



مروری بر پوشش‌های پایه آبی آکرلیک اصلاح‌شده با پلیمرهای با عملکرد بالا و نانومواد

حسین سلیمانی^{۱*}، حسین میقانی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران، صندوق پستی: ۴۹۱۳۸-۱۵۷۵۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۱۶ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۱۱/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۴/۱۲/۴

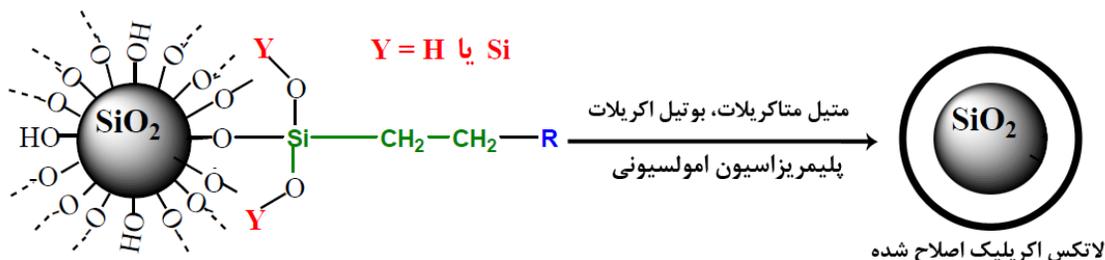
چکیده

امولسیون‌های آکرلیک پایه آبی در بسیاری از پوشش‌های ساختمانی، ترافیکی و چسب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله عوامل استفاده گسترده از آنها کاهش چشم‌گیر آلاینده‌گی محیطی به دلیل داشتن میزان مواد فرار آلی بسیار کم و قیمت پایین آنهاست. فیلم حاصل از امولسیون‌های آکرلیک، مقاومت بالا در برابر شرایط جوی، مقاومت در برابر پرتو فرابنفش و براقیت بالایی از خود نشان می‌دهد اما این پوشش‌ها دارای نواقصی نیز هستند از این رو روش‌های مختلفی مانند استفاده از نانو مواد و مخلوط کردن آنها با سایر مواد از جمله پلی‌یورتان، ترکیبات آلی فلئوئوره و سیلیکون‌های آلی برای بهبود کارایی رزین‌های آکرلیک به کار گرفته شده است که با توجه به نوع نیروهای بین پلی‌اکریلات و ماده ثانویه، روش اصلاح می‌تواند به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام شود. در این پژوهش روش‌های مختلف اصلاح خواص پلی‌اکریلات‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی

امولسیون‌های آکرلیک، پوشش‌های پایه آبی، نانوکامپوزیت‌های آکرلیک، اصلاح پلی‌اکریلات، رزین آکرلیک.

چکیده تصویری





Review on Acrylic Water-born Coatings Modified with High Performance Polymers and Nanomaterials

H. Soleimani^{*1}, H. Mighani²

1- Department of Polymer, Faculty of Chemical Engineering, Isfahan University of technology, Isfahan, Iran, P. O. Box: 84156-83111.

2- Department of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran, P. O. Box: 15759-49138.

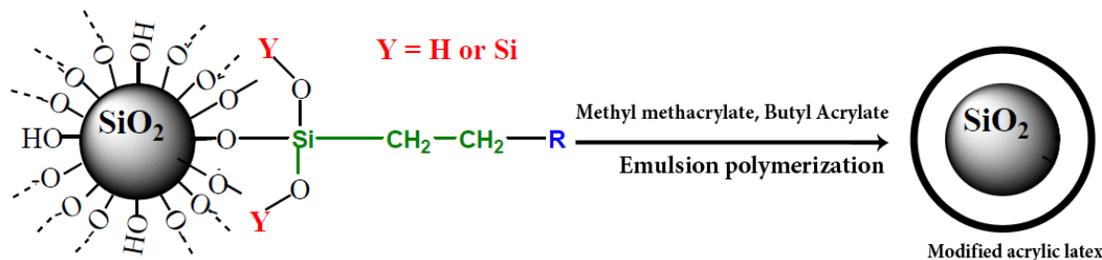
Abstract

Water-born acrylic emulsions are used in many applications such as Building paints, traffic coatings and adhesives. The reason of increasing the widespread use of them includes reducing in environmental pollutions because of the low amount of organic volatile compounds (voc) and its low prices. Acrylic emulsion film shows good resistance against environmental conditions, ultraviolet radiation and possess high gloss surface, nevertheless acrylic emulsion coatings have some disadvantages which modified by some methods for improving the performance of acrylic resin including use of Nano materials, mixing with polyurethane, fluorinated compounds and inorganic silicones and Modification method depending on the forces between poly (acrylate) and secondary matter, it can be done chemical or physical. This article reviews several modification methods for poly (acrylate) s.

Keywords

Acrylic emulsions, Water-born coating, Poly(acrylate) nanocomposite, Poly(acrylate) modification, Acrylic resin.

Graphical abstract



۱- مقدمه

ماده فعال سطح، ارتباط بین سطح قطرات مونومر و پلیمر، سرعت نفوذ ترکیبات مختلف موجود در محیط واکنش، اثر واکنش‌های انتقال، اثر بازدارنده، دما و سایر موارد وابسته است [۴-۶].

۲- اصلاح خواص پوشش‌های اکریلیک

علی‌رغم اینکه لاتکس‌های پلی‌اکریلات خواص تشکیل فیلم عالی، جلوه ظاهری خوب، خواص مکانیکی خوب، براقت بالا و میزان VOC کم هستند، نواقصی هم دارند که از جمله آنها الاستیسیته ضعیف و سختی کم است [۸، ۱۷]. برای بهبود کارایی یکی از روش‌های رایج مخلوط کردن آنها با سایر مواد از جمله پلی‌یورتان، ترکیبات آلی فلئوره، ذرات نانومواد معدنی، سیلیکون‌های آلی و پلی‌استایرن است [۹، ۱۰]. به طور کلی در اصلاح لاتکس‌های پلی‌اکریلات، انواع مختلف پیوندها می‌توانند موجب برقراری ارتباط بین پلی‌اکریلات و سایر مواد شوند از جمله نیروهای واندروالس (نیروهای الکترواستاتیکی)، پیوند هیدروژنی و پیوندهای کووالانسی را می‌توان نام برد. اختلاط فیزیکی ساده‌ترین و رایج‌ترین روش برای تحقق بخشیدن به اصلاح فیزیکی است. این بدین معناست که هیچ پیوند هیدروژنی یا واندروالسی بین پلی‌اکریلات و ماده ثانویه نباشد، بنابراین سازگاری بین دو فاز کم بوده و موجب ضعیف بودن خواص مکانیکی خواهد بود. در اصلاح شیمیایی پیوندهای کووالانسی می‌توانند بین پلی‌اکریلات و ماده ثانویه ایجاد شوند که این عمل با کopolymer کردن یا شبکه‌ای کردن حاصل می‌شود و خواص بهتری مشاهده می‌شود. شکل پلی‌اکریلات‌های اصلاح شده با روش‌های ذکر شده به چهار بخش تقسیم می‌شود: ۱. لاتکس هیبریدی ۲. ساختار هسته-پوسته^۲ با پلی‌اکریلات به عنوان هسته ۳. ساختار هسته-پوسته با پلی‌اکریلات به عنوان پوسته ۴. لاتکس هم‌زیست^۳ پلی‌اکریلات و سایر ترکیبات. که در شکل ۱ نشان داده شده است. نوع شکل لاتکس‌های هیبریدی که از روش ساخت آن نشئت می‌گیرد در خواص پوشش‌های حاصل از آنها اثر بسیار برجسته‌ای دارد به عنوان مثال در یک لاتکس هیبریدی اکریلیک (به عنوان پوسته) - پلی‌یورتان (هسته) خواص سطح را اکریلیک تعیین می‌کند و استحکام توسط هسته پلی‌یورتانی تأمین می‌شود (جدول ۱).

