

KURZVERÖFFENTLICHUNG

Sortenreines Kunstleder aus Polybutylensuccinat (IGF-Vorhaben 21730 BG)

Autoren: Dr. Frank Gähr¹
Dr. Stefan Schindler¹
Angela Funk¹
Dr. Kristin Trommer²

¹ Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf,
73770 Denkendorf

² Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen, FILK gGmbH,
09969 Freiberg

Erschienen: 26.03.2024
Bearbeitungszeitraum: 01.03.2021 bis 31.08.2023

Ausgangssituation und Problemstellung

Kunstlederprodukte sind Materialverbunde, die aus mindestens zwei verschiedenen Materialien bestehen, einem textilen Trägermaterial und einer Beschichtung. Als Textil dient häufig ein Gewebe, Gewirk oder Vliesstoff aus Polyester (PET), Baumwolle oder Polyamid. Als Beschichtungsmaterialien werden vor allem Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethane (PU) und Silikone eingesetzt. Aufgrund der Vielfalt der Komponenten ist das Recycling dieser Produkte nur unter hohem verfahrenstechnischem und energetischem Aufwand möglich und daher in der Regel nicht wirtschaftlich. Eine Möglichkeit, die Verwertung von Kunstleder nachhaltiger zu gestalten, ist die Erhöhung der Sortenreinheit des Materialverbundes. Basieren der Träger und der darauffolgende Schichtaufbau eines Kunstleders auf der gleichen Polymerbasis, ist ein solches Produkt als Ganzes ohne Sortier- und Trennaufwand einem Recyclingprozess zuführbar. Ein Kunstleder, bei dem sowohl das Trägermaterial als auch alle Lagen der Polymerschicht aus nur einem Polymertyp gebildet werden, existiert bislang nicht.

Ein Polymer, das sowohl als Ausgangsstoff für das Trägermaterial als auch als Ausgangsstoff für den Beschichtungsstoff verwendet werden kann, muss über ein spezielles Eigenschaftsprofil verfügen. Zur Herstellung von Trägermaterialien muss dieses Material einerseits spinnfähig sein und ausreichende mechanische Festigkeiten besitzen.

Andererseits wird von dem Material eine hohe Flexibilität und Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse gefordert, um als Beschichtungsstoff geeignet zu sein. Das Bio-Polymer Polybutylensuccinat (PBS) erscheint diesbezüglich sehr interessant, um als Alternative in Frage zu kommen.

Beim PBS handelt es sich um einen thermoplastischen Polyester, der aus Bernsteinsäure (SA) und 1,4-Butandiol (BDO) synthetisiert wird. PBS gehört strukturell zur Gruppe der aliphatischen Polyester. Die verwendeten Edukte können sowohl aus fossilen als auch aus nachhaltigen Quellen gewonnen werden. Für die fossile Route wird SA durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, das durch Oxidation von Butan oder Benzol und anschließende Hydratisierung gewonnen. SA kann jedoch auch durch bakterielle Fermentation von erneuerbaren Rohstoffen wie Stärke oder Glukose hergestellt werden. Mehrere Bakterienstämme sind in der Lage, SA zu produzieren. BDO kann durch verschiedene chemische Prozesse, aber auch durch katalytische Reduktion von gereinigtem SA, das durch Fermentation von aus Mais gewonnener Glukose gewonnen wird, gewonnen werden. Darüber hinaus ist gentechnisch verändertes Escherichia coli in der Lage, Zucker zu BDO zu fermentieren. Die Synthese von PBS umfasst die Veresterung von SA und BDO oder die Umesterung von Dimethylsuccinat und BDO, um Oligomere zu erhalten, die einer Polykondensation unterzogen werden und eine hohe Masse ergeben.

