

## ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА И ПОЛИИЗОЦИАНАТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ

© Д. А. Ерофеев, Л. Н. Машляковский, Е. В. Хомко, Г. Э. Литосов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26  
E-mail: mz.erofeev96@mail.ru

Поступила в Редакцию 7 декабря 2020 г.  
После доработки 26 февраля 2021 г.  
Принята к публикации 14 марта 2021 г.

*Представлен способ получения полиуретановых покрытий с низкой поверхностной энергией, модифицированных блок-сополимером полидиметилсилоксан–полифенилсилсесквиоксан. Методами измерения краевого угла смачивания, Фурье-инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения и сканирующей электронной микроскопии с применением рентгеноспектрального микроанализа изучены поверхностные характеристики покрытий, получены значения статических краевых углов смачивания и поверхностной энергии. Исследовано влияние пигментирования на смачивание и физико-механические характеристики низкоэнергетических покрытий.*

Ключевые слова: полиуретановые покрытия; смачивание; поверхностная энергия; кремнийорганический блок-сополимер; Фурье-ИК-НПВО; СЭМ-РСМА; саморасслаивание

DOI: 10.31857/S0044461821050133

Гидрофобные покрытия с низкой поверхностной энергией находят применение в различных отраслях промышленности: текстильной, автомобильной, кораблестроительной, аэрокосмической, а также в оптике, микроэлектронике и многих других [1]. Полиуретановые материалы характеризуются высокой адгезией к различным субстратам, прочностью, гибкостью и высокой стойкостью к воздействию различных агрессивных факторов, тем не менее полиуретановые покрытия не обладают гидрофобными свойствами и краевой угол смачивания редко достигает значений выше 90°. Использование модификаторов, обеспечивающих снижение поверхностной энергии и увеличение гидрофобности, а также наполнителей позволяет улучшить эксплуатационные характеристики полиуретановых покрытий. Так, в работе [2] в полиуретановую матрицу вводили силикон-модифицированный полиакрилат и диоксид кремния, вследствие чего были получены гидрофобные материалы со значением краевого угла смачивания 104° и повышенными физико-механическими характеристиками. Гидрофобные свойства поли-

уретановой матрицы были усилены путем введения полидиметилсилоксана и смеси диоксида кремния и серебра [3]. Модификация полиуретановой матрицы полидиметилсилоксаном и смесью диоксида кремния и алюминия приводит к увеличению значения краевого угла смачивания и угла скатывания до 159° и 4° соответственно [4]. Введение полиэдрального олигомерного силсесквиоксана в полиуретановую композицию улучшает физико-механические характеристики, уменьшает водопоглощение и повышает гидрофобность покрытий [5].

Цель работы — изучение возможности создания гидрофобных полиуретановых покрытий на основе гидроксилсодержащего акрилового сополимера и полиизоцианатного отвердителя методом модификации небольшими добавками блок-сополимера полидиметилсилоксан–полифенилсилсесквиоксан.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили гидроксилсодержащий акриловый сополимер Eterac 7333-x-60

(50 мас%-ный раствор в *o*-ксилоле), содержание —ОН-групп 2.7% (Eternal Materials); алифатический полиизоцианатный отвердитель гексаметилендиизоцианат биурет Desmodur N75 (75 мас%-ный раствор в *o*-ксилоле), содержание —NCO-групп 16.5% (Bayer); кремнийорганический блок-сополимер полидиметилсилоксан–полифенилсилескквиоксан SilPol,  $M_n = 38.5 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 105.6 \cdot 10^3$ , отношение длин последовательностей гибкого полидиметилсилоксанового и жесткого полифенилсилескквиоксанового блоков 61 и 25 соответственно (ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева) [6]; катализатор уретанообразования дибутилоловодилаурат (0.1 мас%-ный раствор в *o*-ксилоле) TIB KAT 218 (TIB Chemicals); TiO<sub>2</sub> Tiona 595, средний размер частиц 0.26 мкм (Cristal); тальк Finntalc M05N, средний размер частиц 2 мкм (Finntalc) и *n*-гексадекан (х.ч.) (АО «Экос-1»). Перечисленные материалы использовали без дополнительной очистки и обработки.

Композиции для получения пленок и покрытий готовили следующим образом. В раствор Eterac 7333-х-60 добавляли SilPol в количестве от 1 до 15 мас% при механическом перемешивании до получения опалесцирующего раствора. В приготовленную смесь добавляли раствор Desmodur N75 при соотношении —ОН:—NCO = 1:1.1 и раствор TIB KAT 218, после чего композицию дополнительно подвергали механическому перемешиванию в течение 5 мин.

Пигментированные композиции готовили добавлением в раствор Eterac 7333-х-60 порошкообразных Finntalc M05N и Tiona 595 в количестве 5 и 27 мас% соответственно и диспергировали в бисерной мельнице в течение 30 мин. Размер самых крупных агломератов после диспергирования смеси, определенный при помощи гриндометра Клин (ООО «Константа»), составил  $25 \pm 2.5$  мкм. Блок-сополимер SilPol, Desmodur N75 и TIB KAT 218 вводили в композицию вышеописанным способом.

