (Abb. 5.2). Das butanolveretherte („ML2[®]“; **BuMM**) und das methanolveretherte Vorkondensat („PM100[®]“; **HMMM**) wurden von der Firma Piesteritz zur Verfügung gestellt. Das Tris(hydroxymethyl)melamin wurde durch 30minütiges Rühren von 0,1 mol Melamin in einer 0,35 molaren wäßrigen Formaldehydlösung bei 80 °C und einen pH-Wert von 8,0 erhalten.

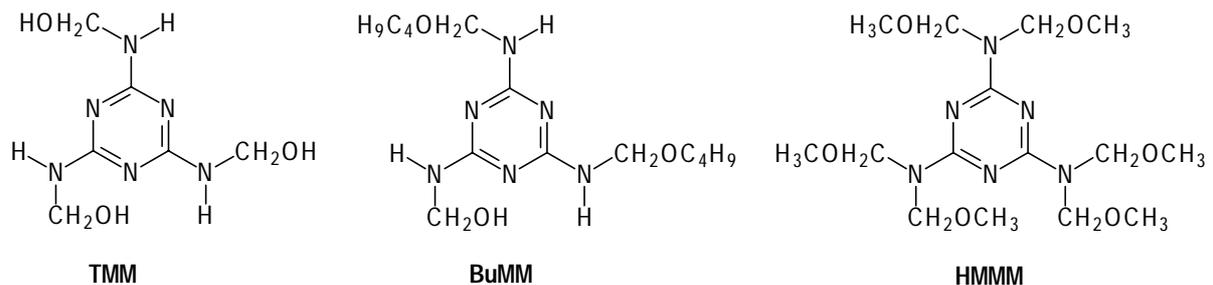


Abb. 5.2: Strukturen von drei Melaminharz-Vorkondensaten

Mittels online-IR-Spektroskopie (siehe Kap. 8) wurden bei verschiedenen Temperaturen, in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen pH-Werten die Stabilitäten dieser Vorkondensate ermittelt (Tab. 5.1). Der pH-Wert wurde mit wäßriger 2 N NaOH-Lösung bzw. 2 N HCl-Lösung mit Hilfe einer pH-Elektrode der Firma Mettler-Toledo eingestellt. Als Beginn der Kondensation wurde die Zeit gewählt, nach der die ersten deutlichen Veränderung der Absorptionen im IR-Spektrum, die von der Bildung eines weißen Niederschlages begleitet waren, erkennbar war. Dieser Niederschlag war unlöslich und

konnte mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie durch DSC/TGA-Analyse als Melaminharz charakterisiert werden. Die Lösungsmittel für die einzelnen Vorkondensate wurden so gewählt, daß ihr Siedepunkt im Bereich der erwarteten Vernetzungstemperatur des jeweiligen Prekondensats liegt. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Tris(hydroxymethyl)melamins (**TMM**) in organischen Lösungsmitteln wurde ein Wasser/Dioxan-Gemisch gewählt. Erfolgte nach 6 Stunden Reaktion keine in den online-IR-Spektren erkennbare Kondensation, wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und keine Vernetzung postuliert („/“).

Prekondensat	Stabilität [Minuten] bis zum Beginn der erkennbaren Kondensation		
	pH-Wert: 5	pH-Wert: 7	pH-Wert: 9
Unverethertes Trimethylolmelamin - TMM LM: Wasser : Dioxan = 1:1 ($T_b = 98 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$)	10	70	130
Mit Butanol verethertes Methylolmelamin - BuMM LM: 1-Methoxy-2-Propanol ($T_b = 117 - 118 \text{ }^\circ\text{C}$)	25	120	/
Mit Methanol verethertes Methylolmelamin - HMMM LM: Acetessigäureethylester ($T_b = 174 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$)	35	320	/

Tab. 5.1: Stabilität von Melaminharz-Vorkondensaten in Lösung

Die Ergebnisse demonstrieren, daß die Stabilität der Vorkondensate mit zunehmendem pH-Wert ansteigt, und daß die Reaktivität bei identischen pH-Werten in folgender Weise zunimmt:



Bei deutlich geringeren pH-Werten ($\text{pH} < 4$) erfolgte die Kondensation in wenigen Minuten. Im stärker basischen Bereich ($\text{pH} > 9$) konnte bei keinem Prekondensat eine Kondensation beobachtet werden, was durch die Literatur Bestätigung findet¹⁵⁾. Demzufolge kann angenommen werden, daß die ungünstigsten Bedingungen für die Umsetzung mit Chromophoren einerseits ein saurer pH-Bereich und andererseits ein unverethertes Prekondensat (**TMM**) sind.

