

# Untersuchungen zu biobasierten wässrigen Polyurethan-Dispersionen für Kunstlederanwendungen

Wässrige Polyurethan-Dispersionen (PUDs) werden verwendet, um Polyurethanbeschichtungen und Klebstoffe mit geringem Anteil an flüchtigen organischen Bestandteilen für Textilien und Kunstleder in Möbel- und Automobilanwendungen herzustellen. PUDs bringen das Eigenschaftsprofil von Polyurethanen mit sich und haben zusätzlich den Vorteil, dass sie keine gesundheitsschädlichen Monomere und keine toxischen flüchtigen organischen Verbindungen enthalten. Polyurethan-Kunstleder wird normalerweise in einem mehrstufigen Prozess hergestellt, bei dem zuerst giftiges Dimethylformamid (DMF) aus einer lösemittelbasierten Schicht entfernt wird. Danach wird eine lösemittelbasierte Deckschicht aufgebracht. Für diese Anwendung sind nun lösemittelfreie wässrige PUDs mit extrem hohem Festkörperanteil und hervorragenden Eigenschaften verfügbar. Branchentrends zeigen, dass traditionelle lösemittelbasierte Systeme immer häufiger durch wässrige PUDs ersetzt werden. Diese neuen wasserbasierten Systeme müssen die erforderlichen Eigenschaften vergleichbarer lösemittelbasierter Systeme aufweisen, mit dem zusätzlichen Vorteil einer besseren Umweltbilanz. Wasserbasierte Systeme sind aus ökologischer Sicht zweifellos ein Schritt in die richtige Richtung, allerdings wird der Großteil der für diese PUD-Systeme verwendeten Polyurethane nach wie vor auf Erdölbasis hergestellt. Diese Studie beurteilt die Auswirkung biobasierter Polyole und erdölbasierter Polyole auf die Stabilität wässriger PUDs und die physikalischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der daraus hergestellten Folien und Beschichtungen.

## 1 Einführung

Viele kommerzielle Polyurethan-(PU)-Klebstoffe und -Beschichtungen enthalten bekanntlich hohe Anteile an organischen Lösemitteln. Einige Systeme enthalten außerdem flüchtige Isocyanate, die oberhalb bestimmter Expositionsgrenzen umwelt- und gesundheitsschädlich sind. Durch wachsende Bedenken bezüglich dieser Fakten sah sich die Polyurethan-

Industrie dazu gezwungen, zu wasserbasierten Systemen zu wechseln [1–3]. Allerdings kann Wasser nicht direkt als Löse- oder Verdünnungsmittel verwendet werden, da Polyurethane nicht wasserlöslich sind und eines der wichtigsten Rohmaterialien, das Isocyanat, äußerst feuchtigkeitsempfindlich ist.

Polyurethane können in Wasser dispergiert werden, wenn externe Emulgatoren verwendet oder emulgierende Gruppen in den PU-Hauptstrang eingebunden werden. Letzteres wird bevorzugt, da auf diese Weise Folien mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften entstehen. Als emulgierende Gruppen können nichtionische Polyethersegmente oder ionische Gruppen verwendet wer-

den [4–5]. Verglichen mit ihren nichtionischen Analoga entstehen aus den durch ionische Gruppen modifizierten Polyurethanen Dispersionen mit hoher Stabilität und verbesserten Eigenschaften. Allgemein werden aliphatische Diisocyanate, d. h. Isophorondiisocyanat (IPDI), bevorzugt, da sie im Vergleich zu aromatischen Isocyanaten wie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI) eine geringere Reaktivität gegenüber Wasser aufweisen.

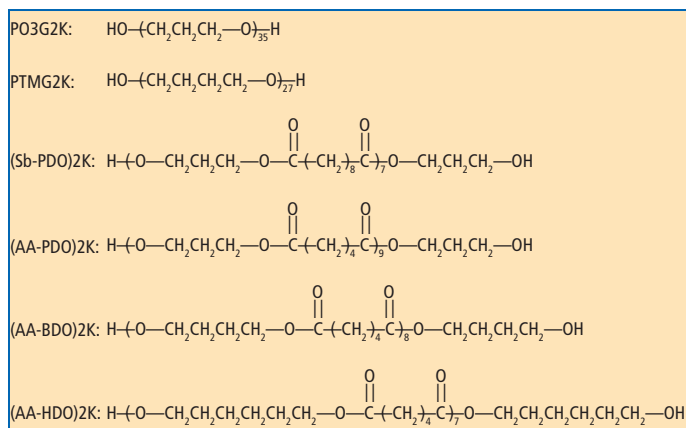
Aktuell werden die meisten wässrigen PUDs aus erdölbasierten Polyolen hergestellt, z. B. Polytetrahydrofuran (PTMG), Polypropylenglycol (PPG), Polycaprolactonpolyol (PCL) und auf Adipinsäure basierenden Polyestern, alle aus

Michael Shen  
 michael.t.shen@dupont.com  
 Global Technical Specialist  
 Dupont Tate & Lyle Bio Products Company, LLC,  
 Loudon, TN, USA  
 www.susterra-performs.com

Xianglian Niu,  
 Guiyou Wang  
 School of Materials Science and Engineering,  
 East China University of Science and Technology,  
 Shanghai, China  
 www.ecust.edu.cn/\_t41/main.htm

Alle Abbildungen und Tabellen, sofern nicht anders angegeben, wurden freundlicherweise vom Autor zur Verfügung gestellt.

