

**Methodenentwicklung zur
Charakterisierung und Quantifizierung
von kosmetiktypischen Polymeren
mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/
Massenspektrometrie**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg



vorgelegt von
Anja Heidenreich

Aus Hamburg

Hamburg 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Francke
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Meier

Tag der Disputation: 27. Januar 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2003 bis Dezember 2005 unter der Leitung von Prof. Dr. W. A. König und Prof. Dr. W. Francke am Institut für Organische Chemie der Universität in Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. A. König und Herrn Prof. Dr. W. Francke danke ich für ihre konstruktive Betreuung und wissenschaftliche Unterstützung sowie für das Ermöglichen einer Kooperation mit der Industrie und das fortwährende Interesse während der Anfertigung der Arbeit.

Inhaltsangabe

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Zielsetzung dieser Arbeit.....	3
1.3	Einzelaufgaben dieser Arbeit.....	4
2	Allgemeiner Teil.....	6
2.1	Struktur des Haares.....	6
2.2	Ein Überblick über die Haarkosmetik.....	7
2.3	Polymere Wirkstoffe in der Haarkosmetik.....	11
2.3.1	Struktur der Polymere.....	11
2.3.2	Eigenschaften von Polymeren.....	12
2.3.3	Quantitative Analysen von Polymeren auf Haaren.....	14
3	Instrumentell-analytische Messmethoden.....	15
3.1	Pyrolyse.....	15
3.1.1	Geschichte der Pyrolyse.....	15
3.1.2	Bekannte Mechanismen bei der Pyrolyse.....	17
3.1.3	Techniken der Pyrolyse-GC/MS.....	18
3.1.4	Manuelle Pyrolyse gekoppelt mit MALDI-TOF MS.....	22
3.2	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF) Massenspektrometrie [33].....	22
3.3	Gelpermeationschromatographie (GPC) [68].....	24
3.3.1	Multivariate Datenanalyse.....	26
4	Spezieller Teil – Untersuchungen von Polymeren in der Haarkosmetik.....	27
4.1	Untersuchungen von Haaren.....	27
4.1.1	Charakterisierung von Haaren.....	27
4.1.2	Unterscheidung verschiedener Haartypen.....	31
4.1.3	Probleme bei der Haaranalytik.....	33
4.2	Charakterisierung verschiedener Polymere.....	34
4.2.1	Analyse von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH).....	35
4.2.2	Charakterisierung von anionischen Polymeren.....	37
4.2.3	Charakterisierung von amphoteren und nichtionischen Polymeren.....	52
4.2.4	Charakterisierung von kationischen Polymeren.....	56
4.2.5	Zusammenfassung der Charakterisierung der Polymere.....	66
4.3	Bestimmung von Polymeren in kosmetischen Produkten und von der Haaroberfläche.....	68
4.4	Methodenentwicklung zur quantitativen Analyse von Polymeren.....	71
4.4.1	Optimierung der Geräteparameter.....	72
4.4.2	Methodenentwicklungen zum Nachweis von <i>Polyquaternium-44</i> in tensidhaltigen Matrices.....	75
4.4.3	Methodenentwicklungen zum Nachweis von <i>Polyquaternium-44</i> auf Haaren.....	83

4.5	Quantitative Bestimmungen von ausgewählten Polymeren in verschiedenen Matrices.....	89
4.5.1	Matrixkalibrierungen PVP-haltiger Polymere	90
4.5.2	Matrixkalibrierung weiterer Polymere.....	99
4.5.3	Quantifizierung von <i>Polyquaternium-44</i> nach der Haarwäsche auf dem Haar	103
5	Zusammenfassung	109
6	Summary	112
7	Experimenteller Teil	114
7.1	Reagenzien und Materialien	114
7.1.1	Haare.....	114
7.1.2	Kosmetische Formulierungen.....	114
7.1.3	Rohstoffe.....	116
7.2	Geräte.....	117
7.2.1	Geräteparameter der Pyrolyse-GC/MS.....	117
7.2.2	MALDI-TOF Massenspektrometer	119
7.2.3	NMR-Spektroskopie	120
7.3	Aufarbeitungen und massenspektrometrische Charakterisierungen.....	121
7.3.1	Pyrolyse von Haaren.....	121
7.3.2	Qualitative Untersuchungen mittels Pyrolyse-GC/MS	121
7.3.3	Charakterisierung von <i>Polyquaternium-16 und -44</i>	121
7.3.4	Nachweis von Polymeren in kosmetischen Produkten und von der Haaroberfläche	121
7.3.5	Testen der Matrices bei der MALDI-TOF/MS	121
7.3.6	Quantitative Untersuchungen mittels Py-GC/MS.....	122
7.3.7	Extraktionsbedingungen für die Aufarbeitung tensidhaltiger Matrices.....	123
7.3.8	Entwickelte Extraktionsmethode	125
7.4	Auswertung.....	126
7.4.1	Gewichtete quadratische Regression	126
8	Sicherheitsdaten.....	129
9	Anhang	132
10	Literatur	140

Verzeichnis der Abkürzungen

AMP	Aminomethylpropanol
AS	Aminosäuren
BG	Bestimmungsgrenze
CCA	4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure
CI	chemische Ionisierung
Da	Dalton
D	Dispersität
2,5-DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
EI	elektronische Ionisation
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Application
ESI	Elektrospray-Ionisierungs-Einheit
FID	Free Induction Delay
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
Guar HPTMA	<i>Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride</i>
HF	Hochfrequenz
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
IPDI	Isophoren-Diisocyanat
IR	Infrarotspektroskopie
J	Joule
LC	Flüssigchromatographie
Lsg	Lösung
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation
Mn	Zahlenmittel
MS	Massenspektrometrie
Mw	Gewichtsmittel
Mz	Zentrifugenmittel
m/z	Masse pro Ladung
NMR	Nuklear Magnetic Resonance
NWG	Nachweisgrenze
PCA	Principal Components Analysis
PDDA	Polydimethyldialyl Ammonium Chlorid

PIE	Pulsed Ion Extraction
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVP/VA	Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylacetat
PVP/VI	Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylimidazol
RF	Radiofrequenz
SDS	Natriumdodecylsulfat
TOF	Time-of-Flight
T	Tesla
TAHM	Thermisch assistierte Hydrolyse und Methylierung
TFA	Trifluoressigsäure
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
VStd	Verfahrensstandardabweichung
VVK	Verfahrensvariationskoeffizient
Wdf	Wiederfindungsrate

Hinweise zur Nomenklatur

Die kosmetischen Wirkstoffe werden in dieser Arbeit nach INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) benannt, wie es in der kosmetischen Industrie international üblich ist. Werden Bestandteile dieser Wirkstoffe oder andere Substanzen im Text behandelt, so werden sie nach den IUPAC-Regeln oder mit gängigem Trivialnamen benannt. Zur Unterscheidung dieser Nomenklaturen sind die nach INCI benannten Substanzen *kursiv* gedruckt.

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Kosmetische Mittel sind in der heutigen Zeit von immenser Bedeutung. Dabei nimmt die Haarkosmetik im hygienischen Verständnis einen immer wichtigeren Platz ein [1]. Deutlich wird das bei den zunehmenden Absatzzahlen von Haarpflege (Shampoo, Spülung etc.) und Haarstylingprodukten (Haarspray, Gel etc.) [1]. Die Ansprüche an Haarkosmetikprodukte sind dabei immer weiter gestiegen: „Today`s shampoo formulations are beyond the stage of pure cleansing of the hair. Consumers expect additional benefits, such as conditioning, smoothing of the hair surface, improvement of compatibility and lather creaminess.“ [2]. Um die Eigenschaften dieser Produkte zu verbessern, wird eine Vielzahl von Wirkstoffen eingesetzt.

In der Haarkosmetik werden dabei vier Wirkstoffgruppen eingesetzt, um die Haare zu behandeln: Die erste Gruppe umfasst Substanzen, die das Haar reinigen. Die zweite Gruppe beinhaltet Stoffe zum Schutz der Haare und zur Veredelung der Sensorik. Des Weiteren werden Wirkstoffe eingesetzt, die es dem Verbraucher ermöglichen, die Haare zu stylen und diese auch über längere Zeit zu formen. Die letzte Gruppe umfasst Chemikalien, die die Haare chemisch verändern, wie Haarfärbemittel und Dauerwellenprodukte [3].

Die Wirkstoffe der zweiten und dritten Gruppe sind Polymere und nehmen somit in der Kosmetik von Haaren einen sehr wichtigen Platz ein. Ihre Anwendung ist vielfältig. Sie können dabei verschiedene Eigenschaften von Haaren beeinflussen: Die Sensorik, die Weichheit, den Glanz, die Kämmbarkeit, die Widerstandsfähigkeit, die Reduzierung von Spliss [2], den Langzeithalt und die Frisierfähigkeit von Haaren. Versucht man diese Polymere zu klassifizieren, so eignet sich deren ionischer Charakter als Kriterium [4]. Von diesem Standpunkt aus betrachtet können Polymere in vier Klassen unterteilt werden: Nichtionische, anionische, kationische und amphotere Polymere. Je nachdem, welchen ionischen Charakter die Polymere haben, ist ihre Anwendung in kosmetischen Mitteln unterschiedlich: Anionische Polymere werden vor allem in dem Bereich des Haarstylings eingesetzt, während kationische Polymere vor allem bei Pflege von

Haaren Anwendung finden. Nichtionische und amphotere Polymere werden ähnlich wie anionische Polymere genutzt, binden aber weniger stark auf dem Haar und können wegen ihrer Wasserlöslichkeit besser ausgewaschen werden [4].

Die Charakterisierung und Gehaltsbestimmung von Polymeren ist dabei ungleich schwieriger als die von kleinen Molekülen. Ihre Löslichkeit ist oft stark begrenzt [5] und auch die Möglichkeiten der Analyse von Polymeren sind auf Grund hoher Molmassen stark begrenzt. Dabei wird bei unbekanntem Polymeren normalerweise eine Vielzahl von Analysemethoden angewendet, um diese zu klassifizieren. Außer durch Elementaranalyse werden Polymere häufig im Hinblick auf deren funktionelle Gruppen mittels IR-, NMR-, MS (Pyrolyse-GC/MS (Py-GC/MS) und MALDI-TOF MS)- und Raman-Spektroskopie untersucht [6]. Die Molekülgröße wird mittels GPC bestimmt. Jedoch kann keine dieser Methoden derart universell eingesetzt werden wie die Py-GC/MS [7].

Die Py-GC/MS hat sich im Laufe der Zeit zu einer universellen Methode zur Untersuchung der Struktur und des Aufbaus von Polymeren entwickelt [7]. Dabei hat sich diese als einfache und schnelle Methode etabliert, um die Struktur von Polymeren zu charakterisieren [8]. Jedoch konnten bisher nur vereinzelt Methoden etabliert werden, um Polymere zu quantifizieren. Die Gehaltsbestimmung von Polymeren in verschiedenen Matrices ist jedoch von großer Bedeutung. So ist es zum Beispiel wichtig, Gehalte von Polymeren in Fertigprodukten bestimmen zu können. Des Weiteren kann es bei der Entwicklung von Haarkosmetika von Bedeutung sein, die Menge des auf dem Haar befindlichen Polymers zu ermitteln.

1.2 Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die Pyrolyse-GC/MS zur Charakterisierung von Polymeren aus dem Bereich der Haarkosmetik zu verwenden und auf Anwendbarkeit hinsichtlich der Quantifizierungen zu überprüfen. Hierfür gilt es, die optimalen Gerätebedingungen zu finden, die eine Quantifizierung ermöglichen.

Gegliedert wird die Arbeit in folgende Kapitel (Übersicht siehe Abbildung 1):

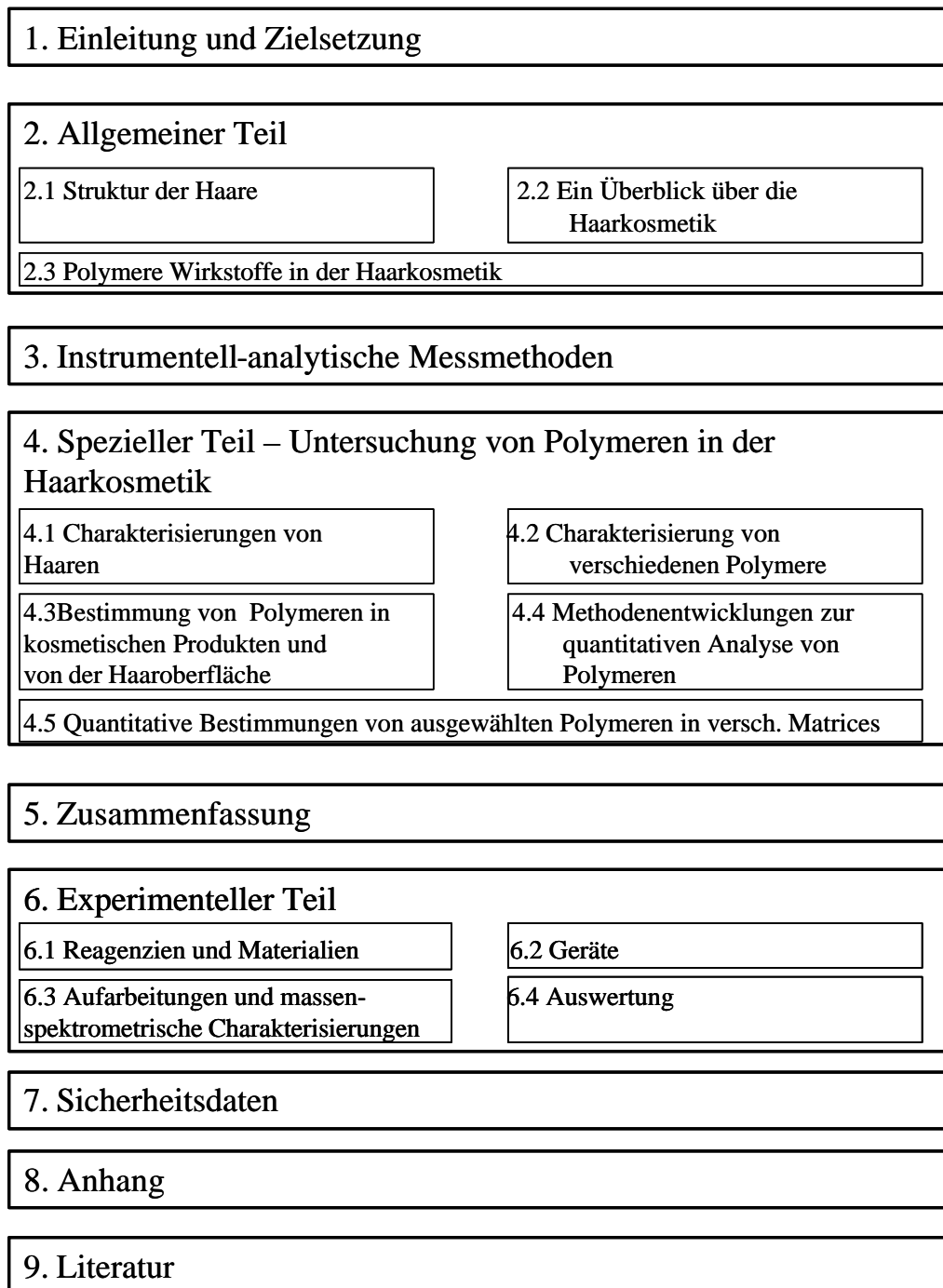


Abbildung 1: Gliederung der Arbeit

Nach der Einleitung und Zielsetzung werden in dem allgemeinen Teil die Grundlagen beschrieben, die einen Zugang zu den Ergebnissen ermöglichen. Es wird der Aufbau der Haare skizziert, ein Überblick über die Haarkosmetik und die in der Haarkosmetik verwendeten Polymere, die in dieser Arbeit untersucht werden, gegeben. In einem letzten Teil des allgemeinen Teils werden die bei dieser Arbeit verwendeten instrumentell-analytischen Messmethoden erklärt.

Im speziellen Teil werden die Ergebnisse dieser Arbeit beschrieben. Ziel dieser Arbeit ist es, quantitative Bestimmungsmethoden mittels Py-GC/MS von kosmetischen Polymeren in Haarkosmetika und vom Haar zu entwickeln. Die einzelnen Ziele sind im Kapitel 1.3 beschrieben.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden verwendete Reagenzien, Materialien und Geräte aufgelistet. Außerdem werden die gewählten Gerätebedingungen und die genauen Angaben zu den Bedingungen bei den erfolgten Aufarbeitungen und Charakterisierungen beschrieben. In einem letzten Unterkapitel werden die verwendeten Methoden zur Auswertung geklärt.

Abgeschlossen wird diese Arbeit mit der Zusammenfassung, den Sicherheitsdaten, der Auflistung der verwendeten Literaturstellen und dem Anhang.

1.3 Einzelaufgaben dieser Arbeit

Um quantitative Bestimmungsmethoden mittels Py-GC/MS von Polymeren in Haarkosmetika und vom Haar zu entwickeln, müssen folgende Einzelaufgaben bearbeitet werden (Die Ergebnisse werden im speziellen Teil dieser Arbeit behandelt):

1. Untersuchung von Haaren: Da die Polymere letztendlich auf dem Haar nachgewiesen werden sollen, wird zunächst das unbehandelte Haar mittels Py-GC/MS charakterisiert. Des Weiteren stellt sich die Frage, ob sich verschiedene Haartypen voneinander unterscheiden lassen, um gegebenenfalls einen speziellen Typ für die Untersuchungen auszuwählen.
2. Charakterisierung verschiedener kosmetischer Polymere: Ausgesucht werden verschiedene Klassen kosmetischer Polymere, die strukturell und in ihrer Anwendung im kosmetischen Bereich der Haarpflege und des

Stylings verschieden sind und unterschiedliche Analysemethoden erfordern. Diese Polymere werden charakterisiert, um mit einem Teil dieser Polymere in einem nächsten Schritt Untersuchungen in kosmetischen Mitteln und auf Haaren durchzuführen.

3. Nachweis von Polymeren in kosmetischen Produkten und auf dem Haar: Ein Teil der Polymere, die dann bereits charakterisiert wurden, werden in verschiedenen kosmetischen Produkten und auf dem Haar nachgewiesen. In diesem Teil wird auch überprüft, ob für eine quantitative Bestimmung dieser Polymere weitere Aufarbeitungen - wie z.B. Extraktionsschritte - erforderlich sind.
4. Methodenentwicklung für quantitative Analysen von Polymeren: In diesem Kapitel werden die Gerätebedingungen optimiert und Methoden zur Bestimmung von *Polyquaternium-44* in tensidhaltigen kosmetischen Produkten und auf dem Haar entwickelt.
5. Quantitative Bestimmungen einiger Polymere in verschiedenen Matrices: Es soll versucht werden, die Methode zur quantitativen Bestimmung auf weitere Polymere zu übertragen. Es werden die Polymere in den kosmetischen Produkten, in denen die Polymere schon charakterisiert sind, quantitativ bestimmt. Diese Bestimmungen werden verglichen mit quantitativen Bestimmungen dieser Polymere in wässrigen oder ethanolischen Lösungen, um den Einfluss der Matrix und der Aufarbeitungen zu untersuchen. Zusätzlich werden vor den Analysen die Lösungen mittels präparativer GPC aufgereinigt, um abschätzen zu können, ob diese die Ergebnisse beeinflusst. In einem letzten Schritt soll das *Polyquaternium-44* nach einer unter realistischen Bedingungen durchgeführten Haarwäsche auf dem Haar bestimmt werden, um eine Anwendbarkeit für diesen Bereich abschätzen zu können.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Struktur des Haares

Makroskopisch betrachtet besteht das Haar aus der Haarwurzel, die in der Dermis verankert ist, und dem Haarschaft, der aus der Haut herausragt. Das Haar entsteht an den Haarwurzeln aus den Keratinozyten. Der Haarschaft lässt sich grob in zwei wesentliche Bestandteile unterteilen: Das Haarinnere (Rindensubstanz, lat. Cortex) und die dachziegelförmig um das Innere gelegte äußere Umhüllung des Haares (Schuppenschicht, lat. Cuticula). Neben der Cuticula und dem Cortex ist im Zentrum des Haares die Medulla (Haarmark) zu erkennen.

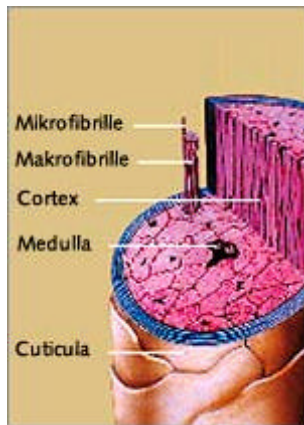


Abbildung 2: Der Aufbau des Haares [9].

Die Cuticula (lat. Haut, Häutchen) besteht aus feinen, dachziegelartig geschichteten Schuppen, die verhornte Keratinozyten und somit eine Schutzschicht darstellen. Diese Schuppen bestehen aus hochgradig vernetzten Proteinen. Der Cortex besteht aus Haarfaseren, die aus spindelartigen Zellen aufgebaut sind, die parallel zur Haarachse ausgerichtet sind, und für die Elastizität und Zugfestigkeit des Haares sorgen. Im Inneren des Cortexes befindet sich meist ein Bereich mit geringerer Zelldichte und vereinzelt Hohlräumen, Medulla genannt. Die Medulla dient nach heutigem Kenntnisstand der Wärmeisolation. Die wesentlichen Bestandteile der Haarstruktur zeigt Abbildung 2.

Das Haar besteht vor allem aus Keratin und ist chemisch gesehen ein Peptidgerüst aus verschiedenen Aminosäuren. Die Carboxylgruppen der Asparaginsäure und der Glutaminsäure sowie die Aminogruppen von Arginin machen den amphoteren Charakter von Haaren aus. Schwefelbrücken stammen aus dem Cystein. Der

isoelektrische Punkt, also der Punkt, an dem sich alle Ladungen gerade aufheben, liegt beim pH-Wert von 3.67 [10].

2.2 Ein Überblick über die Haarkosmetik

Haarkosmetik umfasst eine Vielzahl unterschiedlicher Darreichungsformen [11]. Zwei Gruppen davon sind die Produkte zur Pflege (Shampoo, Spülung etc.) und zur Dekoration (Haarspray, Schaumfestiger etc.). Sie unterscheiden sich dabei sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch in dem äußeren Erscheinungsbild.

Shampoos sollen die Reinigung und die Pflege der Haare vereinen (Rahmenrezeptur siehe Tabelle 1). Die Anforderungen an die Reinigungswirkung eines Shampoos werden heute in der Regel von allen Produkten zuverlässig erfüllt. Daher stehen häufig zusätzliche Wirkungen wie Pflege, Antischuppeneffekt oder die Behandlung von Kopfhautproblemen bei der Entwicklung von Shampoos im Vordergrund [12].

Tabelle 1: Rahmenrezeptur für ein Shampoo für normales Haar [11]

Inhaltsstoff	Massengehalt[%]	Wirkung
Alkylethersulfat 28 %ig	40	Tensid / Emulgator
Amidopropylbetain 30 %ig	5	Amphomeres Tensid
Sulfobersteinsäureester 30 %ig	5	Netzmittel / Emulgator
Eiweißhydrolysat	3	Dispergiermittel
Diethylenglykolmonolaurylether	3	Verdicker
Propylenglykol	1	Verdünnungsmittel
Hilfsstoffe (Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfümöle, Perlglanzmittel, Elektrolyte, Puffersubstanzen), Wasser		
	ad 100	

Nachdem das Haar gebildet ist und die Kopfhaut verlässt, wird es über einen langen Zeitraum vielen Umwelteinflüssen, wie UV-Exposition, mechanischer Beanspruchung durch Bürsten oder Kämmen oder Nebenreaktionen bei chemischen Prozessen wie Haarverformung, Haarfärbung oder Blondierung ausgesetzt. Dabei kann es mit der Zeit zu einer Schwächung der Schuppenschicht

und somit zur Haarspaltung, dem so genannten „Haarspliss“, kommen. Ein Ziel der Haarpflege ist deshalb, Haare in ihrer gesunden Form so lange wie möglich zu erhalten, bzw. nach einer Schädigung wieder den ursprünglichen Zustand herzustellen. Neben Shampoos sollen vor allem Konditionierungsprodukte diesen Anforderungen genügen.

Sie enthalten verschiedene Pflegestoffe und werden nach der Behandlung ausgespült. Eine Rahmenrezeptur ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Rahmenrezeptur für eine Spülung für normales Haar [11]

Inhaltsstoff	Massengehalt[%]	Wirkung
Fettalkohol	5	Glätten
O/W-Emulgator	0.5	Emulgator
quartäre Ammoniumverbindungen	2.5	Pflege, Schutz
Hilfsstoffe (Parfümöle, Farbstoffe), Wasser	ad 100	

Die zweite Gruppe der Haarkosmetika sind Dekorationsprodukte, wie Haarsprays, Haargele und Schaumfestiger. Haarfestiger wie Haarsprays (Rahmenrezeptur siehe Tabelle 3) machen das Haar frisierfähig und ermöglichen die Gestaltung vielseitiger, haltbarer Frisuren.

Tabelle 3: Rahmenrezeptur für ein Haarspray für normales Haar [11]

Inhaltsstoff	Massengehalt[%]	Wirkung
Polymer (z.B. N-Vinylpyrrolidon/Vinylacetat) 100%ig	2-3	Fixativ
Hilfsstoffe (Parfümöl), Lösemittel	20	
Treibmittel	78	

Entscheidender Bestandteil aller Rezepturen sind dabei Polymere, welche die Haarfasern über unterschiedliche Kontaktpunkte miteinander verbinden und somit die Frisur fixieren [13]. Die Produktapplikation erfolgt aus einem Aerosol, welches aus Wirkstofflösung und einem Treibmittel besteht. Die Lösungstropfen sind dispers im Gas verteilt. Die Fixierung der einzelnen Haare wird durch einen Polymerfilm in Form von definierten Kontaktpunkten, den so genannten „Brücken“ oder von flächigen Verknüpfungen, den „Segeln“, erreicht (Abbildung 3).

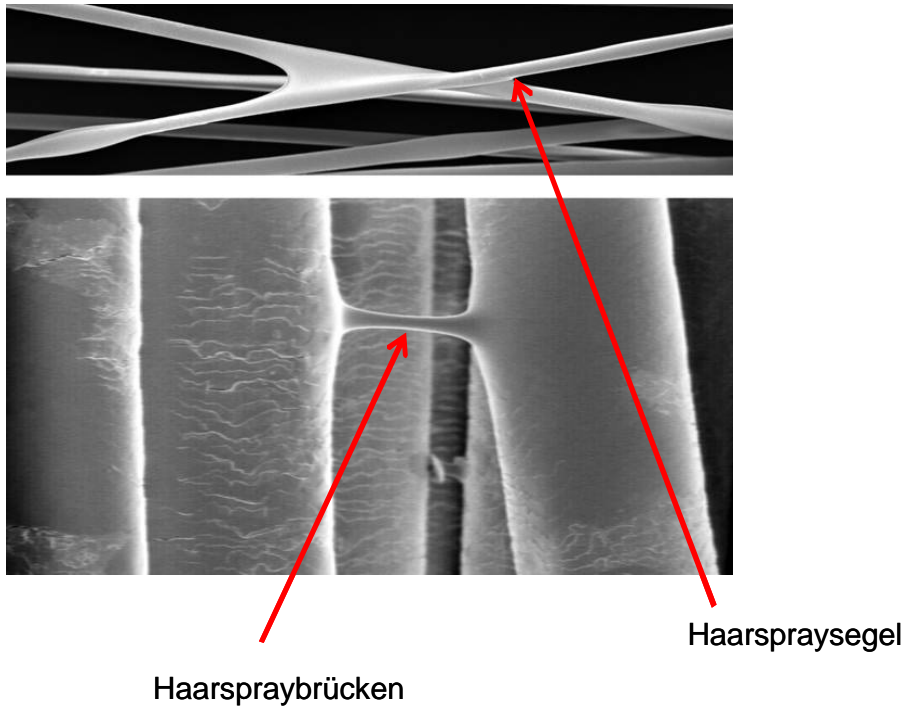


Abbildung 3: Haarspray auf Haar, Mikroskopievergrößerung (REM-Aufnahmen, Bild oben 250-fache Vergrößerung, Bild unten 800-fache Vergrößerung) [5]

Haargele (Rahmenrezeptur Tabelle 4) sind gelförmig angedickte Haarfestiger, bei denen die Frisurenfestigung im Vordergrund steht. Im Gegensatz zu den Haarsprays wird die Frisur jedoch erst bei Applikation geformt und bleibt dann, auch nach Trocknung der flüchtigen Substanzen, in diesem Zustand erhalten. Die Fixierung erfolgt nach den gleichen Mechanismen wie bei den Haarsprays. Haargele und Schaumfestiger können sowohl in das nasse als auch in das trockene Haar eingearbeitet werden.

Tabelle 4: Rahmenrezeptur für eine Haargel für normales Haar [11]

Inhaltsstoff	Massengehalt[%]	Wirkung
Filmbildner	3	Fixativ
Verdickungsmittel	0.6	
Lösungsvermittler	0.4	
Hilfsstoffe (Konservierungsmittel, Parfümöl, Farbstoff), Wasser	ad 100	

Die Schäume eines Schaumfestigers (Rahmenrezeptur siehe Tabelle 5) sollen im Haar brechen und großflächige Verknüpfungen zwischen den Haaren bilden. Auch hier werden Polymere als Fixiermittel eingesetzt. Werden die Schäume in das

nasse Haar appliziert, bleiben nach dem Trockenvorgang die Kontaktstege als Gerippe übrig. Außerdem bildet sich ein Polymerfilm um die Haare, so dass diese eingebettet werden (Abbildung 4). In diesem Zusammenhang wird den Schaumfestigern eine gewisse Pflegeleistung zugesprochen.

Tabelle 5: Rahmenrezeptur für eine Schaumfestiger für normales Haar [11]

Inhaltsstoff	Massengehalt[%]	Wirkung
Polymer (N-Vinylpyrrolidon/Vinylacetat) 50%ig	3.80	Festigen
Polyethylenglykol 1500	0.30	Weichmacher
Kat. Polymer (z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid)	0.15	Pflege, Schutz
Hilfsstoffe (Parfümöle), Wasser	85.75	
Propan/Butan	10.00	Treibmittel

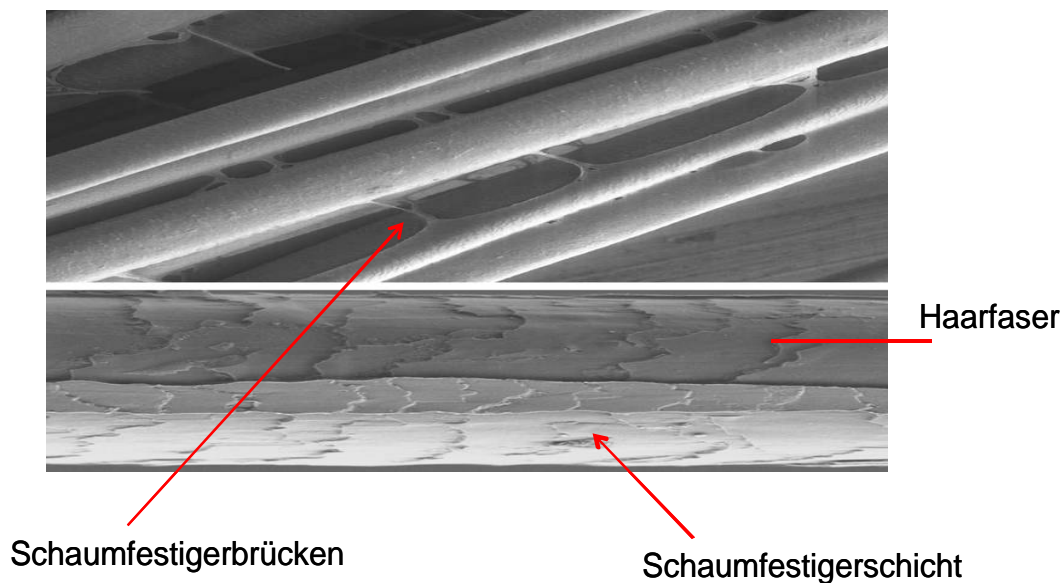


Abbildung 4: Schaumfestiger auf Haar; Mikroskopievergrößerung (REM-Aufnahme, Bild oben 500fache Vergrößerung, Bild unten 1500fache Vergrößerung [5])

Bei der Entwicklung von Haarkosmetika ist ein Wirknachweis von immenser Bedeutung. Früher genügten subjektive Methoden wie z.B. der Halbseitentest - hier wird das behandelte Haar von speziell geschultem Personal hinsichtlich seiner Eigenschaften bewertet - und physikalische Messmethoden, bei denen Parameter wie Aussehen, Griff, Sprungkraft und Glanz mit Zahlenwerten belegt wurden [14]. Seit 1997 müssen Wirknachweise für Werbeaussagen erbracht werden [15]. Um

diese Wirknachweise zu erlangen, werden heute diese Parameter meist direkt mit der auf dem Haar befindlichen Wirksubstanz korreliert.

Um die Beschaffenheit von Haaren zu bestimmen und die Auswirkungen der Stylingprodukte zu beweisen, werden Haarsträhnen, die mit Polymer-haltigen Formulierungen behandelt wurden, mit Placebohaarsträhnen verglichen. Dazu werden verschiedene physikalische Eigenschaften, wie Kämmkraft [16], Zeta-potential [2] und Glanz [17] ermittelt. Zusätzlich werden die kompletten Formulierungen durch sensorische Tests beurteilt [18].

Alle diese Methoden testen die Effizienz der Gesamtformulierungen. Um jedoch den Mechanismus zu erkennen, der zu diesen Ergebnissen führt, ist es notwendig, die Polymere auf den gewaschenen Haaren nach der Behandlung messen zu können. Daher ist eine Quantifizierung direkt vom Haar notwendig. Durch den komplexen Aufbau und die Molekülgröße der Polymere ist eine quantitative Bestimmung bisher nur für wenige dieser Rohstoffe möglich.

2.3 Polymere Wirkstoffe in der Haarkosmetik

2.3.1 Struktur der Polymere

In der Kosmetik werden Polymere in unterschiedlichen Funktionen als Verdicker, Filmbildner, Konditionierungsmittel, Emulgatoren und Texturmodifizierungsmittel eingesetzt [4]. Ein Polymerfilm vermindert die Reibung und die Aufladung beim Kämmen und verbessert so die Stabilität, die Oberflächenstruktur, und die Curl-Retention (den Langzeithalt von Polymeren) der Haare [19, 17].

In der Haarkosmetik werden heutzutage oftmals Copolymere eingesetzt. Sie sind aus mehreren Monomeren wie z.B. Acrylsäuren, Acrylsäurederivaten, Urethanen und Estern aufgebaut. Diese besitzen alle eine gewisse Affinität zur Haaroberfläche und bestehen meist aus einem Kohlenstoff-Grundgerüst mit verschiedenen Seitenketten. Polymere können linear oder verzweigt sein.

Die Polymere liegen nicht in einem Kristallgitter, sondern regellos „amorph“ vor, d.h. es gibt nur eine Nahordnung der Ketten. Sie beinhalten auch immer eine gewisse Menge an niedermolekularen Molekülen und Restmonomeren. Sind die Monomere flüchtig, wirken diese störend auf die Anordnung der Moleküle im Polymersystem und behindern die Kristallisationsneigung. Des Weiteren spielt die Hygroskopie vor allem bei den Stylingpolymeren eine große Rolle.

Hygroskopische Polymere binden das Wasser aus der Umgebungsluftfeuchtigkeit intermolekular [20]. Hierdurch können die biophysikalischen und thermoanalytischen Eigenschaften beeinflusst werden. Bei hygroskopischen Polymeren wirkt das Wasser als „Weichmacher“, und die Haare werden schwerer. Dadurch nimmt die Curl-Retention (Langzeithalt von Stylingprodukten) bei Wasseraufnahme ab. Die Substantivität (Stärke der Polymer-Haarbindung) hängt vom Molekulargewicht, den Molekulareigenschaften (wie Verzweigungsgrad), Art und Dichte der ionischen Bindungen, der Gegenwart von hydrophoben Modifizierungen und der Gegenwart von Tensiden ab, die Komplexe mit den Polymeren bilden können [4].

2.3.2 Eigenschaften von Polymeren

2.3.2.1 Eigenschaften von anionischen Polymeren

Anionische Polymere enthalten Säuregruppen und andere anionische Gruppen im Molekül und werden in neutraler Form in die Rezepturen eingearbeitet. Dadurch sind sie wasserlöslich und können wieder aus dem Haar herausgewaschen werden. In der sauren Form wäre dies nicht möglich. Durch die Neutralisation verschlechtert sich jedoch auch der Langzeithalt der Stylingprodukte (verstärkte Hygroskopie).

Die Produktgruppe der anionischen Polymere umfasst vor allem eine Vielzahl von Polyacrylaten. Außerdem existieren Polystyrole und Polyether, die anionische Gruppen besitzen.

Damit Stylingpolymere (neben anionischen Polymeren sind es auch nichtionische Polymere) auf Haaren haften, müssen sie klebende Eigenschaften besitzen. Dies kann mit Hilfe der Flächenhaftung (Adhäsion) und der Festigkeit (Kohäsion) beschrieben werden. Unter Adhäsion versteht man zwischenmolekulare Kräfte, wie van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol Wechselwirkungen und elektrostatische Kräfte. Die Stärke der Adhäsion nimmt mit Anzahl der Haftpunkte und der Größe der Anziehung zu.

Kohäsionskräfte bewirken das Zusammenhalten einzelner Atome und Moleküle gleicher Art. Parameter sind hier neben zwischenmolekularen Wechselwirkungen die Kettenlänge des Moleküls, der Vernetzungsgrad sowie die Anzahl der Seitenketten des Grundgerüsts. Je ungeordneter die Moleküle, desto niedriger sind einerseits die Wechselwirkungen, desto stärker verknäulen sich aber auch die

Moleküle untereinander und sorgen deswegen für einen stärkeren Zusammenhalt innerhalb des Polymerfilms.

Des Weiteren hat die Glasübergangstemperatur einen Einfluss auf Parameter wie Viskosität und thermodynamische Zustandsgrößen. Die Glasübergangstemperatur ist der Temperaturbereich, in dem sich ein flüssiges Polymer in ein teilkristallines wandelt, wobei sich die teilkristallinen Bereiche in einem niedrigeren Energiezustand befinden. Ein flüssiges Polymer hat andere Hafteigenschaften als ein teilkristallines.

2.3.2.2 Eigenschaften von nichtionischen Polymeren

Nichtionische Polymere wie N-Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Polymere werden ebenfalls in Haarstylingprodukten eingesetzt. Sie härten nach Verdunsten des Lösemittels aus und bilden Brücken sowie Segel aus.

2.3.2.3 Eigenschaften von kationischen Polymeren auf dem Haar

Kationische Tenside werden als Konditionierungsmittel eingesetzt. Sie verbessern verschiedene Eigenschaften wie die Kämmbarkeit und die Verminderung der elektrostatischen Aufladung der Haare. Außerdem ziehen die Polymere auf das Haar auf und können so die geschädigte Haaroberfläche schützen. Zu den kationischen Polymeren zählen vor allem Polymere mit quartären Ammoniumgruppen, wie Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylimidazol-Copolymere. [21].

Da der isoelektrische Punkt beim Haar bei pH 3.67 liegt, ist das Haar im neutralen Umfeld negativ geladen und die kationischen Polymere können fest auf dem Haar gebunden werden, indem sie ionische Bindungen aufbauen und so einen Schutzfilm um das Haar legen. Sie schützen auf diese Weise nicht zuletzt vor Umwelteinflüssen. Die Haare reiben nicht mehr direkt aneinander, wodurch die Kämmkraft reduziert wird. Außerdem werden Aufladungseffekte verhindert, indem die einzelnen Haarfasern keinen Kontakt mehr untereinander haben. Die Bindungen sind stark genug, um das Polymer auch bei einer gründlichen Haarwäsche auf das Haar aufzubringen. Dieses Verhalten wird Substantivität genannt. Das Polymer kann so einen Film auf dem Haar bilden [3], wodurch die Cuticula weniger abgerieben wird. Sie ist so durch den Polymerfilm geschützt [22].

2.3.3 Quantitative Analysen von Polymeren auf Haaren

Die Analyse von Polymeren ist ein wichtiger Schwerpunkt in der heutigen Forschung und umfasst ein breites Spektrum. Dabei werden viele Techniken angewandt, um Polymere charakterisieren und quantifizieren zu können. Da Polymere naturgemäß große Moleküle sind, sind die Möglichkeiten ihrer Analyse beschränkt, und die meisten „althergebrachten“ Analysemethoden versagen ihren Dienst. Das hat mehrere Gründe: Die Polymere sind meistens Gemische oder Copolymere aus mehreren Substanzen, inhomogen aufgebaut und in ihrer Größe unterschiedlich. Daher ist auch die Analyse der Verteilungsparameter bei den Polymeren wichtig [23].

In der Vergangenheit wurden trotzdem mehrere Methoden etabliert, um Polymere auf Haaren quantifizieren zu können. Eine halbquantitative ESCA-Methode (ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Application) zur Bestimmung von O-[2-Hydroxy-3-(trimethylammonio)propyl]-hydroxyethylcellulose (*Polyquaternium-10*) auf Haaren wurde von Goddard entwickelt [24, 25]. Da es sich um eine oberflächensensitive Methode handelt, konnten nur Bedeckungsgrade vom Haar angegeben werden. Die relativen Standardabweichungen betragen etwa 10%.

Außerdem wurde eine Colloid-Titrationsmethode mit einem anionischen Tensid entwickelt, in dem die Substantivität indirekt durch die Bestimmung des Polyquaternium-Gehaltes in der Lösung vor und nach der Haarbehandlung bestimmt wird [26]. Auch andere Titrationsmethoden wurden entwickelt [2, 27]. Diese Methoden sind nicht sehr selektiv, da dort auch alle weiteren kationischen Substanzen, wie z.B. kationische Tenside, erfasst werden. Ferner sind sie nicht empfindlich genug, um Restmengen auf dem gewaschenen Haar unter realen Bedingungen quantifizieren zu können. Außerdem wurde eine Methode entwickelt, in der *Polyquaternium-10* durch das mit Fluoreszenzfarbstoff markierte Polymer durch Fluoreszenzspektroskopie bestimmt wurde [28-30]. Durch die Markierung wird jedoch das Polymer verändert. Dadurch könnte sich das markierte Polymer bei einer Anwendung auf dem Haar anders verhalten. Von Ungewiß wurde eine Methode zur Quantifizierung von hydrolysierbaren kationischen Polymeren mittels LC-MS entwickelt [31]. Da jedoch das Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylimidazol (*Polyquaternium-44*) nicht hydrolysierbar ist, kann diese Methode nicht angewendet werden und somit sollte eine Bestimmungsmethode mittels Py-GC/MS evaluiert werden.

3 Instrumentell-analytische Messmethoden

3.1 Pyrolyse

3.1.1 Geschichte der Pyrolyse

Obwohl die Massenspektrometrie traditionell Moleküle in der Gasphase benötigt und dies bei den meisten Polymeren nur schwer möglich ist, wurden mehrere Techniken zur massenspektrometrischen Untersuchung von Polymeren entwickelt [32, 33], wie z.B. die Methoden zur Charakterisierung von Polymeren mittels MALDI-TOF MS [34] und die Py-GC/MS.

Die Pyrolyse-GC/MS hat sich im Laufe Ihrer Entwicklung zu einer bekannten und bewährten Methode zur analytischen Charakterisierung und zur Kennzeichnung struktureller Eigenschaften von Polymeren entwickelt [35]. Die Pyrolyse zur Strukturanalyse wurde erstmals 1860 von Williams beschrieben [36]. Bedeutend wurde sie aber erst in Kombination mit der Trenntechnik der Gaschromatographie und der Kopplung mit der MS [37]. Noch bevor die Gaschromatographie entdeckt wurde, entwickelten Madorwsky und Strauß [38] sowie Wall [39] 1948 die ersten Methoden zur off-line Pyrolyse-MS von Polymeren. 1953 wurde die erste on-line Py-MS von Bradt beschrieben [40].

Schon zwei Jahre nach der Erfindung der Gaschromatographie 1952 [41] wurde 1954 von Davison et al. die erste Arbeit mittels off-line Pyrolyse GC veröffentlicht [8], in deren Bericht sie eine effektive Charakterisierung von Polymeren aufzeigten. Die on-line Pyrolyse-GC/MS wurde gleichzeitig von drei Teams 1959 entwickelt: Lehrle und Robb [42], Radell und Strutz [43] und Martin [44].

Die Erfindung der Kapillarsäulen und der fused-silica-Säulen 1979, die sich auch zur Trennung von polaren und höher schmelzenden Substanzen eignen [41], ermöglichten bessere Analysen von Polymeren.

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Curie-Punkt Pyrolyse, die im Gegensatz zur klassischen Ofenpyrolyse eine definierte Pyrolysetemperatur erlaubt, wurden 1965 von Giacobbo [45] und 1973 von Oertli [46] publiziert. Die Arbeitsgruppe um Simon et al. entwickelte 1966 das erste direkt gekoppelte Pyrolyse-GC/MS System mit einem Curie-Punkt-Pyrolsator [47].

Bei der Py-GC/MS gibt es vor allem seit den 90er Jahren große Fortschritte. Bis dahin wurden ausschließlich qualitative Untersuchungen durchgeführt [48, 49].

Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit war es nicht möglich zu quantifizieren. 1990 veröffentlichte Ericsson eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Polyvinylpyrrolidon, in der er eine Nachweisgrenze von 0.2 ppm mittels Py-GC mit Flammenionisationsdetektor (FID) und thermisch-spezifischen Detektor (TSD) ermittelte [50]. 1991 wurde ein erster Autosampler von Fischer entwickelt [51]. 1992 wurde von Gmahl [48] eine Py-GC/MS Methode zur Identifizierung und Charakterisierung von *Polyquaternium-44* in kosmetischen Formulierungen veröffentlicht, bei der allerdings die Polymere nicht quantifiziert wurden.

Weitere Charakterisierungen der Zusammensetzung von Homopolymeren wurden von Fischer [51] und Ferlauto [52] für PMMA, sowie von Braun für Acrylnitril-Styrol-Copolymere [53] angefertigt.

Veröffentlichungen zur Analytik natürlicher Polymere wie Chitin und deren Derivate wurden 2001 von Sato [54] und 2003 von Fabbri [55] vorgestellt, in dem sie Chitinderivate mit Oxalsäure derivatisierten, den Carboxylierungsgrad bestimmten und so verschiedene Derivate charakterisieren konnten. 2002 stellte Roschy eine quantitative Methode zum Nachweis kationischer Stärke vor, jedoch ohne Angaben von Nachweisgrenze oder Standardabweichung [56].

Geißler quantifizierte 1997 das Additiv IPPD (N-Isopropyl-N-phenyl-p-phenylendiamin) im Konzentrationsbereich zwischen 0.1 und 2% [57]. Odermatt et al. [58] veröffentlichten 1998 eine Methode zur Quantifizierung von PAEE (Polyaminamidepichlorhydrinharzen). Dabei drängte er Matrixeinflüsse zurück, in dem er die Proben zunächst bei niedriger Temperatur vorpyrolysierte, bevor er das Harz zersetzte.

Wang veröffentlichte 1996 die qualitative Analyse von Polyacrylamid in Polyvinylalkohol mit Hilfe der Atome missions-Detektion [59]. 2001 veröffentlichte Wang eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Carnaubawax mit Hilfe von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) [60]. Der Effekt der Derivatisierung mit Hilfe von TMAH wurde von Tanczos 2003 anhand der Cellulose [61] und von Schwarzinger 2003 anhand von Kohlenhydraten [35] untersucht.

So ist die Pyrolyse vor allem in Verbindung mit der Gaschromatographie zu einer der wichtigsten Methoden zur Analyse von Polymeren aufgestiegen [62].

3.1.2 Bekannte Mechanismen bei der Pyrolyse

Direkte Pyrolyse kann in einem 3-Schritt-Mechanismus erklärt werden [63, 64]

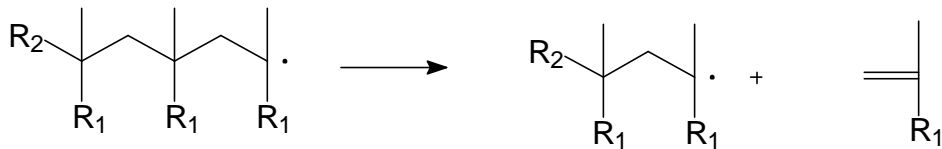
- Thermische Zersetzung von Polymeren
- Ionisierung der thermischen Abbauprodukte
- Fragmentierung der ionischen Abbauprodukte

Die grundlegenden Abbaumechanismen bei der Pyrolyse sind [62]

- Retropolymerisation
- Statistischer Kettenbruch
- Abstreifreaktion (Stripping), gefolgt von Fragmentierung

Retropolymerisation:

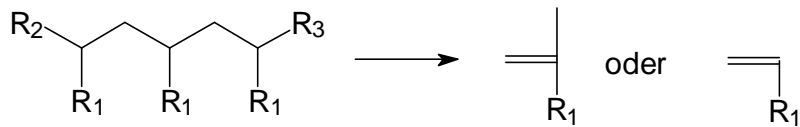
Bei der Retropolymerisation handelt es sich um eine Radikalkettenreaktion mit dem Ergebnis der Rückbildung des Monomerbausteins. Polymere aus olefinischen Monomeren mit α -Substituenten sind für diese Reaktion besonders anfällig (wie z. B. Polymethylmethacrylat oder Polystyrol). Der Mechanismus ist in Formel 1 dargestellt. Die Rückspaltung erfolgt nach einem Reißverschlussmechanismus. Diese Polymere spalten jedoch auch andere Produkte ab. Bei niedrigeren Temperaturen entstehen höhermolekulare Abbauprodukte, bei höheren Temperaturen niedrigsiedende Fragmente.



Formel 1: Retropolymerisation

Statistischer Kettenbruch:

Diese Reaktion läuft meist bei Polymeren ab, die auf der Basis von Polyethylen mit oder ohne Substituenten aufgebaut sind. Polymere mit quartärem C-Atom, wie z.B. Polymethacrylate, zerfallen meist nicht nach diesem Prinzip. Die Fragmentierung von Polyethylen ist charakteristisch für diese Spaltungsreaktion. Bei der Py-GC erhält man Reihen typischer Tripletpeaks, bestehend aus Paraffin, α -Olefin und α,ω -Diolefin von jeweils bestimmter Kettenlänge. So zerfallen Polyacrylsäuren und deren Ester (außer Polymethacrylate) nach diesem Mechanismus (siehe Formel 2).

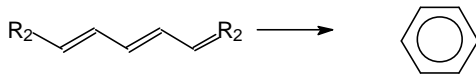
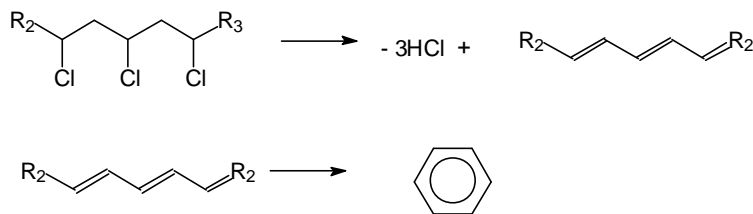


Formel 2: statistischer Kettenbruch, 2 Beispiele

Abstreifreaktion (Stripping), gefolgt von Fragmentierung:

Diese Reaktion tritt immer dann ein, wenn im Molekül leicht abspaltbare Seitengruppen vorhanden sind. So zersetzen sich beispielsweise Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat zunächst unter Abspaltung von Salzsäure und Essigsäure, gefolgt vom Auseinanderbrechen der gebildeten Polyketten unter Entstehung von aromatischen Kohlenwasserstoffen als Sekundärfragmente (siehe Formel 3). Bei den durchgeführten Analysen konnte die Entstehung der Essigsäure und anderer Stripping-Produkten beobachtet werden, jedoch entstanden keine aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern CO₂ (siehe z. B. bei Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetat) als Sekundärfragmente. Die dabei entstehenden Moleküle gehen anschließend häufig Kondensationsreaktionen, wie Cyclisierungen und Dehydrierungen ein.

Die Pyrolyse von Polymeren kann durchaus aus einer Kombination dieser Mechanismen bestehen, dies ist jedoch vom Polymertyp und der Polymerstruktur abhängig.



Formel 3: Möglicher Reaktionsweg bei einer Abstreifreaktion, gefolgt von einer Fragmentierung

3.1.3 Techniken der Pyrolyse-GC/MS

Das Wort „Pyrolyse“ stammt von Pyros (griechisch) = Feuer und Lyso = zersetzen und ist die chemische Umsetzung von Substanzen mittels Wärme. Häufig wird mit „Pyrolyse“ auch – im Gegensatz zur Verbrennung – die thermische Zersetzung unter Sauerstoffausschluss bezeichnet. Bei der Zersetzung hochmolekularer Substanzen entstehen dabei niedermolekulare Crackprodukte, die aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit mittels Gaschromatographie analysiert werden können. Man

erhält dadurch Informationen über die ursprüngliche Zusammensetzung. Diese Methode ist besonders geeignet für die Polymeranalytik, da Polymere ansonsten gaschromatographisch nicht zugänglich sind. Eine Pyrolyse-GC/MS Apparatur besteht aus den Grundeinheiten Pyrolysator, Gaschromatograph und Massenspektrometer.

Es gibt grundsätzlich zwei Arten von Pyrolyse: Die Ofen- und die Flashpyrolyse. Bei der Ofenpyrolyse wird ein Tiegel mit der Probe in einen heißen Ofen eingebracht und erhitzt. Die Wärmeübertragung erfolgt durch Wärmestrahlung (abhängig von Wärmekapazität des Gefäßes und Konstruktion des Ofens). Die Erwärmung bei der Flashpyrolyse hingegen erfolgt schockartig auf drei verschiedene Arten: Heizdraht-, Platinfolien- und Curie-Punkt-Pyrolyse.

