

## Novel cured silicone and silicone/organic hybrid systems and their properties

## Nuovi sistemi siliconici reticolati e sistemi ibridi organici/siliconici e loro proprietà

Bob Ruckle, Tom Seung-Tong Cheung - SILTECH CORP



B. Ruckle



T. Seung-Tong Cheung



### INTRODUCTION

Reactive silicones can be synthesized to have the same reactive moieties as those used in standard resin polymers and will react with these during the curing step. Solubility and steric and electronic effects alter the kinetics of the reaction, but they can be made to react into the matrix.<sup>1</sup>

These silicones can be monofunctional which terminates many resin reactions, difunctional which provides extension of the matrix without crosslinking, or multifunctional to increase cross linking.

In this paper we focus on the effects of silicones reacted with epoxy resins, an important class of reactive polymer. These strained rings are normally initiated by opening the ring with an amine generating a primary hydroxyl to propagate the chain with other epoxy groups. Most commonly these amines are multifunctional which coupled with their greater nucleophilic strength causes them to crosslink or harden the resin.<sup>2</sup>

In many applications, epoxy resin users would like to improve low temperature hardness (impact resistance) or toughness (fracture) without compromising hardness (durometer).<sup>3</sup>

Silicones are relatively flexible polymers with low surface energy, low glass transition temperatures ( $T_g$ ), stability to free radical reactions (including thermal degradation), and transparency in the ultraviolet region of the EM spectrum.

The incorporation of reactive silicones into resins generally results in a hybrid matrix with reduced Coefficient of Friction (CoF), increased mar, abrasion and stain resistance and increased flexibility without compromising



### INTRODUZIONE

*I siliconi reattivi possono essere sintetizzati in modo da avere gli stessi gruppi reattivi di quelli utilizzati nei polimeri delle resine standard e reagiscono con questi durante la fase di reticolazione.*

*La solubilità e le reazioni steriche ed elettroniche influiscono alterando la cinetica della reazione, ma possono essere tali da reagire nella matrice.<sup>1</sup>*

*Questi siliconi possono essere monofunzionali portando a termine molte reazioni delle resine, bifunzionali causando l'estensione della matrice senza reticolare, oppure polifunzionali accelerando il processo di reticolazione.*

*In questo articolo ci si concentra sugli effetti esercitati dai siliconi che reagiscono con le resine epossidiche, una classe importante di polimeri reattivi.*

*Questi anelli a catena iniziano normalmente aprendo l'anello con un'ammina per dar luogo ad un idrossile primario che amplia la catena con altri gruppi epossidici. La maggior parte di queste comuni ammine sono polifunzionali e grazie alla loro superiore forza nucleofila causano la reticolazione o indurimento della resina.<sup>2</sup>*

*In molte applicazioni, gli utilizzatori delle resine epossidiche vorrebbero apportare migliorie alla durezza a bassa temperatura (resistenza all'urto) oppure alla robustezza (frattura) senza compromettere la durezza (durometro).<sup>3</sup>*

*I siliconi sono polimeri relativamente flessibili con una tensione superficiale ridotta, bassa temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), stabilità alle reazioni del radicale libero (compresa la degradazione termica) e trasparenza nella regione degli ultravioletti dello spettro EM.*

*L'incorporazione dei siliconi reattivi nelle resine dà generalmente una matrice ibrida a basso coefficiente di attrito*

## RESINS

## RESINE



thermal or UV stability.

The hardness of the hybrid material is often less than the pure organic polymer, but some silicone structures can offset that.<sup>1</sup>

In this work we have used glycidyl epoxy, cycloaliphatic epoxy, primary amine, and primary hydroxyl functional silicones to react with organic epoxy resins. While most



(CoF), superiore resistenza all'usura, all'abrasione e alla macchia oltre ad una maggiore flessibilità senza compromettere la stabilità agli UV o termica. La durezza del materiale ibrido è spesso inferiore a quella del polimero organico puro, ma alcune strutture silconiche possono controbilanciare questo effetto.<sup>1</sup>