**Abb. 1:** Chemische Strukturen unterschiedlicher Polyole



nicht erneuerbaren Rohstoffen. Verbraucher entwickeln wegen ihres wachsenden Umweltbewusstseins immer stärkere Präferenzen für biobasierte Produkte [6–10]. Susterra® 1,3-Propanediol (PDO), ein zu 100 % biobasierter Diol, wird nach wie vor weltweit als Baustein in einer Vielzahl von Polyurethan-Anwendungen eingesetzt [11–14]. Die erfolgreiche Beurteilung von PDO als Alternative zu 1,4-Butandiol (BDO) wurde auf CPI-Fachkonferenzen, auf der PMA-Fachkonferenz und in der Literatur beschrieben [15]. Poly(trimethylenether)glycol (PO3G), ein Hochleistungs-Polyetherpolyol, wird durch die Selbstkondensationspolymerisation von Susterra PDO gewonnen [16]. Aus PDO hergestellte biobasierte PO3G-Polyole sind wegen ihrer Flexibilität, Weichheit und den einzigartigen mechanischen Eigenschaften oft gut geeignet für wässrige Polyurethananwendungen.

Diese Studie untersucht, welche Auswirkung biobasierte Polyole und petroleumbasierte Polyole auf die Stabilität wässriger PUDs und auf die physikalischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der daraus hergestellten Folien und Beschichtungen haben.

Zur Herstellung dieser wässrigen Polyurethane wurde Dimethylolpropionsäure (DPMA), neutralisiert mit Triethylamin (TEA), als hydrophile Kette in den Polymer-Hauptstrang eingebunden. Die Partikelgröße und die Größenverteilung wässriger Polyurethandispersionen wurden anhand dynamischer Lichtstreuung (DLS) gemessen. Die thermischen Eigenschaften und die Glasübergangstemperatur wässriger Polyurethanfolien wurden anhand thermogravimetrischer Analysen (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Die mechanisch-dynamischen Eigenschaften und die Reißfestigkeit wurden anhand dynamisch-mechanischer Analyse und mechanischer Messungen untersucht.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Materialien

Isophorondiisocyanat (IPDI) wurde von Covestro bezogen. Die folgenden Diole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 2.000 g/mol wurden verwendet:

- PO3G Velvetol, Poly(trimethylenether)diol oder Poly-1,3-propandiol (PO3G-2000) wurden von der Allessa GmbH geliefert.
- PolyTHF®2000, Polytetrahydrofuran (PTMG-2000) wurde bei BASF eingekauft
- Poly-1,3-propylensebacatdiol (Sb/PDO-2000) und Poly-1,3-propylenadipatdiol (AA/PDO-2000) wurden im Labor synthetisiert.
- Kommerzielles Poly-1,4-butylendipatdiol (AA/BDO-2000) und Poly-1,6-hexamethylenadipatdiol (AA/HDO-2000) wurden freundlicherweise von Xuchuan Chemical Co., Ltd., China, zur Verfügung gestellt und als Referenzstoffe verwendet.

Dimethylolpropionsäure (DPMA) wurde von Perstorp bezogen. Bei allen anderen Materialien handelt es sich um Standard-Laborreagenzien, die im vom Lieferanten erhaltenen Zustand verwendet wurden, mit Ausnahme von N-Methylpyrrolidon (NMP), Triethylamin (TEA) und Ethylendiamin (EDA), die vor der Verwendung über eine Woche mit 4-Å Molekularsieben behandelt wurden. **Abbildung 1** zeigt die chemischen Strukturen der unterschiedlichen Polyole.

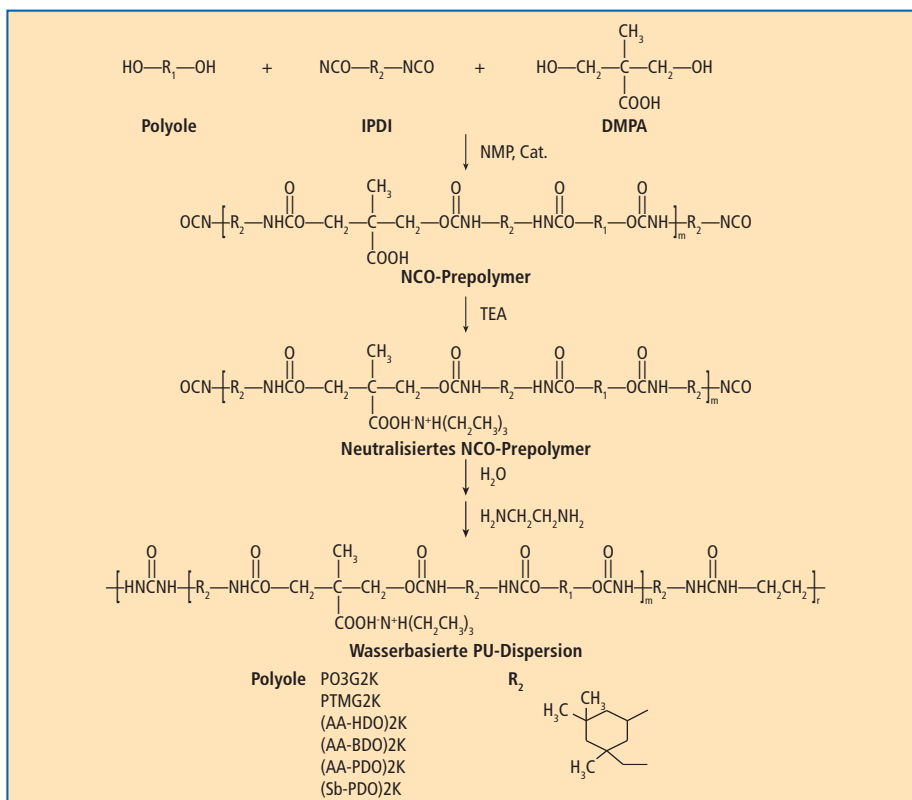
### 2.2 Synthese wässriger PU-Dispersionen

Die Herstellung der wässrigen PUDs erfolgte in drei Schritten (**Abb. 2**):

- (1) Herstellung NCO-terminierter Prepolymere,
- (2) Neutralisierung des NCO-terminierten Prepolymers und
- (3) Emulgierung für die Partikelbildung und Kettenverlängerung zur Erhöhung des Molekulargewichts.