PBS ist ein Polyester, dessen Nutzbarkeit zur Herstellung von textilen Trägern im Labormaßstab bereits durch verschiedene Forschungsarbeiten nachgewiesen ist. Die Verwendung von PBS als Beschichtungsstoff für flexible Verbundmaterialien war zum Zeitpunkt der Antragstellung nicht dokumentiert. Aufgrund günstiger thermischer Eigenschaften war jedoch prinzipiell von einer Eignung des PBS im Rahmen der Thermoplastbeschichtung auszugehen. Der Schmelzpunkt T_m von PBS liegt bei 115 °C, die Wärmeformbeständigkeit bei 95 °C und die T_g unter -30 °C. PBS zeichnet sich durch eine gute thermische Stabilität aus; ein signifikanter Gewichtsverlust während des TGS-Experiments tritt oberhalb von 300°C auf.

Forschungsziel

Gelingt es, PBS sowohl für die Garnherstellung als auch für die Beschichtung einzusetzen, steht ein innovatives Einkomponentenkunstleder zur Verfügung, das

- aus über 90 % nachwachsender Rohstoffbasis besteht
- ohne Auftrennung in Einzelbestandteile der Verwertung am Ende des Lebenszyklus zuführbar ist
- unter Umweltbedingungen vollständig biologisch abbaubar ist.

Ziel des Vorhabens war daher die Etablierung geeigneter Prozesse zur Kunstlederherstellung mit PBS als Ausgangsstoff sowohl für *alle* am Verbund beteiligten Lagen der Beschichtung als auch den Textilträger, so dass von einem Einkomponenten-Kunstleder gesprochen werden kann.

Dazu war zum einen die Realisierung eines Spinnprozesses, der die Verarbeitung von 100 % PBS erlaubt, eine wichtige Voraussetzung. Der Schmelzbereich des PBS liegt mit ca. 115 °C sehr niedrig. Die Installation eines stabil laufenden Schmelzspinnprozesses stellte daher eine Herausforderung dar.

Ergebnisse

Im Vorhaben wurden die günstigsten Spinnparameter ermittelt, bei welchen teilorientierte Multifilamentgarne (POY) aus PBS hergestellt werden können. Das Einstellen einer geeigneten Spinnkopftemperatur war herausfordernd. Insbesondere der Einzug in den Injektor der recht klebrigen Filamente bereitete Probleme. Nach einer Versuchsreihe mit Spinnkopftemperaturen zwischen 180 und 230 °C wurde eine Spinnkopftemperatur von 210 °C als besonderes geeignet identifiziert. Generell konnten bei einem geringeren Polymerdurchsatz und entsprechend höherem Spinnverzug oder längerer Abkühlphase die Filamente besser in die Injektordüse aufgenommen werden als bei höheren Durchsätzen.

Das Schmelzspinnen von PBS unterscheidet sich wesentlich vom Spinnen von PET, welches einen höheren Schmelzpunkt besitzt. Zur Untersuchung der Voraussetzungen für die Verfestigung von PBS im Spinnprozess, wurde eine einfache Modellrechnung durchgeführt, um die Spinnbedingungen von PET und PBS zu vergleichen.

Ausgegangen wurde davon, dass ein 200 dtex-Garn (f 24) mit einer Spulgeschwindigkeit von 2500 m/min gesponnen wird. Die PET-Schmelztemperatur wurde mit dem typischen Wert von 290 °C, die PBS-Schmelztemperatur mit 190 °C und die Temperatur der Kühlluft mit $T_{\text{Kühlluft}} = 20 \text{ °C}$ angenommen.

Der Verlauf der berechneten Materialtemperatur beim Abkühlen im Schmelzspinnprozess von PBS im Vergleich zu PET ist in Abbildung 2 dargestellt. In diesem Abkühl-Diagramm sind auch die unterschiedlichen Temperaturgradienten ΔT (Gleichung 2) für die Abkühlung ersichtlich:

Für PET ist dieser $290 \text{ °C} - 20 \text{ °C} = 270 \text{ Kelvin}$; für PBS gilt $190 \text{ °C} - 20 \text{ °C} = 170 \text{ Kelvin}$; für PBS ergibt sich demnach ein wesentlich geringes Temperaturgefälle zur Abkühlung. Das bedeutet, dass die Kühlung von wärmeren PET-Filamenten effizienter ist als für PBS.

