

High strength silane terminated polyethers

Polieteri a terminazione silanica ad alta tenacità



Luc Peeters

Kaneka Belgium N.V.

INTRODUCTION

Silane terminated polyethers (STPEs) were already introduced on the market around 40 years ago. The first commercial product, Kaneka MS Polymer™, was launched in 1978 in Japan, mainly for use in low modulus, elastic, construction sealants. Since the introduction of the first polymers continuously new STPE with improved or new properties were developed. To give some milestones.

In 1986 the blending of STPE with random silylated polyacrylates (silyl acryl modified polymers) or with epoxies was introduced. This blending technology opened new markets as the acryl modified polymers enhanced the UV-stability and weatherability and improved the adhesive properties. The epoxy blends combined the properties of the STPE, elasticity, with the properties of the epoxy resin, high strength and water resistance.

In 1997 and 2003 silane terminated polymers with an alternative backbone, polyisobutylene and polyacrylate, were developed and launched on the market. These polymers enabled better chemical and thermal resistance, gas tightness, etc. Very recently, in 2012, based on the years of experience and combination of different technologies, Kaneka launched a new series of high strength MS Polymer™ in order to further expand the application field of STPEs.

HIGH STRENGTH POLYMERS

The Kaneka high strength technology is two-fold, or based on silane acryl modified polymers or based on modification of the polyether backbone. In the high strength silane acryl modified polymers, polymers with different structure are combined in order to control the compatibility and T_g . During curing of the blend a change in compatibility occurs and a phase separation will happen between the polyacrylate and the polyether parts ending up with homogeneously distributed acrylic and ether domains. The acrylic domains will provide high strength and good adhesion to plastics, whereas the ether domains will give elasticity to the cured system. The second high strength technology by modification of the polyether backbone will lead to an increased number of branching points on the backbone which result in more entanglements and a denser polymer matrix after curing. The increased number of siloxane bonds will provide the higher strength. When blended with silane acryl modified polymers strength can even be increased to a level of more than 10 MPa (tensile strength at break). In figure 1, a schematic overview of the different sealant and adhesive polymer technologies is given to show that with the new Kaneka high strength polymers an existing gap is closed and new opportunities are opened.

In table 1 an overview of the properties of the new high strength polymers are given and shows that especially the polymers A-A, B-A and C-A with modified backbone and blended with polyacrylates combine very high strength, for STPEs,

INTRODUZIONE

I polieteri a terminazione silanica (STPEs) erano già stati immessi sul mercato circa quarant'anni fa. Il primo prodotto commerciale, denominato Kaneka MS Polymer™ è stato lanciato nel 1978 in Giappone, destinato principalmente all'uso per sigillanti da costruzione di basso modulo ed elastici. A partire dalla prima introduzione dei polimeri, sono stati messi a punto costantemente nuovi STPE dotati di proprietà rinnovate.

Qui di seguito riportiamo alcuni traguardi raggiunti.

Nel 1986 è stata presentata la miscela di STPE a base di poliaccrilati silylati (polimeri a modificazione silil-acrilica) oppure di epossidiche. Questa tecnologia ha aperto nuovi mercati dal momento che i polimeri a modificazione acrilica apportavano migliorie alla stabilità agli UV e alla resistenza all'invecchiamento atmosferico, migliorando altresì le proprietà adesive. Le miscele adesive possiedono le proprietà di STPE, l'elasticità e le caratteristiche della resina epossidica, alta tenacità e resistenza all'acqua.

Nel 1997 e nel 2003, sono stati poi sviluppati e lanciati sul mercato i polimeri a terminazione silanica e catena alternata, poliisobutilene e i poliaccrilati, i quali offrono una superiore resistenza termica e chimica e ai gas.

Recentemente, nel 2012, grazie all'esperienza maturata negli anni e all'utilizzo di varie tecnologie, Kaneka ha presentato una nuova serie di MS Polymer™ per estendere il campo di applicazione degli STPE.

