



## Nachweis von Additiven in olefinischen Kunststoffen mit GC/MS

Markus Keuerleber, Katharina Weber

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA

Bei der Herstellung von Spritzgussteilen, beispielsweise Stoßfängern, aus polyolefinischen Kunststoffen wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) werden bestimmte Additive (u.a. Formtrennmittel, Fließhilfen, Stabilisatoren) zugesetzt, um den Spritzgießprozess zu verbessern und eine möglichst lange Einsatzzeit zu gewährleisten. Der Nachweis solcher Additive stellt in der Praxis oft eine Herausforderung dar, da diese Zusätze nur in sehr geringen Mengen in der Polymermatrix vorhanden und mehr oder weniger gleichmäßig in ihr verteilt sind. Einige dieser Additive werden kritisch betrachtet, wenn es um eine nachfolgende Lackierung oder Verklebung solcher Bauteile aus PP geht. Mit nachfolgendem Analysenverfahren ist es gelungen, einige der Additive mit vertretbarem Aufwand mit Hilfe eines Gaschromatographen nachzuweisen.

Mit infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Bauteiloberfläche sind durchaus Indizien auf bestimmte Arten von Additiven aus der Stoffgruppe der Fettsäureamide zu erhalten. Eine genauere Bestimmung der Kettenlänge des Fettsäureamids ist so jedoch nicht möglich. Weitere vorhandene Additive sind auf diese Weise i.d.R. gar nicht erfassbar. Mit einem Extraktionsversuch können je nach Lösemittel die Additive herausgelöst bzw. von der Oberfläche abgelöst und die erhaltenen Rückstände spektroskopiert werden. Im erhaltenen Gesamtspektrum erkennt man besten-

falls wieder die Stoffklassen Fettsäureamid, ggf. Hinweise auf Esterverbindungen oder phenolische Gruppen, die Antioxidantien zuzuordnen sein könnten. Eine exakte Identifizierung der einzelnen Komponenten anhand des überlagerten Fingerprints bleibt jedoch eine Herausforderung.

Daher müssen für eine genauere Identifizierung weitere Analysenverfahren eingesetzt werden. Mit der relativ aufwändigen LC/MS Methode können lösliche organische Stoffe getrennt und identifiziert werden. Hierbei sind oft Referenzmaterialien vorteilhaft, um eine bessere Zuordnung der Komponenten zu treffen.

Aufgrund der mangelnden Flüchtigkeit solcher Additive, bedingt durch die Molekülgröße oder das Vorhandensein polarer Gruppen, scheidet i.d.R. eine direkte Identifizierung durch ein gaschromatographisches Verfahren aus.

Da die Bandbreite der in Frage kommenden Stoffe/Stoffklassen aber überschaubar ist, können viele dieser Additive durch entsprechende Derivatisierungsverfahren einzeln oder nacheinander in eine besser messbare, flüchtige Form überführt und so einer GC/MS-Bestimmung zugänglich gemacht werden. Die zur Verfügung stehenden Reagenzien reagieren oft schon bei Raumtemperatur oder leichtem Erwärmen mit den zu untersuchenden Komponenten und können in vielen Fällen auch ohne Nachbehandlung des Ansatzes direkt in

den Gaschromatographen eingespritzt werden.

### Beispiele für eine erfolgreiche Identifizierung einiger Additive aus unserer Praxis:

#### Nachweis von Fließhilfen auf Glycerinmonoester-Basis

Oft wird hier ein technisches Gemisch aus Glycerinmonostearat und Glycerinmonopalmitat (Abbildung 1) eingesetzt. Nach geeigneter Derivatisierung erhält man die entsprechenden Fettsäuremethylester (FAME; Abbildung 2), die flüchtig genug sind, um deutliche Signale im Gaschromatogramm zu liefern und ggf. nach entsprechender Kalibrierung auch eine Quantifizierung zulassen.

