

## 7. Die Melaminfarbstoff-Harze und ihre Charakterisierung

Es konnte bewiesen werden, daß Monomere auf Melamin-Aldehyd-Basis mit kovalent fixierten Chromophoren für optische Anwendungen synthetisiert werden können. Sie weisen analoge Eigenschaften auf, wie die unmodifizierten Melamin-Aldehyd-Vorkondensate. In diesem Kap. soll nun dargelegt werden, unter welchen Bedingungen diese Farbstoffmonomere miteinander kondensieren, welche Strukturen dabei erzeugt werden und wie diese charakterisiert werden können.

### 7.1. Kondensation der modifizierten Melaminharz-Monomere

Einhergehend mit der Stabilität der synthetisierten Monomere ist die Frage von Interesse, wie sich diese Monomeren unter Temperatureinwirkung verhalten. Den wichtigsten Anhaltspunkt hierfür geben die Auswertungen der TGA- und DSC-Untersuchungen der Vorkondensate, wie es bereits in den Kap. 6.3 und 6.4 dargelegt wurde. Es ergab sich, daß bei den mit Aldehyd umgesetzten Melaminfarbstoffen in den DSC-Kurven zwischen 100 °C und 200 °C endotherme Peaks auftreten, die von deutlichen Gewichtsverlusten, aus den dazugehörigen TGA-Kurven entnehmbar, begleitet werden. Aufgrund von analogen Ergebnissen mit den entsprechenden unmodifizierten Melamin-Aldehyd-Vorkondensaten wurden diese Peaks mit der intermolekularen Kondensation der Vorkondensate korreliert. Die Kondensationstemperatur (aufzufassen als Beginn der Kondensation!) der Monomere mit unterschiedlichen Aldehyden bzw. Alkoxymethylgruppen ist nochmals überblicksartig in Tab. 7.1 zusammengestellt. Es sei vermerkt, daß diese Kondensationstemperaturen nur Anhaltspunkte darstellen, da insbesondere die jeweilige Aufheizgeschwindigkeit der Vorkondensate maßgeblichen Einfluß auf die genaue Vernetzungstemperatur ausübt und die Vernetzung sich über einen längeren Zeitraum erstreckt

Aldehydkomponente	Formaldehyd	Acetaldehyd	Propanal	Formaldehyd	Formaldehyd
	d			d	d
Alkoholkomponente	/	/	/	Butanol	Methanol
Kondensationstemperatur [°C]	106	129	161	121	141

Tab. 7.1: Kondensationstemperatur der Melaminfarbstoff-Vorkondensate mit verschiedenen Aldehyd- bzw. Alkoholkomponenten

Daß bei dieser Temperatur auch tatsächlich eine chemische Reaktion stattfindet, läßt sich einfach überprüfen. Nach 20minütigem Erhitzen der Monomere bei der entsprechenden Temperatur wurde versucht, die in DMSO sehr gut löslichen Vorkondensate erneut in diesem Lösungsmitteln aufzunehmen. Aber auch durch mehrstündiges Erhitzen der Proben bei 60 °C konnte kein Anteil derselben in Lösung gebracht werden. Demgegenüber waren die Monomere vor dem Erhitzen ausreichend in DMSO löslich (0,5-10 g/100 g DMSO). Auch mit Wasser, Ethanol, DMF, Cyclohexanon und Heptan gelang eine Lösung der getemperten Proben in keiner Weise. Dieses Ergebnis ist ein eindeutiges Indiz dafür, daß sich aufgrund der Temperatureinwirkung Überstrukturen gebildet haben müssen, die aufgrund ihrer dicht gepackten Anordnung keine Wechselwirkungen mit dem LM eingehen können. Da zudem die Unlöslichkeit ein Charakteristikum von vernetzten Strukturen darstellt, ist davon auszugehen, daß sich ebenso wie bei den unmodifizierten Melamin-Aldehyd-Harzen Netzwerkstrukturen ausgebildet haben.

Wurden die Vorkondensate in Lösung bei pH-Werten von kleiner als 4 gerührt, fiel innerhalb von wenigen Minuten ein Produkt aus der Lösung aus, daß ebenfalls nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte. Dies bestätigt einen säurekatalysierten Vernetzungsvorgang.

## 7.2. Charakterisierung der Melaminfarbstoff-Polymere

In einem Polymernetzwerk sind viele verzweigte und lineare Polymerketten über intermolekulare Bindungen zu dreidimensionalen, „unendlich“ großen Strukturverbänden miteinander verknüpft. Vernetzte Polymere zeichnen sich insbesondere durch ihre Unlöslichkeit, ihre weitgehend chemische und thermische Beständigkeit sowie durch ihr thermomechanisches Verhalten aus. Der Vernetzungsprozeß sollte über Oligomere und verzweigte Polymere verlaufen. Diese Zwischenstufen sind im allgemeinen in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln noch löslich und daher den üblichen Polymercharakterisierungsmethoden wie GPC, Lichtstreuung, Membranosmometrie, Viskosimetrie, MALDI-TOF-MS (Matrix assisted laser desorption/ionisation - time of flight - mass spectrometry) etc. zugänglich, da die Anwendbarkeit dieser Analytikmethoden die Löslichkeit der zu untersuchenden Proben voraussetzt.