5.3. Umsetzung von [4-Nitrophenyl][4-(N-piperazino)phenyl]diazen mit den Vorkondensaten

Einen Farbstoff mit relativ starker Basizität stellt das [4-Nitrophenyl][4-(N-piperazino)phenyl]diazen (**DB**) dar (Abb. 5.3), da bei diesem die reaktive Aminogruppe nicht in das aromatische System einbezogen ist, und es deshalb bei einer Umsetzung zur keiner starken Erniedrigung der Ladungsdichte im aromatischen System kommt.

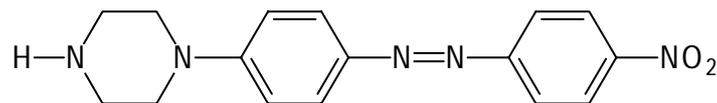


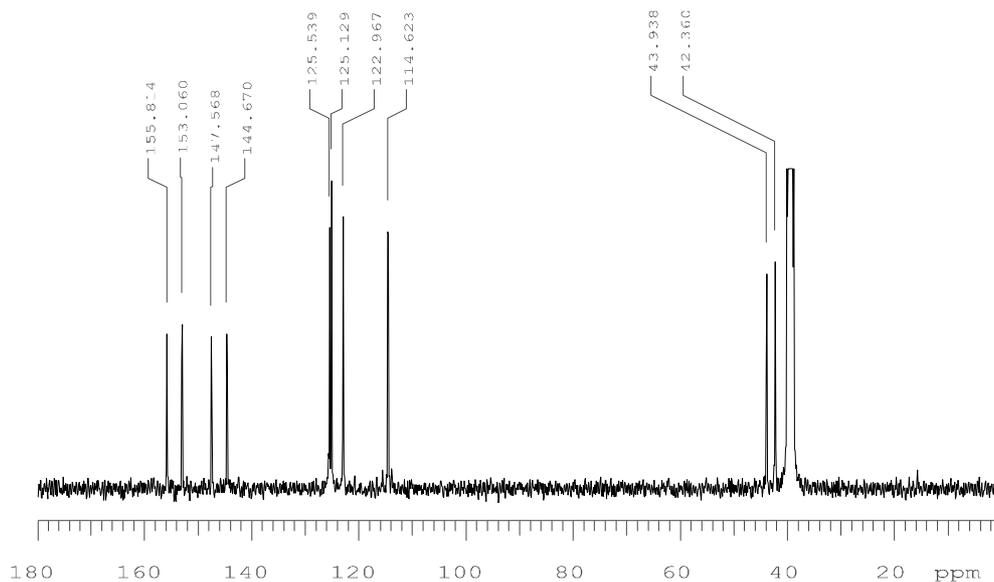
Abb. 5.3: [4-Nitrophenyl][4-(N-piperazino)phenyl]diazene (**DB**)

Die Synthese des [4-Nitrophenyl][4-(N-piperazino)phenyl]diazens erfolgte durch Azokopplung von N-Phenylpiperazin mit dem durch Diazotierung aus 4-Nitroanilin und einem Gemisch aus Natriumnitrit und konzentrierter Salzsäure dargestellten 4-Diazonium-4-nitrobenzol⁶⁴⁾.

Die Umsetzung der drei Vorkondensattypen erbrachte folgende Resultate:

NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie ergaben, daß weder das mit Butanol noch das mit Methanol veretherte Melaminharz-Vorkondensat mit dem **DB** umgesetzt werden konnten. Abb. 5.4a zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum des **DB** und Abb. 5.4b den aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich des ¹³C-NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches **BuMM/DB** nach 3 Stunden Reaktionszeit bei 117 °C in 1-Methoxypropan-2-ol und bei einem pH-Wert von 9.

a)



b)