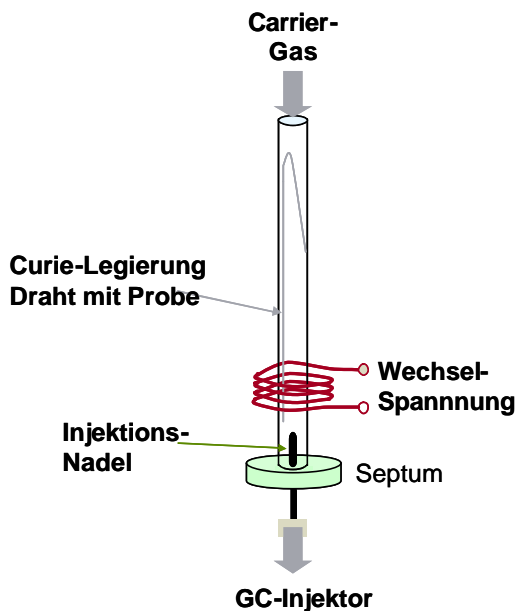


Abbildung 5: Prinzip der Curie-Punkt-Pyrolyse

Bei der Curie-Punkt-Pyrolyse (Abbildung 5) wird ein ferromagnetischer Proben-träger induktiv (= berührungsfrei) erhitzt. Ferromagnetische Stoffe haben die Eigenschaft, in einem Magnetfeld magnetische Eigenschaften anzunehmen (die in ihnen enthaltenen Elementardipole entlang der Kraftlinien des Magnetfeldes auszurichten). Bei der Analyse befindet sich ein ferromagnetischer Proben-träger in einer Spule, an die eine Wechselspannung angelegt wird. Dadurch wird der Proben-träger einem sich ständig änderndem Magnetfeld ausgesetzt. Dieses bewirkt in dem Träger eine Induktion, die zu einer Erwärmung des Drahtes führt. Ist die Curie Temperatur nach ca. 30 ms erreicht, verändert sich der Ferromagnetismus des Drahtes in Paramagnetismus, und es fließt kein Strom mehr. Der Curie Punkt

ist also eine spezifische Temperatur, bei dem der ferromagnetische Stoff seine Eigenschaften ändert und paramagnetisch wird. Fällt die Temperatur wieder unter den Curie-Punkt, erwärmt sich der nun wieder ferromagnetische Stab erneut. Auf diese Weise kann eine konstante Temperatur über einen längeren Zeitraum gehalten werden.

Die erhöhte Temperatur bewirkt einen Zerfall der auf dem Draht befindlichen Probe. Die flüchtigen Pyrolyseprodukte werden mit Hilfe einer Gaschromatographie-Säule aufgetrennt. Die getrennten Komponenten verlassen nach reproduzierbaren Zeiten (Retentionszeiten) wieder die Säule und werden vom Detektor erfasst.

Die stationäre Phase ist entweder ein festes Adsorptionsmittel, wie Kieselgel oder Aluminiumoxid, oder eine Flüssigkeit, die als dünne Schicht an der Innenwand einer Kapillarsäule aufgebracht wird. In dieser Arbeit werden fused Silica Säulen (amorph geschmolzenes SiO_2) mit einer Polyamid-Schutzschicht verwendet. Die stationäre Phase sollte an die Polarität des zu analysierenden Gases angepasst sein. Häufig verwendete stationäre Phasen sind Gemische aus Polydimethylsiloxan, Phenylmethylpolysiloxan oder Cyanopropylphenylmethylpolysiloxan. Helium, Wasserstoff und Stickstoff werden üblicherweise als mobile Phasen verwendet.

Ein Massenspektrometer besteht aus drei Teilen: Einer Ionenquelle, einem massendispersivem Element (Quadrupol, Sektorfeld) und einem Detektor (elektr. Verstärkung des ankommenden Ions durch Dynode).

Analysiert wurde unter Electron Impact-Bedingungen. Die Moleküle werden dabei mit einem konstanten Elektronenstrahl, der von einem glühenden Heizdraht ausgesandt wird, bestrahlt und so ionisiert (siehe Gleichung 1). Da die Energie des Elektronenstrahls den Energiebetrag der Ionisationsenergie meist um ein Vielfaches übersteigt, werden die Molekülionen zusätzlich fragmentiert. Danach werden die nun positiv geladenen Ionen von einem Repeller abgestoßen und Richtung Quadrupol geleitet, wo sie von negativ geladenen Linsen weiter beschleunigt werden.



Ein Quadrupol-Massenspektrometer besteht meist aus vier parallelen Metallstäben, die wie in Abbildung 6 angeordnet sind. An jedes Paar gegenüberliegender

Elektroden wird eine Gleichspannung U angelegt, die von einer hochfrequenten Wechselspannung ($U + V \cdot \cos(\omega t)$) überlagert wird. Der Ionenstrahl wird im Inneren des Stabsystems durch das Hochfrequenzfeld zu Schwingungen angeregt und zum Rotieren gebracht. Nur für Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungs Verhältnis (m/z) bleibt die Amplitude klein genug, so dass sie den Detektor erreichen. Durch das Ändern der Gleich- und Wechselspannung können die m/z , die den Detektor erreichen, variiert und das sog. Massenspektrum durchfahren werden.

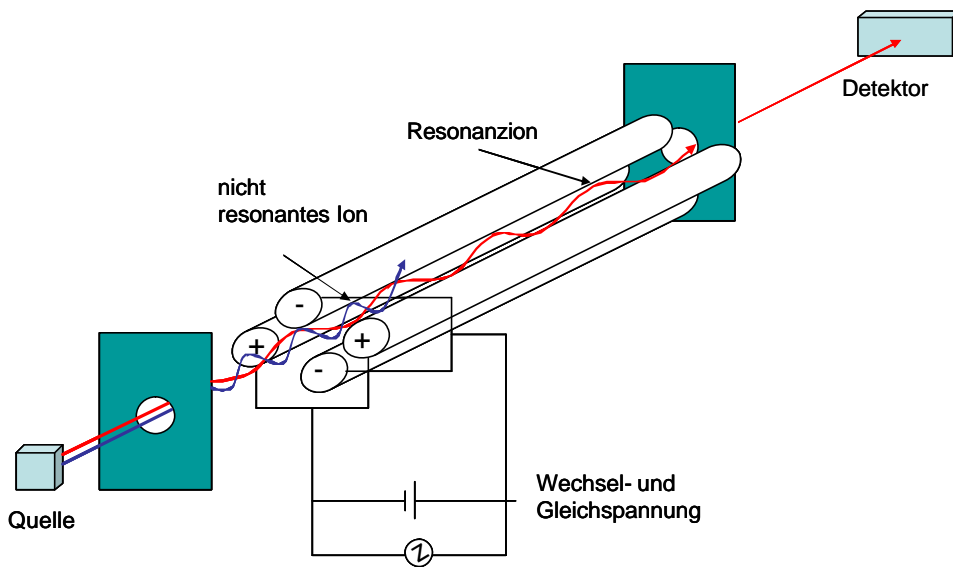


Abbildung 6: Prinzip eines Quadrupols

Detektiert werden die Ionen hierbei mit einem Channeltron (Abbildung 7). Das Channeltron besteht aus einer Dynode, die im Inneren mit einem elektronen-emissiven Material beschichtet ist. Trifft nun ein Elektron auf die Oberfläche, werden mehrere Elektronen wieder ausgesandt. Es kommt zur Vervielfältigung des Signals.

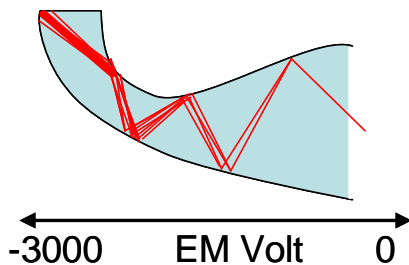


Abbildung 7: Prinzip eines Channeltrons

3.1.4 Manuelle Pyrolyse gekoppelt mit MALDI-TOF MS

Diese Methode dient zur weiteren Charakterisierung von Polymeren. Ähnlich wie bei der Pyrolyse-GC/MS sollen Polymere unter Sauerstoffausschluss pyrolysiert werden, um kleinere Bruchstücke zu erhalten. Diese können anschließend mittels MALDI-TOF MS analysiert werden [65]. Können Polymere mit Hilfe dieser Methode reproduzierbar gespalten werden, so kann die Methode dazu eingesetzt werden, Polymere, die mittels MALDI-TOF MS aufgrund ihrer hohen Molmassen nicht direkt gemessen werden können, trotzdem charakterisieren zu können. Im Gegensatz zur Py-GC/MS ist es mittels MALDI-TOF MS möglich, nicht nur flüchtige Bestandteile zu messen, sondern auch Oligomere zu erfassen. Vorstellbar ist, mit Hilfe dieser Methode nicht nur Monomere zu charakterisieren, sondern auch Informationen über die Zusammensetzung der Polymerketten zu erhalten.

Zur Durchführung wird die Probe in einem Vial verschlossen und im GC-Ofen erhitzt. Dabei wird über eine Kapillare, die durch das Septum gestochen wird, Helium zugeführt, um den Sauerstoff im Gefäß zu verdrängen. Anschließend an die Pyrolyse wird das Pyrolysegut mit einem geeigneten Lösemittel extrahiert und zur MALDI-TOF Analyse eingesetzt.

3.2 Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF) Massenspektrometrie [33]

Bei der MALDI-TOF Massenspektrometrie werden Moleküle in die Gasphase überführt, ionisiert, durch ein elektrisches Feld auf einen Detektor hin beschleunigt und deren Flugzeit als Parameter ihrer Masse bestimmt. Ein MALDI-TOF Gerät besteht - wie alle Massenspektrometer - aus den einzelnen Bauteilen: Einlasssystem, Ionenquelle und Massenanalysator.

Die Ionisierung wird mit Hilfe eines Laserimpulses durchgeführt. Die Ionenausbeute und der Messbereich kann durch Zugabe einer Matrixsubstanz (z. B. 2,5-Dihydroxybenzoesäure (2,5-DHB) oder 4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure (4-CCA)) um ein Vielfaches erhöht werden. Die Matrices absorbieren dabei häufig die Wellenlänge des Lasers (337 nm beim Stickstofflaser). So wird das Matrix-Proben-Gemisch durch eine Art Mikroexplosion sehr schnell in die Gasphase überführt und die anschließende Ionisierung der Probe unterstützt. Speziell bei der Analyse von synthetischen Polymeren wird häufig ein kationisches Salz zur

Matrixlösung gegeben, um die Ionisierung zu erleichtern (Bildung von „Quasimolekülonen“ $[m+\text{Kation}]^+$). Der Ionisierungsprozess konnte jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Das Flugzeit-MS beruht auf dem 2. Newton'schen Gesetz (siehe Gleichung 2).

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U}{m}}$$

v=Geschwindigkeit [m/s]
e=Ionenladung [C]
U=Spannung [V]
m=Ionenmasse [kg]

Gleichung 2

Werden Ionen in einem konstanten elektrischen Feld beschleunigt, so trennen sie sich nach dem Masse-Ladungsverhältnis (m/z) auf, da auf sie immer die gleiche Kraft F wirkt. Nach dem Verlassen des Feldes ist ihre Masse m somit reziprok zur Geschwindigkeit v . Durch das Messen der Flugzeit t , die das Ion von Verlassen des Feldes bis zum Detektor benötigt, kann die Masse der Ionen berechnet werden.

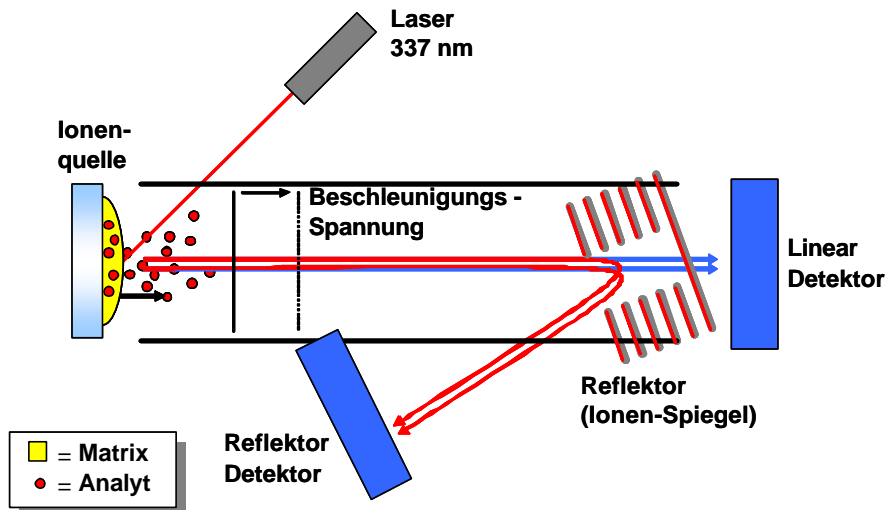


Abbildung 8: Prinzip der MALDI-TOF Massenspektrometrie [34]

Durch die Verwendung eines TOF-Analysators (Abbildung 8) sind theoretisch keine Limits in der Massenbegrenzung gesetzt. Praktisch hat die Methode aber eine von der Substanz abhängige obere Massenbegrenzung von mehreren hunderttausend Da [33, 66].

Der Reflektor ist aus einem mehrstufigen elektrischen Feld aufgebaut. Die ankommenden Ionen werden in ihrer Flugbahn abgelenkt und so reflektiert, dass sie in einem zweiten Detektor eingefangen werden. Durch diesen Aufbau können Flugzeitunterschiede bei gleichschweren Ionen ausgeglichen werden, indem

schnellere Ionen tiefer in den Reflektor eindringen. Sie werden länger festgehalten als Langsamere. Dadurch kommt es zu einer Art „Trampolineffekt“ und gleichschwere Ionen kommen zur gleichen Zeit am zweiten Detektor an. Die Verwendung eines Reflektors verbessert die Massenauflösung meist deutlich. Heute können Auflösungen von bis zu 25000 Da erreicht werden [67].

Die Vorteile der MALDI-TOF-Massenspektrometrie (MS) sind im einzelnen folgende: Es lassen sich sehr viele Proben in kurzer Zeit analysieren, da die Messungen sehr schnell gehen. Darüber hinaus ist die Methode vielseitig einsetzbar. Anwendungsgebiete sind besonders die Analyse hochmolekularer Stoffe wie Proteine, Peptide und Polymere.

3.3 Gelpermeationschromatographie (GPC) [68]

Die GPC wird bei der Polymeranalytik vor allem zur Molmassenbestimmung herangezogen.

Die Trennung bei der GPC erfolgt mittels Größenausschlusschromatographie. Entscheidend beim Trennvorgang ist dabei das Porenvolumen des Packungsmaterials (meist poröse Kieselgele). Die kleinen Moleküle haben die Möglichkeit, tiefer in die Poren des Packungsmaterials vorzudringen. Dadurch eluieren die kleineren Moleküle wesentlich später von der Säule. Die großen Moleküle werden schnell zwischen den Packungskörnern hindurchgespült (Abbildung 9). In dem Elugramm eluieren zunächst die großen Moleküle (und somit auch Molmassen) und erst später die kleinen. Bei der GPC ist die Retentionszeit umgekehrt proportional zu der Molekülgröße, da die Substanzen im Idealfall keine Wechselwirkungen mit der Matrix eingehen.

Die Detektion erfolgt häufig mit Hilfe einer Brechungsindexbestimmung, es werden aber auch Viskosimetrie- oder Lichtstreuungsdetektoren eingesetzt.

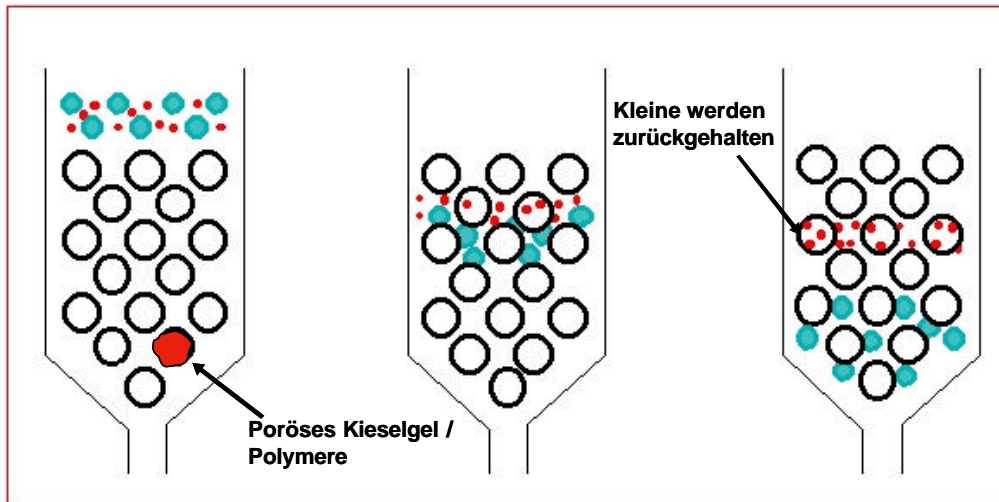


Abbildung 9: Schema der GPC [68]

Bei der Molmassenbestimmung in der GPC gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Der einzige wirklich exakte Punkt ist die Molmasse am Peakmaximum. Dieser Punkt wird mit „Mp“ bezeichnet. Möchte man bei Polymeren aber auch eine Aussage darüber treffen, wie die einzelnen Massen gestreut sind, so gibt es drei Möglichkeiten: Man unterscheidet zwischen Zahlenmittel (M_n), Gewichtsmittel (M_w) und Zentrifugemittel (M_z) (Gleichung 3).

$$M_n = \frac{\left(\sum n_i \cdot M_i\right)}{\left(\sum n_i\right)} \quad M_w = \frac{\left(\sum n_i \cdot M_i^2\right)}{\left(\sum n_i \cdot M_i\right)} \quad M_z = \frac{\left(\sum n_i \cdot M_i^3\right)}{\left(\sum n_i \cdot M_i^2\right)}$$

Gleichung 3, n_i = Zahl der Moleküle einer Fraktion, M_i = Molmasse einer Fraktion

In diesen drei Mittelwerten wird die Masse der einzelnen Moleküle unterschiedlich gewichtet. Sie gelten als Maß für die Verteilung der Molmassen. Aus dem Quotienten von M_w und M_n erhält man die Dispersität D . Sie ist ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung. Je größer der Wert ist, umso breiter ist auch die Streuung.

3.3.1 Multivariate Datenanalyse

Mit Hilfe der multivariaten Datenanalyse kann komplexes, z. T. voneinander abhängiges Datenmaterial ausgewertet werden. Dabei werden Unterschiede in einem Datenmaterial herausgearbeitet und eine vereinfachte graphische Darstellung ermöglicht.

Multivariate Daten können nicht zweidimensional dargestellt werden. Bei mehr als zwei Dimensionen müssen die Daten auf eine Ebene projiziert werden. Diese Projektion ändert sich mit ihrer Richtung. Das Bild des Betrachters ändert sich, wenn die Datenpunkte im n -dimensionalen Raum gedreht werden. Bei der Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis, PCA) werden die Hauptkomponenten ermittelt, indem die Achse im n -dimensionalen Raum gesucht wird, entlang derer die Daten die größte Varianz aufweisen. Anschließend wird die Achse, die senkrecht auf der ersten steht und die maximale Streuung aufzeigt, errechnet. Dieses Verfahren lässt sich bis zu n -mal durchführen, so dass schließlich n neue Achsen vorliegen. Dabei nimmt jedoch der Informationsgehalt von Achse zu Achse immer mehr ab, und die Letzten erfassen eher das Rauschen. Mathematisch betrachtet ist die PCA ein Eigenwertproblem. Eigenvektoren und Eigenwerte sind nur für quadratische ($n * n$) Matrizen \mathbf{Z} definiert und folgen der Gleichung 4:

$$\mathbf{Z}\mathbf{e}=\mathbf{e}\lambda \quad \text{Gleichung 4}$$

Mit \mathbf{e} (ein Vektor) als dem Eigenvektor und λ (ein Skalar aus dem Eigenwert). Eine quadratische Matrix der Dimension ($n * n$) kann maximal n Eigenvektoren aufweisen. Diese lassen sich mit Gleichung 5 beschreiben:

$$\mathbf{Z}\mathbf{E}=\mathbf{E}_{\text{diag}}(1 \ 1 \dots 1 \ n) \quad \text{Gleichung 5}$$

\mathbf{E} ist eine orthonormale Matrix. Die Eigenvektoren stehen jeweils orthogonal zueinander. Bevor die Matrix (Streumatrix) einer PCA unterworfen wird, wurden zuerst alle Werte auf den ersten Peak normalisiert, um die unterschiedlichen Dimensionen auszugleichen.

4 Spezieller Teil – Untersuchungen von Polymeren in der Haarkosmetik

4.1 Untersuchungen von Haaren

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Haaren und Pflegesubstanzen, die auf das Haar aufgebracht werden. In diesem Kapitel wurde untersucht, ob sich Haare mittels Py-GC/MS charakterisieren lassen. Bevor kosmetische Mittel mit Hilfe der Py-GC/MS charakterisiert und anschließend auf dem Haar nachgewiesen wurden, wurde unbehandeltes Haar charakterisiert. Zu Beginn der Arbeit stand zur Diskussion, ob die Haare eventuell mitsamt der kosmetischen Polymere, die durch die Anwendung kosmetischer Formulierungen auf dem Haar haften, pyrolysiert und nachgewiesen werden können. Dafür war zum einen notwendig, Haare zu pyrolysieren und die entstehenden Substanzen mit Hilfe der GC/MS zu identifizieren. Zum anderen ergab sich die Frage, ob bei ethnisch unterschiedlichen oder speziell behandelten Haaren (z.B. nach Blondieren) eine Unterscheidung/Differenzierung möglich ist. Diese könnte die bei späteren Auswertungen zu anderen Ergebnissen führen, wenn kosmetische Produkte vom Haar direkt nachgewiesen werden.

Dazu wurden in ersten Versuchen verschiedene Haare pyrolysiert, und anschließend charakterisiert. In Kapitel 4.1.1 wurde zunächst kaukasisches unbehandeltes Haar, danach auch blondiertes kaukasisches, asiatisches und negroides Haar untersucht. Des Weiteren wurde in Kapitel 4.1.2 geprüft, ob sich diese verschiedenen Haartypen unterscheiden lassen und ob sich eine Haarschädigung mittels Py-GC/MS detektieren lässt. In Kapitel 4.1.3 wurde auf spezielle Probleme bei der Haaranalytik eingegangen. Die experimentellen Bedingungen sind in Kapitel 7.1.1 und 7.3.1 aufgeführt.

4.1.1 Charakterisierung von Haaren

Bei der Analyse von Haaren konnten eine Vielzahl von Peaks detektiert werden (Abbildung 10). Bereits Munson und Vick [69] qualifizierten die auftretenden Peaks und fand Unterschiede zwischen verschiedenen Probanden heraus.

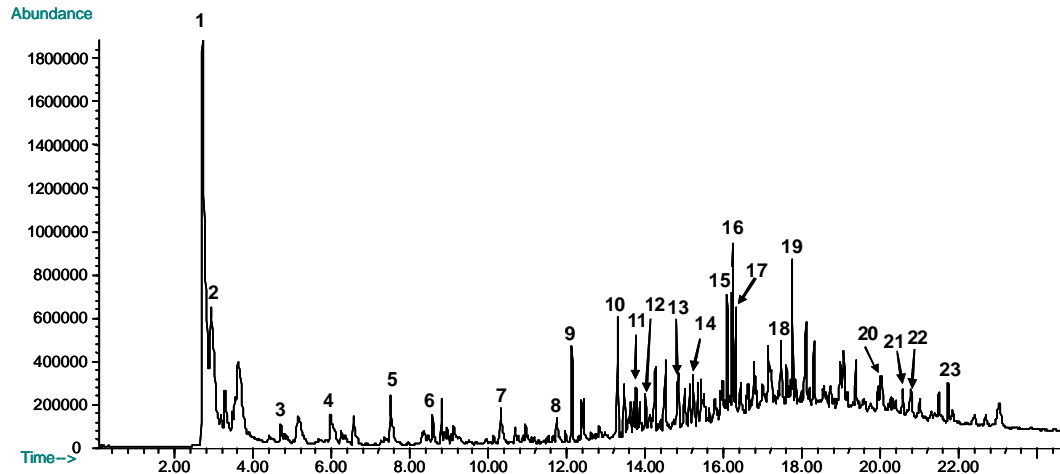


Abbildung 10: Py-GC/MS Chromatogramm mit DB-1701-Säule von unbehandeltem Haar - Erklärung der Peaks siehe Tabelle 6

Tabelle 6: Identifizierung von Pyrolyseprodukten des Haares

Peak	Identifizierung	Mögliche Ursache
1	Kohlenstoffdioxid	Kohlenstoffrest
2	Carbondisulfid	Schwefelhaltige Aminosäure
3	Butannitril	Aminosäure mit 4 C Atomen
4	Toluol	Phenylalanin
5	1H-Pyrrol	Tryptophan /Melanin
6	4-Methylpentannitril	Leucin
7	Propanamid	Aminosäurerest
8	2-Pyridinamin	Arginin
9	Phenol	Tyrosin /Melanin
10	4-Methylphenol	Tyrosin /Melanin
11	Aminopyrimidin	Dimer zweier Aminosäuren
12	4-Methylpentanamid	Leucin
13	2,5-Pyrrolidindion	oxidiertes Tryptophan
14	2,3-Dihydrobenzofuran	ungeklärt
15	Indol	Tryptophan /Melanin
16	langkettiger Alkohol (Dodecanol)	Haarsebum
17	1,3-Cyclopentandion	ungeklärt
18	evtl. 2,4-Imidazolidindion	Dimer aus Glycin und Formaid
19	langkettiger Alkohol/ Alken	Haarsebum
20	Hexadecansäure	Haarsebum
21	1,4-Diaza-2,5-dioxo-3-isobutyl bicyclo [4.3.0]nonan	Dimer aus Prolin und Leucin
22	evtl. Phenolderivat	Phenolhaltige Verbindung
23	3,9-Diazatricyclo [7.3.0.0 ^{3,7}] dodecan-2,8-dion	Dimer aus Prolin und Arginin?
24	2-Ethylhexanol	Artefakt aus Weichmacher
25	1-Tridecanol	Haarsebum

Die Peaks, deren Identifizierung bei der Analyse von unbehandelten Haaren anhand von MS-Bibliotheken möglich ist, sind in Tabelle 6 aufgeführt. Es können prinzipiell zwei Typen von Substanzen identifiziert werden. Zum einen Stoffe, deren Ursprung direkt aus dem Haar stammt, wie Aminosäuren (AS), Melanin und deren Reste, und zum anderen Substanzen, die sich auf dem Haar befinden (Sebumlipide, Reste von kosmetischen Produkten wie z.B. Artefakte aus Weichmachern). Da bei einer Haarpyrolyse sehr viele Stoffe entstehen, sind viele Peaks in dem Chromatogramm überlagert und können nicht identifiziert werden. Darunter könnten sich auch Stoffe befinden, deren Intensität bei einer Schädigung ab- oder zunimmt. Des Weiteren ist in dem Chromatogramm (Abbildung 10) zwischen 12 und 22 Minuten eine Anhebung der Basislinie zu erkennen, die ebenfalls auf eine Vielzahl von sich überlagernden Peaks hindeutet. Eine vollständige Analyse aller Peaks ist somit hier ausgeschlossen.

Nachdem die Substanzen, die bei der Pyrolyse von ungebleichtem kaukasischem Haar entstehen, identifiziert werden konnten, wurde gebleichtes kaukasisches Haar analysiert.

Vergleicht man die Ergebnisse der Analyse des ungebleichten Haares mit der eines gebleichten Haares (Abbildung 11), so ist ein Unterschied bei Peak 16 zu erkennen. Dies bestätigt sich auch bei einer Mehrfachanalyse. Peak 16, ein langkettiger Alkohol, ist bei gebleichtem Haar kleiner als bei ungebleichtem Haar (Abbildung 10). Es wird vermutet, dass die Änderung nicht durch das Bleichen hervorgerufen wurde, sondern durch die zusätzliche Waschprozedur, da es sich bei Peak 16 wahrscheinlich um eine Substanz aus dem Haarsebum handelt. Auch Munson und Vick [69] vermuten, dass langkettige Alkohole nicht von den Haarproteinen stammen. Diese Vermutung wird gestützt durch eine weitere Analyse, bei der sowohl ungebleichtes Haar als auch gebleichtes Haar mit Hexan gewaschen (dadurch werden die Lipide vom Haar entfernt) und anschließend analysiert wurde. Der Peak 16 war bei einer Analyse nach der Waschung bei beiden Haarsorten nicht mehr nachweisbar und war somit nicht durch das Bleichen hervorgerufen, sondern vielmehr durch oberflächlich anhaftendes Lipid aus dem Haarsebum.

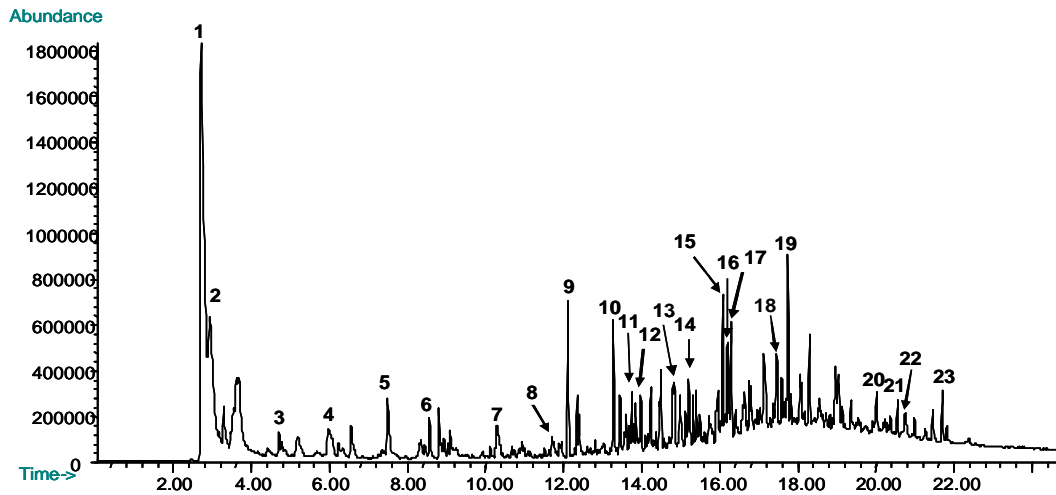


Abbildung 11: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB 1701-Säule von behandeltem Haar - Erklärung der Peaks siehe Tabelle 6

Weiter wird die Vermutung, dass Haare vor der Analyse Verunreinigungen enthalten, die detektiert werden und nicht vom eigentlichen Haar stammen, durch Analyse von asiatischem Haar (Abbildung 12) abgesichert: Auch hier gibt es neben Peak 16, der hier noch ausgeprägter vorhanden ist als bei den anderen Haaranalysen, zwei weitere Peaks, die auf Verunreinigungen auf dem Haar und nicht auf eine veränderte Zusammensetzung des eigentlichen Haares zurückzuführen sind. Erklärt werden kann dieses durch eine fehlende Waschung nach dem Abschneiden der Haare. Der Peak 24, das 2-Ethylhexanol wurde auch auf menschlicher Haut nachgewiesen [70]. Es stammt aus Di-2-ethyl-hexylphthalat (DEHP) und ist ein Artefakt dieses Weichmachers. Daher wurden bei allen weiteren Analysen die Haare vorher mit Hexan extrahiert.

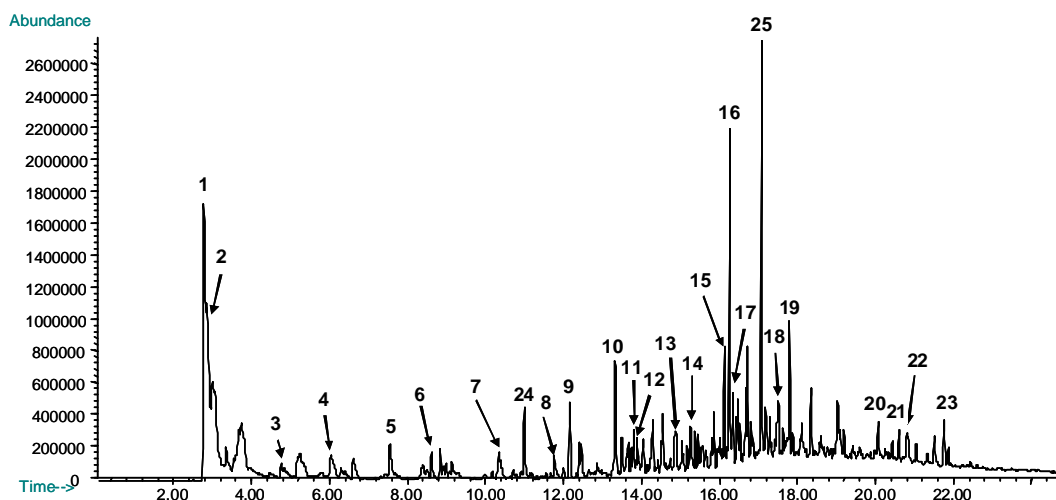


Abbildung 12: Py-GC/MS Chromatogramm mit DB-1701-Säule von thailändischem Haar - Erklärung der Peaks siehe Tabelle 6

4.1.2 Unterscheidung verschiedener Haartypen

Daraufhin wurden Mehrfachanalysen von gewaschenen, vorher mit Hexan behandelten Haaren durchgeführt. Es wurden ungeschädigte und blondierte europäische, asiatische, negroid-europäische und negroide Haare pyrolysiert. Bei einer Vorauswahl der Peaks mittels Hauptkomponentenanalyse (principal component analysis, PCA), die zur Unterscheidung der verschiedenen Haartypen beitragen, wurden folgende Stylingprodukte ausgewählt: Ausgewertet wurden die Peaks von unspezifischen Aminosäureresten (Kohlenstoffdioxid (Peak 1) und Butannitril (Peak 3)) und spezifischen Aminosäureresten, die von schwefelhaltigen Aminosäureresten stammen (Carbondisulfid (Peak 2) und Methylphenol (Peak 10 von Tyrosin)). Einen Überblick verschafft Abbildung 13. Vergleicht man die Areas dieser gemittelten Peaks mittels multivariabler Datenanalyse miteinander (alle Peaks auf den Kohlenstoffdioxid-Peak genormt), so lassen sich die verschiedenen Haartypen voneinander unterscheiden (Abbildung 14).

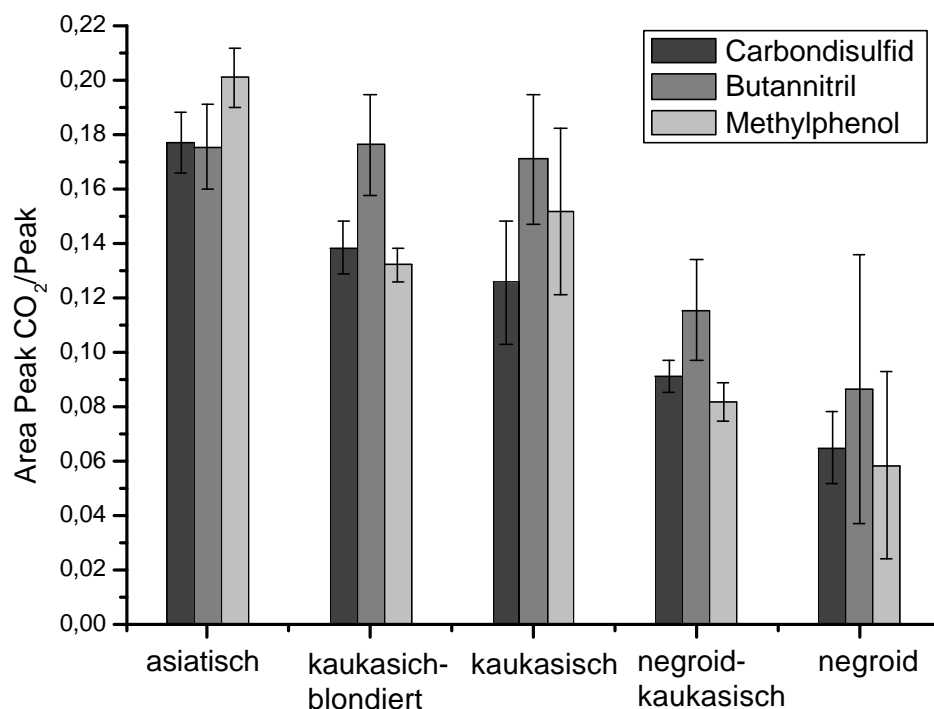


Abbildung 13: Ausgewählte Verbindungen, die Unterschiede zwischen den einzelnen Haartypen zeigen

Beim Blondieren werden vor allem die schwefelhaltigen AS (Methionin, Cystein) angegriffen. In diesem Zusammenhang ändert sich auch der Tyrosingehalt, weil Melanin vor allem aus Tyrosin aufgebaut ist [71]. Gonzenbach et al. beschreiben,

dass unter UV-Stress vor allem der Cystein-, Tyrosin- und der Tryptophangehalt abnehmen [72]. Die Ergebnisse zeigen, dass sich vor allem der Peak, der von schwefelhaltigen Aminosäuren oder von schwefelhaltigem Melanin herrühren kann, verändert.

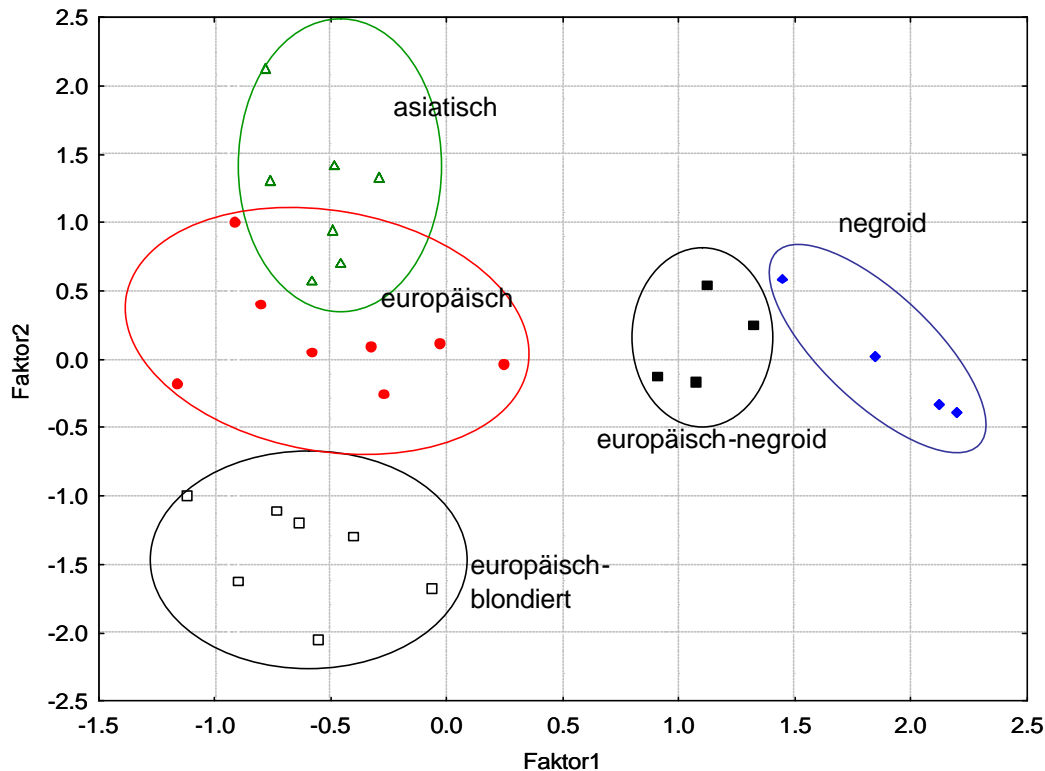


Abbildung 14: Multivariate Datenanalyse von verschiedenen Haartypen

Tyrosin (nicht schwefelhaltig) und Cystein (schwefelhaltig) sind an der Synthese von Melanin beteiligt [71]. Bei der Analyse von Melanin entsteht jedoch kein Carbondisulfid, sondern nur 1H-Pyrrol, Phenol, Indol und 4-Methylphenol [73]. Jedoch sind alle Peaks, durch die die verschiedenen Haartypen voneinander unterschieden werden können, an der Melaninsynthese beteiligt. Die Reaktionen beim Blondieren finden vor allem an den Disulfidbrücken schwefelhaltiger Aminosäuren statt, die oxidiert werden und bei einer Pyrolyse dann Schwefelstoffdioxid abspalten. Bei diesem Prozess wird zudem das Melanin angegriffen. Dadurch könnte sich der Gehalt der schwefelhaltigen Aminosäuren des Haares in ihrer nativen Form verändern und bei einer thermischen Zersetzung in einem anderen Gehalt an stickstoffhaltigen Verbindungen resultieren. Man kann das blondierte Haar jedoch nicht dafür verwenden, geschädigtes Haar nachzuweisen, da die Veränderungen immer mit den chemischen Prozessen bei dem Blondieren (Zerstören des Melanins und/oder Angriff der schwefelhaltigen

Aminosäuren) erklärt werden können. Die chemische Veränderung der Aminosäurezusammensetzung wurde durch das Blondieren verursacht, da sich die Zusammensetzung der Aminosäuren laut [22] bei anderen Schädigungsarten nicht signifikant verändert.

Des Weiteren können anhand dieser Peaks auch ethnisch unterschiedliche Haare unterschieden werden. Bei asiatischem Haar ist vor allem das Tyrosin stärker enthalten. Wolfram untersuchte die verschiedenen Aminosäurezusammensetzungen der Haare dieser drei ethnischen Gruppen. Obwohl die Zusammensetzungen bemerkenswert gleich waren, fanden sich jedoch Unterschiede innerhalb jedes Datensatzes der einzelnen Aminosäuren. Die Unterschiede waren jedoch nicht so groß, dass eine signifikante Abgrenzung möglich war [74]. Beim afrikanischen Haar sind die Peaks der schwefelhaltigen Verbindungen im Mittel weniger stark vertreten. In der Literatur ist beschrieben, dass afrikanisches Haar viel Eumelanin enthält, ein Pigment, das dunkelbraun bis schwarz ist. Es enthält keine schwefelhaltigen Verbindungen. Das Pheomelanin, ein braunes Pigment vor allem in europäischem Haar, enthält hingegen Schwefel [75]. Dadurch könnte sich insgesamt ein anderer Gehalt an stickstoffhaltigen Verbindungen ergeben und die unterschiedlichen Pigmentierungsarten die Pyrogramme erklären. Die Unterschiede sind jedoch so gering, dass für weitere Untersuchungen alle Haare gleichermaßen geeignet sind. Daher wurden die Haare (nicht behandelte kaukasische Haare) für alle weiteren Bestimmungen ausgewählt, die in gleich bleibender, reproduzierbarer Qualität beschaffbar sind.

4.1.3 Probleme bei der Haaranalytik

Ein Problem bei der Haaranalytik ist der wiederkehrende Memoryeffekt, der bei der Analytik auftaucht. Auch vierzig Injektionen nach einer Pyrolyse von Haaren (Abbildung 15) sind die Haarsubstanzen noch gut nachweisbar. Dies erschwert eine direkte Analytik von Haaren mittels Py-GC/MS: Nach dem Vermessen von 30 Proben musste das GC/MS System komplett gewartet werden. Die Säule wurde ausgetauscht, die Leitungen gesäubert bzw. ausgetauscht, das Injektorsystem gewartet und das MS gereinigt. Aus diesem Grund konnten nicht sehr viele Proben vermessen werden, um eine aussagekräftige PCA anzufertigen. Hier sollte nur gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, verschiedene Haartypen voneinander zu unterscheiden. Daher ist die geringe Stichprobenzahl

unproblematisch. Für eine wirklich signifikante PCA hätte man eine größere Probenmenge benötigt.

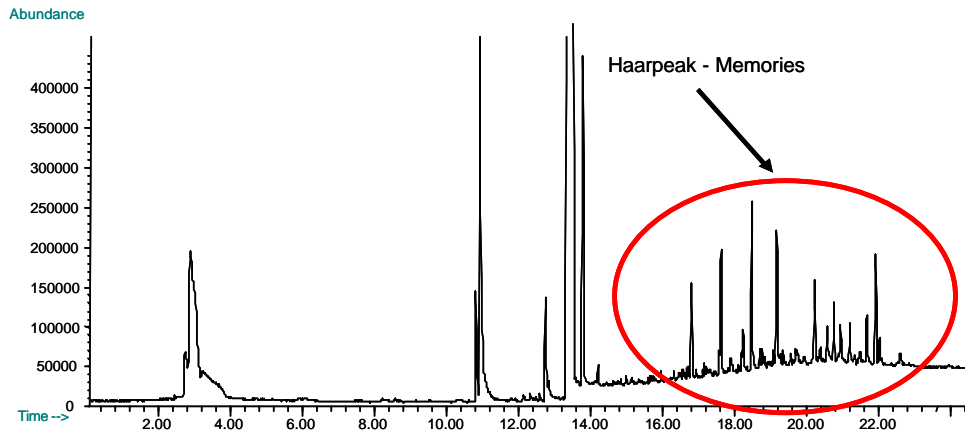


Abbildung 15: Py-GC/MS-Chromatogramm: 40 Injektionen nach der letzten Haaranalyse

4.2 Charakterisierung verschiedener Polymere

Nachdem gezeigt wurde, dass mittels Py-GC/MS verschiedene Haartypen charakterisiert und sogar Stylingrückstände auf den Haaren nachgewiesen werden konnten, sollen in einem nächsten Schritt mehrere Polymere charakterisiert werden, die in kosmetischen Formulierungen häufig Anwendung finden. Die gewählten Polymere sind in Tabelle 7 aufgeführt. Dabei wurden alle Stoffklassen berücksichtigt, um einen möglichst guten Überblick über die Analytik von relevanten Polymeren aus dem Bereich der Haarkosmetik zu erhalten. Zum einen wurden anionische, nichtionische und amphotere Polymere, die vor allem im Stylingbereich Anwendung finden, und kationische Polymere, die zur Pflege von Haaren eingesetzt werden, untersucht. Wurden verschiedene Polymere der gleichen Klasse analysiert, waren die gewählten Polymere möglichst unterschiedlich und sollten so einen Überblick über die Möglichkeiten der Py-GC/MS geben. Die in diesem Kapitel dargestellten Formeln sind den Herstellerangaben entnommen. Die Experimentellen Bedingungen befinden sich im experimentellen Teil in Kapitel 7.3.2.

Tabelle 7: Charakterisierte Polymere mittels Py-GC/MS

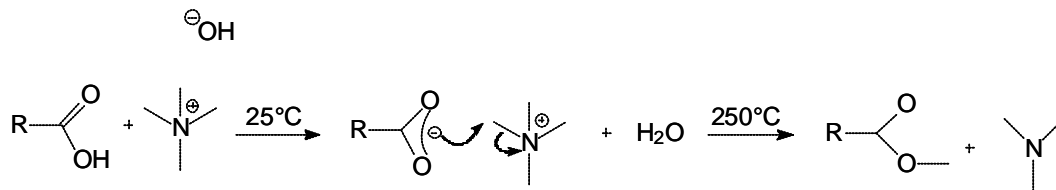
Polymer Abkürzung	INCI	Charakter	Molmasse (Mw) [g/mol]
Acrylat-A	<i>Acrylates Copolymer</i>	anionisch	177000
Acrylat-B	<i>PEG/PPG-25/25 Dimethicone/ Acrylates Copolymer</i>	anionisch	47000
Polyurethan-A	<i>Polyurethane-14 AMP- Acrylates Copolymer</i>	anionisch	nicht bekannt
Polystyrol-A	<i>Sodium Polystyrene Sulfonate</i>	anionisch	130000
Acrylat-C	<i>Octyl Acrylamide/ Acrylates/ Butyl Amino Ethyl Methacrylates Copolymer</i>	amphoter	3310
PVP/VA	<i>Polyvinylpyrrolidon Vinylacetat Copolymer</i>	nichtionisch	35000
-	<i>Polyquaternium-16/44</i>	kationisch	100000
-	<i>Polyquaternium-7</i>	kationisch	60000-600000
-	<i>Polyquaternium-10</i>	kationisch	bis 800000
-	<i>Polyquaternium-37</i>	kationisch	bis 25000

Durch diese Information und die durchgeführten NMR-Analysen bestand die Chance, einen Überblick darüber zu bekommen, welche Möglichkeiten Charakterisierungen mittels Py-GC/MS bieten. Die NMR-Analysen wurden bei der Beiersdorf AG im Labor „Physikalische Analytik“ durchgeführt, um eine Vergleichsmethode heranzuziehen. Diese Arbeit beinhaltet die Kernaussagen dieser Analysen. Da mit Hilfe der NMR Strukturaufklärungen möglich sind, konnten die Ergebnisse so überprüft und eingeordnet werden. Die Ergebnisse wurden auf der Basis der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne ausgewertet. In Kapitel 4.2.1 wurde Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) analysiert und charakterisiert. TMAH wird zur Online-Methylierung von Substanzen eingesetzt. Dieses Kapitel soll die weiteren Analysen vereinfachen und weitere Aufschlüsse zulassen. In Kapitel 4.2.2 werden ausgewählten anionischen Polymere charakterisiert, in Kapitel 4.2.3 amphotere und nichtionische, und in Kapitel 4.2.4 die kationischen Tenside. Einen Überblick über die untersuchten Polymere gibt Tabelle 7, eine Zusammenfassung der Kernergebnisse wird in Kapitel 4.2.5. gegeben.

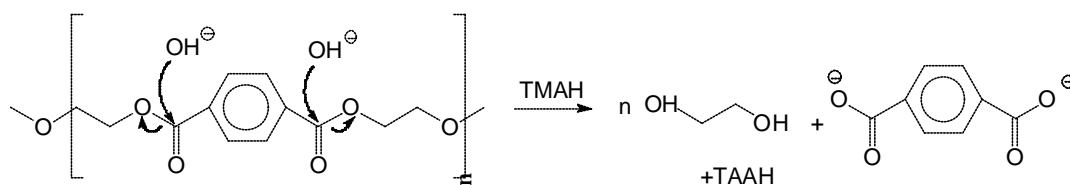
4.2.1 Analyse von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)

Methylierte Verbindungen besitzen häufig einen niedrigeren Siedepunkt als die underivatisierten Substanzen. Dadurch können sie der Gaschromatographie leichter zugänglich gemacht werden. Sie bieten die Chance, zusätzliche Substanzen, die bei der Pyrolyse entstanden sind, zu erfassen. Um die

Chromatogramme durch TAHM (Thermal Assisted Hydrolysis and Methylation) mittels Pyrolyse mit TMAH besser identifizieren zu können, wurde TMAH auch einzeln pyrolysiert und charakterisiert. TMAH wird bei der Pyrolyse zur online-Derivatisierung von Verbindungen verwendet [76]. Vor allem Ester, Fettsäuren und Carboxylsäuren werden durch TMAH derivatisiert. Einfache Substanzen, wie z. B. Säuren werden dabei bei ca. 250°C direkt methyliert ohne signifikante Nebenprodukte zu liefern [77]. Das Reaktionsschema ist in Gleichung 6 dargestellt. Es findet hierbei jedoch keine Decarboxylierung statt [78]. Untersucht man Polymere, entstehen nur bei Makromolekülen, die hydrolysiert werden können, durch TMAH andere Produkte, als bei einer herkömmlichen Pyrolyse [79]. Hier werden die Polymere zuerst hydrolysiert, bevor der gleiche Prozess abläuft wie bei den Säuren und Alkoholen (siehe Gleichung 7) [80]. Die Polymere wurden alle auch mit TMAH versetzt, um eventuelle Hydrolyse- oder Methylierungsprodukte zu erhalten.



Gleichung 6: Methylierung von Säuren durch TMAH



Gleichung 7: Hydrolyse von Polyethyleneterephthalat

In Abbildung 16 und Abbildung 17 sind die Py-GC/MS Chromatogramme des TMAH getrennt unter Verwendung einer DB-1701 und einer DB-225 Säule dargestellt. In den nachfolgenden Chromatogrammen sind die Peaks, die Spaltprodukte des TMAH darstellen, nur noch mit einem Kreuz versehen.

Die Chromatogramme des TMAH auf den unterschiedlichen Säulen ähneln sich stark. Aufgrund der größeren Polarität der DB-225 Säule werden die Peaks schwächer retardiert. Das Dimethylsulfat ist eine Verunreinigung des benutzten TMAH und war auf eine Charge des verwendeten TMAHs begrenzt.

