



بررسی اثر نانو ذرات آلومینا بر مقاومت به خراش رزین‌های یورتان اکریلات پخت شونده با UV

قدسیه مشعوف^۱، مرتضی ابراهیمی^{۲*}، سعید باستانی^۲

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۸۸/۷/۵ تاریخ پذیرش: ۸۹/۵/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۱۲/۲۰

چکیده

امروزه پخت فیلم‌های نازک پلیمری از طریق تابش پرتو در کاربردهای متفاوتی همچون لاک، رنگ و جوهرهای چاپ بسیار گسترش یافته است. رزین‌های یورتان اکریلات یکی از مهم‌ترین رزین‌های پخت شونده با UV در صنایعی همچون صنعت خودرو بوده و از آنجا که در بسیاری از این کاربردها مقاومت در برابر خراش بالا لازم است، توجه زیادی به بهبود مقاومت در برابر خراش این پوشش‌ها از طریق افزودن نانو ذرات معطوف گردیده است. از این رو در این کار تحقیقاتی به بررسی اثر نانو ذرات آلومینا بر خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های یورتان اکریلات پخت شونده با UV، به ویژه مقاومت به خراش آن پرداخته شده است. مقاومت در برابر خراش از طریق آزمون Nano Indentation ارزیابی گردید. همچنین سختی میکرو فیلم‌های پخت شده و استحکام چسبندگی پوشش‌ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از افزایش کار خراش از حدود ۴۷۰ تا ۷۰۰ پیکو ژول و مدول الاستیک از ۱٫۹ تا ۲٫۳ گیگا پاسکال می‌باشد. به طور کلی می‌توان بیان نمود که نانو ذرات آلومینا موجب بهبود نسبی در برخی از خواص فیلم‌های یورتان اکریلات پخت شونده با UV گردیده است.

واژه‌های کلیدی: یورتان اکریلات، نانو آلومینا، مقاومت در برابر خراش، پخت شونده با UV.

Investigation the Effect of Nano Alumina on Scratch Resistance of UV Curable Urethane Acrylate

G. Mashouf¹, M. Ebrahimi^{1*}, S. Bastani²

¹ Deptment of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

Curing of relatively thin polymers via radiation in various applications such as varnishes, paints and printing inks has recently developed. Urethane acrylate resins are among the most important radiation curable resins which can be used in different industries such as automotive industry. Since scratch resistance is very important in lots of these applications, improvement of scratch resistance of mentioned coatings via incorporation of nano particles attracts a lot of interest. This study is dedicated to investigation of the effect of nano alumina particles on physical and mechanical properties of UV curable urethane acrylate, especially scratch resistance. Scratch resistance of different coatings was evaluated by nano indentation microhardness and adhesion strength of coatings have also investigated. The results depicted that the scratch work increases from 470 to 700 pJ and the elastic modulus from 1.9 to 2.3 GPa. In general, results showed improvement of urethane acrylate coating properties via addition of nano alumina. *J. Color Sci. Tech.* 4(2011), 217-222 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Urethane acrylate, Nano alumina, Scratch resistance, UV cure.

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر رزین‌های پخت شونده با UV، به دلیل مزایای زیادی همچون حفاظت محیط زیست، سرعت پخت بالا، خواص مکانیکی مطلوب، دمای پخت پایین و بازده انرژی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱، ۲]. پلیمرهای پخت شونده با پرتو UV معمولاً به خاطر چگالی اتصال عرضی بالا دارای خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بسیار خوبی می‌باشند. با توجه به مزایای ذکر شده، پخت فیلم‌های نازک با استفاده از تابش پرتو در کاربردهایی همچون لاک‌ها، رنگ‌ها، جوهرهای چاپ، چسب‌ها، ریز مدارها، فیبرها و دیسک‌های نوری بسیار گسترش یافته است.

