

Novel acryl-modified polymers as perfect binder for high strength and high elongation applications

Nuovi polimeri a modificazione acrilica come perfetti leganti in applicazioni ad elevata resistenza all'allungamento e tenacità

Steven Vandebriil - KANEKA BELGIUM N.V.

Moisture-curing sealants and adhesives have played for years a very important part in several applications. One of the well-known base resins are the Kaneka MS Polymer™, a hybrid technology combining all the benefits of alternatives such as polyurethanes and silicones without combining the disadvantages. Moreover, label-free formulations can be developed, implying the ecofriendly and user-friendly character of these silane-terminated polymers. Although this technology is widely being recognized by formulators, applicators and engineers, their intrinsic high elongation could lead to insufficient tensile strengths for specific applications, such as vehicle construction.

Moisture-curable polyurethane adhesives fulfill these challenging requirements with regard to strength and elongation but are subject of very stringent regulations. As a result, isocyanate-free adhesives are gaining in importance and hence, a novel acryl-modified MS Polymer™ has been developed as binder for flexible and high-performance adhesives. In combination with advanced fillers and additives, a perfect balance between high elongation and high strength can be achieved, to supplement or even replace traditional high strength

I sigillanti e gli adesivi che reticolano con l'umidità, da anni ormai, giocano un ruolo molto importante in molte applicazioni. Fra le resine ben note si ricordano le Kaneka MS Polymer™, una tecnologia ibrida che incorpora tutti i vantaggi dei materiali alternativi come le poliuretaniche e i siliconi escludendone gli inconvenienti. Inoltre, è possibile sviluppare formulazioni esenti da etichettatura, sottintendendo la natura ecocompatibile ed ecologica di questi polimeri a terminazione silanica. Sebbene questa tecnologia sia ben nota a formulatori, applicatori ed ingegneri, la loro elevata resistenza all'allungamento intrinseca potrebbe determinare una resistenza alla trazione insufficiente in applicazioni specifiche, ad esempio nel caso della costruzione di veicoli.

Gli adesivi poliuretaniche reticolabili con l'umidità soddisfano questi requisiti molto severi in quanto a tenacità e allungamento a rottura, ma sono anche oggetto di normative molto stringenti. Di conseguenza, gli adesivi esenti da isocianate stanno guadagnando terreno ed è stato sviluppato un nuovo MS Polymer™ a modificazione acrilica come legante per adesivi flessibili e di alta prestazione. In combinazione con riempitivi e additivi avanzati, è possibile raggiungere un bilanciamento perfetto fra alta resistenza a rottura ed elevata

bonding techniques such as rivets and metal welds.

HIGH STRENGTH SILANE-TERMINATED POLYACRYLATES

The moisture-curable silane-terminated polyether technology, or so-called Kaneka MS Polymer™, has been introduced about 40 years ago as an ecofriendly alternative for silicones and polyurethanes. Driven by superior characteristics such as durability, reactivity and stability, the first generation of this isocyanate- and solvent-free polymer was mainly used in low modulus construction sealants with high flexibility. By finetuning the functionalized polyether backbone length and structure, the polymer platform could grow significantly and adhesives with higher tensile strengths and limited elongation could be formulated, as illustrated in figure 1. This broad range of grades resulted in an increased usage of Kaneka MS Polymer™ for several applications such as construction, industrial and do-it-yourself.

To improve properties such as UV-weatherability, enhanced durability, excellent adhesion onto plastics and tensile strength, silane-terminated polyacrylates have been developed to broaden the polymer portfolio even more. These acryl-modified MS Polymer™ are formed by combining randomly silane-functionalized acrylic polymers with standard polyethers. Moreover, by differentiating the degree of silane-functionalization and specific selection of acrylic monomers, the compatibility and glass temperature can be easily controlled providing outstanding performances. This has resulted in the development of novel high strength acryl-modified MS Polymer™ resins to combine the superior elastic behavior of sealants and the improved tensile strength of adhesives. An incompatibility between the polyacrylate and polyether will occur during curing and homogeneously dispersed acrylic domains will contribute to the final strength (> 6 MPa), while the polyether phase ensures the high flexibility (> 500%), enabling the development of high-performance adhesives as shown in figure 1.