Полученные композиции наносили на поверхность стальных или стеклянных пластин, подготовленных в соответствии с ГОСТ 9.402–2004 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию» и ГОСТ 8832–76 «Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания», при помощи аппликатора КА1-21 (ООО РНПО «РусПрибор») с толщиной зазора для пленки 200 мкм. Свободные пленки получали методом налива композиций на алюминиевую фольгу, подготовленную в соответствии с ГОСТ 9.402–2004, с последующим отслаиванием.

Во всех случаях отверждение покрытий осуществляли при нормальных условиях в течение 8 сут.

Толщину отвержденных покрытий на металлическом субстрате определяли при помощи толщиномера Mega Check FN (List-Magnetik GmbH). Толщина полученных покрытий составляла  $60 \pm 15$  мкм. Для определения толщины отвержденных свободных пленок и покрытий на стеклянном субстрате использовали микрометр Digital Micrometer Schut 908.750 (Schut Geometrical Metrology). Толщина полученных свободных пленок составляла  $180 \pm 27$  мкм.

Для измерения статических краевых углов использовали прибор KRÜSS DSA25 (KRÜSS GmbH) с программным обеспечением Advance. Статические краевые углы смачивания водой и *n*-гексадеканом определяли методом сидячей капли, объем которой составлял 1 мкл. Определение проводили в 5–10 различных точках поверхности исследуемого покрытия, после чего находили среднее значение. Погрешность составила не более 2°. Поверхностную энергию покрытий рассчитывали методом Оунса–Вендта–Рабея–Кьельбле (ОВПК).

Фурье-инфракрасные (ИК) спектры пленок были получены на спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu Europa GmbH) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Quest (Specac). Материал кристалла — алмаз. Угол падения ИК-луча на кристалл 45°. Глубина проникновения 2 мкм.

ИК-спектр отвержденной полиуретановой пленки (см<sup>-1</sup>): 3379 (νNH), 3086–3027 (νCH Ar кольцо), 2934–2864 (ν —CH<sub>2</sub>—, —CH<sub>3</sub>), 2272 (ν —NCO), 1729–1699 [νC=O в —NH—C(O)O—], 1641 [νC=O в —C(O)O—], 1521 [νN—H в —NH—C(O)O—], 1454 (ν —CH<sub>2</sub>—), 1380 (δ —CH<sub>3</sub>), 1340 (—N=C=O), 1249–1167 (νC—O в —C—O—C—), 1122 (νCH Ar кольцо), 1076–1028 [νC=O в —C(O)O—R], 762–702 (νCH Ar кольцо).

ИК-спектр кремнийорганического блок-сополимера (см<sup>-1</sup>): 3737 [—OH в (SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3078–3058 (νCH Ar кольцо), 2965–2912 (νCH<sub>3</sub>), 1433–1413 [δ —CH<sub>3</sub> в —Si(CH<sub>3</sub>)], 1261 [δ —CH<sub>3</sub> в —Si(CH<sub>3</sub>)], 1133 (νCH Ar кольцо), 1101–1016 (νSi—O—Si), 870 [ν —CH<sub>3</sub> в —Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 803 [νSi—C в —Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 738 (νCH Ar кольцо), 696 (νSi—C), 507 (νSi—O—Si).

Совместимость добавки SilPol с полиуретановой матрицей определяли при помощи фотоколориметра КФК-2 (ООО «Западприбор») по изменению оптической плотности отвержденных пленок на стеклянных пластинках толщиной 1.25 мм.

Оптические микрофотографии получены с использованием прибора ПМТ-3 (АО «ЛОМО») и цифровой камеры Altami USB 3150R6 ½ CMOS (ООО «Альтами»). Обработку изображения проводили в программном обеспечении Altami Studio и ImageJ.

Изображения поверхности пленок получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN) при ускоряющем напряжении 20 кВ, фокусном расстоянии 15 мм и зондовом токе 17 пА. Образцы закрепляли на двухстороннем скотче, после чего на поверхность напыляли углеродное покрытие толщиной 5–20 нм на установке Q150RE (Quorum). Для регистрации изображения использовали детектор обратно-рассеянных электронов. Элементный анализ образцов выполнен методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью приставки энергодисперсионного спектрометра AdvancedAztecEnergy (Oxford Instruments).

Физико-механические свойства покрытий охарактеризовали по общепринятым методам испытаний лакокрасочных материалов в соответствии с ГОСТ 4765–73 «Метод определения прочности при ударе», ГОСТ 31149–2014 «Определение адгезии методом решетчатого надреза» и ГОСТ Р 52740–2007 «Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня».