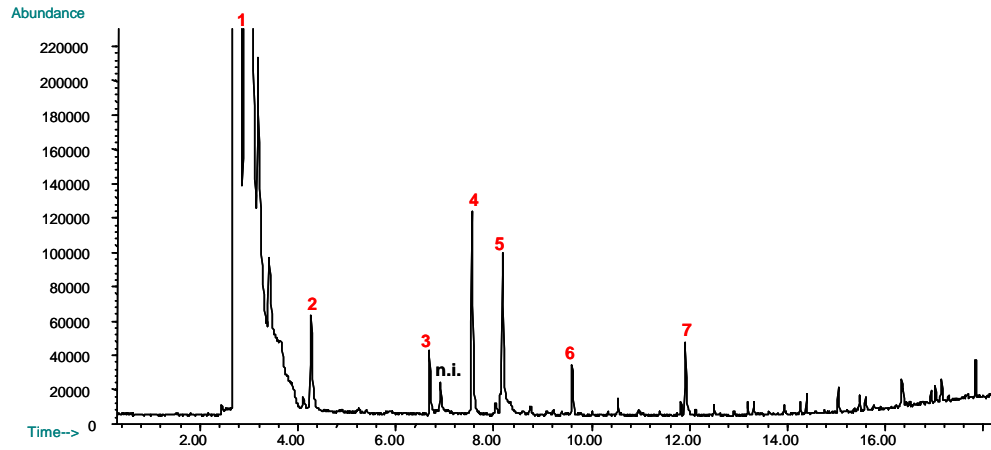


Abbildung 16: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von TMAH. 1) Trimethylamin, 2) Kohlendioxid, 3) 1-Propylhydrazin, 4) N,N-Dimethyl-methoxypropylamin, 5) N,N-Dimethylbutylamin, 6) Dimethylsulfat, 7) N,N,N',N'-Tetra-methyl-ethyl-diamin

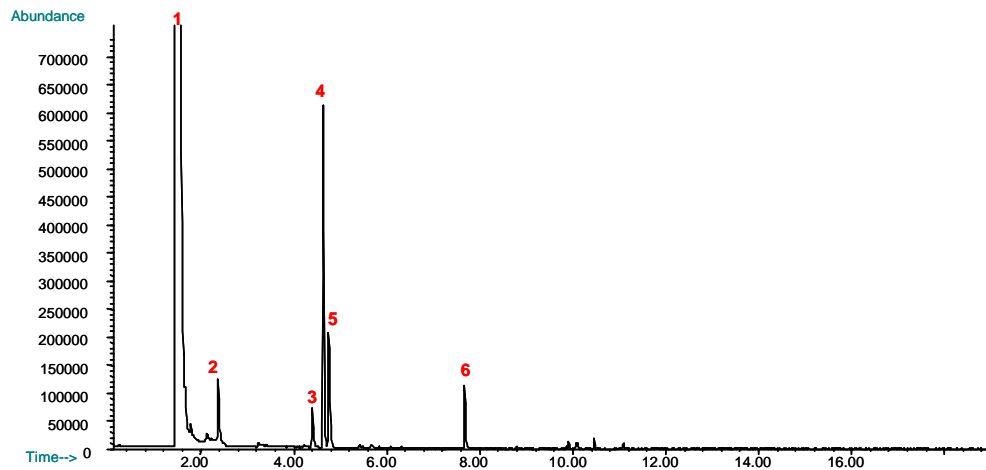
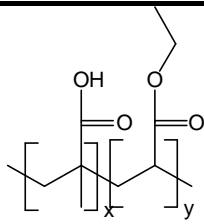
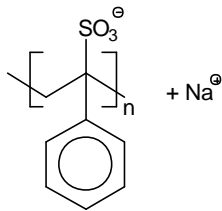
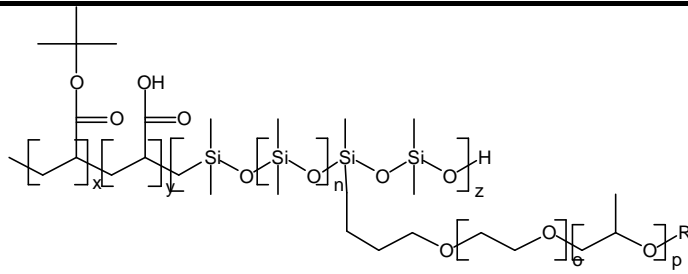
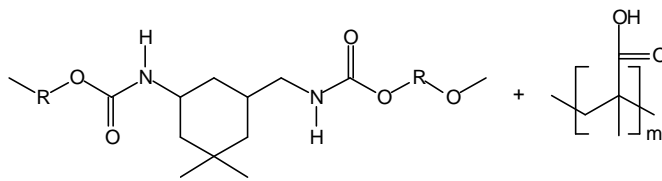


Abbildung 17: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-225 Säule von TMAH. 1) Trimethylamin, 2) Kohlendioxid, 3) 1-Propylhydrazin, 4) N,N-Dimethyl-methoxypropylamin, 5) N,N-Dimethylbutylamin, 6) N,N,N',N'-Tetramethylethyl-diamin

4.2.2 Charakterisierung von anionischen Polymeren

Vier anionische Polymere, die in der Haarkosmetik breite Anwendung finden, wurden für die Charakterisierungen ausgewählt. Sie sollten von ihrem chemischen Aufbau unterschiedlich sein, um möglichst viele Stoffklassen mittels Py-GC/MS zu charakterisieren. Ausgewählt wurden *Acrylat-A*, *Acrylat-B* (beides Acrylate), *Polyurethan-A*, ein Copolymer aus einem Acrylat und einem Polyurethan und *Polystyrol-A*, ein Polystyrol. Die Strukturformeln der Polymere sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Strukturformeln der untersuchten anionischen Polymere**Formel 4: Acrylat-A****Formel 6: Polystyrol-A****Formel 5: Acrylat-B****Formel 7: Polyurethan-A, R=Diolkomponente**

Charakterisierung von Acrylat-A und Acrylat-B

Acrylat-B wird als Reaktionsprodukt von t-Butylacrylat, Methacrylsäure und Dimethylsiloxan (Formel 5) beschrieben, Acrylat-A besteht aus Methacrylsäure und Ethylacrylat. Die NMR Analysen ergaben für Acrylat-B eine Mischung aus 84% t-Butylacrylat, 16% Methacrylsäure und Spuren von Polydimethylsiloxan. Acrylat-A ist laut NMR ein Copolymer bestehend aus 53% Methacrylsäure und 47% Ethylacrylat. Die chemischen Verschiebungen bei den NMR-Analysen befinden sich beim Butylacrylat bei 29, 83, und 178 ppm, bei der Methacrylsäure bei 21 und 185 ppm, und beim Ethylacrylat bei 19, 62 und 182 ppm. Acrylat-B findet in Haarsprays Anwendung, die keinen oder nur einen geringen Wasseranteil in ihrer Formulierung haben. Acrylat-A wird hingegen vor allem in Schaumfestigern verwendet. Die beiden Polymere werden in Lösungen, neutralisiert mit Aminomethylpropanol (AMP) angeboten.

Analysiert man diese Polymerlösungen, so ergeben sich spezifische Peaks für das AMP (die Peaks 2-4 in Abbildung 18). In den Chromatogrammen befinden sich jeweils zwei Peaks neben dem AMP, die immer dann zu finden sind, wenn Acrylate und AMP in der Probe enthalten sind. Ein unspezifisches Amin (Abbildung 19a), wie z. B. tert-Butylamin oder Dimethyloxazolidin (Abbildung 19b), können aus AMP entstehen. Das tert-Butylamin kann unter Eliminierung von Wasser und nachfolgender Hydrierung aus AMP entstehen. In Abbildung 19a ist das Spektrum einesamins dargestellt. Die Verbindung ist ein Crackprodukt des

Aminomethylpropanols, sie kann aber aufgrund fehlender spezifischer Fragmente nicht näher identifiziert werden.

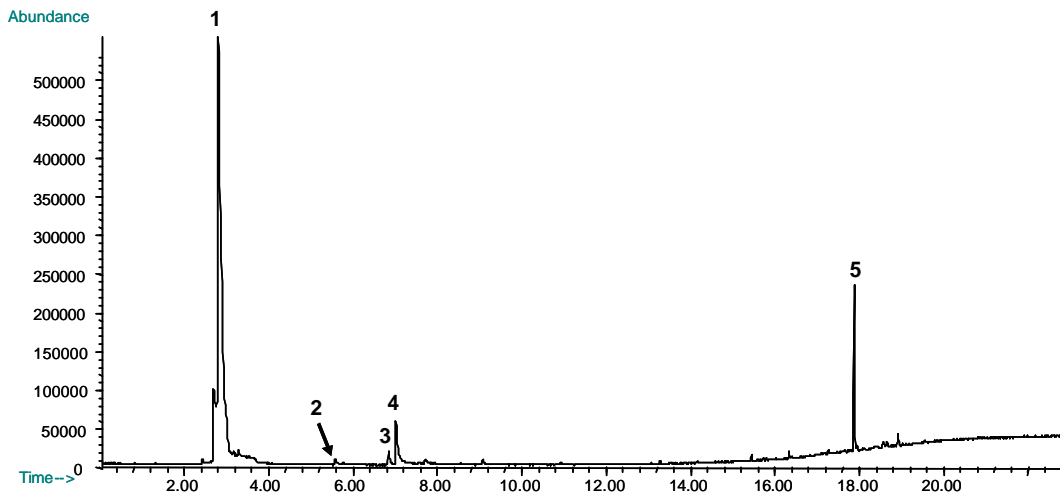
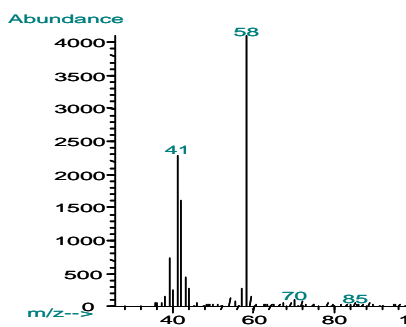


Abbildung 18: Py-GC/MS Chromatogramm mit DB-1701 Säule von Acrylat-B, 1) unspezifischer Alken-Rest, 2) unspezifischer Rest eines Amins, 3) Dimethyloxazolidin, 4) Aminomethylpropanol, 5) Diethylphthalat

Abbildung 19b zeigt das Massenspektrum des Dimethyloxazolidins. Die Entstehung ist unklar, eine Möglichkeit der Entstehung ist jedoch denkbar.

a)



b)

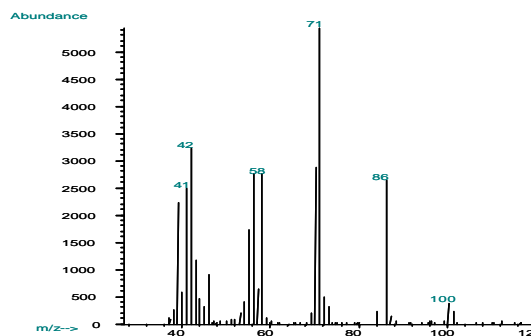
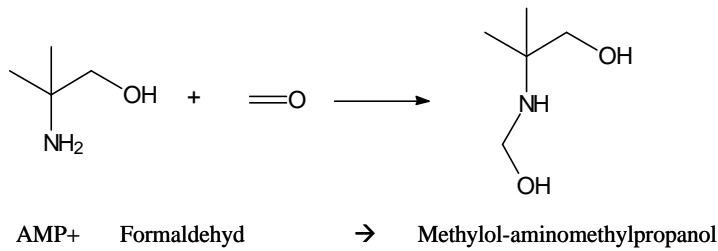


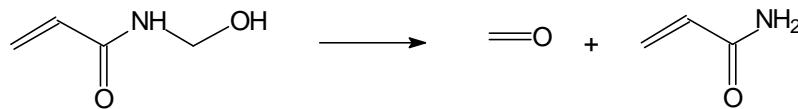
Abbildung 19a) Massenspektrum eines unspezifischen Amins (Peak 2 in Abbildung 14); 19b) Massenspektrum von Dimethyloxazolidin

Das Aminomethylpropanol könnte, wie in Formel 8 dargestellt, mit Formaldehyd reagieren. Bereits Sanders beschrieb, dass Pyrolyseprodukte, die bei der Pyrolyse früh entstehen, weiterreagieren können [81].



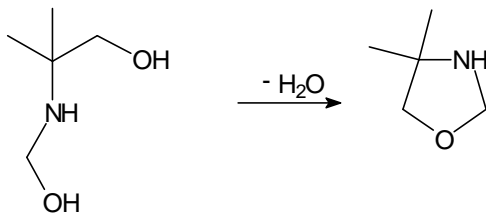
Formel 8: Reaktion von AMP mit Formaldehyd

Formaldehyd kann durch einen in der Lösung befindlichen Formaldehydabspalter gebildet werden. So ein Formaldehydabspalter kann der Vernetzer N-Methylol-acrylamid sein, der bei der Herstellung von Acrylaten einpolymerisiert wird (Formel 9).



Formel 9: Entstehung von Formaldehyd aus einem Formaldehydabspalter

Das Methylol-aminomethylpropanol kann dann zu Dimethyloxazolidin (Formel 10) weiterreagieren. Intramolekulare Cyclisierungen unter Kondensation wurden bereits in der Literatur beschrieben [82]:



Formel 10: Reaktion zu Dimethyloxazolidin

In NMR-Analysen konnte das Acrylat-Vernetzerprodukt jedoch nicht nachgewiesen werden (üblicherweise kann die Doppelbindung des Acrylat-Vernetzerproduktes auch im ppm-Bereich nachgewiesen werden). Ebenso wenig ist freier Formaldehyd nachweisbar.

Die dritte Substanz im Chromatogramm des AMP ist das Aminomethylpropanol selbst. Aminomethylpropanol wird als Vergällungsreagenz oder als Neutralisationsmittel eingesetzt. Das Massenspektrum ist in Abbildung 20 abgebildet.

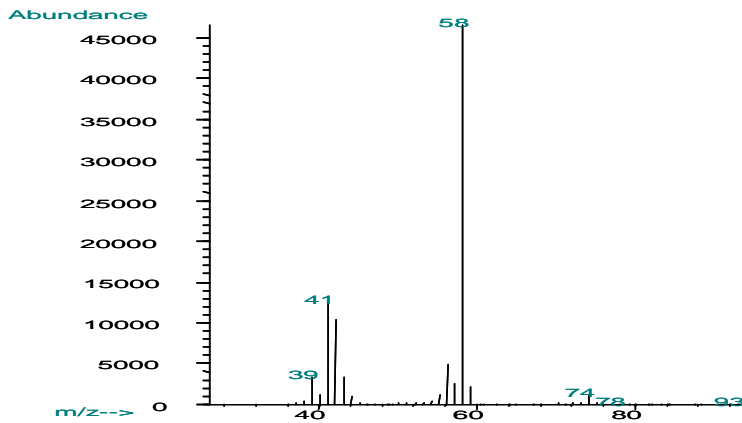


Abbildung 20: Massenspektrum von Aminomethylpropanol (Peak 4 in Abbildung 14)

Bei der Analyse von Acrylat-A (siehe Abbildung 21) können neben den Peaks, die aus dem AMP entstehen, die Monomerbestandteile 2-Propensäure-ethylester (Ethylacrylat), 2-Methyl-2-propensäure-ethylester (Ethylmethacrylat) und Cyclohexylamin sowie Kohlenstoffdioxid nachgewiesen werden.

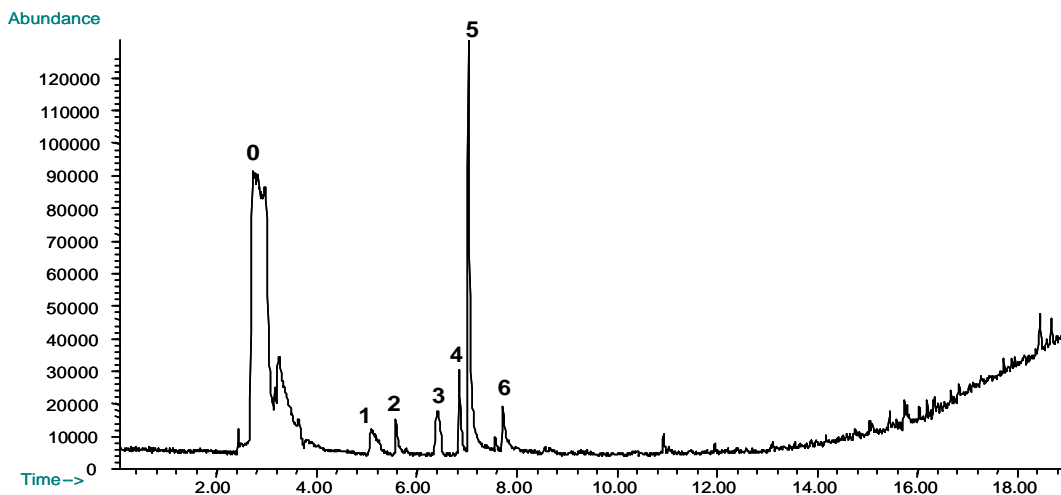
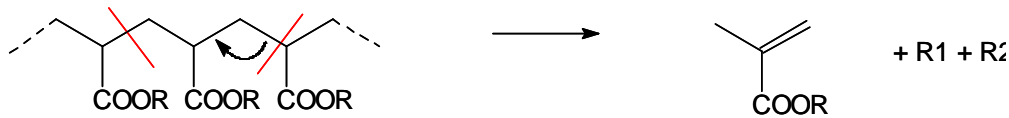


Abbildung 21: Py-GC/MS-Chromatogramm von Acrylat-A mit DB-1701 Säule. 0) Kohlenstoffdioxid, 1) 2-Propensäure-ethylester (Ethylacrylat), 2) unsp. Aminrest, 3) 2-Methyl-2-propensäure-ethylester (Ethylmethacrylat), 4) Dimethyloxazolidin, 5) Aminomethylpropanol, 6) Cyclohexylamin

Kohlenstoffdioxid entsteht generell bei der Pyrolyse sauerstoffhaltiger, organischer Substanzen. Die Entstehung wird in den folgenden Charakterisierungen nicht weiter kommentiert. Spaltet man Polyacrylsäure und deren Ester, können auch immer Methacrylsäureester entstehen (Formel 11). Bereits Grassie beschrieb dieses Phänomen 1989 [83]. Auch Chiantore erwähnte, dass immer beide Produkte entstehen können [84].



Formel 11: Entstehung von Methacrylsäure bzw. Methacrylaten aus Polyacrylsäuren und deren Estern bei der Pyrolyse

Dieser Zerfall ist anders als bei einer Retropolymerisation (zum Beispiel bei PMMA (Polymethylmethacrylat) beobachtet) und ähnelt einem statistischen Kettenbruch, ergibt jedoch weniger Spaltprodukte. Es kann also, wenn in dem Polymer ein Acrylsäureester enthalten ist, nie die Anwesenheit eines Methacrylsäureesters ausgeschlossen werden.

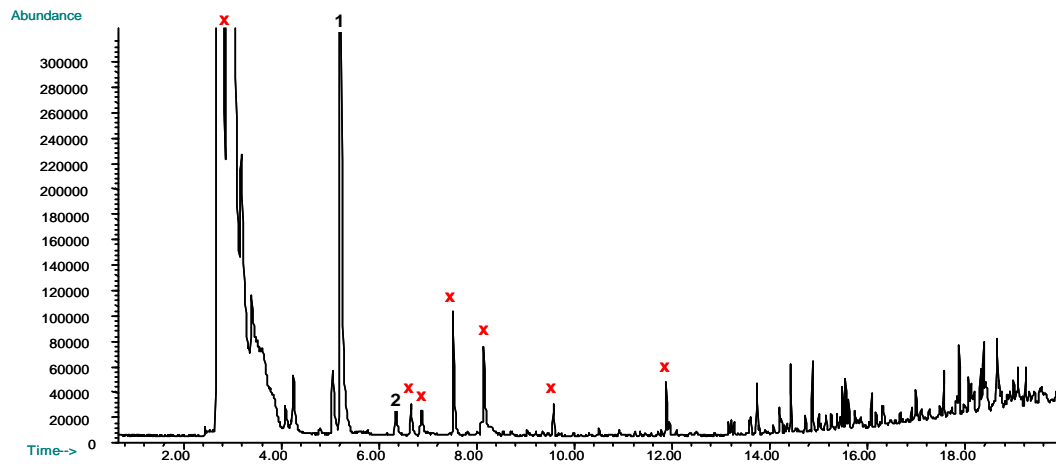


Abbildung 22: Py-GC/MS Chromatogramm mit DB-1701 Säule von Acrylat-A durch TAHM mittels Pyrolyse mit TMAH. 1) 2-Methyl-2-propensäuremethylester (Methylmethacrylat), 2) Ethylmethacrylat, x) TMAH-Peaks

Polyacrylsäure kann unter den beschriebenen Pyrolysebedingungen nicht nachgewiesen werden. Erst nach Zugabe von TMAH (siehe Abbildung 22) kann Polyacrylsäure als Methylmethacrylat (2-Methyl-2-propensäuremethylester) (durch die Methylierung aus Acrylsäure entstanden) nachgewiesen werden. Dabei wurde die Polyacrylsäure zum Polymethylacrylat methyliert, bevor sie dann unter einem statistischen Kettenbruch Methylmethacrylat bildet. Wäre in diesem Polymer auch Polymethacrylat vorhanden, könnte Polyacrylsäure nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, da das Methylmethacrylat auch beim Zerfall von Polymethylmethacrylat entstanden wäre. Da Polymethylmethacrylat aber schon ohne Zugabe von TMAH nachweisbar wäre, ist der Nachweis jedoch einwandfrei. Das Cyclohexylamin ist wahrscheinlich als Verunreinigung in dem Polymer enthalten.

Bei der Analyse von Acrylat-B können neben dem AMP bei der Analyse ohne TMAH keine Monomerbestandteile nachgewiesen werden. Wahrscheinlich zerfällt das Polymer nicht auf die gleiche Weise wie das Acrylat-A, da in dem Polymer auch Silikonstrukturen enthalten sind. Erst bei einer Analyse unter Zusatz von TMAH können die Acrylat-Bestandteile des Acrylat-B detektiert werden. Bei diesem Versuch konnte sowohl Methylmethacrylat als auch tert-Butylacrylat nachgewiesen werden. Tert-Butylacrylat und Acrylsäure, die auch schon im Polymer Acrylat-A enthalten sind und als Methylmethacrylat nachgewiesen werden konnten, sind die beiden Acrylat-Bestandteile des Polymers. Anders jedoch als bei Ethylacrylat, bei dem auch Ethyl-methacrylat entsteht, zerfällt Poly-tert-butylacrylat nach dem Prinzip der Retropolymerisation, und es entsteht nur tert-Butylacrylat. Diethylphthalat wird in vielen Polymerlösungen oder in deren Verpackungen als Weichmacher zugesetzt und wird bei den folgenden Charakterisierungen nicht weiter berücksichtigt.

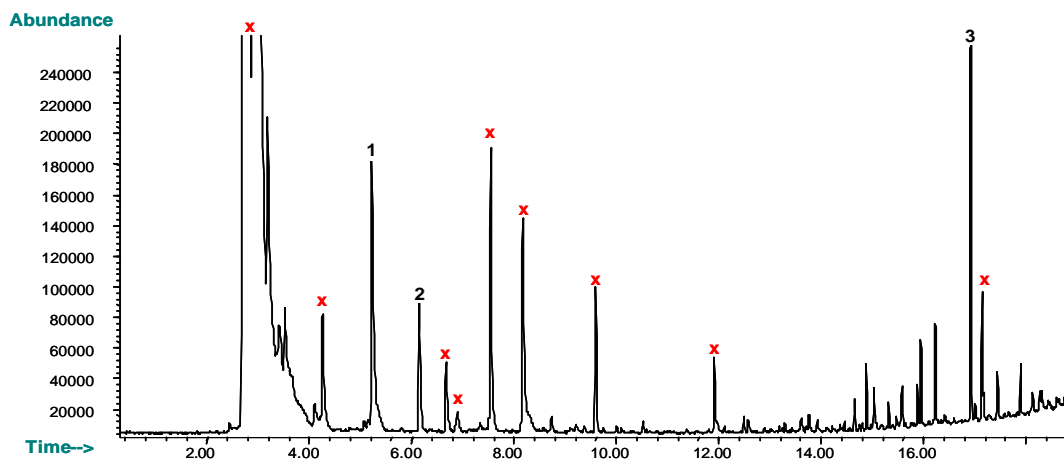


Abbildung 23: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von Acrylat-B durch TAHM mittels Pyrolyse mit TMAH. 1) Methylmethacrylat, 2) tert-Butylacrylat, 3) Diethylphthalat, x) TMAH-Peaks

Erst wenn man das Chromatogramm des Acrylat-B durch TAHM mittels Pyrolyse mit TMAH mit Hilfe der DB-225 untersucht (Abbildung 24), sind einige silikonhaltige Substanzen zu erkennen. Somit kann das Dimethylsiloxan des Polymers auf diese Weise eindeutig nachgewiesen werden. Es wurden Cyclosiloxane mit drei bis sechs Siloxaneinheiten nachgewiesen. Die Entstehung von cyclischen Verbindungen während der Pyrolyse wurde bereits von Sundarrajan beschrieben [85]. Bei diesen Polymeren ist eine Strukturaufklärung mittels Pyrolyse-GC/MS möglich.

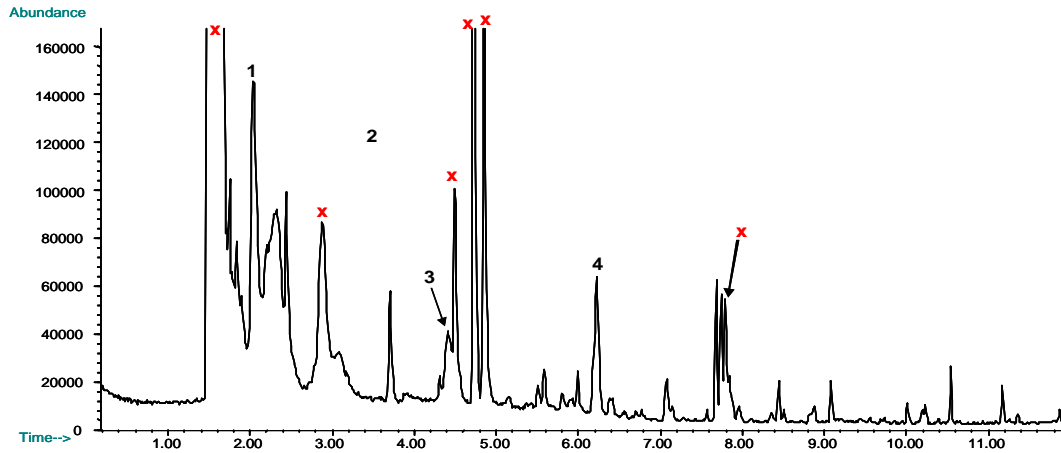


Abbildung 24: Py-GC/MS Chromatogramm mit DB-225 Säule von Acrylat-B durch TAHM mittels Pyrolyse mit TMAH, 1) Hexamethyl-cyclotrisiloxan, 2) Octamethyl-cyclotetrasiloxan, 3) Decamethyl-cyclopentasiloxan, 4) Dodecamethyl-cyclohexasiloxan, x) TMAH-Peaks

Charakterisierung von Polyurethan-A

Polyurethan-A besteht laut Herstellerangaben aus einer Polyurethan- und einer Methacrylsäure-komponente (Formel 7) und wird als Haarfixativ in der Kosmetik eingesetzt. Die Acrylatkomponente besteht laut Herstellerangaben aus Methacrylsäure. Die Urethankomponente besteht aus Isophoren-Diisocyanat (IPDI) und den Diolkomponenten Dimethylol-Propionsäure, Isopropyliden-diphenol und einer PEG/PPG-Komponente. Das NMR-Spektrum war nicht eindeutig interpretierbar.

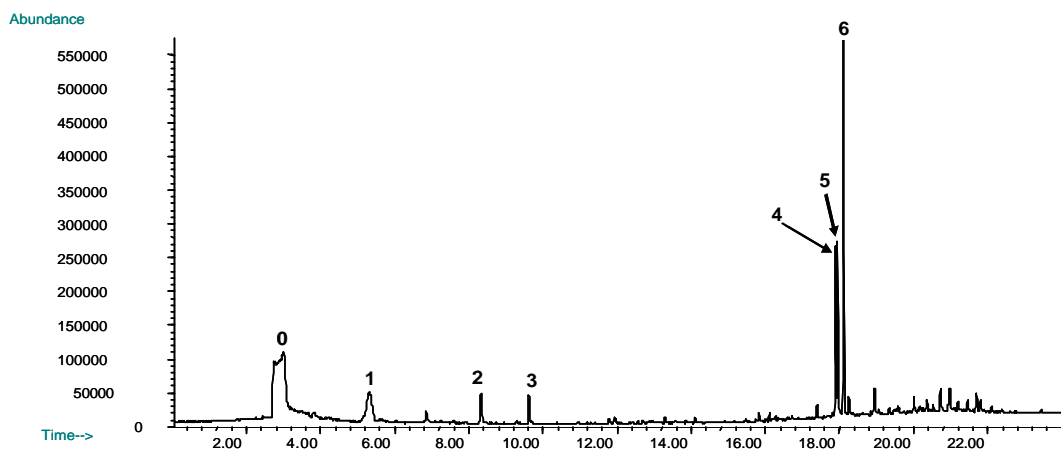


Abbildung 25: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von Polyurethan-A. 0) Kohlenstoffdioxid, 1) Methylmethacrylat, 2) 2-Propensäurebutylester (n-Butylacrylat), 3) 2-Methyl-2-propensäurebutylester (n-Butyl methacrylat), 4) Diethylphthalat, 5,6) Diastereomere des IPDI (5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan)

Bei Polyurethan-A (Chromatogramm in Abbildung 25) ist ein Gemisch aus der Diisocyanatkomponente des Polyurethans und Acrylaten gefunden worden. Es können die Acrylatkomponenten Methylmethacrylat, 2-Propensäurebutylester (n-Butylacrylat) und 2-Methyl-2-propensäurebutylester (n-Butylmethacrylat) nachgewiesen werden. Durch Vergleich der Massenspektren mit Vergleichsspektren kann mit hoher Wahrscheinlichkeit gezeigt werden, dass es sich um n-Butylreste handelt. Somit ähnelt die Acrylatkomponente der des *Acrylat-B*. Jedoch entsteht bei diesem Polymer neben Butylacrylat auch Butyl-methacrylat. Hier kann nicht eindeutig gesagt werden, ob n-Butylmethacrylat durch einen statistischen Kettenbruch entsteht oder schon als Monomerbestandteil in dem Polymer enthalten ist. Eindeutig ist jedoch Methylmethacrylat als Monomerbestandteil in Polyurethan-A enthalten. Neben dem Weichmacher Diethylphthalat kann auch das Diisocyanat des Polyurethans, das IPDI (5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan), nachgewiesen werden. Bei einer Trennung auf der DB-225 kann das Isocyanat IPDI besser von den übrigen Bestandteilen getrennt werden (Abbildung 26). Beim IPDI können dabei die Diastereomere voneinander getrennt werden (NMR-Analysen konnten zeigen, dass das IPDI aus zwei verschiedenen Diastereomeren besteht.) Die Diolkomponenten können jedoch auch nicht mit Hilfe der TAHM nachgewiesen werden.

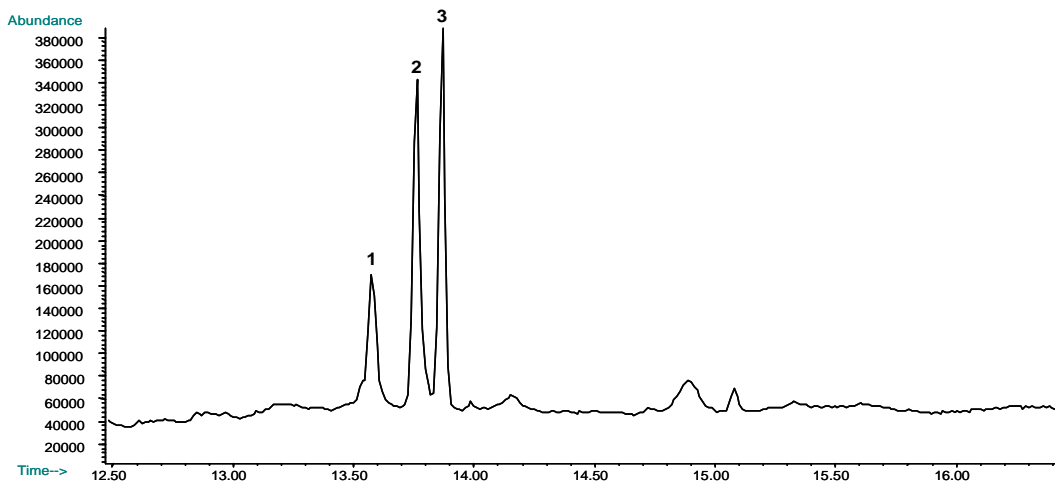


Abbildung 26: Ausschnitt von Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-225 Säule von Polyurethan-A. 1) und 2) Diastereomere des IPDI, 3) Diethylphthalat

Durch TAHM mittels Pyrolyse mit TMAH konnte neben dem Methacrylsäuremethylester auch Butanol nachgewiesen werden (Abbildung 27).

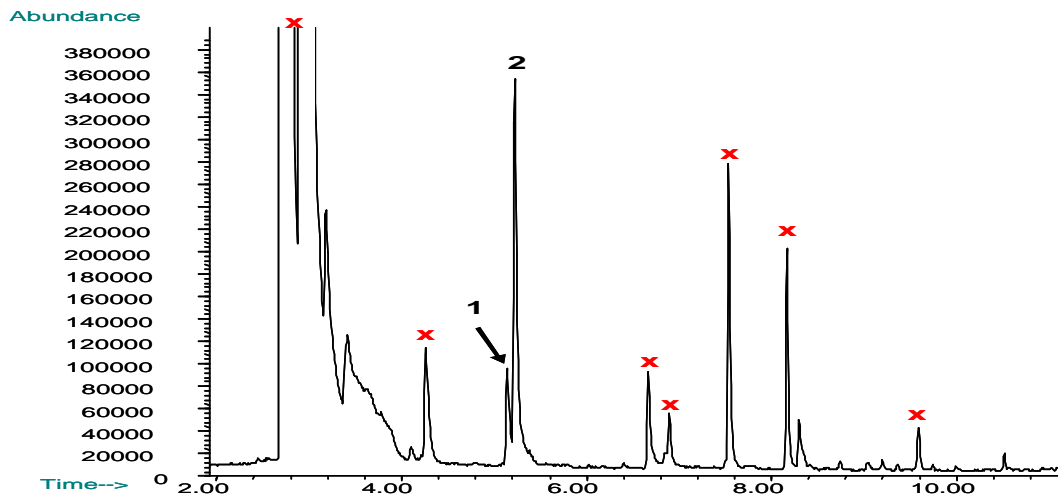


Abbildung 27: Ausschnitt aus Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von Polyurethan-A durch TAHM mittels Pyrolyse mit TMAH, 1) Butanol, 2) Methylmethacrylat, 3) Diethylphthalat, x) TMAH-Peaks

Das nachgewiesene Butanol findet sich auch in dem Chromatogramm bei der Trennung ohne TMAH wieder, es wird allerdings vom Methylmethacrylat überdeckt. Betrachtet man nur die Massenspur von 56 m/z in einem Extract Ion-Chromatogramm, sieht man einen Peak vor dem des Methylmethacrylats. Ohne Extract Ion-Chromatogramm ist dieser Peak nur als „Schulter“ erkennbar (Abbildung 28).

Anders als beim Acrylat-B, bei dem tert-Butylacrylat verwendet wurde, wurde hier also wahrscheinlich n-Butylacrylat eingesetzt, da Butanol ein Spaltprodukt des n-Butylacrylats ist. Das n-Butylacrylat zerfällt also wahrscheinlich in drei Spaltprodukte (Butanol, n-Butylacrylat und n-Butylmethacrylat). Der Zerfallsprozess des Butanols kann als Abstreifreaktion beschrieben werden. Polymere können also wahrscheinlich trotz ähnlicher Chemie auch nach verschiedenen Abbaumechanismen abgebaut werden.

In diesem Falle konnte die Struktur des Polymers teilweise aufgeklärt werden. Nicht geklärt werden kann, ob in diesem Polymer Acrylsäure enthalten ist. Das bei der Analyse mit TMAH entstandene Methylmethacrylat war schon vor der TAHM nachweisbar und kann somit nicht der Acrylsäure zugeordnet werden. In diesem Polymer sind mehr Acrylatkomponenten enthalten, als vom Hersteller angegeben. Laut Herstellerangaben soll dieses Polymer nur Methacrylsäure enthalten, es konnten jedoch die Acrylatkomponenten Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und n-Butylmethacrylat nachgewiesen werden.

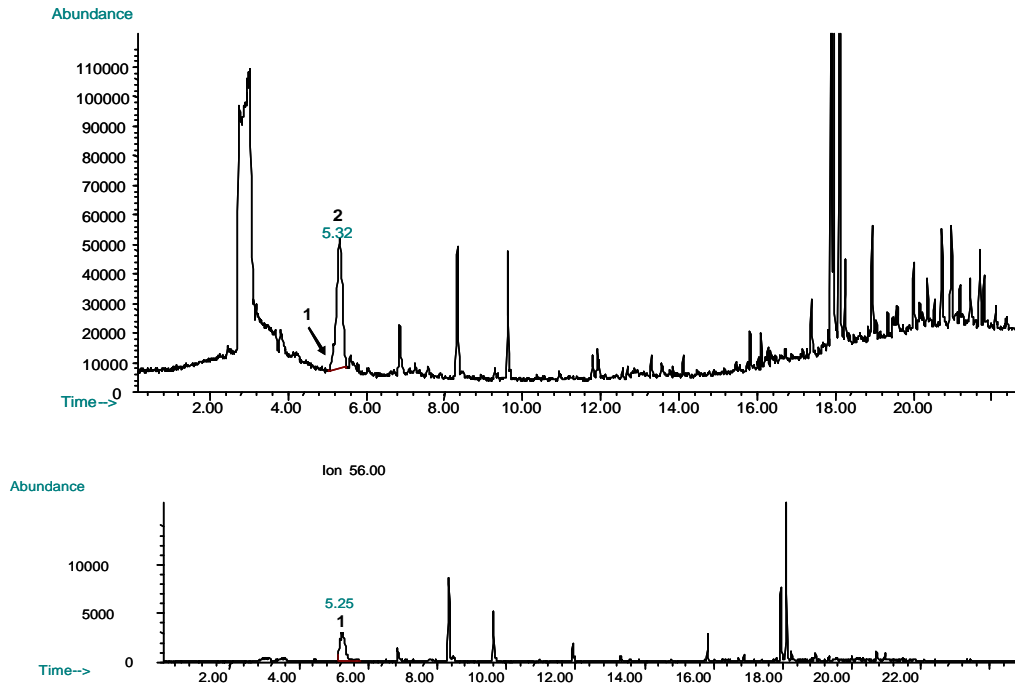


Abbildung 28: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von Polyurethan-A: oben Scan Modus, unten Extract Ion-Chromatogramm im Scan Modus. 1) Butanol, 2) Methylmethacrylat

Da die Strukturzuordnung mittels NMR nicht möglich war, kann hier die genaue Zusammensetzung nicht geklärt werden. Wahrscheinlich ist Polyurethan-A jedoch ein Gemisch oder Copolymer aus n-Butylacrylat und Methylmethacrylat sowie Polyurethan. Vielleicht sind auch zusätzlich noch n-Butylmethacrylat und Acrylsäure enthalten. Auch die Urethankomponente konnte nur teilweise identifiziert werden. Mit Hilfe der Py-GC/MS war es möglich, einen guten Überblick über die Zusammensetzung des Polymers zu erhalten.

Da das Polyurethan des Polyurethan-A nach Herstellerangaben eine PEG/PPG-Komponente enthalten sollte, wurde versucht, diese mittels MALDI-TOF nachzuweisen. Die experimentellen Parameter sind in Kapitel 7.3.5 aufgeführt. Bei der Analyse des nativen Polymers ist lediglich eine schwache Verteilung sichtbar (siehe Abbildung 29). Die mit rosa Dreiecken gekennzeichneten Peaks können PPG (Polypropylenglycol) zugeordnet werden. Die Intensitäten dieser Peaks sind sehr schwach, das Rauschen recht hoch. PPG ist wahrscheinlich als Diolkomponente des Polyurethans eingesetzt worden. Im Anschluss wurde durch sog. Mini-GPC-Säulen (Centri-Spin der Fa. EMP Biotech) versucht, die Polymerlösung von Verunreinigungen und von Salzen zu reinigen. Das Spektrum ist in Abbildung 30 abgebildet.

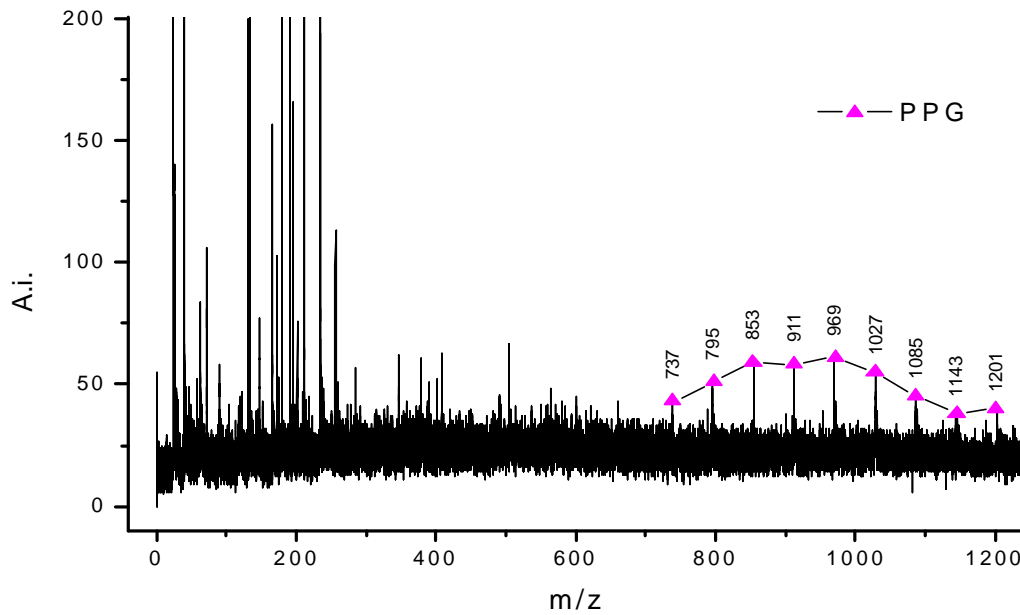


Abbildung 29: MALDI-TOF Massenspektrum von Polyurethan-A (nativ), Matrix CCA + Na; (4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure + Natriumionenaustauscher) PPG = Polypropylenglykol

Auch nach dem beschriebenen Aufreinigungsschritt kann PPG nachgewiesen werden (Die Intensitäten der Peaks sind jedoch nicht höher als bei der nativ gemessenen Probe). Neben PPG kann auch noch PPG verknüpft mit IPDI nachgewiesen werden. IPDI ist die Isocyanatkomponente des Polyurethans. In diesem Spektrum kann somit eine Teilkomponente, bzw. die Ausgangssubstanzen des Polyurethans nachgewiesen werden. Zusätzlich sind jedoch mehrere Verteilungen, die vor der Aufreinigung nicht detektierbar waren, nachweisbar: Die Verteilungen (kreisförmig) haben jeweils einen Abstand von m/z 44 und sind somit charakteristisch für PEG. Die Massen konnten jedoch keinen bisher bekannten Verteilungen zugeordnet werden. Die vier Verteilungen im vorderen Bereich liegen jeweils 14 Dalton (Da) auseinander, die grüne Verteilung ist von der dunkelgrünen Verteilung ebenfalls 14 Da entfernt. Anhand dieser Analyse lässt sich jedoch sagen, dass neben der Diolkomponente PPG auch PEG in dem Polymer enthalten ist.

Danach wurde versucht, das Polyurethan-A manuell zu pyrolysieren und anschließend die Pyrolyseprodukte nachzuweisen. Dabei wurden drei verschiedenen Aufarbeitungen angewendet:

- nur Pyrolyse
- erst eine Pyrolyse und anschließende GPC-Aufarbeitung
- erst eine GPC-Aufarbeitung und anschließende Pyrolyse

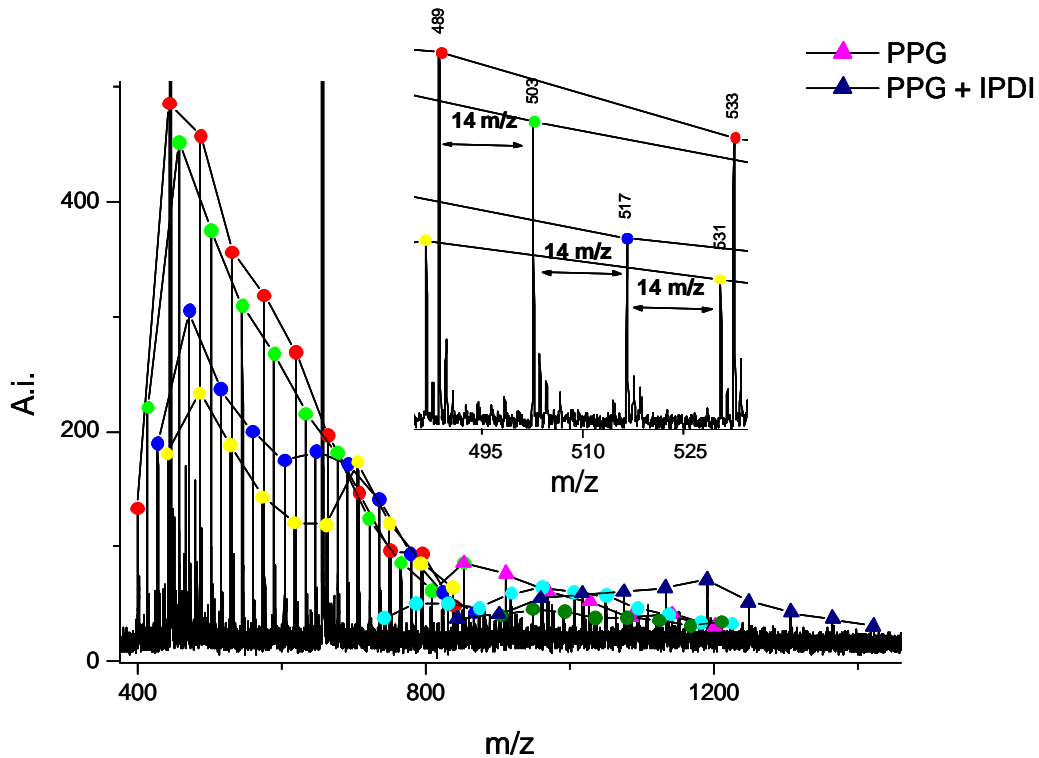


Abbildung 30: MALDI-TOF Massenspektrum von Polyurethan-A GPC-Aufarbeitung mit anschließender Pyrolyse, gemessen mit CCA + Na

Durch die Pyrolyse (siehe Abbildung 31) ist das PPG, das schon nativ nachgewiesen werden konnte, deutlich stärker zu sehen. Möglich wäre, dass in dem nativen Produkt ausschließlich das freie PPG nachgewiesen wurde: Nach der Pyrolyse jedoch wurden auch die als Diol in dem Polyurethan eingesetzten PPG-Komponenten freigesetzt und somit nachgewiesen. Neben der einen großen Verteilung sind noch kleinere erkennbar, die hier orange, dunkelgelb und rosa dargestellt sind. Diese haben wie PPG einen Monomerabstand von 58 Masseneinheiten, können jedoch nicht weiter identifiziert werden. Das Spektrum nach Pyrolyse mit anschließender GPC war vergleichbar mit dem Spektrum, das direkt nach der Pyrolyse aufgenommen wurde. Bei diesen ersten beiden Aufarbeitungsmethoden wurde eine 10-fach Bestimmung durchgeführt und immer die gleichen Ergebnisse erhalten. Die Ergebnisse sind somit reproduzierbar. Wird erst die GPC-Aufarbeitung und danach die Pyrolyse durchgeführt, ist eine weitere Verteilung zu erkennen (siehe Abbildung 32).

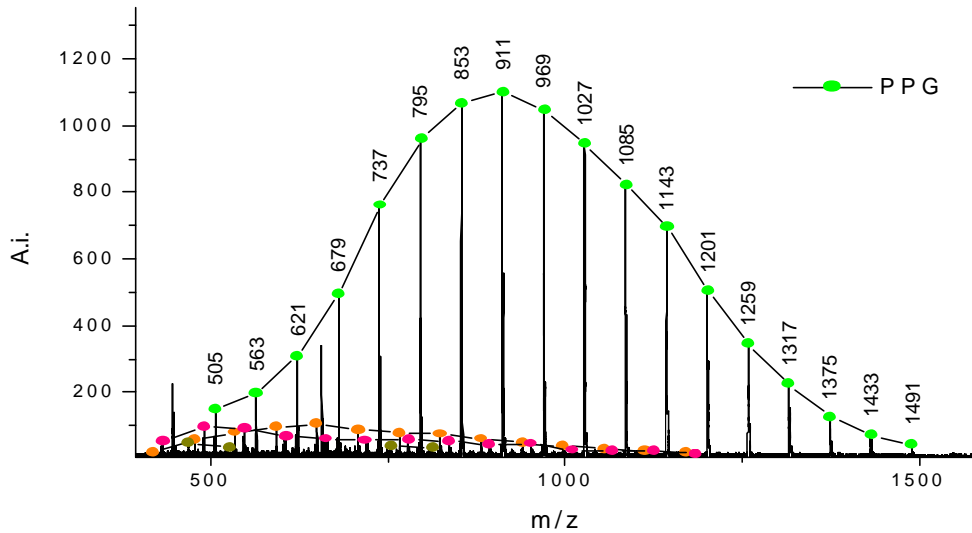


Abbildung 31: MALDI-TOF Massenspektrum von Polyurethan-A nach der Pyrolyse, gemessen mit CCA + Na

Diese „blaue Verteilung“ ist jeweils 18 m/z Einheiten kleiner als die „grüne Verteilung“ und deutet auf eine Wasserabspaltung hin. Ansonsten konnte jedoch durch die GPC-Aufarbeitung keine Verbesserung erzielt werden. Die MALDI-TOF MS kann also helfen, Diolkomponenten in Polyurethanen nachzuweisen. Die Py-GC/MS kann neben dem Acrylat auch die Isocyanatkomponente des Polyurethan-A aufklären, die Identifizierung der Diolkomponenten ist jedoch nur teilweise mit MALDI-TOF MS möglich. Laut Herstellerangaben besteht das Polymer aus weiteren Diolkomponenten neben dem PPG (Dimethylol-Propionsäure, Isopropylidendiphenol und PEG), die nicht nachgewiesen werden konnten.

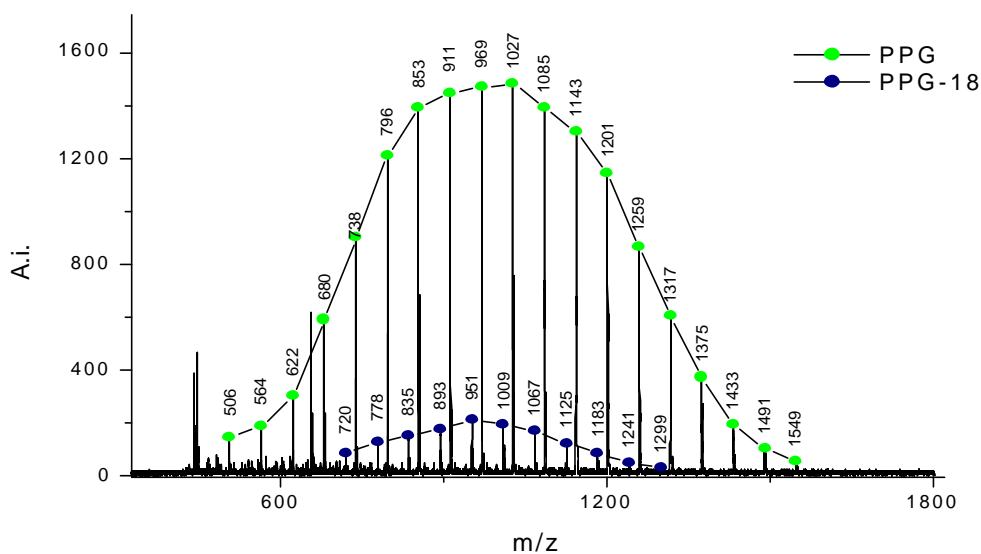


Abbildung 32: MALDI-TOF Massenspektrum von Polyurethan-A nach der Pyrolyse und anschließender GPC-Analyse, gemessen mit CCA + Na

Charakterisierung von Polystyrol-A

Bei Polystyrol-A handelt es sich um einen anionischen Filmbildner, bestehend aus kettensulfonierten Polystyrenen. Mittels NMR-Spektroskopie ist Polystyrol oder modifiziertes Polystyrol identifizierbar. Die charakteristischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne des Polystyrols befinden sich bei 41, 43, 126, 129, 141 und 149 ppm. Polystyrol-A wird vor allem in Schaumfestigern eingesetzt.

Polystyrol-A ist mittels Py-GC/MS schlecht zu identifizieren, da die Nachweisgrenze offenbar sehr hoch ist (Abbildung 33).

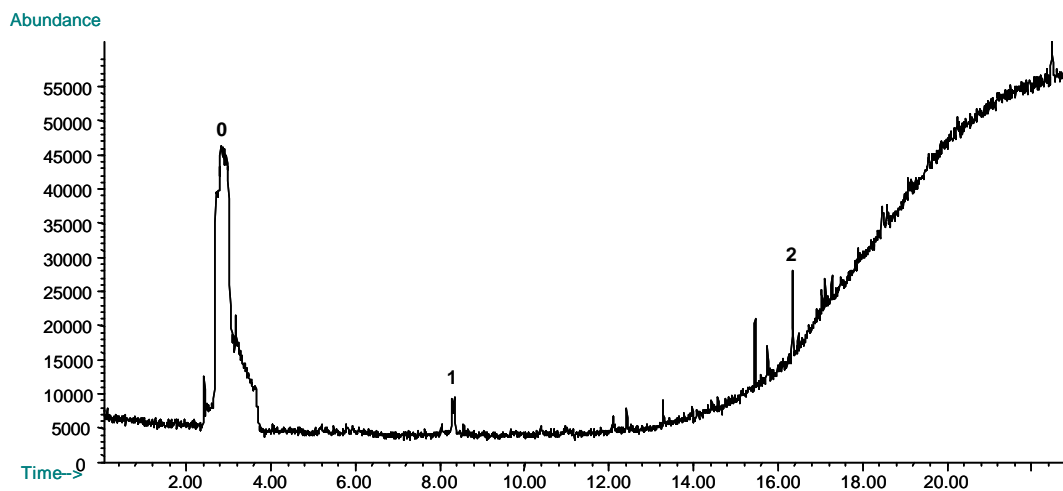


Abbildung 33: Py-GC/MS Chromatogramm mit DB-1701 Säule von Polystyrol-A. 0) Kohlenstoffdioxid, 1) Styrol, 2) Bisethylhexylphthalat (Weichmacher)

Das kann an der anionischen Gruppe, der Sulfogruppe, liegen. Auch eine TAHM oder die Verwendung einer anderen Säule brachte keine besseren Ergebnisse. Eine anionische Modifizierung des Polymers kann also die prinzipiell sehr spezifisch und gut nachzuweisende Styrolkomponente [8] schwer identifizierbar machen. Bereits bei Acrylat-B war erkennbar, dass Modifizierungen im Polymer einen zuvor problemlosen Nachweis von Komponenten aus dem Polymer erschweren und zu anderen Zerfallsprozessen führen können.

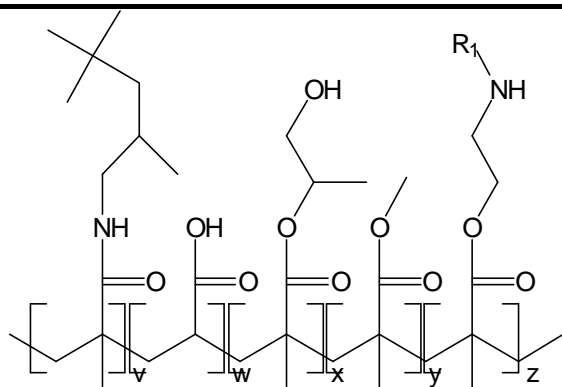
Diese veränderten Bedingungen bei der Pyrolyse deuten auf eine Sulfonierung hin, da sich bei Mischungen aus Homopolymeren die Zerfallsbedingungen nicht änderten. Styrol zerfällt nach dem Mechanismus der Retropolymerisation [62]. Würde das Polystyrol-A nach dem gleichen Mechanismus zerfallen, müsste Sulfostyrol entstehen. Es entstehen jedoch nur kleine Mengen von einem unsulfoniertem Styrol. Entweder wurden hier Restmengen von im Polymer enthaltendem Polystyrol nachgewiesen, oder es entsteht bei der Pyrolyse zu

geringen Teilen Styrol aus dem Polysulfostyrol. Die NMR Analyse war in diesem Punkt nicht eindeutig.

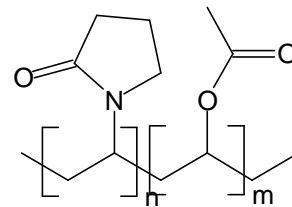
4.2.3 Charakterisierung von amphoteren und nichtionischen Polymeren

Es wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen zwei Polymere charakterisiert, die weder anionischen noch kationischen Charakter besitzen. Ausgewählt wurden wieder zwei weit verbreitete Polymere, das Acrylat-C und das PVP/VA.

