

XLYNX MATERIALS

🇬🇧 Diazirine-based adhesives and primers facilitate bonding to low-surface-energy plastics

🇮🇹 Gli adesivi e i primer a base di diazirina facilitano l'incollaggio su plastica a bassa energia superficiale

Low-surface-energy plastics are ubiquitous in modern society. Various forms of polyethylene (including LDPE, LLDPE, HDPE, UHMWPE, PEX, etc.) and polypropylene (BOPP and CPP) together constitute the most abundantly produced polyolefins on Earth, and these polymers are highly valued for their combination of good mechanical strength, low density, and—most importantly—low cost. As a result, they are used in everything from automotive manufacturing and construction to consumer products, surgical implants, and product packaging.

CHALLENGES TO BONDING

Unfortunately, adhesive bonding of these low-surface-energy materials remains a significant challenge. Traditional adhesives work through a combination of hydrogen bonding interactions (between polar groups in the adhesive layer and those on the substrate surface), van der Waals forces, and mechanical interlocking of polymer chains.

Because commodity plastics like polyethylene and polypropylene are formed from nonpolar carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds, they cannot participate in hydrogen bonding interactions with traditional bonding agents. As a result, users of glues, epoxies, and other adhesives observe significant adhesion failure, where the applied adhesive detaches from the polymer surface.

While it is possible to enhance the surface energy of commodity polymers through oxidation (either by chemical means, or else through plasma treatment, corona discharge, or similar high-energy processes), such methods are costly and labor intensive, and can damage the polymer substrate.

Le plastiche a bassa energia superficiale sono molto comuni nella società odierna. Varie forme di polietilene (fra cui LDPE, LLDPE, HDPE, PEX e altri) e polipropilene (BOPP e CPP) costituiscono insieme le poliolefine prodotte in grandi quantità sulla Terra e questi polimeri sono molto apprezzati in quanto associano in sé una buona resistenza meccanica, bassa densità e, ancora più importante, bassi costi. Di conseguenza, essi vengono utilizzati in moltissimi campi, dalla produzione automotive e costruzione fino ai prodotti di consumo, agli impianti chirurgici e all'imballaggio di prodotti.

LE SFIDE DELL'INCOLLAGGIO

Sfortunatamente, il legame adesivo di questi materiali a bassa tensione superficiale continua ad essere una importante sfida. Gli adesivi tradizionali agiscono grazie alla combinazione delle interazioni del legame ad idrogeno (tra gruppi polari nello strato adesivo e quelli sulla superficie del substrato), delle forze van der Waals e degli intrecci meccanici delle catene polimeriche.

Poiché la plastica dei beni di consumo come il polietilene e il polipropilene è formata da legami non polari carbonio-idrogeno e carbonio-carbonio, essa non può partecipare alle interazioni dei legami a idrogeno con gli agenti del legame tradizionali. Di conseguenza, gli utilizzatori di colle, epossidiche e di altri adesivi si osservano consistenti rotture di coesione dell'adesivo, ad esempio quando l'adesivo applicato si stacca dalla superficie polimerica.

Nonostante sia possibile migliorare la tensione superficiale dei polimeri utilizzati per beni di consumo grazie all'ossidazione (o attraverso trattamento chimico o con trattamento al plasma, scarica corona o processi simili ad alta energia), questi metodi sono costosi e laboriosi e possono danneggiare il substrato polimerico.

A NOVEL MECHANISM

To address the above limitations, the Wulff Research Group at the University of Victoria, together with XlynX Materials, recently introduced a suite of new reagents that can achieve bonding to low-surface-energy materials through a wholly novel mechanism¹⁻⁹.

The team makes use of diazirine groups: small chemical motifs consisting of a strained three-membered ring that incorporates a single carbon atom attached to two doubly bound nitrogen atoms (Figure 1A). When activated with heat or light, the diazirine groups expel nitrogen gas to generate highly reactive functional groups called carbenes. These carbenes can then engage in rapid insertion reactions with any nearby carbon-hydrogen (C-H), oxygen-hydrogen (O-H), or nitrogen-hydrogen (N-H) bonds. Because almost every commodity polymer (except certain fluoropolymers) contains these bonds (indeed, the surface of any given polyethylene or polypropylene chain is nothing but C-H bonds), these diazirine-containing reagents provide an easy and fast way to bond (or functionalize) the surface of virtually any polymer, whether or not it possesses a low surface energy.

