



Preparation, Surface Characteristics and Physical Properties of Polyurethane-based Gel-coat Containing Reactive Silicone Oligomers

Su-Hee Jang, Seung-Suk Baek, and Seok-Ho Hwang[†]

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 16890, Republic of Korea

(Received November 7, 2016, Revised November 21, 2016, Accepted November 24, 2016)

Abstract: Two different reactive silicone oligomers, hydroxypropyl terminated PDMS (PDMS-L) and 1-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl terminated PDMS (PDMS-B), were synthesized through hydrosilylation reaction under Karstedt's catalyst. Using the reactive silicone oligomers, two different silicone-modified gel-coat series were prepared to investigate their thermal and mechanical properties as well as surface characteristics according to reactive silicone oligomer contents. In case of thermal stabilities and mechanical properties, the gel-coat series containing PDMS-B showed higher values than that of the gel-coat series containing the PDMS-L. The contact angle for the gel-coat containing both silicone oligomers/was increased with reactive silicone oligomer contents but there was similar surface tension between PDMS-L and PDMS-B.

Keywords: gel-coat, polyurethane, reactive silicone oligomer, surface characteristic, mechanical properties

Introduction

일반적으로 겔코트 (Gel-coat)는 임의의 색상으로 착색한 FRP (Fiber-Reinforced Plastics) 제품의 표면을 보호하고 미관을 화려하게 유지하며 성형품의 수명과 성능을 향상시킬 목적으로 사용하는 코팅소재이다. 최근에 태양광, 해수, 수분, 화학적 침식 등 가혹한 열화환경에 장기간 노출되는 복합소재들에 대한 높은 내구성 및 신뢰성 등을 확보하기 위한 다양한 기술개발들이 진행되고 있다. 그러한 일환으로서 복합소재의 표면에 드러나는 겔코트 코팅소재에 대해 내마모성, 내염수성, UV 안정성, 고부착성, 내충격성 등이 확보하기 위한 다양한 요구가 증가하고 있는 실정이다. 고기능화된 겔코트 기술적용은 해양 레저, 파이프, 건축용 외장재, 자동차 경량부품 등 다양한 산업 분야에 확대 적용되고 있다. 일반적인 현장에서, 겔코트는 불포화 폴리에스테르, 비닐 에스터 수지 또는 에폭시 수지 기반으로 적용되고 있으나 불포화 폴리에스테르 혹은 에폭시 계열 겔코트는 고온에서 내구성 저하가 빈번하게 발생하고 있다.¹⁻⁴ 이러한 단점을 보완하기 위해 지속적인 내구성 확보가 가능한 폴리우레탄 겔코트의 개발이 진행되고 있으며 관련시장도 확대되고 있다.

폴리우레탄은 일반적으로 다양한 폴리올과 다양한 이소시아네이트, 그리고 사슬연장제 (chain extender)의 부가반응에 의해 쉽게 제조할 수 있으며, 우수한 계면 접착성과 열안정성으로 인하여 코팅 분야에서 널리 응용되고 있다. 폴리우레탄

은 폴리올로 구성된 soft segment는 유용한 신장성을 부여하는 역할을 하며, 디이소시아네이트와 사슬 연장제로 구성된 hard segment는 물리적 가교제 역할을 수행할 수 있기 때문에 두 가지 특성을 통해 다양한 물성을 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.⁵⁻⁹

본 연구에서는 불포화 폴리에스테르계 겔코트의 단점을 극복하고 다양한 부가기능을 부여하기 위하여 폴리우레탄계 겔코트를 설계하여 그들의 열적특성, 표면특성 및 물리적 특성을 고찰하였다. 폴리우레탄 수지가 구현할 수 없는 표면특성은 낮은 표면에너지와 우수한 열안정성을 가진 poly(dimethylsiloxane) (PDMS)을¹⁰⁻¹⁵ 폴리우레탄 반응에 참여할 수 있도록 개질된 반응성 실리콘 올리고머를 NCO-말단 우레탄 prepolymer 내에 도입하여 구현하였다. Diisocyanate를 포함하는 기본적인 폴리우레탄 겔코트 조성하에서 합성된 반응성 실리콘 올리고머 구조와 함량에 따른 폴리우레탄 겔코트의 열적 특성, 표면강도, 신장률, 인장강도 등을 측정하여 기능성 폴리우레탄 겔코트의 내구성 및 내후성 특성을 고찰하였다.

