

# APPLICATION NOTE

## Kosmetika – STA-GC-MS

# Hitzeschutzsprays für das Haar und ihre gasförmigen Emissionen bei maximaler Anwendungstemperatur

Dr. Roland Wetzel und Dr. Carolin Fischer, Applikationslabor Selb

### Einleitung

Hitzeschutzsprays werden häufig verwendet, um das Haar vor möglichen Schäden durch hohe Temperaturen zu schützen, wie sie beim Einsatz von Stylinggeräten wie Glätteisen oder Lockenstäben entstehen können. Dabei werden Temperaturspitzen von bis zu 220 °C bis 230 °C beobachtet. Diese Sprays bilden zwar eine Schutzbarriere, um den hitzebedingten Abbau des Keratins und den Feuchtigkeitsverlust der Haare zu verringern, Studien deuten jedoch darauf hin, dass bei solch extremer Hitze die Verdunstung oder der thermische Abbau bestimmter Inhaltsstoffe dieser Sprays zur Freisetzung potenziell schädlicher Gase wie VOCs (engl. volatile organic compounds, flüchtige organische Verbindungen) führen kann. Bestimmte polymer- und silikonhaltige Sprays können sich strukturell zersetzen und geringe Mengen thermischer Zersetzungsprodukte freisetzen, die unter Umständen sowohl für den einzelnen Benutzer als auch für den Friseur ein Gesundheitsrisiko darstellen.

Unabhängig von den Styling-Ergebnissen wurden verschiedene handelsübliche Produkte auf ihre freigesetzten Gase bei maximalen Anwendungstemperaturen von 220 °C untersucht. Der temperaturabhängige Massenverlust wurde mit einem Gerät der STA *Jupiter*®-Serie bestimmt. Die freigesetzten Gase wurden mit einem an die STA gekoppelten GC-MS-System analysiert.

In dieser Studie wurden exemplarisch zwei silikonhaltige und zwei polymerbasierte Sprays verwendet.



## APPLICATIONNOTE Hitzeschutzsprays für das Haar und ihre gasförmigen Emissionen bei maximaler Anwendungstemperatur

### Probenvorbereitung und Messbedingungen

Die Sprays wurden von Hand geschüttelt und die Emulsionen im Nachgang in den Tiegel pipettiert. Die entstandenen gasförmigen Produkte wurden in der GC-Kühlfalle

bei -50 °C gesammelt und nach dem TG-Lauf getrennt und identifiziert. Die Messbedingungen für die TG- und GC-MS Untersuchungen sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

**Tabelle 1** TG-Messbedingungen

Probe	1 (polymerbasiert)	2 (polymerbasiert)	3 (silikonhaltig)	4 (silikonhaltig)
Probenmasse	22,9 mg	27,0 mg	34,5 mg	19,7 mg
Tiegel	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel (200 µl), offen			
Probenträger	TG-Pin, Typ S + Aufsteckplatte			
Ofen	SiC			
Temperaturprogramm	RT-220 °C, 30 min isotherm			
Heizrate	10 K/min			
Gasatmosphäre	Stickstoff			
Gasfluss (total)	70 ml/min			

**Tabelle 2** GC-MS-Parameter

Kühlfallenmodus	
Säule	Agilent HP-5ms
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser	0,25 µm
Kühlfallentemperatur	-50 °C, 50 min
Säulentemperatur	45 °C, 52 min isotherm, 45 °C - 300 °C, 10 K/min
Gas	He
Gasfluss (Split)	20 ml/min (10:1)
Ventilschaltung	Alle 30 Sekunden

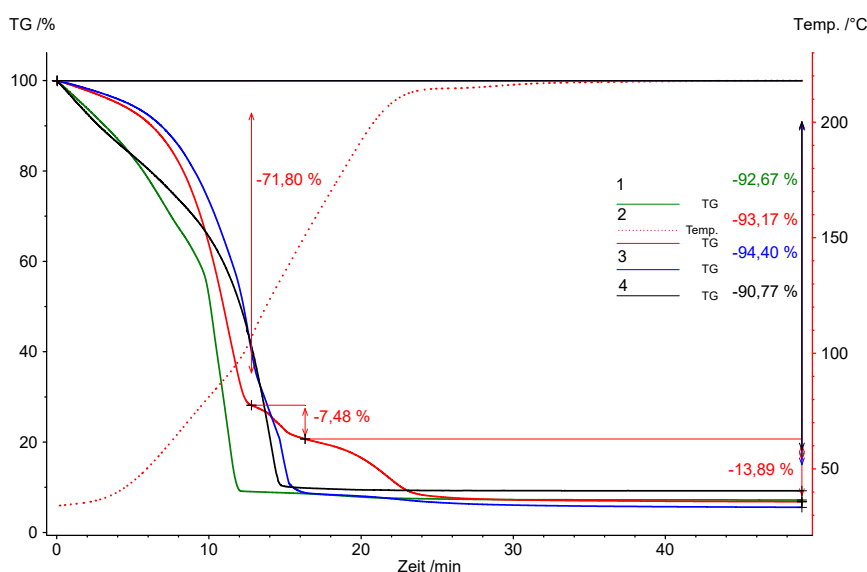
## APPLICATIONNOTE Hitzeschutzsprays für das Haar und ihre gasförmigen Emissionen bei maximaler Anwendungstemperatur