### Обсуждение результатов

Одним из методов получения гидрофобных покрытий является модификация композиций соединениями с низкой поверхностной энергией. В данной работе в качестве модификатора использовали кремнийорганический блок-сополимер SilPol. Значения краевого угла смачивания водой, дисперсионной ( $\gamma^D$ ) и полярной ( $\gamma^P$ ) составляющих поверхностной энергии для покрытий, полученных из 20 мас%-ного раствора SilPol, составили  $111^\circ$ , 19.1, 0.2 мДж·м<sup>-2</sup> соответственно.

Для гидрофобизации полиуретановых покрытий в исходные композиции вводили кремнийорганический полимер SilPol в количествах, обеспечивающих его содержание в отвержденном покрытии от 1 до 15 мас%. При содержании модификатора 1 мас% значение статического краевого угла смачивания увеличивается с  $88^\circ$  до  $102^\circ$ . При 2 мас% кривая выходит на «плато» гидрофобности со значением в  $106^\circ$  и остается без существенных изменений при дальнейшем увеличении содержания SilPol (рис. 1).

Также при 1 мас% SilPol поверхностная энергия уменьшается на 13% (рис. 2). Основной вклад в уменьшение поверхностной энергии вносит ее полярная составляющая, которая снижается на 77.5% с 4.0 до 0.9 мДж·м<sup>-2</sup>, в то время как дисперсионная составляющая несущественно изменяется с 23.0 до

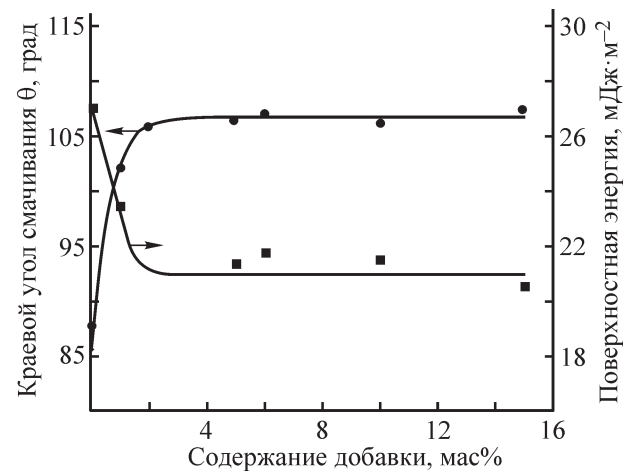


Рис. 1. Зависимость краевых углов смачивания водой и поверхностной энергии полиуретановых покрытий от содержания SilPol.

22.6 мДж·м<sup>-2</sup>. Дальнейшее увеличение содержания SilPol свыше 2 мас% не приводит к значительному изменению поверхностной энергии и ее составляющих.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что для достижения максимальной гидрофобности достаточно введения 2–3 мас% SilPol, после чего увеличение его содержания не оказывает существенного влияния вследствие насыщения поверхности покрытия кремнийорганическим блок-сополимером, что согласуется с данными работ [7, 8].

Оптические микрофотографии отвержденных пленок с различным содержанием SilPol свидетель-

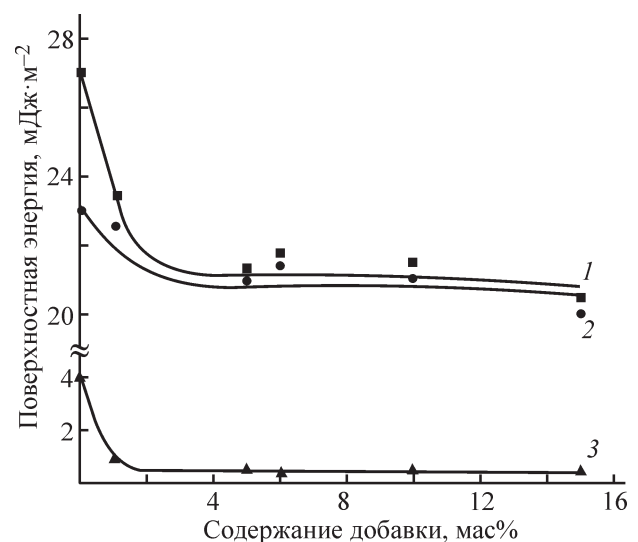


Рис. 2. Зависимость поверхностной энергии (1) и ее составляющих  $\gamma^D$  (2),  $\gamma^P$  (3) полиуретановых покрытий от содержания SilPol.