L'ELEVATA TENACITÀ DEI POLIMERI

La tecnologia dei prodotti ad alta tenacità Kaneka è bipartita, basata su polimeri a modificazione silano-acrilica oppure sulla modificazione della catena polietero. Nei polimeri a modificazione silano-acrilica di alta tenacità, i polimeri dotati di diverse strutture vengono combinati per salvaguardare la compatibilità e la T_g . Durante il processo di reticolazione della miscela ha luogo una variazione della compatibilità e una separazione di fase fra i componenti poliaccrilato e polietero per dar vita infine a gruppi etere-acrilici distribuiti in modo omogeneo. I gruppi acrilici offrono elevata tenacità e una buona adesione su plastica, mentre gli altri gruppi offrono elasticità al sistema reticolato. La seconda tecnologia dei prodotti ad alta tenacità, basata sulla modificazione della catena polietero determina un incremento dei punti di ancoraggio sulla catena, da cui deriva un numero maggiore di reticoli e una matrice polimerica più densa a seguito del processo di reticolazione. La quantità superiore di legami silossanici è responsabile della superiore tenacità. Quando questi vengono miscelati con i polimeri a modificazione silano-acrilica, la tenacità può aumentare fino a raggiungere un livello superiore ai 10 MPa (allungamento a rottura).

In fig. 1 è rappresentato schematicamente il prospetto delle varie tecnologie dei

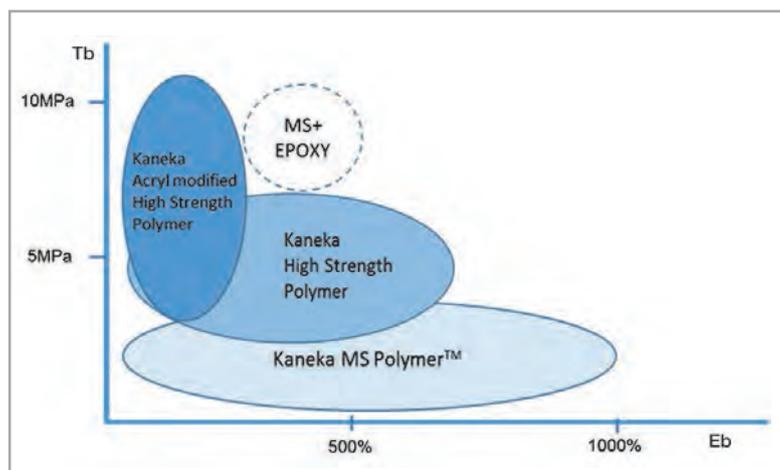


Fig. 1
Schematic comparison of the different polymer technologies
Analisi comparata schematica delle diverse tecnologie dei polimeri

prodotti polimerici adesivi e sigillanti in cui si dimostra che utilizzando i polimeri Kaneka ad alta tenacità, si colma il gap esistente per rilanciare nuove opportunità. In tab. 1 è riportata la tabella delle proprietà dei nuovi polimeri ad alta tenacità in cui si dimostra che in particolare i polimeri A-A, B-A e C-A con catena modificata e miscelati con i poliacrilati presentano una tenacità molto elevata, per STPE e stabilità all'allungamento. Le proprietà dei polimeri A,B,D ed E a catena modificata e non miscelati con le acrilate sono più o meno in linea con i polimeri STPE standard, ma si dimostra che utilizzando le modalità di formulazione adeguate, risulta infine possibile formulare prodotti finali dotati di una superiore tenacità. I polimeri standard a modificazione silano-acrilica, MA451 e MA480, realizzati esclusivamente grazie alla tecnologia della separazione di fase hanno proprietà intermedie fra i polimeri a catena modificata e i polimeri con o senza modificazione acrilata.

ANALISI COMPARATA CON STPE STANDARD

I differenti MS Polymer™ standard Kaneka, i polieteri a terminazione dimetossimetilsilani (DMS) e trimetossisilani (TMS) sono stati comparati 1-1 in una formulazione campione di sigillante d'uso universale con i nuovi polimeri ad alta tenacità. In fig. 2 sono riportati i risultati dei test di comparazione nei termini di analisi comparata relativa delle proprietà meccaniche.

Confrontando i polimeri a modulo medio, Kaneka MS Polymer™ S303H, Kaneka Silyl™ SAX520, Polymer B e i nuovi polimeri ad alta tenacità, Kaneka Silyl™ SAX400, Kaneka Silyl™ SAX580 e Polymer D, è emerso chiaramente che i polimeri ad alta tenacità garantiscono un miglioramento decisivo delle proprietà meccaniche, in particolare del recupero elastico, della resistenza allo strappo e della resistenza all'allungamento a rottura.