XlynX Materials now offers two lines of products that allow low-surface-energy polymers to be conveniently bonded. First, the BondLynx® series of molecular adhesives comprises small molecules that incorporate two or more diazirine groups into their structures (Figure 1B). These can simply be applied between two polymer surfaces then activated by modest heat (>110 °C or >80 °C, depending on the specific product) or UV light (generally 365 nm, but up to 405 nm for some products now available) to generate carbenes that react non-specifically with the two polymer surfaces. The result is a strong covalent bond, even for surfaces that would be challenging to join by traditional means. Adhesive forces of up to 5 MPa are achievable for HDPE-BondLynx-HDPE lap-shear samples, without any need for preparation of the polymer surface and without any extensive formulation of the reagent. The molecular adhesive is simply dispersed in a convenient solvent, painted onto the polymer surface, and allowed to completely dry before the lap-shear “sandwich” is assembled. It is important to remove any dispersing solvent completely prior to activation, since carbenes will preferentially react with residual solvent. Dissimilar surfaces

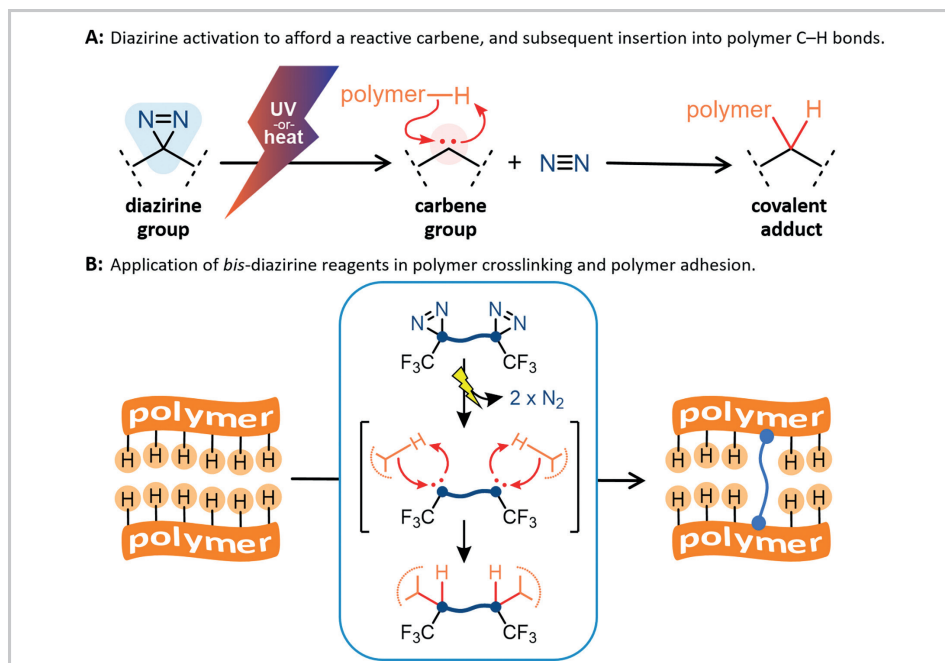


Fig.1- A/B

UN NUOVO MECCANISMO

Per far fronte agli inconvenienti esposti sopra, il Gruppo di Ricerca del professore Wulff dell'Università di Victoria, insieme a XlynX Materials, ha presentato recentemente una serie di nuovi reagenti che possono formare legami con materiali a bassa energia superficiale grazie a un meccanismo del tutto nuovo¹⁻⁹.

Il team ha fatto uso dei gruppi diazirina: piccoli gruppi chimici formati da un anello eterociclico composto da un singolo atomo e da due atomi di azoto con doppio legame (fig. 1 A) Quando vengono attivati con il calore o la luce, i gruppi diazirina espellono azoto per generare gruppi funzionali ad alta reattività, denominati carbeni. Questi carbeni possono partecipare a rapide reazioni di inserzione con i legami vicini di carbonio-idrogeno (C-H), ossigeno-idrogeno (O-H) oppure azoto-idrogeno (N-H). Dal momento che quasi tutti i polimeri dei beni di consumo (tranne alcuni fluoropolimeri) contengono questi legami (effettivamente, la superficie di qualsiasi catena polietilenica o polipropilenica non è nient'altro che rappresentata da legami C-H), questi reagenti contenenti diazirina forniscono una modalità veloce e facile di legame (o funzionalizzazione) della superficie, potenzialmente, di qualsiasi polimero, sia che l'energia superficiale sia bassa o no.

