

78. AUSGABE  
Mai /  
Juni 2013

**POLYUREA-WELT**



FAPU

FACHMAGAZIN FÜR DIE POLYURETHANINDUSTRIE



**SPEZIAL: TPU, Sport & Freizeit**

**Englisch**

FAPU

EUROPEAN  
POLYURETHANE JOURNAL

**Russisch**

FAPU

ФАПУ – ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ  
БЮЛЛЕТЕНЬ

KP VERLAG  
ISSN 1616-0401

# Fachartikel

## Biosuccinium – Nachhaltige Bernsteinsäure in TPUs Einfluss auf die chemische Beständigkeit

Lawrence Theunissen, Richard Janssen, Reverdia, Geleen, Niederlande

### Kurzbeschreibung

Biosuccinium (Bernsteinsäure, SA) ist ein 100% Bio-basiertes Produkt der Firma Reverdia. Der Einsatz von Biosuccinium erhöht den Anteil an nachwachsenden Rohstoffen in Polyurethanformulierungen und reduziert dabei deutlich die CO<sub>2</sub>-Bilanz unter Erhaltung der geforderten Eigenschaften in den meisten Anwendungen. Polyesterpolyole auf Basis Biosuccinium können ohne großen Aufwand in Polyurethansysteme eingesetzt werden. Diverse MDI-basierte TPUs wurden mit einer One-Shot-Methode synthetisiert und mit unterschiedlichen Härten ausgewertet.

Die mechanischen Eigenschaften und das dynamische Verhalten wurde bereits detailliert in einem früheren Vortrag dargestellt [1]. Dieser Beitrag zeigt speziell, dass TPUs auf Basis Biosuccinium (Bernsteinsäure) ausgezeichnete Beständigkeit gegen bestimmte Chemikalien, die häufig in der Industrie verwendet werden, aufweisen.

### Einleitung

Im Hinblick auf nachfolgende Generationen und einem sorgsamem Umgang mit den verfügbaren Ressourcen ist die Nachfrage nach „grünen Materialien“ in den letzten Jahren stark gestiegen. Durch die stark gestiegene Nachfrage an Erdöl und die dadurch erhöhten, unberechenbaren Ölpreise haben sich viele Einkaufsorganisationen auf die Suche nach Alternativen begeben. Beide Faktoren zwingen die Industrie, effizientere Wege für Einsatz, Reduzierung, Wiederverwendung und Recycling zu entwickeln sowie Rohstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe einzusetzen.

Nicht-staatliche Organisationen drängen Markenhersteller dazu, bei Lieferanten auf Nachhaltigkeit zu achten und die Unternehmen haben dies in ihre Marktstrategien integriert. Erneuerbare Materialien bieten eine potentielle Möglichkeit die Nachhaltigkeitscharakteristik der erzeugten Produkte zu verbessern.

### Biosuccinium – ermöglichen nachhaltige Polyurethane

Biosuccinium – Bernsteinsäure aus nachwachsenden Rohstoffen – wird von Reverdia, einem JV zwischen DSM und Roquette, unter Verwendung eines geschützten Produktionsverfahrens mittels Fermentation von Hefe zu 100 % aus nichtfossilen Rohstoffen gewonnen. Reverdia ist weltweit das erste und derzeit auch einzige Unternehmen, das über eine Großanlage zur kommerziellen Fertigung von bio-basierter Bernsteinsäure verfügt. Diese neue Anlage mit einer Kapazität von 10.000 Jatos steht auf dem Roquette Gelände in Cassano Spinola, Italien, und ist seit Ende 2012 in Betrieb.

Üblicherweise kann Biosuccinium als beinahe 1:1-Alternative zu Adipinsäure in der Produktion von Polyesterpolyolen und Polyurethanen verwendet werden. Tabelle 1 ist eine Liste von Beispielen für Polyure-

thananwendungen in denen Biosuccinium eingesetzt werden kann. Sie indiziert den erreichbaren Bioanteil und die Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Footprints.