La conclusione a cui si è giunti è dunque che i polimeri TMS apportano migliorie al recupero elastico oltre ad accelerare il processo di reticolazione e che i nuovi polimeri ad elevata tenacità migliorano altresì le proprietà meccaniche.

ESEMPI DI FORMULAZIONE

Per presentare le funzionalità delle nuove varianti polimeriche, l'azienda ha sviluppato una serie di formulazioni

Type Tipologia	Grade Variante	Viscosity (Pa.s) Viscosità (Pa.s)	M50 (MPa)	Tb (MPa)	Eb (MPa)
Acryl Modified HS HS a modificazione acrilica	Polymer A-A Polimero A-A	50	0,62	4,94	153
	Polymer B-A Polimero B-A	140	1,03	5,25	167
	Polymer C-A Polimero C-A	150	0,63	8,46	168

Tab. 1
Overview of the properties of the different acryl modified high strength MS Polymers
Prospetto delle proprietà dei vari MS Polymers ad alta tenacità a modificazione acrilica

with retention of elongation. The properties of the polymers A, B, D and E with modified backbone without acrylate blending are more or less in line with standard STPE polymers, but it will be shown that by using the right formulation tools end products with increased strength can be formulated.

The more standard silane acrylate modified polymers, MA451 and MA480, based on only phase separation technology have properties in between the polymers with modified backbone and with and without acrylate modification.

COMPARISON WITH STANDARD STPE

The different "standard" Kaneka MS Polymer™, dimethoxymethylsilane (DMS) and trimethoxysilane (TMS) terminated polyethers, were 1-to-1 compared in a general purpose sealant model formulation with the new high strength polymers. In figure 2, the results of the comparative testing are shown as a relative comparison of the mechanical properties. Comparing the mid-modulus polymers, Kaneka MS Polymer™ S303H, Kaneka Silyl™ SAX520, Polymer B and

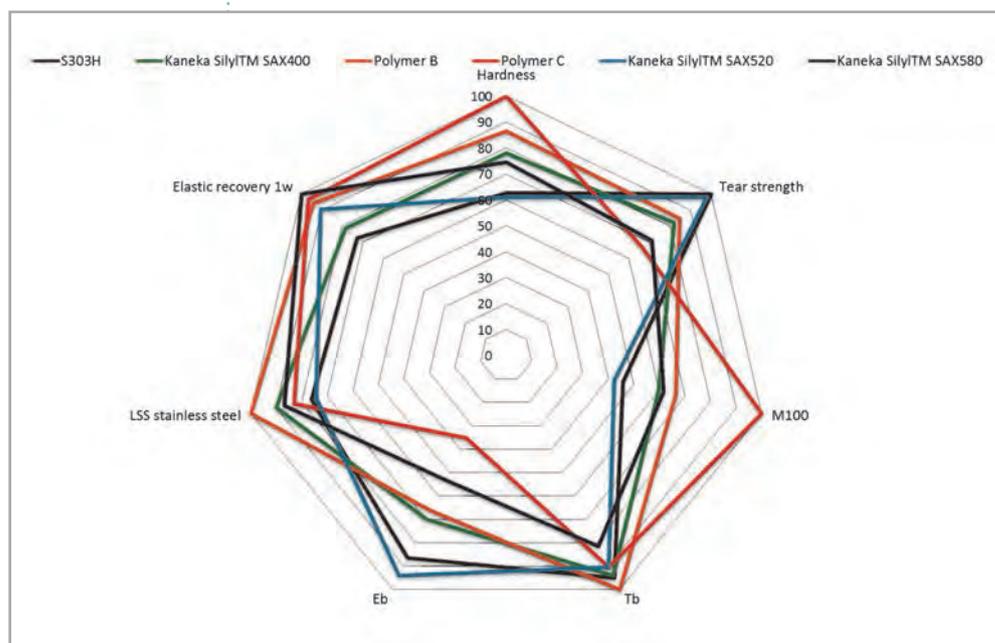


Fig. 2
Comparison of the different Kaneka MS Polymer™ types in a general purpose sealant
Analisi comparata fra le varianti di Kaneka MS Polymer™ in un sigillante universale

the high modulus polymers, Kaneka Silyl™ SAX400, Kaneka Silyl™ SAX580 and Polymer D it is clear that the high strength polymers give an overall improvement of the mechanical properties, especially elastic recovery, tear strength and tensile strength at break.