به علت آثار سوئی که استفاده از پلی‌اکریلات‌های پایه حلالی برای محیط زیست به وجود آورد، قوانین محیط زیست پوشش‌ها را به سمت پایه آبی بودن سوق دادند [۲، ۱۱]. در سال‌های اخیر رزین‌های پایه آبی که با روش پلیمریزاسیون امولسیون ساخته می‌شوند از لحاظ زیست‌محیطی نسبت به رزین‌های پایه حلالی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند و در ساخت رنگ‌های تزئینی و صنعتی کاربرد دارند. پوشش‌های پلی‌اکریلاتی به علت سهولت ساخت، قیمت پایین و خواص نهایی مطلوب محصولاتی رایج در صنعت پوشش هستند. پوشش‌های ساخته شده با رزین اکریلیک پایه آبی حاوی پلی‌یورتان، اپوکسی، ترکیبات فلئوردار و نانوذرات نوعی جدید از پوشش‌های نانوکامپوزیتی اکریلیک هستند که خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی بالاتری نسبت به نوع خالص دارند. از جمله مزایای این نوع پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های پایه حلالی، گر انرژی قابل تنظیم با آب، ماندگاری بالا، مقاومت شیمیایی و استحکام عالی را می‌توان نام برد [۳، ۴، ۲].

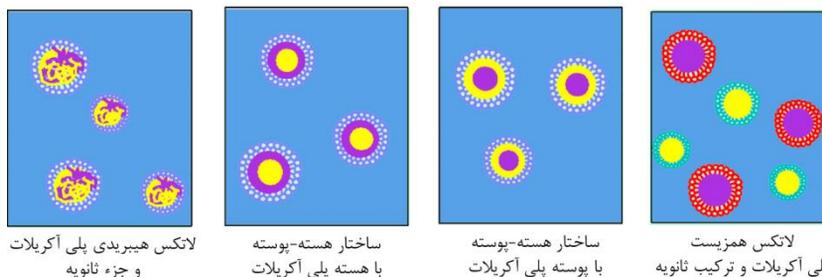
۱-۱- پلیمریزاسیون امولسیون

پلیمریزاسیون امولسیون به دو نوع امولسیون (روش مرسوم) و نانو امولسیون یا مینی‌امولسیون (جدید) انجام می‌گردد. تفاوت روش مینی‌امولسیون با روش امولسیون در سازوکار هسته‌زایی است که در امولسیون پیچیده‌تر از مینی‌امولسیون است. در پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون غلظت ماده فعال سطحی کمتر از میزان بحرانی (CMC)^۱ بوده و تنها قطرات مونومر موجود، مکانی برای هسته‌زایی و پلیمریزاسیون هستند در حالی که در روش امولسیون غلظت ماده فعال سطح بیشتر از حد بحرانی بوده و علاوه بر قطرات مونومر، مایسل‌ها نیز در محیط حضور دارند که این امر مشکلاتی را در تعیین محل هسته‌گذاری همراه خواهد داشت. ضمن اینکه در روش مینی‌امولسیون مشکلات مربوط به انتقال جرم مرتفع گردیده است [۳]. پلیمریزاسیون امولسیون پایه آبی یکی از مهم‌ترین روش‌های پلیمریزاسیون است که برای تولید انواع پلیمرها از جمله پلی‌اکریلات‌ها، پلی‌متاکریلات‌ها و کopolymerهای آنها به کار می‌رود. فرآیند پلیمریزاسیون در این روش بسیار پیچیده بوده و به عوامل متعددی از قبیل سرعت تولید رادیکال، غلظت

² Core-Shell

³ Co-Existence

¹ Critical Micelle Concentration



شکل ۱- شکل‌های مختلف پلی‌اکریلات اصلاح‌شده [۱۱].

پوشش آکریلیک اصلاح‌نشده دارند [۲۰-۱۸، ۱۴]. پلی آکریلات‌های اصلاح‌شده با پلی یورتان آروماتیک پوششی خوب برای سطوح داخلی ساختمان هستند. زمانی که پلی یورتان آلیفاتیک حاوی بنزن یا سایر گروه‌های شیمیایی مستعد اکسایش نباشد مقاومت پلی آکریلات در برابر زرد شدگی^۴ بهبود می‌یابد. اختلاط فیزیکی لاتکس پلی آکریلات و لاتکس پلی یورتان روشی آسان و رایج است [۲۱]. اگر چه در بسیاری از موارد اختلاط فیزیکی نمی‌تواند سازگاری بین دو ماده را کاملاً تأمین کند و موجب می‌شود خواص عالی هر دو جزء به‌خوبی بروز نکند [۲۲]. بنابراین شکل‌گیری لاتکس هیبریدی می‌تواند گزینه خوبی برای ایجاد همگن شدن سیستم شود [۲۳]. به‌عنوان مثال اتاول^۵ و همکاران هیبرید پلی آکریلات اصلاح‌شده با پلی یورتان را با پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌ای ساختند. در زمان یکسان مخلوط‌های فیزیکی از پلی آکریلات و پلی یورتان ساخته شدند و نتایج آزمایش‌ها نشان دادند نمودار توزیع اندازه ذرات دو قله‌ای است و لاتکس هیبریدی نمودار توزیعی تک‌قله‌ای دارد. لاتکس‌های هیبریدی پایداری بهتر کلوئیدی داشته و خواص شیمیایی و مکانیکی بهتری نسبت به مخلوط فیزیکی نشان دادند [۲۴]. در شکل ۲ شمایی از مراحل ساخت لاتکس هیبریدی آکریلیک-پلی یورتان توسط مورنت^۶ و همکارانش نشان داده شده است [۲۴].

