

Molekularer Hintergrund des Geruchs von Polyurethan-Weichschäumen

Charlotte Minig

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Natural Sciences der Technischen Universität München zur Erlangung einer
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr. Corinna Dawid

Prüfende der Dissertation:

1. Priv.-doz. Dr. Martin Steinhaus
2. Prof. Dr. Michael Rychlik

Die Dissertation wurde am 14.01.2025 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die TUM School of Natural Sciences am 27.03.2025 angenommen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz. Dr. Martin Steinhaus, für die Überlassung eines ausgesprochen spannenden und außergewöhnlichen Promotionsthemas, die hervorragende Betreuung sowie das entgegengebrachte Vertrauen während der gesamten Promotionszeit. Ich danke Ihnen für Ihre wertvollen Anregungen, Ihr Engagement und Ihre Unterstützung bei der Erstellung von Publikationen und Vorträgen. Auch die Möglichkeit zur Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen sowie Ihre Zeit und Geduld bei der Korrektur meiner Arbeiten weiß ich sehr zu schätzen.

Ich danke Frau Prof. Dr. Corinna Dawid herzlich für die Übernahme des Vorsitzes in meiner mündlichen Prüfung sowie Herrn Prof. Dr. Michael Rychlik für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Die praktischen Arbeiten, auf denen Teile dieser Dissertation beruhen, wurden gefördert durch EUROPUR und EUROMOULDERS. Für diese Unterstützung und die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf mehreren internationalen Branchentreffen zu präsentieren, möchte ich mich herzlich bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Stephan Wendel, Adri Aerts, Michel Baumgartner und Dr. Gunther Guetens für das Bereitstellen von Proben, den fruchtbaren Austausch und die wertvollen Einblicke in die Welt der Polyurethanherstellung. Dr. Klaas Reglitz danke ich dafür, dass er die Zusammenarbeit mit EUROPUR und EUROMOULDERS initiiert und meine Arbeiten im Rahmen des Projekts betreut hat.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Leibniz-Instituts für Lebensmittel-Systembiologie an der Technischen Universität München danke ich für das kollegiale Arbeitsumfeld, die herzliche Aufnahme, die gute Zusammenarbeit, die Teilnahme an Sensoriktests und ihre Hilfsbereitschaft im Laboralltag.

Ein ganz großes Dankeschön geht an meine Laborkolleginnen und -kollegen aus E.39: Eva Bauersachs, Stefan Bermuth, Inge Kirchmann, Monika Riedmaier, Jörg Stein, Xingjie Wang und Zhenli Xu.

Inge, dir danke ich besonders für die Unterstützung bei den Aufarbeitungen und GC-O-Messungen – und deine Gelassenheit selbst angesichts der größten Schaumberge, die es zu zerkleinern galt.

Jörg, dir möchte ich von Herzen danken für die mal ernsten, mal lustigen, aber immer bereichernden Gespräche, die wir in unseren zwei Jahren Büronachbarschaft geführt haben – und für alles, was ich von dir lernen durfte.

Weiterhin möchte ich mich für die fachliche Unterstützung in Fragen rund um GC, GC-MS und Sensorik sowie eure jederzeit offenen Ohren bedanken bei Dr. Stephanie Frank, Dr. Veronika Mall, Dr. Johanna Kreißl und Dr. Daniela Füllemann. Mein herzlicher Dank gilt auch Julia Bock

für die tatkräftige Unterstützung an den Messgeräten und bei Fragen rund ums Labor. Euer Wissen und eure Erfahrungen haben mich in vielerlei Hinsicht bereichert.

Alexandra Meißner danke ich für die hervorragenden Leistungen, die sie im Rahmen ihrer Masterthesis erbracht hat und deren Ergebnisse in diese Arbeit eingeflossen sind, sowie für die angenehme und unterhaltsame Zusammenarbeit im Labor.

Für die vielen gemeinsamen Mittagspausen, Unternehmungen und allerlei getriebenen Schabernack danke ich Coline Bichlmaier, Valeria Brychcy, Sonja Fröhlich, Franziska Krause, Daniel Müller, Andreas Schemm und Ute Weigand. Danke, dass ihr in guten wie in schwierigen Zeiten an meiner Seite wart – und für all die Erinnerungen und Anekdoten, die ich aus unserer gemeinsamen Zeit mitnehme.

Ein großer Dank gilt meinen Geschwistern Victor Minig und Paula Prüve, meinem Vater Stefan Minig sowie meinen Freundinnen, die mich seit vielen Jahren begleiten. Danke, dass ihr stets an mich geglaubt und mir Mut gemacht habt – besonders in Momenten, in denen mir selbst das Vertrauen fehlte. Ohne euch hätte ich diesen Weg nicht in dieser Form gehen können.

*„The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries,
is not ‘Eureka!’ but ‘That’s funny...’“*

Isaac Asimov

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde zwischen November 2020 und August 2023 am Leibniz-Institut für Lebensmittel-Systembiologie an der Technischen Universität München in Freising, Deutschland, unter der Betreuung von Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Martin Steinhaus durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. Summary.....	1
2. Zusammenfassung.....	3
3. Abkürzungen und Nomenklatur	5
4. Einleitung	8
4.1 Molekulare Sensorik	8
4.1.1 Physiologie des Geruchssinns.....	8
4.1.2 Methoden zur Charakterisierung von Geruchsstoffen	10
4.2 Polyurethan-Kunststoffe.....	14
4.2.1 Bedeutung.....	14
4.2.2 Chemie der Polyurethan-Kunststoffe	15
4.2.3 Flüchtige Verbindungen in Polyurethan-Kunststoffen	24
4.2.4 Geruch von Polyurethan-Kunststoffen	25
5. Ziele der Arbeit.....	28
6. Ergebnisse und Diskussion	29
6.1 Identifizierung von Geruchsstoffen in Polyurethan-Kunststoffen.....	29
6.2 Freisetungsverhalten von leichtflüchtigen Aldehyden	36
6.3 Charakterisierung von geruchsaktiven 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocan-Isomeren.....	39
7. Literatur.....	42
8. Anhang.....	50
8.1 Publikation 1: Odor-Active Compounds in Flexible Polyurethane Materials.....	50
8.1.1 Bibliographische Daten.....	50
8.1.2 Nachdruck der Publikation.....	50
8.1.3 Zusammenfassung und Beiträge der Autor*innen	65
8.1.4 Nachdruckgenehmigung.....	66
8.2 Publikation 2: Characterization of Odor-Active 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane Isomers in Polyurethane Materials	67
8.2.1 Bibliographische Daten.....	67
8.2.2 Nachdruck der Publikation.....	67
8.2.3 Zusammenfassung und Beiträge der Autor*innen.....	78
8.2.4 Nachdruckgenehmigung.....	79
8.3 Liste der Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen	80

1. Summary

Polyurethanes (PU) are an extremely versatile class of plastic materials. A significant share of them are flexible PU materials, commonly used as cushioning in vehicles, upholstered furniture, and mattresses. Unfortunately, PU materials occasionally carry unpleasant odors, which can affect consumer well-being. Understanding the molecular basis of these odors is essential for mitigating them. However, previous data on PU odorants has been limited. The current study aimed to enhance the understanding of odor-active compounds in PU and their potential sources.

To this end, 15 PU samples were chosen to represent some of the most important types of flexible PU materials. The volatiles were isolated from the samples using solvent extraction combined with automated solvent-assisted flavor evaporation. The isolates were subjected to gas chromatography-olfactometry (GC-O) and aroma extract dilution analysis (AEDA) using . Structures were assigned to the odorants detected in the AEDAs by comparing their odor, retention indices, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) data to those of authentic reference compounds. Complementary screening via static headspace GC-MS/O was conducted to account for the loss of highly volatile odorants during the workup.

This approach resulted in the unambiguous identification of 50 odor-active compounds. Only eleven of them had previously been described in PU as either an odorant or a volatile. Most of the odorants belonged to the compound classes tertiary amines, fatty acid oxidation products, short-chain aldehydes, trioxocanes, pyrazines, aromatic hydrocarbons and heterocycles, chlorinated compounds, phenol derivatives, and fragrance compounds. Their structures suggested that they were either introduced by cross-contamination, present as impurities in the raw materials, or formed in the production process. In some cases, full structure elucidation was not accomplished, but certain properties were derived from the available data, which may contribute to the future elucidation of the respective compounds' structures.

Among the PU odorants, the short-chain aldehydes acetaldehyde and propanal stood out because of the similarity of their odor quality to the overall odor of many samples. Using headspace solid-phase microextraction GC-MS with analyte isotopologues as internal standards, both were quantitated in the PU samples. Results indicated their continuous regeneration from the materials. Calculation of the odor activity values further pointed to them as possible PU odor contributors. Reducing aldehyde formation not only during manufacture, but throughout the entire PU material life span could, therefore, contribute to improved odor.

The second part of the study focused on odor-active 2-ethyldimethyl-1,3,6-trioxocanes. These cyclic acetals of dipropylene glycol (DPG) and propanal were among the few previously known PU odorants. However, the PU material screening suggested that only a small number of the 14 possible positional and stereoisomers actually contributed to PU odor. To gain insights into which isomers were odor-active, a mixture of the precursory DPG isomers was fractionated via liquid chromatography and the corresponding trioxocanes were synthesized. Their odor

activity was evaluated using GC-O, revealing that only one of three positional isomers, namely 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane, was odorous. Consequently, odor reduction efforts targeting the trioxocanes should prioritize this particular compound. Furthermore, chiral GC-O analyses showed that only two of the eight 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane stereoisomers were odor-active. Determination of their odor threshold concentrations in air resulted in an odor potency difference by a factor of approximately 60.

2. Zusammenfassung

Polyurethane (PU) sind Kunststoffe, die sich aufgrund ihrer Variabilität für viele verschiedene Anwendungen eignen. Ein Großteil der produzierten PU-Materialien sind Weichschäume, die als Polstermaterialien in Fahrzeugen, Möbeln und Matratzen eingesetzt werden. Leider sind PU-Materialien gelegentlich mit unangenehmen Gerüchen behaftet, die das Wohlbefinden der Verbraucher beeinträchtigen können. Um effektiv gegen diese Gerüche anzuwirken, ist ein Verständnis ihrer molekularen Grundlagen erforderlich. Bisher standen jedoch nur begrenzt Informationen zu PU-Geruchsstoffen zur Verfügung. Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, das Wissen über geruchsaktive Verbindungen in PU-Kunststoffen und ihre potenziellen Bildungs- und Eintragswege zu vertiefen.

Hierzu wurden 15 PU-Proben so ausgewählt, dass sie einige der wichtigsten Typen flexibler PU-Materialien repräsentierten. Flüchtige Bestandteile wurden aus den Proben mittels Lösungsmittelextraktion in Kombination mit automatisierter Solvent-Assisted Flavor Evaporation isoliert. Die Isolate wurden via Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) einer Verdünnungsanalyse unterzogen. Durch Vergleich ihrer Geruchsqualität, ihrer Retentionsindices und ihrer massenspektrometrischen (MS) Daten mit denen authentischer Referenzverbindungen wurden die detektierten Geruchsstoffe strukturell identifiziert. Um den Verlust hochflüchtiger Geruchsstoffe während der Aufarbeitung zu kompensieren, wurden ergänzende Analysen mittels statischer Headspace-GC-MS/O durchgeführt.

Dieses Vorgehen ermöglichte die eindeutige Identifizierung von 50 geruchsaktiven Verbindungen. Nur elf von ihnen waren zuvor als Geruchsstoff oder flüchtige Verbindung in PU-Materialien beschrieben worden. Die meisten der identifizierten Geruchsstoffe waren tertiäre Amine, Fettsäureoxidaionsprodukte, kurzkettige Aldehyde, Trioxocane, Pyrazine, aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen, chlorierte Verbindungen, Phenolderivate oder Duftstoffe. Ihre Strukturen deuteten darauf hin, dass sie entweder Kreuzkontaminanten, Verunreinigungen in den Rohstoffen oder im Produktionsprozess entstanden waren. In einigen Fällen konnten Strukturen nicht vollständig aufgeklärt, aber bestimmte Eigenschaften aus den verfügbaren Daten abgeleitet werden, was zur zukünftigen Strukturaufklärung beitragen könnte.

Unter den PU-Geruchsstoffen fielen insbesondere die kurzkettigen Aldehyde Acetaldehyd und Propanal wegen der Ähnlichkeit ihrer Geruchsqualität mit dem Gesamtgeruch vieler Proben auf. Durch Headspace-Festphasenmikroextraktion-GC-MS mit Isotopologen der Analyten als interne Standards wurden beide Verbindungen in den PU-Proben quantifiziert. Die Ergebnisse zeigten ihre kontinuierliche Regeneration aus den Materialien. Die Berechnung der Odor Activity Values deutete auf einen Geruchsbeitrag der beiden Verbindungen hin. Eine Verringerung der Aldehydbildung während der Herstellung und über die Lebensdauer von PU-Kunststoffen könnte daher zu einer reduzierten Geruchsbelastung durch die Materialien beitragen.

Der zweite Teil der Studie konzentrierte sich auf die Charakterisierung geruchsaktiver 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane. Diese cyclischen Acetale von Dipropylenglykol (DPG) und Propanal gehörten zu den wenigen zuvor bekannten PU-Geruchsstoffen. Die Untersuchung der PU-Materialien ergab jedoch, dass nur einige der 14 möglichen Positions- und Stereoisomere tatsächlich zum PU-Geruch beitrugen. Um Einblicke in die Geruchsaktivität der Isomere zu gewinnen, wurde ein Gemisch aus DPG-Isomeren mittels Flüssigchromatographie fraktioniert und die entsprechenden Trioxocane synthetisiert. Ihre Geruchsaktivität wurde mittels GC-O bewertet, wobei sich herausstellte, dass nur eines der drei Positions-isomere, 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan, geruchsaktiv war. Folglich sollten Bemühungen zur Geruchsminderung, die auf die Trioxocane abzielen, sich auf dieses spezielle Isomer fokussieren. Darüber hinaus konnte mittels chiraler GC-O-Analyse gezeigt werden, dass nur zwei der acht 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan-Stereoisomere geruchsaktiv waren. Die Bestimmung ihrer Geruchsschwellenkonzentrationen in Luft ergab einen Unterschied in der Geruchspotenz um den Faktor 60.

3. Abkürzungen und Nomenklatur

Abkürzungen:

AEVA	Aromaextraktverdünnungsanalyse
aSAFE	Automatisierte Solvent-Assisted Flavor Evaporation
CASE	Coatings, Adhesives, Sealants, Elastomers
CI	Chemische Ionisation
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DF	Dilution Factor
DMC	Double Metal Cyanides
DPG	Dipropylenglycol
EI	Elektronenionisation
<i>f</i>	Funktionalität
FID	Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GC-O	Gaschromatographie-Olfaktometrie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
OAV	Odor Activity Value
OR	Odorant Receptor
pMDI	Polymeres Diphenylmethandiisocyanat
PU	Polyurethan
r. F.	relative Feuchte
RI	Retentionsindex
SAFE	Solvent-Assisted Flavor Evaporation
SIVA	Stabilisotopenverdünnungsassay
SPME	Solid Phase Microextraction
TDI	Toluylendiisocyanat
VOCs	Volatile Organic Compounds

Nomenklatur:

Adipinsäure	Hexandisäure
Cumarin	Chromen-2-on
(<i>E</i>)- β -Damascenon	(2 <i>E</i>)-1-(2,6,6-Trimethylcyclohexa-1,3-dien-1-yl)but-2-en-1-on
δ -Damascon	(2 <i>E</i>)-1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-3-en-1-yl)but-2-en-1-on
γ -Decalacton	5-Hexyloxolan-2-on
Diphenylmethandiisocyanat	Mischung aus 1,1'-Methylenbis(4-isocyanatobenzen), 1,1'-Methylenbis(2-isocyanatobenzen) und 1-Isocyanato-2-[(4-isocyanatophenyl)methyl]benzen
Dipropylenglycol	Mischung aus 1,1'-Oxydi(propan-2-ol), 2-(2-Hydroxypropoxy)-propan-1-ol und 2,2'-Oxydi(propan-1-ol)
<i>trans</i> -4,5-Epoxy-(2 <i>E</i>)-dec-2-enal	(2 <i>E</i>)-3-[(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)- und/oder (2 <i>E</i>)-3-[(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-3-Pentyloxiran-2-yl]prop-2-enal
Eugenol	2-Methoxy-4-prop-2-enylphenol
Ethylenglycol	Ethan-1,2-diol
Ethylenoxid	Oxiran
Glycerol	Propan-1,2,3-triol
2'-Hydroxyacetophenon	2-Hydroxy-1-phenylethanon
β -Ionon	(3 <i>E</i>)-4-(2,6,6-Trimethylcyclohexen-1-yl)but-3-en-2-on
α -Isomethylionon	(3 <i>E</i>)-3-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-2-en-1-yl)but-3-en-2-on
Isophorondiisocyanat	5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan
Linalool	3,7-Dimethylocta-1,6-dien-3-ol
Methylenedianilin	Mischung aus 4,4'-Methylenedianilin, 2,2'-Methylenedianilin und 2-[(4-Aminophenyl)methyl]anilin
γ -Nonalacton	5-Pentyloxolan-2-on
4-Phenyl-1-cyclohexen	Cyclohex-3-en-1-ylbenzen
Phosgen	Carbonyldichlorid
Propylenglycol	Propan-1,2-diol
Propylenoxid	2-Methyloxiran
Toluylendiamin	Mischung aus 4-Methylbenzen-1,3-diamin und 2-Methylbenzen-1,3-diamin

Toluylendiisocyanat	Mischung aus 2,6-Diisocyanato-1-methylbenzen und 2,4-Diisocyanato-1-methylbenzen
2,4,6-Trichloranisol	1,3,5-Trichlor-2-methoxybenzen
Vanillin	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd
Verdylacetat	3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-1 <i>H</i> -4,7-methanoinden-5-ylacetat

4. Einleitung

4.1 Molekulare Sensorik

4.1.1 Physiologie des Geruchssinns

Chemorezeption, die Wahrnehmung chemischer Reize in der Umgebung, ist für die meisten Lebensformen von elementarer Bedeutung. Sie dient unter anderem dazu, Ressourcen oder Gefahren zu lokalisieren und Signale zwischen Individuen einer Art zu vermitteln.¹ Höhere Organismen haben zu diesem Zweck komplexe Strukturen entwickelt, allen voran olfaktorische Systeme, die über Speziesgrenzen hinweg bemerkenswerte Parallelen aufweisen.¹ Säugetiere besitzen zur Detektion von Geruchsstoffen ein Riechepithel, ein beim Menschen etwa 10 cm² großer Bereich im oberen Teil der Nasenhöhle (Abbildung 1).^{2,3} Das Epithel ist von einer Mukusschicht bedeckt, die es vor dem Austrocknen schützt und Enzyme, geruchsstoffbindende Proteine und anorganische Salze enthält, welche für die Signaltransduktion in den Riechzellen benötigt werden.^{2,4} Die olfaktorischen Neuronen sind bipolare, primäre Sinneszellen. Ihre Axone durchqueren eine perforierte Knochenplatte und treffen im Riechkolben (*bulbus olfactorius*) zusammen, von dem aus Projektionsneuronen die Signale ins Gehirn weiterleiten. Die Dendriten sind zur Nasenhöhle hin ausgerichtet und münden in einer Verdickung, von der je 20–30 haarartige Fortsätze ausgehen, die sogenannten Zilien.⁵

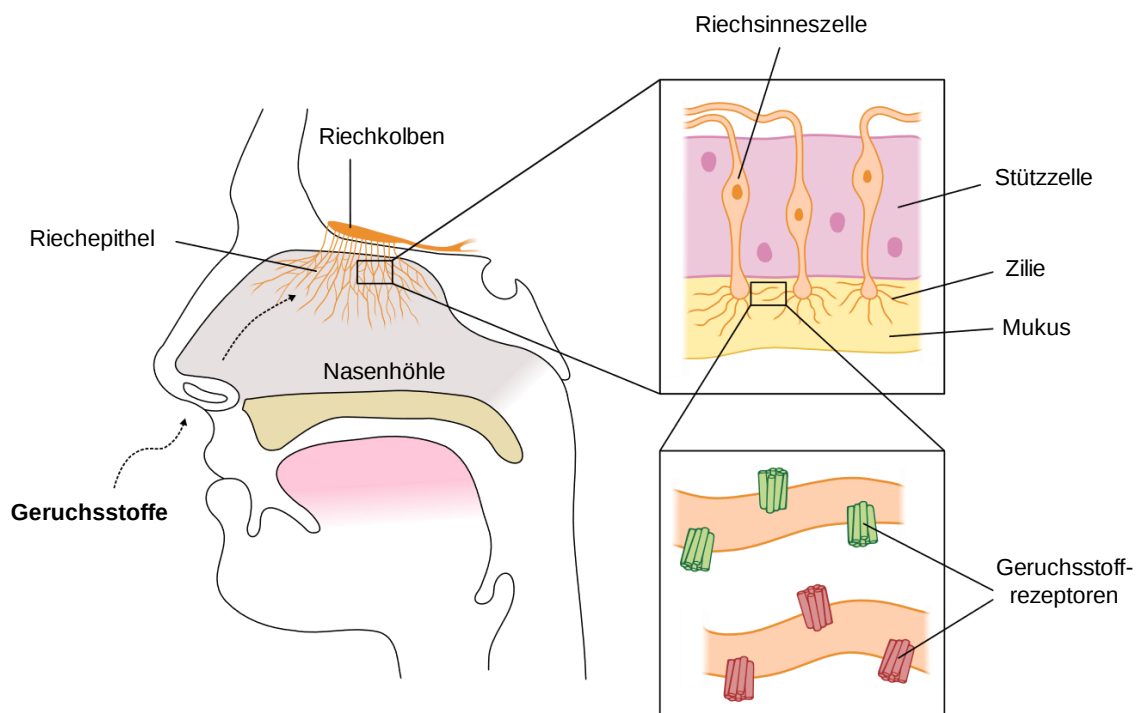


Abbildung 1: Physiologie des Riechsinn (Abbildung in Anlehnung an Steinhaus 2019⁶ und The Nobel Foundation⁷)

In der Plasmamembran der Zilien sitzen Geruchsstoffrezeptoren (Odorant Receptors, ORs), die im Schleim gelöste organische Moleküle binden. Bei allen bisher bekannten ORs handelt

es sich um G-Protein-gekoppelte Rezeptoren mit sieben helikalen Transmembrandomänen.⁴ Seit ihrem erstmaligen Nachweis 1991⁸ sind rund 400 Genabschnitte identifiziert worden, die funktionale Rezeptorproteine codieren, sowie mehrere Hundert Pseudogene, die durch Mutationen inaktiviert wurden.^{1,4} Damit handelt es sich bei rund 2 % aller menschlichen Gene, die für die Expression von Proteinen verantwortlich sind, um OR-Gene, und ORs bilden die größte Familie innerhalb der G-Protein-gekoppelten Rezeptoren.⁴

Bindet ein Geruchsstoff an einen OR, kommt es innerhalb der Zelle zu einer biochemischen Signalkaskade, die schließlich zur Generierung eines Aktionspotentials führt.⁵ Die Höhe des Potentialunterschieds ist konzentrationsunabhängig. Eine Signalweiterleitung erfolgt allerdings nur bei einer ausreichenden Anzahl von Rezeptor-Ligand-Wechselwirkungen. Somit besitzt jeder Geruchsstoff eine Geruchsschwellenkonzentration, unterhalb derer keine Wahrnehmung erfolgt. Durch sehr unterschiedliche Bindungsaffinitäten zwischen ORs und Geruchsstoffen erstrecken sich diese Schwellenwerte über einen dynamischen Bereich von mehr als zehn Größenordnungen.⁶

Jedes der 10–20 Millionen olfaktorischen Neuronen exprimiert nur einen einzigen Rezeptortyp. Die Axone aller Zellen mit dem selben Rezeptortyp werden in einer kleinen Anzahl Glomeruli, knäuelartigen Strukturen im Riechkolben, gebündelt.⁴ Da die meisten Geruchsstoffe an mehr als einen Rezeptor binden und die meisten Rezeptoren mehr als einen Geruchsstoff erkennen, kommt es bei Interaktion der ORs mit den unterschiedlichen Strukturelementen eines Geruchsstoffs zu einem charakteristischen Aktivierungsmuster der Glomeruli (Abbildung 2), das im Gehirn zur Wahrnehmung einer bestimmten Geruchsqualität führt.⁹ Bei höheren Geruchsstoffkonzentrationen erfolgt oftmals die Aktivierung zusätzlicher Neuronen, die ORs mit geringerer Affinität für den Geruchsstoff exprimieren, sodass sich das Gesamtmuster und somit die Geruchsqualität ändert.^{5,9} Auf diese Weise kann das menschliche Riechsystem eine enorme Anzahl an Gerüchen differenzieren. Selbst geruchsaktive Enantiomere zeigen in einigen Fällen voneinander abweichende Aktivierungsmuster, was beispielsweise die unterschiedlichen Geruchsqualitäten von *R*-(-)-Carvon (Minze) und *S*-(+)-Carvon (Kümmel) erklärt.¹⁰

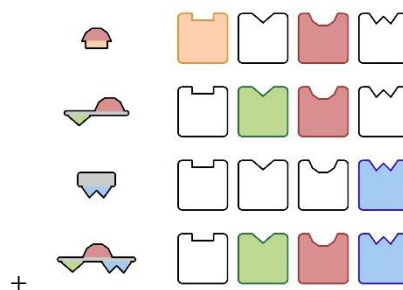


Abbildung 2: Kombinatorische Mustererkennung bei der Wahrnehmung von Geruchsstoffen (Abbildung in Anlehnung an Malnic et al. 1999⁹)

niedrigem Dampfdruck zu diskriminieren.⁶ Beide Probleme können durch Solvent-Assisted Flavor Evaporation (SAFE) umgangen werden. Hierbei wird der Lösungsmittlextrakt unter Hochvakuum bei leicht erhöhten Temperaturen (~40 °C) portionsweise verdampft. Das Destillat wird bei -196 °C ausgefroren, während der nicht-flüchtige Rückstand im Destillationskolben verbleibt.¹³ Eine Weiterentwicklung dieser Technik stellt die automatisierte SAFE (aSAFE) dar, bei der die Extraktzugabe über ein elektronisch gesteuertes Druckluftventil erfolgt.¹⁴ Reste von Wasser im Isolat werden durch Zugabe von hygroskopischen Salzen entfernt. Da häufig große Mengen Lösungsmittel für eine ausreichende Extraktion eingesetzt werden, muss das wasserfreie Isolat im Anschluss konzentriert werden. Ein Einengen auf Volumina von ~100 µL ist durch Verwendung zuerst einer Vigreux-Kolonnen, dann einer Bemelmans-Mikrodestillationsappatur möglich.^{15,16}

Das Konzentrat kann gaschromatographisch analysiert werden. Eine besondere Rolle kommt hierbei der Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) zu. Bei dieser Technik wird der Gasfluss nach der Trennsäule durch einen Y-Splitter geteilt und das Eluat sowohl in einen herkömmlichen GC-Detektor, beispielsweise einen Flammenionisationsdetektor (FID), als auch in einen beheizten Sniffing Port geleitet. Eine geschulte Person beurteilt das ausströmende Eluat und dokumentiert die wahrgenommenen Geruchseindrücke.⁶ Auf diese Weise kann bereits während der Messung zwischen geruchsaktiven und geruchlosen Komponenten im Isolat unterschieden werden.

In der Regel werden Konzentrationsgrad und anfängliche Probenmenge so gewählt, dass im Konzentrat mehrere Dutzend Geruchsstoffe wahrnehmbar sind.⁶ Erfahrungsgemäß tragen jedoch nur wenige dieser Substanzen merklich zum Gesamtgeruch bei. Um eine erste Auswahl vermutlich relevanter Verbindungen zu treffen, können die Geruchsstoffe im Sinne einer ursprünglich als Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) bezeichneten Methode nach ihrer Potenz geordnet werden (Abbildung 4).¹⁶ Dabei wird das schrittweise verdünnte Isolat GC-O-Analysen unterzogen, bis kein Geruch mehr wahrnehmbar ist. Jedem Geruchsstoff kann so ein Dilution Factor (DF) zugeordnet werden, der dem Verdünnungsfaktor der am stärksten verdünnten Lösung entspricht, in der er noch gerochen wurde. Die resultierende Rangordnung ermöglicht, sich bei den nachfolgenden Schritten zuerst auf die potentesten geruchsaktiven Verbindungen zu konzentrieren.

Im Zuge der AEVA wird für jeden Geruchsstoff ein Retentionsindex (RI) berechnet, der die Retention des Geruchsstoffs relativ zur Retention homologer *n*-Alkane angibt.¹⁷ Durch Abgleich von RI und Geruchsqualität mit Datenbankeinträgen^{18,19} können Vorschläge für die Struktur eines Geruchsstoffs erarbeitet werden. Die gesicherte Identifizierung geschieht zunächst durch aufeinanderfolgende GC-O-Analysen der Referenzsubstanz und des Probenisolats. Wenn Geruchsqualität und Retention übereinstimmen, wird die Messung auf einer stationären Phase anderer Polarität wiederholt und die vermutete Struktur schließlich durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) bestätigt.⁶ Ist die Aufnahme eines eindeutigen Massenspektrums aufgrund von Coelutionen nicht ohne Weiteres möglich, kann das Isolat beispielsweise durch Säure-Base-Extraktion oder Säulenchromatographie

vorfraktioniert werden.^{20,21} Mehrdimensionale GC verbessert die Trennung zusätzlich. Ein beliebtes Vorgehen ist dabei das Heart Cutting (Abbildung 5), wobei für die Dauer eines definierten Zeitabschnitts während einer GC-Messung das Eluat in eine Kühlfalle geleitet und dort fokussiert wird. Anschließend werden die Analyten auf einer zweiten Säule mit einer stationären Phase anderer Polarität rechromatographiert.⁶

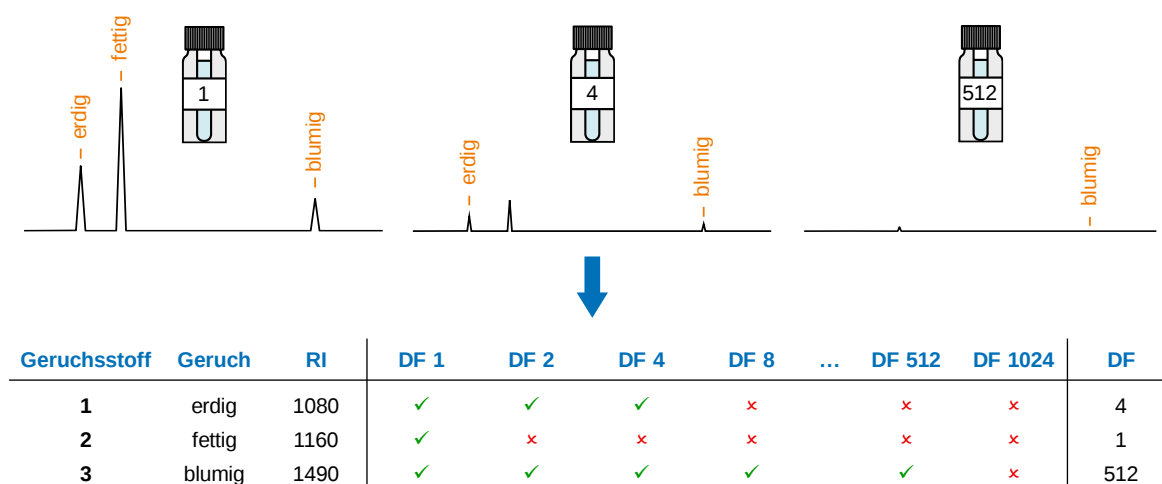


Abbildung 4: Prinzip einer Aromaextraktverdünnungsanalyse

Liefert der Vergleich mit bekannten Geruchsstoffen keine Übereinstimmung, kann eine Kombination verschiedener GC-MS-Techniken eingesetzt werden, um sich der Struktur der unbekannten Verbindung anzunähern. Mittels Elektronenionisation (EI) können anhand der gebildeten Fragmentionen einzelne Gruppen im Molekül identifiziert werden, während die schonendere chemische Ionisation (CI) im Idealfall die Bestimmung der Molekülmasse erlaubt. Hochauflösende MS durch Verwendung geeigneter Massenanalysatoren bietet die Möglichkeit, nominal isobare Verbindungen zu unterscheiden, und ermöglicht so Rückschlüsse auf die Summenformel eines Moleküls.⁶ EI-MS-Datenbanken²² erleichtern die Strukturzuweisung zusätzlich.

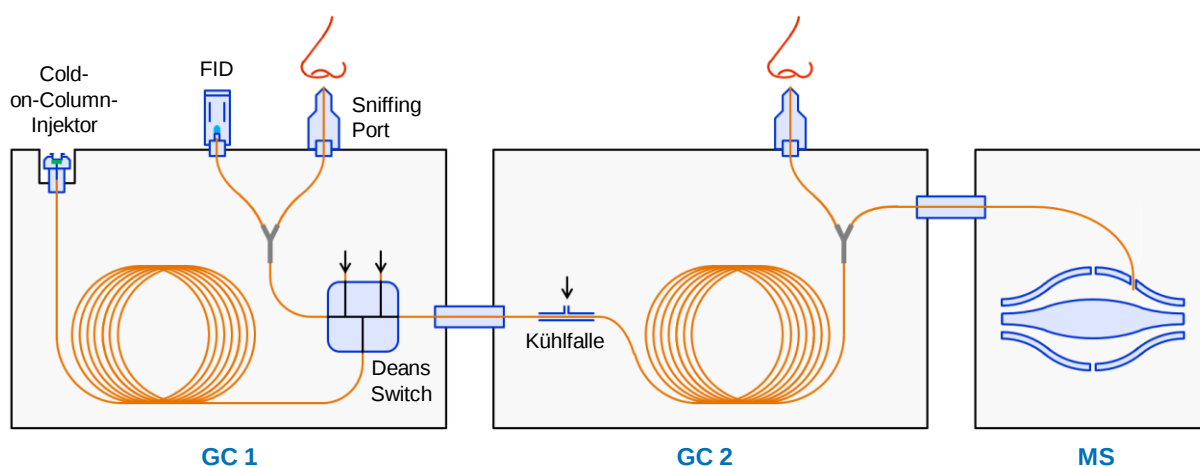


Abbildung 5: Aufbau eines Heart-Cut-GC-GC-MS/O-Systems (Abbildung: Martin Steinhaus)

Die Kombination aus Lösungsmittlextraktion, SAFE und GC-O ermöglicht das Erfassen der meisten, jedoch nicht zwingend aller relevanten Geruchsstoffe. Insbesondere sehr leichtflüchtige Analyten, deren Siedepunkte nahe dem des Lösungsmittels liegen, gehen während der Aufarbeitung verloren. Um dieser Diskriminierung entgegenzuwirken, kann das Screening um statische Headspace-GC-Messungen ergänzt werden.⁶ Dazu wird die Probe in ein gasdichtes Gefäß eingebracht, sodass sich eine Gleichgewichtsverteilung der Geruchsstoffe zwischen Matrix und Kopfraum einstellt. Zur Probenahme wird ein definiertes Gasvolumen aus dem Kopfraum entnommen und mithilfe eines speziellen Aufgabesystems in die GC-Apparatur injiziert. Neben der statischen Headspace-Methode kann die Probenahme auch durch Headspace-Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Microextraction, SPME) erfolgen. Dabei werden flüchtige Verbindungen durch eine polymerbeschichtete Faser aus dem Kopfraum der Probe extrahiert. Im Injektor werden die gebundenen Analyten thermisch desorbiert.²³ Headspace- und Headspace-SPME-Probenahmetechniken können, analog zur Flüssiginjektion, mit olfaktometrischer und massenspektrometrischer Detektion gekoppelt werden.

