

Neuartige Bindemittel für Dicht- und Klebstoffe auf Basis seitenständig silanmodifizierter Polymere

Dieser Artikel stellt eine neue Klasse seitenständig silanmodifizierter Polymere vor, die im Weiteren als NEW-SPs bezeichnet werden soll. Dargelegt werden verschiedene Punkte, die die technische Neuerung der Polymere und deren Vorteile in verschiedenen Anwendungen beschreiben. Die NEW-SP-Polymere unterscheiden sich unter anderem durch ihr Produktionsverfahren signifikant von allen bisher im Markt vertretenen silanterminierten Polymeren.

1. Einleitung

Verfügbare Polymere im Markt nutzen für ihre Herstellung zumeist hochmolekulare Polyether, die entweder über eine Allylierungsreaktion mit Silangruppen (MS-Polymere oder SPEs = silanmodifizierte Polyether) oder aber über eine Urethanverknüpfung mit einem Silan terminal umgesetzt werden (SPURs = silanmodifizierte Polyurethane).

NEW-SPs benötigen für den Aufbau der Polymerkette keine Polyether als Rohstoffbasis, da das Polymerrückgrat jegliche und unterschiedliche polymeren oder monomeren Bestandteile aufweisen kann, die in einem weiteren Schritt mit ein oder mehreren Bausteinen in einer modifizierten Alkoxylierungsreaktion umgesetzt werden. In der Alkoxylierungsreaktion können seitenständig silylgruppenmodifizierte Alkoxylierungsmittel allein oder in Mischung mit nicht-silylgruppentragenden Alkoxylierungsmitteln eingesetzt werden. Durch die Möglichkeit Teile des Polymerrückgrats oder das ganze Polymer während der Reaktion aufzubauen, ergeben sich vielfältigste Möglichkeiten das Polymer-

rückgrat abweichend von reinen PPG (Polypropylenglykol)-Strukturen zu gestalten (Abb. 1).

Aus der daraus resultierenden Variabilität des Polymerrückgrats lassen sich Steigerungen von Festigkeiten, Verklebungskräften und Anfangsklebrigkeiten ableiten. Aus der seitenständigen Modifikation mit Silangruppen lassen sich eine bessere Elastizität, verbesserte Durchhärtung und eine höhere Stabilität der Polymere erklären.

Um die Eigenschaften der neuen silanmodifizierten Polymere besser beschreiben zu können, wurden systematische Untersuchungen an entsprechenden Strukturen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, Struktur-Wirkungsbeziehungen aufzustellen und dadurch Vorteile der NEW-SP-Polymere besser beschreiben zu können. In ersten grundlegenden Untersuchungen wurden drei Charakteristika gefunden, durch die sich die

NEW-SP-Polymere von marktüblichen Produkten abgrenzen lassen:

1. Verbesserte Elastizität für hohe Anforderungen an das Rückstellvermögen
2. Verbesserte Durchhärtung für tiefere Fugen oder große Flächenverklebungen
3. Verbesserte Beständigkeit gegenüber Kalt- und Kochwasser für langlebigere Dicht- und Klebstoffe.

Da die hier vorgestellten NEW-SPs darauf ausgelegt sind, den Markt für Dichtstoffe und flexible Klebstoffe zu adressieren, wurde eine umfassende Untersuchung mit Basispolymeren, die ein Molekulargewicht von >12000 g/mol und einem Silylgruppen Anteil von 2,5–9 % bezogen auf das Polymer aufweisen, durchgeführt. Im Folgenden sollen die augenscheinlichsten Vorteile der NEW-SP-Technologie gegenüber marktüblichen Produkten diskutiert werden. Die Variabilität des Polymerrückgrats sowie der Silylmodifizierung kann auch in anderen Anwendungsbereichen außerhalb der Dicht- und Klebstoffindustrie zukünftig vorteilhaft genutzt werden.

