



آمایش سطحی رنگدانه قرمز شماره ۳ به روش سولفوناسیون سطحی و بررسی خصوصیات آن در مرکب فلکسوگرافی آب پایه

مهران رستمی^{۱*}، محمدرضا محمدزاده عطار^۲، سعید باستانی^۳

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۹۱۴

۳- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۰/۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۱/۷/۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق رنگدانه قرمز شماره ۳ طی فرآیند سولفوناسیون سطحی آمایش شده است. رنگدانه‌های آلی آمایش نشده دارای انرژی آزاد سطحی پایین می‌باشند. با این نوع آمایش سطحی می‌توان انرژی آزاد سطحی رنگدانه را بالا برد. در این آمایش هدف دستیابی به سولفونونه کردن سطحی ذرات رنگدانه قرمز شماره ۳ است. رنگدانه حاصله خاصیت پخش خوب در آب و حلال‌های آلی قطبی دارد. پخش این ذرات در سیستم‌های آلی و قطبی به صورت پایدار می‌باشد و پراکنش رنگدانه‌های آمایش شده با این روش عاری از هرگونه بهم چسبیدن ذرات است. در اثر این نوع آمایش ذرات رنگدانه قطبی‌تر شده و قابلیت پخش و پایداری پراکنش فوق‌العاده‌ای در پیوستارهای قطبی از خود نشان می‌دهد. در فرآیند آمایش عامل‌های زمان، دما، نسبت حلال به رنگدانه، نسبت اسید به رنگدانه به عنوان عوامل مستقل برای طراحی به روش تاگوچی در نظر گرفته شد. جهت دستیابی به آرایه استاندارد برای هر عامل مستقل چهار مقدار در نظر گرفته شد. آرایه پیشنهاد شده به روش تاگوچی، آرایه L16 می‌باشد. بعد از انجام آزمایشات طراحی شده، رنگدانه‌های آمایش شده و آمایش نشده در یک مرکب فلکسوگرافی آب پایه فرموله شدند. جهت بررسی خواص ذاتی و کاربردی رنگدانه‌های آمایش شده و انتخاب نمونه بهینه آزمون‌هایی نظیر pH، نرمی و نرخ پراکنش ذرات در مرکب همچنین براقت، قدرت رنگی و خلوص نمونه‌ها انجام شده است. همچنین اثر متغیرهای مستقل بر روی خواص رنگدانه به روش آنالیز واریانس بررسی شد. واژه‌های کلیدی: رنگدانه قرمز شماره ۳، آمایش سطحی، سولفونونه کردن، مرکب فلکسوگرافی آب پایه.

Surface Treatment of Pigment Red 3 Using Surface Sulfonation Method and Study its Properties in Water Based Flexography Inks

M. Rostami^{*1}, M. M. Attar², S. Bastani³

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

² Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

³ Department of Surface Coatings, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box 16765-654, Tehran, Iran

⁴ Center of Excellence for color Science technology, Institute for color and coating Science technology, P.O.Box 16765-654, Tehran-Iran

Received: 19-11-2011

Accepted: 07-10-2012

Available online: 10-06-2013

Abstract

In this research, pigment red 3 was treated using sulfonation method. The untreated organic pigments have low surface free energy. With this treating method the surface free energy of pigment increases. The aim of this study is surface modification of pigment red 3. The treated pigment showed very good dispersibility and dispersion stability in aqueous media. The dispersion of these particles in organic polar media are stable and without aggregation. After treating, the polarity of particles increased, show manifest dispersability in polar media. Parameters such as time, temperature, solvent/pigment ratio, acid/pigment ratio were considered as independent parameters at taguchi method. For obtaining standard array, for each parameter four levels were considered. The proffer array with taguchi method was L16. After the design of experiment, the treated and untreated pigments were formulated in water based flexography ink. In order to assess the inherent and application properties of treated pigments and selecting the suitable samples, examinations such as pH, fineness, rate of dispersion, gloss, tinting strength and chroma were performed. Also according to the results of analysis of variance, the effect of each independent parameter on studied properties was considered. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 93-102 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Pigment Red 3, Surface treatment, Sulfonation, Water based flexography ink.

