

2. Melaminharze

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit modifizierten Melaminharzen für optische Anwendungen. Die Basispolymere dieser Arbeit stellen Melaminharze dar. Ihre chemische Modifizierung soll die erwünschten Resultate auf physikalischem Sektor ermöglichen. Deshalb soll zunächst ein Überblick über des Melamin, seine Darstellungsmöglichkeiten sowie über seine Eigenschaften und Anwendungen gegeben werden.

2.1. Melamin und seine Darstellung

1834 isolierte Justus von Liebig beim Aufarbeiten einer Kaliumrhodanid-Ammoniumchlorid-Schmelze eine Substanz, der er den Namen Melamin gab⁶⁾.

Melamin ist der Trivialname des 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazins oder auch 2,4,6-Triamino-s-triazins, wobei das s darauf hinweisen soll, das die drei Stickstoffatome im aromatischen Ring symmetrisch angeordnet sind. Das Melamin ist in der Literatur zudem noch unter dem Namen Cyanursäuretriamid auffindbar⁷⁾. In Abb. 2.1 ist die chemische Strukturformel des Melamins illustriert:

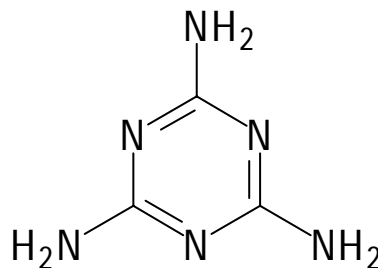


Abb. 2.1: Chemische Strukturformel des Melamins

Das Melamin ist ein weißes, geruchsneutrales kristallines Pulver mit einem Molekulargewicht von 126,13 g/mol, einer Dichte von 1,573 g/cm³ und einem Zersetzungspunkt bzw. Sublimationspunkt von 354 °C. Es weist einen schwach basischen Charakter und eine recht geringe Wasserlöslichkeit auf (ca. 3 g Melamin/l H₂O bei Raumtemperatur). Die Toxizität des Melamins wird als harmlos eingestuft. Seine weltweite Produktion betrug 1970 200.000 Tonnen und 1990 bereits 550.000 Tonnen, wovon allein Westeuropa ca. 40 % produzierte⁸⁾.

Aus produktions- und kostentechnischen Gründen wird das Melamin im großtechnischen Maßstab nahezu ausschließlich durch Cyclisierung von Harnstoff unter Kohlenstoffdioxid- und Ammoniakabspaltung bei Temperaturen im Bereich von 400 °C hergestellt (Abb. 2.2)⁹⁾:

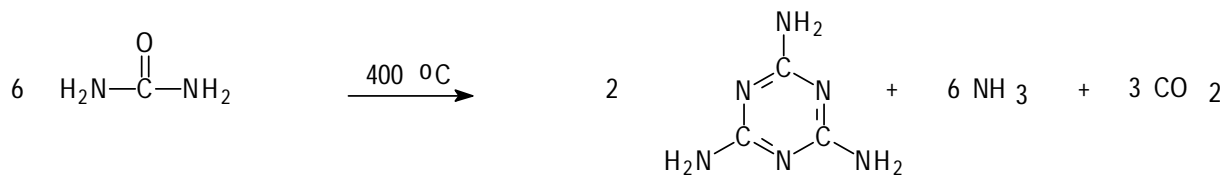


Abb. 2.2: Darstellung von Melamin aus Harnstoff

Der genau Reaktionsverlauf ist bis dato noch nicht vollständig aufgeklärt, so existieren darüber auch unterschiedliche Ansichten in der Literatur. Als sicher gilt nur, daß die Reaktion über Isocyanursäure als Zwischenprodukt abläuft^{9) 10) 11)}.

In der Industrie gibt es mehrere unterschiedliche Verfahren der Melaminsynthese aus Harnstoff. Prinzipiell unterscheidet man Hochdruckverfahren, wo die Synthese bei Drücken über 7 MPa erfolgt und Niederdruckverfahren, wo unter Atmosphärendruck bis hin zu einigen MPa mit Katalysatorzusatz gearbeitet wird⁹⁾.

2.2. Vom Melamin zum Aminoharz

Die große Bedeutung des Melamins basiert vor allem in seiner Umsetzbarkeit zu duroplastischen Kunststoffen. Diese Umsetzung verläuft über zwei chemische Reaktionsstufen. Die Addition von Aldehyd und die Polykondensation der Vorkondensate.