Wenngleich GC-O-Daten ein guter Hinweis auf die wichtigen geruchsaktiven Komponenten in einer Probe sind, weisen sie gewisse Limitationen auf. Erstens birgt eine suboptimale Peakform bei der Chromatographie die Gefahr, dass bestimmte Analyten, beispielsweise Amine, übersehen oder unterschätzt werden.^{24,25} Zweitens ist keine Aussage über das tatsächliche Freisetzungsverhalten möglich, welches neben dem Molekulargewicht maßgeblich durch Wechselwirkungen mit der Matrix beeinflusst wird.⁶ Drittens werden additive oder suppressive Interaktionen zwischen Geruchsstoffen bei der olfaktorischen Wahrnehmung durch GC-O nicht abgebildet. Viertens kann die Ausbeute von Geruchsstoffen im Konzentrat sehr unterschiedlich ausfallen, abhängig von ihrem Siedepunkt und ihrer Reaktivität.^{12,14}

Eine geeignetere Größe, um die Bedeutung eines Geruchsstoffs in einer Probe abzuschätzen, stellt das Odor Activity Value (OAV) dar. Es gibt das Verhältnis der Geruchsstoffkonzentration zur Geruchsschwellenkonzentration in einer geeigneten Modellmatrix an.²⁶ Die Geruchsstoffkonzentration kann via GC-MS ermittelt werden. Besonders genaue Ergebnisse liefert eine Quantifizierung mittels Stabilisotopenverdünnungsassays (SIVA), bei denen stabilisotopen-substituierte Analoga der Analyten als interne Standards dienen. Der Probe wird zu Beginn der Aufarbeitung eine bekannte Menge der relevanten Isotopologe zugesetzt. Da sich Standard und Analyt unter ausreichend milden Aufarbeitungsbedingungen physikalisch und chemisch gleich verhalten, werden Verluste des Analyten vollständig ausgeglichen. Die Massendifferenz von Standard und Analyt wird schlussendlich genutzt, um sie bei der massenspektrometrischen Detektion getrennt zu erfassen.²⁷ Die Geruchsschwellenkonzentration wird durch humansensorische Tests ermittelt²⁸ und beide Größen werden durch das OAV in Relation gesetzt. Ist dieses <1 , trägt die entsprechende Verbindung in der Regel nicht zum Gesamtgeruch bei. Umgekehrt bedeutet ein $OAV \geq 1$ jedoch nicht zwingend, dass es sich bei der Verbindung um einen Schlüsselgeruchsstoff handelt. Der endgültige Beweis hierfür kann erst durch sensorische Rekombinations- und Omissionsversuche erbracht werden.⁶

4.2 Polyurethan-Kunststoffe

4.2.1 Bedeutung

Polyurethane (PU) sind eine Klasse von Kunststoffen, die als gemeinsames Merkmal eine wiederkehrende Urethaneinheit aufweisen.^{29,30} Daneben kann das Polymergerüst eine Vielzahl anderer funktioneller Gruppen enthalten, darunter Ether-, Ester-, Amid-, Harnstoff-, Allophanat- und Isocyanuratbindungen.³⁰⁻³² Somit handelt es sich bei Polyurethanen um Polymere mit partiell definiertem chemischen Aufbau, aber unterschiedlichsten Eigenschaften. PU-Kunststoffe wurden erstmals 1937 durch Otto Bayer hergestellt, der bereits das große Potential seiner Entdeckung erkannte:

„Man kann in der Tat jetzt wie ein Baumeister hochmolekulare Verbindungen, ausgehend von definierten Polyoxyverbindungen beliebiger Gestalt, ohne Schwierigkeiten „konstruieren“.“³³

In den folgenden Jahrzehnten entwickelten sich PU-Materialien von einem Spezialpolymer, das vor allem militärisch genutzt wurde,³⁴ zu einem immer breiter eingesetzten Kunststofftyp. Wurden 1989 noch 4,14 Millionen Tonnen PU-Kunststoffe produziert,³⁴ so belief sich die globale Produktion im Jahr 2022 mit mehr als 25 Millionen Tonnen (Abbildung 6) auf das rund Sechsfache.³⁵ Damit sind Polyurethane an der Produktionsmenge gemessen der fünftwichtigste Kunststofftyp nach Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylchlorid und Polyethylenterephthalat. Etwa 15 % der weltweit hergestellten PU-Materialien werden in der Europäischen Union produziert.³⁶

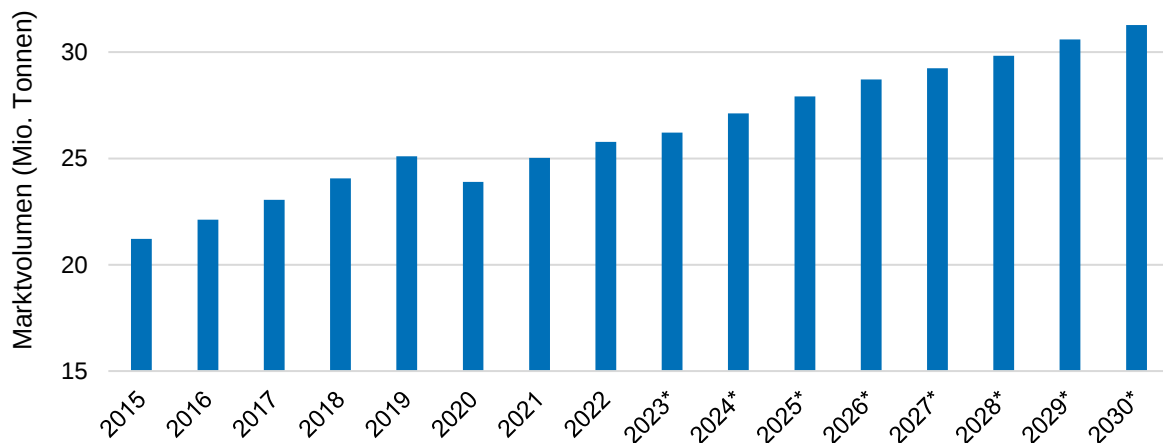


Abbildung 6: Globales Marktvolumen von PU-Kunststoffen.³⁵ Für Jahre ab 2023 (*) ist eine Prognose angegeben

PU-Kunststoffe lassen sich in drei Hauptkategorien einteilen. PU-Hartschaum wird als Isoliermaterial, beispielsweise im Bauwesen und in Kühlgeräten, eingesetzt.³² Der zweite Bereich wird meistens als CASE (Coatings, Adhesives, Sealants, Elastomers) bezeichnet. Er umfasst wasser- und lösungsmittelbasierte Lacke und Klebstoffe sowie PU-Elastomere. Letztere eignen sich unter anderem für medizinische Anwendungen, als

Oberflächenverkleidung in Fahrzeugkabinen sowie zur Herstellung von Schuhsohlen und Sportgeräten.^{30,32}

Der mengenmäßig größte Anteil der hergestellten PU-Materialien entfällt auf PU-Weichschäume, die in erster Linie als Polstermaterialien in der Möbel- und Automobilindustrie dienen.^{29,30,32,37} Für ihre Herstellung kommen zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Beim Formschaum-Verfahren wird das Reaktionsgemisch in ein Formwerkzeug eingebracht und weist somit direkt nach dem Schäumvorgang die gewünschte Endform auf.³¹ Dabei muss die Form vor jedem Einspritzvorgang mit einem Trennmittel beschichtet werden, damit das ausgehärtete Formteil problemlos entnommen werden kann. Als Trennmittel werden Wachse, Öle oder Silikone verwendet, die in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel emulgiert oder dispergiert sind.³⁸ Im Gegensatz dazu wird beim Blockschaum-Prozess kontinuierlich eine Mischung der Reaktanden auf ein Förderband aufgetragen. Rechts und links durch eine Barriere begrenzt, expandiert der entstehende Schaum nach oben. Das Ergebnis ist ein rechteckiger Schaumblock, der nach einigen Stunden in die gewünschte Form geschnitten werden kann. Zur Herstellung von Matratzen werden üblicherweise Blockschäume verwendet, während es sich bei Sitzpolstern, Lehnen und Kopfstützen meist um Formschäume handelt.^{31,32}

4.2.2 Chemie der Polyurethan-Kunststoffe

4.2.2.1 Urethanreaktion, Polyole und Isocyanate

Polyurethane sind dadurch gekennzeichnet, dass das Polymergerüst durch eine Verknüpfung niedermolekularer und oligomerer Einheiten über Urethanbindungen zustande kommt. Diese Bindungen können auf unterschiedlichen Wegen entstehen. Die mit Abstand gängigste Methode zur Herstellung von Polyurethanen ist aber die Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolen (Abbildung 7).^{29,32}

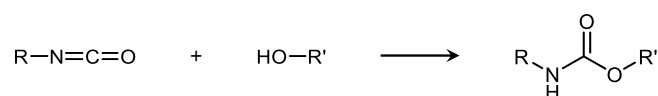


Abbildung 7: Reaktion eines Isocyanats und eines Alkohols zu einem Urethan³²

Bei ihrer Entdeckung stellten sich die Polyurethane als bis dato unbekannte Kategorie von Polymeren heraus.³³ Zuvor waren Polymere im Wesentlichen in zwei Klassen eingeteilt worden. Bei der Bildung von Kondensationspolymeren reagieren unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen, meistens Wasser, sowohl Monomere als auch bereits gebildete Oligo- und Polymereinheiten miteinander (Stufenpolymerisation). Im Gegensatz dazu können bei der Kettenpolymerisation ausschließlich Monomere mit dem aktiven Zentrum einer Polymerkette oder eines Initiators reagieren. Dabei entsteht ohne Bildung eines weiteren Reaktionsprodukts eine neue C-C-Bindung.^{33,39}

Der Bildungsmechanismus von Polyurethanen entspricht einer Stufenpolymerisation und in ihrem chemischen Verhalten ähneln sie eher Polykondensationsprodukten. Jedoch erfolgt ihre Polymerisation im Gegensatz zu anderen Kondensationspolymeren nicht unter Wasserabspaltung. Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ordnet die Reaktion daher einem dritten Typ der Polymerisation zu, der Polyaddition.⁴⁰ Andere Autoren schlagen vor, Kondensations- und Additionspolymere nicht über die Bildung niedermolekularer Nebenprodukte voneinander abzugrenzen, sondern anhand der entstehenden Bindungen. Gemäß dieser Klassifikation sind alle Polymere, bei denen die Wiederholeinheiten durch funktionelle Gruppen (Ester, Amide, Urethane, Ether usw.) verbunden sind, als Kondensationspolymere einzustufen. Bei Abwesenheit entsprechender Gruppen handelt es sich um ein Kettenpolymer. Laut dieser Definition können die Polyurethane den Polykondensationsprodukten zugeordnet werden.^{30,39}

Da sie Merkmale von sowohl Kondensations- als auch Kettenpolymeren aufweisen, besitzen PU-Kunststoffe einige industriell interessante Eigenschaften. Beispielsweise kann die Urethanbindung, im Gegensatz zu den Kohlenstoffbindungen in Kettenpolymeren, chemisch aufgespalten werden. Eine Rückgewinnung der Polyolkomponente vor allem durch eine Spaltung mit Glycolen⁴¹⁻⁴³ ist somit möglich. Außerdem kann durch Verwendung von Präpolymeren und vorpolymerisierten Isocyanaten die Handhabung der toxischen Monomere zum Teil vermieden werden, woraus sich ein besseres Sicherheitsprofil ergibt.^{44,45} Andererseits muss bei der PU-Herstellung kein Nebenprodukt abgeschieden werden, um das Gleichgewicht auf die Seite des Polymers zu verschieben, wie es bei Polykondensationen der Fall ist. Der Produktionsprozess ist daher technisch vergleichsweise unkompliziert.³¹ Beim One-Shot-Verfahren, dem gängigsten Herstellungsverfahren für PU-Weichschäume, werden Isocyanat- und Nicht-Isocyanat-Komponenten in einem Mischkopf vereinigt und die Mischung direkt auf ein Förderband aufgebracht oder in eine Form eingespritzt.³⁰ Üblicherweise werden die flüssigen und gelösten Rohmaterialien bis auf die Isocyanatkomponente in einem oder wenigen Tanks vorgemischt. Hersteller können somit die Rezeptur eines Materials exakt nach ihren Anforderungen gestalten.

Die enorme Variabilität von PU-Materialien lässt sich größtenteils auf die Vielfalt an Polyoxyverbindungen zurückführen. Dabei handelt es sich um Makromoleküle mit einem Molekulargewicht von bis zu 10000 g/mol, die formal mindestens zwei terminale Hydroxyfunktionen aufweisen. Ionescu²⁹ verwendet für diese Verbindungen die Bezeichnung Oligopolyole, um sie von niedermolekularen Polyolen wie beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol und Glycerol abzugrenzen. Je höher die Anzahl der Hydroxygruppen pro Oligopolyolmolekül (Funktionalität) über zwei liegt, desto mehr Quervernetzungen bilden sich innerhalb des Polymergerüsts aus. Ein höherer Grad an Quervernetzung und eine geringe Kettenlänge führen zu einem harten, unelastischen Polymer, während wenig Quervernetzung und ein hohes Molekulargewicht in einem weichen, dehnbaren PU-Material resultieren. Für die Herstellung von Weichschäumen eignen sich Oligopolyole mit längeren Ketten und einer niedrigen bis mittleren Funktionalität.^{29,32}

Obwohl grundsätzlich alle Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxygruppen zu einem Polyurethan umgesetzt werden können, werden in der Praxis hauptsächlich Oligopolyole auf Polyether- und Polyesterbasis verwendet.^{30,32,44,46} Typische Polyetherpolyole für PU-Weichschäume sind Diole oder Triole auf Basis von Ethylenoxid und Propylenoxid (Abbildung 8).³⁰ Dabei kommen sowohl reine Propylenoxid-Polymere als auch Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid zum Einsatz. Reine Ethylenoxid-Polyole eignen sich aufgrund ihrer Hygroskopizität nur in wenigen Spezialfällen für die Anwendung in PU.⁴⁴

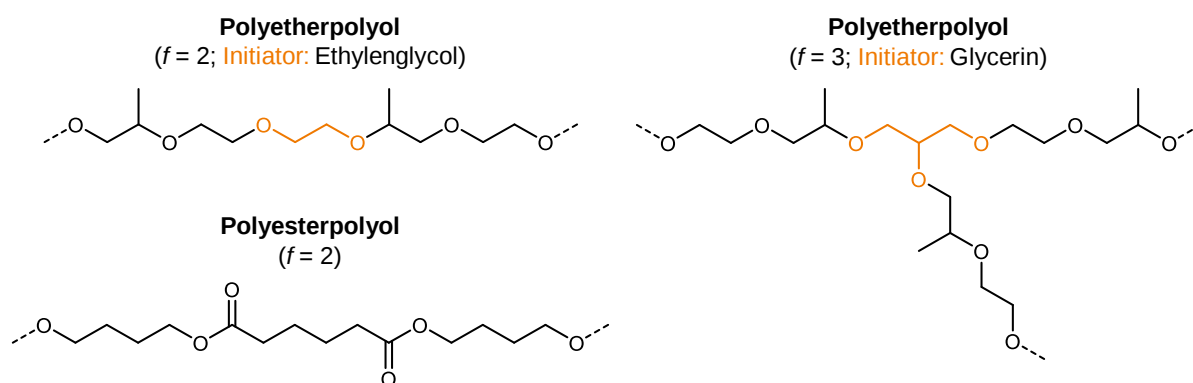


Abbildung 8: Beispiele für Oligopolyole (f = Funktionalität; entspricht der Anzahl der terminalen Hydroxygruppen pro Molekül)⁴⁴

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen involviert neben den Oxiranen eine Initiatorverbindung sowie eine Base, üblicherweise Kaliumhydroxid, die die Ringöffnung katalysiert. Die Funktionalität des Initiators determiniert die Funktionalität des Oligopolyols, während das Mengenverhältnis Oxirane zu Initiator das mittlere Molekulargewicht beeinflusst.⁴⁴ Alternativ kann die Ringöffnung durch heterogene Katalysatoren, sogenannte Double Metal Cyanides (DMC), erreicht werden. DMC besitzen eine höhere katalytische Aktivität als herkömmliche Basenkatalysatoren und die Molekülmassen der resultierenden Polyole liegen näher beieinander. Außerdem können DMC direkt durch Filtration abgetrennt werden, während für die Inaktivierung von Basenkatalysatoren die Zugabe von Säuren, Adsorbentien oder Ionentauschern notwendig ist.^{29,46} Da die homogenere Verteilung des Molekulargewichts sich bei der Schaumherstellung jedoch kaum auswirkt und sie wiederum in anderen Bereichen Einschränkungen aufweisen, werden mittels DMC-Katalyse hergestellte Polyole beinahe ausschließlich für CASE-Anwendungen genutzt.⁴⁴

Polyesterpolyole werden durch Umsetzung von Diolen mit aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden gewonnen. Daneben können Polyesterpolyole durch Ringöffnungs-Polymerisation von Lactonen erzeugt werden. Unter den aliphatischen Polyesterpolyolen dominieren Oligomere ausgehend von 1,4-Butandiol und Adipinsäure (vgl. Abbildung 8), gefolgt von Polycaprolactonen.⁴⁴ Polyesterpolyole, die direkt durch Veresterung einer Disäure mit einem Diol gewonnen werden, haben immer eine Funktionalität von 2. Höhere Funktionalitäten, oft erwünscht bei der Herstellung von PU-Schäumen, können durch Zugabe von Triolen wie Glycerol erreicht werden.²⁹

Die Wahl des Polyols richtet sich meistens nach geplantem Einsatzgebiet des PU-Materials und preislichen Abwägungen. Polyetherpolyole sind kostengünstig und wenig anfällig gegenüber Hydrolyse. Dafür zeigen Polyesterpolyole eine höhere oxidative Stabilität und ergeben steifere und tragfähigere Schäume, was für bestimmte Anwendungen vorteilhaft ist.⁴⁴ Das Verhältnis zwischen Polyether- und Polyesterpolyolen schwankt regional,³⁰ für die Herstellung von PU-Weichschäumen werden aber vorwiegend Polyetherpolyole eingesetzt.^{30,32,44,46}

Eine Sonderform der Polyetherpolyole, die zunehmend Verwendung im Bereich der PU-Weichschäume findet, sind die sogenannten Graft-Polyole. Dabei handelt es sich um Polyetherpolyole, in denen mikroskopisch kleine Partikel eines Styren-Acrylnitril-Copolymers dispergiert sind. Das Copolymer wird *in situ* in der flüssigen Polyetherphase durch radikalische Polymerisation aus den Vinylmonomeren erzeugt.^{29,44} Die Verwendung von Graft-Polyolen erhöht die Tragfähigkeit des Schaums, ohne sich auf die Dichte auszuwirken, und ist somit unter anderem vorteilhaft für die Herstellung von Sitzpolstern.⁴⁴

Herkömmliche Polyole werden aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Um PU-Materialien nachhaltiger und umweltfreundlicher herstellen zu können, wurde daher in den vergangenen Jahren verstärkt an der Möglichkeit geforscht, sie teilweise durch Oligopolyole auf Basis von Pflanzenölen zu ersetzen. Einige Öle, beispielsweise Rizinusöl, sind reich an Fettsäuren, die bereits von Natur aus Hydroxyfunktionen enthalten. Diese können direkt mit Isocyanaten zu Polyurethanen umgesetzt werden.⁴⁷ Um Öle wie Sojaöl oder Rapsöl zu funktionalisieren, besteht die Möglichkeit, durch Ozonolyse, Epoxidierung, Umesterung oder Hydroformylierung OH-Gruppen in die Kohlenwasserstoffkette ungesättigter Fettsäuren einzuführen.^{32,47} Ein vollständiger Austausch erdölbasierter Polyole durch Oligopolyole aus erneuerbaren Ressourcen bei gleichbleibender Schaumqualität ist jedoch aktuell noch nicht möglich.⁴³

Die zweite Hauptkomponente von PU-Kunststoffen stellen die Isocyanate dar. Während die Funktionalität der Oligopolyolkomponente zwischen zwei und acht liegen kann,²⁹ werden überwiegend Isocyanate mit einer durchschnittlichen Funktionalität von zwei bis drei eingesetzt.³² Dabei dominieren einige wenige Chemikalien den Markt. Den Großteil der weltweit verbrauchten Isocyanate machen die aromatischen Verbindungen Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI) aus (Abbildung 9).⁴⁴ Über alle Anwendungen hinweg betrachtet ist MDI das am meisten verarbeitete Isocyanat.⁴⁴ PU-Weichschäume werden allerdings mehrheitlich aus TDI hergestellt.³⁰ Aliphatische Isocyanate wie Isophorondiisocyanat sind weniger reaktiv und teurer als aromatische Isocyanate. Sie werden daher vor allem dann eingesetzt, wenn ihre geringere Neigung zu Verfärbungen durch Lichteinwirkung relevant ist.^{32,44}

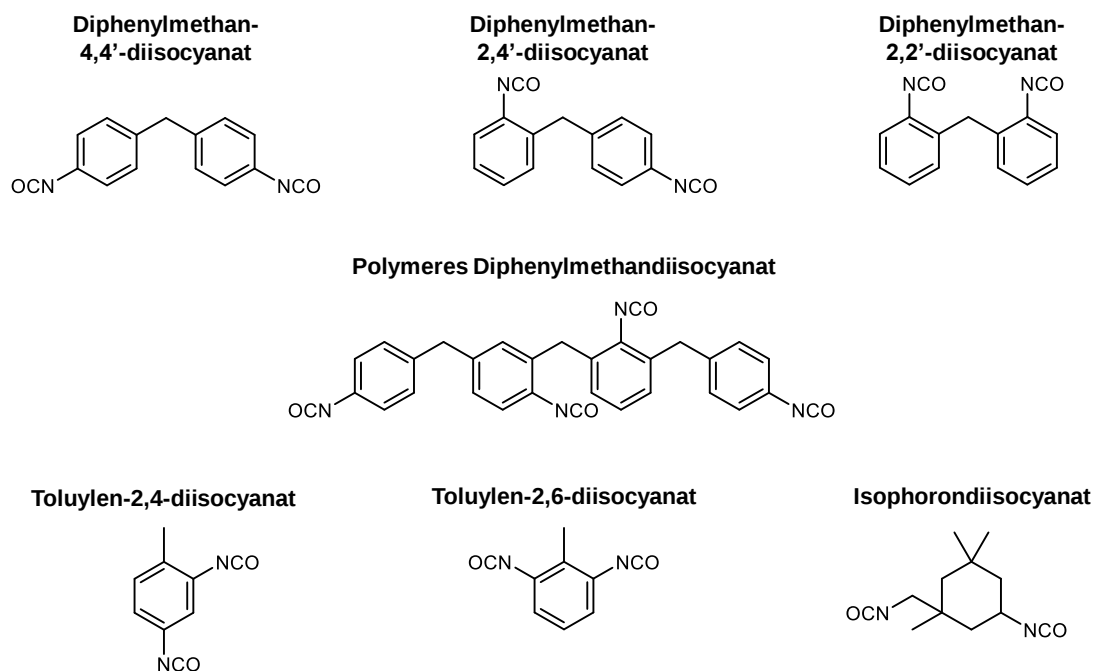


Abbildung 9: Beispiele für aromatische und aliphatische Diisocyanate⁴⁴

Die Herstellung von TDI erfolgt ausgehend von Toluol und Salpetersäure über Dinitrotoluol, das anschließend zu Toluylendiamin reduziert wird. MDI wird durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd zu Methyldianilin erzeugt. In beiden Prozessen ist der letzte Schritt die Umsetzung der Diamine mit Phosgen zu den korrespondierenden Diisocyanaten. Bei der Herstellung von MDI entsteht nicht nur monomeres MDI, sondern auch Oligomere mit drei bis sechs aromatischen Kernen (polymeres MDI, pMDI). Monomeres MDI und pMDI werden destillativ voneinander getrennt.⁴⁴

Da sowohl die Nitrierung von Toluol als auch die Reaktion zwischen Formaldehyd und Anilin mit geringer regionaler Selektivität ablaufen, handelt es sich bei MDI, pMDI und TDI jeweils um Mischungen mehrerer Stellungsisomere.⁴⁴ Im Falle von TDI werden zur PU-Produktion überwiegend Mischungen des 2,4- und 2,6-Isomers im Verhältnis 80:20 oder 65:35 eingesetzt.³⁰ Unaufgereinigtes MDI setzt sich neben oligomeren Verbindungen aus den Isomeren 4,4'-MDI, 2,4'-MDI und 2,2'-MDI zusammen, wobei 2,2'-MDI den geringsten Anteil ausmacht.⁴⁸ Die Reaktivität der Isocyanatgruppe in *ortho*-Position ist um ein Vielfaches höher als die der *para*-ständigen Isocyanatfunktion.⁴⁹ Kommerziell werden daher Produkte angeboten, die fast nur 4,4'-MDI enthalten, sowie Mischungen mit bis zu 50 % 2,4'-MDI. Letztere sind bei Raumtemperatur flüssig und daher besser zu verarbeiten als das kristalline 4,4'-MDI.⁴⁹ Das 2,2'-Isomer besitzt als Ausgangsprodukt für die PU-Herstellung keine Relevanz.⁴⁹

4.2.2.2 Harnstoffreaktion und Katalyse

Die Urethanreaktion bedingt den Polymercharakter von PU-Materialien. Befindet sich allerdings Wasser im Reaktionsgemisch, kommt es zu einer Konkurrenzreaktion, bei der ein Harnstoffderivat und CO₂ entstehen (Abbildung 10). Das gebildete CO₂ formt Gasblasen und

bewirkt so eine Expansion der Mischung. Diese Reaktion ist ausschlaggebend für die schaumartige Struktur von PU-Weich- und Hartschäumen.⁵⁰

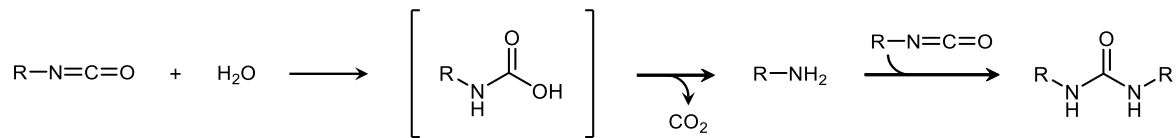


Abbildung 10: Reaktion eines Isocyanats mit Wasser zu einem Harnstoffderivat und CO_2 ⁵⁰

Urethan- und Harnstoffreaktion sind exotherm, laufen allerdings ohne Katalyse verhältnismäßig langsam ab.^{44,51} Beide Reaktionen werden durch tertiäre Amine beschleunigt. Verschiedene Wirkmechanismen sind postuliert worden, die entweder auf einer Aktivierung der Isocyanatfunktion oder der wasserstoffaktiven Komponente basieren (Abbildung 11).^{50,52}

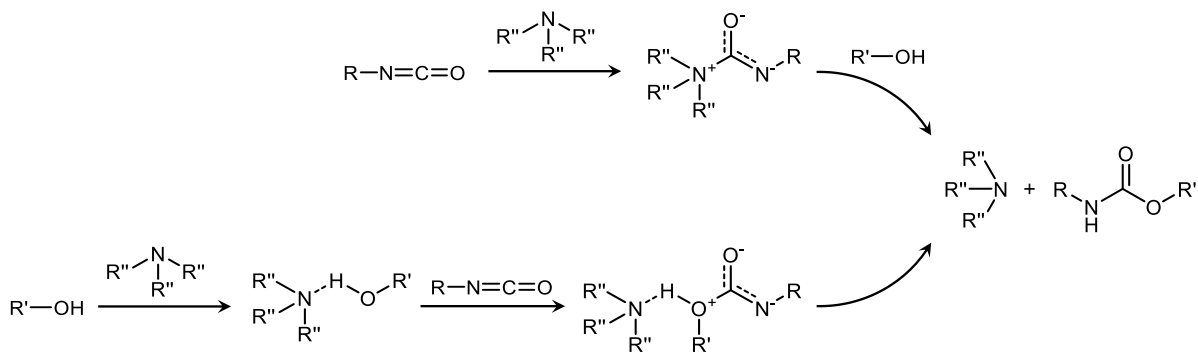


Abbildung 11: Mögliche Mechanismen zur Katalyse der Urethanbildung durch tertiäre Amine⁵⁰

Die meisten Amine wirken sich auf die Geschwindigkeit beider Reaktionen aus, begünstigen aber entweder die Urethan- oder die Harnstoffreaktion stärker. Die Auswahl des Katalysators steuert somit das Gleichgewicht zwischen der Ausbildung des Polymergerüsts und der dazwischenliegenden Zellen. Dadurch beeinflusst sie entscheidend die strukturellen Eigenschaften und die Stabilität des PU-Schaums.⁵⁰

Ein häufig eingesetzter Katalysator ist 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), das eine starke Beschleunigung der Urethanreaktion bewirkt.^{50,52,53} Bei dieser Verbindung ist die sterische Hinderung am Stickstoffatom besonders gering, worin die hohe katalytische Aktivität begründet liegt.³⁰ Allerdings ist der vergleichsweise geringe Siedepunkt von DABCO aus mehreren Gründen problematisch. Aminemissionen können bei anhaltender Exposition Sehstörungen auslösen⁵⁴ und die Verfärbung anderer Kunststoffe bewirken.⁵⁵ Außerdem sind Aminkatalysatoren eine der Hauptkomponenten unter den Volatile Organic Compounds (VOCs) in PU-Kunststoffen, für deren Gesamtgehalt häufig strenge Spezifikationen vorgegeben sind.⁵⁶

Ähnliches gilt für andere Katalysatoren der ersten Generation wie 2,2'-Oxybis(*N,N*-dimethylethanamin), das primär die Harnstoffreaktion katalysiert, sowie Piperazinderivate und *N*-Alkylmorpholine (Abbildung 12).^{44,52}

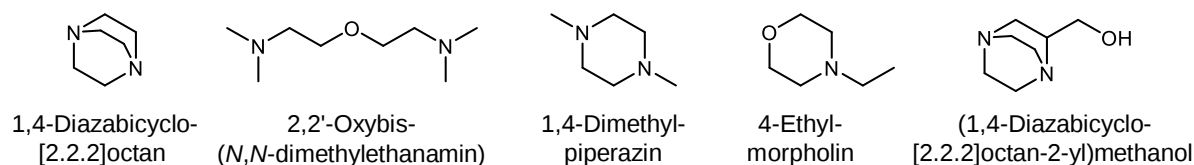


Abbildung 12: Beispiele für in der PU-Produktion verwendete Aminkatalysatoren^{52,57}

Um den nachteiligen Effekten dieser Verbindungen entgegenzuwirken, wurde in den vergangenen Jahrzehnten verstärkt an der Entwicklung neuartiger Katalysatoren gearbeitet. Eine Strategie besteht dabei in der Verwendung höherflüchtiger Derivate.⁵⁵ Ebenfalls weit verbreitet sind reaktive Katalysatoren, bei denen die Amin-Grundstruktur um eine Hydroxy- oder Amino-Gruppe erweitert worden ist. Beispielsweise handelt es sich bei (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-2-yl)methanol um DABCO, das durch Einführen einer Hydroxymethylfunktion chemisch modifiziert wurde.⁵⁷ Entsprechende Katalysatoren können durch Reaktion mit einem Isocyanat in das Polymergerüst eingebaut werden. Dadurch emittieren sie in deutlich geringerem Ausmaß aus dem PU-Material, besitzen aber durch die Ortsbindung auch eine geringere katalytische Aktivität.^{44,52}

Eine andere Möglichkeit, die Verwendung leichtflüchtiger tertiärer Amine zu umgehen, bieten Organometallkatalysatoren. Hier sind vor allem Zinnverbindungen relevant. Diese sind allerdings für den Einsatz in Verbindung mit Polyesterpolyolen nur bedingt geeignet. Außerdem katalysieren sie nur die Urethanreaktion und müssen daher zur Herstellung von PU-Schäumen in der Regel mit Aminkatalysatoren kombiniert werden.⁵²

4.2.2.3 Sonstige Bestandteile

Die Grundrezepturen der meisten PU-Weichschäume sind vergleichbar (Tabelle 1). Polyol, Isocyanat und ein Katalysator für die Urethanreaktion sind erforderlich zur Ausbildung des Polymers. Für die Schaumstruktur muss es in der Mischung zur Entstehung von Gasblasen kommen. Primäres Treibmittel ist dabei CO₂, das im Zuge der Harnstoffreaktion freigesetzt wird. Physikalische Treibmittel können zugesetzt werden, um den Schäumprozess zu unterstützen. Dabei handelt es sich um niedrigsiedende Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Pentanisomere, die beim Verdampfen zusätzliche Gasblasen erzeugen.³⁰

Praktisch alle PU-Weichschäume werden unter Zuhilfenahme von Tensiden hergestellt, die mehrere wichtige Funktionen bei der Ausbildung der Zellstruktur erfüllen.⁴⁴ Sie verbessern die Mischbarkeit der Einzelkomponenten und erleichtern die Bildung von Gasblasen, indem sie die Oberflächenspannung der flüssigen Phase herabsetzen. Bereits gebildete Blasen werden stabilisiert und ein Entweichen des Gases aus der Flüssigkeit verhindert.⁵⁸ Zur Verwendung mit Polyetherpolyolen sind Tenside auf Silikonbasis, üblicherweise Polydimethylsiloxane

modifiziert mit Polyethylenoxid- und Polypropylenoxidseitenketten, am weitesten verbreitet.^{30,58} Für die Herstellung von Schäumen auf Polyesterbasis werden ionische Tenside benötigt.³⁰

Tabelle 1: Basisrezeptur eines PU-Weichschaums³⁰

Komponente	Gewichtsanteil^a
Polyol	100
Isocyanat	25–60
Aminkatalysator	0,1–1
Organozinn-Katalysator	0–0,5
Wasser	1,5–7,5
Physikalische Treibmittel	0–35
Tensid auf Silikonbasis	0–2,5

^a Bezogen auf den Gewichtsanteil des Polyols.