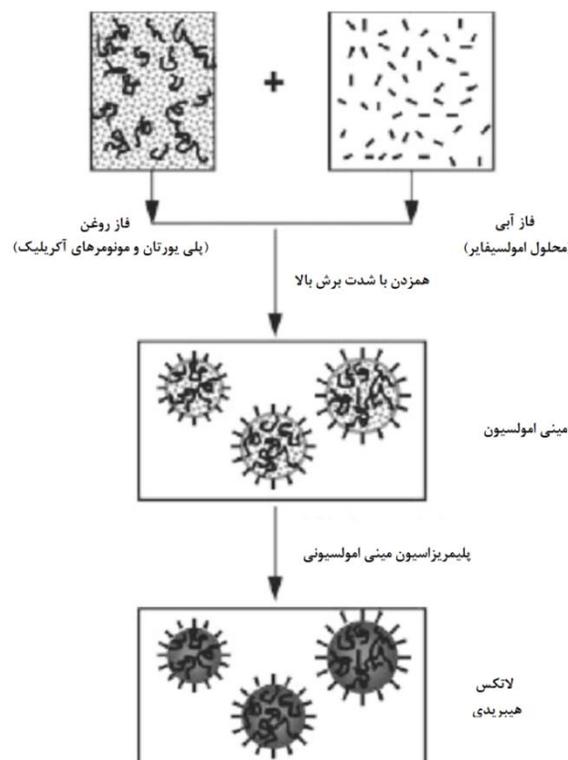
پلی آکریلات‌های اصلاح‌شده با ساختار هسته-پوسته به‌صورت گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برای مثال پروزو^۱ و همکاران لاتکس هیبریدی پلی یورتان/ پلی آکریلات را به روش هسته-پوسته با پلیمریزاسیون امولسیون مونومرهای آکریلیک در حضور پلی یورتانی که دو انتهای وینیلی قابل پلیمر شدن بود، ساختند و نتایج نشان دادند که خواص آب‌گریزی پلی یورتان/ پلی آکریلات بهتر از هرکدام از رزین‌ها به‌تنهایی است [۱۲]. به همین ترتیب لاتکس‌های هیبریدی با پلی‌دی متیل سیلوکسان (PDMS) به‌عنوان هسته و پلی آکریلات به‌عنوان پوسته به‌وسیله لین^۲ با پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌ای^۳ ساخته شد که لاتکس پلی‌دی متیل سیلوکسان به‌عنوان دانه بودند [۱۳]. تعداد زیادی از مقالات مروری در سال‌های اخیر در مورد اصلاح لاتکس‌های پلی آکریلات به چاپ رسیده‌اند که می‌توان مورد مطالعه قرار داد و به چهار بخش اصلی تقسیم کرد:

۱-۲- لاتکس‌های پلی آکریلات اصلاح‌شده با پلی یورتان

فیلم‌های تشکیل شده از لاتکس‌های پلی آکریلات اصلاح‌شده با پلی یورتان به علت جدایش فازی بین قسمت‌های نرم و سخت پلی یورتان، کشسانی، مقاومت سایش عالی و مقاومت ضربه بهتری در دمای پایین نسبت به

⁴ Yellowing
⁵ Athawale
⁶ Morent

¹ Peruzzo
² Lin
³ Seeded emulsion polymerization



شکل ۲- شمایی از مراحل ساخت لاتکس پلی یورتان-آکریلیک هیبریدی [۲۱].

جدول ۱- ارتباط بین روش ساخت و شکل لاتکس هیبریدی پلی‌یورتان [۱۱].

روش ساخت	توضیحات	شکل	خواص فیلم
پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌ای	استفاده از لاتکس پلی‌یورتان به‌عنوان دانه و شکل‌گیری پلی‌آکریلات دور آن	لاتکس هسته (پلی آکریلات)-پوسته (پلی‌یورتان)	خواص سطح وابسته به پلی‌یورتان
وارونگی فازی	کوپلیمرهای پیوندی پلی‌آکریلات/ پلی‌یورتان، پلی‌یورتان بخش آب‌دوست زنجیر است و در حلال آلی ساخته می‌شود سپس امولسیفای کردن و وارونگی فازی انجام می‌شود.	لاتکس هسته (پلی آکریلات)-پوسته (پلی‌یورتان)	خواص سطح وابسته به پلی‌یورتان
-	"	لاتکس هسته (پلی‌یورتان)- پوسته (پلی‌آکریلات)	خواص سطح وابسته به پلی‌آکریلات
-	شرکت مونومر آکریلیک عاملی هیدروکسیل‌دار	لاتکس هسته-پوسته با ذرات کوچک‌تر	فیلم شفاف
-	بدون شرکت مونومر آکریلیک عاملی هیدروکسیل‌دار	لاتکس هسته-پوسته با ذرات بزرگ‌تر	فیلم مات

با کوپلیمر تصادفی PFMA-r-PMMA مقایسه گردید و نتایج نشان دادند که لاتکس PFMA-g-PMMA انرژی آزاد سطحی کم‌تر و زاویه تماسی بالاتری از PFMA-r-PMMA نشان می‌دهد. دلیل این امر این است که واحدهای مونومری MMA در PFMA-r-PMMA توزیع شده‌اند و غلظت واحدهای FMA در سطح پایین خواهد بود که در این حالت انرژی آزاد سطحی افزایش می‌یابد [۳۰]. کوپلیمر کردن قطعه‌ای ان-بوتیل متاکریلات (BMA) و فلئورومتاکریلات از جمله ۲ و ۳ و ۴ و ۴ - هگزافلئورومتاکریلات (HFBMA) و ۲ و ۲ و ۲ - تری فلئورو اتیل متاکریلات (TFEMA) با پلیمریزاسیون مینی‌امولسیونی^۶ RAFT طبق مراحل مشخصی (تصویر ۱) توسط گائو^۷ انجام شد. پلی (BMA-b) (b-HFBMA) میزان زاویه تماسی کمی بیشتر از پلی (BMA-b) (TFEMA) نشان داد. این محققین اثبات کردند که شرکت مونومرهای فلئوره در ترکیب درصد خاصیت آب‌گریزی را در کوپلیمر به وجود می‌آورند و با این مواد می‌توان پوشش‌هایی یا آب‌گریزی فوق‌العاده^۸ ساخت [۳۱].

همچنین با اضافه کردن کومونومرهای سیلیکونی به زنجیره پلیمر آکریلیک می‌توان مقاومت حرارتی، پایداری محیطی و آب‌گریزی پوشش‌های آکریلیک را بهبود بخشید. نقاش^۹ و همکارانش لاتکس پلی (وینیل استات-آکریلیک) را توسط مونومر تری اتوکسی وینیل سیلان^{۱۰} اصلاح کردند و نتایج نشان دادند که مقاومت حرارتی فیلم حاصل از لاتکس افزایش یافته است [۳۲].