2.2.1. Umsetzung von Melamin mit Aldehyden

Die basischen Aminogruppen am Triazinring lassen sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen mit aldehydischen Carbonylverbindungen umsetzen. Dabei addiert die Carbonylgruppe an die Aminogruppe unter Ausbildung von Hydroxymethylgruppen. Aus technischen Gründen hat der einfachste Aldehyd, der Formaldehyd, als Reaktionspartner mit Melamin die weitaus größte Bedeutung erlangt¹²⁾. Daher soll hier auch die Aldehydaddition ausschließlich am Beispiel des Formaldehyds besprochen werden (Abb. 2.3).

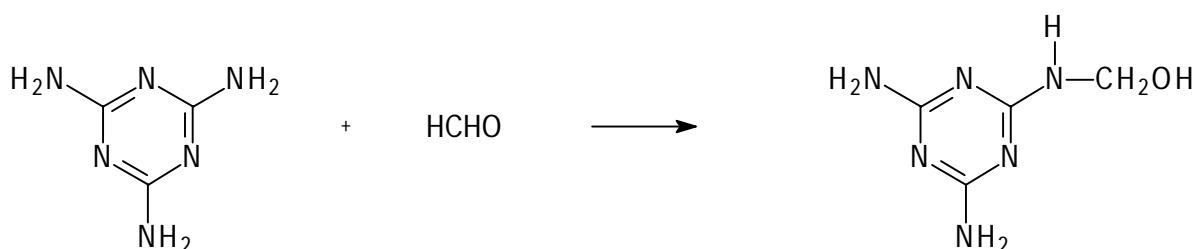


Abb. 2.3: Addition von Formaldehyd an Melamin

Die Addition des Formaldehyds wird bevorzugt im schwach basischen pH-Bereich durchgeführt.

Durch die völlige Gleichwertigkeit der drei Aminogruppen am Melamin und der Tatsache, daß pro Aminogruppe zwei Aldehydmoleküle addiert werden können, lassen sich bis zu sechs Aldehyde an das Melamin anlagern. Bei Einsatz von weniger als 6 Formaldehydeinheiten pro Melamin entsteht ein Gemisch von einfach bis sechsfach formylierten Melamin. Die gebildeten Methylolmelamine^{a)} sind nicht in organischen Lösungsmitteln, dafür aber gut in wäßrigen Systemen löslich. Nur wenn im Verhältnis sechs und mehr Äquivalente Aldehyd mit einem Äquivalent Melamin umgesetzt werden, läßt sich ein einheitliches Produkt herstellen (Abb. 2.4). Das Hexamethylolmelamin ist deshalb das einzige Produkt, das in Reinform dargestellt werden konnte¹³⁾.

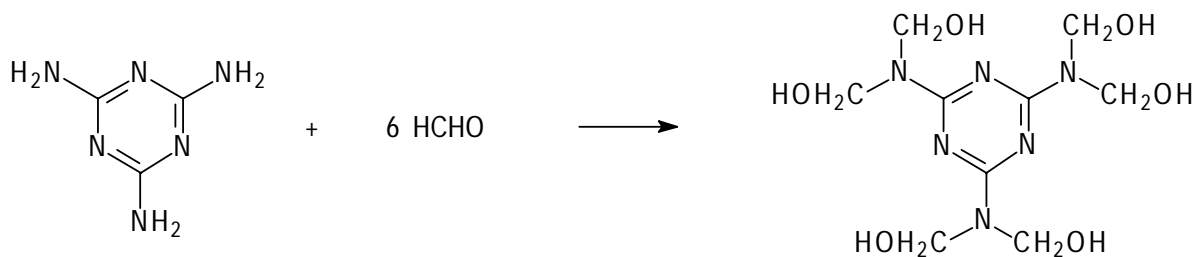


Abb. 2.4: Synthese von Hexakis(hydroxymethyl)melamin

2.2.2. Intermolekulare Kondensation der Methylolgruppen

Die durch die Aldehydanlagerung entstandenen Methylolgruppen sind sehr reaktiv und neigen zur Bildung höhermolekularer Verbindungen durch intermolekulare Kondensation. Dies hat den Melamin-Aldehyd-Produkten die Bezeichnung Präpolymere oder Vorkondensate eingebracht. Diese Reaktivität hat ihre Ursache in dem stark elektropositiven Charakter der Methylengruppe. Durch den induktiven Effekt der beachtlichen elektronegativen Stickstoff- und Sauerstoffatome weist das Kohlenstoffatom der Methylengruppe eine stark positive Partialladung auf, wodurch es als Lewisäure fungieren kann. Die Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle weisen nun ihrerseits eine erhöhte Elektronendichte auf, was ihren basischen Charakter verstärkt (Abb. 2.5):