Weitaus schwieriger gestaltet sich die Analytik der unlöslichen Netzwerke hinsichtlich ihres Molekulargewichtsbereichs und ihres strukturellen Aufbaues, da hierbei die angeführten Charakterisierungsmethoden versagen. Zur Charakterisierung von Netzwerkstrukturen sind daher nur Methoden einsetzbar, die bei Untersuchungen von Festkörpern eingesetzt

werden. Diese wären neben den spektroskopischen Methoden wie FTIR und  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR vor allem thermische, mechanische und elektrische Analysenmethoden wie TGA, DSC, Elastizitäts- und Leitfähigkeitsmessungen<sup>85)</sup>. Diese Verfahren dienen, neben der Ermittlung der thermischen und mechanischen Stabilität von Harzen, zur Bestimmung der Netzwerkdicke, die zentrale Kenngröße dieser komplexen Systeme, via Quellungs-, Dehnungs-, Torsions- und Schubmessungen. Molekulargewichtsverteilungen und Strukturbestimmungen sind mit den Festkörperanalytikverfahren nur mehr oder weniger qualitativ möglich. In jedem „realen“ Netzwerk sind Inhomogenitäten wie Lösungsmittelmoleküle, unumgesetzte Monomere, niedermolekulare verzweigte und lineare Polymere, die in das Polymernetzwerk inkooperiert enthalten, die als solche im Festkörper aber nicht ausreichend erfaßbar sind<sup>86)</sup>.

Weiterhin lassen sich mit nichtspektroskopischen Methoden nur Materialeigenschaften der Netzwerke bestimmen, auf die dann mit Hilfe verschiedener Approximationen auf strukturelle Parameter wie Netzwerkdichten rückgeschlossen wird<sup>87)</sup>.

In dieser Arbeit sollen neben der rein thermischen Charakterisierung der Melaminfarbstoff-Harze zwei Strategien zur Charakterisierung der bei der Kondensation entstehenden übermolekularen Strukturen verfolgt werden:

Zum einen wird der Kondensationsprozeß bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die dabei gebildeten Strukturen so lange spektroskopisch analysiert, bis die Produkte nicht mehr in Lösung gebracht werden können. Zum anderen werden die vernetzten Strukturen mit rein spektroskopischen Methoden charakterisiert, um daraus Hinweise auf mögliche Abläufe während des Vernetzungsprozesses zu extrahieren.

### 7.2.1. Charakterisierung der löslichen Kondensationsprodukte

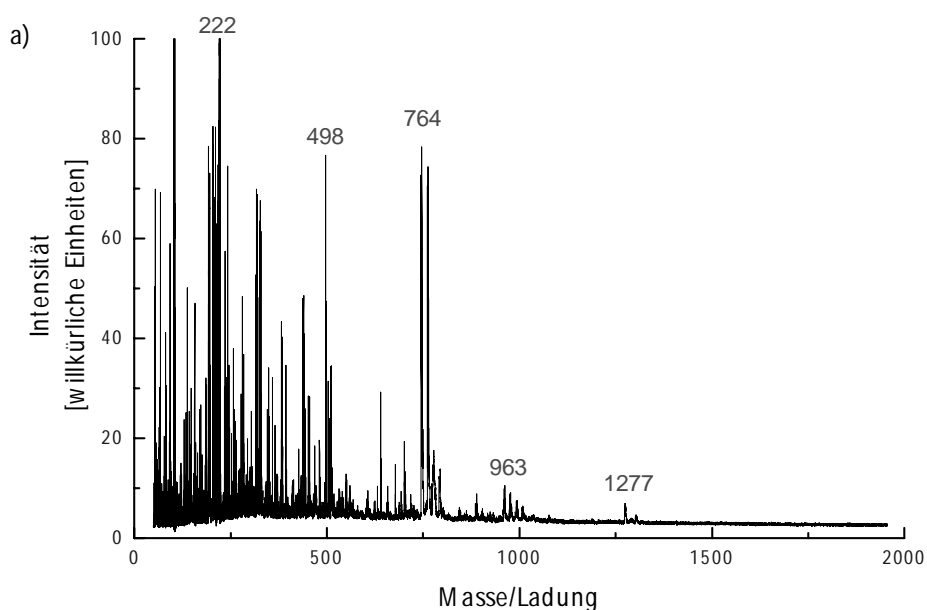
Anders als die Netzwerke, sind die bei der thermisch induzierten Kondensation als Zwischenstufen entstandenen Oligomere und verzweigten Polymere in organischen Lösungsmitteln löslich. Zur Verfolgung des Verzweigungsprozesses war deshalb folgende Vorgehensweise geplant:

Durch stufenweise Erhöhung der Temperatur, beginnend bei 100 °C, sollten die Monomere solange erhitzt werden, bis das entstehende Produkt unter keinen Umständen mehr in Lösung gebracht werden kann. Dabei sollte das „kritische mittlere Molekulargewicht“ ermittelt werden, oberhalb von dem keine Lösung der Oligomeren mehr möglich ist und demzufolge die Netzwerkbildung eingesetzt haben muß.

Als Methode wurde die MALDI-TOF-MS ausgewählt, da sie als Absolutmethode zur Polymercharakterisierung am besten geeignet ist, bei Molmassen bis zu 20.000 g/mol ein

Spiegelbild von der Molekulargewichtsverteilung in der Probe zu liefern<sup>88)</sup>. Die Proben wurden in DMSO gelöst ( $c = 10 \mu\text{g/ml}$ ) und  $1 \mu\text{l}$  dieser Lösung auf die Matrix, das Trihydroxyacetophenon ( $m/z = 169$ ), getropft. Es wurde vermutet, daß erst bei Strukturen mit weit mehr als 10 Monomereinheiten die Produkte unlöslich werden und damit der komplette Vernetzungsprozeß eintritt. Die Messungen führten zu einem überraschenden Resultat.

Bereits bei einer Temperatur von  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , denen die butylveretherten Proben über einem Zeitraum von 20 Minuten ausgesetzt wurden, waren die Produkte nur noch durch mehrstündiges Erwärmen bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  in DMSO löslich. Die Verwendung anderer LM blieb erfolglos. Die Untersuchungen dieser Lösungen via MALDI-TOF-MS zeigten, daß diese Strukturen sich aus höchstens 3 Einheiten zusammensetzten. Die größte Anzahl bildeten jedoch Dimere, wie das MALDI-TOF-MS-Spektrum von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** in Abb. 7.1 wiedergibt.



