



IBP-MITTEILUNG

501

37 (2010) NEUE FORSCHUNGSERGEBNISSE, KURZ GEFASST

Michael Rampfl, Dieter Holtkamp¹⁾,
Florian Mayer, Klaus Breuer

THERMISCH BEDINGTE GERUCHSBILDUNG BEI DER HERSTELLUNG VON POLYURETHANWERKSTOFFEN

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP

Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon +49 711 970-00
info@ibp.fraunhofer.de

Institutsteil Holzkirchen
Fraunhoferstraße 10, 83626 Valley
Telefon +49 8024 643-0
info@hoki.ibp.fraunhofer.de

Projektgruppe Kassel
Gottschalkstraße 28a, 34127 Kassel
Telefon +49 561 804-1870
info-ks@ibp.fraunhofer.de

www.ibp.fraunhofer.de

POLYURETHANWERKSTOFFE

Polyurethane sind eine Stoffgruppe unterschiedlicher Zusammensetzung mit vielfältigem Erscheinungsbild. Wichtige und für die Polyurethanwerkstoffe charakteristische Eigenschaften sind beispielsweise die hohe mechanische Festigkeit, Zähigkeit, Flexibilität und Elastizität. Dank dieser positiven Eigenschaften werden Polyurethankunststoffe u. a. auf dem Bau, bei der Möbel- und Matratzenfertigung, in Freizeit- und Sportartikeln, als Dämmmaterial, als Verpackungsmaterial, zur Fertigung von Spielwaren sowie im Fahrzeugbau eingesetzt.

einem 1937 von Otto Bayer patentierten Polyadditionsverfahren im Polyurethan verarbeitenden Betrieb in situ hergestellt.

Bei der Polyaddition von Isocyanaten und Polyolen handelt es sich um eine exotherme Reaktion, durch die Energie in Form von Reaktionswärme freigesetzt wird. In einigen Fällen weisen Polyurethanwerkstoffe nach der Polymerisation einen deutlichen, unangenehmen, als fischartig beschriebenen Eigengeruch auf, der unerwünscht ist und zur Steigerung der Produktakzeptanz aufgeklärt und vermieden werden soll. Neben

Reaktionsgleichung der Polyurethan-Erzeugung aus Polyol- und Isocyanat-Komponenten



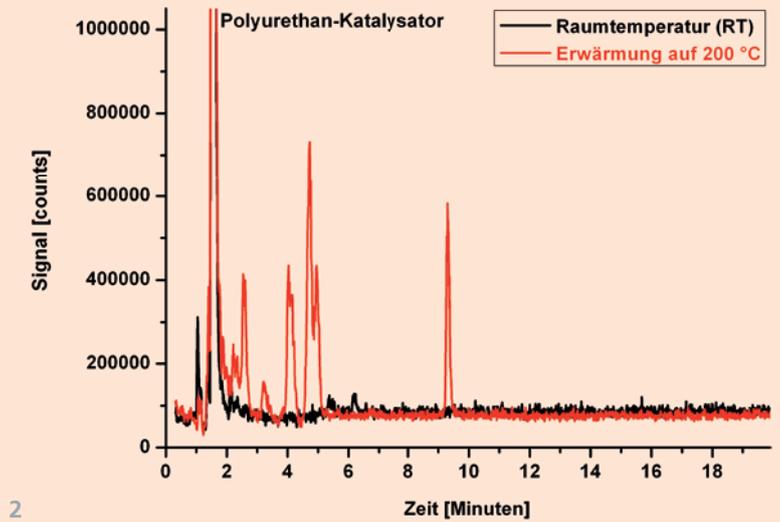
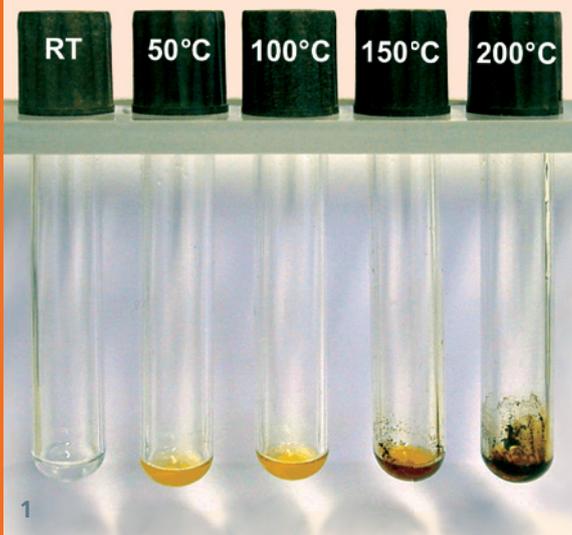
Polyurethanwerkstoffe kommen im Gegensatz zu vielen anderen Kunststoffen nicht als Granulate oder Halbfertigezeuge in den Handel, sondern werden unmittelbar während des Produktionsprozesses aus den Grundchemikalien, im wesentlichen Polyol- und Isocyanat-Komponenten unter Zusatz von Katalysatoren und Additiven unter Ausbildung von Carbamidsäuregruppen (-O-CO-NH-) als Verknüpfungsstellen nach