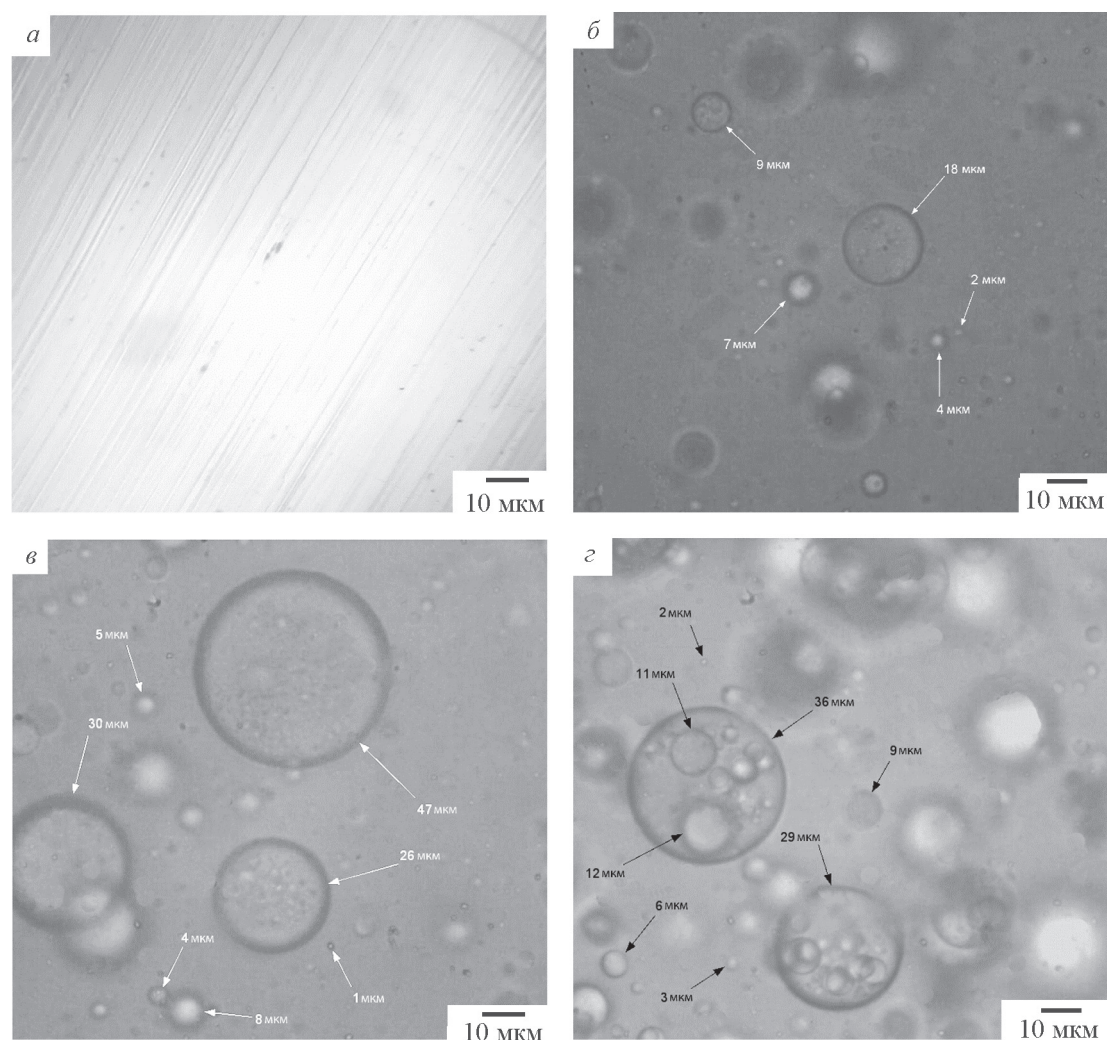


Рис. 3. Микрофотографии полиуретановых пленок с 0 (а), 1.5 (б), 3.0 (в), 7.0 мас% (г) SilPol.

ствуют о существенном изменении их морфологии в зависимости от содержания модификатора (рис. 3). Немодифицированная полиуретановая пленка является однородной и не содержит каких-либо включений (рис. 3, а). При введении 1.5 мас% SilPol наблюдается появление множества сферических включений (рис. 3, б), которые увеличиваются в размере и количестве при возрастании содержания модификатора до 3 и 7 мас% (рис. 3, в, г).

Химический состав поверхности пленок на межфазной границе с воздухом дополнительно исследовали методом СЭМ-РСМА (рис. 4; табл. 1, 2). По мере увеличения количества SilPol от 1.5 до 7 мас% среднее содержание кремния в приповерхностном слое пленки возрастает от 0.34 до 0.88 мас% (табл. 1). При анализе поверхности модифицированной пленки в отдельных точках (рис. 4, а, б) содержание

кремния изменяется от 0.35 до 21.77 мас% (табл. 2). Значительные различия элементного состава в разных точках поверхности подтверждают, что в процессе формирования полиуретановой пленки происходит микрофазовое разделение между полиуретановой матрицей и кремнийорганическим блок-сополимером. Это может быть обусловлено несовместимостью компонентов, что приводит к образованию областей с повышенным содержанием модификатора и изменению структуры поверхности полиуретанового покрытия вследствие увеличения содержания SilPol в поверхностном слое. Следует отметить, что расчетное содержание кремния в блок-сополимере SilPol составляет ~28.3 мас%. При его введении в покрытие в количестве 1.5, 3.0 или 7.0 мас% и допущении однородного распределения в объеме пленки расчетное содержание кремния составляло бы ~0.42, ~0.85 и