### Ergebnisse und Diskussion

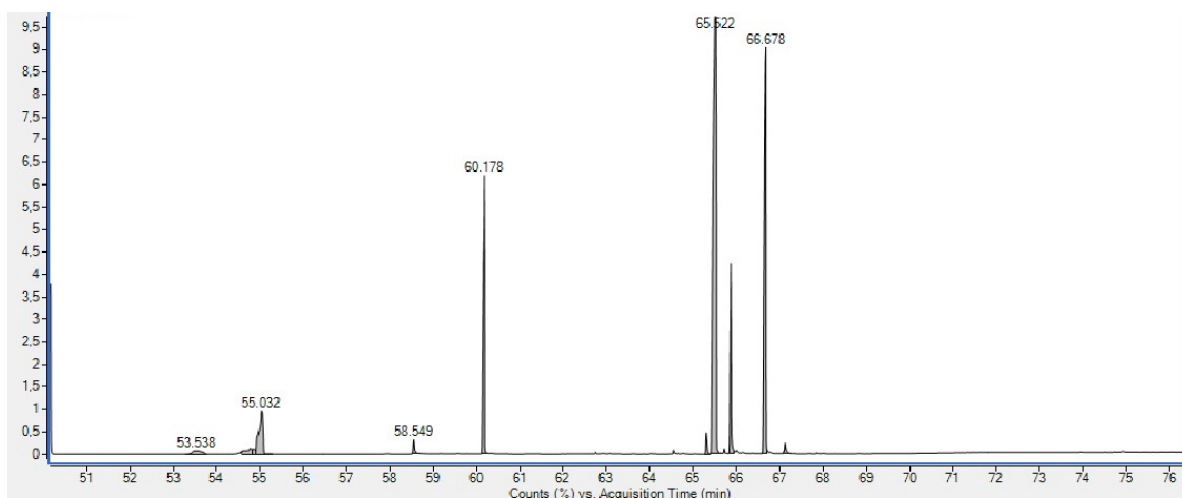
Alle vier Proben weisen ein sehr unterschiedliches Thermogramm auf (Abbildung 1). Die Proben 1 und 4 zeigen einen sofortigen Massenverlust bereits bei Raumtemperatur. Dies lässt darauf schließen, dass neben der Verdampfung der Wasserbasis auch leichtflüchtige Lösungsmittel wie Alkohole freigesetzt werden. Bei den Proben 1, 3 und 4 war der Massenverlust bei etwa 140 °C vollständig. Nur Probe 2 zeigte drei getrennte Massenverlustschritte bis zur Isothermtemperatur von 220 °C. Es kann angenommen werden, dass in diesem Fall eine größere Menge an hochsiedenden Substanzen verwendet

wurde. Insgesamt gaben alle vier Proben während der Wärmebehandlung mehr als 90 % ihrer Ausgangsmasse ab.

Die Auswertung der erhaltenen GC-MS-Daten wird exemplarisch an den Proben 2 und 4 erläutert, welche für ein polymerbasiertes Hitzeschutzspray und ein silikonhaltiges Hitzeschutzspray stehen. Abbildung 2 zeigt den resultierenden Gesamtionenstrom (TIC) von Probe 2 nach dem Aufheizen der Kühlfalle am Ende des TG-Laufs. Es konnten mehrere Peaks getrennt werden, und die Identifizierung der entstandenen Verbindungen erfolgte durch einen Vergleich mit der NIST MS-Bibliothek.



1 Zeitabhängige Massenänderung (TG) und Temperaturprofil (rot, gestrichelt) von vier verschiedenen handelsüblichen Hitzeschutz-Haarsprays



