

Qualitativer Nachweis von UV-  
Vernetzern/Initiatoren in  
Acrylathafklebmassen

**Bachelorthesis**

**bei der**

tesa SE

Abteilung Analytik

Hugo-Kirchberg-Straße 1

22839 Norderstedt

**von**

Nils Rademacher

Matrikel-Nr.: 2043914

**Gutachter**

1. Prof. Dr. Susanne Töpfke

2. Dr. Tobias Sokolowski

**Abgabedatum 13.10.2015**

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Bachelorarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt habe

Datum:

---

Nils Rademacher

# Bachelorarbeit

## I Inhalt

I

Inhaltsverzeichnis.....	2
II Abkürzungsverzeichnis.....	3
III Abbildungsverzeichnis.....	4
IV Tabellenverzeichnis.....	9
1 Einleitung und Zielsetzung.....	10
2 Theorie.....	12
2.1 DART-MS.....	12
2.2 UV-DSC.....	14
2.3 Haftklebmassen.....	16
2.4 UV-Vernetzer – s-Triazine.....	17
3 Experimenteller Teil.....	21
3.1 Geräte.....	21
3.2 Chemikalien.....	21
3.3 Lösungsmittel.....	22
3.4 Probenvorbereitung und Messung.....	22
3.4.1 Klebmassenabmischung.....	22
3.4.2 DART-MS.....	24
3.4.3 Mikroschertest.....	26
3.4.4 UV-DSC.....	28
4 Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.1 DART-MS.....	29
4.1.1 Triazinlösungen.....	29
4.1.2 s-Triazine in Reinacrylatmassen.....	33
4.1.3 Soxhlet-Extraktion.....	38
4.2 Mikroscherwege.....	42
4.3 UV-DSC.....	46
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	54
6 Quellen und Literaturverzeichnis.....	57
7 Anhang A.....	59
7.1 Spektren der verschiedenen s-Triazine.....	59
7.2 Spektren des MP-Triazins mit abgespaltenen Chloratomen.....	63
7.3 Thermogramme.....	64

## II Abkürzungsverzeichnis

2-EHA	2-Ethylhexylacrylat
AS	Acrylsäure
CMR	Krebserzeugend, erbgutverändernd, fortpflanzungsgefährdent
DAD	Dioden Array Detector
DART-MS	Direct Analysis in Real Time Massenspektrometer
DLDK	Dynamische Leistungs – Differenzkalorimetrie
DWDK	Dynamische Wärmestrom – Differenzkalorimetrie
FWHM	Full Width at Half Maximum
GHS	Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien
HCl	Salzsäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
LED	Licht-emittierende Diode
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
n-BA	n-Butylacrylat
oaTOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer mit orthogonaler Beschleunigung
PET	Polyethylenterephthalat
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PyGC/MS	Pyrolyse Gaschromatographie/Massenspektrometrie
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer
UV	Ultraviolett
UVA	Ultraviolettes Licht im Wellenlängenbereich 315 – 380 nm
UVB	Ultraviolettes Licht im Wellenlängenbereich 315 – 280 nm
UVC	Ultraviolettes Licht im Wellenlängenbereich 280 – 200 nm
UV-DSC	UV-gekoppelte dynamische Differenzkalorimetrie
UVV	Ultraviolettes Licht im Wellenlängenbereich 445 – 395 nm

### III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Unvernetzte Polymerstränge(links) und vernetzte Polymerstränge (rechts). An den schwarzen Punkten sind die Polymerstränge miteinander verbunden.....	10
Abbildung 2	Schematische Abbildung eines oaTOF-Massenspektrometers.....	12
Abbildung 3	Schematischer Aufbau der DART-Ionenquelle.....	13
Abbildung 4	Schematischer Aufbau der Messzelle einer dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie.....	14
Abbildung 5	DSC mit Stickstoffkühlung, UV-Lichtquelle und Lichtleiter.....	15
Abbildung 6	Nähere Aufnahme des verwendeten DSC-Gerätes.....	16
Abbildung 7	schematischer Aufbau eines Klebebandes.....	16
Abbildung 8	Grundstruktur der s-Triazin Derivate.....	17
Abbildung 9	Strukturformeln der verwendeten s-Triazine.....	18
Abbildung 10	Strukturformeln des MP-Triazins.....	19
Abbildung 11	Strukturformel des DM-Triazins.....	19
Abbildung 12	Reaktionsgleichung des durch UV-Licht initiierten radikalischen Mechanismus einer Vernetzung mit s-Triazinen.....	20
Abbildung 13	Reaktionsgleichung des ionischen Mechanismus.....	20
Abbildung 14	Abbildung eines DIP-it Sampler.....	24
Abbildung 15	Abbildung des Hochleistungs-UV-Punktstrahlers.....	25
Abbildung 16	Schematischer Aufbau eines Mikroschertests .....	26

Abbildung 17 Dreilagige Klebmasse in einem DSC-Tiegel.....	27
Abbildung 18 Massenspektrum des MP-Triazins gelöst in Aceton.....	29
Abbildung 19 Spektrum des unbestrahlten MP-Triazins in einer Konzentration von 1000 ppm in Aceton gelöst.....	32
Abbildung 20 Spektrum des bestrahlten MP-Triazins in einer Konzentration von 1000 ppm in Aceton gelöst.....	32
Abbildung 21 Darstellung des s-Triazins mit einer Carboxyl- und einer Trichlormethygruppe.....	33
Abbildung 22 Darstellung des s-Triazins mit einem abgespaltenem Chloratom und einer OH-Gruppe.....	33
Abbildung 23 Spektrum des unbestrahlten Basispolymers A ohne MP-Triazin.....	34
Abbildung 24 Spektrum des bestrahlten Basispolymer A ohne MP-Triazin.....	35
Abbildung 25 Spektrum des unbestrahlten Basispolymers A mit MP-Triazin.....	36
Abbildung 26 Spektrum des bestrahlten Basispolymers A mit MP-Triazin.....	37
Abbildung 27 Massenspektrum des bestrahlten MP-Triazins in einer Acrylatklebmasse mit einem abgespaltenem Chloratom.....	38
Abbildung 28 Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes. Die Klebmasse wurde mit 800 mJ/cm <sup>2</sup> bestrahlt Die MP-Triazin Konzentration betrug 0,02 % (w/w).....	40
Abbildung 29 Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes. Die Klebmasse wurde mit 800 mJ/cm <sup>2</sup> Die MP-Triazin Konzentration betrug 0% (w/w).....	40

Abbildung 30	Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes. Die Klebmasse wurde mit 800 mJ/cm <sup>2</sup> bestrahlt. Die MP-Triazin Konzentration betrug 0,2 % (w/w).....	41
Abbildung 31	Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes. Die Klebmasse ist unbestrahlt. Die MP-Triazin Konzentration betrug 0,2 % (w/w).....	41
Abbildung 32	Auswertung des elastischen Anteils der Mikroscherwegsmessung.....	43
Abbildung 33	Auswertung des maximalen Scherwegs der bestrahlten Muster.....	43
Abbildung 34	Ausschnitt aus der Messung des Basispolymers A mit MP-Triazin.....	46
Abbildung 35	Ausschnitt aus der Messung des Basispolymers A ohne Vernetzer.....	47
Abbildung 36	Strukturformel des UV-Initiators/Vernetzers UVACURE 1500.....	48
Abbildung 37	Thermogramm des ionischen Epoxid-Vernetzers UVACURE 1500.....	48
Abbildung 38	Strukturformel von Irgacure 184.....	49
Abbildung 39	Thermogramm eines Präpolymers.....	49
Abbildung 40	Verschieden stark bestrahlte Klebmassen mit MP-Triazin.....	50
Abbildung 41	Ausschnitt aus der Messung des Basispolymers A mit MP-Triazin 1 W/cm <sup>2</sup> .....	51
Abbildung 42	Ausschnitt aus der Messung des Basispolymers A mit MP-Triazin 25 W/cm <sup>2</sup> .....	52
Abbildung 43	Entfärbte Proben des Basispolymers A mit MP-Triazin.....	52
Abbildung 44	Spektrum des BD-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des BD-Triazins mit den Signalen m/z 433,86, 435,86, 437,86, 349,86 und 441,86 .....	59

Abbildung 45	Spektrum des C-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des C-Triazins mit den Signalen m/z 327,86, 329,85, 331,85, 333,85 und 335,85.....	59
Abbildung 46	Spektrum des TCTA-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des TCTA-Triazins mit den Signalen m/z 493,94, 495,93, 497,93, 499,93 und 501,93.....	60
Abbildung 47	Spektrum des MOS-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des MOS-Triazins mit den Signalen m/z 445,89, 447,87, 449,89, 451,88 und 453,89.....	60
Abbildung 48	Spektrum des DM-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des DM-Triazins mit den Signalen m/z 475,91, 477,91, 479,91, 481,91 und 483,91.....	61
Abbildung 49	Spektrum des TFE-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des TFE-Triazins mit den Signalen m/z 405,87, 407,87, 409,86, 411,86 und 413,86.....	61
Abbildung 50	Spektrum des TME-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des TME-Triazins mit den Signalen m/z 419,89, 421,88, 423,88, 425,88 und 427,88.....	62
Abbildung 51	Spektrum des MP-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des MP-Triazins mit den Signalen m/z 419,88, 421,87, 423,87, 425,86 und 427,86.....	62
Abbildung 52	Massenspektrum des bestrahlten MP-Triazins in einer Acrylatklebmasse. Die Konzentration des MP-Triazins betrug 5 % (w/w), die Bestrahlungsdosis 100 mJ/cm <sup>2</sup> . Die Signale m/z 350,95, 352,95, und 354,95 entsprechen dem Isotopenmuster des MP-Triazins mit zwei abgespaltenen Chloratomen.....	63
Abbildung 53	Massenspektrum des bestrahlten MP-Triazins in einer Acrylatklebmasse. Die Konzentration des MP-Triazins betrug 5 % (w/w), die	

Bestrahlungsdosis 100 mJ/cm <sup>2</sup> . Die Signale m/z 318,00, 320,00, und 322,00 entsprechen dem Isotopenmuster des MP-Triazins mit drei abgespaltenen Chloratomen.....	63
Abbildung 54 Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	64
Abbildung 55 Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	64
Abbildung 56 Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	65
Abbildung 57 Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) C-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	65
Abbildung 58 Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) C-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	66
Abbildung 59 Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	66
Abbildung 60 Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) DM-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup>	

	auf die Probe gestrahlt.....	67
Abbildung 61	Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) DM-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	67
Abbildung 62	Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	68
Abbildung 63	Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) TCT-A-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	68
Abbildung 64	Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) TCT-A-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm <sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.....	69

#### IV Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Summenformeln und Molekulargewichte der verschiedenen s-Triazine. Die Herstellernamen entsprechen nicht immer einer systematischen Struktur.....	18
Tabelle 2	Übersicht über die verwendeten UV-Vernetzer/Initiatoren.....	21
Tabelle 3	Übersicht über die verwendeten Lösungsmittel.....	22
Tabelle 4	Dargestellt die Wahrscheinlichkeiten für die Isotopenzusammensetzung des MP-Triazins.....	30
Tabelle 5	Proben für der Soxhlet-Extraktion.....	39
Tabelle 6	Elastische Anteil der gelagerten Proben vor und nach der Lagerung.....	45
Tabelle 7	Mittelwerte und Standardabweichung der spezifische Energien verschiedener s-Triazine.....	52

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Vernetzung von Acrylathaftklebmassen stellt einen wichtigen Produktionsschritt bei der Herstellung von Klebebändern dar. Durch die Vernetzung werden bestehende Makromoleküle miteinander verknüpft und sorgen für eine Änderung der Materialeigenschaften. Abbildung 1 zeigt schematisch eine Vernetzung.

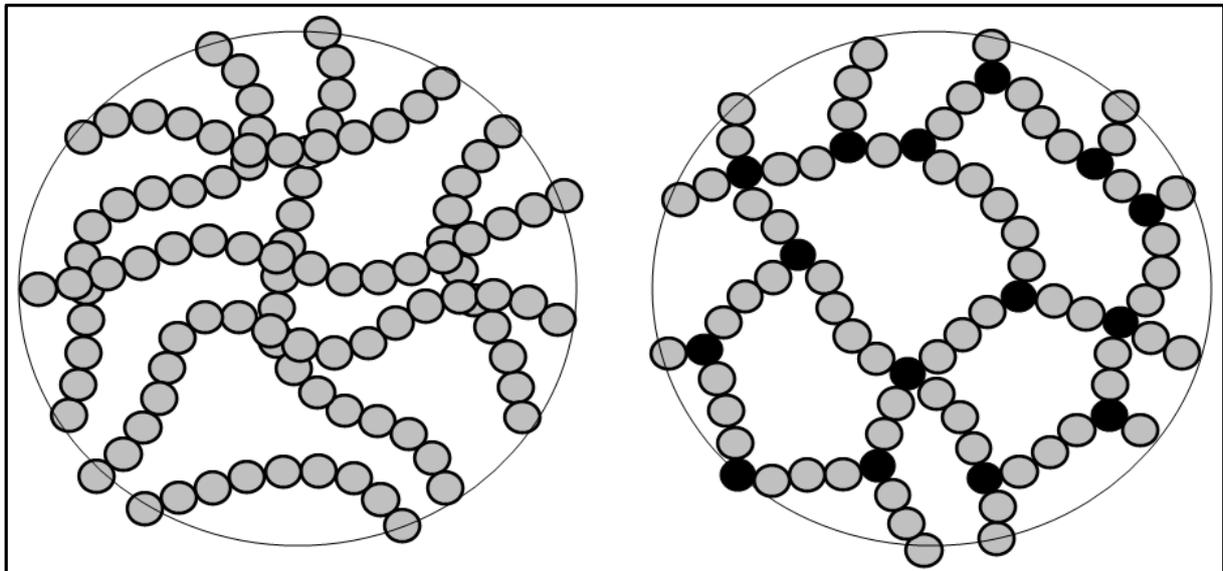


Abbildung 1: Unvernetzte Polymerstränge(links) und vernetzte Polymerstränge (rechts). An den schwarzen Punkten sind die Polymerstränge miteinander verbunden. [Wiki 1]

Die Löslichkeit wird reduziert, Härte, Zähigkeit und Schmelzpunkt werden erhöht. Daraus resultiert auch eine erhöhte Kohäsion (Zusammenhalt der Klebmasse) und verhindert so das Fließen der Haftklebmasse bei Scherung. Zu den meist verwendeten Vernetzern gehören beispielsweise Hitze-induzierte Epoxide, Isocyanate, Aziridine, Metallchelate und Carbodiimide, zudem finden auch UV-initiierte Epoxide ihren Einsatz in Haftklebmassen. [Hebnicht, 2009] Die Vernetzungsreaktion dieser Stoffe kann von mehreren Stunden bis hin zu mehreren Wochen andauern. Da ein solcher Zeitaufwand mit hohen Kosten verbunden ist, soll eine weitere Klasse der Vernetzer zum Einsatz kommen. Es handelt sich um UV-Vernetzer. Diese Moleküle bilden unter dem Einfluss von UV-Strahlung Radikale oder Ionen [Yu-ren, 2009; Buhr 1989], welche anschließend zu einer Vernetzung des Grundpolymers führen. Die Vernetzung findet augenblicklich mit der Bestrahlung statt, der Vernetzungsgrad ist wiederum abhängig von der eingesetzten UV-Dosis und der eingesetzten Menge UV-Vernetzer. In dieser Arbeit wurden insbesondere s-Triazine als UV-Vernetzer betrachtet, des Weiteren gibt es auch noch UV-reaktive Epoxid-Vernetzer. Für eine Qualitätskontrolle, Produktidentifikation oder auch die Beobachtung von Wettbewerbern ist es notwendig, den eingesetzten Vernetzertyp qualitativ nachweisen zu können.

Eine Methode zum Nachweis von Epoxid-Vernetzern bzw. Isocyanaten existiert bereits. Diese beruht auf der Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektroskopie (pyGC-MS). Allerdings lassen sich mithilfe dieser Methode keine UV-Vernetzer, insbesondere die s-Triazine nachweisen. Ein Grund liegt darin, dass die s-Triazine nur in einem Bereich von 0,1-2 % bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers eingesetzt werden. Andere Vernetzertypen werden in einem Konzentrationsbereich von bis zu 30 % (w/w) eingesetzt. Die geringe Einsatzmenge macht es schwer, diese nachzuweisen. Daher soll eine empfindlichere Methode wie die Direct Analysis in Real Time-Massenspektrometrie (DART-MS) eingesetzt werden, um die s-Triazine in einer Haftklebmasse bzw. einem Klebeband nachzuweisen. Bei der Analyse mittels DART-MS lassen sich Proben direkt messen und auswerten. Es ist nahezu keine Probenvorbereitung nötig. Sie ist damit eine sehr schnelle Methode, um die Inhaltsstoffe einer Probe bestimmen zu können. [Meß, 2012]

Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, die DART-MS auf Anwendbarkeit zum qualitativen Nachweis von s-Triazinen als UV-Vernetzer zu prüfen. Hierbei wurden acht verschiedene s-Triazine untersucht. Diese Vernetzer wurden mit einer Standardklebmasse kombiniert und mittels DART-MS analysiert. Die zu den Molekülen gehörenden spezifischen Massenspektren wurden interpretiert und auf die Möglichkeit ihrer späteren Identifizierung in einer Beispielklebmasse untersucht. Zusätzlich zu der DART-MS, soll in dieser Arbeit auch noch die Anwendbarkeit einer Ultraviolett- dynamischen Differenzkalorimetrie (UV-DSC, UV-gekoppelte dynamische Differenzkalorimetrie) auf Haftklebmassen mit s-Triazinen untersucht werden.

Um die Auswirkung des UV-Lichtes auf die Vernetzung bestimmen zu können, wurden zusätzlich Mikroschertests durchgeführt. Hierbei kann der Vernetzungsgrad bei einer spezifischen UV-Dosis ermittelt werden. Zudem liefert der Mikroschertest einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus der s-Triazine.

## 2 Theorie

### 2.1 DART-MS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Flugzeitmassenspektrometer (engl. Time-of-Flight Mass Spectrometer, TOF-MS) verwendet. Dieses war mit einer DART-Ionenquelle gekoppelt. Bei dem verwendeten TOF-MS handelt es sich um ein oaTOF-MS (Flugzeitmassenspektrometer mit orthogonaler Beschleunigung). Die Analyten werden orthogonal zum Ionenstrahl durch Querextraktionsimpulse herausgeschleudert und auf ihre Flugbahn gelenkt. In Abbildung 2 ist der Aufbau eines oaTOF-Massenspektrometers schematisch dargestellt.

Mithilfe des eingesetzten Reflektors legen die Ionen eine längere Flugstrecke zurück. Durch

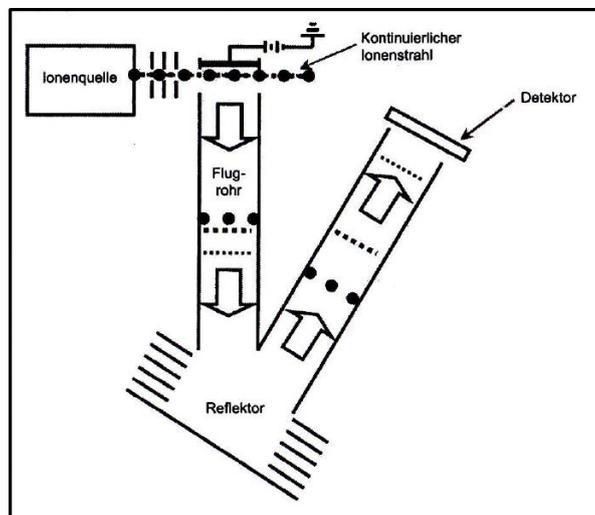


Abbildung 2: Schematische Abbildung eines oaTOF-Massenspektrometers. [modifiziert aus Watson, 2007].

die verlängerte Flugstrecke erhöht sich das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers. Das Auflösungsvermögen des verwendeten Gerätes liegt bei 6000 für das Molekül Reserpin bei einem  $m/z$  609 (FWHM-Definition, engl. Full Width at Half Maximum). [Budzikiewicz, 2005; Watson, 2007; Lehmann, 1996]

Bei der DART-Quelle handelt es sich um eine offene Ionenquelle, die direkte Analysen ermöglicht. Für die Untersuchung sind daher kaum Probenvorbereitungszeiten nötig. Zudem können die Proben im nativen Zustand gemessen werden. In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau der DART-Ionenquelle dargestellt.

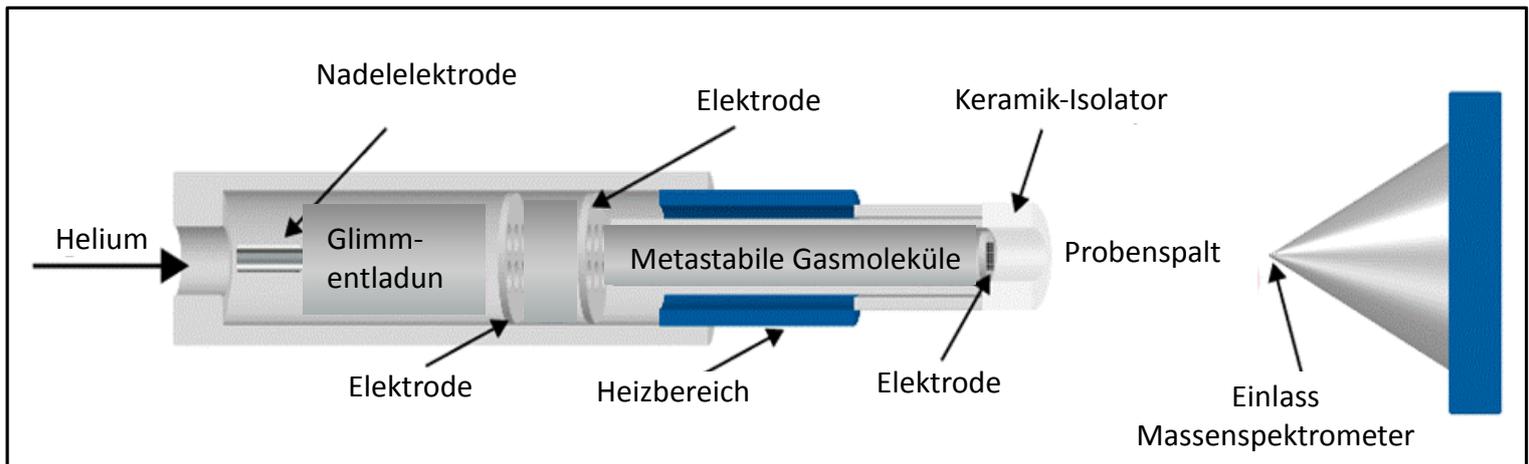
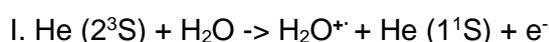


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der DART-Ionenquelle, [modifiziert aus JEOL USA, 2007]

Ein Inertgas wie z.B. Helium oder Stickstoff strömt durch eine Kammer an einer Nadelelektrode vorbei, an der eine Spannung von mehreren kV anliegt. Durch die hohe Potenzialdifferenz kommt es zu einer Glimmentladung und ein Plasma aus angeregten Elektronen, Ionen und angeregten bzw. metastabilen Atomen und Molekülen wird erzeugt. Das Plasma gelangt in eine nächste Kammer. In dieser werden durch weitere Elektroden die meisten der geladenen Teilchen aus dem Gasstrom entfernt. Übrig bleiben neutrale, angeregte, metastabile Gasmoleküle und Atome. Der Gasstrom wird weiter durch eine Heizröhre geleitet und auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Anschließend passiert dieser eine letzte Elektrode die Ion-Ion- und Ion-Elektron-Rekombinationen verhindert. So gelangen ausschließlich angeregte Heliumatome in den Probenspalt. Diese Elektrode ist zudem mit einem Keramik-Isolator abgeschirmt, so dass der Anwender nicht Gefahr läuft, einen Stromschlag zu erleiden. Anschließend tritt der Heliumstrahl aus der Quelle aus und gelangt in den Spalt zwischen DART-Quelle und Einlass zum Massenspektrometer. In diesem Spalt befindet sich die Probe. Hier wird die Probe durch den auftreffenden Heliumstrahl ionisiert. Die Ionen werden thermisch desorbiert und gelangen so in das Massenspektrometer. [Wells, 2008] Bei der Ionisierung mittels DART-Quelle gibt es nicht nur einen klar definierten Mechanismus. Es liegen vielmehr mehrere komplexe Einzelreaktionen vor. Einflussgrößen sind hierbei das Reaktionsgas, das Ionisierungspotential und die Positionierung der Probe und das Vorhandensein von Additiven wie z.B. Ammoniumionen. Es wird davon ausgegangen, dass die hauptsächlichen Vorgänge eine thermische Desorption der Probe mit nachfolgenden Protonentransferreaktionen einschließen. Bei der Messung mit Helium treten vorwiegend folgende Mechanismen bei der positiven Ionisation auf. [Cody, 2005]



Der erste Schritt zur Bildung von positiven Ionen ist die Penning-Ionisation. Hierbei wird die Energie angeregter neutraler Moleküle oder Atome auf ein anderes Molekül übertragen, so dass diese ionisiert werden. Im Falle der Ionisierung mit einer Helium betriebenen DART-Quelle reagieren demnach die metastabilen Helium Atome im Triplett Zustand ( $\text{He } 2^3\text{S}$ ) des Gasstrahls mit Wassermolekülen der Atmosphäre. Dies führt über mehrere Zwischenschritte (II + III) zu einer Bildung von positiv geladenen Wasserclustern ( $[(\text{H}_2\text{O})_n \text{H}]^+$ ). Anschließend wird ein Proton des Wasserclusters auf ein Analytmolekül M übertragen (IV). Die Protonenaffinität des Analytmoleküls muss hierbei größer sein als zu dem Wassercluster, ansonsten kommt es nicht zu einer Ionisierung des Analytmoleküls. [Cody, 2005] Das hierbei entstandene Ion  $[\text{M}+\text{H}]^+$  findet man im Massenspektrum wieder. Bei der Interpretation der Massenspektren ist es daher wichtig, die Masse des addierten Protons im Spektrum zu berücksichtigen. Des Weiteren lassen sich mit der DART auch negative Ionen durch Umkehr der Polarität der Elektroden erzeugen. Diese Methode wurde im Rahmen der Bachelorarbeit nicht benutzt.

## 2.2 UV-DSC

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) beinhaltet nach DIN EN ISO 11357-1 und DIN 51005 zwei Prüfverfahren, bei denen kalorische Effekte einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen werden:

- Dynamische Wärmestrom – Differenzkalorimetrie (DWDK)
- Dynamische Leistungs – Differenzkalorimetrie (DLDK)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die DWDK verwendet.

Bei der DWDK besteht die Messzelle aus einem Ofen, in dem Probe und Referenz nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt werden. Die Temperatur beider Messstellen, die sich auf einer wärmeleitenden Metallscheibe befinden, wird kontinuierlich gemessen. Ergeben sich Zustandsänderungen, welche die Enthalpie ändern wie Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang, Kristallisation, Härtingsverlauf und Zersetzen, führen diese zu einem unterschiedlichen Aufheizverhalten der Probe. Der Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz wird mithilfe von hochempfindlichen Temperatursensoren bestimmt und kann als Wärmestromänderung dargestellt werden. [Ehrenstein, 1998] In Abbildung 4 ist der Aufbau der Messzelle dargestellt.

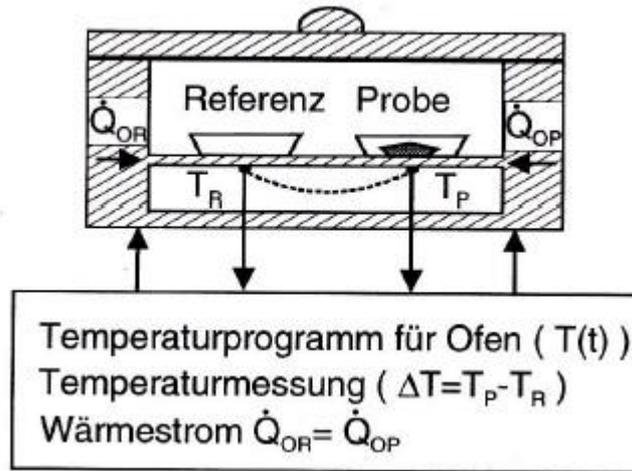


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Messzelle einer dynamischen Wärmestrom – Differenzkalorimetrie. [Ehrenstein, 1998]

Im Rahmen dieser Arbeit kam eine modifizierte DSC zum Einsatz. Das Gerät besitzt einen besonderen Aufbau, mit dem es möglich ist Probe und Referenz während der Messung mit UV-Licht zu bestrahlen. Ein Lichtleiter wird über der Probe und der Referenzkammer positioniert, ohne sich in der Messzelle zu befinden. Aus einer UV-Lichtquelle, einer Quecksilberdampfampe wird das UV-Licht in die Messzelle geleitet. Die Belichtungszeit kann von einer Sekunde bis 60 Minuten und die Leistung der Lampe von 0,5 W bis 60 W frei gewählt werden. Das verwendete Gerät ist in Abbildung 5 und 6 dargestellt.

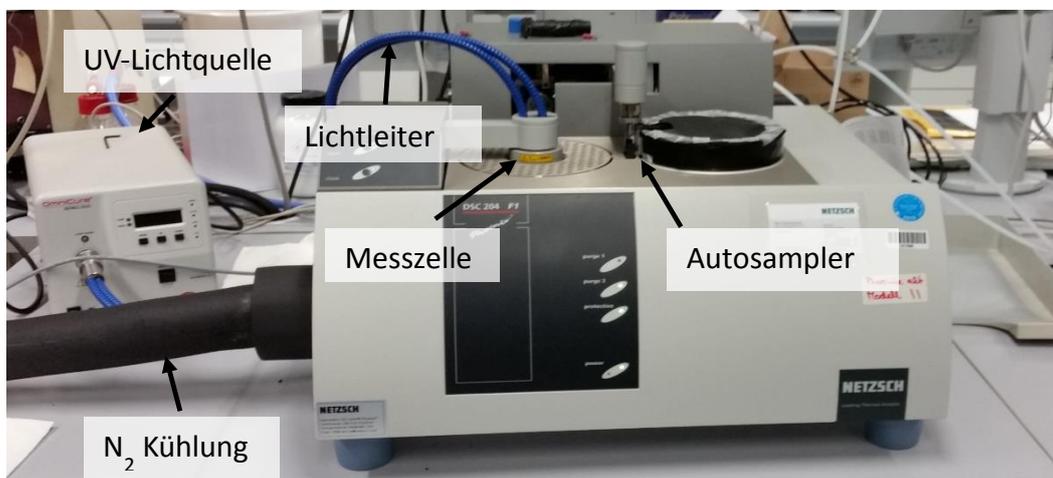


Abbildung 5: DSC mit Stickstoffkühlung, UV-Lichtquelle und Lichtleiter.

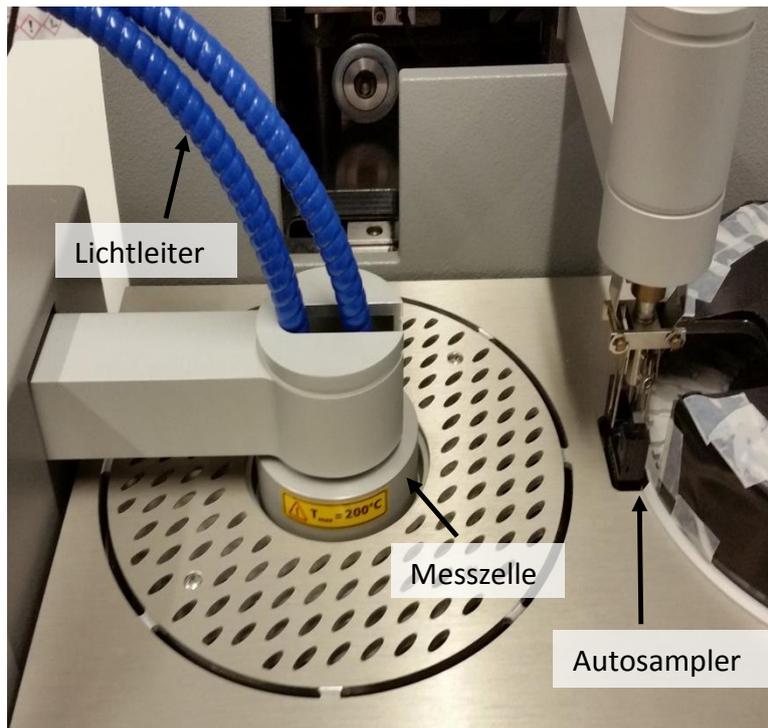


Abbildung 6: Nähere Aufnahme des verwendeten DSC-Gerätes.

### 2.3 Haftklebmassen

Klebstoffe sind nichtmetallische Werkstoffe, welche andere Materialien durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden können, ohne deren Eigenschaften wesentlich zu verändern. [Brockmann, 2005]

Das Zusammenspiel von Adhäsion und Kohäsion ist ein bedeutender Faktor bei Haftklebmassen. Der Aufbau eines Klebebandes ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt.

