



Doktori (PhD) értekezés

Hornyák-Mester Enikő

okleveles anyagmérnök

Miskolc, 2025



**Kerpely Antal Anyagtudományok és -technológiák
Doktori Iskola**



ALACSONY VOC TARTALMÚ IPARI POLIURETÁNOK FEJLESZTÉSE

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Hornyák-Mester Enikő

okleveles anyagmérnök

Témavezetők:

Prof. Dr. Viskolcz Béla

Dr. Muránszky Gábor

Doktori iskola vezetője:

Prof. Dr. Mertinger Valéria

Miskolc, 2025

Témavezetői ajánlás

Hornyák-Mester Enikő rendkívüli felkészültséggel és elhivatottsággal rendelkezik ahhoz, hogy sikeresen zárja doktori disszertációját, és a kutatói pályán is kiemelkedő eredményeket érjen el. Az alábbiakban részletezem, miért támogatom teljes mértékben törekvéseit. Enikővel már anyagmérnök BSc és MSc vegyipari technológia szakirányos hallgatóként volt szerencsém együtt dolgozni. Már alapképzése során is a poliuretánok témakörében végzett kutatásokat a Korszerű Anyagok és Intelligens Technológiák Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ (FIEK) Poliuretán Laboratóriumában. Ekkor számítógépes kémiai és laboratóriumi kísérletekkel vizsgálta az izocianátok oldószerekkel történő elegyítésének viselkedését, mely a poliuretánok egyik legfontosabb alapanyaga. Diplomamunkája során a Poliuretán Laboratórium beüzemelési tapasztalatairól írt, emellett alapanyagfejlesztéssel is foglalkozott, megalapozva ezzel a doktori témájához szükséges előismereteit. Doktori témaköre, az „Alacsony VOC tartalmú ipari poliuretánok fejlesztése”, ipari és környezetvédelmi szempontból is kiemelten fontos kérdéskört vizsgál. Ez a téma kiválóan illeszkedik az Egyetem és a Doktori Iskola kutatási és fejlesztési irányvonalába. A VOC (volatile organic compound – illékony szervesanyag) tartalom, mint károsanyag-kibocsátási forrás, jelentős problémát jelent a nemzetközi környezetvédelmi előírások szigorodása miatt. Ez az alapanyaggyártók és a kutatók számára is új elvárásokat és szakmai feladatokat jelent, melyek megoldása együttműködést igényel. A Miskolci Egyetem FIEK Szervezeti egysége ennek érdekében együttműködést kezdeményezett a Százhalombattai MOL Nyrt. Dunai Finomítójában újonnan létesített Poliol Kutatási és Fejlesztési Központtal. Enikő előképzettsége és a kutatási feladatokhoz való pozitív hozzáállása miatt kiválóan alkalmas volt a MOL és az Egyetem közötti közös kutatómunka kulcsfontosságú feladatainak elvégzésére, valamint hatékony közvetítőként a kooperáció megszervezésére. Ennek folyományaként elnyerte a Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíját is. Doktori képzése során Enikő elsajátította a poliuretánok gyártási technológiáját a FIEK félüzemi gyártósorain, a Foamat habminősítő rendszer, valamint az illékony szerves komponensek (VOC) vizsgálatához használt gázkromatográfiás rendszer kezelését. Munkája során rendkívül aktív és eredményes volt: 6 rangos folyóiratban megjelent publikáció szerzője, és hazai, valamint nemzetközi konferenciákon is számos alkalommal számolt be kutatási eredményeiről poszterek vagy előadások formájában. Cikkei 56 független hivatkozást kaptak, h-index értéke pedig 4. A laboratóriumban otthonosan mozog, gyakorlatias és innovatív hozzáállásával bármilyen rábízott feladatot el tud végezni. Eddigi tapasztalataim alapján meggyőződésem, hogy Hornyák-Mester Enikő kiválóan alkalmas a kutatói pályára, és tehetsége, elhivatottsága, valamint eddigi eredményei alapján garantáltan sikeresen fogja megvédeni doktori disszertációját.

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	1
1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1 Poliuretánok az autóiparban	5
2.1.1 Poliuretán autóülés habok gyártása	6
2.2 Poliuretán rugalmas habok	6
2.2.1 Poliéter poliolkok	9
2.2.2 Habosítószerke	10
2.2.3 Szilikon típusú felületaktív anyagok	11
2.2.4 Katalizátorok	12
2.2.5 Tercier aminok	13
2.2.6 Fejlesztési irányok és fenntarthatóság	16
2.3 Illékony szerves anyagok.....	16
2.3.1 Illékony szerves vegyületek forrásai	17
2.3.2 A VOC expozíció egészségügyi hatásai	18
2.3.3 VOC-k monitorozása és mérése	18
2.3.4 Stratégiák a VOC-kibocsátás csökkentésére	19
2.4 Illékony szervesanyagok mérése és elemzése poliuretánokban	19
2.4.1 Alap- és segédanyagok szerepe a VOC kibocsátásban.....	20
2.4.2 Gyártás után eltelt idő hatása a VOC kibocsátásra	22
2.4.3 Illékony szervesanyag kibocsátás csökkentés módszerei	22
2.5 Az anyagtulajdonságok és a habösszetétel összefüggése	24
3. Célkitűzés	26
4. Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek	27
4.1 Felhasznált anyagok	27
4.2 Előállítási módszerek.....	31
4.2.1 Laboratóriumi előállítás.....	31
4.2.2 Gyártósori előállítás.....	32
4.3 Illékony szervesanyag tartalom meghatározás	32
4.4 Mechanikai vizsgálatok	35
4.5 Akusztikai vizsgálatok.....	36
4.6 Mikroszerkezeti vizsgálatok	37

4.7	Öregítési vizsgálatok	37
4.7.1	Száraz öregítés	37
4.7.2	Autoklávós öregítés	38
4.8	Termogravimetriás vizsgálatok.....	38
4.9	Kutatómunka során alkalmazott vizsgálatok folyamatábrája.....	39
5.	Eredmények.....	40
5.1	Habemelkedés mérések eredményei.....	40
5.1.1	A különböző összetételű referencia minták habosodási jellemzői	40
5.1.2	Alacsony emissziós adalékokkal készült minták habosodási jellemzői	42
5.2	Illékony szervesanyag tartalom mérések eredményei	48
5.2.1	Referencia minták illékony szervesanyag tartalmának meghatározása különböző alapanyag arányokkal	48
5.2.2	Referencia minták illékony szervesanyag tartalmának meghatározása a gyártás után eltelt idő függvényében	50
5.2.3	Alacsony emissziós adalékokkal készült minták illékony szervesanyag tartalmának meghatározása	55
5.3	Nyomóvizsgálatok eredményei	58
5.3.1	Referencia minták nyomóerőváltozásának értékelése különböző alapanyag arányokkal vizsgálva	58
5.3.2	Alacsony emissziós adalékokkal készült minták nyomóerő változásának értékelése különböző öregítési módszerek hatására.....	60
5.4	Akusztikai mérések eredményei.....	66
5.4.1	A referencia minták hangelnyelési együtthatóinak vizsgálata különböző alapanyag arányokkal.....	66
5.4.2	Alacsony emissziós adalékokkal készült minták hangelnyelési együtthatóinak értékelése különböző öregítési eljárások hatására.....	67
5.5	Mikroszerkezeti mérések eredményei	71
5.5.1	A cellaméret változása különböző öregítési eljárások hatására.....	74
5.5.2	A cellafal vastagság változása különböző öregítési eljárások hatására	76
5.6	Termogravimetriás mérések eredményei.....	79
5.7	Alacsony emissziós formulák eredményeinek értékelése	82
6.	Összefoglalás.....	84
7.	Új tudományos eredmények.....	86
	Summary.....	88
	Köszönetnyilvánítás	90

Értekezés alapjául szolgáló közlemények	91
Egyéb közlemények.....	91
Konferencia előadások	92
Irodalomjegyzék	94

Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Jelentés
PU/PUR	poliuretán
NCO-index	izocianát-index, a felhasznált izocianát ekvivalens mennyiségének az elméleti egyenértékhez viszonyított aránya (gyakran az értéket szorozva 100-zal, azaz százalékban adják meg)
OH-szám	hidroxil-szám, az izocianátokkal végzett reakcióhoz rendelkezésre álló hidroxilcsoportok mennyiségének kvantitatív értéke, a minta egy grammjára vonatkoztatott kálium-hidroxid-ekvivalens milligrammában fejezzük ki [mg KOH/g]
pphp/php	<i>parts per hundred polyol</i> , száz egység poliolra vonatkoztatott tömeg, a poliuretán iparban gyakran használt mértékegység a poliol formulák készítésekor
VOC	<i>volatile organic compound</i> , illékony szervesanyag
SVOC	<i>semi-volatile organic compound</i> , közepesen illékony szervesanyag
FOG	„fogging”, azaz ködösödés kifejezésből származik, az emelkedett belső hőmérsékletek hatására szélvédőn lecsapódó, közepesen illékony szervesanyagokra utal
GADSL	<i>Global Automotive Declarable Substance List</i> , Globális gépjárműipari bejelentésköteles anyagok listája
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i> , a vegyi anyagok regisztrálásáról, értékeléséről, engedélyezéséről és korlátozásáról szóló rendelet
DNEL	<i>Derived No-Effect Level</i> , származtatott hatásmentes szint, az anyaggal történő expozíció azon szintje, amelynél nagyobb expozíció az egészségre veszélyes

TEDA/DABCO	trietylén-diamin / 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktán (amin gélikatalizátor)
BDMAEE	bisz(2-(dimetilamino)etil)-éter (amin habosító katalizátor)
DEOA	dietanol-amin (amin keresztkötő katalizátor)
MDI	metilén-difenil-diizocianát
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> , tömegspektrométerrel kapcsolt gázkromatográf
NIST könyvtár	<i>National Institute of Standards and Technology</i> által kezelt tömegspektrális könyvtár, amely kulcsfontosságú a gázkromatográfiás/tömegspektrometriás kémiai azonosításhoz
R _f	referencia anyag (toluol/hexadekán) válaszfaktora (VDA 278 szabvány szerinti illékony szervesanyag meghatározásnál); [-]
C _{VOC}	illékony szervesanyag koncentráció a mintában; [µg/g]
C _{FOG}	közepesen illékony szervesanyag koncentráció a mintában; [µg/g]
CFD	<i>Compression Force Deflection</i> , nyomóerő-elhajlás (ASTM D3574 Teszt C alapján)
F _{50%}	Egy perc után mért nyomóerő az eredeti mintamagasság 50%-áig összenyomva (ASTM D3574 Teszt C alapján)
α	hangelnelési együttható; [-]
TGA	termogravimetriás analízis
TG-FTIR	Termogravimetriás analízissel kapcsolt Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , pásztázó elektronmikroszkópia

1. Bevezetés

A poliuretán (PUR) a világ egyik legsokoldalúbb, széleskörben alkalmazott műanyagai közé sorolható. Alkalmazását két fontos paraméter határozza meg: az anyag sűrűsége és merevsége, amely alapján rugalmas, félkemény vagy merev anyagkategóriákba csoportosíthatók. Felhasználásukat tekintve a termékpalettában megtalálhatók rugalmas és merev habok, elasztomerek, bevonatok, ragasztóanyagok és egyéb termékek. A rugalmas habok elsősorban kényelmi funkciót töltenek be, például autóülésekben és egyéb párnázóanyagokban gyakran alkalmazzák őket könnyű, de tartós szerkezetük miatt [1,2].

A poliuretán habok anyagminőségét elsődlegesen a kiindulási komponensek kémiai összetétele határozza meg. A gyártási folyamat két alapvető nyersanyaga, az izocianát és a poliól, reakciós polimerizáció révén uretánkötések kialakulásához vezet, amelyek a polimerszerkezet alapját képezik. A habstruktúra stabilitását és a végtermék fizikai tulajdonságait ugyanakkor jelentős mértékben befolyásolják az alkalmazott adalékanyagok is, mint például katalizátorok, habosítószerkezetek és felületaktív anyagok, melyek együttesen a kívánt morfológiai és mechanikai jellemzők elérését szolgálják [3].

Az ipar számos területéhez hasonlóan a poliuretánok jövőbeli fejlesztése szempontjából fő mozgatórugó a fenntarthatóság és a különböző környezetvédelmi előírásoknak és szabványoknak történő megfelelés. A környezetvédelmi és egészségügyi kérdések kritikusak a poliuretán gyártásában és felhasználásában, ideértve az alkalmazott alapanyagokat és adalékanyagokat, amelyek potenciális egészségkárosító hatással rendelkezhetnek, különösen emissziójuk révén.

Az emisszió egy jelentős részét az illékony szerves vegyületek (VOC) teszik ki, amelyek vizsgálata kitüntetett figyelmet szerzett az emberi kényelemre és egészségre gyakorolt káros hatásuk miatt. Definíció szerint ezek olyan szerves vegyületek, amelyek összetétele lehetővé teszi, hogy normál beltéri légköri hőmérsékleti és nyomás viszonyok között elpárologjanak.

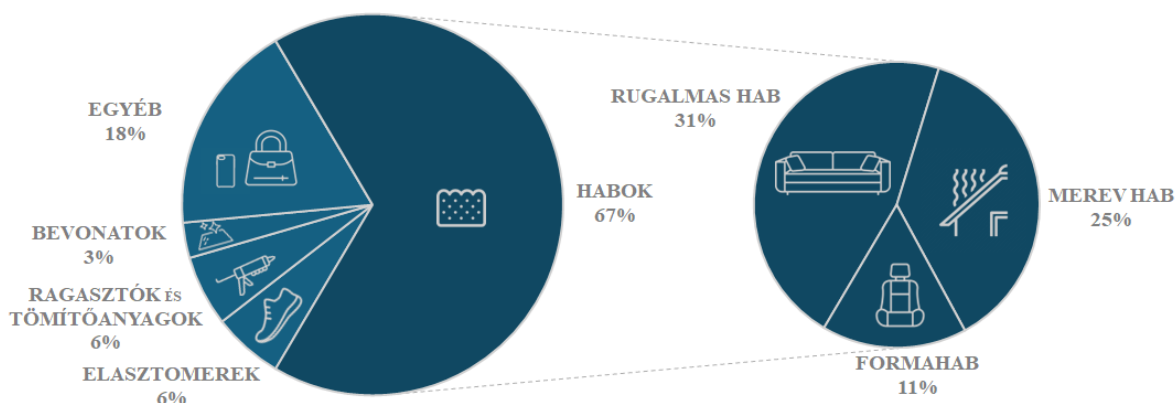
Ennek következtében, illetve a szabályozások szigorítása miatt az elmúlt években kiemelkedő fontosságúvá vált a termékek emissziós tulajdonságainak vizsgálata, különös tekintettel az illékony szervesanyag tartalmukra. A kutatások egy része a rugalmas, merev és elasztomer poliuretán habokban megtalálható illékony anyagok detektálásával foglalkozott [4–6]. Ezen kívül ipari elvárásként is megjelent a VOC tartalom csökkentése, ennél fogva

elkerülhetetlen a poliuretán habtermékek emissziós tulajdonságait a környezetvédelmi elvárásoknak megfelelően alakítani.

Mindezek alapján PhD munkám során a Kooperatív Doktori Program támogatásával, illetve a MOL Magyar Olaj- és Gázipari Nyrt. segítségével olyan rugalmas poliuretánhab fejlesztése a célom, amely a jövőbeni fejlesztési irányvonalaknak megfelelően alacsony illékony szervesanyag (VOC) kibocsátással rendelkezik az anyag minőségromlásának minimalizálásával.

2. Irodalmi áttekintés

A poliuretánok (PU/PUR) a műanyagipar 5%-át képviselik, globálisan évi kb. 10,6 millió tonna gyártási mennyiséggel. Piacuk dinamikus növekedést mutat, 2023-ban a PUR globális piac mérete elérte a 75,19 milliárd USD-t, és az előrejelzések szerint 2023 és 2030 között 4,4%-os összetett éves növekedési ráta (compound annual growth rate – CAGR) várható széleskörű felhasználásuknak és előnyös terméktulajdonságaiknak köszönhetően [7–9]. A globális poliuretán felhasználást termék típusonként az **1. ábra** tartalmazza.



1. ábra Globális poliuretán felhasználás termék típusonként [10]

Legnagyobb mennyiségben habokat állítanak elő, amely kategória tovább csoportosítható rugalmas habokra, merev habokra és formahabokra. Ezen kívül elasztomerek, ragasztók és tömítőanyagok, bevonatok és egyéb anyagok gyártására is alkalmazzák a poliuretánokat [10]. Könnyű és tartós szerkezetük miatt számos iparágban előszeretettel alkalmazzák őket, amelyek közül kiemelt fontosságú szereplő az autóipar.

2.1 Poliuretánok az autóiparban

Az autóiparban a poliuretánok alkalmazási területei rendkívül széleskörűek. Egy közepes méretű, 1000 kg össztömegű személyautó 100 kg műanyagot tartalmaz, ebből körülbelül 15 kg poliuretán [11]. A járműülések kényelmesebbé tétele érdekében habként való általános használatán kívül alkalmazható karosszériákban, lökhárítókban, ajtóknak, ablakszerkezetekben és mennyezetszelvényeiben is. A poliuretánok alkalmazása nagymértékű tömegcsökkenést, ezáltal üzemanyag-takarékosságot eredményeztek. Szintén fontos tényező az alkalmazásuk során a jó hangelnyelőképességük és a magas korrózióállóságuk [12]. Deng R. és kollégái [13] úgy vélekedtek, hogy mivel a járműülések

egyértelmű többsége elsősorban poliuretán hab alapanyagból készül, a felhasználók dinamikus kényelmét a hab tulajdonságainak módosításával lehet szabályozni, hogy elérjék a kívánt kvázistatikus tulajdonságokat.

2.1.1 Poliuretán autóülés habok gyártása

Az autóülés kényelmének egyik fő hozzájárulója a poliuretán habbal történő párnázás. Kezdetben a poliuretánhab alkatrészeket felsőrészként az ülésrugó szerelvényeken használták fel. Idővel a poliuretánhab előnyös tulajdonságait felismerték, ezért használatuk kibővült, s mára már az ülés teljes belső részét kitöltik. A dizájn ezen változtatásai részben a poliuretán hab elemek nagyfokú kényelmének és tartósságának tudhatók be. Emellett a gyártókat ösztönözte mind az ülés tömegének, mind a gyártási összköltségének csökkentése [14].

Az úgynevezett statikus kényelem akkor észlelhető, amikor a felhasználó először próbálja ki az ülést. A dinamikus kényelem, amint a neve is mutatja, figyelembe veszi az ülés alkatrészeinek hosszú távú, járműben való teljesítményét [15]. A statikus kényelmet felmérő tulajdonságokat bizonyos esetekben hagyományosabb habvizsgálati módszerekkel méri, mint például a hab sűrűség, keménység, hiszterézis, gömb visszapattanás, légáramlás. Gyakran azonban a testnyomás-eloszlás elemzése is szükséges a statikus kényelem definiálásához [16]. Néhány publikált szakirodalom a poliuretán kémia kontrollált változásaira összpontosított, hogy szemléltesse a poliuretán habelem potenciális hozzájárulását az ülés általános komfortteljesítményéhez. Ezenkívül fontos elvárás még, hogy a rövid és a hosszú távú utazások során is fenn kell tartani a poliuretán hab komponensek azon képességét, hogy csillapítják vagy elnyelik az út rezgéseit és a különböző motortérből érkező zajokat [14].

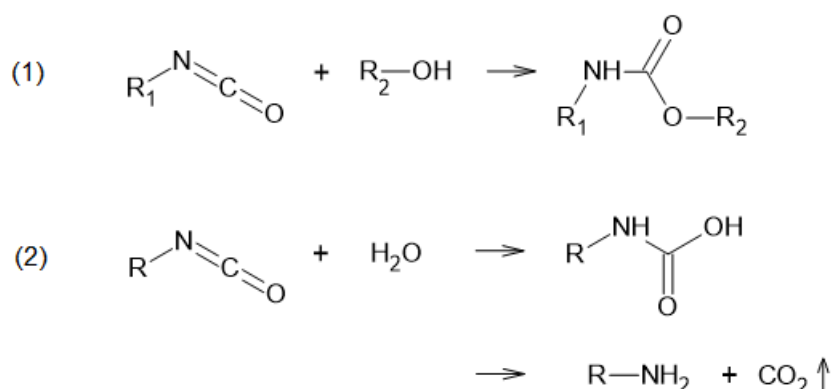
Ezek alapján az autóülésekben lévő poliuretán habelemek kémiai tulajdonságait úgy kell megválasztani, hogy biztosítsák a szükséges üléstámogatást és kényelmet a különféle vezetési körülmények között, mint például rövid és hosszú távolságok, alacsony és magas hőmérséklet, relatív páratartalom, valamint útegyenetlenségek [14].

2.2 Poliuretán rugalmas habok

A rugalmas habokat széles körben használják párnázásként és más kényelmi vonatkozású alkalmazásokban, például járműülésekben [1,3,17,19]. A folyamatos blokkgyártás és a szakaszos öntés a két alapvető ipari gyártási technika, számos autóiipari terméket

öntőformákban állítanak elő, hogy változatos és precíz elemeket készítsenek utófeldolgozás nélkül [12].

Az izocianát és a polioli, amelyek a poliuretán gyártás elsődleges nyersanyagai polimerizációs reakció során alakítják ki az uretán kötést, ami a polimermátrix alapját képezi. A habszerkezet kialakításához leggyakrabban vizet alkalmaznak, amely egy kémiai habosítószer, azaz reakcióba lép az izocianáttal és az így keletkező szén-dioxid segítségével alakul ki a rugalmas habokra jellemző nyílt cellás szerkezet. A rugalmas habgyártás két legfontosabb reakcióját: az izocianát és polioli, illetve az izocianát és víz reakcióját a **2. ábra** tartalmazza.



2. ábra A rugalmas poliuretán habok előállításának alapvető egyszerűsített reakciói: az izocianát és polioli reakciója (1), illetve az izocianát és víz reakciója (2)

Ezen felül a kívánt minőségű stabil hab előállításához elengedhetetlen a megfelelő adalékanyagok, például katalizátorok, felületaktív anyagok és egyéb segédanyagok alkalmazása [3]. A polimer fázis blokk-kopolimernek tekinthető, amely poliéter szegmensek lágy, folytonos mátrixát tartalmazza uretán- és karbamidcsoportokból álló diszpergált kemény szegmensekkel [20]. A kemény szegmensek mennyisége az izocianát arányon alapul [21]. A kemény szegmens részben kristályos szerkezetű és a kemény szegmensek uretán csoportjai között kialakult hidrogén kötések fizikai térhálóként működnek a polimerben [22]. A poliuretán habot nemcsak szilárd fázisú kémiai szerkezete, hanem morfológiája is jellemzi. Az is bebizonyosodott, hogy a különböző mechanikai tulajdonságokat nagymértékben befolyásolja a hab relatív sűrűsége, cellamérete és anizotrópiája [23].

A poliuretán habokat általában három fő kategóriába sorolják: kemény, félkemény és puha habok [24]. A poliuretán habok néhány paramétere alapvető fontosságú mutató a hab kényelmének, támasztó képességének és tartósságának meghatározásában. E paraméterek

egyike a habsűrűség, amely az egységnyi térfogatú anyagban lévő anyag tömege kilogramm / köbméter (kg/m^3) mértékegységben megadva. Egy másik ilyen meghatározó paraméter a hab keménysége, amely a hab felületi benyomásával mérhető [25].

A teherbíró tulajdonságokat a habok esetében elsődlegesen a sűrűség szabályozza, de emellett a méret, az alak, a textúra, az előállítási módszer, az összetétel, s azon belül is az adalékanyagok típusai és mennyisége mind befolyásolja az anyagi tulajdonságokat [19]. A nagyobb habsűrűség nem feltétlenül jelenti azt, hogy tartósabb is lenne a termék. Bár a nagyobb habsűrűség több szilárd anyagrészt feltételez, a sűrűség és a tartósság egyes vizsgálatok alapján független paraméterek [26]. Gök és munkatársai [27] pedig arról számoltak be, hogy az anyag keménysége egyenesen arányos az anyag sűrűségével.

A rugalmas poliuretán habok, a merev típusokkal ellentétben, nyílt cellaszerkezetű anyagok, így a különböző igénybevételek (pl.: nyomás) során lehetővé teszik a levegő szabad mozgását az anyagban [19]. A poliéter-, és poliészter-poliolokon alapuló rugalmas habok egyaránt széles körben használatosak, és mindkét típus akár $15\text{--}130 \text{ kg/m}^3$ sűrűségtartományban is gyártható [28]. A poliészter alapú habok kevésbé rugalmasak és ellenállóak a hidrolízissel szemben, de nagyobb a szakítószilárdságuk és a szakadási nyúlásuk, valamint jobb az ún. „szövet” minőségük, azaz a cellaszerkezet anyagi minősége [19]. A poliéter-poliolból készült habok ezzel szemben jó rugalmassági tulajdonsággal, valamint tartóssággal és nyomó igénybevétellel szembeni alaktartással jellemezhetők. Ennek következtében az autók belterében (pl. autóülés) elsősorban poliéter-poliol alapú habokat használnak, így a kutatómunka során is ez került alkalmazásra.

A rugalmas habok kismértékű anyagszerkezeti anizotropiát mutatnak, csakúgy, mint a merev habok, de csak elenyésző mértékben, így a szerkezeti vizsgálatok során nem szükséges figyelembe venni az esetleges anizotrópia hatását. Mind a poliészter, mind a poliéter típusú rugalmas habok kiváló hangelnyelő tulajdonságokkal, valamint alacsony hővezetőképességgel rendelkeznek. A rugalmas poliuretán habok jó ellenálló képességgel rendelkeznek a legtöbb oldószerrel és detergenssel szemben, bár egyes oldószerek (pl.: aceton és triklór-etilén) átmenetileg duzzasztó hatásúak lehetnek, azonban szárítással a hab az eredeti állapotára visszaállítható. A rugalmas poliuretán habok ultraibolya sugárzás hatására gyorsan elszíneződnek, és az erős savakkal és lúgokkal szembeni ellenállásuk gyenge, különösen meleg állapotban [19].

A megfelelő tulajdonságok kialakítása szempontjából kritikus fontosságú a hab összetétele, amely a polimerizáció kimenetelét alapvetően befolyásolja. A reakció során a növekvő viszkozitás és a gázbuborékképződés közötti dinamikus egyensúly fontos az optimális habképződéshez. Ha túl alacsony viszkozitású gázbuborékok képződnek, szabálytalanul növekednek, szétrepednek és összeesnek. Ha túl nagy viszkozitásúak, akkor a gáznyomás nem elegendő a teljes táguláshoz, és a hab túl sűrű lesz [18,19,29]. Az optimális dinamikus egyensúlyt a rugalmas habban az izocianát-poliol és az izocianát-víz reakciók kiegyensúlyozásával érik el, amelyhez a megfelelő katalizátorok és egyéb adalékanyagok megválasztása elengedhetetlen feladat [19,30]. A rugalmas poliuretán formahabok irányreceptúráját az **1. táblázat** tartalmazza.

1. táblázat Poliuretán rugalmas formahab irányreceptúra [19,31]

Alapanyag	Mennyiség
alap polioli (poliéter, poliészter) [php]	100
habosítószer (víz) [php]	2,5-4
cellanyitó polioli [php]	0,5-5
felületaktív anyag, szilikon [php]	0-2,5
amin katalizátor [php]	0,1-1,0
ón katalizátor [php]	0-0,5
Izocianát index (MDI, TDI)	0,8-1,2 (80-120)
Habsűrűség [kg/m ³]	15-80

2.2.1 Poliéter polioliok

A fő kereskedelmi forgalomban kapható polihidroxi-vegyületek az iniciátor szerepet betöltő többfunkciós aktív hidrogénvegyületek etilén-oxiddal és propilén-oxiddal képzett termékei. Aktív hidrogénvegyületként gyakran alkalmaznak glicerint, szorbitot, trimetilol-propánt, szacharózt stb. [19,32]. Ezeket a vegyületeket általában poliétereknek nevezik, de mivel ezek elsősorban polioliok, a poliéter-polioliok kifejezést használjuk [19]. A poliéter-polioliok általános képlete



ahol R egy többfunkciós aktív hidrogénvegyület és n a reakcióba lépő etilén-oxid molekulák száma [19]. Az alapvegyület polifunkcionalitása (reaktív hidroxilcsoportok vagy reaktív gyökök száma) határozza meg a poliéter-poliolok végső funkcionalitását [19,33]. Minél nagyobb funkcionalitású az alapanyagként alkalmazott poliól, annál merevebb szerkezetű lesz a poliuretán végtermék, mivel a funkcionalitás növekedésével nő a keresztkötések száma a polimer szerkezetben [17,19,34]. A poliéter-poliolnak szobahőmérsékleten folyékonnak kell lennie, mivel a polihidroxil-vegyületek és a poliizocianátok között lejátszódó reakciók olyan gyorsak, hogy néhány másodperc alatt teljesen homogén reagens-eloszlást kell elérni [19]. A legtöbb poliéter-poliól alacsony költségű, nagyon alacsony szennyezőanyag-tartalommal és egyenletesen szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkeznek. Éterkötéseik miatt a poliolok és a belőlük gyártott habok a legtöbb célra megfelelő hidrolitikus stabilitással rendelkeznek [3,19].

Ezenkívül fontos megjegyezni, hogy egyes poliéter-poliolokat cellanyitó adalékként értékesítenek, amelyeket általában kis mennyiségben (<5%) alkalmaznak a formulákban. Ezek a poliolok jellemzően propilénoxid és etilénoxid kopolimerjei, nagy etilénoxid-tartalommal [19,32].

2.2.2 Habosítószer

A poliuretán habokban a buborékképződés folyamatát fújásnak vagy habosításnak nevezik [19,35]. A habosítási reakció egyike azon számos reakciónak, amelyek a poliuretán reakcióelegyben a polimerizáció közben lejátszódnak. A készítményben a gázképződést biztosító kémiai összetevőt habosítószernek nevezik [17,19,36]. Az alacsony forráspontú folyadékokat, amelyeket a habosodási folyamat fizikai elősegítésére adnak hozzá, segédhabosítószernek nevezzük [19,37].

A víz és izocianát reakciójával *in situ* nyert szén-dioxid a fő habosítószer minden kereskedelmi forgalomban előállított rugalmas hab esetében [19]. Általánosan a felhasznált víz és izocianát mennyisége határozza meg a hab sűrűségét, feltéve, hogy a képződött gáz nagy része az uretán polimer expandálására használandó fel [19,38,39]. Mivel a víz részt vesz a habosított cellás uretán polimerhez vezető polimerizációs reakcióban, a víz pontos mennyisége nagyon jelentős hatással van a habok tulajdonságaira. A habosítási folyamat jobb szabályozása érdekében a legtöbb habgyártó desztillált vagy ionmentesített vizet használ [19,34].

A rugalmas habkészítményekben felhasznált víz mennyisége, valamint a megfelelő mennyiségű izocianát nagymértékben meghatározza a hab sűrűségét [3,17,19]. A víz mennyiségének növekedésével (az izocianát mennyiségének egyidejű növekedésével) a sűrűség csökken, a habkeménység pedig nő, mivel a kemény (polikarbamid) szegmensek mennyiségét nő a polimer alapszerkezetben. Ha a víztartalmat az izocianát mennyiség növelése nélkül növeljük, durva cellák és nagy textúrájú habok keletkezhetnek, amely következtében alacsonyabb szakító- és tépőszilárdság, valamint nyomószilárdság áll elő [19,30]. A túl sok víz másik fontos hatása, hogy az ilyen módon előállított habok rossz öregedési jellemzőkkel rendelkeznek. Ezzel szemben a túl kevés víz nemcsak a kívánnál nagyobb sűrűséget eredményez, hanem lassabb kikeményedést, és zsugorodást is okozhat a habban [19].

A hab cellaméretét befolyásoló egyéb tényezők:

- A gélesedés időtartamának növekedése, ami növeli a cellaméretet [19,40].
- A habosodás reakciósebességének növelése a katalizátor mennyiség vagy a komponensek hőmérsékletének növelésével [19,41,42].
- Felületaktív anyagok, például polisziloxán-poliéter blokk-kopolimerek hozzáadása, amelyek csökkentik a gócképző buborékok elvesztésének sebességét az indukciós periódus során, ami finomabb cellaszerkezetű (azaz kisebb cellákból álló) habot eredményez [19,43].

A legtöbb habképző rendszerben gócképző szerek, például szilikon alapú felületaktív anyagok vannak jelen. A szilikonkoncentráció növekedése gyorsabb gócképződést eredményez, ami finomcellás habokat eredményez [19,44].

2.2.3 Szilikon típusú felületaktív anyagok

A felületaktív anyagokat többek között stabilizátoroknak, cellaszabályozó adalékoknak és habstabilizátoroknak is nevezik [19]. A felületaktív anyagok stabilitást biztosítanak az uretán polimernek a habosítási folyamat során, illetve segítik a cellaszerkezet szabályozását a cellák méretének és egységességének szabályozásával [19]. Ezen kívül a szilikon stabilizátoroknak a habgócképződés során is fontos szerepe van, hiszen elősegíti a micellaképződést, valamint hozzájárul a keletkező gócok stabilizálásához. A felületaktív anyag kiválasztását olyan tényezők határozzák meg, mint a poliol típusa és a habkészítés módja. Sok különböző típusú

felületaktív anyagot alkalmaztak rugalmas habokhoz, többek között sikeresen alkalmaznak szerves nemionos és anionos felületaktív anyagokat és szilikonokat [19,45,46].

A felületaktív anyag kiválasztása a habkészítés módjától és a kívánt végfelhasználástól függ (pl. finom, szabályos cellás habok vagy nagy, szabálytalan cellaszerkezetű szivacsok) [19]. A poliéter alapú habokhoz leggyakrabban használt felületaktív anyagok a szilikonok, például a polialkil-sziloxán-polioxialkilén kopolimerek [19,47]. Prepolimerként előállított és habosított poliéter-rendszerekhez hagyományos, viszonylag alacsony viszkozitású (10-100 cps 25 °C-on) polidimetil-sziloxánokat alkalmaznak [19].

A szilikon felületaktív anyagokat a habzási reakció stabilizálására, emulgeálószerként és a keveredés elősegítésére használják [19,48]. Ezek a felületaktív anyagok általában dimetil-sziloxán vagy szerves szilikon/polioxialkalén kopolimerek [19,49,50]. Ezeknek a felületaktív anyagoknak a hatékonysága változó, és az alkalmazott konkrét terméket úgy kell megválasztani, hogy az megfeleljen az előállított hab típusának. Egyes felületaktív anyagok habzásgátlóként működnek, ha nem megfelelően használják őket [19,51].

A poliéter rugalmas habok előállítási módszerében a szilikon felületaktív anyag elsődleges szerepe a felületi feszültség csökkentése és a film (mátrix/cellafal) rugalmasságának biztosítása [19,55]. A rugalmas rétegek megakadályozzák a hab összeomlását emelkedés közben, és mindaddig stabilizálják, amíg a szerkezet önfenntartóvá nem válik. A szilikon felületaktív anyag másodlagos, de fontos szerepe a cellaméret szabályozása [19,56]. A poliuretánhab gyártási eljárás során a szilikont adagolhatják külön, a poliolba előkeverve, vagy víz/amin/szilikon keverékként [19].

2.2.4 Katalizátorok

A katalizátorok kulcsszerepet játszanak az uretánreakció szabályozószereként [19,57]. A megfelelő katalizátor megtalálása lehet a legnagyobb kihívás a habgyártók számára, mivel meg kell vizsgálni, hogy az egyes típusoknak milyen hatásai vannak a habosítási reakció különböző fázisaira. Az uretánhabok gyártásánál körültekintően kell kiválasztani az alapanyagokat, nemcsak a végső habtulajdonságok, hanem a kívánt feldolgozási feltételek és az egyre kifinomultabb gyártóberendezések speciális igényei szerint is [19,57]. Egyre nagyobb jelentőséget kapnak a toxicitási profilok és a költséghatékonyság is [12,19]. Egy adott készítményhez a megfelelő katalizátor vagy katalizátor-kombináció megtalálása lehet a legnagyobb kihívást jelentő feladata az uretánvegyészeknek.

Tradicionális értelemben a katalizátor olyan anyag, amely befolyásolja a reakció sebességét (leggyakrabban katalizátort a folyamat felgyorsítása érdekében adnak a rendszerhez), de a reakció után változatlan formában melléktermékként kapjuk vissza [19]. Az uretánhab gyártás során elsődleges feladata a kívánt reakcióprofil biztosítása, amely mérhető habemelkedési, gélesedési és tapadásmentességi időkkal [18,19].

A polioliol, a víz, mint habosítószer és a lánchosszabbítók reakciójának felgyorsítására a poliizocianátokkal, hagyományos poliuretán katalizátorokat adnak a reakcióelegybe [3,12,19]. A tradicionális poliuretán katalizátorok rendkívül hatékonyak a poliuretán habok gyártásában.

Ahhoz, hogy a poliuretánok a kívánt fizikai tulajdonságokkal rendelkezzenek, az alkalmazott katalizátornak elő kell segítenie sok olyan reakciót, amelyek egyidejűleg és versenyképesen, kiegyensúlyozott sebességgel mennek végbe a polimerizációs folyamat során [19,58]. Az egyik ilyen reakció egy hidroxilcsoportot tartalmazó molekula és egy izocianát között megy végbe, így uretán keletkezik. A másik fontos reakció az izocianát-víz reakció, amelynek során egy izocianát csoporttal rendelkező molekulát hidrolizálnak, és szén-dioxid keletkezik, hogy „felfújja”, azaz segítse a habosodást, például rugalmas habok előállításánál [19,59]. A poliuretán katalizátorok nem tekinthetők cellanyitó hatásúnak. Az iparban az optimális termelékenység eléréséhez általában a katalizátorok mennyiségét szükséges optimalizálni, mert egy bizonyos szint után csökkenthetik a cella nyitottságát azáltal, hogy növelik a polimerizáció sebességét [19].

A tercier aminok a poliuretán habok gyártási katalizátoraiként jól beváltak. Felgyorsítják mind az uretánképződést, mind a habosítási reakciókat [19,60]. Sok ebbe az osztályba tartozó aminnak azonban erős szaga és emissziója van, amely a poliuretán habra is kihatással van.