Polyurethane application	Biocontent (typical)	CO <sub>2</sub> reduction / kg product	Applications
TPU	~25%	~20%	Running shoes, rollers, cable/wire
PU elastomer	~10%	~30%	Castor wheels, shoe soles
PU flexible foam	~30%	~45%	Flexible foam
PU adhesive	~5%	~20%	Construction
PU coatings	~5%	~15%	Wood and furniture coatings

Tab. 1. Indikative Beispiele wie Biosuccinium die Umweltbilanz von Polyurethanen verbessert

Das Reduzierungspotential des CO<sub>2</sub>-Footprints basiert auf der Biosuccinium LCA Studie [4] (cradle-to-gate, Copernicus Institute, Niederlande), die zeigt, dass die CO<sub>2</sub>-Bilanz von Biosuccinium (0,9 kg CO<sub>2</sub> equivalent/kg acid) deutlich niedriger als die von fossil-basierender Adipinsäure (9,0 kg CO<sub>2</sub> equivalent/kg acid) ist. Dies führt zu einer potentiellen Senkung der CO<sub>2</sub>-Bilanz von 8 kg CO<sub>2</sub>-equivalent/kg acid.

### Leistungsmerkmale von Polyurethanen auf Basis Biosuccinium

Um eine praktikable Möglichkeit zur Verbesserung der Umweltbilanz von Polyestern und Polyurethanen zu präsentieren, ist es natürlich auch wichtig, dass das erforderliche Eigenschaftsniveau für die entsprechenden Anwendungen vorhanden ist. Hierzu wurde Biosuccinium als Adipinsäurealternative in Polyesterpolyolen und thermoplastischen Polyurethanen ausgewertet.

Die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Abrieb usw.) von Biosuccinium-basierten Polyurethanen wurden in einem früheren Artikel bereits ausführlich berichtet [1] und entsprechen durchaus einem thermoplastischen Polyurethan auf Adipinsäurebasis. Jedoch entdeckte man bei dieser Auswertung auch einige Eigenschaften von Biosuccinium-basierten Polyesterpolyolen und Polyurethanen, die sich deutlich von ihren Adipat-basierten Gegentypen unterscheiden. Ob von praktischer Bedeutung oder nicht, hängt von der entsprechenden Anwendung und den dafür nötigen Anforderungen ab, wie folgende zwei Beispiele zeigen.

Ein Beispiel für die unterschiedliche Performance ist, dass Bernsteinsäure/1,4-Butandiol-basierte Polyole sehr leicht kristallisieren, was zu einer hohen Schmelztemperatur und relativ hohen Viskosität des Polyols führt. Während das einerseits höhere Verarbeitungstemperaturen für die TPU-Synthese erfordert, kann diese abweichende Eigenschaft in anderen Anwendungen von Vorteil sein – z. B. beim Einsatz in (reaktiven) Hot-Melt-Klebstoffen. ➡ ➡ ➡

Ein weiteres Beispiel für die abweichende Eigenschaftscharakteristik, die im Folgenden näher erläutert wird, ist die exzellente chemische Beständigkeit von Biosuccinim-basierten TPUs gegen viele herkömmliche Chemikalien. Polyesterpolyole auf Basis 1,4-Butylenadipat werden generell für TPUs mit allgemein guten Eigenschaften inklusive guter chemischer Beständigkeit [3] eingesetzt, aber TPUs auf Basis von Bernsteinsäure sind deutlich besser beständig. Zuerst erwies sich die gute chemische Beständigkeit als ein Problem; es stellte sich heraus, dass sich das 1,4-Butylensuccinat-Polyesterpolyol nicht in THF lösen lässt, welches als Lösungsmittel zur Bestimmung der Säure- und OH-Zahl durch Titration verwendet wird. Stattdessen waren weniger übliche Lösungsmittel wie Chloroform und o-Kresol gefragt.

Durch weitere Untersuchungen stellte man fest, dass nicht nur das Polyesterpolyol, sondern letztendlich auch das Biosuccinim-basierte TPU über eine höhere chemische Beständigkeit verfügt. Dies kann zum Beispiel in Anwendungen, bei denen Polyurethan u. U. in Kontakt mit Chemikalien kommen kann (z. B. Stiefel, Handschuhe, Automobil, Schläuche und Rohre) von Vorteil sein. Selbst Anwendungen mit gezieltem Chemikalienkontakt wie Absaugschläuche und -rohre zur Förderung von Chemikalien, Dichtungen und Membrane usw. sind möglich. Auch in Druckerfarben, wo Lösemittel und Polyester oder Polyurethane ein integrierter Teil der Endanwendung sind, ist die Interaktion zwischen Feststoff (Polyester oder Polyurethan) und Lösungsmittel (z.B. MEK) sehr relevant.

