

Water-born and UV-cured Epoxy-acrylate Copolymers and Their Nanocomposites

Mehdi Amani*, Ali Reza Shakeri

School of Alborz, University of Tehran, Tehran, Iran

School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran,
Tehran, Iran

Received: 16 April 2016, Accepted: 22 September 2016

Abstract

Preparation and application of different kinds of epoxy-acrylate copolymers and their nanocomposites reinforced with different types of nanoparticles are reviewed. These copolymers and nanocomposites have received great attention by academics and industrialists to provide eco-friendly routes where the toxic chemicals, particularly organic solvents, which are hazardous to health and environment and are replaced with water. Water-borne coatings exhibit water white color, good weather stability, high durability, considerable corrosion resistance in most corrosive environments, high polarity, excellent transparency, low toxicity and good adhesive properties as well as good physical and mechanical properties. There are different methods for preparation of water-born epoxy-acrylate nanocomposites reinforced with different nanoparticles and nano structures. The final properties of these reinforced nanocomposites can be influenced through curing procedures including physical curing, UV-beam curing or curing with water-soluble chemical agents. Herein, the structure, preparation and properties of polymer nanocomposites are discussed in general along with detailed examples drawn from the scientific literatures. The industrial applications of these nanocomposites in aerospace, biomedicine, microelectronics, especially stereo lithography and light-emitting diodes, and special coatings used in corrosive environments are reviewed.

Keywords

Epoxy-acrylate copolymer,
water-born,
eco-friendly,
coating,
chemical agents

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mehdi.amani@ut.ac.ir

کوپلیمرها و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-آکریلات آب‌پایه و پخت شونده با UV

مهدی امانی^{۱*}، علیرضا شاکری^۲

تهران، دانشگاه تهران:

۱- پردیس البرز؛ ۲- پردیس علوم، دانشکده شیمی

دریافت: ۱۳۹۵/۱/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۱

بسیار
فصلنامه علمی-ترویجی
سال هفتم، شماره ۱
صفحه ۱۱۳-۱۰۲، ۱۳۹۶
ISSN: 2252-0449

چکیده

در این مقاله، روش‌های تولید و کاربرد انواع کوپلیمرها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری اپوکسی-آکریلات آب‌پایه و تقویت شده با انواع نانوذرات مرور می‌شود. این کوپلیمرها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌شدت مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته‌اند. زیرا توسعه این مواد، استفاده از حلال‌های شیمیایی سمی را به‌حداقل رسانده و آب را جایگزین آن‌ها کرده است. پوشش‌های آب‌پایه به رنگ سفید شیری بوده و نسبت به پوشش‌های حلال‌پایه از پایداری آب و هوایی عالی، ماندگاری بهتر، مقاومت درخور توجه در برابر خوردگی در انواع محیط‌های خورنده، قطبیت بیشتر، شفافیت بهتر، آلاینده‌گی کمتر و ویژگی‌های چسبندگی بسیار مطلوب‌تر برخوردارند. این ویژگی‌ها در نتیجه خواص فیزیکی-مکانیکی خوب آن‌هاست. روش‌های مختلفی برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری اپوکسی-آکریلات آب‌پایه تقویت شده با انواع نانوذرات و نانوساختارها وجود دارد. این روش‌ها بر اساس نحوه پخت درون بستر پلیمری بر خواص نهایی نانوکامپوزیت اثرگذارند. روش‌های پخت شامل استفاده از عوامل فیزیکی، پرتو فرابنفش یا عوامل شیمیایی محلول در آب است. در این مقاله درباره ساختار، روش‌های تولید و خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با انواع نانوذرات بحث شده و برخی از نتایج منتشر شده در مقالات ارائه می‌شود. برای شناخت هر چه بیشتر، کاربردهای این نانوکامپوزیت‌ها در زمینه‌های مختلف، از جمله هوافضا، پزشکی، صنایع میکروالکترونیک، به‌ویژه لیتوگرافی سه‌بعدی و دیوهای نشردهنده نور و انواع پوشش‌های راهبردی در برابر خوردگی قوی بررسی می‌شود.



مهدی امانی



علیرضا شاکری

واژگان کلیدی

کوپلیمر اپوکسی-آکریلات،
آب‌پایه،
دوستدار محیط زیست،
پوشش،
عوامل شیمیایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mehdi.amani@ut.ac.ir

مقدمه

انقلاب شیمی سبز موقعیت مناسبی را برای شیمی‌دان‌ها و صنایع فراهم آورده است تا پلیمرهایی با روند دوستدار محیط زیست را توسعه دهند. هدف از این کار به حداقل رساندن استفاده از مواد شیمیایی سمی به‌ویژه حلال‌های آلی است که برای سلامتی و محیط زیست مضرند [۱]. حلال‌های آلی اجزای حیاتی صنعت رنگ و پوشش به‌شمار می‌روند.

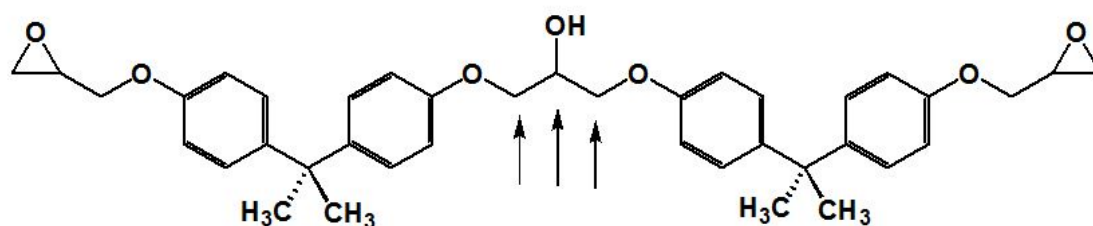
تلاش‌هایی برای توسعه سامانه‌های آب‌پایه در صنعت انجام شده است [۲،۳]. در نتیجه، پوشش‌های آب‌پایه‌ای توسعه یافته که از نظر عملکرد بسیار مطلوب‌تر از سامانه‌های حلال‌پایه هستند [۴]. پوشش‌های آب‌پایه به رنگ سفید شیری بوده و نسبت به انواع حلال‌پایه از پایداری آب و هوایی عالی و ماندگاری بهتر برخوردارند که ویژگی‌های فیزیکی مکانیکی مناسبی هستند [۵]. به‌تازگی، سامانه‌های پلیمری آب‌پایه پخت‌شونده با رطوبت هوا مانند آلکیداها [۶]، پلی‌اپوکسی‌ها، پلی‌یورتان‌ها [۷،۸] و پلی‌استیرن [۷] با اضافه کردن افزودنی‌های آکریلاتی تولید شده و توسعه یافته‌اند. این سامانه‌ها همه الزامات فناوری را برای پایداری بلندمدت تأمین می‌کنند. چنین پوشش‌هایی قطبیت بیشتر، شفافیت بهتر، آلاینده‌گی کمتر و ویژگی‌های چسبندگی بسیار مناسب‌تری نشان می‌دهند [۹-۱۱].