Neben einer sorgfältigen Auswahl der Grundchemikalien bieten funktionale Additive Herstellern die Möglichkeit, ihrem Produkt die erwünschten Eigenschaften zu verleihen. Ein PU-Material kann aus weit mehr als einem Dutzend Einzelkomponenten bestehen (Abbildung 13). Quervernetzer, Kettenverlängerer, Weichmacher und anorganische Füllstoffe dienen dazu, die mechanischen Eigenschaften des Schaums zu steuern. Ein höherer Grad an Quervernetzung wird häufig durch Zugabe von Diethanolamin erzeugt. Kettenverlängerer sind kleine, difunktionale Moleküle wie Ethylenglycol und 1,4-Butandiol, die Isocyanateinheiten miteinander verbinden. In PU-Schäumen fungiert auch Wasser als Kettenverlängerer. Durch den Einsatz von Kettenverlängerern wird der Anteil an starren, isocyanatreichen Segmenten erhöht. Sowohl Quervernetzer als auch Kettenverlängerer ergeben damit ein härteres PU-Material.⁴¹ Im Gegensatz dazu dienen unter anderem Phthalsäureester als Weichmacher. Füllstoffe wie Bariumsulfat und Calciumcarbonat wirken sich auf die Dichte und Tragfähigkeit des Schaums aus.³⁰

Durch ihre poröse Struktur und den dadurch erleichterten Gasaustausch im Material sind PU-Schäume leicht entzündlich.⁵⁹ Insbesondere bei einer Verwendung in Transportmitteln, in Möbeln und im Bauwesen ist es daher vielfach notwendig, ihre Entflammbarkeit durch geeignete Additive zu reduzieren.⁶⁰ Chlorierte und bromierte Verbindungen wie Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat und polybromierte Diphenylether sind preisgünstige und hochwirksame Flammenschutzmittel. Aufgrund ihrer Toxizität sowie der Bildung toxischer Abbauprodukte geht der Einsatz halogenierter Flammenschutzmittel allerdings zurück.^{59,60} Mögliche Alternativen sind Flammenschutzmittel auf Stickstoff- und Phosphorbasis und anorganische Verbindungen wie Aluminiumhydroxid. Auch kohlenstoffbasierte Flammenschutzmittel wie Graphit und Graphenoxid sind verfügbar, die sich bei Hitzeeinwirkung stark ausdehnen und so eine physische Barriere für die Ausbreitung der Flamme ins Schauminnere bilden.⁵⁹



Abbildung 13: Rohmaterialien eines PU-Elastomers

Färbemittel können einer Rezeptur aus ästhetischen, aber auch praktischen Gründen zugesetzt werden. Unter anderem helfen sie dabei, verschiedene Schaumklassen während der Produktion zu unterscheiden. Auch ein Vergilben des Schaums, das bei Verwendung aromatischer Isocyanate auftritt, wird überdeckt.³⁰ Sowohl lösliche Farbstoffe als auch Pigmente, beispielsweise das schwarze Carbon Black, werden eingesetzt.^{30,61}

Eine Reihe von Additiven erfüllt den Zweck, den Schaum chemisch und mikrobiell zu stabilisieren. Insbesondere Polyetherpolyole sind anfällig für Autoxidation. Antioxidantien werden daher bereits dem Polyol zugesetzt, um einen Abbau während Herstellung und Lagerung zu verhindern. Während des Schäumens tragen Antioxidantien außerdem dazu bei, das sogenannte Scorching zu verhindern. Durch die mangelnde Ableitung der Reaktionswärme kann es im Inneren großer Schaumblöcke zu bräunlichen Verfärbungen durch thermische Oxidationsprodukte kommen.⁶² Als Antioxidantien dienen sterisch gehinderte Phenole, substituierte Diphenylamine oder Phenothiazin.²⁹ Zudem sind PU-Materialien sehr lichtempfindlich, wobei ebenfalls oxidative Mechanismen zugrunde liegen. Die Gelbfärbung aromatischer Isocyanate wird durch UV-Strahlung induziert.⁶³ Daneben kommt es bei anhaltender Einwirkung von Licht mit Wellenlängen von ~300 nm zum Abbau von Urethanbindungen, unabhängig davon, ob aromatische oder aliphatische Isocyanate verwendet wurden.⁶⁴ Gegen diese unerwünschten Effekte helfen UV-Stabilisatoren wie Benzotriazole und Benzophenone. Sie besitzen ein Chromophor, das im UV-Bereich leichter angeregt wird als die funktionellen Gruppen im Polymer, und nehmen so einen Großteil der Strahlungsenergie auf.³⁰

Um eine Besiedelung von PU-Schäumen durch Bakterien und Pilze zu verhindern, können der Rezeptur Biozide und Biostatika hinzugefügt werden. Eine starke mikrobielle Belastung von PU-Schäumen ist insbesondere deswegen problematisch, weil die Materialien sich in Form von Matratzen und Sitzpolstern in engem Kontakt mit den menschlichen Nutzern befinden. Die wiederholte Kompression und Entspannung begünstigt zusätzlich die Bildung von Bioaerosolen, die beim Einatmen Infekte und Allergien hervorrufen können.³⁰

4.2.3 Flüchtige Verbindungen in Polyurethan-Kunststoffen

Um die Gesundheit der Endnutzer nicht zu gefährden, muss die chemische Zusammensetzung von PU-Kunststoffen bestimmten Kriterien genügen. Diese werden teilweise durch Gesetzgeber, teilweise durch die weiterverarbeitenden Unternehmen vorgegeben.⁵⁶ Auch im Rahmen von freiwilligen Zertifizierungsprogrammen wird ihre Einhaltung überprüft.⁶⁵ Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Überwachung von Emissionen.⁵⁶ Vor allem die Automobilindustrie stellt strenge Anforderungen an das Emissionsverhalten von Werkstoffen, die in Fahrzeugkabinen verbaut werden sollen. Eine Charakterisierung der freigesetzten VOCs erfolgt dabei üblicherweise mittels Thermodesorptionsanalyse. Bei diesem Verfahren wird die Materialprobe in ein Teströhrchen oder eine Testkammer eingebracht und erwärmt. Die Emissionen werden durch ein Adsorbermaterial gebunden und nach thermischer Desorption mittels GC-MS analysiert.⁶⁶⁻⁶⁸ Nach gängiger Praxis werden PU-Materialien nicht unmittelbar nach der Herstellung auf VOCs untersucht, sondern mehrere Tage unverpackt gelagert.^{66,67} Während dieses Zeitraums verdampft ein Teil der flüchtigen Prozessrückstände und -nebenprodukte. Doch auch danach weisen PU-Kunststoffe ein komplexes Volatilom auf, das sich unter anderem aus Aminen, Methylsiloxanen, aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Alkoholen zusammensetzt.⁶⁹⁻⁷⁴

Bei den Aminen handelt es sich vorwiegend um PU-Katalysatoren, darunter DABCO, 2,2'-Oxybis(*N,N*-dimethylethanamin), 4-Ethylmorpholin und 1,4-Dimethylpiperazin.^{69,72,74} Unter den identifizierten Methylsiloxanen waren lineare und cyclische Verbindungen mit drei bis sechs Siliziumatomen.^{69,72-74} Ihr Ursprung liegt vermutlich in den verwendeten Tensiden.^{69,73,74} Ebenfalls direkt auf die Rezeptur zurückführen lassen sich Nachweise von *tert*-Butylhydroxytoluen,^{69,71,73} einem phenolischen Antioxidans, und 2-Ethylhexansäure.^{69,70,72,73} Letztere dient in deprotonierter Form als Gegenion für verschiedene Metallkatalysatoren.⁴⁴

Mehrere Studien konnten zeigen, dass PU-Materialien die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzen, Toluol, Styren und Ethylbenzen sowie diverse Xylenisomere emittieren.^{69,71-73} Laut Oz et al. gelangen sie als Nebenprodukte der Isocyanatproduktion in die Schäume.⁷³ Die leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen in hohen Konzentrationen chronische und akute Toxizität.⁷⁵

Andere VOCs entstehen infolge eines Abbaus von PU-Kunststoffen. So werden die kurzkettigen Aldehyde Formaldehyd, Acetaldehyd und Propanal durch Autoxidation von Polyetherpolyolen gebildet.⁷⁶ Formaldehyd und Acetaldehyd können ein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen und zählen zu den bedeutendsten flüchtigen Schadstoffen in Innenräumen.⁷⁷ Al-Rashid et al. konnten zeigen, dass ihre Freisetzung aus PU-Schäumen auch noch bei länger gelagerten Schaumproben beobachtet wird und abhängig ist von UV-Strahlung, Temperatur und Sauerstoffexposition.⁷⁸

In einigen Fällen emittierten die untersuchten Schäume chlorierte Verbindungen.^{69,73} Dabei handelte es sich teilweise um Flammenschutzmittel wie beispielsweise Tris(1-chlor-2-propyl)-phosphat, teilweise um chlorierte Alkohole und Kohlenwasserstoffe, die Abbauprodukte der

Flammschutzmittel sein könnten.⁶⁹ Weiterhin wurden in mehreren Proben Dichlorbenzen-Isomere detektiert. Ihr Ursprung lag wahrscheinlich nicht in einem Flammschutzmittel, sondern bei den Isocyanaten, bei deren Herstellung oftmals in Chlorbenzenen gelöste Chemikalien involviert sind.^{44,69}

Bei der Risikobewertung der emittierten Substanzen gelangten die Forschenden zu unterschiedlichen Ergebnissen. Hillier et al. und Capícová et al. ermittelten für alle untersuchten Verbindungen Emissionsraten, die deutlich unter den als bedenklich eingestuften Werten lagen.^{69,72} Im Gegensatz dazu beobachteten Oz et al. für einige Analyten eine Überschreitung des „No significant risk level“, wenn niedrigere Grenzwerte für Kinder und Kleinkinder zur Berechnung herangezogen wurden. In dieser Arbeit wurden mit einer erhöhten Temperatur (36 °C) und Luftfeuchtigkeit (~90 % r. F.) die Bedingungen während des Schlafens auf einer PU-basierten Matratze simuliert.⁷³

4.2.4 Geruch von Polyurethan-Kunststoffen

Die Auswirkungen von PU-Kunststoffen auf die Luftqualität in Innenräumen beschränken sich nicht auf die Emission potentiell gesundheitsgefährdender Verbindungen. Auch Geruchsstoffe, die von den Materialien abgegeben werden, können das menschliche Wohlbefinden negativ beeinflussen. Neben einer qualitativen und quantitativen VOC-Analyse⁶⁶ verlangen EndproduktHersteller daher oftmals einen Nachweis, dass die PU-Materialien einer Geruchsprüfung unterzogen wurden. Bei der Prüfung nach VDA 270, einer gängigen Testmethode im Automobilbereich, wird die Probe zunächst zwei Stunden bei 80 °C in einem verschlossenen Glasgefäß vorkonditioniert. Anschließend beurteilt ein Panel aus geschulten Personen den Geruch und vergibt eine Note zwischen 1 (nicht wahrnehmbar) und 6 (unerträglich).⁷⁹ Die Prüfung nach VDA 270 ist geeignet, die Intensität möglicher Störgerüche unter standardisierten Bedingungen zu beurteilen. Allerdings handelt es sich um eine rein deskriptive Methode, die keinerlei Informationen über die Identität der geruchsverursachenden Verbindungen liefert.

Ein Nichtbestehen der Geruchsprüfung nach VDA 270 kann eine Zurückweisung der Charge und somit erhebliche ökonomische Einbußen nach sich ziehen. Rohmaterial- und PU-Hersteller haben deshalb zahlreiche Versuche unternommen, den Geruch der Materialien zu verbessern. So wurde die Entwicklung reaktiver Katalysatoren wesentlich von dem Bestreben vorangetrieben, die Geruchsbelastung durch leichtflüchtige Aminkatalysatoren zu verringern.⁵⁵ Auch Polyole mit intrinsischer katalytischer Aktivität sollen als Alternative zu leichtflüchtigen Aminen dienen.^{56,80} Das Ersetzen von Aminkatalysatoren schafft jedoch nur Abhilfe bei Geruchsproblemen, die auf diese Chemikalien zurückzuführen sind.

Andere Verfahren zielen darauf ab, unspezifisch möglichst viele VOCs zu binden oder abzutrennen. Dazu gehören die Beimischung von Adsorbentien⁸¹ oder Stripping-Verfahren zur Herstellung geruchsarmer Oligopolyole, bei denen VOCs durch heißen Wasserdampf ausgetrieben werden.⁸² Ein weiterer Ansatz besteht darin, Duftstoffmischungen hinzuzufügen, um den Eigengeruch der PU-Materialien zu überdecken.⁸³ Diese Verfahren können punktuell eine Verbesserung des Geruchs bewirken, weisen allerdings Einschränkungen auf, die ihren

großindustriellen Einsatz unpraktikabel machen. Stripping ist energieaufwendig und somit für die Herstellung größerer Polyolmengen nicht wirtschaftlich, und zugefügte Duftstoffe bergen das Risiko, die Intensität des Gesamtgeruchs nicht zu verringern, sondern ihn noch zu verstärken und dadurch ebenfalls eine ablehnende Reaktion der Endverbraucher und Endverbraucherinnen hervorzurufen.⁸⁴

Oft tragen nur wenige Verbindungen entscheidend zum Gesamtgeruch von Lebensmitteln und Materialien bei.^{6,85,86} In diesen Fällen können kleine Änderungen im Herstellungsprozess und der Wahl der Rohmaterialien genügen, um eine merkbare Verbesserung des sensorischen Eindrucks herbeizuführen. Voraussetzung für solche gezielten Anpassungen ist zunächst Kenntnis über die molekularen Grundlagen des Geruchs. Zu diesem Zweck haben einige Studien auf Methoden aus dem Bereich der molekularen Sensorik zurückgegriffen. Beispielsweise konnte mittels GC-O der fischige Geruch eines PU-Schaums auf die thermischen Abbauprodukte von Aminkatalysatoren, vor allem Trimethylamin, zurückgeführt werden.⁸⁷ Bei den zugrundeliegenden Katalysatoren selbst handelte es sich um Low-Odor-Produkte, die vor dem Schäumprozess keinen starken Eigengeruch aufwiesen. Mayer und Breuer nutzten ebenfalls GC-O, um in einer PU-Probe mit erdigem Fehlgeruch Pyrazine zu identifizieren.⁸⁸ Auch sie nennen als mögliche Vorläuferverbindungen Aminkatalysatoren, die durch die hohen Temperaturen bei der Herstellung zu Aminoketonen und weiter zu Pyrazinen reagieren. Beide Arbeiten verdeutlichen, dass Materialgeruch oftmals nicht von einem Rezepturbestandteil, sondern einer Verunreinigung oder einem Abbauprodukt im Spurenbereich herrührt.⁸⁸

Andere Studien deuten auf die verwendeten Oligopolyole als Quelle für Geruchsstoffe hin. Die niedermolekularen Verbindungen Acetaldehyd und Propanal, die beim Abbau von Polyether-einheiten entstehen, sind bereits in geringen Konzentrationen geruchsaktiv.^{76,89,90} Harris et al. identifizierten außerdem cyclische Acetale von Dipropylenglycol und Propanal als Geruchsstoffe in Polyolen und PU-Schaumproben. Diese 2-Ethyl-1,3,6-trioxocane könnten laut den Autoren entstehen, wenn nach erfolgter Polymerisation der Oxirane Säure zugesetzt wird.⁹¹ Der vorgeschlagene Mechanismus erlaubt die Bildung von 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan, 2-Ethyl-4,8-dimethyl-1,3,6-trioxocan und 2-Ethyl-5,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan. Da es sich um chirale Moleküle mit zwei oder drei stereogenen Zentren handelt, sind insgesamt 14 verschiedene Positions- und Stereoisomere denkbar. Eine nähere Charakterisierung der Trioxocane hinsichtlich der Geruchsaktivität der einzelnen Isomere wurde durch Harris et al. nicht unternommen.

Zwei weitere Arbeiten näherten sich dem Thema PU-Geruch in Form eines Screenings verschiedener Proben. Hillier et al. untersuchten vier viscoelastische Formschäume unterschiedlicher Hersteller,⁹² während die Probenauswahl von Capíková et al. in sechs Schäumen unterschiedlichen Typs des selben Produzenten bestand.⁹³ In beiden Fällen wurden die Emissionen der Proben durch ein Adsorbermaterial gebunden, thermodesorbiert und anschließend mittels GC-O analysiert. Die Autoren identifizierten Verbindungen aus unterschiedlichen Substanzklassen als Geruchsstoffe, darunter Aldehyde, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ether, Amine, organische Säuren und Ester. Die

Strukturzuweisungen wurden jedoch nicht durch einen Vergleich mit Referenzstandards bestätigt. Zudem kann Thermodesorption die Bildung von Artefakten bewirken und so die Geruchsstoffzusammensetzung einer Probe verfälschen.⁶

5. Ziele der Arbeit

PU-Weichschäume finden vielfach Anwendung in Fahrzeugkabinen, als Polstermaterialien oder Bestandteil von Matratzen. Unangenehme Gerüche, die von diesen Kunststoffen ausgehen, können daher das menschliche Wohlbefinden beeinträchtigen. Über den molekularen Hintergrund von PU-Geruch war allerdings bisher kaum etwas bekannt. Etablierte Prüfmethoden beschränken sich auf eine qualitative Bewertung von Geruchsintensität und Hedonik, ohne dabei die spezifischen Ursachen von Fehlgerüchen zu betrachten.

In den wenigen wissenschaftlichen Studien zu PU-Geruch wurden einzelne geruchsaktive Verbindungen identifiziert. Angesichts der Variabilität und der komplexen chemischen Zusammensetzung von PU-Materialien waren jedoch weitere Untersuchungen erforderlich, um ein breiteres Verständnis der geruchsaktiven VOCs in PU-Kunststoffen zu erlangen. Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war somit die Identifizierung relevanter Geruchsstoffe in einer größeren Auswahl von PU-Materialien mithilfe von Methoden der molekularen Sensorik. Flüchtige Isolate der Proben, die durch Lösungsmittlextraktion und SAFE gewonnen wurden, wurden via GC-O und GC-MS analysiert. Ergänzend wurden die Proben mittels Headspace-Analytik auf leichtflüchtige Geruchsstoffe untersucht. Ausgehend von den Strukturen der identifizierten Geruchsstoffe wurden Hypothesen zu ihren möglichen Ursprüngen entwickelt.

Der zweite Teil der Arbeit widmete sich der Charakterisierung erdig riechender 2-Ethyl-dimethyl-1,3,6-trioxocane. Es war bekannt, dass diese Verbindungen als Geruchsstoffe in PU-Schäumen vorkommen. Allerdings war noch ungeklärt, welche der 14 möglichen Positions- und Stereoisomere tatsächlich geruchsaktiv sind. Daher wurden die Vorläuferverbindungen flüssigchromatographisch fraktioniert, die zugehörigen Trioxocane synthetisiert und ihre Geruchsaktivität durch GC-O bewertet.

6. Ergebnisse und Diskussion

Bei dieser Arbeit handelt es sich um eine publikationsbasierte Dissertation. Die Ergebnisse sind in zwei Fachartikeln zusammengefasst, die in internationalen wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht wurden.^{94,95} Im Anhang sind Nachdrucke beider Veröffentlichungen, Zusammenfassungen einschließlich der Beiträge der einzelnen Autor*innen sowie die von den Verlagen erteilten Nachdruckgenehmigungen aufgeführt.

6.1 Identifizierung von Geruchsstoffen in Polyurethan-Kunststoffen

Fünfzehn Proben wurden in Absprache mit industriegkundigen Personen so ausgewählt, dass sie die wichtigsten in Europa hergestellten PU-Kunststofftypen repräsentierten. Alle Proben wurden direkt aus der laufenden Produktion entnommen und stellten somit authentische PU-Materialien dar. Darunter befanden sich Materialien auf Basis von MDI und TDI sowie Polyether- und Polyesterpolyolen. Bei PU-1 bis 14 handelte es sich um Form- und Blockschäume, die zur Verwendung in Matratzen und als Polstermaterialien bestimmt waren. Von jedem Schaumtyp wurden zwei Proben unterschiedlicher Hersteller untersucht. PU-15 war eine elastomere Sprühhaut, die als Oberflächenverkleidung in Autokabinen eingesetzt wurde.⁹⁴

Vor der Aufarbeitung jeder Probe wurde eine qualitative Beurteilung des Gesamtgeruchs vorgenommen. Ein Großteil der Materialien zeigte eine Geruchsnote, die an frisch aufgetragene Wandfarbe erinnerte. Weitere mehrfach genannte Attribute waren „muffig“, „erdig“, „fischig“ und „süßlich“. Einige Proben wiesen allerdings einen sehr charakteristischen Eigengeruch auf. Beispielsweise wurde der Geruch von PU-8 als stark phenolisch empfunden. Der Geruch von PU-5 und PU-9 erinnerte an alte Polstermöbel, und PU-11 besaß einen süßlichen, „Rum-artigen“ Geruch.

Durch Lösungsmittelextraktion und aSAFE wurden die flüchtigen Verbindungen aus den Proben isoliert und jedes Isolat einer AEVA auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität unterzogen. Auf diese Weise wurden 48 Verbindungen strukturell identifiziert (Tabelle 2). Mehr als die Hälfte davon wurde nur in einer einzigen Probe nachgewiesen, und lediglich sechs Verbindungen (**1, 5, 8, 12, 13, 15**) wurden in zehn und mehr Proben detektiert.

Nur drei (**31, 37, 40**) der 48 Geruchsstoffe sind bereits von Hillier et al. und Capíková et al. beschrieben worden, die ein Screening von PU-Emissionen auf geruchsaktive Substanzen durchführten.^{92,93} Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich auf unterschiedliche Herangehensweisen bei der Identifizierung von Geruchsstoffen zurückzuführen. Die von Hillier et al. und Capíková et al. angewandte Methodik beinhaltete weder einen Fraktionierungsschritt noch eine Bestätigung der Strukturzuordnung durch Vergleich mit Referenzsubstanzen. Da geruchsaktive Verbindungen oft nur als Spuren in einer komplexen Matrix vorliegen, ist dieses Vorgehen jedoch essentiell, um falsche Zuordnungen aufgrund von Coelutionen zu vermeiden.

Tabelle 2: Geruchsstoffe (DF ≥4) in PU-Proben

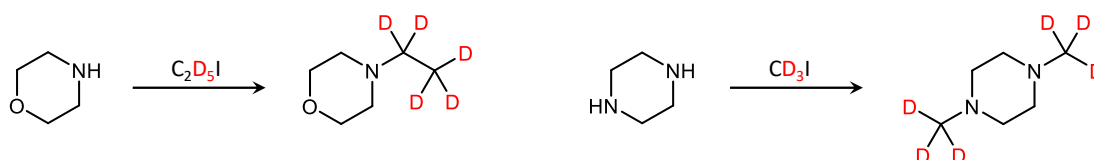
Nr. ^a	Name ^b	Geruch ^c	RI (DB5) ^d	RI (FFAP) ^d
1	Oct-1-en-3-on	Pilzig	976	1295
2	(2E)-Oct-2-enal	Fettig, nussig	1057	1426
3	(2E)-Undec-2-enal	Seifig, metallisch	1365	1741
4	γ-Nonalacton	Kokosnuss	1370	2032
5	δ-Damascon	Bratapfel	1375	1750
6	Vanillin	Vanille, süßlich	1436	2579
7	γ-Decalacton	Pfirsich, Kokosnuss	1473	2152
8	α-Isomethylionon	Rose, blumig	1484	1848
9	Diphenylamin	Muffig	1625	2622
10	2-Chlordiphenylamin	Muffig	1734	2575
11	Acridin	Muffig, Benzin	1823	2830
12	(2E)-Non-2-enal	Fettig, grün	1158	1531
13	2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan	Erdig	1121	1409
14	2'-Hydroxyacetophenon	Phenolisch, stechend	1162	1795
15	β-Ionon	Blumig, Veilchen	1493	1937
16	3-Ethylphenol	Phenolisch, Leder	1190	2182
17	2,4,6-Trichloranisol	Schimmelig	1330	1797
18	Linalool	Citrus, blumig	1100	1543
19	4-Phenyl-2-butanon	Blumig	1244	1854
20	2-Brom-4-methylphenol	Iod	1181	2062
21	(E)-β-Damascenon	Bratapfel	1394	1814
22	Phenol	Tinte, phenolisch	993	2003
23	2-Methoxyphenol	Rauchig, schinkig	1093	1858
24	3-Isobutyl-2-methoxypyrazin	Erdig, grüne Paprika	1183	1519
25	4-Phenyl-1-cyclohexen	Metallisch	1335	1729
26	(2Z)-Non-2-enal	Grün, fettig	1146	1495
27	2-Ethoxyphenol	Rauchig, würzig	1149	1854
28	Cumarin	Waldmeister, Marzipan	1449	2486
29	Phenanthren	Muffig, Benzin	1787	2729
30	1,4-Dimethylpiperazin	Fischig	859	1411
31	4-Ethylmorpholin	Fischig	880	1228
32	(4Z)-Hept-4-enal	Fischig, tranig	898	1238
33	(2E,6Z)-Nona-2,6-dienal	Gurke	1151	1583
34	(2E,4Z)-Nona-2,4-dienal	Grün, fettig	1194	1663
35	Eugenol	Nelke	1357	2161
36	trans-4,5-Epoxy-(2E)-dec-2-enal	Metallisch	1377	1994
37	Hexanal	Grün, grasig	804	1077
38	Octanal	Citrus, grün	1002	1282
39	3-Isopropyl-2-methoxypyrazin	Erdig, Erbse	1095	1423
40	Nonanal	Citrus, seifig	1105	1389
41	2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	Erdig, röstig	1155	1486
42	2-Phenylethylacetat	Honig, blumig	1259	1814

Tabelle 2: Geruchsstoffe (DF ≥ 4) in PU-Proben (fortgesetzt)

Nr. ^a	Name ^b	Geruch ^c	RI (DB5) ^d	RI (FFAP) ^d
43	(2E,4E)-Deca-2,4-dienal	Fettig, frittiert	1321	1811
44	2,5-Dichloranilin	Mottenkugeln, fäkalisch	1345	2313
45	Verdylacetat	Fruchtig, Banane	1430	1876
46	Lilial	Maiglöckchen	1533	2044
47	5-Chlor-2-methylanilin	Mottenkugeln, fäkalisch	1302	2235
48	p-Kresol	Phenolisch, Pferdestall	1083	2094

^a Nummerierung wie in Publikation 1.⁹⁴ ^b Strukturzuweisungen basierend auf dem Vergleich der folgenden substanzspezifischen Parameter mit denjenigen von Referenzverbindungen, die unter den gleichen Bedingungen analysiert wurden: 1) Am Sniffing Port wahrgenommener Geruch, 2) Retentionsindices ermittelt mit zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität (DB5 und FFAP), und 3) das durch GC-MS-Analyse erhaltene Massenspektrum. ^c Geruchsqualität, wie sie am Sniffing Port während der GC-O-Analyse wahrgenommen wurde. ^d Retentionsindex; berechnet durch lineare Interpolation aus der Retentionszeit des Geruchsstoffs und den Retentionszeiten der benachbarten *n*-Alkane.

Die meisten der 48 Geruchsstoffe ließen sich einer der Kategorien Amine, Fettsäureoxidaionsprodukte, Trioxocane, Pyrazine, aromatische und chlorierte Verbindungen, Phenole oder Duftstoffe zuordnen. Bei den geruchsaktiven Aminen handelte es sich um die PU-Katalysatoren 1,4-Dimethylpiperazin (**30**) und 4-Ethylmorpholin (**31**). Der Hersteller des betroffenen Polyesterschaums PU-13 bestätigte, dass 1,4-Dimethylpiperazin eine Komponente der Rezeptur gewesen war. Bei 4-Ethylmorpholin handelte es sich jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach um eine Kreuzkontamination. Für beide Verbindungen wurde in PU-13 ein niedriger DF von 2 bestimmt, der dem fischigen Geruch der Schaumprobe entgegenstand. Grund dafür war vermutlich eine ungenügende Extraktion sowie das suboptimale Chromatographieverhalten der Verbindungen.^{24,25} Um ihren tatsächlichen Geruchsbeitrag abzuschätzen, wurde der Gehalt beider Verbindungen in der Probe bestimmt. Isotopensubstituierte Analoga der Amine wurden durch Alkylierung von Morpholin beziehungsweise Piperazin synthetisiert (Abbildung 14) und als interne Standards zur Quantifizierung eingesetzt. Die Bestimmung der Geruchsschwellen in Wasser und Öl und die anschließende Berechnung der OAVs ergab für 1,4-Dimethylpiperazin unabhängig vom Medium höhere Werte (Wasser: 2,7; Öl: 110) als für 4-Ethylmorpholin (Wasser: 0,65; Öl: 3,7). Somit lag der fischige Geruch vermutlich in der Wahl des Katalysators und nicht in einer Kontamination begründet.

Abbildung 14: Synthese von 4-(2H_5)Ethylmorpholin (links) und 1,4-Bis[(2H_3)methyl]piperazin (rechts)

Angeichts ihrer Bedeutung als elementarer Bestandteil und Hauptemission⁵⁶ von PU-Materialien spielten Amine als Geruchsstoffe in den untersuchten Proben eine geringere Rolle als erwartet. Dagegen wurden überraschend viele Verbindungen identifiziert, die typischerweise aus der Oxidation von Fettsäuren resultieren.⁹⁶ Mit insgesamt 15 Verbindungen wurden

keiner anderen Substanzklasse mehr Geruchsstoffe zugeordnet. Besonders häufig nachgewiesen wurden Oct-1-en-3-on (**1**) und (2*E*)-Non-2-enal (**12**), zwei stark geruchsaktive Abbauprodukte der Linolsäure.⁹⁶ Bei den weiteren Geruchsstoffen handelte es sich um Lactone (**4**, **7**), gesättigte (**37**, **38**, **40**) und ungesättigte Aldehyde (**2**, **3**, **12**, **26**, **32–34**, **36**, **43**). Keiner der PU-Hersteller hatte angegeben, Oligopolyole auf Pflanzenölbasis verwendet zu haben. Möglicherweise hatten die Verbindungen ihren Ursprung stattdessen in fetthaltigen Schmiermitteln, wie bereits von Wiedmer et al. spekuliert, die **1**, **4**, **12**, **26**, **34**, **36** und **43** in Polyvinylchlorid-haltigen Spielzeugen nachweisen konnten.⁹⁷

Neben Oct-1-en-3-on und (2*E*)-Non-2-enal war einer der am häufigsten detektierten Geruchsstoffe eine erdig riechende Verbindung, die zunächst weder anhand der RI-Werte noch anhand des EI-Massenspektrums (Abbildung 15) einer bekannten Struktur zugeordnet werden konnte. Durch GC-MS-Messungen mit einem hochauflösenden Massenanalysator konnte eine Summenformel von $C_9H_{18}O_3$ ($M = 174$ g/mol) ermittelt werden. Diese Summenformel entspricht den von Harris et al. beschriebenen geruchsaktiven 2-Ethyl-1,3,6-trioxocanen.⁹¹ Um die Vermutung zu bestätigen, wurden entsprechende Verbindungen aus Dipropylenglycol (DPG) und Propanal unter Säurekatalyse synthetisiert. Nachfolgende GC-O- und GC-MS-Messungen zeigten, dass in der resultierenden Mischung dieselben Verbindungen vorlagen wie in den Probenisolaten.

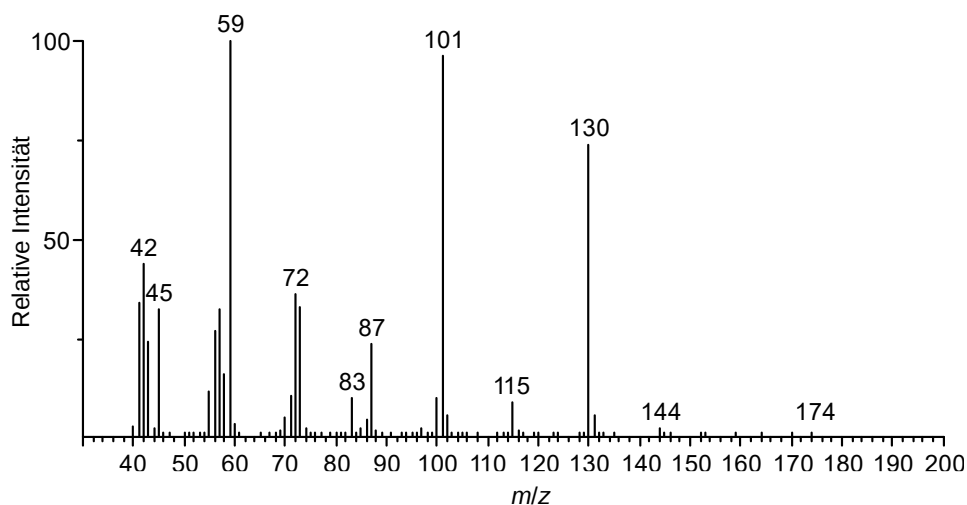


Abbildung 15: Massenspektrum eines geruchsaktiven 2-Ethyl-1,3,6-trioxocans

Angesichts des häufigen Nachweises des geruchsaktiven Trioxocans lag nahe, dass ein erdiger Probengeruch auf diesen Geruchsstoff zurückzuführen sein könnte. Lediglich in Schaum PU-10 sowie in der Sprühhaut PU-15 wurden zusätzlich erdig riechende Pyrazine (**24**, **39**, **41**) entdeckt. In der Literatur wird ein Zusammenhang zwischen PU-Aminkatalysatoren und geruchsaktiven Pyrazinen vermutet.⁸⁸ Laut Herstellerangaben wurden bei der Herstellung von PU-15 jedoch ausschließlich Metallkatalysatoren verwendet. Geringe Mengen dieser hochpotenten Geruchsstoffe könnten allerdings durch Kreuzkontamination oder unreine Rohmaterialien in die PU-Kunststoffe gelangt sein.