▼ **Tab. 1:** Basisformulierung NEW-SPs

	Anteil / %
Silanmodifiziertes Polymer	20–25
Füllstoff	45–55
Weichmacher	12–18
VTMO	1–3
Haftvermittler	1–3
TiO ₂ /Pigmente	ca. 0,5
Rheologieadditiv	1–3
Stabilisatoren	ca. 1,5
Katalysator	0,1–0,4

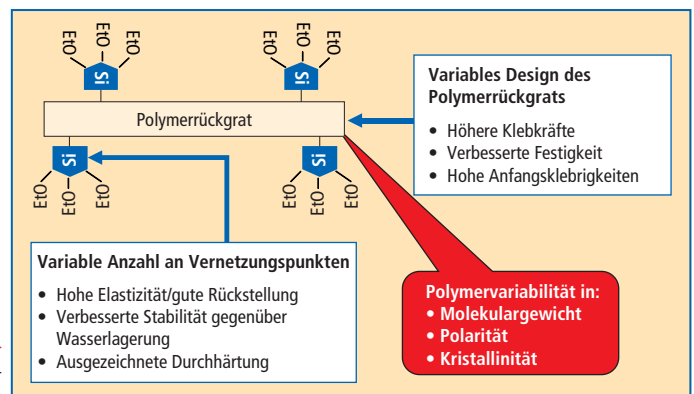


Abb. 1: Design und resultierende Vorteile der NEW-SP-Technologie

* Melanie Roessing
melanie.roessing@evonik.com
Market Manager Tegopac & Polymer ST
Evonik Industries AG, Essen

2. Elastizität und daraus resultierendes Rückstellverhalten

Es wurden verschiedene Molekulargewichte und Vernetzungsgrade untersucht, um das optimale Produktdesign für Dichtstoffe und flexible Klebstoffe zu finden. Für eine gute Mechanik ist es erforderlich, eine ausreichende Länge zwischen den einzelnen Vernetzungspunkten einzustellen, um eine möglichst hohe Dehnung des Polymeren zu erzielen. Die Vernetzungspunkte werden jedoch, neben der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymerketten, auch für den Festigkeitsaufbau benötigt. Es ist also zwingend notwendig, die richtige Vernetzungsdichte einzustellen, um die optimale Balance zwischen Dehnung und Festigkeit zu erzielen. Für die Evaluierung wurden Basisformulierungen gemäß **Tabelle 1** verwendet.

Abbildung 2 zeigt ein niedermoduliges Polymer mit von P1 nach P4 abnehmender Zahl an Vernetzungspunkten. Mit abnehmender Anzahl an Vernetzungspunkten und somit auch ansteigendem Abstand zwischen denselben, ist eine Steigerung der Dehnung zu sehen. Im Gegensatz dazu steigt die Festigkeit von P4 nach P2 an. Eine weitere Erhöhung der Vernetzungspunkte hin zu P1 liefert jedoch einen Abfall der Festigkeit.

Dieses Verhalten lässt sich über einen Molekulargewichtsbereich von 12 000–20 000 g/mol im Basispolymer feststellen. Die optimale Dosierung von Vernetzungseinheiten liegt im Bereich von 3,7–6,5 % an Vernetzungseinheiten pro Basismolekül. Alle Vernetzungseinheiten im Molekül können sowohl di- als auch trifunktionell sein.

Sinkt der Anteil an Vernetzungspunkten lässt sich zwar, wie im Produkt P4 erkennbar, eine gute Dehnung erzielen, an der abfallenden Festigkeit ist aber zu erkennen, dass das Produkt Untervernetzungsseigenschaften zeigt. Es ist zu erwarten, dass die entsprechende Formulierung mit einem solchen Polymer ein plastisches Verhalten mit schlechten Rückstellungseigenschaften aufweist. Für eine gute Elastizität und eine daraus resultie-

rende gute Rückstellung ist die optimale Ausbildung eines Polymernetzwerkes mit einem nicht zu großen Anteil an freien nicht in das Polymer eingebundenen Enden notwendig. Insbesondere Polymertypen wie die Polymere P2 und P3 eignen sich für die Formulierung elastischer Dichtstoffe mit hoher Rückstellung. Eine hohe Rückstellung bzw. eine gute Elastizität wird zum Beispiel für Dichtstoffe im Baubereich und für Vergla-

sungsanwendungen gefordert, die die Anforderungen nach ISO 11600-F&G-25LM bzw. ISO 11600-F&G-25HM erfüllen müssen.

Heutige Dichtstoffe auf Basis silantermierter Polymere haben oftmals das Problem der Erreichung der notwendigen Rückstellung. **Abbildung 3** zeigt eine Zusammenstellung von im Markt erhältlichen Formulierungen auf Basis silantermierter Produkte.