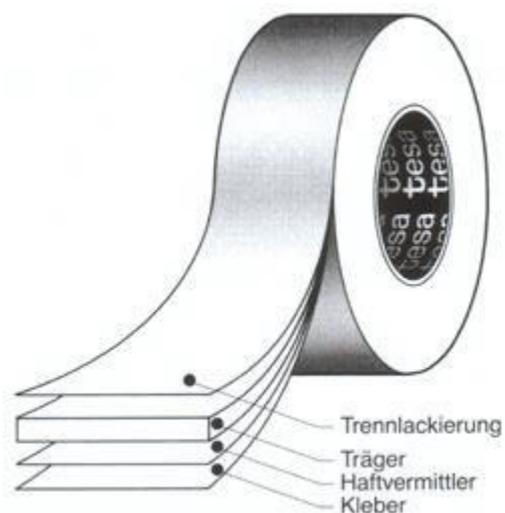


Abbildung 7: schematischer Aufbau eines Klebebandes.  
[Ackermann, 1994]

Die Klebmassen können auf drei verschiedene Arten auf das Klebeband aufgebracht werden: Aus organischen Lösungsmitteln, aus wässrigen Dispersionen und aus der Schmelze. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Klebmassen der ersten Art, nämlich aus Lösungsmitteln verwendet. Hierbei wird das Grundpolymer, welches aus langen Polyacrylatketten oder Synthetikgummen besteht, in einem passenden organischen Lösungsmittel gelöst und anschließend im flüssigen Zustand auf das Trägermaterial aufgebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft bis nur noch das Polymer übrig ist. [Habenicht, 2009] Um die Kohäsion der Klebmasse zu erhöhen, kann nun eine Vernetzung initiiert werden. Dies geschieht entweder durch eine thermische Induktion oder durch den Einsatz von UV-Strahlung. Die vernetzende Substanz muss sich hierbei schon vor dem Auftragen auf den Träger in der Polymerlösung befinden.

## 2.4 UV-Vernetzer – s-Triazine

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Triazin-Derivate besitzen alle die gleiche Grundstruktur mit unterschiedlichen Resten. Die Grundstruktur besteht aus dem aromatischen 1,3,5-Triazin (s-Triazin) mit zwei Trichlormethylgruppen und einem Rest, dargestellt in Abbildung 8

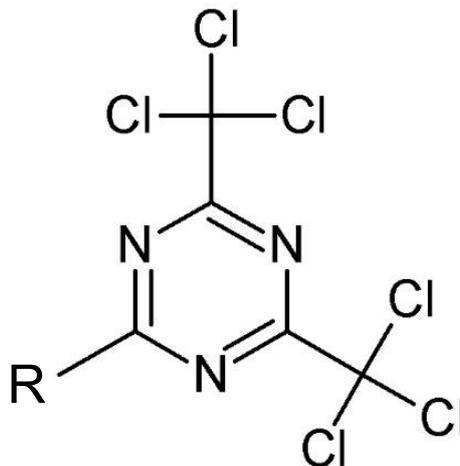


Abbildung 8: Grundstruktur der s-Triazin Derivate.

Die verwendeten s-Triazine-Derivate, in folgendem s-Triazine genannt, können als UV-Initiatoren für eine Polymerisation oder als UV-Vernetzer für schon fertige Polymere eingesetzt werden. [Kawamura 2003, Czech 2010] Im Rahmen dieser Arbeit wurden acht verschiedene s-Triazine untersucht, zusammengefasst in Tabelle 1.

Tabelle 1: Summenformeln und Molekulargewichte der verschiedenen s-Triazine. Die Herstellernamen entsprechen nicht immer einer systematischen Struktur

Name	Summenformel	Molekulargewicht, g/mol
<b>MP-Triazin</b>	$C_{12}H_7Cl_6N_3O$	421,92
<b>BD-Triazin</b>	$C_{12}H_5Cl_6N_3O_2$	435,89
<b>C-Triazin</b>	$C_6H_3Cl_6N_3$	329,83
<b>TCT-A-Triazin</b>	$C_{17}H_{16}Cl_6N_3$	495,96
<b>MOS-Triazin</b>	$C_{14}H_9Cl_6N_3O$	447,96
<b>DM-Triazin</b>	$C_{15}H_{11}Cl_6N_3O_2$	477,98
<b>TFE-Triazin</b>	$C_{11}H_5Cl_6N_3O$	407,89
<b>TME-Triazin</b>	$C_{12}H_7Cl_6N_3O$	421,92

Das Hauptaugenmerk lag allerdings auf dem MP-Triazin, da es eines der günstigeren und am besten verfügbaren ist. Die Arbeit mit dem BD-Triazin wurde auf ein Minimum begrenzt, da es sich um eine CMR-2 Substanz handelt. Auch TME- und TFE-Triazin sind potentiell CMR-aktive Substanzen, die Furanreste enthalten. Zudem gibt es keine Gefahrenstoffkategorisierung nach GHS-Norm (Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien) dieser beiden Substanzen, da diese noch nicht untersucht wurden. Daher wurde die Arbeit mit diese beiden Substanzen, ebenfalls auf ein Minimum reduziert. In Abbildung 9 sind Strukturformeln der verwendeten s-Triazine dargestellt.

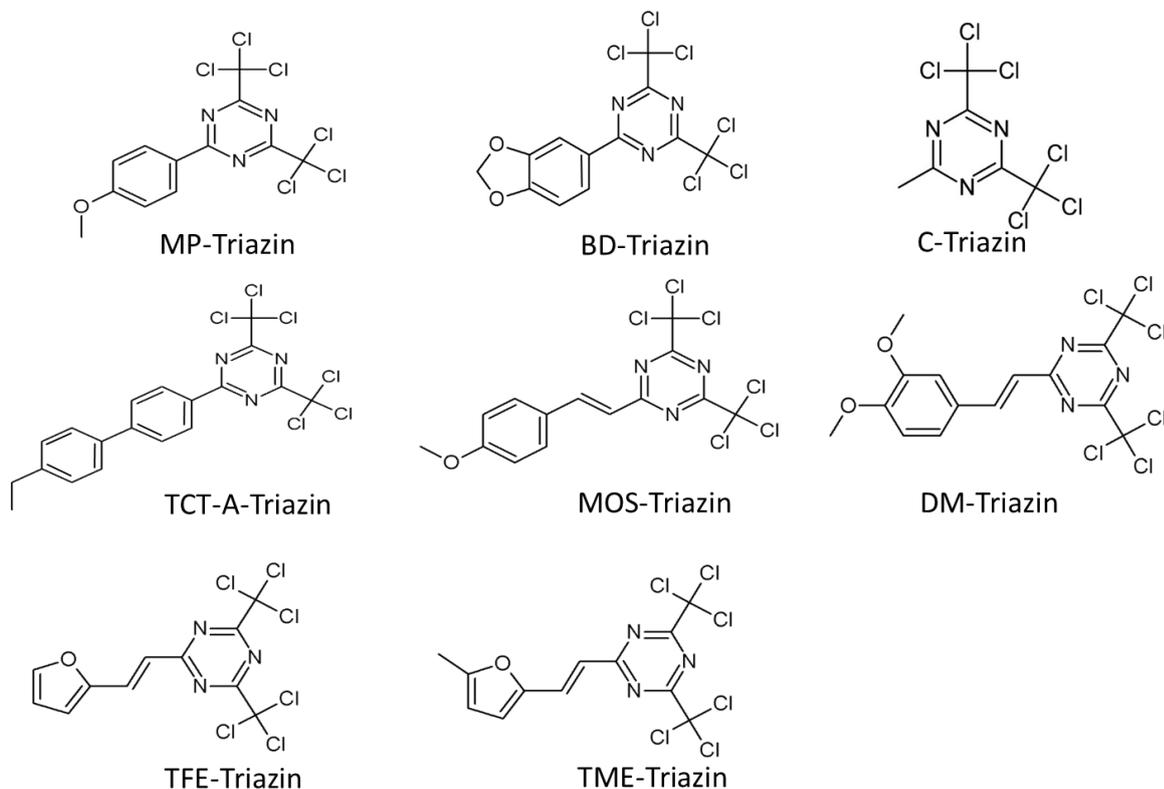


Abbildung 9: Strukturformeln der verwendeten s-Triazine

An dem freien C-Atom des Triazin-Ringes befindet sich der Rest, welcher das Chromophor darstellt. Dieser Rest bestimmt durch Valenzelektronenverschiebung in welchem Bereich das jeweilige Triazin-Derivat Licht absorbiert. In Abbildung 10 und 11 sind das MP-Triazin und das DM-Triazin dargestellt. Das Absorptionsmaximum des MP-Triazins liegt in einem Wellenlängenbereich von 320 – 350 nm, der des DM-Triazins in einem Wellenlängenbereich 380 – 400 nm. Allgemein liegt der Adsorptionsbereich der eingesetzten s-Triazine zwischen 280 – 400 nm.

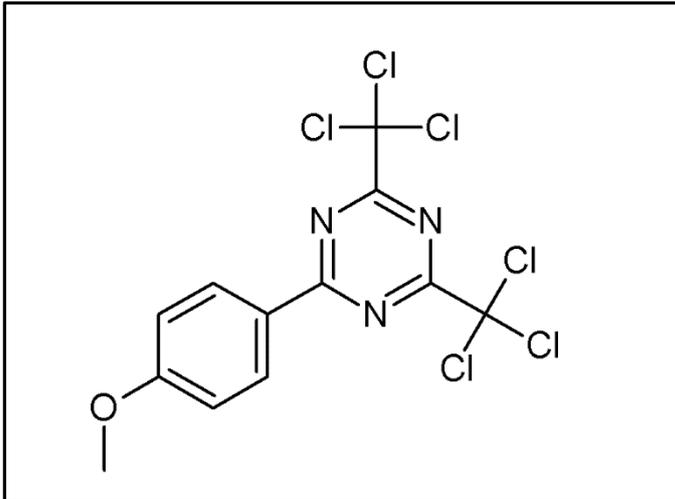


Abbildung 10: Strukturformeln des MP-Triazins

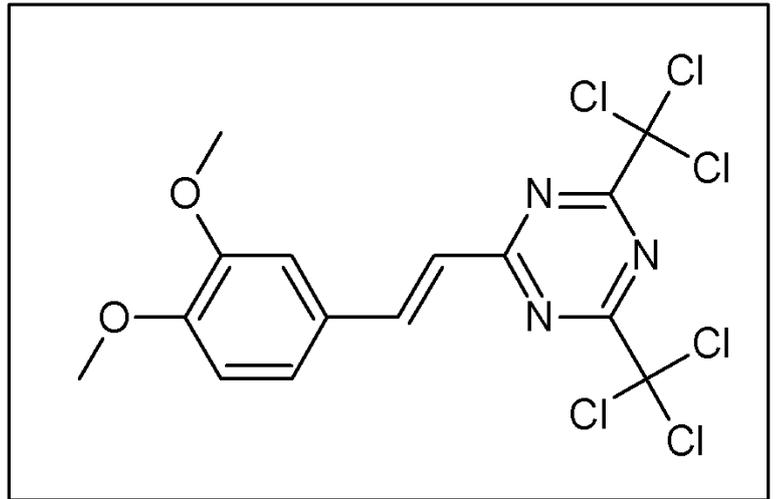


Abbildung 11: Strukturformel des DM-Triazins

Die reaktiven Teile des s-Triazins sind die beiden chlorierten Methylgruppen. Der Reaktionsmechanismus ist allerdings noch nicht vollständig aufgeklärt. Es besteht die Möglichkeit eines radikalischen und eines ionischen Mechanismus.[Yu-ren, 2009; Buhr 1989] Die Aktivierung des Moleküls geschieht allerdings bei beiden Mechanismen gleich. Das einfallende UV-Licht regt das Molekül an und spaltet ein oder mehrere Chloratome ab. Diese gehen entweder als negativ geladene Ionen oder als Radikale ab. Der radikalische Mechanismus ist in Abbildung 12 dargestellt. Das abgespaltene Chlorradikal spaltet ein H-Atom von einem tertiären Kohlenstoff der Polymerkette ab. Das so gebildete Kettenradikal greift nun wiederum eine benachbarte Polymerkette an und beide bilden eine C-C-Bindung aus. Bei diesem Vorgang entsteht als Nebenprodukt Salzsäure (HCl).

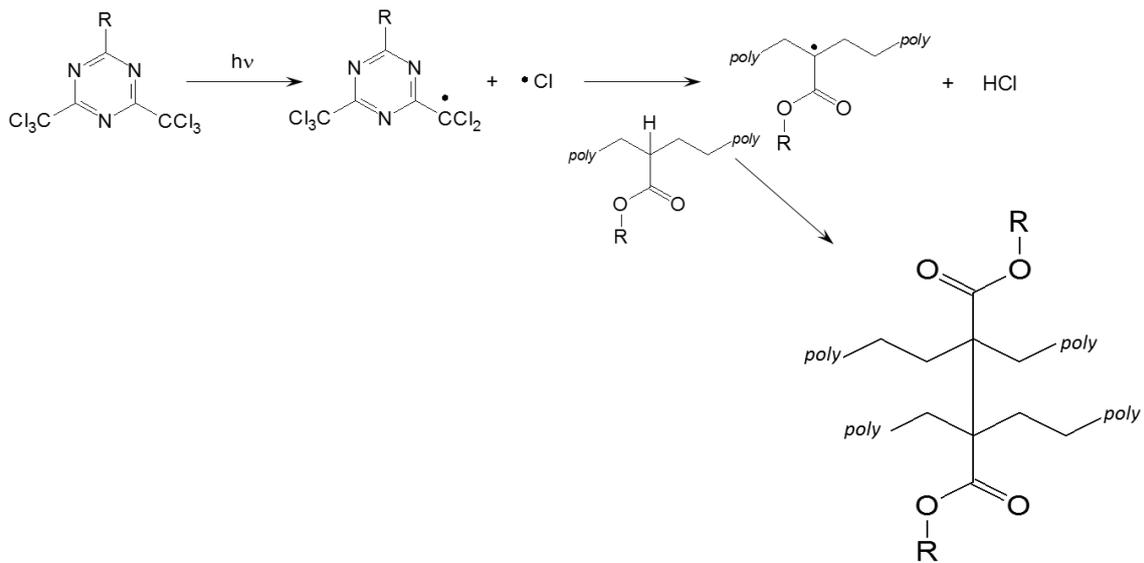


Abbildung 12: Reaktionsgleichung des durch UV-Licht initiierten radikalischen Mechanismus einer Vernetzung mit s-Triazinen. [Buhr, 1989]

Beim ionischen Mechanismus wird durch das eintreffende UV-Licht ein Chlor-Anion abgespalten. An dem s-Triazin bleibt eine positiv geladenen Dichlormethylgruppe zurück. Das Chlor-Anion beginnt einen nucleophilen Angriff auf ein C-Atom des Polymers und es bildet sich wie beim radikalischen Mechanismus eine C-C Doppelbindung zwischen den Polymeren aus. Das verbleibende s-Triazin wird hierbei hydriert und bildet über weitere Zwischenschritte eine Carbonsäuregruppe. Abbildung 13 zeigt die Bildung eines s-Triazins mit einer Carbonsäuregruppe.

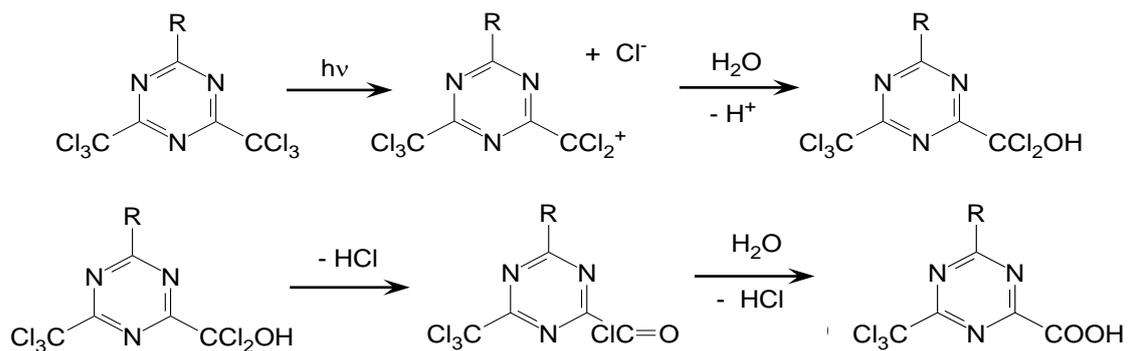


Abbildung 13: Reaktionsgleichung des ionischen Mechanismus. Die Aktivierung des s-Triazins spaltet ein Chloranion ab. Das verbleibende Chlorkation reagiert mit Wasser und es bildet sich eine OH-Gruppe aus. Unter Bildung von HCl bildet sich an dem s-Triazin anschließend ein Chlorhalogenid. Unter einer weiteren Abspaltung eines Chlor-Anions bildet sich wiederum HCl und es entsteht unter Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  eine Carboxylgruppe aus. [Yu-ren, 2009]

Welcher dieser beiden Mechanismen stattfindet, soll von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig sein. In unpolaren und aprotischen Lösungsmitteln soll der radikalische Mechanismus ablaufen, in polaren und protischen Lösungsmitteln der ionische. [Yu-ren, 2009]

### 3 Experimenteller Teil

In diesem Teil der Arbeit werden Geräte, Chemikalien und die Vorgehensweise bei den verschiedenen Methoden dargestellt. Beginnend bei den verwendeten Geräten und Chemikalien wird anschließend die Klebmassenabmischung erläutert. Zum Schluss wird auf die angewandten Methoden eingegangen, beginnend bei der DART-MS über den Mikroschertest hin zur UV-DSC.

#### 3.1 Geräte

Geräte und Zubehör	Bezeichnung	Hersteller
DART-Ionenquelle	DART-100	Ionsense
Flugzeitmassenspektrometer	ACCUTOF LC-plus JMS T100LP	JEOL GmbH
DSC Grundgerät	204 F1 Phoenix	Netzsch
UV-Strahler für DSC	Omniculture Series 2000	EXFO
UV-Bank	Eltosch	Eltosch Grafix GmbH
Hochleistungs-UV-Punktstrahler	bluepoint 4	hönle group
Radiometer	PowerPuck II	EIT Instrument Markets
Analysenwaage	Excellent Plus	Mettler Toledo

#### 3.2 Chemikalien

Tabelle 2: Übersicht über die verwendeten UV-Vernetzer/Initiatoren.

Handelsname	Name	Hersteller	CAS-Nummer
MP-Triazin	2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine	TCI Europe NV	3584-23-4
BD-Triazin	2-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine	TCI Europe NV	71255-78-2
C-Triazin	2-Methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine	TCI Europe NV	949-42-8
TCT-A-Triazin	2-[4-(4'-Ethylbiphenyl)]-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine	PPC Japan	389579-66-2
MOS-Triazin	2,3-Bis(trichloromethyl)-6-(4-methoxystyryl)-1,3,5-triazine	TCI Europe NV	42573-57-9
DM-Triazin	2-(3,4-Dimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine	TCI Europe NV	42880-07-9
TFE-Triazin	2-[2-(Furan-2-yl)vinyl]-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine	TCI Europe NV	154880-05-4
TME-Triazin	2-[2-(5-Methylfuran-2-yl)vinyl]-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine	TCI Europe NV	156360-76-8
Irgacure 184	1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone	BASF	947-19-3
Polypox R16	Penterythritol-polyglycidyl ether	BASF	30973-88-7
UVACURE 1500	3,4-Epoxy-cyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate	BASF	-

Um die in Tabelle 2 aufgeführten s-Triazine möglichst als Reinsubstanz messen zu können, wurden die s-Triazine in braunen Glasfläschchen eingewogen und in Aceton gelöst. Um die Nachweisgrenzen bestimmen zu können, wurden Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 50 ppb bis 1000 ppm hergestellt. Die braunen Glasflaschen verhindern, dass es zu einer Reaktion der s-Triazine durch einfallendes UV-Licht kommt.

### 3.3 Lösungsmittel

Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Lösungsmittel.

Name	Summenformel	GHS-Gefahrenstoffkennzeichnung	H-Sätze	P-Sätze	Sdp. Lit. [°C]
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Leicht-/Hochentzündlich; Achtung	225, 319, 336	210, 233, 305+351+338	56
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Leicht-/Hochentzündlich; Achtung	225, 332, 302, 312, 319	210, 305+351, 403+235	82
Benzin	Gemisch	Leicht-/Hochentzündlich; Achtung; Gesundheitsgefährdend; Umweltgefährlich	224, 304, 315, 336, 340, 350, 361, 411	201, 210, 280, 301+310, 403+233, 501	35-210
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Leicht-/Hochentzündlich	225	210	78
n-Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Leicht-/Hochentzündlich; Achtung; Gesundheitsgefährdend; Umweltgefährlich	225, 304, 315, 336, 411	210, 273, 301+310, 331, 302+352, 403+236	98
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Leicht-/Hochentzündlich; Achtung	225, 319, 336	210, 233, 305+351+338	82
Methanol	CH <sub>4</sub> O	Leicht/Hochentzündlich; Achtung; Gesundheitsgefährdend	225, 331, 311, 301, 370	210, 233, 280, 302+352	65
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Leicht/Hochentzündlich; Achtung; Gesundheitsgefährdend	225, 302, 319, 335, 351	210, 233, 280, 370+378, 501	66
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Leicht/Hochentzündlich; Achtung; Gesundheitsgefährdend	225, 361, 304, 373, 315, 336	210, 301+310, 331, 302+352	111

### 3.4 Probenvorbereitung und Messung

#### 3.4.1 Klebmassenabmischung

Für die Messungen mittels DART-MS und UV-DSC werden getrocknete, vernetzte und unvernetzte Proben benötigt, in denen sich der zu untersuchende UV-Vernetzer befindet. Als Grundpolymer wurde eine Standardklebmasse verwendet, welche aus den Monomeren n-Butylacrylat (n-BA), 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA) und Acrylsäure (AS) besteht, im folgenden Basispolymer A genannt. Das Basispolymer A kam aus einer Fertigung des tesa Werkes in Hamburg. Im ersten Schritt der Probenvorbereitung wurde das Basispolymer A in Aceton im Verhältnis 50-50 (w/w) gelöst (50% Feststoffgehalt). Es wurden etwa 350 g Polymer in 350 g Aceton gelöst. Die Einwaagen fanden in einer mit Schraubdeckel verschließbaren 1L-Glasflasche statt. Der Deckel wurde mit Parafilm abgedichtet, so dass beim Lösungsvorgang kein Lösungsmittel aus der Flasche entweichen konnte. Anschließend wurde die Flasche mit dem Polymer drei Tage lang auf einer Rollbank gerührt, damit sich das Polymer gut lösen konnte. Da eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 % eine hohe Viskosität aufweist und sich somit schwer ausstreichen lässt, wurde diese weiter verdünnt auf einen

Feststoffgehalt von 38 %. Die Verdünnung wurde in einer braunen 250 ml Glasflasche durchgeführt, hierbei wurde auch gleichzeitig der UV-Vernetzer in gelöster Form hinzugefügt. Die Konzentration des UV-Vernetzers in der Klebmasselösung lag bei 0,2 % (w/w). Gelöst wurde der UV-Vernetzer auch in Aceton, um kein andersartiges Lösungsmittel mit einzubringen und so eventuell Einfluss auf die Vernetzungsreaktion zu nehmen. Anschließend wurde die Glasflasche wieder mit Parafilm abgedichtet. Das Polymer wurde einmal kräftig durchgeschüttelt und für weitere 5 h auf die Rollbank gelegt, um eine homogene Verteilung des UV-Vernetzers zu gewährleisten. Anschließend wurde die Probe mithilfe eines Streichbalkens ausgestrichen. Als Trägermaterial wurde eine PET-Folie verwendet. Die Klebmasse geht keine Bindung mit der PET-Folie ein, so dass die Klebmasse für eine Messung wieder einfach zu entfernen war. Nachdem die Klebmasse ausgestrichen war, wurde das Muster mithilfe von Magneten auf einem Blech fixiert und 30 Minuten lang im Labor gelagert. So sollten die größten Lösungsmittelbestandteile abgedampft werden. Anschließend wurde das Muster noch für 20 Minuten bei 55 °C in einem Ofen erhitzt, um auch noch die restlichen Lösungsmittelbestandteile abzdampfen. Es ist ein vorsichtiges Vorgehen bei dem Abdampfungsprozess nötig, da zu hohe Temperaturen oder zu schnelles Abdampfen für eine Blasenbildung in der Klebmasse sorgen. Im letzten Schritt wurde auf die Seite, auf der sich die Klebmasse befand ein silikonisiertes Trennpapier aufgegeben. Das Silikon verhindert ein Verkleben mit dem Trennpapier. Diese Arbeiten fanden in einem speziellen, verdunkelten UV-Labor statt. Die Leuchtstoffröhren, welche auch einen gewissen Anteil UV-Licht emittieren, waren mit UV undurchlässiger Folie abgedeckt.

Da auch bestrahlte Muster gemessen werden sollten, wurden einige der Muster einer definierten UV-Dosis ausgesetzt. Dies geschah mithilfe einer Eltosch-Anlage. Ein Förderband trägt dabei das Lappenmuster unter einer Quecksilberdampflampe durch. Leistung und Bahngeschwindigkeit konnten separat eingestellt werden. Um die Leistung bzw. die erreichte Dosis zu überprüfen, wurde ein Radiometer eingesetzt, der PowerPuck II. Dieser kann die Leistung und Dosis der ankommende UVV-, UVA-, UVB-, und UVC-Strahlung separat wiedergeben. Als Bezugswert wurde immer die UVC-Dosis genommen, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können. Das Trennpapier wurde von der Klebmasse abgezogen und die Seite mit der PET-Folie wurde mithilfe von Magneten auf einem schwarzen Blech fixiert, so dass die Klebmasse oben lag. Anschließend wurde das Blech auf das Förderband gelegt und der Shutter der UV-Lampe geöffnet. Nach dem Durchfahren des Musters war die Vernetzung abgeschlossen, visuell eindeutig erkennbar anhand einer Färbung der Klebmasse von farblos hin zu gelb.

### 3.4.2 DART-MS

Parameter	Stellgröße	Stellbereich
Gas	Helium	Helium/Stickstoff
Temperatur	250 °C	0 – 350 °C
Gasfluss	3 l/min	0 – 6 l/min
Peaks Voltage	600 V	100 – 1000 V
Detektor	2500 V	400 – 2500 V

Für die Messung von Lösungen und Klebmassen wurde ein sogenannter „*DIP-it Sampler*“ verwendet. Bei dem *DIP-it Sampler* handelt es sich um ein nach unten hin geschlossenes Kapillarröhrchen mit Kunststoffhalterung. Ursprünglich dienten die *DIP-it Sampler* zur Schmelzpunktbestimmung, daher zerspringen diese nicht in der heißen DART-Quelle. In Abbildung 14 ist ein *DIP-it Sampler* dargestellt.



Abbildung 14: Abbildung eines *DIP-it Sampler*.

Um eine Lösung zu messen, wurde der *DIP-it Sampler* in die Lösung eingetaucht und umgerührt. Anschließend wurde das Aceton durch vorsichtiges Schwenken abgedampft und in den Probenspalt der DART-MS gehalten. Die Nachweisgrenzen wurden mittels verschiedenener s-Triazinlösungen unterschiedlicher Konzentration bestimmt. Dazu wurden nacheinander verschiedene Konzentrationen startend bei der größten gemessen. Als Nachweisgrenze galt die Konzentration, bei welcher das s-Triazin noch eindeutig identifiziert

werden konnte. Um auch bestrahlte s-Triazinlösungen Messen zu können, wurde ein Hochleistungs-UV-Punktstrahler verwendet, dargestellt in Abbildung 15

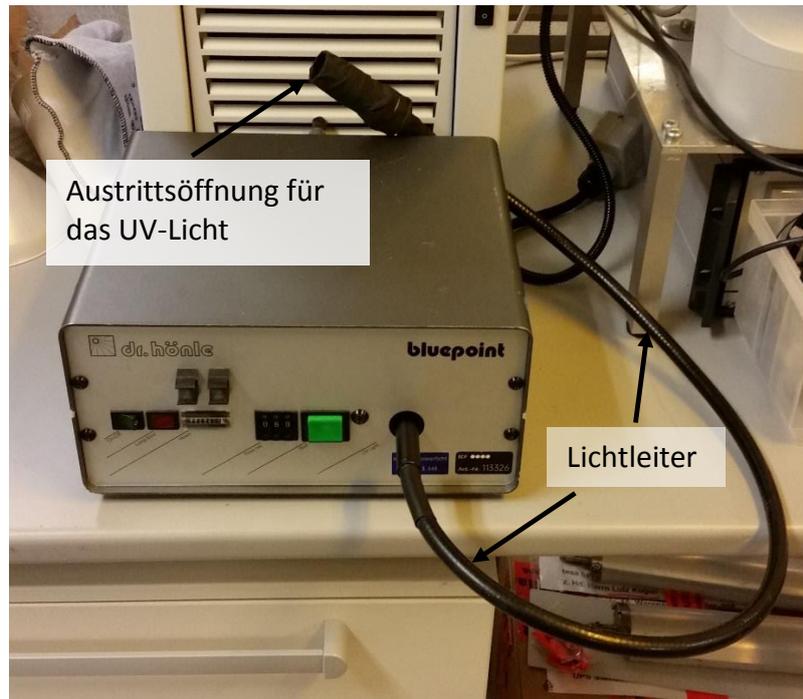


Abbildung 15: Abbildung des Hochleistungs-UV-Punktstrahlers.

### 3.4.3 Mikroschertest

Der Mikroschertest ist eine Schnellprüfung der Scherfestigkeit von Klebebändern. Hierbei wird zunächst die Klebmasse auf ein Substrat, in dieser Arbeit geätzte PET-Folie geklebt. Von dieser lässt sich die Klebmasse nicht mehr abtrennen. Anschließend werden mit Hilfe einer Schablone 10 cm lange und 1 cm breite Streifen herausgeschnitten und auf einem Haftgrund aus Stahl und einen Verstärkungsstreifen aus Pappe verklebt. Die Aufhängung wird in ein Mikroscherweggerät eingespannt und bei konstanten 40 °C einer Belastung von 50 – 500 g ausgesetzt. Temperatur und Scherstrecke werden während des Tests aufgezeichnet. In Abbildung 16 ist der schematische Aufbau des Gerätes dargestellt.

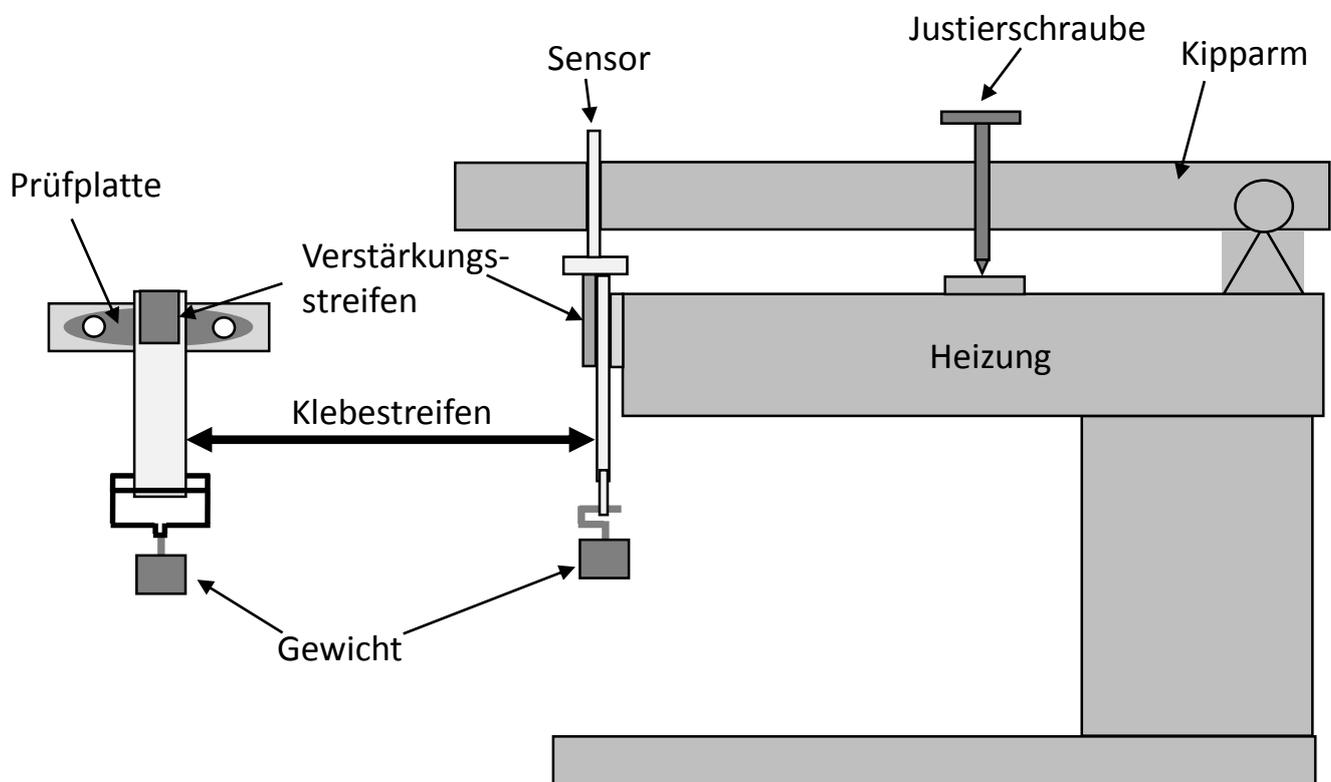


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines Mikroschertests [modifiziert aus Aßmann, 2008].

