

Gutachter: 1. Prof. Dr. G. Koßmehl
2. Dr. habil. G. Rafler

Melaminfarbstoff-Harze und Triazinfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

der Fakultät Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Joachim Mahler
geboren in Bad Kissingen

Berlin 1998

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1995 bis Juli 1998 am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (FhG-IAP) in der Arbeitsgruppe „Synthetische Polymere“ unter Leitung von Dr. habil. G. Rafler angefertigt. Die wissenschaftliche Betreuung wurde von Dr. habil. G. Rafler und von Prof. Dr. G. Koßmehl, Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, übernommen.

Die Anfertigung dieser Forschungsarbeit wurde von verschiedenen Personen unterstützt. Ohne deren Mithilfe wäre die Arbeit nicht in der vorliegenden Form zustande gekommen.

Ganz besonderem Dank gilt meinem Abteilungsleiter Dr. habil. G. Rafler, der durch die Überlassung des äußerst interessanten Themas und durch seine wissenschaftliche Unterstützung diese Arbeit initiiert und protegiert hat. Besonders dankbar bin ich dabei dafür, daß mir bei den beschrittenen Wegen stets freie Hand gelassen wurde. Weiterhin konnte ich auch auf seine psychische Unterstützung in „Rezessionsphasen“ immer vertrauen.

Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl danke ich für die Bereitschaft zur Mitbetreuung der Arbeit, insbesondere in Hinblick auf seine Einwilligung, mein Promotionsverfahren an der Freien Universität Berlin durchzuführen.

Neben den vielen an dieser Stelle namentlich unerwähnten Mithelfern am IAP möchte ich einige Personen hervorheben, die durch ihren Einsatz diese Arbeit mehr unterstützt haben, als von Ihnen im Rahmen ihrer eigenen Aufgaben erwartet werden konnte.

Am IAP wären dies in erster Linie Herr Dr. A. Ebert, der durch seine zahlreichen NMR-Messungen sowie das Interesse an der Diskussion der Spektren immer hilfsbereit war und Herr Dr. A. Wedel, der durch seine tatkräftige Unterstützung bei den Messungen der nichtlinearen optischen Effekte 2. Ordnung mithalf und wichtige Anregungen lieferte.

An der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) gilt mein spezieller Dank Dr. S. Weidner, der durch die Aufnahme der MALDI-TOF-MS-Spektren wesentliches zur Strukturanalytik beitrug.

Am Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik (IDM) der Universität Potsdam bin ich Herrn B. Stiller zu größtem Dank verpflichtet, da er die Präparation der selbstorganisierenden Monoschichten anregte und durch seine Messungen der E/Z-Schaltungen das Feld für die optischen Applikationen der synthetisierten Verbindungen stark erweitert hat.

Nicht zuletzt bin ich dem Graduiertenkolleg „Polymerwerkstoffe“ der TU Berlin für die Bewilligung verschiedener Sachmittel für diese Arbeit dankbar. Dem Leiter des Graduiertenkollegs, Herr Prof. Dr. G. Hinrichsen, möchte ich an dieser Stelle für sein großes Engagement für die Mitglieder des Kollegs ganz besonders lobend hervorheben.

Abstract

Mahler, Joachim

„Melaminfarbstoff-Harze und Triazinfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen“

Die kovalente Verknüpfung von [4-Nitrophenyl][4-(N-piperazino)phenyl]diazen an ein unverethertes Melaminharz-Vorkondensat wurde durchgeführt.

Es wurde eine vierstufige Synthese zur zielgerichteten Verknüpfung von Chromophoren mit Melaminharzen entwickelt und durchgeführt.

In der 1. Stufe wurden Azofarbstoffe an das 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin gebunden. Diese Triazinfarbstoffe wurden im 2. Schritt mit Ammoniak bzw. primären Aminen zu Melaminfarbstoffen umgesetzt. Durch die Addition von Aldehyden an die Aminogruppen wurden in der 3. Stufe Melaminfarbstoff-Vorkondensate erhalten, die durch Veretherung mit Methanol oder Butanol im 4. Schritt stabil und löslich gemacht wurden. Bei thermischer Behandlung ($T \gg 100 \text{ }^\circ\text{C}$) ergaben diese Systeme unlösliche, mechanisch und thermisch stabile Melaminfarbstoff-Harze mit Zersetzungstemperaturen, die deutlich über $300 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen.

