

---

## 12. Zusammenfassung

Finden Melaminharze bislang zentral aufgrund ihrer Werkstoffeigenschaften in Form von Strukturpolymeren breite Anwendung, so blieb die Erforschung ihrer Verwendbarkeit als Funktionspolymere durch zielgerichtete Modifizierung mit Stoffen, die auf molekularer Ebene spezielle physikalische Eigenschaften aufweisen, noch weitgehend aus.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand daher in der Kombination von Melamin-Aldehyd-Vorkondensaten mit Chromophoren, um daraus geeignete Funktionspolymere für verschiedenen optische Anwendungen bereitzustellen.

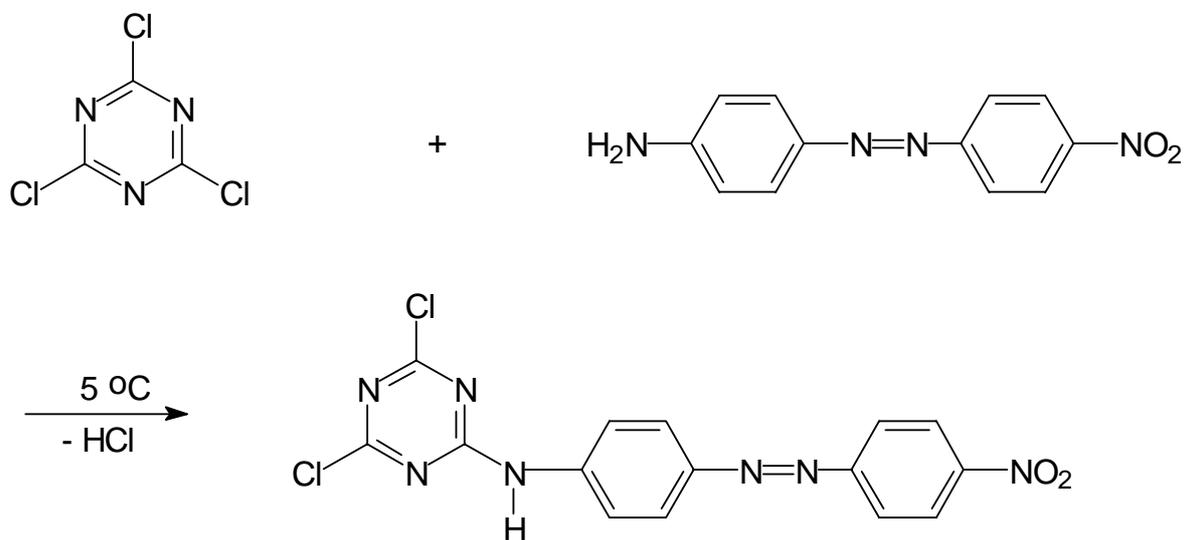
Auf der ersten Stufe (Kap. 5) konnte gezeigt werden, daß der bislang in der Forschung ausschließlich praktizierte Weg, die unmittelbare Einbindung der Chromophore in das Melaminharz-Vorkondensat, wenig befriedigende Ergebnisse liefert. Die hohe Reaktivität der Methylolgruppen begünstigt eindeutig die intermolekulare Kondensation der Methylolgruppen vor der Anbindung der Chromophore. Zwar gelang in dieser Arbeit erstmals die kovalente Anbindung eines Azofarbstoffes an ein unverethertes Melaminharz-Vorkondensat, doch insbesondere die damit verbundene Beschränkung auf Chromophore mit reaktiven aliphatischen Aminogruppen, setzt dem Einsatz dieser Synthese enge Grenzen.

Ausgehend von diesem Resultat wurde auf ein neuer mehrstufiger Syntheseweg erarbeitet und in die Praxis umgesetzt (Kap. 6). Der Kerngedanke bestand darin, zunächst den Farbstoff an den Triazinring des Melamins zu kondensieren, um erst dann diese Triazinfarbstoffe zu vernetzbaren Melaminfarbstoff-Aldehyd-Vorkondensaten umzusetzen.