In zwei MDI-basierten Formschäumen wurde der *N*-heterocyclische Aromat Acridin (**28**) mit vergleichsweise hohen DF-Werten (32–64) nachgewiesen. Acridin wurde bereits in der Vergangenheit in den Emissionen von PU-Schäumen beschrieben,⁹⁸ und in Modellexperimenten wurde gezeigt, dass 2,2'-Methyldianilin, das korrespondierende Amin zu 2,2'-MDI, unter sauren Bedingungen zu Acridin reagieren kann.⁴⁸ Ebenfalls durch die Isocyanatkomponente eingebracht wurden vermutlich die chlorierten aromatischen Amine 2-Chlor-*N*-phenylanilin (**10**), 2,5-Dichloranilin (**44**) und 5-Chlor-2-methylanilin (**47**). Mit Phosgen und Anilin sind sowohl eine chlorierte Verbindung als auch ein aromatisches Amin bei der Herstellung aromatischer Isocyanate involviert.⁴⁴

Ein beträchtlicher Anteil der identifizierten Verbindungen beinhaltet phenolische Strukturen. Neben Phenol (**22**) wurden neun Geruchsstoffe aus dieser Gruppe detektiert, darunter Alkylphenole (**16**, **48**), Alkoxyphenole (**6**, **23**, **27**, **35**) und halogenierte Phenolderivate (**17**, **20**). Ihre Anwesenheit kann möglicherweise durch phenolische Antioxidantien erklärt werden.^{62,85}

Außerdem wurde in den Isolaten eine Vielzahl an Duftstoffen nachgewiesen, die typischerweise mit Kosmetika und Reinigungsmitteln assoziiert sind.⁹⁹ Besonders reich an diesen Verbindungen war das Isolat von PU-15 (**5**, **8**, **15**, **18**, **21**, **28**, **42**, **45**, **46**). Ihr gemeinsames Auftreten deutet auf einen Transfer aus parfümierten Produkten hin, wobei eine Kontamination während der Probenaufarbeitung im Labor durch Überprüfen der mitgeführten Blindprobe ausgeschlossen werden konnte. PU-Materialien haben eine große Oberfläche und neigen dazu, VOCs aus der Umgebungsluft zu adsorbieren.^{100,101} Demnach könnten die verflüchtigten Duftstoffe während der Produktion, Lagerung oder Verpackung in die Proben gelangt sein. Bemerkenswerterweise wurde jedoch bei den untersuchten Kunststoffen trotz teilweise hoher DF-Werte der Duftstoffe keine entsprechende Geruchsnote wahrgenommen. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass GC-O-Daten allein keine gesicherte Aussage zum Geruchsbeitrag einer Verbindung erlauben.⁶

Von den in dieser Arbeit mittels GC-O und GC-MS identifizierten Geruchsstoffen konnte nur der Katalysator 1,4-Dimethylpiperazin direkt mit der Rezeptur in Verbindung gebracht werden. Alle anderen geruchsaktiven Komponenten waren wahrscheinlich durch Kreuzkontamination oder als Verunreinigungen der Rohmaterialien in die Produkte gelangt oder waren während der Produktion entstanden. Hersteller können somit versuchen, Geruchsproblemen durch Vermeidung von Kontaminationen, sorgfältige Auswahl der Ausgangsprodukte und Optimierung der Prozessparameter entgegenzuwirken. Weitere Untersuchungen sollten sich gezielt mit den Eintrags- und Bildungswegen von Geruchsstoffen befassen, um eine substantielle Verbesserung des PU-Geruchs und damit der Luftqualität in Innenräumen zu bewirken.

Insgesamt wurden je Probe zwischen 4 und 23 Geruchsstoffe identifiziert. Die Anzahl der geruchsaktiven Regionen, die in den AEVAs mit einem DF ≥ 4 detektiert wurden, lag jedoch zwischen 10 und 61. Die Strukturaufklärung von Geruchsstoffen ist aufgrund ihrer großen Strukturvielfalt und der häufig niedrigen Konzentrationen, die eine präparative Isolierung erschweren, bereits sehr komplex. Bei Proben aus dem Non-Food-Bereich kommt der deutlich

geringere Wissensschatz zu Bildungswegen geruchsaktiver Verbindungen hinzu. Während sich viele Geruchsstoffe in Lebensmitteln von Fettsäuren, Aminosäuren und Zuckern ableiten,⁶ ist bei Kunststoffen wenig darüber bekannt, welche Bestandteile als Geruchsstoffprecursoren fungieren. Zudem werden Informationen zu Herstellungsverfahren von Kunststoff- und Rohmaterialproduzenten in der Regel nicht ohne Weiteres preisgegeben, sodass ein Zusammenhang zwischen Rezeptur und Geruchsstoffprofil oft schwer herzustellen ist.

Die Herausforderungen bei der Strukturaufklärung unbekannter Geruchsstoffe wurden in dieser Arbeit mehrfach deutlich. So wurde in sieben der PU-Proben eine Verbindung mit einem auffälligen, als „Billigplastik-artig“ beschriebenen Geruch detektiert. Die RI-Werte und die Fraktion, in der der Geruchsstoff nach Kieselgelchromatographie vorlag, sprachen für eine mittelpolare Verbindung. Hochauflösende CI-MS-Messungen ergaben eine Summenformel von C_7H_9OCl , was drei Doppelbindungsäquivalente beinhaltet. Das EI-Massenspektrum (Abbildung 16) zeigte den für einfach chlorierte Verbindungen charakteristischen Isotopenpeak.¹⁰² Die Behandlung des Probenisolats mit einem Derivatisierungsreagenz für Carbonylverbindungen führte nicht zum Verlust der Geruchsaktivität, was darauf hindeutet, dass das Sauerstoffatom wahrscheinlich in Form einer Alkohol- oder Etherfunktion vorlag. Aufgrund mangelnder Kenntnis zur Zusammensetzung der sieben Proben konnte jedoch kein gemeinsamer Rezepturbestandteil identifiziert werden, der einen Hinweis auf mögliche Vorläuferverbindungen und so letztendlich auf die Struktur des Geruchsstoffs geliefert hätte. Eine finale Strukturaufklärung gelang somit nicht.

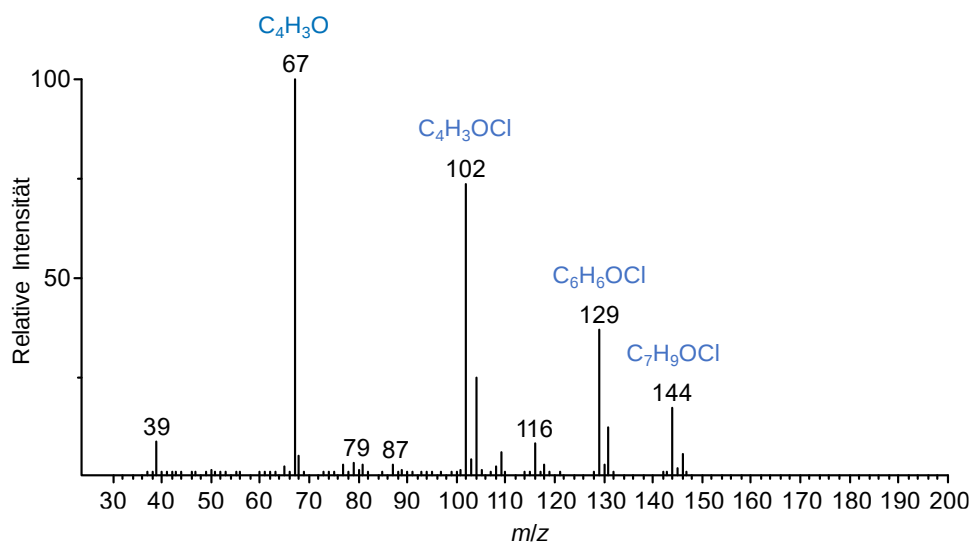


Abbildung 16: EI-Massenspektrum eines unbekannten Geruchsstoffs mit der Summenformel C_7H_9OCl

Die Isolate von PU-5 und PU-9 enthielten mehrere Verbindungen, deren Geruch dem „Polsterartigen“ Gesamtgeruch der Proben auffällig ähnelte. GC-MS-Analysen ließen vermuten, dass es sich dabei um Nitrile mit zehn C-Atomen handelte. Die entsprechenden Schäume basierten auf Graft-Polyolen, denen Styren-Acrylnitril-Copolymere zugesetzt worden waren. Ein Abgleich mit dem EI-Massenspektrum von *n*-Decannitril deutete darauf hin, dass der potenteste dieser Geruchsstoffe ein verzweigtes Kettenisomer dieser Verbindung war. Nachdem die

Struktur aber weder vom Radikalinitiator noch von Acrylnitril abgeleitet werden konnte, blieb angesichts der vielen möglichen Positionen der Verzweigungsstelle sowie der Nichtverfügbarkeit von Referenzsubstanzen eine vollständige Identifizierung ebenfalls aus.

6.2 Freisetungsverhalten von leichtflüchtigen Aldehyden

Ergänzend zu den GC-O-Analysen der Isolate wurden statische Headspace-GC-MS/O-Messungen durchgeführt, um auch Geruchsstoffe mit einem Siedepunkt nahe dem des Lösungsmittels (40 °C) zu erfassen. Dabei wurde bei den meisten Proben an zwei Stellen im Chromatogramm ein grüner, frischer Geruch wahrgenommen. Die entsprechenden Verbindungen wurden als Acetaldehyd (**49**) und Propanal (**50**) identifiziert. Beide sind als Emissionen von PU-Kunststoffen bekannt.^{69,73,76,78} Die niedrigen Siedepunkte der Aldehyde von 20,8 °C (**49**) und 48,0 °C (**50**)¹⁰³ führten vermutlich zu einem nahezu vollständigen Verlust während der Aufarbeitung zu den Lösungsmittelisolaten.⁹⁴

Die Geruchsqualität der Aldehyde ähnelte dem „Wandfarbe-artigen“ Eindruck, der in den meisten Proben wahrnehmbar war. Weder in den AEVAs noch in den Headspace-Analysen waren weitere Verbindungen mit dieser Geruchsqualität detektiert worden. Somit lag die Vermutung nahe, dass diese spezielle Geruchsnote auf die kurzkettigen Aldehyde zurückzuführen war.

Da keine DFs in derselben Weise wie für andere geruchsaktive Verbindungen zugewiesen werden konnten, wurden die Gehalte beider Aldehyde in allen PU-Proben bestimmt, um ihren Geruchsbeitrag zu bewerten. Die Quantifizierung erfolgte mittels Headspace-SPME-GC×GC-Time-of-Flight-MS, wobei vor der Chromatographie eine On-Fiber-Derivatisierung der leichtflüchtigen Analyten durchgeführt wurde. Dazu wurde das Derivatisierungsreagenz O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)hydroxylamin verwendet, um die Aldehyde in höhersiedende Oximderivate zu überführen. Als interne Standards dienten (¹³C₂)Acetaldehyd und (²H₂)Propanal. Bei Durchführung eines SIVA mittels Headspace-Probenahme muss vor der Messung sichergestellt sein, dass in Probe und Kopfraum das gleiche Analyt-Isotopolog-Verhältnis vorliegt.⁶ Daher wurden je PU-Material acht Proben gleichzeitig vorbereitet und im Abstand von mehreren Stunden die Konzentration bestimmt. Die letzte Messung erfolgte ~25–40 h nach Standardzugabe. Ein Gleichgewichtszustand, gekennzeichnet durch ein Stagnieren der Konzentration, stellte sich jedoch auch nach längerer Wartezeit nicht ein. Stattdessen wurde in fast allen Fällen eine kontinuierliche Zunahme der Konzentration beobachtet (Abbildung 17). In der Zeit zwischen Standardzugabe und Messung befanden sich die Proben in gasdicht verschlossenen Gefäßen. Der Konzentrationsanstieg muss demnach auf eine andauernde Regeneration der Aldehyde zurückgeführt werden. Die niedrigsten Anfangsgehalte und der geringste Anstieg wurde für die beiden Polyesterschäume PU-13 und PU-14 ermittelt. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit vorangegangenen Arbeiten, laut denen Acetaldehyd und Propanal beim oxidativen Abbau von Polyetherpolyolen während des Schäumvorgangs, aber auch über die weitere Lebensdauer von PU-Materialien entstehen.^{76,78}

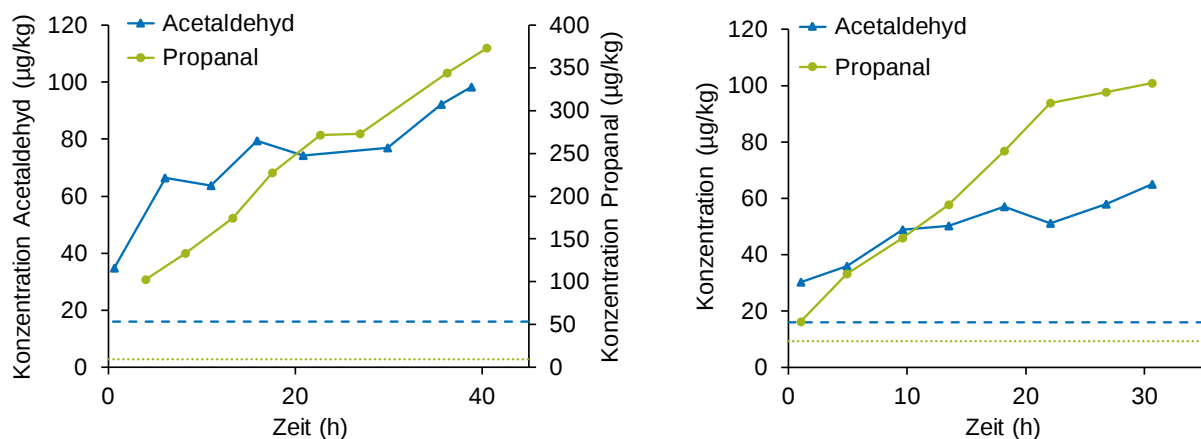


Abbildung 17: Konzentrationen von Acetaldehyd und Propanal in PU-1 (links) und PU-5 (rechts). Die horizontalen Linien entsprechen den Geruchsschwellenkonzentrationen von Acetaldehyd⁸⁸ (blau gestrichelt) und Propanal⁸⁹ (grün gepunktet)

Aus den Konzentrationen und den Geruchsschwellenwerten in Wasser^{88,89} (**49**: 16 µg/kg; **50**: 9.3 µg/kg) wurden OAVs berechnet. Für die meisten Proben betrugen sie zu jedem Zeitpunkt mindestens 1. Dabei lagen bei Propanal sowohl die absoluten Werte als auch die Regenerationsraten tendenziell höher als bei Acetaldehyd (Abbildung 18).

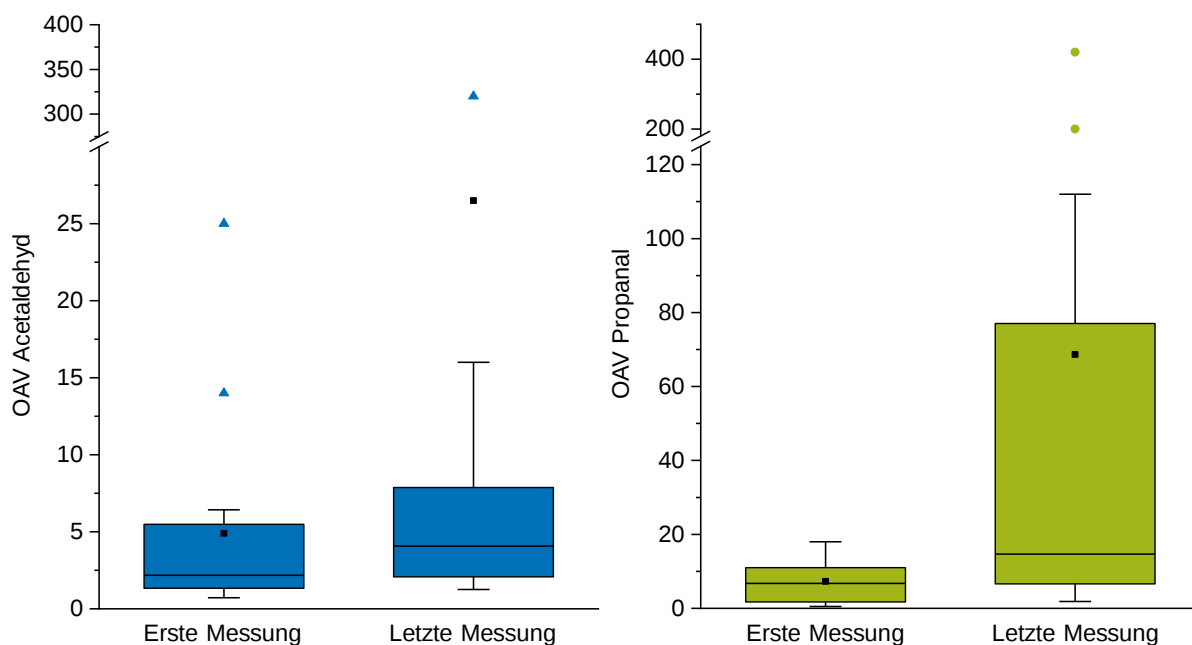


Abbildung 18: Odor Activity Values von Acetaldehyd und Propanal in den PU-Proben. Zwischen der ersten und letzten Messung lagen ~25–40 h. Box: 25–75 %; horizontale Linie: Median; ■: Mittelwert; Whisker: 1,5 × Interquartilbereich; ▲/●: Ausreißer

Bei der Interpretation der Daten ist zu beachten, dass die ermittelten OAVs lediglich eine Approximation an die realen Bedingungen darstellen. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass PU-Materialien das gleiche Freisetzungsverhalten wie wässrige Lösungen der Aldehyde zeigen. Selbst zwischen verschiedenen PU-Kunststoffen sind diesbezüglich Unterschiede zu erwarten. Die tatsächliche Aldehydemission dürfte auch von der Polarität, der chemischen Zusammensetzung und der Zellgröße des Materials abhängen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit daran deutlich, dass die absoluten Signalintensitäten sowohl der Standards als auch der Analyten in den GC-MS-Messungen erheblich zwischen den Proben variierten. Zudem folgt aus der Annahme, dass Aldehyde aus der PU-Matrix regeneriert werden, eine ständige Änderung ihrer Konzentration und somit ihres Geruchsbeitrags, abhängig von Umgebungsbedingungen wie Strahlung, Temperatur und Sauerstoffeinfluss.⁷⁸

Insgesamt weisen die Ergebnisse dennoch klar darauf hin, dass kurzkettige Aldehyde eine wichtige Rolle für PU-Geruch spielen. Insbesondere die Wahrnehmbarkeit der Aldehyd-artigen Geruchsnote in den meisten Proben untermauert diese Hypothese. Strategien zur Verringerung der Aldehydemission könnten deshalb einen zentralen Beitrag zur Geruchsverbesserung leisten, zumal die Verbindungen nicht nur selbst geruchsaktiv sind, sondern aufgrund ihrer hohen Reaktivität auch als Prekursoren weiterer Geruchsstoffe wie 2-Ethyl-1,3,6-trioxocane wirken können.

6.3 Charakterisierung von geruchsaktiven 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan-Isomeren

Im Screening der PU-Probenisolate wurde ein wiederholt auftretender Geruchsstoff (R_{IFAP} : 1409) als 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan identifiziert.⁹⁴ Das Isolat eines Polyetherpolyols und eine Trioxocan-Referenzmischung, die zur Identifizierung herangezogen wurde, enthielten zwei geruchsaktive Trioxocane (R_{IFAP} : 1366 und 1409). In allen Fällen konnten jedoch massenspektrometrisch noch weitere Trioxocane gefunden werden. Der von Harris et al. postulierte Bildungsweg⁹¹ lässt ebenfalls die Entstehung von erheblich mehr Positions- und Stereoisomeren zu (Abbildung 19). Da die Isomere deutlich unterschiedliche Geruchsschwellen aufzuweisen schienen, widmete sich der im Folgenden beschriebene Teil der Arbeit dem Zusammenhang zwischen Struktur und Geruchsaktivität der Trioxocane.⁹⁵

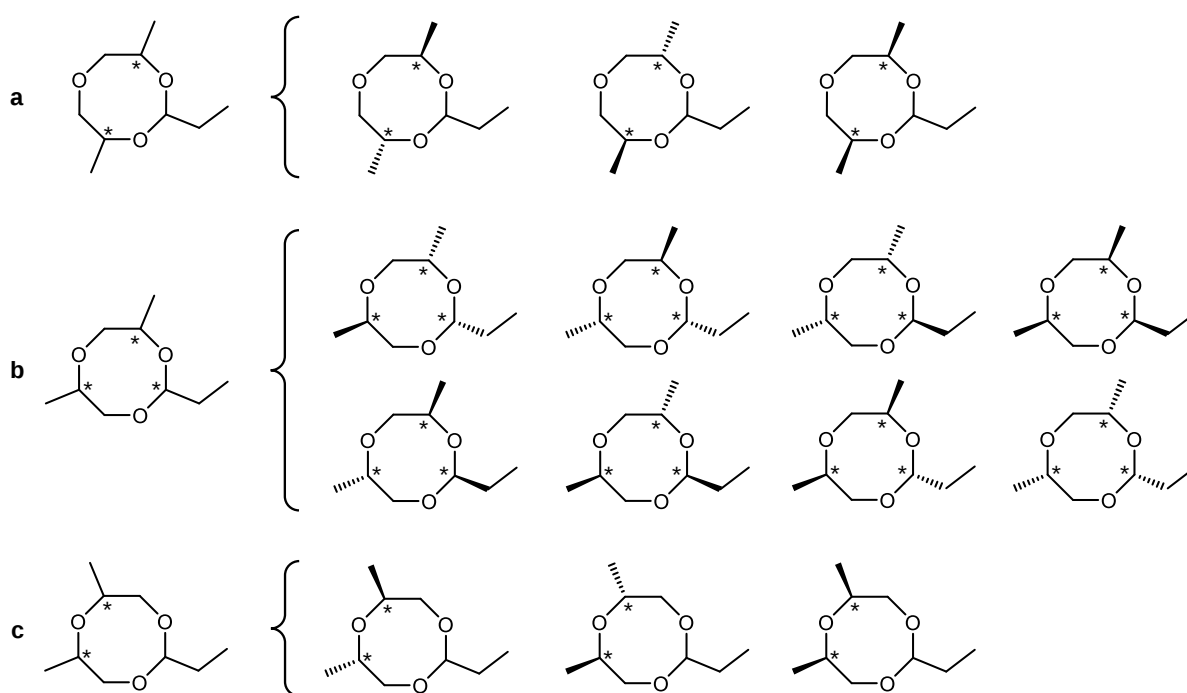


Abbildung 19: Stereoisomere von (a) 2-Ethyl-4,8-dimethyl-1,3,6-trioxocan, (b) 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan und (c) 2-Ethyl-5,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan

Anders als Harris et al., die Propylenoxid mit Säure behandelten und anschließend aus der resultierenden Mischung schrittweise die geruchsaktiven Verbindungen isolierten,⁹¹ wurden die Referenzverbindungen in der vorliegenden Arbeit aus technischem DPG und Propanal synthetisiert (Abbildung 20). Somit war eine Trennung der Isomere bereits auf Ebene der Edukte möglich. Dazu wurde das technische Produkt, bestehend aus 1,1'-Oxydi(propan-2-ol) (**1**), 2-(2-Hydroxypropoxy)propan-1-ol (**2**) und 2,2'-Oxydi(propan-1-ol) (**3**), mittels präparativer Hochleistungsflüssigchromatographie fraktioniert. Die Isomere **1–3** wurden mittels GC-FID in den Fraktionen lokalisiert.

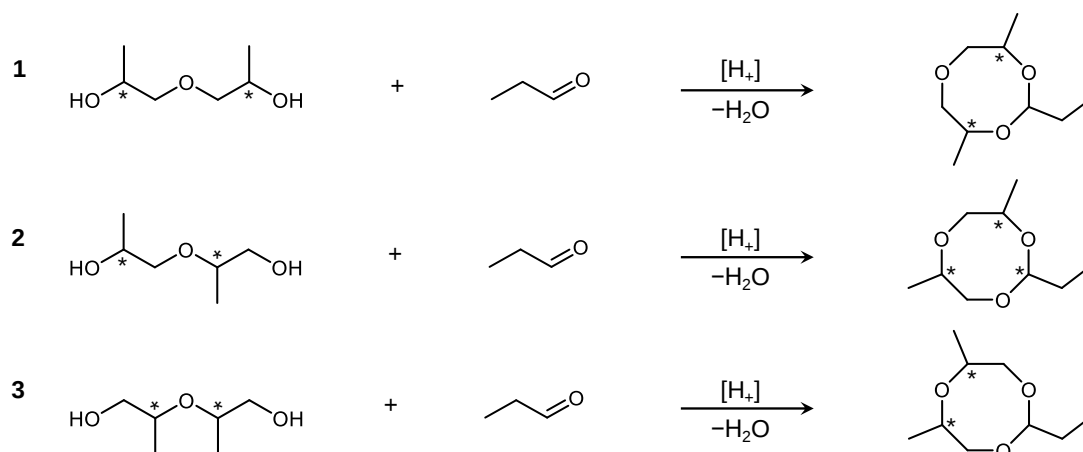


Abbildung 20: Synthese von 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocanen ausgehend von 1,1'-Oxydi(propan-2-ol) (**1**), 2-(2-Hydroxypropoxy)propan-1-ol (**2**) oder 2,2'-Oxydi(propan-1-ol) (**3**)

Drei Fraktionen enthielten DPG-Isomere in ausreichender Reinheit. Zusätzlich wurde eine Mischung der Stereoisomere von **3** käuflich erworben. Nach Umsetzung zu den korrespondierenden Trioxocanen wurden nur in einer der vier Mischungen Geruchsstoffe detektiert, deren RI-Werte mit denen der erdig riechenden Verbindungen in der Referenzmischung übereinstimmten (Abbildung 21A). Da die fragliche DPG-Mischung nur ein Enantiomerenpaar von **2** enthalten hatte, setzte sich die Trioxocan-Mischung zusammen aus zwei Enantiomerenpaaren von 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan.

Anschließend wurden durch GC-O-Analysen schrittweise verdünnter Lösungen die Geruchsschwellenwerte in Luft der vier Stereoisomere bestimmt (Abbildung 21B). Dabei zeigten zwei Isomere keine Geruchsaktivität. Für die zwei geruchsaktiven Verbindungen wurden Schwellenwerte ermittelt, die sich etwa um den Faktor 60 unterschieden.

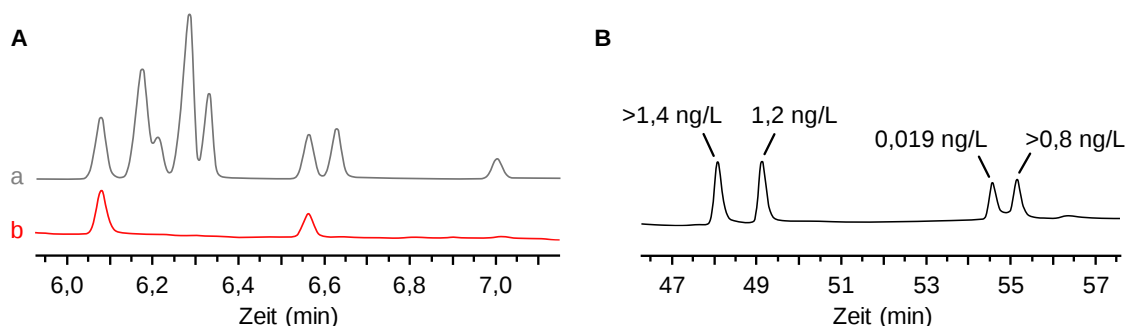


Abbildung 21A: GC-FID-Chromatogramm (achirale Säule) von (a) der Trioxocan-Referenzmischung und (b) der Mischung geruchsaktiver 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane. B: GC-FID-Chromatogramm (chirale Säule) von 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocanen mit den Geruchsschwellenwerten in Luft

Die Ergebnisse legen nahe, dass nur das Positions-Isomer 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan für den Geruch von PU-Materialien relevant ist. Vermeidungsstrategien sollten sich daher auf dieses Isomer konzentrieren. Die Entwicklung solcher Strategien erfordert jedoch weitere Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Trioxocane. Beispielsweise waren im Isolat des Polyetherpolyols, das vom Hersteller der Probe PU-15 verwendet wurde, nur Signale

sichtbar, die anhand ihrer Elutionsreihenfolge als 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane identifiziert werden konnten (Abbildung 22). Dagegen wurden im Isolat von PU-15 dieselben 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane wie in der Referenzmischung nachgewiesen. Diese Beobachtung wirft die Frage auf, wie die Bedingungen bei der Polyol-Herstellung die Regioselektivität der Bildungsreaktion beeinflussen und ob auch in den nachfolgenden Schritten in der PU-Produktionskette Trioxocane entstehen.

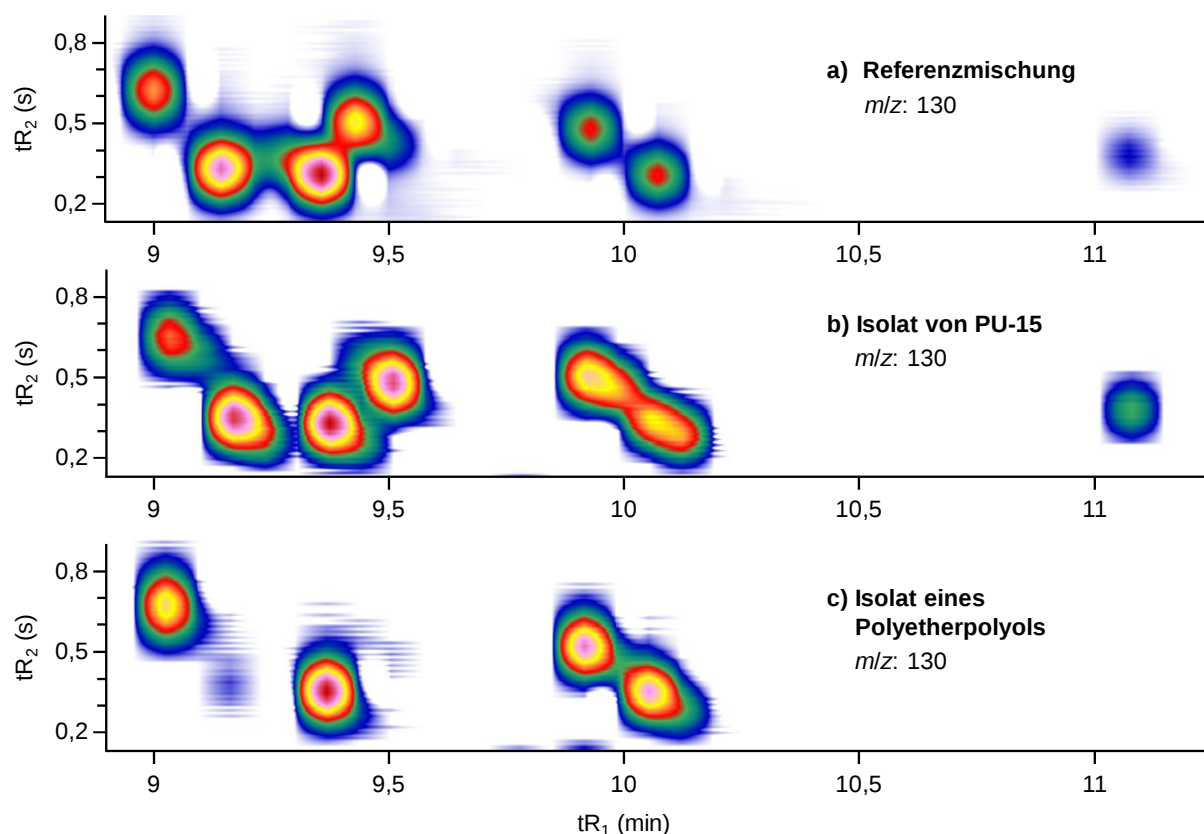


Abbildung 22: Zweidimensionale GCxGC-Time-of-Flight-MS-Chromatogramme einer Trioxocan-Referenzmischung sowie der flüchtigen Isolate einer PU-Probe und eines Polyetherpolyols

7. Literatur

1. Ache, B. W.; Young, J. M., Olfaction: diverse species, conserved principles. *Neuron* **2005**, 48 (3), 417–430.
2. Prinz zu Waldeck, C.; Frings, S., Wie wir riechen, was wir riechen: Die molekularen Grundlagen der Geruchswahrnehmung. *Biologie in unserer Zeit* **2005**, 35 (5), 302–310.
3. McGann, J. P., Poor human olfaction is a 19th-century myth. *Science* **2017**, 356, Artikel eaam7263.
4. Block, E., Molecular basis of mammalian odor discrimination: a status report. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2018**, 66 (51), 13346–13366.
5. Firestein, S., How the olfactory system makes sense of scents. *Nature* **2001**, 413 (6852), 211–218.
6. Steinhaus, M., Gas chromatography–olfactometry: principles, practical aspects and applications in food analysis. In *Advanced Gas Chromatography in Food Analysis*, Tranchida, P. Q., Hg.; Royal Society of Chemistry: London, **2019**; 337–400.
7. The Nobel Foundation, The Nobel Prize in Physiology or Medicine. <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2004/press-release/> (abgerufen am 22.12.2024)
8. Buck, L.; Axel, R., A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition. *Cell* **1991**, 65, 175–187.
9. Malnic, B.; Hirono, J.; Sato, T.; Buck, L., Combinatorial receptor codes for odors. *Cell* **1999**, 96, 713–723.
10. Krautwurst, D., Human olfactory receptor families and their odorants. *Chemistry & Biodiversity* **2008**, 5 (6), 842–852.
11. Frauendorfer, F.; Schieberle, P., Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, 54 (15), 5521–5529.
12. Schieberle, P., New developments in methods for analysis of volatile flavor compounds and their precursors. In *Characterization of Food: Emerging Methods*, Gaonkar, A. G., Hg.; Elsevier B.V: Amsterdam, **1995**; 403–431.
13. Engel, W.; Bahr, W.; Schieberle, P., Solvent assisted flavour evaporation - a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. *European Food Research and Technology* **1999**, 209 (3), 237–241.
14. Schlumpberger, P.; Stübner, C. A.; Steinhaus, M., Development and evaluation of an automated solvent-assisted flavour evaporation (aSAFE). *European Food Research and Technology* **2022**, 248 (10), 2591–2602.