In questo studio sono state utilizzate un'epossidica glicidil,

Tab. 1 Silicone Structures Used Herein

Silicone <i>Silicone</i>	Function <i>Funzionalità</i>	Amine, epoxy or hydroxyl value* <i>Ammina, epossidica o valore idrossilico*</i>	# Reactive sites <i># Punti reattivi</i>	Equivalent Weight <i>Peso equivalente</i>
EPOXY A	Glycidyl and OH (polyether) <i>Glicidil e OH (polietere)</i>	1.8% epoxy 70 OH value  1.8% epossidi valore OH 70	one epoxy three hydroxyl  <i>una epossidi tre idrossile</i>	2400 on epoxy 800 on OH  <i>2400 su epossidi 800 su OH</i>
EPOXY B	Cycloaliphatic and OH (polyether) <i>Cicloalifatico e OH (polietere)</i>	0.5% epoxy 34 OH value  0.5% epossidi valore OH 34	one epoxy five hydroxyl  <i>una epossidi cinque idrossile</i>	8200 on epoxy 1640 on OH  <i>8200 su epossidi 1640 su OH</i>
AMINE A	NH <sub>2</sub>	180	four <i>quattro</i>	300
AMINE B	NH <sub>2</sub> and OH (polyether) <i>NH<sub>2</sub> e OH (polietere)</i>	22 amine value 65 OH value  <i>valore ammina 22 valore OH 65</i>	one amine three hydroxyl  <i>una ammina tre idrossile</i>	2550 on NH <sub>2</sub> 850 on OH  <i>2550 su NH<sub>2</sub> 850 su OH</i>
AMINE C	NH <sub>2</sub>	125	two <i>due</i>	450
HYDROXY A	OH	15	three <i>tre</i>	3800
HYDROXY B	OH	28	two <i>due</i>	1980
HYDROXY C	OH	155	four <i>quattro</i>	360

\* amine, epoxy or hydroxyl values are estimated from the target structure, not measured

\* i valori amminici, epossidici e idrossilici sono stimati dalla struttura di riferimento, non misurati

Tab. 1 Strutture silconiche utilizzate

of the products used are commercially available, generic descriptors are used to preserve the academic integrity of the symposium.

epossidica cicloalifatica, ammina primaria e siliconi idrossil-funzionali primari per reagire con le resine epossidiche organiche. Se è vero che la maggior parte dei prodotti utilizzati è



**RESULTS AND EXPERIMENTAL DETAILS**

In the first experiment, a commercially available epichlorohydrin/ bisphenol A type epoxy resin was reacted with varying amounts (0-50%) of a multifunctional glycidyl type epoxy functional silicone with polyethyleneoxide groups to improve miscibility.

This is designated as EPOXY A. Methylhexahydrophthalic Anhydride (MHHPA), a reactive defoamer and a catalyst were used as well.

The rheological data and mechanical properties are obtained directly from Brookfield DV-III Rheometer AR-G2 and Instron Model 1122 curing at 110°C for 4 hours.

The data are reported in Figures 1-3. As one replaces more and more organic resin with silicone resin the hardness, tensile strength, and storage and loss moduli are all reduced while elongation at break increases to a maximum of 120% at 45% EPOXY A. The curvature is not steep at the onset of the Hardness curve indicating that small amounts of silicone reduces the hardness more slowly than one might expect considering the very low  $T_g$  of silicone. However, as large amounts of silicone are incorporated, the inherent hardness of the organic epoxy resin is lost.

The storage and loss moduli also show shallow curvature followed by a steeper drop off as more silicone is used.