Experimental

1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 시약은 allyl glycidyl ether (Tokyo Chemical Industry, Japan), allyl alcohol (Samchun, Korea), hydride terminated polydimethylsiloxane (DMS-H11, Mw = 1000-1100, Gelest Co.), monohydride terminated polydimeth-

[†]Corresponding author E-mail: bach@dankook.ac.kr

ylsiloxane (MCR-H07, Mw = 800-900, Gelest Co.), sulfuric acid (석산화학), polyethylene glycol (Mw = 2000, KPX chemical Co.), isophorone diisocyanate (IPDI; Alfa aesar), 1,3-butanediol (삼전화학), acrylic polyol (AA-960-60, Mw = 15000, 애경화학), methylene chloride (삼전화학)이며 정제과정 없이 시약을 사용하였다. Hydrosilylation 반응 촉매는 Karstedt's 촉매 (Pt(dvs); Pt content = ~2% in xylene; Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution; Aldrich Chemicals)를 사용하였으며, urethane 반응 촉매로는 di-*n*-butyltin dilaurate (DBTDL; Alfa Aesar)를 사용하였다.

2. 1-(allyloxy)-2,3-propanediol 합성 (1)

Allyl glycidyl ether (9.1 g, 0.08 mol)와 1 M H₂SO₄ 수용액 (25 mL)를 1구 둥근 플라스크에 넣고 6시간 동안 질소 분위기의 상온에서 교반하여 에폭시 개환반응을 진행하였다. 반응 종료 후 혼합물을 methylene chloride에 용해시킨 후, NaHCO₃ 수용액, brine 용액으로 수세하였고, 잔존하는 불순물을 제거하기 위해 플래시 컬럼정제(Silica gel)를 실시한 후 투명한 1-(allyloxy)-2,3-propanediol (5.5 g, 52%)을 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 5.9 (m, 1H), 5.3-5.2 (t, 2H), 4.0-3.8 (d, 3H), 3.8-3.4 (m, 4H), 3.8 (s, 2H).

3. Hydroxylpropyl terminated PDMS 합성 (PDMS-L)

Allyl alcohol (2.32 g, 0.04 mol), toluene (10 ml), Pt(dvs) complex solution (0.1 ml)을 2구 둥근 플라스크에 넣고 30분 동안 질소 분위기의 50°C에서 교반하였다. 반응조에 hydride terminated PDMS (10 g, 0.01 mol)를 투입하고 65°C에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 Karstedt's 촉매를 비활성화하기 위해 triphenyl phosphine (10 mg)을 넣고 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응물은 필터하여 걸러낸 후, 회전감압농축기를 이용하여 용매를 제거하여 hydroxylpropyl terminated PDMS (12 g)를 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 0.1 (Me₂SiO), 0.5 (m, 4H), 1.5 (m, 4H), 3.6 (t, 4H); ²⁹Si NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ -21.0 (Me₂SiO).

4. 1-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl terminated PDMS 합성 (PDMS-B)

1-(allyloxy)-2,3-propanediol (2.64 g, 0.02 mol), toluene (10 ml), Pt(dvs) complex solution (0.1 ml)을 2구 둥근 플라스크에 넣고 30분 동안 질소 분위기의 50°C에서 교반하였다. 반응조에 monohydride terminated PDMS (10 g, 0.01 mol)을 투입하고 65°C에서 4시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 Karstedt's 촉매를 비활성화하기 위해 triphenyl phosphine (10 mg)을 넣

고 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 화합물은 필터하여 걸러낸 후, 회전감압농축기를 이용하여 용매를 제거하고 잔존하는 불순물을 제거하기 위해 플래시 컬럼정제(silica gel)를 실시하여 1-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl terminated PDMS (11 g)를 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 0.1 (Me₂SiO), 0.8 (t, 4H), 0.9 (t, 3H), 1.3 (m, 6H), 1.6 (s, 2H), 3.4 (m, 2H), 3.5 (m, 2H), 3.6 (m, 1H), 3.8 (m, 2H); ²⁹Si NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ -21.0 (Me₂SiO).