Aus dem verbleibenden Glycerin lässt sich in einem weiteren Derivatisierungsschritt ein flüchtiger Ether herstellen, sodass die Fließhilfe auch über diese Linie gaschromatographisch bestimmt werden kann.

#### Identifizierung von Antioxidantien

Gängige Stoffklassen sind beispielsweise am aromatischen Ring alkylierte Phenylpropaneester von Polyalkoholen (Abbildung 3), die im IR-Spektrum als phenolische Komponenten mit Carbonylgruppen erkannt werden, im Gemisch aber nicht eindeutig weiter identifiziert werden können. Eine weitere typische Stoffklasse sind die Phosphorsäureester.

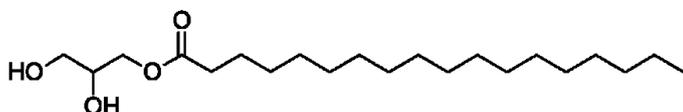


Abb. 1: Chemische Struktur eines handelsüblichen Fließhilfsmittels

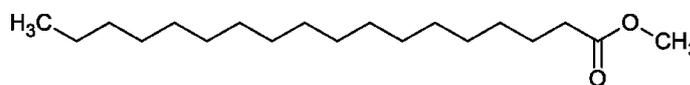


Abb. 2: Der entsprechende flüchtige Fettsäuremethylester nach Derivatisierung

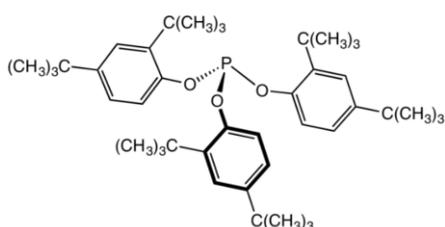
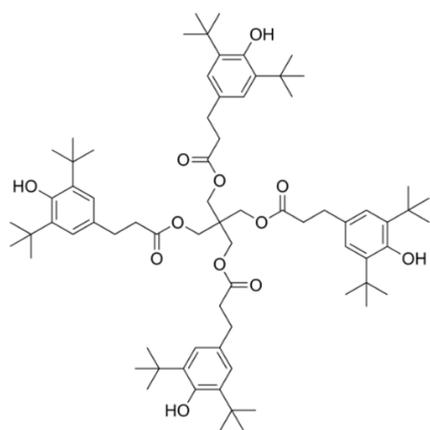


Abb. 3: Chemische Strukturen von Antioxidans-Komponenten auf Basis von 3-(4-Hydroxyphenyl)propansäure, hier: Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (oben) und einem Phosphorsäureester (unten)

Nach geeigneter Derivatisierung (Abbildung 4) lassen sich die Grundkomponenten als Methyl ester, phenolische Komponenten als Bruchstücke und der Polyalkohol z.B. als Trimethylsilylether nachweisen. Somit kann auf die Struktur der Ausgangsverbindung zurückgeschlossen werden.

### Charakterisierung von Fettsäureamiden

Die aus dem Infrarotspektrum erhaltenen Informationen zu Amidstrukturen lassen den Schluss zu, dass ggf. ein Fettsäureamid als Formtrennmittel oder Antistatikum eingesetzt wurde. Um herauszufinden, um welchen Stoff es sich genau handelt, kann das Fettsäureamid in das entsprechende Nitril umgewandelt werden, das eine deutlich bessere Flüchtigkeit besitzt und somit einer gaschromatographischen Untersuchung mit massenspektrometrischer Detektion zugänglich ist. Ein prominenter Vertreter der Fettsäureamide in Kunststoffadditiven ist beispielsweise das Erucamid (Abbildung 5).