Die massenspektrometrische Ermittlung der Molekulargewichte der Vorkondensate ergab, daß es sich dabei ausschließlich um Monomere handelt und nicht um ein Gemisch von Oligomeren, wie bei den bekannten Melaminharz-Präpolymeren.

Durch die thermische Vernetzung der Melaminfarbstoff-Monomere wurden Harze erhalten, die homogene amorphe Filme bilden und eine sehr hohe optische Transparenz aufweisen.

Mit online-IR-Spektroskopie wurden die Reaktionsbedingungen der einzelnen Synthesestufen optimiert, die bei der Umsetzung sich charakteristisch ändernden IR-Schwingungsbanden ermittelt und Zeit-Umsatz-Verläufe erstellt.

Hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die nichtlineare Optik 2. Ordnung wurde die Orientierbarkeit der Dipole im elektrischen Feld einer Korona-Entladung getestet. Das Besondere dieser Methode besteht darin, daß simultan zur Polung eine thermische Vernetzung der Monomere durchgeführt wird, dies bedeutet, daß organische Moleküle orientiert und dabei gleichzeitig zu einem Polymer umgesetzt werden. Kontinuierliche Messungen der UV/Vis-Absorptionen der gepolten Schichten zeigten, daß mit der Korona-Polung eine Absorptionsabnahme stattfindet, die noch Wochen nach Ende des Polungsprozesses anhält. Simultan hierzu hat sich auf den gepolten Filmen ein elektrisches Feld mit einer Stärke von 10 bis 20 Volt aufgebaut, ein Beleg dafür, daß Orientierungsprozesse eingetreten sind.

Mit einer Kelvin-Sonde wurden E/Z-Isomerisierungsprozesse an den Azogruppen durchgeführt und die Schaltzeiten sowie die dabei induzierten Oberflächenspannungen gemessen. Diese Messungen ergaben, daß die Melaminfarbstoff-Systeme sowohl als Monomere als auch als Harze E/Z-Isomerisierungen eingehen. Die Isomerisierungszeiten betragen wenige Minuten, die induzierten Oberflächenpotentiale liegen im Bereich um 100 mV.

Durch Umsetzung der Triazinfarbstoffe der 1. Synthesestufe mit Thiolen konnten Azo-triazinthiole synthetisiert werden, die selbstorganisierende Monoschichten auf Goldoberflächen bilden. Mittels der Kelvin-Sonden-Technik wurden E/Z-Isomerisierungszeiten von nur wenigen Sekunden gemessen.

Abstract

Mahler, Joachim

„Melamine-chromophore-resins and modified triazine-chromophores for optical applications“

1-(4-Nitrophenylazo)phenylpiperazine was covalently connected to a melamine resin prepolymer.

A new four-step synthetic-route for combining chromophores with melamine resins was developed and practiced.

Despite of other melamine resins, the basis molecule of this system is the 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, the cyanuric chloride. In the first step the azochromophore was bonded to the s-triazine-ring. Then the residual chlorines of this triazine-chromophore were substituted by ammonia or primary amines. In the third step an aldehyde was added, leading to melamine-chromophore precondensates. For increasing the stability and the solubility of these precondensates the reactive methylolgroups were etherificated with methyl- or butylalcohol.

The mass-spectra give evidence that the modified melamine precondensates are monomers and no mixture of different oligomers like else in melamine-aldehyde prepolymers. Though the result of these systems is a crosslinkable melamine-chromophore monomer which is converted in a resin by heating or under acid conditions. It is remarkable that these polymers show an excellent thermal stability with a decomposition temperature far beyond 300 °C, a great advantage for using them as optical materials.

