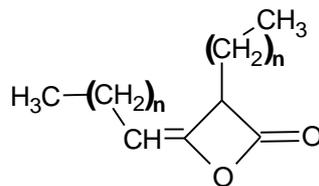


Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

2 Allgemeine Methoden zur Prüfung der Papierqualität

2.1 Dialkyldiketene

1. Allgemeine Angaben



Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Di-alkyl(C10-C18)diketene, höchstens 0,5%

Ordnungsnummer: B I 11, Leimstoffe

Stand: Juni 1983

Analytisches Messprinzip: Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

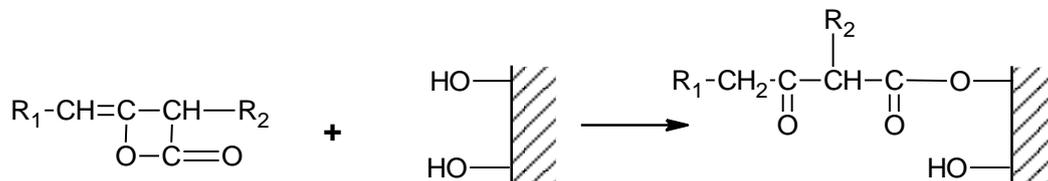
Bearbeiter: W. Karnutzki*, Th. Krause*

* Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Alexanderstraße 24, 6100 Darmstadt.

Zur Herstellung von Dialkyldiketenen dient als Ausgangsprodukt normalerweise eine Fettsäurefraktion mit den Hauptbestandteilen Palmitin- und Stearinsäure.

Daraus ergibt sich für n in der Strukturformel ein Wert von 13 oder 15. Da aber auch die benachbarten Fettsäuren mit C₁₂, C₁₄ oder C₂₀ vorhanden sind, kann n auch 9, 11 oder 17 betragen.

Die leimende Wirkung der Dialkyldiketene beruht auf der Reaktion mit den OH-Gruppen der Cellulose zu β-Keto-Estern:



2. Grundlagen des Verfahrens

Das zu untersuchende Papier wird mit Natriumcarbonat-Lösung am Rückfluß auf dem Wasserbad behandelt, die durch Hydrolyse entstehenden Ketone werden aus dem Papier extrahiert und anschließend mit HPLC bestimmt.

3. Chemikalien und Lösungen

Es sind ausschließlich Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ bzw. „für die Chromatographie“ und destilliertes Wasser oder Wasser gleicher Reinheit, z. B. Deionat, zu verwenden.

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Aceton	k. A.	k. A.
Natriumcarbonat	k. A.	k. A.
Elutionsmittel	Hexan mit 0,05% (v/v) Acetonitril	k. A.

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

3.1 Aufstellen der Vergleichskurve

3.1.1 Vergleichssubstanz

Der Einsatz technischer Produkte ist keine befriedigende Lösung, da der Gehalt und die Zusammensetzung der Chargen Schwankungen unterworfen sind. Als definierte Vergleichssubstanz (Keton) wird eingesetzt 16-Hentriacontanon.

3.1.2 Vergleichskurve

100 mg des Ketons werden in einen 100 ml-Messkolben eingewogen, auf 100 ml mit Elutionsmittel (siehe Tabelle 1) aufgefüllt und gelöst. Von der Lösung werden je 50 ml, 10 ml und 5 ml in 100 ml-Messkolben pipettiert und mit Elutionsmittel bis zur Marke aufgefüllt. Diese vier Lösungen werden, wie unter 8.4 beschrieben, chromatographiert.

In der Vergleichskurve können die Peakhöhen gegen die Mengen pro 10 ml Lösung aufgetragen werden:

Lösung 1: 10 mg/10 ml

Lösung 2: 5 mg/10 ml

Lösung 3: 1 mg/10 ml

Lösung 4: 0,5 mg/10 ml

4. Geräte

4.1 Isokratische HPLC-Apparatur mit HPLC-Dosierventil

4.2 Analytische HPLC-Säule (l = 25 cm, d1 = 4,6 mm),
Füllung LiChrospher® Si 100 oder Si 300

4.3 Soxleth-Apparatur, DIN 12 602 - 100

4.4 Wasserbad

4.5 Rotationsverdampfer

4.6 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g

4.7 Ultraschallbad

4.8 Vollpipetten 50 ml, 10 ml, 5 ml, DIN 12691

4.9 Einmal-Spritzen mit Luer-Anschluss

4.10 Luer-Adapter-Hülse mit Teflon-Schlauch Ø1,6 mm

4.11 Glasfaserfilter (vor Gebrauch sind die Filter mehrmals mit heißem Wasser zu waschen)

4.12 Rundkolben, 250 ml, DIN 12348

4.13 Rückflusskühler, DIN 12591

4.14 Messkolben, 100 ml, DIN 12664

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Probennahme

Die Probenahme ist im Prüfbericht (10) genau zu beschreiben. Damit keine Veränderung der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe in Aluminiumfolie einzuschlagen.

