

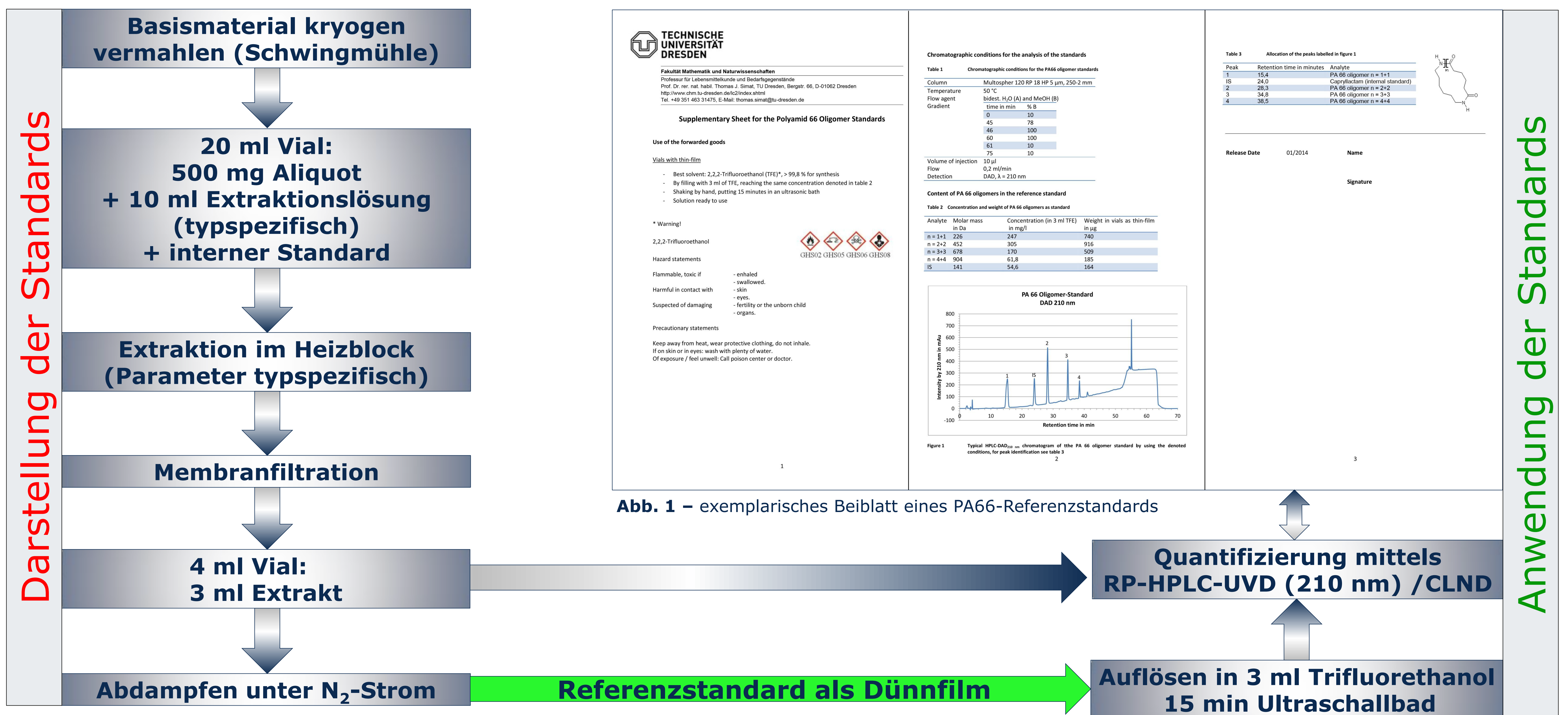
Fazit

Zur Extraktion der zyklischen Polyamidoligomere wird das jeweilige Polyamidgranulat kryogen vermahlen und anschließend mit einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Trifluorethanol im Ultraschallbad extrahiert. Die Zusammensetzung dieses Gemisches hängt dabei vom Typ des verwendeten Polyamids ab. Nach einer Mikrofiltration wird das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abgedampft, wobei die extrahierten zyklischen Polyamidoligomere als Dünnschicht zurückbleiben. Nach der Resolvatisierung mit Trifluorethanol konnten die postulierten zyklischen Polyamidoligomere mittels HPLC-MS nachgewiesen und anschließend mittels HPLC-CLND quantitativ charakterisiert werden. Mit der entwickelten Methode können Referenzstandards zyklischer Polyamidoligomere bis 1000 Da von PA6, PA66, PA12, PAMXD6, PA6T/6I, PAMACM12 und PA12/MACMI zur Verfügung gestellt werden. Für das PA6/66 ist dies bis zu einer molekularen Masse von 700 Da möglich. Für die dargestellten Dünnschichten kann eine Lagerstabilität von mindestens 2 Monaten gewährleistet werden. Die daraus hergestellten resolvatisierten Lösungen weisen einen typspezifischen Gesamtgehalt an zyklischen Polyamidoligomeren von ca. 50 – 900 mg/l auf.