Resins, which build homogenous amorphous and highly transparent films, were achieved by thermal treating of the melamine-chromophore-resins.

The reaction steps were monitored by online-IR-spectroscopy, which has enabled to find and optimize the reaction conditions of the syntheses steps. Furthermore the characteristic changing IR-bands and time-reaction-profiles were extracted.

Concerning their usability in second order nonlinear optics the alignment of the dipoles was investigated by applying a corona discharge. Simultaneously to the poling process, the monomers were polycondensated by thermal heating. The continuously measured UV/Vis-absorptions of the poled polymer films have demonstrated that the absorption of the film have fallen within the first weeks after poling. An electric potential from 10 till 20 V could be measured during this period, indicating orientation processes of the poled films.

The E/Z-switching behaviour of the azo-groups were investigated by Kelvin-Probe. The results have demonstrated that the new monomers and polymers are potential candidates for optical switching processes.

The fixing of thioles on the triazine-chromophores of the first reaction step has been made successfully. E/Z-switchings of self-assembled monolayers of the azo-triazine-thioles on gold have indicated that these monolayers need only a few seconds for an isomerization process.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Melaminharze	3
2.1. Melamin und seine Darstellung	3
2.2. Vom Melamin zum Aminoharz	4
2.2.1. Umsetzung von Melamin mit Aldehyden	4
2.2.2. Intermolekulare Kondensation der Methylolgruppen	5
2.3. Modifizierung von Melaminharzen	7
2.4. Eigenschaften der Melaminharze	8
2.5. Melaminharze und ihre Verwendung	9
3. Polymere für optische Anwendungen	10
3.1. Die nichtlineare Optik 2. Ordnung	11
3.1.1. Theorie der nichtlinearen Optik	11
3.1.2. Nichtlinear optische Effekte 2. Ordnung	12
3.1.3. Anorganische und organische Materialien für die nichtlineare Optik 2. Ordnung	14
3.1.4. Polymere für die nichtlineare Optik 2. Ordnung	15
3.2. Die holographische Datenspeicherung	17
3.2.1. Theorie der Holographie	17
3.2.2. Materialien für die holographische Datenspeicherung	19
3.3. Selbstorganisierende Monoschichten	22
4. Zielstellung	24
5. Die Umsetzung von Melaminharz-Vorkondensaten mit Chromophoren	25
5.1. Melaminharz-Chromophor-Systeme als Wirts-Gast-Polymere	25
5.2. Reaktivität der Vorkondensate	27

5.3	Umsetzung von [4-Nitrophenyl][4-(N-piperazino)phenyl]diazen mit den Vorkondensaten	28
6.	Die kovalente Verknüpfung von Chromophoren mit dem Melaminsystem	33
6.1.	Synthese von Triazinfarbstoffen auf der Basis von Cyanurchlorid	33
6.1.1.	Cyanurchlorid	33
6.1.2.	Cyanurchlorid und Farbstoffe mit aliphatischen Hydroxygruppen	35
6.1.3.	Cyanurchlorid und Phenole	41
6.1.4.	Cyanurchlorid und Farbstoffe mit reaktiven Aminogruppen	43
6.2.	Umsetzung der Triazinfarbstoffe zu Melaminfarbstoffen	44
6.2.1.	Chlortriazine und Ammoniak	44
6.2.2.	Chlortriazine und primäre Amine	46
6.2.3.	Umsetzung mit Diaminen	47
6.2.4.	Umsetzung von Aminoazobenzolen mit Triazinen	49
6.3.	Addition von Aldehyden an den Melaminfarbstoff	51
6.3.1.	Addition von Formaldehyd	52
6.3.2.	Addition von höheren Aldehyden	54
6.4.	Veretherung der reaktiven Methylolgruppen	56
6.4.1.	Veretherung mit Butanol	57
6.4.2.	Veretherung mit Methanol	63
6.5.	Zusammenfassung der Synthesergebnisse	66
7.	Die Melaminfarbstoff-Harze und ihre Charakterisierung	67
7.1.	Kondensation der Melamin-Aldehyd-Vorkondensate	67
7.2.	Charakterisierung der Melaminfarbstoff-Polymere	68
7.2.1.	Charakterisierung der löslichen Kondensationsprodukte	69
7.2.2.	Charakterisierung der Netzwerkstrukturen	72
7.2.2.1.	¹³ C-CP-MAS-NMR	72
7.2.2.2.	FTIR	74