۱- مقدمه

رنگدانه‌ها در پوشش‌ها، پلیمرها، مرکب‌ها، صفحات مغناطیسی و غیره وظایف مختلفی می‌توانند داشته باشند که این با توجه به خصوصیات ذرات رنگدانه و نوع ذرات رنگدانه متفاوت است. خواص کاربردی یک رنگدانه علاوه بر اینکه به خود رنگدانه و ساختار شیمیایی آن وابسته است، به خصوصیات بین سطحی ذرات رنگدانه و پیوستار وابسته است. خصوصیات رنگدانه‌ها را می‌توان تحت عناوین اصلاح بلور، اندازه، شکل، توزیع اندازه، خواص سطحی، جذب و انتشار و قابلیت پخش ذرات در پیوستارهای مختلف (قطبی و غیر قطبی)، پایداری حرارتی و نوری، پایداری پراکنش ذرات و اصلاح جریان‌پذیری نام برد. جهت دستیابی به این خصوصیات می‌بایست آمایش رنگدانه‌ها در مراحل مختلف از جمله سنتز رنگدانه و یا به کارگیری رنگدانه، انجام شود. هنگامی که پراکنش رنگدانه‌ها و یا تر شدن رنگدانه‌ها مورد نظر است، اصلاح سطحی ذرات رنگدانه با توجه به کاربرد نهایی آن، مطرح می‌شود. در اثر اصلاح سطحی ذرات رنگدانه، قسمت و یا تمام سطح ذره توسط گروه‌های آمایش‌کننده پوشانده می‌شود. مواد آمایش‌کننده طی فرآیندهایی مانند جذب یا رسوب بروی سطح ذرات قرار می‌گیرند. امروزه تولیدکنندگان رنگدانه‌ها و رنگدانه‌یارها ملزم هستند که، بعد از تهیه رنگدانه‌ها و رنگدانه‌یارها یکی از فرآیندهای آمایش سطحی را با توجه به کاربرد نهایی رنگدانه بروی ذرات تهیه شده انجام داده و آن را به مصرف‌کننده در محیط مناسب پیشنهاد کند. [۱]

رنگدانه‌های آلی معمولاً بعد از سنتز به صورت خام بوده و انرژی سطحی آنها پایین می‌باشد. برای استفاده این نوع رنگدانه‌ها در محیط‌هایی با قطبیت بالا و آبی می‌بایست انرژی سطحی آنها افزایش یابد. زیرا از خواص ذاتی آب بالا بودن کشش سطحی آن می‌باشد [۲]. با این نوع آمایش می‌توان انرژی سطحی رنگدانه‌های آلی را بالا برد [۳]. رنگدانه‌هایی که می‌توان با این فرآیند آمایش کرد شامل رنگدانه‌های آزی نامحلول نظیر تولوئیدین قرمز^۱، تولوئیدین مارون^۲، هانزا زرد^۳ و رنگدانه‌های فتالوسیانین نظیر فتالوسیانین آبی^۴، رنگدانه‌های کوئین آکریدون^۵ نظیر کوئین آکریدون قرمز و آکریدون ارغوانی، رنگدانه‌های پرینل نظیر پرینل قرمز و پرینل قرمز مایل به زرد^۶، رنگدانه‌های ایزو ایندولینون نظیر ایزو ایندولینون قرمز و زرد^۷، رنگدانه‌های پیرانترن نظیر پیرانترن قرمز و نارنجی^۸، رنگدانه‌های ایندیگو و تیبو ایندیگو^۹، رنگدانه‌های پرینون^{۱۰}، رنگدانه‌های دی

کتوپیرولوپیرول^{۱۱} و رنگدانه‌های آنتراکوئینون^{۱۲} می‌باشند.

امروزه آمایش رنگدانه‌ها به عنوان یک مساله بسیار مهم برای تولیدکنندگان رنگدانه‌ها مطرح است. به عبارت دیگر تولیدکنندگان می‌بایست با توجه به کاربرد نهایی رنگدانه‌ها، آمایش را بر روی رنگدانه سنتز شده انجام دهند [۴]. روش‌های مختلف آمایش به صورت استفاده از مواد سطح فعال [۵]، روزین‌ها [۶]، گازها [۷-۹]، پلیمرها [۱۲-۱۰]، آمایش اسیدی و بازی [۱۳، ۱۴]، پلاسماها [۱۵، ۱۶]، مواد معدنی [۱۶]، آمایش حلالی [۱۷]، آمایش با مشتقات رنگدانه [۱۸، ۱۹] می‌باشد.

در این تحقیق روشی که برای آمایش رنگدانه قرمز شماره ۳ انتخاب شد، آمایش با گروه‌های سولفون‌کننده (آمایش اسیدی) می‌باشد.