XlynX Materials offre ormai due linee di prodotti che permettono ai polimeri a bassa energia superficiale di essere legati in modo adeguato.

In primo luogo, la serie BondLynx® di adesivi molecolari

(e.g. HDPE-polypropylene or HDPE-UHMWPE) are just as easy to bond, since at a chemical level, each surface is merely a collection of C-H bonds. The reagents are useful for a broad array of applications; however, they do come with two constraints. First, because any given BondLynx molecule is very small (10–20 Å; 0.1–0.2 nm in length), the polymer surfaces need to be sufficiently smooth for the crosslinking molecule to bridge between the polymer layers. Second, in cases where photochemical activation is preferred over thermal excitation (the former method can be much faster than the latter if a sufficiently powerful light source is available), photons need to be able to penetrate through at least one of the substrate polymers to reach the adhesive layer.

BROADENED UTILITY

To circumvent these constraints and to broaden the utility of its products, XlynX recently introduced its second line of products, a family of polymeric diazirines called PlastiLynx®. These new reagents are comprised of polyamine backbones that are covalently linked to diazirine groups. While these reagents can be directly employed as covalent adhesives (analogous to BondLynx) they are most optimally deployed as primers for use with existing commodity adhesives (e.g. polyurethanes, cyanoacrylates, or polyurethanes) that are chosen for their specific properties (cost, curing time, mechanical toughness, etc.).

To use a polymeric diazirine as a primer (Figure 2A), the user paints a solution of the reagent on the desired polymer surface. The dispersing solvent (which can be water if required for regulatory purposes) is then allowed to fully evaporate—once again this is important for the success of the product—and the constituent diazirine groups are activated with 365 nm light (or longer wavelengths depending on the specific polymeric diazirine product). Thermal activation can be used in place of photochemical curing, if needed, but this tends to degrade the polyamine backbone of the reagent.

Once activated, the diazirine groups on PlastiLynx are converted to carbenes, and some proportion of these react with the polymer surface. The result is that the substrate polymer (e.g. polyethylene or polypropylene) becomes covalently functionalized with polar amine groups. These polar groups then readily participate in strong covalent and non-covalent interactions with a wide variety of readily available bulk adhesives. In product testing, XlynX has found that the adhesive strength of lap joints made from HDPE-PlastiLynx-polyurethane-PlastiLynx-HDPE show 950% stronger bonding than control samples made without the use of the primer (Figure 2B).