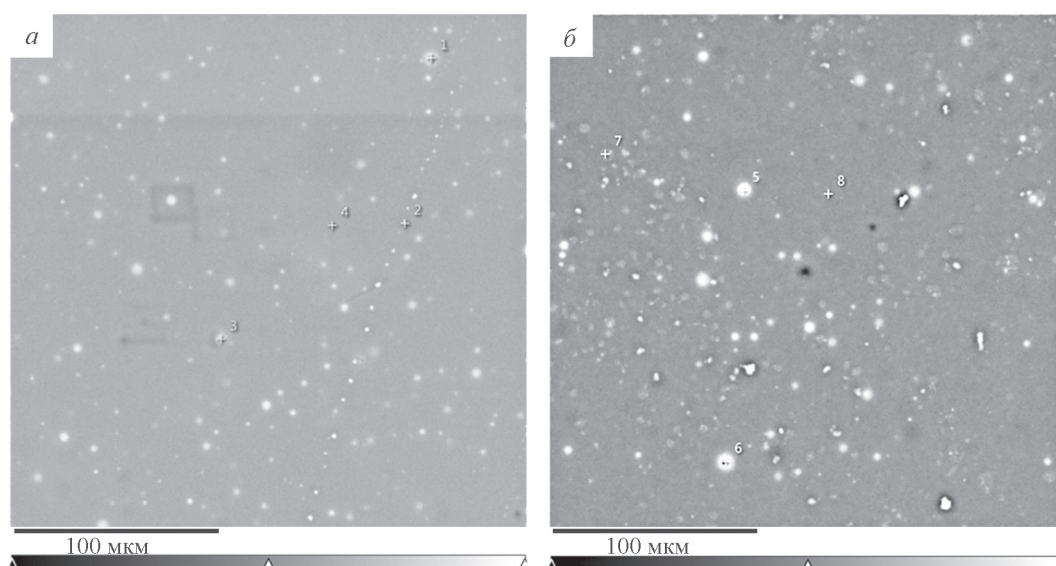


Рис. 4. СЭМ-изображение полиуретановой пленки с 1.5 (а) и 3.0 мас% (б) SilPol.

~1.98 мас% соответственно. Определенное экспериментально содержание кремния равно 0.34, 0.63 и 0.88 мас%.

Совместимость полиуретановой матрицы и SilPol была определена по изменению оптической плотно-

сти пленок. Полученные результаты (рис. 5) свидетельствуют о значительном возрастании оптической плотности отвержденных пленок до 0.65 ед. с увеличением содержания блок-сополимера до 7.5 мас% и дополнительно подтверждают неоднородность их

**Таблица 1**  
Химический состав поверхности пленок\*

Содержание SilPol, мас%	Содержание элементов, мас%			
	С	О	Si	остальные
1.5	83.79	14.67	0.34	1.20
3.0	84.49	14.85	0.63	0.03
7.0	83.28	14.78	0.88	1.06

\* Рентгеноспектральный микроанализ, выполненный по площади  $500 \times 500$  мкм<sup>2</sup>.

**Таблица 2**  
Химический состав пленок, содержащих 1.5 и 3.0 мас% SilPol\*

Точка на поверхности	Содержание элементов, мас%			
	С	О	Si	остальные
1	75.58	7.48	15.85	1.09
2	81.68	7.59	0.50	10.23
3	73.38	10.82	14.97	0.83
4	74.94	22.27	0.89	1.90
5	70.15	8.05	21.77	0.03
6	74.90	8.72	16.38	0.00
7	89.43	9.96	0.35	0.26
8	92.70	6.13	0.36	0.81

\* Рентгеноспектральный микроанализ, выполненный в локальных точках поверхности (рис. 4).

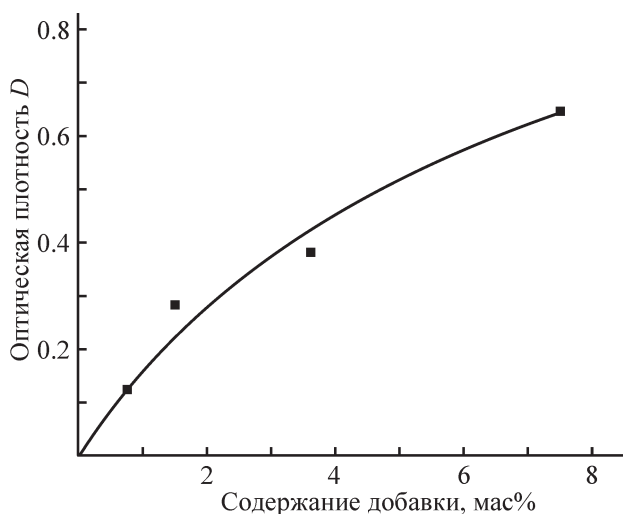


Рис. 5. Зависимость оптической плотности полиуретановых пленок от содержания SilPol.

