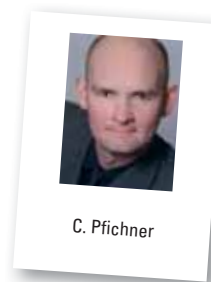


# Rheological additives in viscoelastic materials: Screening of suitable rheological additives by oscillatory rheometry

■ Dr. Eva-Maria Kutschmann, Dipl. Ing. (FH) Christian Pfichner - Lehvoss; Simone Ottani - Lehvoss Italia



C. Pfichner



## INTRODUCTION

Rheological test methods are useful to describe application and processing properties of viscoelastic materials such as adhesives, putties and sealants<sup>[1]</sup>. Due to high elasticity in these materials oscillatory test methods are preferred to rotational tests, as these are not suitable to completely characterize the behaviour of the products in industrial processing. The German Normenausschuss Materialprüfung (NMP) therefore elaborated a standardized test procedure which allows reliable investigation and evaluation of pasty viscoelastic adhesives by means of oscillatory rheometry.

Rheological test results correlate well to parameters of practical relevance. The method described in DIN 54458 (published in march 2013) is most suitable for filled and pasty adhesives, which are usually processed by automatic pumps and dosage units. As the rheological properties of the uncured materials are independent of the properties after the curing process tests according to DIN 54458 are generally suitable for all viscoelastic materials<sup>[2-3-4]</sup>. Environmental friendly formulations based on MS-polymers are of increasing importance in elastic sealants and adhesives as an alternative to PU-formulations<sup>[5]</sup>.

Pyrogenic silica and rheological additives based on fatty acid amides are typically used for rheological stabilisation in these formulations. In the future toxic raw materials are more and more replaced by non-toxic ingredients, where biobased and sustainable substances are preferred. Additionally, there is an increasing demand for rheological additives which can be activated at lower processing temperatures. Low energy consumption and reduced processing times (heating and cooling) during production are interesting ecologically and economically. The following report describes a method according to DIN 54458

allowing a fast screening of new rheological additives in viscoelastic materials based on silane terminated binders (MS-polymers). Examples from selected test formulations and investigations from our application laboratory are discussed.

## EXPERIMENTAL PART

### Rheometer

For rheological tests, a controlled stress rheometer MCR 301 (Anton Paar) was used with plate-plate-geometry PP25 (diameter 25 mm, distance 1 mm). Temperature was controlled at 23°C by a Peltier unit.

# Additivi reologici per materiali viscoelastici: Screening degli additivi reologici adeguati mediante reometria a regime oscillatorio

■ Dr. Eva-Maria Kutschmann, Dipl. Ing. (FH) Christian Pfichner - Lehvoss; Simone Ottani - Lehvoss Italia

## INTRODUZIONE

*I metodi di test reologici sono utili a descrivere le proprietà applicative e di processo dei materiali viscoelastici quali gli adesivi, gli stucchi e i sigillanti<sup>[1]</sup>. Per via dell'alta elasticità di questi materiali, si preferisce adottare i metodi di test a regime oscillatorio rispetto ai test rotazionali, poiché questi ultimi non si addicono alla caratterizzazione esaustiva della risposta di questi prodotti al trattamento industriale. L'ente tedesco Normenausschuss Materialprüfung (NMP) ha elaborato quindi una procedura di test standardizzata che consente di eseguire ricerche e valutazioni affidabili degli adesivi viscoelastici pastosi mediante reometria a regime oscillatorio. I risultati dei test reologici sono ben corre-*

*lati a parametri di rilevanza pratica. Il metodo descritto in DIN 54458 (pubblicato nel mese di marzo 2013) è particolarmente adatto ad adesivi saturi e pastosi, solitamente trattati con pompe automatiche e unità dosimetriche. Dal momento che le proprietà reologiche dei materiali non reticolati sono indipendenti dalle proprietà riscontrate a seguito del processo di reticolazione, i test eseguiti in base a DIN 54458 si addicono generalmente a tutti i materiali viscoelastici<sup>[2-3-4]</sup>. Le formulazioni ecocompatibili a base di polimeri MS hanno acquistato importanza per i sigillanti elastici e gli adesivi, in alternativa alle formulazioni PU<sup>[5]</sup>. La silice pirogenica e gli additivi reologici contenenti amidi di acidi grassi sono utilizzati tipicamente ai fini della stabilizzazione reologica di queste formulazioni.*

