

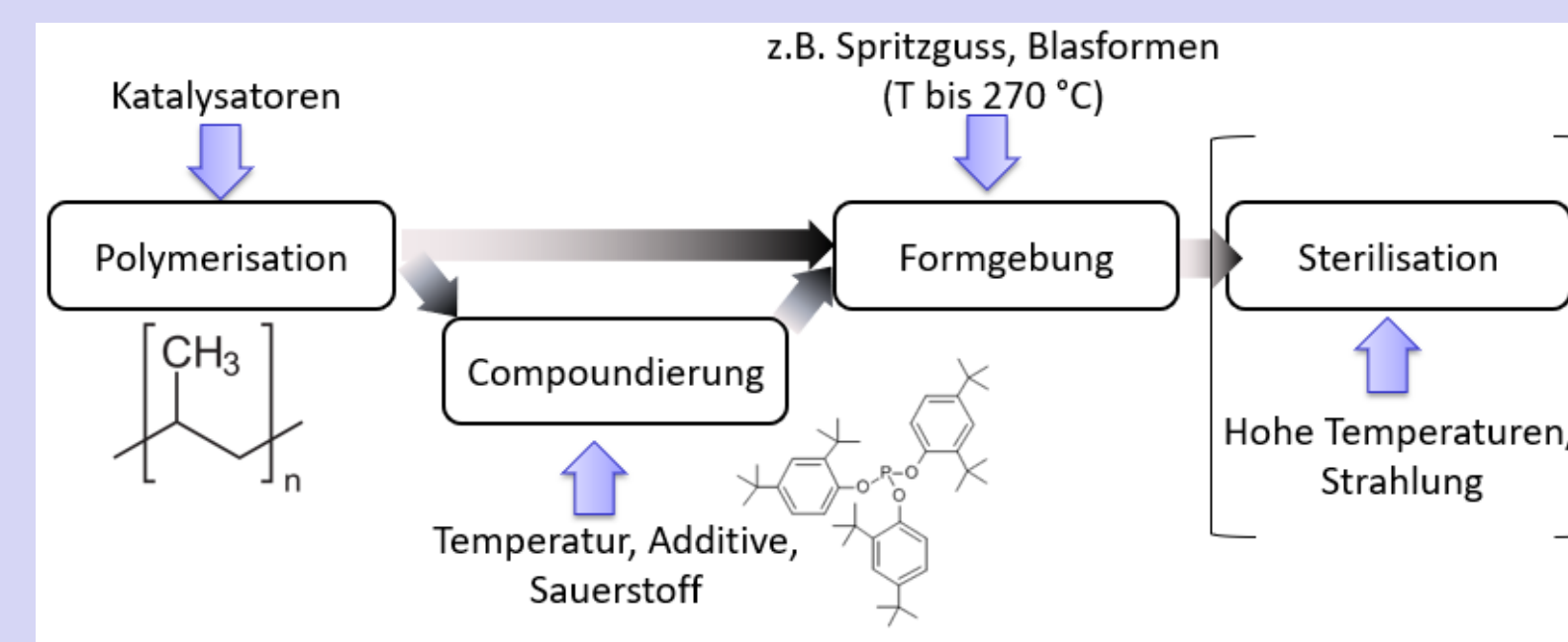


Hintergrund

Polypropylen (PP) wird in vielen Konsumartikeln wie Verpackungen, Küchenartikeln und Spielwaren eingesetzt. Je nach Zusammensetzung, Herstellung und Verarbeitung können unterschiedliche geruchsaktive Substanzen an die Luft oder an das enthaltene Produkt abgegeben werden. Oft werden diese Gerüche vom Verbraucher als störend oder als Indikator für potenziell gesundheitsschädigende Substanzen interpretiert. Um die Akzeptanz beim Verbraucher zu verbessern ist es notwendig, die Quellen solcher Fehleraromen zu identifizieren und den Produktionsprozess im Rahmen einer guten Herstellungspraxis so zu verändern, dass die Fehleraromen vermieden werden können. Deshalb war das Ziel unserer Arbeit, geruchsaktive Substanzen aus verschiedenen additiviertem PP-Proben zu extrahieren, zu identifizieren sowie den Einfluss von Strahlen-Sterilisation auf das Fehleraroma zu untersuchen. Als Probenmaterial dienten dafür unbestrahlte sowie mit 30 kGy bestrahlte Flaschen, drei verschiedene Fahrzeuginnenraumteile und ein wenig additiviertes PP-Granulat.