اغلب سامانه‌های پخت شونده با UV دارای سه جزء اصلی الیگومر (دارای گروه‌های عاملی اکریلات که ساختار اصلی شبکه پلیمری را تشکیل می‌دهند)، رقیق کننده فعال (مونومرهای اکریلاتی حاوی یک یا چند گروه وینیل) و شروع کننده نوری (مولکول‌هایی که در اثر تابش نور UV رادیکال آزاد تولید می‌کنند) هستند [۳، ۲]. یورتان اکریلات‌ها یکی از مهم‌ترین الیگومرهای پخت شونده با UV هستند که دارای خواص مطلوب همچون چقرمگی، انعطاف پذیری، مقاومت شیمیایی و مقاومت جوی بالا می‌باشند [۴].

در سال‌های اخیر تلاش‌های روزافزونی در جهت تهیه پوشش‌های مقاوم در برابر خراش با قابلیت اعمال بر روی پلیمرها صورت گرفته است و در این راستا پوشش‌های پخت شونده با UV بسیار مورد توجه واقع شده‌اند [۵]. بهینه‌سازی اجزای فرمولاسیون و افزودن پرکننده به سامانه دو راهکار اصلی در جهت افزایش مقاومت در برابر خراش پوشش‌های آلی می‌باشند [۶]. در کنار پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه فرمولاسیون پوشش‌های پخت شونده با UV، پرکننده‌های معدنی نیز جهت بهبود مقاومت در برابر خراش آنها استفاده شده است و در برخی موارد پرکننده‌هایی همچون آلومینا و سیلیکا در ابعاد میکرون به سامانه افزوده شده‌اند. از آنجا که برهم کنش مواد معدنی نانو با بستر پلیمری موجب بهبود خواص آنها می‌شود [۷، ۸]، نانو کامپوزیت‌های پلیمری نیز به موازات پلیمرهای پخت شونده با UV گسترش یافته است [۹، ۱۰] و پرکننده‌های رایجی همچون آلومینا و سیلیکا در ابعاد نانو به این سامانه‌ها افزوده گردیده‌اند [۱۱-۱۳]. نانو آلومینا از نانو سیلیکا سخت تر است از طرف دیگر ضریب شکست آلومینا بالاتر بوده، در نتیجه اختلاف ضریب شکست آن با محمل‌های آلی بیشتر می‌باشد.

تحقیقات محدودی در زمینه بهبود مقاومت در برابر خراش سامانه‌های پخت شونده با UV در اثر افزودن نانو ذرات متفاوت صورت گرفته است. آمیو^۱ و همکارانش [۸] مقاومت در برابر خراش پوشش‌های هیبریدی پخت شونده با UV را مورد بررسی قرار دادند.

آنها مقاومت در برابر خراش پوشش‌های حاوی نانو سیلیکا را مورد بررسی قرار داده و مشاهده نمودند که افزودن نانو ذرات سیلیکا نه تنها مقاومت به خراش را افزایش نداده بلکه موجب کاهش آن نیز شده است. در همین تحقیق آنها مشاهده نموده‌اند که افزودن ذرات نانو سیلیکا به سامانه با روش در مکان^۲ موجب بهبود مقاومت به خراش می‌گردد. صلاح^۳ و همکارانش حضور نانو سیلیکا در سامانه را مورد بررسی قرار داده و نتیجه‌گیری نموده‌اند که این ذرات موجب بهبود مقاومت در برابر خراش پوشش می‌گردد. در یک سلسله کارهای تحقیقاتی، اثر حضور نانو ذرات بر مقاومت به سایش پوشش تابش‌پز یورتان اکریلات مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰، ۱۱، ۱۳]. در این تحقیقات ۱۸ درصد وزنی نانو سیلیکا و ۱۵ درصد آلومینا در اندازه ذرات متفاوت به پوشش تابش‌پز اضافه شد و مشخص گردید، افزایش اندازه ذرات آلومینا در ترکیب با مقدار مشخصی نانو سیلیکا موجب بهبود مقاومت به سایش می‌گردد. همچنین اثر تغییر مقدار شروع کننده و نوع آن و اتمسفر پخت مورد ارزیابی قرار گرفت. آنها دریافتند که کمینه مقدار شروع کننده ۰.۲٪ وزنی می‌باشد. به علاوه پوشش‌های پخت شده در اتمسفر عاری از اکسیژن سختی بالاتری را نشان دادند. همچنین کاربرد و همکارانش [۱۵] بهبود مقاومت در برابر خراش پوشش اپوکسی اکریلات پخت شونده با UV در اثر افزودن نانو آلومینا را گزارش کردند. با توجه به موارد ذکر شده و عدم وجود تحقیقات کافی در زمینه اثر افزودن نانو ذرات بر مقاومت در برابر خراش پوشش‌های پخت شونده با UV به ویژه یورتان اکریلات، در این کار تحقیقاتی به بررسی اثر نانو ذرات آلومینا بر مقاومت در برابر خراش این سامانه‌ها پرداخته شده است.