*Per il futuro, le materie prime tossiche saranno sempre più sostituite da ingredienti atossici, privilegiando sostanze sostenibili e di origine naturale. Inoltre, è in crescita la domanda di additivi reologici che possono essere attivati a temperature di processo inferiori. I bassi consumi di energia e i tempi abbreviati di processo (riscaldamento e raffreddamento) durante il processo di produzione sono interessanti dal punto di vista ecologico ed economico. In questo articolo è descritto un metodo basato su DIN 54458 che permette di eseguire velocemente lo screening dei nuovi additivi reologici nei materiali viscoelastici a base di leganti a terminazione silanica (polimeri MS). Si discutono gli esempi tratti dalle formulazioni e dalle ricerche sui test condotti nei laboratori applicativi.*

## PARTE SPERIMENTALE

### Reometro

*Per condurre i test reologici, è stato impiegato il reometro a sollecitazione controllata MCR 301 (Anton Paar) a geometria cono-piatto PP25 (diametro 25 mm, distanza 1 mm). La temperatura è stata mantenuta a 23°C con unità Peltier.*

### Metodi di test

*Il metodo DIN 54458 suggerisce come test standard la curva dell'ampiezza oscillatoria. La misura si divide in segmenti, che sono definiti nel software del reometro. Nel primo segmento di misura, i campioni di test sono preconditionati a forza di taglio costante, seguita da un segmento breve di ripristino con forze di taglio 0 s<sup>-1</sup>. Si rappresenta l'estensione dell'ampiezza:*

### Test methods

DIN 54458 method suggests an oscillatory amplitude sweep as a standard test. The measurement is divided into segments which are defined in the rheometer software. In the first measuring segment, the test samples are preconditioned at a constant shear rate, then a short recovery segment follows at shear rate  $0 \text{ s}^{-1}$ . After this the amplitude sweep is performed: Deformation amplitude is increased at a constant measuring frequency. These results are suitable for a general comparison of different formulations with respect to their processing properties.

Recovery of the material after shear is tested in an extended test procedure: A second reconditioning rotational segment is added, followed by an oscillatory recovery segment (oscillation-time-curve at a constant frequency, plotting  $G'$  and  $G''$  as a function of time).

### Correlation of rheological parameters and practical properties

The amplitude sweep is measured in the so-called linear viscoelastic range

(LVE), where the structure of the sample remains undestroyed. Resulting deformations  $\gamma$  are reversible. Storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  are plotted as a function of deformation  $\gamma$  or shear stress  $\tau$ , within the LVE the values of  $G'$  and  $G''$  remain at constant plateau values. In adhesives or sealants formulations this is typically at deformations below 0,1%, depending on selected test frequency and temperature. At a critical stress or deformation the structure changes, e.g.  $G'$  values decrease (see figure 1).

Values of  $G'$  correlate to the structural stability of the pasty material. The ratio between  $G''$  and  $G'$ , expressed by the loss factor  $\tan \delta$ , can be used to define the stringiness of the material. Additionally, from an amplitude sweep, yield point and flow point can be determined.

The structural stability of the adhesive string, resistance against gravity forces and other external influences, is mainly influenced by the elastic properties of the material (storage modulus  $G'$ ).

A material flow inhibited by the elastic restoring forces. The viscous properties are of minor importance, because even at very high viscosities some flow will be observed. A long-term stability of the adhesive string is only observed when  $G' > G''$ .

In Figure 1 the amplitude sweep measurement of a sealant formulation based on MS-polymer is shown as an example. As a rheological additive Luvotix AB, a polyamide powder, was incorporated at a process temperature of  $50^\circ \text{C}$ .

Here deformation  $\gamma$  was increased in logarithmic steps starting from 0,01% at a constant frequency of 10 Hz.