Herstellung & Verarbeitung von PP

Da Polypropylen (PP) auf Grund seiner chemischen Struktur oxidationsanfällig ist, wird das Polymer nach der Polymerisation mit Stabilisatoren wie z.B. Hydroperoxidzersetzer und Radikalfänger versetzt um der Oxidation entgegenzuwirken. Zur Herstellung sogenannter Masterbatches werden bei der Compoundierung je nach später Verwendung weitere Additive wie Nukleierungsmittel, Gleitmittel, Antistatika, Füllstoffe und Farbstoffe eingesetzt. Bei der anschließenden Verarbeitung wird das Masterbatch mit einem wenig additivierten PP gemischt und unter Verwendung hoher Temperaturen in Form gebracht.



Durch die thermische Belastung in Gegenwart von Sauerstoff bei der Formung und ggf. UV-, β - oder γ -Strahlung zur Bedruckung oder Sterilisation kommt es zur Bildung flüchtiger und geruchsaktiver Substanzen.

Abb. 1: die wichtigsten Herstellungs- und Verarbeitungsschritte von Polypropylen mit gekennzeichnetem Substanzeintrag und Einflussfaktoren auf die Entstehung geruchsaktiver Substanzen

Methodik

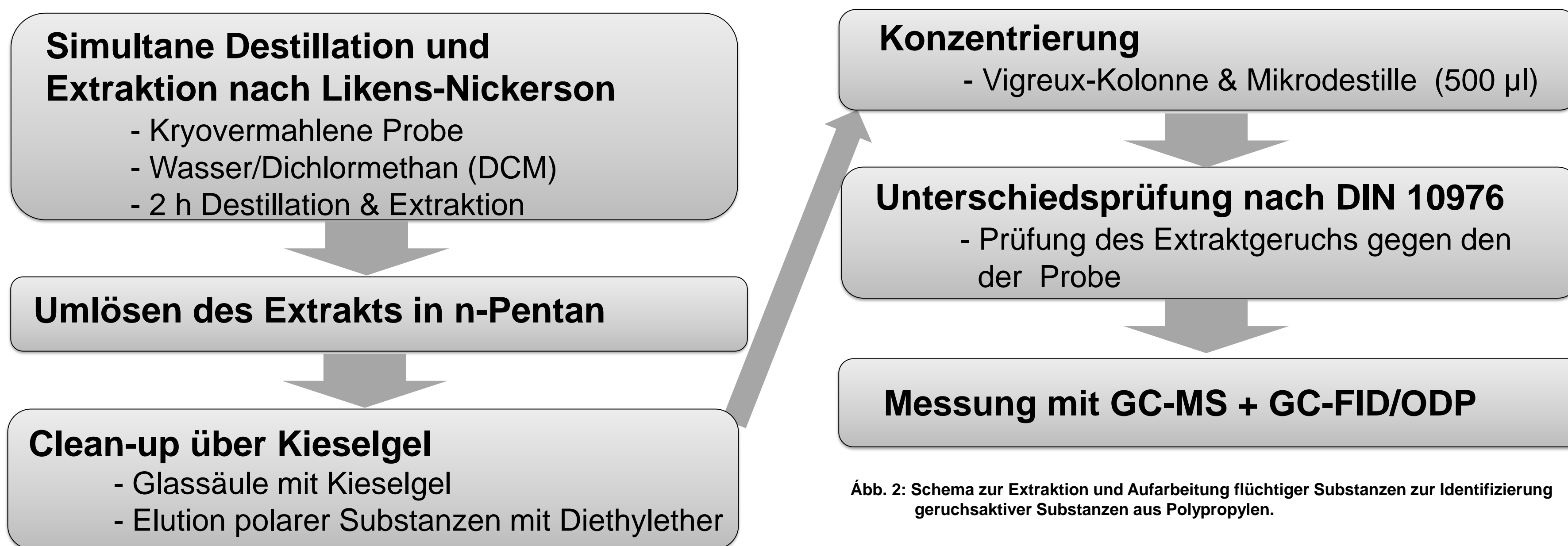


Abb. 2: Schema zur Extraktion und Aufarbeitung flüchtiger Substanzen zur Identifizierung geruchsaktiver Substanzen aus Polypropylen.