2.2.5 Tercier aminok

Az aminok definíció szerint olyan nitrogéntartalmú vegyületek, amelyek három szubsztituens csoporttal rendelkeznek [19]. Az aminok katalitikus aktivitása a nitrogénatomon jelenlévő szabad elektronpárnak köszönhető, és attól függ, hogy ez az elektronpár elérhető-e a komplexképzéshez. Két tényező befolyásolja ezt az elérhetőséget:

- Szterikus akadály: minél nagyobb a zsúfoltság az amin-nitrogén körül, például az elágazó vagy terjedelmes szubsztituensek által okozott zsúfoltság, annál nehezebben vesznek részt az elektronok a reakcióban [19,57,60].
- A szubsztituensek elektronikus hatásai: egyes csoportok hajlamosak az elektronokat a nitrogén felé tolni (elektron küldő), növelve ezzel a szabad elektronpár hozzáférhetőségét; még más csoportok hajlamosak elvenni az elektronokat (elektron szívó), csökkentve a hozzáférhetőséget, ezáltal csökkentve a katalitikus aktivitást [19,57,60].

Viszonylag kis méretük és nagy elektron küldő hatásuk miatt a metilcsoportok jó eredményeket adnak, ilyen például a dimetil-ciklohexil-amin (DMCHA) [19]. Mivel általában a bázikusság az elektronok hozzáférhetőségének mértékével arányos, a katalitikus erősség általában növekszik az amin bázikusságának növekedésével [19,61]. A pH-t a katalitikus aktivitás függvényében ábrázolva általában egyenes vonalat kapunk, azonban egyes aminok, például a trietilén-diamin (TEDA) nem tartoznak ebbe a sorba [19]. Ennek a vegyületnek a nitrogénatomjain lévő szubsztituens csoportok zárt kötést hoznak létre, ezáltal csökken a szterikus feszültség, és könnyen hozzáférhetővé válik az elektronpár, így ennek az anyagnak az aktivitása nagyobb, mint az a báziserősségéből várható lenne [19].

Különbféle mechanizmusokat javasoltak a tercier aminok katalitikus aktivitásának magyarázatára. Kísérleti munkák kimutatták, hogy aktivált komplex képződik az amin és a reakció hidroxil komponense között [19,62,63]. Az aminok a vártnál nagyobb mértékben képesek elválasztani az aktív hidrogént az alkohol oxigénjétől, így nagymértékben megnövelik az izocianát negatív töltésű nitrogénjével való reakcióképességét [19]. Ezenkívül az amin és az izocianát közötti komplex képződésére utaló jelek is vannak, amely mechanizmus megkönnyíti az aktív hidrogén (a most negatívabb izocianát nitrogénjének) támadását [19,64].

A katalizátor effektív aktivitásának meghatározásában ezen elektron hatások mellett más kémiai és fizikai tulajdonságok is szerepet játszanak. Például az alacsony forráspontú anyagok, mint például a trietil-amin, könnyen elpárolognak az exoterm uretánképző reakció során, és ennek következtében elvesznek a reakcióelegyből [19,65]. Az elvesztést követően nincs további katalitikus hatás. A hidroxilcsoportokat tartalmazó katalizátorok, például a dimetil-amino-etanol, általában kevésbé aktívak, mint a megfelelő alkil-szubsztituált származékok [19,66,67]. A hidroxilcsoport kémiaiilag kötődik a növekvő polimerlánchoz,

így a katalizátor már nem találja meg szabadon az utat a reakcióhelyre, azonban az ilyen katalizátorok illékonysága jóval kedvezőbb a végtermékben.

Az izocianát-reaktív csoportot tartalmazó tercier aminok, amelyek a katalizátort a polimer hálózatba kötik, megoldást kínálnak a hagyományos amin katalizátorokkal kapcsolatos szag, toxicitás és elégtelen keményedési problémákra [19,60]. A megfelelő térhálósodást az amin polimerláncba történő beépítése biztosítja. Ezenkívül igyekeznek megakadályozni az amin diffúzióját a habból, ami minimálisra csökkenti a szabad amin szagát és lehetséges egészségügyi kockázatait [19,68,69]. Az egy izocianát-reaktív csoportot tartalmazó katalizátorok példái közé tartozik a dimetil-amino-etanol, a tetrametil-1,3-diamino-2-propanol és az 1-(2-hidroxi-propil)-imidazol. Az ilyen típusú katalizátorok fő hátránya, hogy láncclezáróként működnek a polimerképző reakcióban [19]. Alternatíva lehet, katalitikusan alkoxilezett aminok alkalmazása, amelyek három vagy több reaktív helyet tartalmaznak, mint például a trietanol-amin vagy a „quadrol”, egy propoxilezett etilén-diamin, amelyek keresztkötőként működnek, csökkentve az elasztomer vagy hab rugalmasságát és ütésállóságát [19,70]. A két izocianát-reaktív csoportot tartalmazó tercier aminokat gyakran nehéz előállítani és nagy hozammal izolálni [19].

Mivel a különböző tercier aminok eltérő katalitikus aktivitást mutatnak, gyakran hasznos tercier aminok kombinációinak alkalmazása a kívánt eredmények elérése érdekében [19,71]. Például egy nagyon illékony vagy gyorsan ható katalizátor kombinálható egy lassabb, vagy kevésbé illékony katalizátorral, hogy a reakció ésszerű sebességgel menjen végbe. Például a trietil-amin gyors habzási reakciót indít be, és ezt követően a reakcióhő miatt elveszik, miközben egy kevésbé illékony anyag tovább fejti ki tevékenységét, és ezzel segít befejezni a térhálósodás folyamatát [19].

Példák tercier aminokra: dimetil-benzil-amin, diciklohexil-metil-amin, dimetil-ciklohexil-amin, N,N,N',N'-tetrametil-diamino-dietil-éter, bisz(dimetil-aminopropil)-karbamid, dimetil-amino-etanol, 2-(N,N-dimetil-amino-etoxi)-etanol, N,N',N'-trisz(dialkil-amino-alkil)-hexahidrotiazin, N,N',N'- trisz(dimetil-aminopropil)-s-hexahidrotiazin és trietilén-diamin (TEDA) [19].

A poliuretánhab előállításához használt katalizátorkompozíciók jellemzően egy habosító katalizátor és egy gélesítő katalizátor kombinációját tartalmazzák [3,19]. A habosító katalizátor befolyásolja az izocianát-víz reakciót. A bisz(dimetil-amino-etil)-éter (BDMAEE) egy ilyen általánosan használt habosító katalizátor [19,60].

A tercier amin katalizátorok alapvető szerepet töltenek be a rugalmas poliuretán habok előállításában, azonban a gyártási folyamatok és alapanyagok fenntarthatósága iránti növekvő igény új fejlesztési irányok és környezetbarát alternatívák megjelenését teszi szükségessé.

2.2.6 Fejlesztési irányok és fenntarthatóság

A rugalmas PUR habok gyártásának korábbi előrejelzései szerint a 2018-as adatokhoz képest 4,5%-os növekedést vártak 2024-ig [72]. A növekedés a termékek kiváló tulajdonságainak, sokoldalúságuknak, költséghatékonyságuknak, kényelmüknek, energiatakarékosságuknak, tartósságuknak és környezetbarátabb kialakításuknak köszönhető, amely a különböző iparágak számára vonzó alternatívát jelent. Ennél fogva a poliuretánok piacát a jövőben várhatóan a többi ipari szektorhoz hasonlóan elsősorban a fenntarthatóság és a különböző környezetvédelmi jogszabályok és szabványok betartása fogja befolyásolni. A poliuretángyártás során felhasznált nyersanyagok és adalékanyagok, valamint az előállításukkal és felhasználásukkal kapcsolatos környezetvédelmi szempontok kulcsfontosságúakká váltak. A kormányok és az autógyártók világszerte folyamatosan alacsonyabb károsanyag-kibocsátást (azaz emissziót) várnak el a járművek belsejében, hogy ezáltal csökkentsék az illékony vegyületek potenciálisan káros hatását, s ezzel megfeleljenek a fenntarthatósággal kapcsolatos előírásoknak [33].

2.3 Illékony szerves anyagok

Az emberi kényelemre és egészségre gyakorolt káros hatásuk miatt az illékony szerves anyagok jelentős gáz-halmazállapotú szennyező anyagoknak számítanak [73,74]. Az illékony szerves vegyületek vagy VOC-k olyan szerves vegyületek, amelyek tulajdonságai lehetővé teszik, hogy normál beltéri légköri hőmérsékleti és nyomás viszonyok között elpárologjanak. Ez a VOC általános definíciója, amelyet a tudományos irodalom használ, és összhangban van a beltéri levegő minőségére használt definícióval.

Mivel egy vegyület illékonysága általában magasabb, minél alacsonyabb a forráspontja, a szerves vegyületek illékonyságát egyes esetekben forráspontjuk alapján határozzák meg és osztályozzák. Például az Európai Unió az illékony szerves vegyületek meghatározásában a forráspontot használja a volatilitás helyett. Az EU értelmezése szerint VOC bármely olyan szerves vegyület, amelynek kezdeti forráspontja 101,3 kPa normál légköri nyomáson mérve legfeljebb 250 °C [75].

Az Egészségügyi Világszervezet (WHO) a szennyezőket illékonyságuk alapján osztályozza, és olyan kategóriákra osztja őket, mint a nagyon illékony, illékony és közepesen illékony szerves vegyületek (**2. táblázat**). Ez az osztályozás segít a VOC-ok azonosításában és rangsorolásában a felügyeleti és ellenőrzési intézkedésekhez.

2. táblázat Az illékony szerves vegyületek WHO (World Health Organization) szerinti osztályozása [75,76]

Jelölés	Leírás	Forráspont tartomány (°C)	Példa vegyületek
VVOC	Nagyon illékony (gáznemű) szerves vegyületek	<0 és 50-100 között	propán, bután, metil-klorid
VOC	Illékony szerves vegyületek	50-100 és 240-260 között	formaldehid, toluol, aceton
SVOC	Közepesen illékony szerves vegyületek	240-260 és 380-400 között	lágymérgek (ftalátok), tűzgátlók (PCB, PBB)

Beltérben a VOC-k többnyire a nagy illékonyságú szerves anyagokat tartalmazó termékek és anyagok felhasználásából kerülnek a levegőbe. Ezek mért mennyisége és összetétele jelentősen eltérhet az alkalmazott mérési módszerektől függően. A termékek emissziós tulajdonságainak, különösen VOC-kibocsátásuknak elemzése az elmúlt években a jogszabályok eredményeként létfontosságúvá vált [77].

2.3.1 Illékony szerves vegyületek forrásai

Az illékony szerves vegyületek kibocsátása természetes és antropogén forrásokból egyaránt történik. A természetes források közé tartozik a növényzet, az erdőtüzek és a geológiai folyamatok, míg az antropogén forrásokhoz sorolhatóak az ipari tevékenységek, a járművek kibocsátása és a lakossági égési folyamatok [78–80]. Az ipari tevékenységek, különösen a petrokémiai anyagokkal és oldószerekkel kapcsolatos tevékenységek, jelentősen hozzájárulnak a VOC-kibocsátáshoz [81]. VOC-k szabadulnak fel különféle fogyasztási cikkek, köztük festékek, ragasztók és tisztítószer gyártása és használata során is [81,82]. Az Egyesült Államok Környezetvédelmi Ügynöksége (US EPA) szerint az olyan illékony szerves vegyületek, mint a benzol, toluol, etilbenzol és xilol (együttesen BTEX) veszélyes légszennyező anyagoknak minősülnek toxikus természetük miatt [79,83,84].

A beltéri környezet jelentős mértékben hozzájárul a VOC-expozícióhoz, a számos kibocsátó forrás és korlátozott szellőzés miatt [81]. A VOC általános beltéri forrásai az építőanyagok,

a lakberendezési cikkek, a háztartási termékek, a dohányfüst és a főzési tevékenységek [85–88]. A VOC-k beltéri koncentrációja lényegesen magasabb lehet, mint a szabadban, ami fokozott expozíciós kockázatot jelent a bent tartózkodók számára. Például az olyan anyagok, mint a bútorokban és az autók belső tereiben használt poliuretán hab, VOC-kat bocsátanak ki, amelyek hozzájárulnak a beltéri levegő rossz minőségéhez [33,89].

2.3.2 A VOC expozíció egészségügyi hatásai

Az illékony anyagoknak való kitettség számos káros egészségügyi hatással járhat. Ezek a vegyületek mutagén, genotoxikus, neurotoxikus és karcinogén tulajdonságokkal rendelkezhetnek, és jelentős kockázatot jelentenek az emberi egészségre [78]. A VOC-knak való hosszú távú expozíció összefüggésbe hozható légúti megbetegedésekkel, neurológiai károsodással és a rák különféle formáival. A benzolt, az 1,3-butadiént és a triklór-etilént a Nemzetközi Rákkutató Ügynökség (IARC) az ismert rákkeltő anyagok közé sorolja, míg számos más anyagot valószínűsíthető vagy lehetséges rákkeltőnek tekint [90,91].

A magas koncentrációjú illékony szerves vegyületek rövid távú expozíciója olyan akut tüneteket okozhat, mint a fejfájás, szédülés, valamint a szem, az orr és a torok irritációja [92–94]. Bizonyos VOC-k, mint például a formaldehid és az aceton, már alacsony koncentrációban is irritációt és neurológiai hatásokat okoznak [95,96]. Ezenkívül a VOC hozzájárul a talajközeli ózon és másodlagos szerves aeroszolok képződéséhez, súlyosbítva a légszennyezést és a kapcsolódó egészségügyi problémákat [80,97].

2.3.3 VOC-k monitorozása és mérése

A VOC-k pontos nyomon követése és mérése alapvető fontosságú az expozíciós szintek értékeléséhez és az ellenőrző intézkedések végrehajtásához. Számos analitikai technikát alkalmaznak a VOC kimutatására és mennyiségi meghatározására különböző környezetekben. A tömegspektrometriával csatolt gázkromatográfia (GC-MS) az egyik legelterjedtebb VOC-elemzési módszer, amely nagy érzékenységet és specificitást kínál. Egyéb technikák közé tartozik a gázkromatográfia lángionizációs detektálással (GC-FID), a gázkromatográfia elektronbefogás-detektorral (GC-ECD) és a nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) [81].

A termikus deszorpció (TD) egy széles körben használt mintabeviteli technika a GC analízishez, amely lehetővé teszi a levegőben és más anyagokban található VOC nyomokban való kimutatását. A TD offline és online konfigurációkban is használható, lehetővé téve a

VOC-kibocsátás folyamatos nyomon követését. A TD integrálása más mintavételi technológiákkal, mint például a szilárd fázisú mikroextrakcióval (SPME), növeli a VOC analízis érzékenységét és szelektivitását [98].

2.3.4 Stratégiák a VOC-kibocsátás csökkentésére

A fenntarthatósági intézkedések kulcsfontosságú szerepet játszanak a VOC-kibocsátás szabályozásában, valamint azok emberi egészségre és környezetre gyakorolt hatásának csökkentésében. Az Európai Unióban 1999 óta szabályozzák a VOC-kibocsátást, a 2006-os Göteborgi Jegyzőkönyv 2020-ig célokat tűzött ki a kibocsátás csökkentésére [80,99]. Hasonló szabályozás létezik más régiókban is, hangsúlyozva, hogy az iparágaknak tisztább technológiákat és gyakorlatokat kell alkalmazniuk [80]. A Global Automotive Declarable Substance List (GADSL, <https://www.gadsl.org/>) olyan illékony anyagokat tartalmaz, amelyek jelenlétét a termékekben az ipari szabványok szerint fel kell tüntetni a hatásuk minimalizálása és a költséghatékony kezelési gyakorlat biztosítása érdekében a teljes termékláncban. A GADSL eddig 139 anyagot tartalmaz, és ez a lista várhatóan bővülni fog, ahogy egyre több szabályozás lép hatályba [100].

2.4 Illékony szervesanyagok mérése és elemzése poliuretánokban

A szerves illékony anyagok kimutatása rugalmas, merev és elasztomer poliuretán habokban kiterjedt kutatások tárgyát képezi [5,6,101]. Mért mennyiségük és összetételük az alkalmazott mérési módszerektől függően jelentősen eltérhet [75].

Különböző szabványos vizsgálati módszerek léteznek, amelyek leírják az újonnan gyártott autók VOC határértékeit, valamint az ezzel kapcsolatban elvégzendő emissziós teszteket és analitikai eljárásokat. A nemfémes autóiipari anyagok elemzése jellemzően a VOC-kibocsátás vagy a nagy és közepes illékonyosságú vegyületek félkvantitatív elemzésére összpontosít. A különböző szabványokban az alacsony illékonyosságú kondenzálható anyagok (FOG), például a közepesen illékony szerves vegyületek (SVOC) mennyiségi meghatározására is definiálnak módszereket, általában hexadekán ekvivalensben számolva. A jelenlegi szabványok, mint például a VDA 278 [102], termikus deszorpció (TD) analízist alkalmaznak, ahol a mintából felszabaduló vegyületeket egy kriofókuszáló csapdába, majd onnan gázkromatográffal (GC) csatolt tömegszelektív detektorba (MS) viszik át és elemzik [103,104]. A VDA 278 szabvány szerinti habtermékekre vonatkozó követelmény VOC esetén $\leq 100 \mu\text{g/g}$, FOG esetében $\leq 250 \mu\text{g/g}$ [105].

A legtöbb jelenleg használt szabvány egy adott vegyületre (pl. aceton, toluol) határozza meg a termékek illóanyag-tartalmát, ezért sokszor nehéz meghatározni, hogy pontosan melyik komponens felelős a kibocsátásért. Ezért a poliuretán rugalmas habok esetében is fontos megvizsgálni, hogy mely alapanyagok, illetve egyéb tényezők okozhatnak kibocsátást a termékből.

2.4.1 Alap- és segédanyagok szerepe a VOC kibocsátásban

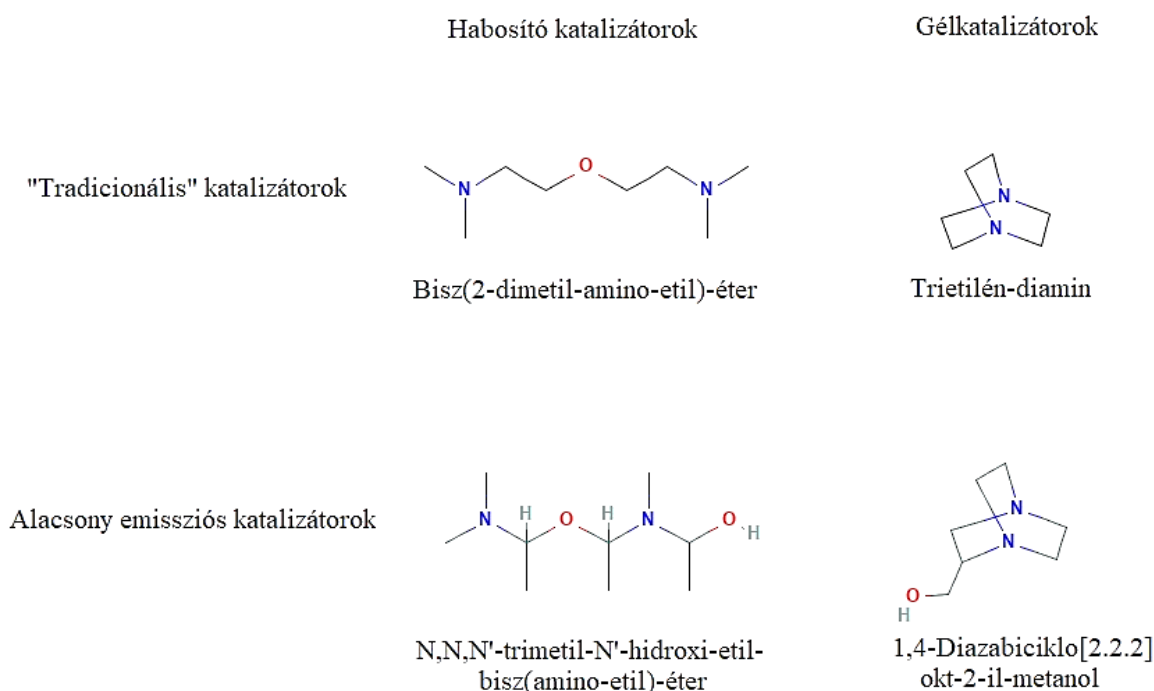
Az izocianátok szerepe a VOC-tartalomban a szakirodalomban nem egyértelmű, az US EPA meghatározása szerint részt vesz a kibocsátásban, ezzel szemben az Európai Unió definíciója szerint nem illékony anyag [106]. Elreagálatlan izocianát jellemzően a hab gyártásakor szabadulhat ki. Az expozíció elkerülése érdekében a habtermékeket a gyártás helyén kondicionálják, miközben a távozó gőzöket elszívó és levegőszűrő rendszer köti meg. Az izocianát-expozíció így a felhasználási időszakot már nem érinti. A gyártás és kondicionálás alkalmával különleges biztonsági intézkedéseket kell alkalmazni.

A polioloznak bizonyított szerepük van az illékonyanyag-tartalomban, különösen aldehidtartalmuk miatt, amelyet a különböző gyártók igyekeznek minimalizálni. A poliolokból származó legfontosabb VOC vegyületeket: acetaldehid, propionaldehid, allilalkohol, alliloxi-metiletanol [107].

A katalizátorok, különösen a terciér aminok szerepe a VOC-kibocsátásban kétségtelenül jelentős [108–110]. Jelenleg számos kereskedelmi forgalomban kapható katalizátor létezik, amelyek katalizátorok keverékét használják a hatások és a folyamat sebességének kiegyenlítése céljából [60].

A formahab termékek jelentős részéhez a kiegyensúlyozott reakciólefolyás érdekében bisz(2-(dimetilamino)etil)-étert (BDMAEE) használnak habosító katalizátorként trietiléndiaminnal (TEDA) kombinálva, amely pedig első sorban gélkatalizátor szerepet tölt be a reakcióban [60,111]. A trietiléndiamint az (EU) 1907/2006 (REACH) [112] rendelet értelmében nyilvántartásba vették, de a regisztráló nem adott meg DNEL-t (derived no-effect level/származtatott hatásmentes szint) a fogyasztó belélegzéses expozíciójára vonatkozóan, és a GADSL-ben is szerepel. Így több publikáció is tanulmányozta a trietiléndiamin jelenlétét az emissziót okozó molekulák között [113–115]. A különböző gyártók folyamatosan dolgoznak ezen a problémán, így a kereskedelmi forgalomban már elérhetőek

a helyettesítésükre szolgáló alacsony emissziós katalizátor opciók. A **3. ábra** két lehetséges példát mutat be a trietilán-diamin, illetve a bisz(2-(dimetilamino)etil)-éter helyettesítésére.



3. ábra Példák tradicionális és alacsony emissziós amin katalizátorokra

A szilikon alapú felületaktív anyagok (sziloxánok) szintén hozzájárulhatnak a habok VOC- és FOG-kibocsátásához [116]. Néhány tanulmány különböző ciklosziloxán molekulák jelenlétéről számolt be különféle poliuretánok VOC-tartalmában [111,116–118].

Az egyéb adalékanyagokat, mint potenciális kibocsátást okozó tényezőket, viszonylag kevésbé tanulmányozták a szakirodalomban. Egyes esetekben az égésgátlókat (foszfátokat) és az antioxidánsokat említik potenciális faktorként [108,109,119,120].

A formaleválasztó szerek a termék problémamentes eltávolítására szolgálnak, és elengedhetetlenek a megfelelő minőségű gyártáshoz, de szerepük a kibocsátásban megkérdőjelezhetetlen, különösen a munkakörnyezetben. A leválasztó szerek alifás szénhidrogénekből állnak, főként viaszból származó izoalkánból, amelyet valamilyen zsírsavval kombinálnak, hogy rugalmas, könnyen eltávolítható filmeket képezzenek a forma felületén. Molgaard *et al.* [121] felismerték a leválasztó anyagokat potenciális kibocsátást okozó tényezőként, és az alkalmazott leválasztószerből származó VOC-tartalomban különböző szénhidrogéneket azonosítottak. A különböző gyártók erre a problémára is próbálnak megoldást találni, például vízbázisú formaleválasztók alkalmazásával, amely

környezetvédelmi, egészségügyi és biztonsági szempontból is ideális, de sajnos nem minden folyamatban működik [122].

2.4.2 Gyártás után eltelt idő hatása a VOC kibocsátásra

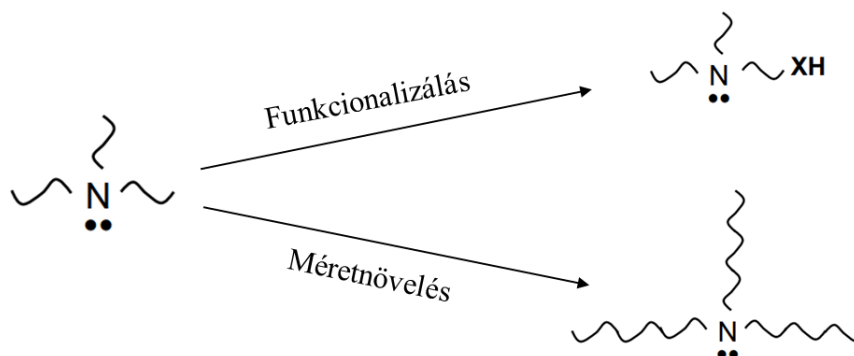
Viszonylag kevés tanulmány vizsgálta az idő hatását a kibocsátásra. Adamczyk *et al.* [107] a poliuretánhab aldehidtartalmát tanulmányozták a gyártást követő különböző időpontokban. Zhu *et al.* [123] a gyártás után 30 napig mérték egy poliuretán lakk bevonat illékony szerves anyag tartalmát bizonyos időpontokban. Capíková *et al.* [124] kereskedelmi forgalomban kapható poliuretán habszivacsokból készült kárpitozott bútorok VOC és TVOC (összes illékony szervesanyag) tartalmát vizsgálták szimulációk segítségével 28 napon át különböző időpontokban, amely során az eredmények nem utaltak az emberi egészség kockázatának lehetőségére. Pei *et al.* [125] különböző beltéri anyagok, köztük a poliuretán hab félig illékony szervesanyag (SVOC) tartalmának időfüggését vizsgálta. Wirts *et al.* [126] pedig a keményedő poliuretán ragasztók izocianát kibocsátásának időbeli lefutását vizsgálta. Kutatásaim során az autóülés felhasználású poliuretán habok VOC és FOG (vagy SVOC) tartalmának időbeli változásáról nem találtam publikált adatokat, azonban gyakran előfordul, hogy a kutatást végzők eredményeiket vagy szabadalmak háttérinformációjához használják fel, vagy ipari titokként kezelik.

2.4.3 Illékony szervesanyag kibocsátás csökkentés módszerei

Az illékonyanyag kibocsátás teljes csökkentéséhez alacsony VOC-tartalmú adalékanyagok, például katalizátorok és felületaktív anyagok integrálása szükséges a poliuretán formulákba [116,127]. Ezen adalékanyagok közötti harmonikus kölcsönhatások fokozhatják a habosodási reakció hatékonyságát, illetve a gélesedést a kikeményedési folyamat során [128]. Az alacsony emissziós tulajdonságokkal rendelkező katalizátorokat és felületaktív anyagokat tartalmazó integrált rendszerek kifejlesztése kritikus lépés a poliuretán habok illékonyanyag-tartalmának átfogó csökkentése felé [116].

A VOC kibocsátás csökkentésére vonatkozó környezetvédelmi elvárások ösztönözték az olyan katalizátorok alkalmazását, amelyek elősegíthetik a poliuretánhab képződés folyamatát, miközben minimálisra csökkentik a káros vegyületek kibocsátását [60,127,129–131]. Az alacsony VOC-tartalmú katalizátorok, mint például a módosított tercier amin alternatívák, nagy potenciált mutattak az úgynevezett gélesedési reakció (az izocianátok és poliolkok közötti reakció) és a habosítási reakció (az izocianát és víz közötti reakció)

elősegítésében, hozzájárulva a környezetbarátabb és fenntarthatóbb poliuretánhab gyártáshoz [60,62,68]. Két ígéretes módszer az illékonyság csökkentésére, amely a közelmúltban jelent meg, a funkcionálizáláson keresztül történő immobilizálás és a molekulaméret növelés [132] (4. ábra).



4. ábra Alacsony emissziós adalék előállítási módszerek: funkcionálizálás és molekulaméret növelés

A katalizátorok immobilizálása azt jelenti, hogy ezeket a vegyületeket a poliuretán hab mátrixba építik be oly módon, hogy minimálisra csökkentsék kibocsátásukat a környezetbe. [133]. A funkcionálizálási technikák reaktív csoportok, például karbamid-, amino-/amido- vagy hidroxilcsoportok hozzáadásával járnak, miközben megőrzik a katalizátor hatékonyságát [64,133]. Egyes kutatók például a poliuretánhab szintézisében általánosan használt tercier amin katalizátorok funkcionálizálásával foglalkoztak [60,62,134]. Azáltal, hogy ezekhez a katalizátorokhoz specifikus funkciós csoportokat kapcsolnak, képesek lesznek kémiaiilag kötődni a polimer mátrixhoz az izocianátcsoporttal való reakció révén [66,135]. Ennek az immobilizálási megközelítésnek az a célja, hogy ne zavarja a katalizátor hatékonyságát, miközben csökkentse a kibocsátási potenciálját a polimerizálódási folyamat alatt és után.

A molekulaméret növelés a katalizátorfejlesztés innovatív megközelítése, amelyben a katalizátor kémiai szerkezetét úgy módosítják, hogy jobb tulajdonságokat érjenek el, beleértve a csökkent illékonyságot is [60,132,133,136]. Ez magában foglalhatja terjedelmesebb szubsztituensek beiktatását vagy specifikus kémiai kötések kialakítását, hogy nagyobb stabilitást biztosítson a katalizátornak a habmátrixon belül. A cél az immobilizálási technikákhoz hasonlóan olyan katalizátorok létrehozása, amelyek a polimer szerkezetének szerves részét képezik, minimálisra csökkentve azok légkörbe való kijutását. Az így módosított katalizátor aktivitását ki kell mérni és javaslatot kell tenni az adalékolás

megváltoztatására. Ezt sok esetben a gyártó is megteszi, főleg a felhasználókkal végzett közös kutatási programok keretében, de gyakran előfordul az is, hogy a felhasználó (formulázó) kénytelen ezt végrehajtani.

2.5 Az anyagtulajdonságok és a habösszetétel összefüggése

A poliuretán habok kémiai összetételének megváltoztatása vagy különféle adalékok hozzáadása a formulához az anyagtulajdonságok módosításának ismert módjai közé tartoznak [137]. A mechanikai tulajdonságokat és az akusztikus csillapítást, valamint a teljesítmény/tömeg arány optimalizálását a rugalmas PUR habok autóülésekhez való alkalmazásához korábban is tanulmányozták [138]. A technológiai fejlődés révén azonban a kényelem és az emisszió minimalizálása a hab mechanikai, rezgési és akusztikai jellemzői mellett fontos tényezővé vált [139].

A poliuretánhab alapú termékek hangelnyelő képességének javítása elkerülhetetlen a kényelmes utazás biztosítása érdekében a beltéri zaj minimalizálásával [140]. Ez különösen fontos az elektromos autók térnyerése miatt, mivel a motorzaj hiánya miatt a legkisebb zaj is hallható [141]. Ismeretes, hogy a poliuretán erősen csillapító anyag a nagyfrekvenciás tartományba tartozó akusztikus rezgések számára. Az alsó frekvenciatartományban (1 Hz körüli) rugalmassága miatt azonban a rezgéscsillapítás korlátozott [142]. Két fő mechanizmus játszik szerepet az akusztikus csillapításban. A hangenergiát a hab celláiban oszcilláló gázmolekulák közötti súrlódás képes elnyelni [138]. E jelenség következtében a mozgási energia hővé alakul, ahol elsősorban a cellamorfológia a felelős az elnyelt hangenergia mennyiségéért. Ezenkívül a cellafal anyaga elnyeli a hangot az úgynevezett belső csillapításban, így a hanghullámok az anyag belsejében terjednek [23]. Továbbá a hangelnyelési együttható (jelölése: α) jellemzően a poliuretán hab morfológiai tulajdonságaival függ össze [143]. Ennek következtében a hab összetételének módosítása, különös tekintettel az alkalmazott adalékanyagokra nagyban befolyásolhatja az anyag hangelnyelő képességét, mivel ekkor gyakran a cellaszerkezet is megváltozik.

A poliuretán habok öregedésének vizsgálata szintén fontos feladat, például annak kiderítése érdekében, hogy az autó belsejében és motortérben fellépő rendkívül magas hőmérséklet hogyan befolyásolhatja a poliuretán habokból készült alkatrészek különböző anyagtulajdonságait [144]. Ezen felül a nedvesen öregített kompresszió („wet set”) mérése ma már általánosan alkalmazott gyakorlat az autóipari habok körében. Tcharkhtchi *et al.*

[145] poliuretánok mechanikai (szakító) tulajdonságait vizsgálták különböző hőmérsékleteken végzett termikus öregítés után. Pellizzi *et al.* [146] különböző módszerekkel vizsgálták a poliuretánok természetes öregedésének hatását, beleértve a nyomóerő-elhajlás tesztet is. Yang *et al.* [147] felmérték a termikus öregedés hatását a poliuretán habok akusztikai tulajdonságaira. Sonnenschein *et al.* [148] különböző összetételű poliuretán habok nedvesen öregített kompressziós viselkedését és hőöregített terhelési veszteségeit vizsgálták.

A termikus folyamatokat különböző polimer termékeknél termogravimetriás analízissel is gyakran vizsgálják. Jiao *et al.* [149] TG-FTIR-MS segítségével vizsgálta merev poliuretán habok illékony termékeinek termikus bomlási jellemzőit. Chen *et al.* [150] égésgátló poliuretán habanyagok illékony vegyületeit jellemezte TG-FTIR segítségével. Az irodalomban azonban viszonylag kevés tanulmány áll rendelkezésre a VOC-tartalom és az öregedés okozta degradáció közötti összefüggésről, bár a gyártók tájékoztatása szerint egyes öregítési módszereknél, különösen a nedves környezetben végzett típusoknál minőségromlás következhet be alacsony kibocsátású adalékanyagok használata esetén.

Az öregítési vizsgálatok során tapasztalt cellaszerkezeti változások értékelése során különös figyelmet kell fordítani a cellaméret és a cellafal vastagság, valamint ezek arányának vizsgálatára [142,151]. A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) hatékony eszköz a habok mikroszerkezeti változásainak vizsgálatára, mivel nagyfelbontású képeket biztosít a cellaszerkezet elemzéséhez [152–154]. A tradicionális és az alacsony emissziójú adalékanyagokkal készült poliuretán habok cellaszerkezeti változásai között lényeges különbségek figyelhetők meg. Az alacsony emissziójú adalékok esetében az aktív molekulák beépülnek a polimerláncba, ami nedves öregítési típusoknál, például magas hőmérséklet és maximális páratartalom kombinációja esetén cellaszerkezeti degradációhoz vezethet [136]. A magas hőmérséklet és nedvesség kombinációja fokozott cellaszerkezeti romláshoz vezethet, különösen az alacsony emissziójú adalékokkal készült habok esetében [155,156]. A különböző körülmények között végzett öregítési vizsgálatok hatására bekövetkező mikroszerkezeti változások részletesebb megértése hozzájárulhat a poliuretán habok élettartamának és teljesítményének javításához.

3. Célkitűzés

Kutatásom témája elsődlegesen alapkutatás azzal kapcsolatban, hogy pontosan mely tényezők okozzák az illékony szervesanyag kibocsátását a poliuretán lágyhab termékeknek, és annak meghatározása, hogy hogyan lehet ezt az értéket a lehető leginkább minimalizálni a minőség romlása nélkül.

Ehhez először egy a célterméknek megfelelő referencia mintát választottam (poliuretán rugalmas formahab, elsősorban autóiipari felhasználásra), amely „tradicionális”, magasabb emissziójú adalékok felhasználásával készült, majd megvizsgáltam az illékony szervesanyag tartalmát, és azonosítottam a kibocsátást okozó vegyületeket. Ezen felül a célfelhasználás szempontjából legfontosabbnak vélt anyagtulajdonságokat megvizsgáltam, amely fontos iránymutatásként szolgált a termék minőségére vonatkozó elvárásokról.

A referencia minta illékony szervesanyag (VOC) tartalma alapján azonosítottam a legmeghatározóbb emissziót okozó alapanyagokat, amelyek forrása legnagyobb részt az alkalmazott adalékanyagokra vezethető vissza, majd megkezdtem ezek szisztematikus lecserélését az eredeti formulában.

Több gyártó alacsony emissziós adalék opcióit is teszteltem, az eredeti habosító katalizátort, gélesedést segítő katalizátort, illetve a felületaktív anyagot lecseréltem, majd meghatároztam a kapott VOC tartalmat, illetve mechanikai és akusztikai vizsgálatokat végeztem az anyagminőség monitorozása érdekében. Az anyagvizsgálatokat különböző öregítési tesztek után is elvégeztem a különböző extrém környezeti hatásoknak (pl. magas hőmérséklet, nedves környezet) kitett alkalmazások, illetve a hosszútávú használat hatásának vizsgálatára.

A kapott eredmények értelmezése és bizonyítása érdekében mikroszerkezeti vizsgálatokat végeztem pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), amely segítségével további fontos megállapítások tehetők a formulák finomhangolását illetően.

A kutatás végén a cél egy átfogó képet kapni az alacsony emissziós poliuretán rugalmas formahabok előállítási módjáról, minőségbiztosíthatóságáról és az esetlegesen felmerülő alkalmazási kockázatokról.

4. Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

4.1 Felhasznált anyagok

Munkám során a kitűzött cél elérése érdekében több lépésben különböző formulájú polioli keverékeket (úgynevezett premixeket) készítettem el, amelyeket ezután minden esetben azonos típusú, a referencia minta receptúrájában szereplő Ongronat TR 4040 izocianáttal reagáltatva teszteltem.

A referencia mintáknál elvégzett illékony szervesanyagtartalom mérések során legnagyobb mennyiségben kétféle amin katalizátort, illetve különböző polialkil-sziloxán típusú vegyületeket azonosítottam, így az illékony emisszió csökkentéséhez ezek helyettesítését végeztem el. A kutatómunka során a polioli formulákhoz felhasznált alapanyagok listáját és funkcióját a **3. táblázat** tartalmazza.

