

## 실록산 폴리올의 도입에 따른 수분산성 폴리우레탄의 제조

유수용·김정두·감상규·문명준·이민규  
부경대학교 응용화학공학부, \*제주대학교 토목환경공학전공  
(2007년 2월 21일 접수; 2007년 8월 9일 채택)

## Preparation of Waterborne Polyurethane Dispersion Based on Siloxane Polyol

Su-Yong Yoo, Jung-Du Kim, Sang-Kyu Kam\*, Myung-Jun Moon and Min-Gyu Lee

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

\*Division of Civil and Environmental Eng., Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 21 February, 2007; accepted 9 August, 2007)

Waterborne polyurethane dispersions (WPUD) were prepared by poly(ethylene glycol) adipate as the polyester type,  $\alpha,\omega$ -hydroxyalkyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS-diol) as the polysiloxane type, hexamethylene diisocyanate, and isophorone diisocyanate, dimethylol propionic acid. The effects of PDMS-diol contents on the particle size, thermal and surface properties of WPUD were investigated. The structures of the synthesized WPUD were confirmed using by FT-IR. The surface, thermal and mechanical properties were investigated by measuring the contact angles, DSC, TGA and UTM. As PDMS-diol contents increased, the particle size, the contact angle, and the elongation was increased, while the tensile strength was decreased. Also the thermal stabilities of the synthesized WPUD were increased as PDMS-diol contents increased.

Key Words : Waterborne polyurethane dispersions, Poly(ethylene glycol) adipate, Polydimethylsiloxane, Incompatibility

### 1. 서론

폴리우레탄은 소프트세그먼트(soft segment)와 하드세그먼트(hard segment)가 공존하고 있는 구조로 설계가능하며, 이러한 특성으로 인하여 강인성, 내마모성과 유연성, 가공성 등의 뛰어난 물성을 가질 뿐만 아니라 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 함량과 구조에 따라 다양한 물성을 나타낼 수 있어 그 사용범위가 점차 증가하는 추세에 있다<sup>1~5)</sup>.

그러나 폴리우레탄은 화학적 가교구조를 형성하지 않았을 경우에는 내열성, 접착성, 내수성, 내용매성, 표면 친수성 및 강도 등의 성질이 현저히 저하되는 단점이 있어 이런 단점을 개선하고자 다른 고분자 수지와 블렌딩하여 사용하거나, 불소 또는 실리콘 등의 물질을 함유한 변성 폴리우레탄을 제조

하여 기능성을 부여하는 고기능 폴리우레탄에 대한 연구도 수행되고 있다<sup>6)</sup>. 고기능 폴리우레탄은 화학 구조와 성분 함량에 따라 물성 제어가 다양하기 때문에 다른 폴리올을 도입함으로써 폴리우레탄의 취약점을 보완할 수 있다<sup>5)</sup>.

폴리우레탄을 변성시키는 재료로는 일반적으로 polydimethylsiloxane(PDMS)이 많이 사용하고 있는데 그 이유는 PDMS의  $T_g$ 가 낮을 뿐만 아니라 저 표면에너지, 내수성, 생체적합성, 열안정성, 산화 안정성 및 내용제성이 우수한 특성을 지니고 있기 때문이다<sup>7~9)</sup>. 변성 폴리우레탄의 연구로는 Stanciu 등<sup>7)</sup>이  $\alpha,\omega$ -dimethyl polydimethyl(3-hydroxy propyl) methylsiloxane을 세그먼트로 사용하여 제조한 poly(ester-siloxane) urethane의 하드세그먼트와 소프트세그먼트에 따른 열적/기계적 특성을 조사한 결과 PDMS의 첨가로 폴리우레탄의 유연성과 열적 안정성을 개선되었다고 보고하였다. Chuang 등<sup>10)</sup> 실록산을 포함한 폴리우레탄(OHSiPU)과 폴리우레탄-

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
Phone: +82-51-620-1468  
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