Abb. 2: Darstellung eines niedermoduligen NEW-SP mit verschiedenen Anteilen an Vernetzungspunkten (Werte ermittelt mit S2-Prüfkörpern)

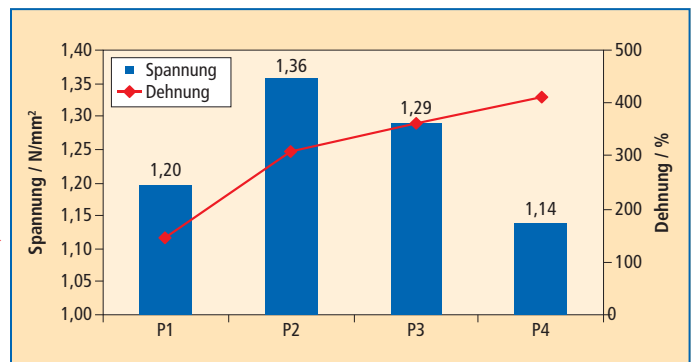


Abb. 3: Übersicht über erhältliche Marktprodukte auf Basis SPE/SPUR

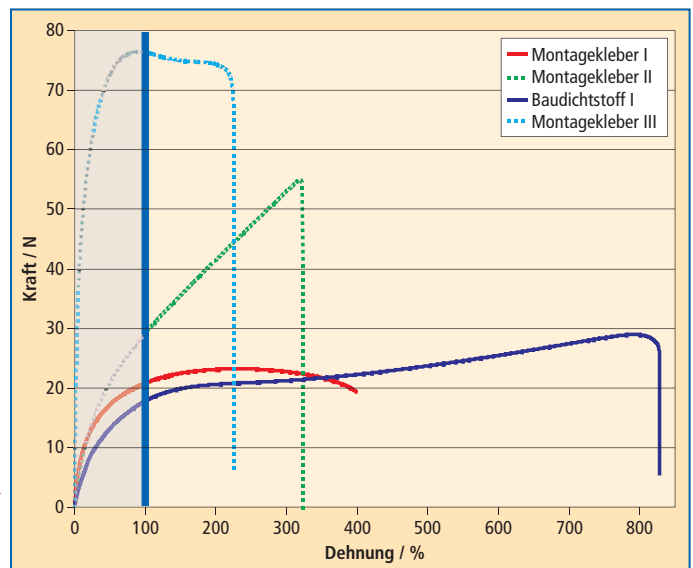
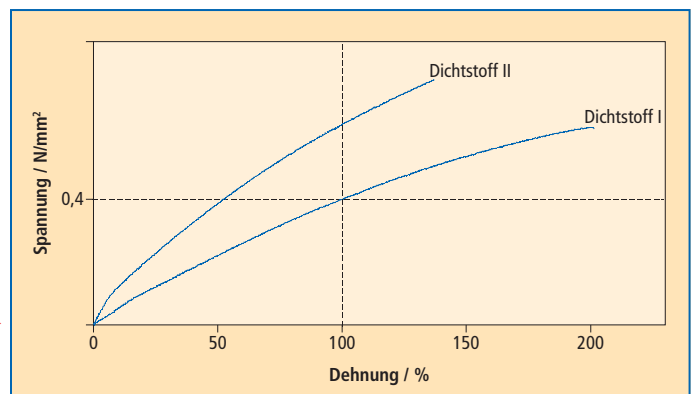


Abb. 4: Spannungs-Dehnungsverhalten von NEW-SP-Formulierungen



Teilweise zeigen die aufgeführten Produkte bereits bei geringen Dehnungen deutliche plastische Anteile, was am nicht-linearen Kurvenverlauf zu sehen ist. Tritt das plastische Verhalten bereits bei geringen Dehnungen auf, ist das Rückstellvermögen eines Dichtstoffes für anspruchsvolle Anwendungen im Baubereich und für Verglasungsanwendungen nicht geeignet. Damit ein Dichtstoff zum Beispiel die Anforderungen gemäß ISO 11600-F-25LM erfüllt, muss der Dehnspannungswert (Modul bei 100 % Dehnung) $<0,4 \text{ N/mm}^2$ sein und gleichzeitig muss ein Rückstellvermögen von $>70 \%$ erreicht werden. Produkte wie der in **Abbildung 3** auf-

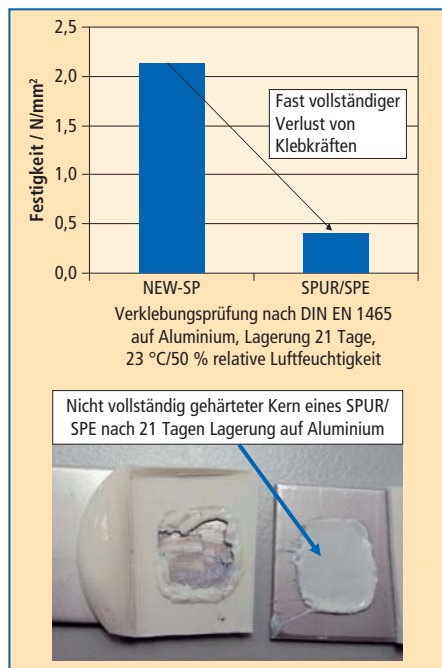
geführte Baudichtstoff I erreichen diese Werte nur knapp.