۲-۲- لاتکس‌های پلی‌آکریلات اصلاح شده با ترکیبات حاوی فلئور و سیلیکون

لاتکس‌های اصلاح شده با ترکیبات حاوی فلئور که اغلب به‌عنوان پلی‌آکریلات‌های فلئوره شده^۱ معروف هستند خواص منحصربه‌فردی از جمله بی‌اثری^۲ عالی در مقابل حلال‌ها، اسیدها، قلیاها و جذب رطوبت (حالت دفع آب مانند روغن و آب) دارند که به علت انرژی پایین سطحی و آسانی مهاجرت قسمت فلئوردار آنهاست [۲۷-۲۴]. هو^۳ و همکاران گزارش کردند که اجزای حاوی فلئور از سطح مشترک فیلم-شیشه به سطح مشترک فیلم-هوا مهاجرت می‌کنند و انرژی آزاد سطحی دو طرف فیلم متفاوت خواهد بود. همچنین میزان پایداری لاتکس حاصل از روش اختلاط امولسیون‌های فلئوره و بدون فلئور، در هنگام انبارداری مناسب نیست. برای بهبود پایداری لاتکس تعداد زیادی از مونومرهای (متا) آکریلات فلئوره برای سنتز لاتکس پلی‌آکریلات فلئوره به‌کار گرفته شده است [۲۸]. ما^۴ و همکاران روش پلیمریزاسیون نیمه‌پیوسته برای ساخت لاتکس پلی‌آکریلات فلئوره را گسترش دادند و از ماده فعال سطح سدیم دودسیل سولفات (SDS) و پلی (اتیلن گلیکول) استفاده کردند و کوپلیمر تصادفی هگزافلئورو بوتیل آکریلات، بوتیل آکریلات و متیل متاکریلات را سنتز نمودند. وجود فلئور در ساختار پلیمر مقاومت آبی فیلم را به شدت افزایش داد و زاویه تماسی با افزایش درصد فلئور افزایش یافت [۲۹]. پارک^۵ و همکاران لاتکس کوپلیمری پیوندی از (پرفلئوروآلکیل) اتیل متاکریلات و متیل متاکریلات (PFMA-g-PMMA) با کوپلیمریزاسیون امولسیونی اصلاح شده ساختند. خواص سطحی لاتکس PFMA-g-PMMA

⁶ Reversible addition-fragmentation chain transfer

⁷ Guo

⁸ Super hydrophobic

⁹ Naghash

¹⁰ TEVS

¹ Fluorinated polyacrylate latex

² Inertness

³ Hu

⁴ Ma

⁵ Park

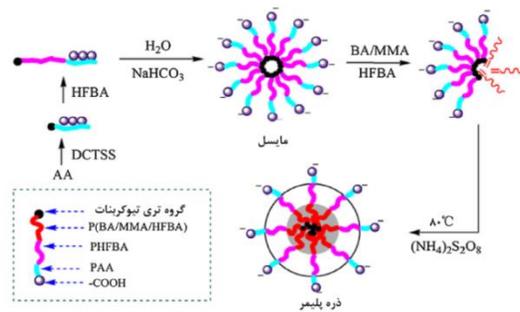
۲-۴- اصلاح پلی‌اکریلات‌ها توسط نانوذرات معدنی

نانوذرات معدنی می‌توانند استحکام، مدول و پایداری حرارتی را بهبود بخشند. پلی‌اکریلات‌ها با خواص نوری عالی، انعطاف‌پذیری و ضربه‌پذیری خود یک بستر خوب برای نانوذرات معدنی هستند همچنین پلی‌اکریلات‌ها می‌توانند پراکنش‌پذیری^۳ و پایداری (کلوئیدی) نانوذرات را فراهم کنند، بنابراین لاتکس‌های پلی‌اکریلات‌های اصلاح شده با نانوذرات معدنی که معمولاً لاتکس‌های نانوکامپوزیتی پلی‌اکریلات/معدنی^۴ نامیده می‌شوند که خواص پلی‌اکریلات‌ها و نانوذرات معدنی را با هم دارند [۳۷-۳۵]. نانوذراتی که تاکنون در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی‌اکریلات/معدنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل: مونتموریلونیت، سیلیکا، کلسیم کربنات، اکسید روی، اکسید آلومینیم و اکسید دی‌تیتانیم هستند. در جدول ۲ نانوذرات استفاده شده برای تقویت خواص پلی‌اکریلات و مزایای هر کدام آمده است.

۲-۴-۱- لاتکس نانوکامپوزیتی پلی‌اکریلات/سیلیکا (SiO₂)

سیلیکا نوعی نانوذره است که به‌صورت گسترده‌ای در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی‌اکریلات/معدنی به‌کار می‌رود زیرا قیمت پایینی داشته و از لحاظ شیمیایی خنثی بوده و از لحاظ نوری شفاف است. نانوکامپوزیت پلی‌اکریلات/SiO₂ با روش‌های مختلفی توسط محققان گروه ما^۵ و همکارانش ساخته شده است. آنها دو نوع از سل نانو سیلیکا که از فرآیند سل-ژل تحت شرایط اسیدی و بازی به‌دست آمده را با هم مخلوط کرده و به لاتکس پلی‌اکریلات افزودند تا از این لاتکس نانوکامپوزیتی برای پرداخت چرم استفاده شود. خواص لاتکس پلی‌اکریلات با SiO₂ بهبود می‌یابد، اما فرآیند پخش SiO₂ و توزیع آن برای رسیدن به همگنی پوشش حاصل از روش اختلاط فیزیکی امری مشکل است چون این نانوذرات تمایل زیادی به کلوخه‌شدن داشته و با لاتکس پلی‌اکریلات ناسازگار هستند بنابراین زمان انبارداری این نانوکامپوزیت کوتاه است [۴۷].

نانوکامپوزیت‌های پلی‌اکریلات/SiO₂ اغلب با پلیمریزاسیون امولسیون و نانوذرات پلیمریزاسیون امولسیون بدون ماده‌فعال سطح ساخته می‌شوند و نانوذرات SiO₂ حین پلیمریزاسیون به راکتور افزوده می‌شوند که در اثر آن پیوندهای کووالانسی بین پلی‌اکریلات و نانوذرات SiO₂ برقرار می‌شود. میزان جذب پرتو فرابنفش و مقاومت به آب این نانوکامپوزیت بیشتر از پلی‌اکریلات اصلاح‌نشده است. باید توجه داشت که استفاده از درصد بالای سیلیکا موجب ناپایداری لاتکس شده و اثراتی نامطلوب بر واکنش پلیمریزاسیون خواهد داشت. برای جلوگیری از جدایی فازی و کاهش شفافیت لاتکس مذکور تامای^۶ و همکارانش لاتکس نانوکامپوزیتی پلی‌اکریلات/SiO₂ همراه با عامل عامل جفت‌کننده سیلانی (TEOS) سنتز کردند و فیلم‌های حاصل از آن شفاف و مقاوم به حلال بودند [۹].



تصویر ۱- مراحل سنتز یک نوع پلی‌اکریلات فلوتوره [۳۱].