۲- کارهای تجربی

۲-۱- مواد

پلی پروپیلن گلایکول (PPG) با جرم مولکولی ۲۰۰۰ g/mol از شرکت شل تهیه و به مدت حداقل ۸ ساعت در ۸۰°C تحت خلا قرار داده شد تا رطوبت احتمالی موجود در آن خارج گردد. ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) از شرکت آلدیچ تهیه و به مدت دو هفته روی غربال مولکولی نگهداری شد تا کاملاً خشک شود. ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، دی بوتیل تین دی لائورات (DBTDL)، هیدروکینون (HQ) و بنزوفنون از شرکت شیمیایی مرک تهیه شد و به همان صورت خریداری شده مورد استفاده قرار گرفتند. تری اتانول آمین با درجه خلوص ۹۹.۹۹٪ از پتروشیمی اراک تهیه شد. تری‌متیلول پروپان تری‌اکریلات (TMPTA)، تری‌پروپیلن گلایکول دی‌اکریلات (TPGDA) و ۱،۶ هگزان دی‌آل دی‌اکریلات (HDDA) از

2- In situ

3- Sallah

1- Amerio

جدول ۱: خواص فیزیکی BYK-3601.

گرانروی (mPa.s)	اندازه ذرات (nm)	چگالی در ۲۰ °C (g/ml)
۴۰	۴۰	۱,۳۶

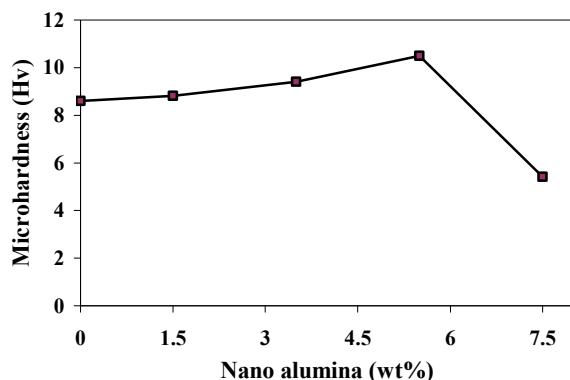
جدول ۲: ترکیب درصد مواد مصرفی در فرمولاسیون سامانه یورتان اکریلات پخت شونده با UV.

اجزاء	رزین یورتان اکریلات	HDDA	TPGDA	TMPTA
مقدار (wt%)	۴۰	۱۵	۱۵	۳۰

۲- نتایج و بحث

۲-۱- اثر نانو آلومینا بر سختی میکرو

شکل ۱ نتایج سختی میکرو نمونه‌ها با مقادیر مختلف نانو ذرات آلومینا را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشاهده می‌گردد، سختی میکرو با افزایش نانو ذرات تا ۵,۵ درصد وزنی تقریباً به صورت خطی افزایش می‌یابد. با افزودن مقدار بیشتر نانو ذرات به سامانه سختی میکرو کاهش می‌یابد که این روند می‌تواند به کاهش قدرت تحرک زنجیرهای پلیمری بخاطر حضور مقادیر اضافی نانو ذرات نسبت داده شود. به این ترتیب که قدرت بازگشت زنجیرها پس از باربرداری کاهش یافته و اثر دندانگذار بر پوشش بزرگ‌تر شده و در نتیجه میزان سختی میکرو کاهش نشان می‌دهد.



شکل ۱: نمودار سختی میکرو بر حسب درصد وزنی نانو آلومینا.