Weitere Details zur chemischen Beständigkeit werden im folgenden Abschnitt erläutert.

### Durchführung

Die hier präsentierte Testreihe erfolgte mit einfachen Standardformulierungen für Polyesterpolyol und TPU (siehe Tabelle 1+2 zur Übersicht). Die Formulierungen wurden in keinsten Weise optimiert, um einen direkten Vergleich von Bernsteinsäure- und Adipinsäure-basierten TPUs zu ermöglichen.

### Materialien

Für diese Studie verwendeten Rohstoffe sind Biosuccinim (Reverdia), Adipinsäure (Rhodia), 1,4-BDO (ISP/Ashland), 1,2-EG (Sabic) und MDI (Standardtype). Polyole und Diole wurden im Vorwege getrocknet, MDI wurde, wie vom Lieferanten erhalten, eingesetzt.

### Herstellung und Eigenschaften der Polyesterpolyole

Bernsteinsäure- und Adipinsäure-basierte Polyesterpolyole wurden durch Polykondensation der entsprechenden Disäuren – entweder mit 1,4-Butandiol (B) oder einer Kombination von 1,4-Butandiol mit Ethylenglykol (EB) und einem Metallkatalysator – synthetisiert.

Die Polyesterpolyole wurden mit einem Mn von ca. 2000 g/mol und einer niedrigen Säurezahl hergestellt. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Polyole werden in Tabelle 2 beschrieben.

Label	Diol	Di-acid	Renewable content (%)	OH Value [mg KOH/g]	Acid Value [mg KOH/g]	Melt Temp [°C]	Viscosity @ 75°C [cPoise]
B-AA	BDO	adipic acid	0	53.9	1.1	60	733
B-SA	BDO	Biosuccinim	~50	52.9	0.1	113	n.d.
EB-AA	EG + BDO(1)	adipic acid	0	56.0	1.3	17	579
EB-SA	EG + BDO(1)	Biosuccinim	~50	53.9	1.1	55	1284

Tab. 2. Übersicht der Polyesterpolyolformulierungen und ihrer Eigenschaften (1): Gemisch aus Ethylenglykol und 1,4-Butandiol – 50/50 Molarverhältnis im Polyol

Das BDOSA-Polyol war in THF, das als Lösungsmittel zur Evaluierung der Molekulargewichtsverteilung durch Gelpermeationschromatogra-

phie (GPC) verwendet wird, unlöslich. Das Polyol war sogar in den meisten herkömmlichen Lösungsmitteln, wie MEK, Toluol, NMP und DMF in sehr niedriger Konzentration unlöslich. Es konnte aber in den weniger üblichen Lösungsmitteln Chloroform und o-Kresol für GPC gelöst werden. Die Schmelztemperatur des BDOSA-Polyols, ermittelt via DSC, lag bei 113 °C und entspricht somit den nach Sonnenschein et.al.[2] berichteten Werten.

### Herstellung und Eigenschaften der TPUs

Die TPUs wurden im One-Shot-Prozess (siehe Tabelle 3) durch Reaktion der vorher genannten Polyesterpolyole mit entsprechender stöchiometrischer Menge an reinem MDI und 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer, mit einem NCO-Index von 1,02 hergestellt. Es wurde eine herkömmliche 95 Shore A-Formulierung verwendet (48 % Hartsegmentkonzentration).