Zu Beginn des Tests wird der Klebestreifen elastisch gedehnt. Bei längerer Belastung erfolgt dann eine plastische Dehnung. Die Scherstrecke, um die sich das Klebeband nach 15 min verlängert, ist der maximale Mikroscherweg. Die Bestimmung des Anteils der elastischen und plastischen Dehnung an der Scherstrecke erfolgt mit Hilfe des Relaxionstests. Hierbei wird das Gewicht nach der Aufzeichnung des maximalen Mikroscherweges von der Aufhängung abgenommen. Infolgedessen relaxiert das Klebeband und bewegt sich dabei aufwärts. Nach 15 min wird die Scherstrecke aufgezeichnet, um die sich der maximale Mikroscherweg verkürzt hat. Aus der Differenz zwischen den minimalen und dem maximalen Mikroscherweg ist die Elastizität bestimmbar. Der elastische Anteil gibt Auskunft über den Vernetzungsgrad

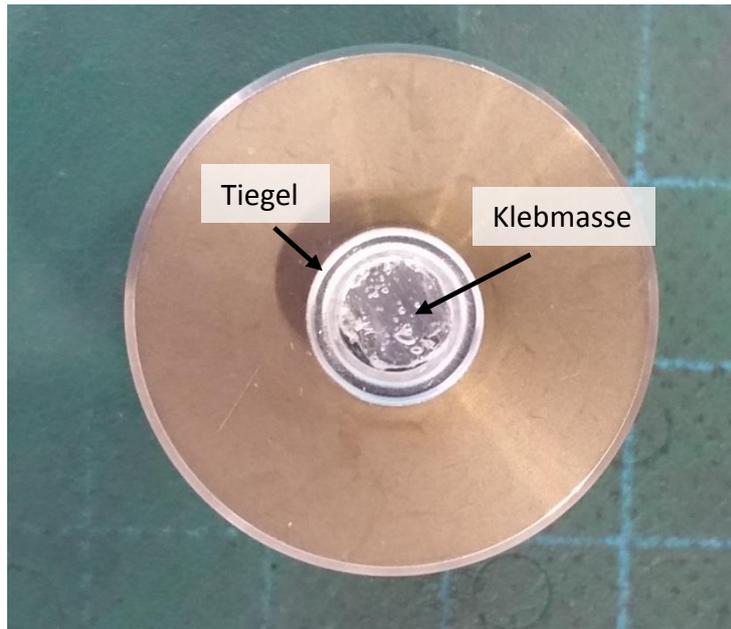
der Klebmasse. Je größer der elastische Anteil, desto höher ist auch der Vernetzungsgrad. Während der Mikroscherweg in  $\mu\text{m}$  gemessen wird, gibt man den elastischen Anteil in Prozent an.

#### 3.4.4 UV-DSC

<b>Parameter</b>	<b>Stellgröße</b>	<b>Stellbereich</b>
Temperatur	Isotherm 20 °C	-40 – 180 °C
Bestrahlungszeit	1 s	1 s – 60 min
Bestrahlungsintensität	0,5	0,5 – 60 W
Kühlung	Flüssiger Stickstoff	Flüssig N <sub>2</sub> /Gas N <sub>2</sub> /keine
Gasfluss	Schutzatmosphäre Stickstoff	Stickstoff/Luft

#### Probenvorbereitung

Im ersten Schritt wurde die Probenvorbereitung optimiert. Die Klebmasse sollte sich möglichst planar im Probeniegel befinden, um ein Bestrahlen in der Tiefe der gesamten Klebmasse zu gewährleisten. Durch eine Formung der Masse zu einem Kügelchen, würde die Klebmasse ihre transparenten Eigenschaften verlieren und eine Durchstrahlung wäre nicht mehr gewährleistet. Dazu wurde ein Stück eines Lappenmusters ausgeschnitten. Die silikonisierte Trennfolie wurde entfernt, so dass die Klebmasse sich nur noch auf dem PET-Liner befand. Diese wurde anschließend dreimal gefaltet, sodass sich drei Schichten Klebmasse übereinander befanden. Anschließend wurde ein Stanzling mit einem Durchmesser von 8 mm hergestellt. Von diesem wurde zunächst ein Teil der PET-Folie abgenommen und mit dieser Seite in den Tiegel geklebt, anschließend wurde die PET-Folie der anderen Seite entfernt. Das Gewicht des Tiegels wurde zuvor bestimmt. Abbildung 17 zeigt die eingewogenen Klebmasse im Tiegel.



*Abbildung 17: Dreilagige Klebmasse in einem DSC-Tiegel.*

Der Einschluss von Luftblasen ließ sich nicht immer verhindern. Nachdem die Klebmasse in den Tiegel geklebt war, wurde der Tiegel gewogen. Die Einwaage an Klebmasse betrug etwa 10 mg

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 DART-MS

#### 4.1.1 Triazinlösungen

Um die spezifischen Signale der s-Triazine mittels DART-MS bestimmen zu können, wurden die verschiedenen s-Triazine in Aceton gelöst gemessen. Die verschiedenen Reste der Triazine sollten sich im Massenspektrum differenzieren lassen. Die Konzentration der gemessenen s-Triazine betrug 1000 ppm. In Abbildung 18 ist exemplarisch das charakteristische Spektrum des MP-Triazins dargestellt. Die restlichen Spektren befinden sich im Anhang A Abschnitt 7.1.

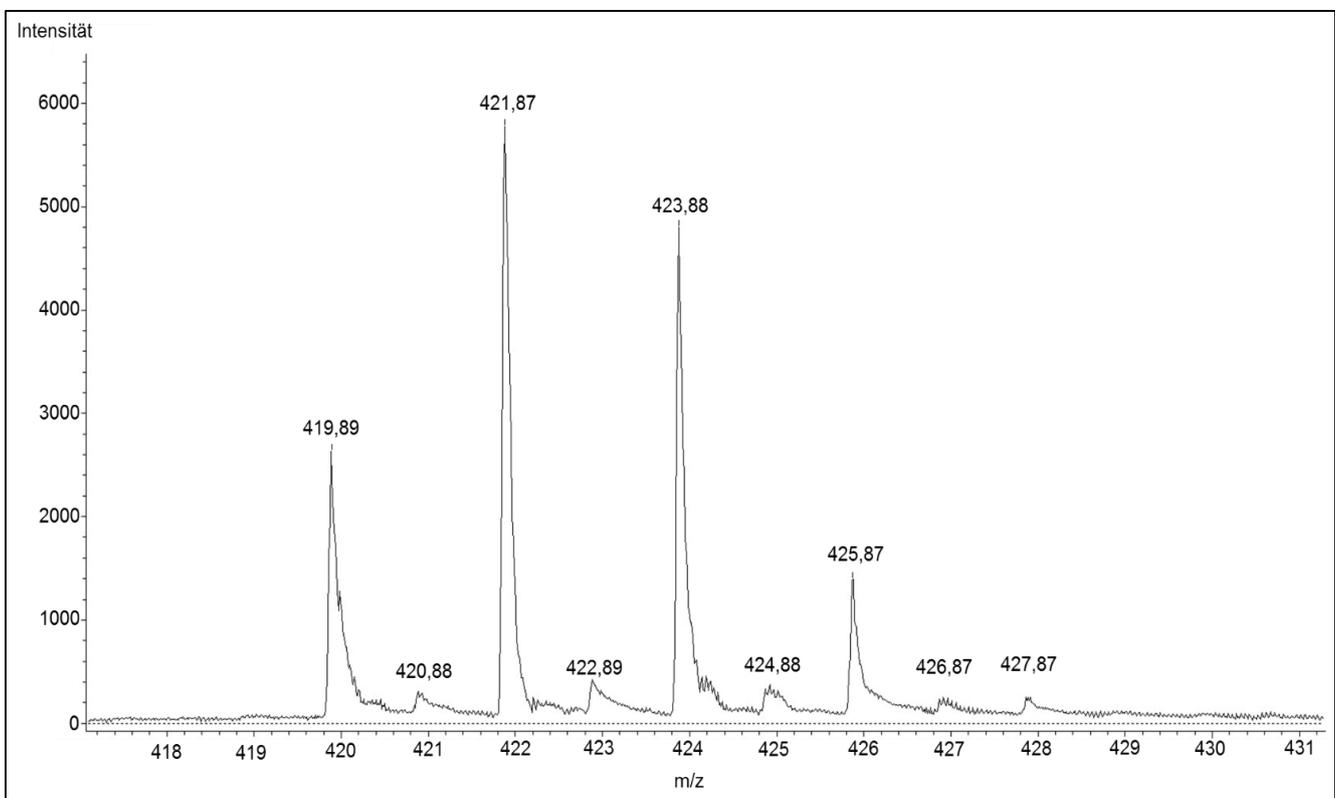


Abbildung 18: Massenspektrum des MP-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des MP-Triazins mit den Signalen  $m/z$  419,88, 421,87, 423,87, 425,86 und 427,86.

Das Hauptmassensignal sollte bei  $m/z$   $421,87 + 1,0078 = 422,88$  liegen. Eine geringe Abweichung von 0,01 liegt hierbei vor und ist auf die interne Kalibrierung des Massenspektrometers zurückzuführen. Deutlich erkennbar ist auch das Isotopenmuster, welches sich durch das Vorhandensein der beiden Chlor-Isotope erklären lässt.  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  kommen in einem Verhältnis von 3:1 vor. Die Wahrscheinlichkeit in welcher Zusammensetzung sich die Chlorisotope in dem Molekül befinden, ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Dargestellt die Wahrscheinlichkeiten für die Isotopenzusammensetzung des MP-Triazins. Die Werte für die  $[M+H]^+$  Ionen sind rechnerisch entstanden und weisen daher den gleichen Wert im Nachkommabereich auf.

$^{35}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}$	$[M+H]^+$	Wahrscheinlichkeit, %	Wahrscheinlichkeit normiert, %
6	0	419,89	18,92	52
5	1	421,89	36,31	100
4	2	423,89	29,03	80
3	3	425,89	12,38	34
2	4	427,89	2,97	8
1	5	429,89	0,38	1
0	6	431,89	0,02	0,05

Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass die Wahrscheinlichkeit für mind. ein  $^{37}\text{Cl}$  Chlorisotop am höchsten, nämlich bei 36,31 % liegt. In Abbildung 18 ist zudem noch ein Isotopenmuster für den Kohlenstoff zu erkennen.  $^{13}\text{C}$  ist das am häufigsten vorkommenden Kohlenstoff-Isotop. Etwa 1,1 % des auf der Erde vorkommenden Kohlenstoffes ist das  $^{13}\text{C}$ -Isotop. Für ein Molekül wie das MP-Triazin mit zwölf Kohlenstoffatomen beträgt die Wahrscheinlichkeit das eines von ihnen ein  $^{13}\text{C}$ -Isotop ist etwa 11,69 %. Auch Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff treten als Isotope auf. Allerdings ist ihr Vorkommen im Gegensatz zu den Kohlenstoff- und Chlorisotopen so gering ( $^2\text{H}$  0,012 %,  $^{18}\text{O}$  0,200 %,  $^{15}\text{N}$  0,364 %), dass diese hier nicht mit aufgeführt sind.

Diese Wahrscheinlichkeiten aus Tabelle 4 wurden mittels Binomialverteilung errechnet.

$$(a+b)^n \quad (1)$$

Wobei a und b den Wahrscheinlichkeiten des Vorkommens der Isotope entspricht und n die Anzahl der Atome in dem Molekül. Für die Chlorisotope ergibt sich also für das MP-Triazin die Formel:

$$(0,7577+0,2423)^6 = 1 \quad (2)$$

Um die Wahrscheinlichkeit jeder Kombination ausrechnen zu können, müssen die Summanden des aufgelösten Binoms separat betrachtet werden. Die Intensitäten des Spektrums aus Abbildung 18 entsprechen in etwa den errechneten Wahrscheinlichkeiten. Ein Signal für die Zusammensetzung von sechs  $^{37}\text{Cl}$  Isotopen ist nicht zu erkennen, da die Wahrscheinlichkeit hierfür lediglich bei 0,02 % liegt, vgl. Tabelle 4. Dies gilt ebenfalls für die Kombination fünf  $^{37}\text{Cl}$  und ein  $^{35}\text{Cl}$ .

Die Spektren des MP- und TME-Triazins sind sich sehr ähnlich, siehe Anhang A Abschnitt 7.1. Aufgrund ihrer gleichen molaren Masse von 421,92 g/mol weisen sie die gleichen Signale auf.

Allerdings müsste sich das Kohlenstoffisotopenspektrum der beiden s-Triazine unterscheiden, da sie eine unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen besitzen. Dieser Unterschied ist allerdings nicht ausreichend um beide Moleküle klar differenzieren zu können.

Da nicht nur die spezifischen Spektren der s-Triazine wichtig für Identifizierung der s-Triazine sind, sondern auch die Nachweisgrenze, wurde diese bestimmt. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben wurden dafür s-Triazinlösungen in einem Konzentrationsbereich von 50 ppb - 1000 ppm hergestellt. Die Nachweisgrenze war erreicht, wenn das s-Triazin nicht mehr eindeutig im Spektrum identifiziert werden konnte.

Es wurde eine Nachweisgrenze von 10 ppm für die in Aceton gelösten s-Triazine ermittelt.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Lösungsmittel auf das Spektrum des MP-Triazins untersucht. Hierbei wurden Toluol, Benzin, Aceton, Acetonitril, Isopropanol, n-Heptan, Methanol und Ethanol miteinander verglichen. Wasser wurde nicht als Lösungsmittel getestet, da dieses in Acrylathafklebmassen keinen Einsatz findet. Es stellte sich heraus, dass das MP-Triazin ausschließlich in Aceton, Isopropanol und Toluol löslich war. In allen anderen Lösungsmitteln hat sich das MP-Triazin nicht gelöst. Die Lösungsmittel haben keinen Einfluss auf die detektierten MP-Triazinssignale.

Da es bei der Bestrahlung der s-Triazine mit UV-Licht zu einer Abspaltung der Chloratome kommt, wurden die zugehörigen Spektren aufgenommen. Um herauszufinden, welche Bruchstücke beim Bestrahlen der s-Triazine entstehen und welchen Einfluss die Lösungsmittel haben, wurden die Spektren von in Aceton und Isopropanol gelöstem MP-Triazin miteinander verglichen. In Abbildung 19 ist das Spektrum MP-Triazin noch einmal unbestrahlt dargestellt. In Abbildung 20 ist das bestrahlte MP-Triazin in Aceton gelöst dargestellt.

In Abbildung 20 sind mehrere Signalgruppen mit einem Chlorisotopenmuster zu erkennen. Eine eindeutige Zuordnung zu Molekülen ist nicht möglich. Anhand des Signalmusters kann man aber erkennen, wie viele Chloratome ein Molekül enthält.

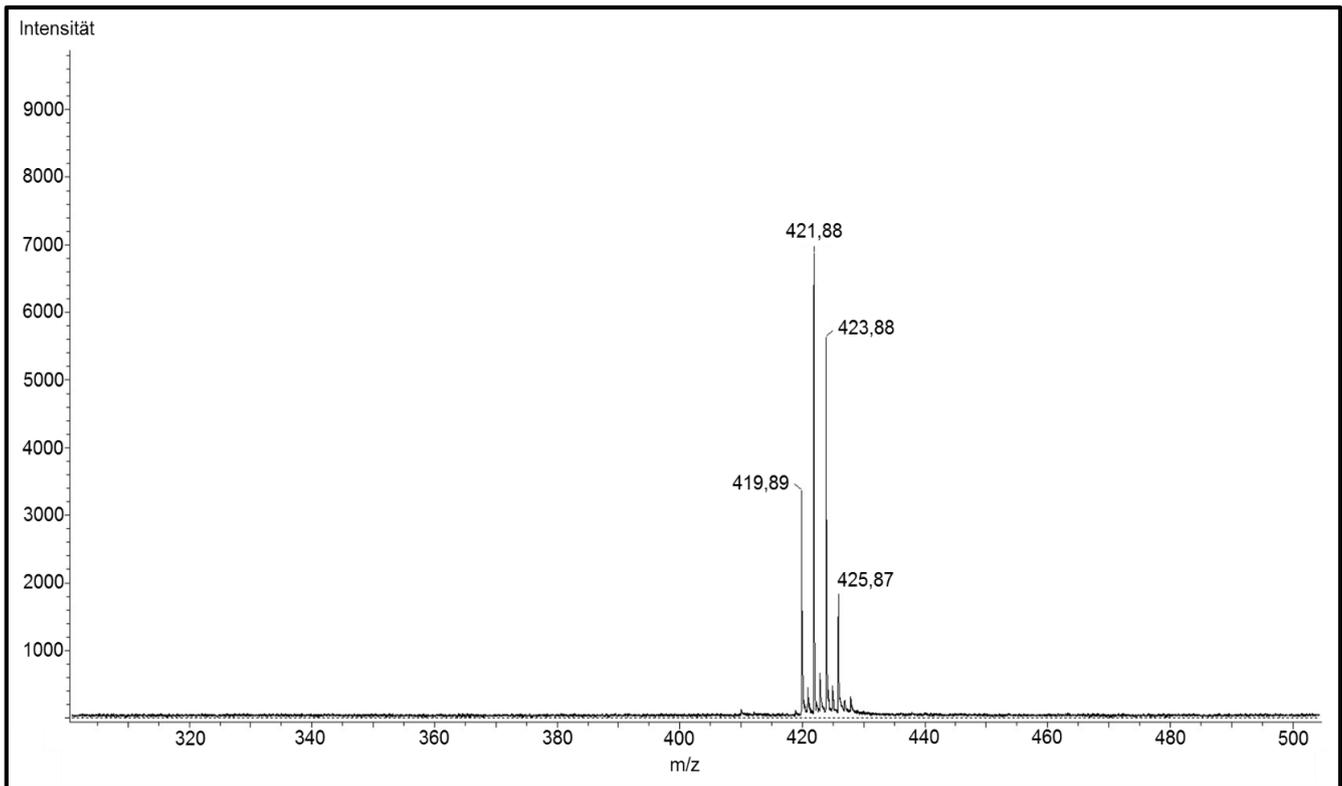


Abbildung 19: Spektrum des unbestrahlten MP-Triazins in einer Konzentration von 1000 ppm in Aceton gelöst. Die Signale bei m/z 419,90, 421,89, 423,89, 425,88 stellen verschiedene Chlorisotopenkonfiguration im MP-Triazin dar.

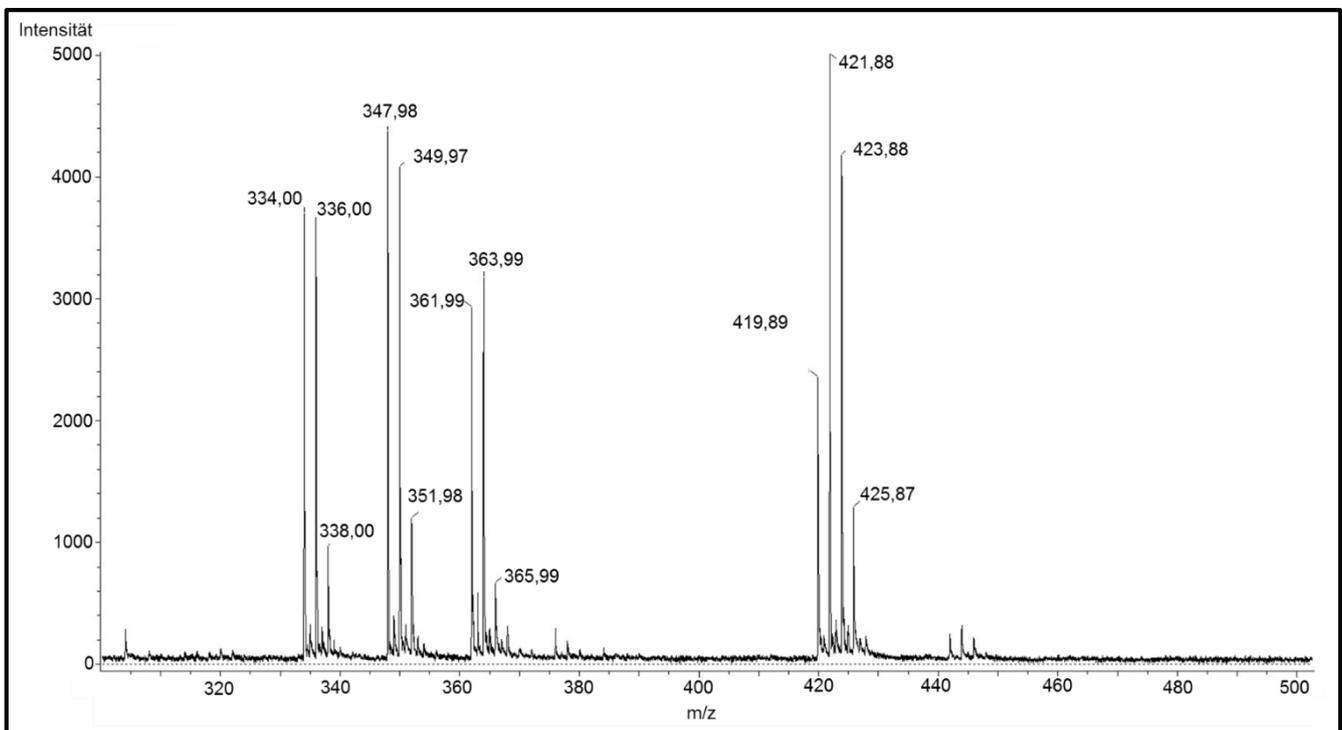


Abbildung 20: Spektrum des bestrahlten MP-Triazins in einer Konzentration von 1000 ppm in Aceton gelöst. Die Bestrahlungsdosis beträgt 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Signale bei m/z 419,90, 421,89, 423,89, 425,88 stellen verschiedene Chlorisotopenkonfiguration im MP-Triazin dar. Die weiteren Signale bei m/z 365,99, 363,99, 349,97 und 334,00 weisen das charakteristische Isotopenmuster für Chlor auf.

Abbildung 20 ist deutlich erkennbar, dass sich auch hier die Signale der Isotopenzusammensetzung des Chlors befinden. Das Signal bei  $m/z$  349,97 könnte das MP-Triazin mit einer Carboxylgruppe statt einer Trichlormethylgruppe sein, vgl. Abbildung 21. Das Signal  $m/z$  365,99 kann nicht identifiziert werden, dennoch kann man ausgehend vom Isotopenmuster sagen, dass sich vier Chloratome in dem Molekül befinden müssen. Bei dem Signal  $m/z$  334,00 handelt es sich wahrscheinlich um eine Form des Triazins mit fünf Chloratomen, auch dies geht aus dem Isotopenmuster hervor. Ein mögliches Molekül ist in Abbildung 22 dargestellt.

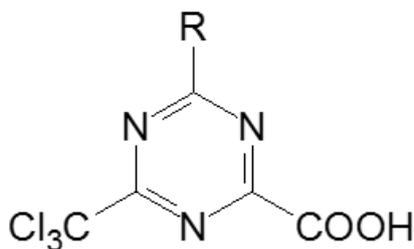


Abbildung 21: Darstellung des s-Triazins mit einer Carboxyl- und einer Trichlormethylgruppe.

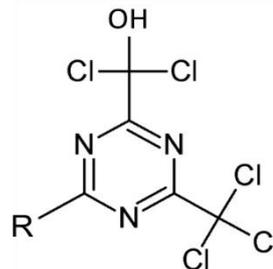


Abbildung 22: Darstellung des s-Triazins mit einem abgespaltenem Chloratom und einer OH-Gruppe.

Dieses Ergebnis spricht für einen ionischen Mechanismus und steht damit Gegensatz zu der Theorie, dass in aprotischen Lösungsmitteln wie Aceton der radikalische Mechanismus ablaufen soll. Allerdings ist Aceton auch ein polares Lösungsmittel, in diesen soll der ionische Mechanismus ablaufen. [Pohlers, 1999]

#### 4.1.2 s-Triazine in Reinacrylatmasse

Auf Basis der Ergebnisse der reinen s-Triazine in Lösung, wurde ihr Verhalten in Klebmassen untersucht. Hierbei wurde das Basispolymer A verwendet. Das Polymer besteht aus den Monomeren n-Butylacrylat (n-BA), 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA) und Acrylsäure (AS). Die s-Triazine wurden dem gelösten Polymer beigemischt. Die Konzentration der s-Triazine betrug 0,2 % (w/w).

Zunächst galt es herauszufinden, bis zu welcher Bestrahlungsdosis die s-Triazine in einer Klebmasse nachweisbar sind. Außerdem könnten Spaltprodukte einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus geben. Modellhaft wurde hierbei das MP-Triazin betrachtet. Es wurden unbestrahlte und bestrahlte Muster mit und ohne MP-Triazin hergestellt. Die Bestrahlungsdosen reichten von 3,5 – 1600  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Das Signal des MP-Triazin, sofern vorhanden, sollte sich in einem  $m/z$  Bereich von 419,89 bis 431,89, vgl. Tabelle 4, befinden.

Im ersten Schritt wird die unbestrahlte Masse ohne MP-Triazin betrachtet. In dieser sollten sich lediglich die Monomere, aus welchen das Basispolymer A hergestellt wurde, befinden. Außerdem können Spaltprodukte, welche sich aus dem Polymer durch die hohen Temperaturen während der Messung abspalten, im Spektrum zu finden sein. Abbildung 23 zeigt das resultierende Spektrum.

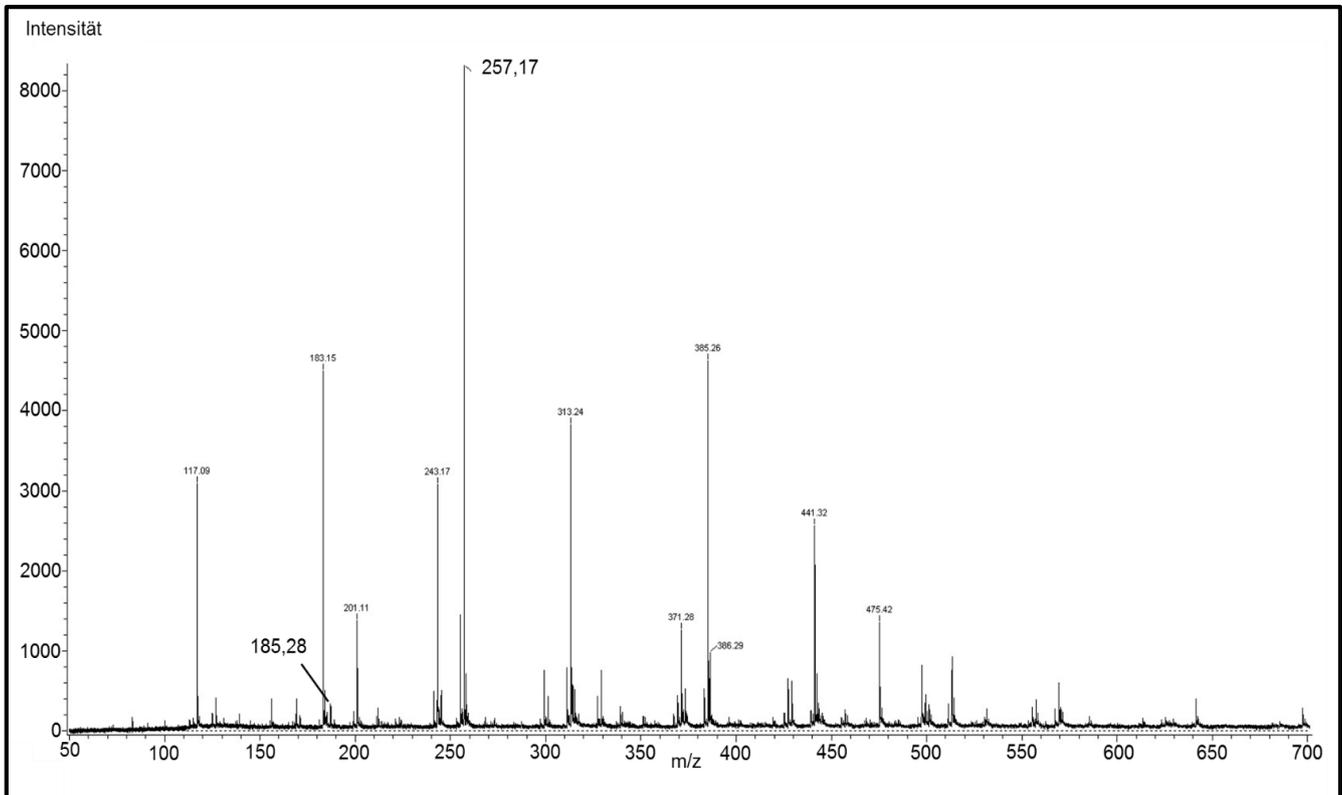


Abbildung 23: Spektrum des unbestrahlten Basispolymers A ohne MP-Triazin. Das Signal  $m/z$  257,18 entspricht dem protonierten Dimer  $([2M+H]^+)$  des *n*-Butylacrylates. Das Signal 185,28 entspricht dem Signal des 2-Ethylhexylacrylat.

Die Monomere, aus welchen die Klebmasse besteht, konnten nachgewiesen werden. Bei der DART-MS kommt es häufig zu der Bildung von protonierten Dimeren  $([2M+H]^+)$ , hier  $m/z$  257,18). Es handelt sich um das Dimer des *n*-Butylacrylates. Es kann auch vorkommen, dass das Signal eines Dimers einiger Substanzen größer ist, als das des protonierten Monomers. So ist beispielsweise das Signal des *n*-Butylacrylates wesentlich geringer als das des Dimers. Dieses Signal könnte man durch Änderung der Skalierung sichtbar machen. Das Signal bei  $m/z$  185,28 ist das 2-Ethylhexylacrylat. Hier lässt sich kein Dimer finden. Das Signal der Acrylsäure ist, ähnlich dem des *n*-BA, so gering, dass es nur durch eine Änderung der Skalierung sichtbar gemacht werden kann. Im nächsten Schritt wurde eine bestrahlte Masse ohne MP-Triazin gemessen. Diese wurde mit einer Bestrahlungsdosis von 100 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Ziel war es, den Einfluss der Bestrahlung auf das Basispolymer A zu ermitteln. Bruchstücke, die hierbei entstehen, sollten von Bruchstücken, welche in einem bestrahlten Polymer mit s-Triazin entstehen, unterscheidbar sein.

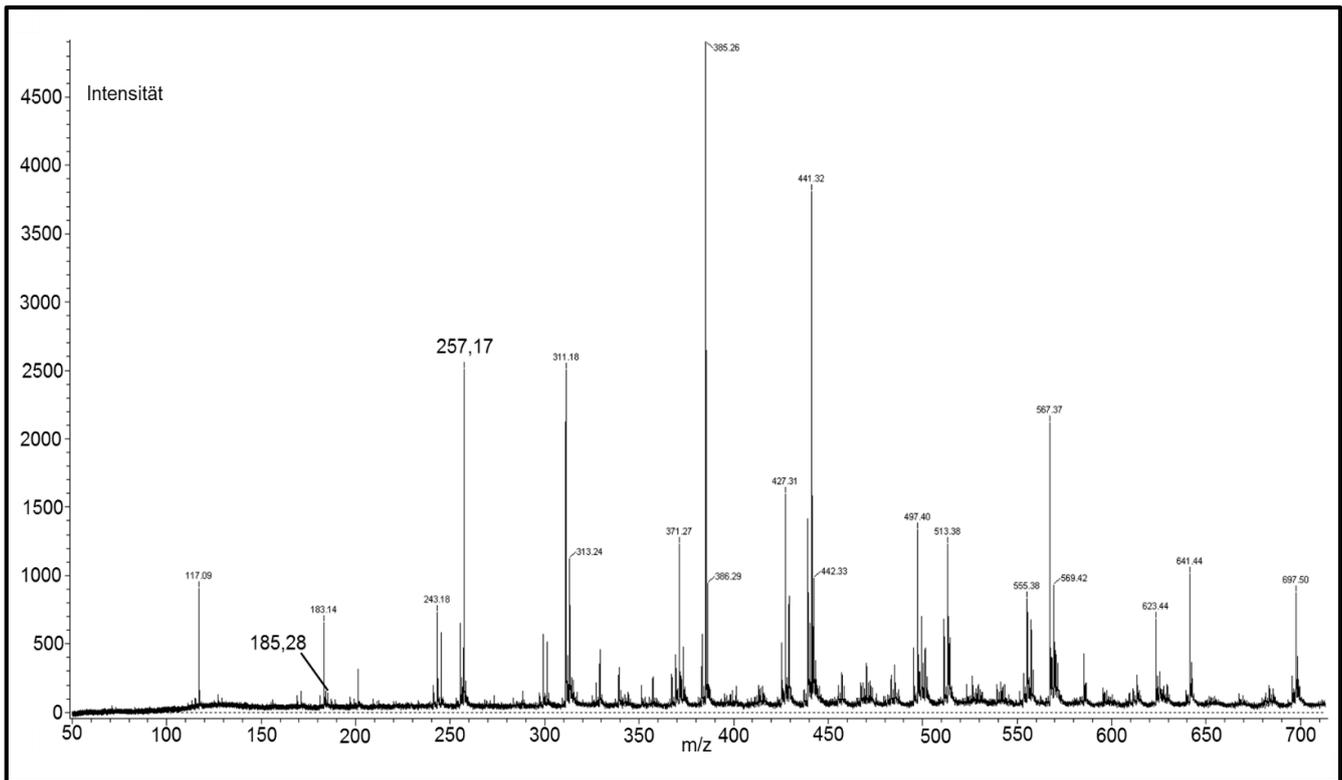


Abbildung 24: Dargestellt ist das Spektrum des bestrahlten Basispolymer A ohne MP-Triazin. Die Bestrahlungsdosis betrug 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Auch hier sind die m/z des n-Butylacrylates (Dimer) und des 2-Ethylhexylacrylates zu erkennen.