۲-۳- لاتکس‌های پلی‌اکریلات اصلاح شده با اپوکسی

رزین‌های آکریلیک پایداری هیدرولتیکی، نوری و اکسیداسیونی خوبی دارند از طرفی رزین‌های اپوکسی دارای گروه‌های عاملی اپوکسی بوده و خواص بسیار عالی از جمله مقاومت حرارتی، استحکام بالا، خزش کم و چسبندگی خوبی را نشان می‌دهند، بنابراین ترکیب حاصل از این دو ماده خواص مطلوب هر دو ماده را با خود خواهد داشت. پوشش‌های هیبریدی پایه آبی آکریلیک-اپوکسی پخت سریعی دارند، در مقابل زرد شدن در معرض نور طبیعی مقاومت می‌کنند و به اندازه کافی چقرمه هستند که در مقابل فرآیندهای تمیزکاری مقاومت کنند. پوشش‌های هیبریدی پایه آبی آکریلیک-اپوکسی با گرانی کمی که مقاومت عالی در مقابل برداشته شدن گرم یا سرد توسط تایر اتومبیل را دارند به‌عنوان پوشش کف ساختمان استفاده شده و برای کاربرد در دماهای پایین مناسب هستند. در زمینه سنتز پوشش‌های اپوکسی آکریلیکی تحقیقات متنوع و گسترده‌ای صورت گرفته است. در سال ۲۰۱۲ گائو و همکارانش امولسیون اپوکسی-اکریلات را با پلیمریزاسیون هیبریدی امولسیونی تهیه کردند و عواملی شامل مقدار رزین اپوکسی، امولسیفایر، آغازگر و مونومر عامل دار به‌وسیله آزمایش‌های متعامد^۱ (نرم‌افزار Design of Experiment) بررسی شده و امولسیون پایدار و مطلوب آکریلیک-اپوکسی ساخته شد. بهترین شرایط فرمولاسیون زمانی به دست آمد که مقدار مونومرهای MMA ۲٪، N-MA ۱٪، امولسیفایر ۳٪، اپوکسی ۶٪ و آغازگر ۱۰٪ باشد [۳۳]. در سال ۲۰۱۲ رامیس و همکارانش یک پوشش هیبریدی آکریلیک پلی‌آل اپوکسی پخت شده با ایزوسیانات آلیفاتیک برای محافظت خوردگی فولاد نرم ساختند. پلی‌ایزوسیانات به‌عنوان سخت‌کننده برای شبکه‌ای کردن و عامل جفت‌کننده برای افزایش چسبندگی به فلز استفاده شد. سیستم هیبریدی از مخلوط کردن یک رزین آکریلیک پلی‌آل و یک اپوکسی پلی‌آل در ترکیبات وزنی مختلف ساخته شد و روی سطح فولاد عمل‌آوری شده اعمال شد. ضخامت فیلم خشک شده ۴۰-۸۰ میکرون و در دمای محیط به مدت یک هفته به دست آمد و مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی پوشش مورد بررسی قرار گرفت نمونه حاوی ۹۰٪ وزنی آکریلیک-۱۰٪ اپوکسی بهترین چسبندگی و مقاومت شیمیایی را در بین لاتکس‌های هیبریدی اپوکسی-اکریلیک نشان داد [۳۴].

³ Dispersibility

⁴ Polyacrylate/inorganic nanocomposite latex

⁵ Ma

⁶ Tamai

¹ Orthogonal

² N-hydroxyl acid methyl acrylic

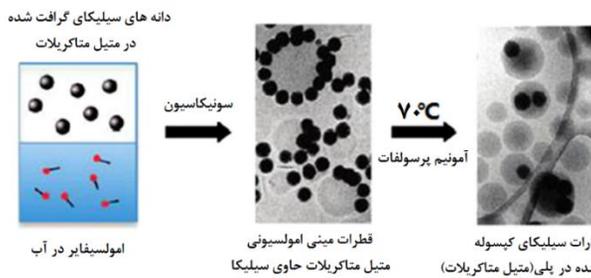
جدول ۲- نانوذرات استفاده شده در مقالات و توضیحات راجع به آنها.

مرجع	ماده جفت کننده ^۱ (اصلاح کننده سطح)	توضیحات	نانوماده
[۳۸]	ترکیبات سیلانی از جمله (TEOS)	استفاده گسترده در پژوهش‌ها- ارزان قیمت- به سختی توزیع می‌شود و به راحتی کلوخه تشکیل می‌دهد- جاذب UV- احتیاج به اصلاح سطح دارد- اثر نامطلوب بر پلیمریزاسیون- عبوردهنده نور ^۲	سیلیکا (SiO ₂)
[۳۹]	ترکیبات آمونیم	ایجاد خواص ممانعتی- خواص مکانیکی و حرارتی عالی- سازگاری کم با آکرلیک (نیازمند اصلاح سطح)	مونت موریلونیت (MMT)
[۴۰]	-	-	کربنات کلسیم (CaCO ₃)
[۴۱]	ترکیبات آمینی یا سیلانی	در شکل‌های متفاوت: نانوسیم، نانومیل، نانولوله و غیره که هر کدام خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی دارند- پایدارکننده حرارتی لاتکس آکرلیک (نیازمند اصلاح)- خاصیت ضدباکتری- بهبود خواص مقاومت خوردگی و خراش	اکسید روی (ZnO)
[۴۲]	-	-	اکسید آلومینیم (Al ₂ O ₃)
[۴۳]	ترکیبات سیلانی	اثر فوتوکاتالیستی- خود تمیزشونده- افزایش پایداری، سختی و مقاومت در برابر آب	اکسید تیتانیوم (TiO ₂)
[۴۴]	ترکیبات سیلانی	-	نانولوله کربن (CNT)
[۴۵]	-	خاصیت ضدباکتری قوی	نقره (Ag)
[۴۶]	-	پایداری حرارتی بسیار بالا	اکسید زیرکونیم (ZrO ₂)

^۱Coupling agent

^۲Transparent

داد که استفاده از مخلوط تعلیق‌کننده‌ها موجب پایداری بهتر امولسیون و افزایش درصد تبدیل می‌شود [۴۹]. بورگات لمی^۴ و همکاران سطح ذرات ذرات سیلیکا را با γ -MPS^۵ اصلاح کرده و پلیمریزاسیون در جای مینی امولسیونی را در حضور مونومرهای آکرلیک انجام دادند (تصویر ۲). نتایج آزمون cryo-TEM نشان داد که فرآیند پخش نانوسیلیکا (با اصلاح سطح) در فاز مونومری بهبود یافته است و این ذرات توسط پلیمر کپسوله شده‌اند [۵۰].



تصویر ۱- پلیمریزاسیون مینی امولسیونی متیل متاکریلات-سیلیکای اصلاح شده [۵۰].