به‌طور کلی، مواد پوششی پایه اپوکسی دارای ویژگی‌های همه‌کاره مانند چسبندگی خوب، استحکام زیاد و مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی هستند. در مقابل، این مواد دارای انرژی شکست بسیار کم یا ناچیز و انقباض زیاد و رفتار شکننده‌اند [۷]. رزین‌های اپوکسی با عوامل بسیار متنوعی پخت می‌شوند [۱۲] و محدوده گسترده‌ای از پلاستیک‌های گرماسخت، پوشش‌های محافظ و چسب‌ها را دربر می‌گیرند. در شکل اولیه، اپوکسی‌ها نامحلول در آب هستند. برای تولید پوشش‌های اپوکسی آب‌پایه با عملکرد بهبود یافته، با کمک اصلاح شیمیایی در پیکره رزین اپوکسی یا با به‌کاربردن عوامل پخت محلول در آب اصلاحاتی در اپوکسی انجام یافته است. به‌عنوان نمونه برای محلول کردن آن‌ها

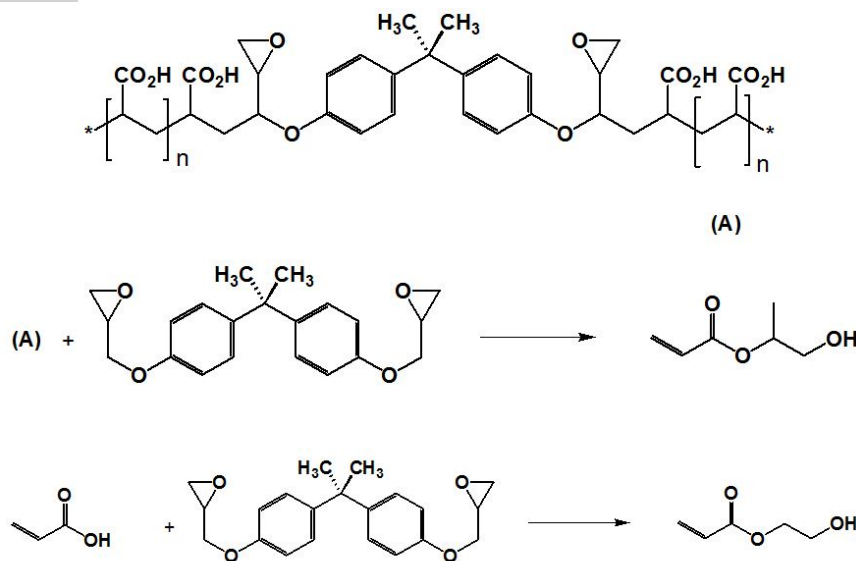
در آب، حلال‌های انحلال‌پذیر در آب مانند اتیلن گلیکول استفاده می‌شود. بدین ترتیب، رزین‌های اپوکسی-آکریلات محلول در آب در شرایط دمایی محیط پخت می‌شوند [۱۳].

به‌طور کلی، تولید کوپلیمر اپوکسی-آکریلات کاهش یافته در آب شامل وارد ساختن گروه‌های آب‌دوست در زنجیرهای مولکولی رزین اپوکسی است تا دارای قابلیت پراکندگی در آب شوند. آب و حلال‌های آلی به‌عنوان سامانه کمک‌حلال به‌کار می‌روند. شاخه‌دار کردن در طول پیکره اپوکسی با کمک حذف هیدروژن برای وارد کردن گروه‌های کربوکسیل استفاده می‌شود. حذف هیدروژن به ایجاد رادیکال آزاد در سطح اپوکسی منجر می‌شود که موقعیت مناسب استخلافی را برای پلیمر شدن مونومرهای آکریلاتی فراهم می‌سازد. موقعیت‌های احتمالی استخلاف روی زنجیرهای مولکولی رزین اپوکسی در محل‌های نشان داده شده در شکل ۱ انجام می‌شود [۱۴]. بنابراین، به‌ازای هر واحد، ۵ اتم هیدروژن وجود دارند که می‌توانند با حذف رادیکال‌های آزاد، موقعیت‌های تشکیل زنجیر جانبی را با مونومرهای آکریلاتی، از جمله آکرلیک اسید یا متاکریلیک اسید فراهم آورند و در ادامه پلیمر شوند. اگرچه اتم هیدروژن روی کربن نوع ۳ به‌راحتی حذف می‌شود، ولی نسبت استخلاف با هیدروژن‌هایی محتمل‌تر است که به کربن نوع ۲ متصل‌اند. این موضوع به‌دلیل تعداد زیاد هیدروژن‌های قرار گرفته روی کربن نوع ۲ است. در نهایت، کوپلیمر دارای گروه کربوکسیلیک اسید با آمینی مانند دی‌متیل آمینواتانول خنثی شده و با آب رقیق می‌شود تا سامانه‌های آب‌پایه شکل گیرند. این روش را Woo و Toman [۱۴] بررسی کردند.

مطالعات رزونانس مغناطیسی هسته کربن (^{13}C NMR) نشان داد، نسبت استخلاف وزنی روی کربن نوع دوم به نوع سوم $2/7$ به ۱ است. در پژوهش دیگری به محلول گرانو رزین اپوکسی حل شده در مخلوط مونومرهای آکریلاتی و استیرن با حلال‌های نرمال بوتانول، سیکلو هگزانول و آب به‌عنوان سامانه کمک‌حلال، پرتو الکترونی تابانده شد و سامانه کامپوزیتی اپوکسی-آکریلات آب‌پایه تشکیل شد [۱۵،۱۶].



شکل ۱- موقعیت‌های استخلافی احتمالی روی زنجیرهای مولکولی رزین اپوکسی [۱۴].



شکل ۲- ساختار کوپلیمر اپوکسی-آکریلات [۱۷].

که پیش‌تر گزارش شده است. وجود ملامین فرمالدهید در رزین، عواملی مانند سختی، خراش، مقاومت ضربه‌ای، مقاومت قلیایی و پایداری گرمایی پوشش‌ها را بهبود می‌دهد. در شکل ۳ چگونگی پخت کوپلیمر اپوکسی-آکریلات با ملامین فرمالدهید نشان داده شده است. در شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) رزین اپوکسی-آکریلات پخت شده با ملامین فرمالدهید نشان داده شده است.

Wang و همکاران [۲۰] اصلاح رزین آکریلاتی را با بیس فنول A در محیط آبی انجام دادند. در ادامه، آن‌ها به بررسی استفاده از اتر ملامین فرمالدهید به عنوان عامل پخت برای تهیه پوشش‌های اپوکسی-آکریلات پخت شده با اتر ملامین فرمالدهید پرداختند. در شکل ۵ ساختار اپوکسی-آکریلات پخت شده با اتر ملامین فرمالدهید (EP/AC/EMF) و واکنش جانشینی هسته‌دوستی اپوکسی-آکریلات با اتر ملامین فرمالدهید نشان داده شده است.