우레아 폴리머(NH<sub>2</sub>-SiPU)의 열분해와 안정성에 대해 연구하였다. OHSiPU와 NH<sub>2</sub>-SiPU 폴리머는 두 단계로 열분해되었으며, 긴 소프트세그먼트를 갖는 OHSiPU 폴리머는 첫 번째 단계에서 높은 열적 안정성을 가졌고, 짧은 소프트세그먼트를 갖는 NH<sub>2</sub>-SiPU 폴리머는 분해의 두 번째 단계에서 더 높은 열적 안정성을 가진다고 하였다. Benrashid 등<sup>11)</sup>은 실록산-우레탄 블록 공중합체를 합성하여 공중합체의 표면특성에 대하여 조사하였으며, 필름 제조에 사용된 용제가 microphase segregation에 상당한 영향을 미친다고 하였다. Ioan 등<sup>12)</sup>은 crosslinked poly(ester-siloxane) urethane을 합성하여 중합체의 물리적/열적 거동을 조사하여 가교 poly(estersiloxane)-urethanes의 열분해곡선은 소프트세그먼트와 하드세그먼트 구조의 영향을 받는다고 하였다. Kang 등<sup>9)</sup>은 α,ω-hydroxybutyl polymethyl phenylsiloxane으로 실리콘 변성 폴리우레탄 hybrid 탄성체를 제조한 경우에 polydimethylsiloxane이나 polydiphenylsiloxane으로 변성된 탄성체에 비해서 접착특성 및 신장률 등이 우수하다고 하였다. 그러나 현재 제조되는 폴리우레탄은 대부분 유기용제로부터 제조되고, 유기용제의 사용은 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)로 인한 작업 시 유해성과 작업자의 안정성 등에 문제가 될 뿐 아니라 환경오염의 주원인이 되고 있다. 따라서 최근 유기용제의 사용이 점차 제한됨에 따라 물을 용매로 사용하는 수계 수지가 널리 사용되면서 수분산성

폴리우레탄의 제조 및 응용에 대한 관심이 증가하고 있다<sup>2)</sup>.

따라서 본 연구에서는 poly(ethylene glycol) adipate와 α,ω-hydroxyalkyl terminated poly dimethyl siloxane(PDMS-diol)을 각각 에스테르 폴리올 및 실리콘 타입의 폴리올로 사용하여 이소시아네이트와 반응시킨 후 dimethylol propionic acid를 배합한 다음 triethylamine로 중화시켜 수분산성 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersions, WPUD)를 제조하였다. 또한, WPUD의 합성시 소프트세그먼트인 PDMS-diol의 함량을 변화시켜 PDMS-diol의 함량이 WPUD의 입경, 열안정성, 표면특성 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약

WPUD를 합성하는데 사용된 시약들은 Table 1에 나타내었다. PEGA와 PDMS-diol은 진공 건조 후 사용하였으며, 나머지 시약들은 정제 없이 그대로 사용하였다.

### 2.2. 합성

WPUD의 합성에는 교반기, 환류 냉각기, 질소 유입구, dropping funnel이 장착된 2 L 4구 플라스크를 사용하였으며, 사용된 원료의 조성은 Table 2에 나타내었다.

일정량의 PDMS-diol과 PEGA를 칭량하여 4구

Table 1. Materials used in this work

Materials	Abbreviation	Supplier
Poly(ethylene glycol)adipate(MW=2000)	PEGA	Aldrich, USA
α,ω-Hydroxyalkyl terminated polydimethylsiloxane(MW=1800)	PDMS-diol	Dow Corning, USA
Hexamethylene diisocyanate	HDI	Tokyokasei Co., Japen
Isophorone diisocyanate	IPDI	Tokyokasei Co., Japen
Dimethylol propionic acid	DMPA	LOJIT Co.
Triethylamine	TEA	Samchun Chemical Co.
Ethylene diamine	EDA	Samchun Chemical Co.
Di-n-butyltin(IV) dilaurate	DBTDL	LOJIT Co.

Table 2. Recipe for waterborne polyurethane dispersion (WPUD)

Sample No.	Soft segment				Hard segment		
	PEGA (g)	PDMS-diol (g)	HDI (g)	IPDI (g)	DMPA (g)	EDA (g)	TEA (g)
WPUD-0	50	0					
WPUD-3	48	2					
WPUD-6	46	4					
WPUD-10	43	7	8.83	5	2	1.5	1.5
WPUD-20	36	14					
WPUD-30	30	20					