структуры вследствие несовместимости полиуретановой матрицы и модификатора.

Дополнительно было исследовано смачивание свободных пленок, полученных на алюминиевом субстрате, на границах раздела покрытие–воздух и покрытие–субстрат (рис. 6). Разницу в  $8^\circ$  между значениями краевого угла смачивания немодифицированного покрытия на границе раздела покрытие–воздух ( $87^\circ$ ) и покрытие–субстрат ( $79^\circ$ ) можно объяснить различным характером распределения сегментов полиуретана на границах раздела, а также частичным изменением состава поверхности при отслаивании пленки от алюминиевого субстрата [9, 10].

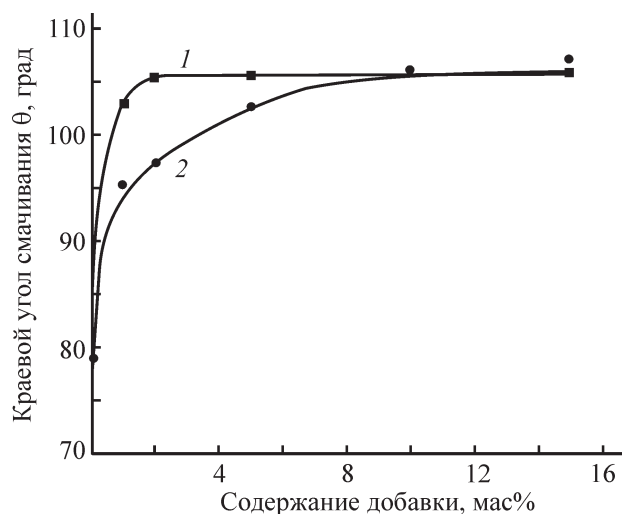


Рис. 6. Краевые углы смачивания полиуретановых пленок на границах раздела покрытие–воздух (1) и покрытие–субстрат (2).

С увеличением содержания кремнийорганического полимера до 2 мас% значение краевого угла смачивания водой на границе раздела покрытие–воздух увеличивается до  $106^\circ$  и только до  $97^\circ$  на межфазной границе покрытие–субстрат. Введение свыше 2 мас% SilPol не оказывает влияния на гидрофобность покрытия на границе раздела покрытие–воздух, в то время как на межфазной границе покрытие–субстрат значение краевого угла смачивания продолжает увеличиваться. Насыщение нижних слоев покрытия SilPol происходит только при содержании модификатора 10 мас%. Можно предположить, что при содержании модификатора менее 2 мас% происходит не только преимущественная миграция к границе раздела с воздухом, но и частичное смачивание поверхности субстрата [11]. Следовательно, насыщение обеих границ раздела неодинаково и зависит от содержания кремнийорганического блок-сополимера, что подтверждает сложный характер распределения добавки. Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о формировании гетерофазной структуры пленок, однако полного саморасплавления системы не происходит.

Для дальнейшего изучения характера распределения кремнийорганического блок-сополимера было проведено исследование приповерхностных слоев пленок методом Фурье-ИК-спектроскопии.

Анализ структуры приповерхностных слоев модифицированной полиуретановой пленки можно провести по полосам поглощения в области  $1262$ ,  $1135$  и  $805$ – $802$   $\text{см}^{-1}$ , характерным для колебаний связи вида  $-\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_5)$  и  $-\text{Si}-(\text{CH}_3)$  (рис. 7, а). На Фурье-ИК-спектрах полиуретановых пленок с 5 мас% SilPol (рис. 7, б) интенсивность указанных полос поглощения на границе раздела покрытие–субстрат меньше, чем на границе раздела покрытие–воздух, что говорит о большем содержании кремнийорганического полимера на границе раздела покрытие–воздух. С увеличением содержания SilPol до 15 мас% интенсивность полос поглощения для границы раздела покрытие–воздух изменяется незначительно. В то же время интенсивность полос поглощения для границы раздела покрытие–субстрат приближается к значениям интенсивности полос поглощения на границе раздела покрытие–воздух вследствие насыщения нижних слоев пленки. Таким образом, в зависимости от содержания SilPol в композиции присутствие кремнийорганического блок-сополимера на границах раздела различно, что согласуется с результатами, полученными при изучении поверхности пленок методом краевых углов смачивания.