^{a)} Nach IUPAC-Nomenklatur lautet die Bezeichnung für die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe „Hydroxymethyl-“; in der Literatur wird jedoch fast ausschließlich die Bezeichnung „Methylol-“ verwendet.

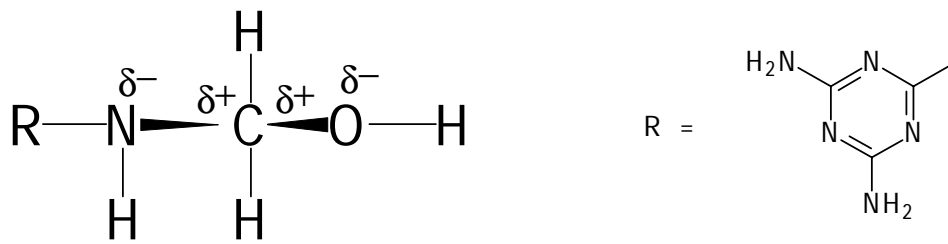


Abb. 2.5: Partialladungen an der Amino-Methylolgruppe

Bei höheren Temperaturen (ab ca. 100 °C) bzw. im sauren pH-Bereich kommt es zur Kondensation zwischen den verschiedenen Methylolmelaminen. Dabei läuft die Kondensation nach zwei unterschiedlichen Mechanismen ab. Zum einen können zwei Methylole unter Ausbildung einer Etherbrücke kondensieren (Abb. 2.6a), zum anderen kann eine Methylolgruppe mit einer Aminogruppe, die noch nicht vollständig formyliert ist, unter Abspaltung von Wasser kondensieren (Abb. 2.6b). Da nach letzterem Mechanismus beide Triazinringe über eine Methylengruppe miteinander verknüpft sind, spricht man hierbei von einer Methylenebrückenbindung¹⁴⁾.

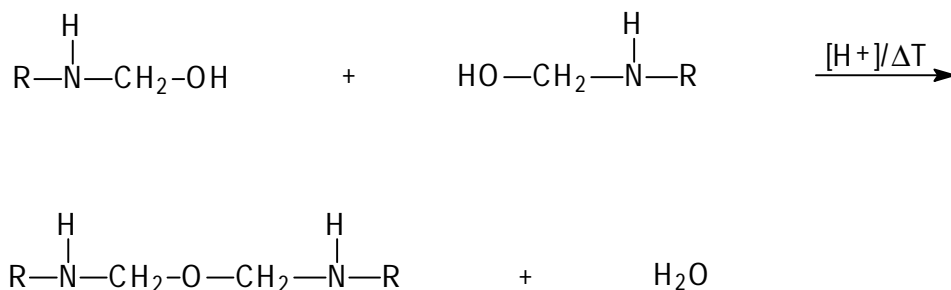
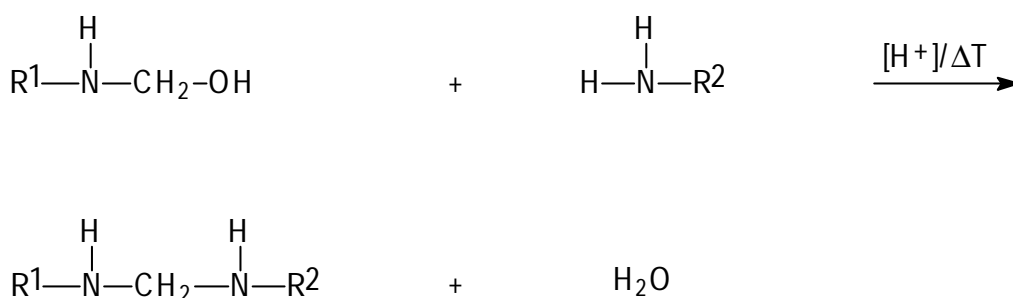


Abb. 2.6a: Veretherung zweier Methylolmelamine

Abb. 2.6b: Kondensation zweier Melaminharz-Vorkondensate unter Ausbildung einer Methylenebrücke; R, R¹, R² bezeichnen unterschiedliche Melaminreste

Bemerkenswert ist, daß die Etherbrücken nur metastabil sind und daher über längere Zeiträume bzw. bei noch höheren Temperaturen unter Freisetzung von Formaldehyd in die thermodynamisch stabilere Form der Methylenebrücken übergehen.