플라스크에 투입하고 진공을 걸어주어 수분을 완전히 제거한 다음에 질소분위기 하에서 HDI, IPDI, 아세톤과 촉매인 DBTDL을 투입하였다. 70℃ 까지 승온시켜 약 3시간 동안 반응시키고 다시 온도를 낮추어 DMPA를 투입한 다음 70℃에서 4시간 동안 반응시켰다. 반응기의 온도를 50℃로 내린 후 계산된 양의 TEA를 첨가하여 30분 동안 중화반응을 시켜 이온화된 프리폴리머를 얻었다. 이를 300 rpm으로 교반하면서 탈이온수를 일정한 속도로 투입하여 수분산된 말단에 이소시아네이트기가 달린 프리폴리머를 얻었다. 계산된 양의 EDA를 반응기에 투입하고 3시간 동안 반응시켜 채연장된 WPUD를 합성하였다. Table 2에서 WPUD-0 ~ WPUD-30에서 숫자는 WPUD의 전체 고형분 중에서 PDMS-diol의 무게분율(wt%)을 나타낸다.

### 2.3. 분석

합성한 WPUD의 구조를 확인하기 위하여 Fourier Transfer Infrared Spectroscopy (FT-IR, Perkin-Elmer, Spectrum GX)를 사용하였다. 접촉각은 광조사기가 부착되어 있는 접촉각 측정기(Pinics pro 300, SEO)를 사용하여 측정하였다. 먼저 슬라이드 글라스에 WPUD를 얇게 도포시킨 후 dry oven에서 12시간 동안 충분히 건조시켜 제조한 WPUD 필름에 대해 물로 접촉각을 측정하였다. 입자크기는 Particle Size Analyzer(Zeta Plus, BIC)를 이용하여 측정하였다. 인장강도와 신장률은 Universal Testing Machine(UTM, Houns field HTE-5000 M)을 이용하여 측정하였다. UTM 측정을 위해 테프론 필름에 일정 두께로 WPUD를 캐스팅 한 후, 상온에서 24 h 동안 건조한 뒤 80 ℃에서 다시 하루 동안 건조하여 필름상으로 제조하였다.

합성된 WPUD의 분자량은 Gel Permeation Chromatography(GPC, Water)를 이용하여 측정하였다. 이 때 표준 시료는 polystyrene, 이동상은 tetrahydro furan(THF), 유량은 1.0 mL/min, 칼럼의 온도는 35℃로 하였으며, 검출기는 refractive index 를 사용하였다. 열적특성은 Differential Scanning Calorimeter(DSC, Perkin Elmer, Pyris1)를 이용하여 측정하였으며, 이 때 시료는 -60℃에서 300℃까지 10℃/min의 승온속도로 질소분위기하에서 측정하였다. 열안정성은 Thermo Gravimetric Analyzer (TGA, Perkin Elmer, TGA 7)를 사용하여 질소분위기하에서 50℃~700℃ 범위에서 10℃/min의 승온속도로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 실험에 사용된 PDMS-diol 및 합성한

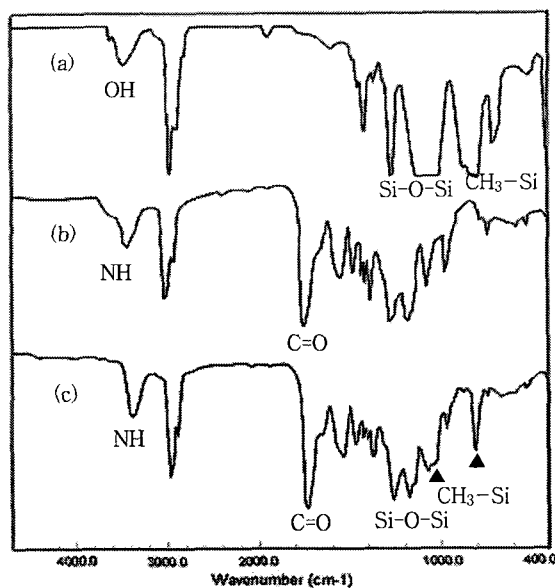


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) PDMS-diol, (b) WPUD-0 and (c) WPUD-10.