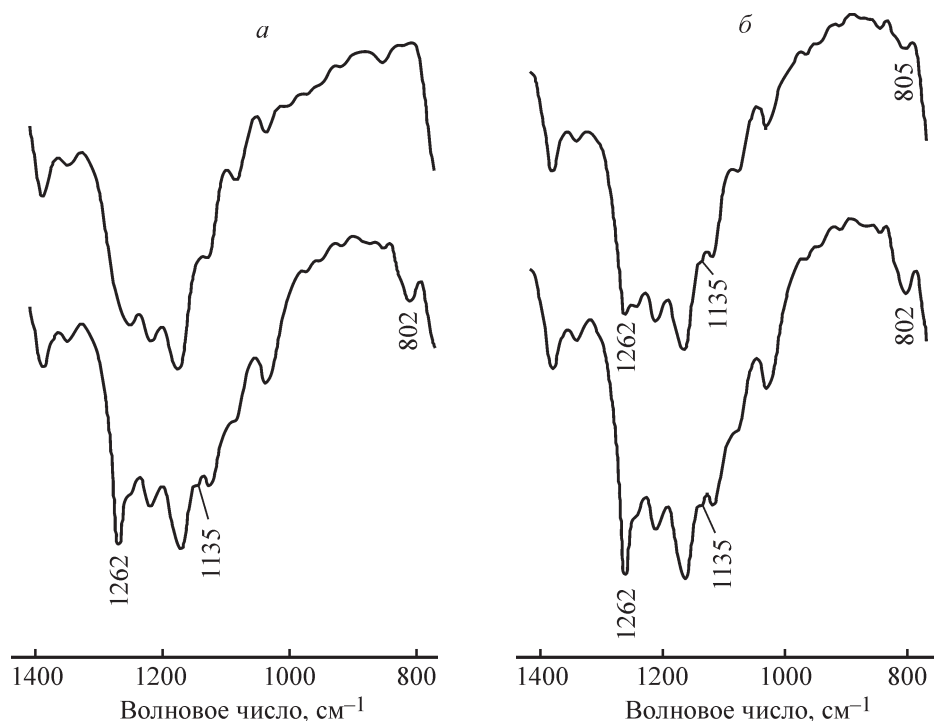


Рис. 7. Фурье-ИК-спектры в области 1400–750  $\text{см}^{-1}$  полиуретановых пленок: границы раздела покрытие–воздух немодифицированной полиуретановой пленки (верхний) и пленки с 5 мас% SilPol (нижний) (а); границы раздела покрытие–субстрат и покрытие–воздух для покрытий с 5 мас% SilPol, верхний и нижний соответственно (б).

Таблица 3

Физико-механические свойства полиуретановых лаковых покрытий, модифицированных SilPol

SilPol, мас%	Прочность при изгибе, мм	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см
0	1	0	50
1	1	2	10
2	1	3	10
5	1	5	10
10	1	5	10
15	1	5	10

Одним из недостатков многих гидрофобных покрытий является их малая прочность и адгезия к субстрату [12, 13]. С увеличением содержания SilPol прочность покрытий при изгибе сохраняется высокой, но значительно ухудшается адгезия и прочность при ударе (табл. 3), что можно объяснить накоплением модификатора на границе раздела покрытие–субстрат.

Введение смеси  $\text{TiO}_2$  (27 мас%) и талька (5 мас%) не оказывает влияния на степень смачивания покрытий (табл. 4), в то время как адгезия и прочность при ударе увеличиваются (табл. 5).

С увеличением содержания кремнийорганического блок-сополимера в пигментированном покрытии модуль эластичности, который можно косвенно охарактеризовать по прочности при изгибе (табл. 5), увеличивается по сравнению с лаковыми покрытиями (табл. 3). Упрочнение и увеличение модуля образцов в пигментированных покрытиях может быть связано с дополнительным образованием адгезионных связей между полимерным связующим и наполнителем [14, 15], а также изменением морфологии покрытий вследствие наличия гетерофазной структуры.

**Таблица 4**

Статические краевые углы смачивания и поверхностная энергия пигментированных полиуретановых покрытий, модифицированных SiPol

SiPol, мас%	Краевой угол смачивания, град	$\gamma$ ,	$\gamma^D$	$\gamma^P$
		мДж·м <sup>-2</sup>		
0	90	27.6	23.9	3.7
1	106	20.8	20.2	0.6
2	106	21.1	20.6	0.5
5	107	20.6	20.2	0.5
6	107	20.6	20.1	0.5
10	107	20.5	20.1	0.4
15	107	20.6	20.2	0.4

**Таблица 5**

Физико-механические свойства пигментированных полиуретановых покрытий, модифицированных SiPol

SiPol, мас%	Прочность при изгибе, мм	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см
0	1	0	50
2	2	0	50
5	2	0	50
10	3	0	50
15	4	0	50

### Выводы

Введение кремнийорганического блок-сополимера до 2–3 мас% в композиции на основе гидроксилсодержащего акрилового сополимера и алифатического полиизоцианата позволяет получать покрытия с низкой поверхностной энергией. В лаковых пленках образуется микрогетерофазная структура вследствие несовместимости блок-сополимера с полиуретановой матрицей. Обогащение приповерхностных слоев покрытия на границах раздела как с воздухом, так и в меньшей степени с субстратом приводит к снижению адгезии и прочности покрытий при ударе. Введение пигментирующей смеси TiO<sub>2</sub> и талька в модифицированные композиции обеспечило получение покрытий с оптимальными свойствами.