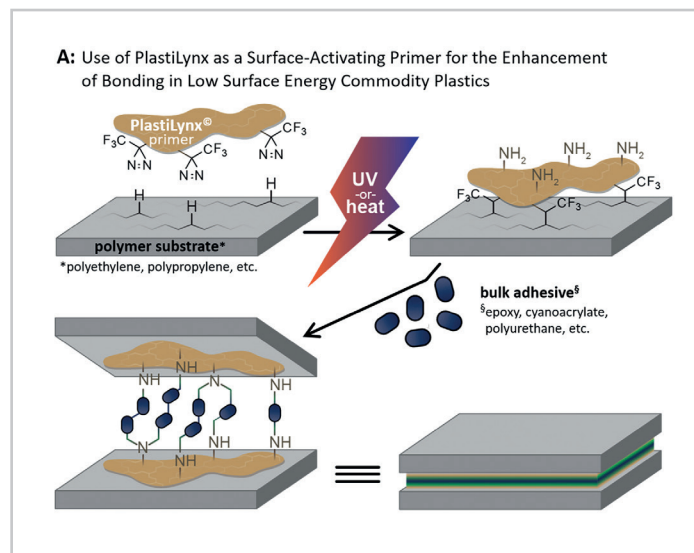


Fig. 2 - A

include piccole molecole che incorporano due o più gruppi di diazirine nelle loro strutture (fig. 1B). Questi possono essere applicati semplicemente fra due superfici polimeriche per poi essere attivati con una quantità moderata di calore ($> 110^{\circ}\text{C}$ o $> 80^{\circ}\text{C}$, in base al prodotto specifico) oppure a raggi UV (generalmente 365 nm, ma fino a 405 nm per alcuni prodotti attualmente disponibili) per generare il carbene che reagisce in modo non specifico con le due superfici polimeriche. Quel che ne risulta è un forte legame covalente, anche per superfici che presenterebbero criticità nel legame con modalità tradizionali. Sono ottenibili forze adesive pari a 5 MPa usando campioni sovrapposti HDPE – BondLynx – HPDE, in test di resistenza al taglio, senza alcuna necessità di pretrattare la superficie del polimero e senza alcuna particolare formulazione del reagente. L'adesivo molecolare viene semplicemente disperso in un solvente adatto, applicato sulla superficie polimerica e lasciato essiccare completamente prima dell'assemblaggio per sovrapposizione a sandwich.

E' importante rimuovere completamente qualsiasi solvente disperdente prima dell'attivazione, dal momento che i carbeni reagiscono preferibilmente con il solvente residuo. Superfici dissimili fra loro (ad es. HDPE- polipropilene o HDPE- UHMWPE) possono essere legate facilmente in quanto, dal punto di vista chimico, ogni superficie è soltanto un gruppo di legami C-H. I reagenti sono utili per un'ampia serie di applicazioni; tuttavia, presentano due inconvenienti.

In primo luogo, ogni molecola BondLynx è molto piccola (10-20 Å; 0,1-0,2 nm in lunghezza), le superfici polimeriche devono essere sufficientemente levigate per la reticolazione della molecola a ponte fra gli strati polimerici. In secondo luogo, nei casi in cui l'attivazione fotochimica sia preferita

USE OF PLASTILYNX AS AN ADHESION PRIMER

Use of PlastiLynx as an adhesion primer. Numbers in orange indicate the percentage increase in bonding strength when PlastiLynx is photocured to each HDPE bar prior to adding bulk adhesive and performing lap-shear testing. (a) West System® 105 epoxy resin containing West 205 hardener. (b) Gorilla® super glue made with 97% ethyl cyanoacrylate. (c) Lepage® PL premium polyurethane. The primer also reacts with itself upon photochemical curing (carbenes react non-specifically with whatever C-H, O-H, or N-H bond is in closest proximity), which results in immediate conversion of the thermoplastic polyamine reagent into a hard thermoset material. This thermoplastic-to-thermoset transition allows for irreversible physical entanglement of PlastiLynx polymer chains with the chains of the substrate polymer. The cured primer can also fill any microscale cracks or crevices on the polymer surface, which in turn provides for a further increase to physical bonding.

ATTACHING DYES OR PIGMENTS

As an added benefit, the amine-coated surface of the PlastiLynx-functionalized polymer can be harnessed to attach dyes or pigments (or, in principle, any other functional group). Amine-reactive dyes are particularly useful in this context, since they allow the user to easily establish a robust system of covalent linkages from the polymer surface, through the primer, to the added dye molecule. Unlike traditional dyeing methods that rely upon physical effects (and where the dye will eventually be lost from the final product), this method provides a means of attachment that resists leaching into the environment. Moreover, it is easy to encode images or logos by simply carrying out the initial photocuring step using a pre-cut mask to block the light from reaching different areas of the substrate's surface.

BondLynx and PlastiLynx function through a mechanism of action that is completely distinct from that of any traditional adhesive, and yet work by simple topical application, much like existing glues and resins. While their use necessarily includes a curing step (this can be as short as 30 seconds), their ability to form strong covalent bonds to low-surface-energy plastics will open new doors for materials that have

all'attivazione termica (il primo metodo può essere molto più veloce dell'ultimo se è disponibile una fonte luminosa abbastanza efficace), i fotoni devono essere in grado di introdursi almeno in uno dei polimeri del substrato per raggiungere lo strato adesivo.