WPUD-series의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 것이다. PDMS-diol의 경우는 Fig. 1(a)에서 보듯이 1,024~1,080  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합에 기인한 흡수 피크, 1,260  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-CH<sub>3</sub>(symmetry)에 기인한 흡수 피크, 802  $\text{cm}^{-1}$ 에서 CH<sub>3</sub>-Si(rocking), 3,460  $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH기에 기인한 흡수 피크가 각각 나타났다. 또한, PDMS-diol을 첨가하지 않은 순수한 수분산성 폴리우레탄인 WPUD-0(Fig. 1(b))은 1,730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 우레탄 결합의 carbonyl기, 3,360  $\text{cm}^{-1}$ 의 NH기 흡수 피크가 나타났다. 한편, Fig. 1(c)는 PDMS-diol이 10 wt%로 도입된 WPUD-10의 FT-IR 결과를 나타낸 것으로 1,021~1,082  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합, 1,730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 우레탄 결합의 carbonyl 기, 3,360  $\text{cm}^{-1}$ 에서 NH기에 기인한 흡수 피크가 각각 나타나고 있어 폴리우레탄이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 PDMS-diol의 함량을 3 wt%에서 30 wt%로 변화시켜 제조된 WPUD-series 들의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 WPUD의 합성 시 PDMS-diol의 함량이 3%에서 30%로 증가할수록 1,021~1,082  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합의 흡수 피크와 802  $\text{cm}^{-1}$ 에서 CH<sub>3</sub>-Si 결합의 흡수 피크의 폭이 증가하는 경향을 보였다.

Table 3은 PDMS-diol의 함량을 3 wt%에서 30 wt%로 변화시킴에 따른 WPUD 필름의 접촉각의 변화를 나타낸 것이며, Fig. 3은 인장강도 및 신장율의 변화를 나타낸 것이다. Table 3에서 보여주듯이

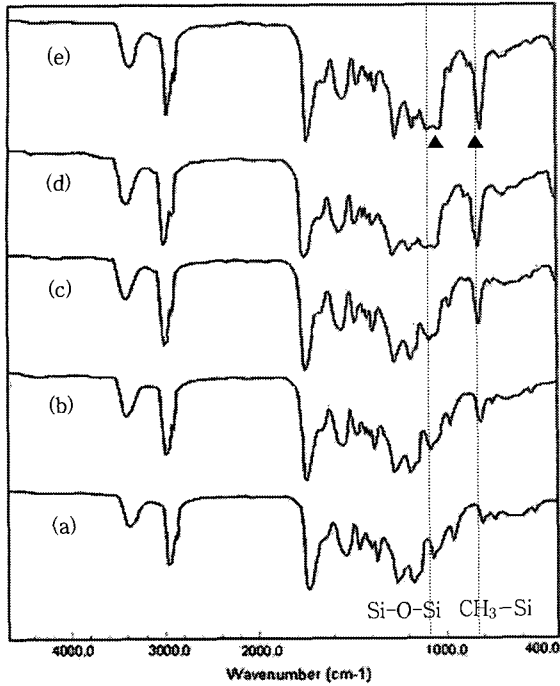


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) WPUD-3, (b) WPUD-6, (c) WPUD-10, (d) WPUD-20 and (e) WPUD-30.

Table 3. Contact angle and surface energy of WPUD

Sample No.	PDMS-diol content(%)	Contact angle (Degree)
WPUD-0	0	64.5
WPUD-3	3	70.5
WPUD-6	6	72.0
WPUD-10	10	72.8
WPUD-20	20	73.3
WPUD-30	30	73.5

PDMS-diol을 함유하지 않은 순수 수분산성 폴리우레탄인 WPUD-0의 경우 접촉각은 64.5°였으나 PDMS-diol 함량을 3 wt%에서 30 wt%로 증가시키면서 제조한 WPUD-3 ~ WPUD-30의 경우에는 접촉각이 70.5~73.5°로 증가하였다. 이는 소수성 성질이 큰 PDMS-diol이 표면에 배향됨으로 인하여 표면에너지가 낮아지고, 그것에 의해 물의 접촉각이 증가하는 것을 나타내고 있다. PDMS-diol의 함량이 6% 이상이 되면 표면에 PDMS-diol이 포화되면서 거의 일정한 접촉각을 가지게 되는 것을 보여주고 있다.