Im Vergleich zu der unbestrahlten Klebmasse (Abbildung 23), weist die bestrahlte (Abbildung 24) deutlich mehr Signale auf. Allerdings ließen sich diese Fragmente mit der verwendeten Datenbank keiner Strukturformel zuordnen. Die Auswertungssoftware kann aus den m/z potenzielle Summenformeln erstellen, da es sich aber um Kohlenwasserstoffe handelt, kommen unzählige verschiedene Moleküle für nur ein m/z in Frage. Durch die Bestrahlung sind viele weitere Fragmente gerade im höhermolekularen Bereich entstanden.

Anschließend wurde das unbestrahlte Basispolymer A mit MP-Triazin betrachtet. Das MP-Triazin konnte eindeutig in der unbestrahlten Klebmasse nachgewiesen werden. Abbildung 25 zeigt das resultierende Spektrum. Die Signale bei m/z 419,88, 421,87, 423,87, 425,88 entsprechend dem Isotopenmuster des MP-Triazins

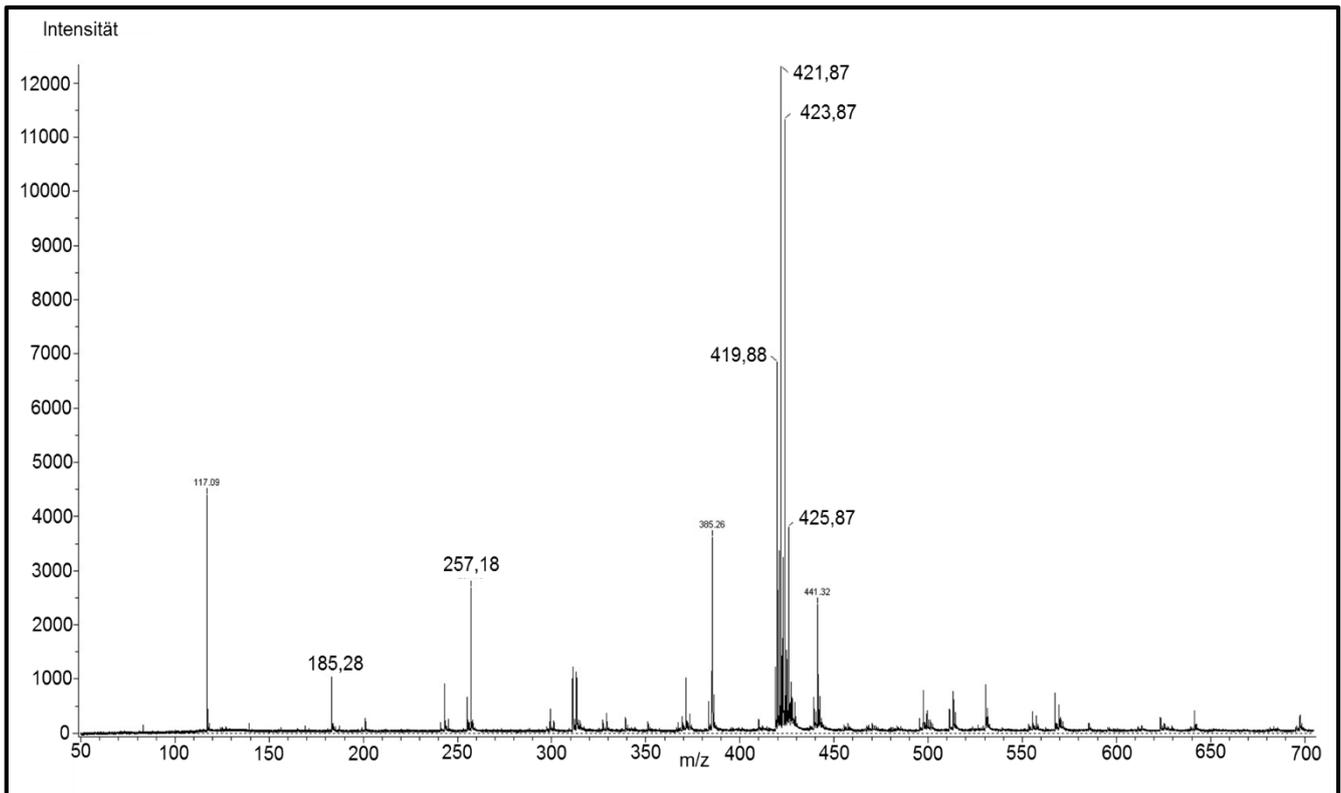


Abbildung 25: Spektrum des unbestrahlten Standardpolymers A mit MP-Triazin. Die Konzentration des MP-Triazins beträgt 0,2 % (w/w). Die Signale m/z 419,88, 421,87, 423,87, 425,88 entsprechen dem Isotopenmuster des MP-Triazins.

Auch die eingesetzten Acrylate konnten wie schon bei den Klebmassen ohne MP-Triazin gefunden werden, ausgenommen Acrylsäure. Da das MP-Triazin eindeutig in der unbestrahlten Klebmasse identifiziert werden konnte, sollten nun bestrahlte Muster mit MP-Triazin gemessen werden.

Es stellte sich heraus, dass sich das MP-Triazin lediglich bis zu einer Bestrahlungsdosis von 30 mJ/cm<sup>2</sup> noch in seinem nativen Zustand nachweisen lässt. Abbildung 26 zeigt das zugehörige Spektrum. Für einen expliziten Nachweis sind diese Signale allerdings viel zu schwach. In einer unbekanntem Probe würde man diese nicht dem MP-Triazin zuordnen. Daher kann das MP-Triazin effektiv nur bis zu einer Bestrahlungsdosis von 20 mJ/cm<sup>2</sup> nachgewiesen werden.

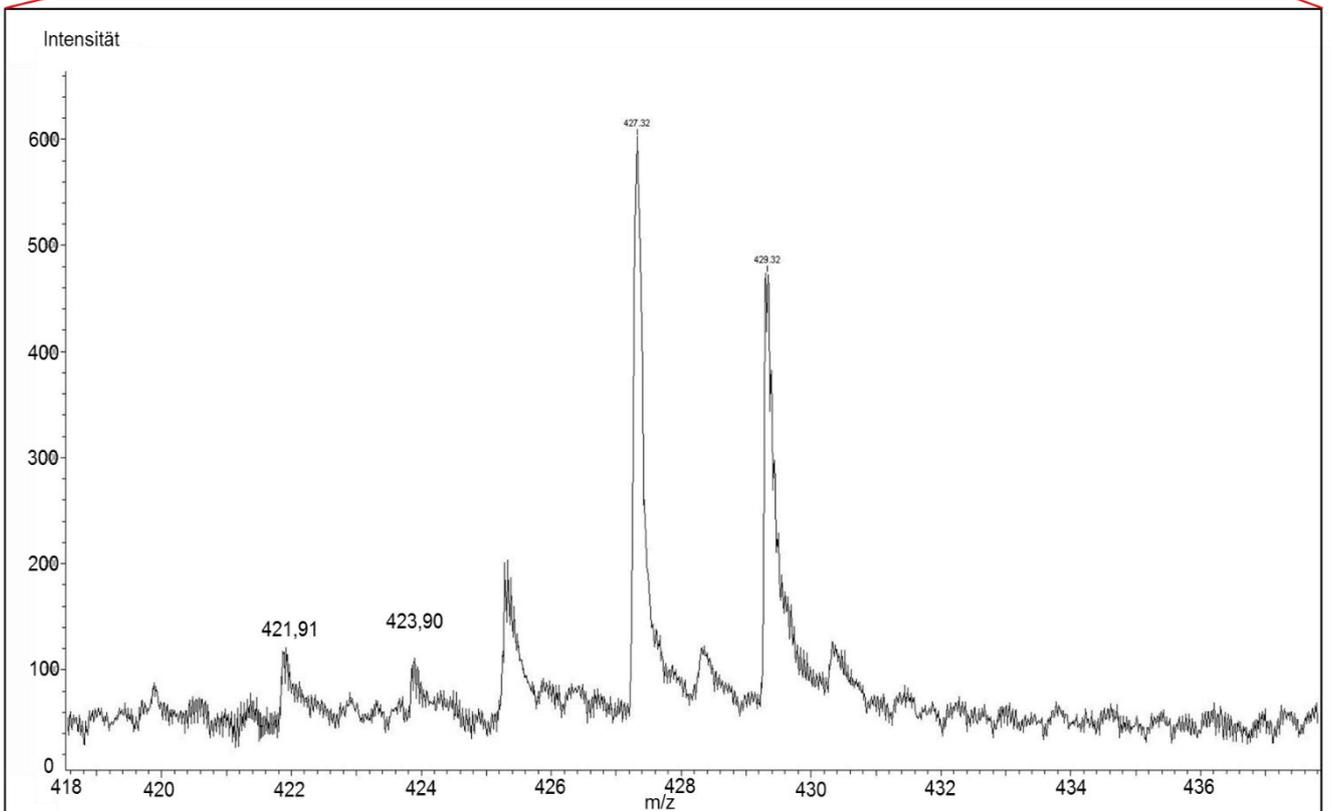
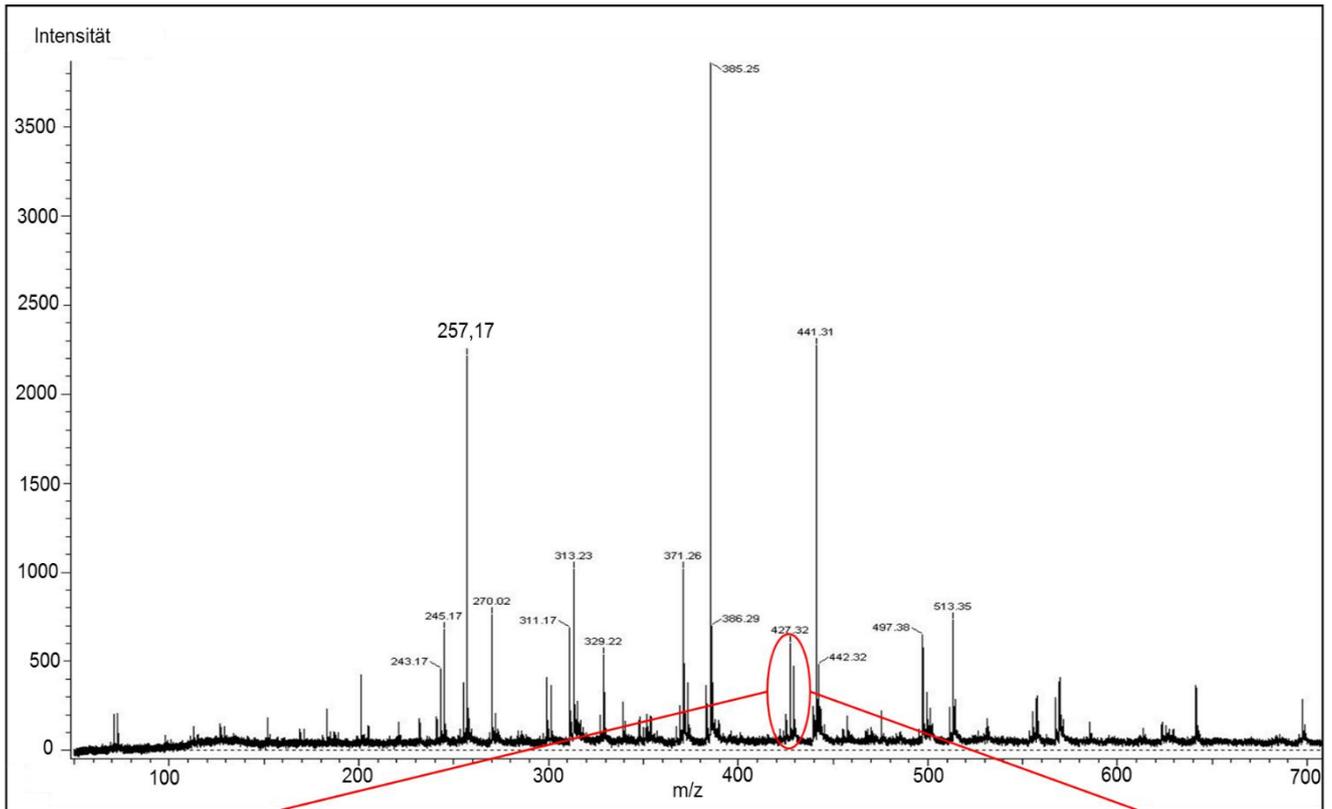


Abbildung 26: Spektrum des bestrahlten Basispolymer A mit MP-Triazin. Die Bestrahlungsdosis betrug  $30 \text{ mJ/cm}^2$  die MP-Triazin Konzentration  $0,2 \%$  (w/w). Der untere Teil der Abbildung zeigt den vergrößerten Ausschnitt, in welchem das MP-Triazin zu erkennen ist.

Zusätzlich ließ sich das MP-Triazin mit einem oder bis zu drei Chloratomen weniger nachweisen. Allerdings auch nur bis zu einer Bestrahlungsdosis von 30 mJ/cm<sup>2</sup>. Bei höheren Bestrahlungsdosen ließ sich das MP-Triazin und die Varianten mit abgespaltenem Chloratomen nicht mehr nachweisen. Für eine bessere Darstellung wurde eine Klebmasse mit 5 % (w/w) MP-Triazin hergestellt. Die Bestrahlungsdosis betrug 100 mJ/cm<sup>2</sup>. In Abbildung 27 ist das Isotopenspektrum des MP-Triazins mit einem abgespaltenem Chloratom dargestellt.

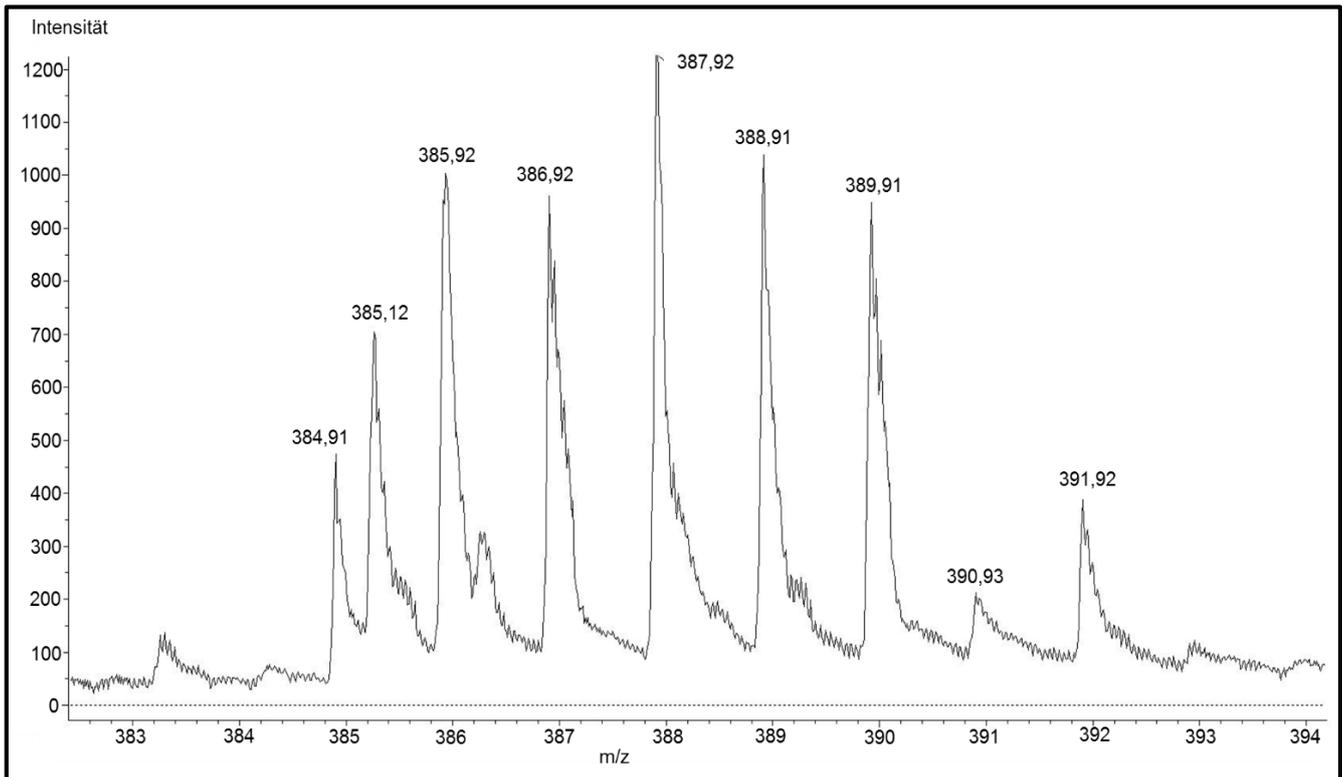


Abbildung 27: Massenspektrum des bestrahlten MP-Triazins in einer Acrylatklebmasse. Die Konzentration des MP-Triazins betrug 5 % (w/w), die Bestrahlungsdosis 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Signale m/z 385,92, 387,92, 389,92 und 391,92 entsprechen dem Isotopenmuster des MP-Triazins mit einem abgespaltenen Chloratom.

Die Spektren mit mehr als einen abgespaltenem Chlor-Atomen befinden sich im Anhang Abschnitt 7.2.

#### 4.1.3 Soxhlet-Extraktion

Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass ein Hersteller welcher s-Triazine verwendet, lediglich mit einer niedrigen UV-Dosis arbeitet, um Haftklebmassen zu vernetzen. Allerdings kann aber auch bei höheren Dosen nicht davon ausgegangen werden, dass wirklich alle s-Triazine abreagieren. Grund für diese Annahme ist die Schichtdicke des Produkts. Ein fertiges Produkt kann eine deutlich größere Schichtdicke aufweisen als die in diesen Versuchen verwendeten 100 µm. Daher ist es möglich, dass die UV-Strahlung nicht vollständig eindringt.

Gerade die Verfärbung des Produktes durch die Einwirkung der UV-Strahlung, könnte die Adsorption für das UV-Licht deutlich erhöhen. Tiefere Schichten würden nicht ausreichend bestrahlt werden, so dass dort nicht alle s-Triazine reagieren. Daher wurde eine Soxhlet-Extraktion von bestrahlten und unbestrahlten Mustern durchgeführt. Die verbliebenden s-Triazine sollten so weit aufkonzentriert werden, dass sie mittels DART-MS bestimmt werden konnten.

Für diesen Versuch wurden vier Soxhlet-Apparaturen gleichzeitig betrieben. Tabelle 5 zeigt welche Proben extrahiert wurden.

*Tabelle 5: Proben für die Soxhlet-Extraktion.*

Probennummer	Bestrahlungsdosis, mJ/cm <sup>2</sup>	MP-Triazinkonzentration, % (w/w)	Einwaage, g	Masse nach Extraktion, g
I	800	0,02	2,0109	2,0090
II	800	0	2,0133	2,0043
III	800	0,2	2,0048	1,9932
IV	0	0,2	2,0197	2,0067

Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet. Die Extraktionsdauer betrug vier Tage. Um den Einfluss des Lichtes während der Extraktion auszuschließen, wurden die Soxhlet-Apparaturen mit Aluminiumfolie eingehüllt. Nachdem die Extraktion durchgelaufen war, wurde das Aceton unter einem Abzug abgedampft. Der zurückgebliebene Bodensatz wurde mittels DART-MS gemessen. Zudem wurden auch die Rückstände aus der Extraktionshülse von Probe I und III in der DART-MS gemessen. In den Extraktionshülsen der Proben II und IV wurden keine Rückstände gefunden. Grund dafür ist, dass diese Massen unvernetzt waren und sich wieder vollständig in Aceton lösen konnten. Das gelöste Polymer gelangte während des Extraktionsprozesses in den Extraktionskolben. Ein Beweis dafür war, dass die Einwaage des Rückstandes aus dem Extraktionskolben in etwa der Einwaage entsprach (siehe Tabelle 5). In Abbildung 28 bis 31 sind die resultierenden Spektren der Messungen dargestellt.

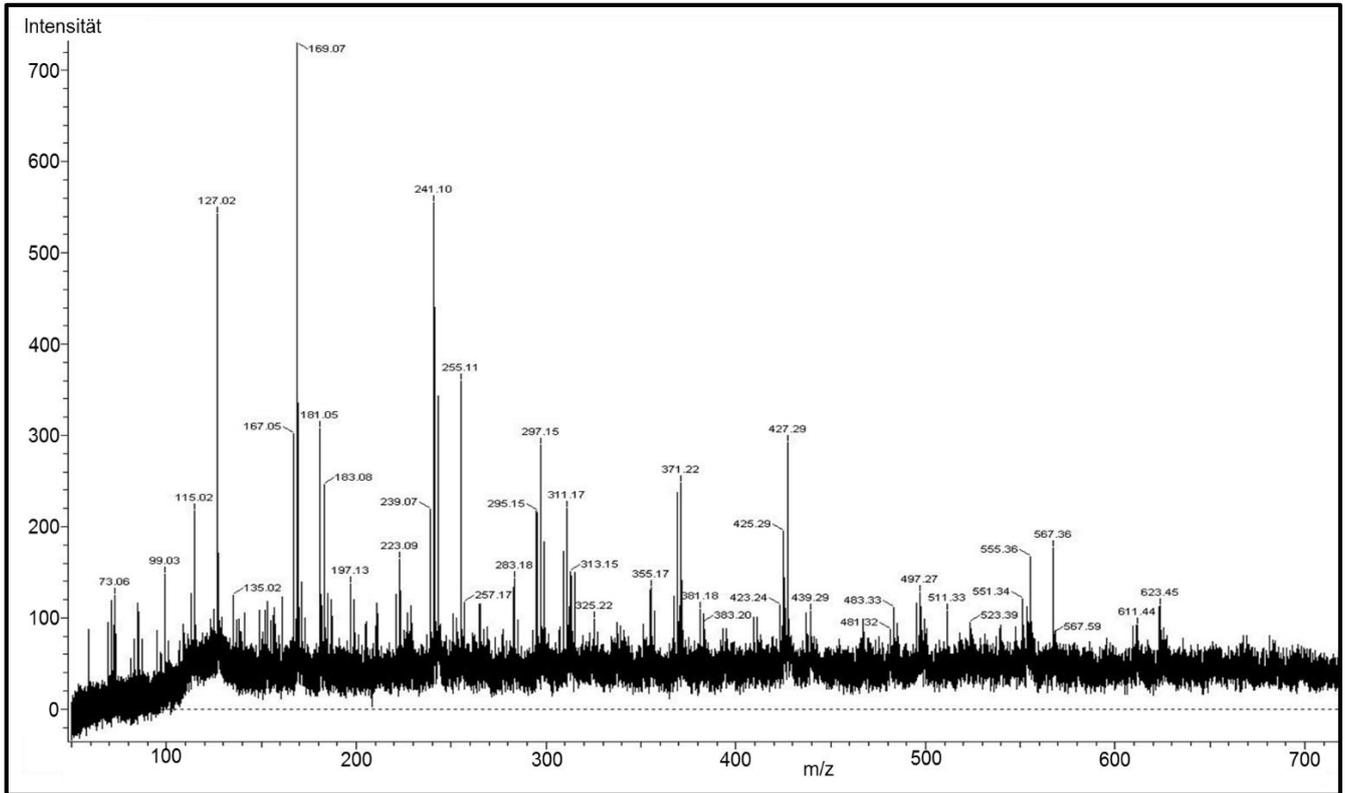


Abbildung 28: Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes. Die Klebmasse wurde mit 800 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Die MP-Triazin Konzentration betrug 0,02 % (w/w).

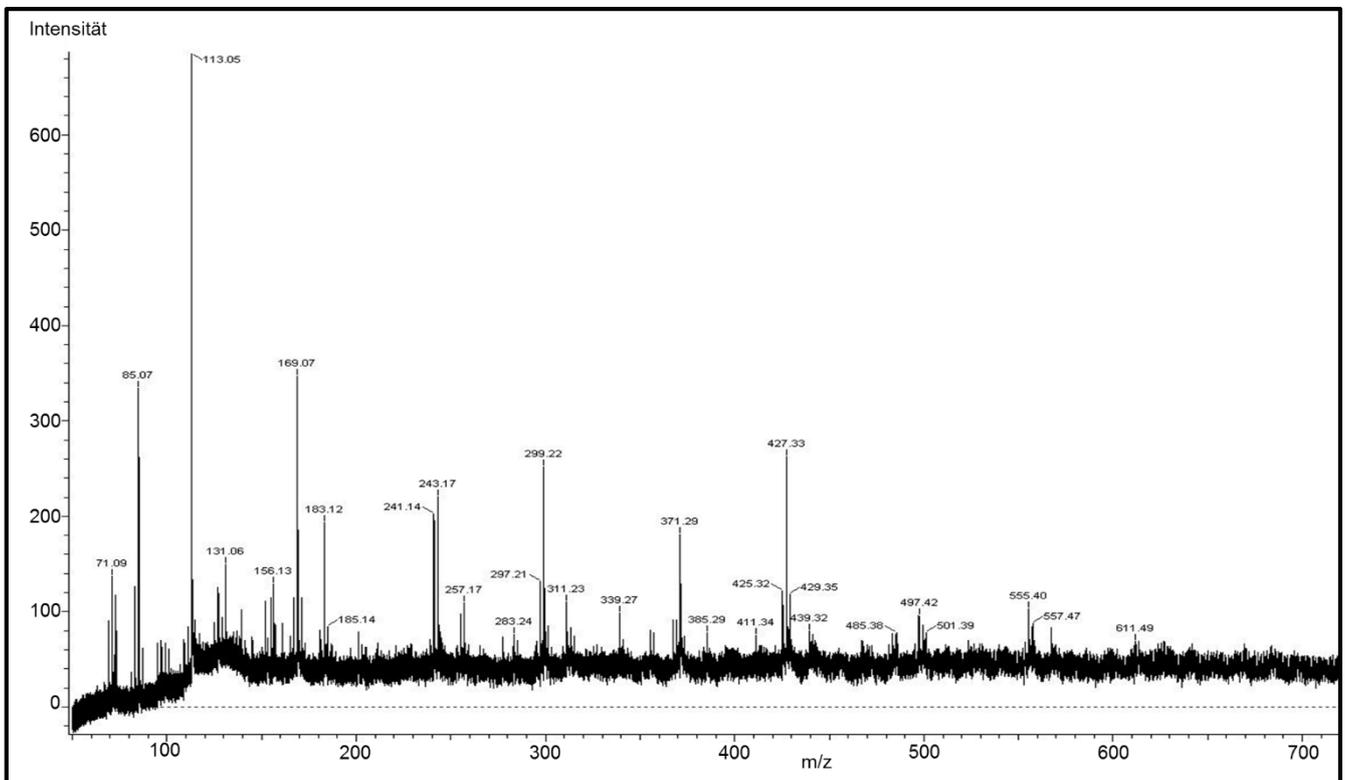


Abbildung 29: Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes. Die Klebmasse wurde mit 800 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Die MP-Triazin Konzentration betrug 0% (w/w).

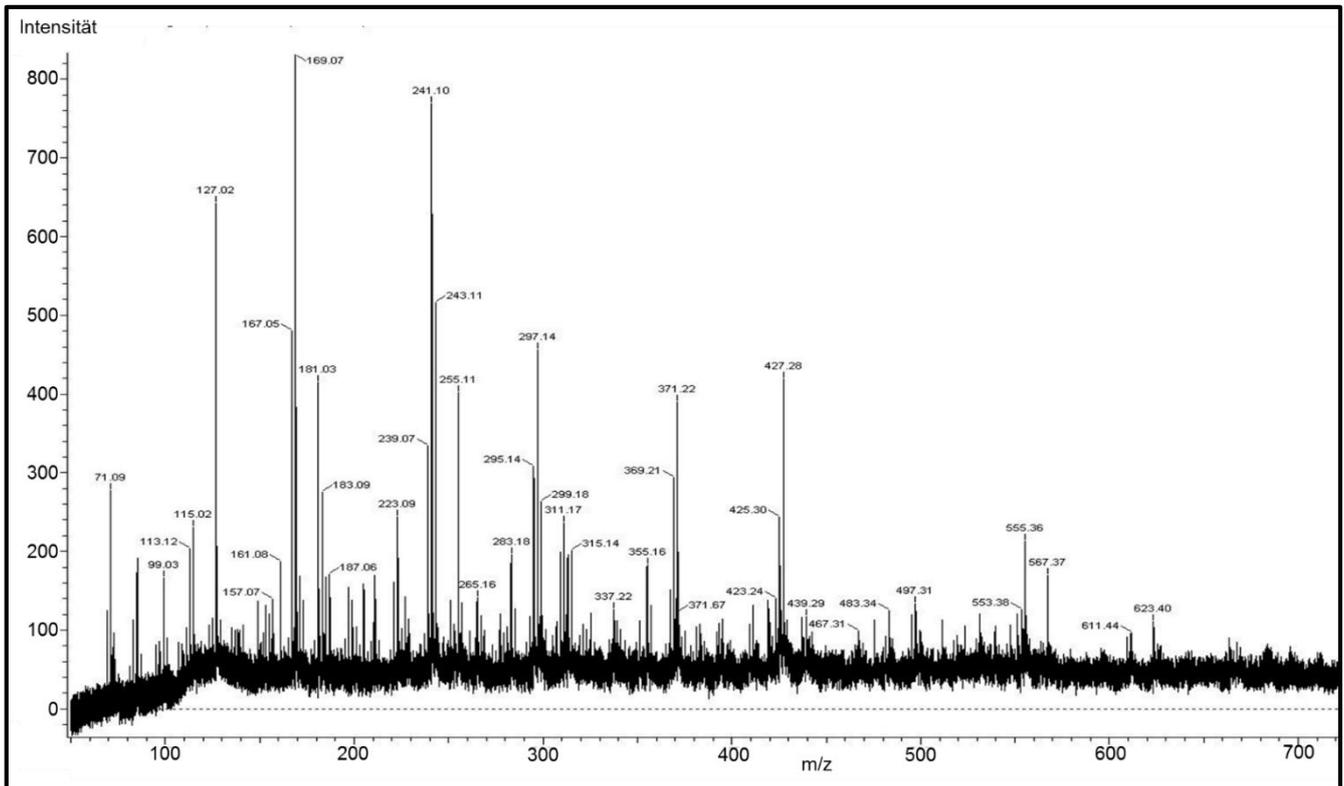


Abbildung 30: Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes. Die Klebmasse wurde mit 800 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Die MP-Triazin Konzentration betrug 0,2 % (w/w).