3. táblázat A kutatómunka során a polioli formulázáshoz felhasznált anyagok és OH-számaik

Alapanyagok	Gyártó	Funkció	OH-szám
Alcupol F2831	Repsol	alap polioli (poliéter triol, 6000 g/mol)	28
Wanol F3160	Wanhua		
Víz	-	habosítószer	6233
Tegoamin DEOA 85	Evonik	térhálósító katalizátor	1601
Tegostab B4113	Evonik	felületaktív anyag, szilikon	43
Tegostab B8734 LF2	Evonik		83
Tegostab B8715 LF2	Evonik		82
DABCO 33-LV	Evonik	gélesedést segítő amin katalizátor (TEDA)	560
DABCO NE 1090	Evonik		119
DABCO NE 1550	Evonik		313
Niax EF-600	Momentive		1247
Jeffcat ZF 22	Huntsman	habosító amin katalizátor (BDMAEE)	251
Jeffcat ZF 10	Huntsman	habosító amin katalizátor (alacsony VOC)	290
DABCO NE 300	Evonik		276
Alcupol F3231	Repsol	cellanyító polioli (poliéter triol, 5000 g/mol)	32

A referenciaként választott receptúra kiválasztásánál a fő szempont egy olyan rugalmas poliuretánhab formula keresése volt, amely elsősorban autóiipari felhasználásra alkalmas, pl. autóülések párnázására, valamint összetétele szempontjából „tradicionális”, magasabb kibocsátással rendelkező adalékanyagokat tartalmaz. Így a választás egy a Miskolci Egyetem Poliuretán Laboratóriumában alkalmazott formahab receptúrára esett, amely fő alapanyagai egy MDI (metilén-difenil-diiozocianát) izomerkeverék (Ongronat TR 4040, Wanhua-BorsodChem, átlag NCO: 32,6 m/m%) és egy poliéter típusú formulázott poliol (Ongropur FFP-303, Wanhua-BorsodChem, illetve a módosított verziói) voltak. Alap poliolok közül kétfélét teszteltem (Alcupol F2831, Repsol; Wanol F3160, Wanhua), ami legfontosabb tulajdonságai (OH-szám, molekulatömeg, sűrűség, viszkozitás) szempontjából ekvivalensek egymással. A formulázott poliolok, mind a referencia anyag, mind a módosított receptúrák esetében katalizátorokat és egyéb adalékokat, például vizet habosítószerként és felületaktív anyagot tartalmaztak, amelyeket az alap poliolba szükséges bekeverni. A különböző adalékanyagok mennyiségével szabályozhatók a habosodási jellemzők, mint például a habsűrűség.

A referencia minta esetén három különböző poliol formulát készítettem el, illetve vizsgáltam: az eredeti referencia mintánál (*Ref1*) Alcupol F2831 típusú alap poliolt alkalmaztam 3,6 php víztartalommal kombinálva, ezután az alap poliol (elsősorban beszerzési probléma miatt) lecserélésre került Wanol F3160-ra, amelyet 3,6 php víztartalommal (*Ref2*), illetve 4,0 php víztartalommal (*Ref3*) is elkészítettem a habosítószer-mennyiség hatásának vizsgálata érdekében, illetve a felületaktív anyag mennyiségét növeltem a nagyobb stabilitás és könnyebb összehasonlíthatóság érdekében. A különböző referencia minták összetételét és összesített OH-számaait a **4. táblázat** tartalmazza.

4. táblázat A referencia minták (*Ref1-Ref3*) formulái, illetve kalkulált OH-számai.

Alapanyagok	Ref1 (php)	Ref2 (php)	Ref3 (php)
Alcupol F2831	100		
Wanol F3160		100	100
Víz	3,60	3,60	4,00
Tegoamin DEOA 85	0,50	0,50	0,50
Tegostab B4113	0,50	0,50	0,80
DABCO 33-LV	0,15	0,15	0,15
Jeffcat ZF 22	0,10	0,10	0,10
Alcupol F3231	1,00	1,00	1,00
Összesített OH-szám	247,5	247,5	271,2

Az illékony szervesanyag tartalom mérések eredményei alapján megkezdtem az eredeti formula módosítását. Az adalékanyagok mennyiségeinél a gyártói ajánlásokat vettem figyelembe, és ahol az ajánlott tartományba beleesett a referenciában alkalmazott mennyiség az adott funkciójú adaléknál, abban az esetben az eredeti mennyiséget alkalmaztam.

Első lépésben a habosító katalizátor, a felületaktív anyag, illetve ezek kombinációjának cseréjét végeztem el alacsony emissziós opciókra. A *Mod1* minta esetén a habosító katalizátort Jeffcat ZF 22-ről (Huntsman) Jeffcat ZF 10-re (Huntsman) cseréltem ki. A *Mod2* minta esetén a felületaktív anyagot Tegostab B4113-ről (Evonik) Tegostab 8734 LF2-re (Evonik) cseréltem. A *Mod3* minta esetén mindkét fent említett adalékot kicseréltem az eredeti formulában Jeffcat ZF 10, illetve Tegostab 8734 LF2-re.

Ezek után a kapott eredményeknek megfelelően további hat formula módosítást végeztem el (*W1-W6*). Mivel ekkora már Alcupol F2831 (Repsol) nem állt rendelkezésemre, így alap poliolként minden esetben Wanol F3160-at (Wanhua) alkalmaztam. Emiatt az alap poliol kivételével a *W1* minta és a *Mod3* minta összetétele megegyezik. A módosítások során két különböző alacsony VOC tartalmú habosító katalizátort teszteltem (eredeti: Jeffcat ZF 22 (Huntsman), alacsony VOC-s: Jeffcat ZF 10 (Huntsman); DABCO NE-300 (Evonik)), illetve szintén két különböző alacsony emissziós felületaktív anyag opciót (eredeti: Tegostab B4113 (Evonik), alacsony VOC-s: Tegostab 8734 LF2 (Evonik), Tegostab 8715 LF2 (Evonik)). A gélesedést segítő katalizátor (eredeti: trietilén-diamin; DABCO 33-LV (Evonik)) három különböző alacsony VOC-s opcióval helyettesítettem: DABCO NE 1090 (Evonik), DABCO NE 1550 (Evonik), illetve Nias EF-600 (Momentive)). A mintákat a

habosítószer-mennyiség hatásának vizsgálata érdekében 3,6 php, illetve 4,0 php víztartalommal is elkészítettem.

Az **5. táblázat** tartalmazza a kutatómunka során kifejlesztett, illetve vizsgált alacsony emissziós adalékokkal formulázott polioli minták összetételét, illetve a kalkulált OH-számaikat.

5. táblázat A referencia polioli minta (*Ref*), illetve a kifejlesztett alacsony VOC tartalmú polioli minták (*W1-W6*) formulái, illetve kalkulált OH-számai.

Alapanyagok	Mod1 (php)	Mod2 (php)	Mod3 (php)	W1 (php)	W2 (php)	W3 (php)	W4 (php)	W5 (php)	W6 (php)
Alcupol F2831	100	100	100						
Wanol F3160				100	100	100	100	100	100
Víz	3,60	3,60	3,60	3,60/ 4,00	3,60/ 4,00	3,60/ 4,00	3,60/ 4,00	3,60/ 4,00	3,60/ 4,00
Tegoamin DEOA 85	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Tegostab B4113		0,50							
Tegostab B8734 LF2	0,80		0,80	0,80	0,80	0,80	0,80		
Tegostab B8715 LF2								0,80	0,80
DABCO 33-LV	0,15	0,15	0,15	0,15					
DABCO NE 1090					0,50			0,50	
DABCO NE 1550						0,50			0,50
Niax EF-600							0,15		
Jeffcat ZF 22	0,10								
Jeffcat ZF 10		0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10		
DABCO NE 300								0,10	0,10
Alcupol F3231	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Összesített OH-szám*	271,2	270,1	271,3	247,3 269,8	246,3 268,7	247,2 269,6	248,3 270,7	246,2 268,6	247,2 269,5

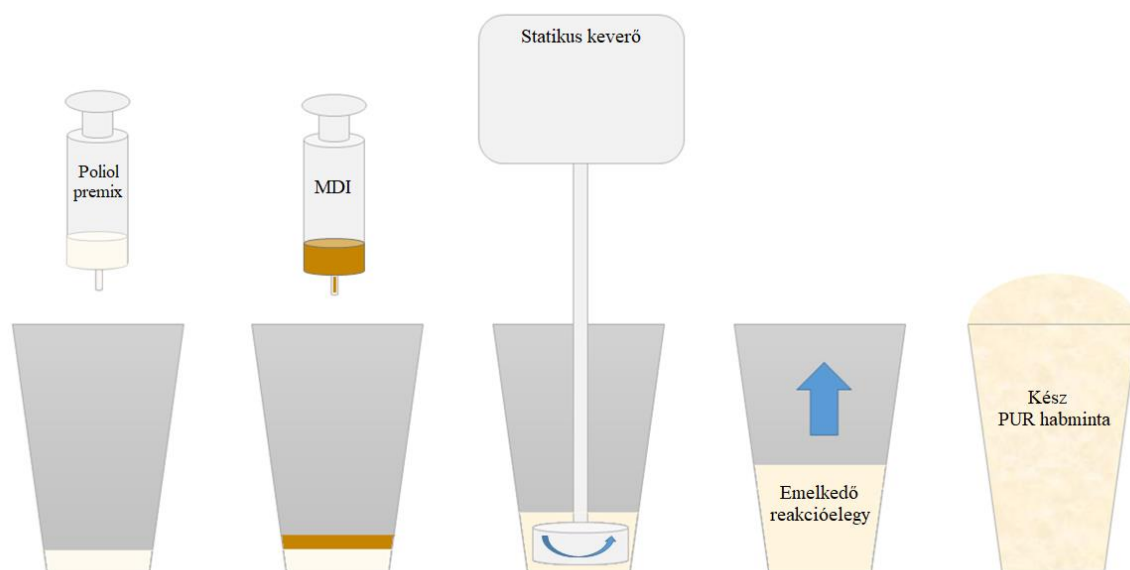
* W1-W6 formulák összesített OH-számainál a felső érték a 3,6 php víztartalomra, az alsó érték a 4,0 php víztartalomra vonatkozik.

4.2 Előállítási módszerek

4.2.1 Laboratóriumi előállítás

A laboratóriumi mintaelőállítást FOAMAT 285 habminősítő berendezés segítségével végeztem úgynevezett poharas tesztek segítségével. A rendszer a habosodási reakció legfontosabb paramétereinek meghatározását végzi úgy, mint a startidő, habosodási idő, zsugorodás, terméksűrűség stb. A mintákat 1 literes poharakba készítettem és minden esetben 60 g teljes tömegre számoltam a receptúrát, amely ideális habemelkedést biztosít az elkészített minták esetében.

Az eredeti referencia minta (*Ref1*) esetében 0,8-1,2 (másképpen 80-120) NCO-index között változtatva végeztem vizsgálatokat, amelyek alapján az ideális NCO-index 1,0 (vagy 100) volt, így a további méréseket a módosított referencia mintákon (*Ref2*, *Ref3*), illetve a módosított alacsony emissziós habmintákon (*Mod1-Mod3*, *W1-W6*) ezzel az alapanyag aránnyal végeztem. Az egyszerűsített sémát a laboratóriumi gyártási eljárásról az **5. ábra** tartalmazza.



5. ábra Egyszerűsített ábra a poliuretán hab előállítási folyamatáról laboratóriumi gyártás esetében.

A habosítási eljárás ebben az esetben egyenértékű a nyitott formás gyártási eljárással. A habosodási feltételek megválasztása jelentősen befolyásolja a hab mikroszerkezetét, ami hatással van annak anyagtulajdonságaira és minőségére. A nyitott formás habosítási eljárás általában a hab kevésbé szabályozott tágulását eredményezi, ami heterogénebb

cellaszerkezethez vezet a korlátozott körülmények között előállított (pl. zárt formás) habokhoz képest. A cellaszerkezet ezen változatossága befolyásolhatja az anyag fizikai tulajdonságait és hőstabilitását.

4.2.2 Gyártósori előállítás

Az ipari technológiába történő bevezetés emisszióra gyakorolt hatásának vizsgáltára (pl. formaleválasztó hatása, gyártás után eltelt idő hatása) a referencia mintákat nagynyomású poliuretán reakciós öntőgéppel (Topline HK, Hennecke GmbH) 400x400x100 mm-es öntőformába is előállítottam. A Hennecke GmbH által forgalmazott Topline HK típusú reakciós öntőgép nagynyomású eljárással működik. A berendezés elsősorban poliuretán lágyhab elemek gyártására alkalmas, de más típusú poliuretán rendszerek előállítása is lehetséges a megadott alapanyag arányok és kezelési paramétereken belül. A katalizátort és egyéb adalékanyagokat ebben az esetben is a polioldatba előadagolva juttatjuk be a rendszerbe, külön adalékanyag kört nem tartalmaz a berendezés. A komponensek összekeverése a keverőfejben megy végbe ellenáramú injektálási eljárással. A technológiai rendszerben 6 komponens keverésére alkalmas (3 polioldat kör, 3 izocianát kör) nagynyomású keverőfejjel ellátott ABB robotkar végzi az alapanyagból készített reakcióelegy belövetését a formahordozókba helyezett köpenyteres termosztált alumíniumformákba.

A belövés után a formahordozó zárja a formaüreget a habosodási reakció lezajlásának idejére. A megfelelő formakitöltést a formahordozók excentrikus mozgása teszi lehetővé. A habosodás végeztével a légpárnák elengednek, amely a reakció során keletkezett szén-dioxid gáz kiáramlását teszi lehetővé, ez szükség esetén a reakció ideje alatt is elvégezhető. A gyártás folyamán bármilyen más formahordozó mozgás is beállítható a FRIMO Hungary Kft. által biztosított HMI-ken (Human-Machine Interface – kezelői felület). A folyamat végén a formahordozó kinyílik és az elkészült minta eltávolítható.

4.3 Illékony szervesanyag tartalom meghatározás

Az illékony szervesanyag tartalom meghatározása VDA 278 szabvány szerint történt. A VDA 278 egy nemzetközileg elfogadott, szabványosított vizsgálati eljárás nemfémes anyagokra. Általánosságban elmondható, hogy a VDA 278 módszert elsősorban az autóiparban alkalmazzák, de más iparágakban is felhasználható a VOC és FOG tartalom értékelésére. A szabvány a minták kibocsátását vizsgálja a nagy, közepes és alacsony illékonyosságú vegyületek tesztelésén keresztül. A nagy és közepes illékonyosságú vegyületek

adják a VOC-értéket, míg a közepesen illékony vegyületek jelenlétét a FOG (vagy másnéven SVOC) paraméter határozza meg. Az eredmények az egyes jelenlévő vegyületeket külön-külön, valamint azok mennyiségét is megadják. A mérés során a mintákat a meghatározni kívánt paramétertől függően felfűtjük és a melegítés hatására felszabaduló komponensek meghatározását egy kriofókuszáló egységgel felszerelt tömegszelektív detektorral ellátott gázkromatográfiás mérőrendszerrel (GC-MS, Shimadzu Corp.) végezzük.

A VOC tartalom elemzésekor a mintát 90 °C-on tartjuk 30 percig. A VOC értéket toluol egyenértékben számítjuk ki és két mérésből határozzuk meg, amelyek közül eredményként a magasabb értékét kell megadni. A leírt módszer lehetővé teszi az n-pentakozánig (C25) terjedő forráspont/elúciós tartományban lévő anyagok meghatározását és elemzését. Feltételezhető, hogy ezek az anyagok kimutathatók a járművek beltéri levegőjének elemzésekor. A minta VOC-koncentrációja a toluol válaszfaktora (R_f) (**1. egyenlet**) segítségével, a **2. egyenlet** alapján számíthatók ki.

$$R_f = \frac{\mu g \text{ toluol}}{A_T} \times 10^6 \quad (1)$$

ahol

R_f = Toluol válaszfaktora;

A_T = Toluol referencia kromatográfiás csúcsterület (területszám).

A toluol válaszfaktora (R_f) minden egyes mérési sorozatnál külön kalibrációval határoztam meg. Az illékony szervesanyag (VOC) tartalom (C_{VOC}) számítása az alábbi képlet alapján történik:

$$C_{VOC} = \frac{R_f \times A}{1000 \times M_s} \quad (2)$$

ahol

C_{VOC} = VOC koncentráció a mintában ($\mu\text{g/g}$),

R_f = toluol válaszfaktora,

A = integrált csúcsterületek összege a kromatogram elejétől a n-C25 alkán retenciós idejéig,

M_s = mintatömeg (mg).

A FOG (vagy SVOC) érték meghatározásához a második mintát a deszorpciós csőben tartjuk a VOC elemzés után, és 60 percig 120 °C-on tartjuk. A ködösödési („fogging”/FOG) érték

az n-tetradekán (C14) retenciós idejétől az n-dotriakontán (C32) retenciós idejéig eluálódó közepes illékonyságú anyagok összege. Értékét n-hexadekán egyenértékben számítjuk ki. Ezek az anyagok szobahőmérsékleten könnyen lecsapódnak, és hozzájárulnak a szélvédő ködösödéséhez, innen kapták a FOG vagy „fogging” elnevezést. A minta FOG tartalmának meghatározásához először a n-hexadekán válaszfaktorát (R_f) szükséges kiszámítani a **3. egyenlet** alapján, a FOG kibocsátási értéke pedig a **4. egyenlet** alapján számítható ki.

$$R_f = \frac{\mu g \text{ hexadekán}}{A_H} \times 10^6 \quad (3)$$

ahol

R_f = n-hexadekán válaszfaktora,

A_H = n-hexadekán referencia kromatográfiás csúcsterülete (területszám).

A n-hexadekán válaszfaktorát (R_f) minden egyes mérési sorozatnál külön kalibrációval határoztam meg. A közepesen illékony szerves anyag (FOG/SVOC) tartalom (C_{FOG}) számítása az alábbi képlet alapján történik:

$$C_{FOG} = \frac{R_f \times A}{1000 \times M_s} \quad (4)$$

ahol

C_{FOG} = FOG (SVOC) koncentráció a mintában ($\mu\text{g/g}$),

R_f = n-hexadekán válaszfaktora,

A = minta kromatográfiás csúcsterületeinek összege, n-C14-től n-C32-ig integrálva,

M_s = mintatömeg (mg).

A Miskolci Egyetemen található GC-MS berendezés korlátai miatt a VDA 278 szabványtól néhány paraméterben eltérés volt. Az eltérés a deszorpciós cső (liner) belső átmérőjében és az alkalmazott kromatográfiás oszlop típusában és paramétereiben volt fellelhető. A szabvány 4-5 mm belső átmérőjű deszorpciós csövet és 5% fenil-metil-sziloxán állófázissal rendelkező HP-ULTRA2 típusú kromatográfiás oszlopot (50 m x 0,32 mm, 0,52 μm) ír elő. Az alkalmazott linerek belső átmérője 3 mm volt; illetve a kolonna típusa RTX-5MS, 60 m hosszú, 0,25 mm átmérőjű, 0,25 μm filmvastagságú (amely az állófázis tekintetében ekvivalens a szabványban szereplővel).

A VDA 278 szerinti emissziós mérésekhez a mintákat a habok felületéről (az ún. „bőr” részről) vágtam ki annak érdekében, hogy (amikor releváns) a formaleválasztó hatása a lehető legjelentősebben mutakozzon. Ezen kívül szintén fontos megemlíteni, hogy az ezzel a módszerrel gyártott termékek esetén a bőrfelületet nem távolítják el, így a vevő/felhasználó ezzel a felülettel érintkezik a legnagyobb mértékben.

A mintaméret meghatározásakor figyelembe vettem a liner méreteit, illetve azt, hogy a minta tömege a szabványnak megfelelően ideális esetben 0,015-0,025 g közé essen.

4.4 Mechanikai vizsgálatok

A mechanikai vizsgálatok során az ASTM D3574 [157] (flexibilis poliuretánok komplex vizsgálati szabványa) Teszt C nyomóvizsgálati módszerét alkalmaztam kisebb változtatásokkal. A vizsgálatokhoz 30 mm átmérőjű, 35-40 mm között magasságú hengereket vágtam ki a poharas mintákból. Az így kapott tesztmintákat az eredeti magasságuk 50%-áig összenyomjuk, a teljes felületükön nyomóterhelést alkalmazva, majd 1 percig ott tartjuk, közben mérjük az erőváltozást. A végén kapott adatokat nyomóerő-elhajlásnak (Compression Force Deflection/CFD) nevezzük. A méréseket különböző öregítési módszerek előtt és után is elvégeztem, ezzel vizsgálva az anyag hosszútávú, különböző környezeti viszonyok közötti felhasználásának hatását. A változás mértékét a nyomásmélység-erő görbe különbsége ($\Delta F_{50\%}$) határozza meg (**5. egyenlet**). Ha a változás mértéke túl nagy (nagyobb mint 15%), akkor az anyag már nem használható nyomó igénybevételre.

$$\Delta F_{50\%} = \frac{F_{50\%,0} - F_{50\%,1}}{F_{50\%,0}} \times 100 \quad (5)$$

ahol

$\Delta F_{50\%}$ = erőcsökkenés az öregítés után 50% összenyomásnál,

$F_{50\%,0}$ = öregítés előtt mért erőérték 50% összenyomásnál,

$F_{50\%,1}$ = öregítés után mért erőérték 50% összenyomásnál.

A mintamagasság változását (Δh) szintén szükséges dokumentálni, amely estében az 5 % feletti eltérés számít jelentős változásnak (**6. egyenlet**).

$$\Delta h = \frac{h_0 - h_1}{h_0} \times 100 \quad (6)$$

ahol

Δh = minta magasság csökkenés öregítés után,

h_0 = eredeti mintamagasság,

h_1 = öregítés utáni mintamagasság.

4.5 Akusztikai vizsgálatok

A flexibilis poliuretán habok akusztikai csillapítási tulajdonságainak vizsgálatához a magasabb frekvencia tartományban a normál beeső hangelnyelési együtthatókat (α) határoztam meg impedanciacső segítségével. A mérésekhez az AED 1000 - AcoustiTube impedancia csövet használtam, amely egy laboratóriumi mérőrendszer a vizsgálati minták hangelnyelési, reflexiós együtthatójának és impedanciájának meghatározására az EN ISO 10534-2 [158] szabványban leírt átviteli függvény módszer szerint, illetve az ASTM E1050 [159] szerint. A mérés frekvenciatartományát az impedanciacső geometriája és a mikrofonok közötti távolságok korlátozzák. A vizsgálatok során 30 mm belső átmérőjű csöveket használtam, amely esetben a hasznos frekvenciatartomány 200-4700 Hz. Mivel 3 mikrofont használtam, így az alsó és felső frekvencia tartomány méréseit egyetlen mérésben lehetett elvégezni. A hangnyomás mérése a mikrofonokkal történik, a köztük lévő átviteli funkciókat az alábbiak szerint meghatározható (7. egyenlet):

$$r = \frac{H_{12} - H_I}{H_R - H_{12}} e^{2jk_0 x_1} \quad (7)$$

ahol

r = reflexiós együttható

H_{12} = az 1. és 2. mikrofon közötti átviteli függvény,

H_R = a visszavert hullám átviteli függvénye,

H_I = a beeső hullám átviteli függvénye,

j = komplex szám

k_0 = a hullámszám,

x_1 = a minta és a legtávolabbi mikrofon közötti távolság (használatban).

Az egyenlet alapján a hangelnyelési együttható (α) a következőképpen számítható ki **(8. egyenlet)**:

$$\alpha = 1 - |r|^2 \quad (8)$$

ahol

α = normál beesési hangelnyelési együttható

r = reflexiós együttható

A mechanikai vizsgálatokhoz hasonlóan az akusztikai mérésekhez 30 mm átmérőjű, 30-40 mm közötti magasságú hengereket vágtam ki a habmintákból. Az akusztikai méréseket különböző öregítési vizsgálatok után is elvégeztem.

4.6 Mikroszerkezeti vizsgálatok

A cellaszerkezet változásainak vizsgálatára pásztázó elektronmikroszkópos (scanning electron microscopy – SEM) méréseket végeztem az öregítések előtti és utáni poliuretán habmintákon a Wanhua-BorsodChem munkatársai segítségével. Az alkalmazott készülék típusa JEOL JSM-IT100 pásztázó elektronmikroszkóp. A kiértékeléshez felhasznált mérések 35-szörös nagyítással készültek, a gyorsítófeszültség 15 kV, a vákuum értéke pedig 24-30 Pa volt. A marker nagysága 500 μm , a felvételeken ehhez tudjuk viszonyítani a távolságokat. A vizsgálatok előtt mintaelőkészítést végeztünk. A mintákat a poharas tesztek közepéről vágtuk ki, oly módon, hogy a vizsgált minták hossza, szélessége és magassága maximum 1-2 cm legyen. A vizsgálandó tömb mintát kétoldalú szénragasztó segítségével réztuskóra rögzítjük. A vezetőképes minták a megfelelő rögzítés után azonnal a készülékbe helyezhetők. A mintákat az eredeti vágási felület mentén, és az eredeti mintafelületre merőleges vágással is lemérjük. Mintánkként minden esetben 3-3 kép került kiértékelésre.

4.7 Öregítési vizsgálatok

4.7.1 Száraz öregítés

A hosszútávú magashőmérsékletű, száraz körülmények közötti használat hatásának vizsgálatára szabványos öregítési vizsgálatokat végeztem. Ehhez az ASTM D3574 [157] szabvány Teszt K módszerét alkalmaztam, amely egy száraz öregítési vizsgálat. Ennek során a mintákat légkeveréses szárítószekrényben (POL-EKO Aquaterra SLW240) 22 órán át 140 °C-on tartottam. A száraz öregítés után a mintákat a szabványban meghatározott

körülmények között (23 ± 2 °C, 50 ± 5 % relatív páratartalom) legalább két órán át kondicionáltam a különböző vizsgálatok (mechanikai vizsgálat, akusztikai vizsgálat, SEM mérések) elvégzése előtt.

4.7.2 Autoklávós öregítés

A minták hosszútávú nedves körülmények közötti használat esetén történő változásainak meghatározására szintén szabványos öregítési vizsgálatokat végeztem. Ehhez az ASTM D3574 [157] szabvány Teszt J módszerét alkalmaztam, amely egy autoklávós öregítési vizsgálat. Ennek során a mintákat gőz sterilizáló autoklávval (Biobase) 2 órán át 120 ± 5 °C-on, 140 kPa nyomáshatáron, 100% RH-n (relatív páratartalmon) tartottam, ami megfelel a módszerben leírt Procedure J₂ adatainak módosított időtartammal. Az autoklávós öregítés után a mintákat a szabványban meghatározott körülmények között (23 ± 2 °C, 50 ± 5 % relatív páratartalom) legalább két órán át kondicionáltam a különböző vizsgálatok (mechanikai vizsgálat, akusztikai vizsgálat, SEM mérések) elvégzése előtt.

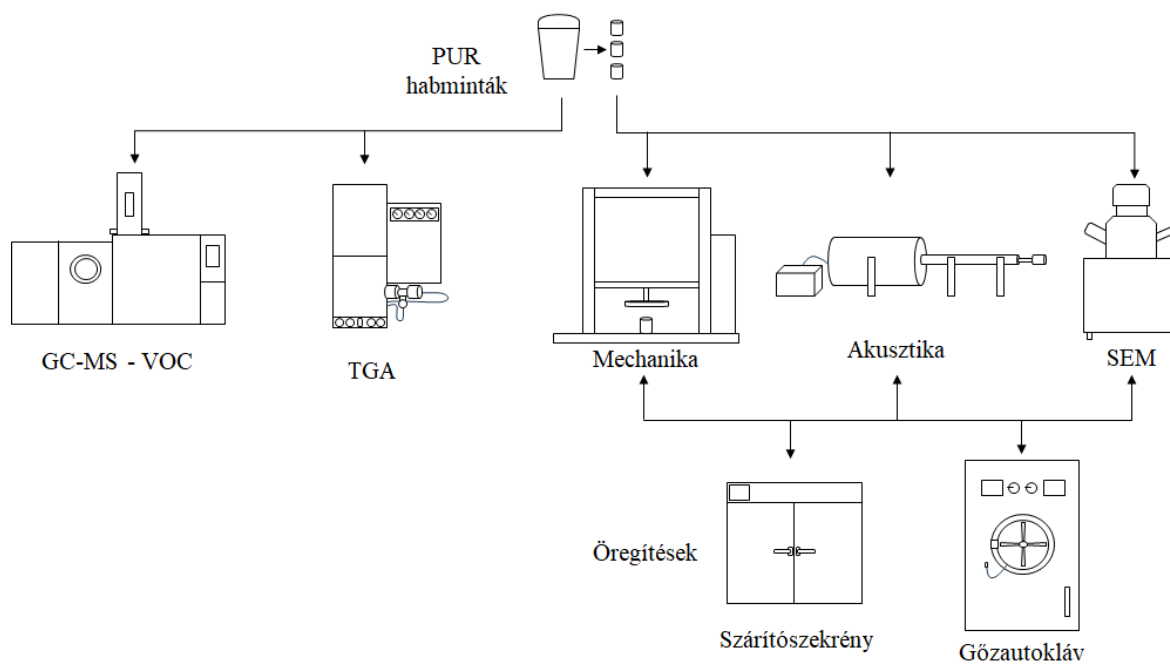
4.8 Termogravimetriás vizsgálatok

Az azonos alap poliol típussal készült és megegyező víztartalmú referencia mintán (*Ref2*) valamint az alacsony VOC tartalmú mintákon (*W1-W6*) termogravimetriás analízist (TGA) is végeztem, amely vizsgálatok a Bay Zoltán Kutatóintézet segítségével történtek Setaram SETSYS 16/18 termikus elemző berendezéssel. A termogravimetriás analízis (TGA) egy termikus vizsgálati módszer, amely során a vizsgált minta tömegének változását a hőmérséklet függvényében mérjük. A vizsgált minta komponensei különböző hőmérsékleteken elpárolognak, vagy bomlanak. Ezek több tömegvesztéssel járó lépcsőt okoznak a tömegváltozás-hőmérséklet (TG) görbén, amely lehetővé teszi, hogy mennyiségileg meghatározzuk a komponenseket. A TG görbe nagyon érzékenyen jelez minden hevítés hatására bekövetkező tömegváltozást. A DTG görbe ennek az első differenciálgörbéje, a tömegváltozások részfolyamatait és azok pontos helyét még jobban kihangsúlyozza, és szemléltethetővé teszi. A TGA nagyon hasznos a különböző koncentrációjú és típusú adalékokat tartalmazó polimerek jellemzése során a tömegveszteség mértékének meghatározásához is, az egyedi komponensek eltérő relatív illékonyasága alapján. A minta termikus stabilitása a bomlási profil kinetikai elemzése alapján határozható meg. A vizsgálatot szobahőmérséklet és 700 °C közötti hőmérséklet

tartományban végeztem. A fűtési sebesség $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ volt. A méréseket inert atmoszférában (argon gázban) végeztem.

4.9 Kutatómunka során alkalmazott vizsgálatok folyamatábrája

A kutatómunka során alkalmazott különböző vizsgálati módszerek egyszerűsített folyamatábráját a 6. ábra szemlélteti.



6. ábra Kutatómunka során alkalmazott vizsgálatok folyamatábrája

5. Eredmények

5.1 Habemelkedés mérések eredményei

A FOAMAT 285 habminősítő berendezés segítségével a kutatásaim során a különböző receptúrájú minták legfontosabb habosodási jellemzőit értékeltem:

- A **start idő** a habosodási folyamat kezdetét jelzi a habkomponensek összekeverése után.
- A **habemelkedési idő** azt az időtartamot méri, ameddig a hab eléri maximális magasságát az expanzió során.
- A **zsugorodási arány** a hab térfogatának százalékos csökkenését jelenti a habemelkedés és a kikeményedés után, betekintést nyújt a habok méretstabilitásába.
- A **terméksűrűség**, amit a mintatömeg és a pohár geometriájából és habmagasságból (kalkulálva a habok görbületével) számolt térfogatból számít ki a berendezés.

5.1.1 A különböző összetételű referencia minták habosodási jellemzői

A különböző összetételű referencia minták (*Ref1-Ref3*) habosodási jellemzőit a **6. táblázat** tartalmazza.

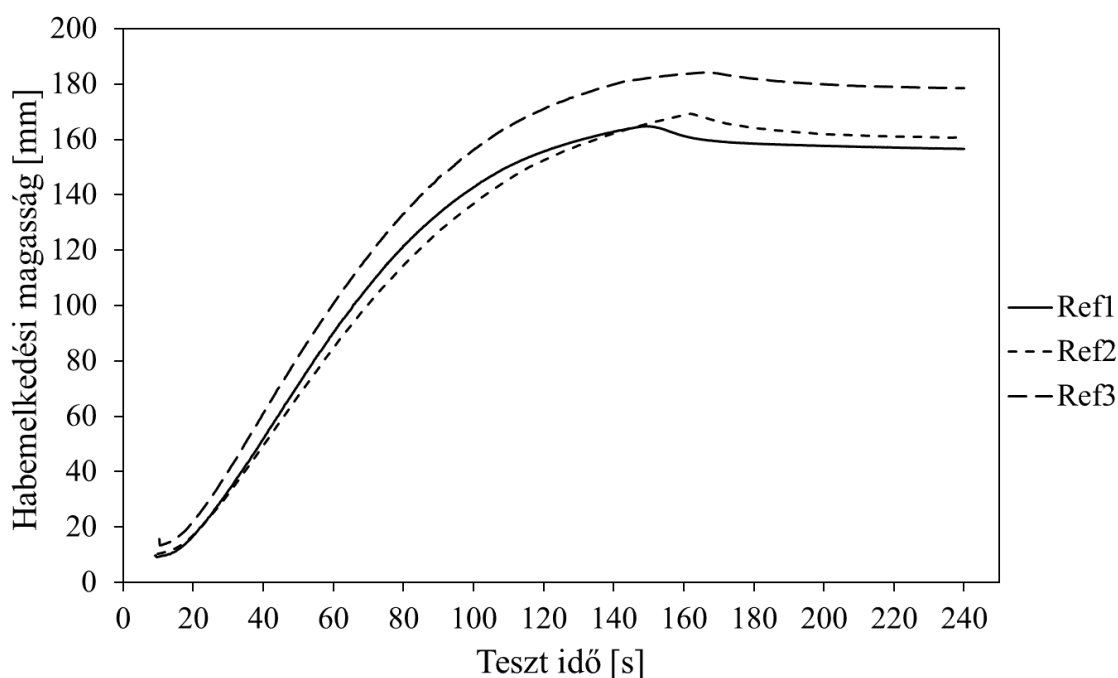
6. táblázat A különböző összetételű referencia minták (*Ref1-Ref3*) legfontosabb habképződési paraméterei FOAMAT 285-tel meghatározva.

Mintaazonosító	Ref1	Ref2	Ref3
Start idő [s]	12,0	12,3	11,3
Habemelkedési idő [s]	136	141,3	131,6
Zsugorodás	5,2%	3,9%	1,9%
Terméksűrűség [g/l]	50,0	49,7	45,9

Mint látható a *Ref1*, illetve *Ref2* minták esetén, ahol kizárólag az alap poliol cseréje történt meg Alcupol F2831-ről Wanol F3160-ra a várakozásoknak megfelelően nem okozott lényeges eltérést a habosodási jellemzőkben, a differencia az értékekben minden vizsgált jellemző esetén 5% alatti. A legjelentősebb változás a zsugorodási értéknél figyelhető meg, ez azonban elképzelhető, hogy csak formulázási/vizsgálati probléma miatt lépett fel, még a legkisebb differencia (százalékosan) a sűrűség értékek között figyelhető meg.

A *Ref2* és *Ref3* minták esetén, amelyeknél az alap polioliol megegyező volt (Wanol F3160), azonban a víztartalom különböző (3,6 php, illetve 4,0 php) a habosodási jellemzők már lényegesen nagyobb eltérést mutatnak. A startidő 1 másodperccel rövidebb a nagyobb víztartalom esetén, ami a habosodási reakció gyorsabb indulása miatt lépett fel, a habosodás időtartama azonban rövidült, így feltételezhetően a reakcióidő is gyorsabb lett. A várakozásoknak megfelelően a víztartalom növelésével a terméksűrűség is csökkent (~8%-kal). Érdekes azonban megfigyelni, hogy a zsugorodás mértéke számottevően csökkent (kevesebb mint felére), ami nagy valószínűséggel a megnövelt felületaktív anyag mennyiségnek köszönhető. Emiatt a módosított, alacsony emissziós receptúrák esetén minden esetben a 0,8 php felületaktív anyag mennyiséget alkalmaztam, a megfelelő felületi- illetve cellaszerkezeti stabilitás elérése érdekében.

A különböző összetételű referencia minták (*Ref1-Ref3*) habemelkedési profiljának összehasonlítását a **7. ábra** tartalmazza.



7. ábra A FOAMAT 285-tel nyert rugalmas poliuretán habok habemelkedési profiljai a különböző összetételű referencia mintáknál (*Ref1-Ref3*).

Mint látható, a habemelkedési profilok is igazolják a fenti megállapításokat. A *Ref1* és *Ref2* minták habemelkedése nagy hasonlóságot mutat, még a *Ref3* minta esetében magasabb hab keletkezett, illetve látványosabb kisebb visszaesés tapasztalható a maximum habmagasság elérése után, ami kisebb mértékű zsugorodásra utal.

5.1.2 Alacsony emissziós adalékokkal készült minták habosodási jellemzői

A módosított recepttel készült mintákhoz leginkább hasonló összetételű referencia minta (*Ref1*) és a módosított minták (*Mod1-Mod3*) FOAMAT 285 habminősítő rendszerrel jellemzett habosodási jellemzőit a **7. táblázat** tartalmazza.