Das NCO-terminierte PU-Prepolymer wurde in einem 500 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Rührwerk, Thermometer und Stickstoffeinlass, zubereitet. Zuerst wurden Diol (200 g; 0,1 mol), DMPA (11,8 g; 0,088 mol) und NMP (17,7 g) in den Kolben gegeben, und 2 h bei 85 °C unter Vakuum getrocknet. Danach wurde die Mischung auf 50 °C abgekühlt. IPDI (67,3 g; 0,303 mol) und Dibutyltilaurat (DBTDL), 0,01 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse) als Katalysator wur-

▼ **Abb. 2:** Syntheschema für wasserbasierte Polyurethandispersionen



den hinzugefügt. Das zähflüssige NCO-terminierte PU-Prepolymer wurde erhalten, indem die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 80 °C gehalten wurde, bis der Isocyanatgehalt seinen theoretischen Wert erreichte (der Isocyanatgehalt wurde gemäß ASTM D2572-97 bestimmt).

Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C abgekühlt. TEA (8,89 g, 0,088 mol) wurde hinzugefügt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten, um die Carbonsäuregruppen zu neutralisieren. Danach wurde das erhaltene Gemisch bei 40 °C mit einer Rührgeschwindigkeit von 600 min<sup>-1</sup> in deionisiertem Wasser dispergiert. Schließlich wurde die Dispersion nach und nach mit EDA (4,9 g, 0,082 mol) versetzt und weitere 30 min reagieren gelassen. Sechs verschiedene wässrige PUDs aus unterschiedlichen Diolen wurden hergestellt. Festkörperanteil und DMPA-Anteil betragen jeweils 40 % und 4 %.

### 2.3 Herstellung der wasserbasierten PU-Folien (WPU-Folien)

Die WPU-Folien wurden durch Einfüllen der PUDs in eine Form hergestellt, mit einer einwöchigen Trocknungszeit bei Raumtemperatur. Die Folien wurden dann zuerst 24 h bei 60 °C, dann weitere 24 h bei 80 °C getrocknet, bis ein konstantes Gewicht erzielt wurde. Die wasserbasierten PU-Folien mit Dicken von 0,6–1,0 mm wurden für weitere Untersuchungen bei Raumtemperatur gelagert.

### 2.4 Charakterisierung

Die Viskosität der wasserbasierten PUDs wurde bei 23 °C mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter mit Rotor Nr.21 bei 200 min<sup>-1</sup> bestimmt. Die pH-Werte der wasserbasierten PUDs wurden bei 25 °C mit einem pH-Meter gemessen. Die durchschnittliche Partikelgröße und -verteilung der wasserbasierten PUDs wurde mit einem Zetasizer Nano ZS (Fa. Malvern) mit einem He-Ne-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) bei einem Streuwinkel von 173° bestimmt.

Die Phasenübergänge der Proben wurden mit einem DSC2910 (TA Instruments) erfasst.

Die Proben (8–10 mg) wurden in Aluminiumschalen gegeben und mit einer Heizrate von 10 °C/min unter Stickstoffatmosphäre mit einer Fließrate von 40 ml/min von -100 °C auf +200 °C erhitzt. Die dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) der WPU-Folien (30 mm × 5 mm × 1,0 mm) wurden mit einem Q800 (TA Instruments) bei einer Heizrate von 3 °C/min von -100 °C bis +100 °C im Drei-Punkt-Biegemodus mit 1 Hz gemessen.

Die Zugprüfung erfolgte auf einem SANS-Prüfgerät mit einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min bei Raumtemperatur. Es wurden Schulterproben mit 40 mm × 4 mm × 1 mm Steg gemäß ASTM D638-2010 verwendet und die angegebenen Ergebnisse entsprechen dem Durchschnittswert von fünf Prüfungen.

Die Hydrolysebeständigkeit der WPU-Folien wurde folgendermaßen ermittelt: WPU-Folien wurden bei 70 °C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit gealtert und die Zugfestigkeit

der WPU-Folien wurde nach unterschiedlichen Zeiten gemessen.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Physikalische Eigenschaften der Polyole

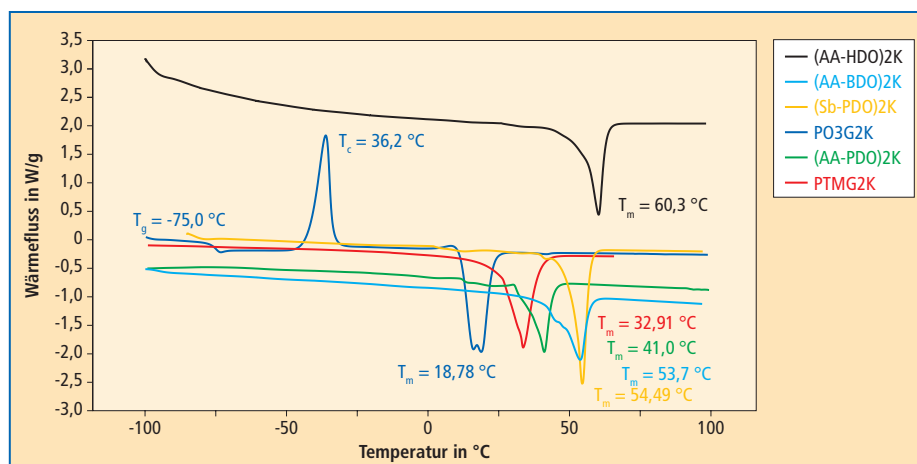
Die physikalischen Eigenschaften unterschiedlicher Polyole sind in **Tabelle 1** zusammengefasst. Die Säurezahlen ( $A_v$ ) aller Polyole lagen unter 0,5 mg KOH/g und die Hydroxylzahlen ( $OH_v$ ) betragen etwa 56 mg KOH/g. Diese durch Titration ermittelten Werte zeigen, dass die Molekulargewichte ( $M_n$ ) aller Polyole bei etwa 2000 g/mol lagen, was durch Messungen mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestätigt wurde. **Abbildung 3** zeigt die DSC-Kurven aller Polyole. Die Ergebnisse der DSC-Scans sind in **Tabelle 1** zusammengefasst. Die Schmelzpunkte ( $T_m$ ) der Polyesterdiole lagen höher als die Schmelzpunkte der Polyetherdiole (PO3G-2000 und PTMG-2000),