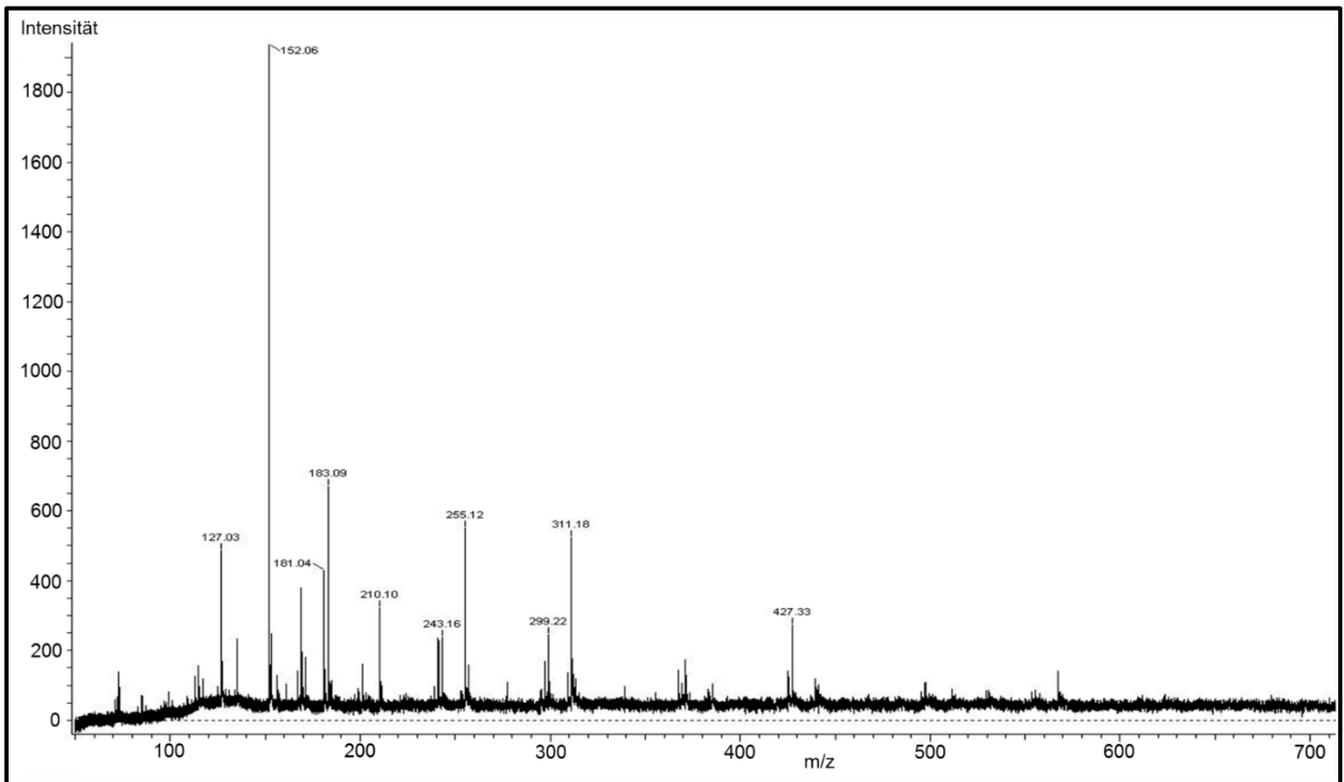


Abbildung 31: Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes. Die Klebmasse ist unbestrahlt. Die MP-Triazin Konzentration betrug 0,2 % (w/w).

In keiner der Proben ließ sich das MP-Triazin nachweisen, selbst nicht in der unbestrahlten Probe mit einem Triazingehalt von 0,2 % (w/w). Dies lässt sich auf eine reduzierte Sensitivität des Gerätes nach einem Ausfall zurückführen. Die Signalintensität hat stark abgenommen, sodass die Nachweisgrenze deutlich zugenommen hat. Dass sich in den Proben das MP-Triazin befunden hat, ergab eine Kontrollmessung mittels DART-MS vor dem Ausfall des Gerätes. Auch die Vernetzung der bestrahlten Proben zeigte, dass sich das MP-Triazin in den Proben I und III befunden hat.

Ob der Einsatz einer Soxhlet-Extraktion in Kombination mit der DART-MS zu einer funktionierenden Methode führt, kann nicht beurteilt werden. Falls das Massenspektrometer wieder seine volle Leistungsstärke erreichen sollte, könnte mittels einer Soxhlet-Extraktion tatsächlich ein Nachweis von s-Triazinen erfolgen. Die Extraktion müsste wiederholt werden.

#### **4.2 Mikroscherwege**

Um zu erfassen, wie die Auswirkung der Bestrahlungsdosis auf den Vernetzungsgrad ist, wurden Mikroscherwege gemessen. Das Vorgehen ist in Kapitel 3.4.3 beschrieben. Außerdem wurde ein Vergleich zwischen einer mit Polypox R16 vernetzten Klebmasse und einer mit s-Triazinen vernetzten gemacht. Bei dem Vernetzer Polypox 16 handelt es sich um einen hitzeinduzierten Epoxidvernetzer, welcher einen ionischen Reaktionsmechanismus aufweist. Dieser Vernetzer wird bei der Herstellung eines fertigen Produktes, bei dem das Basispolymer A als Grundpolymer eingesetzt wird, verwendet. Daher eignet sich dieser Vernetzer gut, um einen Vergleich zu den s-Triazinen herzustellen. Um eventuell den Reaktionsmechanismus aufklären zu können, wurde zudem ein Muster direkt nach der Bestrahlung und drei Tage später noch einmal gemessen. Ein radikalischer Mechanismus läuft durch die Kurzlebigkeit der Radikale nur bei Bestrahlung ab. Ionen sind langlebiger und die Vernetzung würde nach der Bestrahlung weiter laufen.

Für die Messungen wurden Muster mit einem MP-Triazingehalt von 0,2 % (w/w) hergestellt. Die Schichtdicke betrug 100 µm. Die Muster wurden unterschiedlichen Bestrahlungsdosen von 3,5 – 1600 mJ/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt.

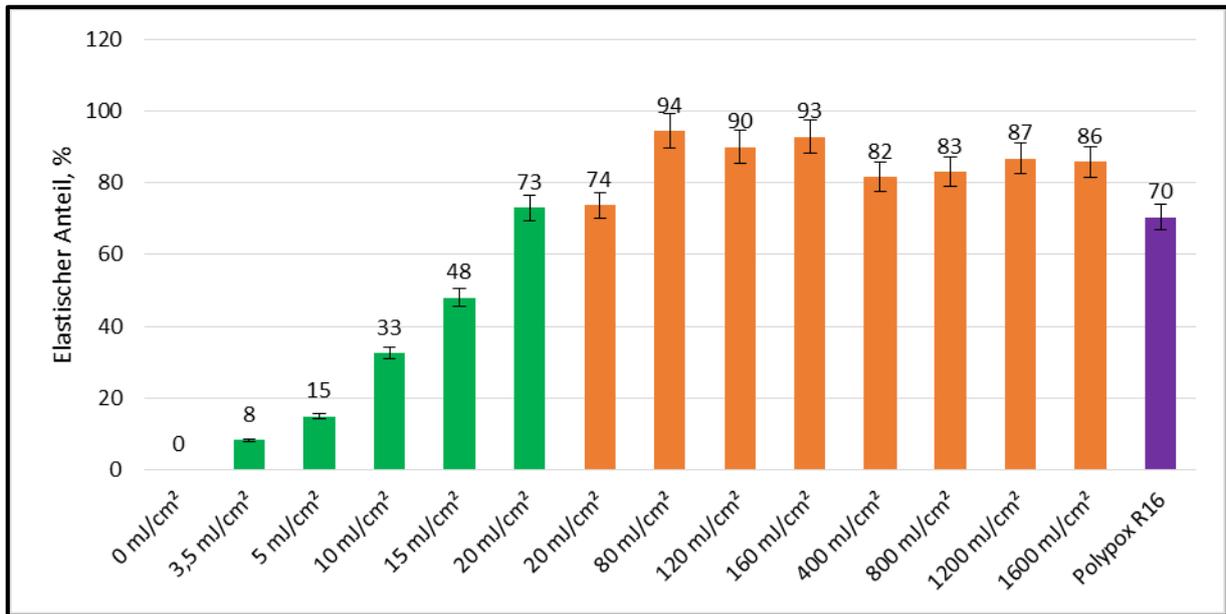


Abbildung 32: Auswertung des elastischen Anteils der Mikroscherwegsmessung. Grün dargestellt Messungen die mit einem Gewicht von 100 g erfolgten, orange dargestellt Messungen die mit einem Gewicht von 500 g durchgeführt wurden. Lila dargestellt der Vernetzer Polypox R16, die Messung wurde mit einem Gewicht von 100 g durchgeführt.

Des Weiteren wurden auch die maximalen Scherwege ausgewertet. In Abbildung 33 sind die Ergebnisse dargestellt

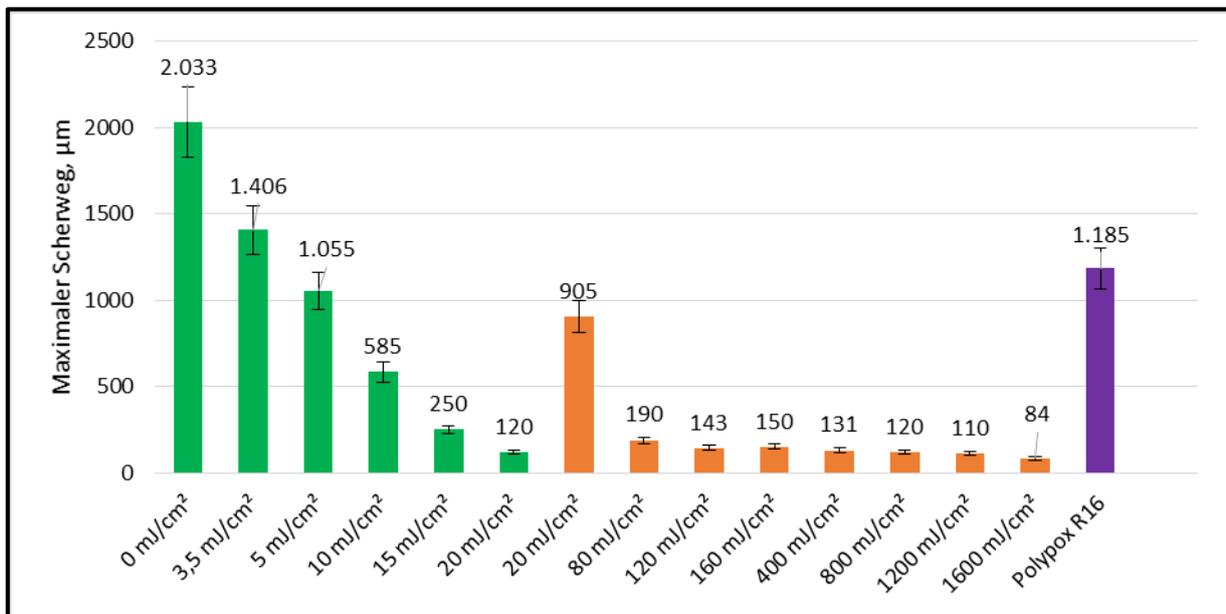


Abbildung 33: Auswertung des maximalen Scherwegs der bestrahlten Muster. Grün dargestellt Messungen die mit einem Gewicht von 100 g erfolgten, orange dargestellt Messungen die mit einem Gewicht von 500 g durchgeführt wurden. Lila dargestellt der Vernetzer Polypox R16, die Messung wurde mit einem Gewicht von 100 g durchgeführt.

In Abbildung 32 lässt sich bis zu einer Bestrahlungsdosis von 20 mJ/cm<sup>2</sup> eine lineare Zunahme des elastischen Anteils und somit des Vernetzungsgrades erkennen. Diese Werte konnten noch mit einem Gewicht von 100 g (grün dargestellt) bestimmt werden, da der maximale Scherweg noch ausreichend groß war, um den Fehler durch die Messung möglichst gering zu halten. Ab einer Bestrahlungsdosis von 20 mJ/cm<sup>2</sup> war der Scherweg allerdings zu gering, um noch plausible Ergebnisse zu erzielen. Daher wurde das Gewicht zunächst auf 200 g erhöht. Dies hat allerdings keine signifikante Änderung des maximalen Scherweges ergeben. Daher wurden die schwersten Gewichte mit einer Masse von 500 g (orange dargestellt) gewählt und für die Messungen mit größerer Bestrahlungsdosen als 20 mJ/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Messung für eine Bestrahlungsdosis von 20 mJ/cm<sup>2</sup> wurde mit einem 500 g Gewicht wiederholt, um dem Einfluss des Gewichtes auf das Ergebnis der Messung zu bestimmen. Für ein Gewicht von 100 g ergibt sich ein elastischer Anteil von 73 %, für ein Gewicht von 500 g ein elastischer Anteil von 74 %. Der Einfluss des Gewichtes ist somit verschwindend gering, da die Abweichung von 1 % innerhalb der Fehlertoleranz der Messung von 5 % liegt. Der Unterschied des maximalen Scherweges ist durch das Gewicht begründet. Ab einer Bestrahlungsdosis von 80 mJ/cm<sup>2</sup> ist die maximale Vernetzung von 94 % der Haftklebmasse erreicht. Darüber hinaus lässt sich keine weitere Zunahme des Vernetzungsgrades feststellen. Der elastische Anteil scheint bei Dosen ab 400 mJ/cm<sup>2</sup> wieder leicht abzunehmen und schwankt zwischen 82 und 86 %. Die hohe Strahlungsdosis könnte Teile des Polymers zerstören und so einer Vernetzung entgegenwirken. Interessanterweise liegt der elastische Anteil der regulär vernetzten Haftklebmasse lediglich bei 70 %. Dies entspricht in etwa einer mit MP-Triazin vernetzten Masse mit einer Bestrahlungsdosis von 20 mJ/cm<sup>2</sup>. Theoretisch ließe sich das MP-Triazin, wie im Kapitel 4.1.2 festgestellt, noch nachweisen. Da es allerdings keine großen Nachteile birgt, auch höhere Bestrahlungsdosen einzusetzen, kann nicht davon ausgegangen werden, dass Hersteller von s-Triazin mit einer solch geringen UV-Bestrahlungsdosis arbeiten. Ein weiterer Grund ist, dass es sich bei den s-Triazinen um hochreaktive Substanzen handelt, welche als gesundheitsschädlich eingestuft sind. Das BD-Triazin ist sogar als CMR-2 (krebserzeugend, erbgutverändernd, fortpflanzungsgefährdend) Substanz eingestuft. Zudem sind TME- und TFE-Triazin noch nicht ausreichend toxikologisch untersucht und besitzen dementsprechend keine GHS-Gefahrensymbole. Durch das Vorhandensein einer Furangruppe in beiden Molekülen kann zumindest von einem biologisch aktiven Stoff ausgegangen werden. Es wäre daher im Interesse des Herstellers, dass diese Moleküle vollständig abreagieren.

Im Langzeitversuch hat sich herausgestellt, dass die Vernetzungsreaktion auch nach dem Bestrahlen noch weiter abläuft. In Tabelle 6 sind direkt nach der Bestrahlung gemessene und die nach drei Tagen Lagerung gemessenen Werte gegenübergestellt

*Tabelle 6: Elastische Anteil der gelagerten Proben vor und nach der Lagerung.*

<b>Bestrahlungsdosis, mJ/cm<sup>2</sup></b>	<b>verwendetes Gewicht, g</b>	<b>elastischer Anteil 0 Tage alt, %</b>	<b>elastischer Anteil 3 Tage alt, %</b>
20	100	74	87
120	500	87	93
160	500	87	93

Es ist in allen drei Fällen eine Zunahme des elastischen Anteils zu erkennen. Bei den Messungen 120 mJ/cm<sup>2</sup> und 160 mJ/cm<sup>2</sup> liegt die Differenz lediglich bei 6 %. Da der Durchschnittliche Messfehler bei der Mikroscherwegsmessung bei 5 % liegt, ist dies keine signifikante Änderung des elastischen Anteils. Bei der Messung von 20 mJ/cm<sup>2</sup> hingegen lassen sich signifikante Unterschiede erkennen. Der elastische Anteil ist um 13 % gestiegen. Aus Abbildung 32 ging schon hervor, dass die Klebmasse bei einer Bestrahlungsdosis von 20 mJ/cm<sup>2</sup> noch nicht vollständig vernetzt war. Daher war hier auch der größte Anstieg des elastischen Anteils zu erwarten. Dieses Ergebnis spricht für einen ionischen Mechanismus und nicht für einen radikalischen. Allerdings kann hierbei der radikalische auch nicht ausgeschlossen werden, da in den DART-Messungen keine Produkte, die dem ionischen Mechanismus zuzuordnen sind, gefunden wurden.

### 4.3 UV-DSC

Im ersten Schritt, sollte die Lampenleistung bestätigt werden, um mit definierten UV-Dosen arbeiten zu können. Dazu wurde einer der Lichtleiter ausgebaut und auf den Sensor eines Radiometers positioniert. Dabei handelt es sich um dasselbe Radiometer (PowerPuck II), dass auch schon bei der UV-Anlage (Eltosch) verwendet wurde. Gemessen wurde die UV-Dosis, die bei einer Bestrahlungsintensität von  $1 \text{ W/cm}^2$  und einer Dauer von 30 Sekunden entsteht. Ohne Verluste sollte eine Bestrahlungsdosis von  $30 \text{ J/cm}^2$  erreicht werden. Im UVC-Bereich konnten lediglich  $20 \text{ mJ/cm}^2$  und im UVV-Bereich  $120 \text{ mJ/cm}^2$  gemessen werden. Im UVA- und UVB-Bereich wurde keine Strahlung gemessen. Somit lassen sich die Bestrahlung durch die Eltosch und UV-Lampe der DSC nicht vergleichen.

In einem ersten Versuch mit einem s-Triazin wurde eine Haftklebmasse mit 0,2% (w/w) MP-Triazin verwendet. In die Referenzkammer wurde ein leerer Tigel gestellt. Es wurde impulsartig jede Minute eine Sekunde lang mit  $0,5 \text{ W/cm}^2$  auf die Probe gestrahlt. Es wurde mit der niedrigsten Strahlungsintensität gearbeitet, um den Wärmeeintrag so gering wie möglich zu halten. Da das MP-Triazin mit jeder Bestrahlungseinheit weniger werden sollte, wurde angenommen, dass die Signalintensität bei jedem weiteren Lichtimpuls abnimmt. Die Messung

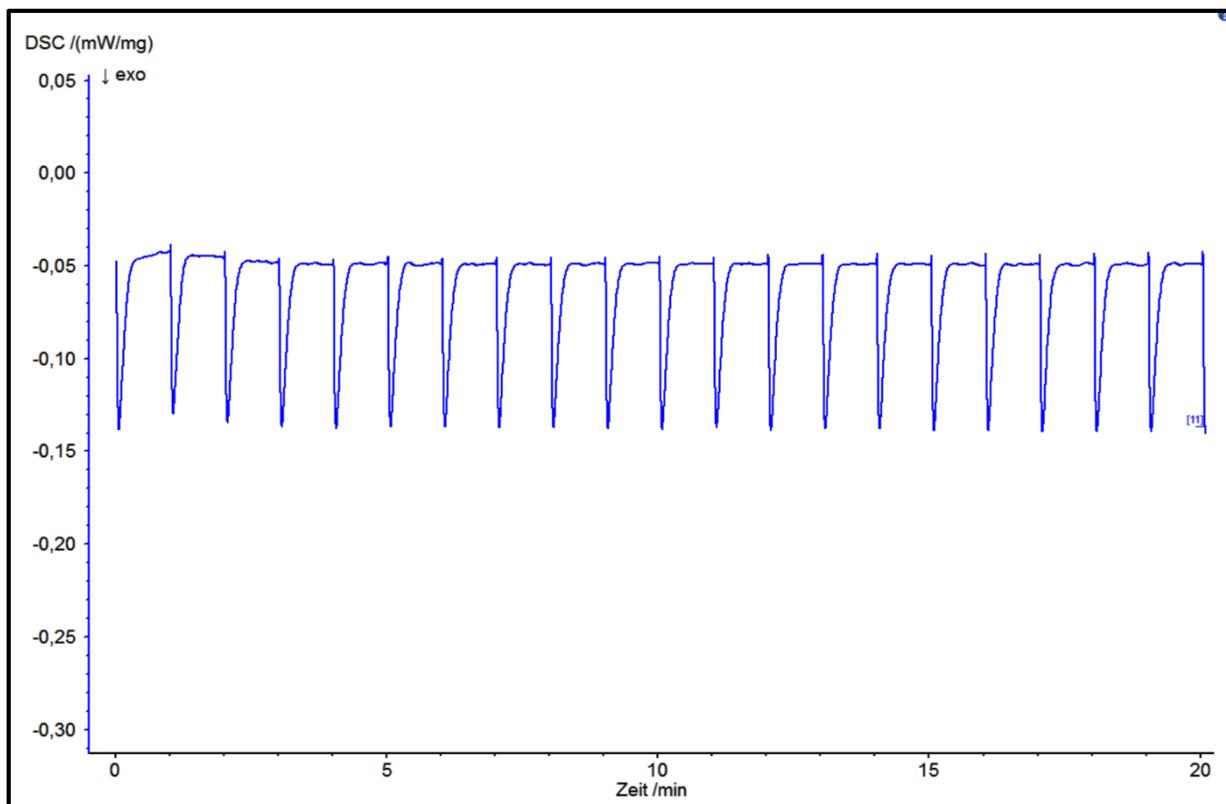


Abbildung 34: Ausschnitt aus der Messung des Basispolymers A mit MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von  $0,5 \text{ W/cm}^2$  auf die Probe gestrahlt.

wurde eine über einen Zeitraum 40 Minuten durchgeführt. Die Temperatur wurde isotherm bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Abbildung 34 zeigt einen Ausschnitt des resultierenden Thermogramms.

Zunächst lässt sich eine exotherme Reaktion erkennen, sichtbar durch die gemessene negative Enthalpie. Zu Beginn der Messung waren noch nicht die 20°C erreicht, die isotherm während der Messung gehalten werden sollten. Allerdings ist keine Abnahme der Signalintensität über den gesetzten Zeitraum von 40 min erkennbar. Diese Reaktion scheint über einen Zeitraum von etwa 30 Sekunden abzuklingen. Für einen Vergleich, wurde dieser Versuch mit dem gleichen Basispolymer A ohne UV-Vernetzer wiederholt. In Abbildung 35 ist erkennbar, dass sich die Signalform deutlich von der Masse mit MP-Triazin unterscheidet. Dieser Unterschied kann auf eine Änderung der thermischen Eigenschaften der Klebmasse durch die Vernetzung hervorgerufen worden sein. Das Signal, ausgelöst durch die Reaktion des MP-Triazins ist möglicherweise so klein, dass es von dem Signal, das durch die Erwärmung der Masse hervorgerufen wird, überlagert wird.

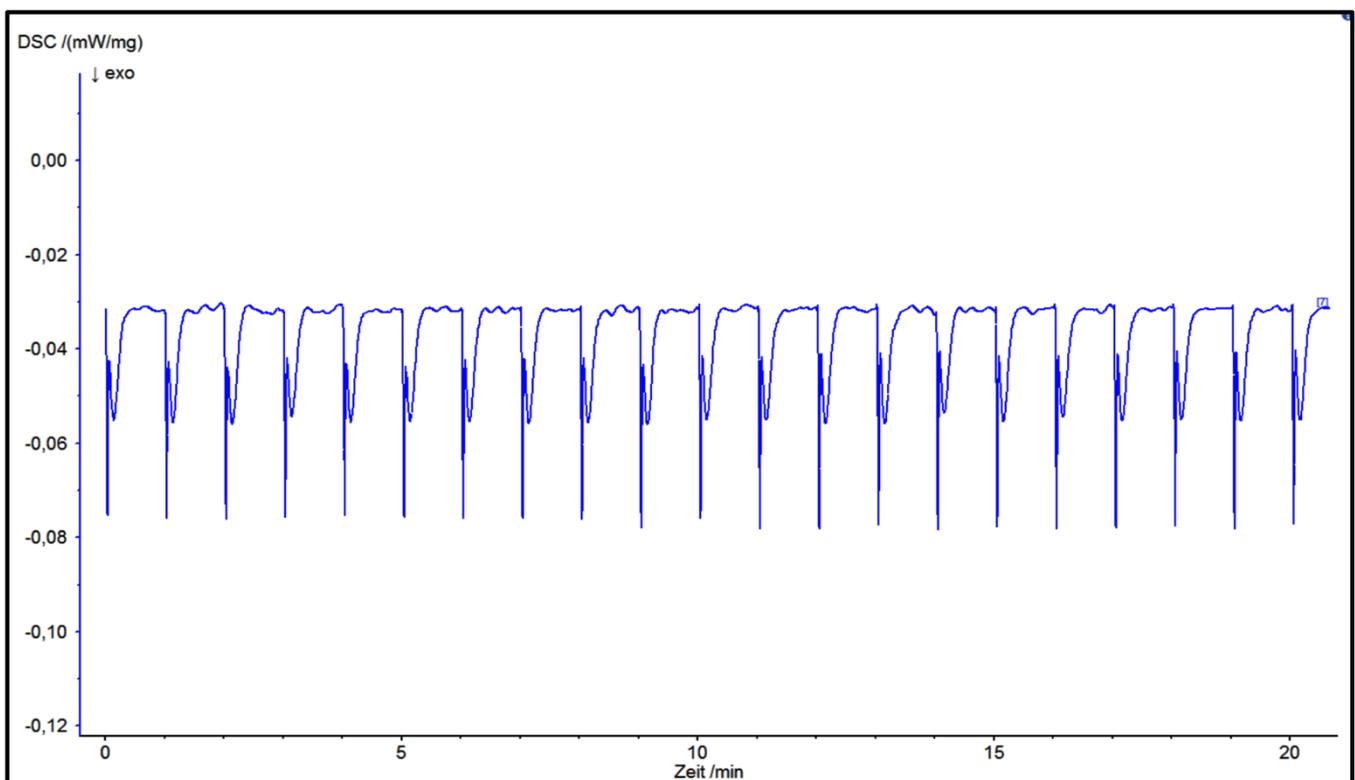


Abbildung 35: Ausschnitt aus der Messung des Basispolymers A ohne Vernetzer. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

Um Aussagen treffen zu können, ob das Gerät geeignet ist, solche Vorgänge zu messen, wurde ein anderer UV-Vernetzertyp gewählt. Dieser war zu einem viel größeren prozentualen Massenanteil in der Klebmasse vorhanden. Es handelte sich um den UV-reaktiven Epoxidvernetzer UVACURE 1500 (Abbildung 36) mit einem Massenanteil von 30 %. Der Reaktionsmechanismus ist ionisch. Die Versuchsbedingungen sind die gleich wie bei dem Triazin. Wie in Abbildung 37 erkennbar, kommt es nach der ersten Bestrahlung zu einer stark exothermen Reaktion.

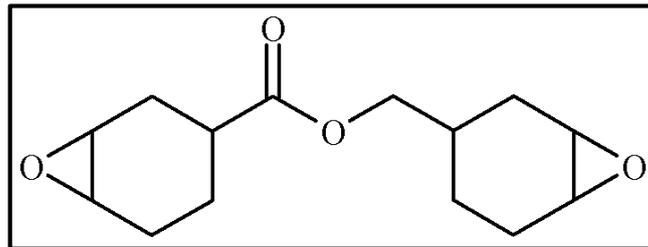


Abbildung 36: Strukturformel des UV-Initiators/Vernetzers UVACURE 1500.

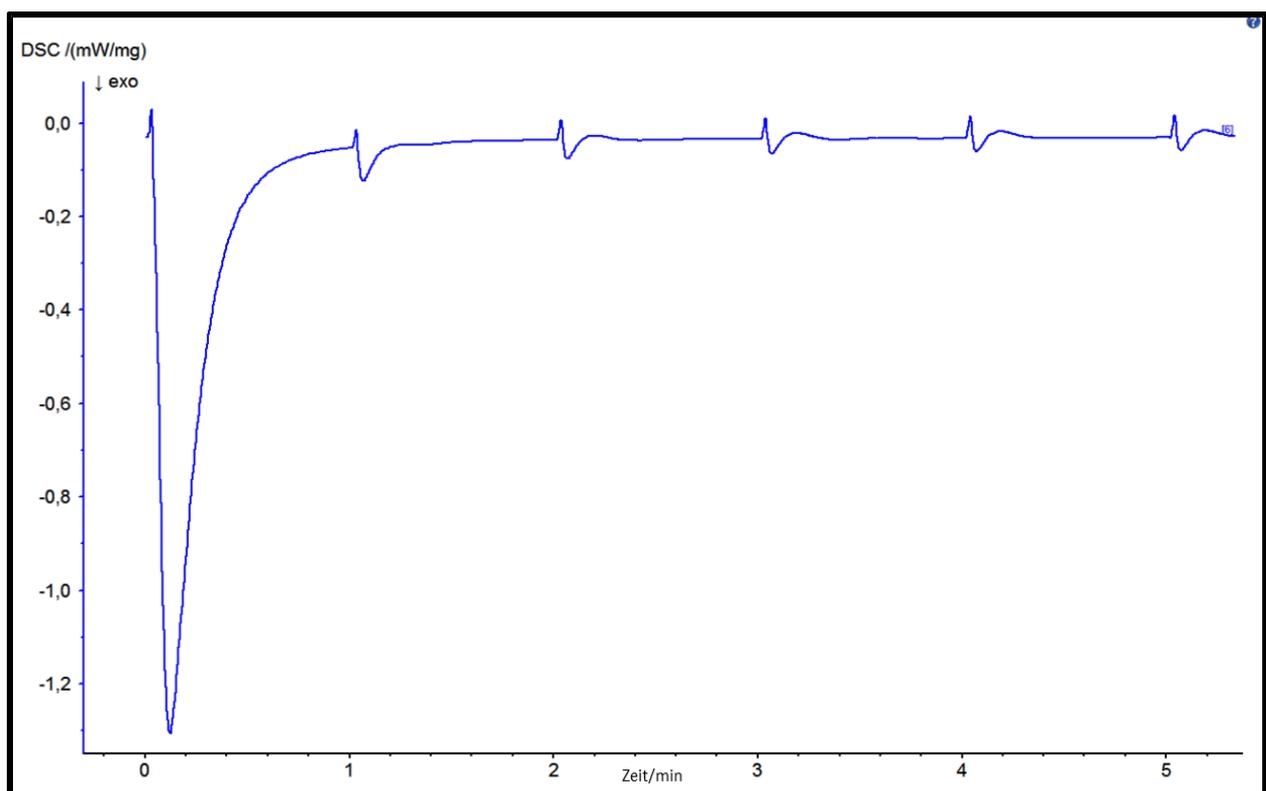


Abbildung 37: Thermogramm des ionischen Epoxid-Vernetzers UVACURE 1500. Dieser wurde über 40 Minuten jede Minute mit einem Lichtimpuls von  $0,5 \text{ W/cm}^2$  bestrahlt.

Da es sich um einen ionischen Vernetzer handelt, läuft die Reaktion nach dem ersten Bestrahlen fast vollständig ab. Nach dem zweiten Bestrahlen ist noch eine geringe exotherme Reaktion feststellbar, der Lichtimpuls traf auf die Probe, bevor der Vernetzer vollständig abreagiert ist. Da das Signal nach Ablauf der Reaktion konstant bleibt, wird angenommen, dass das Signal aus Abbildung 36 lediglich auf die Erwärmung der vernetzten Masse zurückzuführen ist. Das eigentliche Reaktionssignal wird wahrscheinlich überlagert, so dass man es nicht sieht. Es ist daher in der Klebmasse mit s-Triazin nicht entscheidbar, ob ein radikalischer oder ionischer Mechanismus vorliegt. Zum Vergleich wurde eine weitere Probe mit einem radikalischen Initiator gemessen. Es wurde ein Präpolymer eingesetzt, welches zu 6 % polymerisiert war und den UV-sensitiven Initiator Irgacure 184 enthält. Abbildung 38 zeigt die Struktur des Initiators. In Abbildung 39 ist die Reaktion des Irgacure 184 auf die UV-Strahlung dargestellt. Die Versuchsbedingungen wurden leicht geändert. Die Zeit zwischen den Lichtimpulsen wurde auf 5 Minuten erhöht, um eine Überlagerung wie bei dem ionischen Initiator zu verhindern.

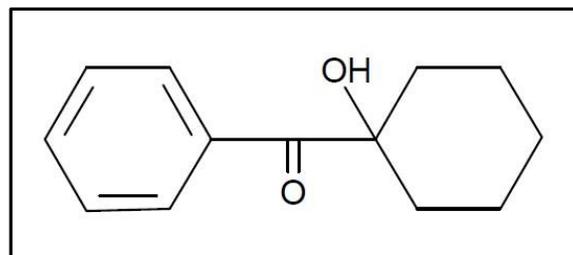


Abbildung 38: Strukturformel von Irgacure 184.