HIGH STRENGTH – HIGH ELONGATION

A crucial factor in the development of high-performance sealants and adhesives based on high strength acryl-modified MS Polymer™ is the selection of compatible fillers and additives. Engineered calcium carbonate fillers are one of the most frequently used fillers in silane-terminated polymer formulations, although they have their limits regarding strength

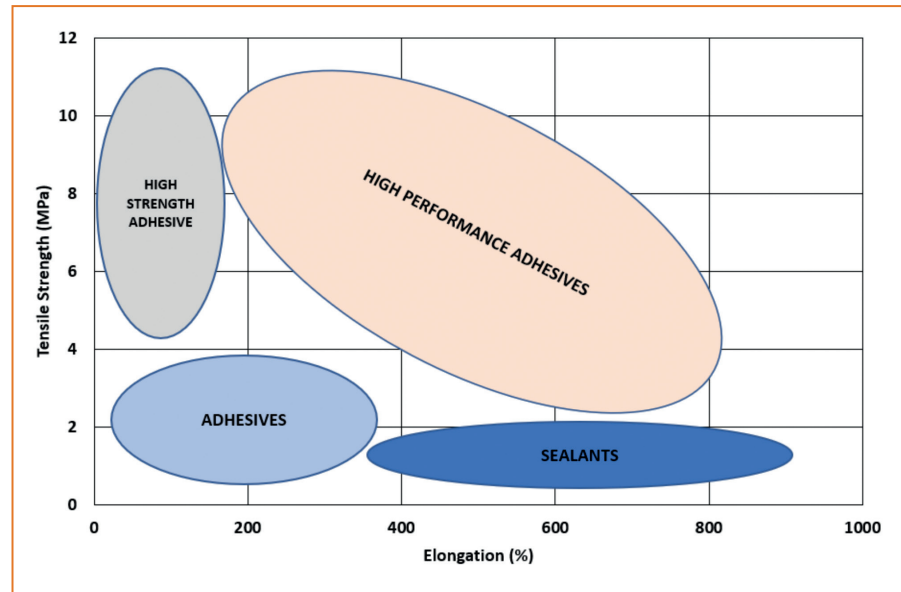


Fig. 1 Applications of Kaneka MS Polymer™
Applicazione di Kaneka MS Polymer™

tenacità, per l'utilizzo supplementare o la sostituzione di tecniche tradizionali di legame ad alta tenacità come l'uso di rivetti e le saldature di metallo.

POLIACRILATE A TERMINAZIONE SILANICA AD ALTA TENACITÀ

La tecnologia delle polieteri a terminazione silanica reticolabili ad umidità, le cosiddette Kaneka MS Polymer™, sono state immesse sul mercato circa 40 anni fa come alternativa ecocompatibile a siliconi e poliuretaniche. Caratterizzati da proprietà superiori quali la durabilità, la reattività e la stabilità, la prima generazione di questo polimero isocianato esente da solventi è stato utilizzato principalmente per sigillanti per costruzione di basso modulo e ad alta flessibilità. Adattando precisamente la lunghezza e la struttura della catena polieteri funzionalizzata, la piattaforma polimerica è cresciuta in modo significativo ed è stato possibile formulare adesivi ad elevata resistenza alla trazione e ridotto allungamento, come illustrato in fig. 1. Questa ampia serie di varianti ha dato luogo ad un utilizzo superiore delle Kaneka MS Polymer™ per diverse applicazioni fra cui le costruzioni, uso industriale e del Fai-da-Te.

Per migliorare proprietà quali la resistenza all'invecchiamento agli UV, la durabilità avanzata, l'adesione eccellente su plastica e la resistenza alla trazione, sono state sviluppate le poliacrilate a terminazione silanica, ampliando ulteriormente il portafoglio dei polimeri. Le MS Polymer™ a modificazione acrilica vengono prodotte combinando casualmente i polimeri acrilici silani-funzionalizzati con polieteri standard. Oltre a questo, differenziando il grado di funzionalizzazione silanica e con una selezione specifica

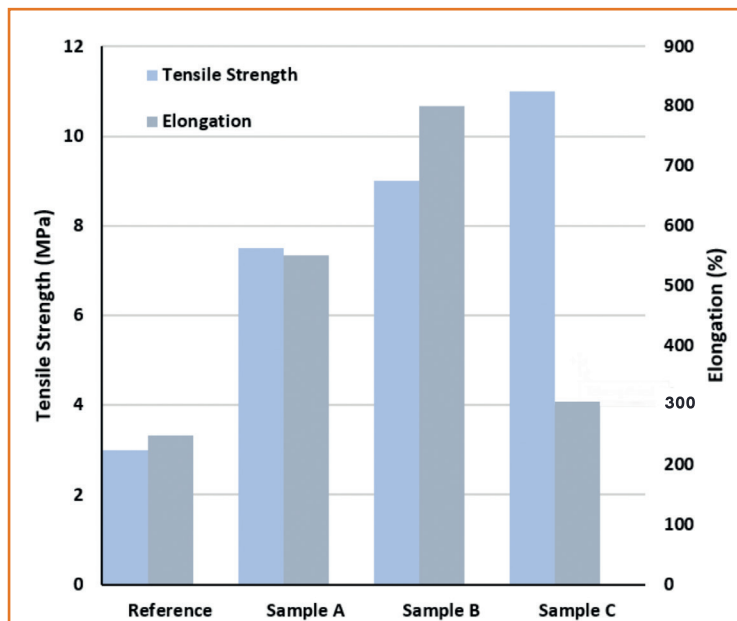


Fig. 2 Tensile strength and elongation values of formulations based on Kaneka MS Polymer™