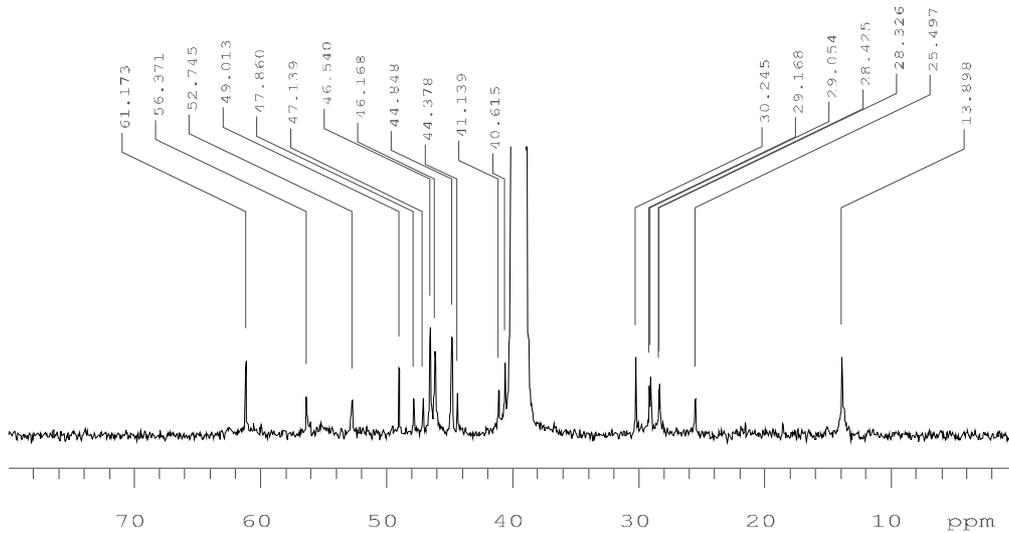
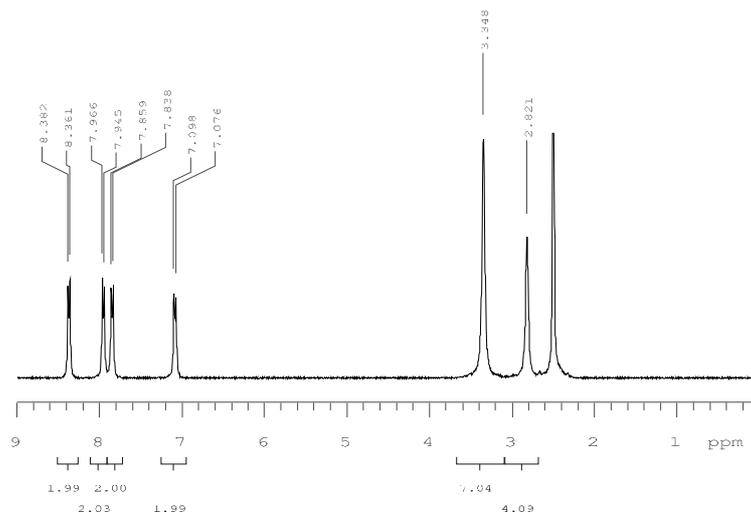


Abb. 5.4: ¹³C-NMR-Spektren von a) **DB** und b) **BuMM/DB** (Ausschnitt; Bereich der aliphatischen Atome) nach 3 Stunden Reaktionszeit bei 117 °C in DMSO-d₆ [δ (DMSO-d₆) = 39,50 ppm]

Während aus dem Spektrum nach einer Stunde Reaktionszeit zu erkennen ist, daß das Prekondensat weder mit sich selbst noch mit der Piperazingruppe reagiert hat, was insbesondere die chemischen Verschiebungen der C-Atome des Piperazinringes im Vergleich zum reinen Farbstoff ($\delta = 42,36$ ppm: H-N-CH₂-CH₂-N-Ph; $\delta = 43,94$ ppm: H-N-CH₂-CH₂-N-Ph) (Abb. 5.4a) deutlich zeigen, hat das Vorkondensat nach 3 Stunden bereits polykondensiert, wie der aliphatische Verschiebungsbereich der Kohlenstoffatome belegt (Abb. 5.4b). Die chemischen Verschiebungen der C-Atome des Piperazinringes sind jedoch nach wie vor unverändert. Zudem läßt das UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung keine Änderungen zum **DB** erkennen ($\lambda_{\max} = 467$ nm in DMSO).