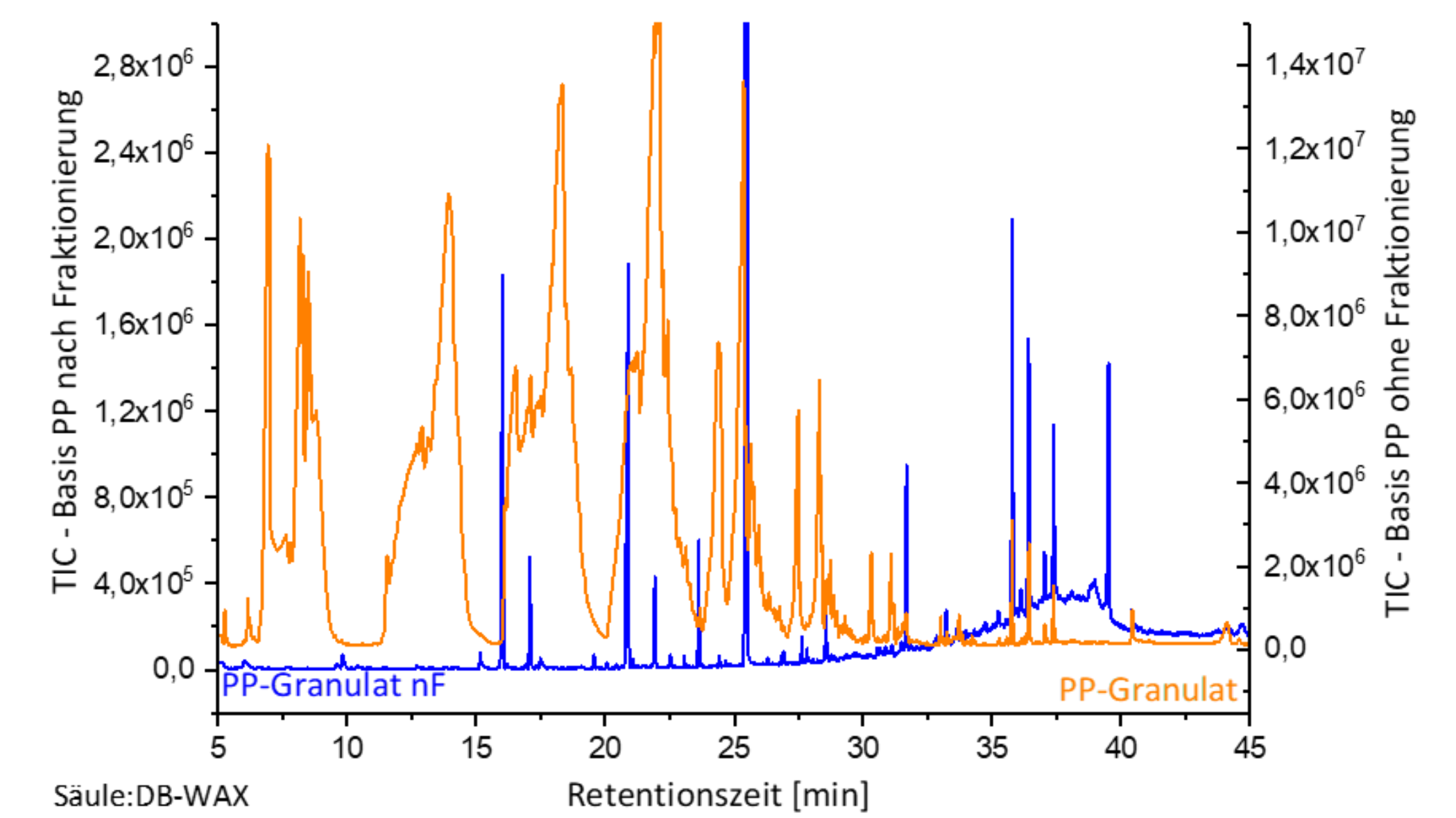


Abb. 3: GC-MS Chromatogramme im SCAN-MODE eines PP-Extrakts vor (orange) und nach (blau) SPE Clean-up mit Kieselgel. Die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe ermöglicht die bessere Detektion polarer Substanzen (beinhalten die Geruchsaktiven)