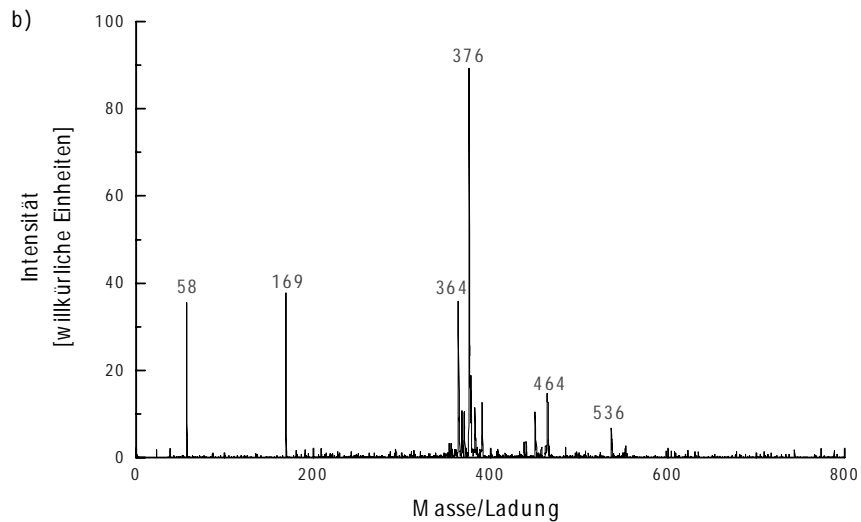


Abb. 7.1: a) MALDI-TOF-MS-Spektrum einer in DMSO gelösten Probe von verzweigten **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** und b) MALDI-TOF-MS des entsprechenden Monomeren (LM: DMSO)

Zunächst fällt die enorme Zahl an Signalen auf, die im MALDI-TOF-MS der verzweigten Substanz (Abb. 7.1a) auftreten. Dies deutet auf sehr komplexe Strukturen und Vorgänge bei der Oligomerenbildung hin. Das Signal mit dem höchsten Molekulargewicht ( $m/z = 1277$ ) lässt sich einem Trimer zuordnen, bei dem die Molmasse jeder Einheit ca. 419 g/mol beträgt. Zum Vergleich ist in Abb. 7.2 das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Oligomeren illustriert:

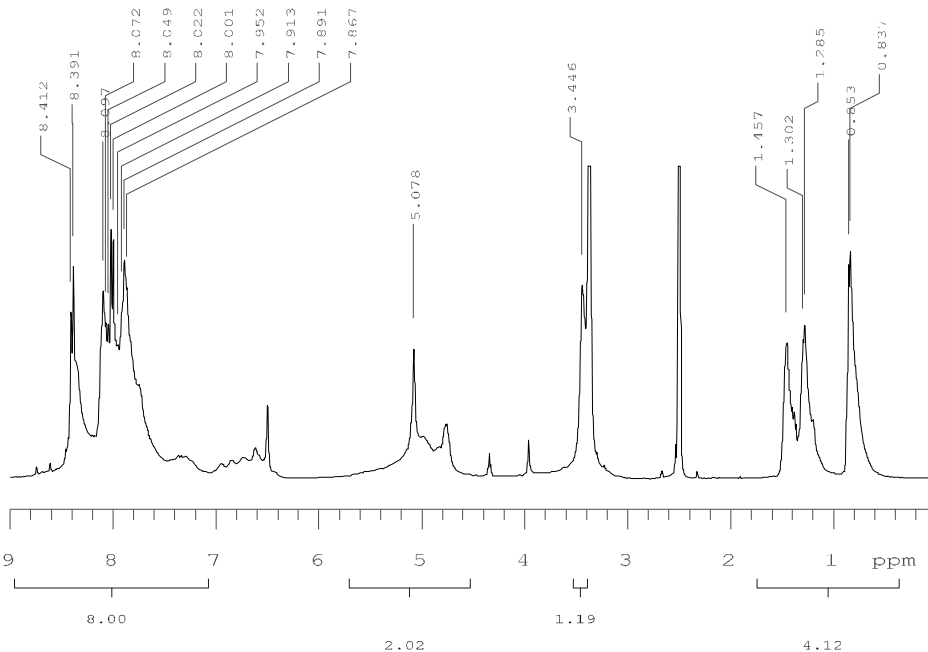


Abb. 7.2:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von verzweigtem **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** in  $\text{DMSO-d}_6$