Valori di resistenza alla trazione e allungamento delle formulazioni a base di Kaneka MS Polymer™

and elongation. By selecting functional fillers with a specific surface treatment, particle size distribution and particle shape, the mechanical properties of high-performance adhesives can be further enhanced, as shown in figure 2. The reference material has a tensile strength of 3 MPa and 250% elongation while sample A has even outstanding mechanical properties as both tensile strength (7.5 MPa) and elongation (550%) are remarkably improved.

An even better balance between strength and elongation is achieved by selecting a specific curing catalyst (sample B), as also shown in figure 2. Whereas the elongation reaches a value of 800%, the formulation is still very strong as the tensile strength is increased to a level of more than 8.5 MPa. These results indicate that the mechanical properties can be easily finetuned by adding the right fillers and crosslinkers in combination with our novel high strength acryl-modified Kaneka MS Polymer™. In some cases, it is desirable to increase the tensile strength even more (> 10 MPa) while maintaining a high flexibility. Figure 2 clearly illustrates that sample C, consisting of a unique combination of fillers, additives and specific acryl-modified polymer, can lead to outstanding mechanical properties, with a tensile strength of almost 11 MPa and an elongation of 300%.

IMPROVED LAP SHEAR STRENGTH

Although mixtures of silane-functional polyacrylates and

dei monomeri acrilici, la compatibilità e la temperatura di transizione vetrosa possono essere facilmente controllate dando ottime prestazioni. Ne è conseguito lo sviluppo delle nuove resine MS Polymer™ a modificazione acrilica e alta tenacità per ottenere la superiore risposta elastica dei sigillanti e la migliore resistenza alla trazione degli adesivi. Fra le poliacrilate e le polietere vi è incompatibilità durante il processo di reticolazione e i materiali acrilici dispersi in modo omogeneo contribuiscono alla tenacità finale (> 6 MPa), mentre la fase polietere garantisce l'elevata flessibilità (> 500%), permettendo lo sviluppo di adesivi di alta prestazione, come mostrato in fig. 1.

ELEVATA TENACITÀ – RESISTENZA ALL'ALLUNGAMENTO

Un aspetto determinante nello sviluppo dei sigillanti e adesivi di alta prestazione, a base di MS Polymer™ a modificazione acrilica e alta tenacità è la selezione di riempitivi e additivi compatibili. I riempitivi carbonato di calcio tecnici sono i materiali usati più frequentemente nelle formulazioni dei polimeri a terminazione silanica, sebbene presentino inconvenienti di tenacità e allungamento. Selezionando i riempitivi funzionali con un trattamento superficiale specifico, la distribuzione granulometrica e la forma delle particelle, così come le proprietà meccaniche degli adesivi di alta prestazione possono essere ottimizzate, come illustrato in fig. 2. Il materiale scelto presenta una resistenza alla trazione pari a 3 MPa e il 250% di allungamento, mentre il campione A è dotato di proprietà meccaniche ancora più degne di nota sia per la resistenza alla trazione (7,5 MPa) che per l'allungamento (550%).

Selezionando un catalizzatore di reticolazione specifico (campione B) si ottiene inoltre un bilanciamento ancora più considerevole di tenacità e allungamento, come si vince da fig. 2. Anche con un allungamento che raggiunge un valore pari all'800%, la formulazione si mantiene molto resistente perché la resistenza alla trazione aumenta fino a raggiungere un livello superiore a 8,5 MPa. Questi risultati indicano che le proprietà meccaniche possono essere facilmente adattate aggiungendo gli additivi e reticolanti idonei in combinazione con la nuova Kaneka MS Polymer™ a modificazione acrilica e alta tenacità. In alcuni casi, si tende a incrementare ulteriormente la resistenza alla trazione (> 10 MPa), conservando un'elevata flessibilità. In fig. 2 si osserva chiaramente che il campione C che consiste di una combinazione unica di riempitivi, additivi e polimeri a modificazione acrilica specifica può fornire proprietà meccaniche eccellenti con una resistenza alla trazione di quasi 11 MPa e un allungamento pari al 300%.

polyethers are compatible, fully cured systems consist of polyacrylate domains surrounded by a polyether matrix phase. Depending on the acrylic monomer structure, type of polyether and polymer ratio, extremely flexible adhesives with a high lap shear strength value can be formulated, as illustrated in figure 3 (sample D).