Außerdem hat PET die positive Eigenschaft, dass sich das Polymer nach Austritt aus der Spinndüse schon bei Temperaturen über 200 °C verfestigt (im Diagramm als blaue Linie dargestellt). Im Gegensatz dazu ist PBS solange klebrig, bis seine Temperatur bei ca. 60°C liegt (grüne Linie in Abbildung 3).

Ein weiterer kausaler Parameter ist die vom Garn gespeicherte Wärme. Diese Materialeigenschaft wird durch die "spezifische Wärmekapazität" ausgedrückt, die aus DSC-Ergebnissen berechnet werden kann. Im Vorhaben wurde ermittelt, dass die spezifische Wärmekapazität von PBS größer oder gleich dem 1,5-fachen der von PET ist. Die aus DSC-Messungen ermittelten Werte für die spezifische Wärmekapazität des untersuchten PBS sind: $1,960 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}) < c_p(\text{PBS}) < 1,966 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$.

Das bedeutet, bei den gegebenen Temperaturen liegt die Kühllast \dot{Q} (Gleichung 1) im Spinnprozess für PBS sehr nahe an der Kühllast von PET.

$$\dot{Q} = \dot{m} * c_p * \Delta T \quad \text{Gleichung 1}$$

Gleichzeitig sind der Temperaturgradient ΔT (Gleichung 2) für die Kühlung und auch die Zieltemperatur ($T_{\text{Garn}} = 60 \text{ °C}$) von PBS niedriger, daher benötigt die Abkühlung mehr Zeit, weshalb eine längere Spinnlänge erforderlich ist.

$$\Delta T = T_{\text{Garn}} - T_{\text{Kühlluft}} \quad \text{Gleichung 2}$$

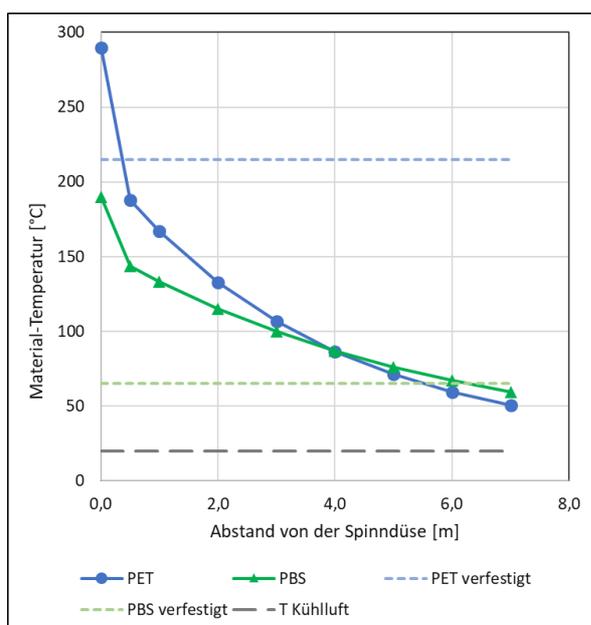


Abb. 1: Theoretische Materialtemperatur beim Abkühlen im Schmelzspinnprozess von PET bzw. PBS

Es konnten Multifilamentgarne bei 1500 m/min, 2200 m/min und 2500 m/min aufgespult werden. Die Garne ließen sich gut verstrecken.

