

Alacsony illékony szervesanyag (VOC) -tartalmú poliuretánok fejlesztése és vizsgálata

Hornyák-Mester Enikő^{1,2,3*}, Muránszky Gábor², Groh Werner Péter³,
Viskolcz Béla^{1,2}, Farkas László⁴, Mihalkó Andrea⁴

¹Korszerű Anyagok és Intelligens Technológiák Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ (FIEK),
Miskolci Egyetem, Miskolc, Magyarország

²Kémiai Intézet, Miskolci Egyetem, Miskolc, Magyarország

³Magyar Olaj- és Gázipari Nyrt., Budapest, Magyarország

⁴Wanhua-BorsodChem Zrt., Kazincbarcika, Magyarország

*Levelező szerző, e-mail: eniko.hornyak-mester@uni-miskolc.hu

Beérkezett: 2025. július 30.; elfogadva: 2026. március 24.

Összefoglalás

A környezetvédelmi és egészségügyi kérdések kritikusak a poliuretán (PUR) gyártásában és felhasználásában, ideértve az alkalmazott adalékanyagokat, amelyek emissziójuk révén egészségkárosító hatással rendelkezhetnek. A tradicionális és az alacsony emissziójú adalékokkal készült PUR-habok öregedés hatására bekövetkező degradációja között lényeges különbségek figyelhetők meg, amelyek az anyag fizikai tulajdonságaira is hatással vannak. Ennek következtében poliuretán rugalmas habok különböző öregítések hatására bekövetkező mikroszerkezeti változásait vizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkóppal. Az alacsony emissziós haboknál az öregítési eljárások jelentősebb mikroszerkezeti változásokat okoztak, ami rámutat a használati körülmények fontosságára az alapanyagok megválasztásakor.

Kulcsszavak: poliuretán, rugalmas habok, emisszió, illékony szerves anyag, adalékanyagok

Development and testing of polyurethanes with low volatile organic compound (VOC) content

Enikő Hornyák-Mester^{1,2,3}, Gábor Muránszky², Werner Péter Groh³,
Béla Viskolcz^{1,2}, László Farkas⁴, Andrea Mihalkó⁴

¹Advanced Materials and Intelligent Technologies in Higher Education and Industrial Collaboration Centre,
University of Miskolc, Miskolc, Hungary

²Institute of Chemistry, University of Miskolc, Miskolc, Hungary

³Hungarian Oil and Gas Plc., Budapest, Hungary

⁴Wanhua-BorsodChem, Kazincbarcika, Hungary

Summary

Environmental and health issues are critical in the production and use of polyurethane (PUR), including the raw materials and additives used, which can have potential health effects, especially through their emissions. Significant differences can be observed between the changes in cell structure during aging of polyurethane foams made with traditional and low-emission additives, which also have a direct impact on the physical properties of the material.

As a result, the microstructural changes of flexible polyurethane foams – a reference sample with traditional additives and six samples with low-emission additives – were investigated before and after two different aging processes using scanning electron microscopy (SEM). The samples were prepared using FOAMAT 285 foam qualification system. Two methods of the ASTM D3574 standard were used for the aging tests. To examine the effect of long-term high temperature usage in dry conditions, the standard's Test K method was applied, which is a dry aging test. During this, the samples were kept in a drying oven (POL-EKO) at 140 °C for 22 hours. To examine the use in wet

conditions, the standard's Test J method was used, which is an autoclave aging test. During the test, the samples were kept in a steam sterilizing autoclave (Biobase) at 120 ± 5 °C and 140 kPa for 2 hours.

Based on the results, the aging processes cause more significant microstructural changes in low-emission foams. It can be concluded that in general, autoclave aging resulted in the greatest cell size increase and thus a greater degree of structural degradation, in which moisture and heat are used together. Overall, the low-emission samples have a narrower distribution of cell wall thickness in the original state, which indicates a more homogeneous initial structure. As a result of aging, the thinning of the cell walls occurs mainly after autoclave aging, but the extent of degradation depends on the additives used in the formula and their interaction with each other.

These results also clearly show that when choosing additives, in addition to low emission, the cell structure appropriate to the intended use must also be taken into account, which has a direct impact on the material properties, and considering the conditions of use is also an important task. The samples made with low emission additives generally have a more compact and homogeneous cell structure, which can be a particularly advantageous feature in terms of sound absorption properties. In addition, it can be stated that in most cases the cell structure of low emission foams is not affected by heat more than in the case of the reference sample containing traditional additives, thus the low emission formulas developed during the research work can be safely used in the interior of a car, for example as a sound absorber or cushioning, while also avoiding harmful effects on health.

Keywords: polyurethane, flexible foams, emission, volatile organic compound, additives

Bevezetés

A poliuretán (PUR) a világ legsokoldalúbb, széles körben alkalmazott műanyagai közé sorolható. Alkalmazását két fontos paraméter határozza meg: az anyag sűrűsége és merevsége, amelyek alapján rugalmas, félkemény vagy merev anyagkategóriákba csoportosíthatók. Felhasználásukat tekintve a termékpalettában megtalálhatók rugalmas és merev habok, elasztomerek, bevonatok, ragasztóanyagok és egyéb termékek (Szycher 2012). A rugalmas habok elsősorban kényelmi funkciót töltenek be: például autóülésekben és egyéb párnázóanyagokban gyakran alkalmazzák őket könnyű, de tartós szerkezetük miatt (Akindoyo et al. 2016; Suleman et al. 2014).

A poliuretánhabok anyagminőségét elsődlegesen a kiindulási komponensek kémiai összetétele határozza meg. A gyártási folyamat két alapvető nyersanyaga, az izocianát és a polioliol reakciós polimerizáció révén uretánkötések kialakulásához vezet, amelyek a polimerszerkezet alapját képezik (Dutta 2018). A habstruktúra stabilitását és a végtermék fizikai tulajdonságait ugyanakkor jelentős mértékben befolyásolják az alkalmazott adalékanyagok is, például katalizátorok, habosítószerkezetek és felületaktív anyagok, amelyek együttesen a kívánt morfológiai és mechanikai jellemzők elérését szolgálják (Gama et al. 2018).