Probe	$A_v$	$OH_v$	Viskosität bei 70 °C in mPa·s	$M_n^*$ in g/mol	$M_n^{**}$ in g/mol	$T_g^{***}$ in °C	$T_m^{***}$ in °C	$\Delta H^{***}$ in J/g
	in mg KOH/g	in mg KOH/g						
PO3G	0,42	56,4	350	1974	2032	-75,0	18,8	89,3
PTMG	0,27	56,1	460	1900	1911	/	32,9	107,2
AA-PDO	0,37	57,1	470	1952	2027	-59,8	41,1	60,4
Sb-PDO	0,45	56,2	1120	1980	2146	/	54,5	79,2
AA-BDO	0,25	57,3	660	1949	2086	-58,9	53,7	64,7
AA-HDO	0,40	56,8	1850	1961	2127	/	60,3	77,9

\*  $M_n = 2 \times \frac{56,1 \times 10^3}{OH_v + A_v}$ , wobei  $OH_v$  und  $A_v$  titrimetrisch bestimmt wurden  
 \*\* mittels GPC bestimmt  
 \*\*\* mittels DSC bestimmt

**Tab. 1:** Physikalische Eigenschaften der Polyester- und Polyetherdiole

**Abb. 3:** DSC-Kurven der unterschiedlichen Polyole



so dass für die Polyesterdiol e auch höhere Viskositäten bei 70 °C gefunden wurden.

Der Grund dafür ist die höhere Flexibilität und geringere Polarität der Ethergruppen im Vergleich zu Estergruppen. Allerdings weist die Sb/PDO-2000-Probe eine niedrigere Schmelztemperatur  $T_m$  auf als die AA/HDO-2000-Probe, obwohl die Wiederholungseinheit von Sb/PDO-2000 ein Kohlenstoffatom mehr aufweist als die Wiederholungseinheit von AA/HDO-2000. Dieses Ergebnis könnte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass die Wiederholungseinheit der Sb/PDO-2000-Probe eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzt. Sowohl bei den Polyester- als auch bei den Polyetherproben sind Schmelzpunkt und Viskosität höher, wenn eine gerade Anzahl von Ethylengruppen in der Wiederholungseinheit vorhanden ist, denn dadurch werden optimalere Konformationen und eine verbesserte Packung der Ketten in den Kristallen möglich [16]. Außerdem zeigt sich ein exothermer Peak bei -36,2 °C für die PO3G-2000-Probe (**Abb. 3**; dunkelblaue Kurve), die der Kristallisation der PO3G-2000-Probe beim Abkühlen entspricht.

### 3.2 Physikalische Eigenschaften wasserbasierter PUDs

Die physikalischen Eigenschaften der wasserbasierten PUDs sind in **Tabelle 2** zusammengestellt. Wie man sieht liegt der Festkörpergehalt aller wasserbasierten PUDs bei etwa 40 %. Die Partikelgrößen betragen zwischen 65,6 nm und 76,8 nm bei einer Polydispersität von 0,04–0,10. Die pH-Werte liegen etwas über 7. Bemerkenswert ist, dass kleine Partikelgrößen die Lagerstabilität der Dispersionen fördern (>6 Monate). Interessant ist auch, dass wegen ihrer besonders hohen Partikelgröße die wasserbasierte PUD-Probe mit PO3G die niedrigste Viskosität aufwies.

### 3.3 Morphologie und Eigenschaften der WPU-Folien

#### 3.3.1 DSC-Analyse

**Abbildung 4** zeigt die DSC-Kurven der WPU-Folien. Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), Schmelzpunkt ( $T_m$ ) und Schmelzenthalpie ( $\Delta H$ ) der WPU-Folien sind in **Tabelle 3** aufge-

führt. Die DSC-Kurven zeigen, dass bei den polyetherbasierten WPU-Folien der  $T_g$ -Wert der PTMG-Folie (-70,8 °C) niedriger war als der Wert der PO3G-Folie (-65,7 °C). Allerdings wiesen diese beiden polyetherbasierten Folien geringere  $T_g$ -Werte (<-60 °C) auf als alle polyesterbasierten WPU-Folien. Dies zeigt, dass die polyetherbasierten WPU-Folien im Vergleich zu den polyesterbasierten WPU-Folien eine verbesserte Flexibilität und Kältebeständigkeit aufweisen sollten. Bei polyesterbasierten WPU-Folien verringerte sich mit der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der Wiederholungseinheit auch der  $T_g$ -Wert. Außerdem besitzen sowohl die Sb/PDO-WPU-Folie als auch die AA/HDO-WPU-Folie Schmelzpunkte bei etwa 48 °C. Das weist auf eine Kristallisierung der Polyester-Weichphase hin. Die  $T_m$ - und  $\Delta H$ -Werte der Sb/PDO-WPU-Folie waren niedriger als die der AA/HDO-WPU-Folie, allerdings korrespondiert die geringere  $T_g$  der Sb/PDO-WPU-Folie mit dem Trend, der für reine Polyesterproben in der DSC beobachtet wurde.