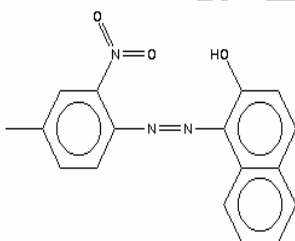
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد لازم برای انجام فرآیند آمایش عبارتند از نیترو بنزن (مرک)، اسید سولفوریک (مرک)، رنگدانه (رنگدانه قرمز شماره ۳) آمایش نشده، آب مقطر و مواد لازم برای ساخت مرکب که شامل رزین اکریلیک (Neo Resin)، پراکنش یار (BYK-184)، ضد کف (BYK-023)، اتیلن گلاکول، ایزوپروپیل الکل، واکس و آب مقطر می‌باشد.

تجهیزات لازم برای انجام فرآیند آمایش شامل هموژنایزر (IKA WERKE ULTRA-TURRAX T₂₅ basic)، راکتور مجهز به کنترل دما و صافی می‌باشد. برای ساخت مرکب از بال میل و گریندومتر استفاده شد.

ساختار رنگدانه قرمز شماره ۳ به فرمول شیمیایی C₁₇H₁₃N₃O₃ در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگدانه قرمز شماره ۳.

- 10- Perinon
11- Diketopyrrolopyrrol
12- Antraquinone

- 1- Tuloidine Red
2- Tuloidin Maroon
3- Hansa Yellow
4- Phthalocyanine Blue
5- Quinacridone Red & Purple
6- Perylene Red & yellowish Red
7- Isoindoline Red & Yellow
8- Piranthrone Red & Orange
9- Thioindigo

۲-۲- روش کار

در فرآیند آمایش، دما، زمان، نسبت حلال به رنگدانه و نسبت اسید به رنگدانه به عنوان عوامل مستقل در نظر گرفته شدند. طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی انجام شد. روش تاگوچی جهت کاهش واکنش‌های لازم جهت انتخاب یک روش یا محدوده روش می‌باشد. برای مثال در صورت عدم استفاده از روش تاگوچی می‌بایست 4^4 واکنش که معادل ۲۵۶ واکنش است انجام می‌شد. در واقع با روش تاگوچی واکنش‌ها انتخاب شد و توسط روش آنالیز واریانس اثر عامل‌های واکنش بر پاسخ‌ها بررسی شد. برای استفاده از طراحی به روش تاگوچی، برای هر فاکتور چهار مقدار در نظر گرفته شد. آرایه پیشنهاد شده برای چهار فاکتور و چهار سطح، آرایه L16 می‌باشد. مقادیر مربوط به فاکتورها و سطوح آنها و آرایه L16 در جدول ۱ و ۲ آمده است. نرم افزار مورد استفاده جهت این طراحی، نرم افزار Mini Tab بود.

جدول ۱: عامل‌های مستقل و مقدار آنها در آزمایش‌ها.

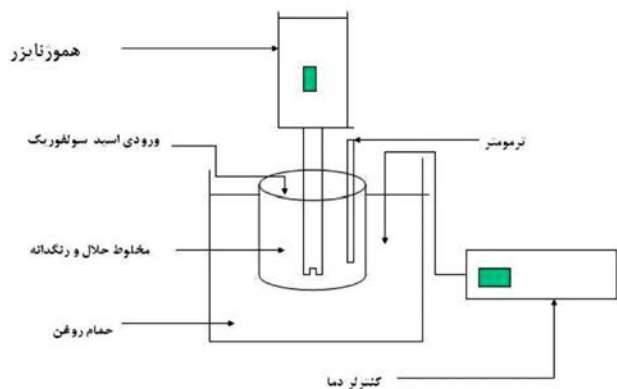
| عامل مستقل | ۱ | ۲ | ۳ | ۴ |
|------------------------|-----|----|-----|-----|
| A نسبت حلال به رنگدانه | ۲۵ | ۵۰ | ۱۰۰ | ۱۵۰ |
| B نسبت اسید به رنگدانه | ۰,۵ | ۱ | ۱,۵ | ۲ |
| C زمان(ساعت) | ۱ | ۲ | ۳ | ۴ |
| D دما(سانتی‌گراد) | ۲۰ | ۴۰ | ۶۰ | ۸۰ |

جدول ۲: آرایه‌های L16.