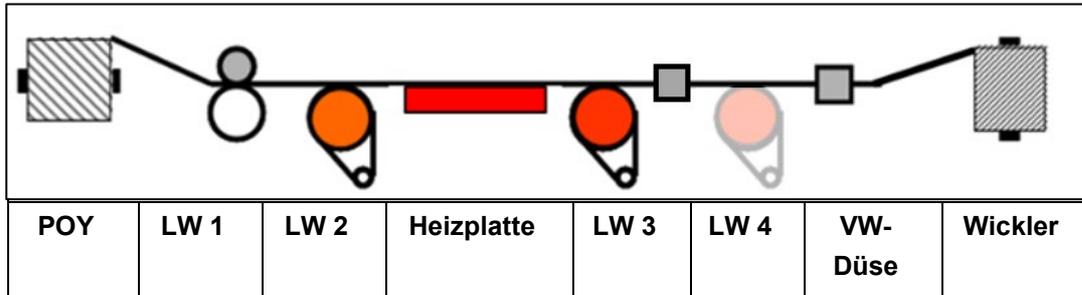


Abb. 2: Prozess-Schema zum Verstrecken der PBS-Multifilamentgarne

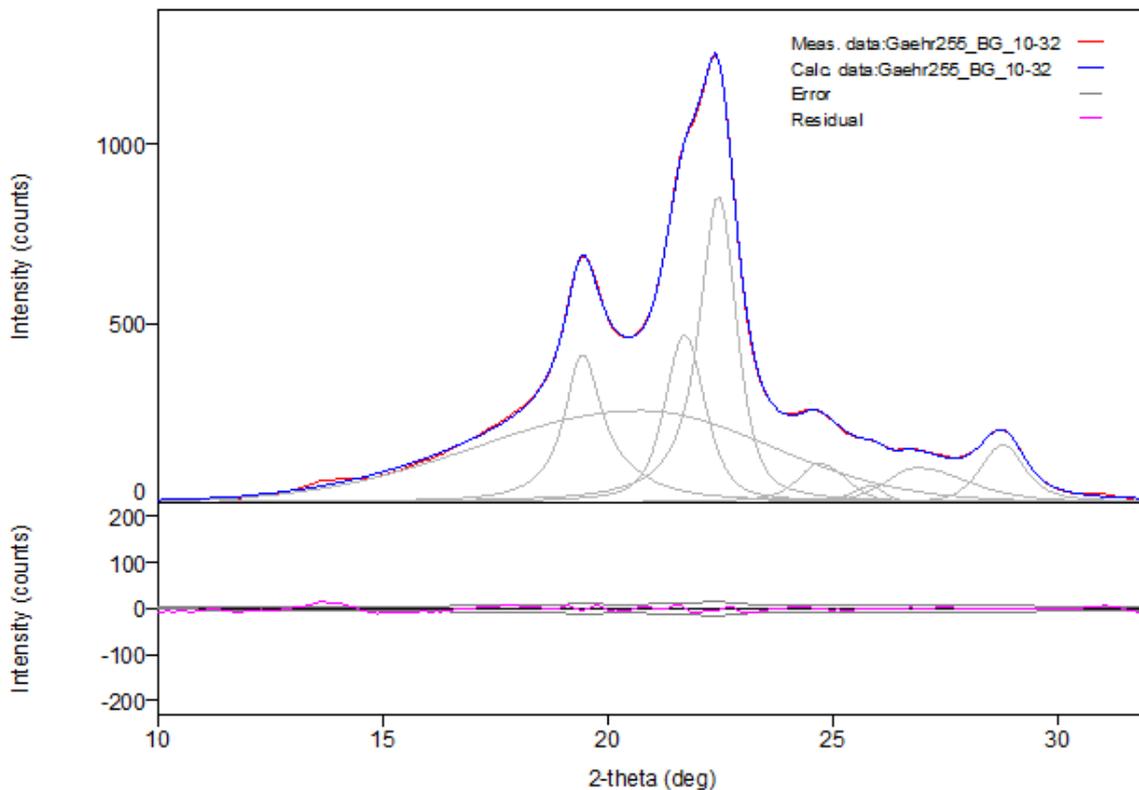


Abb. 3: Auswertung des Röntgendiffraktogramms (WAXS) von verrecktem PBS-Garn

Die Röntgenkristallinität der verreckten PBS-Garne liegt mit 62 % im Vergleich zu PET (ca. 50 %) vergleichsweise hoch. Die höchste erzielte Faserfestigkeit im Vorhaben betrug

27 cN/tex bei einer Höchstzugkraftdehnung von 43 % für ein verstrecktes Garn der Feinheit 78 dtex f 30. Das dazu verwendete Garn wurde bei einer vergleichsweise hohen Geschwindigkeit von 3.000 m/min ersponnen. Die PBS-Garne wiesen ein gewisses Schrumpfpotential auf, welches durch eine thermische Behandlung im Verstreckprozess, d.h. Setzen, reduziert werden konnte. Die Garne ließen sich sehr gut weiterverarbeiten.