Hintergrund

Polyamide werden als Lebensmittelkontaktmaterial in Küchenutensilien, künstlichen Wursthüllen oder in Verbundfolien von Lebensmittelverpackungen eingesetzt. Aufgrund funktioneller Eigenschaften sind neben den gebräuchlichen aliphatischen Polyamiden wie PA6 und PA66 auch zahlreiche teilaromatische Polyamide wie beispielsweise PA6T/6I im Lebensmittelkontakt zu finden. Während der Produktion des Polyamidgranulats oder auch des fertigen Bedarfsgegenstandes entstehen zyklische Polyamidoligomere, welche als Migranten in Lebensmittel übergehen können. Bisher existieren keine Toxizitätsstudien über die einzelnen Polyamidoligomere <1000 Da, was auch eine rechtliche Bewertung dieser Substanzen problematisch gestaltet. Die quantitative Analytik der zyklischen Polyamidoligomere lässt sich bisher aufgrund von fehlenden Referenzmaterialien nur relativ schwierig realisieren, weshalb es Ziel dieser Arbeit war, eine umfassende Methodik zur Herstellung entsprechender Standards nach der Extraktion aus Rohmaterialien zu entwickeln und die enthaltenen zyklischen Oligomere zu charakterisieren.

Methodik



Charakterisierung der Referenzstandards

Tab. 1 – Gesamtkonzentration der Polyamidoligomere <1000 Da im resolvatisierten Standard je PA-Typ (Vial mit Dünnschicht + 3 ml Trifluorethanol) in mg/l; Gehalt der Einzeloligomere im spezifischen Beiblatt ersichtlich

Polyamid-Typ	Gesamtkonzentration der Oligomere <1000 Da im resolvatisierten Standard in mg/l
PA6	690
PA66	800
PA12	860
PAMXD6	450
PA6T/6I	120
PAMACM12	160
PA12/MACMI	50
PA6/66	180

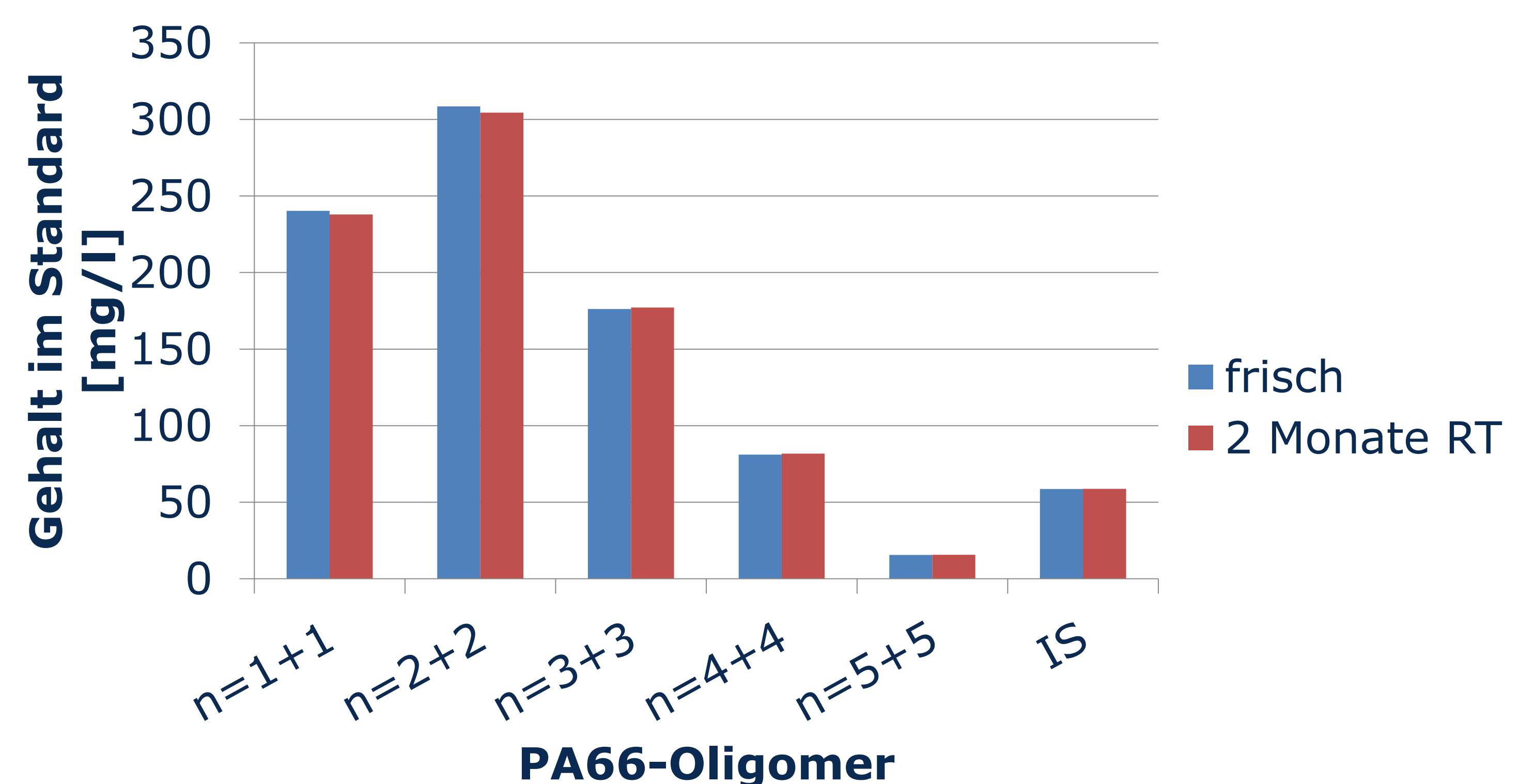


Abb. 2 – Einzelgehalt der Polyamidoligomere im resolvatisierten Dünnschicht am Beispiel eines PA66-Referenzstandards; blau: direkt nach der Herstellung des Standards; rot: nach 2-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur; n=x+y; Oligomer aus x Einheiten Adipinsäure und y Einheiten Hexamethyldiamin; IS = interner Standard