شرکت BASF خریداری و همانگونه که دریافت شدند، مورد استفاده قرار گرفتند. نانو BYK-3601 که پراکنش ۳۰٪ نانو آلومینا در TPGDA می‌باشد توسط شرکت شیمیایی BYK تأمین گردید. خواص نانو آلومینا استفاده شده در جدول ۱ آورده شده است

آنالیز دستگاہی

آزمون‌های سختی میکرو با استفاده از دستگاہ Leica VMHT MOT انجام گرفت و به صورت H_v گزارش گردید. در این آزمون نیروی اعمالی ۴۹,۹ mN و زمان اعمال نیرو ۱۵ ثانیه در نظر گرفته شد. چسبندگی پوشش پخت شده با UV روی زمینه پلی کربنات بر طبق استاندارد (ASTM D4541) با استفاده از آزمون (Defelsko) Pull off انجام گرفت. دستگاہ Hysitron Inc. TriboScope® Nanomechanical Test با ایندنتور Berkovich برای تعیین میزان مقاومت در برابر خراش پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر AFM با استفاده از NanoScope III تهیه شد. میزان کدورت (ASTM D1003-95) فیلم‌های پخت شده با استفاده از اسپکتروفوتومتر (Gretag Macbeth, color eye-7000A) اندازه‌گیری گردید.

۲-۲- روش کار

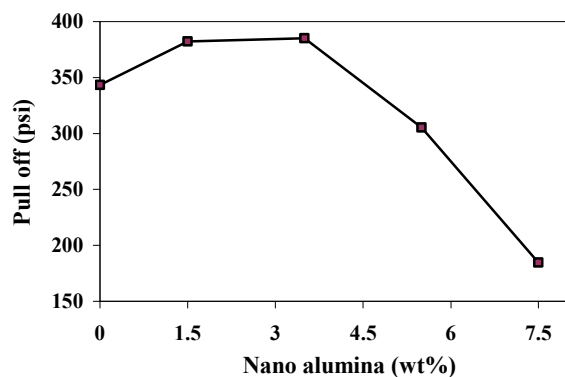
سنتز رزین یورتان اکریلات

به منظور سنتز رزین یورتان اکریلات پخت شونده با UV، ابتدا یک پیش‌ساز از واکنش IPDI و PPG در حضور چند قطره کاتالیزور DBTDL تحت اتمسفر نیتروژن خشک در یک راکتور ۲۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن و سردکننده تهیه شد. سپس HEMA به مدت ۳۰ دقیقه قطره قطره به سامانه افزوده گردید. به منظور جلوگیری از هموپلیمریزاسیون این مونومر اکریلاتی در این مرحله هیدروکینون به سامانه افزوده گردید و واکنش تا زمانی که همه گروه‌های ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سامانه واکنش داده و پیک مربوط به این گروه عاملی در آزمون FTIR حذف گردد، ادامه یافت.

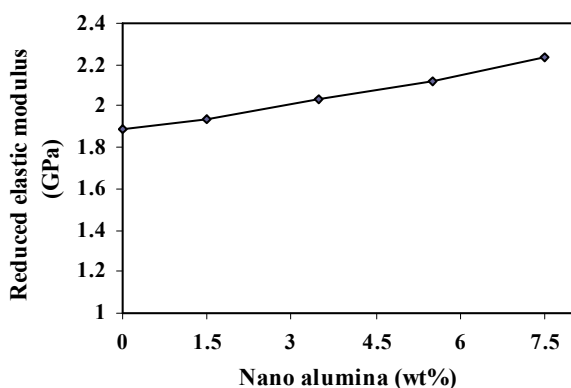
فرمولاسیون و شرایط پخت

اثر رقیق‌کننده‌های فعال بر خواص فیزیکی و مکانیکی رزین پخت شونده با UV سنتزی با کمک طراحی آزمایش بررسی گردیده و فرمولاسیونی که بالاترین مقاومت خراش، سختی میکرو و استحکام چسبندگی را از خود نشان داده‌اند، انتخاب شده است. این فرمولاسیون بهینه، در جدول ۲ ارائه گردیده است [۱۶]. غلظت بنزوفنون در کلیه فرمولاسیون‌ها ۵ درصد وزنی در نظر گرفته شد و تری اتانول آمین به عنوان کمک آغازگر مورد استفاده قرار گرفت. همه فرمولاسیون‌ها با ضخامت $60 \mu\text{m}$ روی ورق‌های پلی کربنات اعمال شده و تحت پرتو UV با توان 120 W/cm و سرعت نقاله $1,3 \text{ m/min}$ پخت شدند.