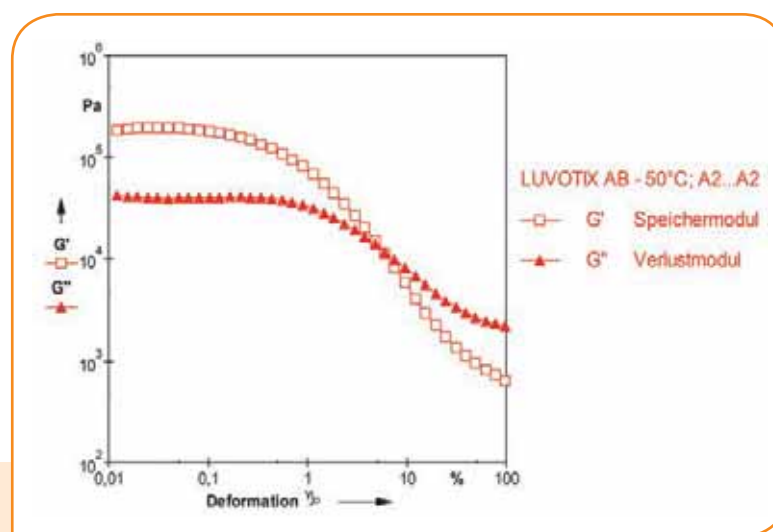


Fig. 1  
Amplitude Sweep of a sealant formulation based on MS-Polymer  
Estensione dell'ampiezza di una formulazione di sigillante a base di polimeri MS

*l'ampiezza della deformazione viene incrementata con una frequenza di misura costante. Questi risultati sono idonei a delineare una comparazione generale fra le varie formulazioni in relazione alle loro proprietà di processo.*

*Il recupero del materiale a seguito della somministrazione delle forze di taglio viene analizzato seguendo una procedura di test articolata: aggiunta di un secondo segmento di ricondizionamento rotazionale, seguita dal segmento di recupero oscillatorio (curva-tempi-oscillazione a frequenza costante, rappresentando  $G'$  e  $G''$  in funzione del tempo).*

### Correlazione fra i parametri reologici e le proprietà pratiche

*L'estensione dell'ampiezza viene misurata nel cosiddetto range viscoelastico lineare (LVE), dove la struttura del campione rimane integra. Le deformazioni risultanti  $\gamma$  sono reversibili. Il modulo di stoccaggio  $G'$  e di perdita  $G''$  sono rappresentati in funzione della deformazione  $\gamma$  o della sollecitazione da taglio  $\tau$ ; entro LVE,*

*i valori di  $G'$  e  $G''$  si mantengono su valori costanti di plateau. Nelle formulazioni degli adesivi o dei sigillanti si tratta di deformazioni inferiori allo 0,1% in base alla frequenza e alla temperatura dei test selezionati. Con valori di sollecitazione o deformazione critica la struttura cambia, cioè i valori  $G'$  diminuiscono (fig. 1).*

*I valori  $G'$  sono correlati alla stabilità strutturale del materiale pastoso. Il rapporto fra  $G''$  e  $G'$ , espresso con il fattore di perdita  $\tan \delta$  può essere utilizzato per definire la viscosità del materiale. Inoltre, dall'estensione dell'ampiezza, è possibile determinare il carico di snervamento e il punto di scorrimento.*

*La stabilità strutturale della stringa adesiva, la resistenza contro le forze di gravità ed altriflussi esterni, è interessata principalmente dalle pro-*

*prietà elastiche del materiale (modulo di stoccaggio  $G'$ ). Un materiale scorre quando inibito dalle forze di recupero elastico. Le proprietà viscosive rivestono una minore importanza perché anche in condizioni di alto tasso di viscosità si osserva un certo scorrimento. La stabilità a lungo termine della stringa adesiva è osservata soltanto quando  $G'$  è maggiore di  $G''$ .*

*In fig. 1 è rappresentata a titolo di esempio la misura dell'estensione dell'ampiezza di una formulazione di sigillante a base del polimero MS. Come additivo reologico, la poliammide in polvere Luvotix AB è stata incorporata ad una temperatura di processo di  $50^\circ \text{C}$ .*

*In questo caso, la deformazione  $\gamma$  è stata incrementata in base alla scala logaritmica, a partire da 0,01% e a frequenza costante di 10Hz.*

### AMPLITUDE SWEEP AS A QUICK AND EASY SCREENING METHOD FOR TESTING NEW RAW MATERIALS

Oscillatory tests such as the amplitude sweep is a fast and reliable test method to predict structural stability of the adhesive. Therefore this test is suitable for raw material screenings.