The total energy required to reach the break point

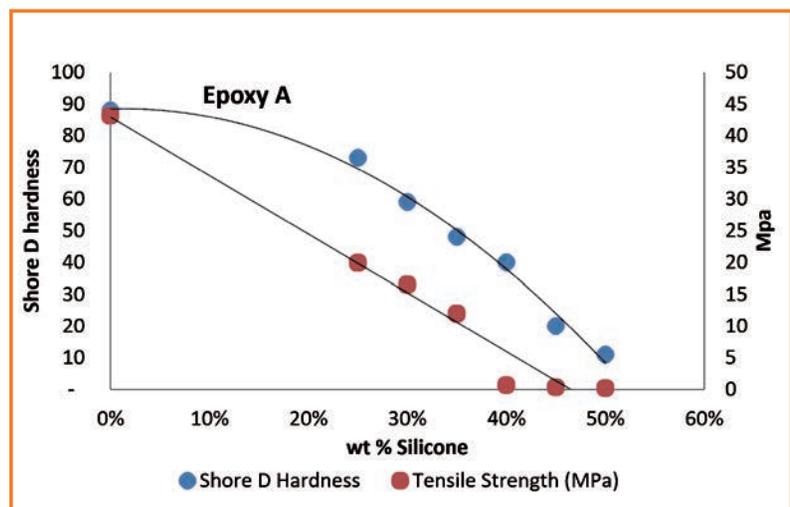


disponibile in commercio, per conservare l'integrità dei lavori presentati durante il simposio si utilizzano descrittori generici.

**RISULTATI E PARTICOLARI SPERIMENTALI**

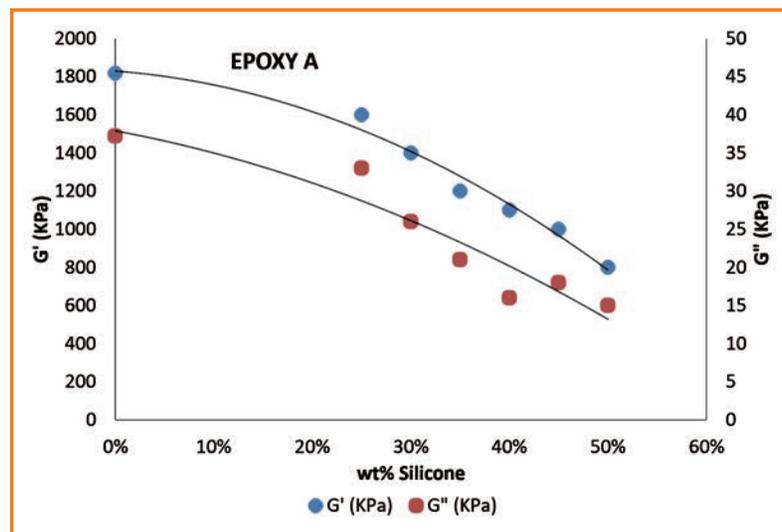
Nel primo esperimento è stata determinata la reazione di una resina epossidica epichloroidrina/bisfenolo di tipo A disponibile in commercio con varie quantità (0-50%) di silicone epossidico funzionale del tipo glicidil polifunzionale con i gruppi ossido-polietilenici al fine di migliorare la miscibilità. Questa è

**Fig. 1 Shore D And Tensile Strength Of Epoxy Modified With Silicone EPOXY A**



**Fig. 1 Dati del test Shore D e della resistenza alla trazione dell'epossidica modificata con il silicone EPOXY A**

**Fig. 2 Storage and Loss Moduli of Epoxy Modified With EPOXY A**



**Fig. 2 Moduli di stoccaggio e di perdita dell'epossidica modificata con EPOXY A**

denominata EPOXY A. Sono stati utilizzati inoltre l'anidride metilesaidroftalica (MHHPA), un antischiama reattivo e un catalizzatore. I dati reologici e le proprietà meccaniche sono ottenute direttamente dal reometro Brookfield DV-III AR-G2 e Instron Modello 1122 reticolando a 110°C per 4 ore.

I dati sono riportati nelle Figure 1-3. Sostituendo di volta in volta la resina organica con la resina siliconica, la durezza, la resistenza alla trazione e i moduli di stoccaggio e di perdita risultano tutti ridotti, mentre l'allungamento a rottura aumenta ad un massimo del 120% con il 45% di EPOXY A.

La curva non è ripida all'insorgere della pendenza della durezza, a indicare che piccole quantità di silicone riducono la durezza più lentamente di quanto si possa immaginare considerata la  $T_g$  molto bassa del silicone. Tuttavia, incorporando considerevoli quantità di siliconi, la durezza intrinseca della resina epossidica organica



and the elongation at that break point, both show a maximum value.

The data point marked as 25% EPOXY A has a nice balance of properties with hardness reduced only from 88 to 72 Shore D and elongation increased to 60%.

In the second example a cycloaliphatic epoxy resin is substituted for the glycidyl type and the silicone is replaced with a multifunctional cycloaliphatic epoxy silicone with polyether for miscibility designated EPOXY B.