A poliuretánok jövőbeli fejlesztése szempontjából a fő mozgatórugók – az ipar számos területéhez hasonlóan – a fenntarthatóság és a különböző környezetvédelmi előírásoknak és szabványoknak való 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 (Adetunji et al. 2021). Az emisszió egy jelentős részét az illékony szerves vegyületek (VOC) teszik ki, amelyek vizsgálata kitüntetett figyelmet kapott az emberi kényelemre és egészségre gyakorolt káros hatásuk miatt (Pecka et al. 2004; Schupp

2018). Definíció szerint ezek olyan szerves vegyületek, amelyek összetétele lehetővé teszi, hogy normál beltéri légköri hőmérsékleti és nyomásviszonyok között elpárologjanak (Li et al. 2023). Ennek következtében, illetve a szabályozások szigorítása miatt az elmúlt években kiemelt fontosságúvá vált a termékek emissziós tulajdonságainak vizsgálata, különös tekintettel illékony szervesanyag-tartalmukra. A kutatások egy része a rugalmas, merev és elasztomer poliuretánhabokban megtalálható illékony anyagok detektálásával foglalkozott (Capikova et al. 2019; Hillier et al. 2003; Oz et al. 2019). Ezenkívül ipari elvárásként is megjelent a VOC-tartalom csökkentése, ennél fogva elkerülhetetlen, hogy a poliuretánhabtermékek emissziós tulajdonságait a környezetvédelmi elvárásoknak megfelelően alakítsuk.

A poliuretánhabok kémiai összetételének megváltoztatása vagy különféle adalékok hozzáadása a formulához az anyagtulajdonságok módosításának ismert módjai (Eling et al. 2020). Ekkor megváltozhat a végtermék mechanikai integritása, ami ütközés vagy deformáció esetén különösen fontos lehet gépjárművekben, védőfelszerelésekben vagy épületek szigetelése során biztonságtechnikai szempontból (Mizera et al. 2025). A poliuretánhabok öregedésének vizsgálata szintén fontos feladat; ezzel kapcsolatban kiterjedt kutatások folytak az évek során. Például az autó belsejében és motorterében fellépő rendkívül magas hőmérséklet hatását vizsgálták a poliuretánhabokból készült alkatrészek különböző anyagtulajdonságaira (Shakirova et al. 2020). Szintén megvizsgálták a poliuretánok különböző hőmérsékleteken végzett termikus öregítést követő mechanikai tulajdonságait (Tcharkhtchi et al. 2014). Különböző módszerekkel vizsgálták a poliuretánok természetes öregedésének hatását, beleértve a nyomóerő-elhajlás tesztet is (Pellizzi et al. 2014). Felmérték a termikus öregedés hatását a poliuretánhabok akusztikai tulajdonságaira (Yang et al. 2022). Továbbá elemezték különböző összetételű poliuretánhabok nedvesen öregített viselkedését nyomó-

terhelés hatására és magas hőmérsékleten öregített minták terhelési veszteségeit (Sonnenschein et al. 2008).

Az öregítési vizsgálatok során tapasztalt cellaszerkezeti változások értékelése során különös figyelmet kell fordítani a cellaméret és a cellafalvastagság, valamint ezek arányának vizsgálatára (Merillas et al. 2022; Zhang et al. 2012). A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) hatékony eszköz a habok mikroszerkezeti változásainak vizsgálatára, mivel nagy felbontású képeket biztosít a cellaszerkezet elemzéséhez (Berardi-Madzarevic 2020; Reignier et al. 2019). A tradicionális és az alacsony emissziójú adalék anyagokkal készült poliuretánhabok cellaszerkezeti változásai között lényeges különbségek figyelhetők meg. A magas hőmérséklet és a nedvesség kombinációja fokozott cellaszerkezeti degradációhoz vezethet, különösen az alacsony emissziójú adalékok felhasználásával készült habok esetében (Boubakri et al. 2010; Tian et al. 2016). A különböző körülmények között végzett öregítési vizsgálatok hatására bekövetkező mikroszerkezeti változások részletesebb megértése hozzájárulhat a poliuretánhabok élettartamának és teljesítményének javításához.

Vizsgált anyagok és mérési módszerek

Felhasznált anyagok

A kutatómunka során előállított poliuretán rugalmas hab minták egy MDI (metilén-difenil-diizocianát) típusú izocianát (Ongronat TR 4040, Wanhua-Borsod-Chem), egy poliéter-típusú alap polioliol (Wanol F3160, Wanhua) és különböző adalék anyagok (habosítószer, katalizátorok, felületaktív anyag) felhasználásával készültek. A minták elkészítésekor minden esetben 1,0 izocianát-index került alkalmazásra. A referencia poliuretánhab-minta (Ref) tradicionális adalék anyagokkal készült, míg az alacsony emissziós rugalmas poliuretánhabok (W1–W6) különböző gyártók alacsony emissziós adalék anyagainak felhasználásával készültek (1. táblázat), a korábbi kutatások során azonosított illékony

szervesanyag (VOC) tartalomnak megfelelően (Hornyák-Mester et al. 2023).

Habosítószerként minden esetben desztillált víz, cellanyitó poliolként Alcupol F3231 (Repsol) került alkalmazásra. Ezenkívül a térhálósító katalizátor is megegyezett a mintákban (Tegoamin DEOA 85, Evonik), mivel a korábbi eredmények alapján ez nem okoz illékonyanyag-kibocsátást (Hornyák-Mester et al. 2023). A minták a Miskolci Egyetem Poliuretán Laboratóriumában fellelhető FOAMAT 285 habminősítő berendezéssel, egylites kiserelésben, 60 g teljes tömeggel készültek, ami az alkalmazott alapanyagok és összetételarány mellett ideális habemelkedést biztosít.

Mikroszerkezeti vizsgálatok

A cellaszerkezet változásainak vizsgálatára pásztázó elektronmikroszkópos (scanning electron microscopy, SEM) méréseket végeztünk a rugalmas poliuretánhab-mintákon a Wanhua-BorsodChem laboratóriumában. Az alkalmazott készülék típusa JEOL JSM-IT100 pásztázó elektronmikroszkóp volt. A kiértékeléshez felhasznált mérések minden esetben 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 vizsgálatokat megelőzően minta-előkészítést végeztünk. A mikroszkópos vizsgálat mintáit a poharas habosítással kapott tömbhabok középső, szemrevételezésre homogén részéből vágtuk ki oly módon, hogy a minta-méret egy irányban maximum 2 cm. A tömbminták rögzítése kétoldalú szénragasztó segítségével, réztuskóra történt. A vezetőképes minták a megfelelő rögzítést követően közvetlenül behelyezhetők voltak a vizsgáló-berendezésbe. A minták mérése mind az eredeti vágási felület mentén, mind az arra merőleges irányban megtörtént. Mintánként minden esetben három-három kép került kiértékelésre a megfelelő adatmennyiség biztosítása érdekében.

