



سنتز و شناسایی پوشش تابش‌پز هیبریدی نوالاک اپوکسی آکریلات-سیلیکا

نادر چاوشی^۱، مهران رستمی^{۲*}، مهدی قهاری^۱، فرهود نجفی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی نانو مواد و نانو پوشش‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۲/۹/۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۲۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۱۲/۲۰

چکیده

پوشش تابش‌پز بر پایه رزین نوالاک اپوکسی آکریلات سنتز شده و صحت تشکیل ساختارها با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز و با مشاهده پیک‌های نواحی ۱۷۲۲، ۸۱۰ و 945 cm^{-1} تأیید گردید. به منظور بررسی تأثیر حضور فاز غیرآلی سیلیکا بر خواص رزین سنتز شده، یک نانوکامپوزیت آلی-غیرآلی با استفاده از این رزین و نانوذرات سیلیکا، ساخته شد. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان‌دهنده تجمع بالای نانوذرات در طی این فرآیند بود که ناشی از ناسازگاری دو فاز آلی و غیرآلی بوده و می‌تواند منجر به کاهش خواص مورد انتظار از نانوکامپوزیت تولید شده گردد. به منظور رفع این مشکل، سطح نانوذرات سیلیکا با استفاده از عامل اتصال‌دهنده سیلانی وینیل تری‌متوکسی سیلان با استفاده از روش سل ژل اصلاح گردید. بررسی اصلاح سطح ذرات با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی و چگالی‌سنجی هلیوم، نشان‌دهنده واکنش مناسب عامل اتصال‌دهنده سیلانی با سطح نانوذرات سیلیکا بود. ویژگی‌ها و خواص نانوکامپوزیت ساخته شده با استفاده از روش‌های آنالیز مکانیکی حرارتی پویا، آزمون سختی‌سنجی، خراش، سایش مورد ارزیابی قرار گرفت و تمامی آزمون‌ها نشان‌دهنده بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت نسبت به پوشش‌های حاوی رزین بدون نانوذره بود. در بررسی نتایج آزمون‌ها گونه‌ی مشخص گردید که حضور نانوذرات تأثیر ناچیزی بر روی شفافیت پوشش‌ها از خود نشان داده است و از طرف دیگر اصلاح سطح ذرات منجر به افزایش سازگاری آنها با رزین شده و با کاهش میزان تجمعات، شفافیت پوشش افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: تابش‌پز، رزین، اپوکسی آکریلات، نانوکامپوزیت، سیلیکا، اصلاح سطح، طیف‌سنجی زیر قرمز.

UV-Curable Silica-Novolac Epoxy Methacrylate Hybrid Resin for Surface Coating: Synthesis and Characterization

N. Chavoshi¹, M. Rostami^{2*}, M. Ghahari², F. Najafi¹

¹ Department of Resins and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

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

Received: 30-11-2013

Accepted: 17-06-2014

Available online: 11-03-2015

Abstract

UV-curing coating based on novolac epoxy acrylate resin was synthesized and formation of desired structures was confirmed by appearing of 1722, 810 and 945 cm^{-1} in the FTIR spectrums. In order to study the effect of presence of inorganic silica on the properties of synthesized resin, an organic/inorganic nano-composite was prepared using the synthesized resin and silica nanoparticles. Scanning electron microscope (SEM) revealed very high agglomeration of nano particles, during this process that was due to the incompatibility of two organic and inorganic phases which could lead to inferior properties of the produced nano composite. In order to overcome this problem, the surface of silica nano-particles was modified by vinyltrimethoxy silane coupling agent using sol-gel method in order to increasing the compatibility of two organic and inorganic phases. Completion of surface modification process was investigated by using of FTIR spectroscopy, scanning electron microscope, thermo-gravimetric analysis and helium pycnometer, confirming the proper reaction of silane coupling agent on surface of silica particles. Characteristics of prepared nano-composite were investigated by dynamic mechanical thermal analysis, hardness, scratch resistance, and abrasion resistance, proving better mechanical properties of nanocomposites over the neat coatings. Measuring the haziness showed very little impact of presence of nano particles on the transparency of coatings that was due to surface modification of coatings which has led to more compatibility of organic and inorganic phases. *J. Color Sci. Tech.* 8(2015), 295-305©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: UV-curing, Resin, Epoxy acrylate, Nano-composite, Silica, Surface modification, FTIR spectroscopy.

۱- مقدمه

شبکه‌ای بالا بر پایه رزین نووالاک اپوکسی آکریلات پرداخته شده و پس از بررسی و اطمینان از تشکیل ساختارهای مورد انتظار، به منظور بررسی تاثیر حضور و آمایش سطح نانوذرات سیلیکا بر خواص مکانیکی و نوری پوشش‌ها، یک پوشش نانوکامپوزیتی سیلیکایی با استفاده از این رزین، تهیه و خواص آن بررسی می‌گردد.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

رزین فنولیک نووالاک از شرکت رزیتان تهیه گردید. رقیق‌کننده فعال تری متیلول پروپان تری آکریلات (TMPTA)^۶، شروع‌کننده نوری ۲-هیدروکسی-۲-متیل پروپیونون و کاتالیست تترا بوتیل آمونیوم برامید از شرکت سیگما - آلد ریچ^۷ و اپی کلروهیدرین، کربنات کلسیم، بازدارنده پارا متوکسی فنل، متاکریلیک اسید، وینیل تری متوکسی سیلان و اتانول از شرکت مرک و نانوذره سیلیکا با مشخصات زیر از شرکت دگوسا^۸ تهیه شد.

جدول ۱: مشخصات فنی نانوذره سیلیکا.

نام تجاری	اندازه ذره	سطح ویژه	چگالی
Aerosil® 200	۱۲ nm	۲۰۰±۲۵m ² /g	۲,۲۰۴g/cm ³

به منظور بررسی ساختارهای شیمیایی نمونه‌ها، از دستگاه FTIR مدل Spectrum One ساخت شرکت Perkin-Elmer استفاده گردید. بررسی خواص مکانیکی-حرارتی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مدل DMA 242C از شرکت NETZSCH، سختی‌سنجی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مدل EQ-SC ساخت شرکت Sheen آمریکا، میزان مقاومت نمونه‌ها در برابر سایش، با استفاده از دستگاه مدل 5130 Abraser از شرکت Braive Instruments، برای اندازه‌گیری مه‌گونی نمونه‌های هیبریدی تهیه شده، از دستگاه اسپکتروفوتومتر Greta Macbech مدل Color-Eye7000A و برای اندازه‌گیری چگالی پودرها، از دستگاه مدل 1330 acuuypc ساخت شرکت Micromeritics استفاده شد.

۲-۲- روش کار

سنتز رزین نووالاک اپوکسی آکریلات

سنتز واسط کلروهیدرین

رزین نووالاک و اپی کلروهیدرین با نسبت مولی ۱ به ۱۰ به همراه کاتالیست تترا بوتیل آمونیوم برامید، به ظرف واکنش اضافه شد. واکنش در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت ادامه پیدا کرد. محصول حاصل چندین بار با آب داغ شستشو داده شد و فاز آلی و آبی به کمک قیف جداکننده از هم جدا شدند و محصول در محیط خلاء قرار گرفت [۱۰، ۲۱].