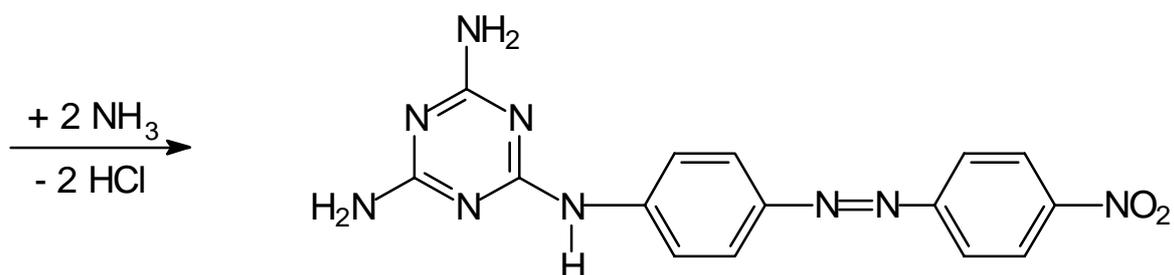
Als geeignete Basis zur Realisierung dieser Syntheseerategie erwies sich das 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, das Cyanurchlorid. An diesem wurden im 1. Schritt die Azofarbstoffe ankondensiert. Bei diesen Triazinfarbstoffen wurden im 2. Schritt die restlichen Chloratome gegen Ammoniak, bzw. als Alternative auch gegen primäre Amine, ausgetauscht. Damit entstand ein Melaminfarbstoff mit zur Addition von Aldehyden befähigten basischen Aminogruppen am Triazin. Die Aldehydaddition stellte den 3. Schritt der Synthese dar. Wie auch bei den unmodifizierten Melaminvorkondensaten erwies sich hierbei Formaldehyd als der Aldehyd der Wahl. Mit der erfolgreichen Aldehydaddition bewies das Synthesekonzept bereits seine komplette Tragfähigkeit. Die schlechten Löslichkeiten, mangelhaften Filmbildungseigenschaften und hohen Kondensationstendenzen dieser Melaminfarbstoffmethylole wurden durch die Veretherung mit niedermolekularen Alkoholen, speziell Methanol und Butanol, in einem 4. Syntheseschritt weitgehend umgangen. Der komplette vierstufige Syntheseweg ist am Beispiel von 4-Amino-4'-nitroazobenzol (Disperse Orange 3; **DO3**) als Farbstoffkomponente, Ammoniak als Aminokomponente, Formaldehyd

als Aldehydkomponente und Butanol als Alkoholkomponente im Überblick dargestellt (Abb.12.1):

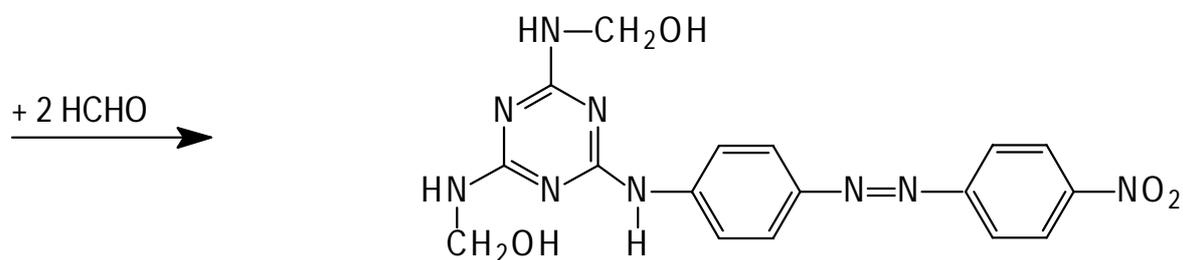
1)



2)



3)



4)