Da die Methylolmelamine in der Regel über mehrere reaktive Methylolgruppen verfügen, kann eine Melamineinheit auch mehrere Ether- und/oder Methylenbrückenbindungen zu benachbarten Methylolmelaminen ausbauen. Dabei bilden sich Polykondensate, die sogenannten Melaminharze^{b)}, welche eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aufweisen (Abb. 2.7).

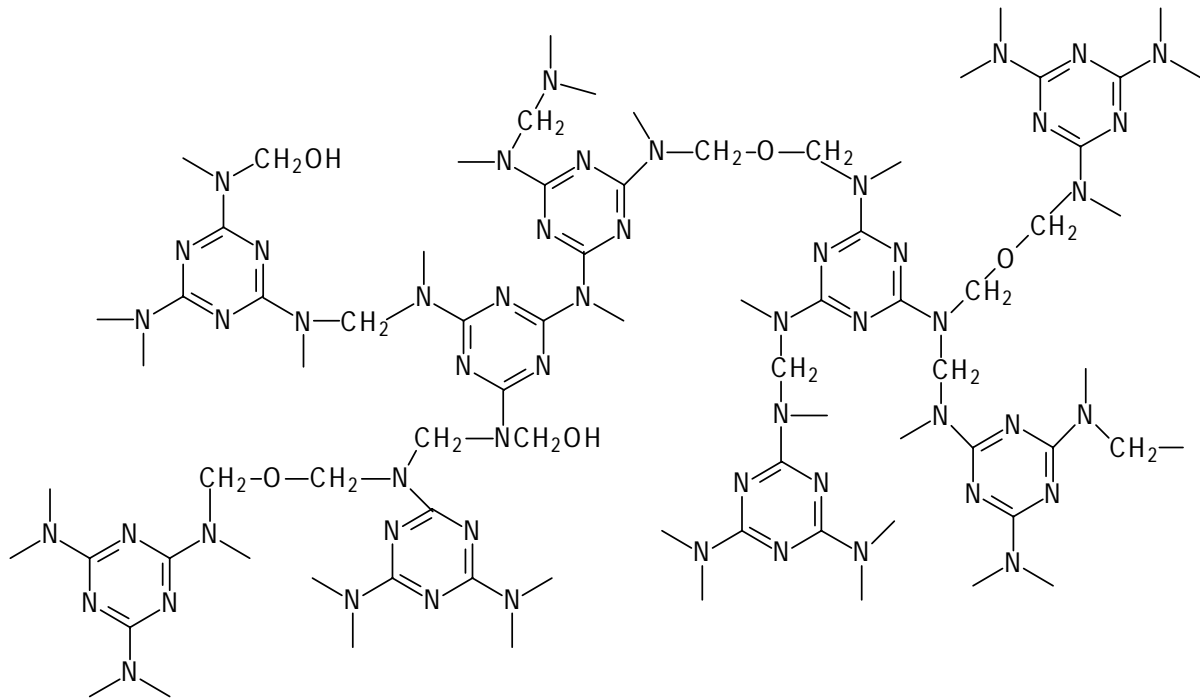


Abb. 2.7: Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur eines Melaminharzes

Die Toxizität der Melaminharze ist an sich unbedenklich¹⁵⁾. Problematisch erweist sich jedoch die permanente Abspaltung des stark toxischen Formaldehyds bei der Spaltung der metastabilen Ether- und Bildung der stabilen Methylenbrücken.

Bei Aushärtung der Harze unter Temperaturen, die weit über 100 °C liegen, entstehen jedoch fast ausschließlich die Methylenbrücken, wodurch eine spätere Formaldehydabspaltung von vornherein unmöglich gemacht wird¹⁶⁾.