5. 실리콘 변성 우레탄 prepolymer 제조

2구 플라스크에 polyethylene glycol, 1,3-butanediol, IPDI, 변성 PDMS와 촉매(di-*n*-butyltin dilaurate)를 Table 1과 같은 조성비로 투입하였다. 혼합액을 상온에서 50 rpm의 속도로 30분, 80°C에서 80 rpm의 속도로 6시간 동안 교반하여 실리콘 변성 우레탄 prepolymer를 제조하였다.

6. 겔코트 코팅막의 제조

중합한 우레탄 prepolymer와 경화제를 NCO/OH Index 1.05로 맞추어 배합하고 소포제를 0.1 phr로 넣은 후 진공 상태에서 탈포를 하여 코팅액을 제조하였다. 상온에서 테프론 시트가 붙여진 소다라임 유리 시험판 위에 1.5 T 두께의 겔코트 코팅막을 제조하였다.

7. 특성분석

합성한 단량체의 구조를 확인하기 위해, 400 MHz의 ECS-400 spectrometer (Jeol)를 사용하여 ¹H NMR과 ²⁹Si NMR을 측정하였다. TGA Q50 (TA Instruments)를 이용하여 겔코트 샘플의 열적 특성을 확인하였다. 5-10 mg의 시료를 20°C/min 승온 속도로 30-600°C까지 질소 기류 하에서 측정하여 시료의 잔존 중량이 95% 되는 지점의 온도를 열분해온도(T_d)라 하고 샘플들의 내열성을 비교하였다. 겔코트의 표면 특성을 확인하기 위해, Phoenix-300 Tensiometer (Surface Electro Optics Co.)를 이용하였다. 소다라임 유리 시험판에 0.5 T 두께로 도

Table 1. Formulations of the Silicone-modified Urethane Prepolymers

Sample code	PEG (wt%)	1,3-Butanediol (wt%)	IPDI (wt%)	Reactive Silicone Oligomer (wt%)	Catalyst ^a (g)
PDMS_00	22			0	
PDMS_02	20			2	0.01
PDMS_05	17	10	68	5	
PDMS_08	14			8	

^adi-*n*-butyltin dilaurate

막을 형성한 후 접착각을 측정하였다. 코팅의 표면경도를 측정하기 위해, GS-702N durometer (TECLOCK Co.)를 이용하였다. 두께 4 mm 이상 되는 시편에 4 kg의 힘을 가했을 때의 표면경도를 측정하였다. 겔코트의 기계적 물성을 측정하기 위해, LR30K-Plus universal testing machine (AMETEK Ltd.)을 이용하였다. 코팅 샘플을 폭 10 × 70 mm로 절단하고 100 mm/min의 테스트 속도로 신장률을 측정하였다.

8. NCO% 측정

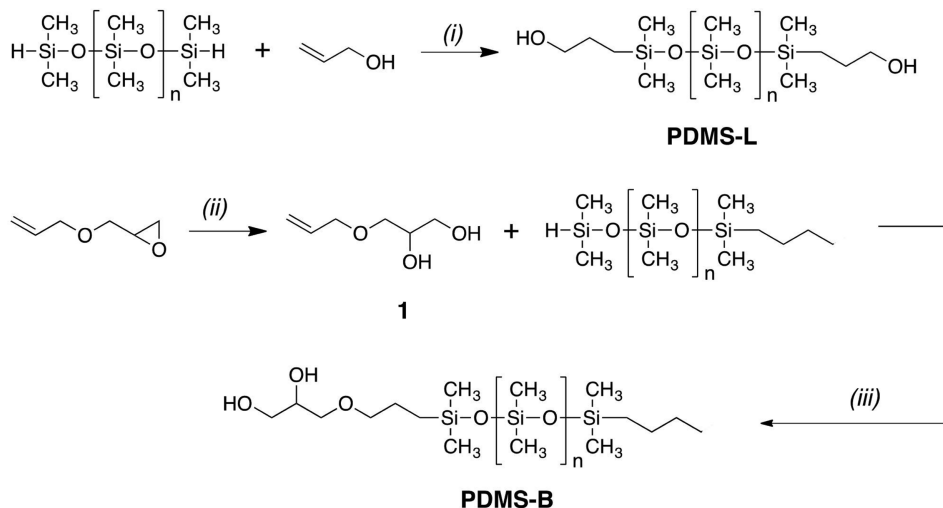
NCO%는 시료(0.5-0.6 g)를 0.1 N dibutylamine 수용액 (25 ml)와 IPA 100 ml에 완전히 녹인 후 0.1% bromophenol blue indicator를 소량첨가하고 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 측정하였다.¹⁶