15. Bemelmans, J. M. H., Review of isolation and concentration techniques. In *Progress in Flavour Research*, Land, G. G.; Nursten, H. E., Hg.; Applied Science Publishers: London, **1979**; 79–88.
16. Schieberle, P.; Grosch, W., Extraction of the flavour of wheat and rye bread crusts by aroma extract dilution analyses. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung* **1987**, *185* (2), 111–113.
17. Van Den Dool, H.; Kratz, P. D., A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography A* **1963**, *11*, 463–471.
18. Kreissl, J.; Mall, V.; Steinhaus, P.; Steinhaus, M., Leibniz-LSB@TUM Odorant Database. Version 1.2, **2019–2024**. <https://www.leibniz-lsb.de/en/databases/leibniz-lsb-tum-odorant-database> (abgerufen am 22.12.2024)
19. Van Dongen, W.; Wiggers, B., VCF online: Volatile compounds in foods. Version 16.10; **1963–2024**. <https://www.vcf-online.nl/> (abgerufen am 22.12.2024)
20. Steinhaus, M., Characterization of the major odor-active compounds in the leaves of the curry tree *Bergera koenigii* L. by aroma extract dilution analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2015**, *63*, 4060–4067.
21. Füllemann, D.; Steinhaus, M., Characterization of odorants causing smoky off-flavors in cocoa. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2020**, *68* (39), 10833–10841.
22. National Institute of Standards and Technology. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 17) and NIST Mass Spectral Search Program. Version 2.3, **2017**.
23. Zhang, Z.; Pawliszyn, J., Headspace solid-phase microextraction. *Analytical Chemistry* **1993**, *65* (14), 1843–1852.
24. Granvogl, M.; Bugar, S.; Schieberle, P., Formation of amines and aldehydes from parent amino acids during thermal processing of cocoa and model systems: new insights into pathways of the Strecker reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, *54* (5), 1730–1739.
25. Matheis, K.; Granvogl, M., Unraveling of the fishy off-flavor in steam-treated rapeseed oil using the sensomics concept. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2019**, *67* (5), 1484–1494.
26. Guth, H.; Grosch, W., Quantitation of potent odorants of virgin olive oil by stable-isotope dilution assays. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1993**, *70* (5), 513–518.
27. Schieberle, P.; Grosch, W., Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread crusts using a stable isotope dilution assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1987**, *35*, 252–257.
28. American Society for Testing and Materials. Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds By a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits. Standard E679-19, **2019**.

29. Ionescu, M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Rapra Technology: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK, **2005**.
30. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. 2. Aufl.; CRC Press: Boca Raton, London, New York, **2012**.
31. Leppkes, R., *Polyurethane: Werkstoff mit vielen Gesichtern*. Verlag Moderne Industrie: Landsberg/Lech, **1993**.
32. 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* **2016**, 6 (115), 114453–114482.
33. Bayer, O., Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie* **1947**, 59 (9), 257–288.
34. Seymour, R. B.; Kauffman, G. B., Polyurethanes: A class of modern versatile materials. *Journal of Chemical Education* **1992**, 69 (11), 909–910.
35. Statista TUM. Market volume of polyurethane worldwide from 2015 to 2022, with a forecast for 2023 to 2030. <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/> (abgerufen am 22.12.2024)
36. PlasticsEurope. Plastics - the fast facts 2023. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (abgerufen am 22.12.2024)
37. Gama, N. V.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A., Polyurethane foams: past, present, and future. *Materials* **2018**, 11 (10), Artikel 1841.
38. LÜthge, T.; Kluth, C., Release agent and use thereof in the production of moulded polyurethane articles. Patent US 2017/0130038 A1, 11.05.2017.
39. Odian, G. G., *Principles of Polymerization*. 4. Aufl.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2004**.
40. Luscombe, C. K.; Moad, G.; Hiorns, R. C.; Jones, R. G.; Keddie, D. J.; Matson, J. B.; Merna, J.; Nakano, T.; Russell, G. T.; Topham, P. D., A brief guide to polymerization terminology (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2022**, 94 (9), 1079–1084.
41. Kemoná, A.; Piotrowska, M., Polyurethane recycling and disposal: methods and prospects. *Polymers* **2020**, 12 (8), Artikel 1752.
42. Heiran, R.; Ghaderian, A.; Reghunadhan, A.; Sedaghati, F.; Thomas, S.; Haghighi, A. H., Glycolysis: an efficient route for recycling of end of life polyurethane foams. *Journal of Polymer Research* **2021**, 28, Artikel 22.
43. Banik, J.; Chakraborty, D.; Rizwan, M.; Shaik, A. H.; Chandan, M. R., Review on disposal, recycling and management of waste polyurethane foams: a way ahead. *Waste Management and Research* **2023**, 41 (6), 1063–1080.

-
44. Sonnenschein, M. F., *Polyurethanes: Science, Technology, Markets and Trends*. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2014**.
 45. Woolrich, P. F., Toxicology, industrial hygiene and medical control of TDI, MDI and PMPPI. *American Industrial Hygiene Association Journal* **1982**, *43* (2), 89–97.
 46. 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* **2001**, *221*, 303–335.
 47. Kaikade, D. S.; Sabnis, A. S., Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review. *Polymer Bulletin* **2023**, *80* (3), 2239–2261.
 48. Knauf, T.; Wershofen, S.; Gruner, K.-G.; Hartjes, V., Method of producing diamines and polyamines of the diphenylmethane series at different production capacities. Patent WO 2018/114767 A1, 28.06.2018.
 49. Nagy, L.; Nagy, T.; Kuki, Á.; Purgel, M.; Zsuga, M.; Kéki, S., Kinetics of uncatalyzed reactions of 2,4'- and 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate with primary and secondary alcohols. *International Journal of Chemical Kinetics* **2017**, *49* (9), 643–655.
 50. Dworakowska, S.; Bogdal, D.; Zaccheria, F.; Ravasio, N., The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials. *Catalysis Today* **2013**, *223*, 148–156.
 51. Van Gheluwe, P.; Leroux, J., Sequential nature of the exothermic reactions leading to the formation of flexible polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science* **1983**, *28* (6), 2053–2067.
 52. Silva, A. L.; Bordado, J. C., Recent developments in polyurethane catalysis: catalytic mechanisms review. *Catalysis Reviews* **2004**, *46* (1), 31–51.
 53. Farkas, A.; Mills, G. A.; Erner, W. E.; Maerker, J. B., Triethylenediamine – a new bicyclic intermediate and catalyst for making polyurethane foam. *Industrial and Engineering Chemistry* **1959**, *51* (10), 1299–1300.
 54. Jang, J.-K., Amines as occupational hazards for visual disturbance. *Industrial Health* **2016**, *54* (2), 101–115.
 55. Zimmerman, R. L.; Renken, T. L., Low odor reactive amine catalysts for polyurethane foams. *Journal of Cellular Plastics* **1989**, *25*, 259–269.
 56. Eling, B.; Tomović, Ž.; Schädler, V., Current and future trends in polyurethanes: an industrial perspective. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2020**, *221* (14), Artikel 2000114.
 57. Suzuki, T.; Kiso, H.; Takahashi, Y.; Tucker, J., Novel gelling catalyst for non-emission flexible polyurethane foam. *Polyurethanes Technical Conference*, Houston, Texas, **2010**.

-
58. Zhang, X. D.; Macosko, C. W.; Davis, H. T.; Nikolov, A. D.; Wasan, D. T., Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foams. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *215*, 270–279.
 59. Yadav, A.; de Souza, F. M.; Dawsey, T.; Gupta, R. K., Recent advancements in flame-retardant polyurethane foams: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2022**, *61* (41), 15046–15065.
 60. European Chemicals Agency. Regulatory strategy for flame retardants. https://echa.europa.eu/documents/10162/2082415/flame_retardants_strategy_en.pdf/ (abgerufen am 22.12.2024)
 61. Pfaff, G., Carbon black pigments. *Physical Sciences Reviews* **2021**, *7* (2), 109–125.
 62. Clauss, M.; Andrews, S. M.; Botkin, J. H.; Macena, L., Antioxidant systems for stabilization of flexible polyurethane slabstock foams. *Journal of Cellular Plastics* **1997**, *33*, 457–476.
 63. Rosu, D.; Rosu, L.; Cascaval, C. N., IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94* (4), 591–596.
 64. Irusta, L.; Fernandez-Berridi, M. J., Photooxidative behaviour of segmented aliphatic polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, *63*, 113–119.
 65. EUROPUR aisbl. CertiPur label for flexible polyurethane foams: application form and technical requirements. <https://europur.org/wp-content/uploads/2023/10/CertiPUR-Technical-Paper-September-2023-Revision.pdf> (abgerufen am 22.12.2024)
 66. Verband der Automobilindustrie. Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen Kfz-Werkstoffen. Richtlinie VDA 278, **2016**.
 67. Volkswagen AG. Emissionsverhalten von Bauteilen, Komponenten und Halbzeugen für den Fahrzeuginnenraum: Prüfung nach dem Bauteilkammervverfahren. Richtlinie PV 3942, **2016**.
 68. BMW AG. Emissionsmessung unter Luftwechsel in einer Prüfkammer: Bestimmung flüchtiger, organischer Emissionen aus Bauteilen, Halbzeugen und Werkstoffen. Richtlinie GS 97014-3, **2014**.
 69. Hillier, K.; Schupp, T.; Carney, I., An investigation into VOC emissions from polyurethane flexible foam mattresses. *Cellular Polymers* **2003**, *22* (4), 237–259.
 70. Boor, B. E.; Järnström, H.; Novoselac, A.; Xu, Y., Infant exposure to emissions of volatile organic compounds from crib mattresses. *Environmental Science & Technology* **2014**, *48* (6), 3541–3549.
 71. Mitchell, G.; Higgitt, C.; Gibson, L. T., Emissions from polymeric materials: characterised by thermal desorption-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *107*, 328–340.

-
72. Capíková, A.; Tesařová, 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**, 2019, 1–10.
73. Oz, K.; Merav, B.; Sara, S.; Yael, D., Volatile organic compound emissions from polyurethane mattresses under variable environmental conditions. *Environmental Science & Technology* **2019**, 53 (15), 9171–9180.
74. 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* **2023**, 216, Artikel 110507.
75. Chambers, D. M.; McElprang, D. O.; Waterhouse, M. G.; Blount, B. C., An improved approach for accurate quantitation of benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, and styrene in blood. *Analytical Chemistry* **2006**, 78 (15), 5375–5383.
76. Allan, D.; Daly, J.; Liggat, J. J., Thermal volatilisation analysis of TDI-based flexible polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98 (2), 535–541.
77. Sarigiannis, D. A.; Karakitsios, S. P.; Gotti, A.; Liakos, I. L.; Katsoyiannis, A., Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environment International* **2011**, 37 (4), 743–765.
78. Al-Rashid, J. E. A.; Panitzsch, T.; Su, J.; Lal, G. S.; Adamczyk, A.; Allen, A. R., Aldehyde emissions from flexible molded foam. *Polyurethanes Technical Conference 2015*, Orlando, Florida, **2015**.
79. Verband der Automobilindustrie. Bestimmung des Geruchsverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung. Richtlinie VDA 270, **2022**.
80. Casati, F. M.; Sonney, J. M.; Mispereuve, H.; Fanget, A.; Herrington, R.; Tu, J., Elimination of amine emissions from polyurethane foams: challenges and opportunities. In *API Polyurethanes Expo 2001*, API Alliance for the Polyurethanes Industry, Hg.; CRC Press: Boca Raton, **2001**; 47–58.
81. Boopalachandran, P.; Abebe, D. G.; Sun, K.; Matteucci, S. T.; Garcia, L.; Kilos, B. A., Zeolite containing polyolefin films. Patent WO 2023/043426 A1, 23.03.2023.
82. Housel, T.; Burgo, R., Odorless polyester polyol, odorless polyurethane foam and method for making the same. Patent US 2007/0238799 A1, 11.10.2007.
83. Diendorf, J.; Landers, R.; Emmrich-Smolczyk, E., Low-odor polyurethane systems. Patent WO 2016/005149 A1, 14.01.2016.
84. Wypych, G., *Handbook of Odors in Plastic Materials*. 2. Aufl.; ChemTec Publishing: Toronto, **2017**.
85. Frank, S.; Reglitz, K.; Mall, V.; Morgenstern, U.; Steinhaus, M., Molecular background of the undesired odor of polypropylene materials and insights into the sources of key odorants. *Indoor Air* **2021**, 31 (4), 1038–1049.

-
86. Reglitz, K.; Steinhaus, M., Key odorants in the artificial leather of car interiors. In *XV Weurman Flavour Research Symposium*, Siegmund, B.; Leitner, E., Hg.; Graz University of Technology: Graz, **2017**; 389–394.
 87. Rampfl, M.; Holtkamp, D.; Florian, M.; Breuer, K., Thermisch bedingte Geruchsbildung bei der Herstellung von Polyurethanwerkstoffen. Pressemitteilung, Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP, **2010**.
 88. Mayer, F.; Breuer, K., Material odor-odoractive compounds identified in different materials – the surprising similarities with certain foods, possible sources and hypotheses on their formation. *Indoor Air* **2006**, 16, 373–382.
 89. Li, J.-X.; Schieberle, P.; Steinhaus, M., Insights into the key compounds of durian (*Durio zibethinus* L. 'Monthong') pulp odor by odorant quantitation and aroma simulation experiments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2017**, 65, 639–647.
 90. Kirsch, S. L., Einfluss von Heißwasserextraktionsmethoden auf Schlüsselaromastoffe in Getränken aus unterschiedlich gerösteten Kaffees und Studien über den Einfluss einzelner Aromastoffe auf das Gesamtaroma. Unveröffentlichte Dissertation, Technische Universität München, **2018**.
 91. Harris, S. H.; Kreter, P. E.; Polley, C. W., Characterization of polyurethane foam odor bodies. *Journal of Cellular Plastics* **1988**, 24, 486–494.
 92. Hillier, K.; King, D. A.; Henneuse, C., Study of odours coming out of polyurethane flexible foam mattresses. *Cellular Polymers* **2009**, 28 (2), 113–144.
 93. Capíková, A.; Tesařová, D.; Hlavaty, J.; Ekielski, A.; Mishra, P. K., GC-FID and olfactometry-assisted assessment of odors from polymeric foams under normal and repeated-use conditions. *Advances in Polymer Technology* **2020**, 2020, Artikel 4097414.
 94. Minig, C.; Reglitz, K.; Steinhaus, M., Odor-active compounds in flexible polyurethane materials. *Indoor Air* **2024**, 2024, Artikel 2415739.
 95. Minig, C.; Meißner, A.; Steinhaus, M., Characterization of odor-active 2-ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane isomers in polyurethane materials. *Polymers* **2024**, 16(24), Artikel 3573.
 96. Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P., *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 6. Aufl.; Springer: Berlin, Heidelberg, **2008**.
 97. Wiedmer, C.; Velasco-Schön, C.; Buettner, A., Characterization of odorants in inflatable aquatic toys and swimming learning devices – which substances are causative for the characteristic odor and potentially harmful? *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, 409 (16), 3905–3916.
 98. Parsons, N. S.; Lam, M. H. W.; Hamilton, S. E., Chemical characterization of automotive polyurethane foam using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences* **2013**, 58, 186–191.

-
99. Europäische Kommission. Cosmetic ingredient database. <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/> (abgerufen am 22.12.2024)
 100. Pinto, M. L.; Pires, J.; Carvalho, A. P.; de Carvalho, M. B.; Bordado, J. C., Sorption isotherms of organic vapors on polyurethane foams. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (36), 13813–13820.
 101. Scholten, E.; Bromberg, L.; Rutledge, G. C.; Hatton, T. A., Electrospun polyurethane fibers for absorption of volatile organic compounds from air. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 3902–3909.
 102. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. 2. Aufl.; Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, **2008**.
 103. Salthammer, T., Very volatile organic compounds: an understudied class of indoor air pollutants. *Indoor Air* **2016**, *26* (1), 25–38.

8. Anhang

8.1 Publikation 1: Odor-Active Compounds in Flexible Polyurethane Materials

8.1.1 Bibliographische Daten

Titel: Odor-Active Compounds in Flexible Polyurethane Materials

Autor*innen: Charlotte Minig, Klaas Reglitz, Martin Steinhaus

Journal: Indoor Air

Verlag: Wiley

Datum der Veröffentlichung: 29.05.2024

Jahrgang: 2024

Artikel-ID: 2415739

DOI: <https://doi.org/10.1155/2024/2415739>

Hyperlink: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1155/2024/2415739>

8.1.2 Nachdruck der Publikation

Ein Nachdruck der Publikation findet sich auf den folgenden Seiten.

Research Article

Odor-Active Compounds in Flexible Polyurethane Materials

Charlotte Minig ^{1,2}, Klaas Reglitz ², and Martin Steinhaus ²

¹Department of Chemistry, TUM School of Natural Sciences, Technical University of Munich, Garching 85748, Germany

²Leibniz Institute for Food Systems Biology at the Technical University of Munich (Leibniz-LSB@TUM), Freising 85354, Germany

Correspondence should be addressed to Martin Steinhaus; martin.steinhaus@tum.de

Received 25 January 2024; Revised 17 April 2024; Accepted 23 April 2024; Published 29 May 2024

Academic Editor: Faming Wang

Copyright © 2024 Charlotte Minig et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Flexible polyurethane (PU) materials find extensive use in upholstery, mattresses, and automobiles, yet the molecular background of their odor is still inadequately understood. To address this gap, we aimed at identifying major odorants in fifteen samples representing eight common types of flexible PU materials. The volatiles isolated from the samples were subjected to activity-guided screening via gas chromatography-olfactometry. Structures were assigned by comparing odor, retention data, and mass spectra to those of authentic reference compounds. This approach led to the identification of 50 odorants, 39 of which had not previously been described in PU. The odorants belonged to a wide range of compound classes, including tertiary amines, fatty acid oxidation products, short-chain aldehydes, trioxocanes, pyrazines, aromatic hydrocarbons and heterocycles, chlorinated compounds, phenol derivatives, fragrance compounds, and nitriles. For some odorants, further insights were gained into their origins and release behavior. For example, the odorous 1,4-dimethylpiperazine had been used as a catalyst, and propanal was shown to be not only a PU odorant but also the precursor of an odor-active trioxocane. Additionally, the quantitation of acetaldehyde and propanal suggested their continuous regeneration from the samples. While the sources of other compounds still have to be clarified, the data obtained in this study could pave the way for odor reduction strategies in the production of PU materials, ultimately resulting in an improved odor and consumer experience.

1. Introduction

Polyurethane- (PU-) based polymers are the fifth most produced type of plastics worldwide, with a global production volume of over 20 million metric tons per year [1]. The polyurethane backbone is formed in the polyaddition reaction of polyisocyanates and polyols. In the presence of water, hydrolysis of the polyisocyanates generates CO₂ and amines. CO₂ acts as a blowing agent, turning the PU material into a foam, whereas the amines react with further isocyanate to urea derivatives [2]. The reactions are exothermic and accelerated by catalysts, mainly tertiary amines [2, 3]. The most commonly used polyisocyanates are methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI), together accounting for 90% of the total isocyanate usage [4]. The polyol is typically a polymeric compound with either a polyether or a polyester backbone [2]. Apart from the main constituents, manufacturers can choose from a multitude of additives, allowing them to fine-tune the composition of PU

materials so that they have the properties best suited for their intended use. These include, but are not limited to, surfactants, antioxidants, crosslinking agents, flame retardants, colorants, and auxiliary blowing agents [2].

The vast number of options for modifying a PU material's characteristics makes them arguably one of the most variable plastic types and suitable for a wide range of applications. PU materials can be roughly categorized into flexible foams, rigid foams, and CASE (coatings, adhesives, sealants, and elastomers), with flexible foams having the largest market share [2, 5]. Flexible PU foams are used primarily in upholstered furniture and mattresses, as well as in automotive vehicles in the form of seating and acoustic insulation [2]. Given that adults sleep eight to nine hours a day and spend up to more than an hour daily inside vehicles [6, 7], humans in industrialized countries are thus close to flexible PU materials during a significant part of their lives.

Beds and car passenger cabins can be regarded as specific microenvironments whose air quality has the potential to

substantially affect health and well-being [6, 8]. One critical dimension of air quality is odor [9, 10]. Odors perceived as unpleasant can impair subjective well-being, even though substance concentrations are well below toxicological levels. In particular, Asian customers often express dissatisfaction with the interior odor of newly purchased vehicles [11]. Furthermore, it has been shown that a person's hedonic rating of an odor can influence sleep quality [12]. Hence, controlling material odor has become a pressing concern, and end-product manufacturers resort to implementing increasingly strict olfactory specifications [13]. However, the PU industry's efforts to meet these requirements are severely complicated by a lack of knowledge on PU odorants. This gap is rooted in the fact that studies on emission predominantly focus on the major volatiles [14–16], which often exhibit comparably high odor thresholds [17]. In contrast, trace components with low odor threshold concentrations in the $\mu\text{g}/\text{kg}$ or even ng/kg range are easily overlooked [18]. Especially in PU materials, there exist many potential entryways for such trace constituents. More than a dozen components can be combined to produce a single PU material, each obtained from technical-grade feedstocks containing numerous impurities. Additionally, the heat released when urethane and urea moieties form could promote the thermal generation of compounds not initially present in the raw materials.

To identify PU odorants and discern them from the bulk of volatiles not present in odor-active concentrations, sensory activity-guided screening by means of gas chromatography-olfactometry (GC-O) is indispensable. So far, only few studies have used GC-O to selectively target odor-active compounds in PU foams. In one of the first scientific publications to address the issue, cyclic acetals derived from propylene oxide were found to cause a musty odor in PU foams. The authors identified the underlying polyols as the source of the odorous constituents [19]. In 2006, Mayer and Breuer reported the detection of pyrazines in an earthy-smelling PU foam and speculated that these were introduced by amine catalysts [20], which can also serve as precursors of highly volatile amines like trimethylamine [21]. Two other studies investigated odorants in larger sets of four and six foams, respectively [22, 23]. The researchers carried out GC-O experiments with emission samples trapped on an adsorber material. Their combined findings suggested that aldehydes, aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols, ketones, ethers, amines, acids, and esters could play a role in the odor of PU foams.

In conclusion, the existing literature provided some first insights into the molecular background of PU odor. However, the topic was clearly understudied, particularly considering the complexity and versatility of PUs. The present work is aimed at expanding the knowledge in this field by (1) using GC-O and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to characterize the odorants in a variety of flexible PU materials intended for use in mattresses or vehicles and (2) developing hypotheses on the origins of odor-active compounds based on their molecular structures.

2. Materials and Methods

2.1. Samples. PU materials were provided by European PU manufacturers via the industry associations EUROPUR

and EURO-MOULDER. They were chosen to represent the most important types of flexible PU produced in Europe. The selection (Table 1) included molded and slabstock foams as well as an elastomer. The isocyanate was either MDI, TDI, or an MDI/isophorone diisocyanate (IPDI) mixture, and the polyol was either a polyether or polyester polyol. A glossary briefly explaining the technical terminology is incorporated in the Supplementary Material file (Table S1). Eight types of flexible PU were analyzed, and two samples of each type were requested from separate manufacturers. PU-15 constituted the sole exception since no adequately similar product was available. Companies were asked to send authentic materials taken directly from ongoing production. After curing, the samples were left to ventilate at the production site for 2–7 days. Slabstock foams were cut to the desired measurements ($25 \times 20 \times 15 \text{ cm}$) prior to shipment. The molded materials remained intact. Upon arrival at the research facility, PU samples were placed into individual moisture barrier bags, wrapped air-tight, and stored at 4°C . The manufacturer of PU-15 additionally provided the polyether polyol used in the production of this PU material.

2.2. Reference Odorants. The following compounds were obtained commercially (c.f. Supplementary Material file, Table S2, for compound names): **1–8**, **11**, **12**, **14–20**, **22–25**, **27–33**, **35**, **37–39**, **41–46**, **48**, and **49** (Merck, Darmstadt, Germany); **40**, **47**, and **50** (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA); **9** (Carl Roth, Karlsruhe, Germany); **10** (Apollo Scientific, Stockport, England); and **36** (Cayman Chemicals Company, Ann Arbor, MI, USA). **21** was gifted by Symrise (Holzminden, Germany). **26** and **34** were synthesized as detailed previously [24, 25]. **49** and **50** were freshly distilled before use.

Odorant **13** was obtained from dipropylene glycol (22.3 mmol) and **50** (31.3 mmol) in the presence of an acidic cation exchange resin (Amberlite™ IR120-H; 0.71 g) and anhydrous sodium sulfate (10 g) in dichloromethane/*n*-pentane ($5 + 1$, $v + v$; 100 mL) [26]. After stirring under reflux for 2 hours, the solids were filtered off. The filtrate was washed with aqueous sodium carbonate solution (0.25 M; $2 \times 50 \text{ mL}$) and dried with anhydrous sodium sulfate, and the solvent was removed under reduced pressure.

2.3. Stable Isotopically Substituted Odorants. ($^2\text{H}_2$)-**32** was purchased from Aromalab (Martinsried, Germany). ($^{13}\text{C}_2$)-**49** was from Merck. ($^2\text{H}_2$)-**50** was purchased from CDN Isotopes (Montreal, Canada). ($^2\text{H}_6$)-**30** was synthesized from piperazine (18 mmol) and iodo($^2\text{H}_3$)methane (35 mmol), and ($^2\text{H}_5$)-**31** was synthesized from morpholine (6.4 mmol) and iodo($^2\text{H}_3$)ethane (13 mmol). In both cases, the reactants were dissolved in dichloromethane (100 mL) and stirred under reflux. After 3 hours, the reaction was quenched with aqueous sodium hydroxide solution (0.001 M; 100 mL), and the desired product was extracted with dichloromethane ($3 \times 30 \text{ mL}$). The combined organic phases were dried over anhydrous sodium sulfate and filtered, and the filtrate was made up to 100 mL. The concentrations of ($^2\text{H}_6$)-**30** and ($^2\text{H}_5$)-**31** in these stock solutions were determined by

TABLE 1: Technical characteristics of the PU material samples.

Sample	Type	Isocyanate	Polyol	Morphology
PU-1	Molded MDI foam	MDI ^a	Polyether	Molded
PU-2	Molded MDI foam	MDI ^a	Polyether	Molded
PU-3	Acoustic viscoelastic molded MDI foam	MDI ^a	Polyether	Molded
PU-4	Acoustic viscoelastic molded MDI foam	MDI ^a	Polyether	Molded
PU-5	Molded TDI foam	TDI ^b	Polyether	Molded
PU-6	Molded TDI foam	TDI ^b	Polyether	Molded
PU-7	Viscoelastic slabstock TDI foam	TDI ^b	Polyether	Slabstock
PU-8	Viscoelastic slabstock TDI foam	TDI ^b	Polyether	Slabstock
PU-9	High-resilience slabstock TDI foam	TDI ^b	Polyether	Slabstock
PU-10	High-resilience slabstock TDI foam	TDI ^b	Polyether	Slabstock
PU-11	Slabstock polyether foam	TDI ^b	Polyether	Slabstock
PU-12	Slabstock polyether foam	TDI ^b	Polyether	Slabstock
PU-13	Slabstock polyester foam	TDI ^b	Polyester	Slabstock
PU-14	Slabstock polyester foam	TDI ^b	Polyester	Slabstock
PU-15	Elastomeric spray skin	MDI ^a /IPDI ^c	Polyether	Elastomer

^aMethylene diphenyl diisocyanate; cf. Supplementary Material file, Table S1. ^bToluene diisocyanate; cf. Supplementary Material file, Table S1. ^cIsophorone diisocyanate; cf. Supplementary Material file, Table S1.

GC-FID (cf. Supplementary Material file) with methyl octanoate as the internal standard using response factors of 0.962 and 0.946, respectively, as obtained from the analysis of mixtures of methyl octanoate with **30** and **31**.

2.4. Miscellaneous Chemicals. Dichloromethane, diethyl ether, and *n*-pentane were purchased from CLN (Freising, Germany) and freshly distilled through a column packed with Raschig rings before use. Dipropylene glycol (99%), Amberlite™ IR120-H, anhydrous sodium sulfate, morpholine, piperazine, iodo(²H₃)methane (≥99.5% deuterium), iodo(²H₅)ethane (99.5% deuterium), silica gel (0.040–0.063 mm), and *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride were obtained from Merck. The silica gel was purified before use as described in the literature [27]. *n*-Hexane was from Thermo Fisher Scientific, and Miglyol® 812 was purchased from Caesar & Loretz (Hilden, Germany).

2.5. Gas Chromatography. GC-FID and GC-O analyses were performed with a GC-FID and a GC-O/FID instrument. GC-MS analyses were conducted with four different instruments: a static headspace GC-MS instrument with a Paul trap mass analyzer, a two-dimensional heart-cut GC-GC-HRMS/O instrument with an orbitrap mass analyzer, a comprehensive two-dimensional GC×GC-MS instrument with a time-of-flight (TOF) mass analyzer, and a GC×GC-MS instrument with a TOF mass analyzer and an autosampler with headspace solid phase microextraction (SPME) sampling option. Details on the individual instruments are available in the Supplementary Material file.

2.6. Odorant Screening. In accordance with industry guideline VDA 270 [28], all PU samples were placed in a clean glass vessel prior to the workup and exposed to a temperature of 80°C for a duration of two hours. After that, foams

(60 g) were cut into pieces (~1 cm³) with defatted stainless steel scissors and ground into a powder at the temperature of liquid nitrogen (−196°C). The elastomer PU-15 (60 g) was cut into pieces (~1 cm²), but not ground. The material was transferred to round bottom flasks, and freshly distilled dichloromethane (2 L) was added. The mixture was stirred overnight at ambient temperature and then filtered. Nonvolatiles were removed from the extract by means of automated solvent-assisted flavor evaporation (aSAFE) at 40°C with the valve opening for 0.2 s every 15 s [29]. The polyol (10 g) was diluted with dichloromethane (50 mL), and the mixture was subjected directly to aSAFE. The distillate was dried over anhydrous sodium sulfate (50 g) and concentrated to a final volume of 1 mL using a Vigreux column (50 × 1 cm) and a microdistillation device [30].

The PU volatile isolates were stepwise diluted 1:2 with dichloromethane to obtain dilutions of 1:2, 1:4, 1:8, and so on. The concentrate and the diluted solutions were subjected to an aroma extract dilution analysis (AEDA) [31], meaning that consecutive GC-O/FID runs using the DB-5 or the FFAP column were conducted as detailed in the Supplementary Material file until the dilution was high enough not to perceive a single odorant in the whole GC run. Each odorous region was assigned a dilution factor (DF), which corresponded to the dilution factor of the highest diluted solution in which the odor was still perceptible.

Complementary screening for odorants in the sample headspace was performed using the static headspace GC-MS/O instrument. A portion (3 g) of the sample was cut into pieces (~0.5 cm diameter) and sealed inside a crimp-top headspace vial (120 mL). After equilibration (20 min) at 40°C in the autosampler rack, a portion of the headspace (10 mL) was injected with a gastight syringe and subjected to a GC-MS/O measurement as detailed in the Supplementary Material file.

2.7. Fractionation. *n*-Hexane (1 mL) was added to a portion (0.8 mL) of the concentrated volatile isolate, and the dichloromethane in the mixture was removed at 40°C. A water-cooled (12°C) glass column (20 × 1 cm) filled with a slurry of purified silica gel (8 g) in *n*-pentane was prepared. The sample was loaded onto the column with a glass Pasteur pipette, and elution was performed with *n*-pentane/diethyl ether mixtures (5 × 50 mL) in the following volumetric ratios: 100 + 0, 90 + 10, 70 + 30, 50 + 50, and 0 + 100 [27]. The five resulting eluate fractions A–E were concentrated to 0.2 mL.

2.8. Odorant Quantitation. For the quantitation of **30–32**, a portion of the sample (0.1–4 g) was ground into a powder at the temperature of liquid nitrogen (−196°C) and immersed in dichloromethane or diethyl ether (30–500 mL). After the addition of the stable isotopologues (0.10–45 µg) and equilibration, the volatiles were isolated following the workup procedure described above. Samples were worked up in triplicate. The dried aSAFE distillates were concentrated to a final volume of 0.1–1 mL. Subsequent GC-MS analysis allowed for the separate recording of the standard and analyte ion intensities. For the quantitation of **30** and **31**, the GC×GC-MS instrument was used. The quantitation of **32** was performed with the heart-cut GC-GC-HRMS/O instrument. Concentrations were determined with a calibration line obtained from the injection of mixtures of standard (0.957–7.83 ng) and analyte (1.04–10.8 ng) in different ratios (~1:5 to 5:1) followed by linear regression. Individual internal standards, quantifier ions, and calibration lines are available in the Supplementary Material file, Table S33.

For the quantitation of **49** and **50**, a portion (0.01–0.5 g) of the sample was cut into pieces (~0.5 cm diameter) and placed in an amber glass headspace vial (20 mL). (¹³C₂)-**49** (6.3–52 ng) and (²H₂)-**50** (2.9–280 ng) solved in a tap water/methanol mixture (4 + 1, *v* + *v*) were added as internal standards, and the samples were left to equilibrate at room temperature. Then, headspace SPME sampling was performed as detailed in the Supplementary Material file, with 1 mg of solid *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (PFBHA) as the derivatization reagent. Eight headspace samples of each PU material were prepared simultaneously and analyzed successively. Concentrations were determined with a calibration line obtained from the analysis of mixtures of standard (35.4–510 ng) and analyte (33.8–500 ng) solved in different ratios (~1:10 to 10:1) in a tap water/methanol mixture (4 + 1, *v* + *v*) followed by linear regression.

The concentration of **50** in sample PU-11 was determined in triplicate by stirring ground foam powder (0.05 g) and (²H₂)-**50** (29 µg) overnight in dichloromethane (35 mL). Toward the end, PFBHA (500 µg) was added, and the mixture was left to react for one more hour. The extract was subjected to aSAFE, and the volatile fraction was concentrated to a total volume of 10 mL prior to being analyzed with the GC×GC-MS instrument. Concentrations were determined as detailed for **30–32** with standard amounts of 0.290–1.45 ng and analyte amounts of 0.387–1.94 ng and the addition of PFBHA to the calibration solutions.

2.9. Determination of Odor Threshold Concentrations. Orthonasal odor threshold concentrations (OTCs) were determined in accordance with the guidelines published by the American Society for Testing and Materials [32]. A solution with an odorant concentration 150 times above the estimated OTC was stepwise diluted (1:3) with deionized water or Miglyol 812®, an odorless mixture of medium-chain triglycerides. Then, a portion (10 mL) of each test solution was transferred to an odor-neutral vessel and offered to the assessors alongside two identical cups containing only the solvent in the style of a forced-choice test. The tests were conducted by 15–18 trained assessors in a room solely used for sensory evaluations. The OTC of the panel was calculated as the geometrical mean of the individual OTC values.

3. Results and Discussion

3.1. Overall Odor of PU Materials. Before investigating the molecular background, we performed a quick assessment of the overall odor of the 15 flexible PU materials by sensory testing. Following the conditioning period according to VDA 270 [28], three trained assessors (two males and one female, aged 24–54 years) sniffed the samples in a free-choice profiling (Table 2). An odor note subjectively termed “wall paint-like” was perceived to some extent in the majority of samples and most often was accompanied by odors described as earthy and musty. On the other hand, certain foams evoked very distinct odor impressions described by the assessors as, e.g., “rum-like” (PU-11) or “old furniture-like” (PU-5). Notably, some samples emitted a fishy odor upon initial opening, which usually dissipated rapidly. An exception was observed in the polyester foams, in which the fishy impression was stronger and persisted over time. Besides this, the similarity between foams of the same type (cf. Table 1) was not remarkably higher than between foams of different types. This was, for example, evident in the slabstock viscoelastic foams. PU-7 exhibited a slightly roasty odor, whereas PU-8 carried a pronounced phenolic note.