2.3. Modifizierung von Melaminharzen

^{b)} Von Melaminharzen wird im allgemeinen dann gesprochen, wenn als Aldehydkomponente speziell Formaldehyd Verwendung gefunden hat. Melaminharze sind also im engeren Sinne Melamin-Formaldehyd-Harze.

Die Reaktivität der Methylolmelamine wird auch genutzt, um die Melaminharz-Vorkondensate mit anderen Molekülen zu kombinieren, um so die Eigenschaften der Melaminharze zu beeinflussen.

Praktisch die größte Relevanz kommt der Veretherung der Methylolgruppen mit Alkoholen zu. Diese Veretherung wird unter schwach sauren Bedingungen (pH-Wert 6 bis 4; Säurekatalyse) und mit hohen Alkoholüberschüssen zur Unterdrückung der Selbstkondensation der Methylolgruppen durchgeführt (Abb. 2.8). In der Praxis findet vor allem Methanol, Butanol oder iso-Butanol als Veretherungskomponenten Verwendung¹⁶⁾.

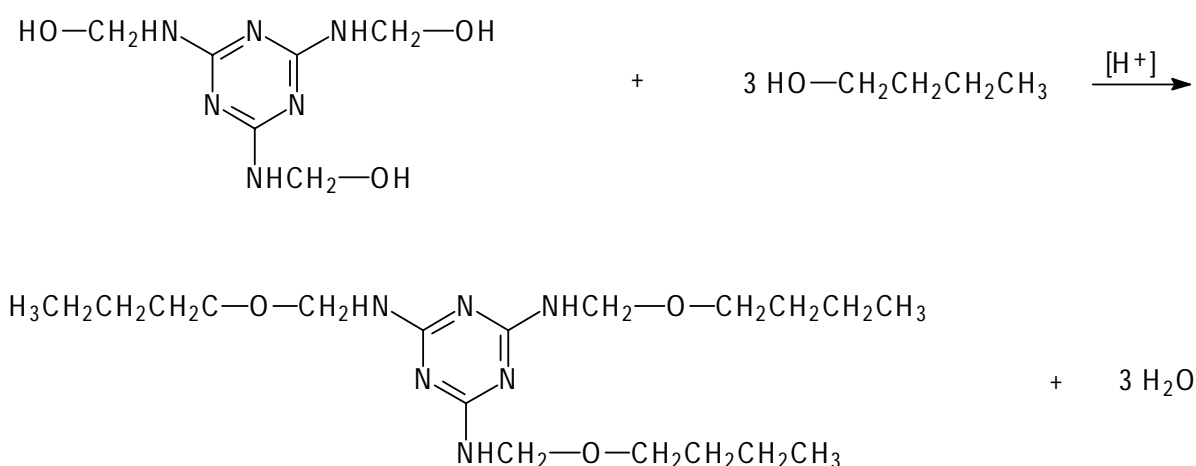


Abb. 2.8: Veretherung eines Methylolmelamins mit Butanol

Die Veretherung der Methylolmelamine erfolgt aus zwei Gründen:

Zum einen werden hierdurch die Vorkondensate erheblich stabilisiert, da die verethereten Gruppen weitaus weniger reaktiv sind als die reinen Methylole. Zum anderen bewirkt die Veretherung eine gute Löslichkeit der Vorkondensate in organischen Lösungsmitteln, was für einige Anwendungsbereiche unerlässlich ist. Die Verwendung von Methanol bewirkt zudem, daß die Vorkondensate auch noch in Wasser löslich sind. Neben den Alkoholen lassen sich die Methylolgruppen auch mit Aminen, Sulfiten, Sulfaten etc. umsetzen¹⁴⁾. Besondere Bedeutung kommt dabei der Verwendung bifunktioneller Alkohole oder Amine zu, da diese zwei Methylolmelamine verbinden und somit die Netzwerkdichte im späteren Harz herabsetzen. Auf diesem Wege ist es u.a. möglich, Melaminharze mit geringerer Sprödigkeit zu synthetisieren¹⁷⁾.