1. táblázat | A kutatómunka során a rugalmas poliuretánhabok előállításához alkalmazott adalék anyagok típusa és mennyisége php-ban (parts per hundred polyol) megadva a referenciamintában (Ref) és az alacsony illékony szervesanyag-tartalmú mintákban (W1–W6)

Funkció	Adalék anyag	Mintaazonosító						
		Ref [php]	W1 [php]	W2 [php]	W3 [php]	W4 [php]	W5 [php]	W6 [php]
felületaktív anyag	Tegostab B4113	0,80						
	Tegostab B8734 LF2		0,80	0,80	0,80	0,80		
	Tegostab B8715 LF2						0,80	0,80
gélkatalizátor	DABCO 33-LV	0,15	0,15					
	DABCO NE 1090			0,50			0,50	
	DABCO NE 1550				0,50			0,50
	Niax EF-600					0,15		
habosító katalizátor	Jeffcat ZF 22	0,10						
	Jeffcat ZF 10		0,10	0,10	0,10	0,10		
	DABCO NE 300						0,10	0,10

Öregítési vizsgálatok

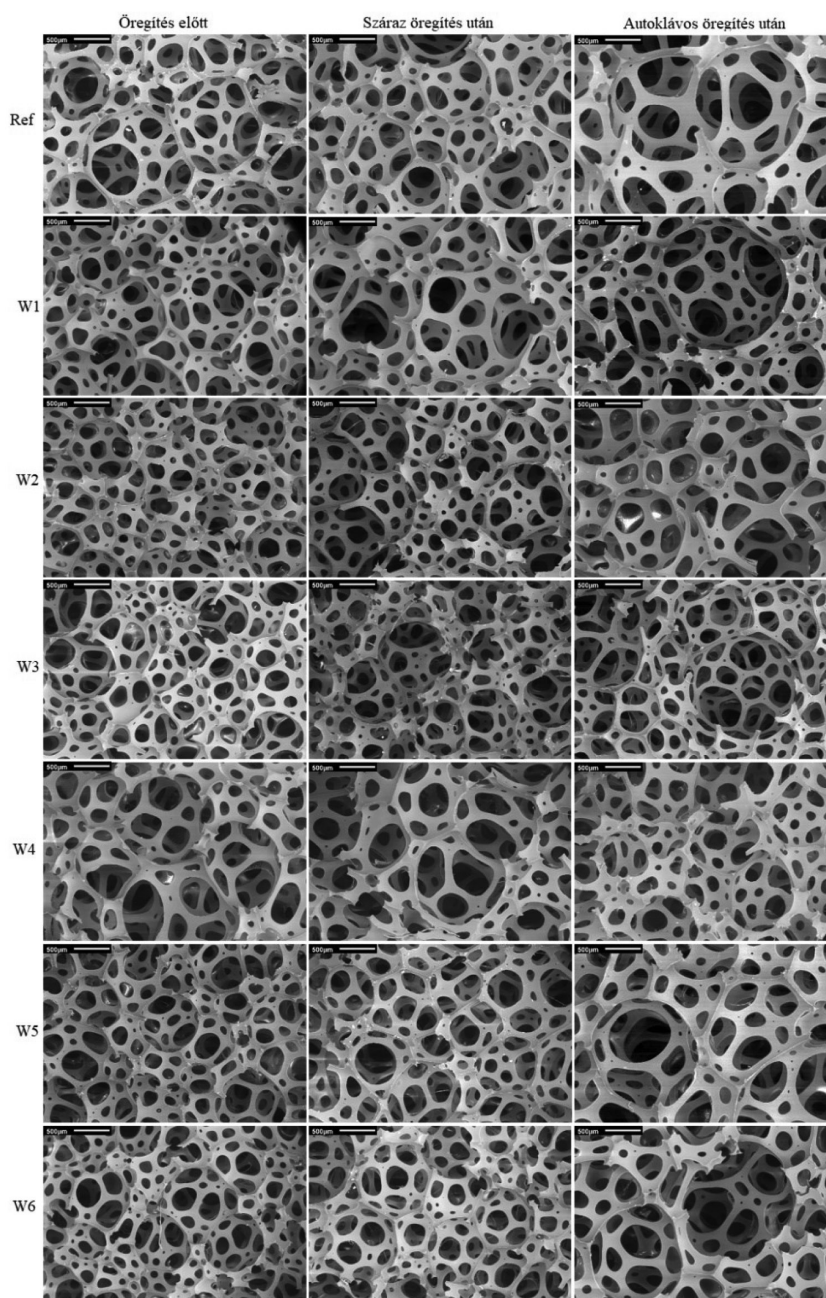
A poliuretán-minták hosszú távú használatára különböző körülmények között két öregedési vizsgálatot végeztünk a Miskolci Egyetem FIEK környezetvizsgáló laboratóriumában ASTM D3574 felhasználásával, amely egy komplex vizsgálati szabvány rugalmas cellás anyagok, elsősorban rugalmas poliuretánhabok fizikai és mechanikai tulajdonságainak értékelésére.

A hosszú távú, magas hőmérsékletű, száraz körülmények közötti használat hatásának vizsgálatára a szabvány Teszt K módszere került alkalmazásra, amely egy száraz öregítési vizsgálat. Ennek során a mintákat légkeveréses

szárítószekrényben (POL-EKO Aquaterra SLW240) huszonkét órán át $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartottuk.

A nedves körülmények közötti használat vizsgálatára a szabvány Teszt J módszere került alkalmazásra, amely egy autoklávos öregítési vizsgálat. A vizsgálat során két órán át $120\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 140 kPa nyomáson (*Procedure J₂*, módosított időtartammal) gőz sterilizáló autoklávban (Biobase) voltak a minták.

Az öregítési vizsgálatok után a minták a szabványban meghatározott körülmények között ($23\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50 ± 5 százalék relatív páratartalom) legalább két órán át kondicionálásra kerültek a mikroszerkezeti vizsgálatok ismételt elvégzése előtt.