CONCLUSION

Various applications are requiring challenging properties such as a high elongation, high tensile strength and excellent, primer-less adhesion.

Although polyurethane-based adhesives could offer a solution, there is an increased demand for alternative technologies due to the recent restriction on diisocyanates. Therefore, moisture-curable high strength acryl-modified Kaneka MS Polymer™ mixed with functional fillers and specific crosslinking catalysts can result in highly flexible adhesives with a perfect balance between elongation and strength.

Tensile strength values of 6 MPa and even higher, combined with an excellent elongation of more than 500% can easily be obtained. In the context of the European Green Deal strategy towards a toxic-free environment, these high strength acryl-modified Kaneka MS Polymer™ will gain more market share as an ecofriendly resin for high-performance adhesives.

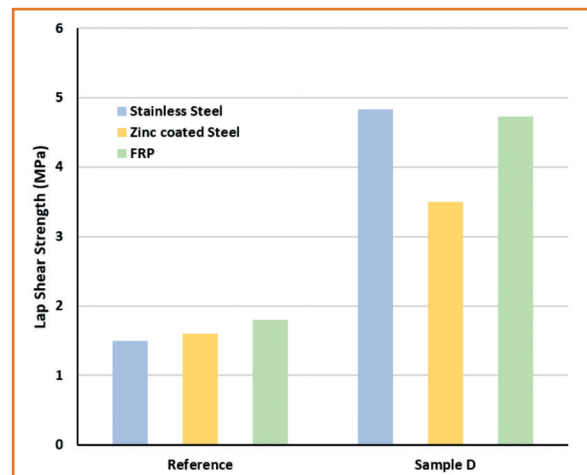


Fig. 3 Lap shear strength values on various surfaces. Sample D consists of an high strength acryl-modified MS Polymer™ and reinforcing fillers
Valori di resistenza allo scorrimento per sovrapposizione su varie superfici. Il campione D è formato da Kaneka MS Polymer™ a modificazione acrilica ed elevata tenacità e riempitivi di rinforzo

RESISTENZA ALLO SCORRIMENTO PER SOVRAPPOSIZIONE

Sebbene le miscele di poliacrilate silano-funzionali e di polietere siano compatibili, i sistemi totalmente reticolati consistono di materiale poliacrilato circondato dalla fase di matrice polietere. A seconda della struttura del monomero acrilico e del rapporto polietere/polimero, è possibile formulare adesivi estremamente flessibili con alti valori di resistenza allo scorrimento per sovrapposizione, come si osserva in fig. 3 (campione D).

CONCLUSIONI

Varie applicazioni richiedono proprietà molto avanzate come l'alta resistenza all'allungamento, alla trazione e l'eccellente adesione senza primer. Sebbene gli adesivi a base di poliuretani possano offrire una soluzione, continua a crescere la domanda di tecnologie alternative, a causa delle recenti restrizioni imposte ai diisocianati. Di conseguenza, le Kaneka MS Polymer™ a modificazione acrilica, ad alta tenacità e reticolabili con l'umidità, miscelate con riempitivi funzionali e catalizzatori reticolanti specifici possono fornire adesivi molto flessibili con un bilanciamento perfetto fra allungamento e tenacità. Sono ottenibili valori della resistenza alla trazione pari a 6 MPa e anche superiori, associati ad un eccellente valore di allungamento pari al 500%. Nel contesto della strategia del Green Deal europeo che mira ad un ambiente esente da contaminanti tossici, questi Kaneka MS Polymer™ a modificazione acrilica e alta tenacità conquisteranno molte quote di mercato come resine ecocompatibili per adesivi di alta prestazione.

Sebbene gli adesivi a base di poliuretani possano offrire una soluzione, continua a crescere la domanda di tecnologie alternative, a causa delle recenti restrizioni imposte ai diisocianati. Di conseguenza, le Kaneka MS Polymer™ a modificazione acrilica, ad alta tenacità e reticolabili con l'umidità, miscelate con riempitivi funzionali e catalizzatori reticolanti specifici possono fornire adesivi molto flessibili con un bilanciamento perfetto fra allungamento e tenacità. Sono ottenibili valori della resistenza alla trazione pari a 6 MPa e anche superiori, associati ad un eccellente valore di allungamento pari al 500%. Nel contesto della strategia del Green Deal europeo che mira ad un ambiente esente da contaminanti tossici, questi Kaneka MS Polymer™ a modificazione acrilica e alta tenacità conquisteranno molte quote di mercato come resine ecocompatibili per adesivi di alta prestazione.