Geruchsaktive Substanzen in PP und der Einfluss von Strahlensterilisation (e-Beam 30 kGy)

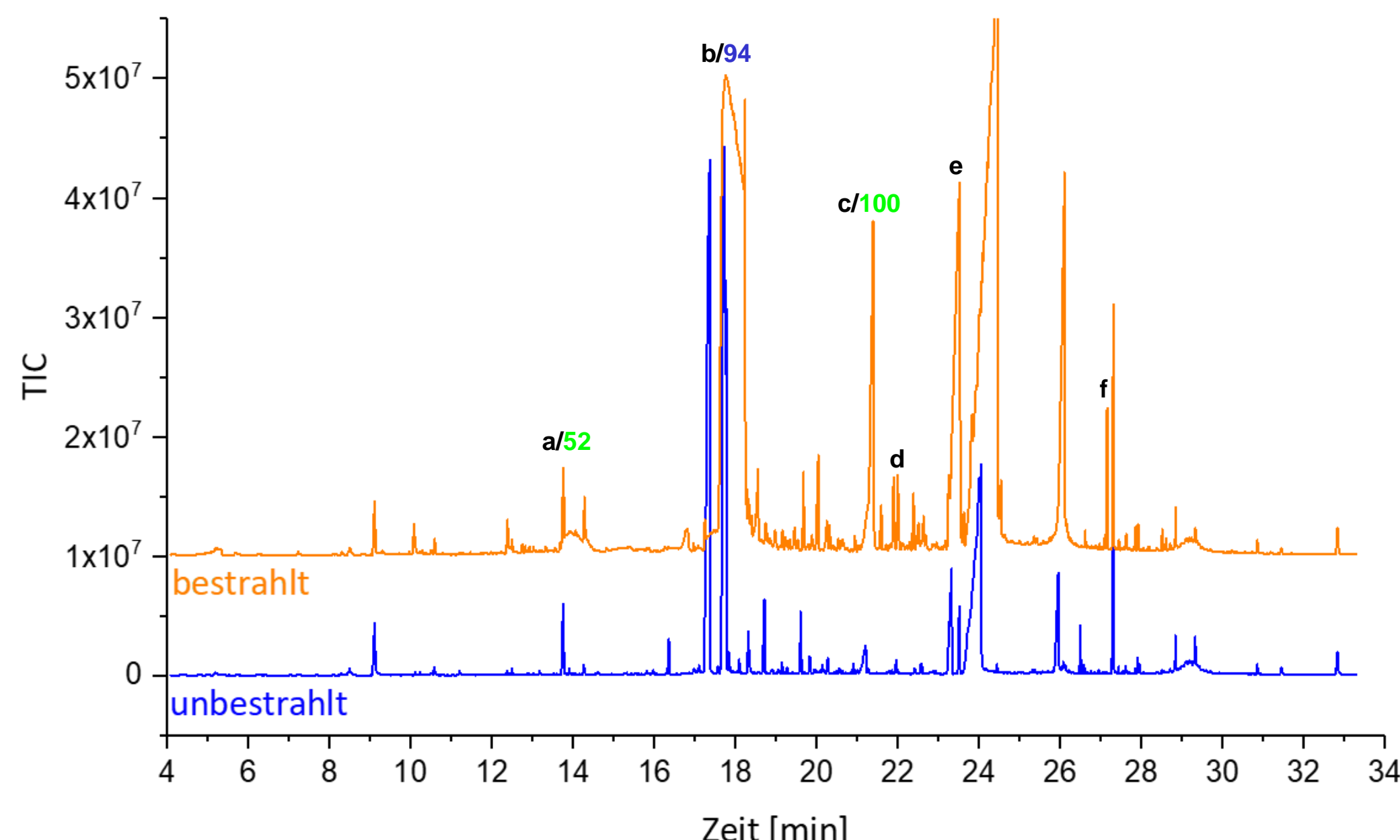


Abb. 4: GC-MS Chromatogramme im SCAN-Mode der konzentrierten und gereinigten SDE-Extrakte nach Likens-Nickerson der bestrahlten und unbestrahlten Flaschen (30 kGy) Darstellung aller flüchtigen Substanzen