Tabelle 9: Untersuchtes amphoterer und nichtionischer Polymer



Formel 12: Acrylat-C: R₁= Butyl



Formel 13: PVP/VA

Charakterisierung von Acrylat-C

Das Acrylat-C, ein amphoterer Acrylat Copolymer, besteht laut Herstellerangaben aus Octylacrylamid, Acrylsäure, Methylmethacrylat, Hydroxyisopropylmethacrylat und Butylaminoethylmethacrylat (Formel 12). Die NMR-Analyse brachte keine sicher interpretierbaren Spektren. Das Amphomer wird als Fixativ in Haarkosmetika eingesetzt. Dieses Polymer besitzt durch das Butylaminoethylmethacrylat und das Octylacrylamid einen amphoterer Charakter. Analytisch betrachtet - ähnelt es typischen anionischen Polymeren. Und wird auch ähnlich eingesetzt und mit AMP neutralisiert, das auch mit der Säule DB-1701 Säule nachgewiesen werden konnte (siehe Anhang Abbildung 36). In der Abbildung 34 ist das Chromatogramm (auf der DB-225 Säule) dargestellt, da bei dieser Säule die meisten der übrigen Peaks besser dargestellt werden konnten.

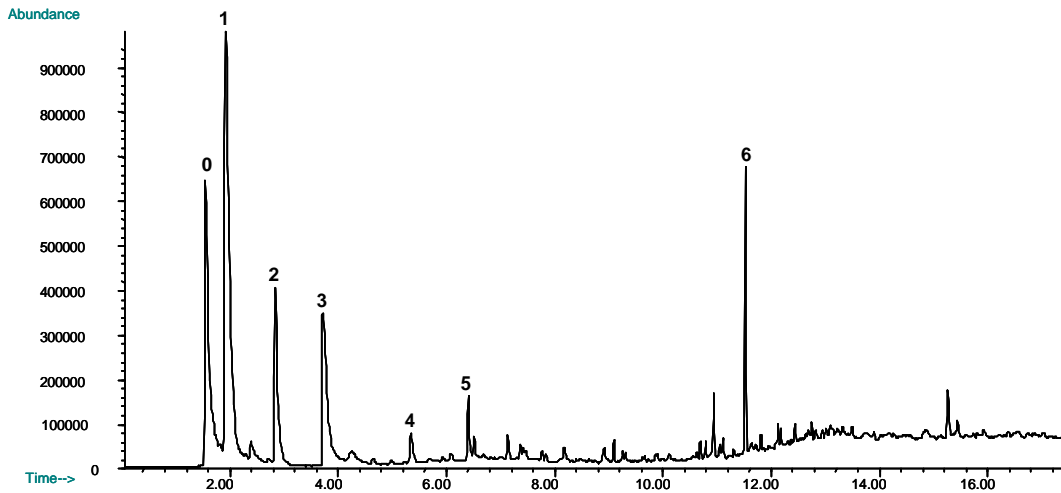
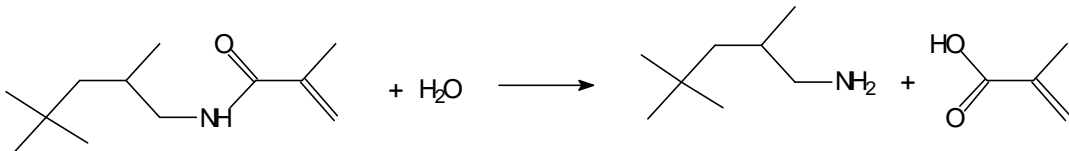


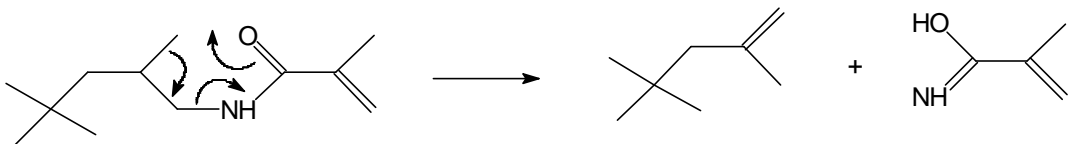
Abbildung 34: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-225 Säule von Acrylat-C. 0) Kohlenstoffdioxid, 1) 2,4,4-Trimethyl-1-penten (Trimethylpenten), 2) Methylmethacrylat, 3) 2,4,4-Trimethylpentylamin (Trimethylpentylamin), 4) Acrylsäure, 5) Methyl-2-propensäure (Methacrylsäure), 6) Methacrylsäure-2,4,4-trimethylpentylamid (Octylacrylamid)

Methylmethacrylat kann aus dem Teil y der Formel 12 bei der Pyrolyse entstehen. Methacrylsäure-2,4,4-trimethylpentylamid (Octylacrylamid) ist der Monomerbestandteil des Polyoctylacrylamids (Teil z der Formel). 2,4,4-Trimethylpentylamin (Trimethylpentylamin) und 2,4,4-Trimethyl-1-penten (Trimethylpenten) sind Spaltprodukte des Octylacrylamids (Formel 14 und Formel 15) [86]:



Formel 14: Entstehung von 2,4,4-Trimethylpentylamin aus Octylacrylamid

Aus Octylacrylamid kann jedoch auch Trimethylpenten entstehen:



Formel 15: Octylacrylamid wird zu Trimethylpenten Methacrylamid gespalten

Octylacrylamid zerfällt nach dem Prinzip des statistischen Kettenbruchs mit anschließendem weiteren Zerfall. Außerdem entsteht bereits unter normalen Zerfallsbedingungen Acrylsäure und die dazugehörige Methyl-2-propensäure (Methacrylsäure) (Teil w der Formel). Bei den anionischen Polymeren konnte Acrylsäure nur nach Zugabe von TAHM nachgewiesen werden. Mittels Analysen unter Einsatz der Säulen DB-225 und DB-1701 konnten nur Octylacrylamid,

Acrylsäure und Methylmethacrylat als Bestandteile des Acrylats-C nachgewiesen werden. Auch mittels TAHM können keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden. Jedoch kann hier das entstandene Methylmethacrylat auch durch eine Methylierung der Acrylsäure entstanden sein.

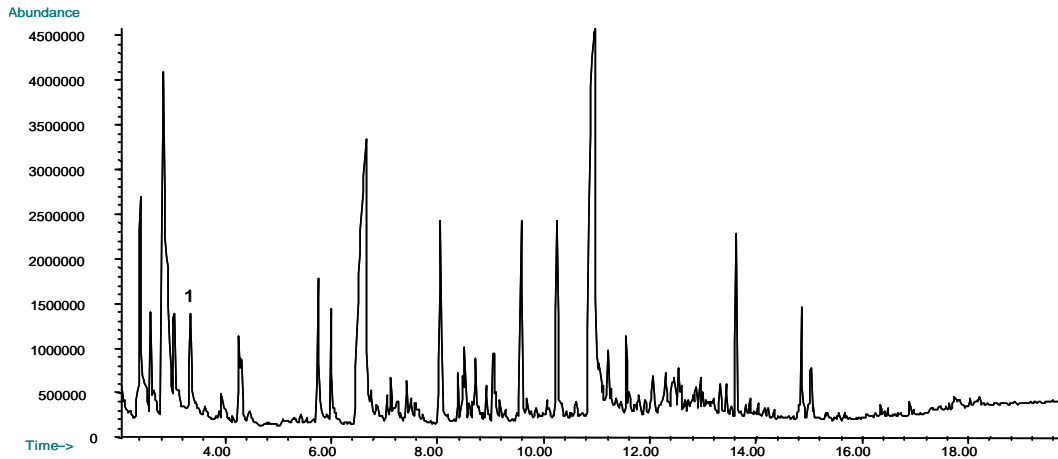


Abbildung 35: Py-GC/MS-Chromatogramm mit CPSIL-5CB Säule von Acrylat-C. 1) tert-Butylaminoethanol

Wenn man die Pyrolyseprodukte des methylierten Amphomers mit Hilfe einer CPSIL-5CB Säule trennt, kann man tert-Butylaminoethanol, die Komponente v in der Formel 12, nachweisen. Das tert-Butylaminoethanol entsteht also durch eine Abstreifreaktion. Auch dieses Monomer zerfällt weiter. Unter Einsatz der DB-1701 Säule (siehe Anhang Abbildung 36) ist ein Fragment des Butylaminoethanols, Ethyliden-t-butylamin, nachweisbar. Bis auf den alkoholhaltigen Monomerbestandteil, Teil x in der Strukturformel 12, können alle Monomerbestandteile des Acrylats-C nachgewiesen werden. Der Nachweis dieses Polymers kann aus einem Produkt oder einem Haarextrakt allein durch den Nachweis des tert-Octylacrylamid geführt werden und ist einem Nachweis mittels NMR-Analyse deutlich überlegen. Dieser Monomerbestandteil von Acrylat-C ist bei keinem weiteren handelsüblich eingesetzten Polymer für den Haarbereich enthalten.

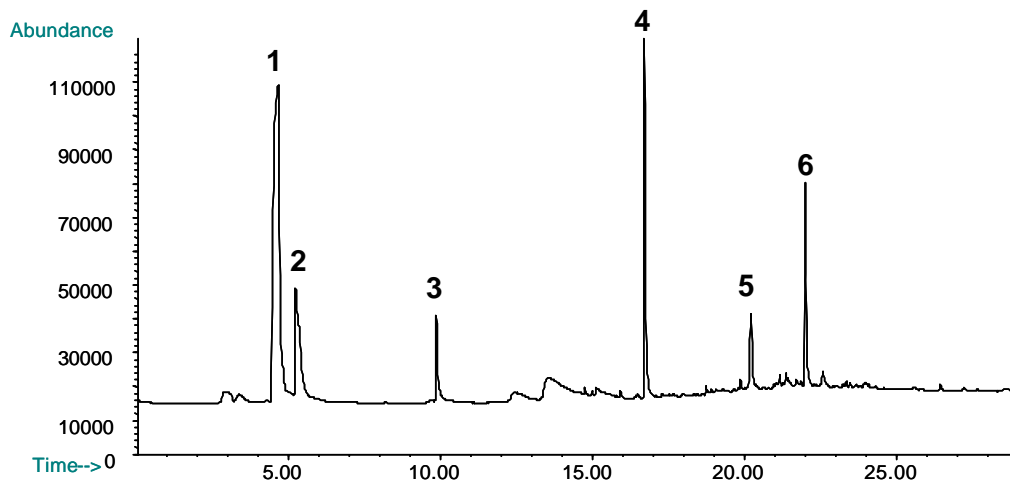


Abbildung 36: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von Acrylat-C 1) Trimethylpenten, 2) Methymethacrylat, 3) Trimethylpentylamin, 4) Ethylden-t-butylamin, 5) Octylacrylamid, 6) Diethylphthalat

Charakterisierung von PVP/VA

Das nichtionische Copolymer PVP/VA besteht aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat (Formel 13). Die Analyse mittels NMR zeigt, dass PVP/VA aus 60% N-Vinylpyrrolidon und 40% Vinylacetat besteht. Die charakteristischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne befinden sich für das N-Vinylpyrrolidon bei 18, 31, 41 und 175 ppm, für das Vinylacetat bei 21 und 171 ppm. PVP/VA wird in Conditionerprodukten oder Haarfestigern eingesetzt.

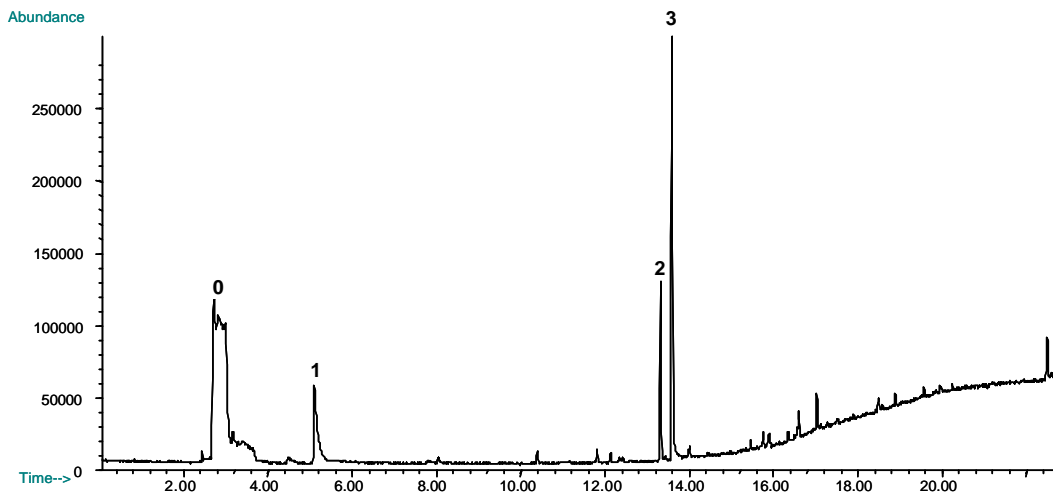


Abbildung 37: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701-Säule von PVP/VA, 0) Kohlenstoffdioxid, 1) Essigsäure, 2) N-Vinylpyrrolidon, 3) 2-Pyrrolidon

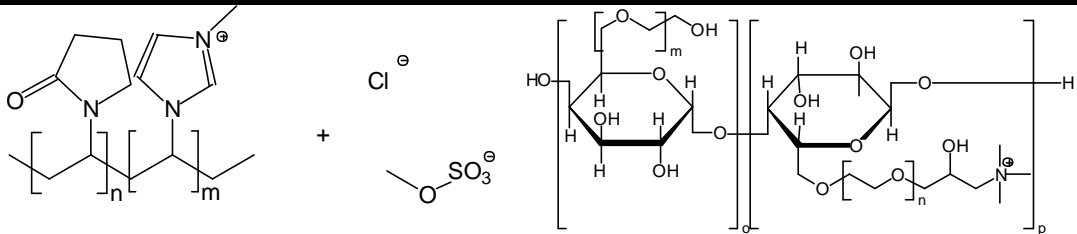
Die Vinylacetatkomponente kann als Essigsäure nachgewiesen werden, aus dem N-Vinylpyrrolidon entsteht unter Pyrolysebedingungen N-Vinylpyrrolidon und 2-Pyrrolidon (siehe Abbildung 37). Beide Monomerbestandteile zerfallen nach dem

Prinzip der Abstreifreaktion, das Polyvinylpyrrolidon fragmentiert zusätzlich. Die in der Literatur beschriebenen aromatischen Kohlenwasserstoffe als Sekundärfragmente, entstanden aus den Kohlenstoffgrundgerüst des Polymers, [62] konnten nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde Kohlenstoffdioxid nachgewiesen. Dieses Produkt zerfällt unter Pyrolysebedingungen unter Abspaltung der Seitenketten und ist mittels Py-GC/MS eindeutig nachweisbar.

4.2.4 Charakterisierung von kationischen Polymeren

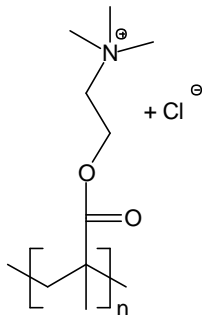
Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurden im Anschluss kationische Polymere untersucht. Viele der kationischen Polymere heißen laut INCI-Nomenklatur „Polyquaternium-X“. Die chemische Zusammensetzung verbirgt sich hinter der Nummer X. Die kationischen Polymere schützen die Haare (siehe Kapitel 2.3.2.3). Auch hier wurden verschiedene, für die kosmetische Industrie wichtige Polymere, mit möglichst unterschiedlichem chemischen Aufbau untersucht (Formeln siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: untersuchte kationische Polymere

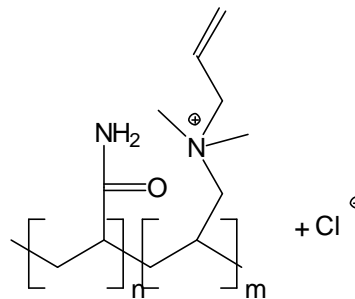


Formel 16: Polyquaternium-16: Gegenion Chlorid, Polyquaternium-44: Gegenion Methylsulfat

Formel 17: Strukturformel von Polyquaternium-10



Formel 18: Polyquaternium-37



Formel 19: Polyquaternium-7

Charakterisierung von *Polyquaternium-16/44*

Polyquaternium-16/44 (Strukturformel siehe Formel 16) ist ein Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (Vinylpyrrolidon) und quaternärem N-Vinylimidazol (Vinylimidazol) in verschiedenen Verhältnissen (Tabelle 11). *Polyquaternium-44* enthält ein anderes Anion als *Polyquaternium-16*. Mittels NMR konnten die Mengenverhältnisse von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazoliumchlorid abgeschätzt werden (siehe Tabelle 11). Die charakteristischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne befinden sich für das N-Vinylpyrrolidon bei 18, 31, 41 und 175 ppm, für das N-Vinylimidazol bei 57, 120, 125 und 137 ppm. Bei den 120,0125 und 137 handelt es sich um die Signale der aromatischen Kohlenwasserstoffe, bei 57 um das Signal des Kohlenwasserstoffes an der Polymerkette. Bei N-Vinylpyrrolidon-/N-Vinylimidazol-Copolymeren (PVP/VI Copolymere) ist es wichtig, die Verhältnisse abschätzen zu können, da verschiedene Mischungen auf dem Markt erhältlich sind (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Mischungsverhältnisse von Pyrrolidon/Vinylimidazol-Copolymeren

Polyquaternium	Herstellerangaben		NMR	
	Pyrrolidon [%]	Imidazol [%]	Pyrrolidon [%]	Imidazol [%]
44	80	20	90	10
16-A	70	30	82	18
16-C	50	50	57	43
16-B	55	45	59	41
16-D	5	95	6	94

Die Polymere werden vor allem in Conditioning- und Schaumfestiger-Produkten eingesetzt, da sie die Kämmbarkeit des nassen Haares erhöhen und die elektrostatische Aufladung des trockenen Haares vermindern. Außerdem schützen die Produkte das Haar mit einem Schutzmantel, so dass das Haar weniger angegriffen werden kann. Eine Charakterisierung gelang bereits Gmahl et al [48]. Sowohl Polyvinylpyrrolidon, als auch Polyvinylimidazol sind in dem Chromatogramm in Abbildung 38 gut nachweisbar. Polyvinylpyrrolidon konnte schon in dem nichtionischen Polymer *PVP/VA* nachgewiesen werden und ist als N-Vinyl- und 2-Pyrrolidon nachweisbar. Polyvinylimidazol zerfällt ebenfalls nach dem Prinzip der Abstreifreaktion mit anschließender Fragmentierung in zwei Peaks, N-Vinylimidazol und N-Methylimidazol. Sowohl Ericsson et al. [50] als auch Schwarzinger et al. [87] und Gmahl et al. [48] konnten unter ähnlichen

Bedingungen mehr Peaks nachweisen, die sich auf das Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol- Copolymer zurückführen lassen. Das kann darin begründet sein, dass größere Mengen pyrolysiert wurden und somit mehr Pyrolyse-Produkte über der Nachweisgrenze lagen und detektiert wurden. Auch können diese größeren Mengen untereinander reagieren und zu Sekundärreaktionen (Reaktionen, bei denen Zersetzungsprodukte erneut reagieren) führen. Diese sind zum einen schlechter reproduzierbar, zum anderen kommt es zu einem deutlichen Anstieg der im Pyrolysechromatogramm beobachteten Substanzen [88]. Zusätzliche Sekundärreaktionen können auch durch Ofenpyrolysatoren gefördert werden (die Autoren haben alle Ofenpyrolysatoren verwendet). Diese Pyrolysemethode hat gegenüber der Curie-Punkt Pyrolyse den entscheidenden Nachteil, dass der Ofen längere Zeit braucht, um die endgültige Temperatur zu erreichen. Dadurch treten bei der Ofenpyrolyse mehr Kondensationsprodukte und stärkere Memory-effekte auf [89].

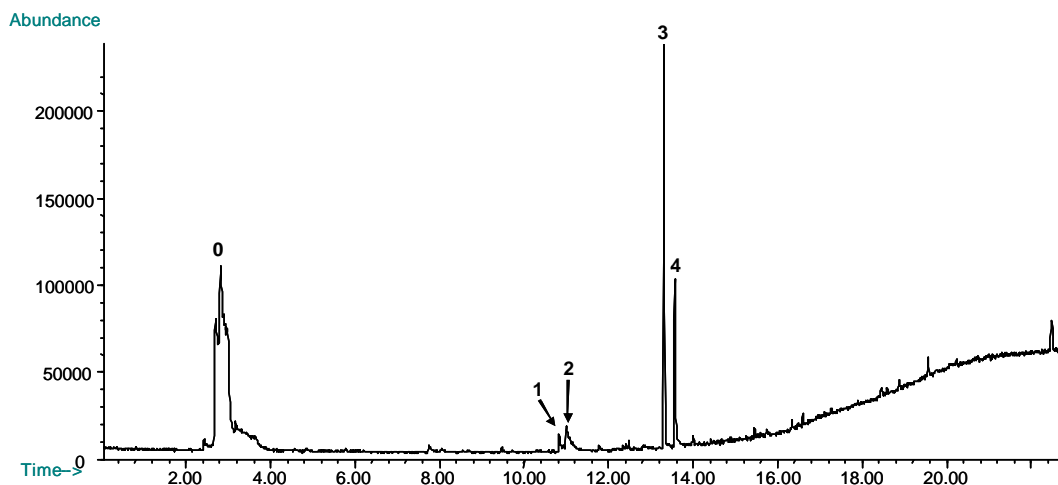


Abbildung 38: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von *Polyquaternium-16-B*. 0) unspezifischer Alkanrest, 1) N-Vinylimidazol, 2) N-Methylimidazol, 3) N-Vinylpyrrolidon, 4) 2-Pyrrolidon

Ferlauto beschrieb 1971 die Charakterisierung von Copolymeren mit verschiedenen prozentualen Anteilen an Monomeren (hier Acrylate) [52]. Gmahl et al. beschrieben 1992, dass verschiedene Mischungsverhältnisse von den Monomereinheiten der Copolymere von *Polyquaternium-16* mittels Py-GC/MS unterschieden werden können. Sie wogen jeweils 200 µg der Copolymere ein, pyrolysierten es und erstellten daraus eine Eichgerade [48]. Es ist also möglich, die verschiedenen Polyquaterniumarten voneinander zu unterscheiden. In dieser Arbeit wurden ebenfalls die vorhandenen verschiedenen Copolymere von

Polyquaternium-16 und *-44* charakterisiert. Die experimentellen Bedingungen befinden sich in Kapitel 7.3.3.

Tabelle 12: Fünffachbestimmung des Pyrrolidon/Imidazolverhältnisses bei *Polyquaternium-16/44*; VP) N-Vinylpyrrolidon, VI) N-Vinylimidazol; T-Test: n=5, a=0.01

Polyquaternium	Angabe Hersteller		Ergebnis Pyrolyse	
	% VP	% VI	% VP	% VI
44	80	20	81 ± 0.6	29 ± 0.6
16-A	70	30	62 ± 1.0	38 ± 1.0
16-C	50	50	48 ± 1.7	52 ± 1.7
16-B	55	45	53 ± 1.1	47 ± 1.1
16-D	5	95	8 ± 2.4	92 ± 2.4

In Tabelle 12 sind die Angaben des Herstellers im Vergleich zu den bei der Pyrolyse gefundenen Prozentgehalten aufgetragen. Obwohl die absoluten Zahlen voneinander abweichen, unterscheiden sich alle auf dem Markt befindlichen Produkte mittels Py-GC/MS signifikant voneinander.

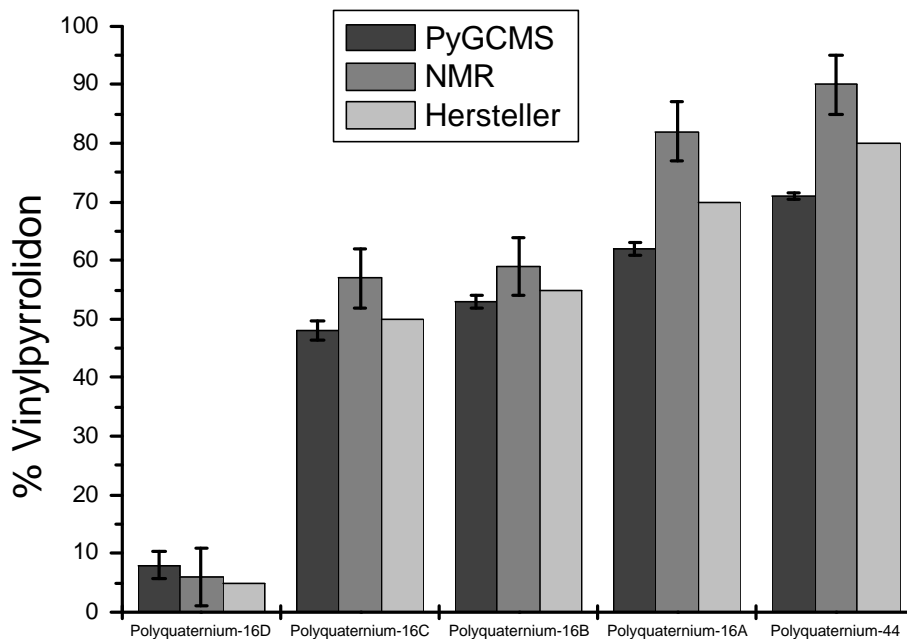


Abbildung 39: Bestimmung des prozentualen Anteils von N-Vinylpyrrolidon der einzelnen Polyquaternium Muster

In Abbildung 39 sind die Ergebnisse der Py-GC/MS, der NMR-Untersuchungen und die Angaben des Herstellers mit den errechneten Vertrauensbereichen abgebildet. Generell sind die Ergebnisse des errechneten Polyvinylpyrrolidonanteils mittels NMR höher, stimmen aber ansonsten mit den mittels Pyrolyse-GC/MS ermittelten Ergebnissen überein. Da jedoch die NMR-

Analysen die einzigen sind, bei der die Verhältnisse quantitativ im Copolymer bestimmt wurden, sind diese Ergebnisse die genauesten.

Die Responsefaktoren bei der Massenspektrometrie der Pyrolyseprodukte des Polyvinylpyrrolidons und des Polyvinylimidazols sind nicht bekannt. Die Wahrscheinlichkeit ist sehr hoch, dass diese nicht gleich sind. Daher können die verschiedenen Mischungsverhältnisse der verschiedenen *Polyquaternium-44/16* Mischungen zwar mit einer hohen Präzision voneinander unterschieden werden, die errechneten Verhältnisse der Flächen der beiden Monomerbestandteile zueinander müssen jedoch absolut nicht mit den Copolymerverhältnissen übereinstimmen. Die Pyrolyseprodukte des Polyvinylimidazols wurden überproportional stark ionisiert. Mittels Pyrolyse-GC/MS konnten sogar bessere Vertrauensbereiche als bei NMR-Analysen erreicht werden. Die Responsefaktoren für die einzelnen Monomere könnten mittels GC/MS bestimmt werden. Nicht abgebildet könnte die Diskriminierung der einzelnen Copolymereinheiten durch die Pyrolyse. Da hier jedoch nur wichtig war, die einzelnen, auf dem Markt befindlichen *Polyquaternium 16/44* Arten voneinander zu unterscheiden, wurde darauf verzichtet.

Die Angaben des Herstellers liegen generell zwischen diesen beiden Ergebnissen. Es ist also möglich, PVP/VI-Copolymere zu charakterisieren und ihre prozentuale Zusammensetzung zu vergleichen.

Charakterisierung von *Polyquaternium-37*

Bei *Polyquaternium-37* handelt es sich um Polyethylmethacrylsäure, welche durch eingeführte Trimethylammoniumgruppen (quartäre Amoniumgruppe) einen kationischen Charakter aufweist. Das Polymer kann als Verdicker, Suspensionsmittel und Konditionierungsmittel eingesetzt werden.

Das Chromatogramm von *Polyquaternium-37* wird dominiert von Substanzen, die aus der Trimethylammoniumchlorid-Komponente entstanden sind (siehe Abbildung 40). Diese Reaktion ist eine Retropolymerisation mit anschließender Fragmentierung und Sekundärreaktion, unterstützt durch das quartäre Amin.

Trimethylamin (Peak 2), (2-Chlorethyl)-dimethylamin (Peak 3), 2-(Ethylamino)-ethanol (Peak 4) und Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester (Peak 7) der Abbildung 40 können direkt aus dem Polymer entstehen (siehe Formel 20).

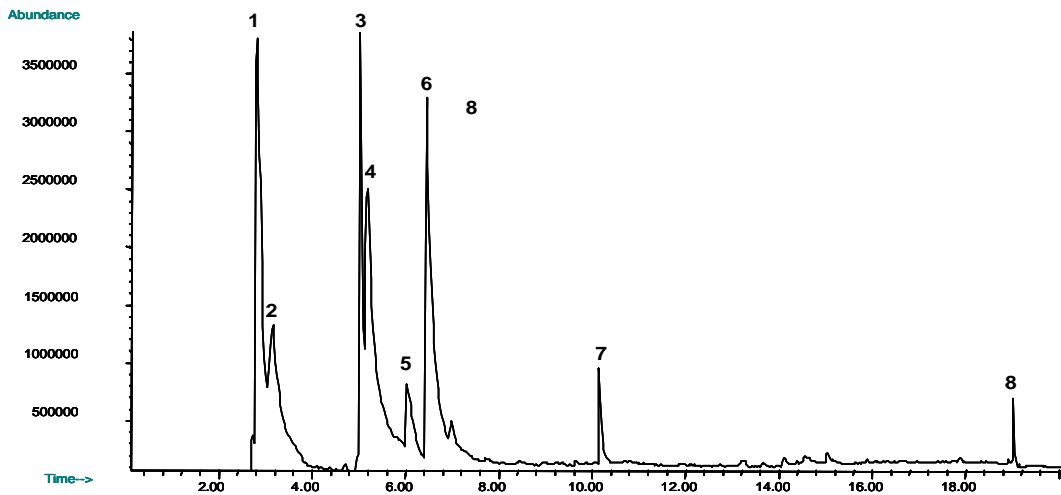
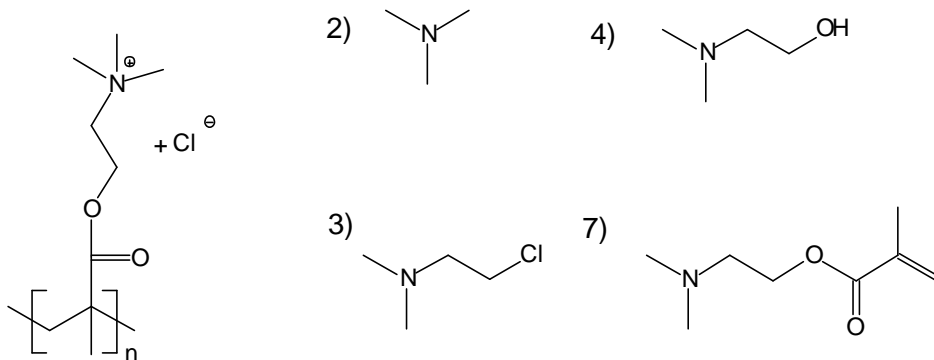


Abbildung 40: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von *Polyquaternium-37*. 1) Chlormethan, 2) Trimethylamin, 3) (2-Chlorethyl)-dimethylamin, 4) 2-(Ethylamino)-ethanol, 5) Tetramethylethylendiamin, 6) N,N-Dimethylpiperazin, 7) Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, 8) Octadecensäuremethylester



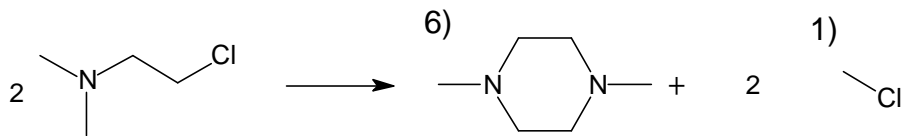
Formel 20: Pyrolyseprodukte, die aus *Polyquaternium-37* entstehen

Die identifizierten Substanzen Tetramethylethylendiamin (Peak 5) und Chlormethan (Peak 1) können bei einer Reaktion von Trimethylamin und (2-Chlorethyl)-dimethylamin (siehe Formel 21) durch eine Quaternisierung mit anschließender Eliminierung des Alkylchlorides entstehen.



Formel 21: Entstehung von Tetramethylethylendiamin und Chlormethan aus *Polyquaternium-37*

N,N-Dimethylpiperazin (Peak 6) und Chlormethan können sich bei der Reaktion zweier (2-Chlorethyl)-dimethylamin Moleküle miteinander bilden (Formel 22). Auch hier wird das Alkylchlorid nach einer Quaternisierung eliminiert. Anschließend findet noch eine Cyclisierung zum Dimethylpiperazin statt.



Formel 22: Entstehung von Dimethylpiperazin und Chlormethan aus *Polyquaternium-37*

Bei einer Pyrolyse mittels TMAH von *Polyquaternium-37* sind neben dem Peak des Methylmethacrylats, das aus der Methacrylsäure-Komponente entstanden ist, noch Methylester der Ölsäure und Palmitinsäure nachweisbar. Diese beiden Säuren dürften als Zusatzstoffe zu dem Polymer zugesetzt worden sein. Quantifizieren könnte man dieses Polymer über das Chlormethan oder das Trimethylamin bei der Verwendung einer polareren Säule, wie z. B. einer DB-225 Säule, um die beiden Peaks voneinander zu trennen [56].

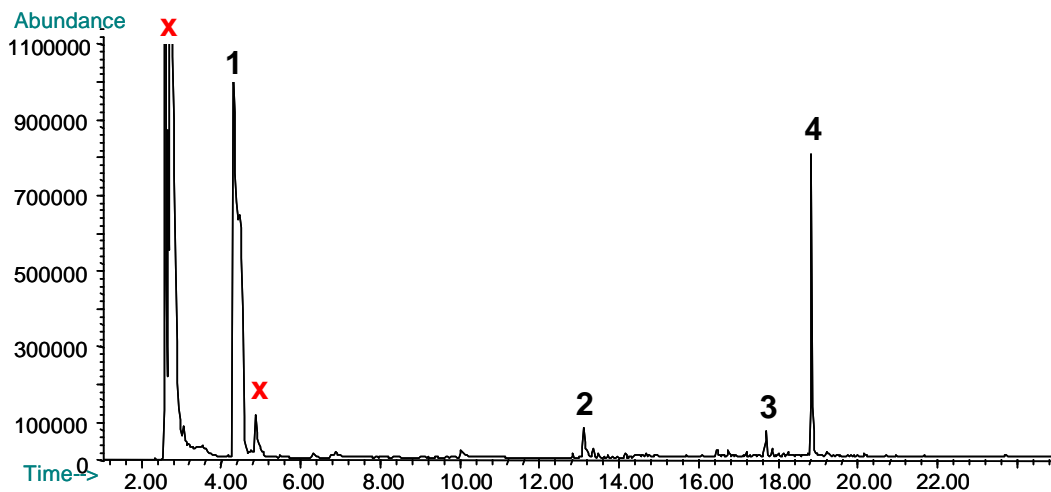


Abbildung 41: Py-GC/MS-Chromatogramm von *Polyquaternium-37* auf DB-1701 Säule durch Pyrolyse mit TMAH, x) TMAH-Peak, 1) Methylmethacrylat, 2) n. i. (Doppelpeak), 3) Hexadecansäuremethylester, 4) Octadecensäuremethylester

Charakterisierung von *Polyquaternium-7*

Das Copolymer *Polyquaternium-7* besteht aus den beiden Komponenten PDDA (Polydimethyldiallyl Ammonium Chlorid) und Polyacrylamid (Strukturformel siehe Formel 19).

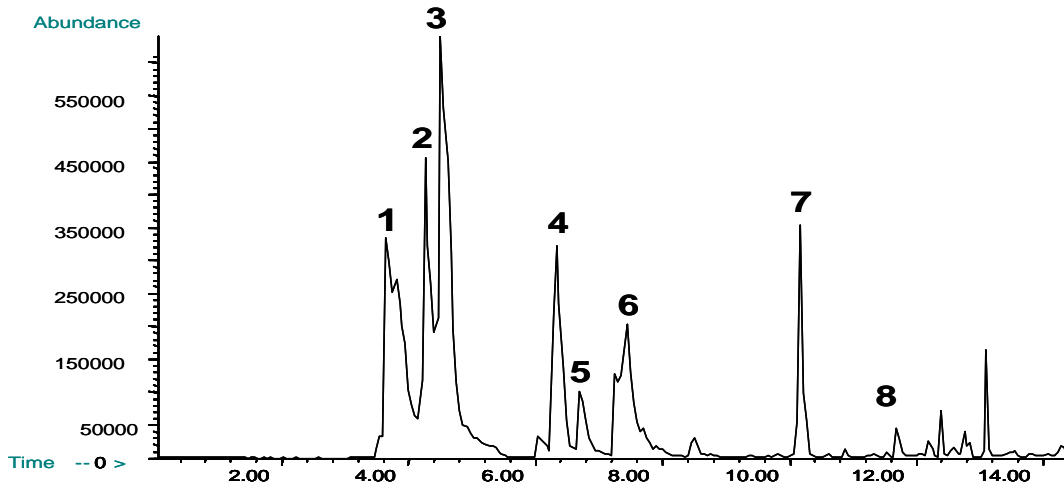
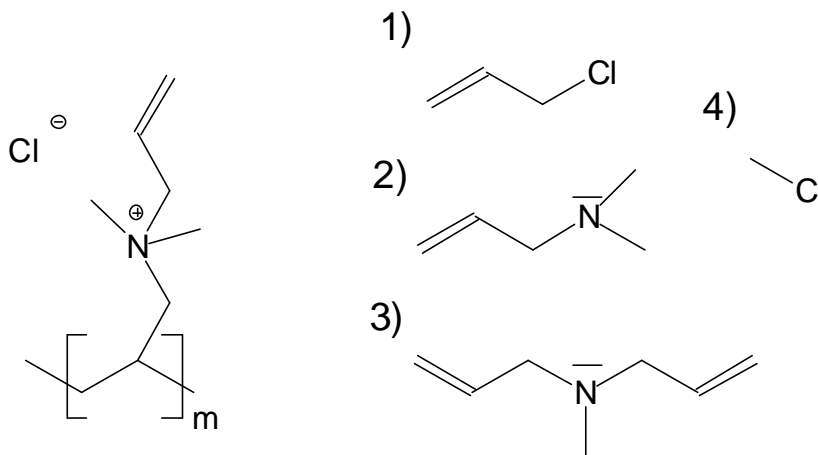


Abbildung 42: Py-GC/MS-Chromatogramm mit DB-1701 Säule von *Polyquaternium-7*. 1) Chlormethan, 2) 1-Chlorpropen, 3) Allyl-dimethylamin, 4) Diallylmethylamin 5, 6) nicht identifiziert (siehe Spektren in Abbildung 43 und 44), 7) 1,3,4-Trimethyl-pyrrol, 8) Acrylamid

Das Chromatogramm in Abbildung 42 von *Polyquaternium-7* wird von Substanzen dominiert, die aus der PDDA-Komponente entstanden sind. Der Zerfallsmechanismus ähnelt sehr stark dem des *Polyquaternium-37*, das ebenfalls eine Trimethylammoniumchlorid-Komponente besitzt. Die Peaks 1 (Chlormethan), 2 (1-Chlorpropen), 3 (n-Allyl-dimethylamin) und 4) N-Diallylmethylamin können direkt aus PDDA entstehen.

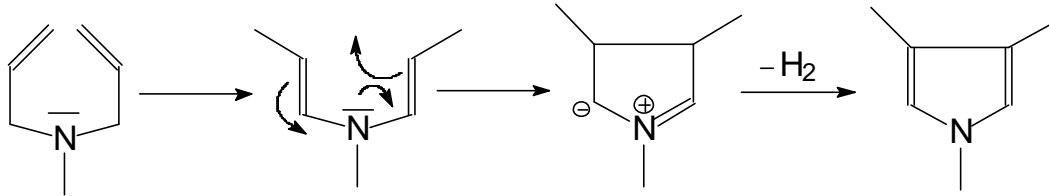


Formel 23: Pyrolyseprodukte des PDDA: 1) Chlormethan, 2) 1-Chlorpropen, 3) Allyl-dimethylamin, 4) Diallylmethylamin

Chlormethan, 1-Chlorpropen, Diallylmethylamin und Methylallylamin sind Fragmentierungsprodukte des PDDAs. Acrylamid (Peak 8) ist die Monomereinheit der Acrylamidkomponente.

1,3,4-Trimethylpyrrol (Molmasse 109 m/z) könnte durch Isomerisierung, Ringschluß und anschließender Aromatisierung aus Diallylmethylamin entstehen,

das ebenfalls bei Zerfall des Monomers gebildet wird (siehe Formel 23): Zunächst findet eine Isomerisierung und somit eine Umlagerung der Doppelbindung statt, danach eine pericyclische Reaktion zum N-Ylid mit anschließender Deprotonierung.



Formel 24: Möglicher Entstehungsweg von 1,3,4-Trimethylpyrrol

Die nicht identifizierten Peaks 5 und 6 (siehe Abbildung 43 und 44) können ebenfalls Stickstoffverbindungen zugeordnet werden, ohne dass eine genaue Strukturaufklärung möglich ist: Das Massenspektrum in Abbildung 43 zeigt als wahrscheinliche Molmasse 113 m/z, das Spektrum in Abbildung zeigt die wahrscheinliche Molmasse 111 m/z. Zusätzlich sind die Fragmente 42 m/z und 57 m/z enthalten. Aufgrund der ungeraden Massenzahlen und wegen der beiden Fragmente 42 m/z und 57 m/z sind Stickstoffverbindungen wahrscheinlich, auch wenn diese nicht unmittelbar vom PDDA abgeleitet werden können. Fragment 57 m/z in den Massenspektren von Peak 5 und 6 kann wahrscheinlich C_3H_7N und Fragment 42 m/z C_2H_4N zugeordnet werden. Es ist wahrscheinlich, dass diese Strukturen durch das Fragmentieren von PDDA entstanden sind, da dies die einzige nachgewiesene Stickstoffverbindung in der Lösung ist. Die Substituenten könnten mit 1,3,4 Trimethylpyrrol strukturverwandt sein: Die Molmassen sprechen für das das Tetrahydro- bzw. Dihydroprodukt.

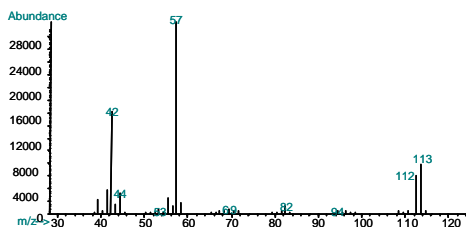


Abbildung 43: Massenspektrum von Peak 5 in Abbildung 42

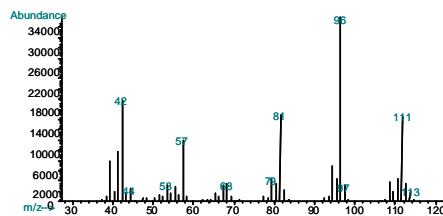


Abbildung 44: Massenspektrum von Peak 6 in Abbildung 42

Charakterisierung von *Polyquaternium-10*

Polyquaternium-10 ist ein wasserlösliches Polymer und wird als Konditionierungsmittel in Kosmetika eingesetzt. Bei *Polyquaternium-10* handelt es sich um O-[2-Hydroxy-3-(trimethylammonio)propyl] Hydroxyethylcellulose Chlorid. Die molare Masse beträgt je nach Rohstoff zwischen 60.000 und 600.000 g/mol [90]. Das Chromatogramm befindet sich in Abbildung 45.

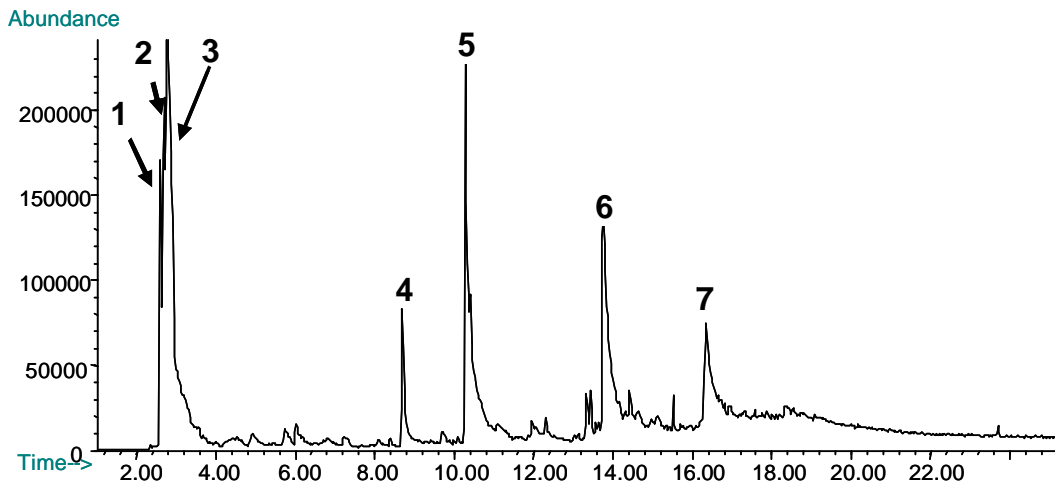
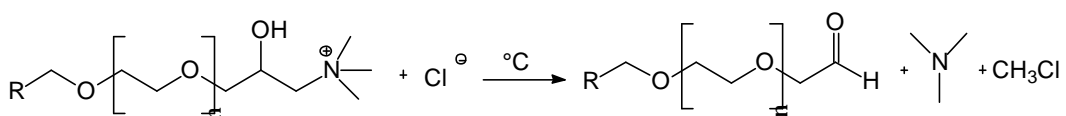
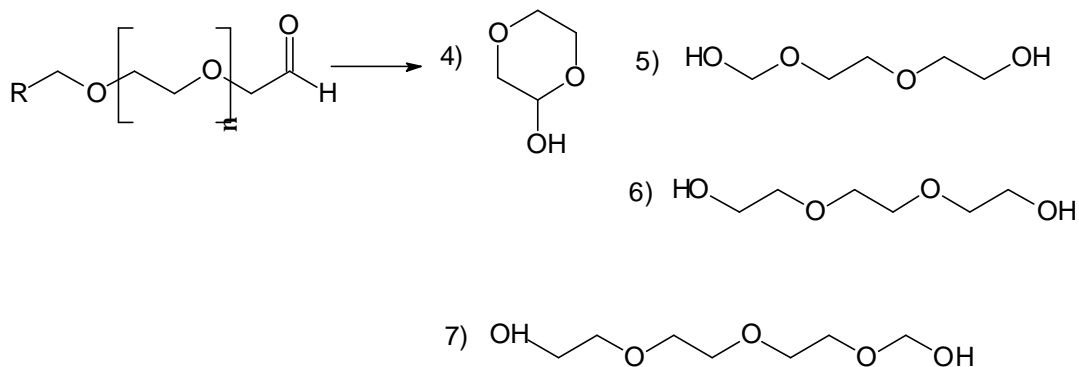


Abbildung 45: Py-GC/MS-Chromatogramm von *Polyquaternium-10* auf DB-1701 Säule: 1) CO₂, 2) Chlormethan, 3) Trimethylamin, 4) 1,4-Dioxan-2-ol, 5) 2,2'-Oxybisethanol 6) Triethylglycol, 7) 2,2'-[Oxybis-(2,1-ethandiyloxy)]bisethanol

Mit dem Durchbruch der Pyrolyseprodukte dieses Polymers coeluieren drei verschiedene Substanzen: Kohlenstoffdioxid, Chlormethan und Trimethylamin. Kohlenstoffdioxid entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Pyrolyse sauerstoffhaltiger Substanzen. Chlormethan entsteht bei einer Sekundärreaktion während der Pyrolyse von Chloridionen und einer Methylgruppe (wahrscheinlich von einer Methylgruppe der Trimethylammoniumgruppe). Das Trimethylamin kann bei der Pyrolyse von quaternären Ammoniumverbindungen entstehen. Die Entstehung ist in Formel 25 dargestellt.



Formel 25: Entstehung von Trimethylamin und Chlormethan aus dem 2-Hydroxy-3-(trimethylammonio)propylrest



Formel 26: Entstehung der Peaks 4-7 aus der Ethoxykomponente

Die restlichen bei der Pyrolyse entstehenden Substanzen im Chromatogramm von *Polyquaternium-10* haben ihren Ursprung in der Ethoxykomponente des Polymers (Formel 26).

Dioxanol entsteht beim Ringschluss zweier Ethoxyeinheiten, Oxybisethanol ist aus drei, Triethylenglycol ebenfalls aus drei und Oxybisethandiyloxybisethanol aus vier Ethoxyeinheiten aufgebaut. In die Strukturen von Oxybisethanol und Oxybisethandiyloxybisethanol ist Formaldehyd als Hemiacetal eingebunden. Diese Zerfallsmechanismen stellen statistische Kettenbrüche, und beim Dioxanol mit anschließender Cyclisierung, dar. Die Cellulosegruppen des Polymers können unter den gewählten Bedingungen nicht nachgewiesen werden.

4.2.5 Zusammenfassung der Charakterisierung der Polymere

Nachdem die Polymere charakterisiert wurden, soll dieses Kapitel einen Überblick darüber verschaffen, wie die Polymere unter Pyrolysebedingungen reagieren, welche Produkte charakterisiert werden konnten und wo die Grenzen der Py-GC/MS liegen.

Mit Hilfe der durchgeführten Analysen konnte gezeigt werden, dass Acrylate im Allgemeinen mittels Py-GC/MS gut nachgewiesen werden können. Sie zerfallen entweder nach dem Prinzip des statistischen Kettenbruchs, der Retropolymerisation oder der Abstreifreaktion. Da beim Zerfall von Polyacrylsäure und Polyacrylsäureestern immer auch Methacrylsäureester entstehen, ist ein Beweis für die Anwesenheit der jeweiligen Methacrylsäureester neben den dazugehörigen Acrylsäureestern nicht möglich. Sind jedoch in einem Acrylat nur die Methacrylsäureester enthalten, sind diese eindeutig zu

identifizieren. Auch der Nachweis des Monomerbestandteils Acrylsäure ist meist nur bei Abwesenheit des entsprechenden Methacrylats möglich.

Aus diesem Grund können nebeneinander existierende Acrylate nicht immer einwandfrei unterschieden werden. Außerdem lassen sich die Zerfallsprinzipien der verschiedenen Acrylate nicht vorhersagen: So zerfällt Polymethacrylat nach dem Prinzip des statistischen Kettenbruches aber Poly-tert-butylacrylat nach dem Prinzip der Retropolymerisation. Der Zerfallsprozess des Polybutylacrylats wiederum ist eine Mischung aus statistischem Kettenbruch und Abstreifreaktion. Bei Butylaminoethylmethacrylat entspricht der Zerfallsmechanismus einer Abstreifreaktion.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Pyrolyse sind die in einem Copolymer enthaltene Modifizierungen: Sowohl bei Acrylat-B, dessen Identifizierung durch die Gegenwart von Silikon erschwert wurde, als auch beim modifizierten Polystyrol, zeigt sich, dass sich die Zerfallsprozesse durch Zusätze innerhalb der Copolymere ändern können und die Analysen erschwert werden. Diese veränderten Bedingungen bei der Pyrolyse deuten auf Copolymere hin, da sich die Zerfallsbedingungen bei Mischungen aus den jeweiligen Homopolymeren nicht ändern würden.

Bei der Polyurethankomponente ist auch bei Einsatz von TMAH nur der Nachweis des Diisocyanates möglich. Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat und Polyvinylimidazol haben Abstreifreaktionen als Zerfallsmechanismus.

Bei PVP/VI-Copolymeren ist es möglich, die Zusammensetzung zu unterscheiden. Ist quaternärer Stickstoff enthalten, gibt es eine Vielzahl von Fragmentierungen und Sekundärreaktionen. Auch cellulosebasierte kationische Polymere, können vor allem anhand der kationischen Gruppen sehr gut nachgewiesen werden, wenn nur eine Modifizierung in Frage kommt.

Insgesamt ist es also möglich, eine Vielzahl von Polymeren zu charakterisieren. Jedoch ist immer im Einzelfall zu überprüfen, wie die Zerfallsprozesse abgelaufen sind, um keine falschen Schlüsse aus den entstandenen Chromatogrammen zu ziehen. Dabei kann eine NMR-Analyse helfen. NMR-Analysen stellen eine gute Vergleichsmethode dar, führten in diesem Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen jedoch nicht in allen Fällen zu eindeutigen Ergebnissen bei den Polymeranalysen. Insgesamt aber ist die Py-GC/MS eine sehr leistungsfähige Methode, um Polymere zu charakterisieren.

4.3 Bestimmung von Polymeren in kosmetischen Produkten und von der Haaroberfläche

Nachdem die Polymere charakterisiert wurden, war das nächste Ziel dieser Arbeit, Polymere aus dem Haarkosmetikbereich in Haarkosmetika und auf dem Haar nachzuweisen. In diesem Kapitel sollte überprüft werden, ob sich Polymere in Haarkosmetika identifizieren lassen. Zusätzlich sollte untersucht werden, ob dieser Nachweis auch direkt vom Haar möglich ist. Die bis zu diesem Zeitpunkt der Arbeit gängigen Marktrezepturen, die bereits qualifizierte Polymere in der Formulierung enthalten haben, wurden hier analysiert (Einwaage 100 mg/ml), um das darin enthaltende Polymer nachzuweisen (Polyurethan-A wurde einem Handelsprodukt, das ursprünglich das Acrylat-C enthielt, bei der Herstellung statt des Acrylat-Cs Polyurethan-A zugegeben. Dadurch konnte von jeder Polymerklasse mindestens ein Polymer untersucht werden. Dabei wurden sechs Produkte getestet, die Bedingungen befinden sich in Kapitel 7.3.4.:

Tabelle 13: Getestete Produkte

	Produkt	Polymer
1	Hair Styling Spray A	Acrylat-C
2	Hair Styling Spray B	Polyurethan-A
3	Spülung	<i>Polyquaternium-16</i>
4	Schaumfestiger	PVP/VA
5	Styling Gel	PVP/VA
6	Shampoo	<i>Polyquaternium-44</i>

Zunächst wurde die Lösung des gesamten Produktes im Scan-Modus gemessen. Außerdem wurde ein Extract-Ionen-Chromatogramm (single ion monitoring, SIM) des Produktes erstellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 bis Abbildung 74 auf den Seiten 134-139 dargestellt. Dabei zeigte sich, dass der Nachweis in tensidfreien Produkten problemlos möglich ist. Alle Chromatogramme der Styling-Produkte beinhalteten kaum Matrixpeaks. Der Nachweis von Polymeren in tensidhaltigen Produkten war dagegen nur schwer möglich.

Im Chromatogramm des Shampoos im Scan-Modus (Abbildung 46) ist das Pyrrolidon nicht nachweisbar, die Shampoo-Matrix überdeckt die Peaks.