The conclusion is that the TMS polymers improve elastic recovery combined with faster curing and the new high strength polymers give an overall improvement of the mechanical properties.

FORMULATION EXAMPLES

To show the capabilities of the new polymer grades a series of formulations were developed within Kaneka for applications up to now out of reach for standard STPEs. As first was a do-it-yourself high strength or repair adhesive formulated by using an acryl modified polymer which gives phase separation or an acryl and backbone modified high strength polymer. In table 2 the general formulation is given with the initial properties. It can be observed that the viscosity and curing time remains almost constant independent on the selected polymer. More of interest however is the increase in the modulus (M50) increasing from 2,2 MPa to 6,75 MPa and tensile strength at break (Tb) which increases from 4,2 MPa to 8,7 MPa. Additionally, the tear strength more than doubles to 20 kN/m by using the polymer C-A.

applicative fino a questo momento fuori dalla portata degli STPE standard. Primo fra tutti è stato l'adesivo per riparazioni di alta tenacità per il settore fai-da-te, formulato utilizzando un polimero a modificazione acrilica che agisce per separazione di fase oppure un polimero ad alta tenacità a modificazione acrilica e della catena. In tab. 2 è rappresentata la formulazione generale con le relative proprietà iniziali. Si osserva che la viscosità e i tempi di reticolazione rimangono pressoché costanti indipendentemente dal polimero selezionato. Riveste ancora più interesse l'incremento del modulo (M50) da 2,2 MPa a 6,75 MPa, così come la resistenza alla trazione (T_b) che aumenta da 4,2 MPa a 8,7 MPa. Inoltre, la resistenza allo strappo raddoppia fino a raggiungere i 20 kN/m, grazie al polimero C-A.

In tab. 3 è riportata la formulazione generale di un adesivo semistrutturale insieme alle relative proprietà standard. Come accennato sopra e dimostrato in fig. 1, i polimeri di base ad alta tenacità, caratterizzati soltanto dalla modificazione della catena non presentavano valori molto elevati in quanto a modulo e tenacità. Tuttavia, in una formulazione, come dimostrato in tab. 3, la resistenza alla trazione può raggiungere gli 8,4 MPa insieme ad un allungamento del 229%. Questi risultati dimostrano che è possibile formulare adesivi semistrutturali usando le nuove varianti MS Polymer™ Kaneka.

Property Proprietà	Condition Condizioni	Unit Unità	TMS-MS	New Polymer / Nuovo polimero	
			MA451	Pol F	Polymer C-A
Viscosity Viscosità	5 s ⁻¹	Pa.s	139	116	164
	10 s ⁻¹		127	107	151
Skin formation time Tempi formazione skin	23°C/50%RH	hh:mm	0:12	0:12	0:11
Residual tack Collosità residua	1d/7d 23°C/50%RH	-	7/7	7/7	7/7
Hardness Durezza	1d/7d 23°C/50%RH	Shore A	61/64	68/74	69/72
Tensile properties by dumbbell shape Proprietà di resistenza alla trazione di un provino lineare	M50	MPa	2,20	5,80	6,75
	M100		-	-	-
	Tb		4,24	7,01	8,46
	Eb	%	92	59	64
Tear strength Resistenza allo strappo	ISO-34-1-B	kN/m	6,7	10,3	20,0

Formula: MS Polymer (100) / Silica (18) / Silane (10) / Catalyst (1,25)

Tab. 2

Model formulation and properties of DIY repair adhesive

Formulazione modello e proprietà dell'adesivo per riparazioni per il settore fai-da-te

In table 3 the general formulation of a (semi-)structural elastic adhesive is given with an overview of the standard properties. As mentioned before and shown in figure 1, the basic high strength polymers with only modification of the backbone did not have very high values for modulus and strength. In a formulation as shown in table 3 however, tensile strength can be up to 8,4

PROPRIETÀ OTTIMIZZATE CON I POLIMERI AD ALTA TENACITÀ

Oltre a fornire un'elevata tenacità i nuovi polimeri ottimizzano anche altre proprietà, come la resistenza all'invecchiamento atmosferico e l'adesione sulla plastica. La resistenza alle intemperie dei polimeri di base ad alta tenacità è stata misurata in un prodotto formulato compiendo un test ciclico, con l'ausilio di una