Als textiles Basismaterial für die Kunstlederherstellung wurden aus den verstreckten Garnen mit der (ursprünglichen) Garnfeinheit 202 dtex f 60 Gewebe hergestellt. Dazu wurden die Garne 6-fach gefacht und gezwirnt mit ca. 90 T/m gedreht. Diese wurden als Kett- und Schussmaterial auf einer Musterwebmaschine eingesetzt. Die Kett- und Schussgarne hatten eine Endfeinheit von 615 dtex f 180, eine Festigkeit von 26 cN/tex und eine Bruchdehnung von ca. 80 %. Der Schrumpf betrug ca. 7 % in 80°C heißem Wasser.

Die Gewebe hatten eine Kettendichte von 12 Kettfäden pro cm, als Schussdichten wurden 21 bzw. Fäden/cm eingestellt. Unterschiedliche Bindungen, wie Panama (2/2), Leinwandbindung, Köper (1/2) und Atlas (1/4) ergaben unterschiedliche Gewebeindices. Die erzielten Flächengewichte der Gewebe lagen bei etwa 200 g/qm (siehe Tabelle 1). Vergrößerte Fotografien der Gewebeoberflächen sind in den Abbildungen 13-16 dargestellt.

Tabelle 1: Mustergewebe (Laborwebmaschinen CCI) aus PBS-Multifilamentgarn 615 dtex f 180, 90 T/m (Z)

Versuchsnummer	T184	T185	T186	T187
Bindung	Panama 2/2	Leinwand 1/1	Köper 2/2	Atlas 1/4
Schussdichte [FS/cm]	22	21	22	22
Kettendichte [FK/cm]	12	12	12	12
Gewebe-Index	35.4	63.1	37	43.2
Flächengewicht [g/m ²]	207	201	207	207