To simplify, we have plotted these properties



va perduta.

I moduli di stoccaggio e di perdita mostrano anch'essi una curvatura poco marcata seguita da una ripida discesa man mano che si incrementa la quantità di silicone.

La quantità totale di energia richiesta per raggiungere il punto di rottura e l'allungamento fino al punto di rottura, mostrano entrambi valori massimi. I punti indicanti i dati di 25% EPOXY A presentano un buon bilanciamento delle proprietà con una durezza ridotta soltanto da 88 a 72 Shore D e un allungamento aumentato al 60%.

Fig. 3 Total Energy to and Elongation at Break of Epoxy Modified With EPOXY A

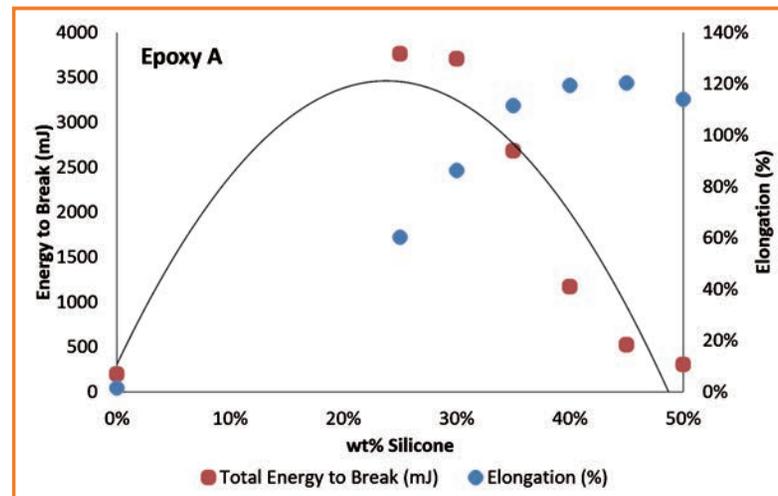


Fig. 3 Energie totali dell'allungamento a rottura dell'epossidica modificata con EPOXY A



in one Figure 4.

Again there is a shallow curvature for low amounts of silicone plotted against hardness. Elongation increases as the amount of silicone is increased with no maximum shown through 60% EPOXY B. Tensile strength maximizes at 20% EPOXY B and total energy at break point maximizes at 40% EPOXY B.

The hybrid material with 25-30% EPOXY B has Shore D hardness decreased only about 10% but elongation, tensile strength and total energy at break point are all dramatically increased. In both of these examples, we diluted the hardness of the original organic epoxy.

We did improve elongation and energy at break point implying a more flexible material.

It is tempting to think that the higher number of cross link sites on EPOXY B allowed it to retain the virgin organic epoxy's hardness with more silicone.

But we cannot be sure as the molecular weight, base resin and even epoxy type are all changed as well.

In the final example, a composite of rubber particles filled into a two part, amine hardened, epichlorohydrin/bisphenol A type epoxy is reacted with two different ratios of several multi-functional silicones with primary hydroxyl or amine reactivity or both.

The ratios are 1% and 10%, on the shallow part of the hardness curve.

#### SAMPLE PREPARATION

Mix part's A and B until homogeneous, add 5-10% reactive silicone to Part B and mix again to homogeneity. Combine Part A and Part B mixtures in a 1 to 1.3 molar ratio (epoxy to amine) and mix until homogeneous.

Add rubber crumbs into the A/B mixture in a 1.2 by volume ratio and mix until homogeneous. Weigh 50 grams and spread evenly on 6"X6" Teflon mold.

Remove from mold after 24 hours and contain to cure at ambient for 7 days in total.



Nel secondo esempio una resina epossidica cicloalifatica viene sostituita con il tipo glicidil e il silicone è sostituito con un silicone epossidico cicloalifatico polifunzionale e polietere per la miscibilità, denominato EPOXY B.

Per semplificare, queste proprietà sono state rappresentate nel grafico di Figura 4.