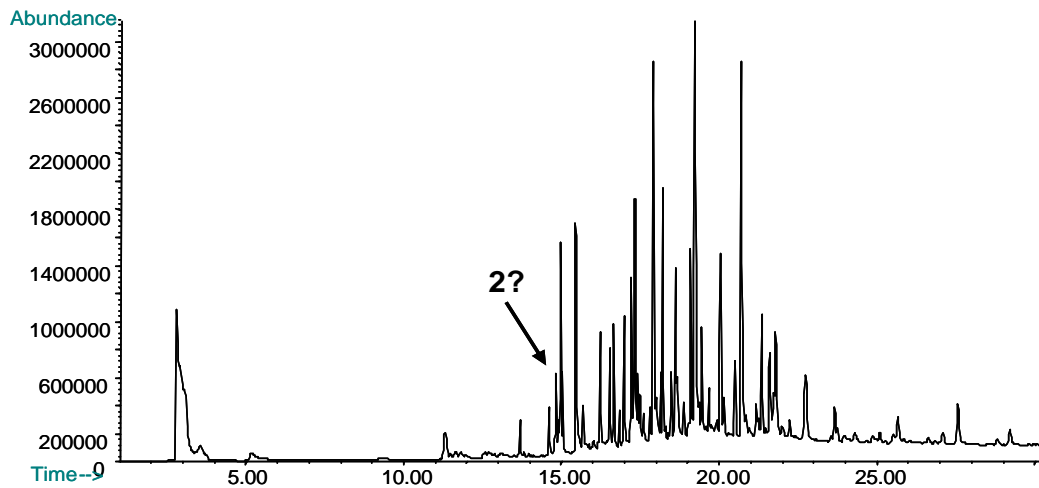


Abbildung 46: Py-GC/MS-Chromatogramm von Shampoo mit 0.5 % *Polyquaternium-44*, gemessen im Scan-Modus 2) 2-Pyrrolidon

Erst im SIM-Modus (Abbildung 47) auf den Massensputen 56 und 85 sind zwei Peaks zu erkennen, die dem Pyrrolidon zugeordnet werden können.

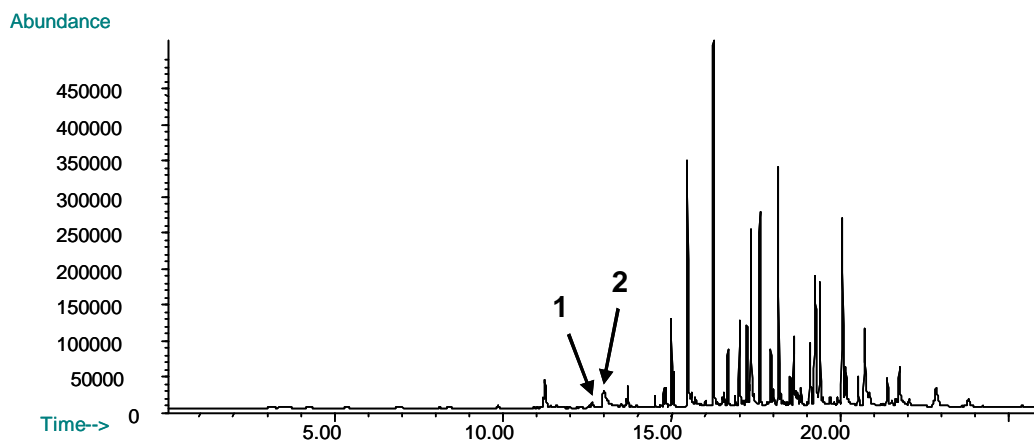


Abbildung 47: Py-GC/MS-Chromatogramm von Shampoo mit 0.5% *Polyquaternium-44*, gemessen im SIM-Modus 1) N-Vinylpyrrolidon, 2) 2-Pyrrolidon

Jedoch sind die Peaks des Shampoos im SIM-Modus noch um ein Vielfaches intensiver als die des Polymers. Ein Nachweis aus einem Shampoo oder von einem Haarextrakt ist unter diesen Umständen nicht möglich. Die Matrix muss vor einer Analyse abgetrennt und eine Methode für die Abtrennung entwickelt werden.

Im Anschluss sollte ein Stylingprodukt (hier ein Haargel mit PVP/VA) direkt auf dem Haar exemplarisch nachgewiesen werden. Zur Kontrolle wurde das Haar unbehandelt und mit Haargel behandelt analysiert. Das Polymer des Haargels, in diesem Falle PVP/VA (siehe auch Kapitel 4.2.3), sollte daraufhin nachgewiesen werden.

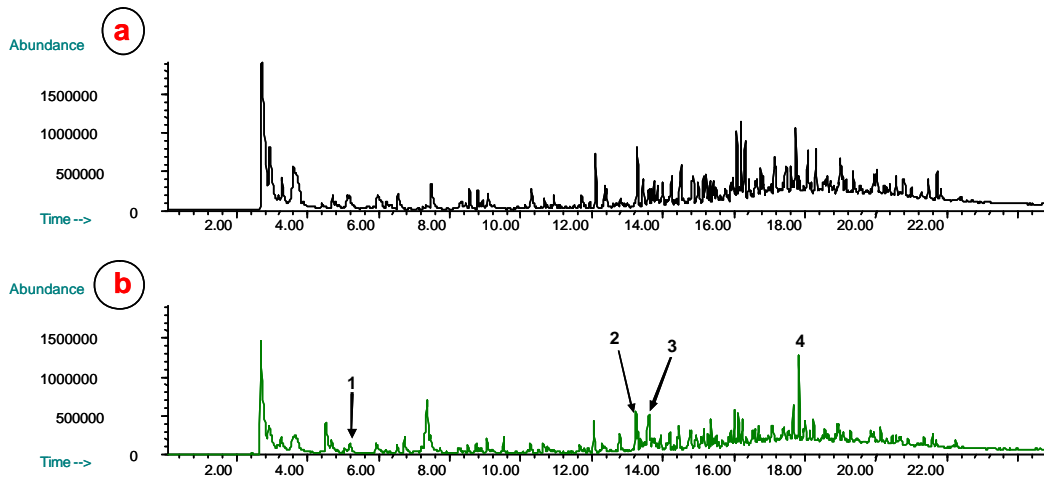


Abbildung 48: a) Py-GC/MS-Chromatogramm im SCAN Modus von unbehandeltem Haar, b) Py-GC/MS-Chromatogramm von mit Haargel behandeltem Haar; 1) Essigsäure, 2) N-Vinylpyrrolidon, 3) 2-Pyrrolidon, 4) Diethylphthalat

In Abbildung 48a ist das Chromatogramm eines unbehandelten Haares zu sehen, und in der Abbildung 48b ist die Analyse der mit Haargel behandelten Haare aufgezeigt. Vergleicht man die Chromatogramme miteinander, so ist in dem Chromatogramm zunächst vor allem der Peak von Diethylphthalat zu erkennen. Diethylphthalat wird PVP/VA als Weichmacher zugesetzt. Die anderen für PVP/VA charakteristischen Peaks, sind auf Anhieb nicht eindeutig zu identifizieren.

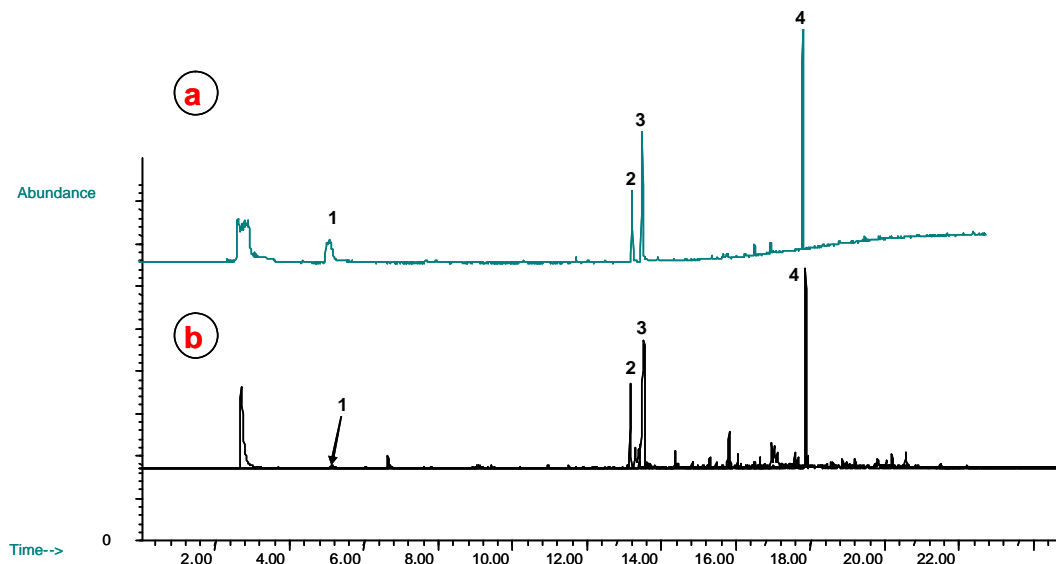


Abbildung 49: a) Py-GC/MS-Chromatogramm von PVP/VA, b) Py-GC/MS-Chromatogramm von mit Haargel behandeltem Haar im single ion modus; 1) Essigsäure, 2) N-Vinylpyrrolidon, 3) 2-Pyrrolidon, 4) Diethylphthalat

Vergleicht man die beiden Chromatogramme im SIM-Modus an den Massenspuren 56, 85 und 43 (Abbildung 49) können neben dem Diethylphthalat, das schon im Scan-Modus sichtbar war, die charakteristischen Peaks für das PVP/VA identifiziert werden. Es ist also möglich, Stylingprodukte direkt auf dem Haar nachzuweisen.

4.4 Methodenentwicklung zur quantitativen Analyse von Polymeren

In einem nächsten Schritt wurden quantitative Methoden zur Bestimmung von Polymeren auf Haaren entwickelt. Dabei wurde *Polyquaternium-44* ausgewählt, um die Gerätebedingungen zu optimieren. *Polyquaternium-44* wurde aus folgenden Gründen gewählt: Die Chromatogramme des Polymers waren gut auswertbar, und das Polymer wird im Rinse-off Bereich eingesetzt (das Produkt wird nach Anwendung wieder ausgespült). Da untersucht werden sollte, wie viel Polymer sich nach einer Haarwäsche unter realen Bedingungen noch auf dem Haar befindet, wurde das handelsüblich im Shampoo eingesetzte *Polyquaternium-44* ausgewählt. Um die Frage der Substantivität des Polymeres auf dem Haar nach einer Haarwäsche klären zu können, musste eine sehr empfindliche Methode entwickelt und die Bedingungen speziell für dieses Polymer optimiert werden.

Matrix, unter anderem die Pyrolyseprodukte der Haare und Tenside des Shampoos, stört bei den Analysen. So zeigte sich bereits in dem Kapitel 4.1.3, dass diverse Analysen von Haaren nicht möglich sind, ohne dabei die Performance des Gerätes negativ zu beeinflussen. Zusätzlich war das Verhältnis von Polymer auf dem Haar zu dem Haar für eine Analyse dieses Polymers ungünstig. Daher ist bei Analysen von Polymeren auf dem Haar eine vorherige Extraktion unabdingbar. Des Weiteren hat sich in Kapitel 4.3 gezeigt, dass Polymere in tensidhaltigen Matrices mittels Py-GC/MS ohne vorherige Aufreinigung nur erschwert nachweisbar sind. Daher sollte eine Methode entwickelt werden, um Tenside und Haare vom Polymer abzutrennen. Die Optimierung der Geräteparameter wird in Kapitel 4.4.1 beschrieben, die Methodenentwicklung zum Nachweis von *Polyquaternium-44* in tensidhaltigen Matrices in Kapitel 4.4.2. Die Methodenentwicklung zum Nachweis von *Polyquaternium-44* vom Haar wird in Kapitel 4.4.3 beschrieben.

4.4.1 Optimierung der Geräteparameter

Bei der Optimierung der Geräteparameter wurden folgende Parameter optimiert:

- Pyrolysedauer
- Splitverhältnis
- Spülzeit der Pyrolysekammer
- Nachspülzeit der Pyrolysekammer
- Pyrolysetemperatur
- Interner Standard

Die experimentellen Bedingungen sind in Kapitel 7.3.6 beschrieben. Zunächst wurde die Pyrolysedauer optimiert. Dabei wurde das *Polyquaternium-44* bei verschiedenen Zeiten (3-30 sec.) pyrolysiert (siehe Abbildung 50). Hier konnte, wenn das Signal-Rauschverhältnis gegen die Pyrolysedauer aufgetragen wurde, ein Optimum bei 20 sec. festgestellt werden. Außerdem wurde das Signal Rauschverhältnis des N-Methylimidazolpeaks abhängig von der Pyrolysedauer aufgetragen. Hier nimmt die Intensität nach einem anfänglichen Anstieg mit steigender Pyrolysedauer wieder ab. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine optimale Pyrolysedauer von 20 sec. ausgewählt.

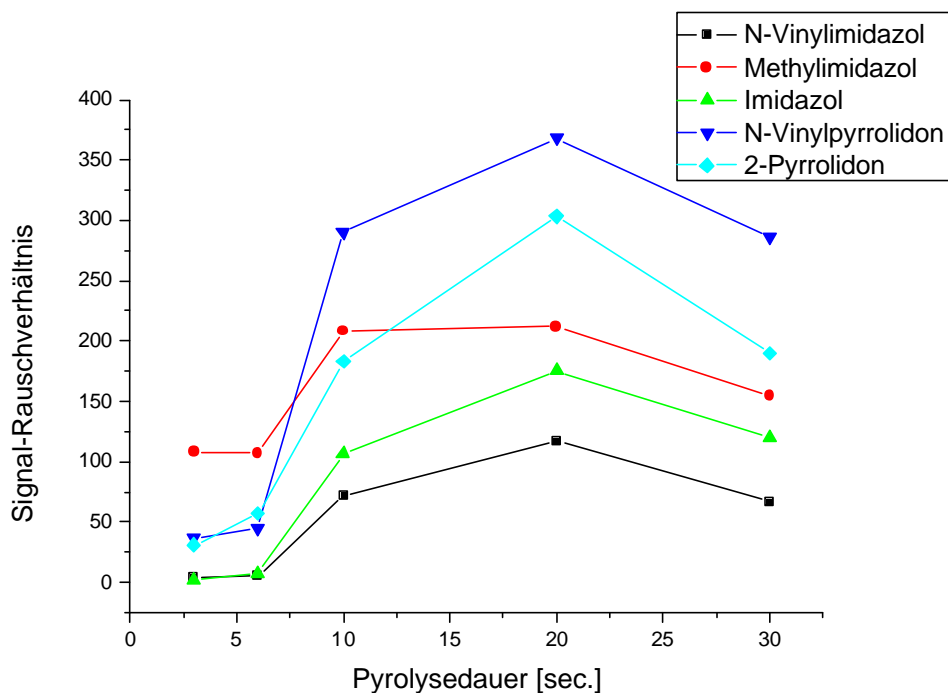


Abbildung 50: Abhängigkeit des Signal-Rauschverhältnisses von der Pyrolysedauer, n=2

Außerdem zeigte sich, dass das Signal-Rauschverhältnis der *Polyquaternium-44* Pyrolyseprodukte zunimmt, je kleiner das Splitverhältnis am Gaschromatographen gewählt ist (also je mehr vom Gas auf die Säule geht). Es wurde aber nicht allein das Signal-Rauschverhältnis der *Polyquaternium-44* Pyrolyseprodukte in Betracht gezogen, sondern auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Da der Split erst ab einem Fluss von 20 ml/min konstant regelbar ist (gerätespezifisch), und dieser immer konstant sein sollte, wurde nicht der für das Signal-Rauschverhältnis wahrscheinlich beste Fluss von 10 ml/min gewählt, sondern ein Fluss von 30 ml/min.

Bei der Spülzeitoptimierung (Durchspülen der Pyrolysekammern, in denen sich die Pyrolyseleiterstäbe befinden, mit Trägergas vor der Pyrolyse) wurden die Spülzeiten zwischen 2-20 sec variiert. Dabei zeigte sich, dass die Spülzeit keinen großen Einfluss auf das Signal-Rauschverhältnis der einzelnen Peaks hat. Da bei einer Spülzeit von 20 sec die besten Signal-Rauschverhältnisse gemessen wurden, wurde eine Spülzeit von 20 sec gewählt. Die Nachspülzeit der Pyrolysekammern wurde auf 200 sec eingestellt, da sich gezeigt hat, dass kurze Nachspülzeiten zu starken Verschleppungen führen können. Die verwendeten Einspritznadeln besitzen über dem Einspritzloch einen Hohlraum, der nur schwer gespült werden kann. Daher muss eine hohe Nachspülzeit gewählt werden.

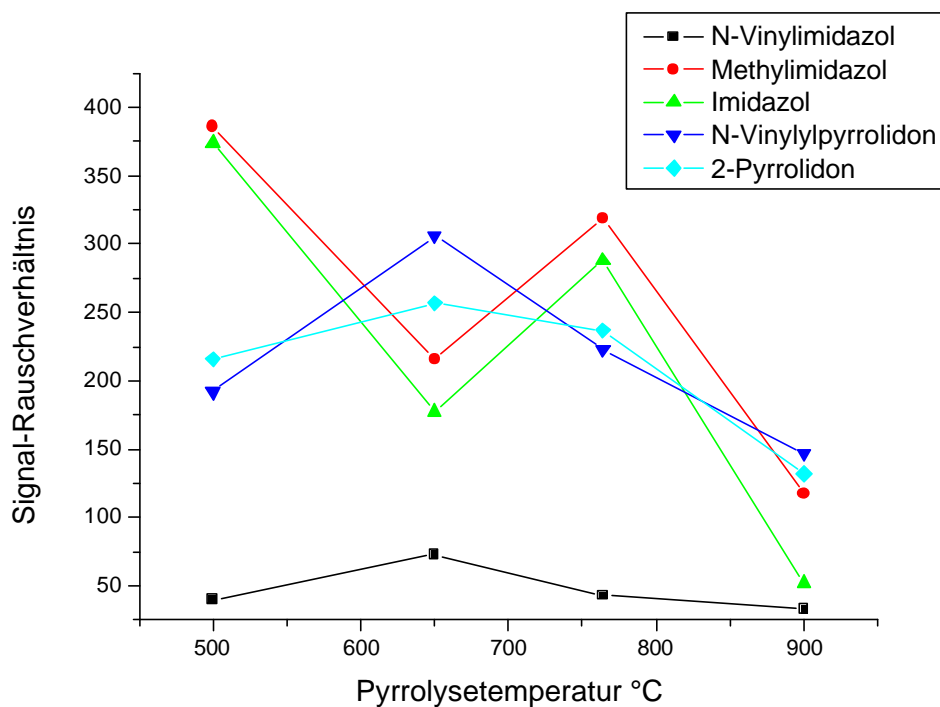


Abbildung 51: Abhängigkeit des Signal-Rauschverhältnisses von der Pyrolysetemperatur, n=2

In Abbildung 51 ist die Abhängigkeit des Signal-Rauschverhältnisses von der Pyrolysetemperatur abgebildet. Die Pyrolysetemperatur sollte dabei nicht zu niedrig sein (unter 400°C werden nur wenig Zerfallsprodukte gebildet). Die Auswertung hat aber auch gezeigt, dass eine zu hohe Temperatur (hier wurde bei einer Temperatur von 900°C gemessen) nicht empfehlenswert ist, da in diesem Falle zu viele verschiedene Bruchstücke entstehen und nur noch wenig signifikante Substanzen entstehen. In dem Bereich zwischen 500°C und 750°C gibt es keine Temperatur, die klar zu bevorzugen wäre. In diesem Bereich ändern sich nicht die Gesamtintensitäten der Substanzflächen, sondern nur die der Intensitäten der Substanzen zueinander. Daher ist es wichtig, immer die gleiche Temperatur zu wählen, um möglichst geringe Schwankungen in den Ergebnissen zu haben und somit eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Die Auswahl eines internen Standards ist bei der Py-GC/MS erschwert gegenüber anderen analytischen Verfahren. Wie auch in der HPLC oder der GC sollte der interne Standard zeitnah zur analysierenden Substanz eluieren, ein intensives Signal geben und chemisch möglichst verwandt mit der zur analysierenden Substanz sein. Bei der Pyrolyse-GC kommt erschwerend hinzu, dass der interne Standard vor der Pyrolyse im beheizten Autosampler (um die 100°C) nicht verdampfen darf, während der Pyrolyse jedoch in möglichst wenig Peaks zerfallen sollte, die dann noch mittels GC/MS aufgetrennt und detektiert werden können. Dabei sollte zudem die Standardabweichung möglichst gering sein. Außerdem darf ein interner Standard nicht mit der Probe reagieren.

Es wurden 14 Substanzen auf ihre Eignung als interner Standard getestet (siehe Tabelle 14). Nur Dibutylphthalat erwies sich als prinzipiell geeignet. Die Kalibrierungen der Bestimmungen waren mit internem Standard nicht reproduzierbarer als ohne internen Standard. Es zeigte, dass die durch die Pyrolyse hervorgerufenen Schwankungen nicht durch einen internen Standard ausgeglichen werden konnten.

Es zeigte sich, dass auch die als Standards eingesetzten Substanzen Pyrolysevorgängen unterliegen, da diese nach anderen Prozessen und Geschwindigkeiten verlaufen als die des *Polyquaternium-44*, können die Schwankungen dessen Zerfall nicht komplett abbilden. Daher wurde auf die Verwendung eines internen Standards verzichtet.

Tabelle 14: Wahl des internen Standards: A= zu viele Peaks; B= Standard verdampft z.T. vor Analyse; C= Standard bleibt auf Säule (evtl. bei anderer Säule möglich); D= Standard reagiert mit Probe; E= Standard eluiert zur gleichen Zeit wie Probe (evtl. bei anderer Säule möglich)

Interner Standard	A	B	C	D	E	geeignet
Anthracen		X				
Pyren			X			
Polystyrol	X					
Anthracen-9-carbonsäure	X					
3-Aminochinolin		X				
Anthracen-9-carbaldehyd	X					
3-Indolacrylsäure				X		
9-Chloranthracen		X				
9-Nitroanthracen		X				
1,8-Dihydroxy-p[10H]-anthracenone (Dithranol)		X				
Polyurethan	X					
Dioctylphthalat			X			
Dimethylphthalat					X	
Dibutylphthalat						XXX

4.4.2 Methodenentwicklungen zum Nachweis von *Polyquaternium-44* in tensidhaltigen Matrices

Mit den in 4.4.1 beschriebenen optimierten Gerätebedingungen wurde nun eine Methode zum Nachweis von *Polyquaternium-44* in tensidhaltigen Shampoos entwickelt, bei dem das Polymer von der tensidhaltigen Matrix abgetrennt werden konnte. Schon in Kapitel 4.3 zeigte sich, dass tensidhaltige Stoffe vor der Analyse abgetrennt werden müssen, da ansonsten die Pyrolyseprodukte der Tenside während der Analyse durch Coelution stören. Außerdem führt eine hohe Matrixbelastung zu Memoryeffekten bei den Analysen und macht eine häufigere Wartung des Gerätes notwendig. Daher wurde eine Extraktionsmethode zur Bestimmung von *Polyquaternium-16* und -44 in tensidhaltigen Matrices entwickelt. Die experimentellen Bedingungen sind in Kapitel 7.3.6 beschrieben.

Für die Versuche wurde das polymerhaltige Shampoo 1:10 verdünnt und analysiert, da bereits in Vorversuchen gezeigt werden konnte, dass die Matrix der Tenside die Analysen stört und abgetrennt werden muss. Um die Matrix vom Polymer abzutrennen, gibt es mehrere Ansätze. Möglich ist hierbei die Verwendung von SPE-Kartuschen, von Mikrokonzentratoren oder von Größenausschluss (GPC)-Kartuschen. Es wurden verschiedene Mengen von

Polyquaternium-44 mit und ohne Shampoo-Matrix auf die Kartuschen gegeben und aufgearbeitet. Die verwendeten Mengen und Extraktionsbedingungen sind in Kapitel 7.3.7 beschrieben.

SPE-Säulen

SXC-Säulen sind speziell für die Aufarbeitung von basischen Komponenten entwickelte Säulen. Sie trennen basische Gruppen von sauren, neutralen oder weniger basischen Komponenten. Die experimentellen Versuche und Bedingungen sind in Kapitel 7.3.3 beschrieben. Die Analysen ergaben, dass nur bei hochkonzentrierten Proben *Polyquaternium-44* nachgewiesen werden konnte. Grob abgeschätzt betrug die Wiederfindungsrate ca. 1%, ein Großteil konnte somit nicht eluiert werden. Gründe hierfür können zum einen sein, dass die Probe entweder noch auf der Säule gebunden oder schon im Waschwasser eluiert ist. Vermutlich bilden sich Micellen des Polymers mit den Tensiden, so dass die Mechanismen der Trennung auf der Kartusche nicht mehr greifen können.

SCX-Säulen sind mit Phenylsulfonsäure modifizierte Siliconsorbentien. Sie basieren auf dem Kation-Austausch-Prinzip. Die Ergebnisse sind in Abbildung 52 aufgeführt. In allen Fällen konnte die Matrix nicht vom Polymer abgetrennt werden. Dabei kann auch in diesem Fall kein Durchbruch stattgefunden haben, da die maximale Kapazität der Säule um den Faktor 3 unterschritten wurde. Auch hier scheinen die Tenside Micellen mit dem Polymer zu bilden, die die Analyse stören.

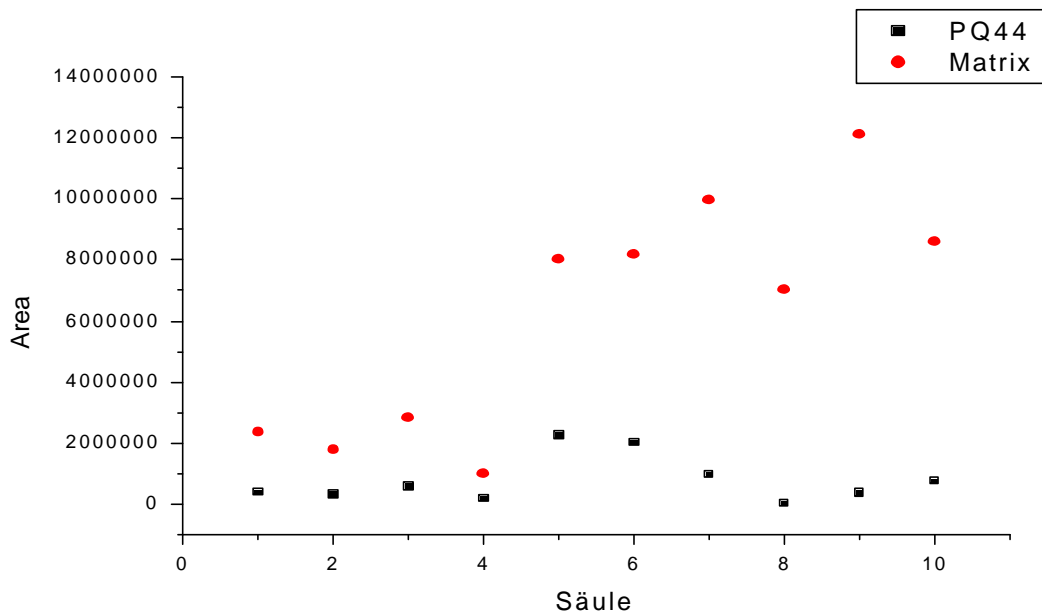


Abbildung 52: Ergebnisse der Untersuchungen mit den SCX-Säulen

Zentrifugieren von Shampoo durch Mikrokonzentratoren

Es wurde eine Aufarbeitung über so genannte Mikrokonzentratoren durchgeführt. Die Mikrokonzentratoren bestehen aus einem Filtratbehälter mit Sammelkappe. Die Lösung wird dabei durch eine YM-Membran aus regenerierter Cellulose mittels Zentrifugation gepresst. Bei diesem Produkt gibt es verschiedene Ausschlussgrenzen. Für *Polyquaternium-44* wurde eine Grenze von 30000 Mol gewählt. Dabei soll das Polymer mit wenig Restlösemittel (25-50 µl Endvolumen) nicht durch den Filter laufen und so einerseits von der niedermolekularen Matrix abgetrennt und andererseits aufkonzentriert werden.

In Abbildung 53 ist das Chromatogramm nach Zentrifugation abgebildet. Dabei gelang keine Abtrennung von der Matrix. Diese Art der Probenaufarbeitung ist somit für die hier vorliegende Fragestellung nicht geeignet.

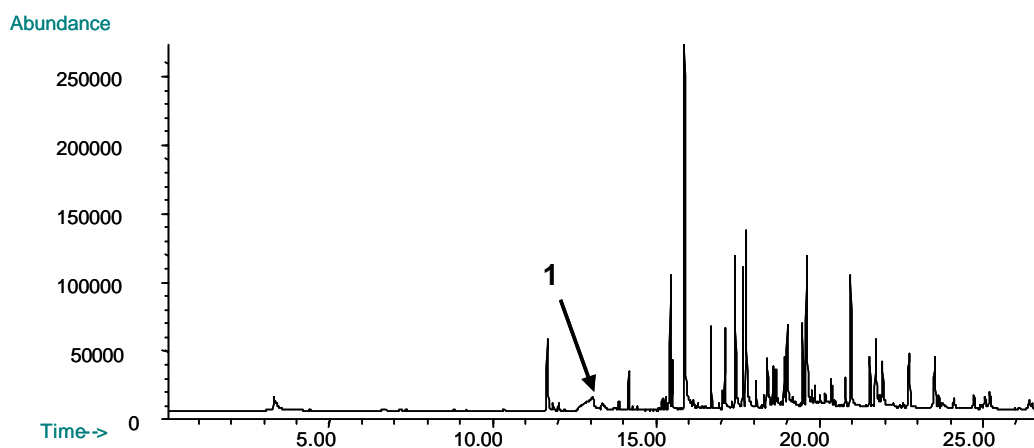


Abbildung 53: Py-GC/MS-Chromatogramm von Matrix+ Shampoo nach Zentrifugation mit Ausschlussgrenze von MW: 30000 im SIM-Modus: 1) 2-Pyrrolidon

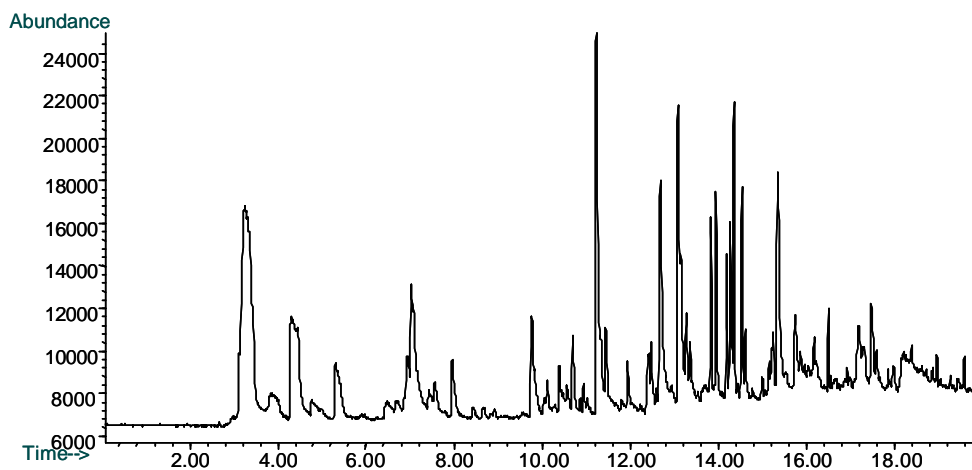
Präparative GPC Säulen

Präparative GPC Säulen wurden für die schnelle und effiziente Aufarbeitung von Proteinen, Nukleinsäuren und komplexen Kohlenhydraten von kleineren Molekülen wie Nukleotiden und Puffersalzen entwickelt. Sie funktionieren nach dem Prinzip der Größenausschluss-Gelchromatographie. Auch ihre Eignung, die Polymere von der Shampoo-Matrix abzutrennen, wurde getestet.

Diese Methode erschien auch deshalb erfolgsversprechend, da bei der GPC die höhermolekularen Polymere zuerst eluieren und so separiert werden können. Präparative GPC wird in der Analytik häufig zum Aufreinigen von Proben verwendet [91, 92]. Zhu und Allaway beschrieben eine Kopplung von GPC und

Py-GC/MS [93]. Da jedoch eine Kopplung gerätetechnisch nicht möglich war, wurde versucht, eine präparative GPC mit Hilfe spezieller Säulen mit möglichst kleinen Mengen durchzuführen, um die Polymere von der Matrix abzutrennen.

GPC-Säule-100 0-2 min



GPC-Säule-100 2-4 min

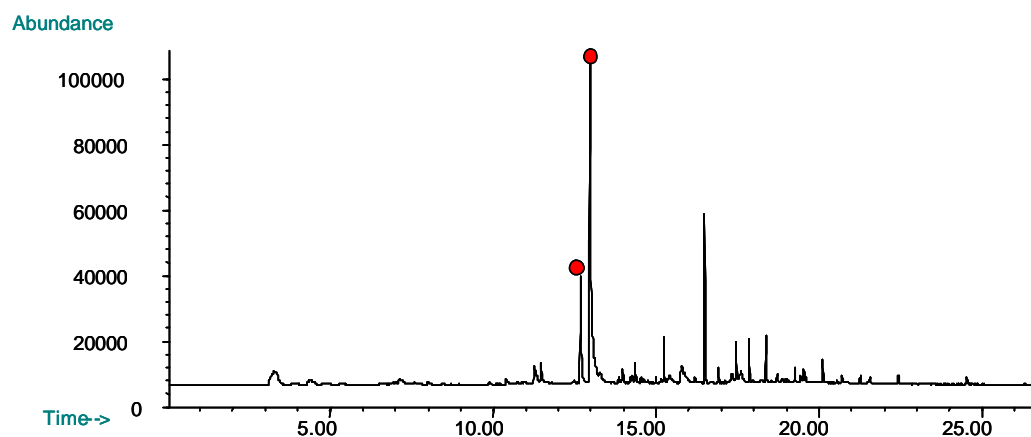
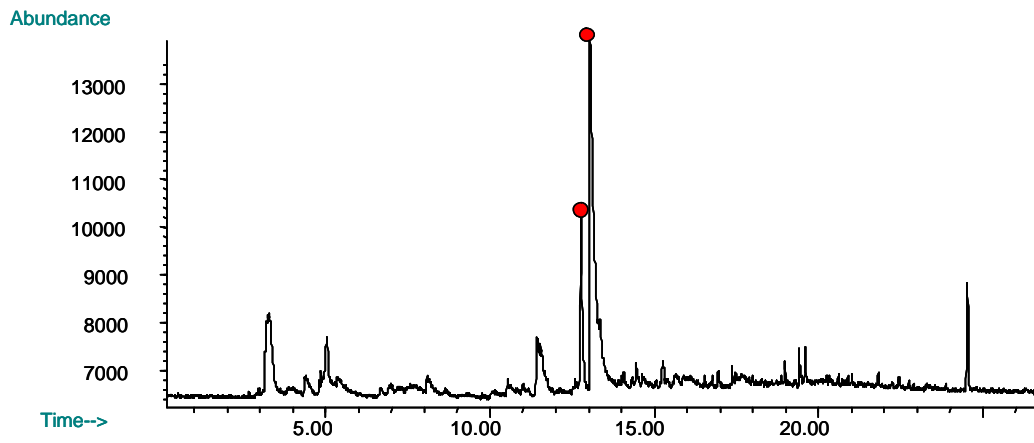
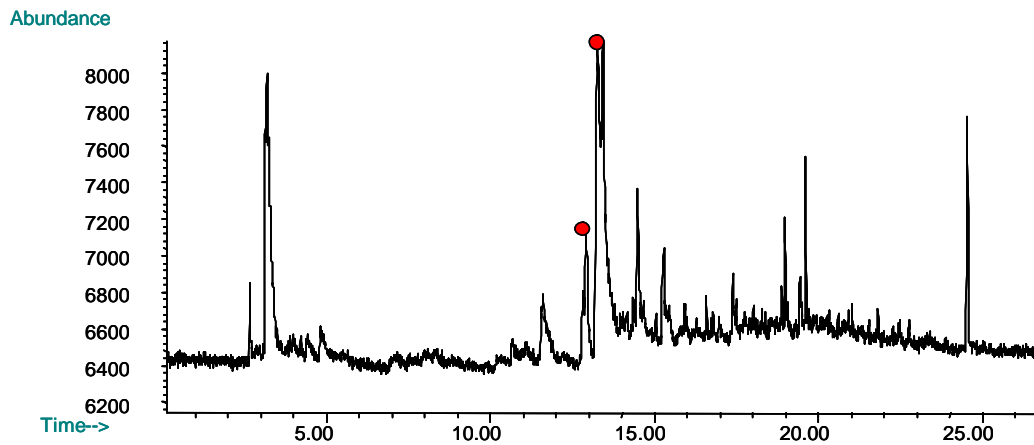


Abbildung 54: Py-GC/MS Chromatogramme der Versuche mit GPC-Säule-100, 0-4 min; Kreise) Peaks des *Polyquaternium-44*

GPC-Säule-100 4-6 min



GPC-Säule-100 6-8 min



GPC-Säule-100 8-10 min

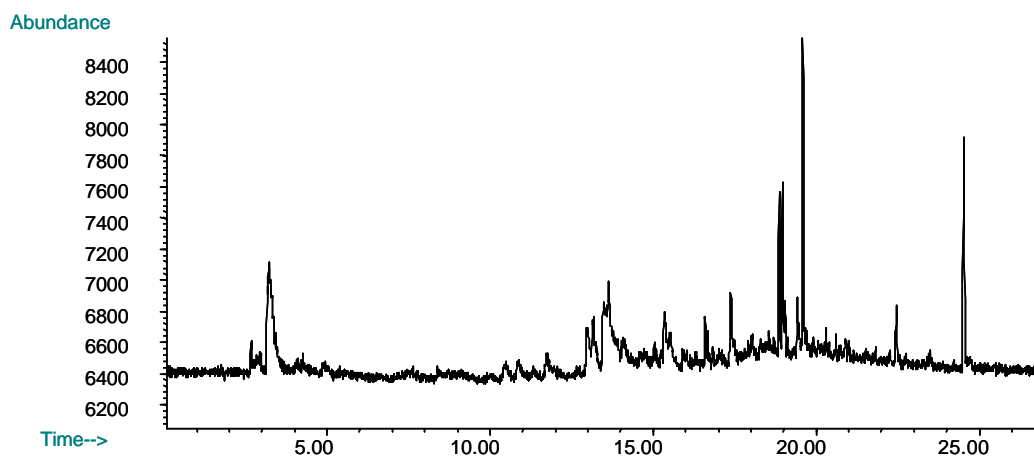
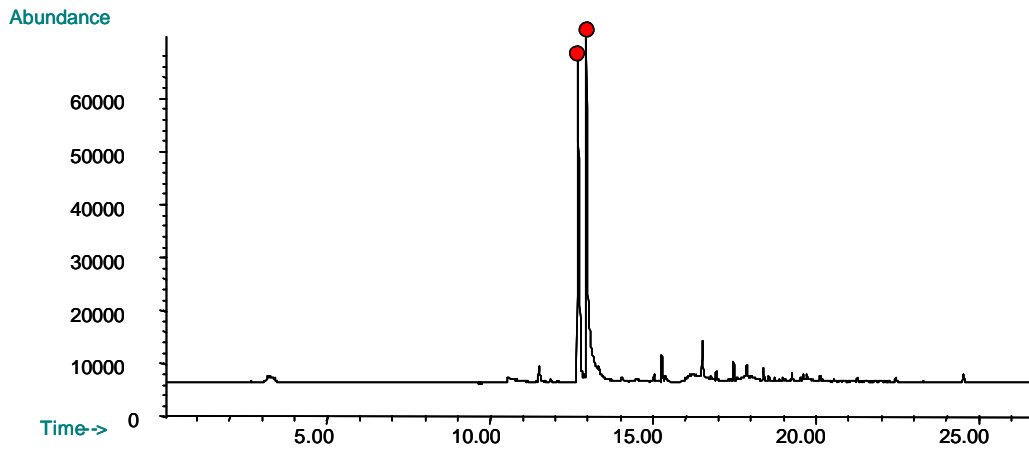
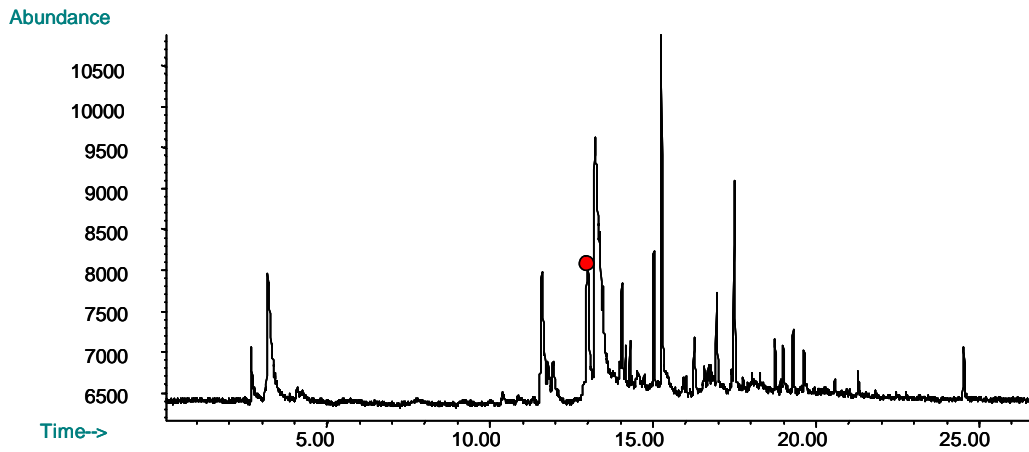


Abbildung 55: Py-GC/MS Chromatogramme der Versuche mit GPC-Säule-100, 4-10 min; Kreise) Peaks des *Polyquaternium-44*

GPC-Säule-5 0-2 min



GPC-Säule-5 2-4 min



GPC-Säule-5 4-6 min

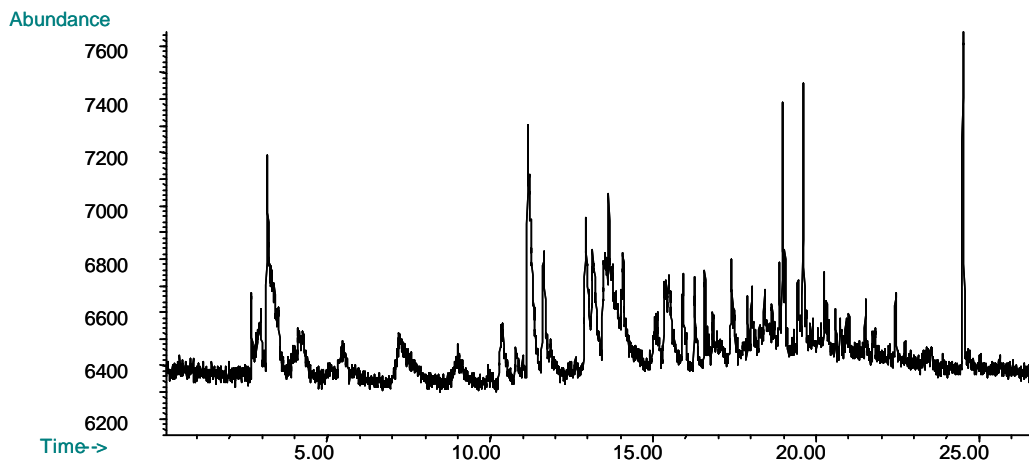


Abbildung 56: Py-GC/MS Chromatogramme der Versuche mit GPC-Säule-5 0-6 min; Kreise) Peaks des Polyquaternium-44

Bei dieser Versuchsreihe wurden GPC Säulen für Massen > 5 kDa (hier als GPC-Säule-5 bezeichnet) und GPC Säulen für Massen > 100 kDa (hier als GPC-Säule-100 bezeichnet) verwendet. Jeweils nach zwei Minuten Zentrifugation wurden $50 \mu\text{l}$ Wasser dazu pipettiert und ein weiteres Mal zentrifugiert, um den Chromatographieverlauf zu beobachten. In Abbildung 54 bis Abbildung 56 sind die Chromatogramme abgebildet. Wie zu erwarten, waren die Ergebnisse mit den GPC-Säulen-5 am besten – in den ersten zwei Minuten wurde das Polymer allein eluiert, die Pyrolyseprodukte der Matrix waren erst ab Chromatogramm zwei, also nach 4 Minuten, erkennbar. Anschließend wurden die Peakflächen ausgewertet und mit einem externen Standard verglichen, um die Wiederfindungsrate abschätzen zu können. Insgesamt müssten sich in $50 \mu\text{l}$ Lösung, also in der Menge, die nach zwei Minuten aufgefangen wird, ca. $50 \mu\text{g}$ *Polyquaternium-44* befinden. Bei beiden Versuchen wurde nur ca. $1/3$ wieder gefunden. Trotz der generellen Eignung der Säulen muss die Analyse deutlich verbessert werden, um eine bessere Wiederfindungsrate zu erreichen.

Dazu wurden in einem Vorversuch das Polymer in verschiedenen Lösemitteln gelöst und mit diesen Probelösungen eine GPC-Aufarbeitung durchgeführt (Mengenangaben siehe Kapitel 7.3.7). Ziel war, eventuell auftretende Wechselwirkungen zwischen Polymer und Säulenmaterial zu unterdrücken, um eine möglichst hohe Wiederfindungsrate zu erreichen. Bei diesen Versuchen wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Es wurden folgende Lösungen mittels GPC aufgearbeitet:

- *Polyquaternium-44* in wässriger Lösung
- *Polyquaternium-44* in einer Shampoo-Matrix (Die Aufarbeitung mit dem Shampoo wurde gewählt, um eine hohe Tensidbelastung zu simulieren.)

Zunächst wurde eine GPC-Aufarbeitung ausprobiert, bei der statt der vom Hersteller angegebenen zwei Minuten drei Minuten zentrifugiert wurde, da frühere Messungen (siehe Abbildung 54) gezeigt haben, dass nicht hundert Prozent des Polymers in den ersten zwei Minuten extrahiert werden konnten. Die Wiederfindungsrate konnte jedoch nicht erhöht werden, da vor allem in der dritten Minute die Matrix eluierte und sich somit das Signal/Rauschverhältnis verschlechterte. Die Aufarbeitung ist also bei einer Zentrifugationsdauer von 2 Minuten optimal.

Danach wurden Polymer-Lösungen mit verschiedenen Lösemitteln verdünnt, um eine eventuelle Micellenbildung in dem Tensid-Polymergemisch zu unterbinden:

- mit Wasser
- gesättigter Salzlösung
- Lösungen, die auf verschiedene pH-Werte (3, 7 mit Hilfe von Puffer und 9 mit Hilfe von Natronlauge) eingestellt waren (Puffer siehe Seite 129 Kapitel 8)

Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 dargestellt. Es zeigte sich, dass sowohl eine Aufarbeitung mit gesättigter Natriumchloridlösung als auch eine Aufarbeitung mit Hilfe einer Lösung mit einem basischen pH-Wert zu besseren GPC-Ergebnissen führt als die Aufarbeitungen mit Hilfe von Wasser oder säurehaltigen Lösemitteln.

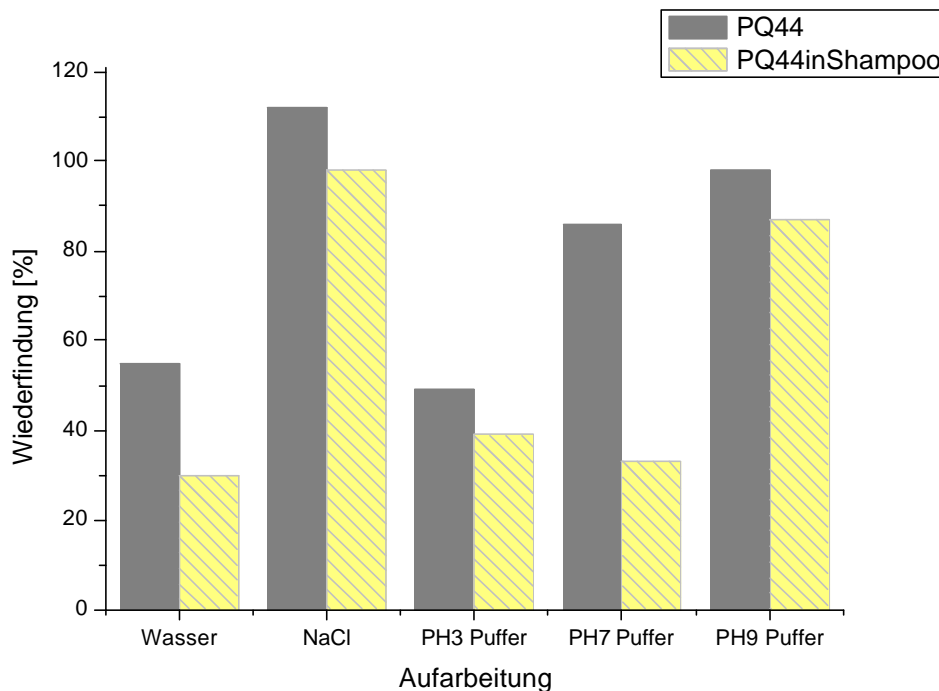


Abbildung 57: GPC-Vorversuche zur Abtrennung von *Polyquaternium-44* von einer Shampoo-Matrix mit verschiedenen Zusätzen zu dem Lösemittel

Daher wurde in den nachfolgenden Versuchen 5% ige Natronlauge für die GPC verwendet. Allerdings sind die Wiederfindungsraten, in denen zusätzlich Shampoo eingearbeitet wurde, niedriger.

Um diesen Einfluss weiter zu untersuchen, wurde immer die gleiche Menge *Polyquaternium-44* mit

- Wässriger Lösung (ohne Shampoo)
- 1/10 verdünntem Shampoo
- unverdünntem Shampoo

auf den pH-Wert von 9 mit Hilfe der Natronlauge eingestellt und aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Je größer die Shampookonzentration wird, desto größer werden auch die Ergebnisunsicherheiten und desto geringer sind die Wiederfindungsraten. Die Wiederfindungsrate wird durch die Tensidmenge beeinflusst. Die Standardabweichung wird von mehreren Faktoren negativ beeinflusst. Sie liegen, begründet durch die komplizierten Gerätebedingungen bei der PY-GC/MS immer bei ungefähr 10% relativer Standardabweichung, durch die GPC-Aufarbeitung reiner Polymerlösungen sinkt die Standardabweichung um weitere 5%. Je größer die Matrixbelastung für die GPC-Säule, desto größer werden die Ergebnisunsicherheiten und es müssen schlechtere Wiederfindungsraten in Kauf genommen werden. Gründe hierfür können Micellenbildungen zwischen Tensiden und Polymer sein, die die Polymere zum Teil auf der Säule halten.

Tabelle 15: Wiederfindungsrate des Polymers in Shampoo matrix verdünnt und unverdünnt, n=5

	Wieder- findung [%]	Rel. Standard- abweichung [%]
<i>Polyquaternium-44</i> + Shampoo konz.	87	25
<i>Polyquaternium-44</i> + Shampoo 1/10 verdünnt	100	22
<i>Polyquaternium-44</i> ohne Shampoo	107	16

4.4.3 Methodenentwicklungen zum Nachweis von *Polyquaternium-44* auf Haaren

Nachdem die Methode zum Nachweis vom Polymer in tensidhaltiger Matrix entwickelt wurde, ist der nächste Schritt der Nachweis von *Polyquaternium-44* vom Haar. Hier war es notwendig, eine Extraktionsmethode zur Extraktion des Polymers vom Haar und eine Methode zur Aufreinigung des Polymers von der Extraktionslösung zu entwickeln. Ohne Extraktion (bei einer Pyrolyse von Haar und darauf befindlichen *Polyquaternium-44*) wäre das Verhältnis von den Haaren,

auf denen sich das zu analysierende Polymer *Polyquaternium-44* befindet, zu dem *Polyquaternium-44* so ungünstig, dass das Polymer in geringeren Mengen nicht nachweisbar ist. Für die Methodenentwicklung der Bestimmung von *Polyquaternium-44* auf dem Haar wurden kommerziell erhältliche Echthaarsträhnen verwendet. Die Haarsträhnen wurden aus großen Mischhaar-Kontingenten hergestellt, um vergleichbare Ausgangsbedingungen - zumindest innerhalb einer Strähnencharge - zu erreichen. Eine weitere Angleichung des Haarzustandes wurde durch eine gründliche Reinigungsprozedur durch den Lieferanten erreicht (siehe Kapitel 7.1.1).

In Kapitel 4.3 konnte gezeigt werden, dass ein direkter Nachweis von *Polyquaternium-44* auf dem Haar ohne vorherige Extraktion der Polymere vom Haar nicht praktikabel ist. Daher wurde im Rahmen der Methodenentwicklung eine Extraktionsmethode entwickelt. Das Polymer wurde auf das Haar aufgezogen, anschließend extrahiert und bestimmt. Die Extraktion der Polymere vom Haar soll in kurzer Zeit die gesamte auf dem Haar befindliche Polymermenge herunterlösen. Zunächst wurde eine gesamte Haarsträhne mit Wasser benetzt und auf diese dann eine 0.1 %-ige Polymerlösung einmassiert (siehe entwickelte Extraktionsmethode Kapitel 7.3.8). Anschließend wurde die Strähne getrocknet, zerkleinert und mit einer Extraktionslösung extrahiert. Die Extraktionslösung (Essigsäure) wurde filtriert, das Lösemittel unter Stickstoff abgeblasen und der Rückstand in 1 ml Wasser aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung analysiert. Das Aufarbeitungsverfahren ist in Kapitel 7.3.8 zusammengefasst.

In Abbildung 58 ist das Py-GC/MS Chromatogramm dargestellt, das bei einer Analyse von 200 µg *Polyquaternium-44* (bei der eben beschriebenen Extraktionsmethode wurden 2 g Haar aufgearbeitet, auf die das *Polyquaternium-44* aufgetragen worden war) erhalten wurde. Das *Polyquaternium-44* ist im SIM-Modus deutlich nachweisbar, die Pyrolyseprodukte der Haarmatrix im Extraktionsmittel stören kaum. Dabei wurden nur die charakteristischen Massenspuren 56 und 85 m/z (des N-Vinylpyrrolidons und 2-Pyrrolidons) gemessen. Dadurch war die Empfindlichkeit deutlich höher, als bei der Messung auf allen charakteristischen Massenspuren.