Property Proprietà	Condition Condizioni	Unit Unità	Polymer B Polimero B
Viscosity Viscosità	5 s ⁻¹	Pa.s	417
	10 s ⁻¹		298
Skin formation time Tempi di formazione skin	23°C/50%RH	hh:mm	0:10
Residual tack Collosità residua	1d/3d/7d 23°C/50%RH	-	7/7/7
Hardness Durezza	1d/3d/7d 23°C/50%RH	Shore A	66/74/75
Tensile properties by dumbbell shape Proprietà di resistenza alla trazione di un provino lineare	M50	MPa	2,41
	M100		4,41
	Tb		8,42
	Eb	%	229
Tear strength Resistenza allo strappo	ISO-34-1-B	kN/m	6,7

Formula: MS Polymer (100) / Filler (75) / Silica (20) / Silane (7) / Catalyst (2)

Tab. 3
Model formulation and properties of (semi-)structural adhesive
Formulazione modello e proprietà di un adesivo semistrutturale

Property Proprietà	Condition Condizioni	Unit Unità	New Polymer /		DMS-MS
			Polymer A Polimero A	Polymer B Polimero B	Kaneka Silyl™ SAX350
Weatherability Resistenza all'invecchiamento atmosferico	600h	Q/S/QS	0/0/0	0/0/0	5/1/5
	900h		0/0/0	3/1/3	5/3/15
	1320h		0/0/0	3/1/3	5/4/20
Elastic recovery Recupero elastico	1h	%	86	79	62
	24h		95	89	74

Formula: MS Polymer (100) / Plasticizer (55) / Filler (120) / Pigment (20) / Silane (5) / Catalyst (2)

Tab. 4
Weatherability and elastic recovery properties of the high strength polymers
Proprietà di resistenza all'invecchiamento atmosferico e di recupero elastico dei polimeri ad alta tenacità

lampada ad arco in carbonio e la spruzzatura dell'acqua. Dopo un lasso di tempo definito, sono state contate le screpolature (Q) valutandone la loro dimensione e attribuendo un punteggio da 0 (buono) a 5 (non buono), valori poi moltiplicati per la dimensione delle screpolature (QS). In tab. 4 sono rappresentati i risultati della formulazione analizzata e della resistenza alle intemperie. Utilizzando il polimero a terminazione dimetossimetilsilanic Kaneka Silyl™ SAX350, dopo un'esposizione della durata di 600 ore, sono state osservate piccole screpolature che si estendevano in funzione dei tempi di esposizione. Al contrario, con il polimero B di base ad alta tenacità è stato evidenziato un numero inferiore di piccole

MPa in combination with a high elongation of 229%. These results show that it is possible to formulate (semi-)structural adhesives with the new Kaneka MS Polymer™-grades.

IMPROVED PROPERTIES WITH HIGH STRENGTH POLYMERS

Besides providing high strength the new polymers will also enhance other properties, such as improved weatherability and adhesion to plastics.

The weatherability of the basic high strength polymers was measured in a formulated product in a cyclic test with combination of carbon arc lamp and water spray. After a specific period of time the number of cracks (Q) were counted and the size of the cracks (S) was evaluated and given a score from 0 (good) to 5 (bad) and then multiplied the number and score for the size of the cracks (QS). In table 4 the tested formulation and weatherability results are shown. With the standard dimethoxymethylsilane terminated polymer Kaneka Silyl™ SAX350 after 600 hours exposure a lot of small cracks are formed which keep growing in function of exposure time. With the basic high strength polymer B a smaller number of small cracks are formed after 900 hours. At longer exposure times no more cracks are formed and the existing cracks do not grow. With Polymer A even after 1320 hours of exposure no cracks are formed. It is obvious that by using the new high strength polymers weatherability significantly increases and will result in improved heat/water resistance.

In the same table 4 are also elastic recovery results shown. The test piece was elongated 100% for 24 hours and then released, the recovery was measured after 1 hour and 24 hours. A very high elastic recovery, up to 95%, could be observed with the new polymers.