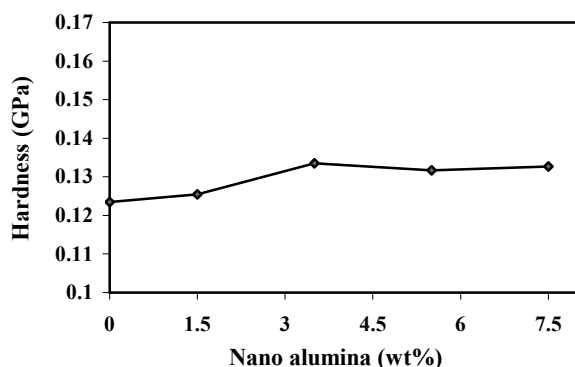
پوشش با افزایش نانو ذرات افزایش می‌یابد. این روند می‌تواند به برهم‌کنش فیزیکی بین نانو ذرات و زنجیر پلیمری نسبت داده شود. از مشاهده شکل ۴ می‌توان نتیجه‌گیری نمود که نانو آلومینا سختی نانو سامانه را افزایش داده که این با طبیعت نانو ذرات آلومینا سازگار است. به طور کلی، سختی تحت تأثیر میزان استحکام تسلیم و مدول الاستیک سامانه مورد بررسی می‌باشد که این عوامل نیز تحت تأثیر میزان نیرو، زمان اعمال نیرو و هندسه دندانگذار قرار دارند [۱۹].



شکل ۲: نمودار تغییرات استحکام چسبندگی بر حسب درصد وزنی نانو آلومینا.



شکل ۳: نمودار تغییرات مدول کاهشی بر حسب درصد وزنی نانو آلومینا.



شکل ۴: نمودار تغییرات سختی نانو بر حسب درصد وزنی نانو آلومینا.

۳-۲- اثر نانو آلومینا بر استحکام چسبندگی

استحکام چسبندگی فیلم‌های پخت شده با UV روی ورق‌های پلی‌کربنات در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزودن نانو آلومینا به سامانه تا ۳.۵ درصد وزنی نانو آلومینا افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. هر چند که چسبندگی دارای مکانیسم‌های بسیار پیچیده‌ای می‌باشد که بر هم اثرگذار می‌باشند، افزایش چسبندگی می‌تواند به افزایش پیوند شیمیایی در سامانه ارتباط داده شود. از آنجا که در ساختار رقیق‌کننده‌های فعال و زیرآیند گروه‌های عاملی C=O و C-O وجود دارد و از طرف دیگر اتم اکسیژن موجود در ساختار نانو آلومینا کمبود الکترون دارد، احتمال ربایش و جذب الکترون‌های اتم C توسط آن و به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها تقویت می‌گردد [۱۷]. ژو^۱ و همکارانش [۱۸] این ساز و کار را در سامانه اپوکسی حاوی نانو ذرات آلومینا روی فولاد تایید نموده‌اند. کاهش چسبندگی می‌تواند به افزایش نانو ذرات در فصل مشترک زیرآیند و پلیمر نسبت داده شود (با توجه به بیشتر بودن غلظت ذرات نانو در سامانه). در این حالت تعداد ذرات در تماس با سطح افزایش یافته، در نتیجه میزان پلیمر در تماس با سطح کاهش یافته و در نتیجه استحکام چسبندگی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر برهم‌کنش پرکننده- پرکننده افزایش یافته در نتیجه مقدار نیروی منتقل شده از بستر به پرکننده کاهش می‌یابد.