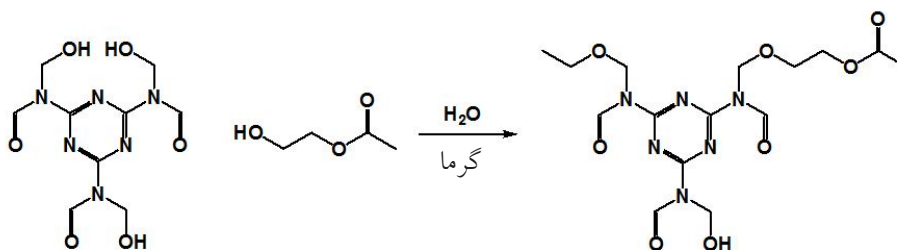
روش‌های تولید کوپلیمرها و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-

آکریلات پایه آبی پخت شده با عوامل شیمیایی

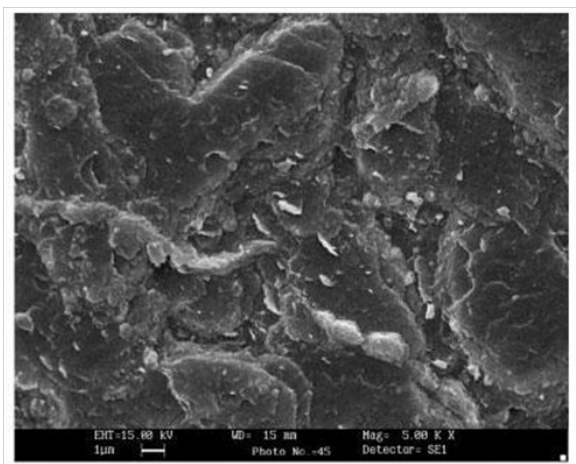
تلاش‌های بی‌شماری برای تهیه رزین‌های آب‌پایه انجام یافته است. Zafar و همکاران [۱۷] اصلاح رزین اپوکسی بیس فنول A دی‌گلیسیدیل اتر (DGEBA) را با پیوندزنی درجا در آکریلیک اسید و در محلول آبی انجام داده‌اند. موقعیت‌های پیوندزنی در شکل ۱ نشان داده شده است.

برای اولین بار، رزین ملامین فرمالدهید محلول در آب برای پخت رزین اپوکسی-آکریلات آب‌پایه [۱۸، ۱۹] استفاده شده است. این موضوع به تشکیل مواد پوششی ضد خوردگی (anticorrosive) آب‌پایه منجر شد. در شکل ۲ ساختار کوپلیمر اپوکسی-آکریلات نشان داده شده است.

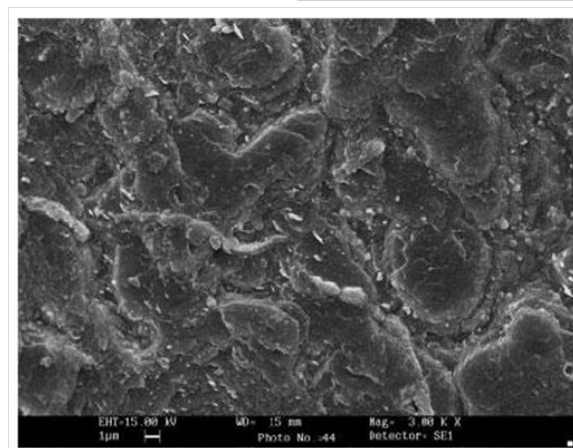
رزین‌های محلول در آب پخت شده با ملامین فرمالدهید، عملکرد بسیار بهتری در مقایسه با رزین‌های اپوکسی آب‌پایه نشان می‌دهند



شکل ۳- پخت کوپلیمر اپوکسی-آکریلات با ملامین فرمالدهید [۱۷].



(ب)



(الف)

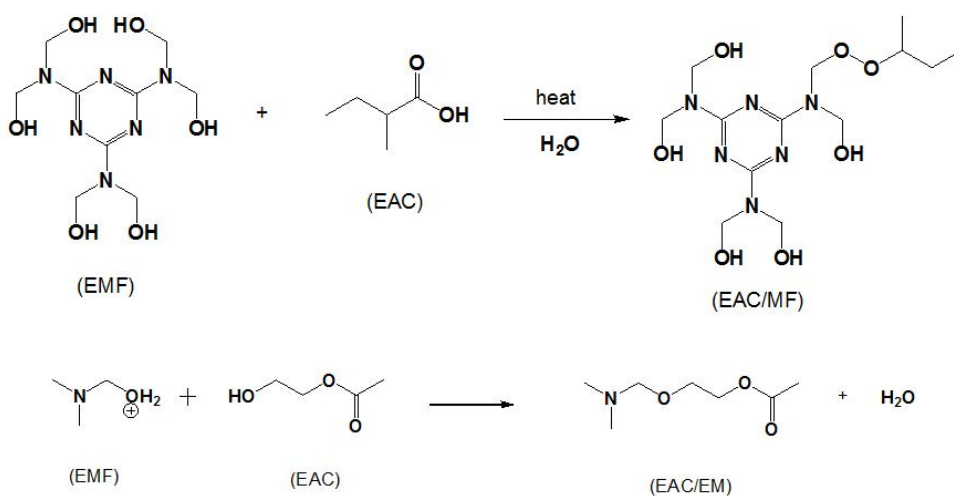
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی کوپلیمر اپوکسی-آکریلات پخت شده با ملامین فرمالدهید با بزرگ‌نمایی: (الف) ۳۰۰۰ برابر و (ب) ۵۰۰۰ برابر [۱۷].

انواع محیط‌های خورنده هستند. در شکل ۶ روند سنتز کوپلیمر اپوکسی-آکریلات پخت شده با ملامین فرمالدهید بوتیل‌دار شده (EPAC-BMF) و تشکیل نانوکامپوزیت اپوکسی-آکریلات پخت شده با ملامین فرمالدهید بوتیل‌دار شده آب‌پایه با پراکنش Fe_3O_4 (EPAC-BMF/ Fe_3O_4) نشان داده شده است.

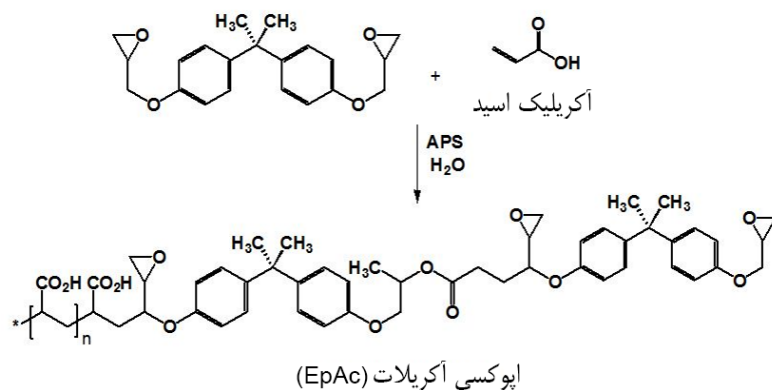
ظرفیت بسیار زیادی برای اصلاح پلی‌یورتان‌های آب‌پایه و دست‌یابی به فیلمی با ویژگی‌های مطلوب وجود دارد. تعدادی از پژوهشگران جنبه‌های مختلف تهیه و اصلاح پراکنه‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه را در پوشش‌ها بررسی کرده‌اند [۲۲-۲۴]. پراکنه‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه در صنعت از اهمیت فراوانی برخوردارند. این

پوشش‌های به‌دست آمده از این سامانه‌ها عملکرد مکانیکی عالی، هوازدگی شتاب‌یافته مناسب‌تر، مقاومت به خوردگی مطلوب‌تر و پایداری گرمایی بسیار مناسب‌تری دارند. وجود اتر ملامین فرمالدهید و اپوکسی در کنار رزین آکریلاتی، تا حد زیادی مقاومت اندک حلال، چسبندگی و شکنندگی رزین‌های آکریلی را جبران می‌کند. با استفاده از نانوذرات فریت، پوشش‌های اپوکسی-آکریلات آب‌پایه اصلاح شده با ملامین فرمالدهید بوتیل‌دار شده (BMF) سنتز شد [۲۱].