Label	Polyol	Renewable content (%)	Process setup	Hardness(2) [Shore A]	Process completion
TPU1	B-AA	0 %	Standard	93	For all TPU's synthesis ran as expected
TPU2	B-SA	~20 %	Adapted(1)	93	
TPU3	EB-AA	0 %	Standard	90	
TPU4	EB-SA	~35 %	Standard	94	

Tab. 3. Überblick der TPU-Formulierungen (1): erforderte höhere Verarbeitungstemperatur durch den höheren Schmelzpunkt des BDOSA-Polyols (2): Standardformulierungen wurden verwendet mit einer Härte von 95 Shore A

Die Adipinsäure-basierten Polyole verhielten sich während der Polymerisation wie erwartet. Die Bernsteinsäure-basierten Polyole erforderten geringfügige Modifikation im Herstellprozess durch den höheren Schmelzpunkt, die hergestellten TPUs erreichten die erwartete Härte. Aus den TPUs wurden im Injection-Molding-Verfahren Platten hergestellt, aus denen Musterteile gestanzt wurden für die weiteren Ermittlungen der TPU-Eigenschaften. Zugfestigkeit und Abriebbeständigkeit wurden – wie Tabelle 4 zeigt – ermittelt.

Label	Polyol	Hardness [ShoreA]	Tensile stress [MPa@200, 500, 1000%, 200 mm/min]	Abrasion [mg mass loss, 500 cycles]	Exposure to Toluene Mass increase [%]	Exposure to 2-butanone (MEK) Mass increase [%]
TPU1	B-AA	93	10/15/30	0,034	16	54
TPU2	B-SA	93	12/20/38	0,061	5	23
TPU3	EB-AA	90	7/10/15	0,066	11	45
TPU4	EB-SA	94	15/20/35	0,070	3	29

Tab. 4: Mechanische Eigenschaften und chemische Beständigkeit der TPUs

Die erreichte Härte und das Zugfestigkeitsverhalten der TPUs sind, wie erwartet, wobei die Bernsteinsäure-basierten TPUs etwas höhere Steifigkeit aufweisen. Deutlich ausgeprägter ist der Unterschied der Chemikalienbeständigkeit, dargestellt durch den Quellgrad von TPU-Probekörpern nach Lagerung in Toluol und 2-Butanon (MEK).

Die Lösemittelbeständigkeit wurde an Probekörpern (ca. 0,5 Gramm), die aus einer Prüfplatte gestanzt und in Lösungsmittel bei Raumtemperatur gelagert wurden geprüft. Nach 1 und 7 Tagen wurden die Proben aus dem Lösungsmittel entnommen und die Quellung gemessen (überschüssiges Lösungsmittel wurde mit einem Tuch vom Probekörper gewischt). Der Quellvorgang ist bei allen Proben bereit nach einem Tag abgeschlossen.

Die Quellung der TPUs auf Bernsteinsäurebasis ist deutlich niedriger als die der Adipat-basierten TPUs: ~70 % weniger Toluolaufnahme und ~50 % weniger MEK-Aufnahme. Daten aus einer anderen Studie [1] bestätigen diese ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit für Formu-

lierungen in den Härten 67 Shore A (24 % Hartsegmente) und 87 Shore A (34 % Hartsegmente). Obwohl das TPU mit 48 % Hartsegmentkonzentration die erwartete Härte erreichte (siehe oben), hatten die TPUs mit niedrigerem Hartsegmentanteil eine sehr hohe Härte: 55 Shore D bei 24 % Hartsegmentkonzentration und 57 Shore D bei 34 % Hartsegmentkonzentration (siehe Tab. 5).

Über diese relative hohe Härte für Formulierungen auf Basis eines 2000 g/mol BDOSA-Polyols und der Hartsegmentkonzentration von <40 % wurde bereits berichtet [1,2]. Die Ursache dürfte der höhere Kristallisationsgrad der BDOSA-Weichsegmente sein. In diesem Fall wurden die Probekörper (10 x 40 x 2mm) wieder aus einer Platte gestanzt, gewogen und in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gelagert. Die Prüflinge wurden nach 1 und 7 Tagen entnommen und die Volumenquellung und Dimension gemessen. Ganz allgemein ist die Lösungsmittelbeständigkeit der TPUs auf Basis BDO-SA-Polyole ausgezeichnet, auch die hohe Kristallinität mag hierzu beitragen. Basierend auf den Ergebnissen beim 93 Shore A TPU ist zu erwarten, dass die hohe chemische Beständigkeit auch bewahrt bleibt, wenn die Weichsegmentkristallinität gesenkt wird – z. B. durch Verwendung eines Polyols mit niedrigerem Molekulargewicht oder einem Co-Polyesterpolyol.