یزدی ممقانی و همکارانش (۲۰۱۳) نانوذرات سیلیکای کپسوله‌شده در کوپلیمر آکرلیک را با پلیمریزاسیون امولسیونی درجا سنتز کردند. در این روش سطح نانوذرات سیلیکا با یک عامل فعال سطحی پاسخ‌گر در مقابل گرما^۱ اصلاح شدند و مونومرهای آکرلیک روی سطح نانوسیلیکای اصلاح‌شده پلیمره گردیدند. آزمون‌های حرارتی نشان دادند کپسوله‌شدن نانوسیلیکا موجب افزایش دمای تخریب لاتکس شده است همچنین آزمون TEM, DLS نشان دادند که ذرات نانوسیلیکا به صورت همگن پخش شده‌اند و نتایج به دست آمده از دستگاه DMTA نشان‌دهنده بهبود خواص مکانیکی ساختار نانوکامپوزیت بود، بنابراین این نانوکامپوزیت می‌تواند به عنوان یک رزین پایه آبی با مقاومت حرارتی بالا برای رنگ و پوشش به کار گرفته شود [۴۸]. ژانگ^۲ و همکارانش یک سری امولسیون بدون صابون^۳ از پلی (استایرین-بوتیل آکریلات- آکرلیک اسید)/ نانوسیلیکا توسط چند نوع ماده فعال سطحی مختلف با قابلیت پلیمرشدن در حضور نانو سیلیکا برای به دست آوردن پوششی با مقاومت آبی عالی، مقاومت در برابر خراش و سختی بالا ساختند. اضافه کردن ۲٪ از امولسیفایر مذکور موجب کاهش درصد تبدیل پلیمر شد و نتایج نشان

^۱ Thermoresponsive

^۲ Zhang

^۳ Soapless

^۴ Bourgeat-Lami

^۵ γ -Methacryloxypropyl trimethoxysilane

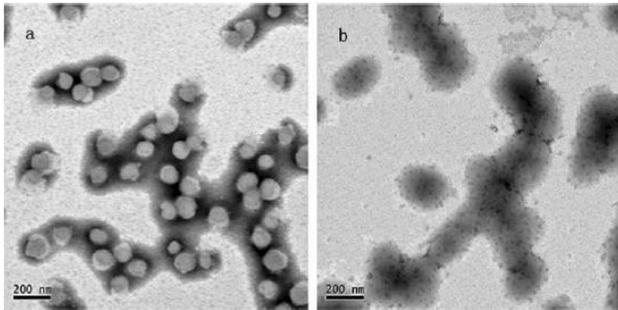
۲-۴-۲- لاتکس نانوکامپوزیتی پلی آکریلات / رس^۱

فضای بین لایه‌های رس این امکان را به پلی آکریلات می‌دهد که در آن نفوذ کرده و نانوکامپوزیت پلی آکریلات/ رس ساخته شود، که خواص مکانیکی، حرارتی و ممانعتی بسیار خوبی را نشان می‌دهد. سازگاری پلی آکریلات (آب‌گریز) و رس (آب‌دوست) مناسب نیست اما با ترکیبات آلی می‌توان این مسئله را رفع نمود. یلماز^۲ و همکاران لاتکس نانوکامپوزیت پلی آکریلات/ رس شامل ترپلیمر بوتیل اکریلات-متیل متاکریلات-اکریلامید با رس‌های اصلاح شده مختلف (جدول ۳) با پلیمریزاسیون در جای امولسیون سنتز کردند و نمونه‌های حاصل با نمونه حاوی رس اصلاح نشده که موجب تشکیل ساختارهایی کاملاً بین لایه‌ای^۲ می‌شوند مقایسه گردیدند. نتایج نشان دادند که نانوکامپوزیت پلی آکریلات/ رس اصلاح شده ساختاری ورقه‌ای^۴ داشته و پایداری بهتری را ایجاد می‌کند [۵۱].

جدول ۳- انواع رس‌های استفاده شده در ساخت لاتکس نانوکامپوزیت آکریلیک به همراه ماده اصلاح‌کننده آنها [۵۱].

نوع رس	اصلاح‌کننده
Cloisite 93A	متیل، ترکیبات آمونیم چهار جزئی
Cloisite 30B	متیل، ترکیبات آمونیم چهار جزئی، بیس-۲-هیدروکسی اتیل
Nanomer 1.31PS	۳۵-۱٪ وزنی اکتادسیل آمین، ۵-۰/۵٪ وزنی آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان
Cloisite 15A	دی متیل، ترکیبات آمونیم چهار جزئی
Cloisite 20A	دی متیل، ترکیبات آمونیم چهار جزئی
Dellite 67G	یون دی تالو دی متیل آلومینیم
Nanomer 1.44P	۴۵-۳٪ وزنی دی متیل دی آلکیل آمین

بانوند^۸ و همکارانش فیلم هیبریدی آکریلیک/ دی اکسید تیتانیوم ساخته و شناسایی کردند. همچنین آزمون ضدباکتری برای بررسی اثر اضافه کردن TiO_2 که در فیلم اثر کاتالیزوروری ایجاد می‌کند، انجام گرفت و عملکرد غیرفعال کردن باکتری‌ها از نتایج اثبات شد [۵۳]. هرناندز^۹ و همکارانش نانوکامپوزیت پلی آکریلات را با چند نوع نانوذره از جمله TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 با پلیمریزاسیون در جای امولسیونی ساختند و اثر شکل نانوذرات را بر سینتیک واکنش، اندازه ذرات و رئولوژی لاتکس را بررسی کردند. نتایج نشان دادند شکل‌های کروی و لایه‌ای تأثیر زیادی بر بازده پلیمریزاسیون، تبدیل مونومر و ساخت کلوخه‌ها می‌گذارند. آزمون TGA نشان داد که نانوذرات موجب افزایش پایداری حرارتی لاتکس آکریلیک می‌شوند، همچنین اندازه ذرات لاتکس با شرکت نانوذرات کاهش می‌یابد. این نتایج ممکن است ناشی از ممانعت نانوذرات در مقابل پلیمریزاسیون باشد که موجب کاهش درصد تبدیل و کاهش اندازه ذرات لاتکس می‌شود. خواص رئولوژیکی (گرانروی برشی) هم تحت تأثیر قرار گرفت و لاتکس نانو ساختار رفتار رقیق شدن برشی^{۱۰} از خود نشان داد و گرانروی لاتکس نانو ساختار افزایش یافت همان‌طور که هنگام افزودن ذرات میکرو در یک سیال نیوتونی هم این پدیده مشاهده می‌شود [۵۴]. در پژوهش بی^{۱۱} و همکارانش ذرات نانو TiO_2 به روش سل-ژل با ماده اولیه تترابوتیل تیتانات و هیدروکلریک اسید (به‌عنوان کاتالیزور) و $KH-570$ (عامل اصلاح‌کننده سطح) ساخته شد سپس امولسیون کامپوزیتی $nano-TiO_2$ / پلی آکریلات (MMA/AA/BA) توسط پلیمریزاسیون در جای امولسیونی ساخته شد. طیف FTIR نشان داد که $KH-570$ روی سطح $nano-TiO_2$ گرافت شده است و این نانوذرات به‌صورت منظم در بستر پلی آکریلات پخش شده‌اند و شکلی شبیه به توت‌فرنگی دارند [۵۵] (شکل ۳).



شکل ۳- لاتکس نانوکامپوزیت $nano-TiO_2$ / پلی آکریلات [۵۵].