Another property which was evaluated is the adhesion to different types of plastics, such as hard PVC, fibre reinforced polyester (FRP), polycarbonate (PC), polystyrene (PS), polymethylmethacrylate (PMMA) and ABS. A plastic adhesive model formulation was taken in which the polymer was 1-to-1 replaced and Kaneka MS Polymer™ S303H (DMS), Kaneka Silyl™ SAX520 (TMS), Kaneka Silyl™ MAX923 (standard acryl modified), Polymer A, B and D (basic high strength) and Polymer F (acryl modified high strength) were compared. In figure 3 the results of the lap shear measurement on the different plastics is shown. Out of all the figures it is obvious that Polymer F provides the overall

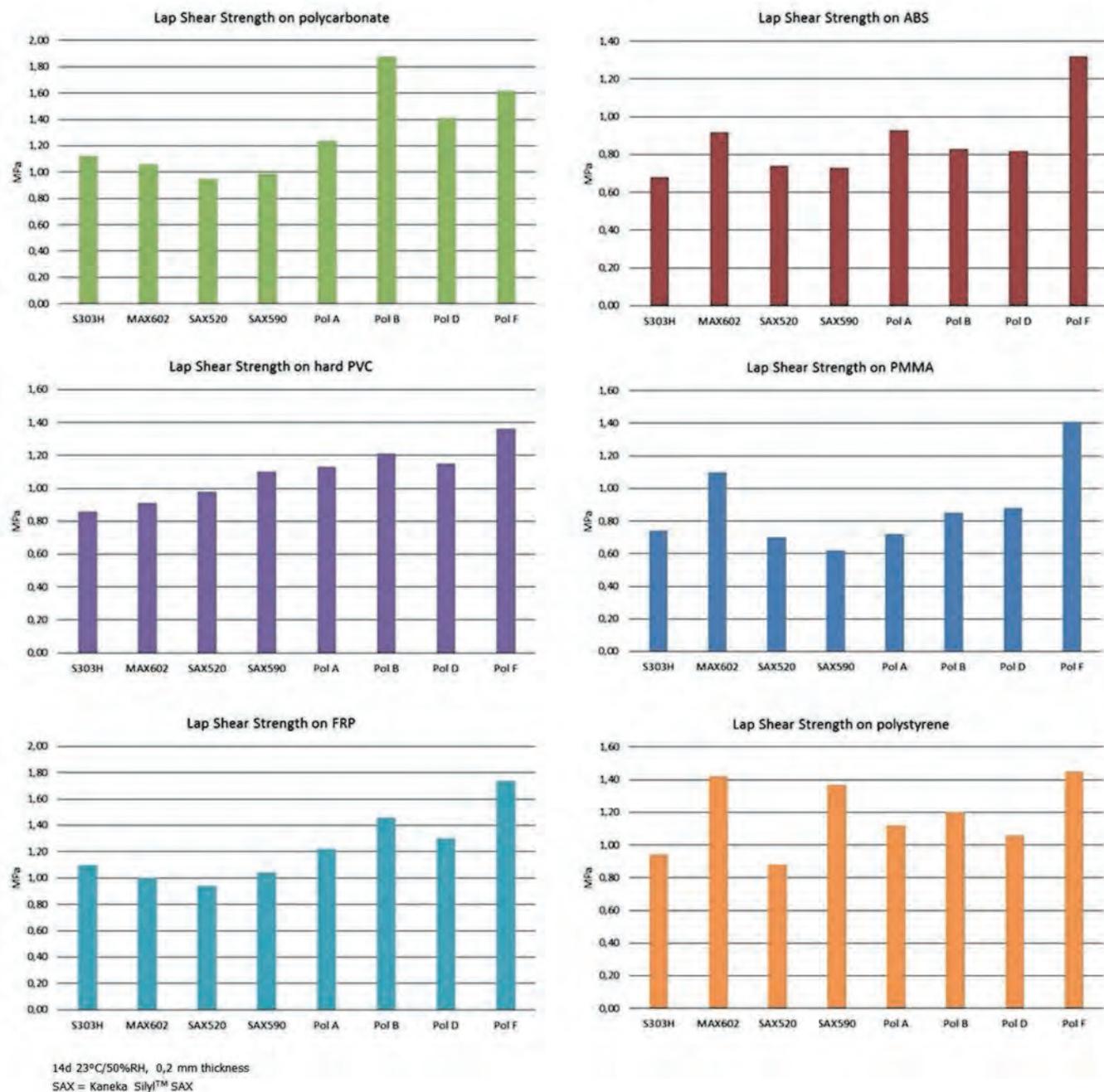


Fig. 3
Lap shear strength on different plastics in plastic adhesive model formulation
Scorrimento per sovrapposizione su varie plastiche di una formulazione modello di un adesivo per plastica

highest adhesive strength and shows that with 1 polymer strong adhesion to different plastics can be achieved.