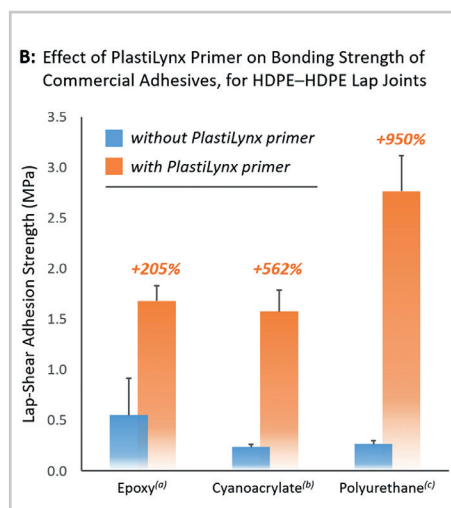


Fig. 2 - B

AMPIA UTILITÀ

Per ovviare agli inconvenienti e ampliare l'area utile dei prodotti, XlynX ha presentato recentemente la seconda linea di prodotti, una categoria di diazirine polimeriche denominate PlastiLynx®. Questi nuovi reagenti comprendono le catene poliamminiche, legate in modo covalente ai gruppi di diazirina. Nonostante questi reagenti possano essere utilizzati direttamente come adesivi covalenti (analoghi a BondLynx) essi espletano la loro funzionalità massima come primer per l'utilizzo con gli adesivi esistenti d'uso comune (ad es. i poliuretani, i cianoacrilati o poliuretani)

che vengono selezionati per le loro proprietà specifiche (costi, tempi di reticolazione, tenacità meccanica e altre).

Per utilizzare la diazirina polimerica come primer (fig. 2A), l'utilizzatore applica una soluzione del reagente sulla superficie polimerica selezionata. Il solvente disperdente (che può essere l'acqua se richiesto da requisiti normativi) può evaporare totalmente cosa che, anche in questo caso, è molto importante per la buona riuscita del prodotto. I gruppi diazirina costituenti vengono attivati con 365 nm di emissione luminosa (o con lunghezze d'onda superiori a seconda del prodotto specifico di diazirina polimerica).

L'attivazione termica può prendere il posto della reticolazione fotochimica, se necessario, ma ciò potrebbe degradare la catena poliamminica del reagente. Una volta attivati, i gruppi diazirina su PlastiLynx vengono convertiti in carbeni, e una certa quantità di questi reagisce con la superficie polimerica. Quel che ne consegue è che il polimero del substrato (ad es. polietilene o polipropilene) viene funzionalizzato in modo covalente con i gruppi amminici polari. Questi gruppi polari partecipano immediatamente alle forti interazioni covalenti e non covalenti con una grande varietà di adesivi in volume prontamente disponibili. Nell'analisi del prodotto, XlynX ha riscontrato che la tenacità adesiva dei giunti sovrapposti realizzati con HDPE-PlastiLynx- poliuretano-PlastiLynx-HDPE si è rivelata superiore del 950% rispetto ai campioni di controllo realizzati senza il primer (fig. 2B).

previously been considered resistant to adhesive bonding. Scientists at XlynX and the University of Victoria are continuing to develop new diazirine crosslinkers for use in an even broader array of applications.

FOOTNOTES:

- ¹ M. L. Lepage, C. Simhadri, C. Liu, M. Takaffoli, L. Bi, B. Crawford, A. S. Milani, J. E. Wulff, "A broadly applicable cross-linker for aliphatic polymers containing C-H bonds", *Science* 2019, 366, 875-878.
- ² T. J. Cuthbert, S. Ennis, S. F. Musolino, H. L. Buckley, M. Niikura, J. E. Wulff, C. Menon, "Covalent functionalization of polypropylene filters with diazirine-photosensitizer conjugates producing visible light driven virus inactivating materials," *Scientific Reports* 2021, 11, 19029.
- ³ M. L. Lepage, M. Takaffoli, C. Simhadri, R. Mandau, M. P. Gashti, R. Nazir, M. Mohseni, W. Li, C. Liu, L. Bi, G. Falck, P. Berrang, K. Golovin, A. S. Milani, G. A. DiLabio, J. E. Wulff, "Influence of Topical Cross-Linking on Mechanical and Ballistic Performance of a Woven Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Fabric Used in Soft Body Armor", *ACS Applied Polymer Materials* 2021, 3, 6008-6018.
- ⁴ S. F. Musolino, Z. Pei, L. Bi, G. A. DiLabio, J. E. Wulff, "Structure-function relationships in aryl diazirines reveal optimal design features to maximize C-H insertion", *Chemical Science* 2021, 12, 12138-12148.
- ⁵ C. Simhadri, L. Bi, M. L. Lepage, M. Takaffoli, Z. Pei, S. F. Musolino, A. S. Milani, G. A. DiLabio, J. E. Wulff, "Flexible polyfluorinated bis-diazirines as molecular adhesives", *Chemical Science* 2021, 12, 4147-4153.
- ⁶ S. F. Musolino, M. Mahbod, R. Nazir, L. Bi, H. A. Graham, A. S. Milani, J. E. Wulff, "Electronically optimized diazirine-based polymer crosslinkers", *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3833-3839.
- ⁷ S. F. Musolino, F. Shatila, G. M. O. Tieman, A. C. Masarsky, M. C. Thibodeau, J. E. Wulff, H. L. Buckley, "Light-Induced Anti-Bacterial Effect Against *Staphylococcus aureus* of Porphyrin Covalently Bonded to a Polyethylene Terephthalate Surface," *ACS Omega* 2022, 7, 29517-29525.
- ⁸ R. Nazir, L. Bi, S. F. Musolino, O. H. Margoto, K. Çelebi, C. Mobuchon, M. Takaffoli, A. S. Milani, G. Falck, J. E. Wulff, "Polyamine-Diazirine Conjugates for Use as Primers in UHMWPE-Epoxy Composite Materials", *ACS Applied Polymer Materials* 2022, 4, 1728-1742.
- ⁹ X. Zhao, L. Bi, B. Khatir, P. Serles, T. Filleter, J. E. Wulff, K. Golovin, "Crosslinking inert liquidlike polydimethylsiloxane brushes using bis-diazirine chemical insertion for enhanced mechanical durability," *Chemical Engineering Journal* 2022, 442, 136017.