۳- نتیجه‌گیری

در این تحقیق انواع روش‌های بهبود خواص پلی آکریلات‌ها توسط پلی یورتان، اپوکسی، ترکیبات فلئوئوردار و نانومواد مورد بررسی قرار گرفته

۲-۴-۲- لاتکس نانوکامپوزیتی پلی آکریلات / سایر نانوذرات

معدنی

اگییر^۵ و همکارانش یک لاتکس پایدار و بدون لخته^۶ هیبریدی آکریلیک/ آکریلیک/ اکسید روی با ۴۰ درصد جامد را توسط فرآیند پلیمریزاسیون امولسیونی نیمه‌پیوسته دانه‌ای دومرحله‌ای^۷ ساختند و میزان ZnO ۱٪ وزنی نسبت به مونومر بود. در شناخت نهایی لاتکس دو گونه مختلف خودنمایی کردند یکی گونه ذرات کوچک پلیمری بدون ZnO و دیگری گونه ذرات بزرگ تر پلیمری که حاوی ذرات کلوخه ZnO بودند، همچنین این لاتکس فیلمی شفاف با مقاومت عالی به پرتو UV تشکیل داد [۵۲].

1 Clay
2 Yilmaz
3 Intercalated
4 Exfoliated
5 Aguirre
6 Coagulum
7 Two step seeded semi batch emulsion polymerization

8 Bonnefond
9 Hernandez
10 Shear thinning
11 Ye

روش‌های جدید پلیمریزاسیون مانند پلیمریزاسیون مینی امولسیون، پلیمریزاسیون امولسیون بدون موادفعال سطح و پلیمریزاسیون تابشی در حد آزمایشگاهی قابل انجام هستند و فرآیند استفاده از امواج فراصوت نمی‌تواند در مقیاس صنعتی اعمال شود. برای حل این مشکلات پژوهشگران باید روش‌های کارآمدی برای امولسیون‌سازی ترکیبات اصلاح‌کننده پلی‌آکریلات ابداع کنند و روش‌های پلیمریزاسیون را به‌صورت صنعتی در بیاورند.

و مقایسه این مواد با پلی‌آکریلات خالص نشان‌دهنده بهبود سختی، استحکام مکانیکی، مقاومت در برابر آب و روغن، خواص ممانعتی و پایداری حرارتی هستند. هنوز هم کارهای زیادی روی بهبود خواص لاتکس پلی‌آکریلات در حال انجام است اما چند نکته مهم که باید در این زمینه به آنها توجه شود یکی بهبود سازگاری بین پلی‌آکریلات با جزء ثانویه و دیگری ساده‌بودن و اقتصادی بودن فرآیند اصلاح پلی‌آکریلات است. همچنین علی‌رغم گزارش‌های فراوان در زمینه اصلاح پلی‌آکریلات مطالعات سامان‌مند هنوز کافی نیستند و تعداد زیادی از

۴- مراجع

1. S. Sugii, H. Motozaki, "Acrylic emulsion adhesives", Japan, Technol. Adhes. Sealing, 36 (7), 14-19, **1992**.
2. S. Fatemi, M. K. Varkani, Z. Ranjbar, S. Bastani, "Optimization of the water-based road-marking paint by experimental design", mixture method, Prog. Org. Coat., 55 (4), 337-344, **2006**.
3. J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, "Controlled/ living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems", Prog. Polym. Sci., 26 (10), 2083-2134, **2001**.
4. G. Odian, "Principles of polymerization", John Wiley & Sons, **2004**.
5. R. G. Gilbert, "Emulsion polymerization: a mechanistic approach", Academic Pr, **1995**.
6. R. O. Ebewe, "Polymer science and technology", CRC press, **2000**.
7. M. Zou, Q. Zhao, J. Nie, Z. Zhang, "Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite lattices by two seeded emulsion polymerization and their film properties", J. Appli. Polym. Sci., 103 (3), 1406-1411, **2007**.
8. M. Zou, F. Huang, J. Nie, Z. Zhang, X. Ge, "Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite lattices and their film properties", Polym. Int., 54 (6), 861-869, **2005**.
9. M. Watanabe, T. Tamai, "Acrylic polymer/silica organic-inorganic hybrid emulsions for coating materials: role of the silane coupling agent", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 44 (16), 4736-4742, **2006**.
10. T. Tamai, M. Watanabe, "Acrylic polymer/silica hybrids prepared by emulsifier-free emulsion polymerization and the sol-gel process", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 44 (1), 273-280, **2006**.
11. Y. Bao, J. Ma, X. Zhang, C. Shi, "Recent advances in the modification of polyacrylate latexes", J. Mater. Sci., 50 (21), 6839-6863, **2015**.
12. P. J. Peruzzo, P. S. Anbinder, O. R. Pardini, J. Vega, "Waterborne polyurethane/acrylate: comparison of hybrid and blend systems, progress in organic coatings", 72(3), 429-437, **2011**.
13. M. Lin, F. Chu, A. Guyot, J. L. Putaux, E. Bourgeat-Lami, "Silicone-polyacrylate composite latex particles", Particles formation and film properties, Polymer, 46(4), 1331-1337, **2005**.
14. M. S. Yen, P.Y. Tsai, P. D. Hong, "The solution properties and membrane properties of polydimethylsiloxane waterborne polyurethane blended with the waterborne polyurethanes of various kinds of soft segments", Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 279(1), 1-9, **2006**.
15. C. Y. Li, W. Y. Chiu, T. M. Don, "Preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polymerization", J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, 43(20), 4870-4881, **2005**.
16. M. Barrère, K. Landfester, "High molecular weight polyurethane and polymer hybrid particles in aqueous miniemulsion", Macromol., 36(14), 5119-5125, **2003**.
17. Y. Okamoto, Y. Hasegawa, F. Yoshino, "Urethane/ acrylic composite polymer emulsions", Prog. Org. Coat., 29(1), 175-182, **1996**.
18. V. D. Athawale, M. A. Kulkarni, "Preparation and properties of urethane/ acrylate composite by emulsion polymerization technique", Prog. Org. Coat., 65(3), 392-400, **2009**.
19. D. Kukanja, J. Golob, A. Zupančič-Valant, M. Krajnc, "The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends", J. Appli. Polym. Sci., 78(1), 67-80, **2000**.
20. L. Wu, B. You, D. Li, "Synthesis and characterization of urethane/ acrylate composite latex", J. Appli. Polym. Sci., 84(8), 1620-1628, **2002**.
21. M. Li, E. S. Daniels, V. Dimonie, E. D. Sudol, "Preparation of polyurethane/acrylic hybrid nanoparticles via a miniemulsion polymerization process", Macromol., 38(10), 4183-4192, **2005**.
22. C. M. Timperley, R. E. Arbon, M. Bird, S. A. Brewer, M. W. Parry, "Bis (fluoroalkyl) acrylic and methacrylic phosphate monomers", Their polymers and some of their properties, J. Fluorine Chem., 121(1), 23-31, **2003**.
23. S. Saidi, F. Guittard, C. Guimon, S. Géribaldi, "Synthesis and characterization of copolymers based on styrene and partially fluorinated acrylates", Eur. Polym. J., 42(3), 702-710, **2006**.
24. R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, "Non-thermal plasma treatment of textiles", Surf. Coat. Technol., 202(14), 3427-3449, **2008**.
25. V. Malshe, N. S. Sangaj, "Fluorinated acrylic copolymers: Part I: Study of clear coatings", Prog. Org. Coat., 53(3), 207-211, **2005**.
26. J. R. Lee, F. L. Jin, S. J. Park, J. M. Park, "Study of new fluorine-containing epoxy resin for low dielectric constant", Surf. Coat. Technol., 180, 650-654, **2004**.
27. J. W. Ha, I. J. Park, S. B. Lee, "Hydrophobicity and sliding behavior of liquid droplets on the fluorinated latex films", Macromol., 38(3), 736-744, **2005**.
28. Y. Hu, C. Zhang, Y. Chen, X. Liu, M. Lv, L. Hu, "Preparation and structure of fluorinated/ non-fluorinated polyacrylate gradient emulsion blend film", Mater. Lett., 64(19), 2091-2093, **2010**.
29. J. Z. MA, J. LU, Y. BAO, "Preparation and properties of functionalized fluorine-containing acrylate copolymer", J. Funct. Mater., 10, 029, **2012**.
30. I. J. Park, S. B. Lee, C. K. Choi, "Surface properties of the fluorine-containing graft copolymer of poly ((perfluoroalkyl) ethyl methacrylate)-g-poly (methyl methacrylate)", Macromol., 31(21), 7555-7558, **1998**.
31. T. Y. Guo, D. Tang, M. Song, "Copolymerizations of butyl methacrylate and fluorinated methacrylates via RAFT miniemulsion polymerization", J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, 45(22), 5067-5075, **2007**.