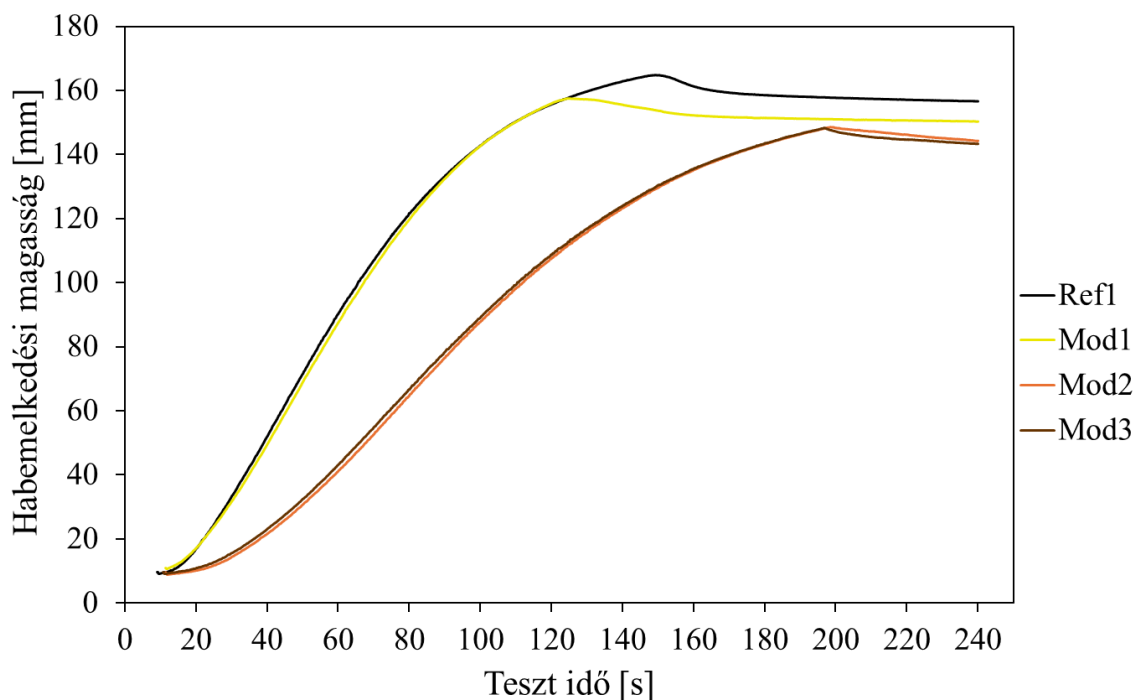
7. táblázat A referencia minta (*Ref1*) és a módosított minták (*Mod1-Mod3*) legfontosabb habképződési paraméterei FOAMAT 285-tel meghatározva.

Mintaazonosító	Ref1	Mod1	Mod2	Mod3
Start idő [s]	12,0	11,8	18,4	16,4
Habemelkedési idő [s]	136	114,4	188,4	185,7
Zsugorodás	5,2%	5,0%	2,5%	3,4%
Terméksűrűség [g/l]	50,0	52,2	55,7	56,0

A *Mod1* minta esetén, ahol a felületaktív anyag lecserélését vizsgáltam alacsony emissziós opcióra (Tegostab B8734 LF2) kismértékű változás figyelhető meg. A habemelkedés ideje csökkent, míg a terméksűrűség nőtt, azaz a felületi bőrréteg kialakulása a *Mod1* minta esetében hamarabb történt meg, mint a referencia mintánál (*Ref1*). Ez valószínűleg a felületaktív anyagok aktivitásának különbsége, illetve az alkalmazott mennyiség különbsége miatt léphetett fel. Ezen kívül érdemes megjegyezni, hogy a habsűrűség változása lassúbb kötési reakció előfordulásakor a folyadék fázisból elvesztett szén-dioxid („gas loss”) miatt is bekövetkezhet.

A *Mod2* minta esetén a habosító katalizátort cseréltem le olyan típusú alacsony emissziós opcióra, amely a reakció során képes beépülni a polimer láncba, így nem okoz emissziót (Jeffcat ZF 10). Mint látható ez a módosítás azonban lényegesen lassította a reakciót, a startidő, illetve a habemelkedési idő is lényegesen megemelkedett. Ezen kívül a terméksűrűség is megnőtt, ami a habosodási reakció mértékének csökkenését jelzi.

A *Mod3* minta esetén a két változtatás kombinációját vizsgáltam: a felületaktív anyagot, illetve a habosító katalizátort is lecseréltem, amely következtében a *Mod1* és *Mod3* minta habosodási jellemzői közé estek az értékek a terméksűrűség kivételével. Megállapítható azonban, hogy a habosító katalizátor cseréje láthatóan nagyobb hatással van a habosodási jellemzőkre, mivel az értékek közelebb estek a *Mod2* minta értékeihez. Az alkalmazott referencia minta (*Ref1*) és a módosított minták (*Mod1-Mod3*) habemelkedési profiljának összehasonlítását a **8. ábra** tartalmazza.



8. ábra A FOAMAT 285-tel nyert rugalmas poliuretán habok habemelkedési profiljai (referencia minta (*Ref1*) és a módosított minták (*Mod1-Mod3*)).

A habemelkedési profilokat megfigyelve jól látható, hogy a *Mod1* minta esetén a fő eltérés a habemelkedés idejében, illetve a maximális habmagasságban történt. A *Mod2*, illetve *Mod3* minták habemelkedési profilja pedig közel egybeesik, megerősítve a korábbi megállapítást, miszerint a habosító katalizátor cseréje okozta a nagyobb differenciát.

A 3,6 php víztartalmú alacsony emissziós *W1-W6* minták és az azonos alap poliolió típusal készült és megegyező víztartalmú referencia minta (*Ref2*) FOAMAT 285 habminősítő rendszerrel jellemzett habosodási jellemzőit a **8. táblázat** tartalmazza.

8. táblázat A 3,6 php víztartalmú alacsony emissziós minták (*W1-W6*) és a legközelebbi összetételű referencia minta (*Ref2*) legfontosabb habképződési paraméterei FOAMAT 285-tel meghatározva.

Mintaazonosító	Ref2	W1	W2	W3	W4	W5	W6
Start idő [s]	12,3	15,6	17,8	12,6	17,5	17,4	13,5
Habemelkedési idő [s]	141,3	173,5	120,8	95,7	222,9	118,7	95,7
Zsugorodás	3,9%	4,7%	3,3%	3,3%	0,0%	2,7%	2,6%
Terméksűrűség [g/l]	49,7	52,1	49,1	44,2	52,1	47,2	44,2

Mint látható a referencia minta (*Ref2*) 12,3 másodperc után kezd el habosodni, míg az alacsony kibocsátású készítmények (*W1-W6*) valamivel hosszabb start időt mutatnak, 12,6 és 17,8 másodperc között. Ezek az eltérések a minták reakciókinetikájában vagy iniciációs mechanizmusaiban mutatkozó különbségekre utalhatnak.

A habemelkedési idő tekintetében jelentős különbségek vannak a referencia minta és az alacsony VOC-tartalmú minták között. A referencia minta (*Ref2*) 141,0 másodperces emelkedési időt mutat, míg az alacsony VOC-s minták (*W1-W6*) 95,7 és 222,9 másodperc közötti emelkedési időket mutatnak. Néhány alacsony kibocsátású minta, mint például *W3* és *W6*, lényegesen rövidebb emelkedési idővel rendelkezik a referencia mintához képest, ami potenciálisan gyorsabb habosodási reakció (izocianát és víz reakciója) lefutást jelez. Mivel mindkét fent említett minta esetén DABCO NE 1550 gélkatalizátor került alkalmazásra, így amennyiben gyorsabb habosodási idő szükséges egy adott alkalmazásnál előnyös lehet ennek a katalizátornak az alkalmazása.

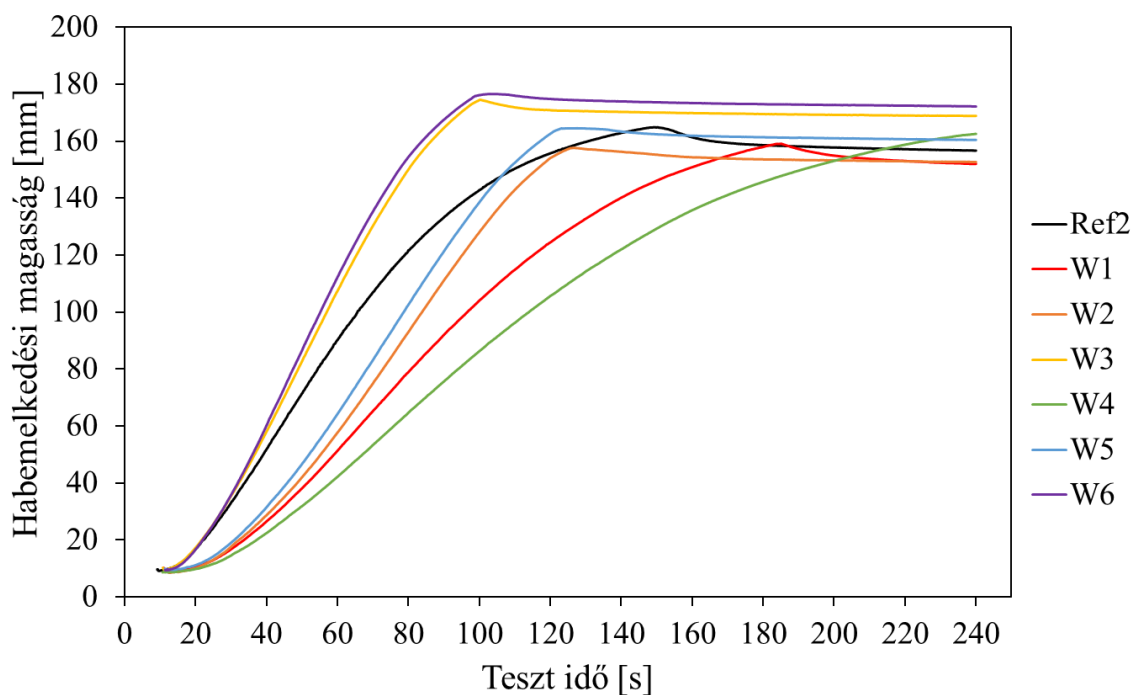
A különböző formulákat tekintve hasonlóság fedezhető fel a startidők és a habosodási idők változásában a *W2* és *W5*, illetve a *W3* és *W6* minták között. A *W2* és *W5* minták esetén, amelyek formulája egyaránt DABCO NE 1090 gélkatalizátort tartalmazott a start idő mindkét esetben megnőtt, a habemelkedési idő azonban kis mértékben csökkent. A formahab gyártás során ez előnyös lehet, hiszen a reakcióelegy belövés ideje hosszabb lehet, így bonyolultabb formák kitöltése is könnyedén lehetséges a reakció idő (így a gyártási idő) csökkenése mellett, ami növeli a gyártási kapacitást. A *W3* és *W6* minták esetén, amelyek formulája DABCO NE 1550 gélkatalizátort tartalmazott, a start idő a referenciához (*Ref2*) hasonlóan alakult, a habemelkedési idő pedig lényegesen csökkent, ami az előző esethez hasonlóan a gyártási kapacitás lényeges növekedését eredményezi. Fontos megemlíteni, hogy amennyiben a referencia mintához hasonló reakciókinetikai értékek szükségesek abban az esetben a DABCO NE1550-ből kisebb dózis alkalmazható az adott formulákban, amely költségmegtakarítással is járhat.

A referencia minta (*Ref2*) zsugorodási aránya 3,9%, ami a habosodási folyamat során a térfogat csökkenését jelzi. Ezzel szemben az alacsony VOC tartalmú minták (*W2-W6*) egy kivétellel (*W1*) alacsonyabb zsugorodási arányt mutatnak, 0,0% és 4,7% között. Érdemes azonban megjegyezni, hogy a vizsgálati idő 240 másodperc volt, amely után a *W4* mintánál még tapasztalható volt szemmel látható jelentősebb zsugorodás, amit így a berendezés által

mért eredmények már nem jeleznek. A kisebb mértékű zsugorodás csökkentett térfogatveszteségre, azaz jobb méretstabilitásra utal a $W2$ - $W6$ formulák esetén.

A zsugorodási arányokat tekintve a $W2$ és $W3$, illetve a $W5$ és $W6$ minták között fedezhető fel a legnagyobb korreláció. Ezek formulájában a közös pont a habosító katalizátor típusa (Jeffcat ZF 10 – $W2$, $W3$; DABCO NE 300 – $W5$, $W6$), illetve a felületaktív anyag típusa (Tegostab B8734 LF2 – $W2$, $W6$; Tegostab B8715 LF2 – $W5$, $W6$), amelyek közül a nagyobb mértékű zsugorodás csökkenés a DABCO NE 300 és Tegostab B8715 LF2 együttes alkalmazásakor tapasztalható.

A 3,6 php víztartalmú referencia minta ($Ref2$) és a $W1$ - $W6$ minták habemelkedési profiljának összehasonlítását a **9. ábra** tartalmazza.



9. ábra A FOAMAT 285-tel nyert rugalmas poliuretán habok habemelkedési profiljai (3,6 php víztartalmú alacsony VOC-s minták ($W1$ - $W6$) és a legközelebbi összetételű referencia minta ($Ref2$)).

A fenti görbék jól mutatják a habosodási jellemzők közötti különbségeket a referencia minta és az alacsony VOC-tartalmú minták között. Míg egyes készítmények hosszabb start és habosodási időt mutatnak, fontos megjegyezni, hogy a $W1$ minta kivételével az összes kifejlesztett minta kisebb zsugorodási arányt mutat a referenciához képest, ami a habminőség és a méretstabilitás potenciális javulására utal. A $W4$ minta esetén jól látható a

görbén, hogy a habosodási reakció még nem fejeződött be a vizsgálati idő alatt, így a korábbi megállapítás a helytelen zsugorodási értékre helytálló.

A legkisebb átlagos sűrűsége a *W3*, illetve a *W6* mintának volt, mindkét esetben 44,2 g/l (kg/m^3) átlagos értékkel. A cellaszerkezeti tulajdonságok (lásd: **5.5 fejezet**) rámutathatnak a kapott sűrűségkülönbségek okaira, ami kihatással lehet a mechanikai, illetve akusztikai tulajdonságokra is.

A 4,0 php víztartalmú alacsony emissziós *W1-W6* minták és a legközelebbi összetételű referencia minta (*Ref3*) FOAMAT 285 habminősítő rendszerrel jellemzett habosodási jellemzőit a **9. táblázat** tartalmazza.

9. táblázat A 4,0 php víztartalmú alacsony emissziós minták (*W1-W6*) és a legközelebbi összetételű referencia minta (*Ref3*) legfontosabb habképződési paraméterei FOAMAT 285-tel meghatározva.

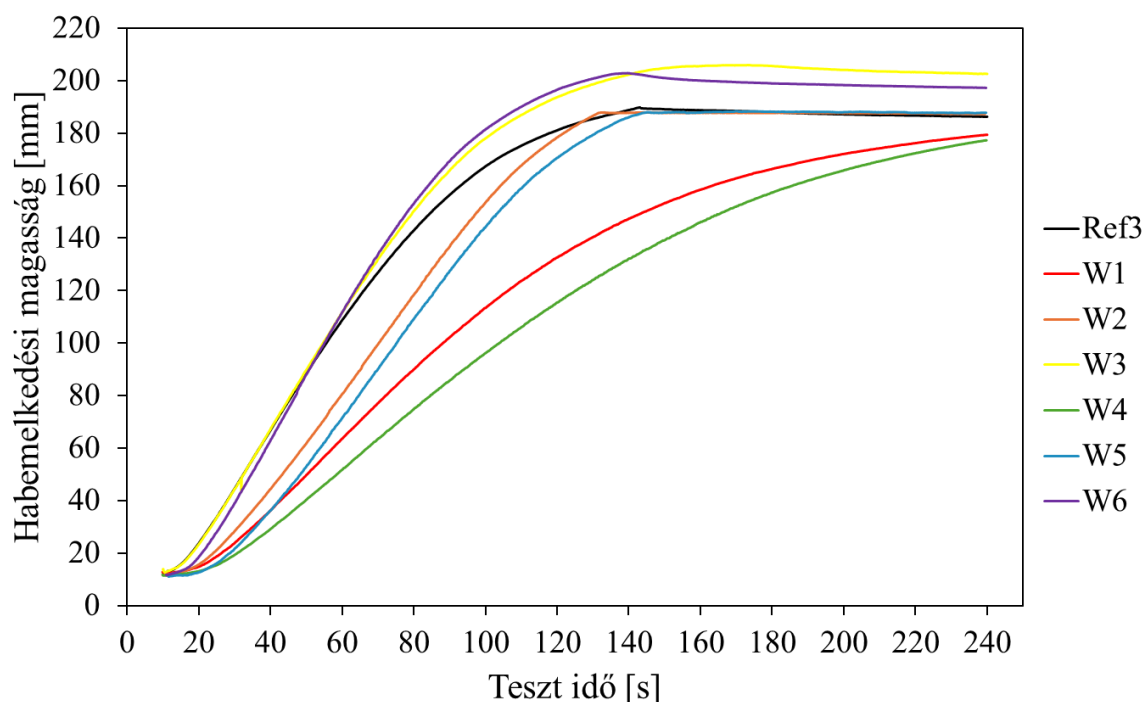
Mintaazonosító	Ref3	W1	W2	W3	W4	W5	W6
Start idő [s]	11,3	12,9	15,1	13,0	15,6	18,8	14,1
Habemelkedési idő [s]	131,6	219,5	127,6	139,3	226	137,8	125,6
Zsugorodás	1,9%	0,0%	0,3%	1,7%	0,0%	0,3%	2,9%
Terméksűrűség [g/l]	45,9	48,7	46,1	42,6	50,0	46,0	43,0

Mint látható a víztartalom növelésével a habképződési paraméterek is módosultak. A terméksűrűség minden esetben csökkent: a *W1-W6* mintáknál 3-7 % mértékben, míg a referencia esetén 8%-kal. A startidő esetében változatos eredmények születtek, a referencia esetén csökkent a startidő, *W1-W6* minták közül a minták felénél csökkent, a többi esetben nőtt. A habemelkedési idő a *W1-W6* mintáknál minden esetben nőtt, aminek az oka a rendelkezésre álló nagyobb habosítószer-mennyiség, mivel így a víz hosszabb ideig reagál az izocianáttal. A legkisebb sűrűség ebben az esetben is a *W3* (42,6 g/l) és *W6* (43,0 g/l) mintáknál állt elő, amelyek formuláiban közös, hogy DABCO NE 1550 gélkatalizátort tartalmaztak.

A zsugorodás mértéke általánosságban csökkent (*W6* kivételével, ahol nincs változás). Érdekes megfigyelni, hogy a *W2* és *W5* minták esetén a legjelentősebb a csökkenés, amelyek formulája egyaránt DABCO NE 1090 gélkatalizátort tartalmaz. Ezek alapján feltételezhetően ezeknél a formuláknál a habosodási és gélesedési reakció kiegyensúlyozásához több habosítószerre van szükség, így a 4,0 php víztartalom

optimálisabb. A *W1* és *W4* minták esetén, ahol 0%-os zsugorodást mért a berendezés, azonban a habemelkedési idő közel megegyező a beállított teszt idővel, így várhatóan a tesztidőt követően lett volna mérhető a zsugorodás valódi értéke. Ennek bizonyítására célszerű megtekinteni és értelmezni a habemelkedési profilokat.

A 4,0 php víztartalmú referencia minta (*Ref3*) és a *W1-W6* minták habemelkedési profiljának összehasonlítását a **10. ábra** tartalmazza.



10. ábra A FOAMAT 285-tel nyert rugalmas poliuretán habok habemelkedési profiljai (4,0 php víztartalmú alacsony VOC-s minták (*W1-W6*) és a legközelebbi összetételű referencia minta (*Ref3*)).

A habemelkedési profilok alapján is látható, hogy a víztartalom növelése által nőtt a mintamagasság (ugyanannyi alapanyag össztömeg esetén), azaz valóban sűrűség csökkenés történt. Érdeemes megfigyelni, hogy a megegyező víztartalmú referencia minta görbéjének egyenes szakasza (a habemelkedés lezárulását követően) két alacsony emissziós mintával (*W2*, *W5*) közel egybe esik, így megállapítható, hogy ez a minta valóban alkalmas az összehasonlításra. A *W1* és *W4* minták esetén azonban az adott vízmennyiséggel már nagyon hosszúvá vált a reakcióidő, így ezeknél a mintáknál a kevesebb víztartalom mindenképpen előnyösebb, amennyiben a referenciához hasonló kinetikával rendelkező habokat szeretnénk előállítani.

5.2 Illékony szervesanyag tartalom mérések eredményei

A VDA 278 szabvány szerint elvégzett illékony szervesanyag tartalom mérési sorozatok előtt első lépésben kalibrációt végeztem a referencia anyagok (toluol, illetve hexadekán) válaszfaktorainak meghatározására. Ezen kívül az egyes méréssorozatok előtt minden esetben üres méréseket is végeztem, amelyek eredményeit kivontam a mérési eredményekből a kiértékelések során.

5.2.1 Referencia minták illékony szervesanyag tartalmának meghatározása különböző alapanyag arányokkal

A referenciaként választott (*RefI*), magasabb emissziójú alapanyagokból előállított, különböző NCO-indexű (0,8-1,2) flexibilis poliuretán habminták illékony szervesanyag tartalmát (VOC) és közepesen illékony szervesanyag tartalmát (SVOC/FOG) VDA 278 szabvány szerint megmértem. A VOC mérések eredményeit a **10. táblázat** tartalmazza.

10. táblázat VDA 278 szerinti VOC mérés során vegyületek a különböző NCO-indexű rugalmas poliuretánhab referencia minták (*RefI*) esetében (a táblázatban csak azok az anyagok szerepelnek, amelyek szerepelnek a GADSL-ben (*), vagy legalább az egyik mintában több volt a mennyiségük 10 µg/g-nál)

Ret.idő (min)	NIST	Emisszió (µg/g)				
		NCO 0,8	NCO 0,9	NCO 1,0	NCO 1,1	NCO 1,2
34,0	Formaldehid*	2,02	1,46	1>	1>	1>
39,4	Benzol*	30,54	104,57	1>	1>	1>
44,0	Toluol	17,50	26,54	1>	1>	1>
46,7	Hexametil-ciklotrisziloxán,	610,29	557,23	70,94	8,81	12,43
55,6	Oktametil-ciklotetrasziloxán	279,71	272,80	23,28	1,79	2,58
57,0	Trietilén-diamin*	91,74	68,25	75,50	62,66	54,50
60,1	Bisz(2-(dimetil-amino)-etil)-éter	151,39	108,65	110,28	99,56	83,71
61,7	Dekametil-ciklopentasziloxán	89,66	100,59	1,18	1,99	2,23
62,0		13,50	2,16	1>	1>	1>
62,8		16,02	3,61	1>	1>	1>
66,7	Dodekametil-ciklohexasziloxán	40,76	42,00	1>	1>	1>
67,2		15,79	1>	1>	1>	1>
68,3	Tetradekametil-hexasziloxán	18,34	10,42	4,53	7,01	11,85
68,6	Hexametil-ciklotrisziloxán	13,07	17,15	2,44	1>	1>
70,0	Tetradekametil-cikloheptasziloxán,	18,17	21,01	1>	1>	1>
71,0	Hexadekametil-heptasziloxán	50,11	36,45	17,21	23,08	25,12
73,1		68,51	59,57	29,63	37,39	34,99
77,4	4,4'-(p-fenilén-diizopropilidén)-dianilin*	54,73	62,66	2,62	1,49	2,93
Összesített VOC tartalom (µg/g)		2751	2362	391	283	261

Relatív nagyobb kibocsátási értékeket kaptam, különösen a 0,8 és 0,9 NCO-indexű minta VOC tartalom mérése esetében, amelyek 2000 µg/g feletti értékűek lettek, amely többszöröse az iparban elvárt értékeknek. A VOC tartalom vizsgálata során a kromatogramban a nagyobb területű csúcsok leggyakrabban polialkil-sziloxán, illetve amin típusú komponensek esetében voltak megfigyelhetők, amelyek az alkalmazott adalékanyagokból származtathatók. A detektált komponensek közül formaldehidet, benzolt, trietilén-diamint, illetve egy anilin származékot tartalmaztak a vizsgált minták a Globális gépjárműipari deklarálható anyagok listájából (GADSL).

Az azonosított vegyületek közül a trietilén-diamin (TEDA), illetve a bisz(2-(dimetil-amino)-etil)-éter (BDMAEE) közvetlenül visszavezethető a receptúrában alkalmazott katalizátorokra, amelyek nagy illékonysága összefüggésbe hozható a magas szobahőmérsékleti gőznyomásukkal (TEDA: 0,74 mmHg; BDMAEE: 0,75 mmHg), illetve azzal a ténnyel, hogy ezek a molekulák nem reaktívak az izocianát csoporttal szemben, azaz a reakció végeztével nem kötődnek a polimerláncához.

Az összértékeket megvizsgálva egyértelműen kijelenthető, hogy a VOC tartalom függ az alkalmazott alapanyag arányoktól: az NCO-index növekedésével csökken az összesített illékony szervesanyag tartalom, ezáltal megállapítható, hogy a formulázott polioli, illetve azon belül is az alkalmazott adalékok okozzák az emisszió jelentős részét.

A FOG mérés eredményeit a különböző NCO-indexű referencia mintánál a **11. táblázat** tartalmazza.

11. táblázat VDA 278 szerinti FOG mérés során azonosított vegyületek a különböző NCO-indexű rugalmas poliuretánhab referencia minták (*RefI*) esetében (a táblázatban csak azok az anyagok szerepelnek, amelyek a GADSL-ben szerepelnek (*), vagy legalább az egyik mintában több volt a mennyiségük 10 µg/g-nál)

Ret. idő (min)		NIST	Emisszió (µg/g)				
			NCO 0,8	NCO 0,9	NCO 1,0	NCO 1,1	NCO 1,2
73,7	Arzénsav trisz(trimetil-szilil)-észter	8,89	18,59	9,73	1>	1>	
74,0	1,3,5-Benzetriol, 3TMS származék	7,55	12,34	1>	1>	1>	
74,2	Tetradekametil-	5,20	6,07	3,08	1>	1>	
74,5	cikloheptasziloxán	15,58	26,67	1>	1>	1>	
75,2	Oktametil-ciklotetrasziloxán	4,06	10,00	4,55	1>	1>	
75,5	2,5-Dihidroxí-acetofenon, 2TMS származék	6,69	11,19	5,35	1>	1>	
76,4	Hexadekametil-ciklooktasziloxán	7,79	11,91	4,32	1>	1>	
76,5	Fluorén	11,98	17,12	12,89	1>	1>	
78,0	Ftálsav/ Orcinol, 2TMS származék / 3,5-di-terc-butil-bróm-benzol	3,26	19,22	13,54	1>	1>	
80,9	4,4'-(p-fenilén-diizopropilidén)-dianilin*	24,29	52,25	34,51	1,42	1>	
81,5	Ni(ii)-1,6-bisz(2-hidroxí-1,5,5-trimetil-4,5-dihidro-1 H-pirrol-4-on-3-il)-2,5-diaza-hexa-1,5-dién	22,12	34,96	27,70	1>	1>	
82,5	Dibenzo(C,E)-1,1,2,2-tetrametil-1,2-diszilaciklohexa-3,5-dién	7,59	10,59	7,97	1>	1,50	
84,2	Pentakozán	1>	3,13	6,79	1,03	13,71	
86,1		1>	1>	11,93	1>	12,62	
89,3	3,5-bisz(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxí-2-etil-hexil-észter benzol-propánsav	1>	150,56	95,28	66,05	77,45	
89,6		99,88	165,49	233,86	200,81	277,29	
Összesített FOG tartalom (µg/g)		387	804	564	305	405	

A FOG tartalom mérés esetében nem állapítható meg egyértelmű összefüggés az NCO-index és a mért értékek között. Azonban egyes vegyületek (pl. polialkil-ciklosziloxánok) előfordulása az 1,0 feletti NCO-indexeknél nem jellemző, ami tovább bizonyítja a korábbi megállapítást, miszerint a kibocsátás jelentős része az alkalmazott adalékanyagoktól függ.

5.2.2 Referencia minták illékony szervesanyag tartalmának meghatározása a gyártás után eltelt idő függvényében

Szintén végeztem további illékony szervesanyag tartalom vizsgálatokat a referenciaként választott rugalmas poliuretánhabra (sztöchiometrikus arányú keverékre, azaz 1,0 NCO-index-szel), amiket ez esetben a nagynyomású öntőberendezés segítségével állítottam elő és

a gyártás után eltelt idő hatását vizsgáltam az emisszióra (1, 2, 5, 10, 20 és 30 nap) a VDA 278 szabvány szerint.

Ha az összesített VOC- és FOG-tartalmat összehasonlítjuk (**12. táblázat**), akkor látható, hogy mind a teljes emisszióban, mind a csúcsok (komponensek) számában jelentős különbségek figyelhetők meg. A VOC mérés esetén összefüggés fedezhető fel a csúcsok száma és a mért érték között. Mindkét esetben a 10. nap után mért érték a legmagasabb, valamint a kibocsátás változása és a csúcsok száma jó közelítéssel követi egymást. Ezzel szemben a FOG mérésnél megfigyelhető, hogy habár a csúcsok száma növekszik, ezzel szemben az emisszió az 1. nap utáni mérésnél volt a legmagasabb, amikor is a közepesen illékony vegyületek, feltehetően a formaleválasztóból, nagy mennyiségben eluálódtak.

12. táblázat A referencia minta illékony szervesanyag (VOC) és a félig illékony szervesanyag (FOG) tartalmának összehasonlítása a teljes kibocsátásban és a csúcsok számában a gyártás utáni idő függvényében.

Eltelt idő (nap)	Összes emisszió		Csúcsok száma	
	VOC (µg/g)	FOG (µg/g)	VOC (≥1 µg/g)	FOG (≥1 µg/g)
1	407,2	444,1	70	19
2	197,8	197,5	29	18
5	250,1	134,9	42	29
10	433,5	369,0	85	49
20	337,7	147,5	79	50
30	318,7	275,8	59	51

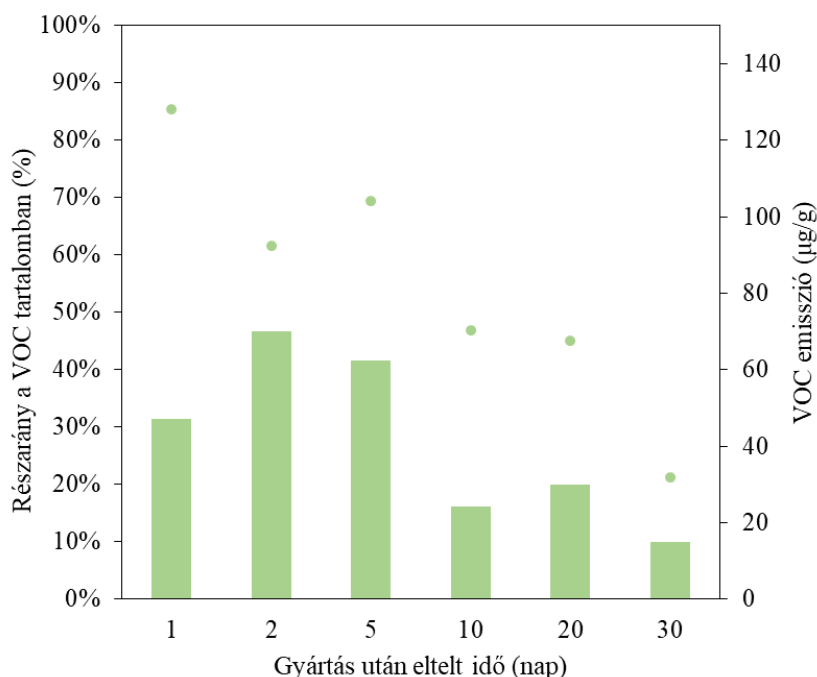
A VOC tartalomban legalább az egyik vizsgált időpontban 10 µg/g-nál nagyobb mennyiségben előforduló NIST könyvtárból azonosított anyagokat a **13. táblázat** tartalmazza.

13. táblázat Rugalmas poliuretánhab referencia minták (*Ref1*) illékony szervesanyag (VOC) tartalma a VDA 278 szabvány szerint meghatározva a gyártás utáni különböző időpontokban.

Ret. idő (min)	NIST	Emisszió (µg/g)					
		1 nap	2 nap	5 nap	10 nap	20 nap	30 nap
46,6	Hexametil-ciklotrisziloxán	28,97	8,22	14,31	53,12	42,22	32,15
55,6	Oktametil-ciklotetrasziloxán	16,09	8,29	9,40	26,64	24,16	16,35
57,0	Trietilén-diamin	69,67	46,43	45,90	39,64	32,34	15,46
57,6	Benzil-alkohol	2,33	11,20	0	1,21	30,25	0
60,0	Nitrobenzol	1,20	1,96	2,31	3,99	2,48	14,24
60,1	Bisz(2-(dimetil-amino)-etil)-éter	25,18	46,03	17,12	30,52	35,11	16,34
60,3		33,37	0	41,13	0	0	0
61,7	Dekametil-ciklopentasziloxán	6,52	3,36	3,09	9,50	7,26	7,56
66,7	Dodekametil-ciklohexasziloxán	2,78	1,08	1,49	6,61	5,01	8,18
68,3	Tetradekametil-hexasziloxán	16,55	8,60	4,20	5,01	1,96	1,13

Az összesített VOC-tartalom az első napon különösen magas, 407,2 µg/g, majd a második napon kevesebb, mint felére csökken. Ennek az az oka, hogy az erősen illékony vegyületek, például a katalizátormolekulák hamarabb elpárolognak. Az érték öt nap után ismét emelkedik, és a tizedik napon éri el maximumát, 433,5 µg/g-ot. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a habcellákban lévő illékony anyagok ennyi idő elteltével érik el a hab felületét. Ezt követően a huszadik és a harmincadik napon kismértékű, de folyamatos csökkenés figyelhető meg.

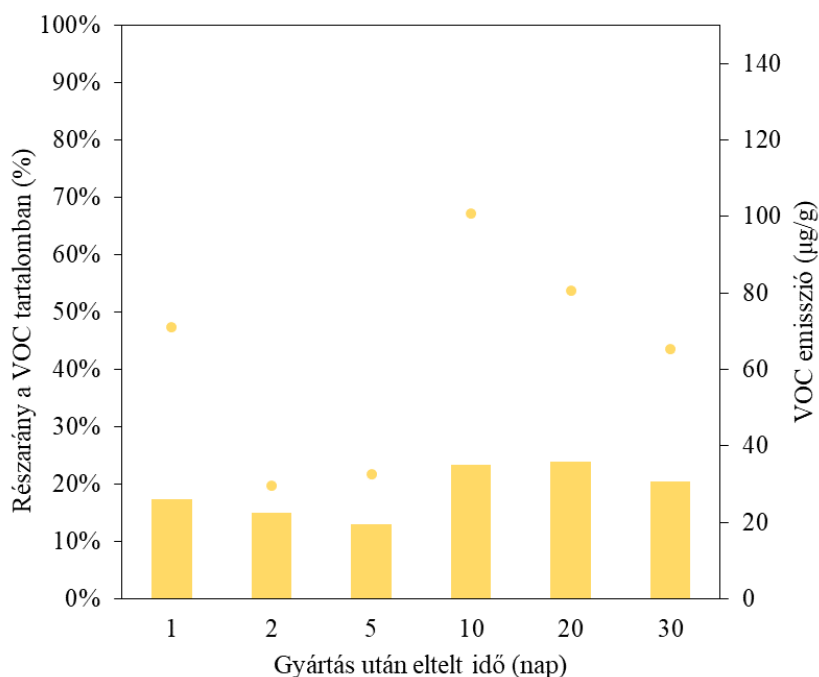
A **11. ábra** a katalizátor funkciójú vegyületek mennyiségének és arányának változását mutatja a VOC-tartalomban. Mint látható, mennyiségükben idővel csökkenő tendenciát mutatnak, ami a viszonylag magas volatilitásuknak köszönhető. Összes arányuk a 2. nap után a legmagasabb, közel 50%, a legalacsonyabb a 30. nap után, de még ebben az esetben is 10% körül mozog, ami viszonylag nagy mennyiség a teljes kibocsátásban.



11. ábra Katalizátor molekulák a referencia minta VOC-tartalmában a gyártás után eltelt idő függvényében; százalékos arányukat a teljes VOC-tartalomban oszlopdiagrammal, mennyiségüket pontokkal jelölve.

A két azonosított katalizátor vegyület a trietilén-diamin (TEDA) és a bisz(2-(dimetilamino)etil)-éter (BDMAEE), amelyeket gyakran együtt használnak a kiegyensúlyozott (gélesedési és habosodási) reakciók érdekében. A TEDA az első napon jelenik meg nagyobb mennyiségben ($69,67 \mu\text{g/g}$), és az első két napon a teljes VOC-tartalomban is nagyobb arányt képvisel, a BDMAEE mennyiségben az első napon, és arányaiban az 5. nap után éri el maximumát. Arányuk és mennyiségük a gyártást követő 30. napon közel azonos, de még így is jelentős mennyiség ($\sim 15 \mu\text{g/g}$) és arányuk a VOC emisszióban nagyjából 5% mindkét katalizátor esetében. Bár köztudott, hogy jó hatásfokkal rendelkeznek, nagy illékonyságuk miatt, ami közvetlenül összefügg a magas szobahőmérsékleti gőznyomásukkal (TEDA: $0,74 \text{ mmHg}$; BDMAEE: $0,75 \text{ mmHg}$), illetve mivel a reakció végeztével ezek a molekulák nem kötődnek a polimerláncokhoz, így a VOC kibocsátás csökkentése érdekében javasolt mindkét katalizátor cseréje a receptúrában. A TEDA a GADSL-ben is szerepel a tiltott anyagok között, melynek cseréje mindenképpen javasolt az ipari elvárásoknak való megfelelés érdekében.

A **12. ábra** a felületaktív anyagok, azaz a polialkil-sziloxán típusú vegyületek mennyiségének és arányának változását mutatja a VOC-tartalomban a gyártás után különböző időpontokban.



12. ábra A felületaktív anyagból származó polialkil-sziloxán típusú vegyületek a referencia minta VOC tartalmában a gyártás utáni idő függvényében; százalékos arányukat a teljes VOC-tartalomban oszlopdiagrammal, mennyiségüket pontokkal jelölve.

Ötféle polialkil-sziloxán típusú vegyületet azonosítottam jelentős mennyiségben a NIST könyvtár segítségével a VOC mérések során: hexametil-ciklotrisziloxánt, oktametil-ciklotetrasziloxánt, dekametil-ciklopentasziloxánt, dodekametil-ciklohexasziloxánt, illetve tetradekametil-hexasziloxánt. Ezek aránya összességében jelentős a VOC tartalomban. Külön érdemes megjegyezni, hogy még 30 nap elteltével is 20% körül van az összértékük. A sziloxánok maximális össz mennyiségét a gyártás után 10 nappal éri el.