1. ábra SEM-felvételek a referenciamintáról (Ref) és az alacsony emissziós adalékokkal készült mintákról (W1–W6) 35-szörös nagyítással
Forrás: saját szerkesztés

Vizsgálati eredmények

A referencia poliuretán rugalmas hab minta (Ref) és az alacsony emissziós adalékokkal készült minták (W1–W6) mikroszerkezeti jellemzőit száraz és autoklávós öregítési vizsgálatok előtt és után vizsgáltuk. A cella- és cellafalméret meg határozásához minden esetben három-három, pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készült felvétel került kiértékelésre. Az 1. ábra egy-egy SEM-felvételt mutat be az öregítések előtt, illetve után, 35-szörös nagyítás alkalmazásával.

Mint az a felvételeken is látszik, az alacsony emissziós adalékokkal készült minták cellái szemmel láthatóan kisebbek, mint a referenciaminta cellái. A száraz öregítést követően több esetben szabad szemmel is látható a cellák roncsolódása, legjelentősebb mértékben a W3 minta esetében. Néhány esetben nagyobb cellák megjelenése is észrevehető. Az autoklávós 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 kivé-

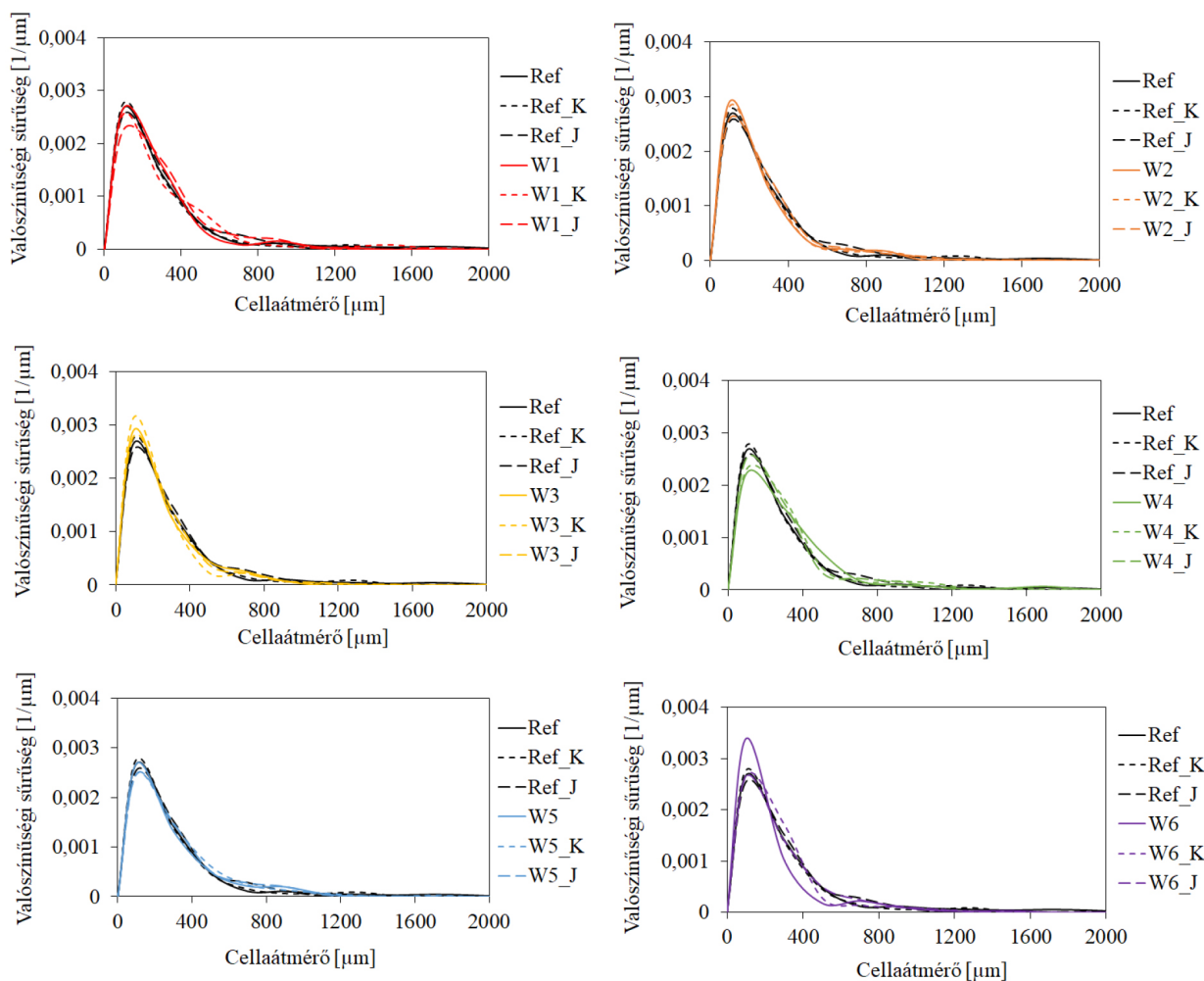
telével. A cellaméret- és cellafalvastagság-adatok részlete sebb összefoglaló táblázata megtekinthető egy korábbi publikációmban (Hornnyák-Mester et al. 2024a).

A korábbi eredmények alapján az alkalmazott formulamódosítások hatására a nyomószilárdság csökken, ugyanakkor a kisebb cellaméret kedvezően befolyásolja a hangelnyelő képességet, ami különösen az akusztikai alkalmazások szempontjából előnyös (Hornnyák-Mester et al. 2024b).

A cellaméret változása különböző öregítési eljárások hatására

A cellaméret-eloszlás normált differenciális görbéit az öregítések előtt, illetve után a 2. ábra mutatja be. A differenciális eloszlásgörbék hisztogramalapú feldolgozással készültek, majd normalásra kerültek az alkalmazott osztályközök és az összes elemszám segítségével, így a valószínűségi sűrűségfüggvényeket ábrázoltuk.

A kiindulási állapotban a legtöbb minta kisebb átlagos cellamérettel és szűkebb eloszlással rendelkezett, mint



2. ábra

A cellaméret-eloszlás normált differenciális görbéinek összehasonlítása a referencia poliuretánhab-mintánál (Ref), illetve az alacsony emissziós poliuretánhab-mintáknál (W1–W6) öregítések előtt és után (száraz öregítés jelölése: _K; autoklávós öregítés jelölése: _J)

Forrás: saját szerkesztés

a referenciaminta (276 μm), ami kompaktabb cellaszerkezetre és homogénebb habképződésre utal. Azonban az öregítések hatására az alacsony emissziós minták többségénél megfigyelhető volt a cellaméreték kismértékű növekedése és az eloszlás szélesedése, ami a cellaszerkezet nagyobb mértékű degradációjára utalhat.