In Abb. 7.2 ist deutlich sichtbar, daß die Intensität der  $^1\text{H}$ -Resonanzintegrale der aliphatischen Butyl- (0,84 , 1,29 , 1,46 und 3,44 ppm) und Methylengruppen (4,78 und 5,08 ppm) im Vergleich zu den aromatischen  $^1\text{H}$ -Resonanzen (7,87 bis 8,41 ppm) deutlich abgenommen haben. Waren bei dem Monomeren **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** pro Melaminfarbstoff 2 Butylgruppen fixiert (Verhältnis der  $^1\text{H}$ -Integrale Aromat : Butyl = 8 : 18; siehe Abb. 6.31) so sind dies jetzt nur noch 30 % davon (Verhältnis der  $^1\text{H}$ -Integrale Aromat : Butyl = 8 : 5,3) oder ca. 0,6 Butylgruppen pro Melaminfarbstoff. Das Butanol hat sich infolge des thermischen Einflusses also überwiegend abgespalten. Ähnliches gilt für die Hydroxymethylgruppen (Monomer. 4,01 Einheiten, jetzt 2,02 Einheiten). Hier ist die Intensitätsabnahme nur deshalb geringer als bei den Butylgruppen, da aufgrund von Etherbrücken die Zahl der Methylengruppen nicht verringert wird. Bei Methylenbrücken werden von 2 Methylolgruppen je eine abgespalten, d.h. es sind danach nur noch die Hälfte aller Methylolgruppen des Monomeren vorhanden. Exakt der gefundene Wert. Daher kann davon ausgegangen werden, daß nahezu keine Etherbrückenbindungen zwischen den Melaminfarbstoffen ausgebaut wurden, da ansonsten wesentlich größere Resonanzintensitäten im Bereich um 5 ppm zu finden sein müßten. Da ähnliche Resultate mit den anderen Proben erzielt wurden, kann das MALDI-TOF-MS als Beweis betrachtet werden, daß keine höhermolekularen Einheiten der Melaminfarbstoff-Kondensate löslich sind. Höhere Molekulargewichte der bei größeren Temperaturen vernetzten, aber unlöslichen, Strukturen sind wahrscheinlich, können aber mit dieser Methode nicht untersucht und damit auch nicht belegt werden.

### 7.2.2. Charakterisierung der Netzwerkstrukturen

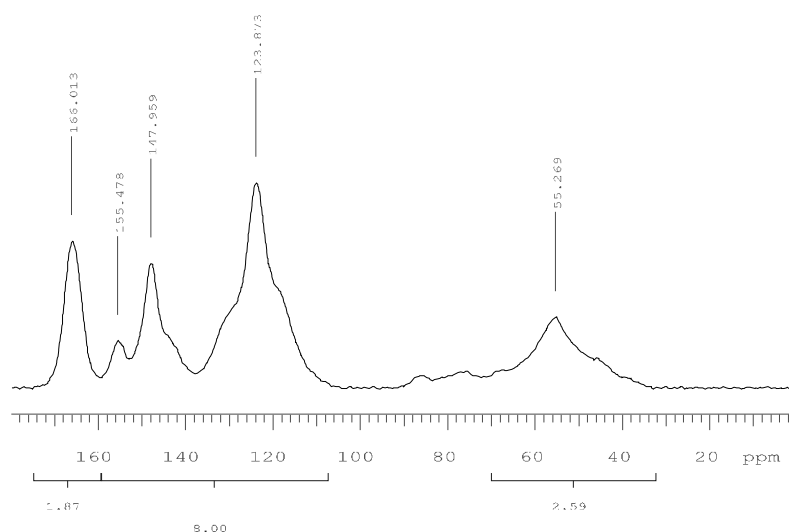
Nachdem gezeigt werden konnte, daß die löslichen Melaminfarbstoff-Oligomere sich aus relativ wenigen Repetiereinheiten zusammensetzen, soll mit Hilfe verschiedener spektroskopischer und thermischer Analytikmethoden versucht werden, Aussagen über strukturelle Zusammensetzung und Eigenschaften der Netzwerke zu erhalten.

#### 7.2.2.1. $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR

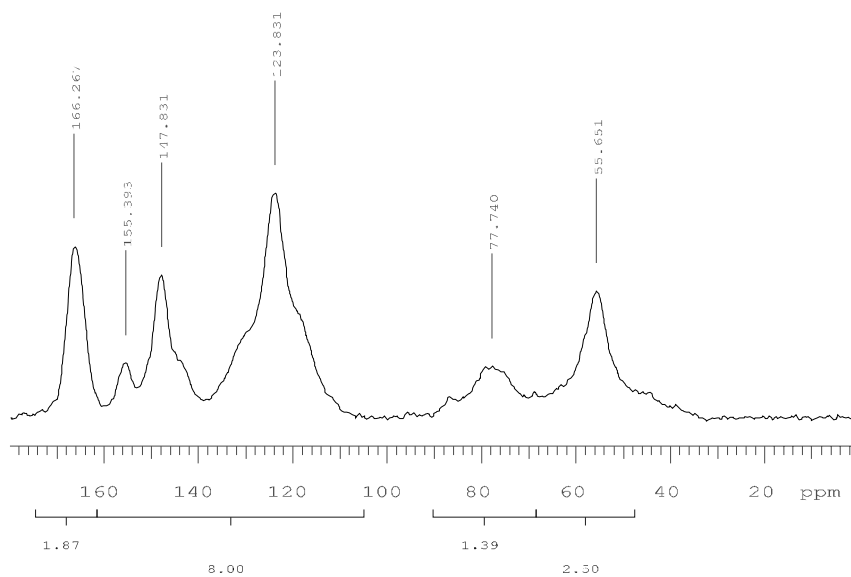
Eine spektroskopische Methode zur Festkörperanalytik stellt das  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR dar. Hierbei werden bei Proben mit Kohlenstoffatomen die Verschiebung der chemischen Resonanzen der  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotope im festen Zustand ermittelt. Die im Festkörper vorliegende anisotrope Verteilung der Verschiebungstensoren wird dabei durch Rotation der Probe um das Magnetfeld  $B_0$  mit einer Frequenz von mehreren kHz um den sogenannten „magischen Winkel“ (MAS: Magic angle spinning) von  $54,73^\circ$  ausgemittelt.