Ezen kívül a VOC tartalomban különböző benzol származékok is azonosíthatóak voltak kisebb mennyiségben az egyes mérési időpontokban, például benzil-alkohol, amely valószínűleg az alkalmazott antioxidánsból származhat, illetve nitrobenzol, amely pedig az izocianát alapanyagból vagy reakció melléktermékeiből származhat.

A referenciának választott 1,0 NCO-indexű flexibilis poliuretánhab közepesen illékony szerves vegyület (SVOC/FOG) tartalmát a gyártás után 1, 2, 5, 10, 20 és 30 nappal vizsgáltam a VDA 278 szabvány szerint. A FOG tartalomban előforduló, a legalább az egyik vizsgált időpontban 10 µg/g-nál nagyobb mennyiségű anyagokat a különböző vizsgált időpontokban a **14. táblázat** tartalmazza.

14. táblázat Rugalmas poliuretánhab referencia minták (*Ref1*) közepesen illékony szervesanyag (FOG) tartalma a VDA 278 szabvány szerint meghatározva a gyártás utáni különböző időpontokban.

<i>Ret, idő (min)</i>	NIST	Emisszió (µg/g)					
		<i>1 nap</i>	<i>2 nap</i>	<i>5 nap</i>	<i>10 nap</i>	<i>20 nap</i>	<i>30 nap</i>
78,4	N-butil-benzolszulfonamid	10,62	9,59	7,57	13,92	23,95	2,31
78,5	Hexadecametil-heptasziloxán	7,69	4,72	5,31	7,89	6,89	2,61
80,1		8,67	4,11	6,17	11,24	9,55	5,80
90,3	Tetrakontán	0,00	0,25	1,03	20,52	0,00	8,21
96,2	Oktadecil-fenil-észter karbonsav	142,6	95,76	8,89	98,71	11,01	27,50
98,1	3,5-bisz(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-2-etil-hexil-észter benzol-propánsav	91,40	0,00	0,00	44,03	0,00	32,04

A FOG-tartalom az első napon éri el mennyiségi maximumát, 444,1 µg/g értékkel. Legnagyobb mennyiségben egy karbonsav-észter azonosítható (NIST könyvtár elnevezés: oktadecil-fenil-észter karbonsav), amely kibocsátott mennyisége gyártás után 1 nappal a legnagyobb. Emellett jelentős mennyiségű 3,5-bisz(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-2-etil-hexil-észter benzol-propánsav is azonosítható a mérések során, a legnagyobb mennyiségben szintén 1 nap után, ami valószínűleg egy antioxidánsként (stabilizátorként) alkalmazott vegyület vagy annak szennyezője, ami feltehetően az alkalmazott poliol keverékből származik.

A FOG mérések során egy sziloxán molekulát, hexadecametil-heptasziloxánt azonosítottam jelentős mennyiségben. Mennyisége 10 nap után érte el a maximumot, de részaránya az összes FOG mennyiségben ebben az esetben kisebb, mint a VOC mérések során, végig 10% alatt maradt.

5.2.3 Alacsony emissziós adalékokkal készült minták illékony szervesanyag tartalmának meghatározása

A módosított receptúrájú 1,0 NCO-indexű alacsony emissziós mintákon (*Mod1-Mod3; W1-W6*) szintén elvégeztem a VDA 278 szerinti méréseket. Az összesített VOC, illetve FOG kibocsátási értékek összehasonlítását a meghatározott referencia minta (*Ref*), illetve a módosított receptúrájú minták (*Mod1-Mod3; W1-W6*) esetében a **15. táblázat** tartalmazza.

15. táblázat Az illékony szerves vegyület (VOC) és a közepesen illékony szerves vegyület (FOG) tartalmának összehasonlítása a teljes kibocsátásban és a csúcsok számában a referencia minták (*Ref1*), illetve a módosított receptúrájú mintákon (*Mod1-Mod3*, *W1-W6*).

Mintaazonosító	Összes emisszió		Csúcsok száma	
	VOC (µg/g)	FOG (µg/g)	VOC (≥1 µg/g)	FOG (≥1 µg/g)
Ref1	390,9	564,1	27	46
Mod1	201,1	552,7	39	72
Mod2	381,2	579,0	82	57
Mod3	276,9	576,2	85	59
W1	231,2	194,3	92	68
W2	93,4	245,3	29	113
W3	90,3	229,6	28	100
W4	70,9	101,0	24	11
W5	123,6	114,9	34	18
W6	44,8	121,7	12	23

Mint látható a *Mod1-Mod3* mintáknál az összesített VOC tartalom a felületaktív anyag cseréje esetén (*Mod1*, *Mod3*) jelentősebb mértékben csökkent, azonban abban az esetben, ahol csak a habosító katalizátor cseréje történt (*Mod2*) a csökkenés csak nagyon kis mértékű volt. Az összesített FOG tartalom a *Mod1-Mod3* minták esetén közel azonos értékű, mint a módosítások előtt.

A *W1-W6* minták esetén a VOC tartalom minden esetben jelentősen csökkent a megegyező alapanyag arányú referencia mintával összehasonlítva. A VOC esetében az irodalmak alapján 100 µg/g alatti érték felel meg az ipari elvárásoknak, amelyet a mérések alapján a hatból négy minta teljesít a *W1* (amely még tartalmazott trietilén-diamint DABCO 33-LV gélkatalizátor formájában) és *W5* minta kivételével. A FOG mérések minden esetben lényegesen alacsonyabb összértékeket (kevesebb mint az eredeti érték fele) kaptam, mint a referencia mintánál. A feldolgozott irodalmak alapján az ipari elvárás a FOG összérték esetén 250 µg/g alatti, amelynek az összes alacsony emissziós adalékokat tartalmazó habminta (*W1-W6*) megfelelt.

A detektált csúcsok számában az egyes minták esetén nagyfokú eltérések figyelhetők meg, különösen a FOG tartalom mérések esetén, aminek az oka valószínűleg az lehet, hogy a nagyobb emissziójú minták esetében a nagyobb mennyiségben jelen lévő komponensek

elnyomták a kis mennyiségben jelenlévő komponenseket, így ezek nem látszottak külön csúcsként a kromatogramon.

Az illékony szervesanyag (VOC) tartalom mérések eredményeit a módosított receptúrájú mintákon a **16. táblázat** tartalmazza.

16. táblázat A módosított receptúrájú rugalmas poliuretánhab minták (*Mod1-Mod3, W1-W6*) illékony szervesanyag (VOC) tartalma a VDA 278 szabvány szerint meghatározva

NIST	Emisszió (µg/g)								
	Mod1	Mod2	Mod3	W1	W2	W3	W4	W5	W6
Trietilén-diamin	11,43	24,26	20,52	30,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bisz(2-(dimetil-amino)-etil)-éter	58,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hexametil-ciklotrisziloxán	0,00	43,33	0,26	2,91	3,31	12,01	6,49	0,50	0,14
Oktametil-ciklotetraszsiloxán	0,00	29,81	0,51	1,10	0,99	3,62	2,18	0,26	0,00
Dekametil-ciklopentasziloxán	1,10	14,75	0,00	0,34	0,57	2,36	1,14	0,97	0,31
Hexadekametil-heptasziloxán	0,97	21,71	0,34	0,28	1,04	1,00	0,75	3,08	0,43

A *Mod1-Mod3* minták esetén a várakozásoknak megfelelően abban az esetben, ahol a felületaktív anyag cseréje megtörtént (*Mod1*, illetve *Mod3*) a polialkil-sziloxán vegyületek mennyisége nagy mértékben lecsökkent. Azoknál a mintáknál pedig ahol a Jeffcat ZF 22 katalizátort Jeffcat ZF 10-re cseréltem (*Mod2*, illetve *Mod3*) a bisz(2-(dimetil-amino)-etil)-éter (BDMAEE) eltűnt a NIST könyvtárból azonosítható kibocsátást okozó vegyületek közül.

A *W1-W6* minták esetén bár kis mennyiségben előfordultak a korábban azonosított polialkil-sziloxán vegyületek, azonban ezek mennyisége lényegesen kisebb volt a referencia mintánál mért mennyiségeknél, különösen a *W5* és *W6* minták esetén, amelyek formulája Tegostab B8715 LF2 felületaktív anyagot tartalmazott. A habosító katalizátor cseréje is minden esetben sikeres volt, BDMAEE (vagy hasonló amin vegyület) nem azonosítható egyik mintánál sem. A *W2-W6* mintáknál, ahol a gélkatalizátor cseréje megtörtént nem azonosítható trietilén-diamin, illetve hasonló katalizátor vegyületet sem azonosítottam a VOC tartalomban.

A közepesen illékony szervesanyag (FOG) tartalom mérések eredményeit a módosított receptúrájú minták esetében a **17. táblázat** tartalmazza.

17. táblázat A módosított receptúrájú rugalmas poliuretánhab minták (*Mod1-Mod3, W1-W6*) közepesen illékony szervesanyag (FOG) tartalma a VDA 278 szabvány szerint meghatározva

NIST	Emisszió (µg/g)								
	Mod1	Mod2	Mod3	W1	W2	W3	W4	W5	W6
Dibutil-adipát	11,72	8,65	10,24	5,73	0,88	5,33	1,13	0,92	0,00
Hexadecametil-heptasziloxán	10,98	16,51	9,33	12,53	9,55	7,30	2,64	2,58	4,24
Dietil-bisz(trimetil-szilil)-észter kovács	0,00	0,00	0,00	11,34	8,96	20,52	5,59	5,56	11,68
Oktadecil-fenil-észter karbonsav	236,55	251,31	212,68	2,58	1,15	0,00	4,04	2,33	1,94
Hexadecil-fenil-észter karbonsav	0,00	109,05	154,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

A FOG tartalom esetében a hexadecametil-heptasziloxán mennyisége lényegesen nem csökkent a módosított minták esetében, ami arra enged következtetni, hogy az adott mérési hőmérsékleten ez a sziloxán típus az alacsony emissziós adalékok esetén is megjelenik. Érdekes megfigyelni, hogy a karbonsav-észter mennyisége a *W1-W6* mintáknál jelentősen lecsökkent. Ezeknél a közös összetételbeli különbség az alap poliol típusa volt, azonban azt, hogy valóban ez okozta-e a különbséget még vizsgálni szükséges.

5.3 Nyomóvizsgálatok eredményei

5.3.1 Referencia minták nyomóerőváltozásának értékelése különböző alapanyag arányokkal vizsgálva

A nyomóerő-elhajlási (CFD – Compression Force Deflection) tesztet az ASTM D3574 Teszt C szerint végeztem el a referencia minták (*Ref1*) esetében öt különböző alapanyag aránnyal (NCO-index: 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2) száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt, illetve után. Ebben az esetben a 30 mm átmérőjű, 30-40 mm magasságú próbatesteket Topline HK habosító berendezés segítségével gyártott 400x400x100 mm-es formahab mintákból vágtam ki, ezáltal a későbbi mérések során összehasonlítási alapot kapunk a laboratóriumi (poharas) gyártással készült minták mechanikai tulajdonságaihoz képest.

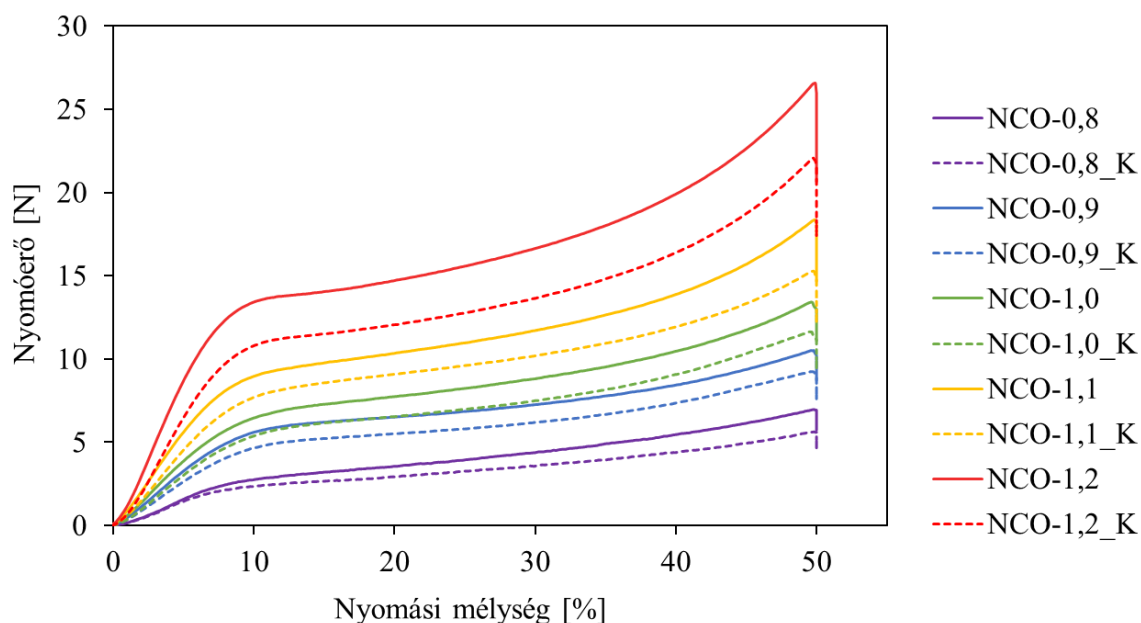
Az eredményekben (**18. táblázat**) feltüntetett erőértékeket ($F_{50\%,0}$; $F_{50\%,1}$) az eredeti mintamagasság 50%-ánál mértem egy perc elteltével, majd az erő-, illetve mintamagasság változását az öregítés után kiszámítottam.

18. táblázat A nyomóvizsgálat (ASTM D3574 Teszt C) eredményei a különböző NCO-indexű referencia mintáknál (*RefI*) száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után.

$F_{50\%,0}$ az 50% összenyomásnál mért erő; $F_{50\%,1}$ az 50%-os összenyomásnál mért erő öregítés után; h_0 az eredeti minta magassága; h_1 a minta magassága öregítés után; $\Delta F_{50\%}$ az erőcsökkenés mértéke; és Δh a minta magasság csökkenése.

Ref 1 NCO-index	$F_{50\%,0}$ [N]	$F_{50\%,1}$ [N]	$\Delta F_{50\%}$ [%]	h_0 [mm]	h_1 [mm]	Δh [%]
0,8	5,69	4,69	17,67	33,70	33,50	0,20
0,9	8,73	7,62	12,65	34,18	34,21	-0,08
1,0	11,10	9,48	14,66	34,47	34,63	-0,47
1,1	14,69	12,23	16,72	33,90	34,00	-0,29
1,2	20,67	17,07	17,42	33,93	33,95	-0,05

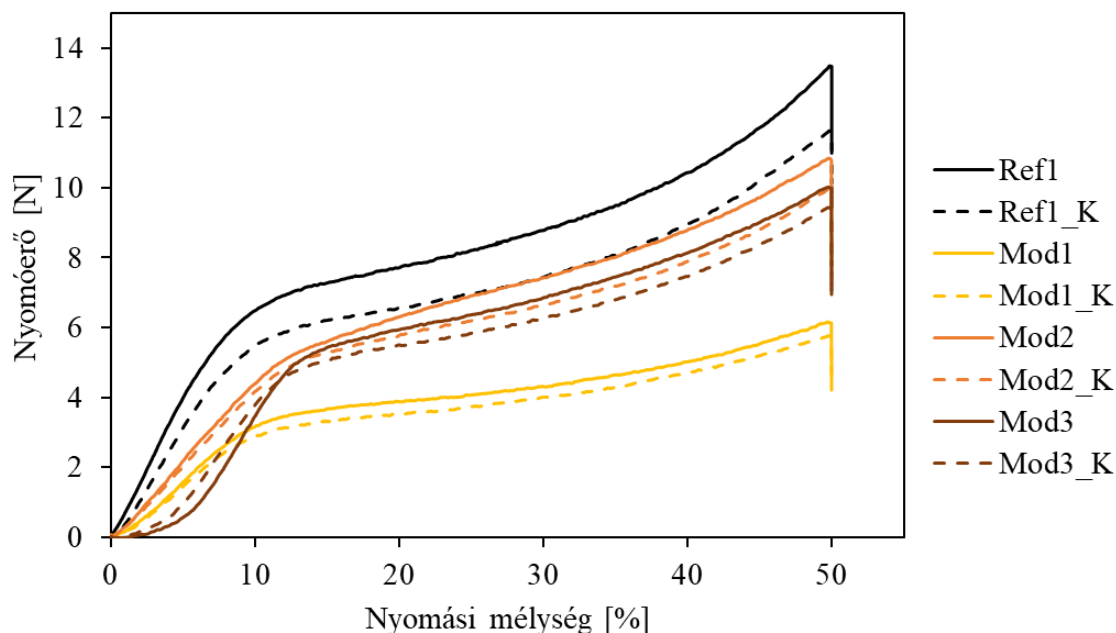
A habok szilárdsága az NCO-index növekedésével növekszik, mivel a kemény szegmenseket az izocianát mennyisége határozza meg. Ennek megfelelően a nyomóerő ($F_{50\%}$) is fokozatosan növekszik, 5,69 N-ről 0,8 NCO-index esetén 20,67 N-ra az 1,2 NCO-indexű minták esetében. Az öregítési tesztek után a nyomószilárdság csökkenésének mértéke a különböző alapanyag arányok esetén 12,65% és 17,67% között változik. A legnagyobb változás az erőtételekben ($\Delta F_{50\%}$) a legpuhább (0,8 NCO-index) és a legkeményebb habok (1,2 NCO-index) esetén, míg a legkisebb változás az öregedés után a 0,9 NCO-indexű mintánál következett be. Általánosan elmondható, hogy száraz öregítés hatására a minták teherbírása jelentősen csökkent. A szabvány iránymutatása alapján a 15%-ot meghaladó erőcsökkenés jelentősnek számít, mivel ezek az anyagok jellemzően adott teherbírásra készülnek. Ennek a kitételnek a 0,9 és 1,0 NCO indexű referencia minták feleltek meg a száraz öregítést követően. A mintamagasság változása nagyon alacsony, minden esetben 1% alatti az öregedés után, a negatív értékek esetében a változás a habcellák vagy a polimermátrix enyhe növekedését jelzik. A nyomóvizsgálatok görbéit a **13. ábra** tartalmazza.



13. ábra A különböző NCO-indexű referencia minták (*RefI*) ASTM D3574 Teszt C szerinti átlagos nyomóerő - nyomási mélység görbéi, száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után mérve. A minták NCO-indexe 0,8 és 1,2 között változott. A száraz öregítés utáni minták átlagos görbéit _K-val jelöljük (pl. *NCO-0.8_K*).

5.3.2 Alacsony emissziós adalékokkal készült minták nyomóerő változásának értékelése különböző öregítési módszerek hatására

A nyomóerő-elhajlási (CFD – Compression Force Deflection) tesztet az ASTM D3574 Teszt C szerint a módosított receptúrájú, alacsony emissziós mintákon (*Mod1-Mod3; W1-W6*) is elvégeztem, majd összehasonlítottam a legközelebbi összetételű 1,0 NCO-indexű referencia mintával (*RefI*). A *Mod1-Mod3* minták átlagos görbéit száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után a **14. ábra**, a mért és számított értékeket a **19. táblázat** tartalmazza.



14. ábra Az ASTM D3574 Teszt C szerinti átlagos nyomóerő (F) - nyomási mélység görbéi a referencia mintán (*Ref1*) és a módosított receptúrájú mintákon (*Mod1-Mod3*), száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után mérve. A száraz öregítés utáni minták átlagos görbéit K-val jelöltem (pl. *Mod1_K*).

Mint látható a referencia minta nagyobb nyomószilárdsággal rendelkezik a módosított mintáknál, ezzel szemben a terméksűrűség enyhén növekedett (lásd: **7. táblázat**), így a különbséget valószínűleg a cellaszerkezetben keletkezett eltérések okozzák. A legkisebb nyomóerőt a *Mod1* minta estén mértem, amely esetében a felületaktív anyagot cseréltem le, ami részben a cellaszerkezet stabilizálásáért, részben a külső „bőrréteg” kialakulásáért felel, így elképzelhető, hogy ez okozza a differenciát.

19. táblázat A nyomóvizsgálat (ASTM D3574 Teszt C) eredményei a módosított mintákon (*Mod1-Mod3*), illetve a referencia mintán (*Ref1*) száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után. $F_{50\%,0}$ az 50% összenyomásnál mért erő; $F_{50\%,1}$ az 50%-os összenyomásnál mért erő öregítés után; h_0 az eredeti minta magassága; h_1 a minta magassága öregítés után; $\Delta F_{50\%}$ az erőcsökkenés mértéke; és Δh a minta magasságának csökkenése.

Mintaazonosító	$F_{50\%,0}$ [N]	$F_{50\%,1}$ [N]	$\Delta F_{50\%}$ [%]	h_0 [mm]	h_1 [mm]	Δh [%]
Ref1	11,10	9,48	14,64	34,47	34,63	-0,46
Mod1	5,82	5,12	12,00	35,86	37,10	-3,46
Mod2	7,95	7,62	4,12	37,91	38,58	-1,77
Mod3	7,61	7,35	3,46	36,34	36,82	-1,32

Érdekes azonban megfigyelni, hogy az öregítést követően kevésbé jelentős a nyomóerő változás, főként a *Mod2*, illetve a *Mod3* minták esetében 3,46-4,12% között mozgott. Ezzel szemben a mintamagasság változása minden esetben jelentősebb, mint a referencia minták esetében, azonban továbbra is 5% alatt marad.

A 4,0 php víztartalmú *W1-W6* minták esetében az értékeket a bőrfelületet tartalmazó (*_s*), illetve a bőrfelület-mentes mintákon egyaránt meghatároztam, mivel az alkalmazástól függően mindkét érték ipari szempontból fontos lehet. A *W1-W6* minták eredményeit a megegyező víztartamú referencia mintával összehasonlítva (*Ref3*) száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után a **20. táblázat**, illetve a **15. ábra** tartalmazza.

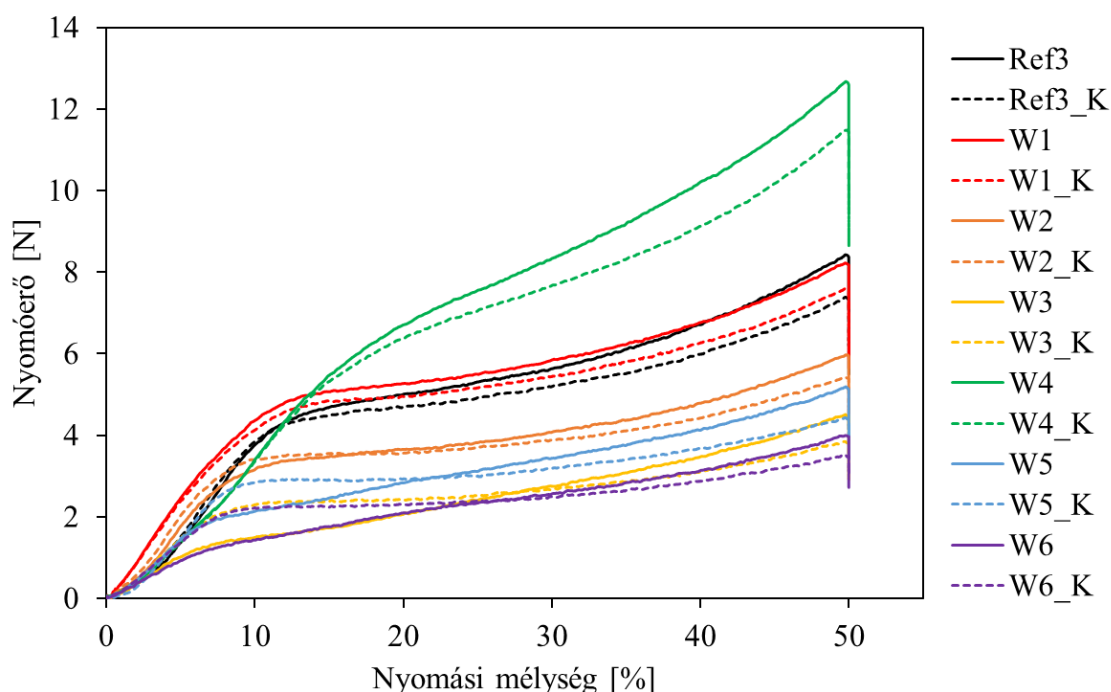
20. táblázat A nyomóvizsgálat (ASTM D3574 Teszt C) eredményei száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után a referencia mintán (*Ref3*), illetve a kifejlesztett alacsony emissziós mintákon (*W1-W6*). A *_s* jelölés a bőrfelületet tartalmazó mintákat jelöli $F_{50\%,0}$ az 50% összenyomásnál mért erő; $F_{50\%,1}$ az 50%-os összenyomásnál mért erő öregítés után; h_0 az eredeti minta magassága; h_1 a minta magassága öregítés után; $\Delta F_{50\%}$ az erőcsökkenés mértéke; és Δh a minta magasság csökkenése.

Mintaazonosító	$F_0; 50\%$ [N]	$F_1; 50\%$ [N]	$\Delta F_{50\%}$ [%]	h_0 [mm]	h_1 [mm]	Δh [%]
Ref3_s	9,51	9,11	4,25	37,58	34,74	7,56
Ref3	6,15	5,54	9,90	37,04	36,69	0,95
W1_s	10,01	8,65	13,55	35,34	35,10	0,67
W1	5,86	5,67	3,20	36,16	35,74	1,17
W2_s	5,44	4,60	15,41	34,72	34,35	1,08
W2	4,58	4,16	9,15	35,66	35,53	0,38
W3_s	4,60	3,85	16,32	35,19	34,87	0,92
W3	3,52	2,91	17,18	37,05	37,58	-1,44
W4_s	8,95	8,43	5,90	37,58	34,03	9,45
W4	9,45	8,61	8,90	35,50	35,28	0,60
W5_s	5,06	4,11	18,85	36,92	36,46	1,25
W5	3,94	3,38	14,11	38,78	39,67	-2,28
W6_s	4,70	3,85	18,07	38,24	37,96	0,72
W6	3,12	2,73	12,53	38,97	39,28	-0,81

Az eredményeket megfigyelve jól látható, hogy az erőváltozás az öregítés után a *W4* minta kivételével (amely a többi mintától nagyobb sűrűséggel rendelkezett és formulája Niox EF-

600 gélkatalizátort tartalmaz) lényegesen nagyobb, mint a referencia minta esetén, különösen a bőrfelülettel vizsgált minták ($_s$) esetében. A 15% feletti eltérés már jelentősnek mondható, így a minták jelentős részénél valószínűleg szerkezeti degradáció keletkezett, amelyet a mikroszerkezeti vizsgálatok eredményei is igazolnak (5.5 fejezet). A legnagyobb erőérték differencia a $W3$ és $W5$ mintáknál tapasztalható, amelyek formulája egyaránt DABCO NE 1550 gélkatalizátort tartalmaz, így emelt hőmérsékletű, nyomó igénybevételi alkalmazásra ezt az adalékot az alábbi mennyiségben és kombinációkban nem javaslom.

A mintamagasság változása két kivétellel ($Ref3_s$; $W4_s$) csekély mértékű, a nagyobb változások a poharas minták kerek bőrfelületéből adódó mérési nehézségek miatt is előfordulhatnak, így a magasság változások összességében elfogadhatóak.



15. ábra Nyomóvizsgálat (ASTM D3574 Teszt C – Compression Force Deflection) száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után (jelzés: $_K$) a referencia mintán ($Ref3$), illetve a kifejlesztett alacsony VOC-s mintákon ($W1-W6$).

Mint látható a referencia minta ($Ref3$) a legtöbb esetben nagyobb nyomószilárdsággal rendelkezik az alacsony VOC-s mintáknál, a $W4$ minta (alkalmazott gélkatalizátor: Niox EF-600), illetve a $W1$ minta (alkalmazott gélkatalizátor: DABCO 33-LV) kivételével. A többi minta esetén DABCO NE 1090 ($W2$, $W5$), illetve DABCO NE 1550 ($W3$, $W6$) gélkatalizátor került alkalmazásra. Ezek sűrűsége az adott összetételnél közel megegyező, vagy enyhén kisebb volt a referencia mintáénál (lásd: 9. táblázat), így a teherbíró képesség csökkenése

ebben az esetben is a cellaszerkezet változására enged következtetni. Fontos azonban megjegyezni, hogy a legkisebb nyomóerő értékkel rendelkező minták, azaz a *W3*, illetve *W6* minták rendelkeznek a legkisebb terméksűrűséggel.

A 3,6 php víztartalmú *W1-W6* mintákat a megegyező víztartalmú referencia mintával (*Ref2*), autoklávós öregítés (ASTM D3574 Teszt J) előtt és után vizsgáltam, amelynek eredményeit a **21. táblázat**, illetve a **16. ábra** tartalmazza.

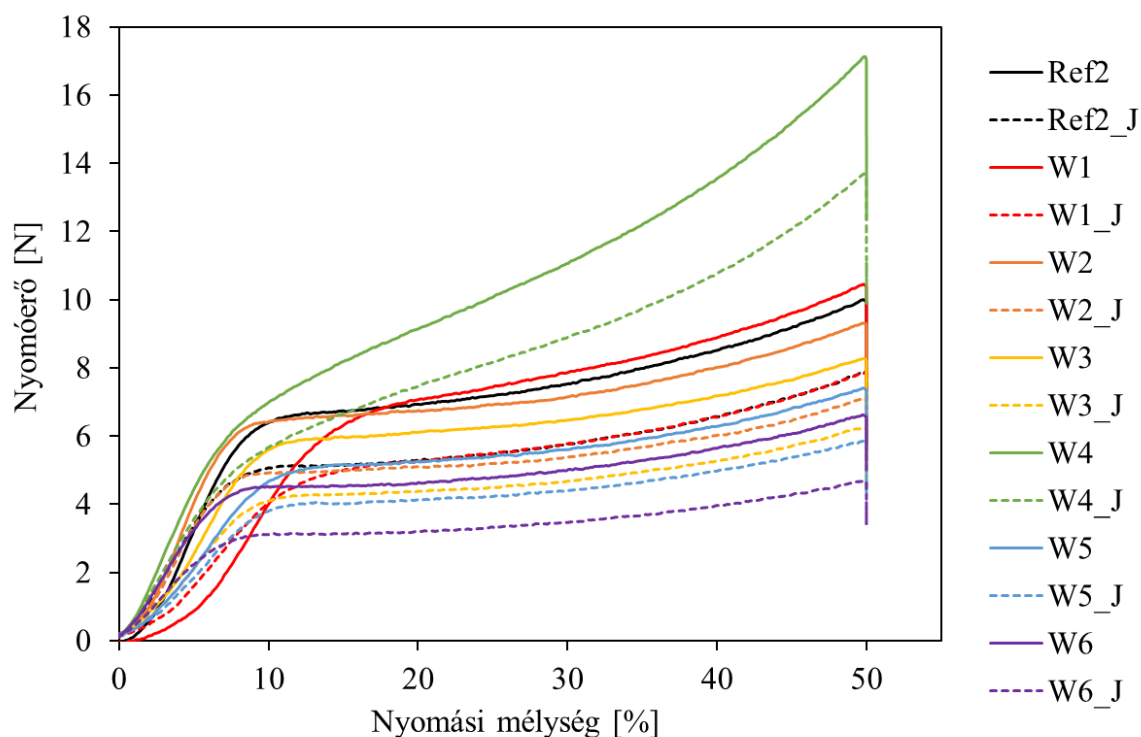
21. táblázat A nyomóvizsgálat eredményei az ASTM D3574 Teszt C szerint autoklávós öregítés (ASTM D3574 Teszt J) előtt és után a referencia mintán (*Ref*), illetve a kifejlesztett alacsony VOC-s mintákon (*W1-W6*). A *_s* jelölés a bőrfelületet tartalmazó mintákat jelöli $F_{50\%,0}$ az 50% összenyomásnál mért erő; $F_{50\%,1}$ az 50%-os összenyomásnál mért erő öregítés után; h_0 az eredeti minta magassága; h_1 a minta magassága öregítés után; $\Delta F_{50\%}$ az erőcsökkenés mértéke; és Δh a minta magasság csökkenése.

Mintaazonosító	$F_{0; 50\%}$ [N]	$F_{1; 50\%}$ [N]	$\Delta F_{50\%}$ [%]	h_0 [mm]	h_1 [mm]	Δh [%]
Ref2_s	12,29	8,83	28,13	38,31	38,50	-0,50
Ref2	7,30	5,80	20,57	39,28	38,71	1,45
W1_s	13,27	9,32	29,76	37,90	37,54	0,96
W1	7,70	5,80	24,65	39,62	38,69	2,33
W2_s	10,70	7,17	32,95	40,84	41,48	-1,56
W2	7,02	5,30	24,51	38,16	38,09	0,18
W3_s	9,23	6,25	32,27	38,54	38,08	1,19
W3	6,22	4,54	26,97	34,32	34,05	0,79
W4_s	12,98	8,92	31,29	41,93	41,66	0,63
W4	12,37	9,91	19,85	40,52	40,19	0,82
W5_s	9,06	6,27	30,84	39,26	39,06	0,50
W5	5,60	4,34	22,44	39,16	39,20	-0,10
W6_s	8,64	5,60	35,19	34,36	34,07	0,82
W6	5,01	3,43	31,47	40,20	40,08	0,31

Az eredményeket megfigyelve jól látható, hogy az erőváltozás az alacsony emissziós mintáknál az öregítés után (a *W4* minta kivételével) nagyobb, mint a referencia minta (*Ref*) esetén, különösen a bőrfelülettel vizsgált minták (*_s*) esetében. Mivel a 15% feletti eltérés már jelentősnek mondható, ami minden esetben nagyobb (a referencia minta esetén is), így

a mintáknál valószínűleg jelentős szerkezeti degradáció történt, amit a mikroszerkezeti vizsgálatok eredményei (5.5 fejezet) szintén igazolnak.

A mintamagasság változása minden esetben csekély mértékű, a szabvány itt 5 % alatti változást ír elő, így ebből a szempontból autoklávós öregítés után elfogadhatóak a minták.



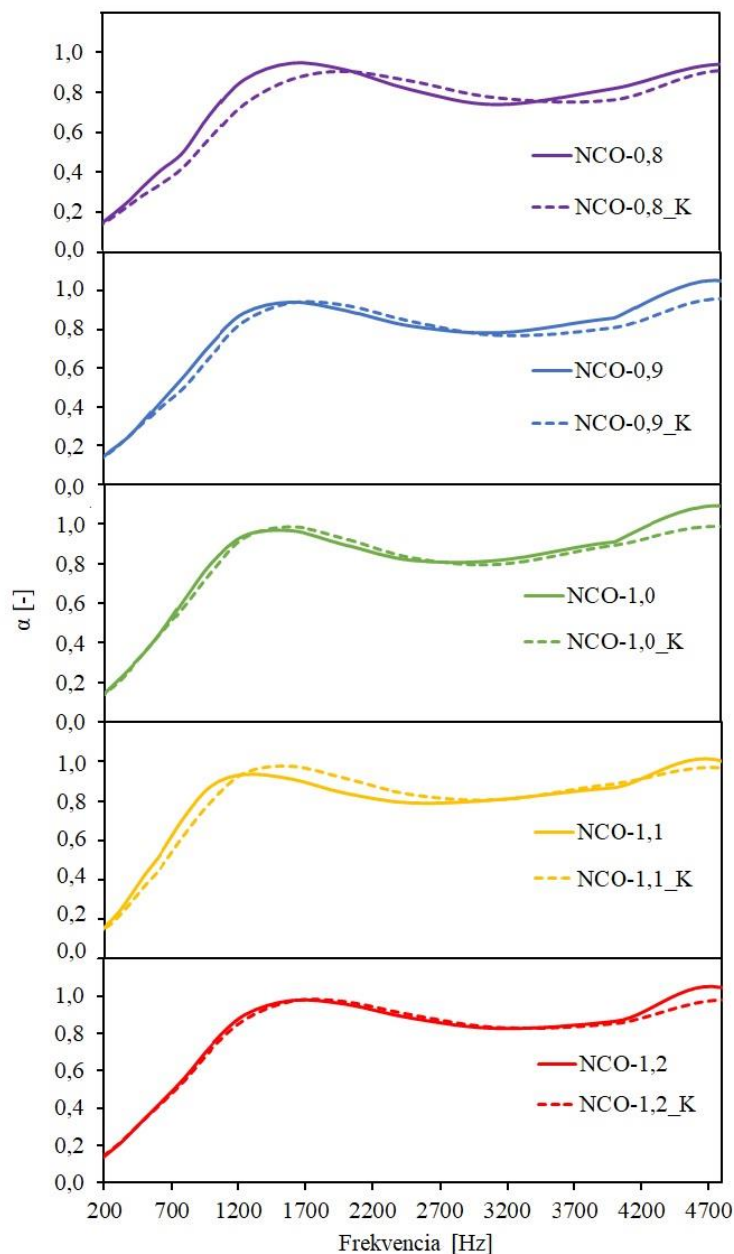
16. ábra Nyomóvizsgálat (ASTM D3574 Teszt C – Compression Force Deflection) autoklávós öregítés (ASTM D3574 Teszt J) előtt és után (jelzés: _J) a referencia mintán (*Ref2*), illetve a kifejlesztett alacsony VOC-s mintákon (*W1-W6*).

Mint látható az öregítés előtt a referencia minta (*Ref2*) két minta kivételével (*W1*, *W4*) továbbra is nagyobb nyomószilárdsággal rendelkezik az alacsony VOC-s mintáknál, azonban fontos megjegyezni, hogy a többi minta (*W2*, *W3*, *W5*, *W6*) sűrűsége ennél az összetételnél kisebb, mint a referencia mintáé (lásd: 8. táblázat). Ebben az esetben a legkisebb nyomószilárdsága öregítés előtt, illetve után is a *W5* és *W6* mintáknak volt, amelyek formulája Tegostab B8715 LF2 felületaktív anyagot, illetve DABCO NE 300 habosító katalizátor kombinációját tartalmazták.

5.4 Akusztikai mérések eredményei

5.4.1 A referencia minták hangelnyelési együtthatóinak vizsgálata különböző alapanyag arányokkal

A 0,8-1,2 NCO indexű rugalmas poliuretán referencia minták (*RefI*) hangelnyelési tulajdonságait akusztikai cső segítségével vizsgáltam, a száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után (**17. ábra**).