2.4. Eigenschaften der Melaminharze

Die Melaminharze repräsentieren neben den Harnstoff-Formaldehyd-Harzen einen der beiden Hauptvertreter aus der Gruppe der Aminoharze. Unter Aminoharzen versteht man

Polymere, deren Edukte sich durch die Anlagerung von Aldehyden an Moleküle mit mehreren Aminogruppen aufweisen. Die Bezeichnung Harze weist darauf hin, daß diese Verbindungen Netzwerkstrukturen gebildet haben. Diese entstehen dann, wenn im Mittel pro Molekül mehr als zwei Gruppen reagiert haben. Wie alle vernetzten Polymere sind die ausgehärteten Melaminharze unlöslich, unschmelzbar und von hoher mechanischer Festigkeit und Härte. Auch die thermische Stabilität der Melaminharze ist beachtlich. Erst weit oberhalb von 300 °C beginnt die Zersetzung der Melaminharze, einhergehend mit dem Abbau des Melamins.

Aufgrund der durch die Netzwerkstruktur hervorgerufenen großen Härte und geringen Elastizität, der Unverformbarkeit nach der Aushärtung und der Unmöglichkeit, die entstandenen Bindungen wieder aufzulösen, gehören die Melaminharze zur Polymerklasse der Duroplaste, welche sich durch die genannten Eigenschaften von den zwei anderen großen Polymertypen, den Elastomeren und den Thermoplasten, grundlegend unterscheiden.

In Kombination mit den bereits aufgeführten Eigenschaften weisen die Melaminharze noch eine Reihe weiterer Merkmale auf, welche für die große Bedeutung der Melaminharze in der Praxis ausschlaggebend sind. So besitzen sie insbesondere eine große Flammwidrigkeit, eine hohe Oberflächenhärte und Abriebfestigkeit, eine gute Chemikalienresistenz, eine hohe Beständigkeit gegen Wasser und Feuchtigkeit, gute elektrische Isolationseigenschaften und eine hohe Kriechstromfestigkeit. Eine für die Anwendung zudem äußerst bedeutsame Eigenschaft ist die Farbneutralität und die hohe optische Transparenz der Melaminharze. Insgesamt gesehen ist das Melamin-Formaldehyd-Harz der härteste kommerziell verfügbare Plastik überhaupt¹⁸⁾.

2.5. Melaminharze und ihre Verwendung

1993 betrug die Weltproduktion an Melaminharzen ca. 600.000 Tonnen¹⁵⁾. Ihren „Siegesszug“ auf dem Markt traten die Melaminharze in den 30er Jahren dieses Jahrhunderts an¹⁶⁾.

Aufgrund ihrer vielen positiven Eigenschaften finden sie für eine breite Palette von Produkten Anwendung. Dabei sind sie meist mit Faserstoffen, Papier, Gewebe oder Kalk als Füllstoffen zur Herabsetzung ihrer Sprödigkeit und zur Verringerung ihrer Rißtendenz kombiniert¹⁹⁾. Ferner werden die Melaminharze auf verschiedene Weise mit anderen Polymeren verbunden, um eine optimale Einsetzbarkeit zu gewährleisten. So werden mit

ihnen u.a. Polymerblends mit Acrylaten²⁰⁾ oder interpenetrierende Netzwerke mit ungesättigten Polyesterharzen²¹⁾ hergestellt.

Ihre große mechanische Härte wird in der Präparation von Formmassen aller Art ausgenutzt.

Aufgrund ihrer Oberflächenhärte und Abriebfestigkeit dienen sie als Beschichtungen für Holzwerkstoffe und Holzmöbel. Ihre Wasserundurchlässigkeit ist bei der Herstellung von Textilbeschichtungen und Imprägniermitteln von Vorteil. Bei Gehäusen von Elektrogeräten macht man sich ihre Isolationseigenschaften und ihre hohe Kriechstromfestigkeit zu Nutze. Ihre Farbneutralität und optische Transparenz läßt sie als Lacke Anwendung finden. Weiterhin werden aus ihnen Leime für Spanplatten und Additive für Papier und hydraulische Bindemittel hergestellt.

Neben ihrer großen Bedeutung als Strukturpolymere kommen die Melaminharze aufgrund ihrer vielseitigen Modifizierbarkeit auch als Funktionsmaterialien zum Einsatz, wenngleich ihre Bedeutung auf diesem Sektor ungleich geringer als bei den Strukturpolymeren ist.

So existieren eine Fülle von Patenten, welche die Funktionalisierung von Melaminharzen für spezielle Anwendungen beschreiben. Derartige Systeme finden bereits als Flockungsmittel und für Mikroverkapselungen von Agrochemikalien breite Anwendung²²⁾.