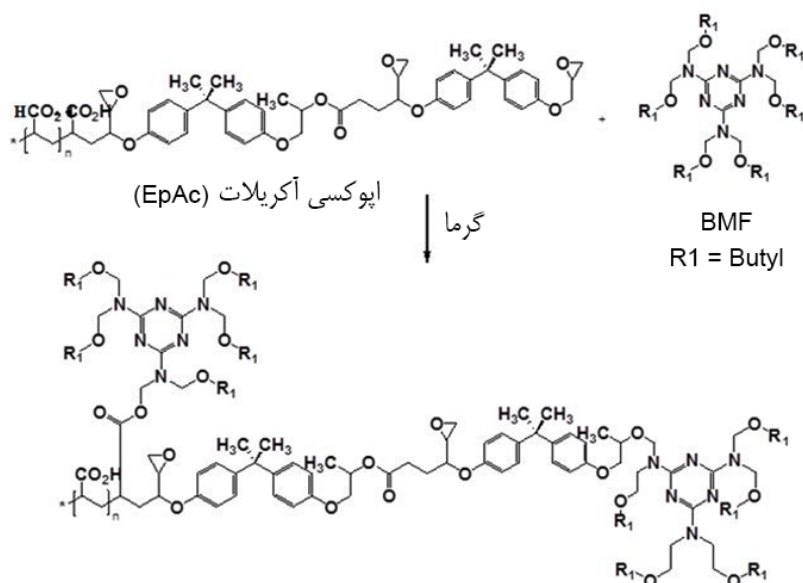
نتایج نشان داد، نمونه‌های پوششی دارای ۲/۵٪ وزنی نانوذرات آهن اکسید دارای مقاومت به خوردگی و بازده بسیار زیادی در



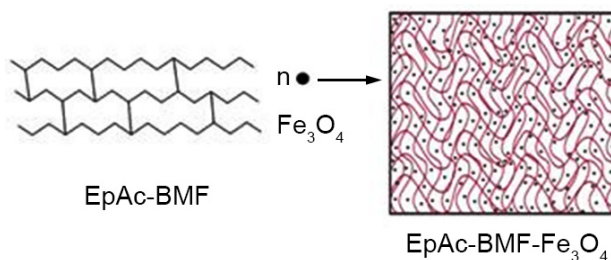
شکل ۵- ساختار اپوکسی-آکریلات پخت شده با اتر ملامین فرمالدهید و واکنش جانشینی هسته‌دوستی اپوکسی آکریلات با اتر ملامین فرمالدهید [۱۷].



(الف)



(ب)



(ب)

شکل ۶- (الف) سنتز اپوکسی-آکریلات، (ب) سنتز اپوکسی-آکریلات آب‌پایه اصلاح شده با ملامین فرمالدهید بوتیل‌دار شده و (پ) تشکیل نانوکامپوزیت اپوکسی-آکریلات آب‌پایه اصلاح شده با ملامین فرمالدهید بوتیل‌دار شده-نانوذرات آهن اکسید [۲۱].

در موقعیت اتیلن‌دی‌آمین گسترده شده و برای تهیه پلی‌یورتان‌های پراکنشی استفاده می‌شود. روند تشکیل پراکنه پلی‌یورتانی اصلاح شده (PUDM) با کوپلیمر اپوکسی-آکریلی پیوندی به‌طور کامل بررسی شده است [۲۶].

مواد از اتصال‌دهنده‌های چندمنظوره در چسب‌ها، جوهرهای چاپ و بسیاری از پوشش‌های صنعتی و تزئینی با عملکرد زیاد هستند [۲۵]. کوپلیمرهای پیوندی اپوکسی-آکریلات (EAG) در تهیه دسته‌هایی با گروه انتهایی آمین به‌کار گرفته شدند [۲۶]. زنجیر

از مشخصات محصول پراکنه پلی‌یورتانی اصلاح شده با کوپلیمر اپوکسی-آکریلی پیوندی می‌توان به ویژگی جالب تشکیل فیلم اشاره کرد. همچنین، بهبود خواص مکانیکی، به‌ویژه سختی خراش و مقاومت به سایش بسیار درخور توجه است. زیرا، در ترکیبات هواخشک‌شونده (air-drying)، همواره ویژگی‌های مکانیکی مطلوب‌تری از این پیوندها انتظار می‌رود که در کاربردهای پوششی صنعتی استفاده می‌شوند. این مطالعه نشان داد، اصلاح پیوندهای آب‌پایه برای ویژگی‌های مکانیکی مطلوب در پوشش‌های صنعتی اهمیت زیادی دارد که دارای مواد آلی فرار بسیار کمتری هستند.

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-آکریلات پخت‌شونده با پرتو فرابنفش

در کنار سنتز اپوکسی-آکریلات‌های آب‌پایه و پخت آن‌ها با عوامل پخت بی‌شمار، نانوکامپوزیت‌های این پوشش‌های آبی نیز بررسی و سنتز شده‌اند. در ادامه به چند نوع آن‌ها اشاره می‌شود که مشخصات ویژه‌ای به پوشش‌ها می‌دهند.

در چند سال اخیر، به‌سبب خواص بی‌نظیر مکانیکی و فیزیکی نانولوله‌های کربنی مطالعات بسیاری در باره آن‌ها انجام شده است. افزودن مقادیر بسیار اندک نانولوله‌های کربنی به بستر پلیمری (۵٪-۰/۱ وزنی) بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و گرمایی پلیمر بسیار اثرگذار است [۲۷-۲۹].

پرتو فرابنفش افزون بر ایجاد واکنش شیمیایی، در سطح زنجیر اپوکسی رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند. بدین ترتیب، از مزایای این فرایندها می‌توان به مقاومت‌های شیمیایی و خوردگی زیاد و پایداری گرمایی و ابعادی محصولات ساخته شده [۳۰، ۳۱] اشاره کرد. این محصولات در صنایع هوافضا، پزشکی و میکروالکترونیک، به‌ویژه در لیتوگرافی سه‌بعدی (stereolithography) به‌کار برده می‌شوند [۳۱-۳۳].

Cohello و همکاران [۳۴] نانوکامپوزیت‌هایی با ۰/۲۵٪ وزنی رزین اپوکسی-آکریلات و ۰/۷۵٪ وزنی نانولوله‌های چنددیواره کربنی (MWNT) تهیه کردند. همه نانوکامپوزیت‌ها با پرتو فرابنفش نوع A به مدت ۱۲ و ۲۴ h پخت شدند. خواص دینامیکی-مکانیکی، شکل‌شناسی و به‌ویژه خواص سطح از جمله ضریب اصطکاک و سرعت سایش نانوکامپوزیت‌ها، به‌منظور تعیین اثر نانولوله‌های کربنی و مدت زمان پخت بر این ویژگی‌ها مطالعه شد. در هر دو نمونه، نانوکامپوزیت‌هایی با ویژگی‌های مکانیکی عالی به‌دست آمد. بهترین اثر تقویت‌کنندگی با ۰/۷۵٪ وزنی نانولوله‌های چنددیواره کربنی و زمان پخت ۲۴ h به‌دست آمد. این در حالی است که

مدول ذخیره (E') نمونه در مقایسه با رزین ۱۵۴٪ افزایش نشان داد. افزون بر این، دمای گذار شیشه‌ای (T_g) نیز ۱۰°C افزایش یافت. همچنین، مطالعات تریبولوژی نشان داد، اضافه‌کردن نانولوله‌های کربنی ضرایب اصطکاک و سایش را کاهش می‌دهد. بهترین نتیجه در این زمینه به نمونه دارای ۰/۲۵٪ وزنی نانولوله کربنی تعلق داشت که در مدت ۱۲ h پخت شده بود. این نمونه به‌ترتیب ۲۴٪ و ۱۷٪ کاهش را در ضریب سایش و ضریب اصطکاک نشان داد. پژوهشگران پیشنهاد کردند، این نانوکامپوزیت‌ها و پوشش‌ها از قابلیت جلوگیری از اتلاف انرژی برخوردارند.