3.2. Odorants in PU Materials. The volatiles were isolated from the PU samples by means of solvent extraction and aSAFE. To exclude workup artifacts, a blank sample was worked up in parallel. A portion of the concentrated isolate was diluted stepwise and subjected to an AEDA as detailed in Section 2.6. A total of 30 AEDAs were performed using the DB-5 and FFAP columns, the detailed results of which are included in the Supplementary Material file, Tables S3–S32. Analysis of the volatile isolates revealed between 10 and 61 odorants with DFs ≥ 4. The highest number of odorants was observed in the volatile isolate of the spray skin PU-15. The isolate obtained from viscoelastic molded MDI foam PU-3 contained the lowest number of odorants. In both cases, the overall sample odor was not noticeably stronger or weaker compared to the remaining foams. Hence, no clear relation was found between odor intensity and the number of odorants, indicating that a higher number of odor-active compounds did not necessarily imply highly potent odorants.

TABLE 2: Olfactory characteristics of the PU materials.

Sample	Odor impression ^a
PU-1	Musty, wall paint
PU-2	Sweetish, musty, wall paint
PU-3	Wall paint, earthy, fishy
PU-4	Wall paint
PU-5	Musty, old furniture, glue
PU-6	Sweetish, musty, wall paint
PU-7	Roasty, wall paint, sweetish
PU-8	Ink, phenolic
PU-9	Pungent, old furniture, fatty
PU-10	Wall paint, earthy, fishy, sweetish
PU-11	Rum, sweetish, phenolic, plastic
PU-12	Earthy, wall paint, lighter fluid
PU-13	Fishy, rotten
PU-14	Very fatty, fishy, pungent
PU-15	Earthy, plastic, wall paint

^aAs perceived by three trained assessors after a sample conditioning period (2 hours at 80°C).

In order to generate structure proposals for the odorants, retention indices and odor impressions were first compared to entries in online databases [33, 34]. If this did not result in a structure proposal, prefractionation in combination with two-dimensional GC-MS/O was applied to the respective volatile isolate in an attempt to obtain mass spectral data of the analyte in question. The isolate underwent fractionation via silica gel chromatography to remove matrix constituents and minimize coelutions. Odorants were localized in the fractions by means of GC-O. If a fraction contained a previously unidentified odorant, it was analyzed with the heart-cut GC-GC-HRMS/O instrument (cf. Supplementary Material file). Whenever an odor was perceived in the eluate of the second column, the mass spectrum linked to the respective retention time was checked against a mass spectral database [35].

All structure proposals were verified by preparing a solution of the authentic reference compound at a concentration similar to that estimated in the volatile isolate. Both solutions were then subjected to consecutive GC-O runs. Provided that the odor qualities and retention properties on both the DB-5 and the FFAP columns were indistinguishable, the finding was confirmed through GC-MS by analyzing the isolate and the reference solution under identical conditions. This approach resulted in the unequivocal identification of 4 to 23 odorants per sample, totaling 50 odorants identified in the 15 samples. The relatively low percentage of identification, ranging from 20% to 67%, can be largely attributed to the scarcity of preexisting data on PU odorants. While comprehensive databases are available for odorous and odorless volatiles in foods and beverages [33, 34], there is currently no comparably extensive resource for nonfood materials.

Among the 50 compounds, only **13** [19]; **31**, **49**, and **50** [22]; **37** and **40** [23]; and **39** [20] had been previously identified as odorants in flexible PU materials. Furthermore, **9**

and **11** [36], **22** [37], and **30** [38] had been reported as PU volatiles, but not as PU odorants. The remaining odorants had, to the best of our knowledge, never been reported in flexible PU. The 50 odorants belonged to various compound classes, which will be discussed individually in the following sections. The compound classes included tertiary amines, fatty acid oxidation products, short-chain aldehydes, trioxocanes, pyrazines, aromatic hydrocarbons and heterocycles, chlorinated compounds, phenol derivatives, fragrance compounds, and nitriles.

3.2.1. Tertiary Amines. In the volatile isolates of PU-13 and PU-14, a fishy-smelling compound was perceived. In both cases, 1,4-dimethylpiperazine (**30**; Figure 1) had been used as a catalyst during manufacturing. The isolate of PU-13 additionally contained fishy-smelling odorant 4-ethylmorpholine (**31**). The manufacturer confirmed that **31** was not an ingredient in this foam, but in another product stored for postcuring at the same site.

Both **30** and **31** were assigned a DF of 2 in the AEDA of the PU-13 volatile isolate, which was surprisingly low given the intense fishy odor of the foam. As amines, **30** and **31** are fairly polar molecules, so they may not have transferred sufficiently into the nonpolar solvent during the extraction. Additionally, the DF depends on chromatographic behavior, which was not ideal for **30** and **31**. In past publications, both reasons have been presumed to lead to an underestimation of amines in dilution analyses [39, 40]. Consequently, the DFs did not provide insight into which amine accounted primarily for the foam's fishy odor. Aiming to answer this question nonetheless, we determined the concentrations and the OTCs of **30** and **31**. Since it was unclear which was the better approximation for the PU foam, the OTCs were determined in both water and odorless oil. From this, odor activity values (OAVs) were calculated by dividing the first by the latter [18]. Results (Table 3) revealed higher OAVs of **30** regardless of the solvent. This finding suggested that catalyst **30** was the predominant cause for the fishy odor and aligned with the odor quality of PU-14, in which **30**, but not **31**, was detected.

Overall, the impact of amines within the scope of this study was rather low. This can most probably be attributed to advancements in PU catalysis. Until a few decades ago, low-boiling compounds such as triethylamine, 4-ethylmorpholine, and 4-methylmorpholine were primarily used, with the disadvantage of imparting a fishy odor to the foam. Modern amine catalysts are typically less volatile or equipped with a reactive group [41]. The latter are incorporated into the polymer backbone during foaming, resulting in a significantly reduced emission from the final PU materials. It is noteworthy that out of the 15 samples, fishy-smelling amines were only detected in the volatile isolates of slabstock polyester foams PU-13 and PU-14. Compared to polyether-based systems, fewer catalysts are suitable for use in polyester foams [5], possibly leading manufacturers to rely to a higher degree on traditional catalysts like **30**.

Furthermore, our results did not provide evidence that highly volatile amines like trimethylamine are still major odor-causing agents in PUs, as suggested previously [21].

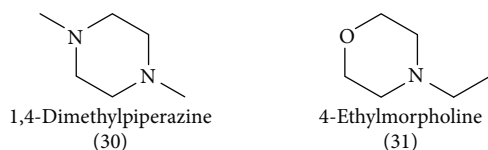


FIGURE 1: Odor-active amines detected in the volatile isolates of PU-13 and PU-14.

Only when evaluating a sample's odor upon the first unwrapping, a fishy note was occasionally observed. The odor ceased to be perceptible after just a brief storage period. At this point, screening via static headspace GC-MS/O did not indicate the presence of fishy-smelling odorants.

3.2.2. Fatty Acid Oxidation Products. Close to a third of the 50 odorants were medium-chain carbonyl compounds (Figure 2). This included a ketone (1), lactones (4, 7), saturated aldehydes (37, 38, and 40), and unsaturated aldehydes (2, 3, 12, 26, 32–34, 36, and 43). Within this group, oct-1-en-3-one (1) and (2*E*)-non-2-enal (12) showed the highest abundance. Each was identified as an odorant in 10 out of 15 samples.

Most of the compounds had previously been detected in other plastic products, such as polyvinyl chloride-based toys (1, 4, 12, 26, 34, 36, and 43) [42] or polypropylene materials (1, 3, 7, 12, 26, 36–38, 40, and 43) [43]. A well-known formation pathway of these odorants is fatty acid oxidation [44]. Consequently, Wiedmer et al. proposed lubricants derived from vegetable oils as their source [42]. In the context of PU, vegetable oils are also relevant as a feedstock for bio-based polyols, which are currently seen as a promising route toward more sustainable PU production [2]. However, no such raw materials were used in the samples examined in this study, leaving lubricants as the more likely explanation. 1 and 12 are among the most potent odorous oxidation products of linoleic acid [44], the main fatty acid in many industrially important plant oils, including soybean and sunflower oil [45]. The abundance of 1 and 12 thus reinforces the assumption that the compounds shown in Figure 2 originated from vegetable oils.

Polyester foam PU-14 contained more unsaturated aldehydes than any other sample. Fatty, plastic-like smelling compounds 12, 26, and 34 were assigned high DFs (64–512), which was consistent with the pronounced fatty odor of the foam. Additionally, a fishy-smelling compound in the volatile isolate was identified as (4*Z*)-hept-4-enal (32). Quantitation revealed a concentration of 67.8 µg/kg foam, corresponding to an OAV of 7800 based on the OTC in water [33] and an OAV of 15 based on the OTC in oil [46]. However, PU-14 also contained the amine 30, which reached OAVs of 1.4 (water) and 56 (oil). Hence, it was not possible to unequivocally attribute the fishy odor to one or the other compound. Nevertheless, the data suggested that odorants other than amines can inflict a fishy off-odor on PU.

3.2.3. Short-Chain Aldehydes. An odor note described as “wall paint-like” was perceptible in most samples. Screening

conducted by headspace GC-MS/O proved the emission of acetaldehyde (49) and propanal (50; Figure 3), whose fresh green odor corresponded well to the paint-like olfactory impression. Neither 49 nor 50 were detected in the volatile isolates, presumably due to their low boiling points of 20.8 and 48.0°C [47]. Therefore, we determined their concentrations to approximate their odor contribution. Quantitation was performed using static headspace SPME-GC×GC-MS. Eight headspace samples were prepared simultaneously by spiking portions of the same PU material with ¹³C₂-substituted 49 and deuterated 50. The eight samples were then analyzed successively to cover a period of ~25–40 hours. We found that each PU material emitted 49 and 50, and a continuous increase in concentration, as exemplified for PU-5 in Figure 4, was observed for most of them. The curves of all 15 samples are available in the Supplementary Material file, Figures S1–S15.

Initially, the monitoring of the concentration over time had been intended as a preliminary experiment, designed to assess the time required for standard and analyte to reach equilibrium. Instead, it led to the intriguing finding that, apparently, 49 and 50 were continuously regenerated from the samples. Al-Rashid et al. made a comparable observation when they found that both freshly produced and aged foams emitted acetaldehyde and that the emission increased with the foam age [48]. As a possible reason, they named the depletion of antioxidants in the foam. This assumption fits the mechanism proposed by Allan et al., according to whom 49 and 50 are oxidative degradation products of polyether polyols [49].

Between the samples, both the aldehyde concentration levels and the regeneration rates differed considerably. For the first headspace sample of each series, acetaldehyde concentrations between 11.5 µg/kg (PU-3) and 407 µg/kg (PU-4) were determined. Propanal concentrations ranged from 4.85 µg/kg (PU-14) to 170 µg/kg (PU-4 and PU-7). For the eighth sample of each row, acetaldehyde concentrations were between 20.1 µg/kg (PU-8) and 5170 µg/kg (PU-10), and propanal concentrations ranged from 17.1 µg/kg (PU-13) to 3880 µg/kg (PU-7). The propanal concentration in slabstock polyether foam PU-11 reached such elevated levels that the headspace method was no longer practical. Utilizing an alternative method based on solvent extraction, a concentration as high as 229 000 µg/kg was determined. By contrast, the polyester foams PU-13 and PU-14 showed comparably low concentrations and only minimal increases (cf. Supplementary Material file, Figures S13 and S14). Polyester polyols exhibit better oxidative stability than polyethers [2]. Consequently, reactions leading to the formation of 49 and 50 are less likely to occur. Other than that, there was no discernible trend in terms of PU type and aldehyde concentration. However, although the concentrations diverged substantially, they mostly exceeded the OTCs of 16 µg/kg water (49) [50] and 9.3 µg/kg water (50) [51]. For 12 of the 15 samples, this was true for both compounds throughout the entire measuring series.

3.2.4. Trioxocanes. An earthy-smelling odorant with RI values of 1121 (DB-5) and 1409 (FFAP) was detected in 11

TABLE 3: Concentrations, odor threshold concentrations, and odor activity values of amines **30** and **31** in foams PU-13 and PU-14.

	Concentration (mg/kg) ^a		OTC _{oil} ^b (mg/kg)	OTC _{water} ^c (mg/kg)	OAV _{oil} ^d		OAV _{water} ^e	
	PU-13	PU-14			PU-13	PU-14	PU-13	PU-14
30	1330 ± 190	677 ± 73	12	500	110	56	2.7	1.4
31	24.6 ± 0.3	N.d. ^f	6.6	38	3.7	N.d. ^f	0.65	N.d. ^f

^aMean of triplicates ± standard deviation. ^bOrthonasal odor threshold concentration in an odorless mixture of medium-chain saturated triglycerides. ^cOrthonasal odor threshold concentration in deionized water. ^dOdor activity value; odorant concentration in the sample divided by the odor threshold concentration in an odorless mixture of medium-chain saturated triglycerides. ^eSee footnote d, but based on the odor threshold concentration in deionized water. ^fNot determined.

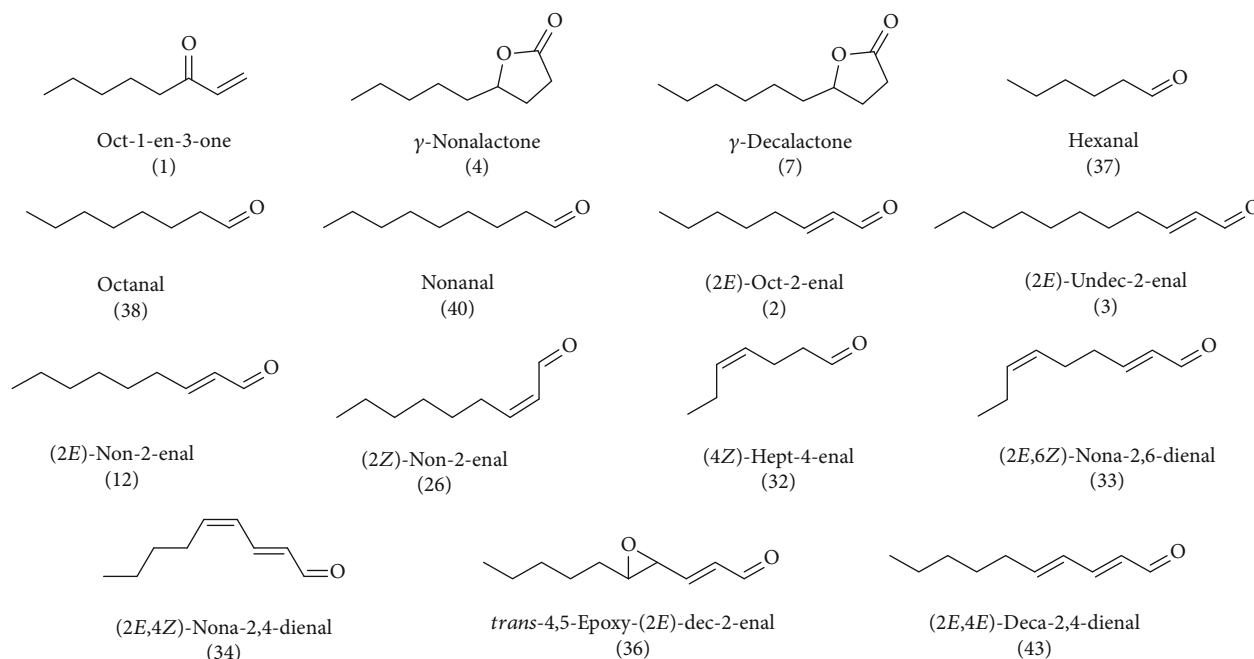


FIGURE 2: Odor-active fatty acid oxidation products detected in the volatile isolates of PU samples.



FIGURE 3: Odor-active short-chain aldehydes detected in the headspace of PU samples.

of the 15 PU samples. Its exact mass was determined by high-resolution mass spectrometry and corresponded to the sum formula $C_9H_{18}O_3$. Such compounds were previously identified by Harris et al. as cyclic acetals of dipropylene glycol and propanal [19]. Therefore, we hypothesized that the unknown odorant would be formed in the acid-catalyzed reaction of those two reagents (Figure 5). Indeed, GC-O and GC-MS measurements confirmed that the reaction mixture contained the same odor-active 2-ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane (**13**) as the PU samples. Additionally, we detected **13** in a polyether polyol sample. This was in agreement with the results of Harris et al., who isolated **13** from PU foam, polyether polyols, and propylene oxide treated with a Lewis acid. The industrial conversion of propylene oxide to polyether polyols is catalyzed

by metal hydroxides or metal cyanides. In the first case, subsequent catalyst removal is often achieved through the addition of acid [52]. Harris et al. proposed the formation of **13** at this stage, either directly from propylene oxide or from higher molecular weight species.

Both the synthetic product and the PU volatile isolates contained a mixture of 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocanes, 2-ethyl-4,8-dimethyl-1,3,6-trioxocanes, and 2-ethyl-5,7-dimethyl-1,3,6-trioxocanes. The occurrence of multiple positional isomers can be explained by the low regioselectivity of the propoxylation reaction [38]. Further peaks were attributed to stereoisomers. Interestingly, only one odorous region evoked a strong earthy impression during GC-O. This illustrates a characteristic feature of odorants, which is that positional and stereoisomers may vary extremely in their olfactory potency. Other examples of this principle are 3-ethylphenol (OTC 0.85 $\mu\text{g/kg}$ water) and 4-ethylphenol (OTC 13 $\mu\text{g/kg}$ water) [33] and the chiral wine lactone, whose eight stereoisomers exhibit OTCs spanning over seven orders of magnitude [53].

3.2.5. Pyrazines. Odorant screening in the PU skin PU-15 revealed three pyrazines (Figure 6), namely, 3-isobutyl-2-

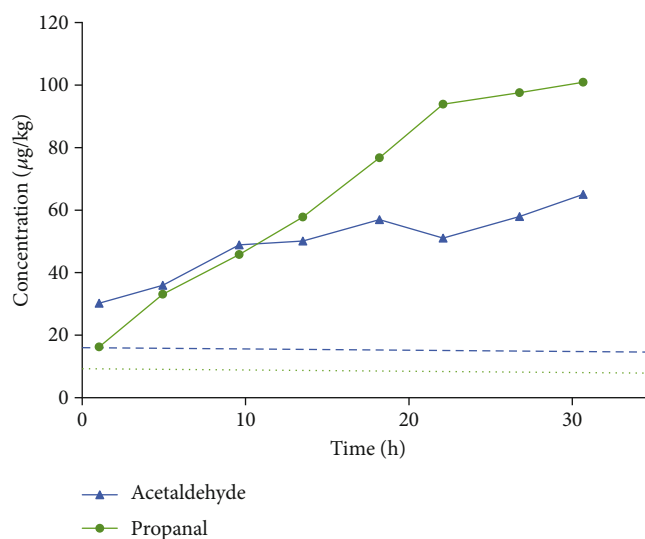


FIGURE 4: Concentrations of acetaldehyde and propanal in PU-5 determined after defined periods in a sealed headspace vial. Horizontal lines indicate the orthonasal odor threshold concentrations of acetaldehyde (dashed) and propanal (dotted) in water.

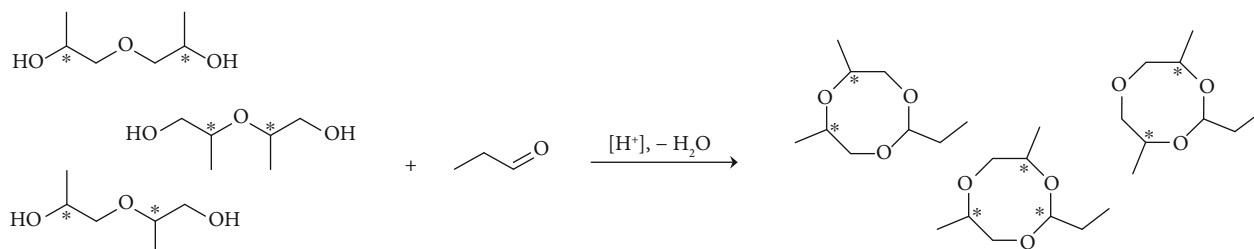


FIGURE 5: Synthesis of 2-ethyl-1,3,6-trioxocanes from dipropylene glycols and propanal. Asterisks indicate the positions of chirality centers.

methoxypyrazine (**24**), 3-isopropyl-2-methoxypyrazine (**39**), and 2,3-diethyl-5-methylpyrazine (**41**), with DFs between 32 and 128. Pyrazines were previously described as odor-active substances in PU, and Mayer and Breuer hypothesized that amine catalysts might constitute a source of these compounds [20]. However, the manufacturer of PU-15 stressed that only metal catalysts, but no amine catalysts, were used for this product. Additionally, the pathway suggested by the authors involves the temperature-induced breakdown of amines into aminoketones, which may react further to form pyrazines, but the generation of enough heat to favor a reaction of this kind is unlikely to occur in the thin PU skin. Thus, the origin of the pyrazines in PU-15 was most probably not an amine catalyst. Alternatively, trace amounts of the odorants could have entered the sample through cross-contamination or impure raw materials. **24**, **39**, and **41** exhibit very low OTCs between 0.0039 and 0.031 µg/kg water, making even minute quantities detectable by GC-O.

3.2.6. Aromatic Hydrocarbons and Heterocycles. In molded MDI foams PU-1 and PU-2, the aromatic nitrogen heterocycle acridine (**11**; Figure 7) was one of the most potent odorants (DFs 32 and 64). In contrast, GC-O did not indicate the presence of **11** in the volatile isolate of any other foam type. Technical MDI is produced from aniline and formaldehyde,

with methylenedianiline as an intermediate [38]. Aromatic amines can self-condense in the presence of acids [54], and model experiments have shown that 2,2'-methylenedianiline can undergo acid-catalyzed cyclization to 9,10-dihydroacridine and acridine at high temperatures [55]. Such conditions are encountered during MDI production [38]. Variations in the process parameters and, subsequently, in the quality of MDI might account for why **11** was detected in only two of the five MDI-based PU samples.

One metallic-smelling odorant in foam PU-10 was identified as 4-phenyl-1-cyclohexene (**25**). The compound was previously reported as a pyrolysis product of styrene-butadiene rubber, and the authors proposed its formation in a Diels-Alder reaction of styrene and 1,3-butadiene [56]. Styrene has been identified as an emission of flexible PU mattress cores [14], and both styrene and 1,3-butadiene have been found among the volatiles released by pyrolyzed PU foams [57]. In foam PU-11, phenanthrene (**29**) was detected. The foam sample was dyed in a dark gray tone. Gray or black tinting in plastics is often achieved by adding carbon blacks. These pigments are most often produced by incomplete combustion of heavy oils containing aromatic hydrocarbons [58].

3.2.7. Chlorinated Compounds. Three odor-active substances were identified as chlorinated aromatic amines (Figure 8),

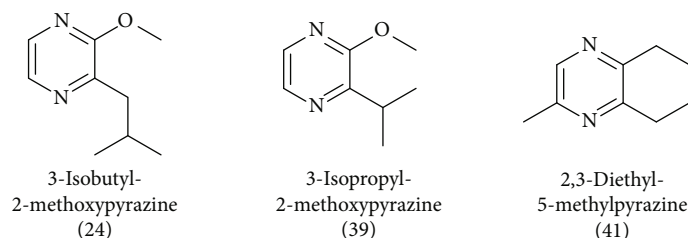


FIGURE 6: Odor-active pyrazines detected in the volatile isolate of PU-15.

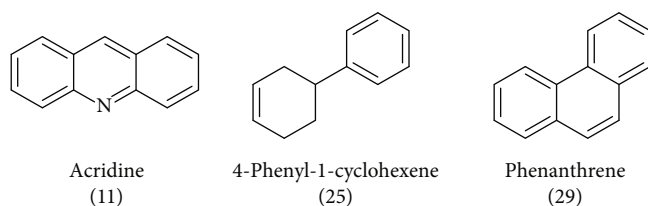


FIGURE 7: Odor-active aromatic hydrocarbons and heterocycles detected in the volatile isolates of PU samples.

each only occurring in one PU sample. They exhibited a musty (**10**) or fecal (**44**, **47**) odor quality. Like **11**, these odorants may have been introduced by the isocyanate component. The industrial synthesis of MDI and TDI involves phosgene and amines, which are often solved in chlorobenzene [38].

A fourth compound with a plastic-like odor was detected in seven samples and with DFs of 16–64. The comparison of the electron ionization MS fragmentation pattern with mass spectra compiled in a database [35] did not procure a match. Therefore, we attempted to derive the structure from the available information on the odorant. A sum formula of C_7H_9OCl was determined by high-resolution mass spectrometry, corresponding to three double bond equivalents. Retention indices were 1125 (DB-5) and 1620 (FFAP). After silica gel fractionation, the odorant was recovered in fraction C (*n*-pentane/diethyl ether 70 + 30, $v + v$). This behavior indicated a molecule of medium polarity. To gain insights into functional groups within the molecule, we added PFBHA, a derivatization agent selective for carbonyl compounds, to the volatile isolate of PU-11. The treatment did not result in a loss of odor activity, suggesting that the oxygen atom was not incorporated within an aldehyde or ketone, but rather an alcohol or ether functionality. Unfortunately, structure elucidation attempts beyond this point remained unsuccessful. Two more odor-active organohalogen compounds were phenolic compounds and will be discussed in the following section.

3.2.8. Phenol Derivatives. The group of phenolic odorants included phenol (**22**), two alkylphenols (**16**, **48**), 2'-hydroxyacetophenone (**14**), four alkoxyphenols (**6**, **23**, **27**, and **35**), and two halogenated compounds (**17**, **20**). Overall, 10 of 15 samples contained at least one of the compounds shown in Figure 9. Viscoelastic slabstock TDI foam PU-8, in particular, stood out due to an intense phenolic odor. This olfactory impression matched the AEDA results, which

revealed **22** (DF 1024), **20** (DF 128), and **23** (DF 128) as potent odorants.

Prior studies have identified some of these odorous phenols in different types of plastics, including polypropylene (**48**, **6**) [43], polyvinyl chloride (**22**, **6**) [42], and polyphenylene ether (**23**) [20]. The findings of Frank et al. pointed toward phenolic antioxidants as their source [43]. In PU, sterically hindered phenols are primarily used to protect polyethers from oxidation [59]. Odor-active phenols could result from their heat-induced degradation or be present as impurities in the antioxidant mixture [20]. Additionally, phenols serve as reversible blocking agents for aromatic isocyanates [60].

Particularly interesting is the detection of 2-bromo-4-methylphenol (**20**) and 2,4,6-trichloroanisole (**17**) in five and three foams, respectively. In a study conducted on Gouda cheese, Mills et al. showed that **20** can originate from 4-methylphenol (**48**) and bromine [61]. With regard to PU, bromine is relevant in the context of flame retardants [62], but the foam samples in question did not contain this type of additive. Cross-contamination from other formulations prepared with brominated flame retardants might explain the odorant's presence. Odorant **17** is a well-known contaminant in water disinfected by chlorine treatment [63]. Moreover, **17** is a main cause of the so-called "cork taint" in wine [64].

3.2.9. Fragrance Compounds. The last group of unambiguously identified odorants was termed "fragrance compounds," according to their function in, for example, cosmetic products [65]. Every PU volatile isolate contained at least one of the odorants displayed in Figure 10. Theoretically, it would be possible that side reactions throughout the production chain generated traces of some of these highly potent odorants. However, we found no record of a natural formation of **5**, **8**, and **46** in the scientific literature. Thus, an external source of the compounds seemed more plausible. Their joint presence suggested a transfer from cosmetic products or cleaning agents. Buchecker et al., who detected **8** and **15** in the interior air of newly fabricated cars, drew a similar conclusion [66]. They pointed out that workers could involuntarily introduce odorants during vehicle production.

To further investigate at which point the suspected contamination of our samples occurred, we first evaluated the blank samples. These showed no presence of fragrance compounds, indicating that the contamination did not take place in the laboratory. Consequently, production, postcuring storage, and packaging were left as possible exposure sites.

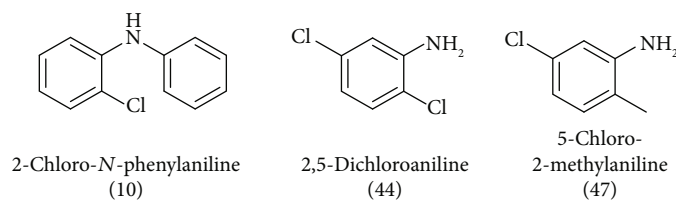


FIGURE 8: Odor-active chlorinated amines detected in the volatile isolates of PU samples.

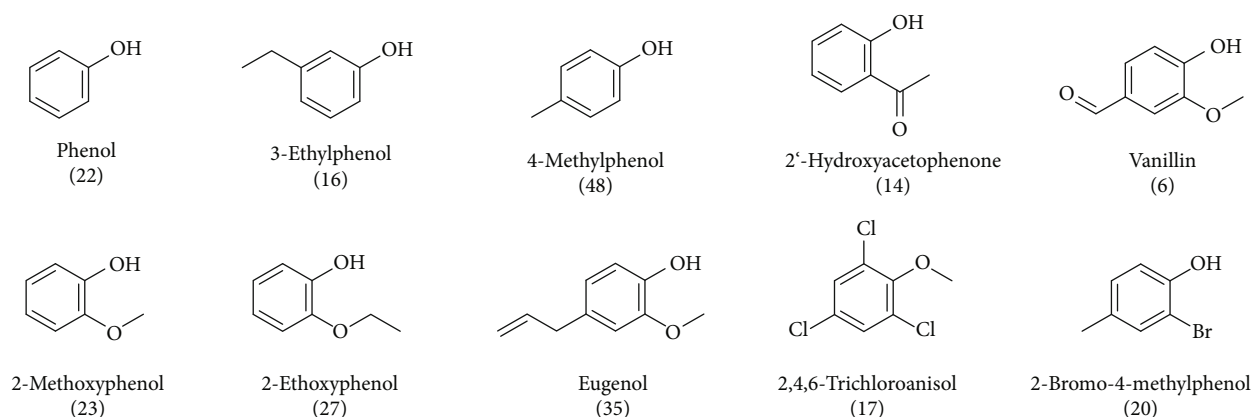


FIGURE 9: Odor-active phenol derivatives detected in the volatile isolates of PU samples.

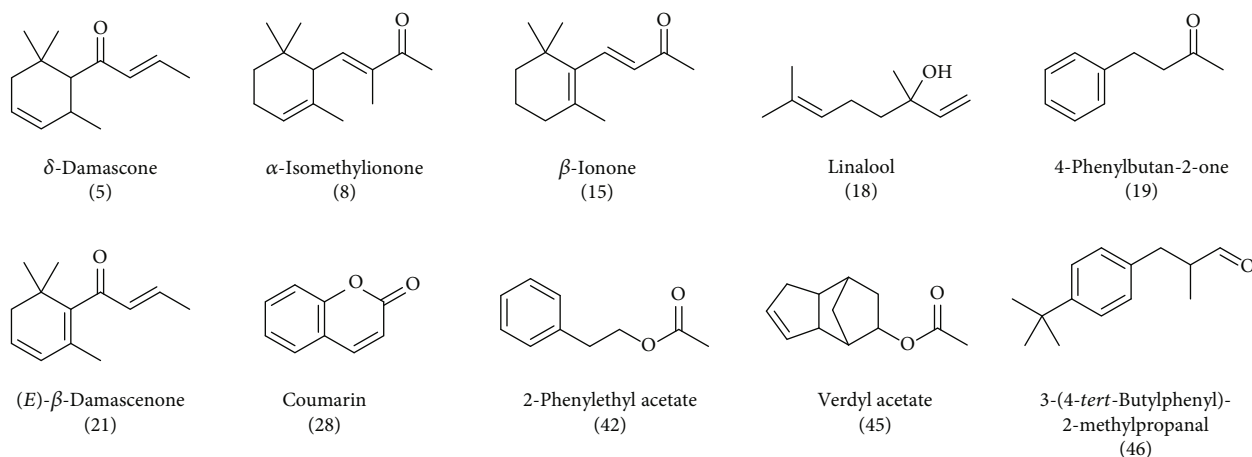


FIGURE 10: Fragrance compounds detected in the volatile isolates of PU samples.

Moreover, no substantial change in the odorant composition was observed when PU-15 was resampled with the instruction to handle it only with gloves, suggesting that the fragrance compounds were primarily transmitted through the ambient air. This aligned with earlier research demonstrating that PUs readily adsorbed organic volatiles [67, 68].

3.2.10. Nitriles. TDI-based foams PU-5 and PU-9 exhibited a similar odor quality described as “old furniture”-like. The volatile isolates contained multiple odorants matching this odor impression. One was assigned particularly high DFs of 1024 (PU-5) and 256 (PU-9). For this compound, RI values of 1235 (DB-5) and 1623 (FFAP) were determined. By performing heart-cut GC-GC-HRMS/O on fraction B, a

peak whose spectrum resembled *n*-decanenitrile was annotated to the odorous region. The proposal was consistent with the determined sum formula $C_{10}H_{19}N$, but the RI of *n*-decanenitrile on the DB-5 column was approximately 50 units higher than that of the unknown. A comparison of the mass spectra brought to light minor differences in the fragmentation pattern, most notably a lower relative signal intensity for m/z 110 (Figure 11). These findings indicated that the odorant in question was a skeletal isomer of *n*-decanenitrile with one or multiple branching sites along the carbon backbone. For the other compounds evoking the “old furniture”-like impression, we determined a sum formula of $C_{10}H_{17}N$. Their retention indices (1126–1224 on the DB-5 column) and the comparable odor quality suggested a structural similarity

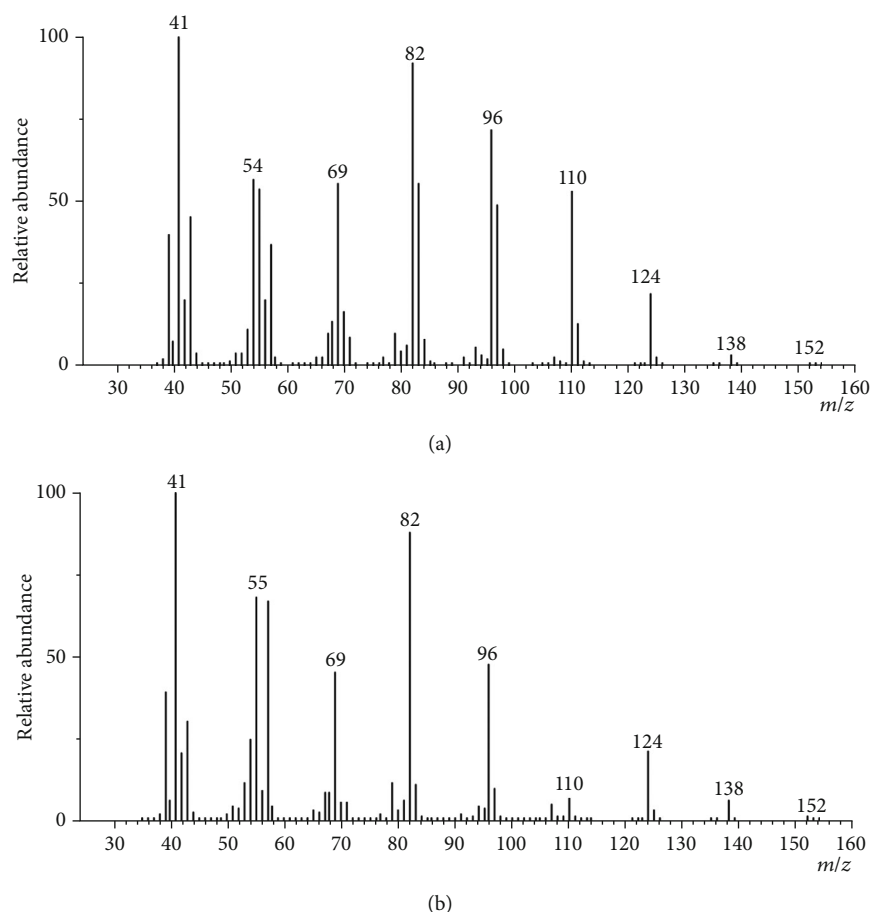


FIGURE 11: Electron ionization mass spectra of (a) *n*-decanenitrile and (b) the unknown isomeric C_{10} -nitrile detected in the volatile isolates of PU-5 and PU-9.

to the above-mentioned C_{10} -nitrile. Hence, they were most likely C_{10} -nitriles with a carbon-carbon double bond.