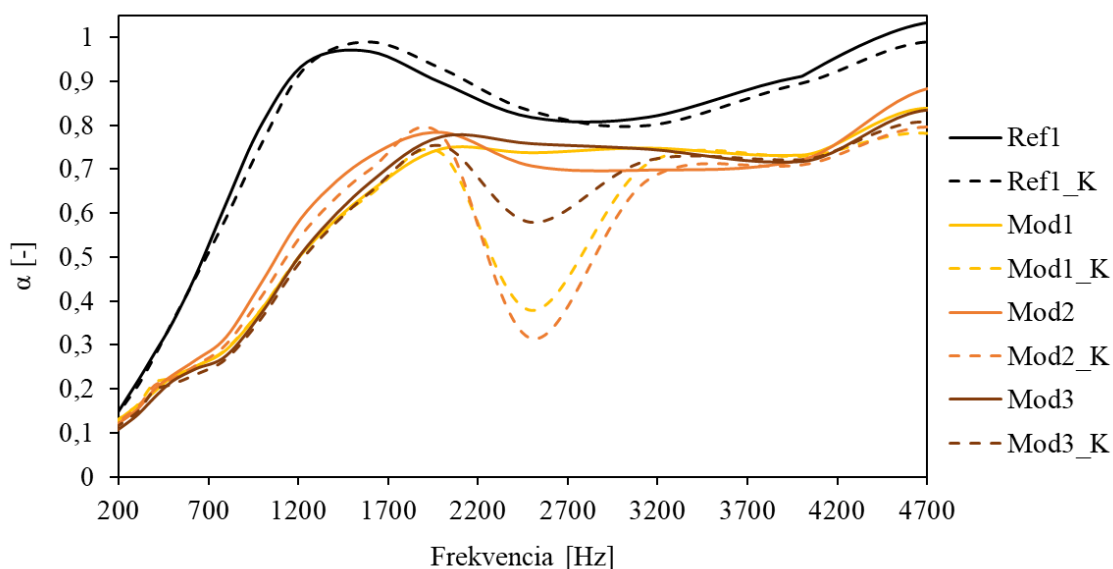
17. ábra A 0,8-1,2 NCO-indexű referencia minták (*RefI*) hangelnyelési együttható (α) átlagos görbéi száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után. A száraz öregítés utáni minták görbéit _K-val jelöltem.

Ebben az esetben a 30 mm átmérőjű, 30-40 mm magasságú próbatesteket Topline HK habosító berendezés segítségével gyártott 400x400x100 mm-es formahab mintákból vágtam ki, ezáltal a későbbi mérések során összehasonlítási alapot kapunk a laboratóriumi (poharas) gyártással készült minták akusztikai tulajdonságaihoz képest.

A fent leírt gyártási módszerrel készült referencia minták az összes vizsgált összetétellel (NCO index: 0,8-1,2) az iparban is alkalmazott porózus hangelnyelő anyagtól elvárt módon viselkedtek az öregedés előtt és után egyaránt. A hangelnyelési együttható (α) egyenletesen növekszik, majd eléri a maximumot, ahol ingadozik, de értéke 1 körül marad, ami azt jelenti, hogy a hangelnyelésük az adott frekvenciatartományon rendkívül jó. Az öregedés előtti és utáni minták hasonlóan viselkednek. 1300 Hz körül van egy lokális maximum, ami után az abszorpciós együttható értéke $\sim 0,7$ -re csökken, és magasabb frekvenciákon 1,0-ra nő vissza.

5.4.2 Alacsony emissziós adalékokkal készült minták hangelnyelési együtthatóinak értékelése különböző öregítési eljárások hatására

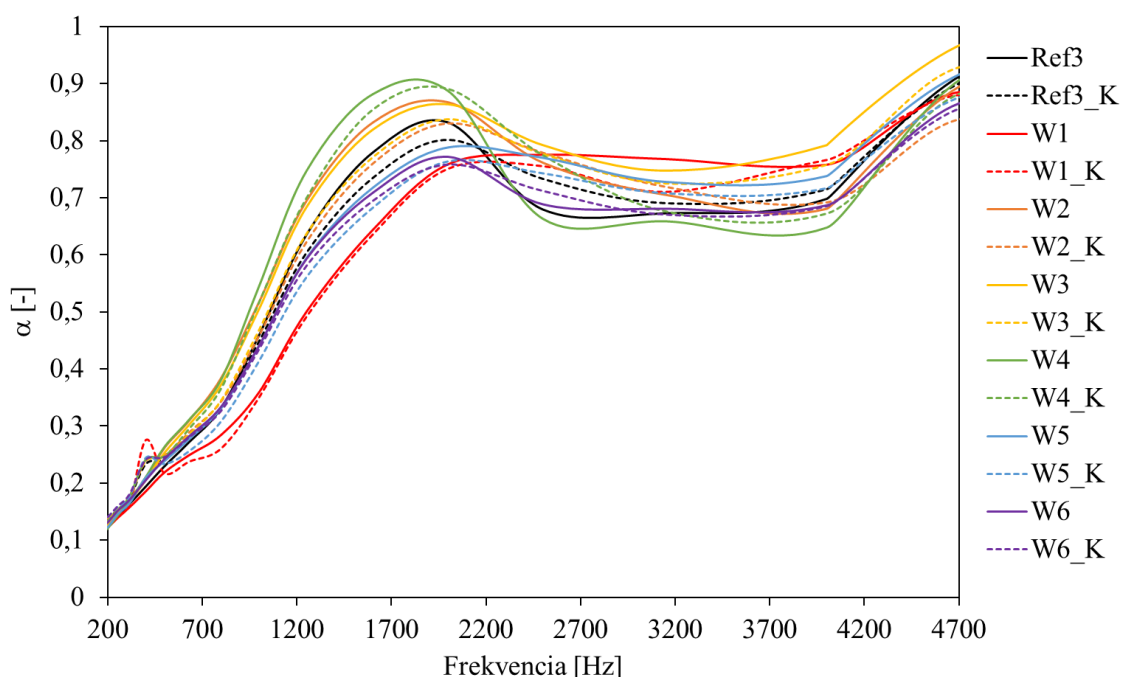
A *Mod1-Mod3* minták hangelnyelési együttható mérésének eredményeit száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után a **18. ábra** tartalmazza. Fontos megjegyezni, hogy a referencia minta (*Ref1*) és a módosított minták (*Mod1-Mod3*) gyártási eljárása különböző volt, a referencia minta Topline HK segítségével készült, még a módosított minták laboratóriumi (poharas) módszerrel, ami alapvető különbségeket okozhat a hangelnyelési tulajdonságokban.



18. ábra A referencia minta (*Ref1*) és a módosított minták (*Mod1-Mod3*) hangelnyelési együttható (α) átlagos görbéi száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után. A száraz öregítés utáni minták görbéit K-val jelöltem.

Ha összehasonlítjuk a hangelnyelési együttható (α) változását a referencia mintánál és a módosított receptúrájú mintáknál látható, hogy a lokális maximumot később éri el a módosított minták, illetve a maximum nem éri el az 1,00 értéket, ami azt jelenti, hogy ezeknél a mintáknál a hangelnyelés egyik vizsgált frekvencián sem 100%-os. Ezen kívül az is megfigyelhető, hogy az öregítés után 2200-2700 Hz frekvenciatartományon jelentős romlás figyelhető meg, különösen a *Mod1_K*, illetve a *Mod2_K* minták esetében. A nagy mértékű hangelnyelőképeség romlás a gyártási módszer különbségei miatt léphetett fel, így a továbbiakban az összehasonlítást minden esetben laboratóriumi előállítás mellett végeztem az összehasonlíthatóság érdekében.

A 4,0 php víztartalmú referencia minta (*Ref3*), illetve az alacsony VOC tartalmú *W1-W6* minták hangelnyelési együtthatóinak változását száraz öregítés előtt és után a **19. ábra** tartalmazza.



19. ábra A referencia minta (*Ref3*) és a kifejlesztett alacsony VOC tartalmú minták (*W1-W6*) hangelnyelési együttható (α) átlagos görbéi száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) előtt és után. A száraz öregítés utáni minták görbéit _K-val jelöltem.

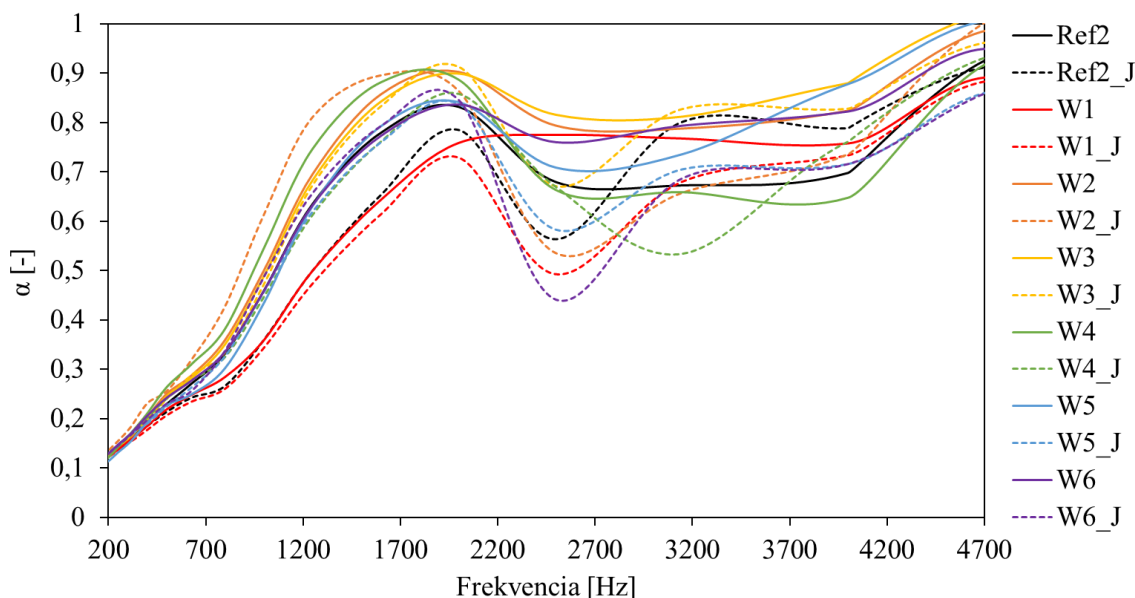
Mint megfigyelhető, a hangelnyelési együttható (α) egyenletesen növekszik, majd eléri a maximumot, ahol ingadozik, de értéke a legtöbb esetben 0,8 körül marad, ami azt jelenti, hogy a hangelnyelésük az adott frekvenciatartományon rendkívül jó. A 100%-os hangelnyelést ($\alpha=1$) egyik minta sem érte el, aminek az oka az alkalmazott előállítási

módszer (poharas tesztek) miatt alakult ki, hiszen ilyen eljárás esetén a cellaszerkezet inhomogénebb, mint kontrollált körülmények közötti zárt formás habosítás esetén, azonban a kapott értékek továbbra is megfelelő hangelnyelésnek mondhatóak. Az öregedés előtti és utáni minták hasonlóan viselkednek, a legtöbb esetben csak kismértékű változás tapasztalható öregedés hatására, ami a korábbi módosításokhoz képest (*Mod1-Mod3*) rendkívül pozitív változás. A legtöbb minta esetén 1700 Hz körül van a lokális maximum, ami után az abszorpciós együttható értéke átlagosan 0,7-re csökken, és magasabb frekvenciákon kb. 0,9-re nő vissza.

Ha összehasonlítjuk a hangelnyelési együttható (α) változását a referencia mintánál és az alacsony VOC tartalmú mintáknál látható, hogy a *W2*, illetve a *W3* minta esetében a teljes vizsgálati tartományon jobb volt a hangelnyelés (azaz magasabb az α értéke), mint a referencia minta esetében. Ezek formulája egyaránt Tegostab B8734 LF2 felületaktív anyagot, illetve Jeffcat ZF 10 habosító katalizátort tartalmaz. A legrosszabb hangelnyelése a *W1* mintának volt, amely maximum α értéke 0,75 körül volt, amit a többi mintához képest később, 2000 Hz körül ért el. A legnagyobb ingadozást pedig a *W4* minta esetén figyelhetünk meg, amely, habár a legmagasabb α értéket ($\sim 0,9$) adta a lokális maximumnál, utána visszaesett 0,6 értékig, ami a legalacsonyabb az adott frekvencia tartományon ($\sim 2500-4000$ Hz).

Összességében elmondható, hogy a 4,0 víztartalmú, alacsony emissziós adalékokkal készült minták (*W1-W6*) hangelnyelése jó hasonlóságot mutat a legközelebbi összetételű referencia minta (*Ref3*) hangelnyelésével, illetve száraz öregítés után sem következik be lényeges romlás a minták hangelnyelési képességében.

A 3,6 php víztartamú *W1-W6* minták hangelnyelési együtthatóinak változását autoklávus öregítés (ASTM D3574 Teszt J) előtt és után a **20. ábra** tartalmazza.



20. ábra A referencia minta (*Ref2*) és a kifejlesztett alacsony VOC tartalmú minták (*W1-W6*) hangelnyelési együttható (α) átlagos görbéi autoklávus öregítés (ASTM D3574 Teszt J) előtt és után. Az autoklávus öregítés utáni minták görbéit _J-val jelöltem.

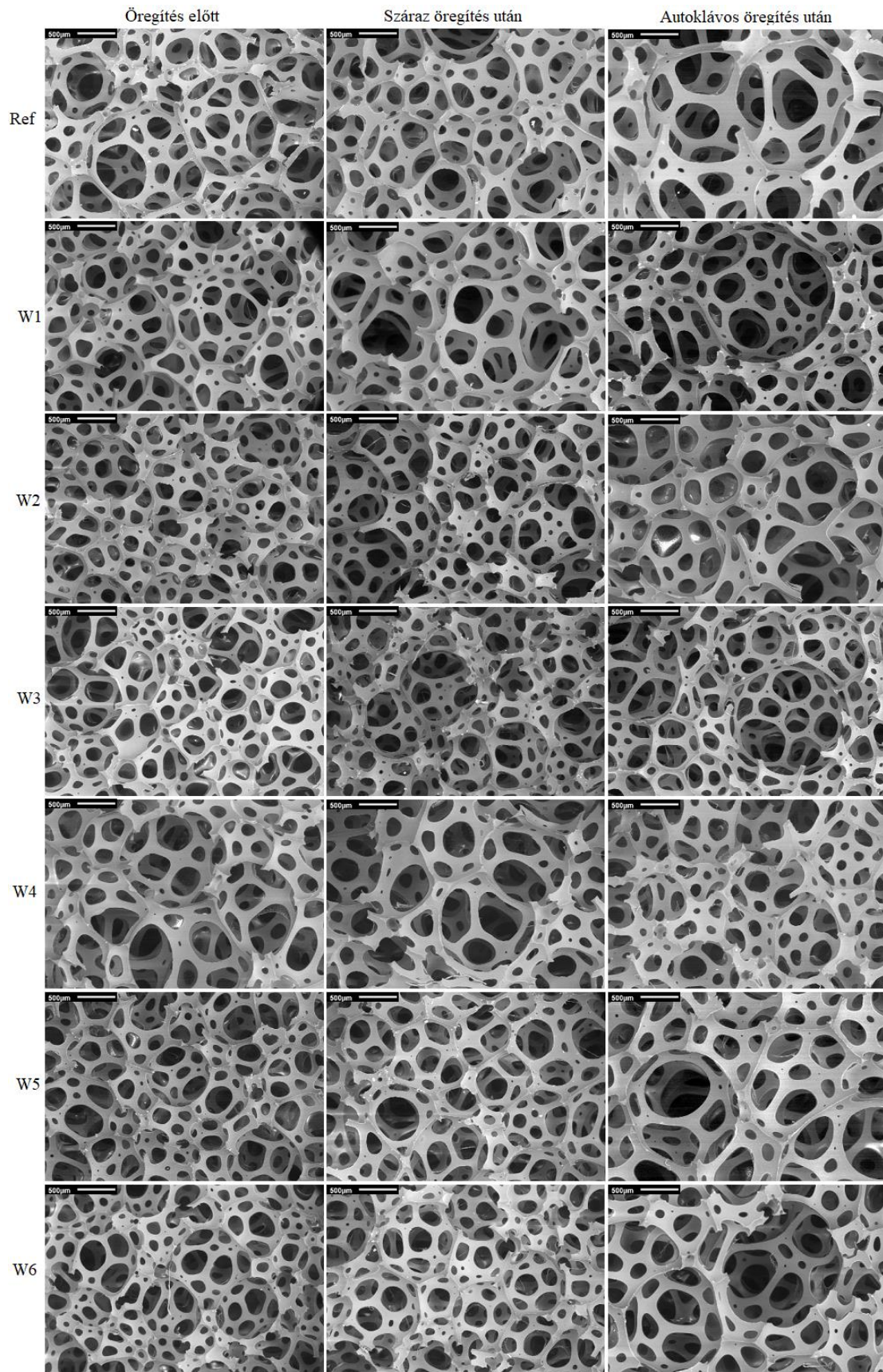
Ha összehasonlítjuk a hangelnyelési együttható (α) változását a különböző 3,6 php víztartalmú mintáknál (az öregedés előtt) látható, hogy a *W1*, illetve a *W4* minta kivételével mindegyik esetben jobb hangelnyelés tapasztalható, mint a referencia minta (*Ref2*) esetében, így kijelenthető, hogy a habosítószer mennyiség csökkentése általánosságban javította az alacsony emissziós minták hangelnyelési képességét. A legrosszabb hangelnyelése a *W1* mintának volt, amely maximum α értéke 0,75 körül volt, amit a többi mintához képest később, 2000 Hz körül ért el. A legnagyobb ingadozást pedig a *W4* minta esetén figyelhetünk meg, hasonlóképpen, mint a 4,0 php víztartalmú minták esetén, így az alkalmazott 10%-os habosítószer mennyiség csökkentés nem oldotta meg a (feltételezhetően) Niax EF-600 gélkatalizátor víztartalma (20 m/m %) miatti, vagy a keverési módszer okozta szerkezeti inhomogenitást. A legjobb hangelnyelése pedig ebben az esetben is a *W2* és *W3* mintáknak volt a vizsgált frekvencia tartomány legnagyobb részén.

Az autoklávus öregedés előtti és utáni minták viselkedésében jelentős eltérés tapasztalható, a legtöbb esetben az öregítés utáni mérés sorozatban a hangelnyelési együttható értéke egy adott frekvencia tartományon (*W3* kivételével, jellemzően 2000-3000 Hz között), hirtelen lecsökken, ami cellaszerkezeti degradációra utalhat öregítés hatására. Ezt a ténytet a mikroszerkezeti vizsgálatok eredményei (5.5 fejezet) is igazolják.

5.5 Mikroszerkezeti mérések eredményei

A 3,6 php víztartalmú referencia poliuretán rugalmas habminta (*Ref2*, továbbiakban *Ref*) és az alacsony emissziós adalékokkal készült minták (*W1-W6*) mikroszerkezeti jellemzőit száraz és autoklávus öregítési vizsgálatok után vizsgáltam. A cella- és cellafal méretek meghatározásához minden esetben 3-3 pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készült felvétel került kiértékelésre. A **21. ábra** egy-egy SEM felvételt mutat be az öregítések előtt, illetve után, 35-szörös nagyítás alkalmazásával.

Mint az a felvételek alapján is látszik, az alacsony emissziós adalékokkal készült minták cellái szemmel láthatóan kisebbek (a *W4* minta kivételével), mint a referencia minta cellái. A száraz öregítést követően a több esetben is szabad szemmel is látható a cellák roncsolódása, legjelentősebb mértékben a *W3* minta esetében. Néhány esetben nagyobb cellák megjelenése is észrevehető. Az autoklávus öregítést követően pedig a legtöbb esetben szabad szemmel is jól láthatóan növekedett a cellaméret és általánosan több kiugróan nagy méretű cellát láthatunk a felvételeken a *W4* minta kivételével.



21. ábra SEM felvételek a referencia mintáról (*Ref*) és az alacsony emissziós adalékokkal készült mintákról (*W1-W6*) 35-szörös nagyítással.

Azonban, mivel egy-egy felvétel alapján még nem érdemes messzemenő következtetéseket levonni, ezért mint korábban is említettem minden esetben 3-3 felvétel került kiértékelésre, majd az így kapott adatokat összegeztem az átlagos, minimum és maximum cella- és cellafal méretek meghatározásával. A **22. táblázat** a SEM felvételek alapján Image J szoftver segítségével kiértékelt adatok összefoglalását tartalmazza.

22. táblázat Cella átmérők és cellafal vastagságok összehasonlítása és szórásai a referencia mintánál (*Ref*), és az alacsony emissziójú mintáknál (*W1-W6*) az öregítések előtt, valamint száraz-, és autoklávós öregítés után pásztázó elektronmikroszkóp segítségével.

Minta		Cella				Cellafal			
		D _{átlag} [μm]	D _{min} [μm]	D _{max} [μm]	σ [-]	D _{átlag} [μm]	D _{min} [μm]	D _{max} [μm]	σ [-]
Ref	Öregítés előtt	276	6	1960	318	102	31	322	50
	Száraz öregítés	251	7	2108	243	100	33	460	53
	Autoklávós öregítés	259	8	2033	254	91	33	368	34
W1	Öregítés előtt	241	7	1231	220	99	27	398	52
	Száraz öregítés	278	7	1762	295	104	30	379	46
	Autoklávós öregítés	281	6	1815	185	95	43	334	32
W2	Öregítés előtt	229	5	1348	225	87	22	331	51
	Száraz öregítés	239	6	1254	231	92	35	417	50
	Autoklávós öregítés	250	6	1705	236	84	29	304	33
W3	Öregítés előtt	209	5	990	206	85	31	345	53
	Száraz öregítés	200	6	1109	193	86	32	327	43
	Autoklávós öregítés	233	6	2037	250	75	29	224	23
W4	Öregítés előtt	302	7	1802	304	107	24	495	58
	Száraz öregítés	280	8	2018	285	109	30	441	42
	Autoklávós öregítés	255	6	1088	222	103	36	313	37
W5	Öregítés előtt	246	6	1155	242	100	37	460	67
	Száraz öregítés	269	3	1766	249	94	22	363	43
	Autoklávós öregítés	265	6	1495	246	81	29	317	28
W6	Öregítés előtt	199	3	1590	242	95	36	409	58
	Száraz öregítés	229	6	1306	219	86	31	291	37
	Autoklávós öregítés	244	6	1291	234	78	37	228	29

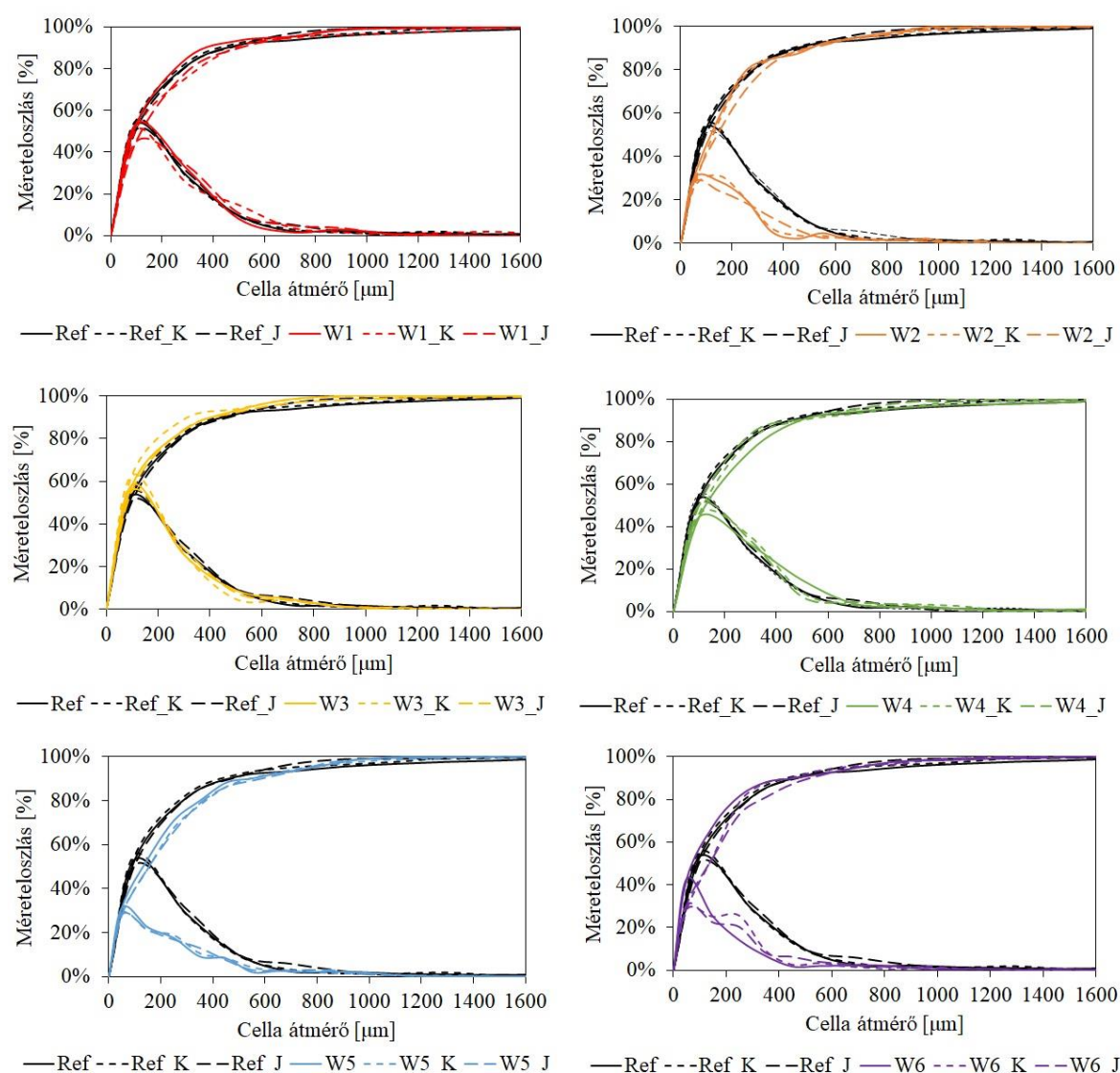
A fenti eredmények alapján az alacsony VOC tartalmú adalékanyagok alkalmazásának hatására az átlagos cellaméret a *W4* minta kivételével csökken. Érdekes módon a cellaméret változása fordítottan arányos a minták sűrűségével. Ezt a mikroszerkezeti vizsgálatok tükrében több tényező, például a feszültségkoncentráció növekedése és a cellafalak és cellacsomópontok vékonyodása okozhatja.

A korábbi eredmények alapján az alkalmazott formula módosítások hatására a nyomószilárdság csökken. Ugyanakkor a kisebb cellaméret kedvezően befolyásolja a hangelnyelő képességet, ami különösen az akusztikai alkalmazások szempontjából előnyös.

Az eredmények alapján a cellaméret, cellafal vastagság és ezek arányának változásai az alábbiak szerint értékelhetők.

5.5.1 A cellaméret változása különböző öregítési eljárások hatására

A cellaátmérők eloszlás görbéit, illetve Pareto-diagramjait az öregítések előtt, illetve után a **22. ábra** tartalmazza.



22. ábra A cellaátmérők eloszlásának összehasonlítása a referencia poliuretán habmintánál (*Ref*), illetve az alacsony emissziós poliuretán habmintáknál (*W1-W6*) öregítések előtt és után (száraz öregítés jelölés: *_K*, illetve autoklávus öregítés jelölés: *_J*).

A kiindulási állapotban a legtöbb minta kisebb átlagos cellaátmérővel és szűkebb eloszlással rendelkezett, mint a referencia minta (276 μm), ami kompaktabb cellaszerkezetre és homogénebb habképződésre utal. Azonban különösen az autoklávós öregítés hatására szinte minden esetben megfigyelhető volt a cellaméretetek növekedése és az eloszlás szélesedése, amely a cellaszerkezet degradációjára utal. Ez igazolja a korábbi vizsgálati eredményeket, miszerint mind a mechanikai, mint az akusztikai tulajdonságokban jelentős romlás lépett fel, különösen az autoklávós öregítést követően.

A *W1-W4* minták, melyek közös jellemzője a Jeffcat ZF 10 habosító katalizátor és a Tegostab B8734 LF2 szilikon felületaktív anyag jelenléte, viszonylag kiegyensúlyozott viselkedést mutattak. A *W1* minta (DABCO 33-LV gélkatalizátorral) öregedés előtt 241 μm -es átlagos cellaátmérővel rendelkezett, amely száraz öregítés után 278 μm -re, autoklávós öregítés után pedig 281 μm -re nőtt. A Pareto-görbék a nagyobb cellák arányának növekedését és a maximális cellaátmérő emelkedését is jelezték (1231 $\mu\text{m} \rightarrow 1815 \mu\text{m}$). A *W2* minta, ahol a DABCO NE 1090 gélkatalizátor került alkalmazásra, hasonló változásokat mutatott: az átlagos cellaméret 229 μm -ről 239 μm -re nőtt száraz öregítés után, még 250 μm -re nőtt autoklávós öregítés után, így a nedves környezet hatása itt is jelentősebb volt. A *W3* mintában, amely formulája DABCO NE 1550 gélkatalizátort tartalmazott, szintén hasonló, de kissé enyhébb mértékű szerkezeti változások észlelhetők: autoklávós öregítés hatására az átlagos cellaátmérő 209 μm -ről 233 μm -re nőtt. Érdekesség, hogy a száraz öregítés hatására az átlagos cellaméret itt csökkent (200 μm -re), ami kivételes viselkedés, és vagy új, kisebb cellák megjelenésére, vagy kiértékelési anomáliára utalhat. A *W4* minta, melyben a Jeffcat ZF 10 mellett Niox EF-600 gélkatalizátort alkalmaztam, nagyobb szerkezeti variabilitást mutatott. Az átlagos cellaméret enyhén csökkent az autoklávós öregítés után (növekedés helyett), ami meglepő jelenség, de valószínűleg a minta kiindulási inhomogenitásából fakad. Ez nagy valószínűséggel amiatt tapasztalható, mivel a Niox EF-600 alkalmazása miatti nagyobb víztartalom következtében a keletkező polimer több és/vagy nagyobb méretű kemény (hidrogénhíd-kötésekkel stabilizált polikarbamid) szegmenst tartalmaz, ami megváltoztatja a polimer termoplasztikus viselkedését. Ezen kívül az alkalmazott keverési módszer (statikus laboratóriumi keverő) is okozhat inhomogenitásokat a mintákban, mivel a keverés során légbuborékok kerülhetnek a még folyékony, de már habosodó reaktív keverékbe. A stabilitás és homogén szerkezet eléréséhez valószínűleg a habosítószer (víz) mennyiségének csökkentése vagy nagynyomású gépi habosítás alkalmazása szükséges.

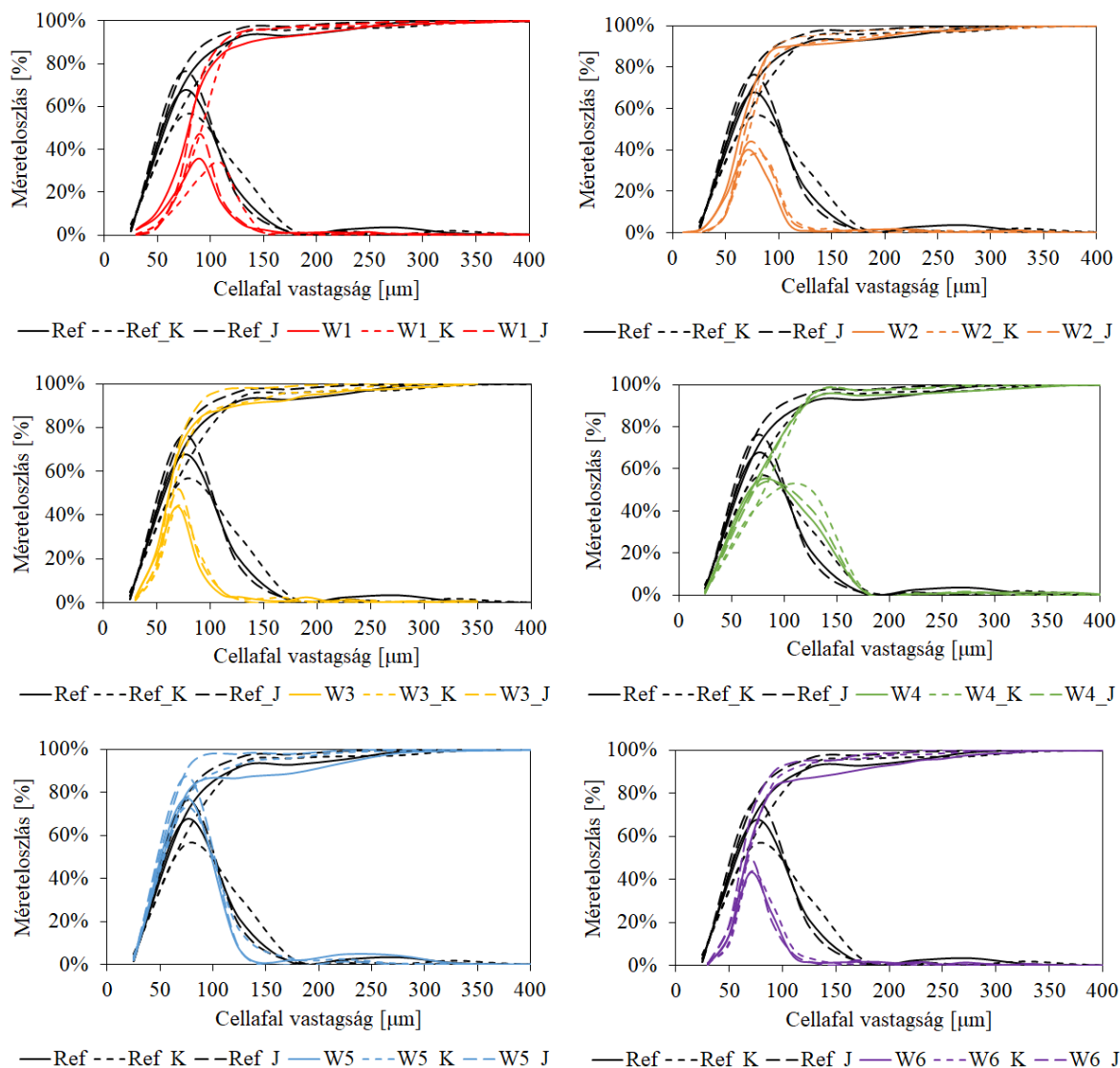
A *W5* és *W6* minták esetében, ahol a DABCO NE 300 habosító katalizátor mellett Tegostab B8715 LF2 stabilizátort és DABCO NE 1090 (*W5*) illetve DABCO NE 1550 (*W6*) gélkatalizátorokat alkalmaztam, a cellaszerkezet jóval érzékenyebbnek mutatkozott már a száraz öregítésre is. A *W5* mintában az átlagos cellaátmérő öregítés előtt 246 μm volt, amely száraz öregítés után 269 μm -re, autoklávus öregítés után pedig 265 μm -re emelkedett. A cellaátmérők eloszlása kiszélesedett, különösen a görbe első szakaszában jelent meg több nagyméretű cella, jelezve a cellafalak lokális gyengülését. A *W6* minta kiindulási állapotban is kisebb cellamérettel (199 μm) rendelkezett, de öregedés után az érték száraz öregítés után 229 μm -re, autoklávus kezelés hatására 244 μm -re emelkedett. Ennél a mintánál emellett bimodális eloszlás alakult ki az öregítéseket követően, amely szintén a cellaszerkezet komolyabb destabilizációját jelzi.

Összességében megállapítható, hogy a Jeffcat ZF 10 habosító katalizátorral készült formulák (*W1-W4*) jobb szerkezeti stabilitást mutattak, különösen száraz öregítés esetén. A DABCO NE 300 habosító katalizátorral készült formulák (*W5, W6*) viszont erőteljesebb változásokat mutattak, mindkét típusú öregítés esetén, így ezek cellaszerkezete alapvetően érzékenyebb az emelt hőmérsékletű alkalmazásra. A Pareto-görbék jól mutatták a nagyobb méretű cellák arányának növekedését, ami a habszerkezet hosszú távú stabilitása szempontjából kedvezőtlen tendencia.

Általánosságban elmondható, hogy az autoklávus öregítés eredményezte a legnagyobb cellanövekedést, s ezáltal a nagyobb fokú szerkezeti degradációt, amelynél a nedvesség és hő együttes alkalmazása történik. A fenti eredmények rávilágítanak arra, hogy a habszerkezet öregedési stabilitása nemcsak az egyes katalizátoroktól, hanem azok kombinációjától is jelentős mértékben függ.

5.5.2 A cellafal vastagság változása különböző öregítési eljárások hatására

A cellafal vastagságok eloszlás görbéit, illetve Pareto-diagramjait az öregítések előtt, illetve után a **23. ábra** tartalmazza.



23. ábra A cellafal vastagságok eloszlásának összehasonlítása a referencia poliuretán habmintánál (*Ref*), illetve az alacsony emissziós poliuretán habmintáknál (*W1-W6*) öregítések előtt és után (száraz öregítés jelölés: *_K*, illetve autoklávós öregítés jelölés: *_J*).

Az alacsony emissziós habminták többsége az öregítés előtti állapotban a referencia mintánál szűkebb cellafalvastagság-eloszlást mutatott (a *W4* minta kivételével), ami nagyobb kezdeti szerkezeti homogenitásra utal. Azonban az öregítések degradációs hatása a cellafalakra is jól kimutatható, különösen autoklávós körülmények között. A referencia mintánál az átlagos cellafal vastagság száraz öregítés után kevéssé változott ($102 \mu\text{m} \rightarrow 100 \mu\text{m}$) az autoklávós öregítés után pedig csökkenő tendenciát mutatott ($91 \mu\text{m}$), ami azt mutatja, hogy tradicionális adalékok alkalmazása esetén is fellép habszerkezeti degradáció a hő és nedvesség egyidejű alkalmazása esetén. Ezt az a tény is igazolja, hogy a nyomóvizsgálatnál az autoklávós öregítést követően a referencia minta erőváltozása is 15 % feletti volt, illetve

az akusztikai vizsgálat esetében is fellépett a hangelnyelési együttható lokális csökkenése (habár kisebb mértékben, mint a legtöbb alacsony emissziós adalékokkal készült minta esetén).