7.2.2.3.	Thermische Analyse: DSC und TGA	
	75	
7.3.	Morphologie der Polymere	76
7.3.1.	Röntgenweitwinkelstreuung	76
7.3.2.	Rasterkraft-Mikroskopie	77
7.3.3.	Raster-Elektronenmikroskopie	
	78	
8.	Reaktionskontrolle mit online-Infrarot-Spektroskopie	80
8.1.	Das ReactIR™ - Aufbau und Funktionsweise	80
8.2.	Vernetzung von Melaminharz-Vorkondensaten im ReactIR™	
	83	
8.3.	Observation der Synthesen der Melaminfarbstoff-Monomere	87
8.3.1.	Kopplung der Farbstoffe an den Triazinring	87
8.3.2.	Umsetzung der Chlortriazinfarbstoffe mit Aminen	93
8.3.3.	Addition des Aldehyden	95
8.3.4.	Veretherung	98
8.3.5.	Umsetzung von Cyanurchlorid mit DR19	99
8.4.	Ergebnisse der Untersuchungen der Synthesen mit dem ReactIR™	
	101	
9.	Einsatz der Melaminfarbstoff-Harze für optische Anwendungen	103
9.1.	Filmbildungseigenschaften und Transparenz	
	104	
9.2.	Erzeugung einer Orientierung in den Melaminfarbstoff-Systemen	106
9.2.1.	Orientierung der Melaminfarbstoff-Systeme mittels Korona-Polung	
	106	
9.2.2.	Ergebnisse der Orientierungsversuche	
	108	
9.3.	Photoinduzierte E/Z-oder cis-trans-Isomerisierung	111
9.3.1.	Kelvin-Sonde	111

9.3.2	Ergebnisse der E/Z-Isomerisierungen	
	112	
9.4.	Monoschichten für die Mikrosensorik	
	115	
9.4.1.	Synthese von Azo-triazinthiolen	115
9.4.2	Self-Assembling der Azo-triazinthiole auf Gold und Photoisomerisierung	119
10.	Ausblick	122
11.	Experimenteller Teil	124
11.1.	Apparaturen und Meßgeräte	124
11.2.	Chemikalien	124
11.3.	Synthesevorschriften	124
12.	Zusammenfassung	149
13.	Literatur	153

Abkürzungen

Die Abkürzungen der chemischen Substanzen sind in Kap. 11.2. und 11.3. dokumentiert.

Abb.	<i>Abbildung</i>
b	<i>breit</i>
bzw.	<i>beziehungsweise</i>
d	<i>Duplett</i>
DSC	<i>Wärmeflußkolorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)</i>
DMSO	<i>Dimethylsulfoxid</i>
FT	<i>Fourier Transform</i>
Gl.	<i>Gleichung</i>
IR	<i>Infrarot</i>
ITO	<i>Indiumzinnoxid (Indiumtinnoxide)</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
Kap.	<i>Kapitel</i>
LM	<i>Lösungsmittel</i>
m	<i>Multipllett (NMR-Spektroskopie); mittel (IR-Spektroskopie)</i>
MALDI-TOF-MS	<i>Matrix asisted laser desorption ionisation time of flight mass spectrometry</i>
MS	<i>Massenspektrometrie</i>
m/z	<i>Masse/Ladung</i>
NMR	<i>Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)</i>
NLO	<i>Nicht/lineare Optik</i>
ppm	<i>parts per million (1 : 10⁶)</i>
RT	<i>Raumtemperatur</i>
s	<i>Singulett (NMR-Spektroskopie); stark (IR-Spektroskopie)</i>
SHG	<i>2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)</i>
t	<i>Triplet</i>
T _b	<i>Siedetemperatur (boiling temperature)</i>
Tab.	<i>Tabelle</i>
TGA	<i>Thermogravimetrische Analyse</i>
UV	<i>Ultraviolett</i>
Vis	<i>visible (Bereich des sichtbaren Lichts)</i>
w	<i>schwach (weak)</i>
δ	<i>chemische Verschiebung (NMR); Deformationsschwingung (IR)</i>
γ	<i>Torsionsschwingung</i>
v	<i>Valenzschwingung (v_{sy}: symmetrische v, v_{as}: asymmetrische v)</i>