#### 3.3.2 Mechanische Eigenschaften

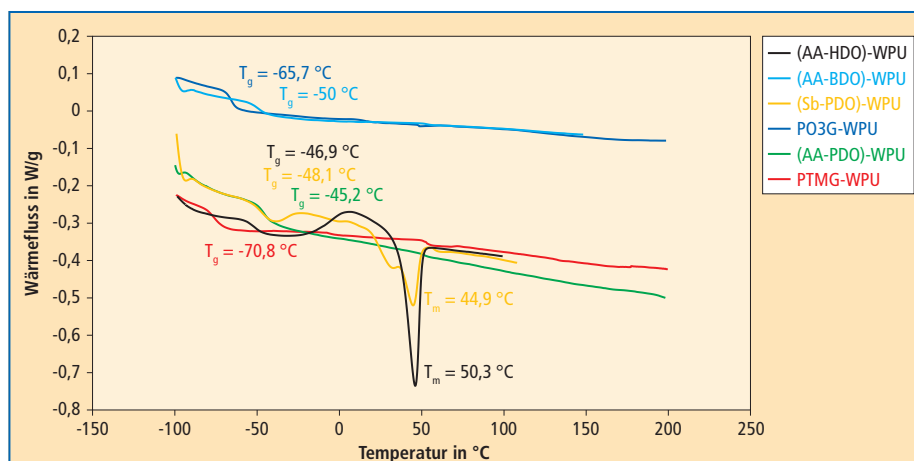
**Tabelle 4** zeigt die mechanischen Eigenschaften der WPU-Folien. Beim Vergleich der PO3G-WPU-Folie mit der PTMG-WPU-Folie fällt die geringere Zugfestigkeit, Spannung bei 100 % und 300 % Dehnung sowie Reißfestigkeit auf, allerdings wurde eine höhere Bruchdehnung beobachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass die PO3G-WPU-Folie im Vergleich zu der PTMG-WPU-Folie eine höhere Flexibilität aufweist, die der ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Wiederholungseinheit der PO3G-Weichsegmente zugeschrieben wird.

Die Zugfestigkeit und Reißfestigkeit der polyetherbasierten WPU-Folien waren deutlich geringer als die der polyesterbasierten WPU-

▼ **Tab. 2:** Physikalische Eigenschaften der wasserbasierten PUDs

Probe	Polyol	Festkörpergehalt in %	pH-Wert	Viskosität in mPa·s	Partikelgröße in nm	PDI
PO3G-wPUD	PO3G-2000	38,9	7,36	18,0	76,8	0,081
PTMG-wPUD	PTMG-2000	39,7	7,11	46,5	72,3	0,081
(AA-PDO)-wPUD	AA/PDO-2000	40,6	7,23	34,3	74,8	0,099
(Sb-PDO)-wPUD	Sb/PDO-2000	40,7	7,34	76,3	68,2	0,095
(AA-BDO)-wPUD	AA/BDO-2000	40,6	7,15	29,3	65,6	0,073
(AA-HDO)-wPUD	AA/HDO-2000	40,1	7,44	41,3	73,9	0,046

▼ **Abb. 4:** DSC-Kurven der WPU-Folien



▼ **Tab. 3:** DSC-Ergebnisse der WPU-Folien

Probe	$T_g$ in °C	$T_m$ in °C	$\Delta H$ in J/g
PO3G-WPU	-65,7	/	/
PTMG-WPU	-70,8	/	/
AA/PDO-WPU	-45,2	/	/
Sb/PDO-WPU	-48,1	44,9	16,2
AA/BDO-WPU	-50,0	/	/
AA/HDO-WPU	-46,9	50,3	22,9

Folien. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die kohäsive Energiedichte der Estergruppen in den Weichsegmenten des Polyesters höher ist als die der Ethergruppen in Polyetherverbindungen. Zusätzlich wird die Zugfestigkeit der Polyester-WPU-Folien durch die höhere Anzahl der Kohlenstoffatome in den Wiederholungseinheiten verstärkt. Die AA/BDO-WPU-Folie zeigt unter allen sechs Proben die höchsten Werte für die Spannung bei 100 % und 300 % Dehnung sowie die Reißfestigkeit, da die Wiederholungseinheit der AA/BDO-Polyester-Weichsegmente eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen und eine hohe Estergruppenkonzentration aufweist. Die Sb/PDO-WPU-Probe zeigte die beste Zugfestigkeit.

### 3.3.3 Dynamisch-mechanische Analyse

DMA-Experimente wurden durchgeführt, um die Mikrophasenseparation der WPU-Folien zu untersuchen. Speichermodul ( $E'$ ) und Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) für alle WPU-Folien sind in **Abbildung 5** in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. **Tabelle 5** fasst die wesentlichen Ergebnisse aus den DMA-Tests zusammen. Aufgrund des Übergangs aus dem Glaszustand in den gummiartigen Zustand (**Abb. 5a**) sinken die  $E'$ -Werte der WPU-Folien mit steigender Temperatur. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  lässt sich aus dem Verlauf der  $\tan \delta$ -Kurve gegen die Temperatur einfach bestimmen (**Abb. 5b**). Dabei ist bemerkenswert, dass die polyetherbasier-

ten WPU-Folien niedrigere  $T_g$ -Werte (aus der DMA) als die polyesterbasierten WPU-Folien aufweisen, wobei der niedrigste  $T_g$ -Wert bei der PTMG-WPU-Folie beobachtet wurde. Dies stimmt mit dem in den DSC-Experimenten gefundenen Trend überein.

Der  $E'$ -Wert der PO3G-WPU-Probe war bei Temperaturen von  $T_g$ ,  $T_g + 30$  °C sowie 23 °C niedriger als der der PTMG-WPU-Probe. Dies weist auf eine höhere Flexibilität der PO3G-WPU-Probe im Vergleich zur PTMG-WPU-Probe hin und könnte zu PU-basierten Be-

schichtungen mit hervorragender Weichheit führen.