Hierdurch wird eine isotrope Verteilung der Resonanzen erzielt. Als problematisch erweist sich jedoch die meist sehr große Halbwertsbreite der Resonanzen, die im Spektrum zu sehr breiten, sich leicht überlappenden Linien führt, was eine Auswertung erheblich erschwert<sup>89)</sup>. Für den Zweck dieser Arbeit ist diese Methode insbesondere zur Observation der Resonanzen der aliphatischen C-Atome interessant, da die Intensität derselben im Verlauf der Vernetzung stark annehmen muß. Dieser Resonanzbereich von 45 bis 85 ppm läßt sich während der Vernetzung gut verfolgen, wie die  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>** in Abb. 7.3a) vollvernetzten (Probe 90 Minuten bei 180 °C behandelt), b) teilvernetzten (60 Minuten, 150 °C) und c) im Monomerenzustand erkennen lassen. Legt man die aromatischen C-Atome im Verschiebungsbereich von 100 bis 160 ppm als Referenz zugrunde und geht davon aus, daß diese keiner erkennbaren Veränderung im Verlauf des Vernetzungsprozesses unterliegen, so erkennt man vom Monomer über das teilvernetzte zum vollvernetzten Harz hin eine erhebliche Abnahme der Resonanzintensitäten im Bereich von 65-85 ppm. Dies läßt sich auf die Abnahme der Methoxymethylgruppen zurückführen. Die Methylolgruppen bilden bei der Kondensation bevorzugt Methyletherbrücken aus, deren chemischer Verschiebungsbereich zwischen 47 und 52 ppm zu finden ist, wodurch die Resonanzintensität dort infolge der Methanolabspaltung nicht abnimmt, sondern praktisch konstant bleibt. Besonders interessant ist, daß selbst nach 60minütigem Erhitzen bei 160 °C immer noch sehr viele Resonanzen im Bereich von 65 bis 85 ppm, den Verschiebungsbereich der Etherbrücken im Netzwerk sowie der Methylengruppen der Methoxyether, erkennbar sind. Ein Beweis, daß der vollständige Vernetzungsprozeß sehr langwierig ist.

a)



b)



c)

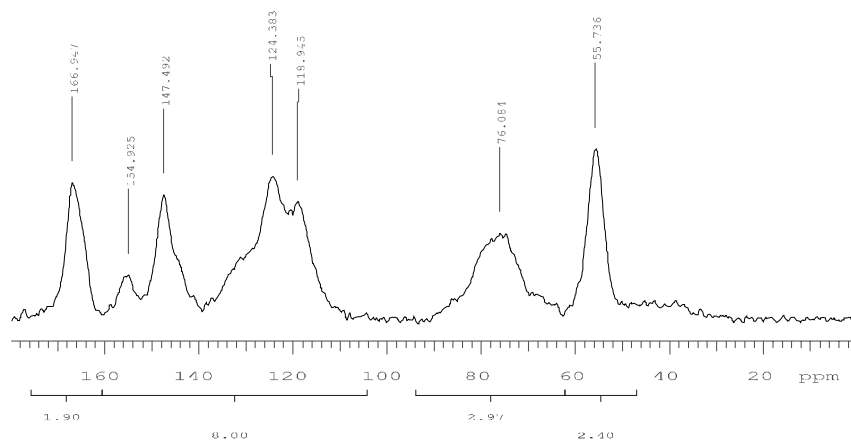


Abb. 7.3:  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren ( $\nu = 8 \text{ kHz}$ ) von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>** im a) vollvernetzten Zustand (Probe 90 Minuten bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  behandelt), b) teilvernetzten Zustand (60 Minuten,  $150^\circ\text{C}$ ) und c) als reine Monomere

Die  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie stellt somit ein nützliches Werkzeug zur Kondensationsbeobachtung der Melaminfarbstoff-Monomere dar. Es lassen sich jedoch keine quantitativen Schlußfolgerungen bezüglich der Netzwerkdicke in den jeweiligen Kondensationsprodukten ziehen. Generell sind die Resonanzintensitäten in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgrund der unterschiedlichen Relaxationszeiten der quartären, tertiären, sekundären und primären Kohlenstoffatome nicht quantifizierbar.

#### 7.2.2.2. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Eine weitere spektroskopische Methode zur Charakterisierung der Harze stellt die FTIR dar. Hierzu wird entweder ein Film des Kondensationsproduktes in den Strahlengang des Spektrometers gebracht oder der Feststoff mit KBr verrieben und zu einer Tablette gepreßt.



Die Spektren wurden mit einem Nicolet 800 FTIR Spektrometer in Transmission aufgenommen. Abb. 7.4 zeigt das FTIR-Spektrum eines Filmes des **TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>**-Polymers, der bei 160 °C 30 Minuten getempert wurde und das FTIR-Spektrum des ungetemperten Monomerfilmes.