2 Gesamtionenstrom von Probe 2 nach Aufheizen der Kühlfalle

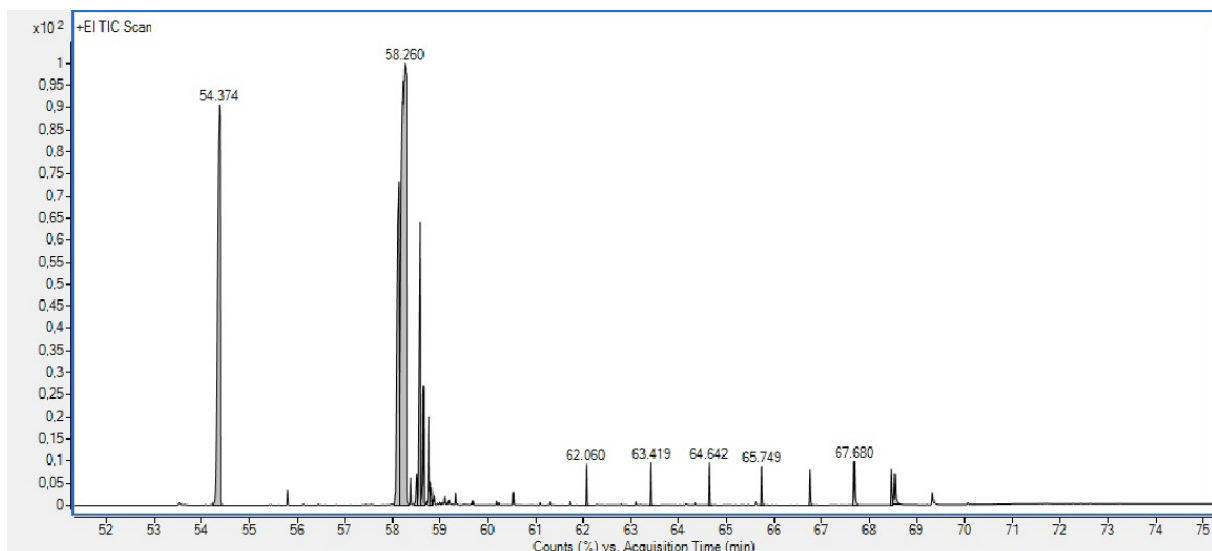
## APPLICATIONNOTE Hitzeschutzsprays für das Haar und ihre gasförmigen Emissionen bei maximaler Anwendungstemperatur

Die Verbindungen mit der höchsten Trefferqualität sind in Tabelle 3 aufgeführt. Wie in der Liste der Inhaltsstoffe angegeben, wurde keine Siliconverbindung identifiziert. Hauptsächlich wurden einige Carbonsäureesterverbindungen bis zu 220 °C freigesetzt.

Im Vergleich dazu setzte die Probe 4 bei derselben Temperaturbehandlung völlig andere Verbindungen frei. In Abbildung 3 ist der resultierende Gesamtionenstrom dargestellt.

**Tabelle 3** Bilbiotheksrecherchebericht für Probe 2

RT	Score	Name
55,03	85,72	Wasser
58,55	97,07	Pantolactone
60,18	97,87	Dodecane
65,30	95,57	Isopropyl myristate
65,52	90,17	Isoamyl laurate
65,86	90,40	Dimethyl palmitamine
66,01	95,00	Hexadecanoic acid, methyl ester
66,68	93,48	Isopropyl palmitate
67,13	88,95	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester



**3** Gesamtionenstrom von Probe 4 nach Aufheizen der Kühlfalle

## APPLICATIONNOTE Hitzeschutzsprays für das Haar und ihre gasförmigen Emissionen bei maximaler Anwendungstemperatur

**Tabelle 4** Bibliotheksrecherchebericht für Probe 4

RT	Score	Name
54,37	95,03	Disiloxan, hexamethyl-
55,80	95,80	Cyclotrisiloxan, hexamethyl-
58,14	96,25	Heptan, 2,2,4,6,6-pentamethyl-
58,51	92,45	2,2,4,4-Tetramethyloctan
58,65	91,98	Decan, 2,5,9-trimethyl-
58,79	94,70	2-Acrylsäure, 3-(4-methoxyphenyl)-, 2-ethylhexyl ester
58,82	87,45	Heptan, 5-ethyl-2,2,3-trimethyl-
62,06	94,12	Heptasiloxan, hexadecamethyl-
63,42	87,80	Heptasiloxan, hexadecamethyl-
64,64	79,22	Heptasiloxan, hexadecamethyl-
65,75	75,79	Heptasiloxan, hexadecamethyl-
66,75	76,94	Heptasiloxan, hexadecamethyl-
67,68	76,14	Heptasiloxan, hexadecamethyl-
66,46	93,86	2-Propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-, 2-ethylhexyl ester
69,52	75,70	Heptasiloxan, hexadecamethyl-
69,23	78,01	Heptasiloxan, hexadecamethyl-

Tabelle 4 zeigt eine Liste der identifizierten Verbindungen. Hier wurden hauptsächlich Alkane und Siloxanverbindungen freigesetzt, was auch mit der Liste der Inhaltsstoffe übereinstimmt. Da die verschiedenen Siloxane sehr ähnliche Massenspektren aufweisen, ist es möglich, dass auch leicht unterschiedliche Derivate freigesetzt werden.

### Zusammenfassung

Die Kopplung von STA und GC-MS ermöglicht es, die Anwendung von Hitzeschutz-Haarsprays bis zu ihrer maximalen Anwendungstemperatur zu simulieren. Mit der GC-MS-Technik lässt sich die Zusammensetzung der hauptsächlich entstehenden Gase ermitteln und feststellen, ob das Produkt möglicherweise Silikonverbindungen enthält. Diese Informationen können dazu beitragen, kosmetische Produkte hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit, ihrer biologischen Abbaubarkeit und ihrer Gesundheitsrisiken für Friseure und Kunden zu untersuchen und gegebenenfalls zu optimieren.