A W1–W4 minták, amelyek 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 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, illetve 250 μm -re nőtt autoklávós öregítés után, így a nedves környezet hatása itt is jelentősebb volt. A W3 mintában, amelynek formulája DABCO NE 1550 gélkatalizátort tartalmazott, szintén hasonló, de valamivel enyhébb mértékű szerkezeti változások észlelhetők: autoklávós öregítés hatására az átlagos cellaátmérő 209 μm -ről 233 μm -re nőtt. Érdekes, hogy száraz öregítés hatására az átlagos cellaméret itt csökkent (200 μm -re), ami a cellaméret minimális inhomogenitásával vagy a kiértékelési bizonytalansággal magyarázható. A W4 minta, amelyben a Jeffcat ZF 10 mellett Niox EF-600 gélkatalizátor került alkalmazásra, 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 azért tapasztalható, mert a Niox EF-600 alkalmazása miatti nagyobb víztartalom következtében a keletkező polimer több és/vagy nagyobb méretű kemény (hidrogénhid-kötésekkel stabilizált polikarbamid) szegmenst tartalmaz, ami megváltoztatja a polimer termoplasztikus viselkedését. Ezenkívül 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 a homogén szerkezet eléréséhez valószínűleg a habosítószer (víz) mennyiségének csökkentése vagy nagy nyomású gépi habosítás alkalmazása szükséges.

A W5 és W6 minták esetében, ahol a DABCO NE 300 habosító katalizátor mellett Tegostab B8715 LF2 stabilizátor és DABCO NE 1090 (W5), illetve DABCO NE 1550 (W6) gélkatalizátorok kerültek alkalmazásra, a cellaszerkezet jóval érzékenyebbnek mutatkozott, különösen a W6 minta esetében. A W5 mintában az átlagos cellaátmérő öregítés előtt 246 μm volt; ez száraz öregítés után 269 μm -re, autoklávós öregítés után pedig 265 μm -re emelkedett. A W6 minta kiindulási állapotban is kisebb cellamérettel rendelkezett (199 μm), amely érték száraz öregítés után 229 μm -re, autoklávós kezelés hatására 244 μm -re emelkedett.

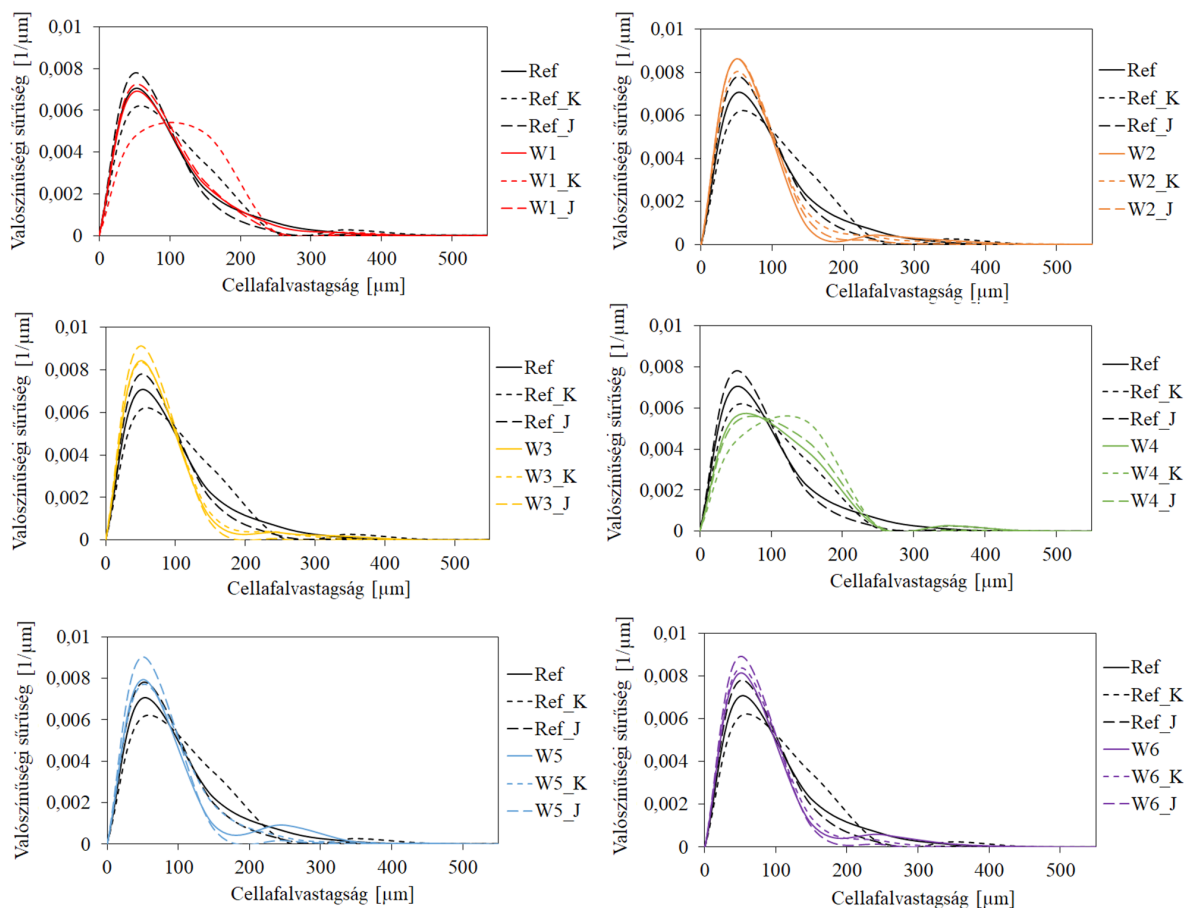
A cellafal vastagságának változása különböző öregítési eljárások hatására

A cellafalvastagságok normált differenciális eloszlásgörbéit az öregítések előtt, illetve után a 3. ábra mutatja be. A cellaméretreklhez hasonlóan a differenciális eloszlásgörbék hisztogramalapú feldolgozással készültek, majd normálásra kerültek az alkalmazott osztályközök és az összes elemszám segítségével, így a valószínűségi sűrűségfüggvényeket ábrázoltuk.