### Благодарности

Выражаем благодарность ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева за предоставленный продукт и информацию о характеристиках кремнийорганического

полимера SiPol, а также инженеринговому центру СПБГТИ (ТУ).

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства Минобрнауки РФ (договор № 03.G25.31.0237) и госзадания Минобрнауки РФ (проект № 11.5362.2017/8.9).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Ерофеев Даниил Алексеевич*,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6259-2019>

*Маиляковский Леонид Николаевич*, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2600-7556>

*Хомко Елена Васильевна*, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4536-3481>

*Литосов Герман Эдгарович*,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7851-0148>

### Список литературы

- [1] Ganesh V. A., Raut H. K., Nair A. S., Ramakrishna S. A review on self-cleaning coatings // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. N 41. P. 16304–16322. <https://doi.org/10.1039/C1JM12523K>
- [2] Rabea A. M., Mohseni M., Mirabedini S. M., Tabatabaei M. H. Surface analysis and anti-graffiti behavior of a weathered polyurethane-based coating embedded with hydrophobic nano silica // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. N 10. P. 4391–4396. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.123>
- [3] Lv D., Fang N., Zhang W. A PDMS modified polyurethane/Ag composite coating with super-hydrophobicity and low infrared emissivity // Infrared Phys. Technol. 2020. V. 108. ID 103351. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103351>
- [4] Zhang W., Jiang S., Lv D. Fabrication and characterization of a PDMS modified polyurethane/Al composite coating with super-hydrophobicity and low infrared emissivity // Prog. Org. Coat. 2020. V. 143. ID 105622. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105622>
- [5] Rahman M. M., Zahir M. H., Haq M. B., Madhan Kumar A., Arafat M. E., Rabbani M. M. Silicone-enriched surface of immersed polyurethane-POSS antifouling coating // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2020. V. 25. N 5. P. 385–395. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2020.1796106>



- [6] Возняковский А. П., Кудоярова В. Х., Кудояров М. Ф., Патрова М. Я. Процессы самоорганизации в полисилоксановых блок-сополимерах, инициируемые модифицирующими добавками фуллерена // ФТТ. 2017. Т. 59. № 8. С. 1632–1637. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.08.44769.307> [Voznyakovskii A. P., Kudoyarova V. K., Kudoyarov M. F., Patrova M. Y. Self-organization processes in polysiloxane block copolymers, initiated by modifying fullerene additives // Phys. Solid State. 2017. V. 59. N 8. P. 1656–1661. <https://doi.org/10.1134/S1063783417080327>].
- [7] Ramezanzadeh B., Mohseni M., Rabea A. M., Yari H. Attributing the resistance against simulated tree gum of an acrylic/melamine film loaded with an active silicone additive to its surface free energy // Int. J. Adhes. Adhes. 2011. V. 31. N 7. P. 775–783. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.07.007>
- [8] Yilgör E., Yilgör I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. N 6. P. 1165–1195. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.003>
- [9] Chattopadhyay D. K., Raju K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. N 3. P. 352–418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>
- [10] Машляковский Л. Н., Козьмина Н. С., Егорова Н. А., Хомко Е. В. Эпоксидные покрытия с низкой поверхностной энергией из порошковых композиций, модифицированных микродисперсными частицами политетрафторэтилена // ЖПХ. 2018. Т. 91 № 4. С. 560–571 [Mashlyakovskii L. N., Koz'mina N. S., Egorova N. A., Khomko E. V. Epoxy coating with low surface energy from powdered compounds modified with finely dispersed polytetrafluoroethylene particles // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 629–640. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040158>].
- [11] Beaugendre A., Degoutin S., Bellayer S., Pierlot C., Duquesne S., Casetta M., Jimenez M. Self-stratifying coatings: A review // Prog. Org. Coat. 2017. V. 110. P. 210–241. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.03.011>
- [12] Verho T., Bower C., Andrew P., Franssila S., Ikkala O., Ras R. H. Mechanically durable superhydrophobic surfaces // Adv. Mater. 2011. V. 23. N 5. P. 673–678. <https://doi.org/10.1002/adma.201003129>
- [13] Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E. Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. V. 250. P. 132–157. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.09.003>
- [14] Malik M., Kaur R. Mechanical and thermal properties of castor oil-based polyurethane adhesive: Effect of TiO<sub>2</sub> filler // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. N 1. P. 24–30. <https://doi.org/10.1002/adv.21637>
- [15] Vaimakis-Tsogkas D. T., Bekas D. G., Giannakopoulou T., Todorova N., Paipetis A. S., Barkoula N. M. Effect of TiO<sub>2</sub> addition/coating on the performance of polydimethylsiloxane-based silicone elastomers for outdoor applications // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.011>
-