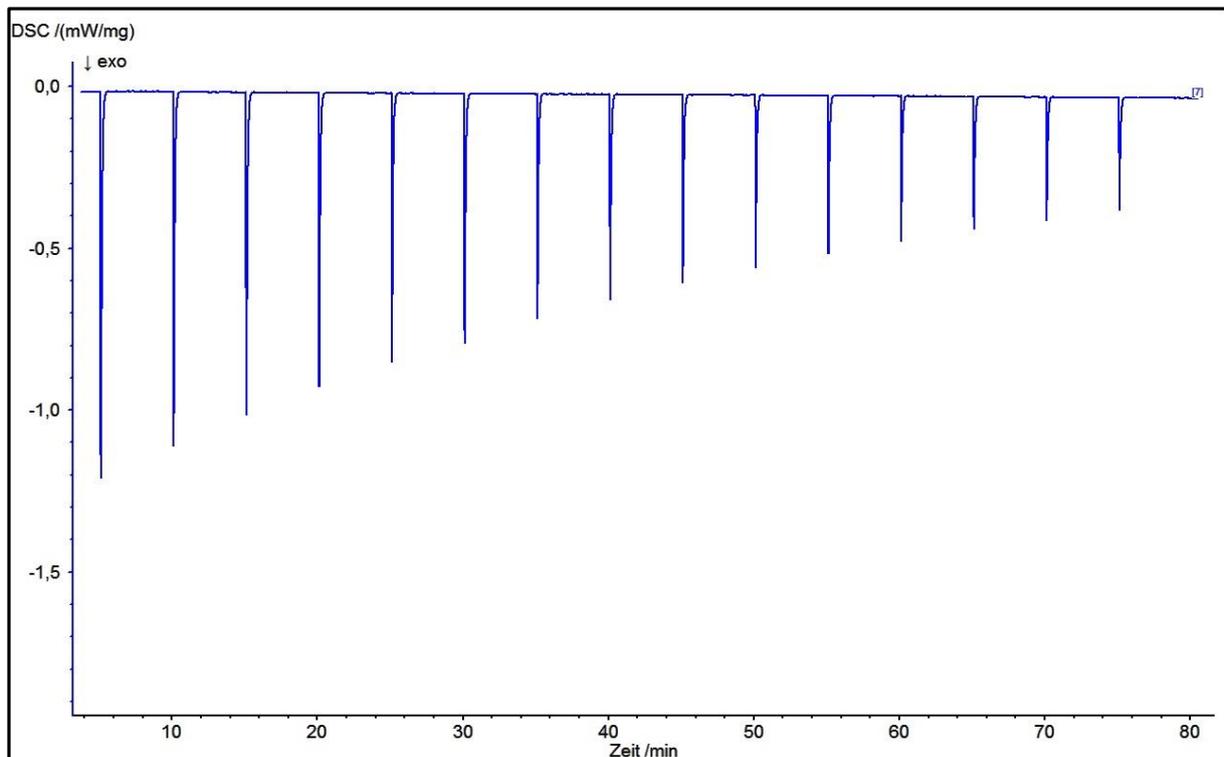


Abbildung 39: Thermogramm eines Präpolymers mit den Monomeren 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylacrylat und Acrylsäure. Der eingesetzte Initiator ist Irgacure 184, dieser führt bei UV-Bestrahlung zu einer radikalischen Polymerisation der Monomere. Es wurde 80 Minuten alle 5 Minuten mit einem Lichtimpuls von  $0,5 \text{ W/cm}^2$  auf die Probe gestrahlt.

Deutlich erkennbar ist die Abnahme der freiwerdenden Energie nach jeder Bestrahlung. Dies bedeutet, dass sich die Menge an frei verfügbaren Initiator reduziert. Das radikalische Verhalten des Initiators ist bestätigt worden, da die gesamte Menge an Vernetzer nicht vollständig nach dem ersten Belichten abreagiert. Somit lassen sich ionische und radikalische Vorgänge mit der UV-DSC darstellen, sofern die Reaktionsenthalpie groß genug ist und nicht von der Eigenerwärmung der Klebmasse überlagert wird. Da allerdings auch nicht ausgeschlossen werden kann, dass die eingetragene Energie in dem absorbierenden Wellenlängenbereich zu gering ist, um eine ausreichend starke Reaktion der s-Triazine hervorzurufen, wurde die Lampenleistung schrittweise auf  $30 \text{ W/cm}^2$  erhöht. Hierbei ist die Verfärbung der Klebmasse mit s-Triazin deutlich aufgefallen. Je größer die Lampenleistung war, desto deutlicher war die Gelbfärbung zu erkennen. In Abbildung 40 sind die Tiegel mit den bestrahlten Klebmassen dargestellt



Abbildung 40 Verschieden stark bestrahlte Klebmassen mit MP-Triazin. Die Bestrahlungsintensität der Lampe wurde von  $0,5 \text{ W/cm}^2$  bis auf  $30 \text{ W/cm}^2$  erhöht. Deutlich zu erkennen ist die zunehmende Gelbfärbung der Klebmasse.

Die eingetragene Energie ist ausreichend groß, um eine Reaktion der s-Triazine hervorzurufen, deutlich erkennbar an der Verfärbung der Klebmasse von transparent hin zu gelb. Die freiwerdende Reaktionsenthalpie ist allerdings zu gering, um sie mithilfe der DSC sichtbar zu machen. Es war außerdem zu beobachten, dass sich die maximal freiwerdende Enthalpie proportional zur steigenden Lampenleistung erhöht. Abbildung 41 und 42 zeigen den Vergleich zwischen einer Lampenleistung von  $1 \text{ W/cm}^2$  und  $25 \text{ W/cm}^2$ . Die maximal freiwerdende Enthalpie bei einer Leistung von  $1 \text{ W/cm}^2$  beträgt  $-0,13 \text{ mw/mg}$ . Bei einer Lampenleistung von  $25 \text{ W/cm}^2$  beträgt die freiwerdende Enthalpie  $-3,5 \text{ mw/mg}$ . Dies entspricht einem Faktor von 27.

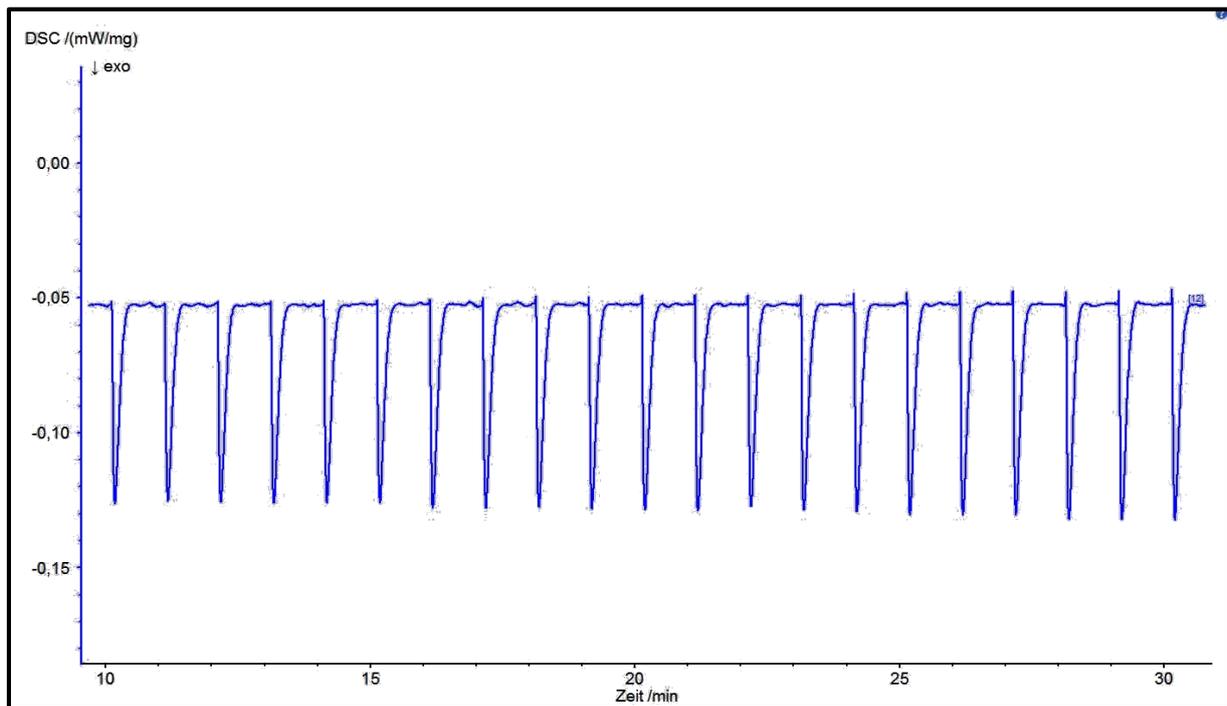


Abbildung 41: Ausschnitt aus der Messung des Basispolymers A mit MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von  $1 \text{ W/cm}^2$  auf die Probe gestrahlt.

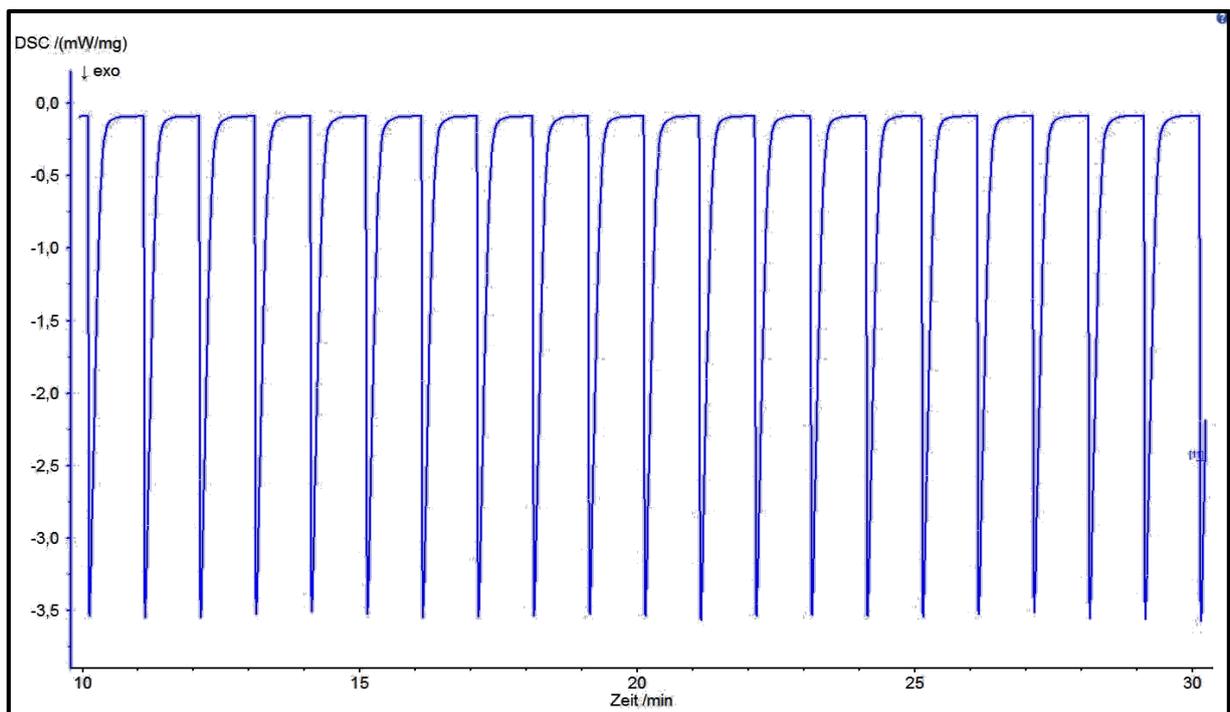


Abbildung 42: Ausschnitt aus der Messung des Basispolymers A mit MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von  $25 \text{ W/cm}^2$  auf die Probe gestrahlt.

Interessanterweise kommt es nach einer Lagerung der bestrahlten Klebmassen wieder zu einer Entfärbung. Durch eine wiederholte Bestrahlung ist keine Verfärbung mehr erkennbar. Abbildung 43 zeigt die entfärbte und erneut bestrahlte Masse.



Bestrahlung mit 15 W/cm<sup>2</sup> 24 h unter Lichtausschluss gelagert



Wiederholte Bestrahlung mit 15 W/cm<sup>2</sup> nach der Lagerung

Abbildung 43 Entfärbte Proben des Basispolymers A mit MP-Triazin. Links dargestellt eine Probe, die sich nach einer Bestrahlung von 15 W/cm<sup>2</sup> innerhalb von 24 Stunden entfärbt hat. Rechts ist die gleiche Probe noch einmal nach erneuter Bestrahlung dargestellt. Eine Wiedereinfärbung ist nicht zu erkennen.

Beim Betrachten der Diagramme verschiedener s-Triazine ist aufgefallen, dass sich die maximale Enthalpie unterscheidet. Zur Kontrolle der Messergebnisse wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt und die Flächen von zehn Signalen integriert (Tabelle 7). Die dazugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang A Abschnitt 7.3.

Tabelle 7: Mittelwerte und Standardabweichung der spezifische Energien verschiedener s-Triazine (n=3), für das TCTA-Triazin (n=2). Es wurde jede Minute mit einer Bestrahlungsdosis von 0,5 W/cm<sup>2</sup> eine Sekunde lang bestrahlt. Aus jeder Messung wurden 10 Signale gewählt und integriert.

Triazin	Mittelwert, J/g	Standardabweichung, J/g
MP-Triazin	-0,80	0,09
DM-Triazin	-0,80	0,06
TCT-A-Triazin	-0,64	0,01
C-Triazin	-0,36	0,02

Scheinbar sind TCT-A- und C-Triazin unter den gegebenen Bedingungen reaktionsschwächer als das MP- und DM-Triazin. Allerdings ist der Unterschied zwischen MP- und DM-Triazin so gering, dass dies nicht als Charakterisierungsmerkmal dienen kann. Des Weiteren sind alle Signale von dem Wärmeeintrag der Lampe überlagert. Es konnte dennoch gezeigt werden, dass sich die Reaktionsenthalpien strukturell unähnlicher Triazine unterscheiden. Um über die Reaktionsenthalpien auf den Vernetzer/Initiator schließen zu können, müssten noch weitere Vernetzer und Initiatoren gemessen werden. Erst wenn jedem Vernetzer/Initiator eine eigene spezifische Energie zugewiesen werden kann, könnte man diese differenzieren oder

zumindest einer Stoffgruppe zuordnen. Allerdings würde eine unbekannte Probe schon vernetzt sein, so dass kaum noch Vernetzer übrig ist. Die freiwerdende Energie wäre also noch weitaus geringer und somit eine Differenzierung unwahrscheinlich. Um das Signal eventuell doch noch herausfiltern zu können, wurde in den Referenztiegel die Klebmasse ohne s-Triazin gegeben. Die Vermutung bestand darin, dass große Teile des UV-Lichtes von einem leeren Aluminium Tiegel reflektiert werden, und nicht zur Erwärmung des Tiegels beitragen. Somit würde ein verfälschtes Ergebnis erzeugt werden. Allerdings hat die Messung mit der Klebmasse als Referenz keine anderen Ergebnisse erzeugt. Des Weiteren wurden die Einwaage und die s-Triazinkonzentration in der Klebmasse erhöht und gesenkt, um eventuell ein stärkeres Signal des s-Triazins zu erzeugen. Beides hat aber keinen Effekt auf die Ergebnisse gehabt.

Abschließend bleibt zu sagen, dass eine Reaktion der s-Triazine mittels UV-DSC beobachtet werden kann. Allerdings ist eine Differenzierung der verschiedenen s-Triazine anhand ihrer Signalform oder spezifischen Energie nicht möglich. Es gibt zwar geringe Differenzen in der freiwerdenden spezifischen Energie, allerdings nur bei unvernetzten Proben. Wenn Initiator oder Vernetzer in ausreichend großer Konzentration vorliegt, ist eine eindeutige Reaktion erkennbar, hier lässt sich auch eine radikalische von einer ionischen Reaktion unterscheiden. Um dies auch für s-Triazine zu ermöglichen, müsste der Messaufbau geändert werden. Die UV-Lampe trägt zu viel eigene Wärmeenergie in das System ein, so dass die Signale der s-Triazine überlagert werden. Daher könnte man statt einer Quecksilberdampf Lampe UV-LEDs verwenden. Der Vorteil von LEDs besteht darin, dass diese bei der Lichterzeugung kaum Wärme abgeben. Zudem emittieren UV-LEDs in einem definierten Wellenlängenbereich. Durch einen Messaufbau bei dem LEDs eingesetzt werden, die in unterschiedlichen Wellenlängen Bereichen UV-Licht emittieren, würde nur das s-Triazin reagieren welches in diesem Bereich absorbiert.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Methoden entwickelt, um einen qualitativen Nachweis von s-Triazinen als UV-Vernetzer in Acrylathafklebmassen zu erbringen. Im ersten Teil wurde die DART-MS auf ihre Einsatzmöglichkeiten geprüft, um s-Triazine in Lösungen, sowie in bestrahlten und unbestrahlten Acrylatklebmassen nachzuweisen. Zunächst wurden die charakteristischen Spektren der verschiedenen s-Triazine aufgenommen und ausgewertet. Anschließend wurden die s-Triazine mit UV-Licht bestrahlt, um Spaltprodukte der s-Triazine charakterisieren zu können. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die Fragmente einem ionischen Reaktionsmechanismus zugeordnet werden können. Der ionische Mechanismus konnte jedoch nicht an einer Beispiel-Acrylatklebmasse mit MP-Triazin bestätigt werden. In einer Klebmasse scheint sich das MP-Triazin anderes zu verhalten als in Lösung. In der bestrahlten Acrylatklebmasse konnten Spaltprodukte vom MP-Triazin anhand des typischen Chlorisotopenmusters in den Massenspektren nachgewiesen werden. Die für einen ionischen Mechanismus sprechenden Moleküle konnten nicht nachgewiesen werden. Ein Vergleich zwischen bestrahlter/unbestrahlter Masse mit und ohne Triazin hat kein Signal hervorgebracht, welches spezifisch dem abreagierten MP-Triazin zugewiesen werden kann. Bei bestrahlten Proben war das MP-Triazin noch bis zu einer Dosis von 30 mJ/cm<sup>2</sup> identifizierbar. Allerdings waren die Signale so schwach, dass diese für die Analyse eines Endproduktes nicht ausreichen würden, um das Triazin ausreichend nachweisen zu können. Des Weiteren wurden die Mikroscherwege von verschiedenen stark bestrahlten Klebmassen gemessen. Hintergrund war es, herauszufinden, wie sich die Bestrahlungsdosis auf den Vernetzungsgrad auswirkt. Zudem sollte ein Vergleich zwischen einer mit Polypox R16 vernetzten Klebmasse und einer mit einem s-Triazin vernetzten Klebmasse gezogen werden. Es stellte sich heraus, dass sich die stärkste Vernetzung (94 %) bei einer Bestrahlungsdosis von 80 mJ/cm<sup>2</sup> eingestellt hat. Im Vergleich zu einer thermisch vernetzten Klebmasse lag der Vernetzungsgrad des Basispolymers A mit MP-Triazin mit 94 % deutlich höher als der der regulär vernetzten mit 70 %. Ein Vernetzungsgrad von 70 % ist bei einer mit MP-Triazin vernetzten Klebmasse mit einer Bestrahlungsdosis von 20 mJ/cm<sup>2</sup> (73 %) erreicht. Bei höheren Bestrahlungsdosen ab 400 mJ/cm<sup>2</sup> nimmt der Vernetzungsgrad wieder um 7-10 % ab. Da der Vernetzungsgrad jedoch immer noch oberhalb der thermisch vernetzten Klebmasse liegt, birgt es keinen Nachteil auch bei höheren Bestrahlungsdosen zu vernetzen. Daher ist anzunehmen, dass ein Hersteller mit einer eher höheren Dosis bestrahlt, um die s-Triazine vollständig abreagieren zu lassen. S-Triazine gehören zu den Gefahrenstoffen und sind als gesundheitsschädlich eingestuft. Es wäre also im Interesse eines Herstellers, das keine s-Triazine mehr in der Klebmasse vorhanden sind. Es kommt hinzu, dass die s-Triazine vermutlich auch noch während der Lagerung der Klebmasse weiter reagieren. Dies hat ein Mikroschertest ergeben,

bei welchem ein Muster direkt nach der Bestrahlung und nach 3 Tagen gemessen wurde. Der Vernetzungsgrad ist von 74 % auf 87 % gestiegen, was mit Einbezug des Fehlers dieser Messmethode dem maximalen Vernetzungsgrad für das MP-Triazin entspricht. Die s-Triazine reagieren also nach der Bestrahlung noch weiter. Dieses Ergebnis macht eine Detektion des nativen s-Triazins mittels DART-MS noch schwieriger. Die Nachweisgrenze wird für diese Methode unterschritten. Hinzu kommt, dass die DART-MS während der Arbeiten für mehrere Wochen ausgefallen war und Infolgedessen die Nachweisgrenze für die s-Triazine von 10 ppm auf 1000 ppm stieg. Auch die Massengenauigkeit litt unter dem Ausfall des Gerätes. Daher liefert die Geräte-Performance einen wichtig Beitrag zu den entstandenen Ergebnissen.

Als weitere Methode zum Nachweis der s-Triazine wurde die UV-DSC in Betracht gezogen. Beim Vergleich der Signale einer Klebmasse mit und ohne s-Triazin hat sich ein deutlicher Unterschied gezeigt. Allerdings trat nicht wie vermutet eine Reduktion der Reaktionsenthalpie mit fortschreitender Bestrahlung ein. Daher wurden zwei weitere Vernetzer/Initiatoren, die keine s-Triazine waren, gemessen. Der ionische Vernetzer reagierte genauso wie erwartet. Nach erstmaliger Bestrahlung reagierte er fast vollständig ab. Der radikalische Initiator reagierte nicht nach erstmaliger Bestrahlung ab. Nach jeder weiteren Bestrahlung reagierte wieder ein Teil des Initiators. Die Reaktionsenthalpie nahm nach jeder Bestrahlungseinheit weiter ab. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die freiwerdende Energie nicht ausreicht, um die Eigenerwärmung der Klebmasse und dessen Abkühlung zu überstrahlen. Um eventuell doch noch ein eindeutiges Signal hervorzurufen, wurde die Lampenleistung schrittweise erhöht. Die Verfärbung der Proben wies eindeutig auf, dass sich eine Reaktion abspielte. Allerdings stieg die freiwerdende Enthalpie proportional zur Erhöhung der Lampenleistung. Das Reaktionssignal wurde immer noch überlagert. Im Vergleich zur spezifischen Energien der Signale zeigten sich Unterschiede zwischen den verschiedenen s-Triazinen. TCT-A- und C-Triazin scheinen reaktionsärmer als MP- und DM-Triazin zu sein. Dieses Merkmal reicht allerdings nicht aus, um die verschiedenen Triazine in Klebmassen voneinander zu differenzieren. Zumal in einem späteren Endprodukt potentiell viel weniger von den s-Triazinen, enthalten wäre.

Da sich die Methode der DART-MS nicht als erfolgsversprechend herausgestellt hat, sollte mit einer anderen Methode an das Problem herangegangen werden. Es könnte beispielsweise eine Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Anlage (HPLC) mit einem Dioden Array Detektor (DAD) eingesetzt werden. Der Vorteil besteht darin, dass die Analyten von der Matrix abgetrennt werden und dann mit höherer Empfindlichkeit bestimmt werden könnten. Zudem könnte man ganz spezifisch nach den s-Triazinen suchen. Durch ihr Chromophor besitzen sie alle einen unterschiedlichen Wellenlängenbereich, in dem sie UV-Licht absorbieren. Der DAD

könnte in jedem dieser Wellenlängenbereiche detektieren. Zudem könnte diese Methode eventuell mit einer Soxhlet-Extraktion gekoppelt werden. So dass eine noch höhere Empfindlichkeit erreicht wird. Für den Nachweis von UV-Initiatoren mittels HPLC und DAD gibt es schon bestehende Methoden [Jung, 2014]. Photoinitiatoren werden beispielsweise bei der Beschichtung von Materialien mit Lebensmittelkontakt eingesetzt. Um zu kontrollieren, ob und wieviel dieser Photoinitiatoren in den Beschichtungen verbleiben, wird eine HPLC mit DAD eingesetzt.

Die UV-DSC ist potentiell in der Lage, UV-reaktive Substanzen zu messen. Allerdings ist sie mit einer Quecksilberdampf Lampe nicht dazu geeignet, um die geringen in Klebmassen noch vorhandenen Mengen an s-Triazinen nachzuweisen. Die Wärmestrahlung der Lampe übertönt die Signale der s-Triazine. Als Alternative könnte man UV-LEDs verwenden. Der Vorteil von LEDs ist, dass sie die elektrische Energie zum größten Teil in Licht umwandeln, dabei kaum Wärme produzieren. Zudem kann man in einem bestimmten Wellenlängenbereich bestrahlen. So könnte man die s-Triazine anhand ihres Chromophors unterscheiden. Man hätte also keine Überlagerung des Signals durch die eingebrachte Wärmestrahlung und könnte die s-Triazine nur in ihren Absorptionsbereich bestrahlen. Dies würde auch dabei helfen, den Reaktionsmechanismus besser zu verstehen.

## 6 Literaturverzeichnis

Meß, A.: *Direct Analysis in Real Time (DART)-Massenspektrometrie, Einsatzmöglichkeiten und –grenzen in der chemisch-kosmetischen Analytik*, Dissertation, Der Andere Verlag, Hamburg Üelvesbüll (2012)

Brockmann, W.: *Klebertechnik; Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim (2005)

Budzikiewicz, H., Schäfer, M.: *Massenspektrometrie*. 5th ed.; Wiley-VCH: Weinheim (2005).

Buhr G., Dammel, R., Lindley, C. R., *Non-Ionic Photoacid Generating Compounds*, ACS Polym. Mater. Sci. Eng., 61, 269 (1989)

Cody, R. B., Laramée, J.A. Nilles, J. M. Durst, H. D.: *Direct Analysis in Real Time (DART<sup>tm</sup>) Mass Spectrometry*. JEOL News 40 (2005) 8-12

Cody, R.B., Laramée, J. A., Durst, H. D.: *Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions*. Anal. Chem. 77 (2005) 2297-2302.

Pohlert G., Scaiano, J. C., Step E., Sinta R.: *Ionic vs Free Radical Pathways in the Direct and Sensitized Photochemistry of 2-(4-Methoxynaphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine: Relevance for Photoacid Generation*, J. Am. Chem. Soc (1999) 6167-6175

Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel P.: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag München Wien (1998)

Habenicht, G.: *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag (2009)

Butenuth J., Gerstner, E.: *Übungen im Experimentalvortrag für Lehramtskandidaten*, Universität Marburg (1992)

Yu-ren, J., Jin-liang L., Hui X.: *Synthesis and Photo-acid Generation of a Novel Bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine*, Chem. Res. Chinese Universities (2009), 25 (6), 870-875

Kawamura, K.: *Mechanistic Studies of the Photo-descomposition of Substituted Bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine Sensitized by Merocyanine Dye*, Chemistry Letters Vol. 32, No.9 (2003)

Lehmann, W. D.: *Massenspektrometrie in der Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1996)

Ackermann, O., Jordan, R.: *Klebharze*, Hinterwaldner Verlag, München (1994)

Aßmann, S: *Einflüsse der Polymerstruktur auf die klebtechnischen Eigenschaften*, Diplomarbeit tesa SE, Hamburg (2008)

Jung, T., Simat, T. J: *Multi-analyte methods for the detection of photoinitiators and amine synergists in food contact materials and foodstuffs – Part II: UHPLC-MS/MS analysis of materials and dry foods*, Food Additives & Containments: Part A (2014) Vol. 31, No. 14, 743-766

Watson J. T., Sparkman, O.D.: *Introduction to Mass Spectrometry - Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation*. 4<sup>th</sup> ed.; John & Wiley Sons, Ltd: Chichester (2007)

Czech, Z., Butwin, A., Kabtac, J.: *Photoreactive S-Triazine as Crosslinking Agents for UV-Crosslinkable Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, 3621-3627 (2011)

## 7 Anhang A

### 7.1 Spektren der verschiedenen s-Triazine

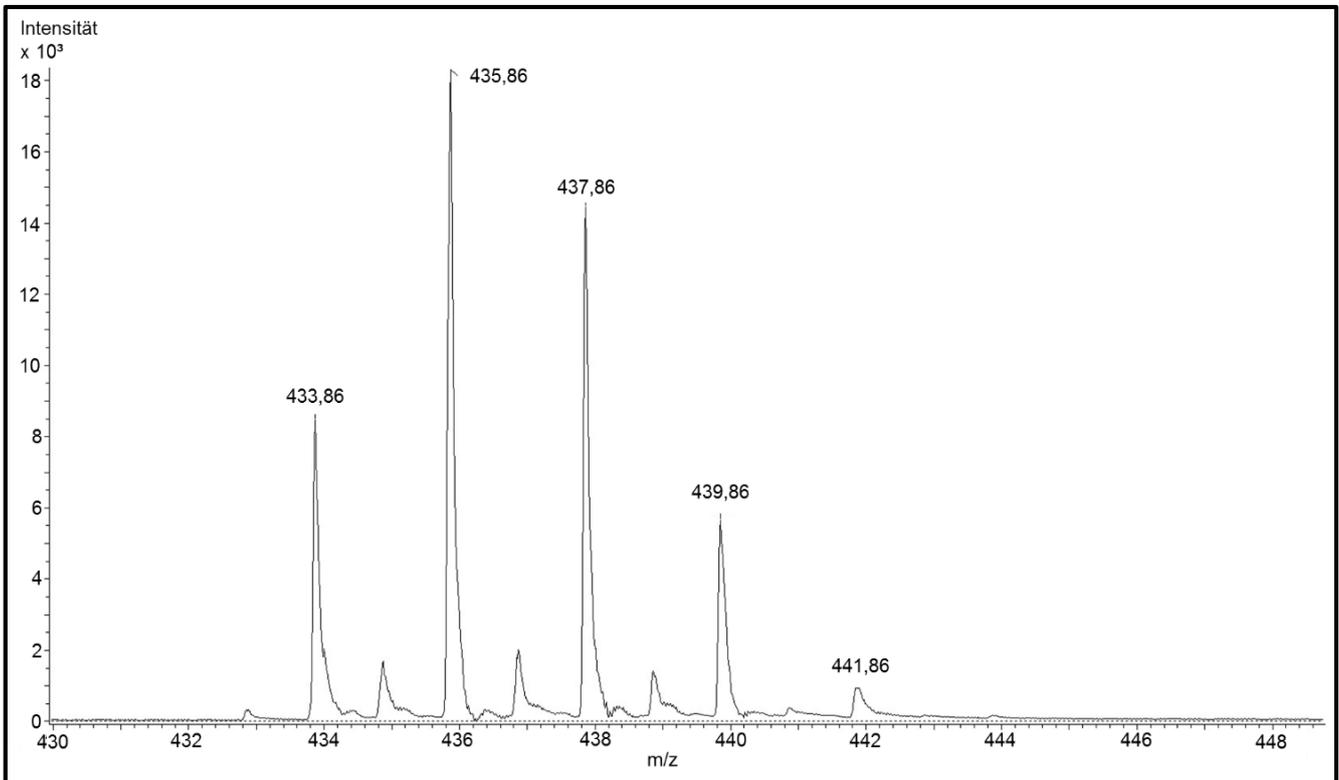


Abbildung 44: Spektrum des BD-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des BD-Triazins mit den Signalen m/z 433,86, 435,86, 437,86, 439,86 und 441,86.

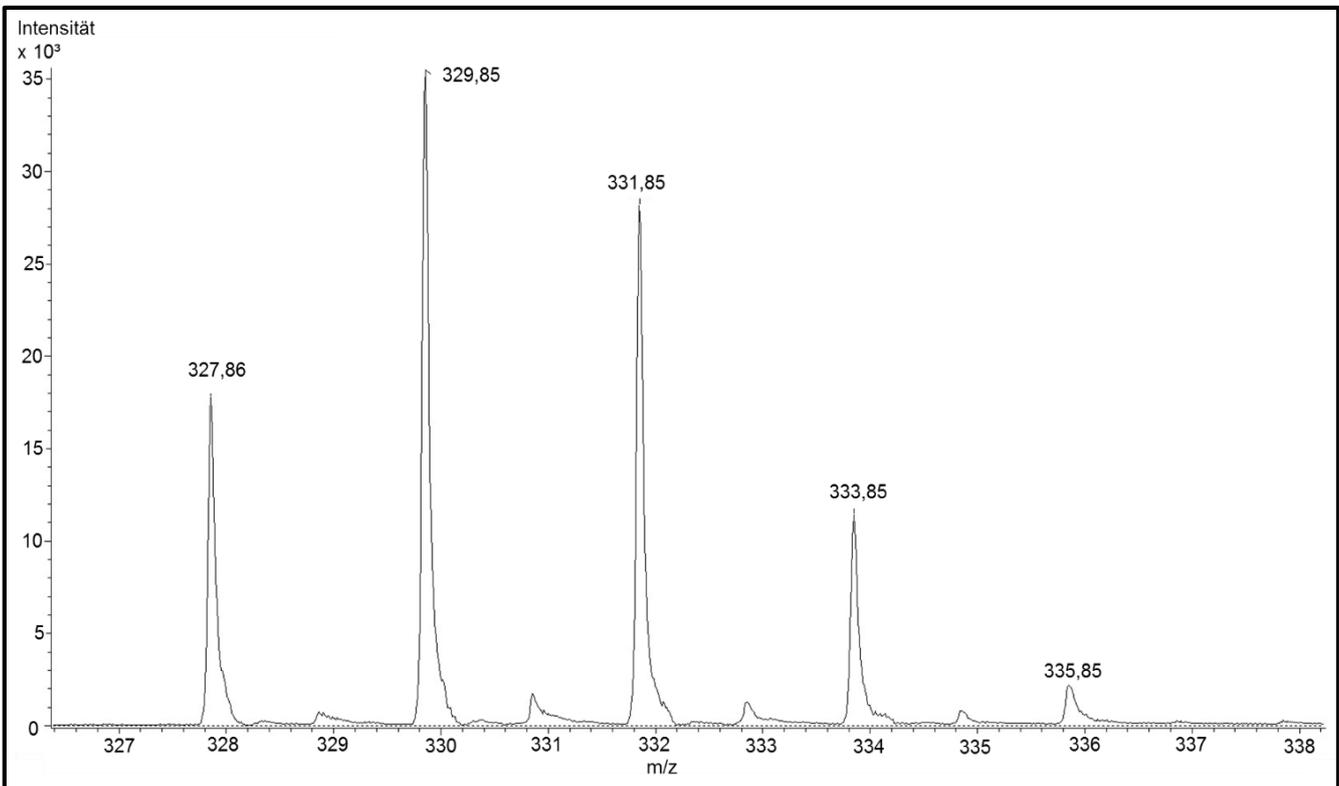


Abbildung 45: Spektrum des C-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des C-Triazins mit den Signalen m/z 327,86, 329,85, 331,85, 333,85 und 335,85.