امروزه پوشش‌های پخت شونده با تابش فرابنفش از اهمیت ویژه‌ای در صنعت برخوردار بوده و به دلیل مزایای چشمگیر، به سرعت در حال رشد هستند. دلیل این امر را می‌توان به مزایای قابل توجه این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های متداول پخت شونده با حرارت دانست. از این جمله می‌توان به کاهش انرژی مورد نیاز برای پخت پوشش‌ها، کاهش فضای مورد نیاز برای نصب تجهیزات، کاهش مواد آلی فرار مضر برای محیط زیست، سرعت بالای فرآیندهای پخت و نیز امکان پوشش‌دهی مواد حساس به حرارت از جمله چوب و برخی پلاستیک‌ها دانست. از سوی دیگر، پوشش‌های نانوکامپوزیتی پخت‌شونده با تابش فرابنفش نیز، مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند. این‌گونه پوشش‌ها با داشتن ویژگی‌های مطلوب پوشش‌های پخت‌شونده با تابش فرابنفش و دارا بودن مزایای پوشش‌های آلی و غیرآلی، از جمله خواص مکانیکی و نوری مناسب، سهم گسترده‌ای از مطالعه و تحقیق را در سال‌های اخیر به خود اختصاص داده‌اند. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌ها در کارکرد این نانوکامپوزیت‌ها، برهم‌کنش مناسب میان فاز آلی و غیرآلی است که یکی از مهم‌ترین مسیرهای رسیدن به این هدف، اصلاح سطح ذرات غیرآلی به وسیله عوامل اتصال‌دهنده سیلانی می‌باشد [۵-۱] خواص و ویژگی‌های مکانیکی رزین‌های اپوکسی تابش‌پز، شدیداً تحت تاثیر ترکیبات سازنده، ساختار شیمیایی و نحوه سنتز این رزین‌ها می‌باشد [۱۰-۶]. رادهاکریشنن و پتريک^۱ [۱۱] به بررسی رئولوژیکی این سیستم‌ها پرداخته و تاثیرپذیری بسیار زیاد آن از ساختار شیمیایی رزین را مطرح کردند. سوبرت و نیکولز^۲ [۱۲] نشان دادند که ساختار شیمیایی، عامل تعیین کننده در میزان درصد تبدیل باندهای دوگانه آکریلاتی و این میزان پیشرفت واکنش، تعیین کننده میزان شبکه‌ای شدن سیستم و افزایش مقاومت به خراش این پوشش‌هاست. شوالم^۳ [۱۳] با مطالعه پوشش این پوشش‌ها پس از سخت شدن، به این نتیجه رسید که مقاومت و سختی پوشش، قویاً وابسته به دمای انتقال شیشه‌ای پوشش می‌باشد. در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری در مورد استفاده از عوامل اتصال‌دهنده سیلانی در نانوکامپوزیت‌های آلی-غیرآلی شده است [۱۴-۱۸]. ماسیا^۴ و همکارانش [۱۹] استفاده از عوامل سیلانی آمینی را در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-سیلیکا، عامل پخش مناسب این ذرات در فاز آلی دانسته که در نتیجه منجر به بالا رفتن مقاومت‌های مکانیکی و مقاومت در برابر حلا این پوشش‌ها گردیده است. پرز و ماسیا^۵ [۱۵] در تحقیقات خود بیان کردند که استفاده از عوامل اتصال‌دهنده سیلانی، منجر به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای این پوشش گردیده است. در این تحقیق به یک روش جدید برای ساخت یک پوشش پخت‌شونده با تابش فرابنفش با چگالی

1- Radhakrishnan & Pethrick

2- Seubert & Nichols

3- Schwalm

4- Mascia

5- Prezzi & Mascia

6- Trimethylolpropantriacylate

7- Sigma Aldrich

8- Degussa

نسبت‌های مختلف فاز غیرآلی به فاز آلی، به صورت جدول ۲، فرموله گردیدند [۴].

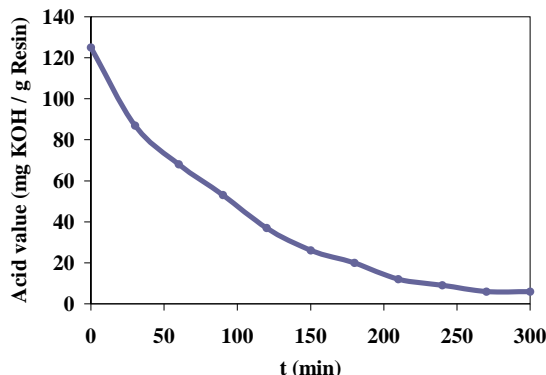
جدول ۲: نامگذاری پوشش‌ها بر اساس مقدار درصد نانوذره موجود در آنها.

نام نمونه	TS5	TS4	TS3	TS2	TS1	TS0
درصد وزنی نانوذره	۵	۴	۳	۲	۱	۰
در بستر پلیمری						

۳- نتایج و بحث

۳-۱- میزان پیشرفت واکنش اسید-اپوکسی

داده‌های مربوط به تغییرات عدد اسیدی بر حسب زمان، در شکل ۱ نشان داده شده است. عدد اسیدی در حین انجام واکنش دچار کاهش می‌شود، کاهش شدید عدد اسیدی در دقایق اولیه واکنش را می‌توان ناشی از حضور تعداد زیاد مکان‌های گروه اپوکسی، برای واکنش با متاکریلیک اسید دانست. با درگیر شدن این مکان‌ها، از یک طرف با کاهش تعداد مکان‌های فعال و از سوی دیگر افزایش ممانعت فضایی در اطراف این مکان‌ها، سرعت واکنش‌ها پایین‌تر می‌آید. این کاهش در سرعت واکنش، از کاسته شدن نرخ تغییرات عدد اسیدی در انتهای واکنش، مشخص می‌باشد. پس از گذشت حدود ۲۷۰ دقیقه عدد اسیدی از مقدار [mg KOH/g resin] ۱۲۵ به تقریباً [mg KOH/g resin] ۶ کاهش یافته است و بعد از این مدت زمان و با گذشت ۳۰ دقیقه دیگر، میزان عدد اسیدی تقریباً ثابت و بدون تغییر باقی‌مانده است. لذا با توجه به این موضوع، می‌توان اینگونه نتیجه‌گیری کرد که مدت زمان بهینه برای انجام واکنش اسید-اپوکسی در شرایط ذکر شده، در حدود ۴ ساعت و نیم خواهد بود و در این مدت زمان، واکنش تا میزان کامل شدن خود پیش خواهد رفت [۲۶، ۲۳].



شکل ۱: نمودار تغییرات عدد اسیدی بر حسب زمان در حین سنتر رزین اپوکسی آکریلات.

سنتر رزین اپوکسی

محصول حاصل از مرحله قبل به صورت قطره قطره به محیط قلیایی (محلول پتاسیم کربنات)، افزوده شد. سپس برای کامل شدن واکنش، دمای مخلوط تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد بالا رفت و تحت هم‌زدن شدید، واکنش به مدت ۳۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. محصول چندین بار با آب داغ شستشو داده شده و تحت خلاء قرار گرفت [۲۲].

سنتر رزین اپوکسی آکریلات

رزین اپوکسی حاصل، کاتالیست و بازدارنده پارامتوکسی فنول به ظرف واکنش افزوده و دمای محیط واکنش بر روی ۸۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. با شروع فرآیند اختلاط و با بالا رفتن دما، رزین اپوکسی شروع به نرم شدن کرد، در این هنگام متاکریلیک اسید به سیستم اضافه شد. پیشرفت واکنش با اندازه‌گیری عدد اسیدی، کنترل شد. محصول حاصل چندین بار با آب گرم شستشو و رطوبت باقی‌مانده در نمونه، تحت خلاء خارج شد [۲۳].