Results and Discussion

본 연구에서는 allyl glycidyl ether를 산 촉매 하에서 고리 열림(ring opening) 반응을 이용하여 반응성 비닐기를 가지는 diol, 1-(allyloxy)-2,3-propanediol을 합성하였다(Scheme 1). 합성한 1-(allyloxy)-2,3-propanediol은 ¹H NMR 스펙트럼상에서 3.5 ppm 근처의 새로운 피크가 형성함으로써 분자구조 내에 옥사이드 고리가 열려 diol이 형성된 것을 확인하였다. 겔코트내 NCO-말단 우레탄 prepolymer와 반응할 수 있는 서로 다른 반응기 위치를 가지는 두 가지 반응성 실리콘 올리고머를 설계하였다. 실리콘 올리고머를 폴리우레탄 주쇄에 삽입시킬 수 있는 양말단 반응성 실리콘 올리고머는 allyl alcohol과 hydride terminated PDMS를 Karstedt's 촉매하에서 hydro-silylation 반응을 통하여 hydroxylpropyl terminated PDMS를 합성하였다. 또한, 실리콘 올리고머를 폴리우레탄 측쇄로 삽입시킬 수 있는 반응성 실리콘 올리고머는 앞서 합성한 1-

(allyloxy)-2,3-propanediol과 monohydride terminated PDMS를 위와 동일한 방법으로 1-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl terminated PDMS를 합성하였다. PDMS의 개질반응의 확인은 ¹H NMR 스펙트럼상에서 4.7 ppm 근처의 피크와 ²⁹Si NMR 스펙트럼상에서 -6.0 ppm 근처의 피크가 사라짐으로써 실리콘 분자구조 내 Si-H 구조가 사라진 것을 확인하여 반응이 성공적으로 수행되었음을 확인하였다.

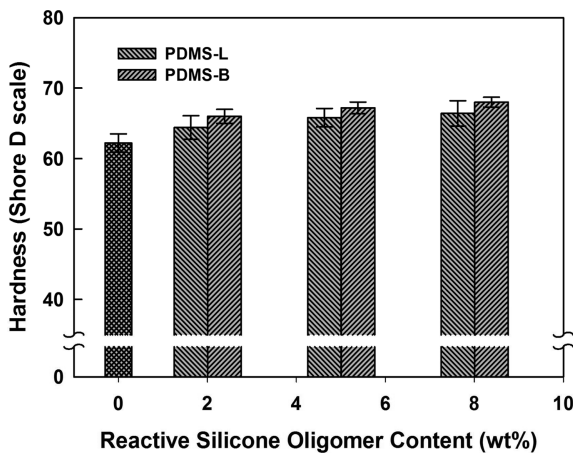
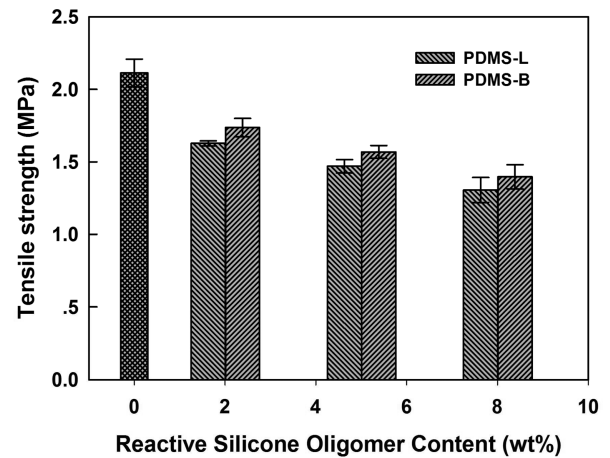
반응성 실리콘 올리고머가 폴리우레탄계 겔코트 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 NCO 말단 우레탄 prepolymer와 acrylic polyol을 Table 2와 같은 조성비로 겔코트를 제조하여 그들의 열적특성을 측정하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 반응성 실리콘 올리고머의 함량이 증가할수록 겔코트의 열분해온도(T_d)가 증가하는 것을 보여주고 있으며, 이러한 결과는 첨가한 반응성 실리콘 올리고머 내 존재하는 siloxane (Si-O-Si)결합이 열적특성에 영향을 미쳐 겔코트의 내열성을 증대시키는 것으로 판단된다.¹⁷ 또한, 주쇄형 반응성 실리콘 올리고머(PDMS-L) 함량이 증가할수록 겔코트의 유리전이온도(T_g)가 감소하는 경향을 보이는데, 이러한 결과는 폴리우레탄 사슬 주쇄에 있는 PDMS가 보통의 연장쇄인 poly(ethylene glycol) (PEG)보다 낮은 T_g 를 갖기 때문에 겔코트 전체 사슬의 경직성을 감소시켜 T_g 가 감소한 것으로 판단된다. PEG의 T_g 는 약 -67°C인 반면에, PDMS는 약 -125°C로 훨씬 낮은 T_g 를 갖는 것으로 알려져 있다.^{18,19} 반면에 측쇄형 반응성 실리콘 올리고머(PDMS-B)의 함량을 증가시킬수록 PDMS를 넣지 않은 폴리우레탄계 겔코트보다 T_g 가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PDMS-B의 한쪽 말단에 있는 diol의 길이 (-CH₂-CH₂-)가 연장쇄로 사용한 PEG의 사슬길이보다 매우 짧아서, 경화반응 후 겔코트내 우레탄 사슬의 가교밀도를 높게 되어 겔코트의 T_g 가 증가한 것으로 판단된다. 또한, 측쇄구조로 PDMS가 삽입되어 겔코트내 고분자 얽힘(entanglement) 현상을 더욱 크게하여 겔코트의 T_g 를 증가시킨 것으로