Fawn و همکاران اثر نانوتقویت‌کنندگی خاک رس را بر فیلم‌های اپوکسی-آکریلات پخت شده با پرتو فرابنفش بررسی کردند [۳۵]. مطالعات پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد، ساختارهای میان‌لایه‌ای شده شکل گرفته‌اند. در مونت‌موریلونیت‌های اصلاح شده T_g افزایش یافت. افزون بر این، ویژگی‌های مکانیکی همه نمونه‌های خاک رس اصلاح شده و اصلاح نشده بهبود یافت. بنابراین از نانوخاک رس به‌عنوان نانوتقویت‌کننده می‌توان در کاربردهایی مانند مواد بسته‌بندی برای ابزارهای الکترونی انعطاف‌پذیر استفاده کرد.

بهره‌بردن از هر دو مزیت فرایندهای پلیمرشدن نوری امکان‌پذیر است. این مزایا عبارت از بررسی پارامترهای انحلال‌پذیری اجزا و شناسایی رزین‌های نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-آکریلات نانوخاک رس‌دار هستند. از آنجا که اتصال مستقیمی میان گروه‌های اپوکسی و آکریلات وجود ندارد، افزودن مونومرهایی با گروه‌های عاملی خاص و پارامترهای مناسب انحلال‌پذیری امکان‌پذیر است تا به روند تشکیل پیوندهای شیمیایی شتاب دهند. با مقادیر کافی از مونومرهای اضافه شده برای اتصال قسمت‌های آکریلات و اپوکسی (آغازگرهای رادیکالی فعال‌شونده با نور)، پراکنش و توزیع عالی از نانوخاک رس‌های ورقه‌ورقه شده می‌تواند در بستر پلیمری نانوکامپوزیت‌ها شکل گیرد و بهبود درخور توجهی در خواص به‌دست آید.

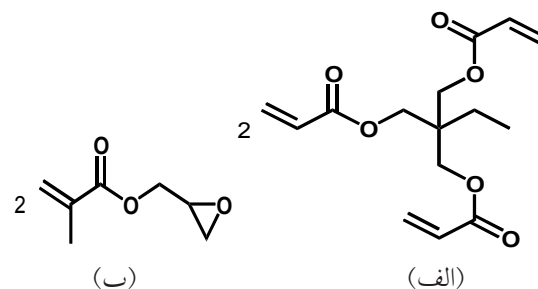
Wang و Hsieh رزین نانوکامپوزیتی میان‌لایه‌ای شده-ورقه‌ای شده پخت شده با پرتو فرابنفش را با کمک مخلوط نانوخاک رس آکریلاتی و رزین اپوکسی و با افزودن مونومرهای عامل‌دار شده ۱ و ۲ (شکل ۷) تهیه کرده و انحلال‌پذیری و واکنش‌پذیری شیمیایی محصولات را بررسی کردند [۳۶].

از مواد فعال سطحی کاتیونی به‌منظور سازگاری بهتر مونومرهای ۱ و ۲ با نانوخاک رس آکریلاتی استفاده شد. در نهایت، توزیع و پراکنش مناسبی از نانوخاک رس آکریلاتی در بستر پلیمری

گوی‌های توخالی ترکیبی آلی-معدنی شامل نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، تهیه شده‌اند. این نانوکامپوزیت‌ها اغلب در سامانه‌های رهایش دارو یا در مواد نورکاتالیزوری به کار برده می‌شوند [۴۱]. ساختارهای ترکیبی پلیمر-تیتانیم دی‌اکسید با فرایند پلیمرشدن امولسیون دو مرحله‌ای سنتز شده‌اند و لایه‌های مختلف فیلم پیوسته به دست آمده از آن‌ها، در فرایندهای نورکاتالیزوری و خالص‌سازی هوا و آب بسیار مناسب‌اند.

کوپلیمر اپوکسی-آکریلات با پلیمرشدن امولسیون پیکرینگ و با استفاده از گلیسیدیل متاکریلات (GMA) به عنوان مونومر عامل‌دار، بوتیل آکریلات (BA) به عنوان مونومر نرم، استیرن (St) به عنوان مونومر سخت و نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به عنوان عامل پایدارکننده تهیه شده است (شکل ۸) [۴۱، ۴۲]. در این ساختارها نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید کوپلیمرهای اپوکسی-آکریلات را دربر گرفته و پایدار باقی مانده‌اند.

جایگزینی مواد فعال سطحی با نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، به منظور تثبیت امولسیون، چالش جدیدی است. در نتیجه، نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید آبدوست در فرایند پلیمرشدن به سطح کلئیدهای کوپلیمر اپوکسی-آکریلات می‌چسبند. همچنین، امولسیون تهیه شده در پوشش‌های ویژه-هوشمند، مانند پوشش‌های حساس به رطوبت، ضدباکتری (شکل ۹) و خودتمیزشونده کاربرد دارد. سیلسکیوکسان‌های اولیگومری چندوجهی (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) نوع جدیدی از نانومولکول‌های ترکیبی آلی-معدنی هستند. این مواد نانو ساختار شبکه معدنی داشته و گروه‌های آلی در اطراف این شبکه قرار دارند. این گروه‌های عاملی فعال، نه تنها دارای قابلیت جورپلیمر شدن هستند، بلکه می‌توانند با سایر واکنشگرها واکنش دهند.



(ب)

(الف)

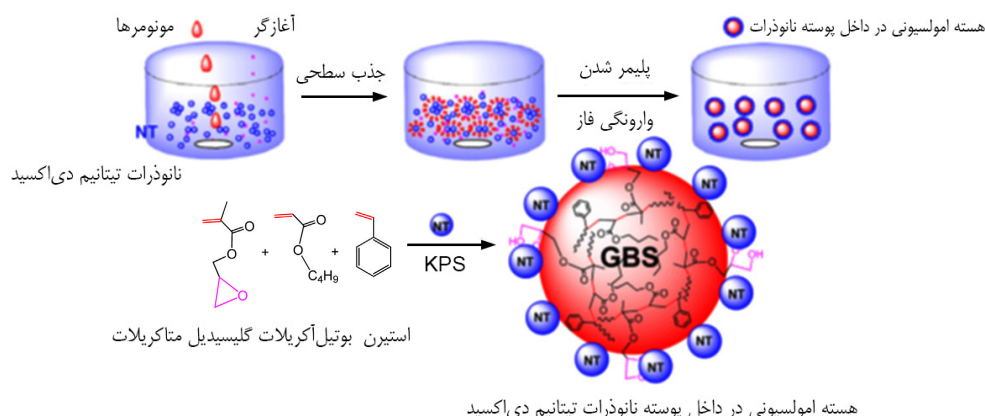
شکل ۷- ساختار مونومرهای (الف) ۱ و (ب) ۲ [۳۶].