den Grundchemikalien (Isocyanate und Polyole) werden bei der Polyurethanherstellung Additive wie Netzmittel, Formtrennmittel und Katalysatoren zur gezielten Steuerung der Prozessführung und Produkteigenschaften eingesetzt. Die Produkteigenschaften fertiger Erzeugnisse werden daher sowohl durch die Grundchemikalien als auch durch Additive sowie die Produktionsbedingungen beeinflusst und müssen daher für eine

¹⁾ Die Arbeiten erfolgten in Kooperation mit der Bayer MaterialScience AG, Leverkusen.

Literatur:

[1] Rampfl M., *Entwicklung und Validierung eines neuen analytischen Verfahrens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von gasförmigen Amin-Emissionen aus Materialien und Werkstoffen für den Innenraum*, Shaker Verlag, Aachen, 2008



Aufklärung und Vermeidung der Geruchsbildung bei der Herstellung von Polyurethanwerkstoffen betrachtet werden.

AUFKLÄRUNG DER GERUCHSBILDUNG

Zur Aufklärung der Ursachen für eine Geruchsbildung wurden die Grundchemikalien sowie sämtliche Additive eines auffällig riechenden Polyurethanproduktes bei Raumtemperatur sensorisch bewertet. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass für die Herstellung dieses auffälligen Produktes ausschließlich geruchsarme Rohstoffe eingesetzt wurden. Anschließend wurde aus diesen Rohstoffen im Laborexperiment Polyurethan in kleinem Maßstab und parallel dazu Polyurethan in industriellem Maßstab hergestellt. Die sensorische Bewertung der Polyurethanprodukte hat gezeigt, dass bei einer Herstellung in kleinem Maßstab keine Auffälligkeiten hinsichtlich des Geruchs feststellbar sind, bei Einsatz der gleichen Rohstoffe und gleichen Mengenverhältnisse bei industrieller Fertigung jedoch ein Produkt mit unangenehmen, unerwünschtem Geruch erhalten wird. Einziger Unterschied bei der industriellen Fertigung im Vergleich zur Polyurethanherstellung im Labormaßstab ist die höhere Energiemenge, die durch den Einsatz größerer Rohstoffmengen von der exothermen Reaktion freigesetzt wird

und unmittelbar nach der Herstellung zu Temperaturen von bis zu 200°C im Inneren des fertigen Erzeugnisses führen kann. Als Ursache für die Geruchsbildung beim industriellen Herstellungsprozess von Polyurethanwerkstoffen wurde daher die hohe Prozesstemperatur angenommen. Zur Überprüfung des Temperatureinflusses auf die Geruchsbildung bei der Polyurethanherzeugung wurden die beim Herstellungsprozess eingesetzten Rohstoffformulierungen und die darin enthaltenen Chemikalien als Einzelsubstanzen für einen Zeitraum von 30 Minuten bis zu zwei Stunden Temperaturen von 50°C, 100°C, 150°C und 200°C ausgesetzt. Im Anschluss wurde eine Geruchsbewertung durchgeführt, um festzustellen, ob durch Erwärmung eines der Ausgangsstoffe/Additive oder einer Rohstoff-Formulierung (Substanzmischung) der typische, unangenehme, als fischartig beschriebene Materialgeruch gebildet wird. Bei der Erwärmung des Katalysators (Abb. 1) und der Rohstoff-Formulierung, die den Katalysator enthält, konnte eine deutliche, thermisch bedingte Verfärbung sowie der unangenehme Geruch festgestellt werden.