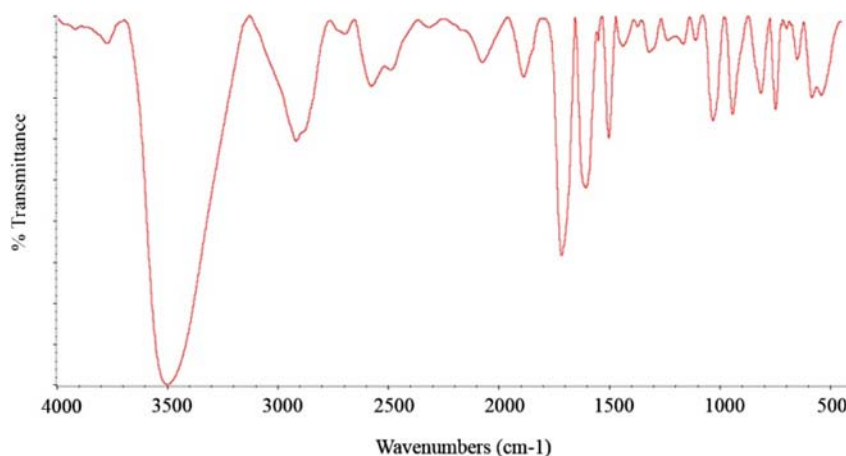
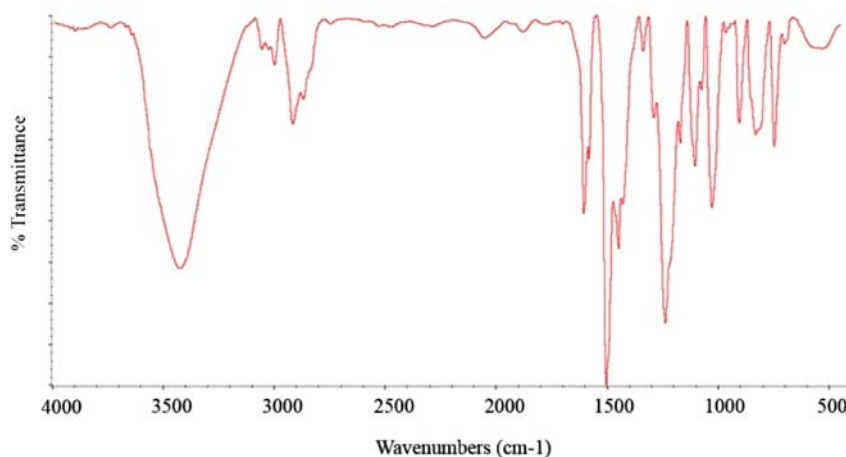
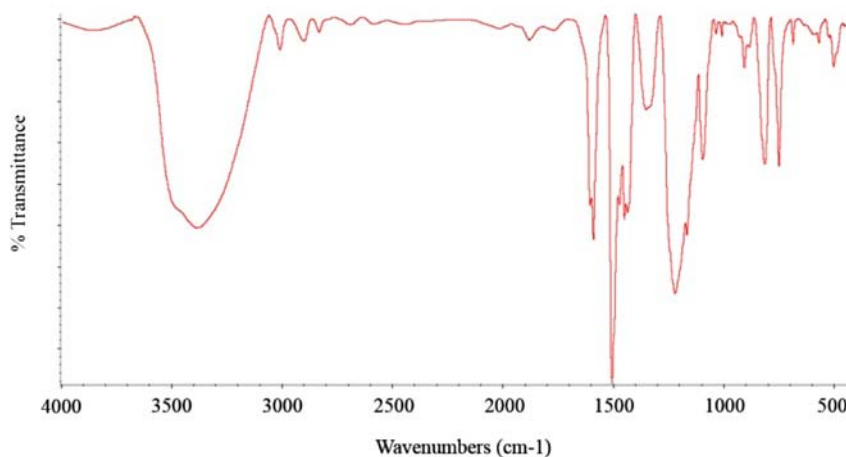
اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا

نانوذره سیلیکای اصلاح نشده و اتانل به راکتور افزوده شد و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه تحت هم‌زنایزر قرار گرفت. pH محیط با افزودن چند قطره محلول استیک اسید در محدوده ۳-۵ تنظیم شد و وینیل تری متوکسی سیلان (با نسبت ۰,۳۸ وزنی به مقدار سیلیکا) و بازدارنده پارامتوکسی فنول (۰,۲ درصد وزنی) افزوده شد و واکنش آبکافت به مدت ۶ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت محیط خنثی (گاز نیتروژن) ادامه یافت. سپس با افزودن چند قطره محلول آمونیاک، pH محیط در محدوده ۱۰-۸ تنظیم شد و واکنش تراکمی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. محصول حاصل چندین بار تحت سانتریفیوژ و شستشو با آب و الکل قرار گرفت و در محیط خلاء قرار داده شد [۲۶-۲۴، ۵].

تهیه پوشش‌ها

به منظور پخش نانوذرات سیلیکا در بستر رزینی، دیسپرسیونی از نانو ذرات سیلیکا درون استن ایجاد شود. دیسپرسیون حاصل به مدت نیم ساعت با استفاده از هم‌زن مغناطیسی با دور بالا هم خورد، به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت و سپس مجدداً به مدت ۲ ساعت با هم‌زن مغناطیسی اختلاط گردید. در این حالت رزین به صورت تدریجی به این دیسپرسیون افزوده شد و فرآیند اختلاط به مدت ۲ ساعت دیگر ادامه پیدا کرد. پس از خارج کردن حلال، نمونه‌های آماده شده، با ۳۰٪ وزنی از TMPTA رقیق شده و پس از افزودن ۵٪ وزنی آغازگر نوری، با ضخامت ۶۰ میکرون بر روی صفحات شیشه‌ای پوشش داده شد. پس از اعمال، پوشش‌ها بلافاصله به کابین فرابنفش منتقل شده و عملیات پخت صورت گرفت. پوشش‌ها با

شناسایی نمونه‌ها با طیف‌سنجی زیر قرمز
 طیف زیر قرمز نمونه‌های رزین نوالاک، رزین اپوکسی و رزین اپوکسی آکریلات، در شکل ۲ آورده شده است. در طیف زیر قرمز رزین نوالاک، پیک ناحیه 3400 cm^{-1} ، مربوط به وجود گروه‌های هیدروکسیل متصل به حلقه فنولیک است. حلقه‌های آروماتیک، با پیکی در ناحیه 1512 cm^{-1} مشخص می‌شوند و پیک ناحیه 1610 cm^{-1} طیف، نمایان گر پیوندهای غیراشباع حلقه‌های آروماتیک هستند. وجود پیوندهای متیلنی متصل‌کننده حلقه‌های آروماتیک را می‌توان به پیک‌های مشاهده شده در نواحی 1460 و 2837 cm^{-1} طیف نسبت داد [۲۷-۳۱].