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) toluene, Karstedt's catalyst, 65°C, (ii) H_2SO_4 , H_2O , 25°C, (iii) toluene, Karstedt's catalyst, 65°C.

Table 2. Formulation of the Polyurethane-based Gel-coats and Their Thermal Properties

Entry no.	PDMS-L (wt%)	PDMS-B (wt%)	PEG (wt%)	IPDI (wt%)	1,3-Butanediol (wt%)	Acrylic polyol (g)	T _d (°C)	T _g (°C)
PDMS-00	0	0	22	68	10	32.3	249	48.2
PDMS-L2	2	0	20	68	10	32.1	250	47.8
PDMS-L5	5	0	17	68	10	31.7	251	45.8
PDMS-L8	8	0	14	68	10	31.4	254	41.6
PDMS-B2	0	2	20	68	10	38.04	257	60.8
PDMS-B5	0	5	17	68	10	37.86	258	60.6
PDMS-B8	0	8	14	68	10	37.5	259	59.9

**Figure 1.** Surface hardness of the polyurethane-based gel-coats with reactive silicone oligomer contents.**Figure 2.** Tensile strength of the polyurethane-based gel-coats with reactive silicone oligomer contents.

판단된다.^{20,21}

Figure 1은 반응성 실리콘 올리고머 함량변화에 따른 폴리우레탄계 젤코트의 표면 경도변화를 나타내었다. 전체적으로 반응성 실리콘 함량이 증가할수록 젤코트의 표면경도는 증가하는 경향을 보여주고 있다. 하지만, PDMS-B를 포함하고 있는 젤코트가 PDMS-L을 포함하는 젤코트보다 표면경도가 약간 더 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 기본적으로 반응에 참여한 PDMS의 반복단위인 dimethylsiloxy의 분자량이 75 g/mol로 poly(ethylene glycol)의 반복단위인 ethoxy의 분자량 44 g/mol보다 크기 때문에 poly(ethylene glycol)의 분자량 2000 g/mol보다 작은 1000 g/mol의 PDMS를 첨가하게 되면 폴리우레탄 젤코트내 가교밀도가 낮아져 젤코트의 가교밀도를 높이면서 그들의 표면경도가 증가시키는 것으로 판단된다. 비록 반응성 실리콘 올리고머의 함량이 작아서, PDMS-B를 포함한 젤코트와 PDMS-L을 포함하는 젤코트간의 표면경도 차이는 미미하지만, 주쇄형보다는 측쇄형 젤코트의 표면경도가 높은 것을 확인할 수 있다. 이것은 앞서 열분석에서 언급되었던 바와 같이 PDMS-B가 젤코트내 고분자 가교밀도를 보다 증가시킨 결과로 판단된다.