Fig. 3에서 보면 인장강도는 PDMS-diol을 함유하지 않은 WPUD-0의 경우에 1.91 kg/mm<sup>2</sup>였으나, PDMS-diol을 함유한 WPUD-3 ~ WPUD-30의 경

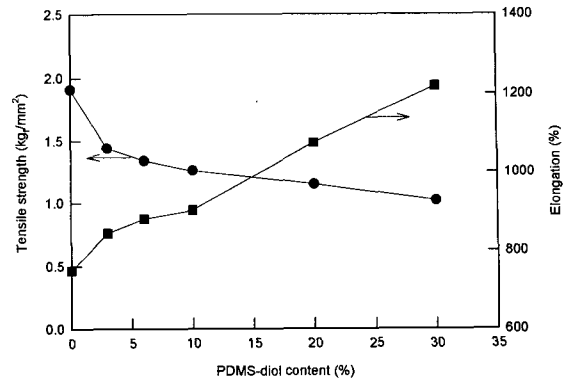


Fig. 3. Mechanical properties of WPUD as a function of PDMS-diol content.

우는 1.44~1.02 kg/mm<sup>2</sup>로서 PDMS-diol의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하였다. 또한 WPUD-0의 신장율은 749%이었으나 WPUD-3 ~ WPUD-30는 843~1,220%로서 PDMS-diol의 함량이 증가함에 따라 신장율은 증가하였다. 이는 Table 3의 접촉각 결과에서 보듯이 PDMS-diol의 함량이 6% 이상이 되면 필름 내부에서 PDMS-diol의 소수성 사슬이 우레탄의 수소 결합을 방해하고, 이로 인하여 분자간의 상호작용이 약해짐으로써 인장강도는 저하되고 신장율은 향상되는 것으로 사료된다<sup>13)</sup>.

Fig. 4는 PDMS-diol의 함량을 변화에 따른 WPUD 현탁액의 입자크기 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 PDMS-diol의 함량을 3wt%에서 30wt%로 증가시키기에 따라 WPUD의 입자크기는 78.1 nm에서 444.2 nm까지 증가하는 것으로 나타났다. 이는 PDMS-diol이 갖는 소수성 성질 때문에 PDMS-diol의 함량이 높을수록 물과 접하는 면적을 줄여 계면에너지를 감소시키기 위해 유화입경이 커지는 것으로 생각된다. 또한 이와 같은 소수성 현상

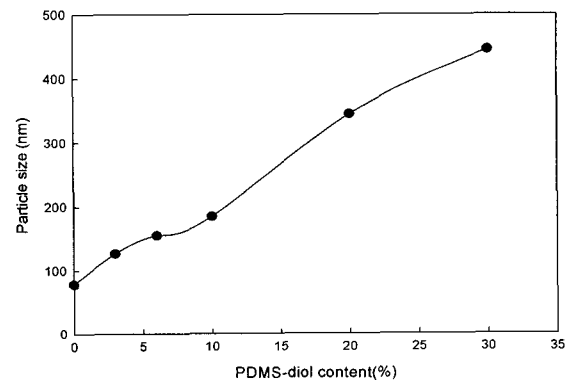


Fig. 4. Particle size of WPUD as a function of PDMS-diol content.

Table 4. Average molecular weights and polydispersities of WPUD

Sample No.	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
WPUD-0	15,565	17,731	1.14
WPUD-3	12,838	16,141	1.26
WPUD-6	11,010	14,988	1.36
WPUD-10	11,117	15,440	1.39
WPUD-20	10,864	14,237	1.31
WPUD-30	10,978	14,720	1.34

은 사용되는 폴리올의 용해도 상수값의 차이에 의해 설명될 수 있는데 PDMS-diol( $\delta=7.3\sim 7.5 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ )의 용해도 상수값이 친수성 특성을 갖는 PEGA( $\delta=9.6 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ )의 용해도 상수값과 큰 차이를 보여 물과 접하는 계면 분자의 친수 특성을 결정하는 매우 중요한 요소가 됨을 알 수 있었다<sup>14)</sup>.

Table 4는 WPUD의 수평균 분자량( $M_n$ ), 중량평균 분자량( $M_w$ )과 분산도( $M_w/M_n$ )를 GPC로 측정된 결과를 나타낸 것이다. PDMS-diol을 도입하지 않은 WPUD-0의 경우  $M_n$ 와  $M_w$ 는 각각 15,565와 17,731이고,  $M_w/M_n$ 은 1.14이었다. 그러나 PDMS-diol의 함량이 증가할수록 분자량이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 PEGA가 PDMS-diol에 비해 상대적으로 분자량이 크고 폴리올간의 비상용성으로 인하여 PDMS-diol의 도입이 우레탄 결합 형성을 상호 방해하기 때문 인 것으로 사료된다.