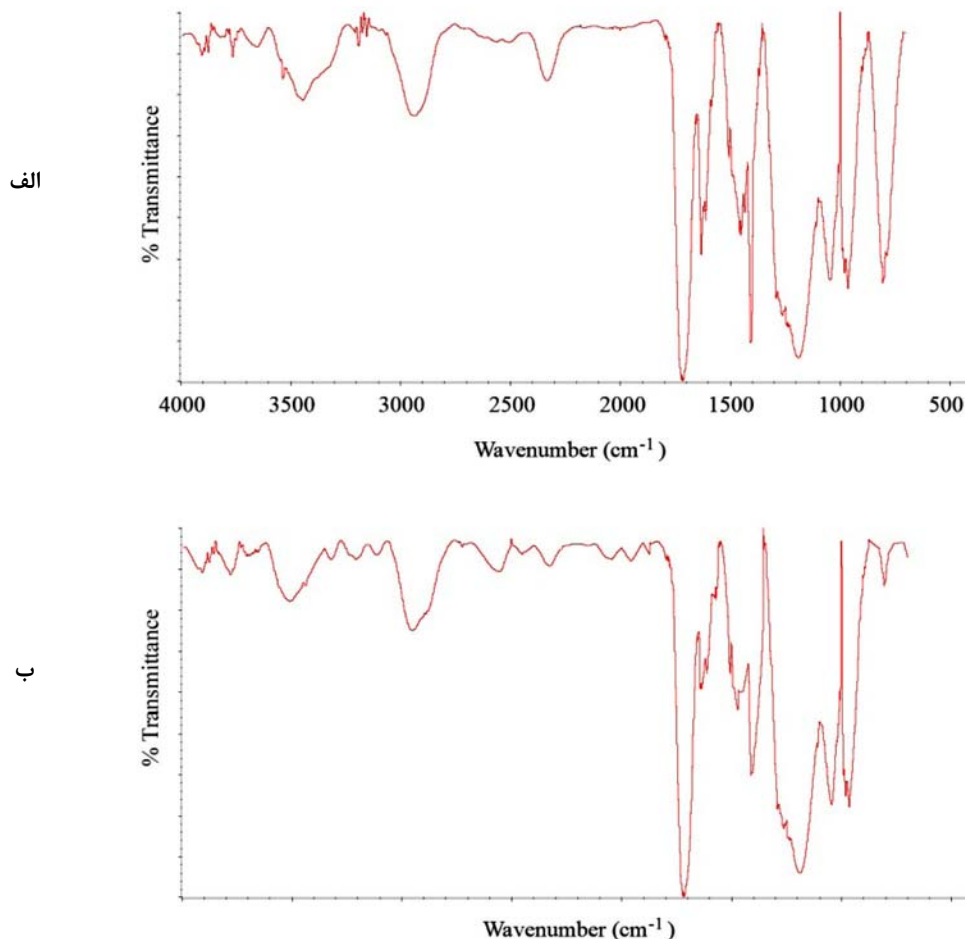
شکل ۲: طیف زیر قرمز رزین نوالاک، رزین اپوکسی و رزین اپوکسی آکریلات.

تشکیل رزین اپوکسی، ثابت بوده و تغییری از خود نشان نداده است. همانگونه که مشخص است پیک ناحیه 1034 cm^{-1} نیز همچنان دیده می‌شود که نشان‌گر حضور گروه اتری متصل به حلقه آروماتیک است. صحت واکنش گروه‌های اپوکسی با اسید را می‌توان از حذف پیک‌های ناحیه 909 و 831 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به گروه‌های C-O و C-O-C حلقه اپوکسی می‌باشند، مشاهده کرد. از طرفی مشاهده پیک ناحیه 1722 cm^{-1} (کربونیل گروه استر)، 110 و 945 cm^{-1} (پیوند غیراشباع C=C) و نیز 1377 cm^{-1} (گروه $-\text{CH}_3$) شواهدی بر درستی واکنش اسید-اپوکسی می‌باشند [۲۸، ۳۲-۳۴].

۳-۳- بررسی پیشرفت واکنش‌های پخت با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز
در شکل ۳ طیف زیر قرمز نمونه، قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض تابش آورده شده است.

در طیف زیر قرمز رزین اپوکسی، پیک‌های ناحیه 1512 ، 1610 ، 1460 و 2837 cm^{-1} که در طیف رزین نووالاک نیز قابل مشاهده بودند، نشان از این امر دارد که ساختار پایه‌ای رزین نووالاک طی واکنش آن با اپی کلرو هیدرین و سپس تشکیل رزین اپوکسی، ثابت بوده و تغییری از خود نشان نداده است. همانگونه که مشخص است پیک ناحیه 1034 cm^{-1} نیز دیده می‌شود که نشان‌گر حضور گروه اتری متصل به حلقه آروماتیک است. صحت تشکیل حلقه اپوکسی را می‌توان به پدیدار شدن دو پیک ناحیه 909 و 831 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به پیوندهای C-O و C-O-C از حلقه اپوکسی است، نسبت داد [۲۸-۳۱].

در طیف زیر قرمز رزین اپوکسی آکریلات، پیک‌های ناحیه 1512 ، 1610 ، 1460 و 2837 cm^{-1} که در طیف رزین نووالاک و رزین اپوکسی نیز قابل مشاهده بودند، نشان از این امر دارد که ساختار پایه‌ای رزین نووالاک طی واکنش آن با اپی کلروهیدرین و سپس



شکل ۳: طیف زیر قرمز پوشش اعمال شده، قبل (الف) و بعد از قرار گرفتن در معرض تابش (ب).

۳-۴- بررسی کیفیت اصلاح سطح ذرات

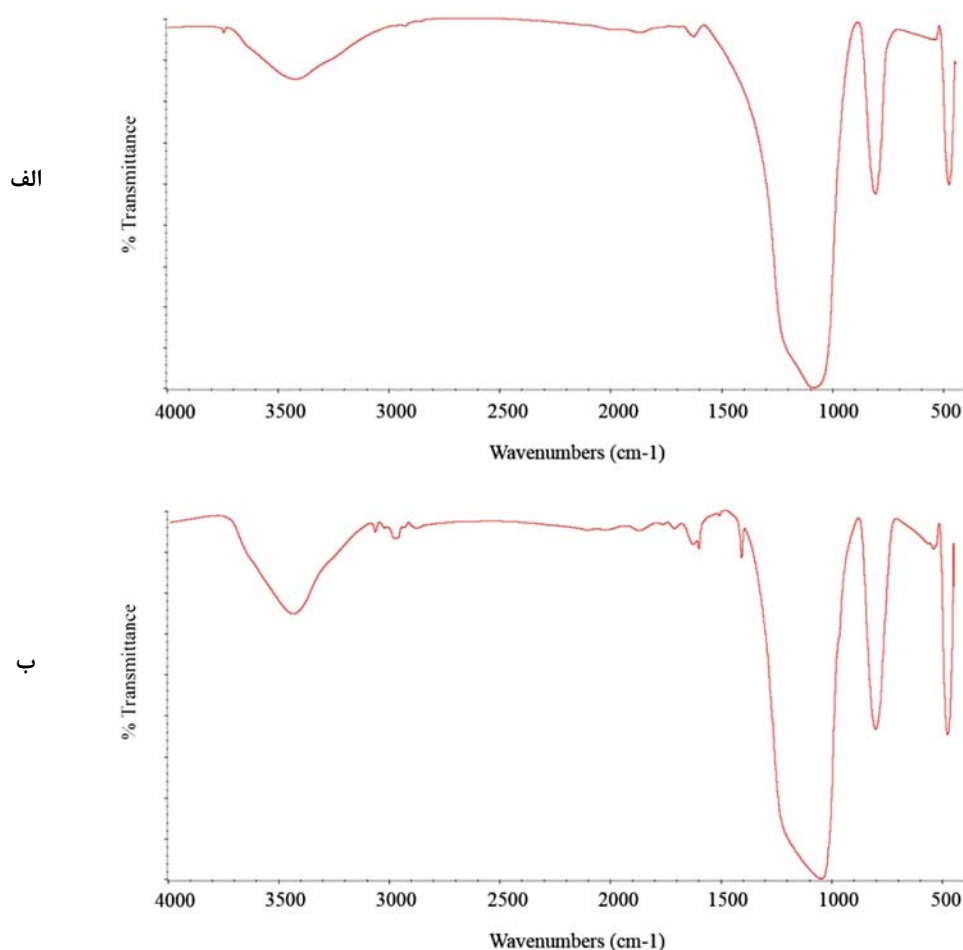
طیف زیر قرمز نمونه‌های نانوذره سیلیکای اصلاح شده و اصلاح نشده، در شکل‌های ۴ آورده شده است.