۳-۳- اثر نانو آلومینا بر مقاومت در برابر خراش

بر اساس داده‌های به دست آمده از آزمون دندانگذاری^۲، مدول الاستیک (E) با استفاده از شیب خط در نقطه باربرداری در منحنی‌های نیرو - جابجایی بدست می‌آید. رابطه ۱ نحوه به دست آوردن این پارامتر را نشان می‌دهد.

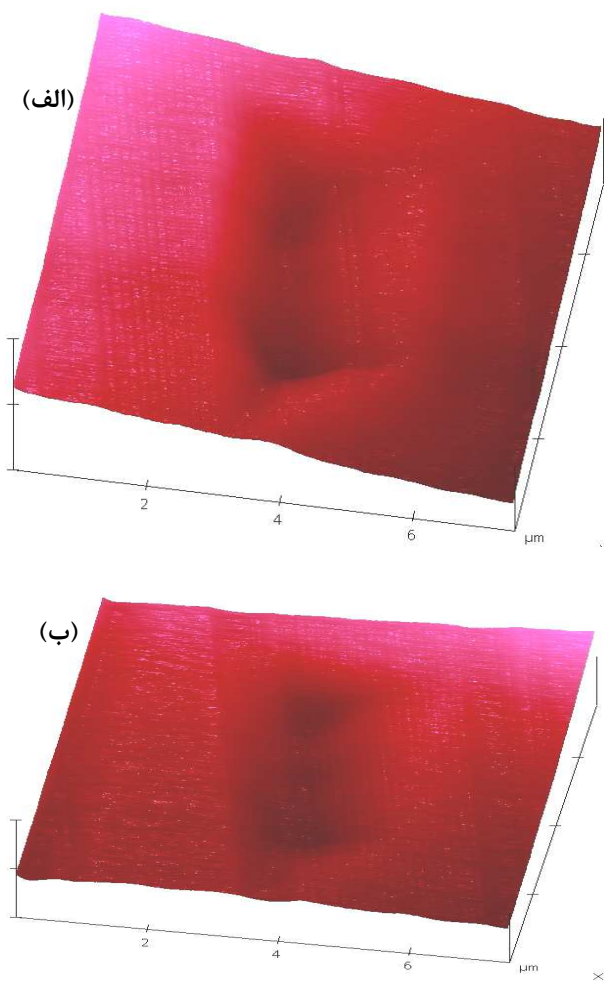
$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S_{\max}}{2 \sqrt{A}} \quad (1)$$

در این رابطه، S_{\max} شیب منحنی باربرداری در بیشینه بار (شروع باربرداری) و A سطح تماس بین دندانگذار^۳ و نمونه می‌باشد. به علاوه سختی دندانگذار (H) نسبت نیرو بر سطح بوده و به صورت رابطه ۲ می‌باشد. لازم به ذکر است که مساحت به هندسه دندانگذار وابسته می‌باشد.

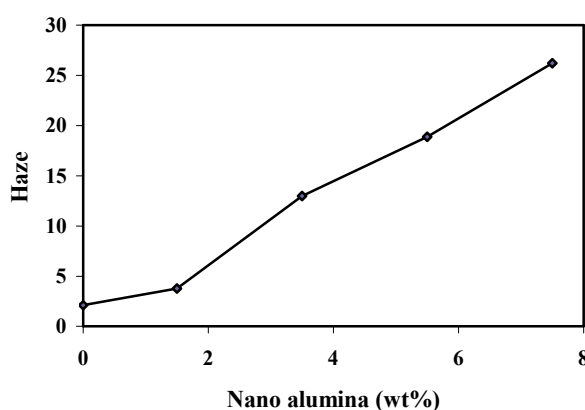
$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2)$$

شکل‌ها ۳ و ۴ تغییرات مدول و سختی با تغییر در درصد نانو ذرات آلومینا را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدول

- 1- Zhou
- 2- Indentation
- 3- Indentor



شکل ۶: تصویر خراش الف) نمونه بدون ذرات نانو آلومینا ب) نمونه حاوی ۳٫۵ درصد نانو آلومینا.
عکس رنگی در نشانی www.jcst.icrc.ac.ir قابل دسترس است.



شکل ۷: تغییرات میزان کدری فیلم‌های پخت شونده با UV برحسب درصد وزنی نانو آلومینا.