Anche in questo caso si osserva una curvatura superficiale per le quantità ridotte di silicone rappresentate in relazione alla durezza. L'allungamento aumenta con l'aumentare della quantità di silicone senza raggiungere valori massimi con il 60% di EPOXY B. La resistenza alla trazione raggiunge livelli massimi con il 20% di EPOXY B e l'energia totale al punto di rottura arriva al massimo con il 40% di EPOXY B.

Il materiale ibrido con il 25-30% di EPOXY B presenta valori di durezza Shore D ridotti soltanto del 10% ma l'allungamento, la resistenza alla trazione e la quantità totale di energia al punto di rottura aumentano entrambi sensibilmente. In entrambi gli esempi si è intervenuti sulla durezza dell'epossidica organica originale e si è migliorato l'allungamento e l'energia al punto di rottura dimostrando la superiore flessibilità del materiale. Si potrebbe pensare che un numero superiore di punti di reticolazione su EPOXY B abbiano permesso di conservare la durezza dell'epossidica organica originaria con più silicone, ma non si può esserne certi perché il peso molecolare, la resina di base e anche il tipo di resina sono anch'essi tutti cambiati. Nell'esempio finale si provoca la reazione di un composito costituito da particelle di gomma riempite in una epossidica di tipo A bicomponente ammina indurita, epicloridina/bisfenolo A, con diversi siliconi polifunzionali in due diversi rapporti, con la reattività di un idrossile primaria o ammina o entrambi. I rapporti sono pari all'1% e al 10%, nella sezione più superficiale della curva della durezza.

#### PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Si miscelano le parti A e B finché appaiono omogenee, si aggiunge il 5-10% di silicone reattivo alla parte B e si miscela ancora fino ad ottenere un impasto omogeneo. Si combinano le miscele delle parti A e B secondo un rapporto molare

Fig. 4 Properties of Epoxy Modified With EPOXY B

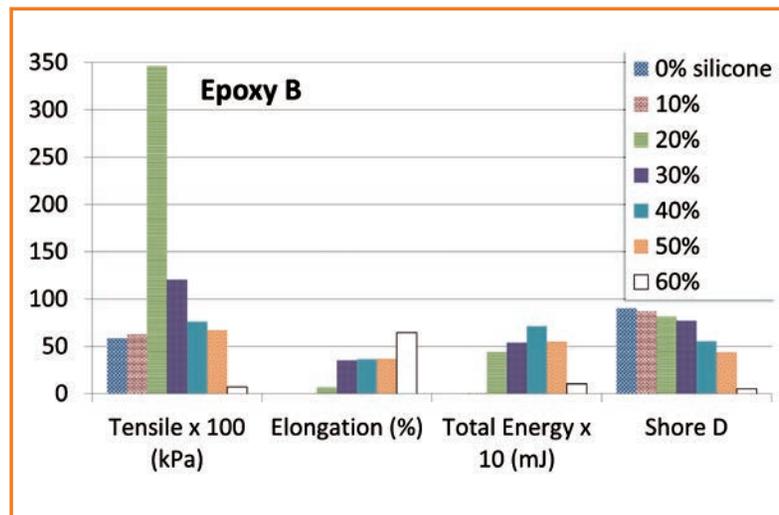


Fig. 4 Proprietà dell'epossidica modificata con EPOXY B

## RESINS

## RESINE


**TESTING PROCEDURE LOW TEMPERATURE FLEXIBILITY (IMPACT RESISTANCE) IN FREEZER (-15°C)**

Measure the thickness of the test sample. Place cured sample in -15°C freezer for 3-4 hours. Drop a 16.3 g steel ball from 30 cm height on the cured sample in the frozen compartment. Repeat until fracturing occurs if necessary. Based on severity of cracks and number of drops, record



da 1 a 1,3 (epossi/ammina) e si miscela ancora fino a che diventano omogenee.

Si aggiungono poi i piccoli pezzi di gomma nella miscela A/B secondo un rapporto volume 1.2 e si continua a miscelare. Si pesano 50 grammi e si distribuiscono uniformemente su uno stampo Teflon 6"x6". Seguono il distacco dallo stampo dopo 24 ore e il processo di reticolazione a temperatura ambiente per 7 giorni.