به دست آمد. شبکه ترکیبی پایه آکریلات-اپوکسی از اتصال عرضی میان نانو خاک رس‌های آکریلاتی، مونومرها و اولیگومرها تشکیل می‌شود. نتایج XRD و تصاویر TEM برهم‌کنش‌های بیشتر و بزرگ‌شدن فواصل بین لایه‌های لایه‌های خاک رس را نشان داده‌اند. پراکنش خوب نانو خاک رس در بستر پلیمری، جذب رطوبت را بدون اثرگذاری بر شفافیت کاهش داد. همچنین، با اضافه کردن مونومرهای پایه آکریلاتی و نانو خاک رس به اپوکسی انتظار می‌رفت، قدرت چسبندگی رزین‌های نانوکامپوزیتی کاهش یابد. ولی ویژگی چسبندگی به سبب توزیع و پراکنش خوب نانو خاک رس ورقه‌ورقه شده و سازگاری عالی میان بستر پلیمری و نانو خاک رس‌های آکریلاتی رضایت‌بخش بود.

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-آکریلات تولید شده با انواع روش‌های پلیمرشدن امولسیونی و رادیکالی

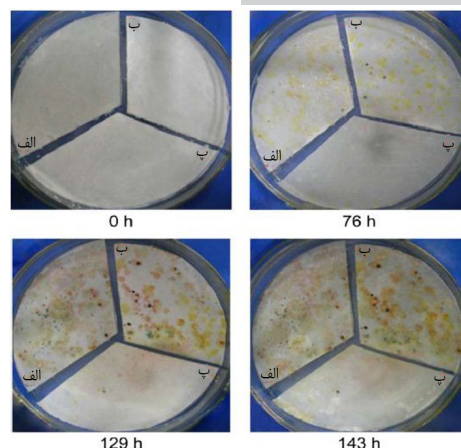
ویژگی‌های نوری و الکتریکی نانوکامپوزیت‌های مختلف پلیمر-تیتانیم دی‌اکسید با روش سل-ژل و با اهداف متفاوت بررسی شده‌اند [۴۰-۳۷].

این نانوکامپوزیت‌ها با روش پلیمرشدن امولسیونی پیکرینگ و



هسته امولسیونی در داخل پوسته نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید

شکل ۸- تشکیل ذرات کوپلیمرهای اپوکسی-آکریلات محاصره شده با نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در پلیمرشدن امولسیونی پیکرینگ [۴۱].



شکل ۹- خواص ضدباکتری اپوکسی-آکریلات: (الف) خالص دارای عامل امولسیون‌کننده، (ب) خالص بدون عامل امولسیون‌کننده و (پ) دارای نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید [۴۱].

گروه‌های غیرفعال نیز می‌توانند سازگاری سیلکسیکوکسان اولیگومری چندوجهی را با پلیمرها بهبود دهند. بنابراین، اگر رزین اپوکسی-آکریلات با این ساختارها اصلاح شود، بستر پلیمر ویژگی‌های بسیار جالبی مانند خواص مکانیکی عالی، مقاومت گرمایی، اکسایش مطلوب و خواص دی‌الکتریک مناسب می‌یابد [۴۳، ۴۴].

به سبب پارامترهای انحلال‌پذیری، سازگاری گروه متیل آکریلویل با آکریلات بهتر از سازگاری آکریلات با گروه فنیلی است. در نتیجه، در این مطالعه [۴۵] از متیل آکریلویل پروپیل-سیلکسیکوکسان‌های اولیگومری چندوجهی (MAP-POSS) برای اصلاح پوشش‌های بر پایه رزین اپوکسی-آکریلات استفاده شده است. MAP-POSS با رزین اپوکسی-آکریلات سازگاری خوبی دارد. این دو ترکیب می‌توانند با واکنش پلیمر شدن رادیکال آزاد به شکل هم‌زمان پخت و کوپلیمر شوند. اما، دمای گذار شیشه‌ای پوشش نانوکامپوزیتی به دست آمده از پخت با پرتو فرابنفش، افزایش می‌یابد.

پوشش دوجزئی اپوکسی-آکریلات/پلی‌ورتان-آکریلات پخت‌شده با پرتو فرابنفش که با سیلکسیکوکسان اولیگومری چندوجهی وینیل‌دار (V-POSS) اصلاح شده بود، در پوشش‌های ویژه کاربرد یافته است [۴۶]. زمانی که مقدار پیوندهای دوگانه در V-POSS به ۶۰٪ برسد، دمای اتلاف پیک مکانیکی (T_p) نسبت به رزین پلیمری خالص ۵/۲°C افزایش نشان می‌دهد. افزودن V-POSS به بستر رزین کوپلیمری سختی مداد (pencil hardness) بستر کوپلیمری را افزایش می‌دهد.

سلولوز، از مواد زیست‌تخریب‌پذیر در طبیعت، پلی‌ساکاریدی تولید شده با کمک گیاهان و برخی جانوران است. سلولوز ساختار

بلوری با پیوندهای هیدروژنی دارد [۴۷]. با وجود این، کاملاً بلوری نیست و قسمت‌های بی‌شکل آن می‌توانند از راه حذف و انحلال با آبکافت اسیدی یا آنزیمی به نانوبلورهای سلولوزی (CNC) مجزا تبدیل شوند. CNC از نسبت سطح به حجم، نسبت ابعادی و مدول یانگ بسیار زیاد و بلورینگی و استحکام ویژه زیاد برخوردار است. زمانی که نانوبلورهای سلولوزی به بستر پلیمری وارد شوند، شبکه محکمی را با کمک پیوندهای هیدروژنی به وجود می‌آورند که به اثر تقویت‌کنندگی منجر می‌شود [۴۸]. بدین ترتیب، نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانوبلورهای سلولوزی تهیه می‌شود [۴۹]. CNC‌ها از آبکافت اسیدی سلولوز میکروبلوری به دست می‌آیند. نانوبلورهای سلولوزی با روش تبادل حلال، از آب به N,N-دی‌متیل فرمامید (DMF) منتقل شده و سپس به درون اولیگومرهای اپوکسی-آکریلات وارد می‌شوند. این روش از خشک کردن و بازپراکنش (redispersion) پودر نانوبلورهای سلولوزی جلوگیری کرده و از امکان کلوخه یا لخته شدن آن‌ها ممانعت می‌کند [۵۰].

در این روش، فیلم‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از لایه‌نشانی محلولی و پخت با پرتو فرابنفش تهیه شده‌اند. نتایج تجزیه دینامیکی مکانیکی (DMA) نشان‌دهنده افزایش درخور توجه مدول ذخیره، از ۱/۱ MPa برای رزین اپوکسی آکریلاتی خالص تا ۱/۷ GPa برای ورقه‌های نانوکامپوزیتی دارای ۸٪ نانوبلورهای سلولوزی در دمای ۳۵°C است. این موضوع، به سبب برهم‌کنش‌های بسیار قوی (پیوندهای هیدروژنی) میان نانوبلورهای سلولوزی و نسبت ابعادی به نسبت کوچک آن‌ها اتفاق می‌افتد.