Az alacsony emissziós habminták többsége öregítés előtti állapotban a referenciamintánál szűkebb cellafalvastagság-eloszlást mutatott – a W4 minta kivételével –, ami nagyobb kezdeti szerkezeti homogenitásra utal, azonban az öregítések degradációs hatása a cellafalakra jól kimutatható. A referenciamintánál az átlagos cellafalvastagság száraz öregítés után kevéssé változott (102 μm → 100 μm), autoklávós öregítés után pedig csökkenő tendenciát mutatott (91 μm), ami arra utal, hogy tradicionális adalékok alkalmazása esetén is fellép habszerkezeti degradáció a hó és a nedvesség egyidejű alkalmazása esetén. Ezt az a tény is igazolja, hogy a korábbi kutatások során a nyomóvizsgálatnál az autoklávós öregítést követően a referenciaminta erőváltozása is 15 százalék felett volt, illetve az akusztikai vizsgálat esetében is jelentkezett a hangnyelési együttható lokális csökkenése, habár kisebb mértékben, mint az alacsony emissziós adalékokkal készült minták többségénél (Hornák-Mester et al. 2024b).

A W1–W4 mintáknál, ahol Jeffcat ZF 10 habosító katalizátor és Tegostab B8734 LF2 szilikon stabilizátor került alkalmazásra, száraz öregítés során két esetben megfigyelhető az átlagos vastagság növekedése. Például a W1 mintánál (DABCO 33-LV gélkatalizátor) az érték 99 μm -ről 104 μm -re nőtt. Ekkor előfordulhat, hogy hó hatására megváltozik a térhálószerkezet, illetve – mivel a polimerben jelenős szerepe van a másodlagos kötéseknek – ezek hó hatására történő átrendeződése is bekövetkezhet. Hasonló tendencia volt észlelhető a W4 mintánál, ahol száraz öregítés után az átlagos vastagság 107 μm -ről 109 μm -re nőtt. A W4 mintánál, amelynél Niox EF-600 gélkatalizátor került alkalmazásra, feltehetően 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 hatására 85 μm -ről 75 μm -re csökkent az átlagos cellafalvastagság.

A legnagyobb mértékű átlagos cellafalvastagság-csökkenés a DABCO NE 300 habosító katalizátort és Tegostab B8715 LF2 szilikon felületaktív anyagot tartalmazó mintákban, vagyis 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 referenciamintához hasonló cellafalvastagsággal rendelkeztek (W5: 100 μm ; W6: 95 μm), de az öregítések hatására az



3. ábra | A cellafalvastagságok normált differenciális eloszlásgörbéinek összehasonlítása a referencia poliuretánhab-mintánál (Ref), illetve az alacsony emissziós poliuretánhab-mintáknál (W1–W6) öregítések előtt és után (száraz öregítés jelölése: _K; autoklávus öregítés jelölése: _J)
 Forrás: saját szerkesztés

értékek mindkét módszer esetén csökkentek (W5: száraz öregítés – 94 μm, autoklávus öregítés – 81 μm; W6: száraz öregítés – 86 μm, autoklávus öregítés – 78 μm). A DABCO NE 300 katalizátor jelenléte tehát – különösen, ha DABCO NE 1090 vagy DABCO NE 1550 gélkatalizátorokkal kombinálva kerül alkalmazásra – fokozott érzékenységet eredményez az öregedésekre, mindelelőtt autoklávus körülmények között, aminek következtében feltételezhetően csökken a térhálóság.

A cellaátmérők és a cellafalvastagságok statisztikai értékelése

A 2. táblázat tartalmazza az alacsony emissziós adalékokkal készült poliuretánhab-minták (W1–W6) cellaátmérőinek és cellafalvastagságainak statisztikai összehasonlítását a referencia poliuretánhab-minta (Ref) értékeivel. A táblázatban feltüntetésre került a mintánként feldolgozott összesített adatmennyiség (n), az átlagos átmérők ($D_{\text{átlag}}$), illetve a mintaszórás (s). A referencia- és az alacsony emissziós minták közötti eltérések vizsgálatára meghatározásra került a szignifikancia (p) értéke t-próba segítségével. A szignifikanciavizsgálat célja annak megállapítása volt, hogy a különböző minták

cellaszerkezete közötti különbségek statisztikailag szignifikánsak-e ($p < 0,05$), vagy véletlenszerű ingadozásból adódnak.

A referencia- és az alacsony emissziós minták cellaszerkezete közötti különbségek jelentőségének további vizsgálatára Cohen-féle effektusmérték (Cohen’s d) is meghatározásra került. A Cohen’s d az átlagok különbségének és a két minta egyesített (pooled) szórásának hányadosaként került kiszámításra. A Cohen’s d értékek értelmezése a szakirodalomban elfogadott kategóriák alapján történt ($d = 0-0,2$ – a különbség elhanyagolható; $d = 0,2-0,5$ – kismértékű különbség; $d = 0,5-0,8$ – közepes mértékű különbség), amelyek segítségével a különböző adalék anyagok mikroszerkezetre gyakorolt valós hatása könnyebben összehasonlítható.

A szignifikanciaértékek alapján a cellaméreték között jelentkező különbségek a legtöbb minta esetében inszignifikánsak ($p > 0,05$) – a W3, W3_K és W6 minták kivételével, amelyeknél egyaránt DABCO NE 1550 gélkatalizátor került alkalmazásra. Ezt az eredményt a Cohen’s d értékek is megerősítik, amelyek alapján ezeknél a mintáknál kismértékű változás lépett fel a cellaszerkezetben. Ezzel szemben a cellafaladatok esetében a minták jelentős részénél tapasztalható szignifikáns változás ($p < 0,05$),

2. táblázat | Alacsony emissziós adalékokkal készült poliuretánhab-minták (W1–W6) cellaátmérőinek és cellafalvastagságainak statisztikai összehasonlítása a referencia poliuretánhab-minta (Ref) értékeivel öregítések előtt és után (jelölések: _K = száraz öregítés utáni minták; _J = autoklávus öregítés utáni minták; n = elemzett adatmennyiség; $D_{\text{átlag}}$ = átlagos cella-/cellafalátmérők; s = szórás; p = szignifikancia; d = Cohen's d)