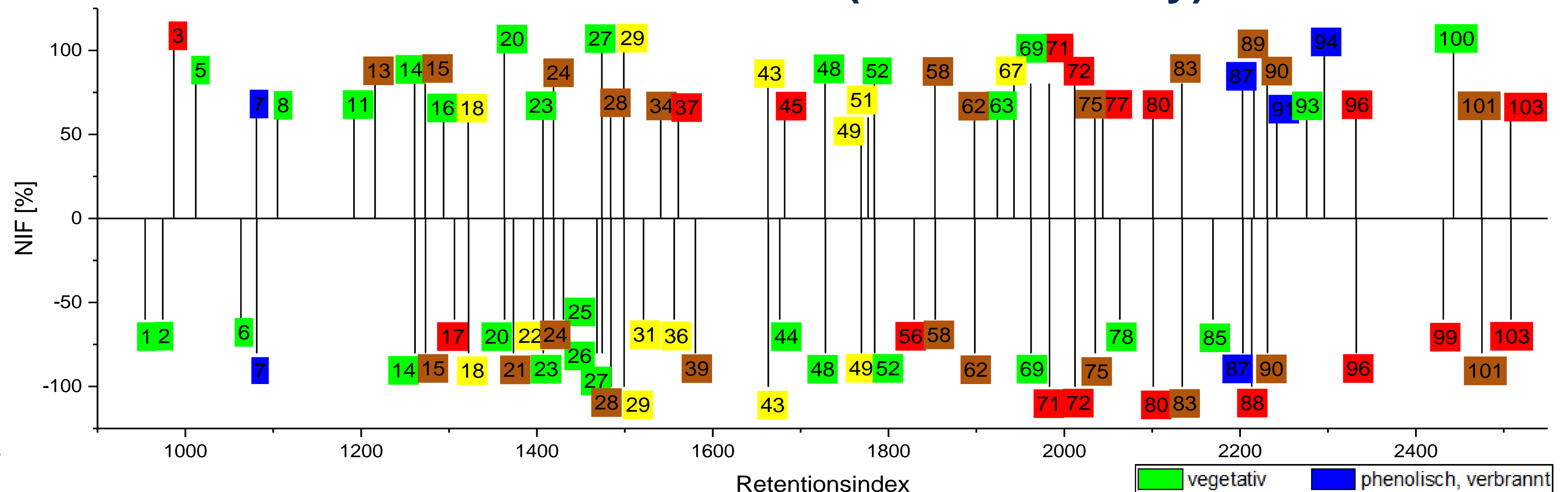
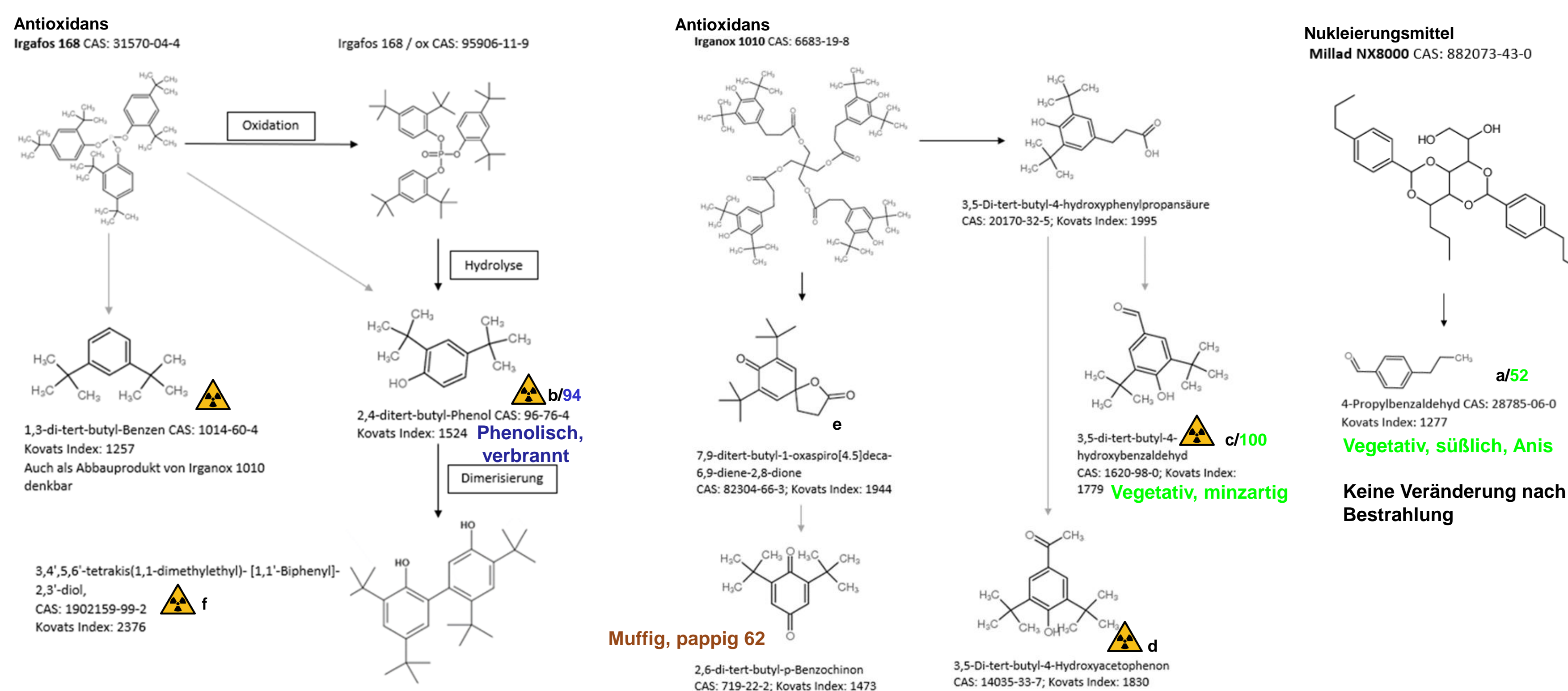


