

DISS. ETH NO. 20060

**STRUCTURE–PROPERTY RELATIONSHIPS OF ONE–COMPONENT
MOISTURE–CURING POLYURETHANE ADHESIVES
UNDER THERMAL LOAD**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

SEBASTIAN CLAUSS

Dipl.-Ing., TU Dresden

born August 28, 1980 in Meißen

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Peter Niemz, examiner

Prof. Dr. sc. techn. Mario Fontana, co-examiner

Prof. Dr. nat. techn. Rupert Wimmer, co-examiner

2011

Summary

The objective of this thesis is to investigate the structure-property relationships of one-component moisture-curing polyurethane (1C PUR) adhesives under thermal load. Therefore, the chemical composition of PUR prepolymers was systematically varied. Along with the cross-link density, the content of urea and urethane hard segments was specifically changed. Furthermore, the functionality of the prepolymers was adjusted by either the isocyanate (NCO) or the polyether component. Different epoxides were used for the synthesis of the polyethers. The cured prepolymers were tested as both free films and in bonding, in combination with different wood species as a function of the temperature.

In a second step, prepolymers with prospective properties were selected and formulated to adhesives with an open time of about 90 minutes. The properties of these adhesives were compared with the underlying prepolymers by the use of several investigation methods. Thus, not only macroscopic tests were performed, but also micro-mechanical tests such as nanoindentation, spectroscopic analysis such as fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and microscopic investigations on the micro and nano scale by means of environmental scanning electron microscopy (ESEM) and atomic force microscopy (AFM).

To reach the goal of increased thermal stability, different types of organic and inorganic filler materials with the most promising set of properties were incorporated into the prepolymer. Prepolymer integrated fillers (polyurea dispersion and styrene-acrylonitrile) and adhesive dispersed filler materials, added after the prepolymerization process (chalk and polyamide) were used. The mechanical properties of the filled systems were then tested by means of films and bonds with beech according to DIN EN 302-1 (2004) in the temperature range from 20 to 200°C. Furthermore, microscopic investigations in combination with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were carried out to investigate the penetration behavior of the adhesives into the wooden substrate.

Summary

The results clearly showed that the structural composition of the prepolymers significantly influence the thermal stability of the bonds. In particular the urea hard segments always have a positive effect on thermal stability, whereas the urethane hard segments have a positive effect only at standard climatic conditions. The cross-link density plays a minor role in the normal temperature oscillation range, however, at high temperatures such as during a fire, cross-link density is of significant importance. The results of the prepolymers with varying functionality showed that the variations by the polyether or NCO components had no effect. The use of ethylene oxide ethers turned out to be disadvantageous in regard to high temperatures.

The formulation showed no influence on the mechanical properties of the adhesives, neither in the macroscopic nor in the microscopic range. The increase of viscosity and reactivity, however, caused significant differences in the penetration behavior of the adhesive within the substrate. Thus, clearly better bonding results could be obtained with the formulated systems. In comparison with amino- and phenoplastic adhesives, the 1C PUR adhesives displayed significantly lower values in hardness, strength and stiffness. The stored energy, however, was clearly higher for 1C PUR due to its ductile material behavior.

Through the addition of filler materials, the thermal stability of the adhesives could be significantly increased. Therefore, the less cross-linked systems with low stiffness values offered particularly favorable potential. Between the organic fillers, only small differences in the efficacy were obtained, especially at high temperatures. However, the polyamide used displayed a higher tensile shear strength at standard climatic conditions, but with reduced cohesive strength and stiffness. The best results could be obtained with a filler material content of about 7.5%.

In summary, significant findings to the structure-property relationships of 1C PUR adhesives could be determined, which have been directly integrated in the development of new systems by the industrial partners. As a result, marketable adhesives could be produced that comply with the high demands of ASTM D 7247 (2007) regarding thermal stability. Besides the economical potential, the results can also be used for the development of failure behavior simulations of wood bonds during fire scenarios. The general statements regarding the thermal stability of 1C PUR adhesives could be adjusted by systematic investigations of their influence on structural parameters. Furthermore, starting points for continuative investigations could be identified, specifically in the area of filler materials and also adhesion between 1C PUR and wood. Through the work presented, it could be shown that by optimized combinations of prepolymer and formulation in addition to filler materials, bonds can be realized that are fairly comparable to PRF adhesives.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Dissertation sind Struktur-Eigenschafts-Beziehungen einkomponentiger Polyurethanklebstoffe (1K PUR) unter Temperatureinwirkung. Dazu wurden PUR Prepolymere systematisch in ihrem chemischen Aufbau variiert. Neben der Vernetzungsdichte des Polymers wurde ebenfalls der Anteil an Harnstoff- und Urethanhartsegmenten gezielt verändert. Ausserdem wurde die Funktionalität des Prepolymers einerseits über die Isocyanat- (NCO) und andererseits über die Polyether-Komponente eingestellt. Des Weiteren wurden verschiedene Epoxide zur Herstellung der Polyether verwendet. Die Prepolymere wurden als freier Film sowie in der Verklebung mit unterschiedlichen Holzarten in Abhängigkeit der Temperatur getestet.