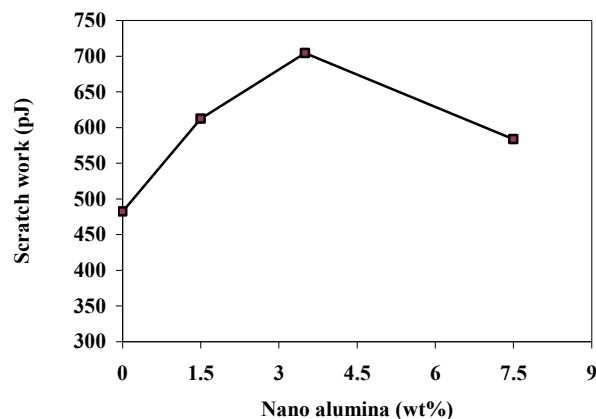
از آنجا که در آزمون‌های سختی میکرو و نانو دندان‌گذاری مقادیر نیرو، زمان اعمال نیرو و هندسه دندان‌گذار با یکدیگر متفاوت بوده بنابراین تطابق دقیق نتایج این دو آزمون امکان‌پذیر نمی‌باشد.

شکل ۵ کار خراش (مساحت زیر منحنی نیروی برحسب جابجایی) برحسب میزان نانو آلومینا در سامانه را نمایش می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد، با افزایش نانو آلومینا تا ۳٫۵ درصد وزنی کار خراش افزایش یافته و در نتیجه مقاومت در برابر خراش همان طور که انتظار می‌رود، افزایش می‌یابد. در توجیه این پدیده می‌توان بیان نمود که در حضور نانو ذرات نیروی اعمالی به ذرات نانو منتقل گردیده و در نتیجه برای ایجاد یک مقدار جابجایی افقی مشخص میزان کار بیشتری لازم خواهد بود. با افزایش نانو ذرات، بعد از ۳٫۵ درصد وزنی کار خراش کاهش یافته و در نتیجه مقاومت در برابر خراش کاهش می‌یابد. علت این امر می‌تواند به افزایش برهم‌کنش پرکننده- پرکننده نسبت داده شود. به این ترتیب که در غلظت بالای پرکننده، تنش اعمالی به سامانه نمی‌تواند به راحتی به نانو ذرات منتقل شود.

شکل ۶ تصاویر AFM فرمولاسیون بدون نانو ذرات و در حضور ۳٫۵ درصد نانو آلومینا را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است تصویر خراش پس از افزودن ذرات نانو آلومینا محوتر می‌گردد و بدین ترتیب میزان رویت خراش بسیار کمتر می‌گردد.

۳-۴- اثر نانو آلومینا بر کدری

شکل ۷ نمودار تغییرات کدری سامانه پخت شونده با UV مورد نظر با تغییر در درصد نانو ذرات آلومینا را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش نانو آلومینا، میزان کدری افزایش می‌یابد. این روند با در نظر گرفتن افزایش میزان ذرات نانو در سامانه و احتمال تشکیل تجمعات بیشتر در داخل سیستم قابل توجیه می‌باشد. لازم به ذکر است که در اثر افزودن نانو ذرات حتی تا ۷٫۵ درصد وزنی میزان کدری همچنان زیر ۳۰ باقی می‌ماند که موید شفاف بودن سامانه است.



شکل ۵: منحنی تغییرات کار خراش بر حسب درصد وزنی نانو آلومینا.

۳,۵ درصد وزنی نانو آلومینا اثر معکوس بر مقاومت در برابر خراش سیستم دارد. به علاوه افزودن نانو ذرات آلومینا پوشش نهایی را کدرتر می‌نماید.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از دکتر منوچهر خراسانی از شرکت سیماب رزین و مهندس فاطمه امیریان از شرکت فراتابش یزد به دلیل مساعدت‌های بی‌دریغ‌شان در زمینه تامین مواد قدردانی و تشکر می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