در طیف نانو سیلیکای اصلاح نشده، پیک پهن و قوی در ناحیه 1090 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si-O-Si و پیک پهن در ناحیه 3435 cm^{-1} ، وجود پیوندهای Si-OH را نشان می‌دهد. در طیف نانو سیلیکای اصلاح شده، پیک موجود در ناحیه 1411 cm^{-1} نشان‌دهنده CH_2 خمشی، پیک ناحیه 1600 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن گروه وینیلی و پیک موجود در 3050 cm^{-1} ، مربوط به C-H کششی استخلاف وینیل است. وجود پیک‌های ذکر شده در طیف نانوذره اصلاح شده، نشان‌دهنده وجود گروه‌های آلی مورد نظر بر روی سطح ذره و در نتیجه موید موفقیت‌آمیز بودن فرآیند اصلاح سطح می‌باشد [۲۸، ۳۷-۳۹].

برای محاسبه درصد تبدیل نهایی پوشش‌ها، طیف‌های گرفته شده از پوشش‌ها قبل و بعد از پخت، به طول پیک کربونیل (به عنوان پیکی که در فرآیند پخت بدون تغییر باقی‌می‌ماند) در حدود 1700 cm^{-1} نرمال شدند و درصد تبدیل نهایی از مساحت پیک پیوند دوگانه کربن-کربن در محدوده 810 cm^{-1} قبل و بعد از پخت، توسط رابطه ۱ به دست آمد.

$$\text{Conversion \%} = \frac{(A_{g10})_0 - (A_{g10})_f}{(A_{g10})_0} \times 100 \quad (1)$$

که در رابطه ۱، $(A_{g10})_0$ مساحت پیک پیوند دوگانه کربن-کربن قبل از تابش‌دهی و $(A_{g10})_f$ مساحت این پیک بعد از پخت است. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، شدت پیک کربونیل در دو نمونه یکسان است ولی شدت پیک مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن در حدود 810 cm^{-1} به شدت کاهش یافته است. در این نمونه $(A_{g10})_0$ برابر $5067,75$ ، $(A_{g10})_f$ برابر $398,48$ و مقدار نهایی تبدیل در این نمونه $92,13\%$ محاسبه شده است [۳۵، ۳۶].



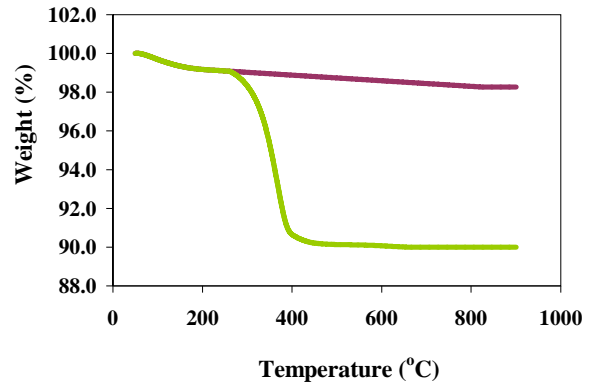
شکل ۴: طیف زیر قرمز نانوذره سیلیکای اصلاح نشده (الف) و اصلاح شده (ب).

می‌رسد، این میزان کاهش وزن را می‌توان به آزاد شدن آب ناشی از واکنش تراکمی گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح این نانوذرات و تشکیل پیوندهای سیلوکسانی (Si-O-Si) نسبت داد. کاهش وزن نمونه‌های اصلاح شده تا حدود دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد و پس از آن به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد. با توجه به اختلاف وزن نهایی مابین نمونه‌ها، می‌توان میزان مواد آلی قرار گرفته بر روی سطح ذرات سیلیکا را چیزی در حدود ۹,۱۷٪ وزنی دانست [۴۲-۴۰].

دو دیسپرسیون رقیق با مقدار برابر از دو نانوذره اصلاح شده و اصلاح نشده، در اتانل تهیه گردید. از هر کدام از نمونه‌ها قطره‌ای بر روی سطح یک ورقه آلومینیمی قرار داده شد و پس از تبخیر حلال، از این نمونه‌ها تصاویر SEM تهیه شد. نتایج در تصاویر شکل ۶ نشان داده شده است. نانوذرات اصلاح نشده سیلیکا، از یک سو به دلیل دارا بودن مساحت سطحی بسیار بالا که برهم‌کنش‌های شدید مابین ذرات را موجب می‌شود و از سوی دیگر ناسازگاری با محمل آلی، تمایل زیادی به تجمع را در اینگونه محیط‌ها از خود نشان می‌دهند. اصلاح سطحی این نانوذرات با ترکیبات حاوی گروه‌های آلی، سازگاری این ذرات را با محمل آلی افزایش داده و منجر به کاهش تجمعات این ذرات می‌گردد. همان‌گونه که از مقایسه نتایج آزمون SEM مشخص است، نانوذرات اصلاح سطحی شده، نسبت به نانوذرات فاقد اصلاح سطحی، تجمع پایین‌تری از خود نشان می‌دهند، که این خود شهادی بر پخش بهتر این ذرات در فاز آلی نسبت به نانوذرات اصلاح نشده است. نتیجه این آزمون، شهادی بر موفقیت آمیز بودن فرآیند اصلاح سطحی ذرات است [۴۳، ۲۳].

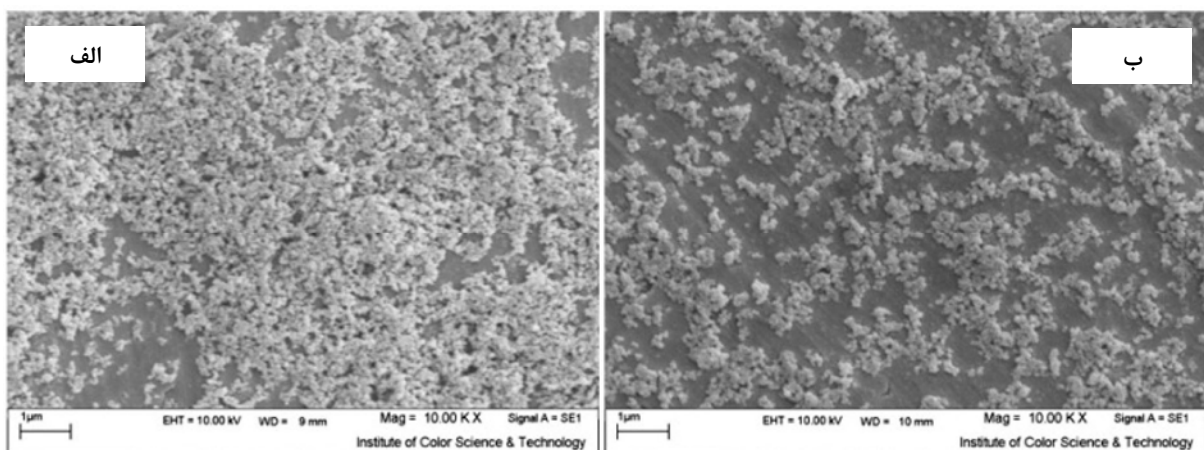
1- Thermogravimetric analysis

در شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) برای دو نمونه، یکی نانوذره اصلاح نشده و دیگری اصلاح شده، آورده شده است. نمونه‌ها از دمای ۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با شیب حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، حرارت داده شده‌اند.