Abb. 5: Detection-Frequency-Diagramm der konzentrierten und gereinigten SDE-Extrakte nach Likens-Nickerson der bestrahlten und unbestrahlten Flaschen, Positiv: bestrahlte Probe (30 kGy), negativ: unbestrahlte Probe. Säule: Stabilwax, 5 Prüfer

Additive als Precursoren für geruchsaktive Substanzen

Identifizierung der Additive mittels $^1\text{H-NMR}$, HPLC-DAD/CAD und GC-MS



Nach Bestrahlung > 10-facher Konzentration (Peaks sind in Abb 4: mit Buchstaben gekennzeichnet, bei Geruchsaktivität mit Nummer gemäß Abb. 5)

- deutliche Änderung der Aromazusammensetzung nach Bestrahlung mit 30 kGy
- Verlust gesättigter Aldehyde, Ketone und Alkoholen mit **vegetativen / frischen** Noten
- Entstehung von ungesättigten Aldehyden, Phenolen, Säuren mit **süßen bis phenolisch / verbrannten** Noten
- 2,4-Ditertbutylphenol (b/94) in beiden Proben nachweisbar, aber erst nach der Bestrahlung olfaktorisch wahrnehmbar (Zunahme um das 26-Fache)
- Weitere geruchsaktive Abbauprodukte aus Erucamid (Gleitmittel) und Metallseifen sind denkbar, aber auf Grund ihrer unspezifischen Struktur nicht eindeutig zuordenbar

Zusammenfassung

- PP-Proben unterschiedlicher Hersteller und Additivierung wurden extrahiert und die geruchsaktiven Substanzen mit Hilfe eines geschulten Panels an einem GC-ODP charakterisiert. Dabei wurden 103 Geruchseindrücke wahrgenommen wovon 78 über eine Aromadatenbank identifiziert und 14 in allen untersuchten PP-Proben detektiert werden konnten
- Es wurde eine SPE Clean-up Methode [1] adaptiert welche nach Abtrennung der Kohlenwasserstoffe die Absicherung und Identifizierung der geruchsaktiven Substanzen mittels GC-MS ermöglichte.
- Über $^1\text{H-NMR}$, HPLC-DAD/CAD und GC-MS wurden die verwendeten Additive identifiziert und konnten als Precursoren mit einer Vielzahl an geruchsaktiven Substanzen in Verbindung gebracht werden.