반응성 실리콘 올리고머 함량 변화에 따른 폴리우레탄계 젤코트의 인장강도 변화를 Figure 2에 나타내었다. 반응성 실리

콘 올리고머 함량이 증가할수록 폴리우레탄계 젤코트의 인장강도가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 기존 문헌에서²² 폴리우레탄 수지에 유연한 PDMS 올리고머를 첨가하면 인장강도가 감소한다는 연구결과로 보고된 바가 있다. PDMS-B와 PDMS-L에 의한 젤코트의 인장강도 차이는 큰 차이는 없지만 미미하게 PDMS-B를 포함한 젤코트의 인장강도가 증가한 것을 보여주고 있다. 두 반응성 실리콘 올리고머의 화학적 구조에 의한 차이가 뚜렷하게 발현되지 못하고 미미한 인장강도 차이를 보이는 이유는 젤코트내 반응성 실리콘 올리고머의 함량이 적어 발생한 것으로 판단된다. 하지만, 두 가지 반응성 실리콘 올리고머의 화학구조 차이에 의한 인장강도 결과는 PDMS-B가 PDMS-L보다 젤코트의 인장강도 향상에 더 효과적임을 보여 주고 있다.

Figure 3은 반응성 실리콘 올리고머 함량변화에 따른 폴리우레탄 젤코트의 연신율 변화를 나타내었다. PDMS-L을 포함하는 젤코트의 연신율이 PDMS-B를 포함하는 젤코트의 연신율에 비해 더 높은 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 앞서 언급한 젤코트의 열적특성 경향과 유사하며, 일반적으로 유연한 PDMS는 낮은 온도에서도 높은 신장률 특성을 갖고 있기 때문에²³ 젤코트 주쇄에 위치하는 PDMS가 젤코트의 유연성이 증가되어 측쇄에 위치하는 PDMS보다 젤코트의 연신

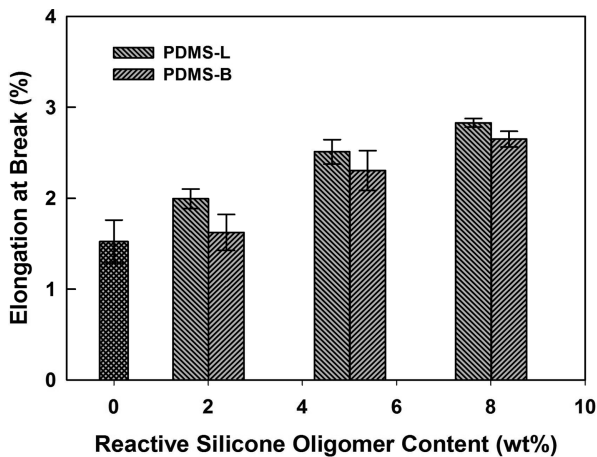


Figure 3. Elongation at break of the polyurethane-based gel-coats with reactive silicone oligomer contents.

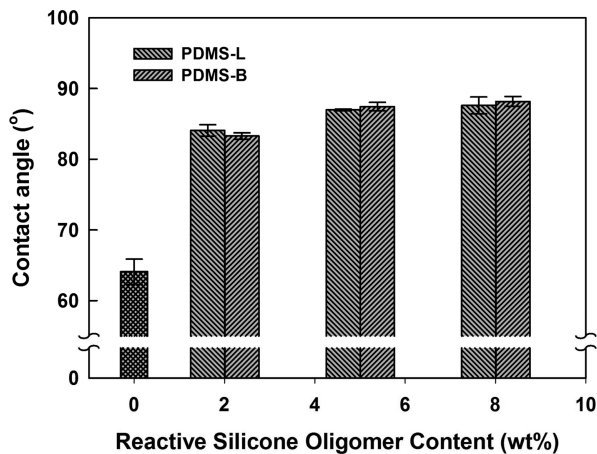


Figure 4. Contact angle of the polyurethane-based gel-coats with reactive silicone oligomer contents.

율을 증가시키는 것으로 판단된다.