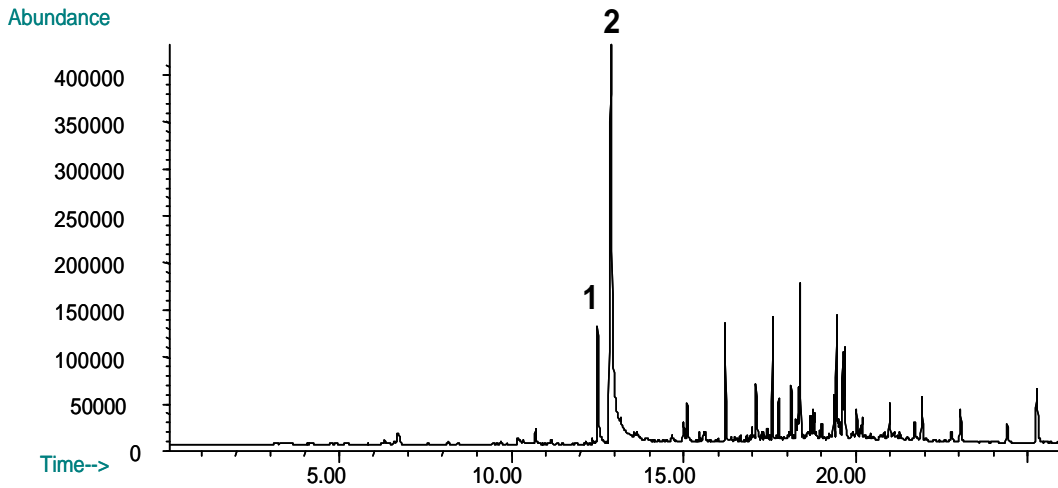


Abbildung 58: PY-GC/MS-Chromatogramm von 200 µg *Polyquaternium-44* auf 2 g Haar (SIM-Modus): 1) N-Vinylpyrrolidon, 2) 2-Pyrrolidon

In einem zweiten Schritt wurden halbe Haarsträhnen (jeweils 1g) mit einer 5 %igen Polymerlösung gewaschen. Die Waschung erfolgte nach dem Schema in Kapitel 7.3.8. Nach der Waschung wurde extrahiert, getrocknet, in 1 ml Wasser aufgenommen und 50 µl im SIM-Modus analysiert. Bei diesen Analysen wurden Einzelbestimmungen durchgeführt, um die generelle Eignung des Extraktionsmittels zu testen. Ausgewählt wurden als Extraktionsmittel (Konzentrationen in 7.3.8):

- *Triton X-100* – Lösung.
- Wasser
- Ethanol
- Natriumdodecylsulfat (engl. Sodium-Dodecyl-Sulfat, SDS)
- Trifluoressigsäure (TFA)
- Essigsäure
- *Triton X-100/TFA*

Für die Verwendung von TFA gab es in der Literatur bereits einige Anwendungsbeispiele. Beim analytischen Nachweis von Drogen wird üblicherweise die quantitative Bestimmung der Substanzen nach einer sauren oder basischen Extraktion von der Haarmatrix durchgeführt [94]. Die Extraktion des kationischen Polymers sollte bei einem pH-Wert unter dem isoelektrischen Punkt von Keratin durchgeführt werden, da dann die ionischen Bindungen des Polymers auf dem Haar wieder aufgebrochen werden. Dann reagieren die Polymere wie neutrale Moleküle und können einfach vom Haar gewaschen werden [27]. Dafür

eignet sich besonders Trifluoressigsäure [95, 96]. Die relativ hohe Flüchtigkeit dieser Säure ist für die weitere Aufarbeitung ebenfalls von Vorteil.

Triton X-100 ist ein sehr invasives Tensid und erleichtert die Solubilisierung der obersten Haarschichten. Der geringe pH-Wert sorgt für eine positive Nettoladung des Haarproteins und fördert so die Abstoßung der Polymere vom Haar. Daher schien dieses Tensid optimal für eine Extraktion. In früheren Publikationen wurde 1%ige *Triton X-100* Lösung verwendet. [97].

Da der Zusatz von einer Säure zu *Triton X-100* die Löslichkeit des Tensides herabsetzt, wurde die TFA-Konzentration in der Kombination dieser beiden Extraktionsmittel herabgesetzt. Zusätzlich wurde auch die Wirksamkeit der Säure alleine getestet, da das Tensid nicht ohne weitere Aufarbeitung nach der Extraktion für die Chromatographie eingesetzt werden kann.

Die Analyse erfolgte im SIM-Modus (auf den Massenspuren 56 und 85 m/z), die Peakflächen des N-Vinylpyrrolidons und des 2-Pyrrolidons wurden addiert. Die Pyrolyseprodukte des *Triton X-100* und des SDS coeluierten mit den Pyrolyseprodukten des *Polyquaternium-44* und stören die Analyse. Exemplarisch ist hier das Pyrolysechromatogramm des SDS-Extraktes abgebildet (Abbildung 59).

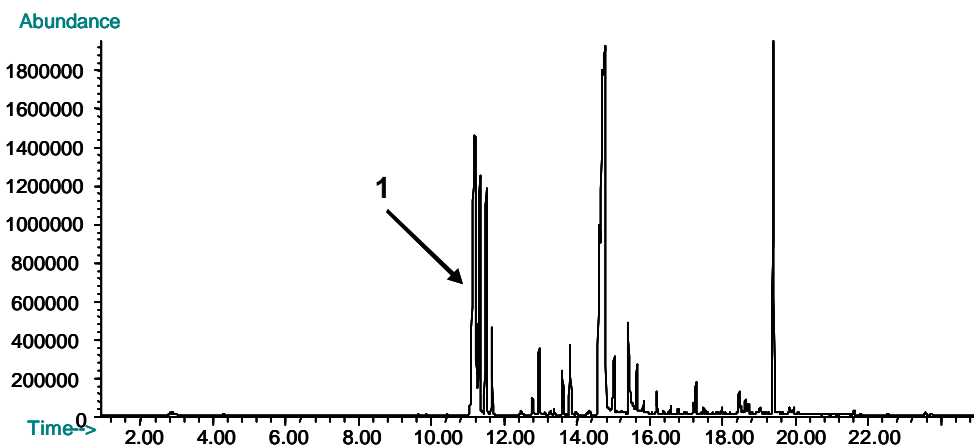


Abbildung 59: Py-GC/MS-Chromatogramm vom Extrakt mit SDS ohne Säure im SIM-Modus: 1) 2-Pyrrolidon

Außerdem können die Tenside die Säule belegen und somit verschmutzen und sind daher nur bedingt für die Extraktion geeignet. Die Tenside müssten somit vor der Chromatographie abgetrennt werden. Die beiden Säuren (Essigsäure und TFA)

und Wasser, stören nicht bei der Analyse; Da jedoch nur Wiederfindungsraten um die 10% erreicht wurden, wurde von diesen Extraktionsmitteln abgesehen. Daher wurde eine Methode entwickelt, um die Tenside abzutrennen. In diesem Zusammenhang wurde die oben entwickelte Methode erweitert.

GPC-Aufarbeitung einer Haarextrakt-Matrix

Um die Extraktionsergebnisse weiter zu verbessern, wurde im nächsten Schritt ein dotierter Extrakt (bestehend aus dem Extraktionsmittel von extrahierten Haaren, genaue Angaben siehe Kapitel 7.3.8) verwendet, um die Aufarbeitungsmethode mit Hilfe der präparativen GPC zu optimieren. Der Extrakt enthielt das Tensid *Triton X-100*. Mit diesen dotierten Extrakten wurden GPC-Aufarbeitungen durchgeführt und das Eluat analysiert. Es erfolgte jeweils nur eine Einfachbestimmung durchgeführt, da nur die generelle Eignung der Aufarbeitung festgestellt werden sollte.

Ein Schritt bei der Aufarbeitung der Extrakte ist das Verdampfen des Lösemittels, um die Polymere in einem für die GPC-geeigneten Lösemittel aufnehmen und gegebenenfalls aufkonzentrieren zu können. Bei der Aufarbeitung der Extrakte stört das *Triton X-100*. Zum einen hat es einen hohen Siedepunkt und kann nicht abgedampft werden. Erhitzt man die Extraktionslösung, fällt das *Triton X-100* aus und bildet eine Perle im Extraktionsmittel, die abgetrennt werden könnte. Da sich jedoch das *Polyquaternium-44* in dieser Perle anreicherte, konnte das *Triton X-100* ohne zusätzliche Aufreinigung mittels GPC nicht abgetrennt werden. Zum anderen gibt es durch das *Triton X-100* eine Mindestmenge an Lösemittel, in der der Rückstand aufgenommen werden musste. Wird er in weniger als 3 ml gelöst, so ist die Lösung hoch viskos, dass sie nicht weiter verarbeitet werden kann. Aus diesem Grund wurde für die Extraktionsmethode 3 ml an Lösemittel verwendet, um den eingedampften Extrakt wieder aufzunehmen. Die Extrakte wurden in verschiedenen Lösemitteln (gesättigter NaCl Lösung, 5% iger NaOH Lösung und Wasser, gepuffert auf den pH 7.0, mit Hilfe des Orion Puffers) aufgenommen und mittels GPC aufgereinigt (Tabelle 16).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Aufarbeitungen mit Hilfe der Lösemittel, die Natronlauge und Natriumchlorid enthielten, zu guten Ergebnissen führten. In beiden Fällen liegt das Polymer als Salz vor und unterdrückt so die Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial. Dies entspricht dem Idealzustand bei

der GPC. In den darauf folgenden Versuchen wurde 5 %-ige Natronlauge als Zusatz zu den Extrakten gewählt.

Tabelle 16: Wiederfindungsrate des *Polyquaternium-44* nach der GPC-Aufarbeitung von Haarextrakt mit verschiedenen Lösemittelzusätzen

	Wiederfindungsrate [%]
NaCl	81
NaOH	100
pH 7.0	72

Im nächsten Schritt wurde die für die GPC Methodenentwicklung verwendete *Polyquaternium-44*-Lösung (siehe Seite 124) direkt auf das schon zerkleinerte Haar gegeben und mit verschiedenen Extraktionsmitteln extrahiert (siehe Tabelle 17). Es wurde sowohl eine saure Extraktion (TFA-Lösung), eine Extraktion ausschließlich mit einem Tensid (*Triton X-100*-Lösung) und eine Extraktion aus einer Kombination beider Komponenten ausprobiert (Mengenangaben siehe Kapitel 7.3.8).

Tabelle 17: Wiederfindungsrate von *Polyquaternium-44* nach Extraktion vom Haar:

Extraktionsmittel	Wiederfindungsrate [%]	Rel. Standardabweichung [%]
TFA + <i>Triton X-100</i>	42	10
<i>Triton X-100</i>	8	26
TFA	7	3

Hier zeigte sich, dass ausschließlich eine Aufarbeitung mit Säure und Tensid zu akzeptablen Ergebnissen führt. Jedoch ist die Wiederfindungsrate deutlich geringer als der in Kapitel 4.4.2 beschriebenen GPC-Aufarbeitungen.

Daraufhin wurde versucht, die Wiederfindungsraten zu erhöhen. Bei der GPC Aufarbeitung werden 50 µl der Polymerlösung auf die mini-GPC Säulen gegeben und anschließend zentrifugiert. Nach der Zentrifugation wird das aufgefangene Eluat mit dem darin enthaltenden Polymer analysiert. Auffallend war, dass anscheinend mehr als 50 µl eluiert wurden, und die eluierten Lösemittelmengen im Volumen schwankten. Diese Schwankungen in der Lösemittelmenge traten aber immer nur dann auf, wenn sich viel Tensid in der aufzureinigenden Probenlösung befand. Das Eluat wurde nun, um die Wiederfindungsrate zu erhöhen, nach der GPC zur Trockne gebracht und in einem definierten Volumen (50 µl) wieder aufgenommen. Es konnte eine Wiederfindungsrate von 104 % erreicht werden (n=2).

Während einer Analyse sollte darauf geachtet werden, dass sich die Pyrolyseprodukte der Matrix weder im Injektorsystem noch auf der Säule anreichern. Zwischen den einzelnen Probenläufen wurden jeweils zwei Leerläufe gestartet, da Memoryeffekte auftraten und sich immer noch Pyrolyseprodukte der Matrix in dem System befanden. Nach jeweils 24 Proben wurde die Säule für drei Stunden bei 280°C konditioniert. In Tabelle 18 sind die optimalen Bedingungen für einen Nachweis von *Polyquaternium-44* auf Haaren und in tensidhaltigen Matrices aufgeführt.

Tabelle 18: endgültige Bedingungen zum Nachweis von *Polyquaternium-44* auf Haaren und in tensidhaltigen Matrices

Extraktionsmittel	<i>Triton X-100/TFA</i>
Aufnahme des Extraktes	5%ige Natronlauge
Verwendete GPC	GPC-Säule-5

4.5 Quantitative Bestimmungen von ausgewählten Polymeren in verschiedenen Matrices

Nachdem die Methoden zum Nachweis von *Polyquaternium-44* zur Verfügung standen wurden, sollten quantitative Methoden mittels Py-GC/MS entwickelt werden.

Überprüft werden sollte, ob quantitative Bestimmungen in schwierigen Matrices mittels Py-GC/MS möglich sind. Es wurden zunächst verschiedene Polymere in Lösungen quantifiziert und die Linearität der Methoden getestet. Anschließend wurden verschiedene Matrixkalibrierungen durchgeführt. Verwendet wurden die Polymere, die schon zuvor in verschiedenen kosmetischen Formulierungen nachgewiesen werden konnten. Aufgeteilt wurde dieses Kapitel in die Kalibrierungen PVP-haltiger Polymeren, die direkt miteinander verglichen wurden und in die Kalibrierungen der restlichen Polymere (Kapitel 4.5.2). Zusätzlich wurde, wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben, eine quantitative Bestimmung aus Haarextrakten durchgeführt. Ausgewertet wurden immer alle Peaks, die auf ein Monomer zurückzuführen waren, da sich in Vorversuchen zeigte, dass die Schwankungen dann geringer ausfielen. So wurde z.B. *Polyquaternium-44* über die Pyrolyseprodukte des Polyvinylpyrrolidons, das unter den gewählten Pyrolysebedingungen in 2-Pyrrolidon und N-Vinylpyrrolidon zerfiel, ausgewertet.

Die experimentellen Bedingungen und die eingesetzten Konzentrationen sind in 7.3.6 und 7.3.8 beschrieben.

4.5.1 Matrixkalibrierungen PVP-haltiger Polymere

In einem Vorversuch wurden Lösungen der Polymere erneut im Scan-Modus gemessen, um die relevanten Massen für die SIM-Messungen zu evaluieren. Zunächst wurden die polyvinylpyrrolidonhaltigen (PVP-haltigen) Polymere kalibriert und die Vergleichbarkeit überprüft. Danach wurden PVP-haltige Haarkosmetika, hier Haargel, Haarspülung, Schaumfestiger, Shampoo und Haarextrakte mit den zu quantifizierenden Polymeren dotiert und anschließend gemessen. Zusätzlich wurden vor allen quantitativen Bestimmungen der PVP-haltigen Polymere (in den wässrigen Lösungen und in den Produkten) auch Kalibrierungen von Proben durchgeführt, deren Lösungen vorher mittels präparativer GPC aufgereinigt wurden, um den Einfluss dieser GPC abschätzen zu können.

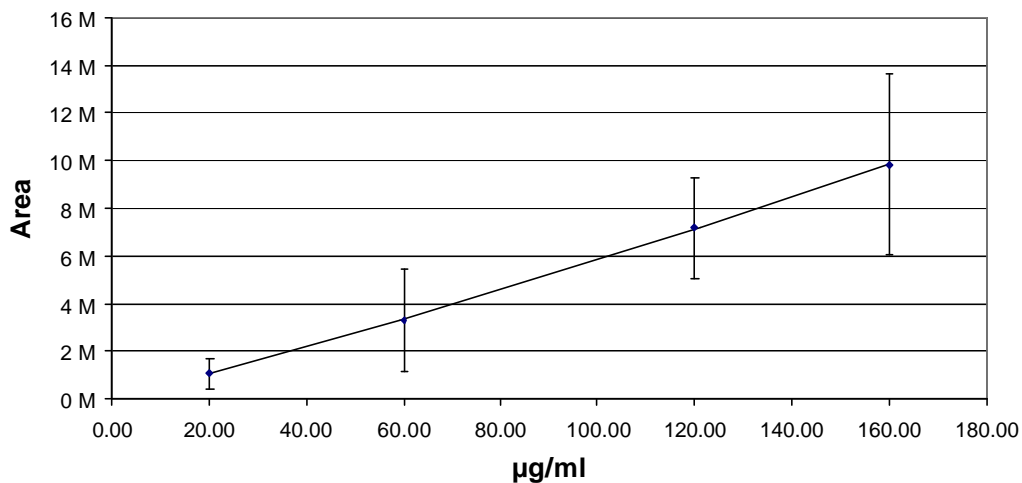
Alle Angaben wurden auf die auf dem Probenträger befindliche Menge an Polymer im aufgegebenen Lösemittel bezogen. Da jedoch die Einwaagen bei der Py-GC/MS nicht unbedingt relevant sind (bei der Nachweisgrenzenbestimmung ist nur die pyrolysierte Menge an Polymer von Bedeutung) wurden immer 1 µl der Probenlösung – wenn nicht anders angegeben – auf den Probenträger gegeben. Daher ist die angegebene Nachweisgrenze immer gleich $\mu\text{g}/\text{Analyse}/1000$. Nach der Aufgabe der Probenlösung verdampft das Lösemittel, und nur das Polymer und gegebenenfalls noch Matrix befinden sich auf dem Träger. Dadurch kann die Nachweisgrenze des Polymers beeinflusst werden, indem andere Verdünnungen gewählt werden oder andere Mengen von Lösemittel analysiert werden. Es wurden jeweils 5 Messungen pro Messpunkt aufgenommen, um die methodenbedingten Varianzen auszugleichen. Zunächst wurde anhand von *Polyquaternium-44* überprüft, wie die Kalibrierungen am genauesten ausgewertet werden können (siehe Tabelle 19).

Da die Gehaltsbestimmungen der Copolymere immer über jeweils eine Monomerkomponente erfolgen, ist bei den Auswertungen auch immer die Nachweisgrenze, bezogen nur auf den einen Copolymerbestandteil, angegeben. Dadurch können die Werte besser miteinander verglichen werden.

Tabelle 19: Kalibrierung von *Polyquaternium-44*, n=5, 5 Kalibrierpunkte

	Gew. quadr. Regression	DIN
Korrelationskoeffizient (KK)	0.9995	0.9979
Verfahrensvariationskoeffizient (VVK)	0.7%	3.0%
Verfahrensstandardabweichung (VStd)	6	24
Nachweisgrenze [$\mu\text{g/ml}$] (NWG)	20	180
Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g/ml}$] (BG)	61	550
% PVP im Polymer	80	80
Nachweisgrenze PVP [$\mu\text{g/ml}$]	16	140

Anhand der Messpunkte ist ersichtlich, dass die Auswertung über die gewichtete quadratische Regression gegenüber einer linearen Gleichung die bessere Korrelation ergibt. Daher wurde in allen folgenden Kalibrierungen die gewichtete quadratische Regression gewählt (siehe auch Kapitel 7.4.1). Exemplarisch dargestellt ist in Abbildung 60 die Kalibrierung von *Polyquaternium-44* mittels gewichteter quadratischer Regression.

**Abbildung 60: Kalibrierung von *Polyquaternium-44*, n=5**

Werden EI-Massenspektrometer (EI = Elektronische Ionisation) bei quantitativen Analysen von polaren Substanzen verwendet, sollte bei Bestimmungen immer über eine gewichtete quadratische Funktion ausgewertet werden. Ursache ist der so genannte Auto-CI-Effekt (CI = chemische Ionisierung), der bei EI-MS von polaren Substanzen auftritt [98]. Dieser Effekt sagt aus: „Je mehr Moleküle sich in der Quelle befinden, desto höher ist der Anteil der Moleküle, die ionisiert werden“. Daher kommt es bei größeren Mengen an Standards zu einer überproportional hohen Ionenausbeute und eine lineare Kalibrierung ist nicht möglich. Erklärt werden kann dies durch eine zusätzlich zur Electron-Impact Ionisierung

auftretende chemische Ionisierung. Diese verstärkt sich, je mehr polare Ionen in dem Massenspektrometer vorhanden sind.

In Tabelle 20 sind die Kenndaten der übrigen Kalibrierungen aufgezeigt. Im Verlauf dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass eine DB-1701 Säule nicht heiß genug ausgeheizt werden kann, um alle Pyrolyseprodukte der Matrixbestandteile bei späteren Bestimmungen der Polymere in Produkten oder vom Haar von der Säule zu eluieren. Es kam durch die Pyrolyseprodukte der Matrixbestandteile zu starken Verbreiterungen der Peaks und zu Retentionszeitenverschiebungen während einer Sequenz. Dadurch war die Säule bereits nach einer Kalibrierung von Polyquaternium-44 in einem Haarkosmetikprodukt so verschmutzt, dass sie entsorgt werden musste. Das Ausheizen führte zu keinen besseren Ergebnissen. Daraufhin wurde für die nachfolgenden Matrixbestimmungen eine DB-5MS verwendet. Die Ergebnisse mit dieser Säule führten zwar zu etwas geringeren Empfindlichkeiten, die Säule war jedoch deutlich weniger anfällig gegenüber den Pyrolyseprodukten der Matrix. Da die Quantifizierungen, die mit der DB 5MS durchgeführt wurden, nur Matrixkalibrierungen von Haarkosmetika im Prozentbereich waren, wurden die etwas schlechteren Empfindlichkeiten hingenommen. Die Methode zur Bestimmung von *Polyquaternium-44* vom Haar sollte jedoch so empfindlich wie möglich sein, dort wurde wiederum die DB-1701 Säule für die Messungen verwendet. Die ermittelten Kenndaten der quantitativen Bestimmungen befinden sich in Tabelle 20.

Tabelle 20: Kenndaten für Quantifizierung polyvinylpyrrolidonhaltiger Polymere: r) Korrelationskoeffizient, VVK) Verfahrensvariationskoeffizient, VStd) Verfahrensstandardabweichung, n=5, 5 Kalibrierpunkte

	<i>Polyquaternium-44</i> DB-1701	<i>Polyquaternium-44</i> DB-5MS	<i>Polyquaternium-16</i> DB-5MS	PVP/VA DB-5MS
r	0.9995	0.9997	0.9948	0.9987
VVK [%]	0.7	3.0	2.8	1.6
VStd [$\mu\text{g/ml}$]	6	28	25	25
NWG [$\mu\text{g/ml}$]	20	91	82	74
BG [$\mu\text{g/ml}$]	61	273	247	223
% PVP im Polymer	80	80	70	60
NWG nur PVP [$\mu\text{g/ml}$]	16	72	58	45

Bei der Bestimmung der Nachweisgrenze wurde immer der Polymergehalt auf das gesamte Polymer und die Nachweisgrenze nur auf den PVP-Gehalt bezogen, bestimmt. Da *Polyquaternium-16* und *PVP/VA* Copolymere sind, war vor den Messungen nicht bekannt, ob die Polymere auf gleiche Weise zerfallen und eine

Quantifizierung allein anhand des PVP-Gehaltes möglich ist. So könnten auch Mischungen dieser Polymere in einem Produkt quantifiziert werden. Dazu wurden die beiden Kalibrierungen von den beiden Polymeren miteinander verglichen (siehe Abbildung 61).

Bei diesen Bestimmungen sollte immer das zu quantifizierende Polymer als Vergleichsstandard herangezogen werden. Die in dem Polymer enthaltenen Mischungsverhältnisse sind nicht gesichert bekannt (siehe Kapitel 4.2.4) und die Polymere können dadurch nicht direkt miteinander verglichen werden. Dies zeigt sich auch beim direkten Vergleich von *Polyquaternium-16* zu *PVP/VA*, dessen Bestimmungen ca. 10% auseinander liegen. Es ist also mit einer zusätzlichen Schwankung von 10% möglich, zuerst den Polyvinylpyrrolidongehalt eines Produktes zu bestimmen und ihn im Nachhinein erst auf das Polymer zu beziehen.

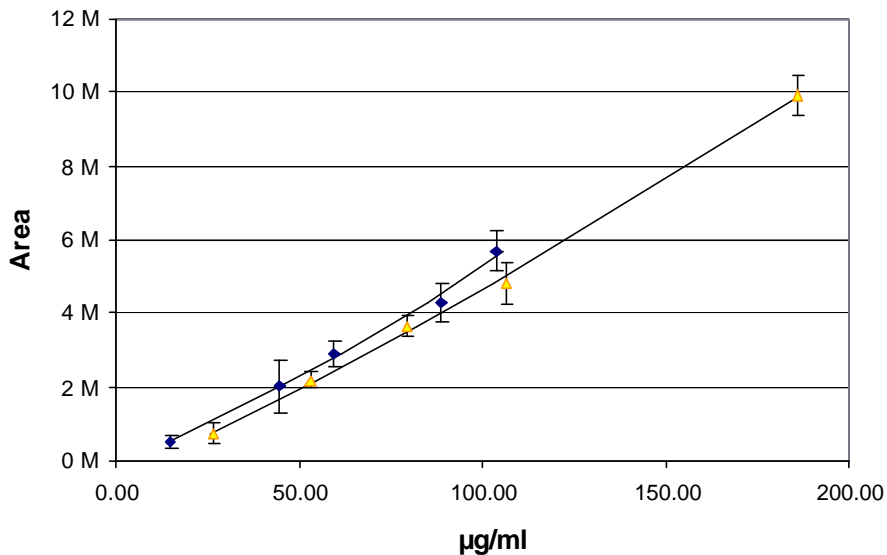


Abbildung 61: Kalibrierungen von *Polyquaternium-16* und *PVP/VA* berechnet über den Polyvinylpyrrolidongehalt

Sind in einem Produkt zwei Polymere enthalten, so kann mit einer Unsicherheit von ca. 10 % der Gehalt beider Polymere abgeschätzt werden, wenn eines der Polymere über einen anderen Copolymerbestandteil bestimmt wurde.

Die Nachweisgrenze beim PVP schwankt je nach Art des Polymers zwischen 40 und 70 µg/ml. Die Schwankungen bei der Pyrolyse-GC/MS müssen durch Mehrfachmessungen ausgeglichen werden, bei einer Bestimmung von $n = 5$ sind jedoch Quantifizierungen mit einem Korrelationskoeffizienten zwischen 0.9948 und 0.9997 und einem Verfahrensvariationskoeffizienten zwischen 1-3% möglich. Werden die Analysen mittels einer gewichteten quadratischen Regression

ausgewertet, können diese auch den Auto-CI-Effekt, verursacht durch die polaren Polymere, ausgleichen.

Für die Matrixkalibrierungen wurden folgende handelsübliche Formulierungen verwendet (siehe Kapitel 7.1.2): Shampoo dotiert mit *Polyquaternium-44*, Spülung dotiert mit *Polyquaternium-16*, Haargel dotiert mit *PVP/VA* und Schaumfestiger dotiert mit einem Gemisch aus *Polyquaternium-16* und *PVP/VA*. Es wurden Placebos von diesen Formulierungen mit verschiedenen Mengen der Polymere dotiert und analysiert. Die Wiederfindungsraten der einzelnen Messpunkte befinden sich zusammengefasst immer in der tabellarischen Auflistung der Kenndaten (hier Tabelle 21) und ausführlich in Kapitel 7.3.6 .

Tabelle 21: Kenndaten für Quantifizierung polyvinylpyrrolidonhaltiger Polymere: r) Korrelationskoeffizient, VVK) Verfahrensvariationskoeffizient, VStd) Verfahrensstandardabweichung, WDF) Wiederfindungsrate)*=bezogen auf *Polyquaternium-16*, ** WDF bezogen auf die Kalibrierungen der untersuchten Polymere in wässrigen Lösungen $n=5$, 5 Kalibrierpunkte

	Spülung	Haargel	Schaumfestiger*
Untersuchtes Polymer	<i>Polyquaternium-16</i>	PVP/VA	PVP/VA+ Polyquaternium-16
r	0,9959	0.9993	0.9999
VVK [%]	2.3	1.7	2.0
VStd [$\mu\text{g/ml}$]	021	28	16
NWG [$\mu\text{g/ml}$]	65	87	-
BG [$\mu\text{g/ml}$]	195	261	-
% PVP im Polymer	70	60	-
NWG nur PVP [$\mu\text{g/ml}$]	46	52	48
% des Produktes	0.12	0.35	0.72
WDF [%]**	79-119	70-88	79-147

Die Nachweisgrenzen sind wie bei den Kalibrierungen ohne Matrix in $\mu\text{g/ml}$ bezogen auf das gesamte Polymer und bezogen auf den PVP-Gehalt angegeben. Zusätzlich ist noch eine Nachweisgrenze in Prozent angegeben, die sich auf den Prozentgehalt des Polymers in dem Haarkosmetikum bezieht. Diese Nachweisgrenze ist jedoch nur bedingt aussagekräftig, da die Lösungen alle vor den Analysen verdünnt werden mussten, um in den Bereichen der Kalibrierungen in wässrigen Polymerlösungen zu liegen. Durch andere Verdünnungen oder dadurch, dass mehr Lösung auf die Probenträger aufgetragen wird, lässt sich die Nachweisgrenze weiter verschieben.

Die Ergebnisse zeigen, dass Polyvinylpyrrolidon in verschiedenen Matrices bestimmt werden kann. Die Nachweisgrenzen dieser Kalibrierungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die Kalibrierungen in Lösungen ohne Matrix. Die Pyrolyseprodukte der Matrix verschlechtern die Nachweisgrenzen nicht, verändern aber die Kalibrierung. Die Nachweisgrenzen liegen deutlich unter den üblichen Einsatzkonzentrationen im Prozentbereich. So können die meisten Formulierungen vor der Analyse verdünnt werden. Dadurch wird die Py-GC/MS mit weniger Pyrolyseprodukten der Matrix belastet. Eine Aufkonzentrierung ist bei keinem Polymer notwendig.

Die Wiederfindungsraten werden durch die Pyrolyseprodukte der Matrix beeinflusst, da sich diese mit auf dem Probenträger befindet und ebenfalls pyrolysiert wird. In Tabelle 21 sind die Wiederfindungsraten aufgeführt. Sie zeigen hohe Differenzen. Dabei kann generell beobachtet werden, dass die hohen Wiederfindungsraten (bei immer gleich bleibender Matrixmenge) immer bei den niedrigen Standards gefunden wurden, die niedrigen Wiederfindungsraten immer bei den hohen Standards.

Erklärung für niedrigere Wiederfindungsraten kann sein, dass die Matrix, die sich mit auf dem Probenträger befindet, zu langsameren Aufheizraten und niedrigeren Temperaturen führt. Zu große Probenmengen entziehen dem System zuviel Energie während der Pyrolyse, die reale Temperatur sinkt unter die gewünschte Pyrolysetemperatur ab und führt zu einem langsameren Aufheizen des Pyrolyseguts (siehe Abbildung 62). Dadurch kann nicht das gesamte Polymer, das sich auf dem Probenträger befindet, pyrolysiert werden. Außerdem führen die langsameren Aufheizraten zu abweichenden Pyrolyse-Chromatogrammen infolge von mehr Sekundärreaktionen und einem kleineren Probensignal. Der Nachweis von Sekundärreaktionsprodukten ist durch die überlagernden Matrixpeaks erschwert.

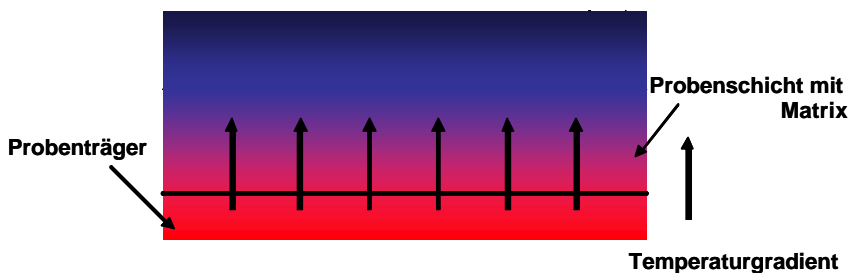


Abbildung 62: Temperatur bei der Pyrolyse

Diese Produkte können dann nicht nachgewiesen werden. Dadurch ist es bei der Pyrolyse zwingend erforderlich, dass sich immer eine vergleichbare, möglichst geringe Probenmenge auf den Probenträgern befindet. Zu der Probenmenge zählt auch die Matrix, da sie ebenfalls erhitzt wird und sowohl den Temperaturverlauf, als auch die Endtemperatur beeinflusst.

Zusätzlich zu den niedrigen Wiederfindungsraten wurde das Phänomen beobachtet, dass die Wiederfindungsraten teilweise über 100% liegen, wie bei der Matrixkalibrierung des Schaumfestigers. Diese erhöhten Wiederfindungsraten liegen jedoch nur zum Teil im Rahmen der Bestimmungsschwankungen. Hier scheinen zwei verschiedene Effekte gleichzeitig zu wirken. Zum einen der schon beschriebene Effekt der geringeren Wiederfindungsraten bei Zugabe von Matrix. Zum anderen scheint die Matrix die wiedergefundenen Mengen zu erhöhen, so dass es zu reproduzierbaren Wiederfindungsraten über 100% kommt. Begründung hierfür kann der schon bei den anderen quantitativen Bestimmungen beobachtete, durch polare Matrixkomponenten verstärkte Auto-CI Effekt sein, der hier durch die polaren Matrix-Moleküle ausgelöst wird.

Da diese ansteigenden Wiederfindungsraten jedoch reproduzierbar waren, und die Matrixkalibrierungen gute Ergebnisse liefern, kann eine Kalibrierung in Matrix mit Hilfe eines Placebos (Placebo: Die Bestimmung mit einer Vergleichsprobe, die die gleiche Zusammensetzung hat wie das zu bestimmende Produkt. Einziger fehlender Bestandteil in diesem Produkt ist die zu bestimmende Substanz) erfolgen.

Bei der Kalibrierung der Spülung konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Die Wiederfindungsraten schwankten unabhängig von der Größe des Standards. Bestimmungen von Polymeren in Haarkosmetika können aus diesem Grund nur mit Hilfe von Placebos oder nach einer GPC-Aufarbeitung erfolgen.

Wird die GPC-Aufarbeitung zur Hilfe genommen, können quantitative Bestimmungen auch ohne Placebo in Haarkosmetika durchgeführt werden. Hierzu wurden sowohl die Polymere in wässrigen Lösungen als auch die dotierten Formulierungen vor den Analysen mittels präparativer GPC aufgearbeitet und anschließend analysiert.

Tabelle 22: Kenndaten für Quantifizierung polyvinylpyrrolidonhaltiger Polymere nach präparativer GPC: r) Korrelationskoeffizient, VVK) Verfahrensvariationskoeffizient, VStd) Verfahrensstandardabweichung, *WDF bezogen auf die Kalibrierungen der untersuchten Polymere in wässrigen Lösungen n=5, 5 Kalibrierpunkte

	<i>Polyquaternium-44</i>	<i>Polyquaternium -16</i>	PVP/VA
Matrix	Wasser	Wasser	Wasser
r	0.9895	0.9999	0.9997
VVK [%]	3.9	0.4	0.9
VStd [$\mu\text{g/ml}$]	76	2	11
NWG [$\mu\text{g/ml}$]	277	6	33
BG [$\mu\text{g/ml}$]	831	18	98
% PVP im Polymer	80	70	60
NWG nur PVP [$\mu\text{g/ml}$]	221	4	20
WDF*	-	78-107	78-102

Die berechneten Wiederfindungsraten in Tabelle 22 sind über die Kalibrierungen der Polymere in wässrigen Lösungen ohne vorherige präparative GPC Aufreinigung berechnet. Die berechneten Wiederfindungsraten in Tabelle 23 der Kalibrierungen der Polymere in verschiedenen Produkten mit vorheriger GPC Aufreinigung sind auf die Kalibrierungen der Polymere in wässrigen Lösungen mit vorheriger präparativer GPC Aufreinigung bezogen.

Trotz der vorangegangenen GPC Aufreinigung sind die Nachweisgrenzen und die Korrelationskoeffizienten in Tabelle 22 mit denen ohne GPC Aufreinigung vergleichbar. Nur bei der Kalibrierung des *Polyquaterniums-44* wurde eine höhere Nachweisgrenze evaluiert.

Die Wiederfindungsraten weisen nicht mehr so hohe Schwankungen auf. Außerdem lässt sich nicht mehr beobachten, dass die Nachweisgrenzen umso höher sind, je kleiner die Polymermengen sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Matrix abgetrennt werden konnte und vergleichbare Pyrolysebedingungen herrschten. Durch die GPC wird der Einfluss des Auto-CI-Effektes kleiner, und die Kalibrierkurven nähern sich einem linearen Zusammenhang. Die Nachweisgrenzen liegen deutlich unter den üblichen Einsatzkonzentrationen im Prozentbereich. Die meisten Formulierungen können vor der Analyse verdünnt werden. Dadurch wird die Py-GC/MS mit weniger Pyrolyseprodukten der Matrix belastet. Eine Aufkonzentrierung ist bei keinem Polymer notwendig. Auch bei diesen Kalibrierungen waren die Schwankungen recht hoch. Eine Bestimmung mit Hilfe eines Placebos ist sowohl einfacher als auch genauer, die quantitativen Bestimmungen mit Hilfe der präparativen GPC können jedoch auch dann angewendet werden, wenn kein Placebo zur Verfügung

steht. Der Nachteil bei den Bestimmungen ohne vorherige GPC-Aufarbeitung sind hohe Matrixbelastungen durch deren Pyrolyseprodukte bei den Analysen.

Tabelle 23: Kenndaten für Quantifizierung polyvinylpyrrolidonhaltiger Polymere nach präparativer GPC-Aufarbeitung: r) Korrelationskoeffizient, VVK) Verfahrensvariationskoeffizient, VStd) Verfahrensstandardabweichung, *WDF bezogen auf die Kalibrierungen der untersuchten Polymere in wässrigen Lösungen nach der GPC-Aufarbeitung; n=5, 5 Kalibrierpunkte

	Shampoo	Spülung	Haargel	Schaumfestiger
Untersuchtes Polymer	<i>Polyquaterniu-44</i>	<i>Polyquaternium-16</i>	PVP/VA	PVP/VA + <i>Polyquaterniu-16</i>
r	0.9989	0.9990	0.9984	0.9994
VVK [%]	4.8	1.4	3.2	0.9
VStd [$\mu\text{g/ml}$]	66	7	30	15
NWG [$\mu\text{g/ml}$]	230	22	88	-
BG [$\mu\text{g/ml}$]	690	66	176	-
% PVP im Polymer	80	70	60	-
NWG nur PVP [$\mu\text{g/ml}$]	183	15	53	15
% des Produktes	0.22	0.06	1.51	0.26
WDF [%]*	96 ± 9	96 ± 9	98 ± 14	81-98**

Exemplarisch ist die Kalibrierung von *Polyquaternium-16* in einer Spülung-Matrix nach einer GPC-Aufarbeitung in Abbildung 63 abgebildet. Bei dieser Kalibrierung gibt es einen offenbar linearen Zusammenhang.

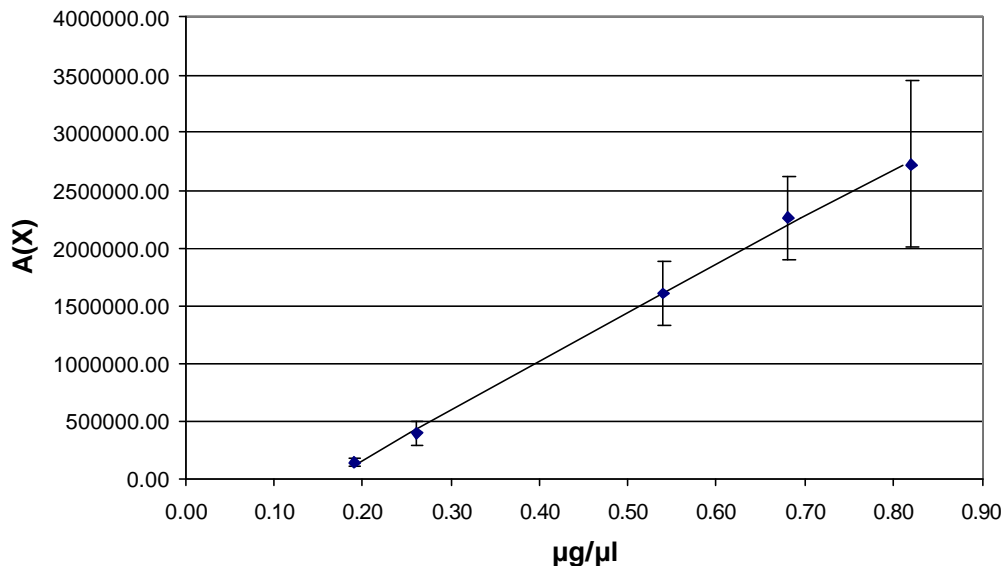


Abbildung 63: Kalibrierung von *Polyquaternium-16* in einer Spülungs-Matrix, n=5

4.5.2 Matrixkalibrierung weiterer Polymere

Nachdem gezeigt werden konnte, dass eine Quantifizierung von polyvinylpyrrolidonhaltigen Polymeren möglich ist, sollten im Anschluss auch die anderen beiden Polymere, die schon auf dem Haar nachgewiesen werden konnten und die beiden anderen Polymerklassen darstellen, in Lösung und in Matrix quantifiziert werden: Zum einen das anionische Polyurethan-A und zum anderen das amphotere Acrylat-C. Für Acrylat-C wurden die Fragmente 56 und 57 m/z für die Quantifizierung herangezogen, für Polyurethan-A die Massenspuren 110 und 123 m/z. Bei der Quantifizierung des Polyurethan-A, das aus einer Acrylat- und einer Urethan-Komponente besteht, wurde die Urethankomponente des Copolymers für die Quantifizierung herangezogen, da die Fragmente des Polyurethans deutlich empfindlicher detektiert werden können. Das Acrylat-C wird über den Monomerbestandteil Octylacrylamid bestimmt.

Des Weiteren sollte versucht werden, *PVP/VA* anhand des Polyvinylacetates zu quantifizieren. Das Polyvinylacetat ist weniger gut für eine quantitative Bestimmung mittels Py-GC/MS geeignet, da dessen Pyrolyseprodukt Essigsäure einen schwächeren Responsefaktor bei der Py-GC/MS aufweist und in der Nähe des Totvolumens eluiert (das hängt von der Säule ab, aber aufgrund der hohen Matrixbelastung konnte keine andere Säule verwendet werden). Zusätzlich ist das Fragment 43 m/z, über das die Essigsäure ausgewertet wird, relativ unspezifisch. Gelingt die Quantifizierung dennoch, kann der *PVP/VA*-Gehalt anhand der Essigsäure quantifiziert werden und im Nachhinein das gefundene PVP im Schaumfestiger (das sowohl mit *PVP/VA* als auch mit *Polyquaternium-16* dotiert wurde) den beiden Polymeren *Polyquaternium-16* und *PVP/VA* zugeordnet werden. In Tabelle 24 sind die ermittelten Kenndaten für die quantitativen Bestimmungen von Polyurethan-A und Acrylat-C aufgeführt.

Die Verfahrenskenndaten und die Nachweisgrenze, die für Acrylat-C ermittelt werden konnten, liegen in den gleichen Größenordnungen wie bei der Bestimmung des Polyvinylpyrrolidons. Die quantitative Bestimmung des *PVP/VA* über das Polyvinylacetat (PVA) ergab, wie schon zu erwarten war, deutlich stärkere Schwankungen und eine daraus resultierende um den Faktor 10 höhere Nachweisgrenze. Die Bestimmung des *PVP/VA*s über das PVA ist demnach weit weniger empfindlich, als über das PVP.

Tabelle 24: Kenndaten für die Quantifizierung von Polyurethan-A, Acrylat-C und PVP/VA über das Acetat: KK) Korrelationskoeffizient, VVK) Verfahrensvariationskoeffizient, VStd) Verfahrensstandardabweichung, n=5, 5 Kalibrierpunkte

	Acrylat-C	Polyurethan-A	PVP/VA
Matrix	Ethanol	Ethanol	Wasser
Untersuchte Komponente	Octylacrylamid	Urethan	PVA
KK	0.9998	0.9996	0.9985
VVK [%]	0.3	1	3.5
VStd [$\mu\text{g}/\mu\text{l}$]	8	10	337
NWG [$\mu\text{g}/\mu\text{l}$]	26	10	1035
BG [$\mu\text{g}/\mu\text{l}$]	79	40	3105
% Monomer im Polymer	95	n.b.	
NWG nur auf untersuchtes Monomer bezogen [$\mu\text{g}/\mu\text{l}$]	25	-.	414

Das Polyurethan-A wird über die Polyurethankomponente des Polymers quantifiziert und besitzt die beste Nachweisgrenze, die im Rahmen dieser Arbeit für ein Polymer mit der DB5-MS Säule bestimmt werden konnte. Jedoch konnte keine Nachweisgrenze für das Polyurethan in der Polymerlösung berechnet werden, da das Mischungsverhältnis von der Polyurethankomponente zu der Polyacrylatkomponente nicht bekannt war und kein Einzelstandard zur Verfügung stand. Dieses war jedoch auch nicht so wichtig, da das Gesamt-Polymer in der Probe bestimmt werden sollte, und ein vergleichbarer Standard vorhanden war. In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen von Polyurethan-A, Acrylat-C und PVP/VA in den Haarkosmetika Haarspray und Schaumfestiger aufgeführt.

Tabelle 25: Kenndaten für die Quantifizierung der Polymere Polyurethan-A, Acrylat-C und PVP/VA in den Haarkosmetika Haarspray und Schaumfestiger: KK) Korrelationskoeffizient, VVK) Verfahrensvariationskoeffizient, VStd) Verfahrensstandardabweichung, **=bezogen auf PVP/VA; * WDF bezogen auf die Kalibrierungen der untersuchten Polymere in ethanolischen Lösungen; n=5, 5 Kalibrierpunkte

	Haarspray	Haarspray	Schaumfestiger
Untersuchtes Polymer	Acrylat-C	Polyurethan-A	PVA
KK	0.9989	0.9985	0.9989
VVK [%]	3	2	1
VStd [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	70	20	160
NWG [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	230	60	500
BG [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	690	170	1490
NWG nur Polymer [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	220	n.b.	190
% des Produktes	1.35	0.02	0.55
WDF [%]*	88-135	15-19	97 \pm 4**

Vermisst man das Acrylat-C gelöst in einer Haarspraymatrix vermessen, ergeben sich andere Kenndaten als bei den Bestimmungen des Polymers in einer alkoholischen Lösung. Die Nachweisgrenze liegt deutlich höher. Dies deutet darauf hin, dass die Bestimmungen in dieser Matrix höhere Nachweisgrenzen nach sich ziehen.

Die Matrixkalibrierung von Polyurethan-A gelöst in einem Haarspray ergab nur wenig erhöhte Nachweisgrenzen. Berechnet man jedoch die Wiederfindungsraten, so werden nur Werte um die 20 % erreicht. Hier wirkt sich die vorhandene Matrix, und damit ihre Pyrolyseprodukte, stark auf die Wiederfindungsraten aus. So könnte es sein, dass coeluiierende Matrix-Pyrolyseprodukte die Bedingungen während der Massenspektrometrie verändern.

Auch Quantifizierung des *PVP/VA* gelöst in einem Schaumfestiger, quantifiziert über das PVA, ergibt wie schon die quantitative Bestimmung dieses Polymers in einer wässrigen Lösung (über das PVA) eine um den Faktor zehn höhere Nachweisgrenze als die der quantitative Bestimmung des *PVP/VAs* über das PVP. Diese ist begründet in den schlechteren Responsefaktoren der Essigsäure bei der Massenspektrometrie und vergleichbar mit den Ergebnissen in den wässrigen Lösungen.

Berechnet man die Wiederfindungsraten des *PVP/VA* im Schaumfestiger, können Wiederfindungsraten zwischen 96-100% erreicht werden. Diese Matrixkalibrierung war die einzige, deren Werte direkt vergleichbar sind mit denen der Matrixkalibrierungen der Polymere ohne Matrix. Bei allen anderen Bestimmungen traten die Effekte auf, die schon in Kapitel 4.5.1 beschrieben wurden. Bestimmungen in Matrices sind nur möglich, wenn die Standardkalibrierung in einem Placebo erfolgt.

In den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 konnte gezeigt werden, dass die Kalibrierungen in den Matrices nur dann erfolgen können, wenn ein Placebo eingesetzt wird. Steht jedoch kein Placebo zur Verfügung, so muss die Matrix vor der Analyse abgetrennt werden. Hier eignet sich die entwickelte GPC Aufarbeitungsmethode, die sich schon beim Nachweis des *Polyquaternium-44* in einem Shampoo bewährt hat. Die Proben wurden verdünnt wie in den vorherigen quantitativen Bestimmungen, nur wurde eine GPC-Aufarbeitung vor der Analyse durchgeführt.

Durch die GPC-Aufarbeitung sind die Bestimmungen untereinander vergleichbar (siehe Tabelle 26). Es ist möglich, diese Polymere auch ohne Placebo in Haarkosmetika zu bestimmen. Bei der Auswertung der Bestimmungen von Polyurethan-A und Acrylat-C kommt es jedoch durch die GPC zu starken Aufarbeitungsverlusten (50% -75%). Daraus folgen schlechtere Nachweisgrenzen und stärkere Schwankungen. Wahrscheinlich ist die Löslichkeit von Polyurethan-A, das sich nur in Ethanol und nicht in Wasser löst, so schlecht, dass selbst eine Lösung von 50% Ethanol/Wasser (v/v) nicht ausreicht. Zudem fällt das Polyurethan-A in undissoziierter Form aus, und die GPC-Aufarbeitung musste mit negativ geladenem Polymer durchgeführt werden (gelöst nur in 50% Ethanol/Wasser ohne weitere Zusätze). Würde man das Polymer in 100% Ethanol lösen, könnte die GPC Aufarbeitung nicht mehr durchgeführt werden, da das Säulenmaterial dann entquellen würde. Dadurch konnte es zu Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial kommen und damit zu Aufarbeitungsverlusten. Trotz dieser Probleme ist eine Bestimmung des Polymers unter Berücksichtigung der WDF durchführbar.

Tabelle 26: Kenndaten für die Quantifizierung der Polymere Polyurethan-A und Acrylat-C in wässrigen Lösungen und in den Haarkosmetika Haarspray nach einer GPC-Aufarbeitung: r) Korrelationskoeffizient, VVK) Verfahrensvariationskoeffizient, VStd) Verfahrensstandardabweichung, *WDF bezogen auf die Kalibrierungen der untersuchten Polymere in ethanolischen Lösungen, **WDF bezogen auf die Kalibrierungen der untersuchten Polymere in ethanolischen Lösungen nach der GPC; n=5, 5 Kalibrierpunkte

Untersuchtes Polymer	Poly- urethan-A	Poly- urethan-A	Acrylat-C	Acrylat-C
	Ethanol	Haarspray	Ethanol	Haarspray
Matrix	0.9801	0.9870	0.961	0.947
r	0.9801	0.9870	0.961	0.947
VVK [%]	6.7	5.7	3.7	2.6
VStd [$\mu\text{g/ml}$]	86	72	104	60
NWG [$\mu\text{g/ml}$]	282	233	362	187
BG [$\mu\text{g/ml}$]	845	698	1068	560
NWG nur Polymer [$\mu\text{g/ml}$]	-	-	347	177
% des Produktes	-	0.05	-	1.54
WDF [%]*	40-89	-	73 \pm 9	-
WDF [%]**		93 \pm 12		103 \pm 8

4.5.3 Quantifizierung von *Polyquaternium-44* nach der Haarwäsche auf dem Haar

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde *Polyquaternium-44* auf dem Haar bestimmt. In einem ersten Schritt wurden die Wiederfindungsraten von der Bestimmung von *Polyquaternium-44* auf dem Haar ermittelt. Danach wurde in diesem Kapitel überprüft, ob das *Polyquaternium-44* auf dem Haar nach einer Wäsche unter realen Bedingungen mit polymerhaltigem Shampoo nachweisbar ist. Um das Aufziehen der Polymere reproduzierbar durchzuführen, wurde eine standardisierte Haarwäsche durchgeführt (siehe Kapitel 7.3.8). Die Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion ist komplex, da es nicht möglich ist, eine bekannte Menge an Analyt in dem Bindungsstand auf das Haar zu bringen, wie er nach der Haarwäsche vorliegt.

Zunächst wurden fünf gedriete, mit Wasser benetzte Haarsträhnen mit einer *Polyquaternium-44*-Lösung versetzt, nach dem Trocknen aufgearbeitet und analysiert (eingesetzte Polymermengen siehe Kapitel 7.3.7). Daraufhin wurden die Wiederfindungsraten bestimmt (siehe Abbildung 64).

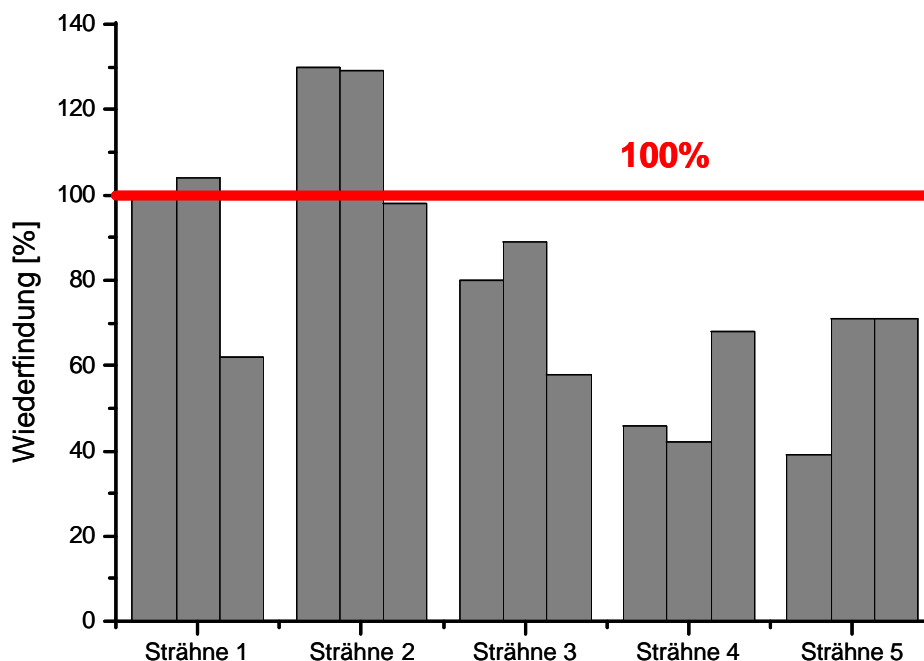


Abbildung 64: Wiederfindungsrate von *Polyquaternium-44* auf dem Haar. Es wurden fünf Strähnen aufgearbeitet, gedriete und analysiert

Im Anschluss wurden Haarsträhnen zunächst mit einem Placeboshampoo gewaschen. Nach dem Waschen wurde auf die getrockneten Strähnen das Polymer aufgebracht und nach dem Trocknen extrahiert. Es sollte versucht werden, Nachweisgrenzen unter möglichst realistischen Waschbedingungen abschätzen zu können. Jedoch konnte auch bei dieser Aufarbeitung nicht sichergestellt werden, dass die Polymere nach dem Dotieren den gleichen Bindungszustand auf dem Haar haben wie nach einer Haarwäsche. Dafür konnte auf diese Weise die auf dem Haar befindliche Menge genau kontrolliert werden. Die Daten wurden mit Hilfe der gewichteten quadratischen Funktion ausgewertet. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 27, die eingesetzte Polymermengen in Kapitel 7.3.7.