Label	Polyol	Hard Segment %	Hardness [Shore]	Toluene	Methyl ethyl ketone	Xylene	Ethyl acetate	Oil	Water
TPU5	B-AA*	23	67A	62	-	-	-	0	1
TPU6	B-SA	24	55D	3,04	13,7	1,1	11,7	0,6	1,0
TPU7	B-SA	34	57D	3,27	12,7	1,2	9,7	0,7	1,3
TPU8	B-SA	48	93A	5	23	-	-	-	-

Tab. 5: Lösungsmittelbeständigkeit, Volumenquellung, % (nach 7 Tagen)  
\*: Daten aus Literaturnachweis [5] übernommen.

**Zusammenfassung**

Biosuccinium ist eine potentielle Alternative zu (fossil-basierter) Adipinsäure als Rohstoff für Polyesterpolyole und Polyurethane. Biosuccinium ist ein 100 % biobasierter, erneuerbarer Rohstoff und verfügt über einen deutlich niedrigeren CO<sub>2</sub>-Footprint als Adipinsäure auf fossiler Basis (ca. 8 kg CO<sub>2</sub>-equivalents/kg acid) und bewirkt dadurch auch eine Senkung des CO<sub>2</sub>-Footprints des daraus hergestellten Polyurethans und der entsprechenden Endprodukte.

Insgesamt sind die Eigenschaften der Polyesterpolyole und die Leistungsmerkmale der Polyurethane auf Basis-Biosuccinium den auf Adipat-basierten Materialien sehr ähnlich. Trotzdem gibt es einige Unterschiede, die entweder verbessert werden müssen oder positiv differenziert in speziellen Anwendungen zum Einsatz kommen. Beispiele der positiven Eigenschaftsunterschiede sind schnellerer und höherer Kristallisationsgrad, der in Klebanwendungen von Vorteil sein kann, und eine bessere Chemikalienbeständigkeit, die in Anwendungen mit gelegentlichem oder beabsichtigtem Kontakt mit Chemikalien von Nutzen ist.

**Referenzen**

1. R. Miller, R. Janssen, L. Theunissen, "Evaluating the Properties and Performance of Susterra 1,3 Propanediol and Biosuccinium sustainable succinic acid in TPU Applications", paper, CPI Polyurethanes 2012 Conference, September 2012, Atlanta, GA
2. M.F. Sonnenschein, S.J. Guillaudeu, B.G. Landes, and B.L. Wendt, "Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes," Polymer 51 (2010) 3685-3692.
3. Singh A, Weissbein L., Mollica J.C. Rubber Age 1966;98:77e83
4. M. K. Patel, A. L. Roes and B. Cok, Copernicus Institute of Sustainable Development at Utrecht University, The Netherlands. Data is pending publication.

5. R. Miller (DuPont Tate & Lyle Bio Products), "Susterra Propanediol – Evaluating the Structure-Property Relationship in CASE Applications", presentation, CPI Polyurethanes 2011 Technical Conference, September, 2011, Nashville, TN.

**Biografie**

**Lawrence Theunissen**

Lawrence Theunissen studierte Maschinenbau. Der Diplomingenieur arbeitete im Bereich virtuelles Produktdesign und Anwendungstechnik (CAD/CAE), bevor er 2002 zu DSM kam. Seither leitet er die Anwendungsentwicklung für diverse Geschäftsbereiche. Seit 2011 arbeitet Lawrence Theunissen als Application Development Manager für Reverdia.



**Richard Janssen**

Seit 2010 ist Richard Janssen New Business Development Manager bei Reverdia. Er studierte chemische Verfahrenstechnik und promovierte in Particle Technology, beides an der Delft University of Technology. Er ist seit 2001 für DSM Research tätig und seit 2007 arbeitet er an Innovationen und neuen Geschäftsentwicklungen im DSM Innovation Center.

**FAPU**  
FACHMAGAZIN  
FÜR DIE POLYURETHANINDUSTRIE

**Jetzt Neu Testabo für Neugierige**

**Scharfes Angebot**

Informationsvorsprung durch das **SUPERABO**

Informieren und Registrieren im Netz

[www.fapu.de](http://www.fapu.de)