Damit wurde der Katalysator, bei dem es sich um einen Vertreter aus der Stoffgruppe der tertiären Amine handelt, als Quelle für

werden kann [1]. Analysen mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie haben gezeigt, dass neben dem stark geruchsaktiven Trimethylamin weitere Aminkomponenten in den Emissionen des auffälligen Polyurethansystems auftreten, die ebenso wie Trimethylamin nicht als Rezepturbestandteil bei der Herstellung des Polyurethanwerkstoffs eingesetzt, sondern durch thermischen Abbau des Katalysators neu gebildet wurden (Abb. 2).

Da verschiedene tertiäre Amine als Reaktionsbeschleuniger für polyurethanverarbeitende Betriebe angeboten werden, wurden systematische Laborexperimente zur thermischen Geruchsbildung von Polyurethan-Katalysatoren auf Aminbasis durchgeführt. Häufig wurde das stark geruchsaktive Trimethylamin neben weiteren neu gebildeten Aminen freigesetzt (Tabelle 1)[1]. Die Menge der freigesetzten Amine ist dabei abhängig von Temperatur und Dauer der Erwärmung. Eine Empfehlung für die Polyurethan-Verarbeitung könnte daher lauten, geruchsarme Ausgangsmaterialien mit hoher thermischer Stabilität einzusetzen und durch die Reaktionsführung auf moderate Energiefreisetzung zu achten, um die Temperatur im Polyurethanerzeugnis niedrig zu halten und damit die Emission von störenden Gerüchen zu vermeiden. Die Eignung / thermische Stabilität der Ausgangssubstanzen lässt sich dabei im Reagenzglas prüfen.

Tabelle 1: Emissionsanalyse von Polyurethan-Katalysatoren nach thermischer Behandlung

PUR-Katalysator	Thermische Abbauprodukte									
Name (CAS-Nr.)	Methylamin	Dimethylamin	Trimethylamin	Ethylamin	Ethylmethylethylamin	Dimethylethylamin	Diethylamin	Ethanolamin	Methylaminoethanol	Dimethylaminoethanol
Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether (3033-62-3)	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-
Pentamethyldiethylentriamin (3030-47-5)	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-
Dimethylbenzylamin (103-83-3)	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Dimethylcyclohexylamin (98-94-2)	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Dimethylaminoethanol (108-01-0)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+
Dimethylaminoethoxyethanol (1704-62-7)	+	+	+	-	+	-	-	+	+	+
Diazabicyclooctan (280-57-9)	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-

den Materialgeruch identifiziert. Weiterführende Untersuchungen mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie haben gezeigt, dass der Geruch im Wesentlichen durch Trimethylamin verursacht wird, das aufgrund der niedrigen Geruchsschwelle von 0,2 µg/m³ bereits in sehr geringen Konzentrationen in Luft wahrgenommen

1 Erwärmung eines Katalysators für die Polyurethanherstellung bis 200°C zur sensorischen Bewertung von Farbe und Geruch. (RT: Raumtemperatur)

2 LC-MS-Chromatogramme der gasförmigen Amin-Emissionen eines PU-Katalysators. Der rote Graph zeigt das Substanzspektrum, das durch thermischen Abbau des Katalysators bei Erwärmung auf 200°C gebildet wird, wobei jeder Peak für eine Substanz steht. Der schwarze Graph zeigt zum Vergleich das Chromatogramm der nicht erhitzten Reinsubstanz.