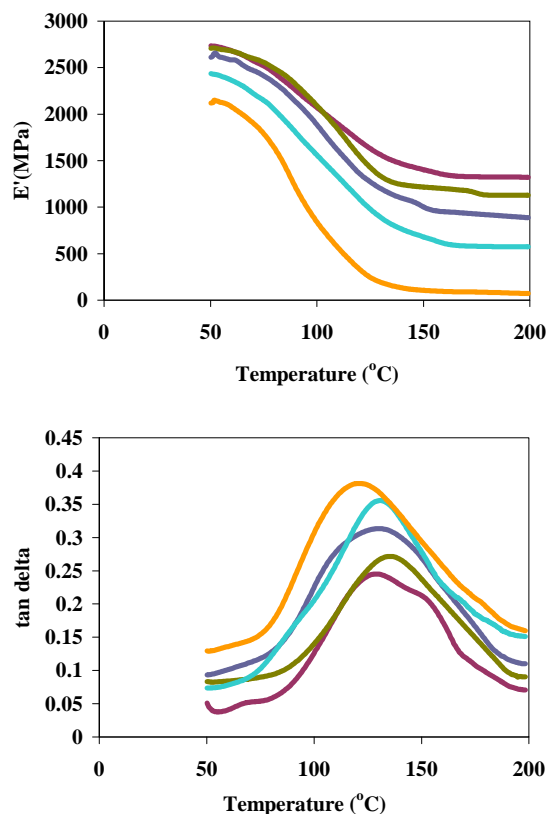
شکل ۵: نتیجه آزمون TGA برای نانوذره اصلاح نشده (آ) و نانوذره اصلاح شده (ب).

هر دو نمونه اصلاح شده و اصلاح نشده، تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار ناچیزی کاهش وزن نشان داده‌اند، این کاهش وزن مربوط به تبخیر آب جذب شده بر روی سطح ذرات سیلیکا است، که در حدود ۰,۶٪ وزنی می‌باشد. اختلاف وزن مابین نمونه‌ها از دمای ۲۶۳ سانتی‌گراد، شدت گرفته و نمونه ذره اصلاح شده، کاهش افزون‌تری را از خود نشان می‌دهد. این دما را می‌توان دمای شروع تخریب گونه‌های آلی موجود بر سطح این ذرات اصلاح شده دانست. ذره اصلاح نشده، از این نقطه با شیب ملایم به کاهش وزن خود ادامه می‌دهد و وزن نمونه در ناحیه ۸۱۴ درجه سانتی‌گراد به میزان ثابت و بدون تغییری



شکل ۶: تصاویر SEM برای دو نمونه نانوذره اصلاح نشده (الف) و اصلاح شده (ب).

کاملاً مشهود است، گرچه با افزایش این مقدار به ۵٪، Tg مقداری افت از خود نشان می‌دهد. دلیل این امر را می‌توان به این صورت بیان کرد که در درصدهای بالاتر نانوذره، افزایش اندازه تجمعات، باعث افزایش فضای آزاد موجود در شبکه پلیمری و سهولت بیشتر در تحرک زنجیرهای پلیمر می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها در برابر مقدار درصد نانوذره در جدول ۴ آورده شده است [۳۳، ۴۶].



شکل ۷: نمودار E' در برابر دما و δ در برابر دما برای درصدهای مختلف نانوذره در پوشش.

جدول ۴: دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها بر حسب مقدار درصد نانوذره.

نام نمونه	TS0	TS2	TS3	TS4	TS5
Tg (°C)	۱۱۹,۲۹	۱۲۸,۷۹	۱۲۹,۷۹	۱۳۴,۲۹	۱۳۷,۲۹

نتایج حاصل از آزمون سایش در شکل ۸ آورده شده است. از مقایسه نتایج، می‌توان مشاهده کرد که با افزودن فاز سخت غیرآلی به پوشش، میزان مقاومت آن به سایش افزایش پیدا کرده است [۴۷].

از پودرهای اصلاح شده و اصلاح نشده، آزمون چگالی سنجی به عمل آمد، نتایج این آزمون در جدول آورده شده است.

جدول ۳: چگالی پودرهای اصلاح شده و اصلاح نشده.

نمونه	پودر اصلاح نشده	پودر اصلاح شده
چگالی (gr/cm ³)	۲,۲۰۴	۲,۱۹۱

نتایج آزمون چگالی سنج هلیوم، نشان از کاهش چگالی ذره اصلاح شده نسبت به نمونه اصلاح نشده دارد. دلیل این امر را می‌توان در اضافه شدن عامل جفت‌کننده وینیل تری متوکسی سیلان، با چگالی پایین‌تر از سیلیکا، به سطح نانوذرات سیلیکا دانست. این خود دلیلی بر موفقیت انجام واکنش‌های اصلاح سطحی است [۴۴، ۴۵].

۳-۵- بررسی خواص مکانیکی نانوپوشش‌ها

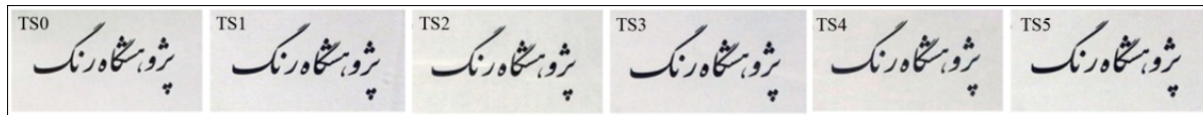
نتایج آزمون DMTA^۱ برای نمونه‌های ساخته شده، به عنوان تابعی از میزان درصد نانو ذره موجود در پوشش، در نمودارهای شکل ۷ نمایش داده شده است.

افزودن نانوذره سیلیکا به پوشش، موجب افزایش مدول ذخیره در همه دماهای اسکن شده گردیده است. دلیل این امر را می‌توان مدول بالای فاز غیرآلی سیلیکا نسبت به فاز پلیمری دانست. تاثیر حضور نانوذره بر مدول ذخیره پوشش، در دماهای بالاتر از Tg، مشهودتر است، به این صورت که اختلاف مقدار E' برای نمونه‌های حاوی و غیر حاوی نانوذره، در ناحیه لاستیکی^۲ بسیار قابل توجه‌تر از ناحیه شیشه‌ای^۳ است. افزایش E' در این ناحیه نشان می‌دهد که حضور ذرات سیلیکا به خوبی منجر به کاهش تحرک شبکه پلیمری در حالت لاستیکی شده است. افزایش مقدار نانوذره تا ۴٪، به خوبی موجب افزایش مدول ذخیره پوشش گردیده است، اما افزایش این مقدار به ۵٪، تفاوت چندانی را نسبت به نمونه حاوی ۴٪ نانوذره در نواحی پایین‌تر از Tg از خود نشان نمی‌دهد، اگرچه در نواحی بالاتر از Tg، هنوز تغییراتی قابل مشاهده است. با افزایش مقدار درصد نانوذره در پوشش، بیشینه نمودار تانژانت دلتا، به دماهای بالاتر شیفیت پیدا می‌کند. با توجه به اینکه این نقطه در نمودار تانژانت دلتا، معرف دمای انتقال شیشه‌ای می‌باشد، لذا می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار درصد نانوذره، Tg پوشش نیز رو به افزایش می‌گذارد. دلیل این امر را می‌توان ایجاد محدودیت در تحرک بخش‌های پلیمری توسط فاز سخت غیرآلی سیلیکا دانست. این افزایش در Tg، تا مقدار ۴٪ نانوذره

1- Dynamic Mechanical Thermal Analysis
2- Rubbery
3- Glassy



شکل ۵: نتایج آزمون سایش، (آ) نمونه رزین بدون نانوذره، (ب) نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ نانوذره، (پ) نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانوذره، (ت) نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ نانوذره.