Nitriles are relevant in PU production in the form of styrene-acrylonitrile graft polyols, which are used to alter the mechanical properties of the foam [2]. The manufacturers of PU-5 and PU-9 confirmed that both foams were based on this type of polyol. However, the structure of the C_{10} -nitriles could not be deduced from either the radical starter or acrylonitrile. With the precursors unknown, the positions of both the unsaturation and the side chain were rather challenging to predict. Full structure elucidation for the compounds was thus not achieved.

4. Conclusion

Fifty odorants were identified in fifteen flexible PU samples using GC-O and GC-MS. With one exception, none of the compounds were part of the formulation. Instead, they were most likely the result of (i) cross-contamination, (ii) introduced as by-products in the raw materials, or (iii) formed during the production process. Consequently, manufacturers may mitigate odor problems by (i) preventing an odorant transfer from external sources, (ii) judiciously selecting the raw materials, and (iii) optimizing process parameters. Due to the extreme versatility of PU materials, however, a general

recommendation for improving PU odor is not practical. Rather, our data suggest that odor issues must largely be addressed on a case-by-case basis.

Most of the compounds had not been detected in earlier studies on PU volatiles and odorants, presumably because of their low concentrations. Thus, the present work further confirmed that the investigation of odorous trace constituents requires a specialized analytical approach and that GC-O should be considered the method of choice for characterizing odorants in a complex matrix. Understanding the molecular background is a crucial step toward targeted improvement of PU material odor. This, in turn, can lead to better air quality in those indoor environments where PU materials are primarily used, especially in confined spaces like vehicle interiors.

Nomenclature

Coumarin:	Chromen-2-one
(<i>E</i>)- β -Damascenone:	(2 <i>E</i>)-1-(2,6,6-Trimethylcyclohexa-1,3-dien-1-yl)but-2-en-1-one
δ -Damascone:	(2 <i>E</i>)-1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-3-en-1-yl)but-2-en-1-one
γ -Decalactone:	5-Hexyloxolan-2-one

<i>trans</i> -4,5-Epoxy- (2 <i>E</i>)-dec-2-enal:	(2 <i>E</i>)-3-[(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)- and/or (2 <i>E</i>)-3- [(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-3-pentylloxiran-2-yl]prop- 2-enal
Eugenol:	2-Methoxy-4-prop-2-enylphenol
2'-Hydroxyaceto- phenone:	2-Hydroxy-1-phenylethanone
β-Ionone:	(3 <i>E</i>)-4-(2,6,6-Trimethylcyclohexen- 1-yl)but-3-en-2-one
α-Isomethylionone:	(3 <i>E</i>)-3-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcy- clohex-2-en-1-yl)but-3-en-2-one
Isophorone diisocya- nate:	5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)- 1,3,3-trimethylcyclohexane
Linalool:	3,7-Dimethylocta-1,6-dien-3-ol
2,2'-Methylenediani- line:	2-[(2-Aminophenyl)methyl]aniline
Methylene diphenyl diisocyanate:	Mixture of 1,1'-methylenebis (4-isocyanatobenzene), 1-isocyanato-2- [(4-isocyanatophenyl)methyl] benzene, and 1,1'-methylenebis (2-isocyanatobenzene)
γ-Nonalactone:	5-Pentylloxolan-2-one
4-Phenyl-1-cyclo- hexene:	Cyclohex-3-en-1-ylbenzene
Phosgene:	Carbonyl dichloride
Propylene oxide:	2-Methyloxirane
Toluene diisocya- nate:	Mixture of 2,6-diisocyanato-1- methylbenzene and 2,4-diisocyanato- 1-methylbenzene
2,4,6-Trichloroani- sole:	1,3,5-Trichloro-2-methoxybenzene
Vanillin:	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde
Verdyl acetate:	3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-1 <i>H</i> -4,7- methanoinden-5-yl acetate

Data Availability

The data used to support the findings of this study are available from the corresponding author upon request.

Conflicts of Interest

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgments

We thank the EUROPUR and EURO-MOULDERs member companies that provided samples for this study for their generous support. We also thank Adri Aerts from Vita, Michel Baumgartner from EUROPUR, Gunther Guetens from Ascorium, and Stephan Wendel from EURO-MOULDERs for their invaluable contributions, fruitful discussions, and guidance throughout the research project. The project was supported by the European Association of Flexible PU Foam Blocks Manufacturers (EUROPUR) and the European Association of Manufacturers of Moulded PU Parts for the Automotive Industry (EURO-MOULDERs).

Supplementary Materials

Additional information on GC instruments. Table S1: glossary. Table S2: list of odorants identified in the PU samples. Tables S3–S17: AEDA results obtained with the DB5 column. Tables S18–S32: AEDA results obtained with the DB5 column. Table S33: internal standards, quantifier ions, and calibration lines used for quantitation. Figures S1–S15: time-concentration plots of acetaldehyde and propanal. (*Supplementary Materials*)

References

- [1] PlasticsEurope, *Plastics - the fast facts 2023*, 2023, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023>.
- [2] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications – a review," *RSC Advances*, vol. 6, no. 115, pp. 114453–114482, 2016.
- [3] P. van Gheluwe and J. Leroux, "Sequential nature of the exothermic reactions leading to the formation of flexible polyurethane foams," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, no. 6, pp. 2053–2067, 1983.
- [4] N. V. Gama, A. Ferreira, and A. Barros-Timmons, "Polyurethane foams: past, present, and future," *Materials*, vol. 11, no. 10, article 1841, 2018.
- [5] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Boca Raton/London/New York, 2012.
- [6] B. E. Boor, M. P. Spilak, J. Laverge, A. Novoselac, and Y. Xu, "Human exposure to indoor air pollutants in sleep microenvironments: a literature review," *Building and Environment*, vol. 125, pp. 528–555, 2017.
- [7] N. E. Klepeis, W. C. Nelson, W. R. Ott et al., "The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants," *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, vol. 11, no. 3, pp. 231–252, 2001.
- [8] B. Xu, X. Chen, and J. Xiong, "Air quality inside motor vehicles' cabins: a review," *Indoor and Built Environment*, vol. 27, no. 4, pp. 452–465, 2018.
- [9] B. Berglund, B. Brunekreef, H. Knöppe et al., "Effects of indoor air pollution on human health," *Indoor Air*, vol. 2, no. 1, pp. 2–25, 1992.
- [10] J. Sundell, "On the history of indoor air quality and health," *Indoor Air*, vol. 14, no. s7, pp. 51–58, 2004.
- [11] J. D. Power, *China new-vehicle quality decreases as design-related problems increase*, J.D. Power finds, press release, 2022.
- [12] A. Sabiniewicz, P. Zimmermann, G. A. Ozturk, J. Warr, and T. Hummel, "Effects of odors on sleep quality in 139 healthy participants," *Scientific Reports*, vol. 12, no. 1, article 17165, 2022.
- [13] J. Paule, I. Hsu, J. Su, E. Emmrich-Smolczyk, and M. Vidakovic, "Driving down odor in automotive foams with next-generation silicone surfactants from Evonik," in *Polyurethanes Technical Conference 2019*, Orlando, Florida, 2019.
- [14] K. Hillier, T. Schupp, and I. Carney, "An investigation into VOC emissions from polyurethane flexible foam mattresses," *Cellular Polymers*, vol. 22, no. 4, pp. 237–259, 2003.
- [15] K. Oz, B. Merav, S. Sara, and D. Yael, "Volatile organic compound emissions from polyurethane mattresses under variable

- environmental conditions," *Environmental Science and Technology*, vol. 53, no. 15, pp. 9171–9180, 2019.
- [16] D. Naldzhiev, D. Mumovic, and M. Strlic, "Polyurethane insulation and household products – a systematic review of their impact on indoor environmental quality," *Building and Environment*, vol. 169, article 106559, 2020.
 - [17] American Industrial Hygiene Association (AIHA), *Odor thresholds for chemicals with established occupational health standards*, AIHA, 2013.
 - [18] M. Steinhaus, "Gas chromatography-olfactometry: principles, practical aspects and applications in food analysis," in *Advanced Gas Chromatography in Food Analysis*, P. Q. Tranchida, Ed., pp. 337–400, Royal Society of Chemistry, London, 2019.
 - [19] S. H. Harris, P. E. Kreter, and C. W. Polley, "Characterization of polyurethane foam odor bodies," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 24, no. 5, pp. 486–494, 1988.
 - [20] F. Mayer and K. Breuer, "Material odor-odoractive compounds identified in different materials – the surprising similarities with certain foods, possible sources and hypotheses on their formation," *Indoor Air*, vol. 16, no. 5, pp. 373–382, 2006.
 - [21] M. Rampfl, D. Holtkamp, F. Mayer, and K. Breuer, "Thermisch bedingte Geruchsbildung bei der Herstellung von Polyurethanwerkstoffen," *Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP*, 2010.
 - [22] K. Hillier, D. A. King, and C. Henneuse, "Study of odours coming out of polyurethane flexible foam mattresses," *Cellular Polymers*, vol. 28, no. 2, pp. 113–144, 2009.
 - [23] A. Čapíková, D. Tesařová, J. Hlavaty, A. Ekielski, and P. K. Mishra, "GC-FID and olfactometry-assisted assessment of odors from polymeric foams under normal and repeated-use conditions," *Advances in Polymer Technology*, vol. 2020, Article ID 4097414, 9 pages, 2020.
 - [24] W. Watcharananun and K. Haungrak, "Analysis of aroma compounds in trapping solvents of smoke from tian op, a traditional, Thai, scented candle," *Agriculture and Natural Resources*, vol. 43, no. 4, pp. 808–816, 2009.
 - [25] K. Gassenmeier and P. Schieberle, "Comparison of important odorants in puff-pastries prepared with butter or margarine," *LWT-Food Science and Technology*, vol. 27, no. 3, pp. 282–288, 1994.
 - [26] V. Gold and C. M. Sghibartz, "Crown ether acetals: synthesis and characterisation of a family of novel oxygen macrocyclic compounds," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, vol. 1, pp. 453–457, 1983.
 - [27] M. Steinhaus, "Characterization of the major odor-active compounds in the leaves of the curry tree *Bergera koenigii* L. by aroma extract dilution analysis," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 63, no. 16, pp. 4060–4067, 2015.
 - [28] German Association of the Automotive Industry, *VDA 270: Determination of the Odour Characteristics of Trim Materials in Motor Vehicles*, VDA, 2022.
 - [29] P. Schlumpberger, C. A. Stübner, and M. Steinhaus, "Development and evaluation of an automated solvent-assisted flavour evaporation (aSAFE)," *European Food Research and Technology*, vol. 248, no. 10, pp. 2591–2602, 2022.
 - [30] J. M. H. Bemelmans, "Review of isolation and concentration techniques," in *Progress in Flavour Research*, G. C. Land and H. E. Nursten, Eds., pp. 79–88, Applied Science Publishers, London, 1979.
 - [31] P. Schieberle and W. Grosch, "Evaluation of the flavour of wheat and rye bread crusts by aroma extract dilution analysis," *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung*, vol. 185, no. 2, pp. 111–113, 1987.
 - [32] American Society for Testing and Materials, *Standard E679-19: Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds by a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits*, ASTM, 2019.
 - [33] J. Kreissl, V. Mall, P. Steinhaus, and M. Steinhaus, "Leibniz-LSB@TUM odorant database," version 1.2, 2019–2023, <https://www.leibniz-lsb.de/en/databases/leibniz-lsb-tum-odorant-database>.
 - [34] W. van Dongen and B. Wiggers, "VCF online, volatile compounds in foods," version 16.10, 1963–2023, <https://www.vcf-online.nl/>.
 - [35] National Institute of Science and Technology, *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 17) and NIST Mass Spectral Search Program (Version 2.3)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 2017.
 - [36] N. S. Parsons, M. H. W. Lam, and S. E. Hamilton, "Chemical characterization of automotive polyurethane foam using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 58, no. s1, pp. 186–191, 2013.
 - [37] G. Mitchell, C. Higgitt, and L. T. Gibson, "Emissions from polymeric materials: characterised by thermal desorption-gas chromatography," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 107, pp. 328–340, 2014.
 - [38] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2014.
 - [39] M. Granvogl, S. Bugan, and P. Schieberle, "Formation of amines and aldehydes from parent amino acids during thermal processing of cocoa and model systems: new insights into pathways of the Strecker reaction," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, no. 5, pp. 1730–1739, 2006.
 - [40] K. Matheis and M. Granvogl, "Unraveling of the fishy off-flavor in steam-treated rapeseed oil using the sensomics concept," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 67, no. 5, pp. 1484–1494, 2019.
 - [41] R. L. Zimmerman and T. L. Renken, "Low odor reactive amine catalysts for polyurethane foams," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 25, no. 3, pp. 259–269, 1989.
 - [42] C. Wiedmer, C. Velasco-Schön, and A. Buettner, "Characterization of odorants in inflatable aquatic toys and swimming learning devices – which substances are causative for the characteristic odor and potentially harmful?," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 406, no. 16, pp. 3905–3916, 2017.
 - [43] S. Frank, K. Reglitz, V. Mall, U. Morgenstern, and M. Steinhaus, "Molecular background of the undesired odor of polypropylene materials and insights into the sources of key odorants," *Indoor Air*, vol. 31, no. 4, pp. 1038–1049, 2021.
 - [44] H.-D. Belitz, W. Grosch, and P. Schieberle, *Food Chemistry*, Springer, Berlin/Heidelberg, 2008.
 - [45] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and U. S. Schubert, "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science," *Chemical Society Reviews*, vol. 36, no. 11, pp. 1788–1802, 2007.
 - [46] J. Thorkildsen, *Characterization of key aroma compounds formed during peroxidation of bulk fish oil and insights into oxidation mechanisms*, unpublished dissertation, Technical University of Munich, 2014.
 - [47] T. Salthammer, "Very volatile organic compounds: an understudied class of indoor air pollutants," *Indoor Air*, vol. 26, no. 1, pp. 25–38, 2016.

- [48] J. E. A. Al-Rashid, T. Panitzsch, J. Su, G. S. Lal, A. Adamczyk, and A. R. Allen, "Aldehyde emissions from flexible molded foam," in *Polyurethanes Technical Conference 2015*, Orlando, Florida, 2015.
- [49] D. Allan, J. Daly, and J. J. Liggat, "Thermal volatilisation analysis of TDI-based flexible polyurethane foam," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 2, pp. 535–541, 2013.
- [50] J.-X. Li, P. Schieberle, and M. Steinhaus, "Insights into the key compounds of durian (*Durio zibethinus* L. 'Monthong') pulp odor by odorant quantitation and aroma simulation experiments," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 65, no. 3, pp. 639–647, 2017.
- [51] S. L. Kirsch, *Impact of hot water extraction methods on key aroma compounds in beverages from differently roasted coffees and studies on the influence of single aroma compounds on the overall coffee aroma*, unpublished dissertation, Technical University of Munich, 2018.
- [52] G. Wegener, M. Brandt, L. Duda et al., "Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry," *Applied Catalysis A: General*, vol. 221, no. 1–2, pp. 303–335, 2001.
- [53] H. Guth, "Determination of the configuration of wine lactone," *Helvetica Chimica Acta*, vol. 79, no. 6, pp. 1559–1571, 1996.
- [54] R. W. Layer, "Amines, aromatic, diarylamines," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2000.
- [55] T. Knauf, S. Wershofen, K.-G. Gruner, and V. Hartjes, *Method of producing diamines and polyamines of the diphenylmethane series at different production capacities*, Covestro Deutschland AG, assignee, patent application WO 2018/114767 A1, 2018.
- [56] G. N. Ghebremeskel, J. K. Sekinger, J. L. Hoffpauir, and C. Hendrix, "A study of the thermal degradation products of styrene-butadiene type rubber by pyrolysis/GC/MS," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 69, no. 5, pp. 874–884, 1996.
- [57] M. A. Garrido, R. Font, and J. A. Conesa, "Pollutant emissions during the pyrolysis and combustion of flexible polyurethane foam," *Waste Management*, vol. 52, pp. 138–146, 2016.
- [58] G. Pfaff, "Carbon black pigments," *Physical Sciences Reviews*, vol. 7, no. 2, pp. 109–125, 2022.
- [59] M. Clauss, S. M. Andrews, J. H. Botkin, and L. Macena, "Anti-oxidant systems for stabilization of flexible polyurethane slab-stock foams," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 33, no. 5, pp. 457–476, 1997.
- [60] A. S. Nasar and S. Kalaimani, "Synthesis and studies on forward and reverse reactions of phenol-blocked polyisocyanates: an insight into blocked isocyanates," *RSC Advances*, vol. 6, no. 80, pp. 76802–76812, 2016.
- [61] O. E. Mills, S. P. Gregory, F. R. Visser, and A. J. Broome, "Chemical taint in rindless Gouda cheese," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 45, no. 2, pp. 487–492, 1997.
- [62] H. M. Stapleton, S. Klosterhaus, A. Keller et al., "Identification of flame retardants in polyurethane foam collected from baby products," *Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 12, pp. 5323–5331, 2011.
- [63] S. Karlsson, S. Kaugare, A. Grimvall, H. Borén, and R. Sävénhed, "Formation of 2,4,6-trichlorophenol and 2,4,6-trichloroanisole during treatment and distribution of drinking water," *Water Science & Technology*, vol. 31, no. 11, pp. 99–103, 1995.
- [64] M. McKay, F. F. Bauer, V. Panzeri, and A. Buica, "Investigation of olfactory interactions of low levels of five off-flavour causing compounds in a red wine matrix," *Food Research International*, vol. 128, article 108878, 2020.
- [65] European Commission, "Cosmetic ingredient database," <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/>.
- [66] F. Buchecker, A. Baum, H. M. Loos, and A. Buettner, "Follow your nose – traveling the world of odorants in new cars," *Indoor Air*, vol. 32, no. 3, pp. 1–12, 2022.
- [67] M. L. Pinto, J. Pires, A. P. Carvalho, M. B. de Carvalho, and J. C. Bordado, "Sorption isotherms of organic vapors on polyurethane foams," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 36, pp. 13813–13820, 2004.
- [68] E. Scholten, L. Bromberg, G. C. Rutledge, and T. A. Hatton, "Electrospun polyurethane fibers for absorption of volatile organic compounds from air," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 3902–3909, 2011.

8.1.3 Zusammenfassung und Beiträge der Autor*innen

Kunststoffe auf Basis von Polyurethanen (PU) weisen gelegentlich einen unangenehmen Geruch auf, was ein Problem darstellt, wenn die Materialien in verbrauchernahen Produkten wie Matratzen oder Autositzen verwendet werden. Ziel der Studie war es, Einblicke in die molekularen Grundlagen des PU-Geruchs zu gewinnen und aus den Strukturen der Geruchsstoffe Vermutungen über ihren Ursprung abzuleiten.

Insgesamt wurden 15 PU-Proben analysiert. Darunter waren 14 PU-Weichschäume und eine elastomere PU-Sprühhaut. Die flüchtigen Bestandteile der Proben wurden mit einem leichtflüchtigen Lösungsmittel extrahiert und mittels Solvent-Assisted Flavor Evaporation isoliert. Jedes Isolat wurde einer Verdünnungsanalyse durch Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) unterzogen und die detektierten Geruchsstoffe mittels GC-O und GC-Massenspektrometrie über den Vergleich mit Referenzsubstanzen strukturell identifiziert. Auf diese Weise konnten 48 Geruchsstoffe in den Isolaten eindeutig nachgewiesen werden. Zwei weitere Verbindungen, die leichtflüchtigen Aldehyde Acetaldehyd und Propanal, wurden im Kopfraum der Proben identifiziert.

Die meisten Geruchsstoffe gehörten den Gruppen der Fettsäureoxidaionsprodukte, Phenole oder Duftstoffe an. Weitere Verbindungsklassen waren Amine, Trioxocane, Pyrazine, aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen, chlorierte Verbindungen sowie Nitrile. Die Strukturen der Geruchsstoffe ließen vermuten, dass sie sowohl aus den Grundchemikalien Isocyanat und Polyol stammten als auch durch Additive oder Kreuzkontamination eingebracht wurden. Von einer Ausnahme abgesehen war jedoch keiner der Geruchsstoffe Bestandteil der Rezeptur gewesen.

Einige Verbindungen wurden quantifiziert, um ihren Geruchsbeitrag genauer abschätzen zu können. Die Amine 4-Ethylmorpholin und 1,4-Dimethylpiperazin waren im Isolat desselben Schaums nachweisbar. Die Quantifizierung ergab jedoch für den Katalysator 1,4-Dimethylpiperazin deutlich höhere Odor Activity Values (OAVs) als für 4-Ethylmorpholin, das mutmaßlich durch eine Kreuzkontamination in die Probe gelangte. In ähnlicher Weise wurden für Propanal tendenziell höhere OAVs ermittelt als für Acetaldehyd, was sich in einem höheren Geruchsbeitrag widerspiegeln könnte. Weiterhin legte die Quantifizierung der Aldehyde nahe, dass sie in den Proben kontinuierlich regeneriert wurden.

Charlotte Minig plante und führte die Experimente durch, einschließlich der Aufarbeitungen, GC-O-Analysen, Synthesen von isotopensubstituierten Standardsubstanzen, Quantifizierungsassays und Geruchsschwellenbestimmungen. Charlotte Minig erstellte die Grafiken und verfasste das Manuskript. Martin Steinhaus überarbeitete das Manuskript. Klaas Reglitz und Martin Steinhaus konzipierten und betreuten das Projekt. Martin Steinhaus zeichnete für die Gesamtleitung des Projekts verantwortlich.

8.1.4 Nachdruckgenehmigung

Research Article |  Open Access |  

Odor-Active Compounds in Flexible Polyurethane Materials

Charlotte Minig, Klaas Reglitz, Martin Steinhaus 

First published: 29 May 2024 | <https://doi.org/10.1155/2024/2415739>

  CC BY 4.0

ATTRIBUTION 4.0 INTERNATIONAL Deed

Canonical URL : <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

[See the legal code](#)

You are free to:

Share — copy and redistribute the material in any medium or format for any purpose, even commercially.

Adapt — remix, transform, and build upon the material for any purpose, even commercially.

The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms.

Under the following terms:

 **Attribution** — You must give [appropriate credit](#), provide a link to the license, and [indicate if changes were made](#). You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.

No additional restrictions — You may not apply legal terms or [technological measures](#) that legally restrict others from doing anything the license permits.

Notices:

You do not have to comply with the license for elements of the material in the public domain or where your use is permitted by an applicable [exception or limitation](#).

No warranties are given. The license may not give you all of the permissions necessary for your intended use. For example, other rights such as [publicity, privacy, or moral rights](#) may limit how you use the material.

8.2 Publikation 2: Characterization of Odor-Active 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane Isomers in Polyurethane Materials

8.2.1 Bibliographische Daten

Titel: Characterization of Odor-Active 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane Isomers in Polyurethane Materials

Autor*innen: Charlotte Minig, Alexandra Meißner, Martin Steinhaus

Journal: Polymers

Verlag: MDPI

Datum der Veröffentlichung: 21.12.2024

Jahrgang: 2024

Artikel-ID: 3573

DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16243573>

Hyperlink: <https://www.mdpi.com/2073-4360/16/24/3573>

8.2.2 Nachdruck der Publikation

Ein Nachdruck der Publikation ist den folgenden Seiten zu entnehmen.

Article

Characterization of Odor-Active 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane Isomers in Polyurethane Materials

Charlotte Minig ^{1,2} , Alexandra Meißner ² and Martin Steinhaus ^{1,2,*} 
¹ Department of Chemistry, TUM School of Natural Sciences, Technical University of Munich, Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching, Germany; charlotte.minig@tum.de or c.minig.leibniz-lsb@tum.de

² Leibniz Institute for Food Systems Biology at the Technical University of Munich, Lise-Meitner-Straße 34, 85354 Freising, Germany; a.meissner.leibniz-lsb@tum.de

* Correspondence: martin.steinhaus@tum.de; Tel.: +49-8161-712991

Abstract: Polyurethane materials, widely used in indoor environments, occasionally exhibit unpleasant odors. An important source of polyurethane odorants is polyether polyols. Previous studies identified odorous 2-ethyldimethyl-1,3,6-trioxocanes in polyurethane materials and polyols but did not investigate the odor activity of the individual isomers. In the present work, an isomer mixture of the precursor dipropylene glycol was fractionated through preparative high-performance liquid chromatography. After the conversion to the corresponding trioxocanes, gas chromatography-olfactometry analyses revealed that just one positional isomer, namely 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane, was odor active. Moreover, we observed clear differences in the odor threshold concentrations among its stereoisomers. Only two out of eight isomers displayed an odor, both with an earthy smell and one being approximately 60 times more potent than the other. These insights contribute to a better understanding of polyurethane odor on a molecular level and provide a basis for effective odor control.

Keywords: polyurethane; polyether polyol; odorant; trioxocane; gas chromatography-olfactometry



Citation: Minig, C.; Meißner, A.; Steinhaus, M. Characterization of Odor-Active 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane Isomers in Polyurethane Materials. *Polymers* **2024**, *16*, 3573. <https://doi.org/10.3390/polym16243573>

Academic Editors: Hui Zhao, Yang Liu and Changzhou Chen

Received: 14 November 2024

Revised: 13 December 2024

Accepted: 19 December 2024

Published: 21 December 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Polyurethanes (PUs) are among the most abundant and versatile plastic materials [1]. Most often, they are prepared from polyisocyanates and polyols. Polyols employed in PU production generally are polymeric compounds with 2–8 hydroxy groups and a maximum molecular weight of 10,000 g/mol [2]. Polyols can be classified by their polymeric backbone into, for example, polyether, polyester, and polycarbonate polyols [3]. Among these, polyether polyols obtained by polymerization of ethylene oxide and propylene oxide are most commonly used in PU production [4,5]. They provide flexible segments to the PU material and are appreciated for their low price and high hydrolytic stability [3].

Flexible PU foams make up the majority of PU materials [3,6]. They primarily serve as cushioning materials in automotive vehicles, mattresses, and upholstered furniture [3]. Thus, they are highly abundant in indoor environments, and their odor has to be carefully controlled. An obtrusive odor may lead to the rejection of an otherwise acceptable PU material, causing avoidable economic loss and ecological damage. Any raw material in PU production could, in principle, introduce unwanted odorants, but polyether polyols stand out as they are both widely used and a main ingredient in most PU formulations. Polyol weight percentages are typically around 30% in rigid PU foams used for insulation and as high as 70% in flexible PU foams [4]. Therefore, they represent a promising target for PU odor reduction efforts.

So far, two studies have identified polyether polyols as a potential source of odorous trace compounds in PUs. Harris et al. were the first to describe “musty”-smelling compounds when applying activity-guided odorant screening to PU foam and polyol solvent extracts [7]. To test the hypothesis that these were cyclic species consisting of propylene

oxide units, they treated propylene oxide with the Lewis acid boron trifluoride. The product was purified by fractional distillation and preparative gas chromatography. Finally, using spectrometric methods, the odorants were structurally identified as 2-ethyl-2-methyl-1,3,6-trioxocanes, that is, cyclic acetals of dipropylene glycol (DPG) and propanal. Harris et al. proposed their acid-catalyzed formation from propylene oxide during polyol production. This mechanism allows the formation of three positional isomers and as many as fourteen different stereoisomers, but the authors did not attempt to further characterize the structures of the odorants.

Recently, we reported detecting this type of odorant in various PU materials and a polyether polyol [8]. Volatile isolates of the samples, obtained via solvent extraction in combination with automated solvent-assisted flavor evaporation [9], were subjected to gas chromatography-olfactometry (GC-O). Odorants were then identified by comparing their odor quality, retention behavior, and mass spectrum to those of authentic reference compounds. Based on the results reported by Harris et al. [7], reference trioxocanes were synthesized from propanal and technical grade DPG. The latter is a mixture of positional and stereoisomers formed as by-products in the industrial production of propylene glycol from propylene oxide [10]. As expected, this synthetic approach resulted in a mixture of trioxocane isomers. However, GC-O analysis of the mixture revealed that only a single peak exhibited the strong earthy odor perceived in the PU materials, whereas the other peaks showed little or no odor at all. From the available data, it was unclear which of the fourteen possible 2-ethyl-2-methyl-1,3,6-trioxocane isomers was the potent odorant. To draw near to the structure of this earthy-smelling compound, we fractionated a commercial DPG mixture by preparative high-performance liquid chromatography (HPLC), fraction-wise reacted the separated DPG isomers with propanal, and analyzed the resulting trioxocanes by achiral and chiral GC-O.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals

Propanal ($\geq 99\%$) and Amberlite IR-120H were from Thermo Fisher Scientific (Dreieich, Germany). Technical grade DPG (99%), anhydrous sodium sulfate, (2*E*)-dec-2-enal ($\geq 95\%$), and pentane-1,5-diol (96%) were from Merck (Darmstadt, Germany). 2,2'-Oxydi(propan-1-ol) (99%) and 2,4,6-triethyl-1,3,5-trioxane (95%) were from Enamine (Riga, Latvia). Ethanol ($\geq 99.8\%$) and *n*-hexane ($\geq 95\%$) were from Honeywell (Offenbach am Main, Germany). Dichloromethane and *n*-pentane were from CLN (Freising, Germany) and were freshly distilled before use.

2.2. Gas Chromatography–Olfactometry (GC-O)

The GC-O system consisted of a Trace GC Ultra gas chromatograph (Thermo Fisher Scientific) equipped with a cold on-column injector, a flame ionization detector (FID), and a custom-made sniffing port [11]. GC-O analyses were performed with an achiral FFAP column (30 m $\times$ 0.32 mm i.d., 0.25 μ m film thickness) purchased from Agilent (Waldbronn, Germany) or a chiral BGB-176 column (30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film thickness) purchased from BGB Analytik (Rheinfelden, Germany), whose stationary phase was 30% 2,3-dimethyl-6-*tert*-butyldimethylsilyl- β -cyclodextrin dissolved in BGB-15 (15% phenyl-, 85% methylpolysiloxane). The carrier gas was helium at a constant pressure of 70 kPa (FFAP) or 100 kPa (BGB-176). The injection volume was 1 μ L. When the FFAP column was used, the initial oven temperature of 40 $^{\circ}$ C was held for 2 min, then the temperature was raised at a rate of 6 $^{\circ}$ C/min to a final temperature of 230 $^{\circ}$ C, which was held for 5 min. With the BGB-176 column, the initial temperature of 40 $^{\circ}$ C was held for 2 min, and then the temperature was raised at a rate of 1 $^{\circ}$ C/min to 130 $^{\circ}$ C. Afterward, the temperature increased by 6 $^{\circ}$ C/min to the final temperature of 200 $^{\circ}$ C, which was held for 5 min. The column effluent was split into two equal parts using a deactivated Y-shaped glass splitter and two deactivated fused silica capillaries (50 cm $\times$ 0.25 mm i.d.). One half was directed to the FID (base temperature 250 $^{\circ}$ C) and one half to the sniffing port (base temperature

250 °C). During a run, an assessor placed the nose directly above the sniffing port and noted any perceived odor impressions. Data were evaluated using the ChromQuest 5.0 software (Thermo Fisher Scientific).

2.3. Gas Chromatography–Flame Ionization Detector (GC-FID)

The GC-FID system consisted of the components detailed in Section 2.2, but without a sniffing port. Injection was carried out with a Triplus autosampler (Thermo Fisher Scientific).

2.4. Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS)

The GC-MS system consisted of a Trace GC Ultra gas chromatograph coupled to a single quadrupole ISQ mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific), equipped with a GC PAL autosampler (CTC Analytics; Zwingen, Switzerland) and a programmed temperature vaporizing injector. During injection, the temperature was raised from the starting temperature (40 °C) with 12° C/s to 60 °C (held for 30 s) and then with 10 °C/s to 240 °C (held for 60 s). The injector was used in split mode with a split flow of 24 mL/min. GC-MS analyses were performed with an FFAP column (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness) purchased from Agilent. The carrier gas was helium at a constant flow of 1.2 mL/min. The injection volume was 1 µL. The temperature program described in Section 2.3 was used. Mass spectra were generated in electron ionization mode at 70 eV and with a scan range of 40–300 *m/z*. Data were evaluated using the Xcalibur 4.0 software (Thermo Fisher Scientific).

2.5. Fractionation of Dipropylene Glycol Isomers by Preparative High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)

The HPLC system (Jasco; Pfungstadt, Germany) consisted of an autosampler AS-2057 Plus, a gradient mixer LG-1580-02, a pump PU-1580, and a refractive index detector RI-2031 Plus. Preparative separation of the DPG isomers was carried out with a Eurospher II 100-5 diol column, 250 × 8 mm, together with a Eurospher II 100-5 diol precolumn, 5 × 4 mm (Knauer; Berlin, Germany). The injection solution consisted of technical-grade DPG dissolved (20 mg/mL) in *n*-hexane/ethanol (75 + 25, v + v). The injection volume was 50 µL. Isocratic elution was performed with *n*-hexane/ethanol (90 + 10, v + v) at 1.6 mL/min. The chromatography was monitored using the Galaxie 1.10 software (Agilent).