Vergleicht man den gummiartigen Zustand der Sb/PDO-WPU- und AA/PDO-WPU-Probe, dann stellt man fest, dass die  $E'$ -Werte der AA/BDO-WPU- und der AA/HDO-WPU-Proben wegen des Unterschieds ungerade/gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen deutlich höher waren. Außerdem zeigte sich, dass die  $E'$ -Werte der AA/BDO-WPU-Proben bei  $T_g$ ,  $T_g + 30$  °C und 23 °C von allen sechs Proben am höchsten waren.

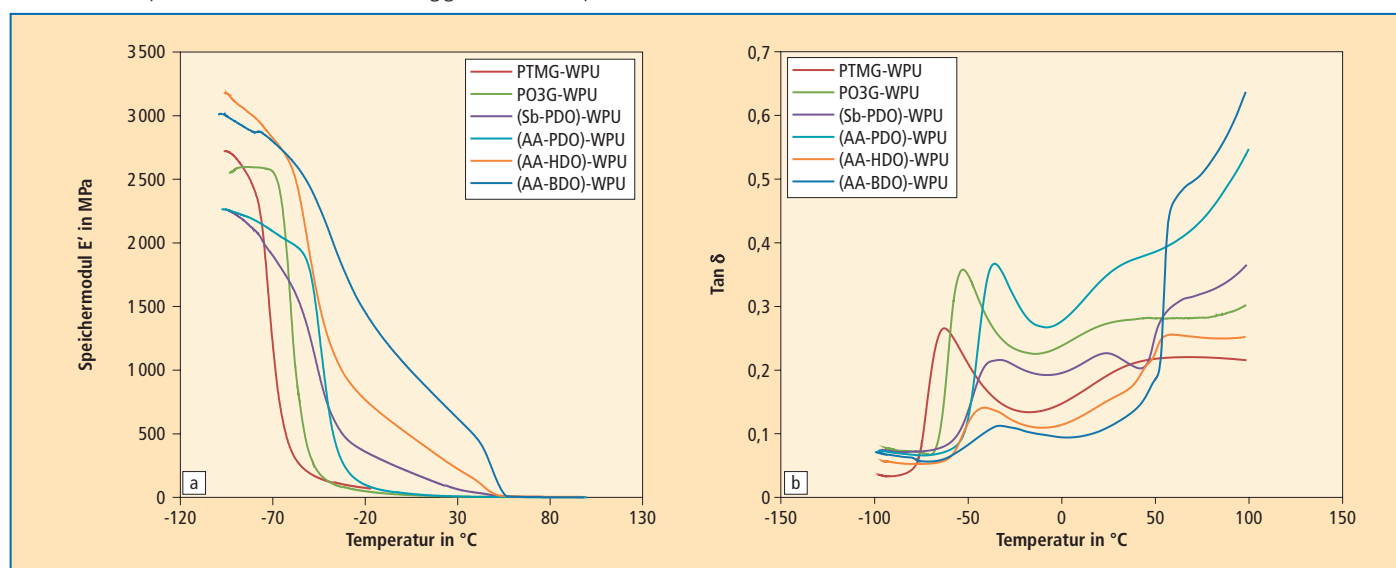
▼ **Tab. 4:** Mechanische Eigenschaften der WPU-Folien

Probe	Zugfestigkeit in MPa	Bruchdehnung in %	Spannung (100 % Dehnung) in MPa	Spannung (300 % Dehnung) in MPa	Reißfestigkeit in kN/m
PO3G-WPU	23,7	1035	2,74	3,62	43,4
PTMG-WPU	33,5	870	3,93	7,88	47,3
AA/PDO-WPU	45,5	814	3,20	6,75	64,5
Sb/PDO-WPU	62,8	765	3,56	10,3	87,1
AA/BDO-WPU	53,9	644	7,67	23,3	119,4
AA/HDO-WPU	57,2	673	4,68	15,4	71,8

▼ **Tab. 5:** DMA-Ergebnisse der WPU-Folien

Probe	$T_g$ (DMA) in °C	$E'$ in MPa bei verschiedenen Temperaturen		
		$T_g$ (°C)	$T_g + 30$ °C	23 °C
PO3G-WPU	-52,8	501	81	8
PTMG-WPU	-62,9	504	99	24
AA/PDO-WPU	-35,9	422	44	10
Sb/PDO-WPU	-39,2	690	282	92
AA/BDO-WPU	-34,6	1 898	1 149	721
AA/HDO-WPU	-41,4	1 314	659	291

▼ **Abb. 5:** (a) Speichermodul und (b)  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur für WPU-Folien



### 3.3.4 Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit

Die Dauerhaftigkeit der WPU-Folien wurde mittels Hydrolysebeständigkeitstests untersucht. Die Prüftemperatur betrug 70 °C, die Luftfeuchtigkeit 95 %. **Tabelle 6** sowie **Abbildungen 6** und **7** zeigen die Ergebnisse der Hydrolysebeständigkeitstests der WPU-Folien. Die PO3G-WPU- und PTMG-WPU-Proben zeigten ein ähnliches Verhalten, da die Ethergruppen eine hervorragende Hydrolysebeständigkeit aufweisen. Nach vier Wochen Hydrolysebeständigkeitstest wiesen die PO3G-WPU-Folie und die PTMG-WPU-Folie noch ca. 80 % der Anfangsfestigkeiten auf. Verglichen mit den anderen drei polyesterba-

sierten WPU-Folien wies die Sb/PDO-WPU-Folie die beste Hydrolysebeständigkeit auf. Nach vier Wochen lag die Festigkeit noch immer bei mehr als 70 % des Anfangswertes, ähnlich wie bei der PO3G-WPU- und der PTMG-WPU-Probe. Mit der längeren Kohlenstoffkette in der Wiederholungseinheit und einer geringeren Konzentration an Estergruppen führt das Sb/PDO-Polyol zu verbesserter Hydrolysebeständigkeit bei PU-Dispersionen und deren Endprodukten.