شفافیت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-آکریلات-نانوبلور سلولوزی با افزایش درصد نانوبلور سلولوزی در بستر کوپلیمر به نسبت کاهش می‌یابد، ولی همه نانوکامپوزیت‌های تولید شده از شفافیت و گذردهی نور به نسبت زیادی برخوردارند. روی پوشش‌های آب‌پایه اپوکسی-آکریلات اصلاح فیزیکی (مانند اختلاط با پلی‌ورتان) یا اصلاح شیمیایی (مانند اصلاح با رزین فلوئوردار [۵۱، ۵۲] یا سیلیکا-سل [۵۳، ۵۴]) انجام می‌شود. در کنار اصلاحات انجام شده، نانوسیلیکا به عنوان عامل اصلاحی برای رزین اپوکسی توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. این موضوع به واسطه برخورداری نانوسیلیکا از انرژی آزاد سطحی کم، سختی زیاد و مقاومت‌های دمایی و پوششی بهتر است.

روش سل-ژل از بهترین روش‌های سنتز مواد هیبریدی از جمله پلیمر و سیلیس است [۵۵-۵۷]. زیرا، سامانه ترکیبی تولید شده با آن بسیار همگن بوده و شرایط کنترل واکنش نیز بسیار آسان است. مواد هیبریدی شفاف پخت شده با UV در روش سل-ژل با

نانوکامپوزیت‌های پلیمری اپوکسی-آکریلات آب‌پایه تقویت شده با انواع نانوذرات مرور و مثال‌های متعدد در این زمینه آورده شد. این کوپلیمرها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌شدت مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته‌اند. زیرا توسعه این مواد استفاده از حلال‌های شیمیایی سمی را به حداقل رسانده و آب را جایگزین آن‌ها کرده است. پوشش‌های آب‌پایه دارای رنگ سفید شیری بوده و هوازدهی شتاب‌یافته عالی، ماندگاری بهتر، مقاومت به خوردگی درخور توجه در انواع محیط‌های خورنده، قطبیت بیشتر، شفافیت بهتر، آلایندگی کمتر و ویژگی‌های چسبندگی بسیار عالی نشان می‌دهند. این مزایا نتیجه ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی خوب پوشش‌های آب‌پایه است. به‌نظر می‌رسد، این پوشش‌ها در آینده قابلیت تبدیل شدن به پوشش‌های هوشمند را دارند و در زمینه‌های مهم و مختلف علمی و صنعتی می‌توانند به‌کار برده شوند.

مراجع

- Kidwai M. and Thakur R., Green Chemistry in Sustainable National Development, *J. Ind. Chem. Soc.*, **82**, 1103-1111, 2005.
- Gerlitz M. and Supper E., New Water-borne Polyvinyl Butyral Dispersions, *Surf. Coat. Int., Part A*: **10**, 389-392, 2001.
- Jung S., Lee S., Cho W., and Ha C., Synthesis and Properties of UV- Curable Waterborne Unsaturated Polyester for Wood Coating, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 695-708, 1998.
- Barbeau P., Loubet J., and Pavan S., Waterborne 2K-PUR Automotive Clear Coats Match the Performance of Solvent-based Ones, *Eur. Coat. J.*, **12**, 42-49, 2005.
- Wang N., Zhang L., Lu Y., and Du Y., Properties of Cross-linked Casein/Waterborne Polyurethane Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 332-338, 2004.
- Saravari O., Phapant P., and Pimpan V., Synthesis of Water-Reducible Acrylic-Alkyd Resins Based on Modified Palm Oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1170-1175, 2005.
- Pang X., Lu S., Cheng G., Morphology and Thermodynamic Analysis of Composite Polymer Particles Prepared by Soap-Free Emulsion Polymerization in the Presence of Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene as Biseeds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2675-2680, 2004.
- Xiao C., Gao S., Zhang L., and Wei H., Water-Resistant Cellulose Films Coated with Polyurethane-Acrylamide Grafted Konjac Glucomannan, *J. Macromol. Sci. Pure*, **38**, 33-42, 2001.
- Kozakiewicz J., Rosciszewski P., Rokicki G., Koldonski G., Karzynski J.S., and Foland K.A., Aqueous Dispersions of Siloxane-Acrylic/Styrene Copolymers for Use in Coatings-Preliminary Investigations, *Surf. Coat. Int., PT B-C*, **84**, 301-307, 2001.
- Klein D.H. and Jorg K., Two-Component Aqueous Epoxy Binders Free of Volatile Organic Content (VOC), *Prog. Org. Coat.*, **32**, 119-125, 1997.
- Dong-Guk Y., Jeong An H., Bae J.Y., Ahn S.D., and Kang S.Y., Preparation of Titanium Dioxide/Poly(methyl methacrylate-co-n-butyl acrylate-co-methacrylic acid) Hybrid Composite Particles via Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 72-79, 2005.
- Ahmad S., Ashraf S.M., Sharmin E., and Alam M., Ambient Cured Tartaric Acid Modified Oil Fatty Amide Anticorrosive Coatings, *J. Macromol. Sci. Pure*, **42**, 751-764, 2005.
- Walker F.H., Dickenson J.B., Hegedus C.R., and Frank R.P., Cationic Polymerization of Emulsified Epoxy Resins, *Prog.*