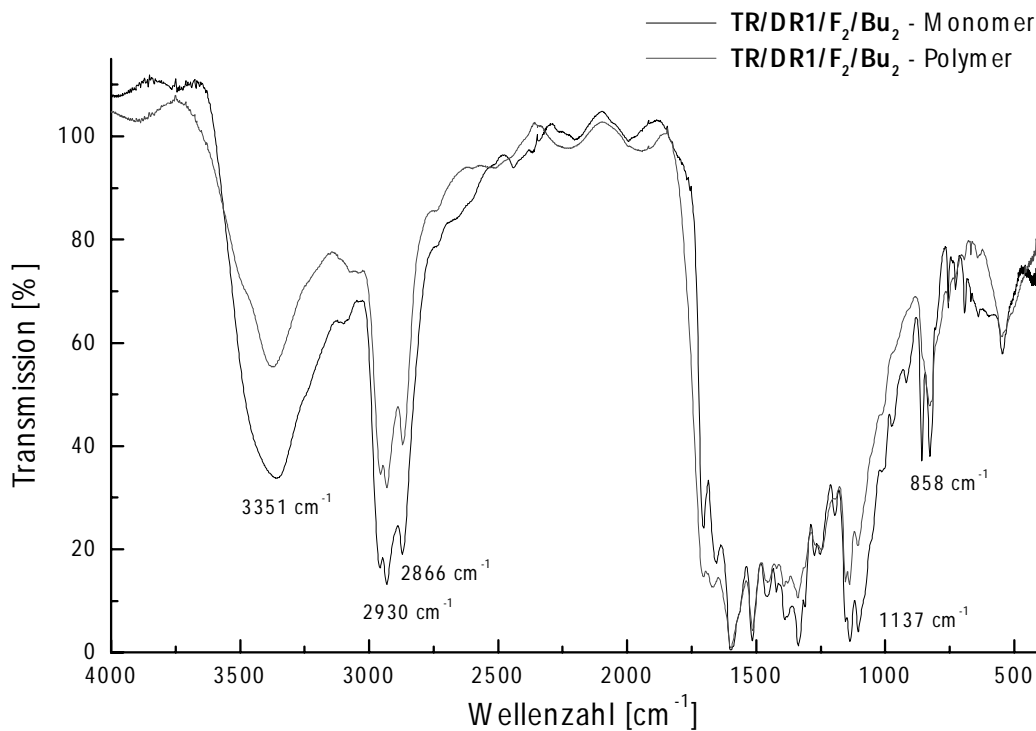


Abb. 7.4: FTIR von **TR/DR1/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** als Harz (160°C; 30 min) und als Monomer

Deutliche Intensitätsabnahmen lassen die Transmissionsbanden bei 3351, 2930, 2866, 1137 und 858 cm<sup>-1</sup> erkennen.

Diese Banden korrelieren mit folgenden Gruppen und Prozessen ( →):

3351 cm<sup>-1</sup>:  $\nu$  (N-H) → Abnahme aufgrund der Methylenbrückenbildung

2930 cm<sup>-1</sup>:  $\nu$  (CH<sub>2</sub>) → Abnahme aufgrund der Butylabspaltung

2866 cm<sup>-1</sup>:  $\nu$  (CH<sub>3</sub>) → Abnahme aufgrund der Butylabspaltung und der Methylenbrückenbildung

1137 cm<sup>-1</sup>:  $\nu$  (C-O-C) → Abnahme aufgrund der Etherbrückenspaltung

858 cm<sup>-1</sup>:  $\delta$  (-C=N-) → Abnahme aufgrund der veränderten Melaminringsubstitution

Anders als in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, sind in der FTIR-Spektroskopie grundsätzlich Quantifizierungen der Spektren möglich, da gemäß dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz die integrale Intensität einer Schwingungsbande proportional zur Konzentration der betreffenden Gruppe in der Probe ist.

Andererseits erfordert die exakte Durchführung einer solchen Quantifizierung eine zu große Menge an experimentellen Daten, Eichungen und spektroskopischen Fachkenntnissen, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind. Zudem läßt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht auf die Molekülgröße und die räumliche Verknüpfung der einzelnen Bausteine schließen<sup>90)</sup>.

### 7.2.2.3. Themische Analysemethoden: DSC und TGA

Bezüglich der Untersuchung der Eigenschaften der Harze in Abhängigkeit von der Temperatur sind die DSC und die TGA die Methoden der Wahl. Beide Untersuchungen wurden simultan durchgeführt. Die untersuchten Proben waren zuvor stets auf 250 °C erhitzt worden, um eine vollständige Vernetzung zu gewährleisten.

Die Heizrate betrug dabei 10 K/min. Alle Untersuchungen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Analoge Messungen unter Sauerstoff ergaben keine erkennbaren Abweichungen, was darauf schließen läßt, daß die Melaminfarbstoff-Harze nicht oxidationsempfindlich sind. In Abb.7.5 ist die DSC/TGA-Kurve für das Kondensationsprodukt von **TR/DB/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** dargestellt. Die Kurven lassen folgendes erkennen:

Einen exothermen Peak der DSC-Kurve (182,32 kJ/mol) bei 354 °C, begleitet von einem starken Gewichtsverlust (TGA-Kurve), zurückzuführen auf dem Sublimations- und Zersetzungspunkt des Triazinringes.

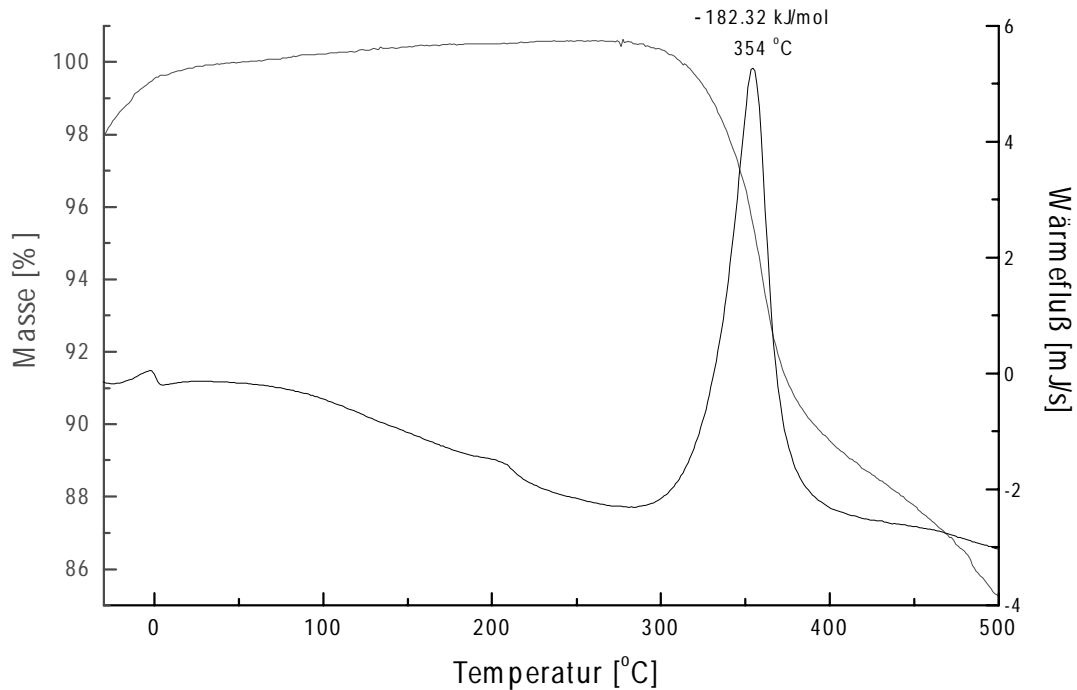


Abb. 7.5: DSC/TGA-Kurven von vernetztem **TR/DB/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** unter Stickstoff; Heizrate 10 K/min