### L'ESTENSIONE DELL'AMPIEZZA COME TECNICA DI SCREENING VELOCE E SEMPLICE PER ESEGUIRE IL TEST DELLE NUOVE MATERIE PRIME

*I test a regime oscillatorio come l'estensione dell'ampiezza rappresentano un metodo di test veloce e affidabile per indagare preventivamente la stabilità strutturale dell'adesivo. Di conseguenza, questo test è adatto allo screening della materia prima.*

### Esempio 1: Valutazione dei nuovi additivi reologici in una formulazione da test

*In una formulazione test sono stati incorporati a  $50^\circ \text{C}$  tre nuovi additivi reologici organici. I campioni sono stati confrontati eseguendo i test oscillatori con un campione standard di riferimento contenente l'additivo reologico in questione. In fig. 2 è rappresentato il secondo segmento della procedura di test (estensione dell'ampiezza). Il modulo di stoccaggio  $G'$  può essere utilizzato come misura della stabilità strutturale della formulazione. In questo esempio, con Luvotix VP031*

**Example 1: Evaluation of new rheological additives in a test formulation**

Three new organic rheological additives were incorporated at 50°C in a test formulation. Samples were compared by oscillatory tests to a reference standard sample containing the reference rheological additive. In figure 2 the second segment of the test procedure is shown (amplitude sweep). Storage modulus  $G'$  can be used as a measure for structural stability of the formulation. In this example, with Luvotix VP031 very similar results were obtained compared to the standard reference formulation.

It is an interesting fact that the standard additive needs higher processing temperatures compared to the Luvotix grades. Luvotix AB, PAB and VP031 are activated at 50°C whereas the standard grade requires 70°C for activation.

At 50°C, compared to the standard grade, the additive forms a softer paste where as softer structure was observed when using Luvotix AB.

When processing Luvotix VP031, a polyolefin stabilised stearic acid derivative, at 50°C the same structure stability was achieved as with standard material at 70°C.

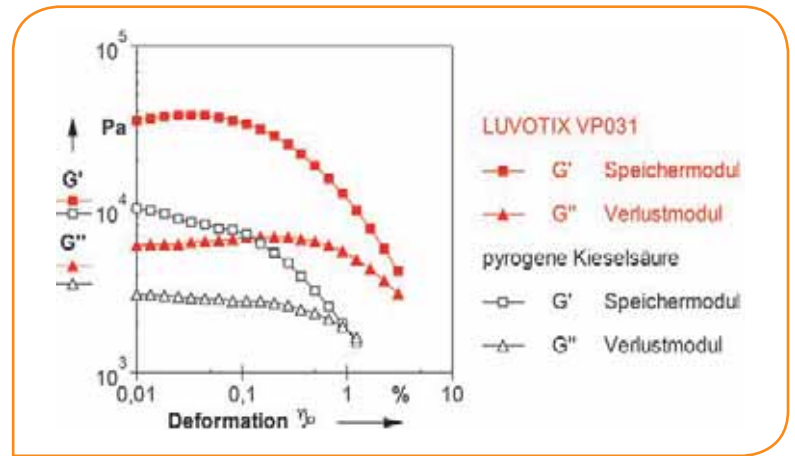


Fig. 3 Substitution of hydrophobically modified silica by Luvotix VP031 in a MS-polymer formulation  
Sostituzione di una silice a modificazione idrofoba con Luvotix VP031 in una formulazione di polimeri MS

**Example 2: Substitution of pyrogenic silica by Luvotix VP031**

In another test formulation we tested if pyrogenic silica (hydrophobic modified) may be replaced by Luvotix VP031 (see fig. 3). In the same base formulation 3% of pyrogenic silica could be replaced by only 1% Luvotix VP031. Results in figure 3 show that higher structural stability is achieved with the additive in this formulation. From these rheological test results we conclude: Luvotix VP031 is a cost-saving and

easy-to-handle alternative to hydrophobically modified fumed silica. A partial or complete substitution of pyrogenic silica by Luvotix VP031 is possible.