GENERAL CONCLUSION

A new generation of high strength Kaneka MS Polymer™ grades were developed and it is shown that these polymers will improve the overall mechanical properties of the sealants and adhesives compared to the standard STPE. Higher strength and modulus can be achieved up to the level of the polyurethanes. On top also other properties as heat/moisture resistance, elastic recovery, adhesion to plastics, etc. have been improved. It has been shown that these polymers will open new opportunities, such as repair adhesives, (semi-) structural adhesives, etc.

screpolature, dopo 900 ore. Con tempi di esposizione ancora più lunghi non si sono formate altre screpolature e quelle esistenti non hanno subito ulteriori estensioni. Con il Polimero A, infine, non si sono formate screpolature dopo 1320 ore. È evidente che grazie ai nuovi polimeri ad alta tenacità, la resistenza all'invecchiamento atmosferico aumenta in modo significativo migliorando in modo considerevole questa proprietà.

In tab. 4 sono presentati anche i risultati del recupero elastico. La parte esaminata è stata allungata al 100% per 24 ore per poi essere rilasciata e il recupero è stato misurato dopo 1 ora e 24 ore: i nuovi polimeri hanno dimostrato un recupero elastico pari al 95%.

Un'altra proprietà che è stata esaminata è l'adesione su varie tipologie di

plastica, come il PVC duro, il poliestere fibro-rinforzato (FRP), il policarbonato (PC), il polistirolo (PS), il polimetilmetacrilato (PMMA) e l'ABS. È stata considerata una formulazione modello di adesivo per plastica dove il polimero era stato sostituito 1-1 per poi confrontare Kaneka MS Polymer™ S303H (DMS), Kaneka Silyl™ SAX520 (TMS), Kaneka Silyl™ MAX923 (modificazione acrilica standard), Polymer A, B e D (alta tenacità di base) e il Polymer F (alta tenacità e modificazione acrilica).

In fig. 3 sono riportati i risultati delle misure dello scorrimento per sovrapposizione su differenti tipologie di plastica. Fra tutti i dati registrati risulta chiaramente che il Polimero F offre la massima tenacità adesiva e che è possibile ottenere l'adesione forte di 1 polimero su varie plastiche.

CONCLUSIONI

È stata messa a punto una nuova generazione di varianti di Kaneka MS Polymer™ ad alta tenacità dimostrando che questi polimeri apportano grandi migliorie alle proprietà meccaniche in generale dei sigillanti e degli adesivi rispetto agli STPE in generale. Essi forniscono una superiore tenacità e modulo fino a raggiungere i livelli dei poliuretani. Sono state osservate migliorie anche di altre proprietà come la resistenza al calore/umidità, il recupero elastico, l'adesione sulla plastica e altre ancora. Si è infine dimostrato che questi polimeri daranno spazio a nuove opportunità, come nel caso degli adesivi per riparazione, semistrutturali e altri ancora.

ABOUT THE AUTHOR

Luc Peeters obtained a PhD in polymer chemistry at the University of Antwerp on electrically conductive polymers. He worked to a Research project at University of Antwerp on the thermal stability of oil-water emulsions for hot rolling of aluminium. From 2000 to 2001 he was a Scientific assistant in the Belgian Army to set up a synthesis lab for war gases. From 2001 to 2007 he was a Research Chemist at DuPont de Nemours responsible for the development of resins for automotive coatings. From 2007 to now he is R&D manager at Kaneka Belgium responsible for the development of sealants and adhesives based on MS Polymer™.

Luc Peeters ha conseguito un dottorato di ricerca in chimica dei polimeri presso l'Università di Anversa sui polimeri conduttivi elettricamente. Ha lavorato a un progetto di ricerca presso l'Università di Anversa sulla stabilità termica delle emulsioni olio-acqua per la laminazione a caldo dell'alluminio. Dal 2000 al 2001 è stato assistente scientifico dell'esercito belga, per creare un laboratorio di sintesi per i gas usati come armi chimiche. Dal 2001 al 2007 è stato ricercatore chimico presso DuPont de Nemours responsabile per lo sviluppo di resine per vernici per auto. Dal 2007 ad oggi è il responsabile della divisione R&S di Kaneka Belgium, responsabile di sviluppo adesivi e sigillanti con la tecnologia MS Polymer™.