Abbildung 4 zeigt Formulierungen auf Basis der NEW-SP-Polymeren. Hier ist im Bereich der Dehnung bis 100 % ein deutlich linearer Kurvenverlauf zu erkennen und somit ein höherer elastischer Anteil vorhanden. Dies gewährleistet, dass eine ausreichend hohe Rückstellung erreicht werden kann. Produkte auf Basis der NEW-SP-Technologie zeigen jedoch aufgrund ihrer höheren Elastizität im direkten Vergleich mit Marktprodukten wie dem Baudichtstoff I eine insgesamt niedrigere Dehnung.

lierten Polymeren unter Nutzung von Teflonkeilen durchgeführt. Diese besitzen eine Einkerbung von 1–10 mm Tiefe. Die Formulierung wird in den Keil eingefüllt und nach jeweils 24 h wird der Durchhärtungsfortschritt aufgezeichnet.

Abbildung 5 zeigt die Auswirkung einer nicht vollständigen Durchhärtung auf die Verklebeleistung von Formulierungen. Es wurden vergleichbare Formulierungen auf Basis SPUR/SPE und NEW-SP vermessen. Hier ist deutlich zu erkennen, dass aufgrund der unvollständigen Durchhärtung der Formulierung auf Basis SPUR/SPE ein nahezu vollständiger Festigkeitsverlust zu verzeichnen ist.

Abb. 5: Durchhärtungsverhalten der NEW-SP-Polymeren gegenüber SPUR/SPE



3. Durchhärteverhalten der NEW-SPs

Die NEW-SPs besitzen Vernetzungseinheiten, die während der Aushärtung Ethanol abspalten. Aufgrund dessen sind sie im direkten Vergleich zu marktüblichen Polymeren jedoch keineswegs langsamer in Bezug auf Hautbildungszeiten. Insbesondere gilt dies aber in Bezug auf die Tiefenhärtung.

NEW-SP-Polymeren zeigen im Gegensatz zu marktüblichen Produkten, die zumeist reine Methanolabspalter sind, eine vollständige Tiefenhärtung. Bei heutigen Systemen auf Basis silanterminierter Polymeren sinkt die Durchhärtungsgeschwindigkeit ab einer Tiefe von ca. 6–7 mm gegen null, wohingegen im gleichen Zeitraum mit einem NEW-SP eine Durchhärtung von $>10 \text{ mm}$ erreicht werden konnte. Diese Messungen wurden an formu-

Erklären lässt sich die bessere Durchhärtung der NEW-SPs durch die offensichtlich bessere Verfügbarkeit durch seitenständige Vernetzungseinheiten und deren statistische Verteilung in den NEW-SPs. Eine unvollständige Durchhärtung wie sie in **Abbildung 5** zu sehen ist, führt dazu, dass Flächenverklebungen bei der Montage von größeren Bauteilen nicht zuverlässig möglich sind. NEW-SP-basierte Formulierungen können hier aufgrund ihres Durchhärteverhaltens im Bereich der Montagekleber deutliche Vorteile bieten.

4. Verbesserte Beständigkeiten gegenüber Kalt- und Kochwasserprüfungen

Mit der NEW-SP-Technologie auf Basis reiner Polyetherstrukturen wurden größere Versuchsreihen zum Verhalten in Koch- und Kalt-

Abb. 6: Festigkeitsverlust von silanmodifizierten Polymeren in Koch- und Kaltwasserprüfungen