Die DSC/TGA-Kurven aller Harze, die unter vergleichbaren Aufheizgeschwindigkeiten aufgenommen wurden, sind identisch. Größere Aufheizgeschwindigkeiten ergaben höhere (20 K/min: 368 °C), kleinere geringere (3 K/min: 331 °C) Zersetzungstemperaturen. Aus der DSC/TG-Analyse lassen sich somit folgende wichtigen Informationen entnehmen:

Analog zu den Melaminharzen läßt sich festhalten, daß die Melaminfarbstoff-Harze **thermisch bis weit über 300°C stabil** und **nicht oxidationsempfindlich** sind.

### 7.3. Morphologie der Polymere

Zur Aufklärung der Morphologie der verzweigten und vernetzten Polymere wurden Untersuchungen mit der Röntgenweitwinkelstreuung, der Rasterkraft-Mikroskopie und der Raster-Elektronenmikroskopie durchgeführt.

#### 7.3.1. Röntgenweitwinkelstreuung

Die Röntgenbeugung wurde an den Substanzen durchgeführt, die zuvor bei 170 °C 30 Minuten erhitzt worden waren. Die Proben wurden mittels Planfilmkamera in Transmission

untersucht. Es wurde Ni-gefilterte Cu-Strahlung (40 kV, 35 mA; Wellenlänge  $\lambda = 0,154$  nm) verwendet. Der Probe-Film-Abstand betrug 60 mm, die Belichtungszeit 2 Stunden. Die dabei erhaltenen Beugungsdiagramme wie das von vernetzten **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>** (Abb. 7.6) zeigen keinerlei Interferenzen, wie sie von kristallinen oder teilkristallinen Makromolekülen bekannt sind. Das komplette Fehlen von Fernordnungsbereichen im Polymer belegt eine völlig Amorphizität der Harze<sup>91)</sup>.

Bezüglich der Morphologie unterscheiden sich somit die synthetisierten Melaminfarbstoff-Harze in keiner Weise von den unmodifizierten Melaminharzen.

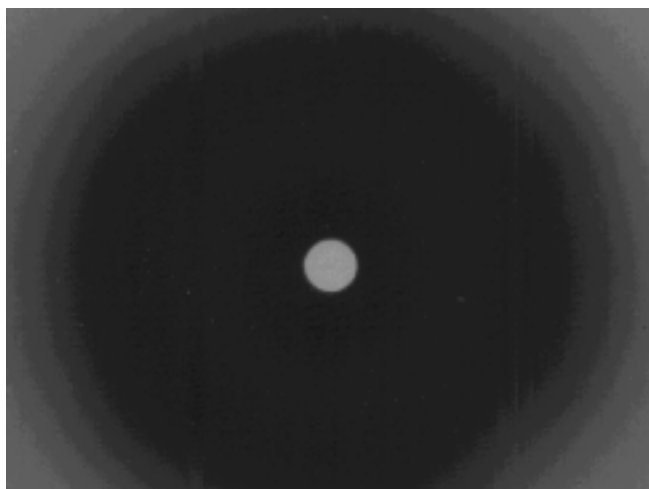


Abb. 7.6: Röntgenweitwinkelstreuungsdiagramm von **TR/DO3/F<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>**

### 7.3.2. Raster-Kraftmikroskopie (AFM: Atomic force microscopy)

Zur Durchführung der Raster-Kraftmikroskopie und der Raster-Elektronenmikroskopie wurden von  $10^{-3}$  molaren Lösungen der Melaminfarbstoff-Verbindungen in Ethanol mit dem Spin-Coating-Verfahren (siehe Kap. 8.1) dünne Schichten von einigen hundert nm auf ein Silikatglas aufgeschleudert. Von diesen Monomerschichten wurden zunächst AFM-Aufnahmen gemacht. Diese zeigen kristallartige Oberflächenstrukturen der Monomerschicht. Dann wurden die Schichten je 30 Minuten bei 120 °C und bei 170 °C erhitzt, wobei jeweils nach Abkühlen auf Raumtemperatur AFM-Aufnahmen genommen wurden. Die nach einer 30minütigen Temperung bei 130 °C aufgenommenen AFM-Bilder des verzweigten Polymers zeigen eine noch leicht dünenartige Oberflächenstruktur, ein Indiz, daß der Film noch nicht vollständig homogen und amorph ist (Abb. 7.7)<sup>92) 93)</sup>. Bei der vernetzten Polymerschicht (170 °C) sind praktisch keinerlei Kontraste mehr erkennbar.