Fig. 5는 WPUD-0, WPUD-10 및 WPUD-30의 TGA와 DTG 결과를 나타낸 것이다. PDMS-diol을 도입하지 않은 WPUD-0의 경우는 Fig. 5(a)에서 TGA curve를 보면 초기분해온도는 220.6°C로 나타났으며, 중량 감소율이 80%일 때의 분해온도는 420°C로 나타났다. 그러나 PDMS-diol을 도입한 WPUD-10(Fig. 5(b)) 및 WPUD-30(Fig. 5(c))의 경우는 초기분해온도가 각각 244°C 및 245°C로 나타났으며, 중량 감소율이 80%일 때의 분해온도는 각각 430°C 및 444°C로 나타났다. 또한, 400°C 근처의 DTG curve를 보면 weight loss 기울기가 PDMS-diol의 함량이 늘어날수록 감소하고, 약간씩 넓게 퍼짐을 볼 수 있다. 따라서 PDMS-diol의 함량이 증가할수록 열적안정성이 커지는 것으로 보여지며, 이는 고분자쇄간의 분자간 상호인력에 의한 열안정성 효과보다는 PDMS-diol의 Si-O-Si 결합이 열안정성에 더 큰 영향을 주기 때문인 것으로 사료되었다<sup>15)</sup>.

### 5. 결론

Poly(ethylene glycol)adipate(PEGA)와  $\alpha,\omega$ -hydroxyalkyl terminated polydimethyl siloxane (PDMS-diol)를 이용하여 수분산성 폴리우레탄

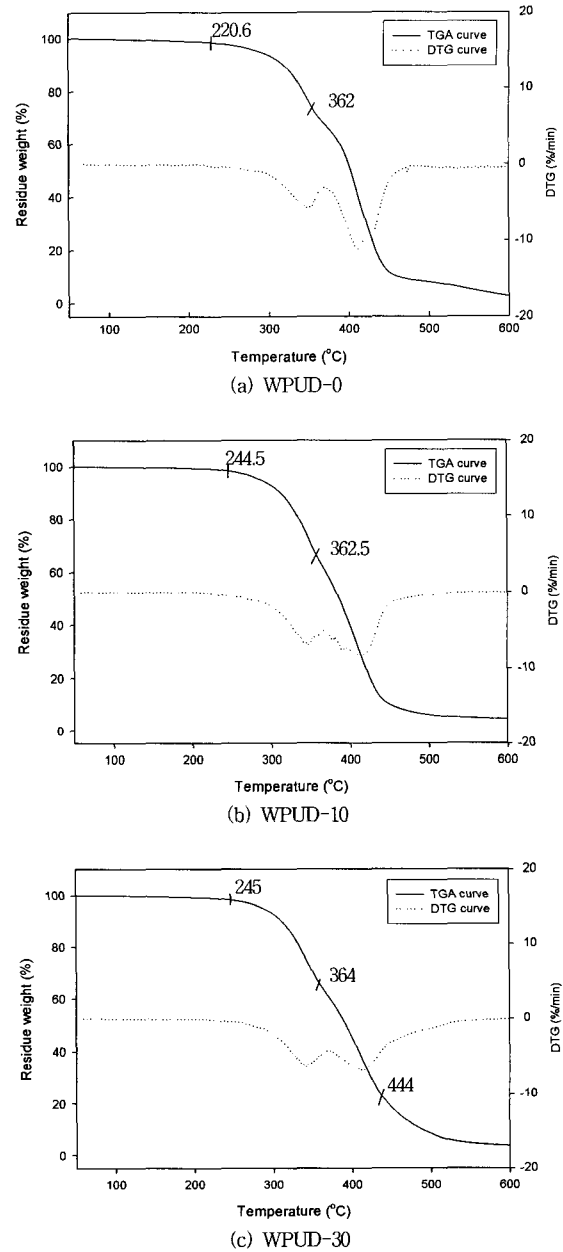


Fig. 5. TGA and DTG curves of (a) WPUD-0, (b) WPUD-10 and (c) WPUD-30.