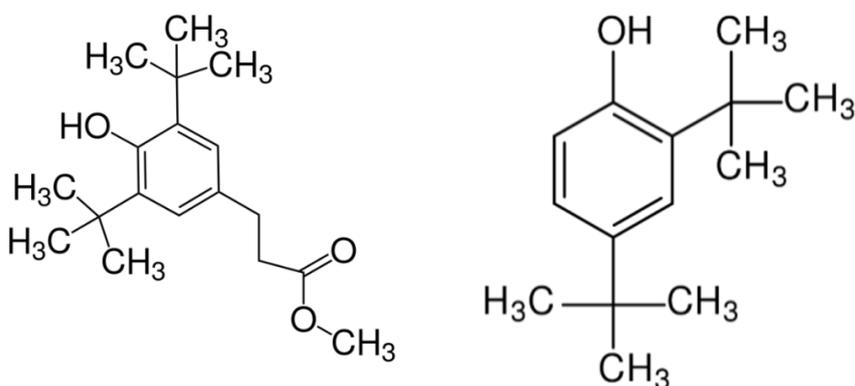


Abb. 4: Nach Umwandlung erhaltene chromatographierbare Produkte am Beispiel von Methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (links) und 2,4-Di-tert-butylphenol (rechts)

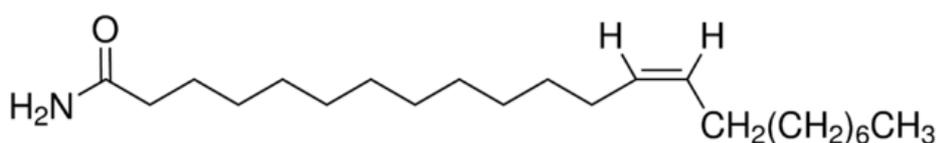


Abb. 5: Strukturformel eines Formtrennmittels auf Fettsäureamidbasis (hier: Erucamid)

Durch bloßes starkes Erhitzen des Fettsäureamids (etwa im Einspritzblock des Gaschromatographen) wird zwar unter Wasserabspaltung auch das Nitril gebildet, jedoch bleibt je nach Menge und Matrix ggf. nicht umgesetztes Amid zurück, das als weiterer Peak im Gaschromatogramm auftaucht und separat ausgewertet werden muss. Bei vorheriger Umwandlung des Amids zum Nitril lässt sich das Verfahren vereinheitlichen und die Zeit für den Messlauf deutlich verringern, da das Nitril zuerst eluiert wird.

Die Versuche zeigen, dass es auch ohne den Einsatz der LC/MS-Methode bei einem Gemisch verschiedener nicht oder kaum flüchtiger Kunststoff-Additive, abhängig von deren reaktiven chemischen Gruppen, möglich ist, mit geeigneten Derivatisierungsmethoden und Gaschromatographie / Massenspektrometrie aussagekräftige Ergebnisse zur Identifizierung von Einzelkomponenten zu erhalten (Abbildung 6).

### Referenzen:

Wikipedia, PubChem, Abbildungen der Strukturformeln

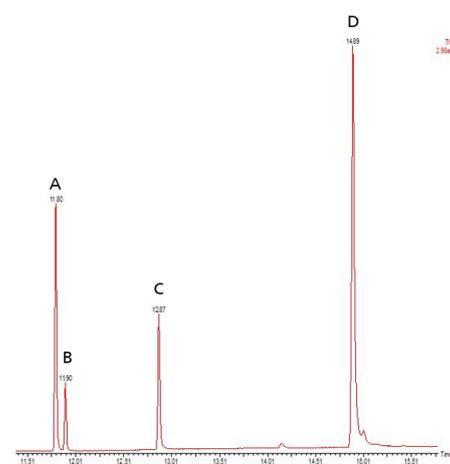


Abb. 6: Totalionen-Gaschromatogramm (TIC) mit den aus den vorangegangenen nicht/schwerflüchtigen Stoffen Glycerinmonopalmitat / -stearat, Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und Erucamid erzeugten flüchtigen Komponenten:  
A: Palmitinsäuremethylester,  
B: Methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat,  
C: Stearinsäuremethylester und  
D: Erucanitril