Tabelle 27: Wiederfindungsrate und rel. Standardabweichungen von *Polyquaternium-44* in den Matrices Wasser und Shampoo direkt vom Haar

	Gew. quadr. Reagr.
WdF <i>Polyquaternium-44</i>	82 %
Rel. Standardabweichung <i>Polyquaternium-44</i>	24 %

Die Wiederfindungsraten über alle gedrittelten Haarsträhnen von der Bestimmung des *Polyquaterniums-44* auf dem Haar liegen bei 82 % mit einer relativen Standardabweichung von 24 %. Die nicht hundertprozentige Wiederfindungsrate deutete sich schon in den Vorversuchen an. Wahrscheinlich stören die Tenside die GPC-Aufarbeitung und führen zu geringeren Wiederfindungsraten, wenn zuviele Tenside vorhanden sind. Die Tenside können mit den Polymeren Micellen bilden und die Elution stören. Außerdem erhöhen die Pyrolyseprodukte der Tenside das Rauschen, und dadurch tauchen im Chromatogramm Störpeaks der Pyrolyseprodukte der Tenside auf.

In einem nächsten Schritt sollte die Nachweisgrenze der Bestimmung von *Polyquaternium-44* auf dem Haar ermittelt werden. Um den Einfluss der Shampoo-Matrix auf die Bestimmung zu ermitteln, wurden mehrere Haarsträhnen mit einem Placeboshampoo gewaschen. Daraufhin wurden die Haare mit dem Polymer dotiert, aufgearbeitet und analysiert. Die ermittelten Kenndaten zeigt Tabelle 28, die eingesetzten Polymermengen sind in Kapitel 9 angegeben. Für die Matrixkalibrierung wurde die zu analysierende Menge etwas variiert. Es wurden jeweils 10 µl analysiert, um eine möglichst gute Nachweisgrenze zu erreichen. Dadurch verbesserte sich die Empfindlichkeit (µg/ml) nicht. Die Nachweisgrenze

von 17 µg/g Haar, konnte jedoch um ein zehnfaches verbessert werden. Es war jedoch nicht möglich, noch mehr Probe mit Matrix aufzugeben, da die verwendeten Pyrolysetiegel nicht mehr Substanz aufnehmen konnten. Die Wiederfindungsraten lagen um 30%, bestimmt durch die extreme Tensidbelastung bei der GPC-Aufarbeitung. Die Matrix besteht nach der Extraktion vor allem aus dem Extraktionstensid *Triton X-100* und aus weiteren Tensiden und Substanzen, die vom Haar extrahiert wurden und durch die GPC-Aufarbeitung nicht mehr vollständig abgetrennt werden konnten.

Tabelle 28: Kalibrierung von *Polyquaternium-44* in der Haarextrakt-Matrix, r) Korrelationskoeffizient, VVK) Verfahrensvariationskoeffizient, VStd) Verfahrensstandardabweichung *WDF bezogen auf die Kalibrierungen der untersuchten Polymere in wässriger Lösung, n=5, 4 Kalibrierpunkte

	<i>Polyquaternium-44</i> (DB-1701)	<i>Polyquaternium-44</i> in Haarextrakt (DB-1701)
r	0.9995	0.9986
VVK [%]	0.7	1.5
VStd [µg/ml]	6	8
NWG [µg/ml]	20	34
BG [µg/ml]	61	102
% PVP im Polymer	80	80
NWG nur PVP [µg/ml]	16	27
NWG [µg/g] Haar	-	17.0
WDF [%]*	-	31 ± 2

Auch hier ist die Nachweisgrenze, die bei Kalibrierung des *Polyquaternium-44* in den Haarextrakten erreicht wurde (siehe Tabelle 28) mit der der Kalibrierung von *Polyquaternium-44* in der wässrigen Lösung vergleichbar. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 65 dargestellt.

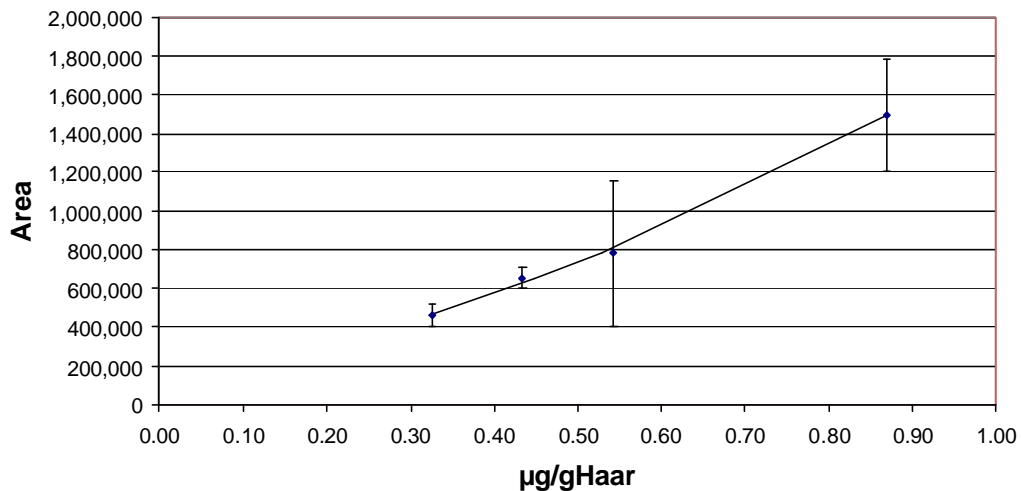


Abbildung 65: Kalibrierung von *Polyquaternium-44* in der Haarextraktmatrix

Die aus der Kalibrierung berechnete Nachweisgrenze von *Polyquaternium-44* vom Haar liegt bei 17 µg/g Haar. Durch Erhöhung der auf den Probenträger aufgegebenen Probenmenge konnte die Nachweisgrenze nicht verbessert werden. Bei diesen Analysen zeigte sich, dass die Varianz bei den Messungen zunimmt, je mehr Substanz sich auf den Probenträgern befindet. Durch die hohe Proben- und Matrixmenge dauert es länger, bis die Endtemperatur bei der Pyrolyse erreicht ist, welches größere Schwankungen zur Folge hat. Auch die Matrix hat hier Einfluss. Die Varianzen ohne Matrix sind geringer.

Nach dieser Berechnung könnte der Nachweis des Polymers auch vom gewaschenen Haar in einer Standardformulierung möglich sein, wenn dieses Polymer eine ähnliche Substantivität besitzt wie andere kationische Polymere (z.B. *Polyquaternium-10*). In der Arbeit von Ungewiss [31] wurden Polymerkonzentrationen für *Polyquaternium-10* und *Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride* von 180–300 µg/g Haar nachgewiesen. Das Aufziehverhalten der Polymere ist sowohl abhängig von den Wechselwirkungen des Polymers mit dem Haar, der Ladungsdichte der Polymere, vom Molekulargewicht der Polymere und von der Formulierung (u.a. Alkalität und Salzkonzentration), in der das Polymer auf das Haar aufgebracht wird [19]. Deswegen kann die Substantivität von *Polyquaternium-44* durchaus deutlich von der Substantivität anderer kationischer Polymere abweichen. Weiterhin wurden diese Bestimmungen unter der Annahme durchgeführt, dass *Polyquaternium-44* sich bei der Matrixkalibrierung in dem gleichen Bindungsstand auf dem Haar befindet, wie nach der Haarwäsche, bzw. sich vergleichbar gut extrahieren lässt.

Nach der Matrixkalibrierung wurden 5 Haarsträhnen mit dem *Polyquaternium-44* enthaltenden Shampoo (0.5%ig) standardisiert gewaschen und aufgearbeitet, um die Substantivität von *Polyquaternium-44* auf dem Haar zu bestimmen.

In Abbildung 66 ist zu erkennen, dass die Extrakte der mit polymerhaltigem Shampoo gewaschenen Haarproben dem des Blindwertes gleichen. Das *Polyquaternium-44* lässt sich unter diesen Bedingungen nicht nachweisen. Daher ist davon auszugehen, dass sich weniger als 17.0 µg/g *Polyquaternium-44* auf dem Haar befanden. Um dieses Ergebnis abzusichern, wurde die Nachweisgrenze visuell abgeschätzt. Genau zu der Retentionszeit, zu der das 2-Pyrrolidon eluiert,

dessen Peak zur Auswertung herangezogen wird, eluiert auch ein Matrixbestandteil.

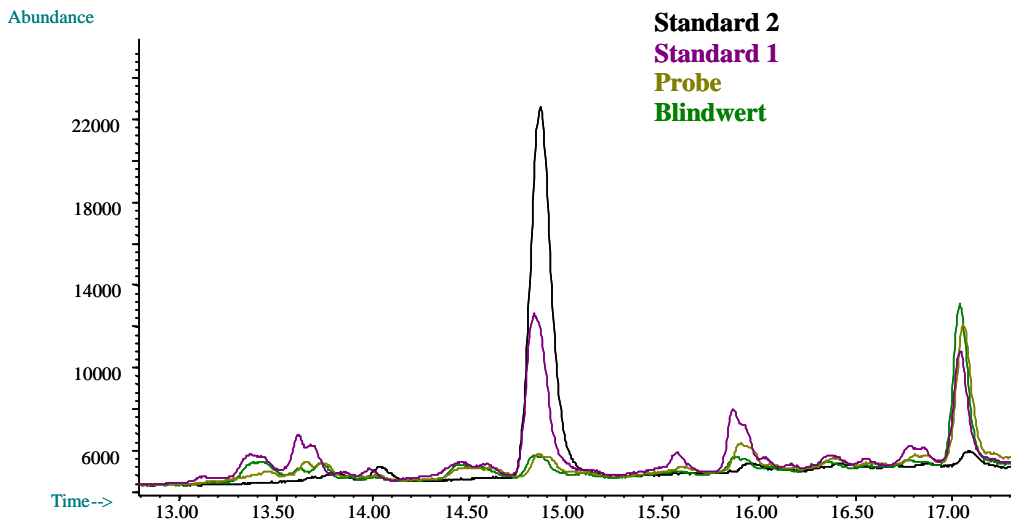


Abbildung 66: Py-GC/MS-Chromatogramm von Haarextrakten (SIM-Modus): Gelb) Extrakt von der Probe, grün) Extrakt von Blindwert, lila, schwarz): Standards von *Polyquaternium-44*

Setzt man die Nachweisgrenze auf die dreifache Fläche des Blindwertes, so liegt diese bei $80 \mu\text{g/g}$ Haar. Nach dieser Methode wären Mengen über $80 \mu\text{g/g}$ Haar nachweisbar. Aus diesen beiden Nachweisgrenzenbestimmungen lässt sich schließen, dass sich weniger als $80 \mu\text{g/g}$ Haar des Polymers auf dem Haar befinden und dass *Polyquaternium-44* anscheinend eine deutlich geringere Substantivität besitzt als *Polyquaternium-10* und *Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride*. Man erhält bei diesen Versuchen keine Information über irreversibel gebundene Analyten. So könnte es zwar auch sein, dass *Polyquaternium-44* nach der Haarwäsche stärker auf dem Haar bindet und durch die entwickelte Extraktionsmethode nur teilweise extrahiert werden kann. Die relativ guten Wiederfindungsraten deuten aber an, dass die Bindung nicht irreversibel ist und es zusätzlich unwahrscheinlich ist, dass die Bindung mit Shampoo stärker ist als ohne. Aufgrund der Tenside ist das auf dem Haar einmassierte Polymer weniger stark auf dem Haar gebunden und wird fast vollständig durch das Shampoo extrahiert. Hössel et al. beschrieben, dass zwar keine Rückstände nach einer Waschung mit einem polymerhaltigem Shampoo von Haaren mit einem Gemisch aus Wasser und Tensiden nachweisbar waren, konnten aber unter dem Mikroskop einen geringen Build-up Effekt auf dem Haar nach fünf Waschungen (von einem Tensid/Polymergemisch) beobachten, der jedoch bei *Polyquaternium-10* und *Guar*

Hydroxypropyltrimonium Chloride stärker ausgeprägt war [2]. Das deutet darauf hin, dass das *Polyquaternium-44* durch die Haarwäsche stärker vom Haar heruntergewaschen wird und der Nachweis im Vergleich zu *Polyquaternium-10* erschwert ist. Diese Tatsachen bestätigen, dass bei der Haarwäsche weniger als 80 µg/g Haar *Polyquaternium-44* auf das Haar aufzieht.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Anwendbarkeit der Py-GC/MS zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Polymeren aus dem Bereich der Haarkosmetik zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Methodenentwicklungen durchgeführt, die einen Nachweis und eine Bestimmung aus verschiedenen Matrices ermöglichen. Zuvor wurden sowohl die einzelnen Polymere als auch Haare mittels Py-GC/MS charakterisiert. Einen Überblick über die gewonnenen Kernergebnisse gibt Abbildung 67.

Der erste Block dieser Arbeit umfasste Haaruntersuchungen. Pyrolysierte Haare ergeben eine Vielzahl von Pyrolyseprodukten, die zum größten Teil mit Hilfe der Gaschromatographie nicht aufgetrennt werden können. Die Substanzen, die identifiziert werden können, haben folgenden Ursprung: Aminosäuren, Melanin und Haarsebum. Die Substanzen aus dem Haarsebum sind nicht haarspezifisch, sondern stammen aus den Talgdrüsen und wurden daher bei der Charakterisierung unterschiedlicher Haartypen vor den Analysen durch eine Extraktion mit Hexan entfernt. Unterschiedliche Haartypen können mittels Py-GC/MS voneinander unterschieden werden. Es wurden Polymere aller Klassen charakterisiert: Anionische, kationische nichtionische und amphotere Polymere.

Charakterisiert wurden Polymere und Copolymere auf der Basis von Acrylsäure und Acrylat, Urethan, derivatisiertem Silikon, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, N-Vinylimidazol, Kohlenhydrat, sowie Polymere mit quaternärem Stickstoff. Diese Polymere konnten mittels Py-GC/MS größtenteils gut charakterisiert werden. Sie zerfallen entweder nach dem Prinzip des statistischen Kettenbruchs, der Retropolymerisation oder der Abstreifreaktion. Es ist jedoch nicht immer einwandfrei möglich, nebeneinander existierende Acrylate zu unterscheiden.

Ein weiterer Punkt bei der Pyrolyse können die in einem Copolymer enthaltenen Modifizierungen sein, sie können eine Analyse mittels Py-GC/MS erschweren. Insgesamt ist es möglich, eine Vielzahl von Polymeren zu charakterisieren. Alle Polymere, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, ließen sich charakterisieren. Es zeigte sich, dass die Py-GC/MS z.T. genauere Ergebnisse erzielt als die NMR-Analyse. Selbst NMR Analysen führen nur zum Teil zu

eindeutigen Ergebnissen bei Polymercharakterisierungen. Insgesamt ist die Py-GC/MS eine sehr leistungsfähige Methode, um Polymere zu charakterisieren.

In einem nächsten Schritt wurde ein Polymer jeder Stoffklasse ausgewählt, um Methoden zu entwickeln, diese Polymere in Produkten und auf dem Haar charakterisieren und quantifizieren zu können. Bei diesen Analysen wurde deutlich, dass Methoden entwickelt werden müssen, um Polymere zunächst von den Haaren zu extrahieren, bevor sie bestimmt werden können, da die Geräte der hohen Matrixbelastungen von pyrolysierten Haaren nicht gewachsen sind.

Nach der Charakterisierung der Haare wurden die ausgewählten Polymere auf dem Haar und in Produkten direkt nachgewiesen. Für den Nachweis von Polymeren in tensidhaltigen Lösungen wurde zunächst eine präparative GPC angewandt, um die Polymere von der Tensidmatrix abzutrennen. Ein Nachweis ohne vorherige Aufreinigung war nicht möglich. Um Polymere auf Haaren nachzuweisen, wurden diese zunächst extrahiert und anschließend der Extrakt aufgereinigt.

In einem letzten Schritt wurden Methoden entwickelt, um die ausgewählten Polymere zu quantifizieren. Die Quantifizierungen wurden in wässrigen/ethanolischen Lösungen, in verschiedenen Produkten der Haarkosmetik, wie z.B. Shampoos, Spülungen, Haarsprays etc. und vom Haar vorgenommen. Die entwickelten Analysemethoden erlauben dabei Gehaltsbestimmungen bis zu 60 µg Polymer/ml (0,02% des Produktes). Aufgrund der gerätebedingten Schwankungen der Messwerte ist eine Fünffachmessung der Proben notwendig ist, um eine hohe Genauigkeit zu erhalten. Die Bestimmungen mit Hilfe eines Placebos sind am geeignetsten. Des Weiteren konnte mit der entwickelten Methode zur Bestimmung von *Polyquaternium-44* auf dem Haar gezeigt werden, dass sogar kleinste Polymermengen vom Haar nachgewiesen werden können. Die Py-GC/MS ist also eine geeignete Methode, um Polymere aller Klassen zu charakterisieren und zu quantifizieren. Jedoch ist ein erhöhter methodischer Aufwand aufgrund der Notwendigkeit von Mehrfachmessungen einzukalkulieren. Mit Hilfe der Py-GC/MS lassen sich alle Fragen klären, wenn kosmetische Polymere in kosmetischen Produkten klassifiziert und quantifiziert werden sollen.

Zielsetzung	Kernergebnisse
Untersuchungen von Haaren	
Charakterisierung von Haaren	<ul style="list-style-type: none"> • Ursprung der Substanzen: Aminosäuren, Melanin, Haarsebum • Nur ein Teil der Substanzen identifizierbar (Überlagerungen)
Unterscheidung verschiedener Haartypen	<ul style="list-style-type: none"> • Verschiedene Haartypen sind unterscheidbar
Probleme bei der Haaranalytik	<ul style="list-style-type: none"> • Starke Verschleppungen
Charakterisierung von verschiedenen Polymeren	
Charakterisierung von anionischen Polymeren	<ul style="list-style-type: none"> • Neutralisationsmittel AMP nachweisbar • Kohlenstoffdioxid entsteht bei der Pyrolyse generell • Aus Acrylsäureestern entstehen immer auch Methacrylsäureester • Acrylat-A: Monomerbestandteile nachweisbar • Acrylat-B: Monomerbestandteile erst nach Zugabe von TMAH nachweisbar • Polyurethan-A: Acrylatkomponenten und Diisocyanatkomponente des Polymers nachweisbar, Diolkomponente des Polyurethans nur teilweise nach Py-MALDI-TOF • Polystyrol-A: Modifiziertes Styrol schlecht nachweisbar
Charakterisierung von amphoteren und nichtionischen Polymeren	<ul style="list-style-type: none"> • Acrylat-C: Bis auf Isobutylacrylat alle Monomerbestandteile nachweisbar • PVP/VA: Monomerbestandteile nachweisbar
Charakterisierung von kationischen Polymeren	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Polyquaternium-16 und -44</i>: Monomerbestandteile nachweisbar; Verschiedene Mischungen von PVP und PVI lassen sich unterscheiden • <i>Polyquaternium-10</i>: Seitenketten der Cellulose nachweisbar, Cellulosekörper nicht nachweisbar • <i>Polyquaternium-37</i>: Polymer nachweisbar • <i>Polyquaternium-7</i>: Beide Monomerbestandteile nachweisbar
Bestimmung von Polymeren in kosmetischen Produkten und von der Haaroberfläche	
	<ul style="list-style-type: none"> • Nachweis in nicht tensidhaltigen Matrices möglich • Bei tensidhaltigen Produkten und vom Haar Extraktion bzw. weitere Aufarbeitung notwendig
Methodenentwicklung zur quantitativen Analyse von Polymeren	
Methodenentwicklung zum Nachweis von <i>Polyquaternium-44</i> in tensidhaltigen Matrices und von der Haaroberfläche	<ul style="list-style-type: none"> • Optimierung der Geräteparameter • Extraktion der Polymere vom Haar durch Gemisch von TFA/Triton-X-100 • Aufreinigung durch präparative GPC des Shampoos und der Haarextrakte
Quantitative Bestimmungen einiger Polymere in verschiedenen Matrices	
Matrixkalibrierungen PVP-haltiger Polymere	<ul style="list-style-type: none"> • Nachweisgrenzen bei 20 µg/ml • Matrix verändert Bestimmungen • schwankende Wiederfindungsraten • Durch präp. GPC Bestimmungen vergleichbar • Bestimmungen mit Placebo wünschenswert
Matrixkalibrierungen weiterer Polymere	<ul style="list-style-type: none"> • Nachweisgrenzen teilweise durch Matrixeinflüsse höher • Bestimmung von zwei PVP-haltigen Copolymeren durch Auswertung über versch. Monomerbestandteil möglich
Quantifizierung von <i>Polyquaternium-44</i> nach der Haarwäsche von der Haaroberfläche	<ul style="list-style-type: none"> • Nachweisgrenze liegt bei 80 µg/g Haar • Kein Nachweis von PVP/PVI auf dem Haar nach Haarwäsche mit polymerhaltigen Shampoo möglich

Abbildung 67: Gliederung und Kernergebnisse des speziellen Teils

6 Summary

The objective of this thesis was to investigate the applicability of Py-GC/MS for the qualitative and quantitative determination of hair cosmetic polymers. Therefore, several methods were developed. That allows the detection and measurement of these polymers in several matrices. In preliminary studies, both the individual polymers and the hair were characterized using Py-GC/MS.

The first section of this work is about the hair analyses that were conducted. Pyrolyzed hairs give a multitude of pyrolysis products. Most cannot be identified by gas chromatography. The identifiable substances had the following origins: amino acids, melanin and hair sebum. The substances from the hair sebum are not hair specific, but come from the sebaceous glands. Therefore they were removed by extraction with hexane before characterizations of the different hair types. Different hair types can be discriminated by Py-GC/MS. Polymers of all classes were characterized: anionic, cationic and amphoteric polymers.

Polymers based on acrylic acid, acrylate, urethane, derivatised silicones, vinylpyrrolidone, vinylimidazole, carbohydrates and polymers containing quaternary nitrogen were characterized. Most of these polymers could be characterized using Py-GC/MS. They decompose either according to the principle of statistical fractionation, retro polymerisation or the stripping reaction. It is not always possible to differentiate co-existing acrylates. An additional problem encountered with pyrolysis can be modifications of a copolymer that can complicate Py-GC/MS.

However it is possible to characterize many polymers. All polymers analysed in this work could be characterized. It could be shown that Py-GC/MS in some places gave better results than NMR analysis. Even with NMR analysis unequivocal characterization of polymers was possible only in some cases. Overall Py-GC/MS is a very powerful method for characterization of polymers.

In a next step one polymer of each class was selected to develop methods to characterize and quantify these polymers on hair. The methods to extract the

polymers from the hair first needed to be developed because the instruments could not cope with the high matrix stress from the pyrolyzed hairs.

After characterization of the hairs the selected polymers were detected directly on the hair and in several products. For the detection of polymers in surfactant containing solutions preparative GPC was used first to separate the polymers from the surfactant matrix. Detection without prior purification was not possible. For the detection of polymers on hair the polymers were first extracted. The extract was cleaned afterwards.

In a last step methods were developed to quantify these polymers. The quantifications were made in water/ethanolic solutions, in different hair products like shampoo, conditioner, hair sprays and from the hair. The developed analytical methods allow quantitative determination of up to 60 μg polymer / ml (0.02% of the product). It could be shown that because of the specific variation of the measurement points of the instruments five measurements are needed for each analysis in order to achieve a high accuracy. It could furthermore be shown that the method developed for the determination of polyquaternium-44 on the hair allows the detection of trace polymer quantities. It could be shown that Py-GC/MS is a suitable method for characterization and quantification of polymers of all classes. However, the time and effort requires multitude measurements must be considered. Py-GC/MS can be used to answer all questions relating to the characterization and quantification of cosmetic polymers in cosmetic products.

7 Experimenteller Teil

7.1 Reagenzien und Materialien

7.1.1 Haare

Das verwendete Haarmaterial der kaukasischen Haare wird von Kerling International (Backnang, Deutschland) bezogen. Es handelt sich dabei um Standard-Klebetressen (Haarsträhnen) mit einer Länge von 23 cm und einer Breite von 2 cm, die 2 g kaukasische Haare enthalten. Diese Standard-Klebetressen werden als Haarsträhnen bezeichnet und wiegen somit 2 g. Die Haare werden in zwei Schädigungsgraden bezogen:

1. dunkles ungeschädigtes Haar
2. acht Stunden gebleichtes, stark geschädigtes Haar

Die Haarsträhnen wurden bei Kerling bereits gereinigt, wobei davon ausgegangen wird, dass die Reinigungslösung Tenside enthält.

Die Haare, die von anderen ethnischen Gruppen abstammten, waren nicht standardisiert und wurden direkt von jeweils 2 Probanden vom Kopf entfernt. Alle Proben wurden vor der Analyse mit Hexan gereinigt.

7.1.2 Kosmetische Formulierungen

Die kosmetischen Formulierungen wurden von der Beiersdorf AG (Hamburg, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Da der Vergleich unterschiedlicher Formulierungen im Fokus stand, wird auf den grundsätzlichen Aufbau der Formulierungen nicht eingegangen. Es handelt sich um Standardformulierungen. Die INCI-Deklarationen waren wie folgt:

INCI-Deklarationen der verwendeten kosmetischen Produkte

- Shampoo (*Polyquaternium-44*)

Aqua, Sodium Laureth Sulfate, Sodium Cocoamphoacetate, Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Sodium Chloride, Polyquaternium-44, Tetrasodium Iminodisuccinate, Sodium Benzoate, Sodium Salicylate, PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, Citric Acid, Parfum

- Haargel (*PVP/VA*)

Aqua, Alcohol Denat., PVP/VA Copolymer, Sodium Carbomer, Propylene Glycol, PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, Cetareth-20, Panthenol, Trisodium EDTA, PEG/PPG-20/6, Dimethicone, Benzophenone-4, Cetrimonium Chloride, Niacinamide, Parfum

- Schaumfestiger (*PVP/VA, Polyquaternium-16*)

Aqua, Isobutane, PVP/VA-Copolymer, Propane, Polyquaternium-4, Polyquaternium-16, Butane, PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, Sodium Benzoate, Cetrimonium Chloride, Panthenol, Niacinamide, Citric Acid, Parfum

- Spülung (*Polyquaternium-16*)

Aqua, Glycerin, Cetearyl Alcohol, Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2, Cetrimonium Chloride, Propylene Glycol, Hydroxypropyl Methylcellulose, Methylparaben, Polyquaternium-16, Propylparaben, Benzophenone-4, Citric Acid, Parfum, Alpha-Isomethyl Ionone, Hexyl Cinnamal, Limonene, Benzyl Salicylate, Geraniol

- Haarspray (*Polyurethan-A*)

Alcohol Denat., Aqua, Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer, Polyurethan-14 AMP Acrylates Copolymer, Aminomethyl Propanol, PEG-12 Dimethicone, Glycerin, Panthenol, Niacinamide, Parfum

- Haarspray (*Acrylat-C*)

Alcohol Denat., Aqua, Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer, Aminomethyl Propanol, PEG-12 Dimethicone, Glycerin, Panthenol, Niacinamide, Parfum

7.1.3 Rohstoffe

Tabelle 29: Übersicht der untersuchten Rohstoffe

Rohstoff	Hersteller
<i>Acrylates Copolymer</i>	Luviflex Soft (BASF, Ludwigshafen)
<i>PEG/PPG-25/25 Dimethicone/ Acrylates Copolymer</i>	Luviflex Silk (BASF, Ludwigshafen)
<i>Polyurethane-14 AMP- Acrylates Copolymer</i>	DynamX (National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey, (USA))
<i>Sodium Polysterene Sulfonate</i>	Flexan 130 (National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey, (USA))
<i>Octyl Acrylamide/ Acrylates/ Butyl Amino Ethyl Methacrylates Copolymer</i>	Amphomer 28-4910 (National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey, (USA))
<i>PVP/VA</i>	PVP/VA VA 64W (BASF, Ludwigshafen)
<i>Polyquaternium-16/44</i>	Luviquat Care, Luviquat FC 370, Luviquat HM552, Luviquat FC 550, Luviquat Excellence (BASF, Ludwigshafen)
<i>Polyquaternium-7</i>	Polyquaternium-7 (Suez Lyonnaise Des Eaux, Paris Frankreich)
<i>Polyquaternium-10</i>	Polyquaternium-10 (Ucare JR125, Amerchol, NJ, (USA))
<i>Polyquaternium-37</i>	Synthalen® CR (3V, Bergamo (Italien))

7.2 Geräte

7.2.1 Geräteparameter der Pyrolyse-GC/MS

Tabelle 30: Endgültige Geräteparameter der Py-GC/MS

Pyromat	GSG-Pyromat (Autosampler und manueller Pyrolysator), GSG Mess- und Analysegeräte
Leiterstäbe	Ferromagnetische Leiterstäbe röhrenförmig 650°C, GSG
Spülzeit	20 sec
Nachspülzeit	200 sec
Pyrolysedauer	20 sec
Einspritzvolumen	1 µl, wenn nicht anders beschrieben
Gaschromatograph	HP-5890-A Serie II Gas Chromatograph, Agilent
Injektor	270°C
Split	30 mL/min
Transferline	300°C
Mobile Phase	He, Fluss 30 ml/min, Druck bei 30 m Säule 70 kPa, bei 60 m Säule 140 kPa
Säulen	siehe Tabelle 31 und Tabelle 32
MS	HP-5989A Mass Spectrometer, Agilent
Massenbereich scan	35-460
Temperatur Quelle	250°C
Temperatur Quadrupol	120°C

Es wurden 4 Säulen verwendet, eine DB-1701, eine DB-225, eine DB-5MS und eine CPSIL-5CB. Die Parameter können den Tabellen 31 und 32 entnommen werden.

Tabelle 31: GC-Säulenparameter für die qualitativen Untersuchungen

	DB-225	DB-1701 qualitat- ive Analysen	CPSIL-5CB
Chem. Komposition	50% Cyanopp. MPS (Methylpolysiloxane)	35% Phenyl MPS	Dimethylpolysiloxane (DMPS)
Säulendaten	Länge: 30m; I.D.: 0.25mm; Filmdicke: 0.25 µm	Länge: 60m; I.D.: 0.25 mm; Filmdicke: 0.25 µm	Länge: 30m; I.D.: 0.25 mm; Filmdicke: 0.25 µm
Anfangstemperatur	2 Minuten bei 60°C	2 Minuten bei 50°C	2 Minuten bei 60°C
Heizrate I	15°C/min bis 180°C	6°C/min bis 200°C	14°C/min bis 240°C
Heizrate II	25°C/min bis 240°C	25°C/min bis 280°C	20°C/min bis 300°C
Endtemperatur	5 min bei 240°C	2 min bei 280°C	6 min bei 300°C

Tabelle 32: GC-Säulenparameter für die quantitativen Untersuchungen; Die Kalibrierungen von Polyquaternium-44 und die Haarextrakt-Matrixbestimmung wurden auf der DB-1701 durchgeführt, restliche Bestimmungen auf der DB-5MS

	DB-5MS	DB-1701 quantitative Analysen
Chem. Komposition	Silphenylene Polysiloxane	35% Phenyl MPS
Säulendaten	Länge: 30m; I.D.: 0.25 mm; Filmdicke: 0.25 µm	Länge: 60m; I.D.: 0.25 mm; Filmdicke: 0.25 µm
Anfangstemperatur	2 Minuten bei 50°C	2 Minuten bei 55°C
Heizrate I	10°C/min bis 180°C	12°C/min bis 180°C
Heizrate II	25°C/min bis 320°C	25°C/min bis 280°C
Endtemperatur	5 min bei 320°C	7 min bei 280°C

Verwendete Massenspuren für die quantitativen Analysen von Polymeren im SIM-Modus:

- Polyvinylpyrrolidon (*Polyquaternium-16/44, PVP/VA*) m/z 56, 85
- Polyvinylacetat (PVP/VA) m/z 43
- Acrylat (Acrylat-C) m/z 57,58
- Polyurethan (Polyurethan-A) m/z 110, 123

7.2.2 MALDI-TOF Massenspektrometer

Im Folgenden werden die einzelnen Elemente des Bruker Biflex MALDI-TOF Massenspektrometers aufgeführt.

Tabelle 33: Geräteparameter MALDI-TOF MS

Laser	OEM VSL 337i, Laser Science Inc., MA, USA
Wellenlänge	337 nm (N ₂ Laser)
Puls	3 ns Länge, max. 200 µJ Pulsenergie
Ionenquelle	Scout26, Bruker Daltonics, Bremen
Delayed Extraction	Pulsed Ion Extraction (PIE)
Aufbau	Probenteller für 26 Proben, mittels x,y-Motorik bewegbar, Beobachtungsoptik mittels CCD-Kamera und Monitor
Flugrohr	Polierter VA-Stahl. Eff. Fluglänge 1.70 m (Reflektormodus)
Turbopumpe	TPU 240, Pfeiffer-Balzars, Aßlar
Drehschieberpumpen	EZM 1.5, Edwards, Marburg
Reflektor	Reflektor Biflex, Bruker, Bremen
Aufbau	Zweistufig, gitterlos, max. Spannung 20 kV
Detektor (Reflektor)	AF820, ETP LTD., Australien, SEV, max. 2kV
Detektor (Linear)	HiMass, Bruker, Bremen. Konversionsdynode, Channel Plate mit anschl. Photomultiplier; max. 1kV (Photomult.) bzw. 10 kV (high-mass Betrieb)
Digitizer	Bruker, 1GHz max. Samplefrequenz

7.2.3 NMR-Spektroskopie

Die Proben wurden im flüssigen Zustand gemessen. Für die Bestimmungen wurden zwei verschiedene NMR-Geräte, das Bruker DRX500 und das DPX250 verwendet. Sind die prozentualen Mischungsverhältnisse von Copolymeren bestimmt worden, wurden die Peaks integriert und die dadurch enthaltenen Molprozent über die Molekulargewichte der Reste in Massenprozent umgerechnet. Die Gesamtheit der Integrale wurde als 100% festgelegt, vorhandene Nebensubstanzen bzw. Verunreinigungen werden daher nicht berücksichtigt.

Tabelle 34: Geräteparameter der NMR-Spektroskopie bei der PVP/VA-Probe

Hersteller	Bruker, Bremen
Modell	DRX500
Feldstärke	$B_0=11.75$ T
Probenköpfe	5 mm (für ^{13}C , ^1H und ^2H Kanal) 10 mm (für X-, ^1H und ^2H Kanal)
Präparation	Probe wurde in CDCl_3 gemessen
Temperatur	25°C

Tabelle 35: Geräteparameter der NMR-Spektroskopie für alle gemessenen Proben bis auf PVP/VA (siehe oben)

Hersteller	Bruker, Bremen
Modell	DPX250
Feldstärke	$B_0=5.85$ T
Probenköpfe	5 mm (für ^{13}C , ^1H und ^2H Kanal) 10 mm (für X-, ^1H und ^2H Kanal)
Präparation	Proben wurden verdünnt in D_2O gemessen
Temperatur	25°C

7.3 Aufarbeitungen und massenspektrometrische Charakterisierungen

7.3.1 Pyrolyse von Haaren

Es wurden ca. 8 cm (0.4 mg) Haar in ein Pyrolysetiegelchen geklemmt und anschließend mit Pyrolyse-GC/MS analysiert. Dabei ist eine DB-1701 Säule (siehe Tabelle 31) für die Analysen verwendet worden.

7.3.2 Qualitative Untersuchungen mittels Pyrolyse-GC/MS

Das zu analysierende Polymer wird in einem 10 ml Kolben verdünnt (ca. 1%ige Lösung), anschließend werden 3 μ l auf die Leiterstäbe gespritzt und nach dem Verdampfen des Lösemittels mittels Py-GC/MS bestimmt. Um eine TAHM mittels Pyrolyse mit TMAH durchzuführen, werden 0.2 μ l TMAH zusätzlich auf die Leiterstäbe pipettiert und mittels Pyrolyse-GC/MS analysiert.

7.3.3 Charakterisierung von *Polyquaternium-16* und *-44*

Für die Charakterisierungen von *Polyquaternium-16* und *-44* wurden immer 10 μ l der zu bestimmenden Substanz (1%ige Lösungen in Wasser) auf einen ferromagnetischen Leiterstab gespritzt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels analysiert. Für die Auswertung wurde die Summe der Peaks von N-Vinylimidazol und N-Methylimidazol im Verhältnis zu der Summe des N-Vinyl- und des 2-Pyrrolidons ausgewertet und die prozentualen Anteile berechnet.

7.3.4 Nachweis von Polymeren in kosmetischen Produkten und von der Haaroberfläche

Für den Nachweis der Polymere in kosmetischen Produkten wurden jeweils 10 μ l des Produktes mittels Py-GC/MS pyrolysiert. Für den Nachweis von der Haaroberfläche wurde eine Haarsträhne (siehe 7.1.1) mit dem Produkt behandelt (1 g Haargel in eine Standardhaarsträhne). Von dieser Strähne wurden ca. 8 cm analysiert. In diesem Falle wurden jeweils 10 μ l analysiert.

7.3.5 Testen der Matrices bei der MALDI-TOF/MS

- Pyrolysetemperatur 300°C
- Pyrolysedauer 30 min
- Einwaage 30 mg – 1 g

Das Pyrolysegut wird in ein Headspace-Vial eingewogen, mit einem Septum verschlossen, und mit Hilfe einer Spritzennadel werden die Zu- und Abluftkapillaren durch das Septum gestoßen. Das Headspace-Vial wird in einen temperierbaren GC-Ofen gestellt und über die Zuluftkapillare permanent mit Helium umspült. Nach dem Auskühlen und dem Abnehmen der Bördelecke wird die Probe mit einem Lösemittel extrahiert, in dem auch das Polymer (vor der Behandlung im GC-Ofen) löslich ist (Aufbau siehe Abbildung 68).

Matrix und kationischer Zusatz wurden gemäß den Erfahrungen mit Rohstoffen ähnlicher Zusammensetzung ausgewählt. Es wurde die Matrixsubstanz CCA (4-Hydroxycyanozimtsäure), mit den Zusätzen Natrium (Kationenaustauscher Dowex 50 XV8, Na⁺) und Lithium (Lithiumchlorid) zu 10.0 mg/ml in THF gelöst, getestet.

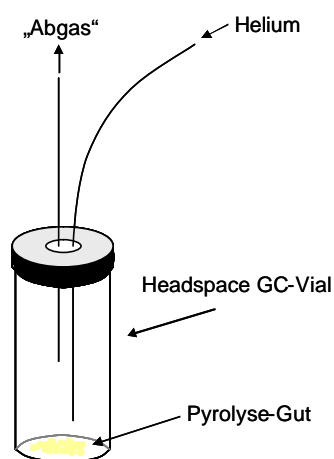


Abbildung 68: Aufbau der manuellen Pyrolyse

7.3.6 Quantitative Untersuchungen mittels Py-GC/MS

Wenn nicht anders beschrieben, wurde immer 1 µl der zu bestimmenden Lösung analysiert. Für die Vorversuche (Optimierung der Geräteparameter) wurden 1%ige Lösungen verwendet. Wurde ein *Polyquaternium-44* haltiges Shampoo verwendet, wurde das Shampoo mit 0,5% *Polyquaternium-44* (siehe Kapitel 7.1.2) verwendet. Für die Vorversuche zur Quantifizierung von *Polyquaternium-44* nach der Haarwäsche vom Haar in Kapitel 4.5.3 wurde eine Menge von 348 µg/ml eingesetzt. Bei den quantitativen Bestimmungen von der Haaroberfläche wurden immer 10 µl der zu bestimmenden Lösung analysiert. Die eingewogenen Standardmengen mit den dazugehörigen Wiederfindungsraten zeigt Tabelle 40 auf den Seiten 132-133.

7.3.7 Extraktionsbedingungen für die Aufarbeitung tensidhaltiger Matrices

Extraktionsbedingungen SPE-Säulen

Die sog. SXC-Säulen wurden von der Firma Phenomenex bezogen. Die verwendeten SXC-Säulen wurden nacheinander konditioniert, geladen, gewaschen, getrocknet und eluiert.

Die SXC-Säulen haben eine Sorptionsmittelmasse von 30 mg, ein Säulenvolumen von 1 ml, eine Kapazität von 1.5 mg und ein minimales Elutionsvolumen von 100 µl. Die Säulen wurden auf eine Vakuum-Kammer gesetzt und das Lösemittel abgesaugt.

Die Säule wurde im Einzelnen wie folgt behandelt:

- Konditionieren: 1 ml Methanol
 1 ml Wasser
- Laden: 1 ml Probe
- Waschen: 1 ml 5% Methanol/Wasser
- Eluieren: 1 ml Methanol

Es wurde nur das Eluat aufgefangen, der Rest wurde verworfen: Es wurden Mengen von 400, 800, 1600 und 3200 µg/ml *Polyquaternium-44* mit einem pH-Wert von 7 (eingestellt mit der Pufferlösung pH 7 von Orion) auf die Säule gegeben und das Eluat analysiert.

Für die Aufarbeitung unter Einsatz von SCX-Säulen, von der Firma Phenomenex, wurden 2 ml SCX-Säulen-Kartuschen mit 200 mg Sorbens verwendet. Die Kapazität beträgt 10 mg, das minimale Elutionsvolumen 200 µl. Die Säule wurde nach Equilibrieren mit Methanol und Wasser beladen, gewaschen und anschließend das kationische Polymer eluiert. Die Säulen wurden mit einem Gemisch aus 500 µg/ml *Polyquaternium-44* und 900 µg/ml Matrix mit einem pH-Wert von 7 bzw. 9 beladen. Gewaschen wurde mit wässrigen Lösungen mit pH-Werten von 6, 9 und 11 (eingestellt mit Pufferlösungen von Orion). Eluiert wurde entweder mit einer 1 N HCl-Lösung oder mit einer 0.2 molaren Kaliumiodid-Lösung (KI). Die genauen Angaben, wie die einzelnen Säulen beladen wurden, sind in Tabelle 36 aufgeführt. Bei der Säule 10 wurde die Probe in einem Gemisch aus Wasser und Isopropanol in einem Verhältnis von 5:1 (v/v) gelöst.

Tabelle 36: SPE mit SCX-Säulen

Säule	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH Probe	7	9	9	9	9	9	9	9	7	9
pH Wasch	11	11	9	6	9	11	11	9	11	9
Eluat	HCl	HCl	HCl	HCl	KI	KI	HCl	KI	KI	HCl

Extraktionsbedingungen beim Zentrifugieren von Shampoo durch Mikrokonzentratoren

Es wurden so genannte Centricon-Mikrokonzentratoren von der Firma Millipore verwendet. Die Mikrokonzentratoren hatten Probenvolumina von 2 ml. Die Aufarbeitung wurde wie folgt durchgeführt:

- 1 ml der Lösung 60 min zentrifugiert
- Anschließend mit 500 µl Ethanol / Wasser nachgespült und weitere 40 min zentrifugiert, um eventuelle Verunreinigungen auszuwaschen
- Filter drehen und den Überstand durch erneutes Zentrifugieren von 2 min in einem Vial aufgefangen.
- 10 µl dieser Lösung analysieren.

Für den Versuch wurde das Shampoo mit enthaltendem Polymer 1:10 mit einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (1/1) verdünnt. Anschließend wurde diese Lösung noch filtriert. Die so genannten Minisart SRP 25 Filter mit einer Porengröße von 0.45 µm wurden von der Firma Sartorius (Hannover) bezogen. In der Lösung waren pro ml ca. 500 µg *Polyquaternium-44* und 30 mg Matrix enthalten. Nach der Filtration wurde die Lösung analysiert.

Aufreinigungsbedingungen mit Hilfe der präparativen GPC-Säulen

Die präparativen GPC Säulen, sog. Centri-Spin Säulen, wurden von der Firma emp Biotech GmbH bezogen. Die Säulen werden mit 0.65 ml Wasser versetzt und konditioniert, auf dem Vortexer gemischt und die eventuell entstandenen Luftblasen ausgetrieben. Nach einer Quelleinwirkdauer von einer halben Stunde wird das in den Zwischenräumen gelegene, ungebundene Wasser durch Zentrifugation herausgeschleudert und verworfen. Das Gel wird anschließend mit 50 µl Probenlösung beladen und die Säule ein weiteres Mal wenige Minuten zentrifugiert. Die heraustretende Lösung wird aufgefangen und analysiert.

Alle *Polyquaternium-44* Lösungen enthielten bei den Versuchen ohne Shampoo 0.33 mg/ml *Polyquaternium-44*. Die Polymerlösungen mit Shampoo enthielten

0.34 mg/ml *Polyquaternium-44* und 10 mg/ml Shampoo. Bei den Versuchen wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

Summiert man alle Peakflächen von N-Vinyl- und 2-Pyrrolidon der kompletten GPC-Fractionen (von 0-10 min), wurde bei den GPC-Säulen-5 eine Gesamtmenge von ca. 30% der eingesetzten Menge gefunden, bei den GPC-Säulen-100 32%.

7.3.8 Entwickelte Extraktionsmethode

Im Folgenden ist die Probenaufarbeitung zusammenfassend dargestellt. Wenn von diesem Standard-Protokoll abgewichen wurde, ist dies im speziellen Teil erwähnt:

Haare vorbereiten (waschen):

- Strähne (2g) 2 min quellen lassen
- 1 min mit 400 µl Shampoo/Polymerlösung einmassieren
- 2 min warten
- 2 min mit warmen Wasser ausspülen
- trocknen

Haare extrahieren:

- halbieren + zerkleinern + einwiegen
- halbierte Strähne nacheinander mit 2x 12 ml Extraktionsmittel versetzen
- jeweils 40 min im Ultraschallbad behandeln
- Membranfiltrieren (0.45 µm PTFE)
- bei 40°C unter Stickstofffluss eindampfen

Extrakt aufreinigen:

- auf 3 ml mit 5 %iger NaOH auffüllen
- GPC-Vials mit 650 µl Wasser konditionieren
- 2 min zentrifugieren bei 750 x g der GPC-Vials
- 50 µl Probe auf GPC-Vials
- 2 min zentrifugieren bei 750 x g

Eluat analysieren:

- Eluat eindampfen (40°C unter Stickstofffluss)
- in 50 µl H₂O aufnehmen
- 10 µl davon analysieren

Verwendete Lösemittel:

- 1M Essigsäure
- 1 % ige *TritonX -100* Lösung
- 1% ige SDS-Lösung
- Wasser
- Ethanol
- 1M TFA
- *Triton X-100* (1%ig) / TFA (0.5M)
- Extrakt (zerkleinerte 1/3 Haarsträhne (≈ 0.65 g Haar) + 10 ml *Triton X-100*/TFA Gemisch, 40 min im Ultraschallbad, danach membranfiltriert und eingedampft.
Der Rückstand wurde in je 2 ml Lösemittel (Lösmittel: 5 % ige Natronlauge, gesättigte Natriumchloridlösung und pH 7-Pufferlösung von Orion) aufgenommen.
- Dotierter Extrakt: Extrakt, dotiert mit 0.33 mg/ml *Polyquaternium-44*

7.4 Auswertung

7.4.1 Gewichtete quadratische Regression

Die quantitativen Bestimmungen mittels Py-GC/MS wurden mit Hilfe der multivariaten Datenanalyse ausgewertet. Bei Bestimmungen mittels Py-GC/MS ist der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration nur bis zu einem bestimmten Punkt linear. Näherungsweise kann $C=f(A)$ aber mit einer quadratischen Funktion beschrieben werden.

Ein großer Kalibrierbereich erfüllt meist das Kriterium der gleichen Varianzen an beiden Enden nicht, so dass dieser Bereich eingeschränkt wird. Wird bei der Pyrolyse viel Substanz analysiert, so kommt es durch die nicht mehr sofortige Aufheizung des Analyseeguts zu größeren Schwankungen im Ergebnis. Verstärkt wird dieser Effekt, wenn nicht nur die zu analysierende Substanz, sondern auch noch zusätzlich Matrix analysiert wird. Durch Gewichtung der einzelnen Kalibrationspunkte wird erreicht, dass die Varianzen über den Kalibrierbereich berücksichtigt werden. Der Wichtungsfaktor wird nach Kromidas [99] folgendermaßen berechnet:

$$w = \frac{1}{x^f} \quad \text{Gleichung 8}$$

Wobei der Mittelwert der Signalfläche des jeweiligen Kalibrators und

$$f = \frac{\lg \frac{s_o^2}{s}}{\lg \frac{x_o}{x_u}} \quad \text{Gleichung 9}$$

ist. s_o^2 ist dabei die Varianz des oberen Kalibrators, s_u^2 die Varianz des unteren Kalibrators, x_o der Mittelwert der Signalflächen des oberen Kalibrators und x_u der Mittelwert der Signalflächen des unteren Kalibrators. Nach dem Ansatz für die gewichtete Regression

$$\sum (y - y_{reg})^2 w = \min \quad \text{Gleichung 10}$$

(y - Konzentration des Kalibrators; y_{reg} - berechnete Konzentration des Kalibrators). Es ergeben sich dann für die gewichtete quadratische Regressionsgleichung

$$y_{reg} = ax^2 + bx + c \quad \text{Gleichung 11}$$

die Parameter

$$a = \frac{E \sum y_i w + F \sum x_i y_i w + C \sum x_i^2 y_i w}{G}$$

$$a = \frac{D \sum y_i w + B \sum x_i y_i w + F \sum x_i^2 y_i w}{G}$$

$$a = \frac{A \sum y_i w + D \sum x_i y_i w + E \sum x_i^2 y_i w}{G} \quad \text{Gleichung 12}$$

Mit

$$A = \sum x_i^2 w \sum x_i^4 w - \left(\sum x_i^3 w \right)^2 \quad \text{Gleichung 13}$$

$$B = \sum w \sum x_i^4 w - \left(\sum x_i^2 w \right)^2 \quad \text{Gleichung 14}$$

$$C = \sum w \sum x_i^2 w - \left(\sum x_i w \right)^2 \quad \text{Gleichung 15}$$

$$D = \sum x_i^3 w \sum x_i^2 w - \sum x_i w \sum x_i^4 w \quad \text{Gleichung 16}$$

$$E = \sum x_i w \sum x_i^3 w - \left(\sum x_i^2 w \right)^2 \quad \text{Gleichung 17}$$

$$F = \sum x_i w \sum x_i^2 w - \sum w \sum x_i^3 \quad \text{Gleichung 18}$$

$$G = \sum w \sum x_i^2 w \sum x_i^4 w + 2 \sum x_i w \sum x_i^2 w \sum x_i^3 w - (\sum x_i^2 w)^3$$

Gleichung 19

$$- \sum w (\sum x_i^3)^2 - (\sum x_i w)^2 \sum x_i^4$$

Die statistischen Parameter wurden nach Durner [100] bestimmt.

8 Sicherheitsdaten

In der folgenden Liste sind sämtliche Verbindungen und Lösungsmittel aufgeführt, mit denen im Rahmen dieser Arbeit umgegangen wurde. Die Gefahrstoffe sind, soweit vorhanden, mit den jeweiligen Gefahrensymbolen sowie den R- und S-Sätzen versehen worden. Der genaue Wortlaut der R- und S-Sätze findet sich im Anschluss der Tabelle.

Neue Verbindungen und Stoffe, die bislang keiner Gefahrentheorie zugeordnet worden sind, sind generell als gefährlich anzusehen. Es ist unbedingt zu vermeiden, dass Personen in irgendeiner Weise mit solchen Stoffen kontaminiert werden, oder dass diese Stoffe in die Umwelt gelangen.

Das Wasser für die Haarbehandlungen war Leitungswasser, angeliefert von den Hamburger Wasserwerken (Hamburg, Deutschland). Ist sonst Wasser verwendet worden, wurde entionisiertes Wasser aus einer Millipore Milli-Q Gradient A10 Wasseraufbereitungsanlage (Millipore, Schwalbach, Germany) eingesetzt.