شکل ۶: مقایسه چشمی پوشش‌های اعمال شده، با درصدهای مختلف از نانوذره.

بررسی خواص نوری نانوپوشش‌ها

در ابتدا برای بررسی چشمی، نمونه‌ها بر روی صفحات شیشه‌ای اعمال شدند و پس از پخت، بر روی پس زمینه‌ای به رنگ سفید قرار داده شده و از آنها عکس‌برداری شد. نتایج حاصل به صورت زیر می‌باشد. در بررسی چشمی نمونه‌ها، افزایش مقدار درصد نانوذره، تاثیر بسیار ناچیزی بر روی مه‌گونی نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد، به صورتی که عملاً نمی‌توان تفاوتی از لحاظ میزان شفافیت بین نمونه‌ها مشاهده کرد. به منظور کمی کردن این مقادیر، از نمونه‌های آماده شده، آزمون مه‌گونی سنجی به عمل آمد. نتایج به صورت جدول ۷ می‌باشد.

جدول ۷: مه‌گونی پوشش‌ها بر اساس میزان درصد نانوذره.

درصد نانوذره در پوشش	۵	۴	۳	۲	۱	۰
مه‌گونی انتقالی	۱,۸۹	۱,۶۵	۱,۴۹	۱,۴۳	۱,۳۹	۱,۲۸

می‌توان گفت که با افزودن فاز غیرآلی به پوشش، مه‌گونی نمونه‌ها به مقدار بسیار اندک افزایش می‌یابد. این افزایش در درصدهای بالاتر از ۳٪ نانوذره، بیشتر خود را نشان می‌دهد که علت آن تجمع ذرات در درصدهای بالاتر است. شفافیت نمونه‌ها وابسته به کیفیت پراکندگی نانوذرات در فاز آلی است. در صورت پراکنده‌شدن مناسب ذرات در فاز آلی، احتمال تجمع و جدایش فازی در سامانه کاهش پیدا خواهد کرد. یکی از مهم‌ترین راه‌ها برای رسیدن به این هدف، اصلاح سطح نانوذرات می‌باشد [۵۰].

۴- نتیجه‌گیری

رزین نووالاک اپوکسی آکریلات سنتز شد و صحت انجام واکنش‌ها و رسیدن به ساختارهای مورد نظر، در هر مرحله توسط طیف‌سنجی زیر قرمز کنترل گردید. واکنش اصلاح سطحی نانوذره سیلیکا با استفاده از روش سل انجام گرفت و کیفیت اصلاح سطح ذرات با استفاده از

نتایج حاصل از آزمون سختی سنجی در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵: نتایج آزمون سختی سنجی، بر حسب میزان درصد نانوذره موجود در پوشش.

نام نمونه سختی نمونه (ثانیه)	TS5	TS4	TS3	TS2	TS1	TS0
	۲۳۸,۲	۲۴۳,۶	۲۴۲,۲	۲۳۶,۶	۲۲۸,۲	۲۰۸,۶

با افزودن فاز غیرآلی سیلیکا به سامانه هیبریدی، سختی فیلم از ۲۰۸,۶ ثانیه به ۲۲۸,۲ ثانیه (حدود ۹٪) افزایش می‌یابد که به دلیل وارد کردن حوزه‌های سیلیکایی با سختی بالا می‌باشد. میزان سختی پوشش‌ها، با افزایش میزان درصد فاز غیرآلی تا ۳٪، با شیب نسبتاً قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. اما تفاوت سختی نمونه‌های حاوی ۳ و ۴ درصد از نانوذره، بسیار اندک است [۴۸، ۴۹]. نتایج حاصل از آزمون مقاومت در برابر خراش در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۶: نتایج حاصل از تست سختی سنجی مدادی بر اساس مقدار درصد نانوذره در پوشش.

نام نمونه سختی نمونه	TS5	TS4	TS3	TS2	TS1	TS0
	5H	5H	5H	5H	5H	4H

نمونه بدون نانو ذره، سختی معادل 4H را در این مقیاس از خود نشان می‌دهد. با افزایش نانوذرات به پوشش، سختی پوشش نیز افزایش یافته و به مقدار 5H می‌رسد. این روند برای نمونه‌های حاوی ۲، ۳، ۴ و ۵ درصد نانوذره نیز ادامه می‌یابد و هر چهارتای این نمونه‌ها نیز دارای سختی‌ای معادل 5H می‌باشند. چنانکه مشخص است، واردشدن فاز سخت غیرآلی به درون محمل آلی، موجب افزایش سختی پوشش می‌گردد و این افزایش سختی در همه درصدهای نانوذره قابل مشاهده است.

حرارتی پویا، آزمون سختی-سنجی، خراش، سایش و آزمون مه گونی، تاثیر حضور نانوذرات بر بالا بردن کیفیت پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز، میکروسکوپ الکترونی، آزمون وزن‌سنجی حرارتی و چگالی‌سنج هلیوم مورد بررسی و تایید قرار گرفت. با استفاده از رزین سنتز شده و نانوذره اصلاح شده، یک نانوکامپوزیت آلی-غیرآلی ساخته شد و با انجام آنالیزهای مکانیکی