A *W1-W4* mintáknál, ahol Jeffcat ZF 10 habosító katalizátor és Tegostab B8734 LF2 szilikon stabilizátor került alkalmazásra, száraz öregítés során jellemzően kisebb mértékű változás volt tapasztalható, esetenként még az átlagos vastagság növekedése is megfigyelhető. Például a *W1* mintánál (DABCO 33-LV gélkatalizátor) az érték 99 μm -ról 104 μm -re nőtt. Ekkor előfordulhat, hogy a hő hatására megváltozik a térhálószerkezet, illetve, mivel a polimerben jelenős szerepe van a másodlagos kötéseknek, feltételezhetően ezek hő hatására történő átrendeződése is bekövetkezhet. Hasonló tendencia volt észlelhető a *W4* mintánál is, ahol százaz öregítés után az átlagos vastagság nőtt 107 μm -ról 109 μm -re. Feltehetően a *W4* minta esetén, amelynél Niox EF-600 gélkatalizátort alkalmaztam a kiindulási állapotban is tapasztalható szerkezeti inhomogenitás okozza a jelenséget. Ezzel szemben a *W3* mintánál, ahol a Jeffcat ZF 10 mellett DABCO NE 1550 gélkatalizátor került alkalmazásra, az öregítések hatása már jóval erőteljesebb, különösen autoklávus öregítés hatására, ahol 85 μm -ról 75 μm -re csökkent az átlagos cellafal vastagság. A cellafal szerkezet változása a Pareto-görbén is jól megfigyelhető, ami jelentős cellafal-vékonyodást jelez az autoklávus kezelés hatására.

A legnagyobb mértékű cellafal degradáció a DABCO NE 300 habosító katalizátort és Tegostab B8715 LF2 szilikon felületaktív anyagot tartalmazó mintákban, azaz *W5* és *W6* esetében figyelhető meg. Ezek a formulák emellett DABCO NE 1090 (*W5*) vagy DABCO NE 1550 (*W6*) gélkatalizátort is tartalmaztak. Az öregítés előtti állapotban ezek a minták a referencia mintához hasonló cellafalvastagsággal rendelkeztek (*W5*: 100 μm ; *W6*: 95 μm), de az öregítések hatására az értékek mindkét módszer esetén csökkentek (*W5*: száraz ö. $\rightarrow$ 94 μm , autoklávus ö. $\rightarrow$ 81 μm ; *W6*: száraz ö. $\rightarrow$ 86 μm , autoklávus ö. $\rightarrow$ 78 μm). A cellafalak vékonyodása, amelyet a Pareto-görbék is megerősítenek alátámasztja a szerkezeti degradáció tényét. A DABCO NE 300 katalizátor jelenléte tehát különösen, ha az DABCO NE 1090 vagy DABCO NE 1550 gélkatalizátorokkal kombinálva kerül alkalmazásra fokozott érzékenységet eredményez az öregedésekre, különösen nedves körülmények között, amely során feltételezhetően csökken a térhálóság.

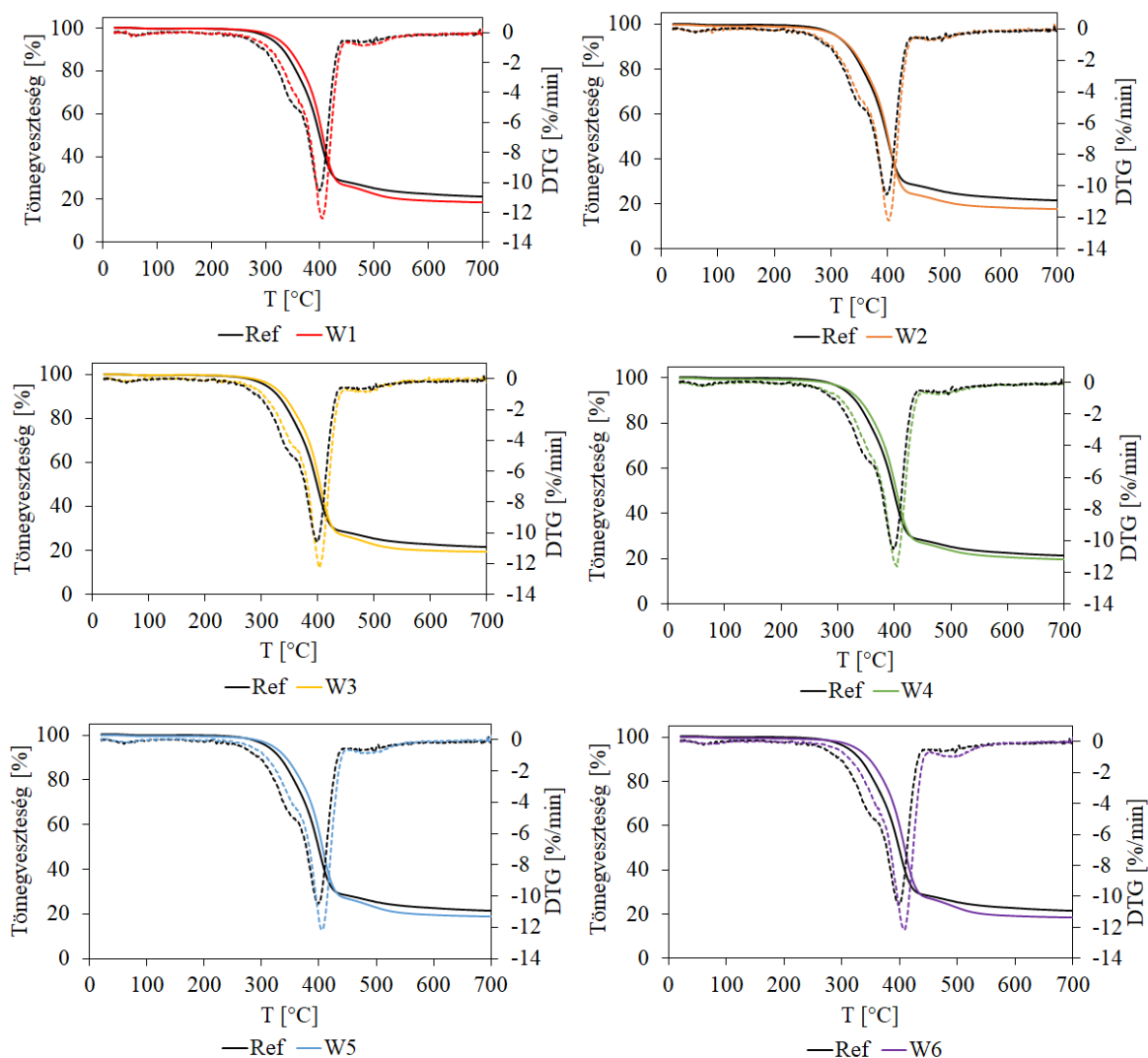
Összességében megállapítható, hogy az alacsony emissziós minták a kiindulási állapotban keskenyebb eloszlású cellafal vastagsággal rendelkeznek, ami homogénebb kezdeti

szerkezetre utal. Az öregedések hatására a cellafalak vékonyodása főként az autoklávus öregítés után jelentkezik, azonban a degradáció mértéke jelentősen függ a formulában alkalmazott adalékanyagoktól, illetve azok kombinációjától. A Jeffcat ZF 10 habosító katalizátor viszonylag jó hőállóságot biztosít száraz körülmények között, azonban a DABCO NE 300 habosító katalizátor a vizsgált NE 1090 és NE 1550 gélkatalizátorokkal kombinálva fokozott degradációs hajlamot mutat az öregítések hatására.

Ezek az eredmények is jól mutatják, hogy az adalékanyagok megválasztásakor az alacsony emisszió mellett a célfelhasználásnak megfelelő cellaszerkezetet is figyelembe kell venni, ami közvetlen hatással van az anyagjellemzőkre, illetve a használati körülmények átgondolása is fontos feladat. A munkám során alkalmazott alacsony emissziós adalékokkal készült minták általánosságban kompaktabb és homogénebb cellaszerkezettel rendelkeznek, ami például hangelnyelési tulajdonságok szempontjából kifejezetten előnyös tulajdonság lehet. Ezen felül megállapítható, hogy a legtöbb esetben az alacsony emissziós formulák cellaszerkezetére önmagában a hőterhelés nincs nagyobb hatással, mint a tradicionális adalékanyagokat tartalmazó referencia minta esetén, így ilyen szempontból például egy autó belterében probléma nélkül alkalmazhatóak a kutatómunka során kifejlesztett alacsony emissziós formulák.

5.6 Termogravimetriás mérések eredményei

Az alacsony emissziós adalékokkal készült poliuretán habminták hőstabilitásának további vizsgálatára termogravimetriás analízist is végeztem. A referencia minta (*Ref*) és a módosított formulájú minták (*W1-W6*) termogravimetriás vizsgálata során nyert tömegveszteség (TG) görbéit, illetve DTG görbéit (TG görbe első deriváltja) a **24. ábra** tartalmazza.



24. ábra A termogravimetriás analízis eredményei a kifejlesztett alacsony VOC-s mintákon (W1-W6) összehasonlítva a referencia minta (Ref) eredményével.

A legtöbb minta esetén csak kis mértékű eltérés tapasztalható a referencia minta termogravimetriás viselkedésével összehasonlítva. A görbéket megfigyelve látható, hogy három fő szakaszra oszthatók a bomlási folyamatok a hevítés során.

Az első szakaszban (~70-220 °C-ig) a minták száradása történik nagyon kis mértékű tömegcsökkenéssel (0,4-1,1 %). Ez azt jelzi, hogy ebben a szakaszban a víz párolgása és néhány kis molekulájú termék dominál, és a kémiai kötések többsége még nem kezdett el felbomlani. Ebben a szakaszban távoznak az illékony szerves vegyületek is. Érdekes módon a referencia minta és az alacsony VOC-s minták görbéi ebben a szakaszban nagyjából fedésben vannak egymással, ami azt jelzi, hogy tömegváltozás szempontjából nincs lényeges eltérés a minták között. Ez amiatt következhet be, hogy a legnagyobb mennyiségben ebben

a szakaszban a nedvességtartalon (kötetlen víz) távozik a mintákból, amit megegyező koncentrációban tartalmaznak a minták.

A második szakaszban (~250-550 °C) nagy mértékű tömegcsökkenés tapasztalható, amely során a minták 75-79%-ot veszítenek tömegükből. Itt az eltérés a referencia és az alacsony VOC tartalmú minták között egyes esetekben már látványosabb, különösen a *W1*, *W5* és *W6* minták esetén, amelyeknél a második szakasz magasabb hőmérsékleten kezdődik meg. Ez tovább bizonyítja a korábbi megállapítást, miszerint a *W5* és *W6* minták rendelkeznek a leggyengébb hőstabilitással, hiszen ezek mutatták a legnagyobb cellaszerkezeti érzékenységet a száraz öregítésre. A ~300-500 °C közötti tartományban inert atmoszférában a poliéter láncból oxidációs termékek képződnek, ami miatt nagyfokú tömegveszteség lép fel. A maximális tömegveszteség hőmérsékletei (T_{max}) a tömegveszteség görbe inflexiós pontjában (vagy a DTG görbe minimum pontjában) olvashatók le. Ez az érték a referencia minta esetén 398 °C-nál található, még az alacsony VOC-s mintáknál 401-409 °C között alakultak, így ennél a szakasznál már kisebb mértékű differencia jelentkezik.

A harmadik szakaszban (~550-700 °C) már csak kismértékű tömegcsökkenés lép fel, ahol az irodalmak alapján [149,160,161], a hőmérséklet tartomány végén (700 °C) az eredeti mintatömegek ~20%-a marad vissza, aminek az oka, hogy inert körülmények között a hosszú szénláncú vegyületek bomlása csak magasabb hőmérsékleten zajlik le. Érdekes megfigyelni, hogy az alacsony VOC-s formuláknál némiképp kevesebb tömegű minta maradt vissza, mint a referencia minta esetében, különösen a *W2* és *W6* minták esetében. Ebből arra következtethetünk, hogy ezeknek a hőbomlása az adott körülmények között nagyobb mértékű, mint a referencia mintának.

Összességében a TGA-görbék hasonlósága azt jelzi, hogy a termikus lebomlási mechanizmusok és a hőmérsékletek nagyon hasonlóak a referencia mintában (*Ref*), illetve a kifejlesztett alacsony emissziós mintákban (*W1-W6*). Ez arra utal, hogy a habok kémiai összetétele és szerkezete viszonylag hasonló, különösen a polimer váz tekintetében. Ez azt jelentheti, hogy az alkalmazott adalékok nem változtatják meg jelentősen a bomlási hőmérsékleteket vagy a poliuretán mátrix termikus lebomlásának sebességét. Így a legtöbb minta valószínűleg hasonló szintű hőstabilitással rendelkezik, ami pozitív eredmény, mivel a hőstabilitás fontos ipari elvárás. Jelentősebb eltérés egyedül a depolimerizáció kezdeti hőmérsékletén (~250 °C) jelenik meg két minta esetén (*W5*, *W6*), ami ezen minták nagyobb hőérzékenységét jelzi. Ezek alapján összességében kijelenthető, hogy a VOC-tartalom

csökkentésére végzett módosítások általánosságban nem befolyásolták jelentősen a hab hóbomlási ellenállását.

5.7 Alacsony emissziós formulák eredményeinek értékelése

Az alacsony emissziós formula módosításokat értékelve kijelenthető, hogy az illékonyanyag tartalom csökkentése sikeres volt. A katalizátorok lecserélése minden esetben megszüntette az eredeti formulában kibocsátást okozó vegyületek jelenlétét. A felületaktív anyag lecserélése pedig lényegesen csökkentette a sziloxán vegyületek jelenlétét az emisszióban, a Tegostab B8715 LF2 alkalmazása esetén ($W5$, $W6$) enyhén nagyobb mértékben. Az összeértékek tekintetében (VOC, FOG) is látványos csökkenés következett be, azonban érdemes megjegyezni, hogy az alkalmazott szabvány, a VDA 278, ami az ipari gyakorlatnak megfelelően lett kiválasztva, rendkívül sok bizonytalansági tényezőt tartalmaz (pl. liner és kolonna tisztasága, emberi tényező a kiértékelés során stb.), így ipari gyakorlatként ennek a módszernek a lecserélést vagy kombinált alkalmazását javaslom.

A reakciókinetika tekintetében általánosságban jó eredményeket értem el az alkalmazott alacsony emissziós opciókkal. Különösen a $W2$, $W3$, $W5$, és $W6$ minták esetén, amelyek formulája DABCO NE 1090 és DABCO NE 1550 gélkatalizátorokat tartalmazott. Ezek jobb méretstabilitással rendelkeznek és (3,6 php víztartalom mellett) a reakcióidő csökkenését eredményezték, amely a gyártási hatékonyság növelését eredményezi.

Mikroszerkezetüket tekintve cellaméretük általánosan kompaktabb, de homogénebb eloszlású cellafalmérettel rendelkeznek, ami bizonyos alkalmazási szempontokból (pl. akusztikai tulajdonságok) előnyös tulajdonság lehet.

A mechanikai tulajdonságok szempontjából a teherbíró képesség a legtöbb esetben csökkent, ami a gyakorlatban azt jelenti, hogy puhább habok keletkeztek az alkalmazott alacsony emissziós adalékanyagok használatával. Ez nem feltétlen hátrányos tulajdonság, egyes alkalmazások esetén ez külön előnyös lehet, például párnázatok felső rétegeiben, ami kényelmesebbé teszi az üléseket. Ezen kívül az izocianát/ alap poliol típusának módosításával növelhető a keménység, s ezáltal a teherbíróképesség is, amennyiben az adott alkalmazás megköveteli.

Az alacsony emissziós minták hangelnyelőképesége általánosságban javulást mutatott a referencia mintához képest, különösen 4,0 php víztartalom mellett a $W2$, $W3$, $W5$ és $W6$

minták esetén. Ezek közül a legjobb hangelnyeléssel a *W3* minta rendelkezik, amely formulája Jeffcat ZF 10 habosító katalizátor, DABCO NE 1550 gélkatalizátort és Tegostab B8734 LF2 felületaktív anyagot tartalmazott, így ezek kombinációja akusztikai alkalmazásokban (pl. berendezések szigetelése) különösen előnyös lehet az emisszió csökkentésével egyidejűleg.

Azonban fontos megjegyezni, hogy bizonyos extrém körülmények közötti alkalmazás esetén, például magas hőmérséklet és nedves körülmények, a fenti tulajdonságok romlásához vezethet az alacsony emissziós adalékok alkalmazása. Ez különösen jellemző volt a *W5* és *W6* minták esetében, amelyek formulája egyaránt DABCO NE 300 habosító katalizátort és Tegostab B8715 LF2 felületaktív anyagot tartalmaz, amelyeknél a teherbírás és a hangelnyelőkéesség is jelentősen csökkent, különösen az autoklávos öregítést követően, ami a magas hőmérséklet és maximális páratartalom hatását szemlélheti. Ezeket a mikroszerkezeti vizsgálatok is igazolták, ahol a cellaszerkezeti degradáció jelei mutatkoznak. Így ezeknek az adalékanyagoknak az alkalmazása a fent említett körülmények közötti hosszútávú használat esetén nem javasolt.

Összességében a célfelhasználásnak megfelelően megválasztva a kipróbált alacsony emissziós adalékanyagok többsége, a VOC tartalom csökkentése mellett előnyös anyagtulajdonságokat eredményezett. A megadott formulák közül a vizsgált tulajdonságok szempontjából a *W2* és *W3* minták rendelkeznek a legjobb eredményekkel, így ezek ipari méretű gyártásba történő implementálása is javasolt.

6. Összefoglalás

Doktorjelölti tevékenységem során kutatómunkám elsődleges célja rugalmas poliuretán formahabok illékony szervesanyag (VOC) tartalmának, illetve csökkentési módszereinek vizsgálata volt.

Ehhez egy „tradicionális” összetétellel rendelkező PUR hab receptúrát választottam referencia anyagként, amelynek illékony kibocsátását (VOC és FOG tartalom VDA 278 szerint), illetve mechanikai és akusztikai tulajdonságait a felhasználási célnak megfelelő szabványos módszerekkel vizsgáltam. Ennek során megállapítottam, hogy a VOC tartalom nagyban függ az alkalmazott alapanyag arányoktól (NCO-indextől), amely alapján a fő kibocsátást okozó összetevők az adalékanyagokkal formulázott poliól részben keresendők. Ezen kívül megvizsgáltam a gyártás után eltelt idő hatását az emisszióra, amely alapján kiderült, hogy a maximális kibocsátást (a vizsgált időpontok közül) 10 nap után mérhető, azonban 30 nap elteltével is még jelentős az érték, ami már a vásárlókat/fogyasztókat is befolyásolhatja.

Az elvégzett mérésekből meghatároztam a legnagyobb mennyiségben előforduló komponensek forrását, amelyek elsődlegesen az alkalmazott adalékanyagokból származtak, azon belül is két amin vegyület (TEDA és BDMAEE – gélesedést segítő- és habosító katalizátorok), illetve különböző polialkil-sziloxán vegyületek, feltételezhetően az alkalmazott felületaktív anyagból.

Ezek alapján megkezdtem az eredeti formula szisztematikus módosítását. Ehhez különböző, a piacon elérhető alacsony emissziós adalékanyag opciókat teszteltem, amelyek után minden esetben végeztem VOC méréseket, illetve mechanikai és akusztikai vizsgálatokat a módosítások hatásának vizsgálatára. Mivel egyes irodalmi/gyártói adatok alapján az alacsony emissziós adalékok alkalmazásakor az anyagi minőség romolhat különböző öregítési módszerek hatására, így két különböző körülmények közötti öregítési eljárás után megismételtem a fentemlített anyagvizsgálatokat, illetve mikroszerkezeti vizsgálatot is végeztem a cella szerkezet módosulásának vizsgálatára.

A vizsgálatok eredménye alapján megállapítható, hogy az emisszió csökkentése sikeres volt. Azokban az esetekben, ahol az összes azonosított komponens lecserélésre került, egy kivétellel 100 µg/g alatti VOC tartalmat, és szintén egy kivétellel 200 µg/g alatti FOG tartalmat kaptam.

Szintén megállapítható, hogy az alacsony emissziós adalékok alkalmazásakor a mechanikai tulajdonságok (nyomóerő, ASTM D3574 Teszt C szerint) változása elsősorban a sűrűség különbség függvénye; az akusztikai tulajdonságok szempontjából az alacsony emissziós minták a vizsgált frekvenciatartományon általánosan hasonló hangelnyeléssel rendelkeztek, mint a referencia minta. Száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K) hatására általánosan kis mértékű cellaszerkezeti degradáció következik be, amellyel összefüggésben a vizsgált mechanikai tulajdonságok (nyomóerő) romlanak, azonban a vizsgált akusztikai tulajdonságokra (hangelnyelési együttható, ASTM E1050 szerint) nincs jelentős hatással. Ezzel szemben autoklávus öregítés (ASTM D3574 Teszt J) hatására lényeges cellaszerkezeti degradáció következik be, amellyel összefüggésben a vizsgált mechanikai tulajdonságok (nyomóerő) és akusztikai tulajdonságok (hangelnyelési együttható) egyaránt jelentősen romlanak. Így általánosságban megállapítható, hogy alacsony emissziós adalékok alkalmazásakor a magas hőmérséklet és nedves körülmények kombinációja közötti használat nagyobb mértékű degradációt okoz, mint önmagában a magas hőmérsékletű alkalmazás.

Az anyag további hőstabilitásának és az illékony komponensek frakciójának meghatározására termogravimetriás analízist is végeztem, amely során megállapítottam, hogy az alacsony emissziós adalékok alkalmazása nincs jelentős hatással a termogravimetriai tulajdonságokra az alkalmazott vizsgálati körülmények között, így a hőstabilitásuk hasonló a tradicionális adalékokkal készült referencia mintához.

Véleményem szerint kutatómunkám során sikerült iparilag fontos és hasznosítható eredményeket kapnom, amely remélhetőleg segíti a környezetbarát anyagfejlesztés irányába történő erőfeszítéseket.

7. Új tudományos eredmények

1. tézis

A poliuretán rugalmas formahabok illékony szervesanyag (VOC) tartalma függ az alkalmazott NCO-indextől, az NCO-index növekedésével csökken az összesített illékony szervesanyag tartalom.

Alátámasztás: A referenciaként alkalmazott receptúrájú (Alcupol F2831, Alcupol F3231, víz, DABCO 33-LV, Jeffcat ZF 22, Tegoamin DEOA 85, Tegostab B4114, Ongronat TR 4040), 0,8-1,2 NCO-index alkalmazása melletti poliuretán rugalmas habok VOC tartalma VDA 278 módszer szerint mérve az NCO-index növekedésével csökkent. Ez alapján megállapítható, hogy a formulázott polioli (alap polioli, illetve az alkalmazott adalékok összesége) okozza az emisszió jelentős részét, amit továbbá az bizonyít, hogy az 1,0 alatti NCO-indexek alkalmazása esetén, azaz amelyeknél feleslegben volt adagolva a formulázott polioli komponens kiugróan magas VOC emisszió mérhető. Ezáltal tradicionális adalékanyagok alkalmazása esetén ipari standardként írható elő rugalmas poliuretánok gyártásánál az 1,0 NCO-index feletti alapanyag arány.

2. tézis

A rugalmas poliuretán formahabok illékony szervesanyag (VOC) tartalma a gyártás után eltelt idő függvényében változik, maximumot mutat, ami a cellaszerkezettől függően változik.

Alátámasztás: A referenciaként alkalmazott receptúrájú (Alcupol F2831, Alcupol F3231, víz, DABCO 33-LV, Jeffcat ZF 22, Tegoamin DEOA 85, Tegostab B4114, Ongronat TR 4040) rugalmas poliuretán habok VDA 278 módszer szerint mért VOC tartalma a vizsgált időpontok közül (1, 2, 5, 10, 20, illetve 30 nappal gyártás után) 10 nap után éri el a kibocsátás a maximum értéket, azonban 30 nap elteltével is jelentős kibocsátás mérhető, amely jelentős részét az alkalmazott adalékanyagok okozzák. Az emisszió időbeli kitolódását nyílt cellás habok esetén az illékony komponensek polimeren belüli migrációja határozza meg, ami elsősorban a cellaszerkezettől és a cellanyitottság mértékétől függ.

3. tézis

A rugalmas poliuretán formahabok illékony szervesanyag (VOC) tartalmának meghatározó részét az alkalmazott adalékanyagok okozzák, annak függvényében, hogy mekkora a szobahőmérsékleten mérhető gőznyomásuk, illetve tartalmaznak-e reaktív funkciós csoportot.

Alátámasztás: A vizsgált rugalmas poliuretán habok VDA 278 szerint mért VOC tartalmának jelentős része az alkalmazott adalékanyagokra vezethető vissza (specifikusan: trietiléndiamin (TEDA) és bisz(2-(dimetil-amino)-etil)-éter (BDMAEE) katalizátorok, illetve különböző polialkil-sziloxán vegyületek a felületaktív anyagból), amelyet bizonyít, hogy lényegesen lecsökkent az összesített illékony szervesanyag tartalom az alacsony emissziós adalékanyag opciók alkalmazása esetén, ahol vagy a molekulaméret növelése történik, amely következtében nehezebben párolog el; vagy egy reaktív funkciós csoporttal látják el a molekulát, ami ezáltal reakcióba lép az izocianát csoporttal és a polimerláncához kötődik, amely eredményeképp csökken az emisszió valószínűsége.

4. tézis

A rugalmas poliuretán habok esetében alacsony emissziós adalékok alkalmazásakor öregítés hatására fokozódó cellaszerkezeti degradáció következik be.

Alátámasztás: Az alacsony emissziós adalékokkal készült rugalmas poliuretán habok száraz öregítés (ASTM D3574 Teszt K – 140 °C, 22 h) hatására a vizsgált mechanikai tulajdonságok (nyomóerő, ASTM D3574 Teszt C szerint) romlanak, azonban a vizsgált akusztikai tulajdonságokra (hangelnyelési együttható, ASTM E1050 szerint) nincs jelentős hatással. Ezzel szemben autoklávus öregítés (ASTM D3574 Teszt J – 120±5 °C, 140 kPa, 100% RH, 2 h) a vizsgált mechanikai tulajdonságok (nyomóerő, ASTM D3574 Teszt C szerint) és akusztikai tulajdonságok (hangelnyelési együttható, ASTM E1050 szerint) egyaránt jelentősen romlanak, ezáltal kijelenthető, hogy a nedvesség és hő kombinációja nagyobb fokú degradációhoz vezet, mint önmagában az emelt hőmérsékleten történő alkalmazás. Ez a továbbiakban azzal magyarázható, hogy a nedvesség és a hő kombinációja hatással van a polimer szerkezetben lévő, hidrogénhíd-kötésekkel stabilizált (jellemzően kemény) szegmensekre, amelyek átrendeződése eredményezhet fokozott cellaszerkezeti degradációt.

Summary

During my PhD candidate activity, the primary goal of my research work was to investigate the causes and methods of reducing the content of volatile organic compound (VOC) content in flexible polyurethane foams.

For this, a PUR foam recipe with a "traditional" composition was chosen as a reference material, and its volatile emissions (VOC and FOG content according to VDA 278), as well as its mechanical and acoustic properties were tested using standard methods appropriate to the purpose of usage. In doing so, it was determined that the VOC content depends to a large extent on the raw material ratios used (NCO-index), on the basis of which the main emission-causing components are to be found in the formulated polyol part. In addition, the effect of the time elapsed after production on the emission was examined, based on which it turned out that the maximum emission (of the examined dates) can be measured after 10 days, but the value is still significant even after 30 days, which can influence the buyers/consumers.

From the measurement results, the source of the components present in the most significant amount was determined, which were primarily derived from the additives used, including two amine compounds (TEDA and BDMAEE – gelling and foaming catalysts), and various polyalkyl siloxane compounds presumably from the surfactant used.

Based on these findings, systematic modification of the original formula was executed. During this, low-emission additive options available on the market was tested, after which VOC measurements was carried out in each case, as well as mechanical and acoustic tests to examine the effect of the modifications. Since, based on some literature/manufacturer data, the material quality may deteriorate when using low-emission additives as a result of different aging methods, two different aging procedures were applied, after which the above-mentioned material tests were repeated, and microstructural test to examine the modification of the cell structure was also performed.

Based on the results of the tests, it can be concluded that the reduction of volatile emissions was successful. In the cases where all identified components were replaced, with one exception, a VOC content below 100 µg/g, and also with one exception, a FOG content below 200 µg/g was obtained.

It can also be established that when using low-emission additives, the change in mechanical properties (compressive force, according to ASTM D3574 Test C) is primarily a function of

the difference in density; in terms of acoustic properties, the low-emission samples generally had sound absorption similar to the reference sample in the tested frequency range. As a result of dry aging (ASTM D3574 Test K), a small degree of cell structure degradation generally occurs, in connection with which the tested mechanical properties (compressive strength) deteriorate, in contrast, there is no significant effect on the tested acoustic properties (sound absorption coefficient, according to ASTM E1050). However, observing the result of autoclave aging (ASTM D3574 Test J), substantial cell structure degradation occurs, in connection with which the tested mechanical properties (compressive force) and acoustic properties (sound absorption coefficient) both deteriorate significantly. Thus, it can be concluded that when using low-emission additives, application in elevated temperatures combined with wet conditions causes a greater degree of degradation than high-temperature use in itself.

In order to determine the additional thermal stability of the material and the fraction of volatile components, a thermogravimetric analysis was performed, during which it was found that the use of low-emission additives has no significant effect on the thermogravimetric properties under the applied test conditions, so their thermal stability is comparable to the reference sample made with traditional additives.

In my opinion, during my research work I managed to obtain industrially important and usable results, which will hopefully help the efforts towards the development of environmentally friendly materials.

Köszönetnyilvánítás

Első sorban köszönetet szeretnék mondani a témavezetőmnek Prof. Dr. Viskolcz Bélának, és a társtémavezetőmnek Dr. Muránszky Gábornak a munkám segítéséért. Külön köszönet a FIEK munkatársainak, akik szerepet vállaltak abban, hogy a disszertációm létrejöhessen, a tervezési-, gyártási feladatok vagy vizsgálatokban nyújtottak segítséget. Ezen kívül köszönet illeti Dr. Groh Werner Pétert és a MOL Nyrt. további munkatársait, akik munkájukkal a kutatásaim előrehaladását segítették. Köszönet a Wanhua-BorsodChem Zrt. kollégáinak a mikroszerkezeti vizsgálatokban történő közreműködésért. Köszönet a Bay Zoltán Kutatóintézet munkatársainak a termogravimetriás mérésekben történő közreműködésért. Végül, de nem utolsó sorban köszönöm a támogatást a férjemnek és a családom többi tagjának.

A C1532779 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg. 

Értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Mester, E.**; Pecsmány, D.; Jálics, K.; Filep, Á.; Varga, M.; Gráczer, K.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Exploring the Potential to Repurpose Flexible Moulded Polyurethane Foams as Acoustic Insulators; POLYMERS 14: 1 Paper: 163, 10 p. (2022), <https://doi.org/10.3390/polym14010163> **Q1**
2. **Hornyák-Mester, E.**; Mentés, D.; Farkas, L.; Hatvani-Nagy, A. F.; Varga, M.; Viskolcz, B.; Muránszky, G.; Fiser, B.: Volatile emissions of flexible polyurethane foams as a function of time; POLYMER DEGRADATION AND STABILITY 216 Paper: 110507, 9 p. (2023), <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110507> **Q1**
3. **Hornyák-Mester, E.**; Varga, M.; Sörös-Tölle, L. M.; Mentés, D.; Hatvani-Nagy, A. F.; Groh, W. P.; Viskolcz, B.; Muránszky, G.; Fiser, B.: Comparative analysis of thermal degradation effects on traditional and low-emission flexible polyurethane foams; Express Polymer Letters Vol.18, No.10 (2024), 964–975 <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2024.74> **Q2**
4. **Hornyák-Mester, E.**: Investigation of the effect of autoclave aging on polyurethane foams with low VOC content; MultiScience - microCAD Nemzetközi Multidiszciplináris Tudományos Konferencia, Vol. 14, No. 5, p. (2024), <https://doi.org/10.35925/j.multi.2024.2.3>

Egyéb közlemények

1. **Hornyák-Mester, E.**; Gráczer, K.; Farkas, L.; Varga, M.; Muránszky, G.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Factors affecting VOC content of polyurethanes in the automotive industry; Symposium on Polyurethane Innovation - SPI 2022, Conference publications pp. 20-27., (2022), ISBN: 978-963-358-254-1
2. **Hornyák-Mester, E.**; Muránszky, G.; Viskolcz, B.: Az Izocianát - Oldószer Kölcsönhatások Számítógépes és Kísérleti Vizsgálata; Symposium on Polyurethane Innovation 2023 - Conference Booklet, (2023), ISBN 978-963-358-308-1
3. **Hornyák-Mester, E.**; Gráczer, K.; Farkas, L.; Varga, M.; Muránszky, G.; Fiser, B.; Viskolcz, B.: A poliuretánok VOC tartalmát befolyásoló tényezők az autóiparban, DOKTORANDUSZ ALMANACH 2022, Vol 1., pp. 102-108., (2022), ISSN 2939-7294
4. **Hornyák-Mester, E.**; Mentés, D.; Sörös-Tölle, L. M.; Varga, M.; Muránszky, G.; Viskolcz, B.: A VDA 278 szabvány szerinti VOC vizsgálatok nehézségei poliuretán rugalmas hab példáján keresztül bemutatva; DOKTORANDUSZ ALMANACH 2023, Vol 1., pp. 83-90., (2023), ISSN 2939-7294

5. **Hornyák-Mester, E.**; Muránszky, G.; Viskolcz, B.; Farkas, L.; Mihalkó, A.: Alacsony emissziós poliuretánhabok mikroszerkezeti vizsgálata különböző öregítési eljárások hatására; DOKTORANDUSZ ALMANACH 2024, Vol 1., pp. 203-209., (2024), ISSN 2939-7294
6. Mallouhi, J.; **Hornyák-Mester, E.**; Varga, M.; Viskolcz, B.; Fiser, B.; Szőri-Dorogházi, E.: Development of toxicity tests for Polyurethane foams; HELIYON 10: 19 Paper: e38440, 12 p. (2024) <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e38440> Q1
7. Mentés, D.; Nagy, G.; Szabó, T. J.; **Hornyák-Mester, E.**; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Pólska, Cs.: Combustion behaviour of plastic waste – A case study of PP, HDPE, PET, and mixed PES-EL; JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, 402 Paper: 136850 , 9 p. (2023), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136850> D1
8. Hatvani-Nagy, A.; **Mester, E.**; Varga, M.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Poliuretán-Montmorillonit Kompozitok Előállítási Lehetőségeinek és Tulajdonságainak Vizsgálata; Symposium on Polyurethane Innovation - SPI 2022, Conference publications, pp. 197-202, (2022), ISBN: 978-963-358-254-1
9. Hatvani-Nagy, A.; Varga, M.; Mentés, D.; **Hornyák-Mester, E.**; Fiser, B.; Viskolcz, B.: Agyagásványok Szerkezet Módosító Hatása Poliuretán Hab Kompozitokban; Symposium on Polyurethane Innovation 2023 - Conference Booklet, pp. 112-120, (2023), ISBN 978-963-358-308-1
10. Varga, M.; **Hornyák-Mester, E.**; Fiser, B.; Vanyorek, L.; Viskolcz, B.: Nanokompozit alapú poliuretán szigetelőanyagok – irodalomkutatás, DOKTORANDUSZ ALMANACH, pp 129-137, (2023), ISSN 2939-7294
11. Varga, M.; Polyákné Kovács, A.; Mesterné Kurovics, E.; **Hornyák-Mester, E.**; Viskolcz, B.; Fiser, B.; Vanyorek, L.: Szén nanocsővel adalékolt, poliuretán hőszigetelő habok fejlesztése, DOKTORANDUSZ ALMANACH, pp. 182-189, (2024), ISSN 2939-7294

Konferencia előadások

1. **Hornyák-Mester, E.**; Gráczer, K.; Farkas, L.; Varga, M.; Muránszky, G.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Factors affecting VOC content of polyurethanes in the automotive industry; Symposium on Polyurethane Innovation (SPI) 2022, Miskolci Egyetem, 2022.08.26.
2. **Hornyák-Mester, E.**; Muránszky, G.; Viskolcz, B.: Az autóiipari poliuretán habok VOC-tartalmát befolyásoló tényezők; Quo vadis Chemeia, MTA MAB Székház, Miskolc, 2022.11.09.

3. **Hornyák-Mester, E.;** Muránszky, G.; Viskolcz, B.: Evaluation of emissions from polyurethane car seat foams; Tavaszi Szél Konferencia 2023, Miskolci Egyetem, 2023.05.05. (*poszter előadás*)
4. **Hornyák-Mester, E.;** Muránszky, G.; Viskolcz B.: Low emission additives in polyurethane flexible foams; Symposium on Polyurethane Innovation (SPI) 2023, Miskolci Egyetem, 2023.08.24.
5. **Hornyák-Mester, E.;** Muránszky, G.; Viskolcz B.: A VOC-tartalmat befolyásoló tényezők poliuretán rugalmas habokban; 39. Borsodi Vegyipari Nap, MTA MAB Székház, Miskolc, 2023.11.14.
6. **Hornyák-Mester, E.:** Investigation of the effect of autoclave aging on polyurethane foams with low VOC content; MultiScience - XXXVII. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference 2024, Miskolci Egyetem, 2024.05.30.

Független hivatkozások száma (MTMT): 56

H-index (MTMT): 3

A dolgozat elkészítése során a nyelvhelyességi és stilisztikai javításokon kívül nem vettem igénybe a mesterséges intelligencia szolgáltatásait.