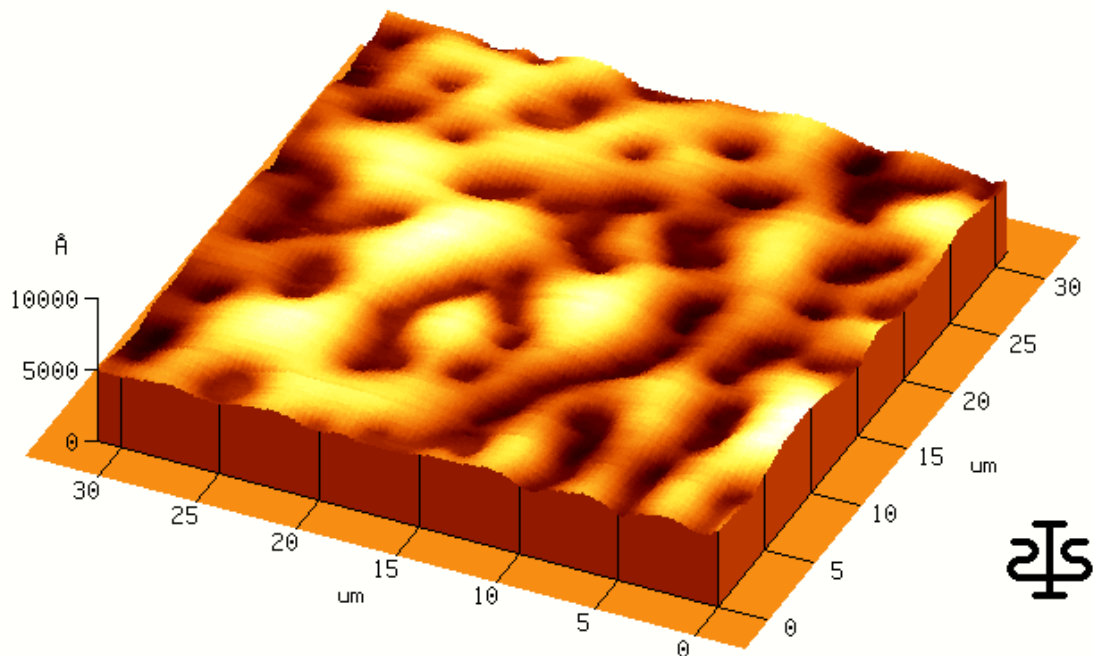


Abb. 7.7: AFM-Aufnahme einer Spin-Coating-Schicht von **TR/DO3F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** auf Silikatglas nach 30minütigem Erhitzen bei 130 °C

### 7.3.3. Raster-Elektronenmikroskopie

Analog zu den AFM-Aufnahmen wurden auch mit der Raster-Elektronenmikroskopie die aufgeschleuderten Schichten auf Silikatglas analysiert. Zur Kontrastierung der dünnen Film wurden die Rückseiten der Silikatglasscheiben mit Gold besputtert. Die Aufnahmen brachten analoge Ergebnisse wie die Röntgenbeugung und die AFM-Methode. Die vernetzten Polymerschichten sind komplett amorph und weisen keine Anzeigen von Bereichen höherer Ordnung wie Kristall- oder Faserstrukturen auf<sup>94)</sup>. Die schmalen Striche sind auf mechanische Deformationen zurückzuführen (Abb. 7.8).

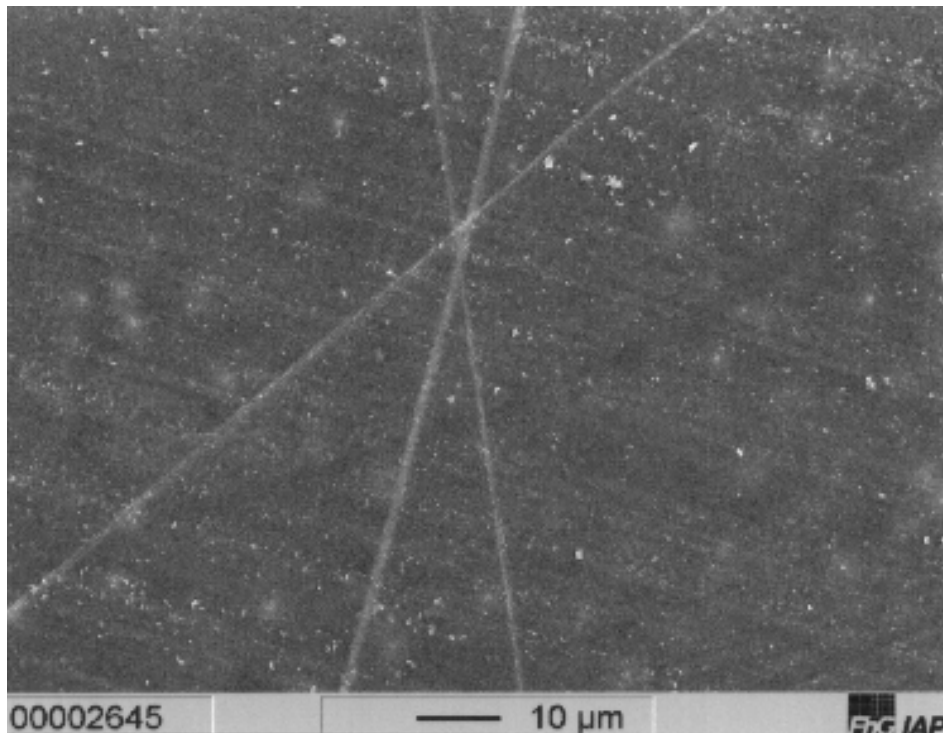


Abb. 7.8: REM-Aufnahmen eines Melaminfarbstoff-Harzfilmes ( $d = 346 \text{ nm}$ ) von **TR/DB/F<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>** auf mit Gold besputtertem Silikatglas

Zusammenfassend läßt sich über die Morphologie der vernetzten Melaminfarbstoff-Harze somit resümieren, daß diese **eine vollständig amorphe Struktur** aufweisen und sich diesbezüglich nicht von den reinen Melaminharzen unterscheiden.