Figure 4에서 반응성 실리콘 올리고머 함량변화에 따른 폴리우레탄계 겔코트의 표면 접촉각 변화를 보여주고 있다. PDMS는 주쇄에 실록산 결합(-Si-O-)과 측쇄에 메틸기(-CH₃)를 가지고 있으며, 낮은 표면장력을 갖는 실록산 분자로 인해서 poly(ethylene glycol)에 비하여 낮은 표면에너지를 갖는다. Figure 4에서 보는 바와 같이 반응성 실리콘 올리고머 함량이 증가할수록 폴리우레탄계 겔코트의 표면에너지가 낮아지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 겔코트의 경화반응 동안 겔코트의 표면부근에 있던 상대적으로 낮은 표면에너지를 가지는 실리콘 올리고머 블록이 겔코트의 표면 쪽으로 배열되어 겔코트 표면의 표면장력을 낮추게 되어 접촉각이 증가한 것으로 판단된다. 비록, 반응성 실리콘 올리고머 함량이 소량일 경우, 겔코트내 주쇄 혹은 측쇄로 참여하는 것은 큰 차이를 보이지 않았지만, PDMS-B를 포함하는 겔코트의 접촉각이 PDMS-L을 포함하는 겔코트보다 미미하게 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 표면장력이 낮은 PDMS가 측쇄형태로 반응에 참여한 경

우, 주쇄에 참여한 PDMS보다 높은 자유도를 지니게 되어 겔코트 표면으로 PDMS의 많은 부분이 배열되어진 결과로 판단된다.

Conclusion

본 연구에서는 hydride terminated PDMS을 이용하여 양쪽 말단이 hydroxy인 주쇄형(PDMS-L)과 한쪽 말단이 dihydroxyl 형태의 측쇄형 반응성 실리콘 올리고머(PDMS-B)를 합성한 후 polyethylene glycol, IPDI 그리고 1,3-butanediol과 중합하여 우레탄 prepolymer를 제조하였다. 우레탄 prepolymer내 PEG/(PDMS-L 또는 PDMS-B)를 변화시켜 제조한 폴리우레탄 겔코트의 물성은 반응성 실리콘 올리고머 함량이 증가할수록 열안정성과 기계적 특성이 증가하였다. 상대적으로 폴리우레탄 겔코트의 가교밀도를 증가시키는 PDMS-B의 첨가가 겔코트의 열안정성 및 기계적 특성을 향상시키는 결과를 얻었다. 또한, 낮은 표면장력을 가지는 실리콘 올리고머에 의해 겔코트의 표면 접촉각이 증가하였다. 이러한 결과들을 바탕으로 열안정성과 기계적 특성저하 없이 겔코트내 실리콘 올리고머의 특성을 부여하여 다양한 산업분야에 응용될 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgments

본 연구는 산업핵심기술개발사업(과제번호: 10060307) 및 경기도 지역협력 연구사업(GRRC 단국 2014-B01)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. C. R. Kennedy, S. B. Leen, and C. M. Ó. Brádaigh, "Immersed Fatigue Performance of Glass Fibre-Reinforced Composites for Tidal Turbine Blade Applications", *J. Bio. Tribo. Corros.*, **2**, 1 (2016).
2. E. Suzuki, T. Kikuchi, Y. Takai, A. Goto, and H. Hamada, "An Investigation on Skillful Gel-Coat Techniques and its Application to Beginner's Application" in "Digital Human Modeling", ed. by V. G. Duffy, p. 182, Springer International Publishing, Switzerland, 2015.
3. Ahmad, M. R. Adullah, and A. S. A. Kadir, "Effect of the Gel Coat Composition on the Tensile Strength for Glass Fibre Reinforced Polyester Composites", *Adv. Mater. Res.*, **1125**, 79 (2015).
4. Q. T. Nguyen, P. Tran, T. D. Ngo, P. A. Tran, and P. Mendis, "Experimental and Computational Investigations on Fire Resistance of GFRP Composite for Building Façade", *Compos. Part B-Eng.*, **62**, 218 (2014).