Irodalomjegyzék

- [1] Suleman, S.; Khan, S. M.; Gull, N.; Aleem, W.; Shafiq, M.; Jamil, T.: A Comprehensive Short Review on Polyurethane Foam. *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 12, 165–169 (2014).
- [2] Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R.: Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Advances*, 6, 114453–114482 (2016). <http://doi:10.1039/C6RA14525F>.
- [3] Gama, N.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A.: Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials*, 11, 1841 (2018). <http://doi:10.3390/ma11101841>.
- [4] Oz, K.; Merav, B.; Sara, S.; Yael, D.: Volatile Organic Compound Emissions from Polyurethane Mattresses under Variable Environmental Conditions. *Environmental Science and Technology*, 53, 9171–9180 (2019). <http://doi:10.1021/acs.est.9b01557>.
- [5] Capíková, A.; Tesařova, D.; Hlavaty, J.; Ekielski, A.; Mishra, P. K.: Estimation of volatile organic compounds (Vocs) and human health risk assessment of simulated indoor environment consisting of upholstered furniture made of commercially available foams. *Advances in Polymer Technology*, 2019, 1–10 (2019). <http://doi:10.1155/2019/5727536>.
- [6] Hillier, K.; Schupp, T.; Carney, I.: An Investigation into VOC Emissions from Polyurethane Flexible Foam Mattresses, 22, 237–259 (2003). <http://doi:10.1177/026248930302200402>.
- [7] Ionescu, Mihail.: *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*; Rapra Technology; ISBN 1859575013.
- [8] Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material (Toluene Di-isocyanate, Methylene Diphenyl Di-isocyanate, Polyols), By Product, By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2024 - 2030, Report ID: 978-1-68038-262-4.
- [9] Gama, N.; Godinho, B.; Madureira, P.; Marques, G.; Barros-Timmons, A.; Ferreira, A.: Polyurethane Recycling Through Acidolysis: Current Status and Prospects for the Future. *Journal of Polymers and the Environment*, 32, 4777–4793 (2024). <http://doi:10.1007/S10924-024-03278-6/FIGURES/6>.
- [10] Kazemi, M.; Faisal Kabir, S.; Fini, E. H.: State of the art in recycling waste thermoplastics and thermosets and their applications in construction. *Resources, Conservation and Recycling*, 174 (2021). <http://doi:10.1016/J.RESCONREC.2021.105776>.
- [11] POLYURETHANE TRANSPORTATION APPLICATIONS Polyurethanes in Passenger Cars.
- [12] Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R.: Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Adv* (2016), 6, 114453–114482.
- [13] Deng, R.; Davies, P.; Bajaj, A. K.: Flexible polyurethane foam modelling and identification of viscoelastic parameters for automotive seating applications. In *Journal of Sound and Vibration*; Academic Press, (2003); Vol. 262, pp. 391–417.
- [14] Blair, G. R.; So, R.; Milivojevich; Van Heumen, J. D.: Automotive seating comfort: Investigating the polyurethane foam contribution-phase 1. In *SAE Technical Papers*; SAE International, (1998).
- [15] Blair, G. R.; Horn, R. J.: Fleet Durability Testing of Moulded Polyurethane Foam and Competitive Automotive Cushions. In *Utech '96*; (1996); p. paper 5, 1-9.
- [16] Runkle, V. A.: Benchmarking seat comfort. In *SAE Technical Papers*; SAE International, (1994).
- [17] Dutta, A. S.: Polyurethane Foam Chemistry. *Recycling of Polyurethane Foams*, 17–27 (2018). <http://doi:10.1016/B978-0-323-51133-9.00002-4>.
- [18] Zhang, C.; Tong, X.; Deng, C.; Wen, H.; Huang, D.; Guo, Q.; Liu, X.: The foaming dynamic characteristics of polyurethane foam. <https://doi.org/10.1177/0021955X19864374>, 56, 279–295 (2019). <http://doi:10.1177/0021955X19864374>.
- [19] Szycher, M. (Michael): *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; Second Edi.; CRC Press; ISBN 978-1-4398-6313-8.

- [20] He, Y.; Xie, D.; Zhang, X.: The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas. *Journal of Materials Science* 2014 49:21, 49, 7339–7352 (2014). <http://doi:10.1007/S10853-014-8458-Y>.
- [21] Sung, G.; Choe, H.; Choi, Y.; Kim, J. H.: Morphological, acoustical, and physical properties of free-rising polyurethane foams depending on the flow directions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35, 1045–1052 (2018). <http://doi:10.1007/s11814-017-0328-2>.
- [22] Woods, G.: *Flexible Polyurethane Foams: Chemistry and Technology*.
- [23] Gibson, L. J.; Ashby, M. F.: *Cellular Solids*; 2nd ed.; UK, Cambridge University Press.
- [24] De Mello, D.; Pezzin, H.; Amico, S. C.: The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethane foams. *Polymer Testing*, 28, 702–708 (2009). <http://doi:10.1016/j.polymertesting.2009.05.014>.
- [25] Defonseka, C.: *Flexible Polyurethane Foams: A Practical Guide*; Walter de Gruyter GmbH & Co KG: Toronto; ISBN 978-3-11-063958-2.
- [26] Obi, B. E.: *Polymeric Foams Structure-Property-Performance*; Elsevier.
- [27] Demirel, S.; Ergun Tuna, B.: Evaluation of the cyclic fatigue performance of polyurethane foam in different density and category. *Polymer Testing*, 76, 146–153 (2019). <http://doi:10.1016/j.polymertesting.2019.03.019>.
- [28] Poliuretán hab típusok (Gyártás, Feldolgozás) - Eurofoam Available online: <http://www.eurofoam.hu/habtipusok/muszaki-celu-habok/poliuretan-hab-tipusok-gyartas-feldolgozas/>.
- [29] Brondi, C.; Santiago-Calvo, M.; Di Maio, E.; Rodríguez-Perez, M. Á.: Role of Air Bubble Inclusion on Polyurethane Reaction Kinetics. *Materials* 2022, Vol. 15, Page 3135, 15, 3135 (2022). <http://doi:10.3390/MA15093135>.
- [30] Maitra, J.; Jaiswal, H.; Gopalasamudram, M. N.; Sharma, M.: Exploring Formulation Variables: A Comprehensive Analysis of the Impact on 32 kg/m³ Flexible Polyurethane Foam. (2024).
- [31] FARKAS, F.: *Poliuretánok, KémSzám Bt.* (2004).
- [32] Sparrow, D. J.; Thorpe, D.: Polyols for Polyurethane Production. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*, 181–228 (2018). <http://doi:10.1201/9781351077095-9>.
- [33] Eling, B.; Tomović, Ž.; Schädler, V.: Current and Future Trends in Polyurethanes: An Industrial Perspective. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 221, 2000114 (2020). <http://doi:10.1002/MACP.202000114>.
- [34] Pinto, M. L.: Formulation, Preparation, and Characterization of Polyurethane Foams. *Journal of Chemical Education*, 87, 212–215 (2010). <http://doi:10.1021/ED8000599>.
- [35] Hershey, C. J.; Jayaraman, K.: Numerical simulation of mold filling water blown polyurethane foams: Effects of sequential pour. 57, 193–209 (2020). <http://doi:10.1177/0021955X20932920>.
- [36] Ates, M.; Karadag, S.; Eker, A. A.; Eker, B.: Polyurethane foam materials and their industrial applications. *Polymer International*, 71, 1157–1163 (2022). <http://doi:10.1002/PI.6441>.
- [37] Zhang, G.; Zhang, Q.; Wu, Y.; Zhang, H.; Cao, J.; Han, D.: Effect of auxiliary blowing agents on properties of rigid polyurethane foams based on liquefied products from peanut shell. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 45582 (2017). <http://doi:10.1002/APP.45582>.
- [38] Olszewski, A.; Kosmela, P.; Piasecki, A.; Żukowska, W.; Szczepański, M.; Wojtasz, P.; Barczewski, M.; Barczewski, R.; Hejna, A.: Comprehensive Investigation of Stoichiometry–Structure–Performance Relationships in Flexible Polyurethane Foams. *Polymers*, 14, 3813 (2022). <http://doi:10.3390/POLYM14183813/S1>.
- [39] Rao, R. R.; Mondy, L. A.; Long, K. N.; Celina, M. C.; Wyatt, N.; Roberts, C. C.; Soehnel, M. M.; Brunini, V. E.: The kinetics of polyurethane structural foam formation: Foaming and polymerization. *AIChE Journal*, 63, 2945–2957 (2017). <http://doi:10.1002/AIC.15680>.
- [40] Zhang, C.; Li, J.; Hu, Z.; Zhu, F.; Huang, Y.: Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: Effect of interconnected porosity. *Materials & Design*, 41, 319–325 (2012). <http://doi:10.1016/J.MATDES.2012.04.031>.

-
- [41] Zhao, Y.; Zhong, F.; Tekeci, A.; Suppes, G. J.: Modeling impact of catalyst loading on polyurethane foam polymerization. *Applied Catalysis A: General*, 469, 229–238 (2014). <http://doi:10.1016/J.APCATA.2013.09.055>.
- [42] Al-Moameri, H.; Ghoreishi, R.; Zhao, Y.; Suppes, G. J.: Impact of the maximum foam reaction temperature on reducing foam shrinkage. *RSC Advances*, 5, 17171–17178 (2015). <http://doi:10.1039/C4RA12540A>.
- [43] Mantha, S.; Chao, H.; Ylitalo, A. S.; Fitzgibbons, T. C.; Zhou, W.; Ginzburg, V. V.; Wang, Z. G.: Surfactant in a Polyol-CO₂Mixture: Insights from a Classical Density Functional Theory Study. *Langmuir*, 38, 16172–16182 (2022). <http://doi:10.1021/acs.langmuir.2c02913>.
- [44] Snow, S. A.; Stevens, R. E.: The Science of Silicone Surfactant Application in the Formation of Polyurethane Foam. *Silicone Surfactants*, 137–158 (2019). <http://doi:10.1201/9780203739754-5>.
- [45] Hill, R. M.: Siloxane Surfactants. *Silicone Surfactants*, 1–48 (2019). <http://doi:10.1201/9780203739754-1>.
- [46] Koczo, K.; Leatherman, M. D.; Wylde, J. J.: Foam control. *Surface Process, Transportation, and Storage: Volume 4*, 153–226 (2023). <http://doi:10.1016/B978-0-12-823891-2.00002-8>.
- [47] Putzien, S.; Nuyken, O.; Kühn, F. E.: Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation—Catalysis and synthesis. *Progress in Polymer Science*, 35, 687–713 (2010). <http://doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.01.007>.
- [48] Petroff, L. J.; Snow, S. A.: Silicone Surfactants. 243–280 (2012). http://doi:10.1007/978-94-007-3876-8_9.
- [49] Grüning, B.; Bungard, A.: Silicone Surfactants: Emulsification. *Silicone Surfactants*, 209–240 (2019). <http://doi:10.1201/9780203739754-8>.
- [50] Silicone Dispersions. *Silicone Dispersions*, (2017). <http://doi:10.1201/9781315371177>.
- [51] Schulte, H.-G.; Höfer, R.: Uses of anti-foaming agents in paints and surface coatings. *Surfactants in Polymers, Coatings, Inks and Adhesives*, 93–119 (2020). <http://doi:10.1201/9780367812416-4>.
- [52] Hill, R. M.; Fey, K. C.: Silicone Polymers for Foam Control and Demulsification. *Silicone Surfactants*, 159–180 (2019). <http://doi:10.1201/9780203739754-6>.
- [53] Moser, B. R.; Cermak, S. C.; Doll, K. M.; Kenar, J. A.; Sharma, B. K.: A review of fatty epoxide ring opening reactions: Chemistry, recent advances, and applications. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 99, 801–842 (2022). <http://doi:10.1002/AOCS.12623>.
- [54] Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P.: Applications of Polymer-Surfactant Systems. *Polymer-Surfactant Systems*, 21–64 (2020). <http://doi:10.1201/9781003064756-2>.
- [55] Métivier, T.; Cassagnau, P.: New trends in cellular silicone: Innovations and applications. 55, 151–200 (2018). <http://doi:10.1177/0021955X18806845>.
- [56] Baferani, A. H.; Keshavarz, R.; Asadi, M.; Ohadi, A. R.: Effects of Silicone Surfactant on the Properties of Open-Cell Flexible Polyurethane Foams. *Advances in Polymer Technology*, 37, 71–83 (2018). <http://doi:10.1002/ADV.21643>.
- [57] Muuronen, M.; Deglmann, P.; Tomović, Ž.: Design Principles for Rational Polyurethane Catalyst Development. *Journal of Organic Chemistry*, 84, 8202–8209 (2019). http://doi:10.1021/ACS.JOC.9B01319/SUPPL_FILE/JO9B01319_SI_002.PDF.
- [58] Menon, A.; Sreeram, P.; Vinod, A.; Naiker, V.; Nandana, M. V.; David, D. A.; Sasidharan, S. P.; Raghavan, P.: Polyurethane (PU): Structure, properties, and applications. *Handbook of Thermosetting Foams, Aerogels, and Hydrogels: From Fundamentals to Advanced Applications*, 67–92 (2024). <http://doi:10.1016/B978-0-323-99452-1.00001-2>.
- [59] Saunders, J. H.; Frisch, K. C.: Polyurethanes: chemistry and technology (1962).
- [60] Ruiduan, L.; Ling, L.; Yanjie, L.; Ben, W.; Jun, Y. J.; Jibo, Z.: Research Progress Of Amine Catalysts For Polyurethane. *Topics in Chemical & Material Engineering*, 1, 54–57 (2018). <http://doi:10.26480/icnmim.01.2018.54.57>.
- [61] Dworakowska, S.; Bogdał, D.; Zaccheria, F.; Ravasio, N.: The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials. *Catalysis Today*, 223, 148–156 (2014). <http://doi:10.1016/J.CATTOD.2013.11.054>.
-

- [62] Waleed, H. Q.; Csécsi, M.; Konyhás, V.; Boros, Z. R.; Viskolcz, B.; Fejes, Z.; Fiser, B.: Aliphatic tertiary amine catalysed urethane formation - a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24, 20538–20545 (2022). <http://doi:10.1039/D2CP00728B>.
- [63] Waleed, H. Q.; Csécsi, M.; Hadjadj, R.; Thangaraj, R.; Pecsmány, D.; Owen, M.; Szőri, M.; Fejes, Z.; Viskolcz, B.; Fiser, B.; Waleed, H. Q.; Csécsi, M.; Hadjadj, R.; Thangaraj, R.; Pecsmány, D.; Owen, M.; Szőri, M.; Fejes, Z.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Computational Study of Catalytic Urethane Formation. *Polymers* 2021, Vol. 14, Page: 8, 14, 8 (2021). <http://doi:10.3390/POLYM14010008>.
- [64] Silva, A. L.; Bordado, J. C.: Recent developments in polyurethane catalysis: Catalytic mechanisms review. *Catal Rev Sci Eng* (2004), 46, 31–51.
- [65] Yang, P. F.: Catalytic Effect of Triethylamine on the Urethane Reaction of Asymmetry Diol. *Advanced Materials Research*, 472–475, 1837–1840 (2012). <http://doi:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.472-475.1837>.
- [66] Waleed, H. Q.; Hadjadj, R.; Viskolcz, B.; Fiser, B.: Stoichiometric reaction and catalytic effect of 2-dimethylaminoethanol in urethane formation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26, 7103–7108 (2024). <http://doi:10.1039/D3CP05800J>.
- [67] Ionescu, M.; Zugravu, V.; Mihalache, I.; Stanca, M.: New Synthetic Pathways to Polyether Polyols for Rigid Polyurethane Foams. *Advances in Urethane Science and Technology*, , 151–218 (2020). <http://doi:10.1201/9780367811679-6>.
- [68] Kometani, H.; Tamani, H.; Masuda, T.; Gay, K. M.; Van Maris, R.: The Investigation of Amine Emissions from Polyurethane Foam. In *Polyurethanes Conference 2000: Defining the Future Through Technology*; (2000); pp. 11–21.
- [69] Casati, F. M.; Sonney, J. M.; Misprieve, H.; Fanget, A.; Herrington, R.; Tu, J.: Elimination of Amine Emissions from Polyurethane Foams: Challenges and Opportunities. *Polyurethanes Expo 2001*, , 47–58 (2020). <http://doi:10.1201/9780429332609-8>.
- [70] Wegener, G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kleszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R. J.; Orzesek, H.; Pirkel, H. G.; Six, C.; Steinlein, C.; Weisbeck, M.: Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. *Applied Catalysis A: General*, 221, 303–335 (2001). [http://doi:10.1016/S0926-860X\(01\)00910-3](http://doi:10.1016/S0926-860X(01)00910-3).
- [71] De Souza, F. M.; Kahol, P. K.; Gupta, R. K.: Introduction to Polyurethane Chemistry. *ACS Symposium Series*, 1380, 1–24 (2021). http://doi:10.1021/BK-2021-1380.CH001/ASSET/IMAGES/LARGE/BK-2020-00517M_G020.JPEG.
- [72] Europe Polyurethane Market To Reflect Lucrative Growth Potential - The Cowboy Channel Available online: <https://www.thecowboychannel.com/story/43354314/europe-polyurethane-market-to-reflect-lucrative-growth-potential-of-2624-billion-by-2024-grand-view-research-inc>.
- [73] Yan, M.; Zhai, Y.; Shi, P.; Hu, Y.; Yang, H.; Zhao, H.: Emission of volatile organic compounds from new furniture products and its impact on human health. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25, 1886–1906 (2018). <http://doi:10.1080/10807039.2018.1476126>.
- [74] Mitchell, G.; Higgitt, C.; Gibson, L. T.: Emissions from polymeric materials: Characterised by thermal desorption-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 328–340 (2014). <http://doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2013.12.003>.
- [75] Technical Overview of Volatile Organic Compounds | US EPA Available online: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>.
- [76] Indoor air quality: organic pollutants: report on a WHO meeting, Berlin (West) 23-27 August 1989; WHO Regional Office for Europe: Copenhagen;
- [77] Formela, K.; Wołosiak, M.; Klein, M.; Wang, S.: Characterization of volatile compounds, structural, thermal and physico-mechanical properties of cross-linked polyethylene foams degraded thermo-mechanically at variable times. *Polymer Degradation and Stability*, 134, 383–393 (2016). <http://doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2016.11.011>.
- [78] Li, A. J.; Pal, V. K.; Kannan, K.: A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 91–116 (2021). <http://doi:10.1016/J.ENCECO.2021.01.001>.

-
- [79] Baskaran, D.; Dhamodharan, D.; Behera, U. S.; Byun, H. S.: A comprehensive review and perspective research in technology integration for the treatment of gaseous volatile organic compounds. *Environmental Research*, 251, 118472 (2024). <http://doi:10.1016/J.ENVRES.2024.118472>.
- [80] He, C.; Cheng, J.; Zhang, X.; Douthwaite, M.; Pattison, S.; Hao, Z.: Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical Reviews*, 119, 4471–4568 (2019). http://doi:10.1021/ACS.CHEMREV.8B00408/SUPPL_FILE/CR8B00408_SI_001.PDF.
- [81] Paciência, I.; Madureira, J.; Rufo, J.; Moreira, A.; Fernandes, E. de O.: A systematic review of evidence and implications of spatial and seasonal variations of volatile organic compounds (VOC) in indoor human environments. *Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews*, 19, 47–64 (2016). <http://doi:10.1080/10937404.2015.1134371>.
- [82] Montero-Montoya, R.; López-Vargas, R.; Arellano-Aguilar, O.: Volatile organic compounds in air: Sources, distribution, exposure and associated illnesses in children. *Annals of Global Health*, 84, 225–238 (2018). <http://doi:10.29024/AOGH.910>.
- [83] Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality | US EPA Available online: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>.
- [84] Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Šerevičienė, V.; Pereira, P.: Atmospheric BTEX concentrations in the vicinity of the crude oil refinery of the Baltic region. *Environmental Monitoring and Assessment*, 182, 115–127 (2011). <http://doi:10.1007/S10661-010-1862-0/METRICS>.
- [85] Annesi-Maesano, I.; Baiz, N.; Banerjee, S.; Rudnai, P.; Rive, S.: Indoor Air Quality and Sources in Schools and Related Health Effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 16, 491–550 (2013). <http://doi:10.1080/10937404.2013.853609>.
- [86] Moore, G. E.; Londergan, R. J.: VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*, 35, 4829–4841 (2001). [http://doi:10.1016/S1352-2310\(01\)00271-0](http://doi:10.1016/S1352-2310(01)00271-0).
- [87] Jurvelin, J. A.; (Kuopio University Printing Office): Personal exposures to volatile organic compounds and carbonyls: relationships to microenvironment concentrations and analysis of sources; National Public Health Institute, Department of Environmental Health; ISBN 9517403550.
- [88] Zhang, J.; Zhang, J. Q.; Chen, X.; Yang, S.; Member, A.: A Critical Review on Studies of Volatile Organic Compound (VOC) Sorption by Building Materials (RP-1097).
- [89] Engels, H. W.; Pirkel, H. G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J.: Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 9422–9441 (2013). <http://doi:10.1002/ANIE.201302766>.
- [90] ATSDR: Toxicological profile for trichloroethylene;
- [91] WHO: World Health Organization (WHO). Some industrial chemicals: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans; Lyon; Vol. 115.
- [92] Saxena, P.; Sonwani, S.: Criteria Air Pollutants: Chemistry, Sources and Sinks. *Criteria Air Pollutants and their Impact on Environmental Health*, 7–48 (2019). http://doi:10.1007/978-981-13-9992-3_2.
- [93] Cheng, C. A.; Ching, T. C.; Tsai, S. W.; Chuang, K. J.; Chuang, H. C.; Chang, T. Y.: Exposure and health risk assessment of indoor volatile organic compounds in a medical university. *Environmental Research*, 213, 113644 (2022). <http://doi:10.1016/J.ENVRES.2022.113644>.
- [94] Rouf, Z.; Dar, I. Y.; Javaid, M.; Dar, M. Y.; Jehangir, A.: Volatile Organic Compounds Emission from Building Sector and Its Adverse Effects on Human Health. *Ecological and Health Effects of Building Materials*, 67–86 (2021). http://doi:10.1007/978-3-030-76073-1_5/TABLES/3.
- [95] Wan, Y.; Fan, X.; Zhu, T.: Removal of low-concentration formaldehyde in air by DC corona discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 171, 314–319 (2011). <http://doi:10.1016/J.CEJ.2011.04.011>.
-

- [96] Wang, H.; Li, D.; Wu, Y.; Li, J.; Li, G.: Removal of four kinds of volatile organic compounds mixture in air using silent discharge reactor driven by bipolar pulsed power. *Journal of Electrostatics*, 67, 547–553 (2009). <http://doi:10.1016/J.ELSTAT.2008.11.004>.
- [97] Liang, X.; Chen, X.; Zhang, J.; Shi, T.; Sun, X.; Fan, L.; Wang, L.; Ye, D.: Reactivity-based industrial volatile organic compounds emission inventory and its implications for ozone control strategies in China. *Atmospheric Environment*, 162, 115–126 (2017). <http://doi:10.1016/J.ATMOSENV.2017.04.036>.
- [98] Woolfenden, E.: Thermal desorption gas chromatography. *Gas Chromatography*, 267–323 (2021). <http://doi:10.1016/B978-0-12-820675-1.00009-5>.
- [99] Scirè, S.; Liotta, L. F.: Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 222–246 (2012). <http://doi:10.1016/J.APCATB.2012.05.047>.
- [100] Grigoratos, T.: Regulation on Brake/Tire Composition. Non-Exhaust Emissions, 89–100 (2018). <http://doi:10.1016/B978-0-12-811770-5.00004-2>.
- [101] Oz, K.; Merav, B.; Sara, S.; Yael, D.: Volatile Organic Compound Emissions from Polyurethane Mattresses under Variable Environmental Conditions. *Environmental Science and Technology*, 53, 9171–9180 (2019). <http://doi:10.1021/acs.est.9b01557>.
- [102] VDA 278: Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobiles. VDA Verband der Automobilindustrie (2011).
- [103] Schrickel, K.; Cooper, J.: Analysis of VOCs in automotive trim components using TD-GC-MS.
- [104] Gagol, M.; Boczkaj, G.; Haponiuk, J.; Formela, K.: Investigation of volatile low molecular weight compounds formed during continuous reclaiming of ground tire rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 119, 113–120 (2015). <http://doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2015.05.007>.
- [105] Fregni, S.: Superior Processing New all-MDI Solutions for Automotive Seating with Low emission of Volatile Organic Compounds (VOC). (2010).
- [106] Allport, D. C.; Gilbert, D. S.; Outterside, S. M.: MDI and TDI: Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide; John Wiley & Sons, LTD;
- [107] Adamczyk, A.; Al-Rashid, J. E. A.; Panitzsch, T.; Su, J.; Adamczyk, A. J.; Arnold, A. R.: Aldehyde Emissions from Flexible Molded Foam In; American Chemistry Council Center for the Polyurethanes Industry (CPI) Technical Conference, (2015).
- [108] Naldzhiev, D.; Mumovic, D.; Strlic, M.: Polyurethane insulation and household products – A systematic review of their impact on indoor environmental quality. *Building and Environment*, 169, 106559 (2020). <http://doi:10.1016/J.BUILDENV.2019.106559>.
- [109] Inagaki, C.; Adachi, A.; Inoue, K.; Odor, C.: Development of Low Smell and Low VOC Polyurethane Foam. 51 (2020). <http://doi:10.11351/jsaeronbun.51.203>.
- [110] Polyurethane additives for automotive and moulded applications, Evonik Industries;
- [111] Hillier, K.; King, D. A.; Henneuse, C.: Study of Odours Coming Out of Polyurethane Flexible Foam Mattresses. *Cellular Polymers*, 28, 113–144 (2009). <http://doi:10.1177/026248930902800201>.
- [112] Registration Dossier - ECHA Available online: <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/13591>.
- [113] Pecka, I.; Wiglusz, R.; Sitko, E.; Nikel, G.: Assessment of the emission of volatile organic compounds from polyurethane foams. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny*, 55, 181–185 (2004).
- [114] Schupp, T.: Derivation of indoor air guidance values for volatile organic compounds (VOC) emitted from polyurethane flexible foam: VOC with repeated dose toxicity data. *EXCLI Journal*, 17, 784 (2018). <http://doi:10.17179/EXCLI2018-1440>.
- [115] Brodzik, K.; Faber, J.; Łomankiewicz, D.; Gołda-Kopek, A.: In-vehicle VOCs composition of unconditioned, newly produced cars. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 1052–1061 (2014). [http://doi:10.1016/S1001-0742\(13\)60459-3](http://doi:10.1016/S1001-0742(13)60459-3).
- [116] Huhtasaari, M. S.; Plaumann, R.; Grimminger, J.; Kniss, J. G.; Womack, F. D.: Catalysts and Silicone Surfactants for Reduced VOC Emissions of Polyester Slabstock Foam. *Polyurethanes Expo 2001*, , 431–441 (2020). <http://doi:10.1201/9780429332609-60>.

-
- [117] Huang, Y. C. T.; Tsuang, W.: Health effects associated with faulty application of spray polyurethane foam in residential homes. *Environmental Research*, 134, 295–300 (2014). <http://doi:10.1016/J.ENVRES.2014.07.015>.
- [118] Davis, A. Y.; Zhang, Q.; Wong, J. P. S.; Weber, R. J.; Black, M. S.: Characterization of volatile organic compound emissions from consumer level material extrusion 3D printers. *Building and Environment*, 160, 106209 (2019). <http://doi:10.1016/J.BUILDENV.2019.106209>.
- [119] Hillier, K.; Schupp, T.; Carney, I.: An Investigation into VOC Emissions from Polyurethane Flexible Foam Mattresses: Cellular Polymers, 22, 237–259 (2003). <http://doi:10.1177/026248930302200402>.
- [120] Hirschler, M. M.: Polyurethane foam and fire safety. *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 521–529 (2008). <http://doi:10.1002/PAT.1092>.
- [121] Mølgaard, B.; Viitanen, A. K.; Kangas, A.; Huhtiniemi, M.; Larsen, S. T.; Vanhala, E.; Hussein, T.; Boor, B. E.; Hämeri, K.; Koivisto, A. J.: Exposure to Airborne Particles and Volatile Organic Compounds from Polyurethane Molding, Spray Painting, Lacquering, and Gluing in a Workshop. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2015, Vol. 12, Pages 3756–3773, 12, 3756–3773 (2015). <http://doi:10.3390/IJERPH120403756>.
- [122] Reduce VOC's in Automotive-Seating Molding Operations - News - Hightower Products Available online: https://www.hightowerproducts.com/about/news/Reduce-VOCs-in-Automotive-Seating-Molding-Operations-_AE11.html (accessed on Dec 7, 2021).
- [123] Zhu, X. D.; Liu, Y.; Shen, J.: Volatile organic compounds (VOCs) emissions of wood-based panels coated with nanoparticles modified water based varnish. *European Journal of Wood and Wood Products*, 74, 601–607 (2016). <http://doi:10.1007/S00107-016-1012-7/TABLES/4>.
- [124] Capíková, A.; Tesařova, D.; Hlavaty, J.; Ekielski, A.; Mishra, P. K.: Estimation of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Human Health Risk Assessment of Simulated Indoor Environment Consisting of Upholstered Furniture Made of Commercially Available Foams. *Advances in Polymer Technology*, 2019, 5727536 (2019). <http://doi:10.1155/2019/5727536>.
- [125] Pei, J.; Yin, Y.; Cao, J.; Sun, Y.; Liu, J.; Zhang, Y.: Time dependence of characteristic parameter for semi-volatile organic compounds (SVOCs) emitted from indoor materials. *Building and Environment*, 125, 339–347 (2017). <http://doi:10.1016/J.BUILDENV.2017.08.052>.
- [126] Wirts, M.; Grunwald, D.; Schulze, D.; Uhde, E.; Salthammer, T.: Time course of isocyanate emission from curing polyurethane adhesives. *Atmospheric Environment*, 37, 5467–5475 (2003). <http://doi:10.1016/J.ATMOSENV.2003.09.023>.
- [127] Sakai, M.; Ishikawa, A.; Morii, M.; Kiuchi, K.: Non-VOC Catalysts for HR Molded Foams Used in Automotive Seating Applications. *Polyurethanes Expo 2001*, 33–39 (2020). <http://doi:10.1201/9780429332609-6>.
- [128] Dworakowska, S.; Bogdał, D.; Zaccheria, F.; Ravasio, N.: The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials. *Catalysis Today*, 223, 148–156 (2014). <http://doi:10.1016/J.CATTOD.2013.11.054>.
- [129] Suzuki, T.; Tokumoto, K.; Takahashi, Y.; Kiso, H.; Van Maris, R.; Tucker, J.: Zero Emission Polyurethane Catalyst—Reactive Strong Gelling Amine. *TOSOH Research & Technology Review*, 57, 13–21 (2013).
- [130] Rothe, J.; Cordelair, H.; Wehman, C.: New Catalysts for Low VOC in Flexible Slabstock Foam. *Journal of Cellular Plastics*, 37, 207–220 (2001). <http://doi:10.1106/X6BV-73PB-6FQC-KCRN>.
- [131] Sridaeng, D.; Jitaree, W.; Thiampanya, P.; Chantarasiri, N.: Preparation of rigid polyurethane foams using low-emission catalysts derived from metal acetates and ethanolamine. *E-Polymers*, 16, 265–275 (2016). <http://doi:10.1515/EPOLY-2016-0021/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- [132] Wegener, G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kleszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R. J.; Orzesek, H.; Pirkel, H. G.; Six, C.; Steinlein, C.; Weisbeck, M.: Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. *Applied Catalysis A: General*, 221, 303–335 (2001). [http://doi:10.1016/S0926-860X\(01\)00910-3](http://doi:10.1016/S0926-860X(01)00910-3).
-

- [133] Muuronen, M.; Deglmann, P.; Tomović, Ž.: Design Principles for Rational Polyurethane Catalyst Development. *Journal of Organic Chemistry*, 84, 8202–8209 (2019). http://doi:10.1021/ACS.JOC.9B01319/SUPPL_FILE/JO9B01319_SI_002.PDF.
- [134] Chaffanjon, P.; Grisgby, R. A.; Rister, E. L.; Zimmerman, R. L.: Use of Real-time FTIR to Characterize Kinetics of Amine Catalysts and to Develop New Grades for Various Polyurethane Applications, Including Low Emission Catalysts. *Journal of Cellular Plastics*, 39, 187–209 (2003). <http://doi:10.1177/0021955X03039003001>.
- [135] Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F.: On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chemical Reviews*, 113, 80–118 (2013). <http://doi:10.1021/cr300195n>.
- [136] Paule, J.: Setting the Bar Through Emission and Odor Management in the Polyurethane Industry. FEIHPUR, Evonik Industries (2018).
- [137] Eling, B.; Tomović, Ž.; Schädler, V.: Current and Future Trends in Polyurethanes: An Industrial Perspective. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 221, 2000114 (2020). <http://doi:10.1002/MACP.202000114>.
- [138] Andersson, A.; Lundmark, S.; Magnusson, A.; Maurer, F. H. J.: Vibration and Acoustic Damping of Flexible Polyurethane Foams Modified with a Hyperbranched Polymer. *Journal of Cellular Plastics*, 46, 73–93 (2010). <http://doi:10.1177/0021955X09348670>.
- [139] Ebe, K.; Griffin, M. J.: Factors affecting static seat cushion comfort. *Ergonomics*, 44, 901–921 (2001). <http://doi:10.1080/00140130110064685>.
- [140] Shan, C. W.; Ghazali, M. I.; Idris, M. I.: Improved vibration characteristics of flexible polyurethane foam via composite formation. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 7, 1031–1042 (2013). <http://doi:10.15282/IJAME.7.2012.19.0084>.
- [141] Shafigullin, L. N.; Yurasov, S. Yu.; Shayakhmetova, G. R.; Shafigullina, A. N.; Zharin, E. D.: Sound-absorbing polyurethane foam for the auto industry. *Russian Engineering Research* 2017 37:4, 37, 372–374 (2017). <http://doi:10.3103/S1068798X17040190>.
- [142] Zhang, C.; Li, J.; Hu, Z.; Zhu, F.; Huang, Y.: Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: Effect of interconnected porosity. *Materials & Design*, 41, 319–325 (2012). <http://doi:10.1016/J.MATDES.2012.04.031>.
- [143] Gayathri, R.; Vasanthakumari, R.; Padmanabhan, C.: Sound absorption, Thermal and Mechanical behavior of Polyurethane foam modified with Nano silica, Nano clay and Crumb rubber fillers. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4 (2013).
- [144] Shakirova, G. D.; Romanova, N. V.; Shafigullin, L. N.: The Influence of Heat Treatment on the Quality of Vehicle Component Parts Made of Rigid Polyurethane Foam. *Materials Science Forum*, 989, 10–15 (2020). <http://doi:https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.10>.
- [145] Tcharkhtchi, A.; Farzaneh, S.; Abdallah-Elhirs, S.; Esmacillou, B.; Nony, F.; Baron, A.: Thermal Aging Effect on Mechanical Properties of Polyurethane. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19, 571–584 (2014). <http://doi:10.1080/1023666X.2014.932644>.
- [146] Pellizzi, E.; Lattuat-Derieux, A.; Lavédrine, B.; Cheradame, H.: Degradation of polyurethane ester foam artifacts: Chemical properties, mechanical properties and comparison between accelerated and natural degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 255–261 (2014). <http://doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2013.12.018>.
- [147] Yang, S. S.; Lee, J. W.; Kim, J. H.; Kang, Y. J.: Effect of thermal aging on the transport and acoustic properties of partially reticulated polyurethane foams. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 152, 2369–2381 (2022). <http://doi:10.1121/10.0014913>.
- [148] Sonnenschein, M.; Wendt, B. L.; Schrock, A. K.; Sonney, J. M.; Ryan, A. J.: The relationship between polyurethane foam microstructure and foam aging. *Polymer*, 49, 934–942 (2008). <http://doi:10.1016/J.POLYMER.2008.01.008>.
- [149] Jiao, L.; Xiao, H.; Wang, Q.; Sun, J.: Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2687–2696 (2013). <http://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032>.

-
- [150] Chen, X.; Huo, L.; Jiao, C.; Li, S.: TG–FTIR characterization of volatile compounds from flame retardant polyurethane foams materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 186–191 (2013). <http://doi:10.1016/J.JAAP.2012.12.017>.
 - [151] Merillas, B.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M. Á.: A New Methodology Based on Cell-Wall Hole Analysis for the Structure-Acoustic Absorption Correlation on Polyurethane Foams. *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 1807, 14, 1807 (2022). <http://doi:10.3390/POLYM14091807>.
 - [152] Berardi, U.; Madzarevic, J.: Microstructural analysis and blowing agent concentration in aged polyurethane and polyisocyanurate foams. *Applied Thermal Engineering*, 164, 114440 (2020). <http://doi:10.1016/J.APPLTHERMALENG.2019.114440>.
 - [153] Reignier, J.; Alcouffe, P.; Méchin, F.; Fenouillot, F.: The morphology of rigid polyurethane foam matrix and its evolution with time during foaming – New insight by cryogenic scanning electron microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 552, 153–165 (2019). <http://doi:10.1016/J.JCIS.2019.05.032>.
 - [154] Reignier, J.; Alcouffe, P.; Méchin, F.; Fenouillot, F.: The morphology of rigid polyurethane foam matrix and its evolution with time during foaming – New insight by cryogenic scanning electron microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 552, 153–165 (2019). <http://doi:10.1016/J.JCIS.2019.05.032>.
 - [155] Boubakri, A.; Haddar, N.; Elleuch, K.; Bienvenu, Y.: Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. *Materials & Design*, 31, 4194–4201 (2010). <http://doi:10.1016/J.MATDES.2010.04.023>.
 - [156] Tian, Q.; Krakovský, I.; Yan, G.; Bai, L.; Liu, J.; Sun, G.; Rosta, L.; Chen, B.; Almásy, L.: Microstructure Changes in Polyester Polyurethane upon Thermal and Humid Aging. *Polymers* 2016, Vol. 8, Page 197, 8, 197 (2016). <http://doi:10.3390/POLYM8050197>.
 - [157] ASTM D3574: Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials — Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams (2013), 1–29.
 - [158] ISO 10534-2:1998 - Acoustics — Determination of sound absorption coefficient and impedance in impedance tubes — Part 2: Transfer-function method Available online: <https://www.iso.org/standard/22851.html>.
 - [159] ASTM E1050 - 19 Standard Test Method for Impedance and Absorption of Acoustical Materials Using a Tube, Two Microphones and a Digital Frequency Analysis System Available online: <https://www.astm.org/Standards/E1050.htm>.
 - [160] Oenema, J.; Liu, H.; Coensel, N. De; Eschenbacher, A.; Van de Vijver, R.; Weng, J.; Li, L.; Wang, C.; Van Geem, K. M.: Review on the pyrolysis products and thermal decomposition mechanisms of polyurethanes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 168, 105723 (2022). <http://doi:10.1016/J.JAAP.2022.105723>.
 - [161] Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C.: Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science (Oxford)* (2009), 34, 1068–1133.
-