(WPUD)을 합성하고, 그 물성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

합성한 WPUD의 FT-IR 분석을 통해 1021~1082  $\text{cm}^{-1}$ 에서 PDMS-diol의 주요 피크인 Si-O-Si, 1730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 우레탄 결합의 carbonyl기, 3360  $\text{cm}^{-1}$ 에서 NH기에 기인한 흡수 피크가 각각 나타나고 있어 WPUD이 합성되었음을 확인할 수 있었다. PDMS-

diol의 함량이 증가함에 따라 합성된 WPUD의 입자 크기, 점착각, 신장율은 증가하였으나, 반면에 인장강도는 감소하였다. 또한 PDMS-diol의 함량이 증가함에 따라 분자량은 감소하고 분산도는 커지는 경향을 보였다. WPUD의 열적 안정성은 PDMS-diol의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 고분자쇄간의 분자간 상호인력에 의한 효과보다는 PDMS-diol의 Si-O-Si 결합이 안정성에 더 큰 영향을 주기 때문인 것으로 판단되었다.

### 참고 문헌

- 1) Park S. D., Kang I. K., Lee Y. M., Sung Y. K., 1993, Synthesis and physical properties of biocompatible and biodegradable polyether urethaneurea : 1. Synthesis and physical properties of polyetherurethaneurea containing polydimethylsiloxaneselement, *Polymer(Korea)*, 17(5), 580-587.
- 2) Kang S. G., Jang J. S., Park C. J., Ryu H. I., 2001, A study on the effect of chain extenders on the properties of TDI - based aqueous polyurethane adhesives, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12(8), 902-907.
- 3) Tang Y. W., Sanerre J. P., Labow R. S., Taylor D. G., 1997, Use of surface-modifying macromolecules to enhance the biostability of segmented polyurethanes, *J. Biomed. Mater. Res.*, 35(3), 371-381.
- 4) Coutinho F. M. B., Delpech M. C., Alves L. S., 2001, Anionic waterborne polyurethane dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol): Synthesis and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80(4), 566-572.
- 5) Cho C. H., Seo H. D., Min B. H., Cho H. K., Noh S. T., Chol H. G., Cho Y. H., Kim J. H., 2002, Synthesis and properties of aqueous polyurethane dispersion based on mixed polyols: Poly(hexamethylene carbonate) glycol/Poly(oxytetramethylene) glycol, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(8), 825-831.
- 6) Chen H., Fan Q., Chen D., Yu X., 2001, Synthesis and properties of polyurethane modified with an aminoethylaminopropyl-substituted polydimethylsiloxane. II. Water borne polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79(2), 295-301.
- 7) Stanciu A., Bulacovschi V., Condratov V., Fadei C., Stoleriu A., Balint S., 1999, Thermal stability and the tensile properties of some segmented poly(ester-siloxane)urethanes, *Polym. Degrad. Stabil.*, 64(2), 259-265.
- 8) Ma C. M., Wang F. Y., Du Y. C., Wu C. L., Chiang C. L., Hung A. Y. C., 2002, Intermolecular and intramolecular hydrogen bonding of poly(dimethylsiloxane) urethane-graft-poly(methyl methacrylate) copolymers based on 2,4-TDI and m-XDI, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86(4), 962-972.
- 9) Kang D. W., Han M. S., Kang H. J., Lee S. M., Kim Y. M., 2001, Synthesis and characteristics of polyurethane modified with polyorganosiloxane, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12(2), 205-211.
- 10) Chuang F. S., Tsen W. C., Shu Y. C., 2004, The effect of different siloxane chain-extendors on the thermal degradation and stability of segmented polyurethanes, *Polym. Degrad. Stabil.*, 84(1), 69-77.
- 11) Benrashid R., Nelson G. L., Linn J. H., Hanley K. H., Wade W. R., 1993, Surface characterization of segmented siloxane-urethane block copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49(3), 523-537.
- 12) Ioan S., Grigorescu G., Stanciu A., 2001, Dynamic-mechanical and differential scanning calorimetry measurements on crosslinked poly(ester-siloxane)-urethanes, *Polymer*, 42(8), 3633-3639.
- 13) Jou C. C., Kuo N. H., Chao D. Y., 1997, Effect of dimethyldichlorosilane on the oxygen permeated through a siloxane-based polyurethane ionomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66(5), 981-988.
- 14) Stanciu A., Airinei A., Timpu D., Ioanid A., Ioan C., Bulacovschi V., 1999, Polyurethane/polydimethylsiloxane segmented copolymers, *Europ. Polym. J.*, 35(11), 1959-1965.
- 15) Lin M. F., Tsen W. C., Shu Y. C., Chuang F. S., 2001, Effect of silicon and phosphorus on the degradation of polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79(5), 881-899.