**Tab. 2 Properties of Composite Made with Silicone Epoxy and Rubber Particles**

Additive <i>Additivo</i>	%	Hardness (Shore A) <i>Durezza (Shore A)</i>	Tear Strength (N/mm) <i>Resistenza allo strappo (N/mm)</i>	Tensile Stress at Absolute Peak (kPa) <i>Sollecitazione di trazione ai picchi massimi (kPa)</i>	Elongation at Absolute Peak (%) <i>Allungamento ai picchi massimi (%)</i>	-15°C Fracture Rating <i>-15°C classificazione screpolatura</i>	- 30° Fracture Rating <i>- 30° classificazione screpolatura</i>
Control	0	37	3.19	500.14	170.9	5	6*
AMINE A	5%	45	3.64	635.45	113.79	8	7*
AMINE A	10%	49	3.96	943.37	68.14	9.5	9*
AMINE B	5%	27	2.05	298.72	190.59	5	5.5
AMINE B	10%	25	1.8	260.52	164.31	4.5	2.5
AMINE C	5%	31	2.69	353.9	175.9	4.5	3
AMINE C	10%	43	3.71	542.69	97.66	9.5	8*
HYDROXY A	10%	35	2.61	352.8	176.43	6	5
HYDROXY B	10%	30	2.59	429.84	201.6	3	4
HYDROXY C	10%	32	2.19	290.63	161.93	4	8.5*

\* Indicates two drops were needed to cause fracturing.

\* indica il numero di due cadute per causare la frattura

**Tab. 1 Proprietà del composito realizzato con epossilicone e particelle di gomma**



rating vs. control (10 is the best). The ratio of the impact strength rating to average sheet thickness was calculated to compensate for the fact that the samples had dissimilar thickness.<sup>4</sup>

#### PROCEDURE: LOW TEMPERATURE FLEXIBILITY (IMPACT RESISTANCE) IN DRY ICE (-30°C)

Measure the thickness of the test sample. Place cured sample in an ice box filled with dry ice (-30°C) for 1-2 hours. Monitor temperature with a handheld infrared thermometer. Drop a 16.3 g steel ball from 49 cm height on the cured sample in the dry ice box. Repeat until fracturing occurs if necessary. Based on severity of cracks and number of drops, record rating vs. control (10 is the best). The ratio of the impact strength rating to average sheet thickness was calculated to compensate for the fact that the samples had dissimilar thickness.<sup>4</sup>

#### RESULTS

The results are shown in table 2. AMINE A shows a dramatic improvement in hardness and toughness as seen by the low temperature fracturing at both use levels as well as tensile strength. With four reactive amines, this silicone is likely increasing the cross link density over the organic resin, causing this improvement.

AMINE B, which has hydroxyl groups as well as amines, shows no exciting improvements perhaps because the less nucleophilic hydroxyl groups are not reacting into the matrix. AMINE C shows improved performance but only at the higher 10% use level. Relative to AMINE A it has less reactive sites, and since this is a linear modified silicone (reactive groups are only at the ends of the polymer) it should not be changing the cross link density.

HYDROXY C gave a strong fracture result at -30°C but not at -15°C. Besides this one positive data point the hydroxyl functional materials were not very effective at retaining or increasing the shore hardness. They gave minor improvement in elongation but reduced hardness and tensile strengths.

Although the data are not shown here, blends of the silicones above did not show synergy but behaved as if the better product were simply used at a lower percentage.

#### CONCLUSION

Epoxy, hydroxyl and amino silicones can be reacted into organic epoxy resin systems. The properties are dependent on the structure and amount of silicone used. In general, these materials can make hybrid systems which are harder or softer, have higher impact resistance and behave quite



#### PROCEDURA DI ANALISI DELLA FLESSIBILITÀ A BASSA TEMPERATURA (RESISTENZA ALL'URTO) NEL CONGELATORE (-15°C)

Si misura lo spessore del campione da test. Si colloca il campione reticolato in una ghiacciaia per 3-4 ore. Si fa cadere una sfera d'acciaio di 16,3 g da un'altezza di 30 cm sul campione reticolato nel comparto ghiacciato. Si ripete questa operazione fino a quando ha luogo la rottura, se necessario. A seconda della gravità delle screpolature e dal numero di volte in cui si fa cadere la sfera sul campione, si registrano i valori nel rapporto con il campione (10 è la votazione più alta). Il rapporto della resistenza all'urto con lo spessore medio del laminato è stato calcolato in modo da compensare il fatto che i campioni avevano uno spessore dissimile.<sup>4</sup>