Tabelle 37: Verwendete Chemikalien mit Gefahrenstoffdaten. Eurisotop = Saint-Aubin Cedex, Frankreich, Merck = Merck, Darmstadt, Fluka = Fluka Chemika, Buchs (Schweiz), Orion = Thermo Orion, Beverly, MA, USA, Sigma = Sigma, Steinheim

Substanz	Hersteller	R-und S-Sätze	Gef.-sym.
3-Aminochinolin	Merck	R36/37/38	Xi
Anthracen	Sigma	-	-
Anthracen-9-carbonsäure	Fluka	-	-
Anthracen-9-carbaldehyd	Fluka	-	-
9-Chloranthracen	Sigma	-	-
Deuteriertes Chloroform	Eurisotop	R: 22-38-40-48/20/22 S: 36/37	Xn
Deuteriertes Wasser	Eurisotop	-	-
Dibutylphthalat	Merck	R: 61-50-62; S: 53-45-61	T, N
Dimethylphthalat	Merck	-	-
Dioctylphthalat	Merck	R: 60-61; S: 53-45	T
1,8-Dihydroxy-p[10H]-anthracenone	Sigma	R36/37/38; S: 26	Xi
Ethanol, p.A.	Merck	R: 11, S: 7-16	F
n-Hexan, p.A.	Merck	R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S: 9-16-29-33-36/37-61-62	F, Xn, N
4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure	Sigma	R: 36/37/38; S: 26-36	Xi
3-Indolacrylsäure	Fluka	R: 36/37/38; S: 26-36	Xi
Kaliumiodid	-	-	-
Kationentauscher, Dowex 50 XV8, Na ⁺	Fluka	R: 22-24/25	Xi
Lithiumchlorid	Merck	R: 22-36/38; S: 26	Xn
Methanol	Merck	R: 11-23/25; S: 2-7-16-24	T,F
Natriumhydroxid, p.A.	Merck	R: 35; S: 36-37/39-45	C
9-Nitroanthracen	Merck	-	-

Substanz	Hersteller	R-und S-Sätze	Gef.-sym.
Pufferlösung pH6 (Citrat/Natronlauge)	Orion	-	
Pufferlösung pH7 (Phosphat)	Orion	-	-
Pufferlösung pH 3 (Citrat/Salzsäure)	Orion	-	-
Pufferlösung pH 9 (Borsäure/ Kaliumchlorid/Natronlauge)	Orion	-	-
2-Propanol	Merck	R: 11; S: 7-16	F
Pyren	Sigma	R: 53; S: 24-61	-
Salzsäure (HCl)	Merck	R: 34-37 S: 26-36/37/39-45	C
Tetramethylammoniumhydroxid, 25% in Methanol	Sigma	R: 10-23/24/25-34- 39/23/24/25 S: 16-26- 36/37/39-45	T,F
Tetrahydrofuran, p.A.	Merck	R: 11-19-36/37; S: 16-39-33	F, Xi
Trifluoressigsäure, p.A.	Merck	R: 20-35-52/53; S: 9-26-27-28.1-45-61	C
Triton X-100, p.A.	Merck	-	Xn

R-Sätze:

Tabelle 38: verwendete R-Sätze

Abkürzung	Erläuterung
R 10	Entzündlich.
R 11	Leichtentzündlich
R 19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 24	Giftig bei Berührung mit der Haut.
R 34	Verursacht Verätzungen.
R 35	Verursacht schwere Verätzungen.
R 37	Reizt die Atmungsorgane.
R 38	Reizt die Haut.
R 40	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R 53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R 60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 65	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
R 67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
R 23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut.
R 36/37/38	Reizt die Augen, die Atmungsorgane und die Haut.
R 39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R 48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R 52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

S-Sätze:

Tabelle 39: Verwendete S-Sätze

Abkürzung	Erläuterung
S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 7	Behälter dicht geschlossen halten.
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 16	Von Zündquellen fernhalten – nicht rauchen.
S 24	Berührung mit der Haut vermeiden.
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
S 28.	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
S 36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
S 39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen. (Wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
S 53	Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
S 62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen, sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
S 36/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

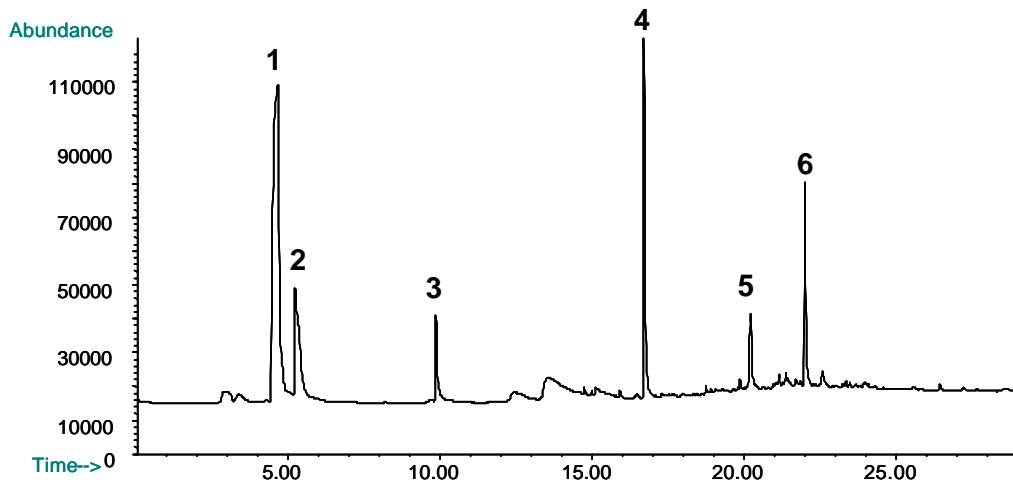
9 Anhang

Tabelle 40: Standards und Wiederfindungsraten bei den quantitativen Bestimmungen, *= Konzentration des eingesetzten Produktes in der zu analysieren Lösung

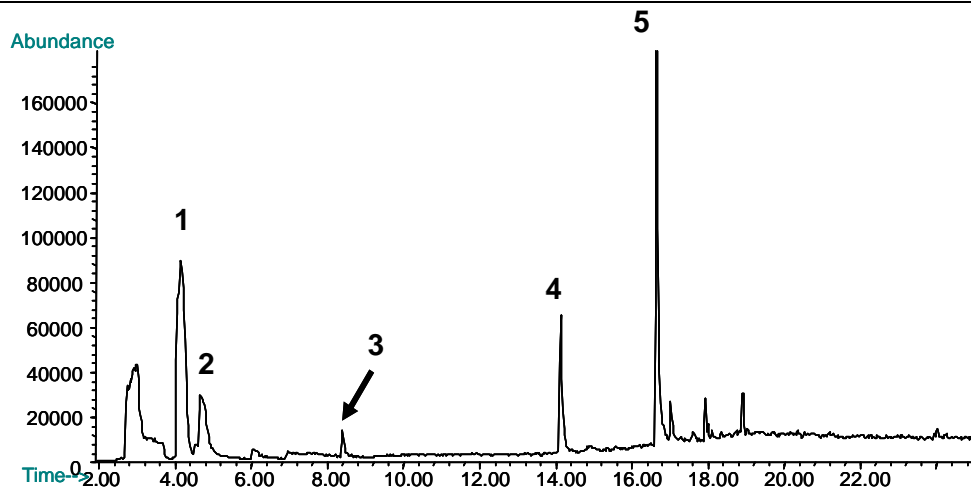
	Standard [$\mu\text{g/ml}$]	C* [%]	Wiederfindungsrat
<i>Polyquaternium-16</i> in Spülung WDF bezogen auf Kalibrierung von <i>Polyquaternium-16</i> in Wasser	1279		108
	834		118
	537	14	111
	388		119
	240		79
PVP/VA in Haargel; WDF bezogen auf Kalibrierung von PVP/VA in Wasser	2061		70
	1544		70
	1026	28	74
	509		80
	250		88
<i>PVP/VA</i> in Schaumfestiger; WDF bezogen auf Kalibrierung von <i>PVP/VA</i> in Wasser	177		79
	792		99
	495	21	116
	346		133
	198		147
Acrylat-A in Haarspray; WDF bezogen auf Kalibrierung von Acrylat-A in Ethanol	4391		88
	3403		98
	2415	50	104
	1427		126
	439		135
Polyurethan-A in Haarspray; WDF bezogen auf Kalibrierung von Polyurethan-A in Ethanol	1664		9
	1109		11
	832	50	19
	555		18
	277		32
<i>Polyquaternium-16</i> nach der präp. GPC; WDF bezogen auf Kalibrierung von <i>Polyquaternium-16</i> in Wasser	919		82
	565		78
	424	-	87
	282		95
	141		107
PVP/VA nach der präp. GPC; WDF bezogen auf Kalibrierung von PVP/VA in Wasser	2584		78
	1550		87
	1033	-	90
	516		91
	258		102
<i>Polyquaternium-16</i> in Spülung nach der präp. GPC; WDF bezogen auf Kalibrierung von <i>Polyquaternium-16</i> in Wasser nach der präp. GPC	821		99
	680		105
	543	27	104
	261		90
	190		84
PVP/VA in Haargel nach der präp. GPC; WDF bezogen auf Kalibrierung von PVP/VA in Wasser nach der präp. GPC	1900		107
	1383		100
	867	19	84
	350		84
	175		117

	Standard [$\mu\text{g/ml}$]	C*[%]	Wiederfindungsrate
PVP/VA in Schaumfestiger	801		86
nach der präp. GPC; WDF	731		86
bezogen auf Kalibrierung von	521	22	81
PVP/VA in Wasser nach der	241		92
präp. GPC	171		98
Acrylat-A in Haarspray nach	4194		107
der präp. GPC; WDF bezogen	3253		106
auf Kalibrierung von Acrylat-A	2313	50	104
in Ethanol nach der präp. GPC	1373		89
	432		107
Polyurethan-A in Haarspray	2422		101
nach der präp. GPC; WDF	1817		86
bezogen auf Kalibrierung von	1211	50	94
Polyurethan-A in Ethanol nach	606		107
der präp. GPC	303		78
<i>Polyquaternium-44</i> in	868		33
Haarextrakt nach der präp.	542		29
GPC; WDF bezogen auf	436	-	31
Kalibrierung von	326		30
<i>Polyquaternium-44</i> in Wasser			
<i>Polyquaternium-44</i> in	2556		93
Shampoo nach der präp. GPC;	1704		93
WDF bezogen auf Kalibrierung	1278	21	84
von <i>Polyquaternium-44</i> in	852		108
Wasser nach der präp. GPC	426		102
Acrylat-A nach der präp. GPC;	4703		67
WDF bezogen auf Kalibrierung	3762		72
von Acrylat-A in Ethanol	2822	-	65
	1881		72
	941		87
Polyurethan-A nach der präp.	2422		40
GPC; WDF bezogen auf	1817		46
Kalibrierung von Polyurethan-	1211	-	50
A in Ethanol	606		54
	303		89
PVP/VA in Schaumfestiger;	2863		99
WDF bezogen auf Kalibrierung	2000		100
von VA in Wasser	1138	50	100
	706		96
	275		91

Polymer: Acrylat-C



Pyrolyseprodukte des Produktes im Scan-Modus (Haarspray mit Acrylat-C)



Extract Ion Chromatogramm der Pyrolyseprodukte des Produktes (Haarspray mit Acrylat-C)

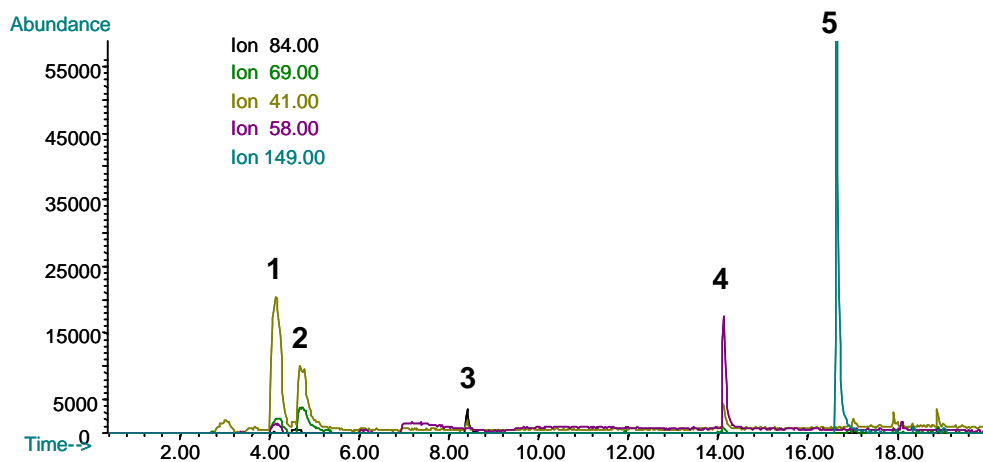
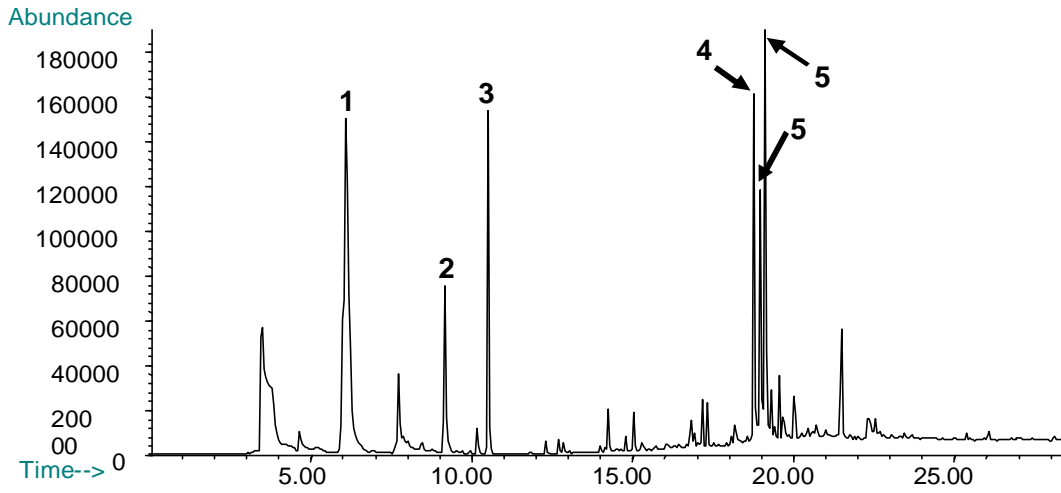
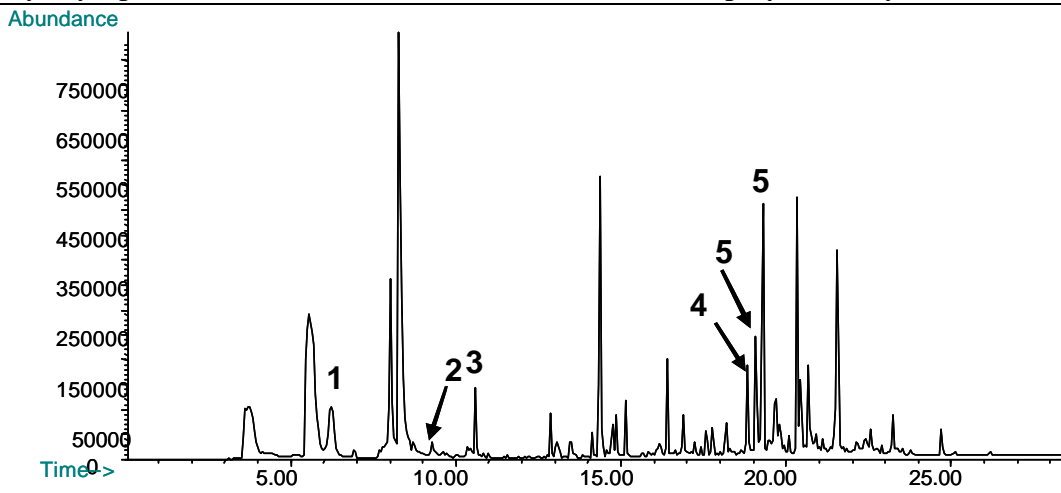


Abbildung 69: Py-GC/MS-Chromatogramme des Haarsprays: 1) Trimethylpenten, 2) Methylmethacrylat, 3) Trimethylpentylamin, 4) Ethyliden-t-butylamin, 5) tert-Octylacrylamid, 6) Diethylphthalat,

Polymer: Polyurethan-A



Pyrolyseprodukte des Produktes im Scan-Modus (Haarspray mit Polyurethan-A)



Extract Ion Chromatogramm der Pyrolyseprodukte des Produktes (Haarspray mit Polyurethan-A)

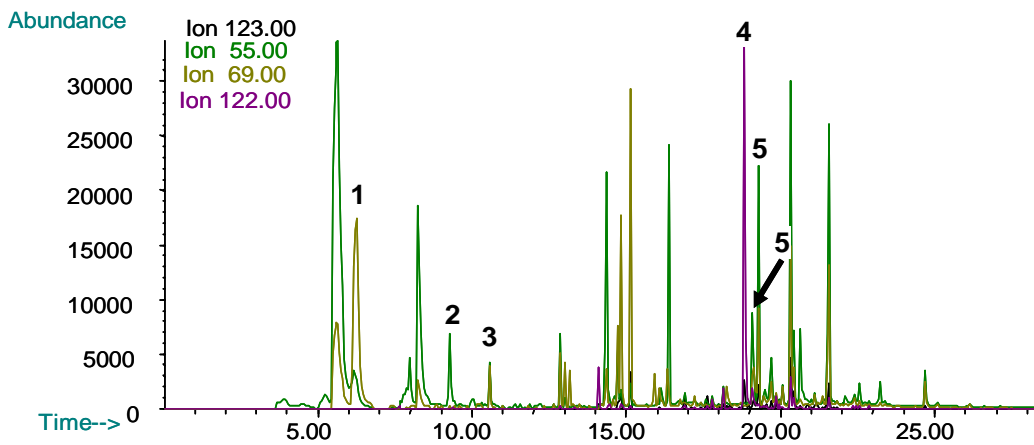
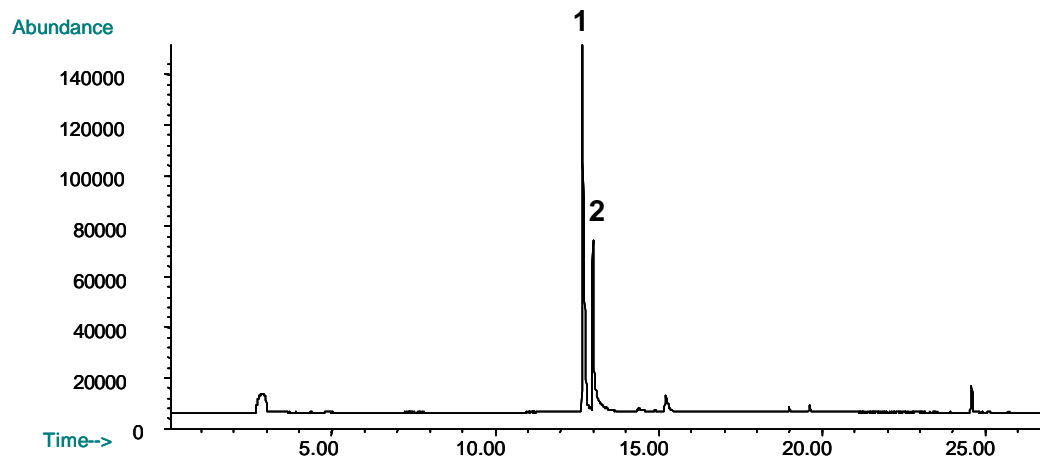
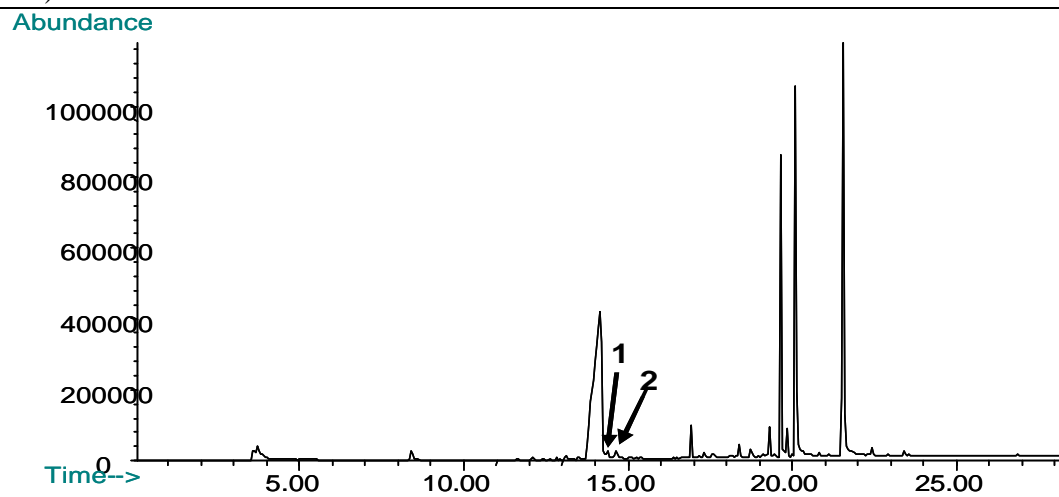


Abbildung 70: Py-GC/MS-Chromatogramme des Haarsprays: 1) Methylmethacrylat, 2) Diethylphthalat, 3) Butylacrylat, 4) Butylmethacrylat, 5) IPDI

Polymer: *Polyquaternium-16*



Pyrolyseprodukte des Produktes im Scan-Modus (Spülung mit *Polyquaternium-16*)



Extract Ion Chromatogramm der Pyrolyseprodukte des Produktes (Spülung mit *Polyquaternium-16*)

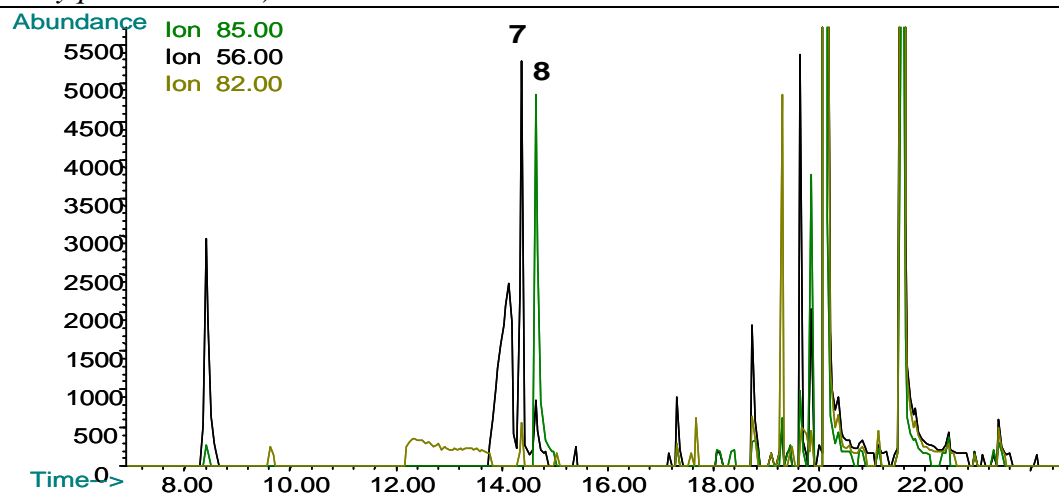
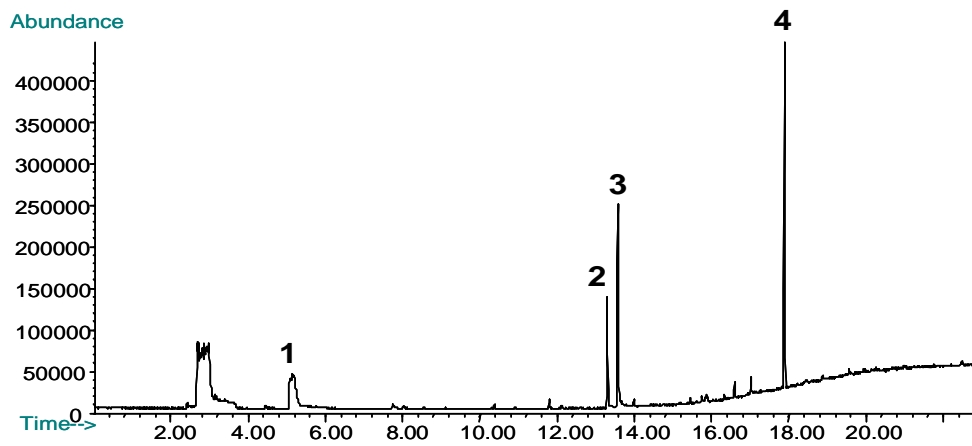
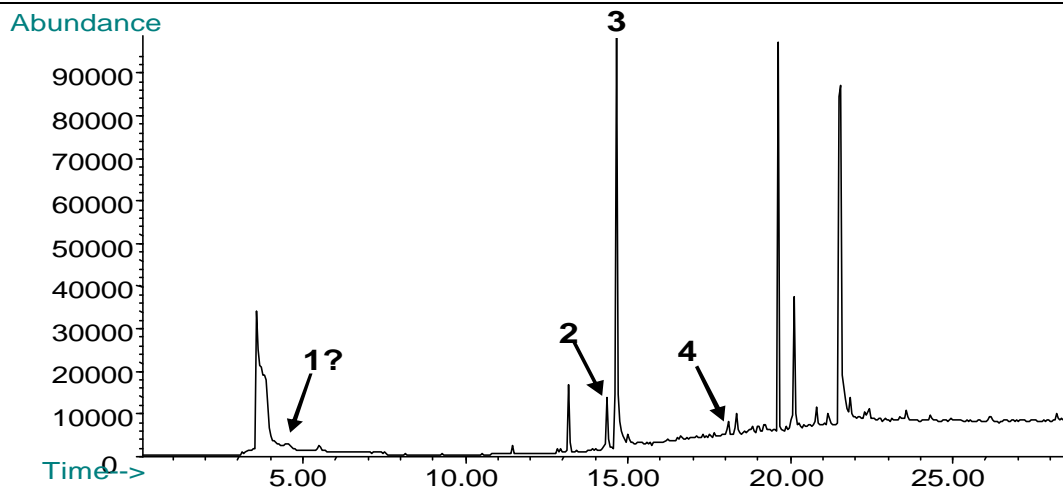


Abbildung 71: Py-GC/MS-Chromatogramme der Spülung: 1) N-Vinylpyrrolidon, 2) 2-Pyrrolidon,

Polymer: PVP/VA



Pyrolyseprodukte des Produktes im Scan-Modus (Schaumfestiger mit PVP/VA)



Extract Ion Chromatogramm der Pyrolyseprodukte des Produktes (Schaumfestiger mit PVP/VA)

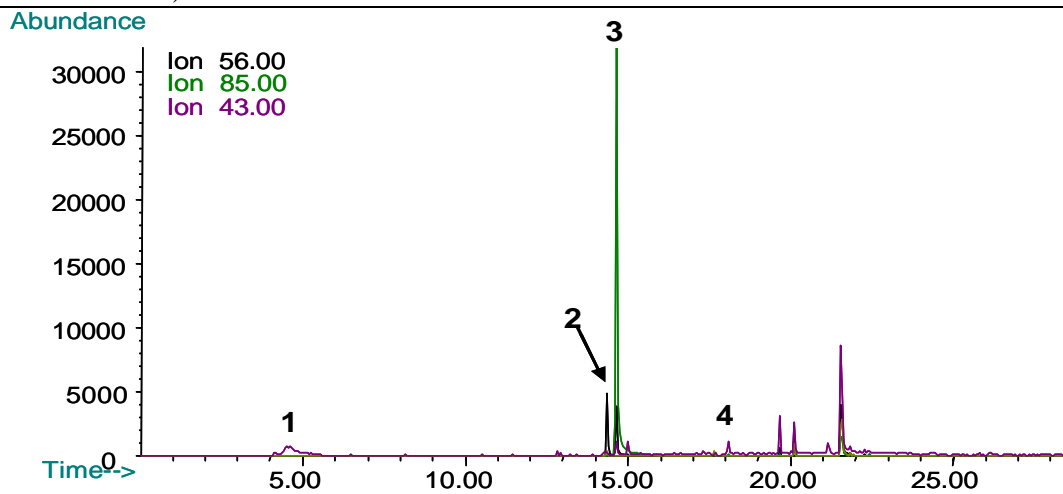
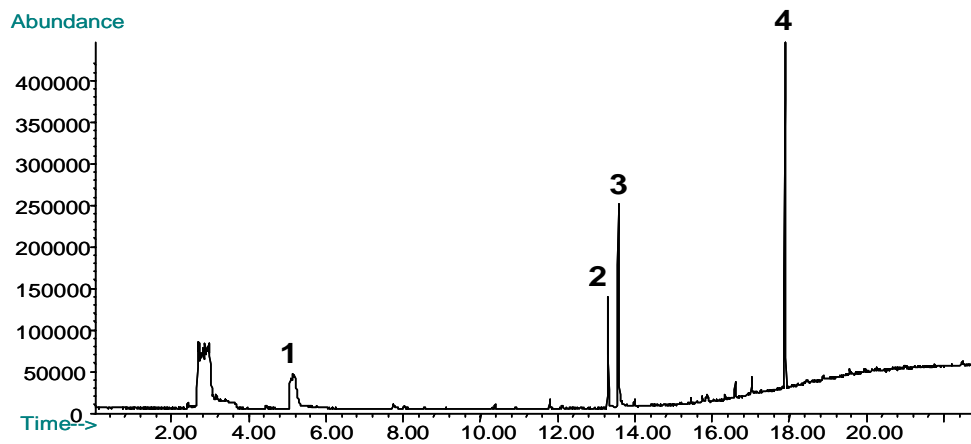
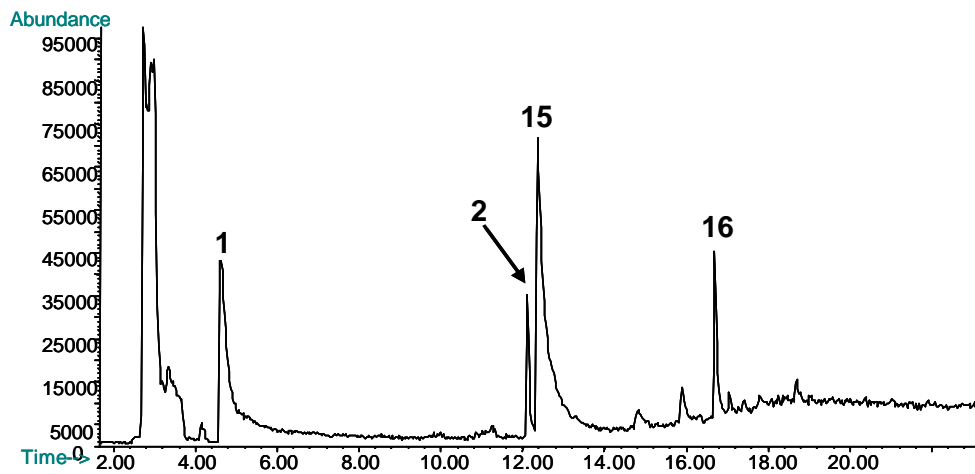


Abbildung 72: Py-GC/MS-Chromatogramme des Schaumfestigers: 1) Essigsäure 2) N-Vinylpyrrolidon, 3) 2-Pyrrolidon, 4) Diethylphthalat

Polymer: PVP/VA



Pyrolyseprodukte des Produktes im Scan-Modus (Haargel mit PVP/VA)



Extract Ion Chromatogramm der Pyrolyseprodukte des Produktes (Haargel mit PVP/VA)

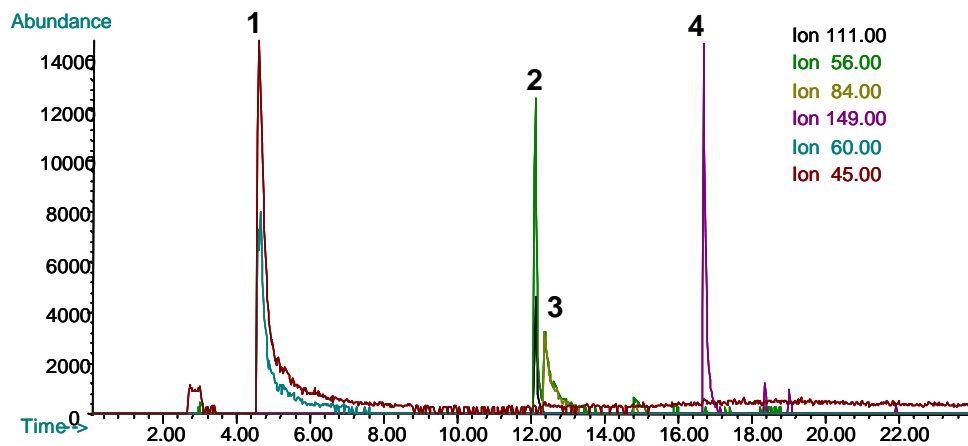
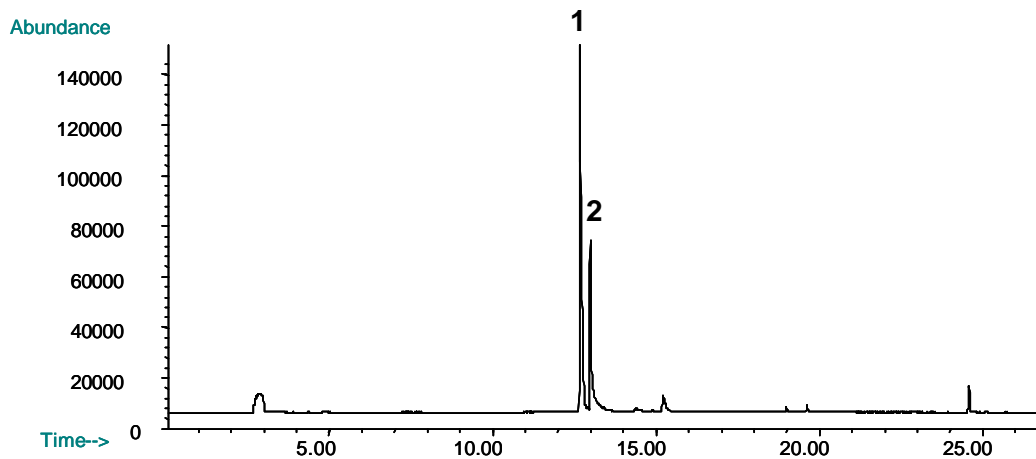
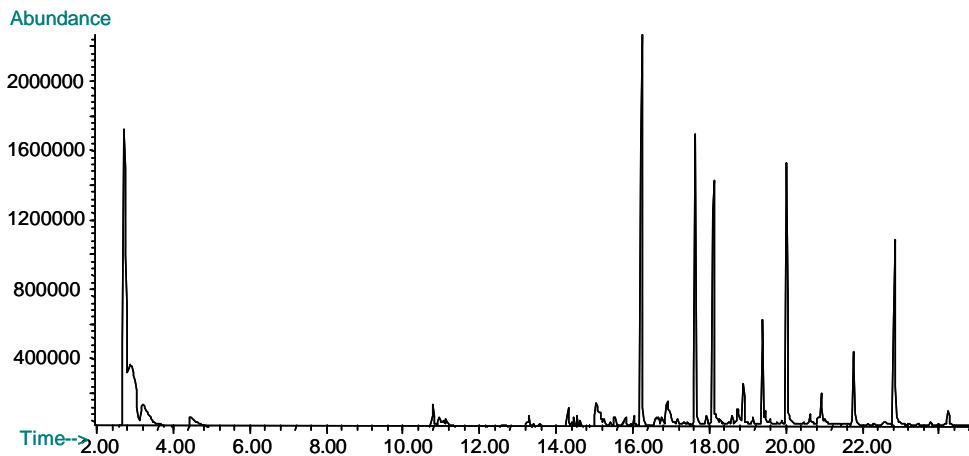


Abbildung 73: Py-GC/MS-Chromatogramme des Haargels: 1) Essigsäure 2) N-Vinylpyrrolidon, 3) 2-Pyrrolidon, 4) Diethylphthalat

Polymer: *Polyquaternium-44*



Pyrolyseprodukte des Produktes im Scan-Modus (Shampoo mit *Polyquaternium-44*)



Extract Ion Chromatogramm der Pyrolyseprodukte des Produktes (Shampoo mit *Polyquaternium-44*)

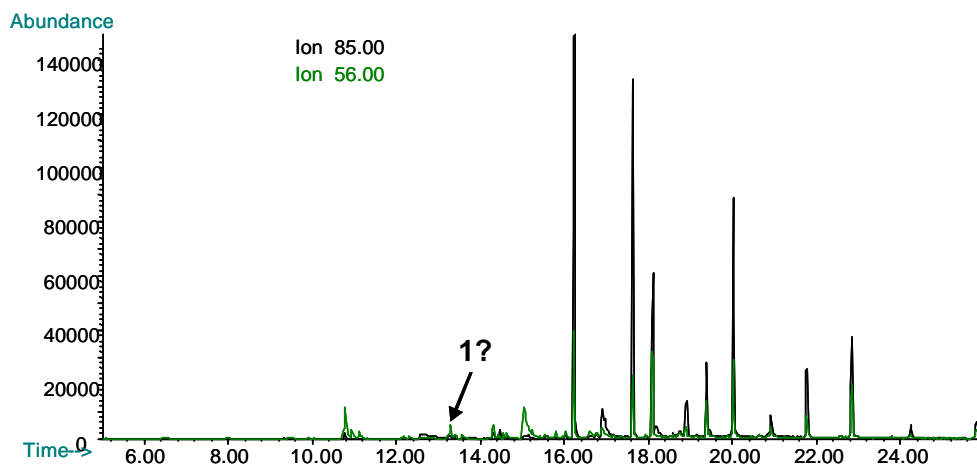


Abbildung 74: Py-GC/MS-Chromatogramme des Shampoos: 1) N-Vinylpyrrolidon, 2) 2-Pyrrolidon,

10 Literatur

- [1] *The importance of hairstyling is increasing*, COSSMA, 20, (2001)
- [2] Hössel, P., Diening, R., Nörenberg, R., Pfau, A., Sander, R.: *Coditioning polymers in today's shampoo formulations- efficacy, mechanism and test methodes*. J. Cosm. Sci. **22** (1998) 1-10
- [3] Schueller, R., Romanowsky, P.: *Fundamentals of formulating hair care products*. Cosm. Toil. **115** (2000) 67-73
- [4] Jachowicz, J.: *Cosmetic raw material analysis and quality*. IFSCC Monograph **5** (2004)
- [5] Philippsen, H. J. A., Klumpermann, A. M., van Herk, A. L.: *Critical retention behaviour of polymers: a study on influence of some practical parameters*. J. Chrom. **A 727** (1996) 13-25
- [6] Crompton, T. R.: *Analysis of polymers, an introduction*. Pergamon Press, Oxford (1989)
- [7] Bruchmann, D. A.: *Neue Techniken in der analytischen Pyrolyse zur Untersuchung von Feststoffen und Polymeren*. (2004)
- [8] Tsuge, S., Ohtani, H.: *Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS)* In: *Mass spectrometry of polymers*. Eds. Montaudo, G. and Lattimer, R. P., CRS Press, Boca Raton, FL (2002), pp. 113-147
- [9] www.brillianthair.de/html/allgemeines.html.
- [10] Robbins, C. R.: *Chemical and physical behavior of human hair*, Springer Verlag New York, 186-275, New York (1994)
- [11] Umbach, W.: *Kosmetik*, 2nd, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [12] Fox, C.: *Shampoos -technical speaking*. Cosm. Toil. **116** (2001) 24
- [13] Primmel, B., Riedel, J. H., Wepf, R., Will, T.: *Beiersdorf Haaratlas*, Version 7, Hamburg (2000)
- [14] Böllert, V.: *Wirkstoffe in der Haarbehandlung*. Parfümerie und Kosmetik **76** (1995) 626-628
- [15] LMBG: *Verordnung über kosmetische Mittel (Kosmetik-Verordnung)* In: *Becksche Textsammlung*. Eds. (In der Fassung der Bekanntmachung vom 7.Oktober 1997), pp. BGBI IS. 2410
- [16] Jachowicz, J.: *Methologies for evaluating hair care products*. Cosm. Toil. **113** (1998) 45-59
- [17] Wu, W., Alkema, J., Shay, G. D., Basset, D. R.: *Quantitative methodes for evaluation optical and frictional properties of cationic polymers*. J. Cosm. Sci. **52** (2001) 51-65
- [18] Leidreiter, H. I., Jenni, K., Jorbandt, C.: *Comparative evaluation of modern conditioning agents by tests on hair tresses*. SÖFW-J. **14** (94) 852-960
- [19] Romanowsky, P., Schueller, R.: *Polymers in personal-care products*. Cosm. Toil. **113** (1998) 51-56
- [20] Elias, H. G.: *Makromoleküle Band 2, Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH Verlag, (2001)
- [21] Trüeb, R. M.: *Haarwaschmittel (Shampoos): Zusammensetzung und klinische Anwendungen*. Hautarzt **49** (1998) 895-901
- [22] Kon, R., Nakamura, A., Takeuchi, K.: *Artificially damaged hair: preparation and application for the study of preventive ingredients*. Int. J. Cosm. Sci. **20** (1998) 369-380

- [23] Schoenmakers, P., Fitzpatrick, F., Grothey, R.: *Predicting the behavior of polydisperse polymers in liquid chromatography under isocratic gradient conditions*. J. Chromatogr. A. **965** (2002) 93-107
- [24] Goddard, E. D., Harris, W. C.: *An ESCA study of the substantivity of conditioning polymers on hair substrates*. J. Soc. Cosmet. Chem. **138** (1987) 233-246
- [25] Dalton, J. S., Allen, G. C., Heard, P. J., Hallam, K. R., Elton, N. J., Walker, M. J., Matz, G.: *Advancements in spectroscopic and microscopic techniques for investigating the adsorption of conditioning polymers onto human hair*. J. Cosm. Sci. **51** (2000) 275-287
- [26] Hutter, J. M., Clarke, M. T., Just, E. K., Lichtin, J. L., Sakr, A.: *Colloid titration: A method to quantify the adsorption of cationic polymer by bleached hair*. Int. J. Cosm. Sci. **42** (1990) 87-96
- [27] Goddard, E. D.: *Substantivity through cationic substitution*. Cosm. Toil. **102** (1987) 71-80
- [28] Goddard, E. D., Winnik, F. M.: *Fluorimetry: A useful tool in cosmetic research*. Cosm. Toil. **114** (1999) 63-82
- [29] Gruber, J. V., Winnik, F. M., Lapierre, A., Khaloo, N. D., Josh, N., Lawrence, A., Konish, P. N.: *Quantitative and qualitative measurement of the adsorption of cationic hydroxyethyl cellulose onto keratin surfaces via direct polymer fluorescent labeling*. J. Cosm. Sci. (1999) 56-57
- [30] Regismond, S. T. A., Heng, Y.-M., Goddard, E. D., Winnik, F. M.: *Langmuir* **15** (1999) 3007-3010
- [31] Ungewiß, J., Vietzke, J. P., Rapp, C., Schmidt-Lewerkühne, H., Wittern, K. P., Salzer, R.: *Quantitative determination of cationic modified polysaccharides on hair using LC-MS and LC-MS-MS*. Anal. Bioanal. Chem. **381** (2005)
- [32] Haken, J. K.: *Pyrolysis gas chromatography of coating materials - a bibliography*. J. anal. appl. Py. **36** (1999) 1-10
- [33] Pasch, H., Schrepp, W.: *MALDI-TOF Mass spectrometry of synthetic polymers*, 1. Auflage, Springer-Verlag, 298, Berlin Heidelberg New York (2003)
- [34] Pruns, J.: *Methodenentwicklung zur Analyse und Charakterisierung komplexer Rohstoffe mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für organische Chemie, Hamburg (2003)
- [35] Fischer, W. G., Kusch, P.: *Automatische Curie-Punkt-Pyrolyse/Gaschromatographie*. CLB **42** (1991) 22-27
- [36] Williams, C. G.: *On isoprene and caoutchin*. J. Chem. Soc. **15** (1862) 110-125
- [37] Moldoveanu, S. C.: *Pyrolysis GC-MS, present and future (recent past and present needs)*. J. Microcolumn **13(3)** (2001) 102-125
- [38] Madorsky, S. L., Straus, S.: *High vacuum pyrolytic fractionation of polystyrene*. Ind. Eng. Chem. **5** (1948) 848-852
- [39] Wall, L. A.: *Mass spectrometric investigation of the thermal decomposition of polymers*. J. Res. Nad. Bur. Std. **41** (1948) 315-322
- [40] Bradt, P., V.H., D., Mohler, F. L.: *A new technique for the mass spectrometric study of the pyrolysis products of polystyrene*. J. Res. Nad. Bur. Std. **50** (1953) 201-202
- [41] Davison, W. H. T., Slaney, S., Wragg, A. L.: *A novel method of identification of polymers*. Chem. Ind. (1954) 1356

- [42] Lehrle, R. S., Robb, J. C.: *Direct examination of the degradation of high polymers by gas chromatography*. *Nature* **183** (1959) 1671
- [43] Radell, E. A., Strutz, H. C.: *Identification of acrylate and methacrylate polymers by gas chromatography*. *Anal. chem.* **31** (1959) 1890-1891
- [44] Martin, S. B.: *Gas chromatography application to the study of rapid degradative reactions in solids*. *J. Chromatogr.* **2** (1959) 272-283
- [45] Simon, W., Giacobbo, G.: *Thermische Fragmentierung und Strukturbestimmung organischer Verbindungen*. *Chem.-Ing.-Tech.* **37** (1965) 709-714
- [46] Oertli, C., Bühler, C., Simon, W.: *Curie point pyrolysis gas chromatography using ferromagnetic tubes as sample supports*. *Chromatographia* **6** (1973) 499-502
- [47] Völlmin, J., Kriemler, P., Omura, I., Seibl, J., Simon, W.: *Structural elucidation with a thermal fragmentation-gas chromatography-mass spectrometrie*. *Microchemical journal* **11** (1966) 73-86
- [48] Gmahl, E., Ruess, W.: *Identification and characterization of vinylpyrrolidone-vinylimidazolium chloride in cosmetic products by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method*. *Int. J. Cosm. Sci.* **15** (1992) 77-81
- [49] Irwin, W. J.: *Bibliography*. *J. anal. appl. Py.* **3** (1981) 3.
- [50] Ericsson, I., Ljunggren, L.: *Trace determination of high molecular weight polyvinylpyrrolidone by pyrolysis-gas chromatography*. *J. Anal. appl. Pyrolysis* **17** (1990) 251-260
- [51] Fischer, W. G., Kusch, P.: *Quantitative Bestimmung von Polymermischungen*. *CLB* **47** (1996) 4-7
- [52] Ferlauto, E. C., Lindemann, M. K., Lucchesi, S. A., Gaskill, R. D.: *Pyrolysis of poly(methyl methacrylate co ethyl acrylate)*. *J. Appl. Poly. Sci* **15** (1971) 445-453
- [53] Braun, D., Disselhoff, R.: *Analyse von Acrylnitril-Styrol-Copolymeren mit Hilfe der Pyrolyse-Gaschromatographie*. *Angew. Makromol. Chem.* **23** (1972) 103.
- [54] Sato, H., Mizutani, S.-i., Ohtani, H., Tsuge, S., Aoi, K., Seki, T., Okada, M.: *Determination of degree of substitution in N-carboxyethylated chitin derivatives by pyrolysis-gas chromatography in the presence of oxalic acid*. *J. anal. appl. Py.* **64** (2002) 177-185
- [55] Fabbri, D., Prati, S., Vassura, I., Chiavari, G.: *Off-line pyrolysis/silylation of cellulose and chitin*. *J. anal. appl. Py.* **68-69** (2003) 163-173
- [56] Roschy, A., Fischer, K., Kleemann, S., Liebner, F.: *Pyrolyse-GC/MS zum Nachweis kationischer Stärke*. *Wochenblatt für die Papierfabrikation* **8** (2002) 490-494
- [57] Geissler, M.: *Pyrolyse-GC-MS Analyse von Additiven in Kunststoffen*. *Kunststoffe* **87** (1997) 194-196
- [58] Odermatt, J., Meier, D., Mauler, D., Leicht, K.: *Detection and quantification of additives in papers by analytical pyrolysis-GC/MS on the example of PAAE*. *Papier* **52** (1998) 598-602
- [59] Wang, F. C.-Y.: *Determination of polyacrylamide in polyvinyl alcohol by pyrolysis gas chromatography with atomic emissions detection*. *J. Chromatogr. A* **753** (1996) 101
- [60] Wang, L., Ando, S., Ishida, Y., Ohtani, H., Tsuge, S., Nakayama, T.: *Quantitative and discriminative analysis of carnauba waxes by reactive*

- pyrolysis-GC in the presence of organic alkali using vertical microfurnace pyrolyzer*. J. anal. appl. Py. **58-59** (2001) 525-537
- [61] Tanczos, I., Pokal, G., Borsa, J., Toth, T., Schmidt, H.: *The effect of tetramethylammonium hydroxide in comparison with the effect of sodium hydroxide on the slow pyrolysis of cellulose*. J. anal. appl. Py. **68-69** (2003) 173-185
- [62] Denig, R.: *Analytische Pyrolyse von Polymeren und Tensiden*, 1st, *Analytiker-Taschenbuch*, Springer Verlag, 229-261, Berlin, Heidelberg (1983)
- [63] Qian, K., Killinger, W. E., Casey, M., Nicol, G. R.: *Rapid polymer identification by in-source direct pyrolysis mass spectrometry and library searching techniques*. Anal. chem. **68 (6)** (1996) 1019 ff
- [64] Lüderwald, I.: *Mass spectrometry of synthetic polymers*. Pure Appl. Chem. **54 (20)** (1982) 255 ff
- [65] Lattimer, R. P., Polce, M. J., Wesdemiotis, C.: *MALDI-MS analysis of pyrolysis products from a segmented polyurethane*. J. anal. appl. Py. **48** (1998) 1-15
- [66] Lehmann, W. D.: *Massenspektrometrie in der Biochemie*, 1, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 419, Heidelberg, Berlin, Oxford (1996)
- [67] *Broschüre: reflex IV*, Bruker Daltonics, Leipzig (2002)
- [68] Determann, H.: *Gelchromatographie*, Springer-Verlag, Hamburg (1967)
- [69] Munson, T. O., Vick, J.: *A comparison of human hair by pyrolysis capillary column gas chromatography-mass spectrometry*. J. anal. appl. Py. **8** (1985) 493-501
- [70] Zhang, Z.-M., Cai, J.-J., Ruan, G.-H., Li, G.-K.: *The study of fingerprint characteristics of the emanations from human arm skin using the original sampling system by SPME-GC/MS*. J. Chrom. **822** (2005) 244-252
- [71] Robbins, C. R.: *Chemical and physical behavior of human hair*, 3, Springer Verlag New York Inc., New York (1994)
- [72] Gonzenbach, H., Johncock, W., de Polo, K.-F., Blankenburg, G., Föhles, J., Schäfer, K., Höcker, H.: *UV damage on human hair*. Cosm. Toil. **113** (1998) 43-49
- [73] Dzierga-Lezmar, A., Kurkiewicz, S., Stepien, K., Chodurek, E., Wilczok, T., Arzberger, T., Riederer, P., Gerlach, M.: *GC/MS analysis of thermally degraded neuromelanin from the human substantia nigra*. J. Am. Soc. Mass Spectrom. **15** (2004) 920-926
- [74] Wolfram, L. J.: *Human hair: A unique physicochemical composite*. J. Am. Acad. Dermat. **48/6** (2003) S106-S114
- [75] Ito, S., Wakamatsu, K., Ozeki, H.: *Chemical analysis of melanins and its application to the study of the regulation of melanogenesis*. Pigment Cell Res. **13** (2000) 103-109
- [76] Kossa, W. C., MacGee, J., Ramachandran, J. S., Webber, A. J.: *Pyrolytic methylation/gas chromatography. A short review*. J. Chrom. Sci **17** (1979) 177-187
- [77] McKinney, D. E., Carson, D. M., Clifford, D. J., Minard, R. D., Hatcher, P. G.: *Off-line thermolysis versus flash pyrolysis for the in situ methylation of lignin: is pyrolysis necessary?* J. anal. appl. Py. **34** (1995) 41-46
- [78] Challinor, J. M.: *On the mechanism of high temperature reactions of quaternary ammonium hydroxides with polymers*. J. anal. appl. Py. **29** (1994) 223-224

- [79] de Leeuw, J. W., Baas, M.: *The behavior of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures, flash pyrolysis or flash chemolysis?* J. anal. appl. Py. **26** (1993) 175-184
- [80] GDCh: *Workshop 4 Pyrolysis GC*. Proceedings, 24th International symposium on Chromatography 2002 in Leipzig, Germany (2002)
- [81] Sanders, E. B., Goldsmith, A. I., Seeman, J. I.: *A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation.* J. anal. appl. Py. **66** (2003) 29-50
- [82] Lattimer, R. P., Kroenke, W. J.: *The formation of volatile pyrolysates from poly(vinyl chloride).* J. Appl. Poly. Sci **25** (1980) 101-110
- [83] Grassie, N. [Hrsg.]: *Polymer handbook*. Wiley, New York (1989)
- [84] Chiantore, O., Scalarone, D., Learner, T.: *Characterization of artists' acrylic emulsion paints.* Int. J. of Polymer Anal. Charact. **8** (2003) 67-82
- [85] Sundarrajan, S., Ganesh, K., Kishore, K., Surianarayanan, M.: *Thermal degradation processes in polysulfide polymers investigated by flash pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry.* Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem. **40A (5)** (2001) 491-496
- [86] Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E., Butenschön, H.: *Organische Chemie*, 3rd, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- [87] Schwarzinger, C.: *On the mechanism of thermally assisted hydrolysis and methylation of carbohydrates: the contribution of aldol and retroaldol reactions.* J. anal. appl. Py. **68-69** (2003) 137-149
- [88] Bruchmann, D. A.: *Analytische Pyrolyse- Neue Techniken in der analytischen Pyrolyse zur Untersuchung von Feststoffen und Polymeren.* LABO (1997) 70-75
- [89] Chiavari, G., Prati, S.: *Analytical Pyrolysis as diagnostic tool in the investigation of works of art.* Chromatographia **58** (2003) 543-554
- [90] Morelli, J. J., Szajer, G.: *Analysis of surfactants.* Journal of Surfactants and Detergents **4** (2001) 75-83
- [91] Maziarz, E. P., Liu, X. M., Quinn, E. T., Lai, Y. C., Ammon, D. M., Grobe, G. L.: *Detailed analysis of a,w-bis(4-hydroxybutyl) poly(dimethylsiloxane) using GPC-MALDI TOF mass spectrometry.* J. Am. Soc. Mass Spectrom. **13** (2002) 170 ff
- [92] Liu, X. M., Maziarz, E. P., Price, F., Heiler, D. J., Grobe, G. L.: *Characterization of silicone rubber extracts using gel-permeations chromatography, matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, electrospray ionization mass spectrometry, fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography/mass spectrometry.* Eur. J. Mass Spectrom. **7** (2001) 473
- [93] Zhu, W. W., Allaway, J. R.: *Gel permeation chromatography followed by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry via a solvent-evaporative interface.* Journal of Chromatography A **1055** (2004) 191-196
- [94] Covaci, A., Schepens, P.: *Chromatographic aspects of the analysis of selected persistent organochlorine pollutants in human hair.* Chromatographia **53** (2001) 366-371
- [95] Arisz, P. W., Kauw, H. J. J., Boon, J. J.: *Substituent distribution along cellulose backbone O-methylcellulose using GC and FAB-MS for monomer and oligomer analysis.* Carbohydr. Res. **271** (1995) 1-14

-
- [96] Fengel, D., Wegener, G., Heizmann, A., Przyklenk, M.: *Trifluoressigsäure zur schnellen und schonenden Hydrolyse von Cellulose und anderen Polysacchariden*. *Holzforschung* **31** (1977) 65-71
- [97] Novellino, L., Napolitano, A., Prota, G.: *Isolation and characterization of mammalian eumelanins from hair and irides*. *Biochim. Biophys. Acta* **1475** (2000) 295-306
- [98] Mündliche Mitteilung von Felix, U., Restek GmbH, Bad Homburg, Germany (2005)
- [99] Kromidas, S.: *Handbuch Validierung in der Analytik*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto
- [100] Durner, W.: *Einführung in die Statistik*. Vorlesungs-Manuskript der Universität Bayreuth (1999)

Danksagungen

Ich danke Prof. Dr. K.-P. Wittern für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit im Bereich der Produktanalytik der Beiersdorf AG, Hamburg durchzuführen.

Vor allem danke ich Dr. H. Schmidt-Lewerkühne, Dr. C. Rapp, M. Strassner und Dr. J. Pruns für die hervorragende wissenschaftliche und technische Betreuung und die guten Arbeitsbedingungen. Herrn M. Strassner und Frau Dr. J. Pruns möchte ich danken für Ihre Hilfsbereitschaft und Geduld. Die vielen aufschlussreichen Diskussionen haben sehr geholfen.

Des Weiteren gilt mein Dank:

Herrn Dr. D. Emeis und Herrn T. Sokolowski für die Unterstützung bei der NMR-Spektroskopie

Herrn M. Sattler für die mikroskopischen Aufnahmen

Dr. G. Bir für die „Nachhilfe“ in organischer Chemie

Frau Dr. M. Franzen-Hintze für das Korrekturlesen von Texten in englischer Sprache

Frau Dr. J. Pruns und Herrn Dr. C. Rapp, sowie Herrn P. Espel für das gründliche Korrekturlesen des Manuskriptes

Meiner Familie und meinen Freunden für die liebevolle Unterstützung während meines Studiums