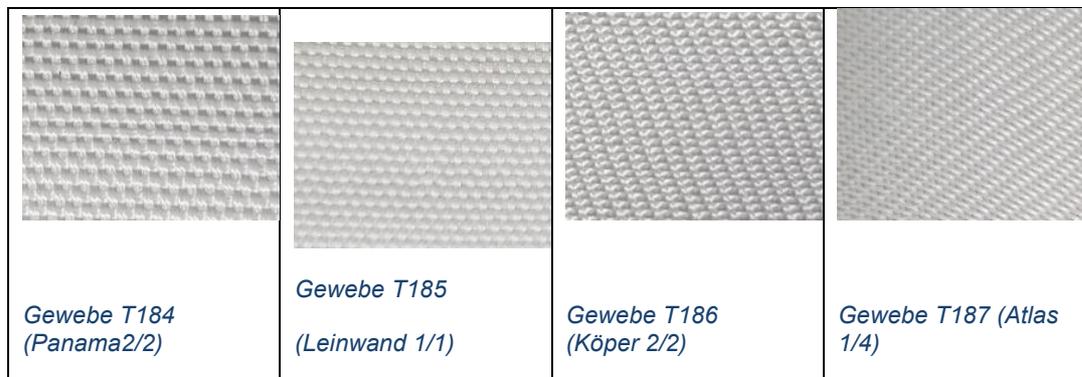


Abb. 4: Hergestellte PBS-Gewebe

Die Herausforderung bei der Verarbeitung eines PBS-Textils mit einer PBS-Beschichtungsmasse bestand in dem identischen Erweichungs- und Schmelzbereich beider Komponenten. Übliche Verfahren eines direkten Schmelzauftrages auf das Trägertextil sowie die nachträgliche Prägung durch heiße Gravurwalzen stoßen hier an ihre Grenzen. Im Verlauf des Projektes wurde am FILK Freiberg ein Verarbeitungskonzept entwickelt, bei dem die Schmelzeapplikation analog einer Umkehrbeschichtung aus niedrigviskosen Formulierungen auf ein strukturiertes Releasepapier erfolgte. Diese mit einer Ledernarbe versehene Schicht fungiert im Verbund als strukturierte Deckschicht. Auf diese wurde der Haftstrich, ebenfalls eine PBS-Schmelze, appliziert und das PBS-Textil einkaschiert. Durch die kurze Zeitdauer, in der das Textil mit der heißen Schmelze in Berührung kommt, bleibt das Textil ohne Beeinträchtigungen erhalten. Wichtig ist die exakte Abstimmung der Prozessparameter Schmelztemperatur, Fahrgeschwindigkeit und Anpressdruck der Kaschierwalze. Unter optimierten Bedingungen ließen sich PBS-Verbundmaterialien mit dem typischen Aufbau für Kunstleder herstellen.

Es wurden zwei Varianten entwickelt. Zum einen ein Kunstleder komplett aus PBS aufgebaut und zum anderen ein hinsichtlich Flexibilität optimiertes Kunstleder mit einem Haftstrich aus Poly-(co-butyrat-adipat)terephthalat (PBAT). Die finalen Muster sind beispielsweise für Automobilinnenraumauskleidungen geeignet.

Untersuchungen zum Bioabbau unter Umgebungsbedingungen haben gezeigt, dass dieser stattfindet. Die Versuche können als Testszenario für eine Kontamination der Umwelt mit einem solchen Material angesehen werden. Es zeigte sich jedoch auch, dass eine industrielle Kompostierung unter kontrollierten Bedingungen ein mögliches End-of-Life-Szenario sein

kann. Auch bei einer Mehrfachnutzung fällt Material an, das z. B. aufgrund seiner Eigenschaften nicht erneut in den wertstofflichen Kreislauf eingehen kann. Die industrielle Kompostierung wäre hierfür ein möglicher Entsorgungsweg.

Die Untersuchungen zur stofflichen Wiederverwertung im Extrusionsprozess belegen das Potenzial des Materials PBS. Zur Etablierung eines kreislauffähigen Verbundmaterials müssen sich umfassende, systematische Untersuchungen der Einkomponenten-Materialien hinsichtlich thermischer Stabilisierung und Prozessoptimierung anschließen. Aus den Untersuchungsergebnissen des Projektes geht hervor, dass dadurch ein erfolgversprechender Recycling-Kreislauf generiert werden kann.

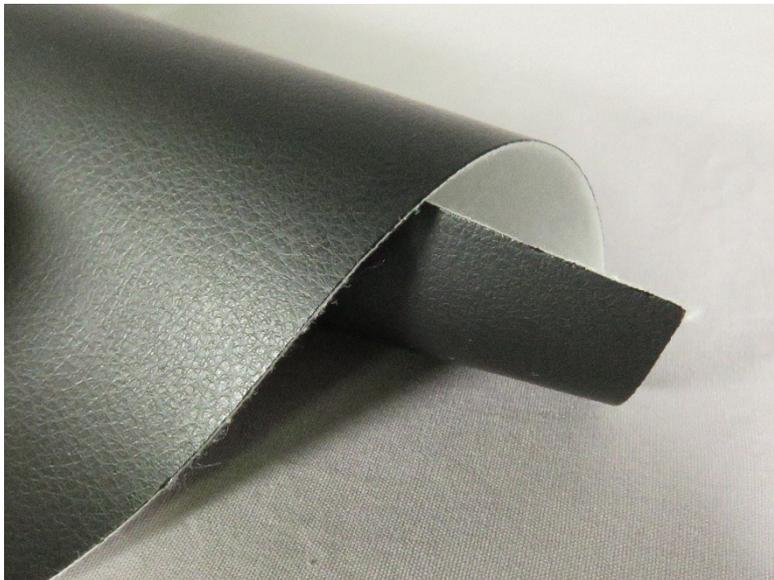


Abb. 5: Kunstleder aus PBS/PBAT

Danksagung:

Das IGF-Vorhaben 21730 BG der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 14-16, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Ansprechpartner: Dr. Frank Gähr (frank.gaehr@ditf.de)