**Example 3: Correlation of viscoelastic parameters and practical application tests**

In figure 4 oscillatory amplitude sweeps of various formulations are shown. Storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  are plotted as a function of deformation.

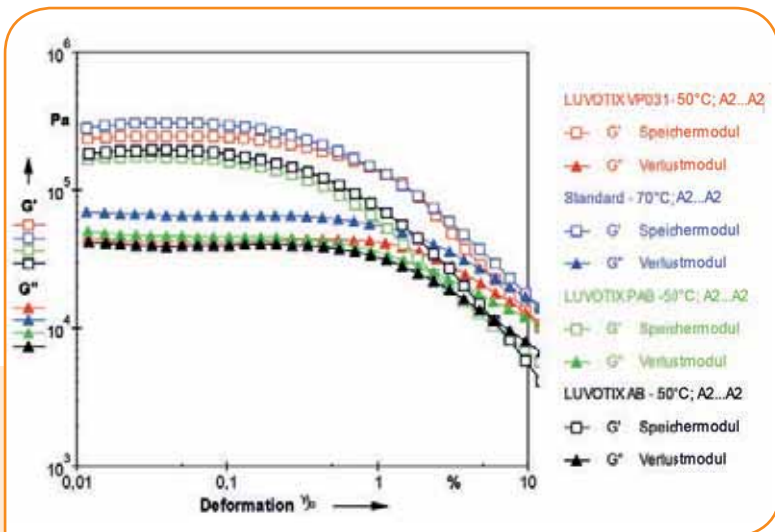


Fig. 2 Testing new rheological additives in a MS-polymer system, compared to standard material  
Analisi dei nuovi additivi reologici in un sistema a base di polimeri MS, rispetto al materiale standard

sono stati ottenuti risultati molto simili rispetto alla formulazione standard campione.

È interessante notare che l'additivo standard richiede temperature di processo superiori rispetto alle varianti Luvotix. Luvotix AB, PAB e VP031 sono attivati a 50°C mentre la variante standard richiede 70°C per attivarsi.

A 50°C, rispetto alla variante standard, l'additivo dà una pasta più morbida mostrando una minore stabilità strutturale. Una struttura più morbida è stata osservata anche utilizzando Luvotix AB. Nel trattamento di Luvotix VP031, un derivato dell'acido stearico stabilizzato con poliolefina, si è ottenuta a 50°C la medesima stabilità strutturale come con il materiale standard a 70°C.

**Esempio 2: sostituzione della silice pirogenica con Luvotix VP031**

In un'altra formulazione test si è verificato se la silice pirogenica (a modificazione idrofoba) potesse essere sostituita da Luvotix VP031 (fig. 3). Nella stessa formulazione di base è stato possibile sostituire il 3% di silice pirogenica con una quantità di Luvotix VP031 all'1%. I risultati di fig. 3 mostrano che in questa formulazione, con l'additivo si è raggiunta una stabilità strutturale superiore. Dai risultati di questo test reologico si è giunti alle seguenti conclusioni: Luvotix VP031 è un'alternativa a costi ridotti e di facile gestione alla silice pirogenica a modificazione idrofoba. La sostituzione parziale o completa della