32. H. J. Naghash, S. Mallakpour, N. Mokhtarian, "Synthesis and characterization of silicone-modified vinyl acetate-acrylic emulsion copolymers", *Prog. Org. Coat.*, 55 (4), 375-381, **2006**.
33. W. L. Guo, Z. M. Jin, C. H. Gao. "Study on formulation for epoxy acrylic hybrid emulsion", *Adv. Mater. Res.*, Trans Tech Publ, **2012**.
34. S. R. Rau, B. Vengadaesvaran, K. Ramesh, "Studies on the adhesion and corrosion performance of an acrylic-epoxy hybrid coating", *J. Adhes.*, 88 (4-6), 282-293, **2012**.
35. W. Funke, R. Dickie, F. Floyd, "Polymeric materials for corrosion control", in *ACS Symposium Series*, **1986**.
36. J. M. McIntyre, H. Q. Pham, "Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations", *Prog. Org. Coat.*, 27(1), 201-207, **1996**.
37. L. Chen, H. Shi, "Structure and properties of nano-SiO₂/ acrylic composite emulsion with interpenetrating networks prepared via soap-free emulsion polymerization", *J. Dispersion Sci. Technol.*, 31(4), 466-470, **2010**.
38. Z. Y. Wang, E. H. Han, W. Ke, "Fire-resistant effect of nanoclay on intumescent nanocomposite coatings", *J. Appli. Polym. Sci.*, 103(3), 1681-1689, **2007**.
39. X. Y. Ma, W-D. Zhang, "Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane", *Polym. Degrad. Stab.*, 94(7), 1103-1109, **2009**.
40. A. B. Chwang, M. Hack, J. J. Brown, "Flexible OLED display development: Strategy and status", *J. Soc. Inf. Disp.*, 13(6), 481-486, **2005**.
41. C. Ye, H. Li, A. Cai, Q. Gao, X. Zeng, "Preparation and characterization of organic nano-titanium dioxide/ acrylate composite emulsions by in-situ emulsion polymerization", *J. Macromol. Sci., Part A*, 48(4), 309-314, **2011**.
42. M. S. Yang, Y. Quan, "Surface encapsulation of Nano-CaCO₃ Particle by In Situ Emulsion Polymerization", *Adv. Mater. Res.*, Trans Tech Publ, **2009**.
43. J. L. Chen, T. L. Lu, Y. C. Lin, "Multi-walled carbon nanotube composites with polyacrylate prepared for open-tubular capillary electrochromatography", *Electrophoresis*, 31(19), 3217-3226, **2010**.
44. L. Xianxue, Z. Bingyun, X. Limei, W. Dandan, "Study on properties of conductive adhesive prepared with silver nanoparticles modified by silane coupling agent", *Rare Metal Mater. Eng.*, 41(1), 24-27, **2012**.
45. G. A. Sotiriou, S. E. Pratsinis, "Antibacterial activity of nanosilver ions and particles", *Environ. Sci. Technol.*, 44(14), 5649-5654, **2010**.
46. X. Wang, L. Wu, J. Li, "Synergistic flame retarded poly (methyl methacrylate) by nano-ZrO₂ and triphenylphosphate Journal of thermal analysis and calorimetry", 103(2), 741-746, **2010**.
47. M. Yazdimaghani, T. Pourvala, E. Motamedi, B. Fathi, "Synthesis and characterization of encapsulated nanosilica particles with an acrylic copolymer by in situ emulsion polymerization using thermoresponsive nonionic surfactant", *Mater.*, 6(9), 3727-3741, **2013**.
48. J. Ma, J. Hu, Z. Yang, L. Liu, "Preparation of acrylic resin/modified nano-SiO₂ via sol-gel method for leather finishing agent", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 41, 209-216, **2007**.
49. F. A. Zhang, J. S. Kang, M. Luo, C. L. Yu, "Preparation and properties of soapless poly (styrene-butyl acrylate-acrylic acid)/SiO₂ composite emulsion", *Iranian Polym. J.*, 21(5), 289-296, **2012**.
50. E. Bourgeat-Lami, G. A. Farzi, L. David, J. L. Putaux, "Silica encapsulation by miniemulsion polymerization: distribution and localization of the silica particles in droplets and latex particles", *Langmuir*, 28(14), 6021-6031, **2012**.
51. O. Yilmaz, C. N. Cheaburu, D. Durraccio, G. Gulumsar, "Preparation of stable acrylate/ montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types", *Appli. Clay Sci.*, 49 (3), 288-297, **2010**.
52. M. Aguirre, M. Barrado, M. Iturrondobeitia, "Film forming hybrid acrylic/ZnO latexes with excellent UV absorption capacity", *Chem. Eng. J.*, 270, 300-308, **2015**.
53. A. Bonnefond, E. González, J. M. Asua, J. R. Leiza, "New evidence for hybrid acrylic/TiO₂ films inducing bacterial inactivation under low intensity simulated sunlight", *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 135, 1-7, **2015**.
54. M. L. Hernandez-Vargas, A. Romo-Urbe, J. Baghdachi, "Influence of nanoparticle morphology on reaction kinetics, particle size and rheology in acrylic latex", in *MRS Proceedings*, Cambridge Univ Press, **2015**.
55. C. Ye, H. Li, A. Cai, Q. Gao, X. Zeng, "Preparation and characterization of organic nano-titanium dioxide/acrylate composite emulsions by in-situ emulsion polymerization", *J. Macromol. Sci., Part A*, 48(4), 309-314, **2011**.