Through portion-wise GC-FID analysis of the eluate, three distinct regions in the chromatogram were identified where specific DPG isomers eluted. In the following runs, the eluate during these periods was collected manually. All fractions from 56 runs containing the same DPG isomer(s) were combined. The solvent was removed by rotary evaporation (50 mbar), and the residues were dissolved in dichloromethane/*n*-pentane (5 + 1, v + v; 15 mL). The DPG concentration in the resulting solutions was determined in duplicates by GC-FID. Pentane-1,5-diol was used as the internal standard with a response factor determined by analyzing mixtures with known concentrations of DPG and pentane-1,5-diol.

2.6. Synthesis of 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocanes

For the synthesis of a reference mixture of 2-ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane isomers, technical grade DPG (3.0 g, 22 mmol) and propanal (freshly distilled over sulfuric acid; 1.8 g, 31 mmol) were combined with a strongly acidic cation exchange resin (Amberlite IR-120H; 0.71 g), anhydrous sodium sulfate (~10 g), and a dichloromethane/*n*-pentane mixture (5 + 1, v + v; 100 mL) in a round-bottom flask [8]. The mixture was refluxed for 2 h. Solids were removed by filtration. The filtrate was washed with aqueous sodium carbonate solution (0.25 mol/L; 2 × 50 mL), dried over anhydrous sodium sulfate, and made up to 100 mL.

For the synthesis of trioxocanes from the purified DPG isomeric mixtures obtained by HPLC fractionation, a miniaturized version of the above protocol was used. The diols (6.2–7.1 mg, 46–53 µmol) were combined with the ~1.4-fold stoichiometric amount of freshly distilled propanal, ion exchanger (1.9–2.3 mg), and anhydrous sodium sulfate

(~1.0 g) in a glass test tube (30 mL) with a screw cap [12]. The mixture was stirred at 55 °C for 2 h and then filtered. The filtrate was washed with aqueous sodium carbonate solution (0.25 mol/L; 2 × 20 mL), dried over anhydrous sodium sulfate, and concentrated to 1 mL using first a rotary evaporator and then a Bemelmans microdistillation device [13]. Trioxocanes in the mixture were quantitated in duplicates using the GC-FID instrument with 2,4,6-triethyl-1,3,5-trioxane as the internal standard.

2.7. Determination of Odor Threshold Concentrations (OTCs) in Air

OTCs were determined by GC-O analysis of successively 1:2 diluted mixtures containing the target odorants and the internal standard (2*E*)-dec-2-enal [14]. Analyses were performed using the BGB-176 column by a total of three assessors. The OTCs were calculated from the dilution factors, the concentrations of the standard and the analytes, and an OTC of 2.7 ng/L air for (2*E*)-dec-2-enal [15].

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Trioxocanes in a Reference Mixture

As a first step toward identifying the PU odor-causing trioxocane isomers, we looked more closely at the odor activity of the individual components in a trioxocane reference mixture. We synthesized this mixture by reacting technical-grade DPG, which contains 1,1'-oxydi(propan-2-ol) (1), 2-(2-hydroxypropoxy)propan-1-ol (2), and 2,2'-oxydi(propan-1-ol) (3), with propanal in the presence of a solid acid catalyst (Figure 1) [12,16].

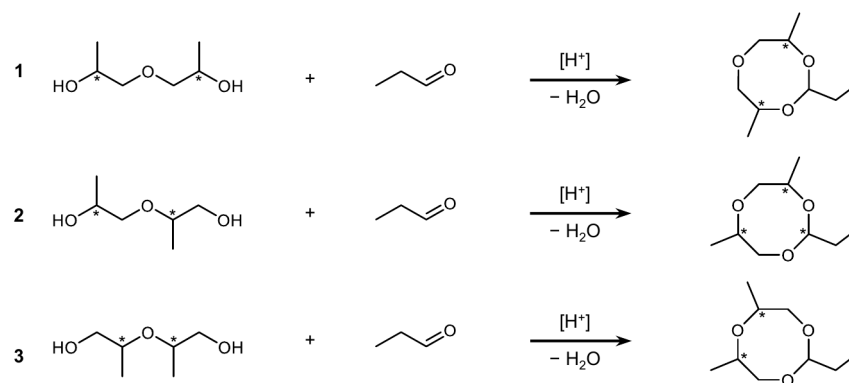


Figure 1. Synthesis of 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocanes from isomeric dipropylene glycols (1–3) and propanal. Asterisks indicate the positions of the stereogenic centers.

The mixture was analyzed by means of GC-MS using an FFAP column (Figure 2). Apart from residual DPG, it contained eight closely eluting compounds (4–11) whose mass spectra were compatible with the expected 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane structures. Given that 2-ethyl-4,8-dimethyl-1,3,6-trioxocane and 2-ethyl-5,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane, derived from 1 and 3, respectively, possess a plane of symmetry and only two stereogenic centers, their stereoisomers consist of one enantiomeric pair and one achiral *meso* isomer each. Thus, these positional isomers explained four of the eight peaks. The remaining four peaks could be attributed to the four enantiomeric pairs of 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane, an asymmetric compound with three chirality centers.

Before investigating which peak corresponded to which isomer, we first assessed the relative odor activity of the substances behind the eight peaks. For that purpose, the trioxocane reference mixture was stepwise diluted 1:10, and the diluted solutions were subjected to GC-O. The relative odor activities of 4–11 were approximated from the respective dilution factors, corresponding to the highest diluted solution in which an odor was perceptible, and the area count percentages of the compounds in the reference mixture followed by normalization. The results (Table 1) indicated that 9 was the most potent odorant among the trioxocanes, thus being assigned a relative odor activity of 1.00. The second most potent odorant was 4, but with a clearly lower relative odor activity of

only 0.07. All other isomers showed relative odor activities <0.02 and were, therefore, not considered relevant for PU odor problems. In agreement with these findings, our earlier study identified **9** (retention index 1409) as an odorant in the volatile fractions of most of the PU material samples [8]. By contrast, **4** (retention index 1366) was detected by GC-O only in the volatiles isolate of a polyether polyol but not in the isolates of the PU samples. The other trioxocane isomers, though detectable in the GC-MS chromatograms, were not perceived in the sensory-directed activity-guided screening. These results prompted us to put a particular focus on the structure elucidation of compounds **4** and **9**.

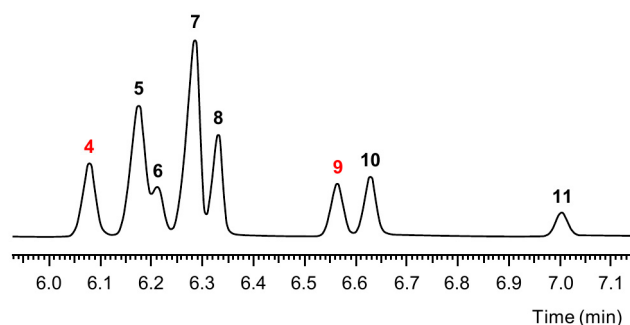


Figure 2. GC-MS chromatogram (FFAP column) of a mixture of 2-ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane isomers. Red numbers indicate odorous compounds.

3.2. Annotation of Dipropylene Glycol Isomers

To assign the trioxocane peaks to the three positional isomers, we aimed to isolate the precursor compounds **1–3** from the technical-grade DPG mixture and to separately react them with propanal. GC analysis of the technical grade mixture resulted in six peaks, the first two eluting very closely together (Figure 3). The separation was not substantially improved by using different stationary phases, including polyethylene glycol-based ones, a longer column (50 m), a higher film thickness (1.2 μm), a capillary with a smaller inner diameter (0.25 mm), or a lower oven temperature rate (2–4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

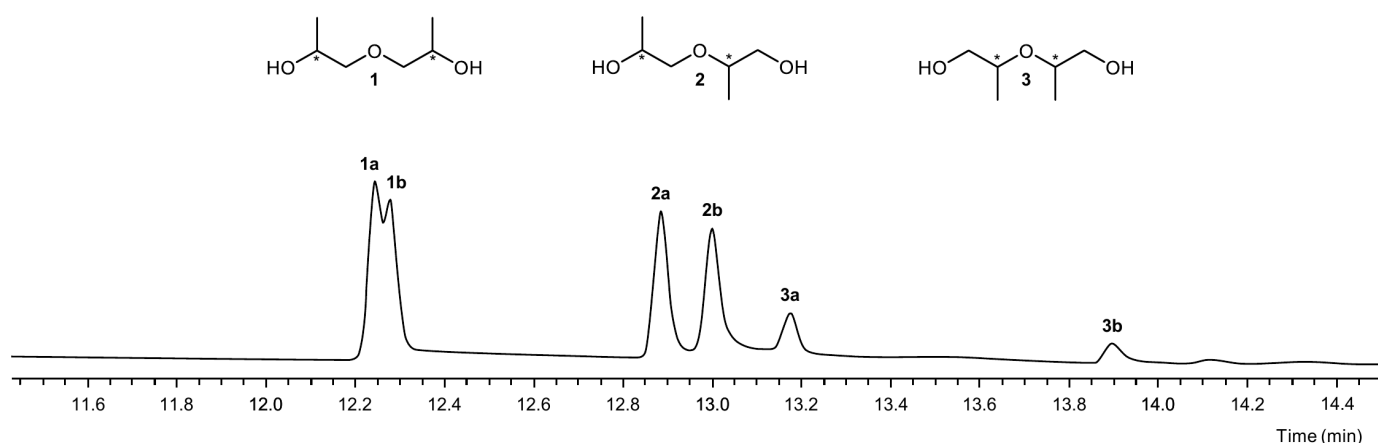


Figure 3. GC-FID chromatogram (FFAP column) of technical grade DPG. Asterisks indicate the positions of the stereogenic centers.

The fifth and sixth peaks could be annotated to 2,2'-oxydi(propan-1-ol) (**3**) by comparison with a purchased reference standard. For the annotation of the remaining signals, the electron ionization mass spectra were evaluated. A search in the NIST mass spectral database [17] indicated that the first two peaks corresponded to 1,1'-oxydi(propan-2-ol) (**1**). The fragment ion m/z 103 ($M^+ - 31$) was virtually absent from their mass spectra (Figure 4A). However, there was a pronounced signal with m/z 89 ($M^+ - 45$). The spectra of any of the other peaks closely resembled the reference spectra of 2-(2-hydroxypropoxy)propan-1-ol

(2) and 2,2'-oxydi(propan-1-ol) (3). In these spectra (Figure 4B), m/z 103 was clearly visible, whereas the intensity of m/z 89 was very low. Both ions could be explained by an α -fragmentation [18], but apparently, when the molecular ion contained only secondary hydroxyl groups, a C_2H_5O radical (45 u) was cleaved. By contrast, a primary hydroxyl function predominantly resulted in the loss of a CH_3O radical (31 u). Therefore, the stereoisomers of **1**, the only ones without a terminal hydroxyl function, were identified as the compounds responsible for the first two peaks. The elution order we determined was in line with the results reported by Schaefer et al. [19], who separated technical grade DPG using a packed mercury chloride/carbowax column. They confirmed the assignment by nuclear magnetic resonance spectroscopy after the derivatization of the diols with trichloroacetyl isocyanate. Moreover, primary *n*-alkanols generally have higher RI values than their secondary positional isomers [20], and the peak area ratios were in agreement with previous literature reporting that **3** was the minor positional isomer in the technical grade mixture [19,21].

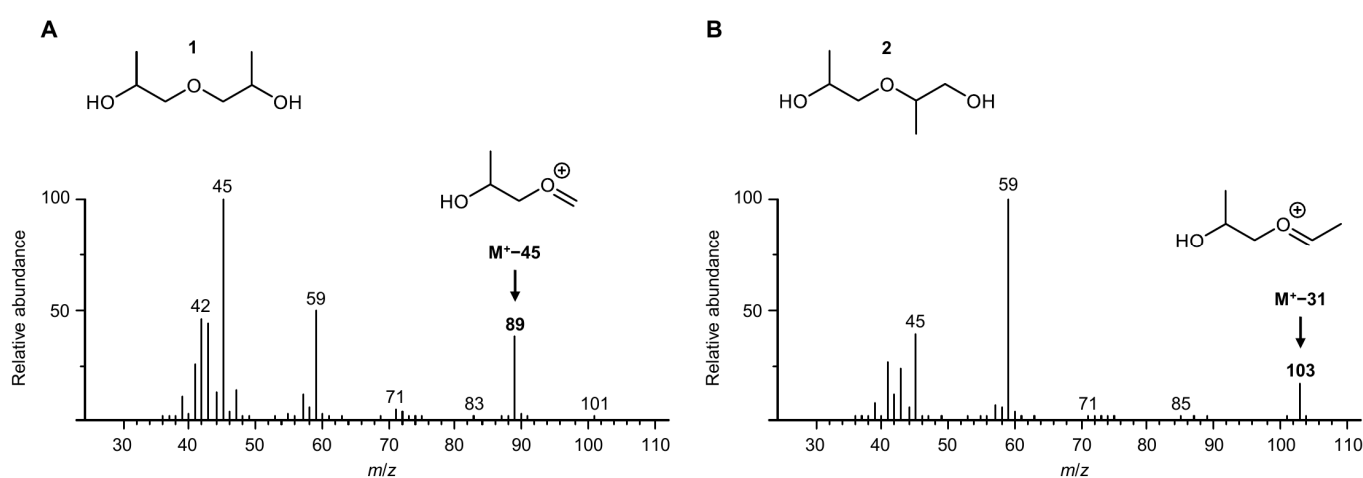


Figure 4. Electron ionization mass spectra of (A) 1,1'-oxydi(propan-2-ol) and (B) 2-(2-hydroxypropoxy)propan-1-ol.

Table 1. Retention indices and relative odor activities of trioxocanes synthesized from technical grade DPG.

Compound	Retention Index ¹	Relative Odor Activity ²
4	1366	0.07
5	1372	<0.01
6	1374	<0.01
7	1381	<0.01
8	1385	<0.01
9	1409	1.00
10	1414	<0.01
11	1448	<0.02

¹ Calculated by linear interpolation from the retention time of the compound and the retention times of adjacent *n*-alkanes on the FFAP column [22]. ² Calculated from the dilution factor of the highest diluted solution obtained by serial 1:10 dilutions of the trioxocane reference mixture in which the odorant was detected during GC-O analysis, divided by the FID area count percentage of the compound in the mixture, followed by normalization.

3.3. Characterization of Individual Trioxocane Isomers

Preparative separation of the DPG isomers was carried out by HPLC. Since ultraviolet detection was not feasible due to a lack of chromophores within the molecule, a refractive index detector was employed. DPG isomers were recovered in a total of three fractions (Figure 5, mixtures A–C). Mixture A consisted mainly of **1a**. Additionally, it contained minor amounts of **1b**, **2b**, and **3b**. In mixture B, only **2a** was detected, and mixture C

contained **1b** and **2b**. Mixture D was the commercially obtained 2,2'-oxydi(propan-1-ol) and consisted of **3a** and **3b** in a ratio of ~4:1.

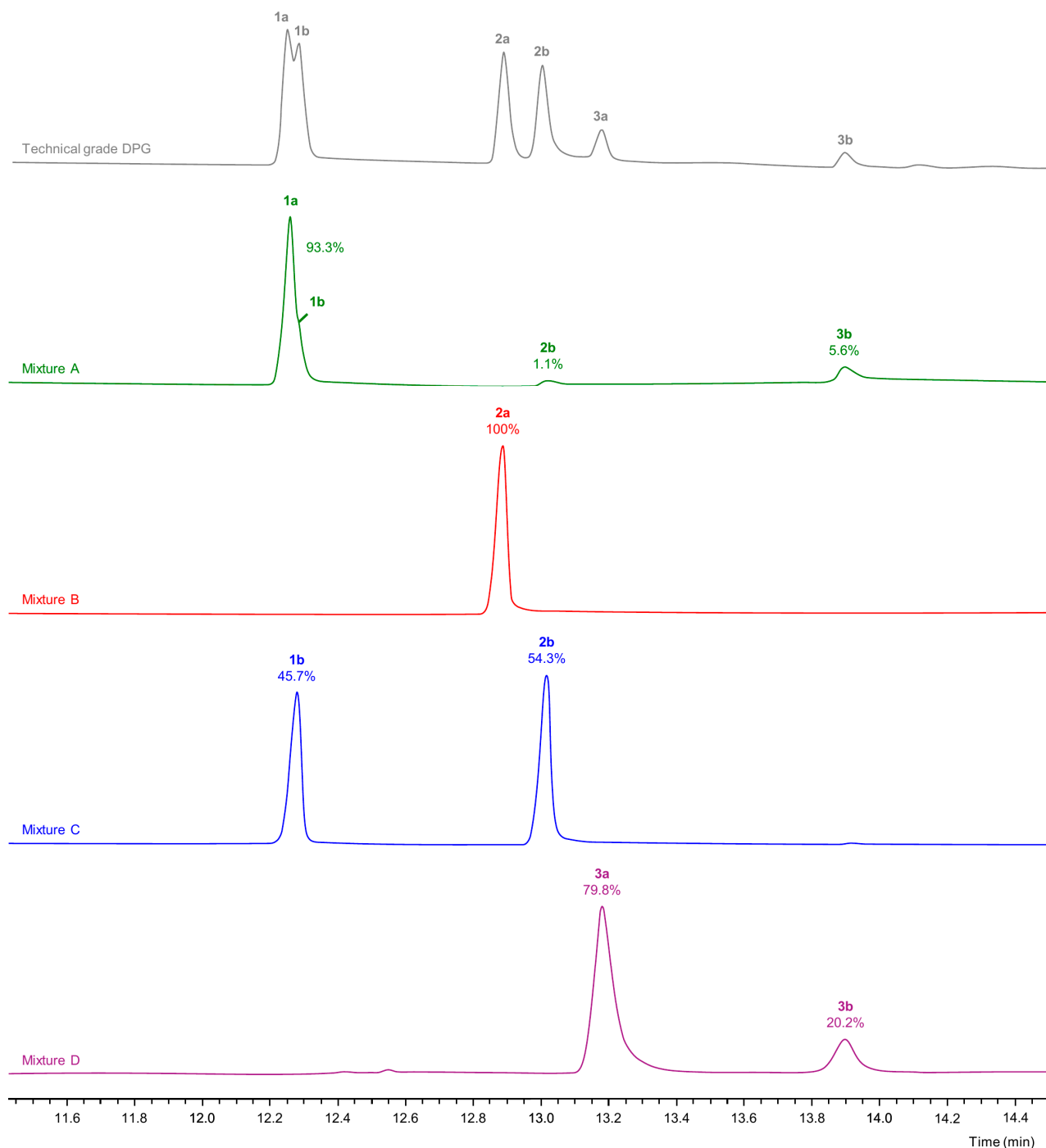


Figure 5. GC-FID chromatograms (FFAP column) of mixtures obtained via liquid-chromatographic separation of technical grade DPG. Numbers in bold refer to the DPG isomers 1,1'-oxydi(propan-2-ol) (**1**), 2-(2-hydroxypropoxy)propan-1-ol (**2**), and 2,2'-oxydi(propan-1-ol) (**3**).

After the synthetic protocol had been applied to DPG mixtures A–D, the resulting trioxocanes were annotated to compounds **4–11** (Table 2) based on their retention indices [22]. When applying achiral GC-O, no odorous regions were detected in the trioxocane mixtures obtained from DPG mixtures A, C, and D. On the other hand, the trioxocane mixture obtained from DPG mixture B showed two odorous peaks, which matched the odor-active compounds **4** and **9** in the trioxocane reference mixture obtained from the technical grade

DPG (Figure 6A). Since DPG mixture B had contained only one enantiomeric pair (2a) of the asymmetric DPG isomer 2-(2-hydroxypropoxy)propan-1-ol, the sniffing results suggested that only 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocanes are relevant as PU odorants, whereas 2-ethyl-4,8-dimethyl-1,3,6-trioxocanes and 2-ethyl-5,7-dimethyl-1,3,6-trioxocanes are not.

Table 2. Main trioxocanes obtained from DPG mixtures A–D.

Mixture	Main DPG Isomer (s)	Main Trioxocane (s)
A	1a	8
B	2a	4, 9
C	1b, 2b	5, 7, 10
D	3a, 3b	6, 11

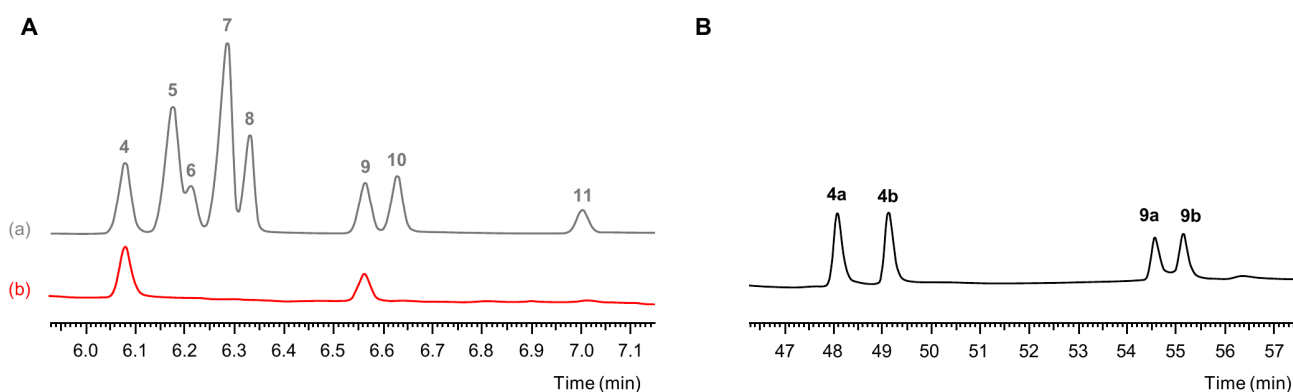


Figure 6. (A) GC-FID chromatograms (achiral FFAP column) of trioxocanes synthesized from (a) technical grade DPG and (b) DPG isomer 2a. (B) GC-FID chromatogram (chiral BGB-176 column) of 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane isomers.

The trioxocane mixture obtained from DPG mixture B was further analyzed using the chiral column. The chromatogram displayed four peaks (Figure 6B), representing the enantiomeric pairs of 4 and 9, respectively. The peak areas indicated the formation of racemic mixtures of 4a and 4b as well as 9a and 9b. Finally, GC-O in combination with an internal reference compound was used to estimate their absolute odor threshold concentrations in air (Table 3). No odor activity was observed for stereoisomers 4a and 9b. For trioxocane 9a, we determined an OTC over 60 times lower than that of 4b. The GC-O analyses of the stepwise diluted trioxocane reference mixture (cf. Section 3.1) had suggested an OTC of the enantiomeric pair 9 approximately one order of magnitude lower than that of pair 4. Hence, their relative odor activities and their OTCs aligned well. It should be noted that the OTC determination provided a more accurate evaluation of odor activity because the dilution steps were smaller (1:2 vs. 1:10) and the number of assessors higher (3 vs. 1).

Table 3. Odor threshold concentrations of 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane stereoisomers.

Stereoisomer	Odor Threshold Concentration ¹ (ng/L Air)
4a	>1.4
4b	1.2
9a	0.019
9b	>0.8

¹ Determined as described by Ullrich and Grosch [14].

Considerable differences in odor potency, as seen in the trioxocanes, are frequently observed between stereoisomers. This principle is evident, among others, in the wine lactone 3a,4,5,7a-tetrahydro-3,6-dimethylbenzofuran-2(3H)-one. The OTCs of its eight

stereoisomers range from >1000 to 0.00001 ng/L air, with the (3*S*,3*aS*,7*aR*)-enantiomer exhibiting an OTC 700 times lower than that of the second most potent stereoisomer [23]. Further examples include (*R*)-linalool and (*S*)-linalool (OTCs in water: 0.82 µg/kg vs. 8.3 µg/kg) [24], and (*R*)-δ-2-decenolactone and (*S*)-δ-2-decenolactone (OTCs in air: 1.6 ng/L vs. 52 ng/L) [25].

4. Conclusions

Cyclic acetals of dipropylene glycol and propanal have been reported as odorants exclusively in flexible PU and its raw materials so far. The current study revealed that one enantiomer of 2-ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocane is a far more potent odorant than any of the thirteen other 2-ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane isomers. Consequently, our results strongly suggest this structural isomer as the primary cause of the earthy odor that trioxocanes impart to PU materials. Further research should be conducted on its formation kinetics to clarify how its generation can be prevented.

Differentiating highly similar trace compounds, such as trioxocane isomers, poses a considerable analytical challenge. Nevertheless, we demonstrated that their gas chromatographic separation is possible down to the level of enantiomers. However, since the odorous enantiomers and their odorless counterparts are formed in virtually equal amounts, we consider achiral GC sufficient for routine analytical purposes. Monitoring odorous trioxocanes in the quality control of polyols and PU materials may enable manufacturers to predict odor outcomes based on molecular data, rather than relying solely on sensory testing of the finished materials.

Author Contributions: Conceptualization, C.M. and M.S.; methodology, C.M.; investigation, C.M. and A.M.; writing—original draft preparation, C.M.; writing—review and editing, M.S.; visualization, C.M.; supervision, M.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed to the corresponding author.

Acknowledgments: The authors thank Jörg Stein for skillful technical assistance.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Plastics—The Fast Facts 2023. Available online: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023> (accessed on 22 October 2024).
2. Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*; Rapra Technology: Shrewsbury, UK, 2005.
3. 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. [CrossRef]
4. Sonnenschein, M.F. *Polyurethanes—Science, Technology, Markets and Trends*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2014.
5. Wegener, G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kleszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R.-J.; Orzesek, H.; Pirkel, H.-G.; Six, C.; et al. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 303–335. [CrossRef]
6. Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA; London, UK; New York, NY, USA, 2012.
7. Harris, S.H.; Kreter, P.E.; Polley, C.W. Characterization of polyurethane foam odor bodies. *J. Cell. Plast.* **1988**, *24*, 486–494. [CrossRef]
8. Minig, C.; Steinhaus, M.; Reglitz, K. Odor-active compounds in flexible polyurethane materials. *Indoor Air* **2024**, *2024*, 2415739. [CrossRef]
9. Schlumpberger, P.; Stübner, C.A.; Steinhaus, M. Development and evaluation of an automated solvent-assisted flavour evaporation (aSAFE). *Eur. Food Res. Technol.* **2022**, *248*, 2591–2602. [CrossRef]
10. Martin, A.E.; Murphy, F.H. Glycols, Propylene Glycols. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2000.
11. Steinhaus, M.; Sinuco, D.; Polster, J.; Osorio, C.; Schieberle, P. Characterization of the aroma-active compounds in pink guava (*Psidium guajava*, L.) by application of the aroma extract dilution analysis. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 4120–4127. [CrossRef] [PubMed]

12. Gold, V.; Sghibartz, C.M. Crown ether acetals: Synthesis and characterisation of a family of novel oxygen macrocyclic compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1983**, *1*, 453–457. [CrossRef]
13. Bemelmans, J.M.H. Review of isolation and concentration techniques. In *Progress in Flavour Research*; Land, G.G., Nursten, H.E., Eds.; Applied Science Publishers: London, UK, 1979; pp. 79–88.
14. Ullrich, F.; Grosch, W. Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* **1987**, *184*, 277–282. [CrossRef]
15. Teranishi, R.; Buttery, R.; Guadagni, D. Odor quality and chemical structure in fruit and vegetable flavors. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1974**, *237*, 209–216. [CrossRef] [PubMed]
16. Astle, M.J.; Zaslowsky, J.A.; Lafyatis, P.G. Catalysis with cation-exchange resins. Preparation of 1,3-dioxolanes and 1,3,6-trioxocanes. *Ind. Eng. Chem.* **1954**, *46*, 787–791. [CrossRef]
17. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 17) and NIST Mass Spectral Search Program, version 2.3; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, USA, 2017.
18. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 2nd ed.; Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, Germany, 2008.
19. Schaefer, J.; Katnik, R.J.; Kern, R.J. Structural isomer distribution in linear copolymers of propylene oxide. *Macromolecules* **1968**, *1*, 101–106. [CrossRef]
20. Kreissl, J.; Mall, V.; Steinhaus, P.; Steinhaus, M. *Leibniz-LSB@TUM Odorant Database*, version 1.2; Leibniz Institute for Food Systems Biology at the Technical University of Munich: Freising, Germany. Available online: <https://www.leibniz-lsb.de/en/databases/leibniz-lsb-tum-odorant-database/start> (accessed on 22 October 2024).
21. Fowles, J.R.; Banton, M.I.; Pottenger, L.H. A toxicological review of the propylene glycols. *Crit. Rev. Toxicol.* **2013**, *43*, 363–390. [CrossRef] [PubMed]
22. Van Den Dool, H.; Kratz, P.D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. Chromatogr. A* **1963**, *11*, 463–471. [CrossRef]
23. Guth, H. Determination of the configuration of wine lactone. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1559–1571. [CrossRef]
24. Reglitz, K.; Stein, J.; Ackermann, J.; Heigl, V.; Brass, L.; Ampenberger, F.; Zarnkow, M.; Steinhaus, M. Enantiospecific determination of the odour threshold concentrations of (*R*)- and (*S*)-linalool in water and beer. *Brew. Sci.* **2023**, *76*, 92–96. [CrossRef]
25. Porcelli, C.; Steinhaus, M. Molecular characterisation of an atypical coconut-like odour in cocoa. *Eur. Food Res. Technol.* **2022**, *248*, 1513–1523. [CrossRef]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

8.2.3 Zusammenfassung und Beiträge der Autor*innen

Erdig riechende 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane können in Polyurethan-Kunststoffen einen störenden Geruch bewirken. Einer früheren Arbeit zufolge werden sie als Nebenprodukte bei der Herstellung von Polyetherpolyolen aus Propylenoxid gebildet. Bei dieser Reaktion können die Positionsisomere 2-Ethyl-4,8-dimethyl-1,3,6-trioxocan, 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan und 2-Ethyl-5,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan mit jeweils drei, acht und drei Stereoisomeren entstehen. Über den Zusammenhang von Geruchspotenz und Struktur der Isomere war jedoch bisher nichts bekannt. Im Rahmen der Studie wurde daher eine genauere Evaluierung der Geruchsaktivität der einzelnen Isomere vorgenommen.

Zunächst wurde eine Referenzmischung von Trioxocan-Isomeren aus Propanal und technischem Dipropylenglycol (DPG), das die Positionsisomere 1,1'-Oxydi(propan-2-ol), 2-(2-Hydroxypropoxy)propan-1-ol und 2,2'-Oxydi(propan-1-ol) enthielt, synthetisiert und mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) analysiert. Dabei wurde deutlich, dass nur zwei von acht der gebildeten Substanzen den erdigen Geruch aufwiesen. Die relativen Geruchsschwellen dieser beiden Verbindungen unterschieden sich dabei deutlich voneinander.

Im nächsten Schritt wurde eine Lösung der technischen DPG-Mischung gaschromatographisch analysiert und die Signale anhand ihrer Massenspektren und durch Vergleich mit Referenzsubstanzen den DPG-Positionsisomeren zugeordnet. Die technische DPG-Mischung wurde mittels Hochleistungsflüssigchromatographie fraktioniert und die Isomere via GC in den Fraktionen lokalisiert. Aus den fraktionierten DPG-Isomeren sowie einer käuflich erworbenen Mischung der Stereoisomere von 2,2'-Oxydi(propan-1-ol) wurden die entsprechenden Trioxocane synthetisiert und die resultierenden Mischungen mittels GC-O untersucht. Dabei konnten nur in einer Mischung erdig riechende Trioxocane nachgewiesen werden. Diese entsprachen den beiden geruchsaktiven Peaks in der Trioxocan-Referenzmischung. Bei beiden Verbindungen handelte es sich um ein 2-Ethyl-4,7-dimethyl-1,3,6-trioxocan. Die Mischung wurde mittels chiraler GC-O weiter analysiert und die Geruchsschwellen der vier enthaltenen Stereoisomere in Luft bestimmt. Zwei der Isomere zeigten keine Geruchsaktivität. Für die beiden anderen Isomere wurden Geruchsschwellenkonzentrationen ermittelt, die sich etwa um den Faktor 60 unterschieden. Zusammenfassend legen die Ergebnisse nahe, dass nur ein einziges von 14 Isomeren für den Trioxocan-Geruch in PU-Kunststoffen verantwortlich ist.

Charlotte Minig und Martin Steinhaus konzipierten das Projekt. Charlotte Minig und Alexandra Meißner planten und führten die Experimente durch, einschließlich der Synthesen und gaschromatographischen Messungen. Alexandra Meißner führte die Fraktionierung der DPG-Mischung durch. Charlotte Minig erstellte die Grafiken und verfasste das Manuskript. Martin Steinhaus überarbeitete das Manuskript und zeichnete für die Gesamtleitung des Projekts verantwortlich.

8.2.4 Nachdruckgenehmigung

[Open Access](#)[Article](#)

Characterization of Odor-Active 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane Isomers in Polyurethane Materials

by **Charlotte Minig** ^{1,2} , **Alexandra Meißner** ²  and **Martin Steinhaus** ^{1,2,*}  

All articles published by MDPI are made immediately available worldwide under an open access license. No special permission is required to reuse all or part of the article published by MDPI, including figures and tables. For articles published under an open access Creative Common CC BY license, any part of the article may be reused without permission provided that the original article is clearly cited. For more information, please refer to <https://www.mdpi.com/openaccess>.

8.3 Liste der Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen

Publikationen:

Minig, C.; Reglitz, K.; Steinhaus, M., Odor-Active Compounds in Flexible Polyurethane Materials. *Indoor Air* **2024**, 2024, Artikel 2415739.

Minig, C.; Meißner, A.; Steinhaus, M., Characterization of Odor-Active 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane Isomers in Polyurethane Materials. *Polymers* **2024**, 16(24), Artikel 3573.

Vorträge:

Minig, C.; Reglitz, K.; Steinhaus, M., Molecular Contributors to PU Foam Odor. *EUROPUR & EURO-MOULDERS Annual Conference 2022*, Berlin, 19. Juni 2022.

Minig, C.; Reglitz, K.; Steinhaus, M., Molecular Contributors to PU Foam Odor. *EUROPUR & EURO-MOULDERS Annual Conference 2023*, Budapest, 15. Juni 2023.

Posterpräsentationen:

Minig, C.; Reglitz, K.; Steinhaus, M., Identifizierung von Geruchsstoffen in Polyurethan-Kunststoffen. *52. Deutsche Lebensmittelchemietage*, Freising, 16.–18. September 2024.

Minig, C.; Meißner, A.; Steinhaus, M., Charakterisierung geruchsaktiver 2-Ethyldimethyl-1,3,6-trioxocane in Polyurethan-Kunststoffen. *52. Deutsche Lebensmittelchemietage*, Freising, 16.–18. September 2024.

Minig, C.; Steinhaus, M., PU material odour: characteristic compounds and potential sources. *17th International Weurman Flavour Research Symposium*, Wageningen, 24.–27. September 2024.