Minta	Cella					Cellafal				
	n [-]	$D_{\text{átlag}}$ [μm]	s [-]	p [-]	d [-]	n [-]	$D_{\text{átlag}}$ [μm]	s [-]	p [-]	d [-]
Ref	322	276	318	–	–	197	102	50	–	–
Ref_K	394	251	243	–	–	304	100	53	–	–
Ref_J	447	259	254	–	–	364	91	34	–	–
W1	379	241	220	0,05	0,13	285	99	52	0,30	0,05
W1_K	334	278	295	0,11	0,10	302	104	46	0,15	0,08
W1_J	566	281	185	0,09	0,10	434	95	32	0,04	0,13
W2	349	229	225	0,01	0,17	284	87	51	$6,71 \times 10^{-4}$	0,30
W2_K	489	239	231	0,23	0,05	332	92	50	0,03	0,15
W2_J	566	250	236	0,27	0,04	404	84	33	$2,16 \times 10^{-3}$	0,21
W3	350	209	206	$7,39 \times 10^{-4}$	0,25	285	85	53	$2,88 \times 10^{-4}$	0,32
W3_K	505	200	193	$8,13 \times 10^{-4}$	0,24	404	86	43	$5,61 \times 10^{-5}$	0,30
W3_J	547	233	250	0,05	0,10	371	75	23	$2,13 \times 10^{-14}$	0,57
W4	301	302	304	0,14	0,09	289	107	58	0,16	0,09
W4_K	397	280	285	0,07	0,11	312	109	42	0,01	0,18
W4_J	512	255	222	0,40	0,02	411	103	37	$1,24 \times 10^{-6}$	0,33
W5	367	246	242	0,08	0,11	321	100	67	0,36	0,03
W5_K	425	269	249	0,17	0,07	343	94	43	0,04	0,14
W5_J	490	265	246	0,37	0,02	373	81	28	$8,68 \times 10^{-6}$	0,32
W6	473	199	242	$1,42 \times 10^{-4}$	0,28	339	95	58	0,06	0,13
W6_K	401	229	219	0,11	0,09	354	86	37	$3,00 \times 10^{-5}$	0,32
W6_J	565	244	234	0,16	0,06	372	78	29	$3,96 \times 10^{-9}$	0,43

különösen az öregítéseket követően. A Cohen's d értékek ebben az esetben is jó összefüggést mutatnak: a szignifikáns eltérések esetén a d értékek alapján kis-, illetve egy esetben közepes mértékű eltérések észlelhetők a referencia- és az alacsony emissziós minták között. A legnagyobb mértékű eltérés a cellaméretekhez hasonlóan a W3, illetve W6 minták esetén észlelhető az öregítéseket követően. Mindezek alapján kijelenthető, hogy az alkalmazott gélkatalizátor az adott formulák esetén nagyobb mértékű cellaszerkezeti változást eredményez, és érzékenyebb az öregítésekre a referenciamintához képest. Általánosan elmondható, hogy az autoklávus kezelés hatására nagyobb mértékű cellafalvastagság-különbségek jelentkeztek, ami a korábbi eredményeknek megfelelően (Hornják-Mester et al. 2024b) nagyobb mértékű szerkezeti változásra utal nedves körülmények hatására.

Összefoglalás és következtetések

Összességében megállapítható, hogy az alacsony emissziós minták a kiindulási állapotban általánosságban keskenyebb eloszlású cellafalvastagsággal rendelkeznek, ami homogénebb kezdeti szerkezetre utal. Az öregedések

hatására a cellafalak vékonyodása főként az autoklávus öregítés után jelentkezik, a degradáció mértéke azonban jelentősen függ a formulában alkalmazott adalék anyagtól, illetve ezek kombinációjától. Általánosságban elmondható, hogy az autoklávus öregítés eredményezte a nagyobb mértékű cellaszerkezeti változásokat és ezáltal a nagyobb fokú szerkezeti degradációt, amelynél nedveség és hő együttes alkalmazása történik. A Jeffcat ZF 10 habosító katalizátor viszonylag jó hőállóságot biztosít száraz körülmények között, azonban a DABCO NE 300 habosító katalizátor a vizsgált gélkatalizátorokkal kombinálva fokozott degradációs hajlamot mutat az öregítések hatására.

Ezek az eredmények is jól mutatják, hogy az adalék anyagok 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 kutatómunka során alkalmazott alacsony emissziós adalékokkal készült minták általánosságban kompaktabb és homogénebb cellaszerkezettel rendelkeznek, ami például hangelnyelési tulajdonságok szempontjából kifejezetten előnyös tulajdonság lehet.

Biztonságtechnikai szempontból ugyanakkor fontos megemlíteni, hogy a szerkezeti degradáció mértéke közvetlen hatással lehet a hab mechanikai stabilitására, amely baleset-megelőzési és tűzvédelmi szempontból kritikus fontosságú. A cellaszerkezet degradációja például csökkentheti az anyag ütéselelő vagy szigetelő képességét, ezáltal növelve az anyagsérülések kockázatát.

Ezenfelül megállapítható, hogy a legtöbb esetben az alacsony emissziós formulák cellaszerkezetére önmagában a hőterhelés nincs nagyobb hatással, mint a tradicionális adalék anyagokat tartalmazó referenciaminta esetén, így ilyen szempontból például egy autó belső terében, hangelnyelő anyagként probléma nélkül alkalmazhatók a kutatómunka során kifejlesztett alacsony emissziós formulák.

Köszönetnyilvánítás

A CI532779. számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg.