اثر نانو ذرات آلومینا بر خواص فیزیکی و مکانیکی بویژه مقاومت خراش سیستم یورتان اکریلات پخت شونده با UV مورد بررسی قرار گرفت. از این کار تحقیقاتی می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در اثر افزودن نانو آلومینا به سیستم تا ۵,۵ درصد وزنی سختی میکرو را افزایش می‌دهد. نانو ذرات اثر مثبتی روی قدرت چسبندگی پوشش ایفا می‌کنند. میزان رویت خراش در اثر افزودن نانو آلومینا کاهش می‌یابد. همچنین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با توجه به افزایش کار خراش مقاومت در برابر خراش سیستم افزایش می‌یابد. لازم بذکر است که افزودن بیش از

۵- مراجع

1. C. Decker, UV radiation curing chemistry. *Pigment & Resin Technology*. 30(2001), 278-286.
2. A. Srivastava, D. Agarwal, S. Mistry, UV curable polyurethane acrylate coatings for metal surfaces. *Pigment & Resin Technology*. 37(2008), 217-223.
3. A. Endruweit, M. S. Johnson, A. C. Long, Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review. *Polym. Compos.* 27(2006), 119-128.
4. F. Wang, J. Q. Hu, W. P. Tu, Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films. *Prog. Org. Coat.* 62(2008), 245-250.
5. N. G. Salleh, H. J. Glasel, R. D. Mehnert, Development of hard materials by radiation curing technology. *Radiat. Phys. Chem.* 63(2002), 475-479.
6. E. Barna, B. Bommer, J. Kursteiner, A. Vital, O. V. Trzebiatowski, W. Koch, B. Schmid, T. Graule, Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. *Composites Part A*. 36(2005), 473-480.
7. A. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick, M. De Sarkar, Synthesis and characterization of acrylic rubber/silica hybrid composites prepared by sol-gel technique. *J. Appl. Polym. Sci.* 93(2004), 2579-2589.
8. E. Amerio, M. Sangermano, G. Colucci, G. Malucelli, M. Messori, R. Taurino, P. Fabbri, Preparation and characterization of hyperbranched polymer/silica hybrid nanocoatings by dual-curing process. *Macromol. Mater. Eng.* 293(2008), 700-707.
9. F. Li, Sh. Zhou, L. Wu, Effects of preparation method on microstructure and properties of UV-curable nanocomposite coatings containing silica. *J. Appl. Polym. Sci.* 98(2005), 1119-1124.
10. F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H. J. Glasel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, C. Peuker, Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.* 201(2000), 2654-2659.
11. F. Bauer, H. Glasel, U. Decker, H. Ernst, A. Freyer, E. Hartmann, S. Volker, R. Mehnert, Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Prog. Org. Coat.* 47(2003), 147-153.
12. V. Landry, B. Riedl, P. Blanchet, Nanoclay dispersion effects on UV coatings curing. *Prog. Org. Coat.* 62(2008), 400-408.
13. A. Kashani, S. Moradian, Effects of nano alumina on some physical and mechanical properties of an acrylic water based clear coat. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 169-174.
14. F. Bauer, R. Flyunt, K. Czihal, M. R. Buchmeiser, H. Langguth, R. Mehnert, Nano/micro particle hybrid composites for scratch and abrasion resistant polyacrylate coatings. *Macromol. Mater. Eng.* 291(2006), 493-498.
15. P. Kardar, M. Ebrahimi, S. Bastani, Study the effect of nano-alumina particles on physical-mechanical properties of UV cured epoxy acrylate via nano-indentation. *Prog. Org. Coat.* 62(2008), 321-325.
16. G. Mashouf, M. Ebrahimi, S. Bastani, Study the effect of reactive diluents on mechanical properties of UV cured urethane acrylate using experimental design, 3rd *International Conference on Color and Coating*. Tehran, Iran. 2009.
17. L. L. Zhai, G. P. Ling, Y. W. Wang, Effect of nano alumina on adhesion strength of epoxy adhesive and steel. *Int. J. Adhes. Adhes.* 28(2007), 23-28.
18. Sh. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Prog. Org. Coat.* 45(2002), 33-42.
19. J. Malzbender, J. M. J. Tondor, A. R. Balkenende, G. With, Measuring mechanical properties of coating: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass. *Mater. Sci. Eng.* 36(2002), 47-103.