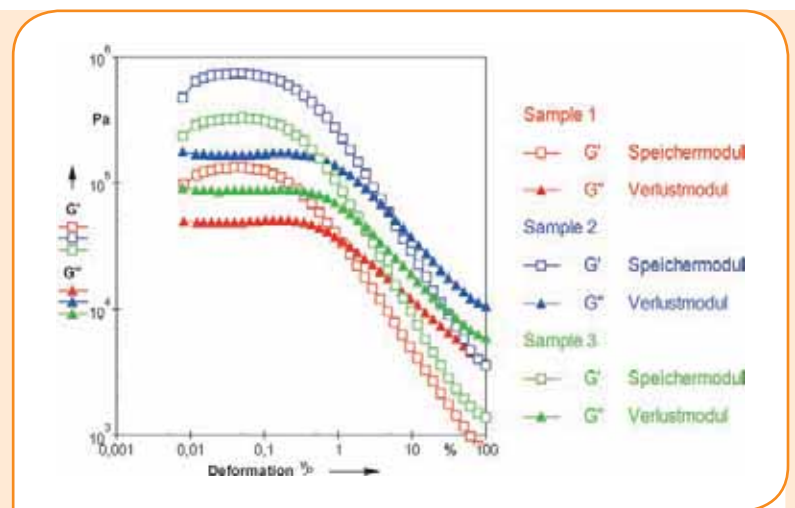


Fig. 4 Amplitude sweep of different formulations  
Estensione dell'ampiezza di varie formulazioni

silice pirogenica con Luvotix VP031 risulta infine possibile.

**Esempio 3: correlazione fra i parametri viscoelastici e i test applicativi pratici**

In fig. 4 sono rappresentate le estensioni dell'ampiezza oscillatoria di varie

formulazioni. Il modulo di stoccaggio  $G'$  e il modulo di perdita  $G''$  sono schematizzati in funzione della deformazione. Si riporta anche la correlazione fra la stabilità strutturale e i valori  $G'$ . Nel campione 2 si osserva la massima stabilità strutturale, seguito dal campione 3, mentre nel campione da test 1 si



The correlation between structural stability and  $G'$ -values can be seen. Highest structural stability is observed in sample 2, followed by sample 3. Weaker structures, expressed by lower values of  $G'$ , are observed in test sample 1.

It is suggested to use the ratio  $G''/G'$ , the so-called loss factor  $\tan \delta$ , in order to describe the stringiness of a viscoelastic material. The following data table shows results at 0,1% deformation:

Test formulation Formulazione test	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$\tan \delta = G''/G'$
Sample 2 Campione 2	$6,9 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	0,2
Sample 3 Campione 3	$3,1 \cdot 10^5$	$8,7 \cdot 10^4$	0,28
Sample 1 Campione 1	$1,5 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$	0,39

Tab. 1

All samples show values of  $\tan \delta$  between 0,2 to 0,4, this is a "very short" stringiness. Only when  $\tan \delta > 0,8$ , there is "medium to long" stringiness observed.

#### Example 4: Influence of processing temperature on the structural stability

In a test formulation the influence of processing temperature on the structural stability was investigated. Luvotix SAB was used as a rheological

additive, it was incorporated at 40°, 60° and at 70°C. Test results in figure 5 show that higher structural stabilities, expressed by high values of  $G'$ , are obtained when processed at higher temperatures.

Obviously, this rheological additive, a polyamide blend, is better activated at higher temperatures. At lower processing temperatures a higher dosage of rheological additive is required to achieve the same values of  $G'$ .

#### CONCLUSIONS

Development of new adhesives and sealants or other viscoelastic materials is faster and more easy when modern rheological measuring techniques are used in combination to practical application tests. As a fast and reliable screening method for evaluation of new raw materials an oscillatory amplitude sweep can be successfully used.

Examples from selected test formulations demonstrate that oscillatory tests are very suitable to describe the viscoelastic properties and the effect of rheological additives. Luvotix VP031 or polyamide based additives Luvotix AB, PAB or SAB are suitable as rheological additives in formulations based on MS-polymers.

#### REFERENCES

- [1] Thomas Mezger, Das Rheologie-Handbuch, 2. Auflage, Vincentz, Hannover, 2006
- [2] Manfred Schumann, Adhäsion 03/2010, S.28 ff
- [3] Didier Lootens et al., Adhäsion 05/2011, S.32 ff
- [4] DIN 54458:2013-03 Strukturklebstoffe – Bestimmung des Fließ- und Applikationsverhaltens von viskoelastischen Klebstoffen mit Hilfe der Oszillationsrheometrie
- [5] B. Müller, W. Rath, Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen, Coatings Compendien, Vincentz, Hannover, 2004.



osservano strutture più deboli espresse da valori  $G'$  inferiori.