UTILIZZO DI PLASTILYNX COME PRIMER ADESIVO

I numeri di colore arancione indicano l'incremento percentuale della forza di legame quando PlastiLynx viene fotoreticolato su ogni barra HDPE prima di aggiungere l'adesivo in volume e di eseguire il test della resistenza alla sovrapposizione. (a) Resina epossidica West System® 105 contenente l'indurente West 205. (b) Colla efficace Gorilla® realizzata con il 97% di etil cianoacrilata; (c) Poliuretano premium Lepage® PL. Il primer reagisce anche con se stesso quando sottoposto a reticolazione fotochimica (i carbeni reagiscono in modo non specifico con qualsiasi legame C-H, O-H oppure il legame N-H è in prossimità ravvicinata), da cui l'immediata conversione del reagente poliammina-termoplastico in un materiale termindurito. Questa transizione da termoplastica a termindurita permette un intreccio fisico irreversibile delle catene polimeriche PlastiLynx con le catene del polimero del substrato. Il primer reticolato può anche riempire le screpolature o le fessure in microscala sulla superficie polimerica che, a sua volta dà un incremento del legame fisico.

LEGARE PRODOTTI COLORANTI O PIGMENTI

Un ulteriore vantaggio è rappresentato dal fatto che la superficie rivestita con ammine del polimero funzionalizzato PlastiLynx può essere utilizzata per legare coloranti o pigmenti (o, per principio, qualsiasi altro gruppo funzionalizzato). I prodotti coloranti ammina-reattivi sono particolarmente utili in questo caso, dal momento che consentono all'utilizzatore di definire facilmente un sistema resistente di legami covalenti dalla superficie polimerica, attraverso il primer, alla molecola del colorante. Diversamente dalle tecniche di colorazione tradizionali che si affidano agli effetti fisici (caso in cui il colorante può scomparire dal prodotto finale), questo metodo fornisce una modalità di legame che resiste alla lisciviazione nell'ambiente. Inoltre, è facile codificare immagini o loghi eseguendo la prima fase di fotoreticolazione con la maschera pre-cut per bloccare la luce ed evitare che raggiunga aree differenti della superficie del substrato.

BondLynx e PlastiLynx agiscono grazie a un meccanismo che si distingue completamente da quello di qualsiasi adesivo tradizionale, e agisce con un'applicazione in situ, come le colle e resine esistenti. Mentre il loro utilizzo include necessariamente una fase di reticolazione (che può durare anche soltanto 30 secondi), la loro abilità di formare forti legami covalenti sulla plastica a bassa energia superficiale apre nuovi orizzonti ai materiali che sono stati considerati finora resistenti al legame adesivo.

I ricercatori di XlynX e dell'Università di Victoria continuano a mettere a punto i nuovi reticolanti diazirina per il loro utilizzo in un ventaglio di applicazioni ancora più ampio.