5.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird in Schnitzel von ca. 2,5 x 2,5 cm Kantenlänge zerschnitten. Außerdem sind für die Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536 und zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287 gesondert mengengerechte Anteile zu entnehmen.

6. Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536

7. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287

8. Bestimmung des Dialkyldiketens über die durch Hydrolyse entstandenen Ketone

8.1 Hydrolyse

Von der zerschnittenen Probe werden etwa 5 g auf $\pm 0,001$ g genau gewogen und in einen 250 ml-Rundkolben übergeführt. Das Papier wird mit 20 ml-Natriumcarbonatlösung (siehe Tabelle 1) versetzt und unter Rückflusskühlung 2 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend wird die Probe am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingengt.

8.2 Extraktion

Die trocknen Papierschnitzel werden in eine Soxleth-Apparatur übergeführt und 4 h mit Aceton extrahiert. Als Vorlage verwendet man den bei der Rückflusskochung (8.1) eingesetzten Rundkolben. Der Kolbeninhalt wird nach der Extraktion bis zur Trockne eingedampft.

8.3 Probenvorbereitung für die HPLC

Der eingedampfte Rückstand wird im Kolben mit 10 ml Elutionsmittel (siehe Tabelle 1) aufgenommen. Zur Unterstützung des Löseprozesses ist eine Ultraschallbehandlung des Kolbens empfehlenswert.

8.4 Chromatographie des Extraktes

Von der unter 8.2 erhaltenen Lösung werden 20 ml mittels einer HPLC-Dosierschleife auf die Säule gegeben.

Anmerkung:

Falls die Lösung nicht klar sein sollte, empfiehlt sich ein vorausgehender Filtrationsschritt: Dazu wird ein Glasfilter von 5 mm Durchmesser zwischen dem Luer-Konus einer 1ml-Einmalspritze und einem Luer-Adapter mit Teflonschlauch fixiert. Das Schlauchende taucht in die Flüssigkeit. Durch Aufziehen der Spritze steigt die Lösung durch das Filter in die Spritze und kann dann nach Entfernen des Adapters und des Filters direkt auf das Dosierventil gesteckt werden.

Chromatographiert wird mit einer analytischen Säule (4.2). Die Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels (siehe Tabelle 1) soll 1 ml/min betragen. Die Höhen der jeweils am Schreiber erhaltenen Peaks werden ausgemessen. Aus den Vergleichskurven erhält man die entsprechenden Werte von mg Keton pro 10 ml-Lösung bzw. pro eingesetzter Papiermenge.

9. Auswertung

Es sind Parallelbestimmungen von mindestens zwei Proben durchzuführen. Die einzelnen HPLC-Trennungen sind ebenfalls mindestens zweimal vorzunehmen.

Der Gehalt an Dialkyldiketenen beträgt

a) bezogen auf die Trockenmasse der Probe in mg/kg:

$$G_{DIA1} = \frac{(m_k \cdot f) \cdot 100}{m_{Tr}}$$

b) bezogen auf die Flächenmasse der Probe in mg/m²:

$$G_{DIA2} = \frac{m_A \cdot (m_k \cdot f)}{m_E}$$

Hierin bedeuten:

m_A = Flächenmasse der Probe nach DIN 53104 Teil 1 in g/m²

m_E = Einwaage der Probe in g

m_{Tr} = Einwaage der Probe in g, berechnet auf Trockengewicht

m_K = Masse an Keton in mg, enthalten im Extrakt aus 6.2

f = Faktor zur Umrechnung von Keton in Dialkyldiketene (1,06)

10. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe

Anzahl der Parallelbestimmungen

Feuchtigkeitsgehalt der Probe nach DIN ISO 287

Flächenbezogene Masse der Probe nach DIN ISO 536

Gehalt an Dialkyldiketenen in mg/kg bzw. mg/m² nach Abschnitt 9a oder 9b

Einzelwerte und Mittelwert

Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift

Prüfdatum

11. Erfassungsgrenze

0,5 mg Keton/10 ml Extrakt

12. Anmerkung

Durch die Extraktion werden Substanzen, die wesentlich polarer sind als Alkyldiketene, aus dem Papier gelöst. Diese Substanzen haben unter den beschriebenen Elutionsbestimmungen sehr lange Verweilzeiten auf der Säule. So ist es möglich, dass noch nach ein bis zwei Stunden starke Signale in den Detektoren registriert werden. Diese Störungen lassen sich durch eine Säulenschalttechnik mit einer Vorsäule (4 cm) gleichen Füllmaterials weitestgehend vermeiden.

13. Literatur

Kamutzki, W., Krause, Th., Untersuchungen zur Neutralleimung mit Dialkyldiketenen, Das Papier 36 (1982) Nr.7, S.311-317

Kamutzki, W., Krause, Th., Mechanismen bei der Neutralleimung mit Dialkyldiketenen, Wochenblatt für Papierfabrikation 111 (1982), Nr. 7, S.223 ff.

Roberts, J. C., Garner, D. N., The mechanism of alkyl ketene dimer sizing of paper,

TappiJournal, Vol. 68 (1985), Nr.4, S.118-121

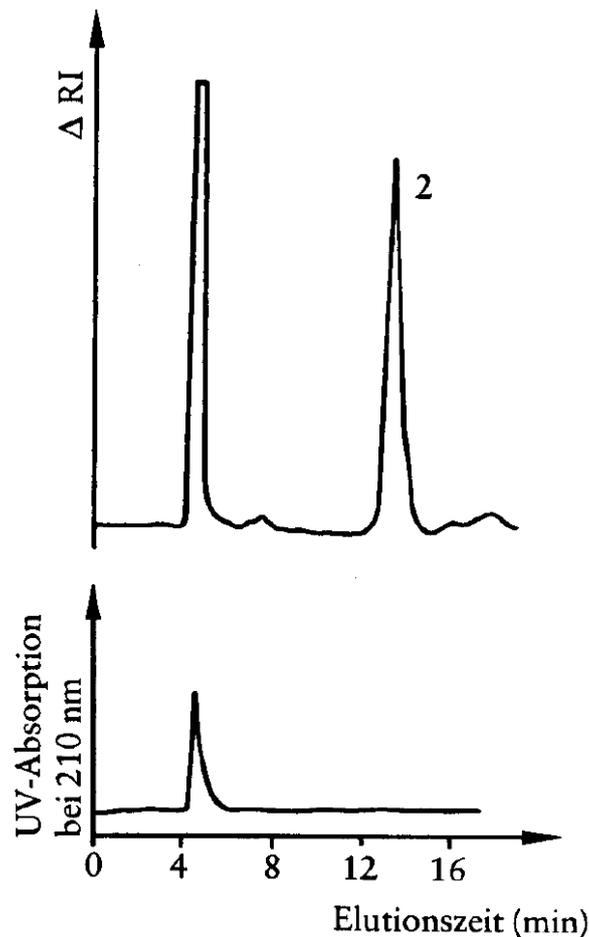
14. Vergleichssubstanz (Keton)

16-Hentriacontanon ist zu beziehen bei der Firma Carl Roth GmbH & Co., Chemische Fabrik, Schoemperlenstraße 1- 5, 7500 Karlsruhe 21 (N r. 2-6835 des Laborchemikalien-Hauptkatalogs). Sollte das Diketen, das für die Herstellung der Dispersion eingesetzt wurde, zur Verfügung stehen, kann die Vergleichssubstanz wie folgt hergestellt werden:

500 mg der zur Herstellung der Dispersion eingesetzten Dialkylketene werden mit 20 ml 5%iger wässriger Natronlauge 6 h unter Rückfluss gekocht und die gebildeten Ketone nach Abkühlen der Lösung mehrfach ausgeethert, Der Etherextrakt wird über CaCl_2 getrocknet, zur Trockne eingengt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiel:

Beispiel:



Quelle: Untersuchungen von Papierhilfsmitteln und Klärung von Mechanismen bei der Papierleimung mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie HPLC, Dissertation, W. Ka