Im zweiten Schritt wurden Prepolymere ausgewählt, die sich durch die erhaltenen Resultate aus den Prepolymeruntersuchungen als vielversprechend erwiesen, und zu Klebstoffen mit einer offenen Zeit von etwa 90 Minuten formuliert. Diese wurden mit den Prepolymeren mittels verschiedener Untersuchungen verglichen. Dabei wurden neben mechanischen Tests ebenso mikromechanische Untersuchungen mittels Nanoindentation, FTIR-spektroskopische Analysen sowie mikroskopische Untersuchungen auf der Mikro- und Nano-Ebene mittels Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie durchgeführt.

Um die angestrebte Verbesserung der Temperaturbeständigkeit zu erreichen, wurden verschiedene Füllstoffe organischer sowie anorganischer Natur in den Klebstoff mit dem vielversprechendsten Eigenschaftsprofil eingearbeitet. Dabei wurden einerseits in das Prepolymer integrierte Füllstoffe wie Styrol-Acryl-Nitril oder Polyharnstoffdispersion und andererseits nachträglich in das Prepolymer dispergierte Füllstoffe wie Kalk oder Polyamid verwendet. Die gefüllten Systeme wurden wiederum hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften in Form von Filmen sowie als Verklebung mit Buchenholz nach DIN EN 302-1 (2004) im Temperaturbereich von 20 bis 200°C geprüft. Des Weiteren wurden mikroskopische Untersuchungen in Kombination mit energiedispersiver Röntgenstrahlung (EXD) durchgeführt um das Eindringverhalten der Klebstoffe in das Substrat zu untersuchen.

Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass der strukturelle Aufbau der Prepolymere einen signifikanten Einfluss auf die Temperaturbeständigkeit der Verklebungen hat. Insbesondere Harnstoff-Hartsegmente wirken sich sehr positiv auf das Temperaturverhalten aus, wohingegen Urethan-Hartsegmente bei hohen Temperaturen sich eher nachteilig erweisen. Die Vernetzungsdichte spielt bei Temperaturen im Bereich der natürlichen Schwankung eine untergeordnete Rolle. Bei sehr hohen Temperaturen ist die Vernetzungsdichte von signifikanter Bedeutung. Die Resultate der Prepolymere mit variiert Funktionalität sind unabhängig davon ob Funktionalität über die NCO- oder die Polyether-Komponente eingestellt wird. Die Verwendung von Ethylenoxidethern in der Mischung erwies sich als negativ bezüglich hoher Temperaturen.

Die Formulierung zeigte keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Klebstoffs, weder im makroskopischen, noch im mikroskopischen Bereich. Die Erhöhung der Viskosität und der Reaktivität wirken sich jedoch signifikant auf das Eindringverhalten des Klebstoffes in das Substrat aus. Dadurch konnten bei den formulierten Systemen deutlich bessere Resultate in der Verklebung erzielt werden. Im Vergleich zu amino- und phenoplastischen Klebstoffen wiesen die 1K PUR-Klebstoffe wesentlich geringere Werte in Härte, Festigkeit und E-Modul auf. Die aufgenommene Bruchenergie ist im Falle der Polyurethane durch das duktilere Materialverhalten jedoch wesentlich grösser.

Durch die Zugabe von Füllstoffen konnte die Temperaturbeständigkeit der Klebstoffe deutlich verbessert werden, unabhängig davon, ob diese aus organischen oder anorganischen Stoffen bestehen. Besonderes Potential offenbarte sich bei geringer vernetzten Systemen mit geringerem E-Modul. Zwischen den organischen Füllstoffen zeigten sich kaum Unterschiede in der Wirksamkeit. Polyamid konnte trotz geringerer Festigkeit und Steifigkeit des Klebstoffes bessere Werte in der Zugscherfestigkeit unter Normalklima aufweisen. Bei hohen Temperaturen waren die Unterschiede zwischen den Füllstoffvarianten eher gering. Mit einem Füllstoffanteil von 7.5 % konnten die besten Resultate erzielt werden.

Im Ergebnis konnten wesentliche Erkenntnisse zu den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von 1K PUR-Klebstoffen ermittelt werden, welche direkt in die Entwicklung neuer Klebstoffsysteme eingeflossen sind. In der Folge konnten marktfähige Systeme hergestellt werden, welche die höchsten Anforderungen bezüglich der Temperaturbeständigkeit (ASTM D 7247, 2007) erfüllen. Neben der wirtschaftlichen Nutzung der Ergebnisse, könnten diese ebenso bei der Entwicklung von Modellen zur Berechnung des Versagensverhaltens von Holzverbindungen im Brandfall Verwendung finden. Die generellen Aussagen bezüglich der Temperaturbeständigkeit von 1K PUR-Klebstoffen

konnten durch systematische Untersuchungen zum Einfluss struktureller Parameter deutlich relativiert werden. Des Weiteren konnten Ansatzpunkte für weiterführende Untersuchungen insbesondere im Bereich der Füllstoffe und der Adhäsion zwischen 1K PUR und Holz aufgezeigt werden. Durch die vorliegende Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit 1K PUR-Klebstoffen, durch gezielte Kombination von Prepolymer und Formulierungen sowie durch Zugabe von Füllstoffen, gemäss der durchgeführten Tests, ähnlich gute Ergebnisse wie bei der Verklebung mit PRF erreicht werden können.