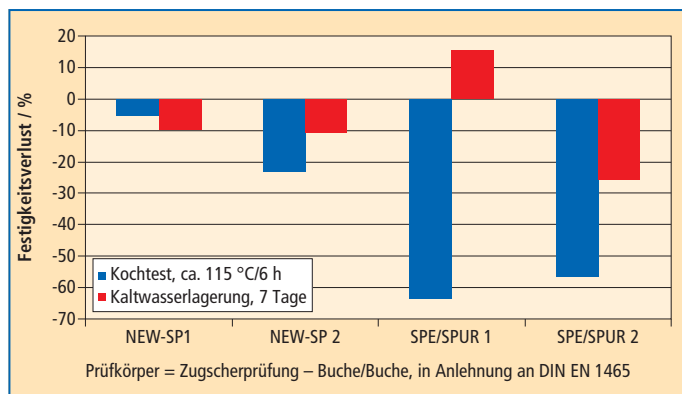
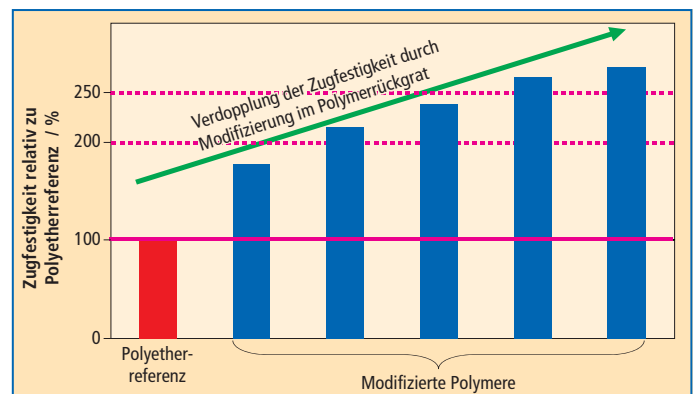


Abb. 7: Festigkeitssteigerungen durch gezielte Modifizierungen im Polymerrückgrat der NEW-SPs



wasser durchgeführt. Grundsätzlich ging es darum, zu zeigen, ob sich durch die seitenständige Anordnung und den vergleichsweise höheren Anteil an Vernetzungsstellen ein Vorteil in Bezug auf die Beständigkeiten gegenüber den bekannten SPUR/SPE-Systemen ergibt. In verschiedenen Prüfungen, die mit marktüblichen Materialien im direkten Vergleich gemacht wurden, konnte der Nachweis wie in **Abbildung 6** beschrieben positiv geführt werden.

NEW-SP-Polymere zeigen im direkten Vergleich einen wesentlich geringeren Festigkeitsabbau als vergleichbare marktverfügbare SPE/SPUR-Materialien. Bei allen geprüften Produkten kam es ausschließlich zu Kohäsionsbrüchen. Daraus lässt sich ableiten, dass die vorwiegend seitenständige Anordnung der Vernetzungspunkte auch zu einer höheren Stabilität in Koch- und Kaltwasserprüfungen führt.

Diese Prüfung zum Festigkeitsabbau ist beispielsweise besonders relevant für Anwendungen im Bereich der Holzverklebungen. Heute werden dort häufig Polyurethanklebstoffe eingesetzt, die aufgrund ökologischer Anforderungen ersetzt werden. Silanmodifizierte Produkte basierend auf NEW-SP-Technologie können hier eine interessante Alternative darstellen.

5. Ausblick

Über die genannten Produktvorteile der NEW-SPs hinaus, sollen zukünftig auch Anwendungen adressiert werden, bei denen Festigkeiten von >6 MPa benötigt werden. Insbesondere soll dies durch Polymerstrukturen abweichend von Standard-Polyetherstrukturen geschehen. In verschiedenen Basisversuchen konnte nachgewiesen werden, dass die Festigkeiten von Polymeren sowie Verklebun-

gen verdoppelt bis verdreifacht werden konnten. Als silanmodifizierte Polymere bieten die NEW-SPs interessante Vorteile über die bisher verfügbaren Polymere hinaus. Technisch anspruchsvolle Verklebungen oder Abdichtungen können mit diesen Produkten sehr gut realisiert werden. Angesichts zunehmend strengerer regulatorischer Auflagen bieten NEW-SP-Polymere zusätzlich die Möglichkeit sowohl zinn- als auch weichmacherfrei zu formulieren; außerdem sind sie isocyanat- und methanolfrei.

Darüber hinaus bietet die Technologie auch zukünftig breite Anwendungsmöglichkeiten durch die Ausschöpfung der Variabilität im Moleküldesign. Eine Adressierung von Märkten im Bereich Klebstoffe über das heutige Maß hinaus, eröffnet zusätzliche Möglichkeiten in der Marktbearbeitung.



Visions become reality.

COMPOSITES EUROPE

09.-11.10.2012 | Messe Düsseldorf

7. Europäische Fachmesse & Forum für Verbundwerkstoffe, Technologie und Anwendungen

www.composites-europe.com

Veranstalter:

Partner:



COMPOSITES EUROPE