Anders stellt sich die Situation bei der Umsetzung mit dem unveretherten Prekondensat dar. Nachdem der Ansatz in einem Wasser/Dioxan-Gemisch im Verhältnis von 1:1 bei 100 °C eine Stunde gerührt worden war, ist im ¹H-NMR-Spektrum eine deutliche Änderung im Vergleich zum reinen Farbstoff erkennbar (Abb. 5.5a und Abb. 5.5b).

a)



b)

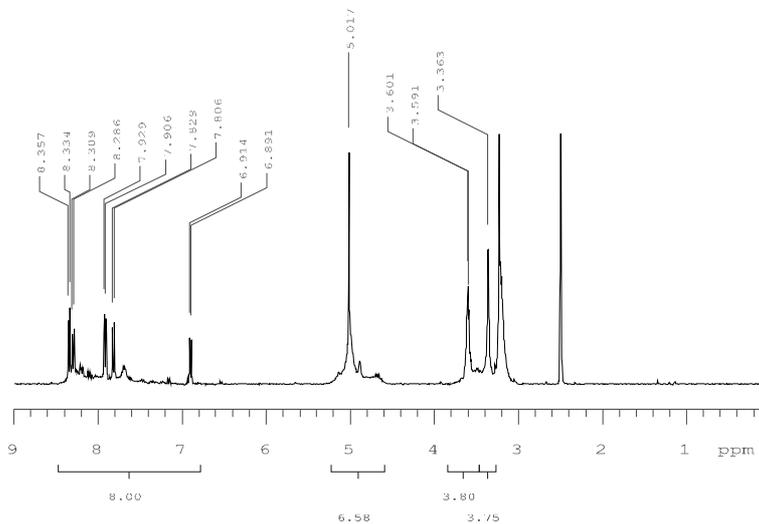


Abb. 5.5: ^1H -NMR-Spektren von a) **DB** und b) **DMM/DB** in DMSO-d_6 ($\delta = 2.50$ ppm)

Liegen die chemischen Verschiebungen der H-Atome des eingesetzten Farbstoffes bei $\delta = 2,82$ ppm ($\text{H-N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-Ph}$) und $\delta = 3,35$ ppm ($\text{H-N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-Ph}$) (wobei die ^1H -Resonanzen der dem Phenylstickstoff benachbarten Methylenprotonen mit den ^1H -Resonanzen des in DMSO-d_6 enthaltenen D_2O überlappen), so ist im Reaktionsgemisch eine klare Verschiebung dieser Resonanzen erkennbar [$\delta = 3,36$ ppm ($\text{H-N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-Ph}$) und $\delta = 3,65$ ppm ($\text{H-N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-Ph}$]. Ferner sind dem ^1H -NMR-Spektrum in Abb. 5.5b folgende Informationen entnehmbar:

Die H-Resonanzen der Hydroxygruppen des Methylolmelamins bei 5,45 ppm sind völlig verschwunden, die Resonanzen der H-Atomen der benachbarten Aminogruppe des **DB** haben sich von 7,08 ppm auf 6,90 ppm verschoben, während die Änderungen der chemischen Verschiebungen bei den anderen aromatischen ^1H -Resonanzen weit geringer sind.

Ein ebenso klares Bild liefert die UV/Vis-Spektroskopie. Hier ist eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von $\lambda_{\max} = 467 \text{ nm}$ auf $\lambda_{\max} = 456 \text{ nm}$ feststellbar, was als klares Indiz für die Entstehung eines neuen Farbstoffes bzw. für die Umsetzung des Farbstoffes mit dem Melaminharz-Präpolymer betrachtet werden kann. Generell ist die UV/Vis-Spektroskopie eine hervorragende Methode zur Verfolgung von Umsetzungen mit Farbstoffen, da die Reaktionen von Farbstoffen mit Triazinen Änderungen in den UV/Vis-Absorptionen der Farbstoffe mit sich bringen. Auch in den IR-Spektren waren durch die Umsetzung Änderungen in den Schwingungsbanden erkennbar. Dies kommt am deutlichsten in der verschwundenen OH-Bande des **TMM** bei 3458 cm^{-1} zum Ausdruck. Die Analytik bestätigt somit die chemische Struktur des 2,4-Bis(hydroxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyldiazenyl)phenyl-N-piperazino]methylamino-1,3,5-triazin (**DMM/DB**) und deutet damit auf den Ablauf folgender Reaktion hin (Abb. 5.6):