Irodalomjegyzék

- Adetunji, C. O., Olaniyan, O. T., Anani, O. A., Inobeme, A. & Mathew, J. T. (2021) Environmental Impact of Polyurethane Chemistry. *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*. ACS Symposium Series, Vol. 1380. pp. 393–411. <https://doi.org/10.1021/BK-2021-1380.CH014;PAGEGROUP:STRING: PUBLICATION>
- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N. & Yuvaraj, A. R. (2016) Polyurethane types, synthesis and applications – A review. *RSC Advances*, Vol. 6. No. 115. pp. 114453–114482. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- Berardi, U. & Madzarevic, J. (2020) Microstructural analysis and blowing agent concentration in aged polyurethane and polyisocyanurate foams. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 164. Article No. 114440. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2019.114440>
- Boubakri, A., Haddar, N., Elleuch, K. & Bienvenu, Y. (2010) Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. *Materials & Design*, Vol. 31. No. 9. pp. 4194–4201. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2010.04.023>
- Capikova, A., Tesařova, D., Hlavaty, J., Ekielski, A. & Mishra, P. K. (2019) 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. <https://doi.org/10.1155/2019/5727536>
- Dutta, A. S. (2018) Polyurethane Foam Chemistry. *Recycling of Polyurethane Foams* 2018. pp. 17–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51133-9.00002-4>
- Eling, B., Tomović, Ž. & Schädler, V. (2020) Current and Future Trends in Polyurethanes: An Industrial Perspective. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 221. No. 14. Article No. 2000114. <https://doi.org/10.1002/MACP.202000114>
- Gama, N., Ferreira, A. & Barros-Timmons, A. (2018) Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials*, Vol. 11. No. 10. Article No. 1841. <https://doi.org/10.3390/ma11101841>
- Hillier, K., Schupp, T. & Carney, I. (2003) An Investigation into VOC Emissions from Polyurethane Flexible Foam Mattresses. *Cellular Polymers*, Vol. 22. No. 4. pp. 237–259. <https://doi.org/10.1177/026248930302200402>
- Hornyák-Mester, E., Mentés, D., Farkas, L., Hatvani-Nagy, A. F., Varga, M., Viskolcz, B., Muránszky, G. & Fiser, B. (2023) Volatile emissions of flexible polyurethane foams as a function of time. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 216. Article No. 110507. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2023.110507>
- Hornyák-Mester E., Muránszky G., Viskolcz B., Farkas L. & Mihalkó A. (2024a) Alacsony emissziós poliuretánhabok mikroszerkezeti vizsgálata különböző öregítési eljárások hatására. *Doktorandusz Almanach*, Vol. 1. pp. 203–209.
- Hornyák-Mester, E., Varga, M., Sörös-Tölli, L. M., Mentés, D., Hatvani-Nagy, A. F., Groh, P. W., Viskolcz, B., Muránszky, G. & Fiser, B. (2024b) Comparative analysis of thermal degradation effects on traditional and low-emission flexible polyurethane foams. *Express Polymer Letters*, Vol. 18. No. 10. Article No. 964. <https://doi.org/10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2024.74>
- Li, S., Lin, Y., Liu, G. & Shi, C. (2023) Research status of volatile organic compound (VOC) removal technology and prospect of new strategies: A review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, Vol. 25. No. 4. pp. 727–740. <https://doi.org/10.1039/D2EM00436D>
- Merillas, B., Villafañe, F. & Rodríguez-Pérez, M. Á. (2022) A New Methodology Based on Cell-Wall Hole Analysis for the Structure-Acoustic Absorption Correlation on Polyurethane Foams. *Polymers*, Vol. 14. No. 9. Article No. 1807. <https://doi.org/10.3390/POLYM14091807>
- Mizera, K., Sałasińska, K., Borucka, M., Przybysz, J. & Gajek, A. (2025) Analysis of the Thermal Decomposition and Flammability of Polyurethane Materials Used in Building Insulation and in the Automotive Industry. *Fire and Materials*, Vol. 49. No. 4. pp. 359–370. <https://doi.org/10.1002/FAM.3285>
- Oz, K., Merav, B., Sara, S. & Yael, D. (2019) Volatile Organic Compound Emissions from Polyurethane Mattresses under Variable Environmental Conditions. *Environmental Science and Technology*, Vol. 53. No. 15. pp. 9171–9180. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01557>
- Pecka, I., Wiglusz, R., Sitko, E. & Nikel, G. (2004) Assessment of the emission of volatile organic compounds from polyurethane foams. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny*, Vol. 55. No. 2. pp. 181–185. <https://europepmc.org/article/med/15493351>
- Pellizzi, E., Lattuati-Derieux, A., Lavédrine, B. & Cheradame, H. (2014) Degradation of polyurethane ester foam artifacts: Chemical properties, mechanical properties and comparison between accelerated and natural degradation. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 107. pp. 255–261. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2013.12.018>
- Reignier, J., Alcouffé, P., Méchin, F. & Fenouillot, F. (2019) 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*, Vol. 552. pp. 153–165. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.05.032>

- Schupp, T. (2018) Derivation of indoor air guidance values for volatile organic compounds (VOC) emitted from polyurethane flexible foam: VOC with repeated dose toxicity data. *EXCLI Journal – Experimental and Clinical Sciences*, Vol. 17. pp. 784–791. <https://doi.org/10.17179/EXCLI2018-1440>
- Shakirova, G. D., Romanova, N. V. & Shafigullin, L. N. (2020) The Influence of Heat Treatment on the Quality of Vehicle Component Parts Made of Rigid Polyurethane Foam. *Materials Science Forum*, Vol. 989. pp. 10–15. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.10>
- Sonnenschein, M., Wendt, B. L., Schrock, A. K., Sonney, J. M. & Ryan, A. J. (2008) The relationship between polyurethane foam microstructure and foam aging. *Polymer*, Vol. 49. No. 4. pp. 934–942. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2008.01.008>
- Suleman, S., Khan, S. M., Gull, N., Aleem, W., Shafiq, M. & Jamil, T. (2014) A Comprehensive Short Review on Polyurethane Foam. *International Journal of Innovation and Scientific Research*, Vol. 12. No. 1. pp. 165–169. <http://www.ijisr-issr-journals.org>
- Szycher, M. (2012) *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. 2nd edition. CRC Press.
- Tcharkhtchi, A., Farzaneh, S., Abdallah-Elhirtsi, S., Esmacillou, B., Nony, F. & Baron, A. (2014) Thermal Aging Effect on Mechanical Properties of Polyurethane. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Vol. 19. No. 7. pp. 571–584. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.932644>
- Tian, Q., Krakovský, I., Yan, G., Bai, L., Liu, J., Sun, G., Rosta, L., Chen, B. & Almásy, L. (2016) Microstructure Changes in Polyester Polyurethane upon Thermal and Humid Aging. *Polymers*, Vol. 8. No. 5. Article No. 197. <https://doi.org/10.3390/POLYM8050197>
- Yang, S. S., Lee, J. W., Kim, J. H. & Kang, Y. J. (2022) Effect of thermal aging on the transport and acoustic properties of partially reticulated polyurethane foams. *The Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 152. No. 4. pp. 2369–2381. <https://doi.org/10.1121/10.0014913>
- Zhang, C., Li, J., Hu, Z., Zhu, F. & Huang, Y. (2012) Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: Effect of interconnected porosity. *Materials & Design*, Vol. 41. pp. 319–325. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2012.04.031>

A cikk a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) feltételei szerint publikált Open Access közlemény, melynek szellemében a cikk bármilyen médiumban szabadon felhasználható, megosztható és újraközölhető, feltéve, hogy az eredeti szerző és a közlés helye, illetve a CC License linkje és az esetlegesen végrehajtott módosítások feltüntetésre kerülnek. (SID_1)