### 3.3.5 PU-Lederprüfung

Die sechs wasserbasierten PUDs wurden zur Herstellung einer PU-Lösung für Kunstlederproben verwendet, um weitere Beurteilungen

vornehmen zu können. Das Hartsegment der PU-Lösung wurde auf 30 % eingestellt. Die PU-Lösungen wurden mittels Trockenverfahren auf die Textilloberfläche aufgetragen. Die chemische Beständigkeit gegen MEK, die Flexibilität bei niedrigen Temperaturen (-20 °C/100 000 Zyklen) und die Abriebfestigkeit wurden für alle sechs Kunstlederproben bestimmt. Die Testergebnisse (**Tab. 7**) zeigen, dass das mit der PO3G-PU-Lösung hergestellte Kunstleder im Vergleich zu den anderen PU-Lederproben die beste Kombination aus Abriebfestigkeit und Flexibilität bei niedrigen Temperaturen aufwies. Dies stimmt mit den vorher ermittelten DMA-Ergebnissen überein.

▼ **Tab. 6:** Ergebnisse der Hydrolysebeständigkeitstests der WPU-Proben

Probe	Nach 2 Wochen Hydrolyse			Nach 4 Wochen Hydrolyse		
	Zugfestigkeit in MPa	Bruchdehnung in %	Reißfestigkeit in kN/m	Zugfestigkeit in MPa	Bruchdehnung in %	Reißfestigkeit in kN/m
PO3G-WPU	21,7	951	39,5	18,8	798	33,6
PTMG-WPU	30,1	792	45,0	28,1	776	40,2
AA/PDO-WPU	15,5	214	34,5	0	0	0
Sb/PDO-WPU	52,7	669	77,7	46,2	613	67,5
AA/BDO-WPU	43,9	464	58,4	20,7	231	32,1
AA/HDO-WPU	34,1	551	50,0	25,7	452	41,3

▼ **Tab. 7:** Ergebnisse der physikalischen Prüfungen der WPU-Lederproben

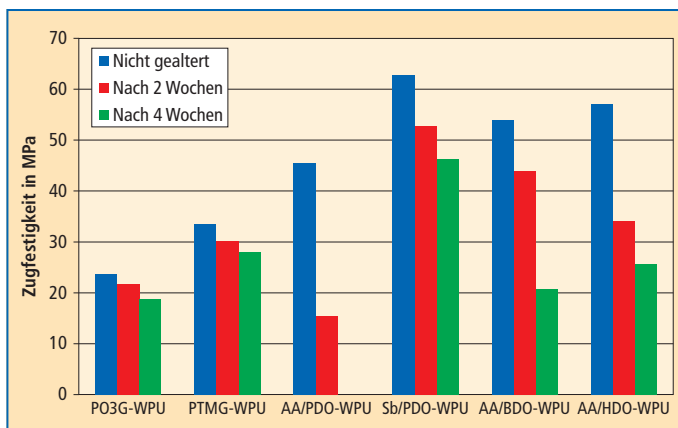
PU-Lösung	Polyol	MEK (30 min)	-20 °C 100 000 Zyklen	Taber-Abrieb (H22 1 kg) Zyklen
PO3G-WPU	PO3G-2000	Bestanden	Bestanden	10 000
PTMG-WPU	PTMG-2000	Bestanden	Bestanden	7 500
(AA-PDO)-WPU	AA/PDO-2000	Bestanden	Leichte Beschädigung	850
(Sb-PDO)-WPU	Sb/PDO-2000	Bestanden	Bestanden	2 100
(AA-PDO)-WPU	AA/BDO-2000	Bestanden	Riss	700
(AA-HDO)-WPU	AA/HDO-2000	Bestanden	Bestanden	1 700

## 4 Schlussfolgerungen

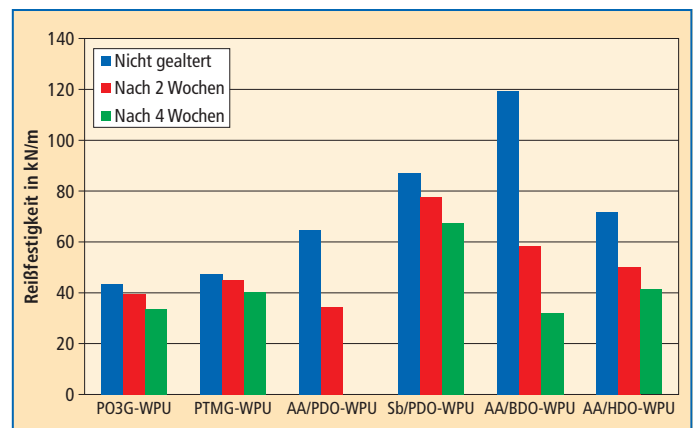
Sechs Arten wasserbasierter PUDs wurden aus unterschiedlichen Polyolen synthetisiert. Zur Herstellung dieser wasserbasierten Polyurethandispersionen wurde Dimethylolpropionsäure (DPMA), neutralisiert mit Triethylamin (TEA), als ionische hydrophile Kette in den Polymer-Hauptstrang eingebunden. Die Auswirkungen unterschiedlicher Weichsegmente auf die Stabilität der wasserbasierten PUDs sowie die physikalischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der so gewonnenen WPU-Folien wurde untersucht.