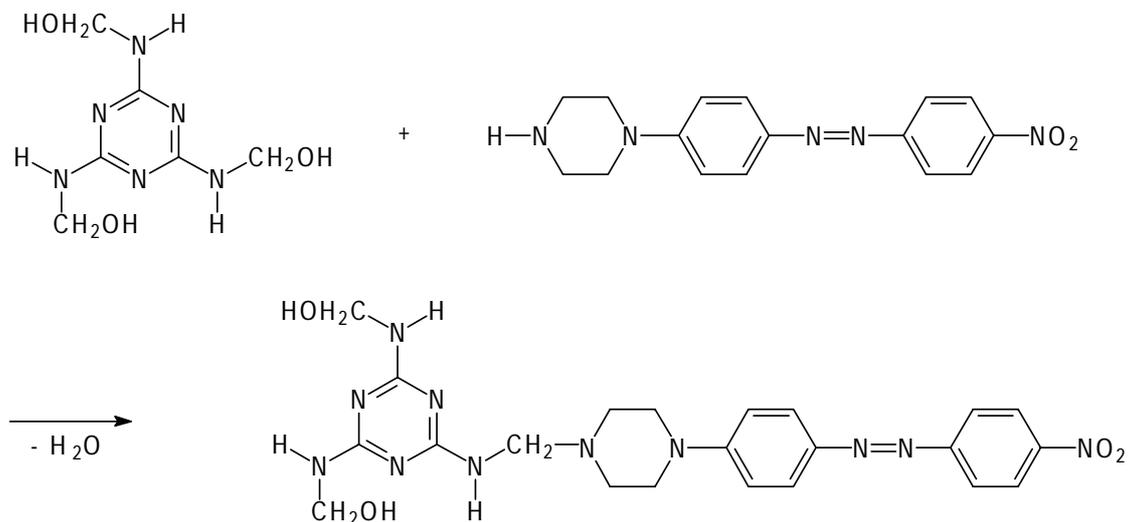


Abb. 5.6: Umsetzung von **TMM** mit **DB** zu **DMM/DB**

Chemisch ist die dargelegte Synthese jedoch mit einer Reihe von Problemen behaftet. Durch die Polyfunktionalität der Methylolmelamine ist es keineswegs ausgeschlossen, daß pro Triazinring mehr als ein Farbstoffmolekül ankondensieren kann. Ebenso ist es denkbar, daß auch Triazine mit mehreren Farbstoffen Reaktionen eingehen, während andere Triazinringe überhaupt nicht reagieren bzw. intermolekular kondensieren.

Farbstoffe mit aromatischen Aminogruppen konnten aufgrund ihrer geringen Basizität nicht kovalent an ein Melaminharz-Vorkondensat angeknüpft werden. Leicht war jedoch die Reaktion mit aliphatischen Aminen durchführbar. So gelang z.B. die Umsetzung mit 1,6-Diaminohexan, ein Molekül zur Netzwerkerweiterung und damit Elastifizierung der Melaminharze¹⁷⁾, unter den angegebenen Bedingungen bereits bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Reaktionen mit Farbstoffen die alkoholische Gruppen aufweisen, konnten nicht

durchgeführt werden. Somit läßt sich für die Anbindung von Farbstoffen an die Melaminharz-Vorkondensate folgendes Resümee ziehen:

Unter Berücksichtigung der aufgeführten Bedingungen ist es möglich, Farbstoffe für optische Anwendungen kovalent in Melaminharze einzubinden. Diese Synthesemethode erlaubt, eine enorm hohe Konzentration von Chromophoren mit dem Melaminharz zu kombinieren.

Als entscheidender Nachteil dieses Weges erweist sich jedoch die Tatsache, daß sich generell nur Farbstoffe mit den Melaminharz-Präpolymeren zur Umsetzung bringen lassen, die über reaktive Aminogruppen verfügen, die nicht unmittelbar an das aromatische Ringsystem des Farbstoffes gebunden sind. Weiterhin sind auch nur die unveretherten Melaminharz-Vorkondensate ausreichend reaktiv, um mit den Aminogruppen der Farbstoffe eine Substitution einzugehen. Veretherte Methylolmelamine sind zu stabil, um mit den aminogruppenhaltigen Farbstoffen reagieren zu können. Bei höheren Temperaturen bzw. in stärker sauren Media dominiert die intermolekulare Kondensation der Vorkondensate. Damit ist die Anwendbarkeit dieser Synthese auf nur wenige Farbstoffe und Melaminharz-Vorkondensate beschränkt.

Aufgrund dieser Erkenntnisse muß deshalb ein anderer Weg beschritten werden, um der Kombination Chromophor-Melaminharz eine breite und erfolgsversprechende Basis für die Verwendung in der Optik und Elektrooptik zu verleihen.