Publikationen

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits patentiert, veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert:

Patente:

1. J. Mahler, G. Rafler
Vernetzte Aminoharz-Farbstoff-Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung
DP 197 37 815.3; Anmeldetag: 29.8.1997

Veröffentlichungen:

1. J. Mahler, G. Rafler
Modified melamine resins for optical applications
eingereicht zur Publikation
2. J. Mahler, G. Rafler, B. Stiller
Modified melamines and melamine resins for optical applications
eingereicht zur Publikation

Auf Tagungen präsentierte Ergebnisse:

1. J. Mahler, G. Rafler, B. Stiller
Melamine-aldehyde resins for optical applications
PAT 97 (Polymers for Advanced Technologies 97), Leipzig, September 1997
2. J. Mahler, G. Rafler, B. Stiller
Modifizierte Melaminharze für optische Anwendungen
Berliner Polymerentage 1997, Berlin, Oktober 1997
3. J. Mahler
Modifizierte Melaminharze für optische Anwendungen
Workshop: *Dünne Organische und Biochemische Schichten (DOBS)*,
Potsdam, April 1998
4. J. Mahler, G. Rafler, B. Stiller
Modified melamine resins for optical applications
E-MRS 1998 (European Materials Research Society), Strasbourg (Frankreich), Juni 1998
5. J. Mahler, G. Rafler, B. Stiller
Modified melamines and melamine resins for optical applications
ECOF 7 (European Conference Thin Organised Films 7), Potsdam, September 1998

Lebenslauf

Name: Joachim Mahler
Geburtsort: Bad Kissingen
Geburtsdatum: 7. Mai 1968
Familienstand: ledig

Tätigkeit

seit 8/95 wissenschaftlicher Mitarbeiter am *Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung* (FhG-IAP) in Teltow

Promotion

9/98 Titel: „Modifizierte Melaminharze für optische Anwendungen“

Studium

10/88 - 2/89 Chemiestudium an der Julius-Maximilian Universität in Würzburg

5/89 - 10/94 Chemiestudium an der Universität Bayreuth

3/91 Diplomvorprüfung

12/93 Diplomhauptprüfung

1/1994 - 10/1994 Diplomarbeit am *Bayerischen Geoinstitut* in Bayreuth; Titel:
„Linienformen der 29 SI-MAS-NMR Spektren von Silicatgläsern“

Grundwehrdienst

10/87 - 12/88 Kampftruppenschule Hammelburg

Schulbildung

9/74 - 7/78 Grundschule Garitz/Bad Kissingen

9/78 - 5/87 Gymnasium Bad Kissingen; Abschluß: Abitur

Sonstige Qualifikationen

Graduiertenkolleg „Polymerwerkstoffe“ der TU Berlin absolviert;
Programmiererfahrung Turbo Pascal (Erstellen der Diplomarbeit);
Mehrere Programmierkurse in C/C++;
Englisch sicher in Wort und Schrift;
Spanisch gut, Französisch-Grundkenntnisse (Sprachkurse);
Akademische Zwischenprüfungen Philosophie (7/95), Psychologie (4/97)
und Geschichte (7/95);
BWL-Studium an der Fernuni in Hagen (Diplomvorprüfung: 9/98)

Berlin, den 11. November 1998

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, daß ich nicht versucht habe, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Berlin, den 23. Juli 1998

(Joachim Mahler)