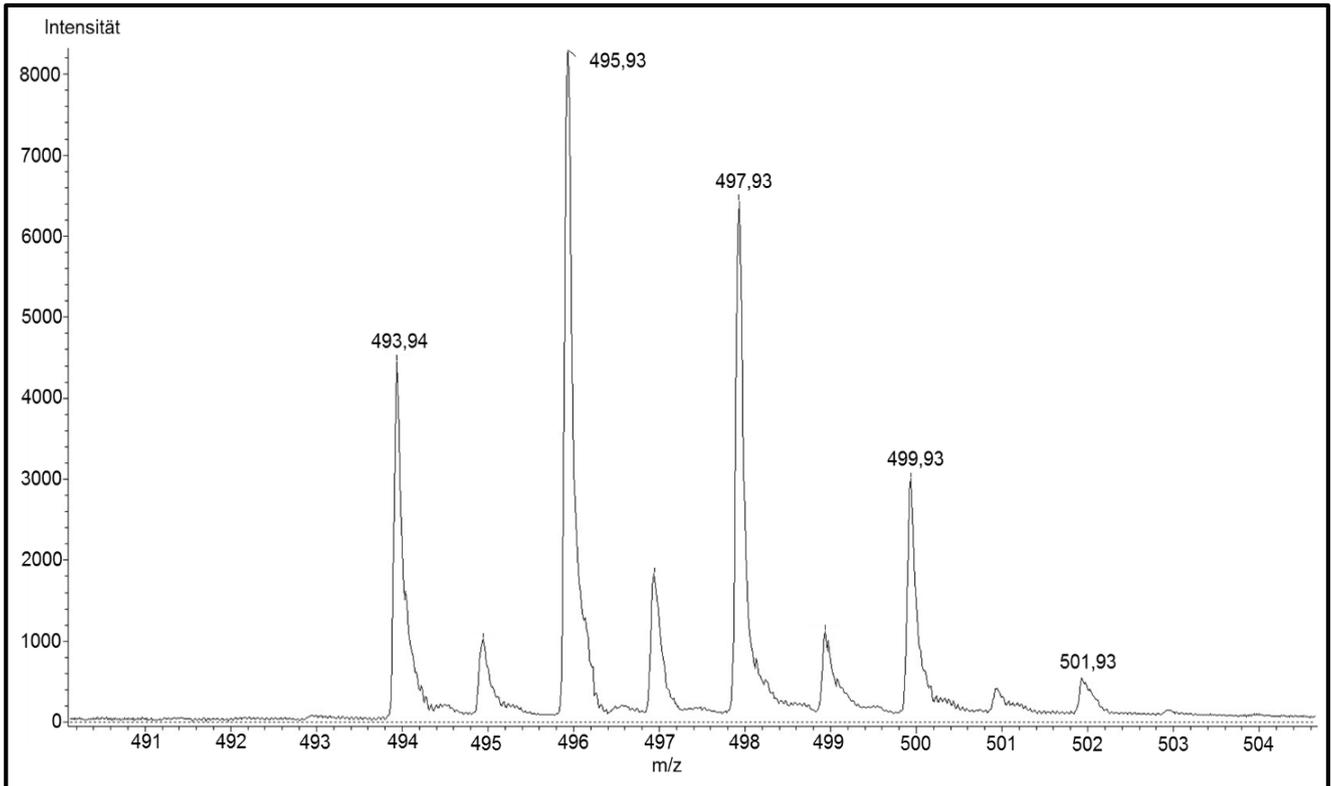


Abbildung 46: Spektrum des TCTA-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des TCTA-Triazins mit den Signalen m/z 493,94, 495,93, 497,93, 499,93 und 501,93.

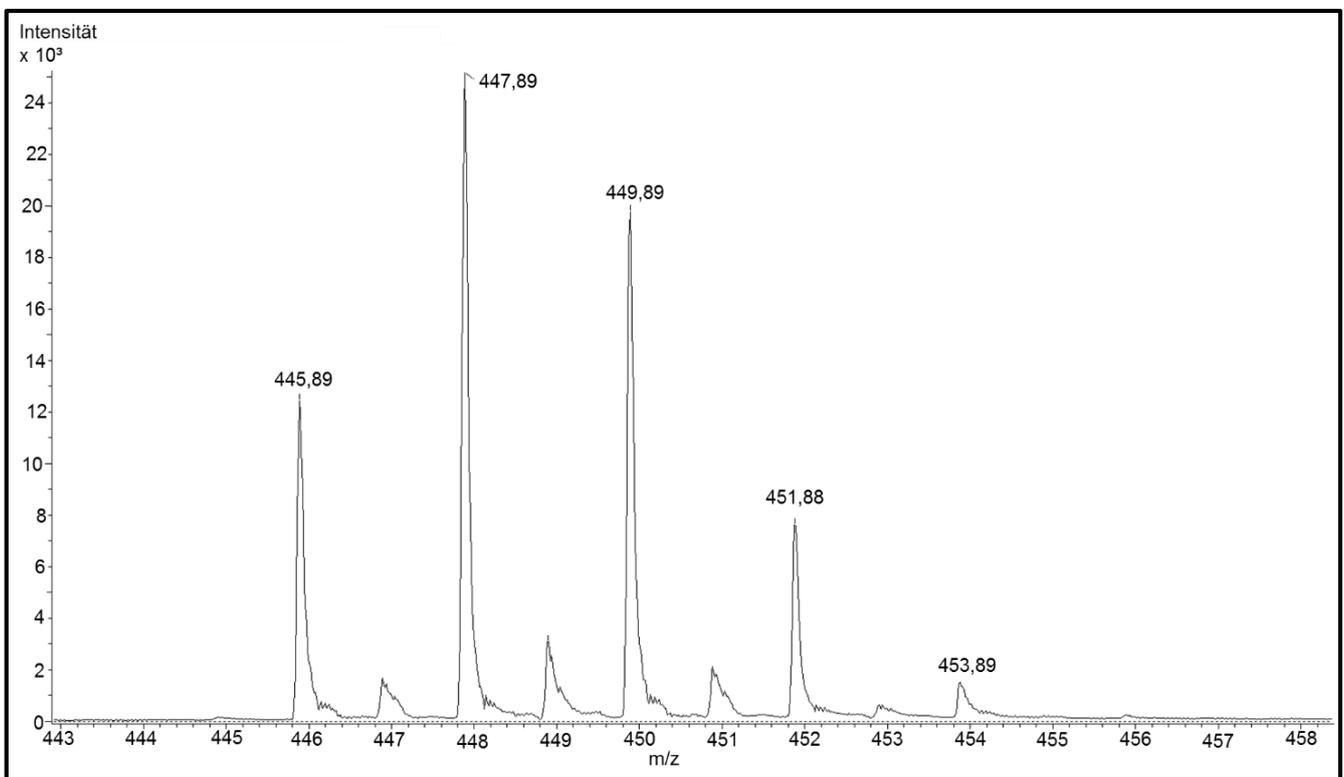


Abbildung 47: Spektrum des MOS-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des MOS-Triazins mit den Signalen m/z 445,89, 447,87, 449,89, 451,88 und 453,89.

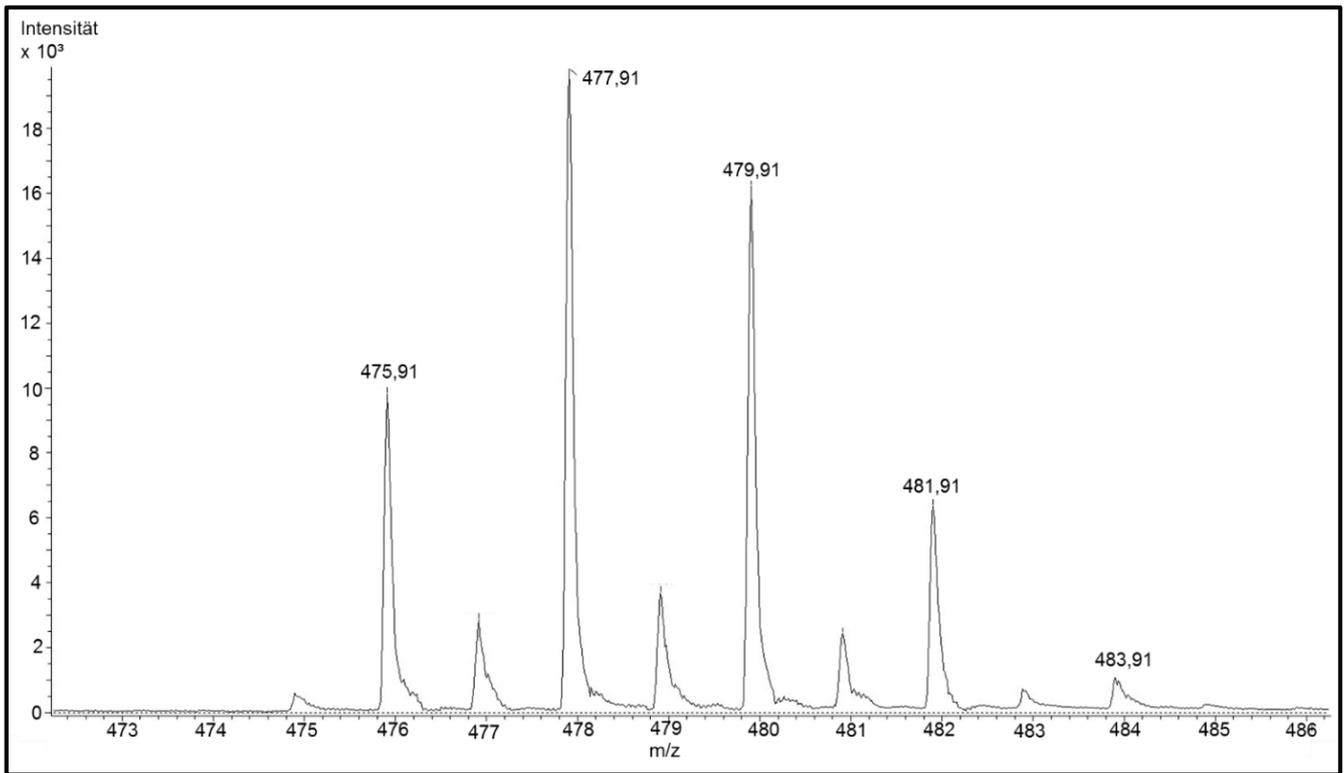


Abbildung 48: Spektrum des DM-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des DM-Triazins mit den Signalen m/z 475,91, 477,91, 479,91, 481,91 und 483,91.

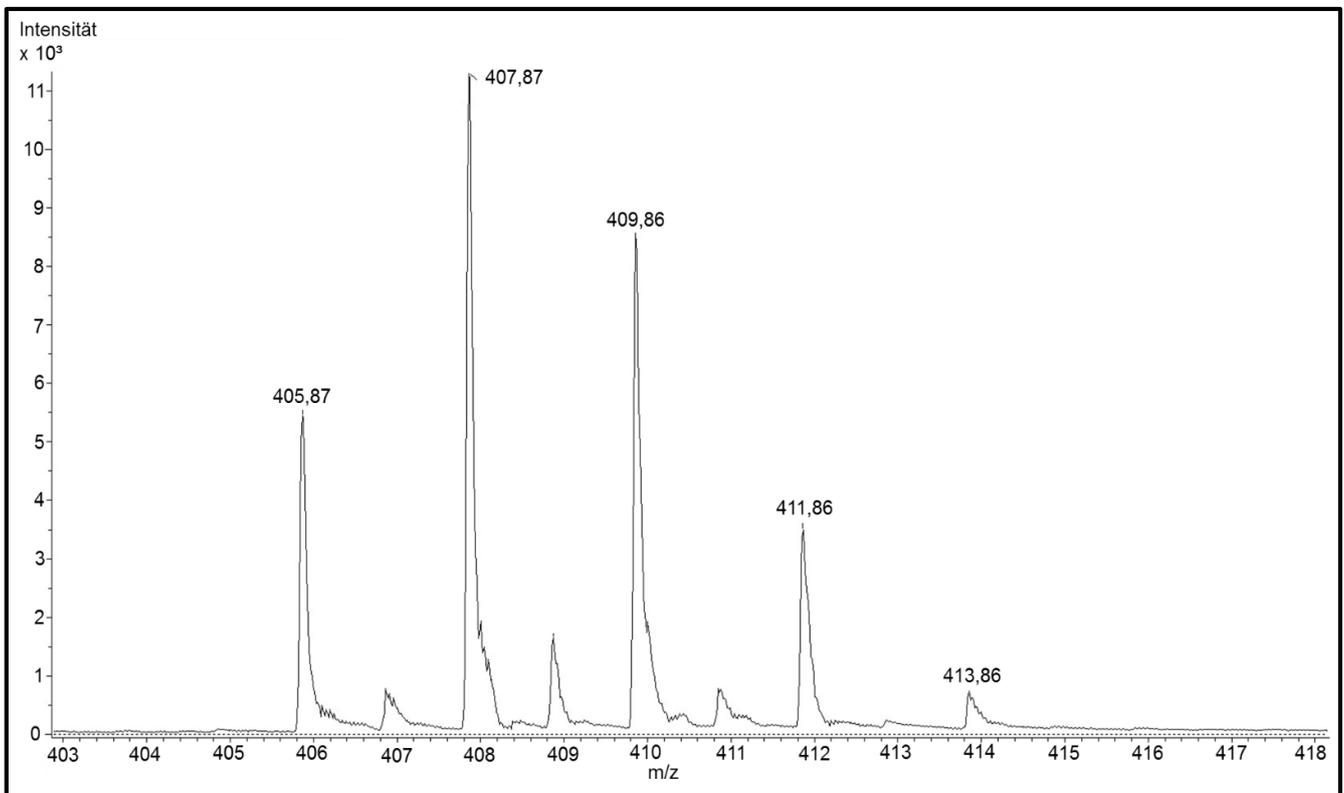


Abbildung 49: Spektrum des TFE-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des TFE-Triazins mit den Signalen m/z 405,87, 407,87, 409,86, 411,86 und 413,86.

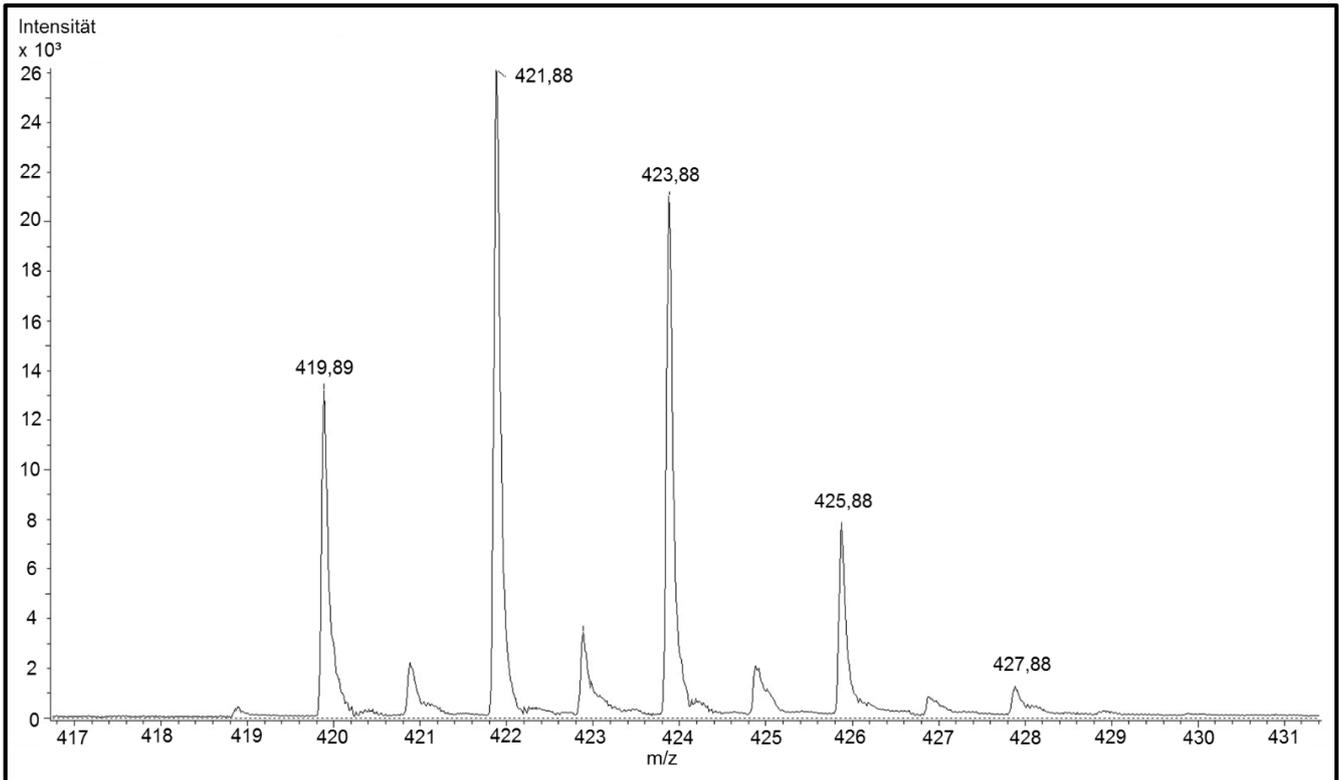


Abbildung 50: Spektrum des TME-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des TME-Triazins mit den Signalen  $m/z$  419,89, 421,88, 423,88, 425,88 und 427,88.

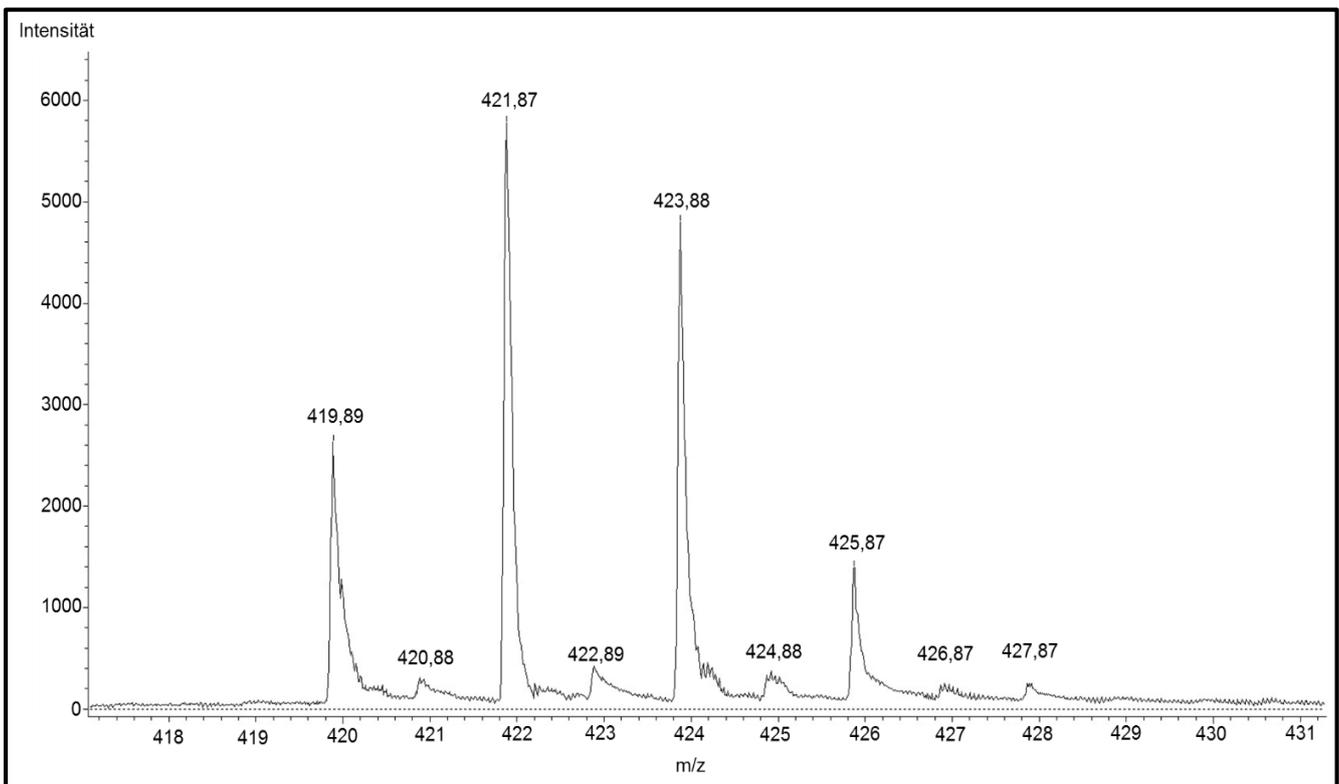


Abbildung 51: Spektrum des MP-Triazins gelöst in Aceton. Eindeutig erkennbar das Isotopenmuster des MP-Triazins mit den Signalen  $m/z$  419,88, 421,87, 423,87, 425,86 und 427,86.

## 7.2 Spektren des MP-Triazins mit abgespaltenen Chloratomen

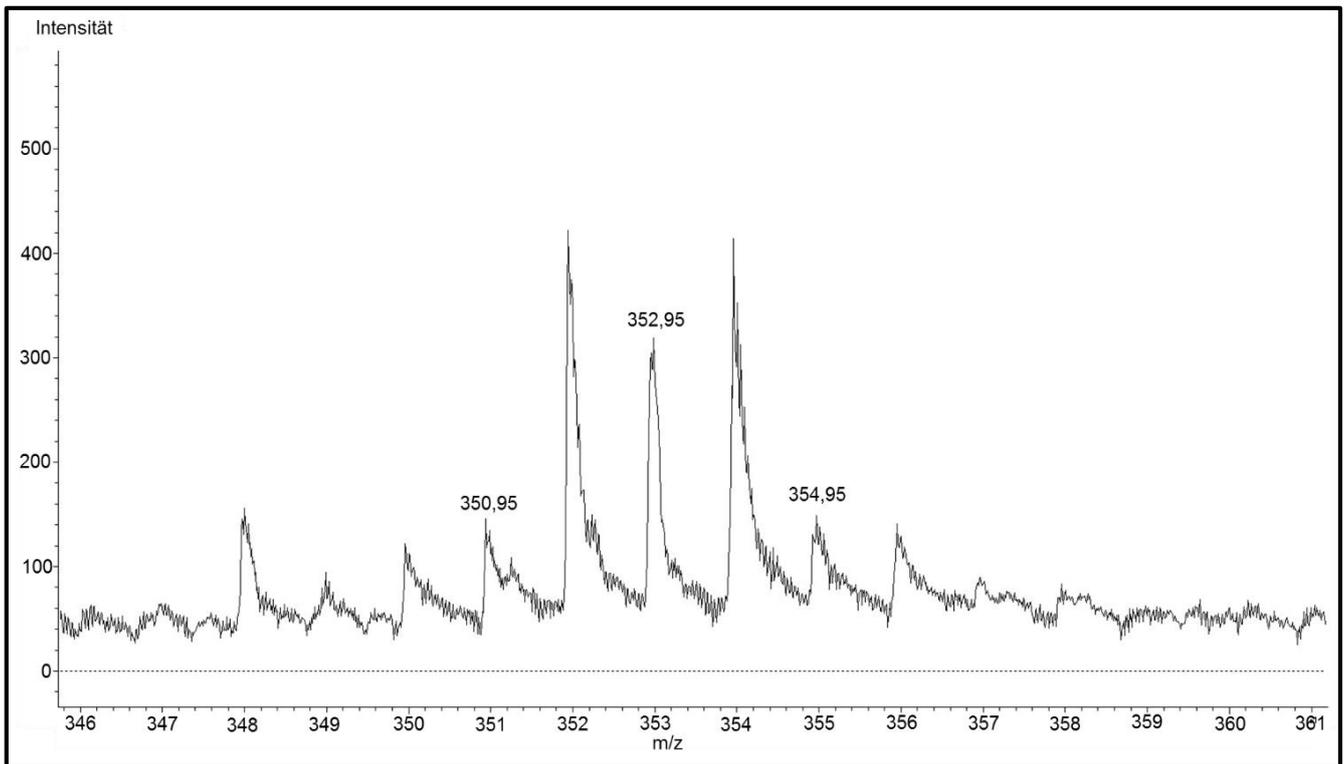


Abbildung 52: Massenspektrum des bestrahlten MP-Triazins in einer Acrylatklebmasse. Die Konzentration des MP-Triazins betrug 5 % (w/w), die Bestrahlungsdosis 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Signale m/z 350,95, 352,95, und 354,95 entsprechen dem Isotopenmuster des MP-Triazins mit zwei abgespaltenen Chloratomen.

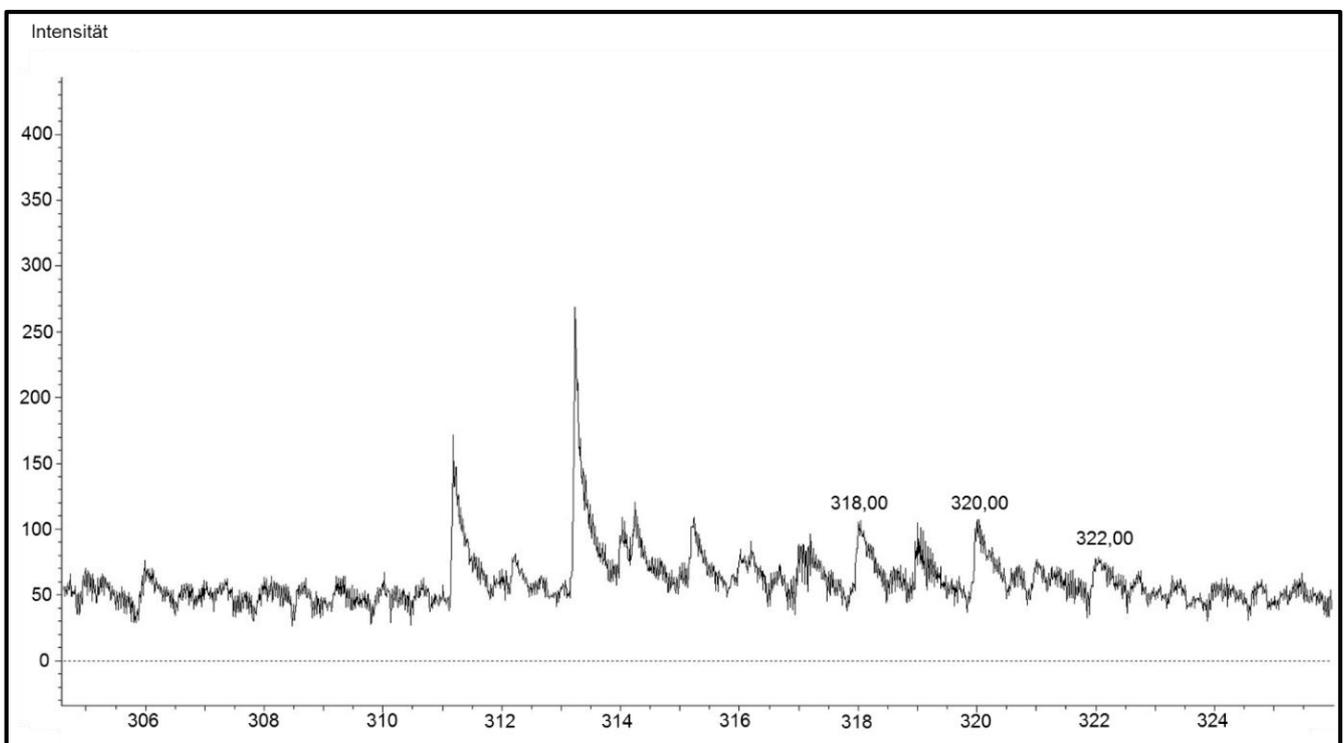


Abbildung 53: Massenspektrum des bestrahlten MP-Triazins in einer Acrylatklebmasse. Die Konzentration des MP-Triazins betrug 5 % (w/w), die Bestrahlungsdosis 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Signale m/z 318,00, 320,00, und 322,00 entsprechen dem Isotopenmuster des MP-Triazins mit drei abgespaltenen Chloratomen.