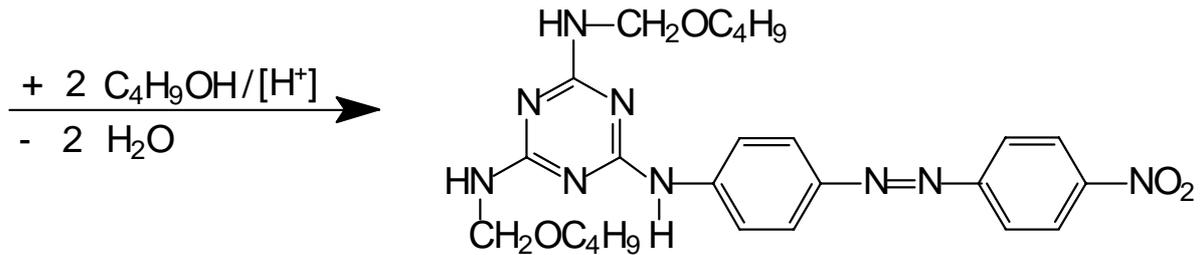


Abb.12.1: Syntheseweg zu polykondensierbaren veretherten Melaminfarbstoffmethylolen  
 Unter thermischem oder saurem Einfluß erwies sich die Umsetzung dieser Systeme zu unlöslichen Polymersystemen unproblematisch. Damit ist die Zielstellung dieser Arbeit, die kovalente Verbindung von Chromophoren mit Melaminharz-Vorkondensaten, im vollen Umfang gelöst.

Bei den vernetzbaren Systemen handelt es sich durchweg nicht um ein Gemisch von Oligomeren wie aufgrund der Erfahrungen mit unmodifizierten kommerziellen Melaminharz-Vorkondensaten zu erwarten war, sondern um Monomere. Neben der dadurch realisierten weitgehenden Einheitlichkeit der Systeme erleichtert dies den Einsatz für die Anwendungen.

Anhand von online-IR-Spektren konnten die bei der Reaktion jeweils relevanten, sich charakteristisch verändernden Schwingungsbanden ermittelt werden. Damit war die Grundlage geschaffen für die Ermittlung des Einflusses verschiedener Parameter auf Ablauf und Geschwindigkeit der verschiedenen Reaktionen, der aus den Absorptionsintensitätsänderungen der relevanten IR-Banden ermittelt und teilweise quantifiziert werden konnte. Unter anderem ließen sich mit dieser Methode die einsetzende Kondensation der Monomere visualisieren, und unter Nutzung dieser Information auch verhindern, sowie die Bedingungen feststellen, unter denen die Methylolgruppen vollständig mit der Alkoholkomponente verethert werden können, ohne dabei intermolekulare Kondensationsreaktionen zu begünstigen (Kap. 8).

Die mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie belegten uneinheitlichen Aldehyd-Additionsgrade an den Melaminfarbstoffen, die von 1 bis 4 variieren, stehen ebenso wie die nur qualitative Charakterisierbarkeit der Polymerstrukturen infolge ihrer Unlöslichkeit im Einklang mit den Beobachtungen bei den unmodifizierten Melaminharzen. Vielmehr belegen diese Ergebnisse, wie sehr sich die Melaminfarbstoff-Harze und die reinen Melaminharze in ihrem materiellen Eigenschaftsprofil ähneln.

Diese Übereinstimmungen werden durch thermogravimetrische Untersuchungen bestätigt. Diese ergaben, daß sich das Melaminfarbstoffsystem erst weit oberhalb von 300 °C zersetzt, dem Zersetzungspunkt der Melaminharze. Damit liegt die Stabilität dieser Systeme weitaus höher als bei den Ausgangsfarbstoffen, deren thermischer Abbau meist schon wenig oberhalb von 200 °C einsetzt. Für die intendierten Anwendungen ist dies eine sehr vorteilhafte Eigenschaft. Die thermische Vernetzung der Schichten zu den

---

Melaminfarbstoff-Harzen führt zu komplett amorphen Systemen, der Tatsache Rechnung tragend, daß Netzwerkstrukturen Fernordnungen nicht erwarten lassen (Kap. 7).