DSC-Ergebnisse weisen darauf hin, dass polyetherbasierte WPU-Folien eine bessere Flexibilität und Kältebeständigkeit aufweisen als polyesterbasierte WPU-Folien. Außerdem zeigte sich, dass die  $T_g$ -Werte der polyester-

▼ **Abb. 6:** Veränderungen der Zugfestigkeit der WPU-Folien über die Zeit



▼ **Abb. 7:** Veränderungen der Reißfestigkeit der WPU-Folien über die Zeit



basierten WPU-Folien mit steigender Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Wiederholungseinheit sinken, was in einer höheren Materialsteifigkeit resultiert.

Diese mechanischen Messergebnisse machen deutlich, dass PO3G-WPU-Filme zwar eine bessere Flexibilität, aber geringere Festigkeit aufweisen als PTMG-WPU-Filme. Dies wird der ungeraden Anzahl der Kohlenstoffatome in der Wiederholungseinheit des PO3G-WPU-Weichsegments zugeschrieben. Allerdings zeigten die polyesterbasierten WPU-Folien eine höhere Festigkeit als die polyetherbasierten WPU-Folien, wobei die Festigkeit mit steigender Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Wiederholungseinheit zunimmt.

Die DMA-Ergebnisse machen deutlich, dass im gummiartigen Zustand der  $E'$ -Wert der PO3G-WPU-Probe bei Temperaturen von jeweils  $T_g$ ,  $T_g + 30^\circ$  und  $23^\circ\text{C}$  niedriger war als bei der PTMG-WPU-Probe. Dies weist auf eine bessere Flexibilität der PO3G-WPU-Probe im Vergleich zur PTMG-WPU-Probe hin und könnte die Herstellung PU-basierter Beschichtungen mit hervorragender Weichheit ermöglichen. Beim Vergleich der polyesterbasierten Materialien zeigten sich die Sb/PDO-WPU- und die AA/PDO-WPU-Proben flexibler als die AA/BDO-WPU- und die AA/HDO-WPU-Proben. Dieser Effekt wird auf den Unterschied gerade/ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Wiederholungseinheit zurückgeführt.

Die Ergebnisse der Hydrolysebeständigkeits-tests illustrieren, dass polyetherbasierte WPU-Folien eine hervorragende Hydrolysebeständigkeit aufweisen. Es ist allgemein bekannt, dass die Hydrolysebeständigkeit von Ethergruppen besser ist als die von Estergruppen. Aus unseren Untersuchungen ergab sich aber auch eine neue Erkenntnis: Das

polyesterbasierte Sb/PDO-Polyol zeigte eine ähnliche Hydrolysebeständigkeit wie die etherbasierten Polyole. Da Sb/PDO-basierte WPU-Folien eine ähnliche Hydrolysebeständigkeit aufweisen wie polyetherbasierte WPU-Folien, jedoch bessere mechanische Festigkeiten besitzen, bieten sie sich als mögliches Rohmaterial für die Haftvermittlerschicht bei PU-Kunstledern an.

Die PU-Lederprüfungen demonstrieren, dass das mit einer PO3G-PU-Lösung beschichtete Kunstleder unter allen sechs PU-Beschichtungen die beste Kombination aus Abriebfestigkeit und Flexibilität bei niedrigen Temperaturen aufwies. Dies zeigt, dass PO3G-basierte PU-Beschichtungen im Vergleich zu Beschichtungen auf Basis herkömmlicher Polyole eine verbesserte Abriebfestigkeit und Kältebeständigkeit erreichen, zusammen mit hervorragender Elastizität und weichem Griff. PO3G-basierte PU-Beschichtungen eignen sich damit als Rohmaterial für die Deckschicht von PU-Kunstledern.

## 5 Literatur

- [1] A. Santamaria-Echart, L. Ugarte, C. Garcia-Astrain, A. Arbelaiz, M. A. Corcuera, A. Eceiza; *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151, 1203–1209
- [2] C. Q. Fang, X. Zhou, Q. Yu, S. L. Liu, D. G. Guo, R. E. Yu, J. B. Hu; *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77, 61–71
- [3] H. Y. Mao, S. Y. Qiang, F. Yang, C. Y. Zhao, C. X. Wang, Y. J. Yin; *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132, 42780–42789
- [4] R. Q. Chen, C. Q. Zhang, M. R. Kessler; *RSC Advances*, 2014, 4, 35476–35483
- [5] S. K. Gaddam, A. Palanisamy; *Colloid and Polymer Science*, 2016, 294, 347–355
- [6] C. Q. Fu, Z. T. Zheng, Z. Yang, Y. W. Chen, L. Shen; *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77, 53–60
- [7] S. Gogoi, N. Karak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2, 2730–2738
- [8] T. Travinskaya, Y. Savelyev, E. Mishchuk; *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 101, 102–108
- [9] M. E. V. Hormaiztegui, V. L. Mucci, A. Santamaria-Echart, M. A. Corcuera, A. Eceiza, M. I. Aranguren; *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133, 44207–44219
- [10] L. Poussard, J. Lazko, J. Mariage, J. M. Raquez, P. Dubois; *Progress in Organic Coatings*, 2016, 97, 175–183
- [11] B. J. Rashmi, D. Rusu, K. Prashantha, M. F. Lacrampe, P. Krawczak; *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128, 292–303
- [12] J. Datta, E. Głowinska; *Industrial Crops and Products*, 2014, 61, 84–91
- [13] L. Ugarte, A. Saralegi, R. Fernández, L. Martín, M. A. Corcuera, A. Eceiza; *Industrial Crops and Products*, 2014, 62, 545–551
- [14] Y. Niu, P. Zhang, J. J. Zhang, L. P. Xiao, K. K. Yang, Y. Z. Wang; *Polymer Chemistry*, 2012, 3, 2508–2516
- [15] M. A. Corcuera, L. Rueda, B. Fernandez d'Arlas, A. Arbelaiz, C. Marieta, I. Mondragon, A. Eceiza; *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95, 2175–2184
- [16] D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, D. J. Giliopoulos, C. A. Stergiou; *Macromolecular Bioscience*, 2008, 8, 728–740