### 7.3 Thermogramme

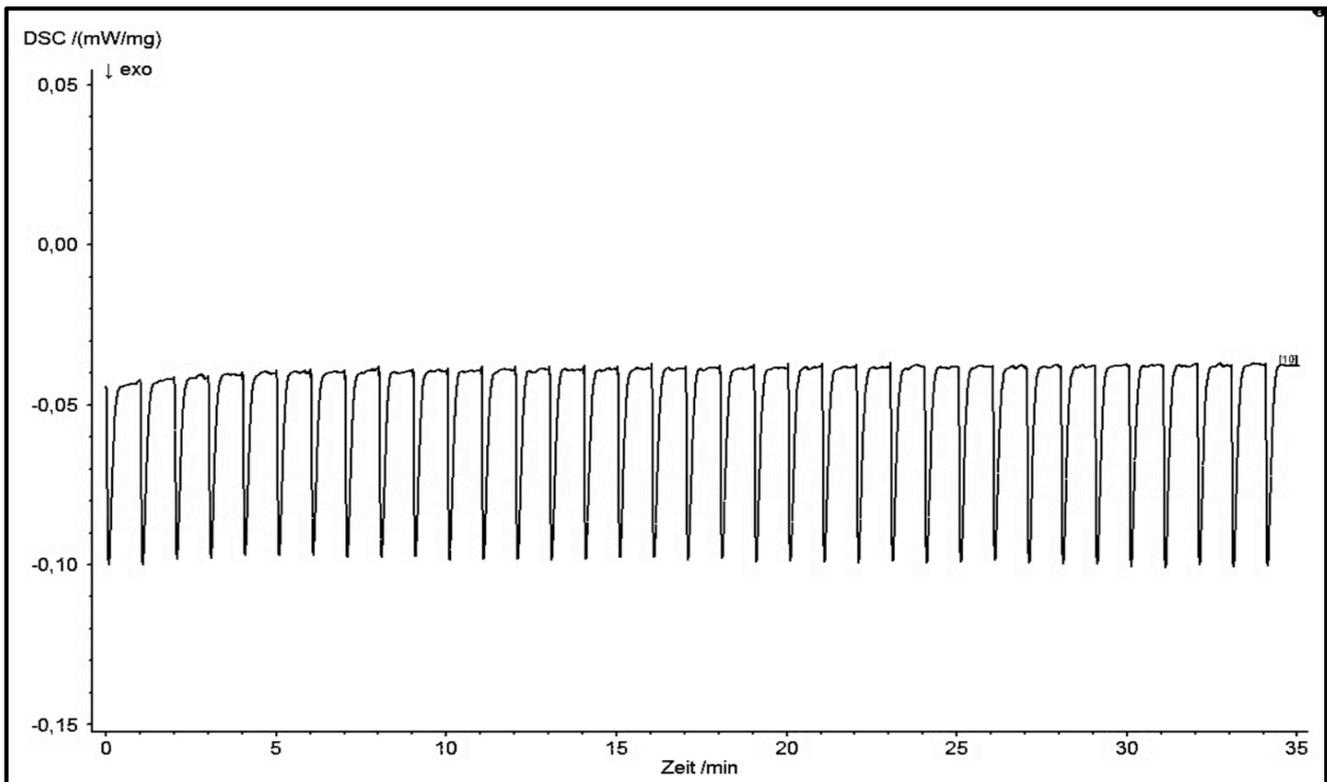


Abbildung 54: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

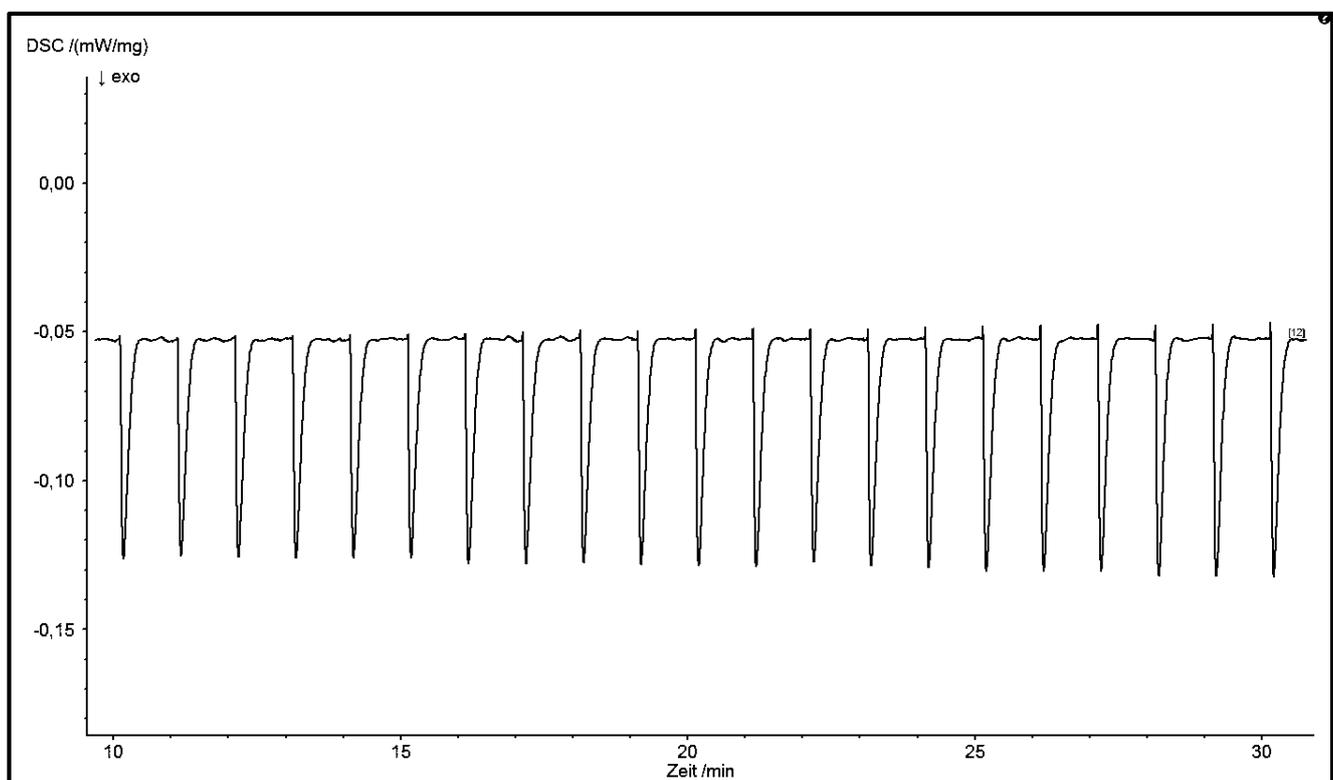


Abbildung 55: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 %(w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

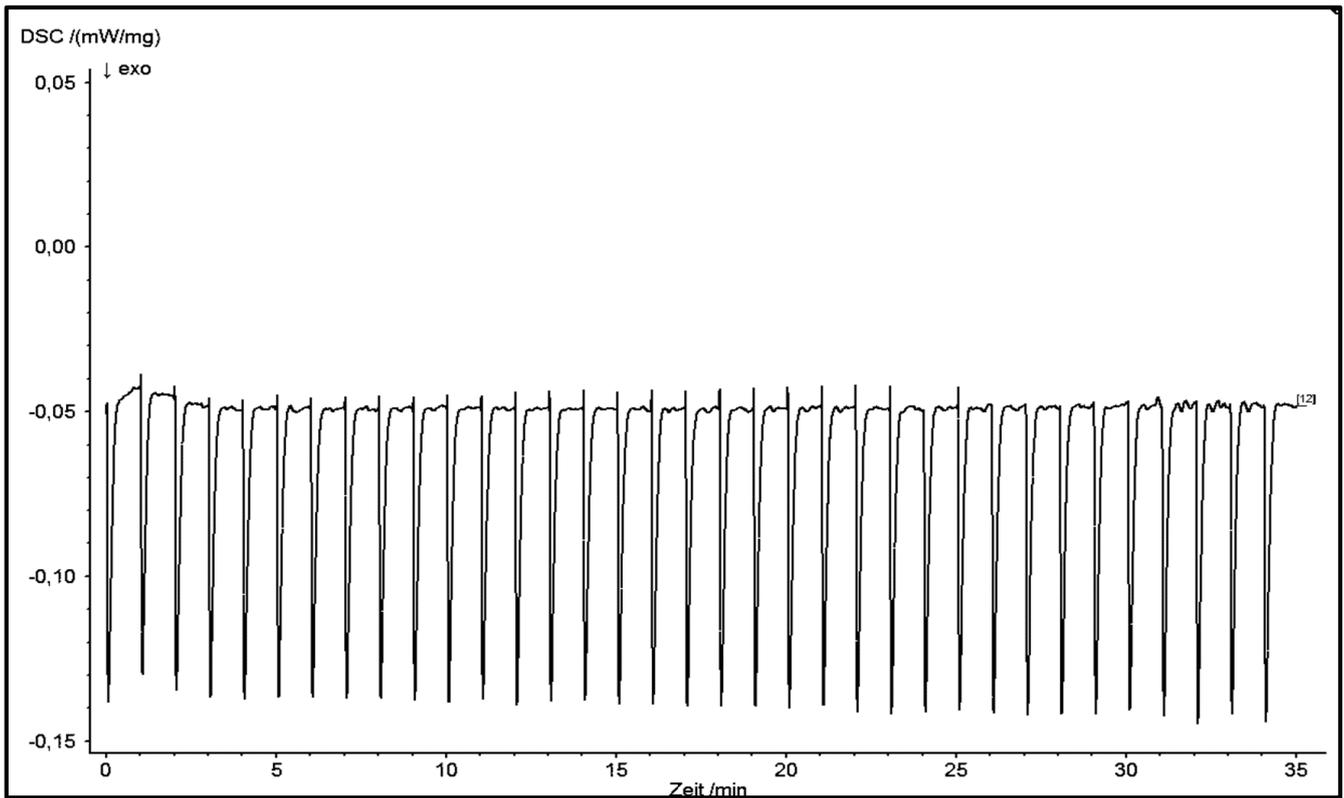


Abbildung 56: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 % (w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

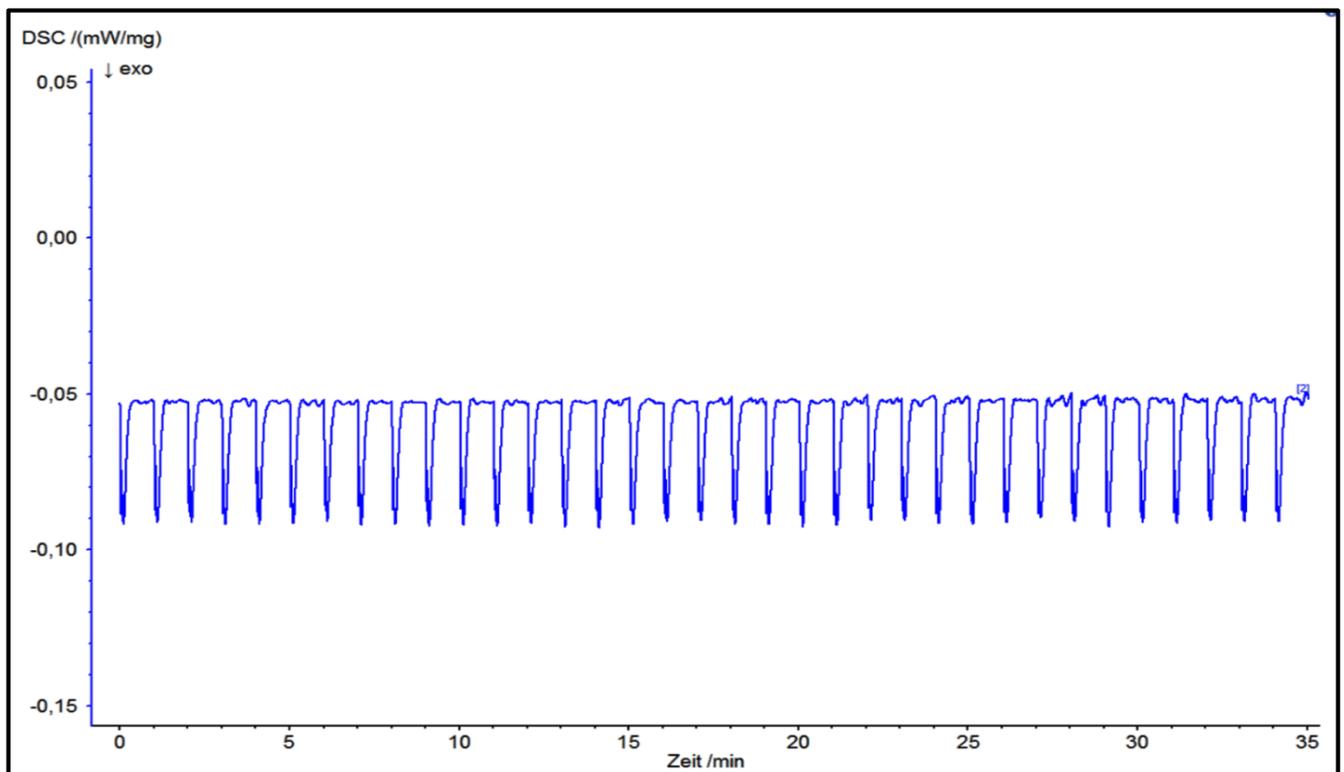


Abbildung 57: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 % (w/w) C-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

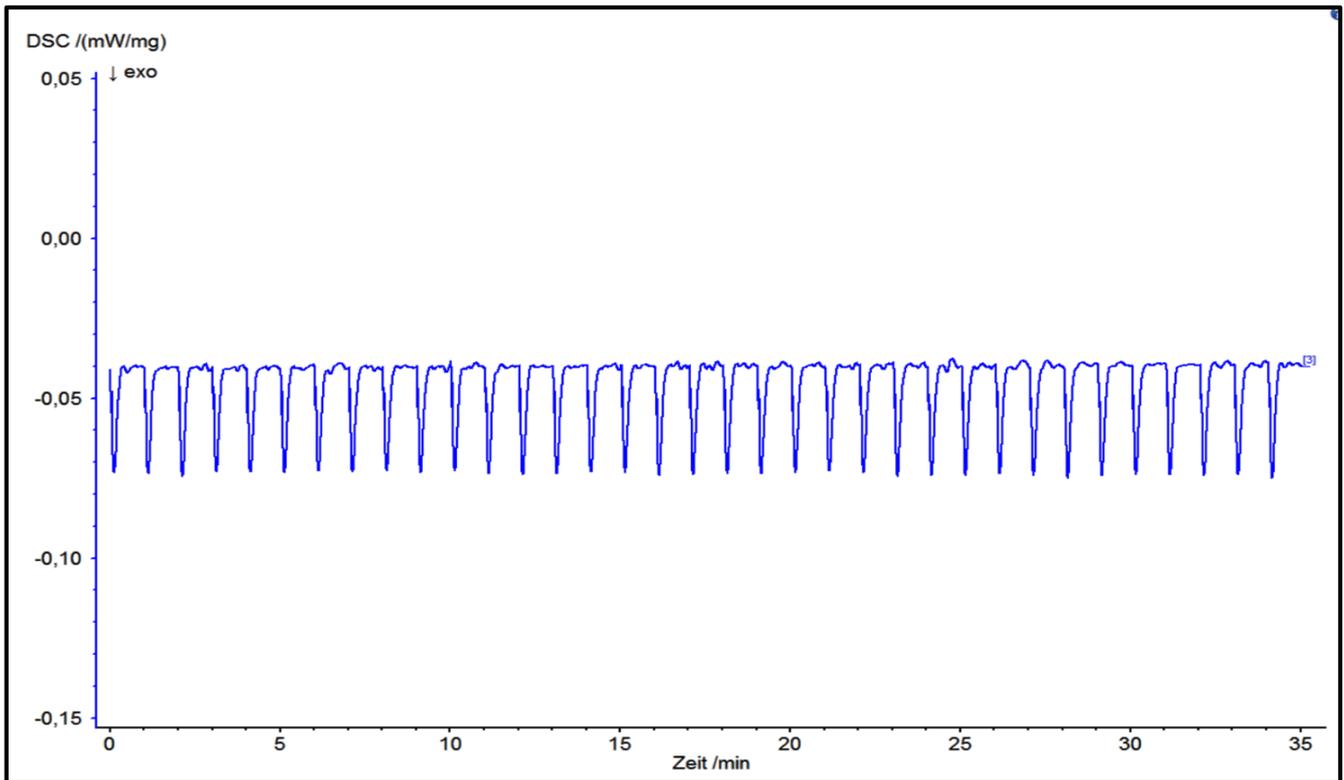


Abbildung 58: Thermogramm einer Messung des Basispolymer A mit 0,2 % (w/w) C-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

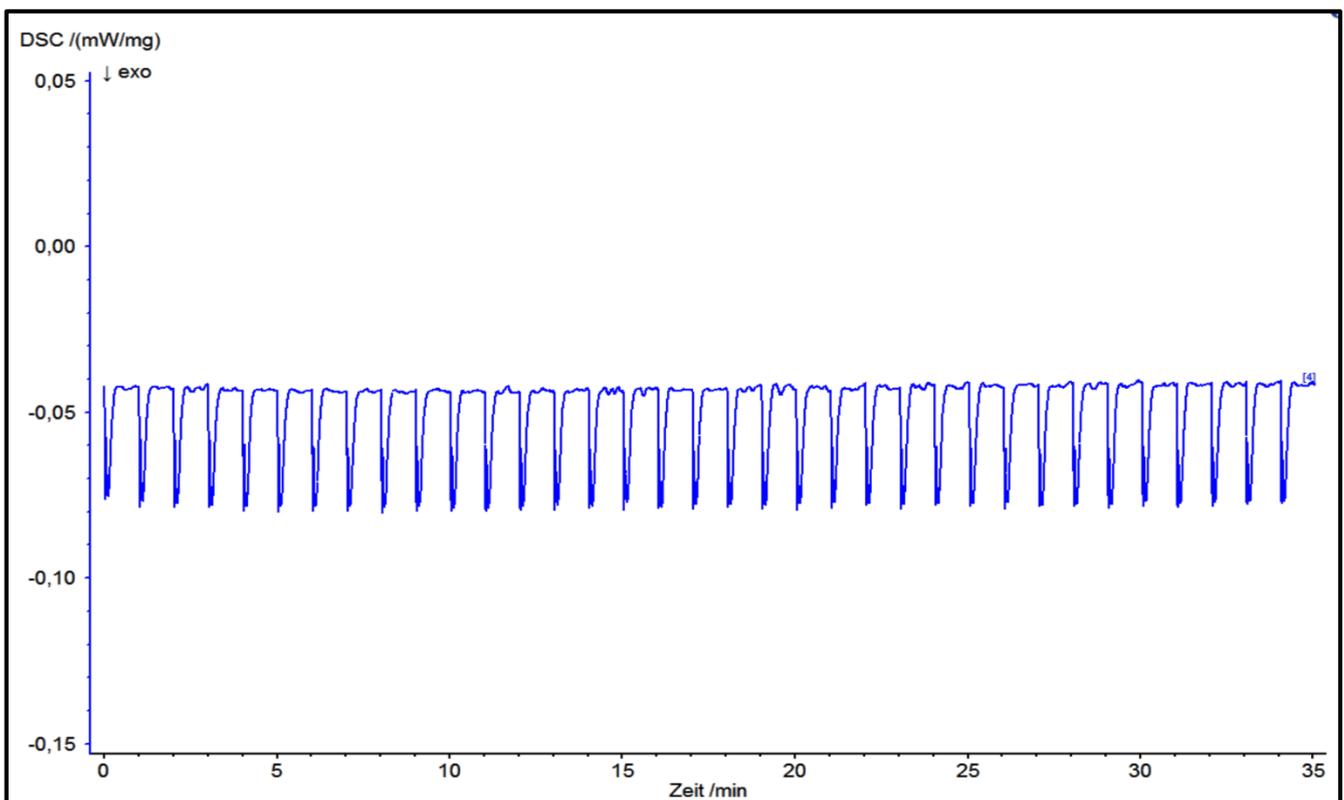


Abbildung 59: Thermogramm einer Messung des Basispolymer A mit 0,2 % (w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

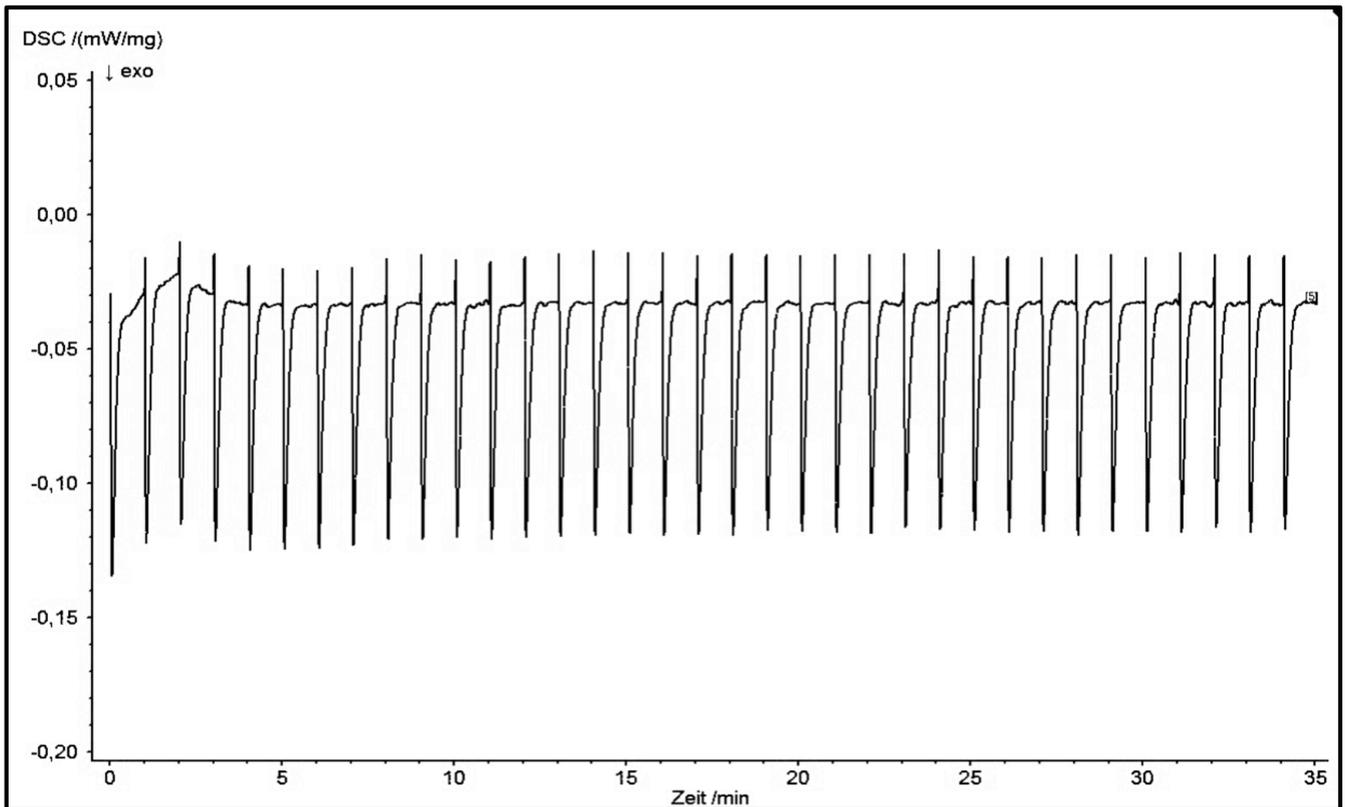


Abbildung 60: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 % (w/w) DM-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

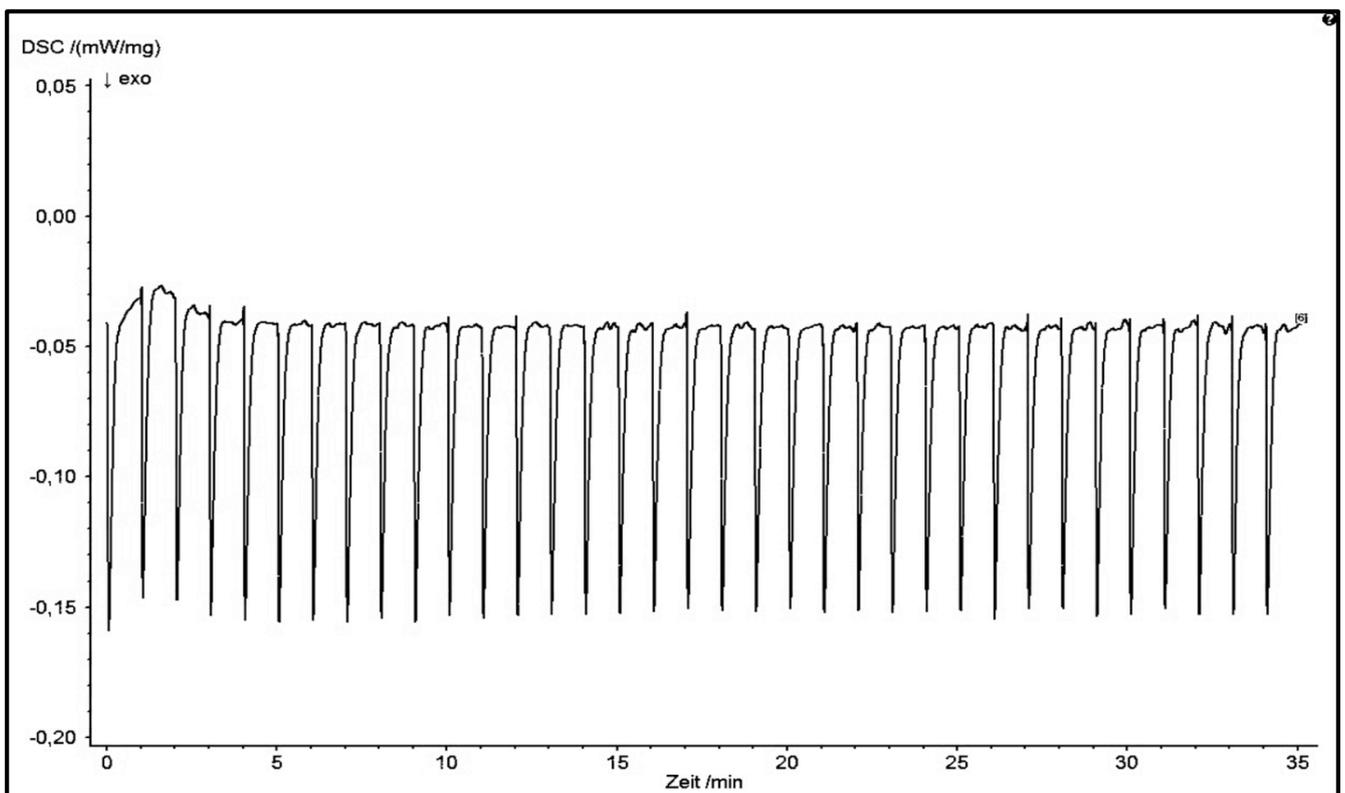


Abbildung 61: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 % (w/w) DM-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

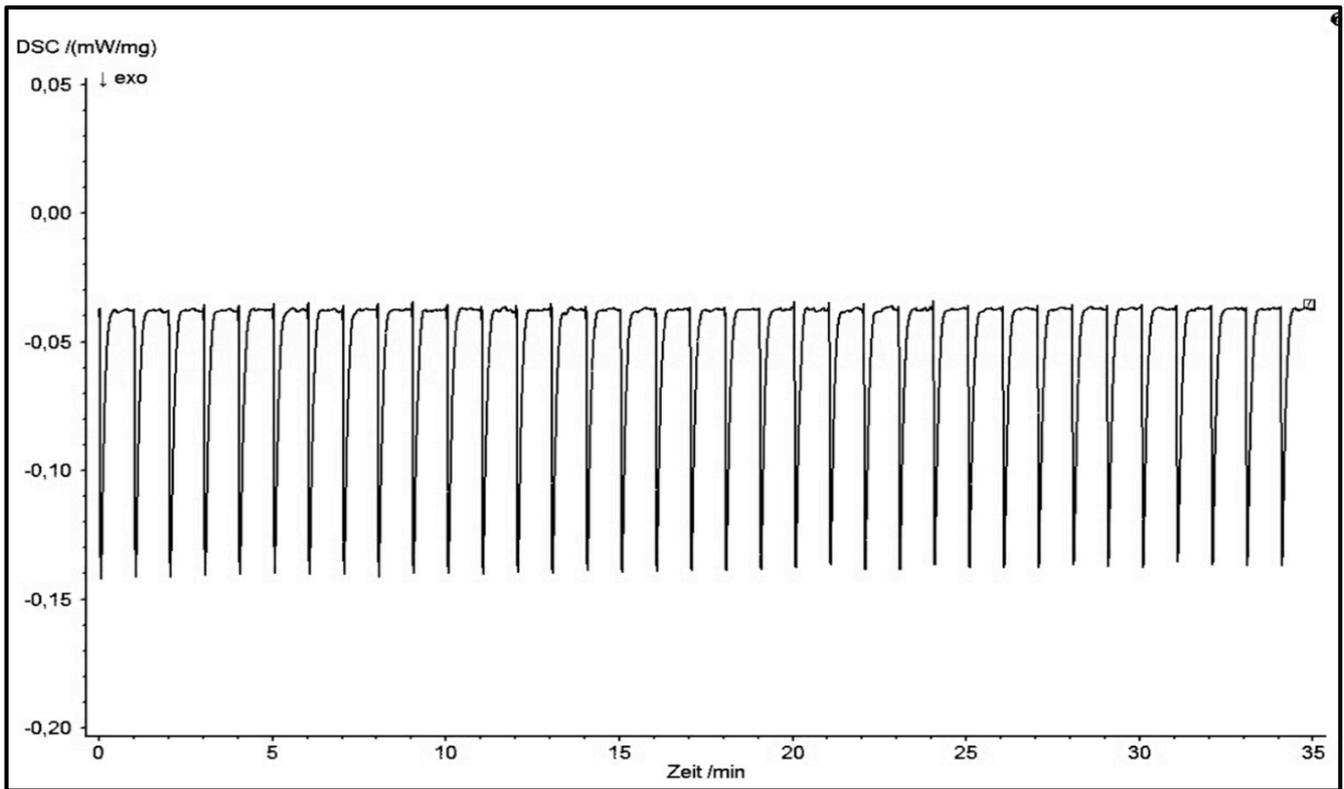


Abbildung 62: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 % (w/w) MP-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

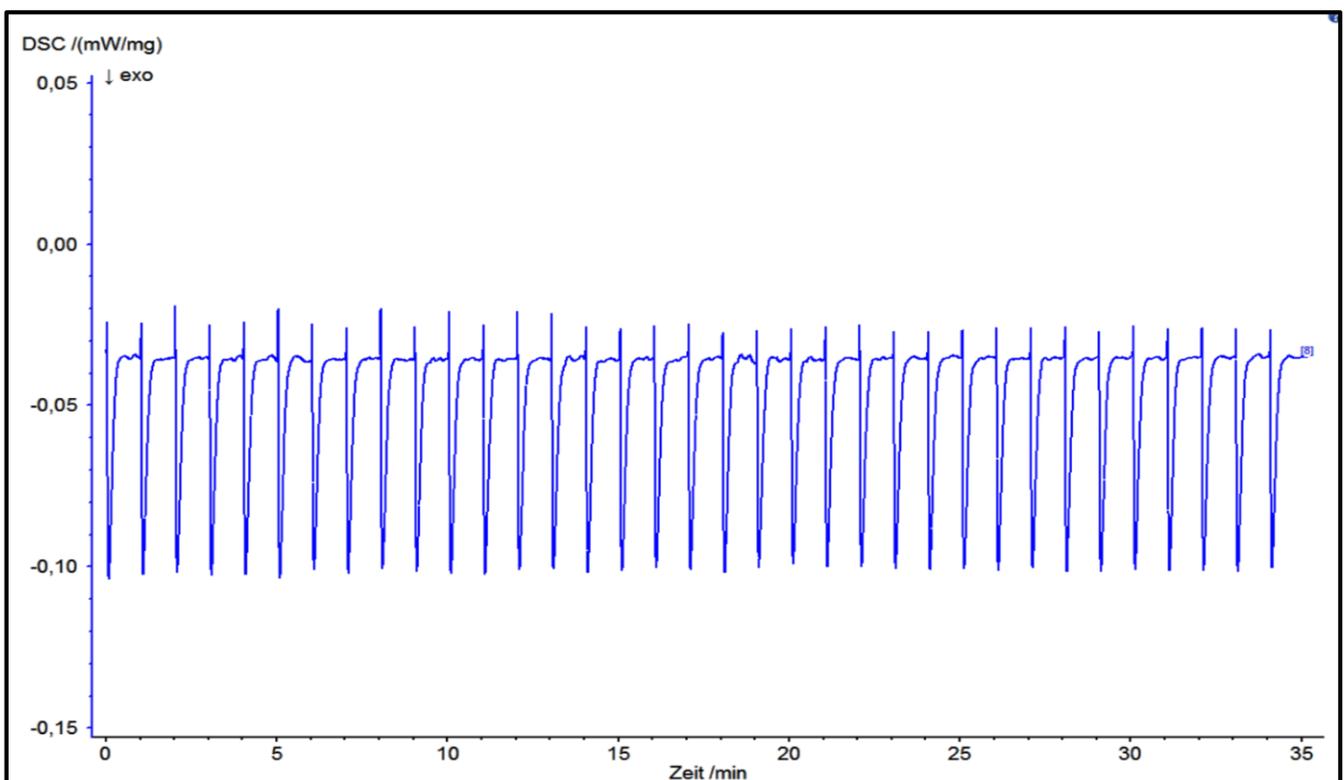


Abbildung 63: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 % (w/w) TCT-A-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von 0,5 W/cm<sup>2</sup> auf die Probe gestrahlt.

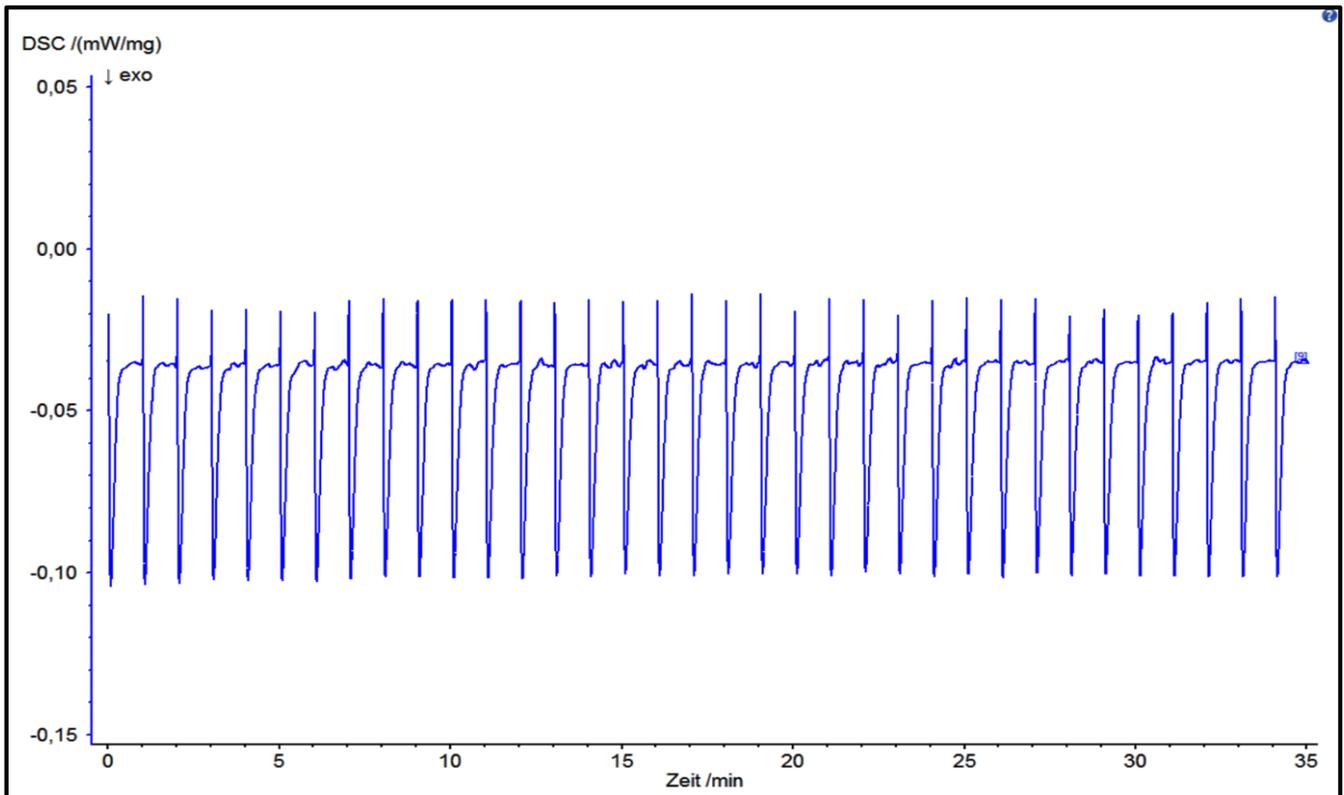


Abbildung 64: Thermogramm einer Messung des Basispolymers A mit 0,2 % (w/w) TCT-A-Triazin. Die Messung lief über 40 Minuten. Jede Minute wurde mit einem Lichtimpuls von  $0,5 \text{ W/cm}^2$  auf die Probe gestrahlt.