Die Präparation von dünnen organischen Filmen im nm- und  $\mu\text{m}$ -Bereich mittels der Langmuir-Blodgett-Technik auf Wasser sowie mittels Spin-Coating und Solution-Casting auf mit ITO beschichteten Glassubstraten zeigte, daß die Substanzen zum einen gut filmbildend sind und zum anderen homogene Schichten mit sehr guter optischer Transparenz liefern (Kap.9).

Es konnte nachgewiesen werden, daß sich die Farbstoffdipole der Monomere im elektrischen Feld einer Korona-Entladung in eine Vorzugsrichtung bringen lassen, und sich dabei gleichzeitig auf thermischem Wege in ein Polymersystem überführen lassen, dessen Netzwerkcharakter die Stabilität der orientierten Dipole begünstigt. Ihre prinzipielle Eignung als Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften liegt damit außer Zweifel. Die mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie ermittelten Orientierungsgrade der Dipole sowie die Messung der dabei aufgebrachten Spannung aufgrund des induzierten elektrischen Feldes lagen mit Werten von 0,2 bis 0,25 bezüglich der Orientierungsgrade bzw. mit Spannungen von wenig unterhalb 20 V erstaunlich hoch. Die Stärke dieser Effekte ist noch bemerkenswerter, wenn man sich auch hier die enorme Farbstoffkonzentration des Systems bzw. die geringen Schichtdicken von nur einigen hundert nm vor Augen hält.

Die Langzeitstabilität dieser Effekte nahm nicht, wie bei gepolten Polymerfilmen üblich, kontinuierlich ab, sondern wurde aufgrund von Nachorientierungs- und Nachvernetzungsprozessen sogar noch größer. UV-induzierte Zersetzungsprozesse können dabei ausgeschlossen werden, da ungepolte Schichten keinerlei Abnahme in ihrem UV/Vis-Absorptionsverhalten zeigten.

Hinsichtlich der Eignung für die holographische Datenspeicherung konnte nachgewiesen werden, daß die Azogruppen durch lichtinduzierte Isomerisierung selektiv in die E- bzw. Z-Konformation überführbar sind. Auch dabei gilt: Die Isomerisierungs- oder Schaltzeiten und die Stärke der hierdurch aufgebauten Oberflächenspannungen sind mit Zeiten im Bereich von einigen zehn Sekunden bzw. mit Oberflächenspannungen von bis zu 100 mV erstaunlich gut.

Durch Modifikation der Triazinfarbstoffe mit Thiolen konnten Systeme erhalten werden, die selbstorganisierende Monoschichten auf Gold-Substraten bilden. Diese reagieren ebenfalls selektiv auf Bestrahlung mit Licht geeigneter Frequenzen. Hier stehen besonders die extrem schnellen Isomerisierungszeiten von nur wenigen Sekunden hervor, die eine sehr gute Empfehlung in Hinblick auf die Mikrosensorik darstellen (Kap. 9). In diesen Modifikationen zeigte sich vor allem das chemische Synthesepotential und die Fülle von Möglichkeiten, die in den Triazinfarbstoff-Systemen steckt.

---

Durch Variation der einzelnen Komponenten können zweckorientiert Stoffe mit den unterschiedlichsten funktionellen Eigenschaften maßgeschneidert hergestellt werden. Das in dieser Arbeit entwickelte und umgesetzte Synthesekonzept kann dabei mit vollem Recht als modulares System aufgefaßt werden.

Das hier entwickelte Konzept, Triazinfarbstoffe in modifizierte Melaminharze für optische Anwendungen zu überführen, hat sich somit bewährt. Die synthetisierten Harze zeigen nahezu das gesamte Anforderungsprofil, welches an Kunststoffe für den Einsatz in der Optik und Elektrooptik gestellt wird:

Eine enorm hohe Chromophorenkonzentration, große mechanische, thermische und chemische Stabilität, sehr gute optische Transparenz sowie die Fähigkeit zur Induktion genügend hoher optischer Effekte.