5. A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, "Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols with Different Soft Segment Molecular Weight and Chemical Structure: Mechanical and Thermal Properties", *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 297 (2008).
6. A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernándezd'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza, and M. Corcuera, "thermoplastic Polyurethanes from Renewable Resources: Effect of Soft Segment Chemical Structure and Molecular Weight on Morphology and Final Properties", *Polym. Int.*, **62**, 106 (2013).
7. M. V. Pergal, J. V. Džunuzović, R. Poreba, S. Ostojić, A. Radulović, and M. Špírková, "Microstructure and Properties of poly(urethane-siloxane) based on hyperbranched polyester of the fourth pseudo generation", *Prog. Org. Coat.*, **76**, 743 (2013).
8. D. K. Chattopadhyay and K. V. S. N. Raju, "Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications", *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352 (2007).
9. K. N. Adema, H. Makki, E. A. Peters, J. Laven, L. G. van der Ven, R. A. van Benthem, and G. de With, "The influence of the Exposure Conditions on the Chemical and Physical Changes of Polyester-urethane Coatings During Photodegradation", *Polym. Degrad. Stab.*, **123**, 13 (2016)
10. E. Yilgör, E. Burgaz, E. Yurtsever, and I. Yilgör, "Comparison of Hydrogen Bonding in Polydimethylsiloxane and Polyether Based Urethane and Urea Copolymers", *Polymer*, **41**, 849 (2000).
11. J. P. Sheth, A. Aneja, G. L. Wilkes, E. Yilgor, G. E. Atilla, I. Yilgor, and F. L. Beyer, "Influence of System Variables on the Morphological and Dynamic Mechanical Behavior of Polydimethylsiloxane Based Segmented Polyurethane and Polyurea Copolymers: A Comparative Perspective", *Polymer*, **45**, 6919 (2004).
12. J. G. Chavan, S. K. Rath, S. Praveen, S. Kalletla, and M. Patri, "Hydrogen Bonding and Thermomechanical Properties of Model Polydimethylsiloxane Based Poly(urethane-urea) Copolymers: Effect of Hard Segment Content", *Prog. Org. Coat.*, **90**, 350 (2016).
13. A. Santiago, L. Irusta, T. Schäfer, A. Corres, L. Martin, and A. González, "Resistance to Protein Sorption as a Model of Antifouling Performance of Poly(siloxane-urethane) Coatings Exhibiting Phase Separated Morphologies", *Prog. Org. Coat.*, **99**, 110 (2016).
14. X. L. Zhan, Z. H. Luo, Q. H. Zhang, B. Chen, and F. Q. Chen, "Synthesis and Characterization of α -{3-[(2,3-dihydroxy)propoxy] propyl}- ω -butyl-polydimethylsiloxanes", *Chinese Chem. Lett.*, **20**, 729 (2009).
15. M. F. Lin, W. C. Tsen, Y. C. Shu, and F. S. Chuang, "Effect of Silicon and Phosphorus on the Degradation of Polyurethanes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 881 (2001).
16. S. W. Shin and S. H. Lee, "Synthesis and Thermal Degradation of Poly(oxydiethylene adipate urethane) Composites Containing Cloisite 30B and Melamine Phosphate", *Polymer*, **36**, 643 (2012).
17. S. Y. Yoo, J. D. Kim, S. K. Kam, M. J. Moon, and M. G. Lee, "Preparation of Waterborne Polyurethane Dispersion Based on Siloxane Polyol", *J. Environ. Sci. Int.*, **16**, 891 (2007).
18. D. A. Brown and G. J. Price, *Polymer*, **42**, 4767 (2011).
19. F. Y. Wang, C. C. M. Ma, and W. J. Wu, "Kinetic Parameters of Thermal Degradation of Polyethylene Glycol-toughened Novolac-type Phenolic Resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 188 (2001).
20. D. N. Bikiaris and G. P. Karayannidis, "Synthesis and Characterization of Branched and Partially Crosslinked Poly(ethylene terephthalate)", *Polym. Int.*, **52**, 1230 (2003).
21. S. C. Chen, L. L. Li, H. Wang, G. Wu, and Y. Z. Wang, "Synthesis and Micellization of Amphiphilic Multi-branched Poly(*p*-dioxanone)-block-poly(ethylene glycol)", *Polym. Chem.*, **3**, 1231 (2012).
22. J. W. Lim and J. H. Yim, "A Study on the Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Waterborne Polyurethane by Using Graft Type Siloxane Polyol", *Polym. Korea*, **33**, 569 (2009).
23. X. Yang, C. Grosjean, and Y. C. Tai, "Design, Fabrication, and Testing of Micromachined Silicone Rubber Membrane Valves", *J. Microelectromech. s.*, **8**, 393 (1999).