۵- مراجع

- Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, Organic coatings: science and technology, Wiley Interscience, Michigan, 2007, 1-2.
- J. V. Koleske, Radiation curing of coatings, ASTM International, Penn, 2002, 1-6.
- P. Carroy, C. Decker, J. P. Dowling, P. Pappas, B. Monroe, Chemistry and technology of UV & EB formulations for coatings, inks and paints, Volume 2, Prepolymers & reactive diluents, Wiley, 1997.
- I. A. Rahman, V. Padavettan, Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-A review. *J. Nanomaterials*. 12(2012), 1-15.
- C. J. Brinker, G. W. Schere, Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, Gulf Professional Publishing, Houston, 1990, 140-152.
- C. G. Roffey, UV curing screen ink resistant for PCBs. *J. Oil Color Chem. Assoc.* 70(1987), 241-249.
- H. Panda, A. Rakhshinda, novolac formation by catalysis of the bisphenol A formaldehyde reaction with oxalic acid. *J. Oil Color Chem. Assoc.* 65(1982), 211.
- D.H. Klein, K. Jörg, T. Dinnissen, epoxy binders for the protection of concrete. *J. Surf. Coat. Int.* 81(1998), 588-593.
- G. Gozzelino, F. Ferrero, A. Priola, Dual curing systems based on UV curing and alkoxy silane group condensation. *Macromol. Symp.* 23(1989), 393-400.
- A. Udagawa, F. Sakurai, T. Takahashi, In situ study of photopolymerization by fourier transform infrared spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 42(1991), 1861-1867.
- S. Radhakrishnan, R. A. Pethrick, Continuous UV cure monitoring and dielectric properties of photo cross-linked epoxy-acrylate resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 51(1994), 863-871.
- C. M. Seubert, M. E. Nichols, Alternative curing methods of UV curable automotive clearcoats. *Prog. Org. Coat.* 49(2004), 218-224.
- R. Schwalm, L. Häußling, W. Reich, E. Beck, P. Enenkel, K. Menzel, Tuning the mechanical properties of UV coatings towards hard and flexible systems. *Prog. Org. Coat.* 32(1997), 191-196.
- J. M. Yang, CH. Shih, C. N. Chang, F. H. Lin, J. M. Jiang, Y. G. Hsu, W. Y. Su, L. C. See, Preparation of epoxy-SiO₂ hybrid sol-gel material for bone cement. *J. Biomed. Mater. Res. A.* 64(2003), 138-46.
- L. Prezzi, L. Mascia, Network density control in epoxy-silica hybrids by selective silane functionalization of precursors. *Adv. Polym. Tech.* 24 (2005), 91-102.
- E. Bugnicourt, J. Galy, J. F. Gérard, H. Barthel, Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites. *Polymer.* 48(2007), 1596-1605.
- J. Brus, M. Špírková, D. Hlavatá, A. Strachota, Self-organization, structure, dynamic properties, and surface morphology of silica/epoxy films as seen by solid-state NMR, SAXS, and AFM. *Macromol.* 37 (2004), 1346-1357.
- SR. Lu, C. Wei, JH. Yu, XW. Yang, YM. Jiang, Preparation and characterization of epoxy nanocomposites by using PEO-grafted silica particles as modifier. *J. Mater. Sci.* 42(2007), 6708-6715.
- L. Mascia, L. Prezzi, B. Haworth, Substantiating the role of phase bicontinuity and interfacial bonding in epoxy-silica nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 41 (2006), 1145-1155.
- L. Prezzi, L. Mascia, Network density control in epoxy-silica hybrids by selective silane functionalization of precursors. *Adv. Polym. Tech.* 24(2005), 91-102.
- A. K. Tiwari, H. Kumar, R. Bajpai, S. K. Tripathi, Preparation of blends of epoxidised novolac resin and carboxylic terminated polybutadiene (CTPB) liquid rubber and evaluation of their physico-chemical characteristics. *J. Chem. Pharm. Res.* 2(2010), 172-178.
- X. W. Tian, Z. G. Yang, Synthesis of high purity O-cresol novolac epoxy resins, electronic packaging technology & high density packaging, 2008. ICEPT-HDP 2008, Shanghai, China, 1997, 1-5.
- W. Brostow, T. Datashvili, K. P. Hackenberg, Synthesis and Characterization of poly(methyl acrylate) + SiO₂ hybrids, *e- Polymers*, 54(2008), 1-13.
- A. B. Wojcik, L. C. Klein, Transparent organic/inorganic hybrid gels: a classification scheme. *Appl. Organomet. Chem.* 11(1997), 129-135.
- A. J. Jeon, H. J. Hah, S. M. Koo, Surface modification of silica particles with organoalkoxysilanes through two-step (acid-base) process in aqueous solution. *J. Ceramic Processing Res.* 3(2002), 216-221
- V. Kumar, N. Misra, J. Paul, Y. K. Bhardwaj, N. K. Goel, S. Francis, K.S.S. Sarma, L. Varshney, Organic/inorganic nanocomposite coating of bisphenol A diglycidyl ether diacrylate containing silica nanoparticles via electron beam curing process. *Prog. Org. Coat.* 76 (2013), 1119-1126.
- Z. Quanyao, W. Fei, Y. Qing, W. Jun, C. Wen, Dynamic mechanical and thermal properties of cross-linked polystyrene/glass fiber composites. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, 25(2010), 780-784.
- J. T. Vandenberg, Chicago Society for Coatings Technology. Infrared Spectroscopy Committee, An infrared spectroscopy atlas for the coatings industry, Federation of Societies for Coatings Technology. Philadelphia, 1980, 6-13.
- J. M. Perez, F. Rodriguez, M. V. Alonso, M. Oliet, J. M. Echeverria, Characterization of a novolac resin substituting phenol by ammonium lignosulfonate as filler or extender. *Bioresour.* 2(2007), 270-283.
- I. Poljanšek, M. Krajnc, Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy. *Acta Chim. Slov.* 52(2005), 238-244.
- G. E. Myers, A. W. Christiansen, R. L. Geimer, R. A. Follensbee, J. A. Koutsky, Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing: I. resin

- synthesis, characterization, and cure behavior. *Appl. Polym. Sci.* 43(1991), 237-250.
32. G. I. Ajiboye, Industrially relevant epoxy-acrylate hybrid resin photopolymerizations, M. Sc thesis, University of Iowa, Iowa, 2012.
 33. D. K. Chattopadhyay, S. S. Panda, K. V. S. N. Raju, Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. *Prog. Org. Coat.* 54(2005), 10-19.
 34. W. Wang, Synthesis and characterization of UV-curable polydimethylsiloxane epoxy acrylate. *Eur. Polym. J.* 39(2003), 1117-1123.
 35. H. Kilambi, S. K. Reddy, C. N. Bowman, Kinetic and mechanistic studies of photopolymerizations of acrylates in the presence of iniferters. *Macromol.* 40(2007), 6131-6135.
 36. K. A. Berchtold, J. Nie, J. W. Stansbury, Reactivity of monovinyl (meth)acrylates containing cyclic carbonates. *Macromol.* 41(2008), 9035-9043.
 37. H. Zhou, Y. Su, X. Chen, S. Yi, Y. Wan, Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes. *Separation Purification Technol.* 75(2010), 286-294.
 38. D. Chandra, S. C. Laha, A. Bhaumik, Highly porous organic-inorganic hybrid silica and its titanium silicate analogs as efficient liquid-phase oxidation catalysts. *Appl. Catalysis A: General.* 342(2008), 342.
 39. H. L. Su, J. M. Hsu, J. P. Pan, C. S. Chern, Silica nanoparticles modified with vinyltriethoxysilane and their copolymerization with N,N'-bismaleimide-4,4'-diphenylmethane. *Appl. Polym. Sci.* 103(2007), 3600-3608.
 40. F. Bauer, H. J. Gläsel, U. Decker, H. Ernst, A. Freyer, E. Hartmann, V. Sauerland, 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
 41. S. Kanga, S. I. Honga, C. R. Choeb, M. Parkb, S. Rimb, J. Kimb, Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polymer.* 42(2001), 879-887.
 42. R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, S. E. Pratsinis, OH Surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis. *Langmuir.* 19(2003), 160-165.
 43. J. T. Park, J. A. Seo, S. H. Ahn, J. H. Kim, S. W. Kang, Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers. *J. Ind. Eng. Chem.* 16(2010), 517-522.
 44. S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njugunad, Y. Habibie, R. Kumar, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review. *Prog. Polym. Sci.* 38(2013), 1232-1261.
 45. C. Ghoroil, L. Gurumurthy, D. J. McDaniel, L. J. Jallo, R. N. Davé, Multi-faceted characterization of pharmaceutical powders to discern the influence of surface modification. *Powder Technol.* 236(2013), 63-74.
 46. T. Nazira, A. Afzala, H. M. Siddiqia, Z. Ahmadb, M. Dumon, Thermally and mechanically superior hybrid epoxy-silica polymer films via sol-gel method. *Prog. Org. Coat.* 69(2010), 100-106.
 47. Z. Guo, T. Pereira, O. Choi, Y. Wang, H. T. Hahn, Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. *J. Mater. Chem.* 16(2006), 2800-2808.
 48. J. He, L. Zhou, M. D. Soucek, UV-curable hybrid coatings based on vinylfunctionized siloxane oligomer and acrylated polyester. *J. Appl. Polym. Sci.* 105(2007), 2376-2386.
 49. S. Karataş, N. K. Apohan, O. Turunç, Synthesis and characterization of UV-curable phosphorus containing hybrid materials prepared by sol-gel technique. *Polym. Adv. Tech.* 22(2011), 567-576.
 50. J. V. Koleske, Paint and coating testing manual: fourteenth edition of the Gardner-Sward handbook, ASTM International, Philadelphia, 1995.