نتیجه‌گیری

در این مقاله، روش‌های تولید و کاربرد انواع کوپلیمرها و

- Org. Coat.*, **45**, 291-303, 2002.
14. Woo J.T.K. and Toman A., Water-Based Epoxy-Acrylic Graft Copolymer, *Prog. Org. Coat.*, **21**, 371-385, 1993.
15. Robinson P.V., Design of Water Reducible Polymers for Use in Food Contact Applications, *J. Coat. Technol.*, **53**, 23-30, 1981.
16. Wicks Z.W., Jones F.N., and Pappas S.P., *Organic Coatings Science and Technology*, Wiley, New York, 1999.
17. Zafar S., Riaz U., and Ahmad S., Water-Borne Melamine-Formaldehyde-Cured Epoxy-Acrylate Corrosion Resistant Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 215-222, 2008.
18. Yunchao H., Fansen Z., and Hu Y., Synthesis and Properties of High-Sulfonated Melamine-Formaldehyde Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1523-1526, 1995.
19. Kango S., Kaliab S., Celli A., Njugunad J., Habibi Y., and Kumar R., Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic- Inorganic Nanocomposites. A Review, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1232-1261, 2013.
20. Wang X., Xiaoming W., Jingwen Wang J., Qing Li Q., and Shuqin Li S., Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy-Acrylic Corrosion-Resistant Coatings, *J. Macromol. Sci.: Phys.*, **52**, 751-761, 2013
21. Obaid R., Mohd K., and Sharif A., Nanoferrite Dispersed Waterborne Epoxy-Acrylate: Anticorrosive Nanocomposite Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **80**, 77-86, 2015.
22. Dietrich D., Aqueous Emulsion, Dispersions and Solutions of Polyurethanes: Synthesis and Properties, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 281-340, 1981.
23. Akutsu F., Inoki M., Daicho N., Kasashima Y., Shiraishi N., and Marushima K., Curing Behavior and Properties of Epoxy Resins Cured with the Diamine Having the Quinoxaline or Triazine Structure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1737-1745, 1998.
24. Yunchao H., Fansen Z., HuY., Chunying L., Zhaoqiang W., Weining L., and ShukaiY., Synthesis and Properties of High-Sulfonated Melamine-Formaldehyde Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1523-1530, 1995.
25. Ramesh D. and Vasudevan T., Synthesis and Physico-Chemical Evaluation of Water-Soluble Epoxy Ester Primer Coating, *Prog. Org. Coat.*, **66**, 93-100, 2009.
26. Randhir P., Kalpesh P., and Jayant P., High-Performance Waterborne Coatings Based on Epoxy-Acrylic-Graft-Copolymer-Modified Polyurethane Dispersions, *Polym. Int.*, **54**, 488-494, 2005.
27. Micusik M., Omastova M., Krupa I., Prokes J., Pissis P., and Logakis E., A Comparative Study on the Electrical and Mechanical Behaviour of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites Prepared by Diluting a Masterbatch with Various Types of Polypropylenes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2536-2551, 2009.
28. Chou T.W., Gao L.M., Thostenson E.T., Zhang Z.G., and Byun J.H., An Assessment of the Science and Technology of Carbon Nanotube-Based Fibers and Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1-19, 2010.
29. Loos M.R., Pezzin S.H., Amico S.C., Bergmann C.P., and Coelho L.A.F., The Matrix Stiffness Role on Tensile and Thermal Properties of Carbon Nanotubes/Epoxy Composites, *J. Mater. Sci.*, **43**, 6064-6069, 2008.
30. Riegel I.C., Freitas L.L., and Samios D., Physical aging DGE-BA Systems/DDM Investigated by Thermal Analysis (DSC/ DMA), *Polymer*, **9**, 58-64, 1999.
31. Andrzejewska E. and Andrzejewski M., Polymerization Kinetics of Photocurable Acrylic Resins, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **36**, 665-673, 1998.
32. Klaus P., *Curing Processes and Thermal Decomposition of the Resin Used in Renshap SL 5260 Stereo Lithography for Rapid Manufacturing*, PhD Thesis, Florianopolis Federal University of Santa Catarina, Brazil, 2006.
33. Stampfl J., Woss A., Seidler S., Fouad H., Pisaipan A., and Schwager F., Water Soluble, Photocurable Resins for Rapid Prototyping Applications, *Macromol. Symp.*, **217**, 99-107, 2004.
34. Dos Santos M.N., Opelt C.V., Pezzin S.H., Amico S.C., Da Costa C.E., Milan J.C., Lafratta F.H., and Coelho L.A.F., Nanocomposite of Photocurable Epoxy-Acrylate Resin and Carbon Nanotubes: Dynamic-Mechanical, Thermal and Tribological Properties, *Mater. Res.*, **16**, 367-374, 2013.
35. Uhl F.M., Webster D.C., Davuluri S.P., and Wong S.C., UV Curable Epoxy/Acrylate-Clay Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2596-2605, 2006.
36. Wang Y.Y. and Hsieh T.E., Preparation of UV Curable Intercalated/Exfoliated Epoxide/acrylate Clays Nanocomposite Resins, *J. Mater. Sci.*, **42**, 4451-4460, 2007.
37. Nussbaumer R.J., Caseri W.R., Smith P., and Tervoort T., Polymer-TiO₂ Nanocomposites: A Route Towards Visually Transparent Broadband UV Filters and High Refractive Index Materials, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 44-49, 2003.

38. Yang B. and Yoon K., Effect of Nanoparticles on the Conjugated Polymer in the PPV/TiO₂ Nanocomposites, *Synth. Metal.*, **142**, 21-24, 2004.
39. Yang B., Yoon K., and Chung K., Dispersion Effect of Nanoparticles on the Conjugated Polymer-Inorganic Nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.*, **83**, 334-339, 2004.
40. Zhang J., Ju X., Wang B., Li Q., Liu T., and Hu T., Study on the Optical Properties of PPV/TiO₂ Nanocomposites, *Synth. Metal.*, **118**, 181-185, 2001.
41. Chen T., Colver P.J., and Bon S.A.F., Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization, *Adv. Mater.*, **19**, 2286-2289, 2007.
42. Wenzhong Z., Zhan-Min W., Xiaowen W., Pengfei S., Yufeng H., and Rong-Min W., Preparation of Epoxy-Acrylate Copolymer@Nano TiO₂ Pickering Emulsion and its Antibacterial Activity, *Prog. Org. Coat.*, **87**, 122-128, 2015.
43. Qiu Z. and Pan H., Preparation, Crystallization and Hydrolytic Degradation of Biodegradable Poly(L-lactide)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Nanocomposite, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1089-1094, 2010.
44. Zhao Y. and Schiraldi D.A., Thermal and Mechanical Properties of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/Polycarbonate Composites, *Polymer*, **46**, 11640-11647, 2005.
45. Gao J., Lv H., Zhang X., and Zhao H., Synthesis and Properties of Waterborne Epoxy Acrylate Nanocomposite Coating Modified by MAP-POSS, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1477-1483, 2013.
46. Gao J.G., Ma Y.Y., and Lin H.J., UV-Curable Coating of Epoxy Acrylate/Polyurethane-Acrylate Nanocomposites Modified with V-POSS, *Adv. Mater. Res.*, **217-218**, 559-563, 2011.
47. Eichhorn S.J., Cellulose Nanowhiskers: Promising Materials for Advanced Applications, *Soft Matter*, **7**, 303-315, 2011.
48. Tang L.M. and Weder C., Cellulose Whisker/Epoxy Resin Nanocomposites, *Appl. Mater. Interfac.*, **2**, 1073-1080, 2010.
49. Haifeng P., Lei S., Liyan M., and Yuan H., Transparent Epoxy Acrylate Resin Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 16326-16332, 2012.
50. Ten E., Bahr D.F., Li B., Jiang L., and Wolcott M.P., Effects of Cellulose Nanowhiskers on Mechanical, Dielectric and Rheological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy valerate)/Cellulose Nanowhisker Composites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2941-2951, 2012.
51. Park S.J. and Jin F.L., Synthesis and Characterization of UV Curable Acrylic Resin Containing Fluorine Groups, *Polym. Int.*, **54**, 705-709, 2005.
52. Song B.J., Park J.K., and Kim H.K., Novel Photo-curable Multifunctional Acrylate Monomers Containing Perfluorinated Aromatic Units and Their Copolymers for Photonic Applications, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **42**, 6375-6383, 2004.
53. Li L.H., Xu W.J., Wu Y.M., Xiong Y.Q., Lu W.H., and Tang Q.J., Synthesis of Polyamidesilicone Polyacrylate and its UV Curing Properties, *Prog. Org. Coat.*, **53**, 77-80, 2005.
54. Medda S.K., Kundu D., and Goutam D.E., Inorganic-Organic Hybrid Coatings on Polycarbonate: Spectroscopic Studies on the Simultaneous Polymerizations of Methacrylate and Silica Networks, *J. Non-Cryst. Solids.*, **318**, 149-156, 2003.
55. Sunajadevi K.R. and Sugunan S., Preparation and Characterization of Nanocrystalline Transition Metal-Loaded Sulfated Titania Through Sol-Gel Method, *Mater. Lett.*, **58**, 3290-3296, 2004.
56. Hong L.Y., Cho Y.C., and Kim D.P., Effect of Component Ratios on the Performance of UV Curing Organic/Inorganic Coating, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 275-279, 2005.
57. Wouters M.E.L., Wolfs D.P., Linde M.C., Hovens J.P.H., and Tinnemans A.H.A., Transparent UV Curable Antistatic Hybrid Coatings on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method, *Prog. Org. Coat.*, **51**, 312-319, 2004.
58. Xiao X. and Hao C., Preparation of Waterborne Epoxy Acrylate/Silica Sol Hybrid Materials and Study of Their UV Curing Behavior, *Colloids. Surf. A.*, **359**, 82-87, 2010.