#### PROCEDURA: FLESSIBILITÀ A BASSA TEMPERATURA (RESISTENZA ALL'URTO) NEL GHIACCIO SECCO (-30°C)

Si misura lo spessore del campione da test. Si colloca il campione reticolato in una ghiacciaia con ghiaccio secco (-30°C) per 1-2 ore. Si monitora la temperatura con un termometro a infrarossi manuale. Si fa cadere una sfera d'acciaio di 16,3 g da un'altezza di 49 cm sul campione reticolato in una ghiacciaia con ghiaccio secco. Si ripete questa operazione fino a quando avviene la frattura. A seconda della gravità delle screpolature e dal numero di volte in cui si fa cadere la sfera sul campione, si registrano i valori nel rapporto con il campione (10 è la votazione più alta). Il rapporto della resistenza all'urto con lo spessore medio del laminato è stato calcolato in modo da compensare il fatto che i campioni avevano uno spessore dissimile.<sup>4</sup>

#### RISULTATI

I risultati sono indicati in tab. 2. AMINE A dà prova di un sensibile miglioramento della durezza e della tenacità come dimostrato dalle crepe a bassa temperatura in entrambi i gradi di utilizzo e di resistenza alla trazione. Con quattro ammine reattive, questo silicone aumenta sensibilmente la densità di reticolazione rispetto alla resina organica dando ragione di questa miglione. AMINE B, che contiene gruppi idrossilici e ammine, non presenta miglione evidenti forse perché i gruppi idrossilici meno nucleofili non reagiscono nella matrice. AMINE C offre una prestazione migliore ma soltanto con il 10% in uso. Rispetto ad AMINE A essa ha meno punti di reazione e poiché questo è un silicone a modificazione lineare (i gruppi reattivi sono soltanto nella terminazione del polimero), questo non dovrebbe cambiare la densità di reticolazione. HYDROXY C provoca una frattura molto grave a -30°C ma non a -15°C. Oltre a questo, un dato positivo specifica che i materiali idrossilici funzionali non sono stati molto efficaci nel conservare o aumentare la durezza shore. Questi hanno fornito un miglioramento minimo nella prova



diferently from either pure polymer. Some of the products can be used to increase elongation or others to increase hardness and toughness. The amine functional silicones were very effective at increasing hardness and low temperature fracturing in this somewhat special system. The mechanism of their doing so is not proven.

#### FOOTNOTES AND REFERENCES

1. There are many examples in the literature, but for example Cheung, Tom; Ruckle, Robert; Properties of Silicone Modified Films. Proceedings of the Waterborne Symposium, 2013.
2. Frederick H. Walker; Introduction to Polymers and Resins 2nd ed. Federation of Societies on Coatings Technology, 1999.
3. Verbal reports to us from multiple customers.
4. This calculation is not reported herein for simplicity but made no differences to the relative results.

*Siltech's products in Italy are distributed by Chemaxia.*



*dell'allungamento ma una durezza e una resistenza alla trazione inferiore. Sebbene i dati non siano mostrati in questo articolo, le miscele dei siliconi di cui sopra non presentano sinergie, ma si comportano come se il prodotto migliore fosse stato utilizzato in quantità percentuali minori.*

#### CONCLUSIONI

*I siliconi epossidici, idrossilici e amminici possono reagire nei sistemi a base di resina epossidica organica. Le proprietà dipendono dalla struttura e dalla quantità di silicone usate. In generale, questi materiali possono essere sistemi ibridi, più duri o più morbidi, presentano una superiore resistenza all'urto e si comportano in modo differente dai polimeri puri. Alcuni dei prodotti possono essere utilizzati per potenziare l'allungamento o altri per aumentare la durezza e la robustezza. I siliconi amminici si sono rivelati efficaci con durezza superiori e fratture a bassa temperatura in questo sistema per così dire speciale. Il meccanismo di ciò non è stato dimostrato.*

*I prodotti Siltech in Italia sono distribuiti da Chemaxia.*