Si consiglia l'uso del rapporto  $G''/G'$ , il cosiddetto fattore di perdita  $\tan \delta$  nell'intento di descrivere la viscosità di un materiale viscoelastico. I dati elencati in tab. 1 presentano i risultati con valori di deformazione pari allo 0,1% (vedere tab. 1).

Tutti i campioni presentano valori  $\tan \delta$  compresi fra lo 0,2 e lo 0,4, una viscosità "molto ridotta". Soltanto quando  $\tan \delta$  è maggiore di 0,8, si riscontra una viscosità da "media ad alta".

#### Esempio 4: influsso esercitato dalla temperatura di processo sulla stabilità strutturale

È stato studiato l'influsso esercitato dalla temperatura di processo sulla stabilità strutturale in una formulazione test. Luvotix SAB è stato impiegato come additivo reologico, incorporato a 40°-60° e 70°C. I risultati del test riportati in fig. 5 mostrano che nei casi di trattamento a temperature superiori si ottiene una stabilità strutturale superiore, espressa con valori elevati di  $G'$ . Ovviamente, questo additivo reologico,

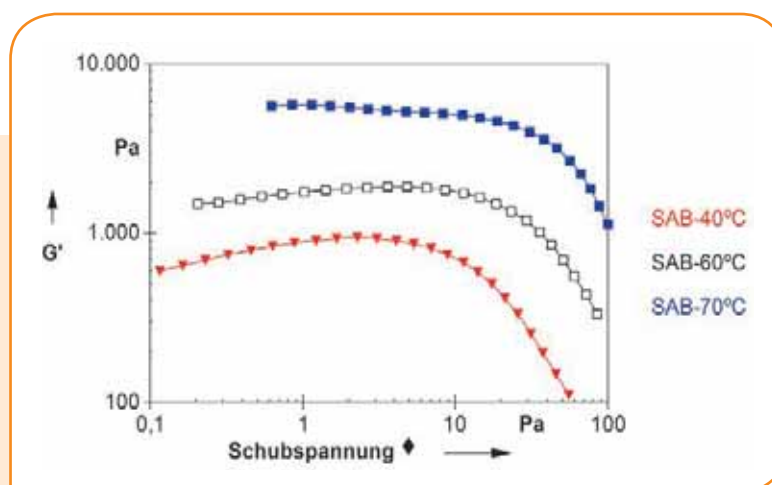


Fig.5 Influence of processing temperature on the structural stability  
Influsso esercitato dalla temperatura di processo sulla stabilità strutturale

una miscela di poliammide, è attivato in modo migliore a temperature più elevate. A temperature di processo inferiori, per ottenere gli stessi valori  $G'$  è richiesta una quantità maggiore di additivo reologico.

#### CONCLUSIONI

Lo sviluppo dei nuovi adesivi e sigillanti o di altri materiali viscoelastici è risultato più veloce e agevole quando veni-

vano impiegate le moderne tecniche di misura reologica, in combinazione con test applicativi pratici. Inoltre, come tecnica di screening veloce ed affidabile per la valutazione delle nuove materie prime può essere adottata con successo l'estensione dell'ampiezza oscillatoria.

Gli esempi tratti dalle formulazioni di test selezionate hanno dimostrato che i test oscillatori sono particolarmente idonei a descrivere le proprietà viscoelastiche e l'effetto esercitato dagli

additivi reologici. Luvotix VP031 o gli additivi a base di poliammide Luvotix AB, PAB o SAB sono efficaci additivi reologici per formulazioni a base di polimeri MS.

#### curriculum vitae

Christian Pfichner is a Chemical Engineer. He started his career as a shift leader and Head of R&D in binder production, then he changed to a Technical Service Team. In 2009 he joined Product Development and Technical Service at Lehmann & Voss, Hamburg. Since 2014 he is Technical Sales manager in the business unit Surface Technology.

Christian Pfichner è un ingegnere chimico. Ha iniziato la sua carriera come capo turno e capo della Ricerca & Sviluppo nel business della produzione di leganti, poi nel Team del Servizio Tecnico. Nel 2009 entra a far parte dello sviluppo di prodotti e servizi tecnici in Lehmann & Voss di Amburgo. Dal 2014 è Responsabile Tecnico delle vendite nella business unit delle tecnologie di superficie.