| شماره آزمایش | A | B | C | D |
|--------------|---|---|---|---|
| ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ |
| ۲ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ |
| ۳ | ۱ | ۳ | ۳ | ۳ |
| ۴ | ۱ | ۴ | ۴ | ۴ |
| ۵ | ۲ | ۱ | ۲ | ۳ |
| ۶ | ۲ | ۲ | ۱ | ۴ |
| ۷ | ۲ | ۳ | ۴ | ۱ |
| ۸ | ۲ | ۴ | ۳ | ۲ |
| ۹ | ۳ | ۱ | ۳ | ۴ |
| ۱۰ | ۳ | ۲ | ۴ | ۳ |
| ۱۱ | ۳ | ۳ | ۱ | ۲ |
| ۱۲ | ۳ | ۴ | ۲ | ۱ |
| ۱۳ | ۴ | ۱ | ۴ | ۲ |
| ۱۴ | ۴ | ۲ | ۳ | ۱ |
| ۱۵ | ۴ | ۳ | ۲ | ۴ |
| ۱۶ | ۴ | ۴ | ۱ | ۳ |

در جدول ۲، ستون اول مربوط به شماره آمایش می‌باشد. در هر آمایش مقادیر متغیرهای مستقل آن با توجه به طراحی انتخاب می‌شود. به عنوان مثال در آمایش شماره ۹، A که مربوط به نسبت حلال به رنگدانه است، مقدار آن مطابق با ستون شماره ۳ جدول ۱، برابر ۱۰۰ است. B که نسبت اسید به رنگدانه است، مقدار آن مطابق با ستون شماره ۱ جدول ۱، برابر ۰,۵ است. C که زمان واکنش می‌باشد، مطابق با ستون شماره ۳ جدول ۱، برابر ۳ است و D که دمای واکنش است، ستون شماره ۴ جدول ۱، یعنی عدد 80°C انتخاب می‌شود.

در فرآیند آمایش ابتدا رنگدانه‌ها در یک حلال خنثی (نیترو بنزن) توسط هموژنایزر پخش شده سپس عامل سولفونه‌کننده با نرخ ۰,۵ گرم بر دقیقه به سیستم اضافه می‌شود. معیار انتخاب این نوع حلال، واکنش‌پذیر نبودن نسبت به واکنش سولفوناسیون و همچنین رنگدانه در آن بصورت پخش شده باشد. بعد از اتمام اسید با توجه به شماره آمایش به سیستم زمان داده می‌شود. بعد از تکمیل فرآیند آمایش، مخلوط واکنش به درون آب مقطر ریخته می‌شود، تا اسیدهای واکنش نکرده از بین ذرات وارد آب شوند. سپس مخلوط حاصله را صاف کرده و بعد از شستشو با آب مقطر خشک می‌شود. شمای کلی فرآیند آمایش سطحی در شکل ۲ آمده است.



شکل ۲: شمای فرآیند آمایش.

۲-۲-۱- ساخت مرکب

جهت بررسی خواص کاربردی رنگدانه‌های آمایش شده، رنگدانه‌های آمایش شده و رنگدانه آمایش نشده در یک مرکب فلکسوگرافی آب پایه فرموله شدند (جدول ۳) و خواص نظیر نرمی ذرات، نرخ پراکنش، برایت فیلم حاصله از مرکب ساخته شده برای هر نمونه، نسبت تباین، قدرت رنگی، روشنایی، خلوص، فام، قرمزی (a)، زردی (b) و پایداری پراکنش ذرات در مرکب آب پایه بررسی شد. تمام رنگدانه‌ها در فرمولاسیون به مدت ۱۰ ساعت توسط بال میل آسیاب شدند.

جدول ۳: فرمولاسیون مرکب آب پایه

| درصد وزنی | اجزای فرمولاسیون |
|-----------|----------------------|
| ۱۰ | رنگدانه |
| ۱۵ | رزین BT-26 |
| ۲ | پراکنش کننده Byk-184 |
| ۱ | ضد کف Byk-0.23 |
| ۲ | منواتانول آمین |
| ۲,۵ | اتیل گلاکول |
| ۲,۵ | ایزوپروپیل الکل |
| ۱۰ | آب |
| ۲۰ | رزین R _{۹۴} |
| ۲۵ | رزین R _{۹۵} |
| ۱۰۰ | جمع |

pH ذرات در جدول ۴ آمده است.

نرمی ذرات براساس استاندارد ASTM-D1316 توسط گریندومتر بررسی شد. نرمی نمونه رنگدانه‌ها در مرکب بعد از ۱۰ ساعت آسیاب اندازه‌گیری شد. مقادیر مربوط به نرمی ذرات در جدول ۴ آمده است برای بررسی نرخ پراکنش نمونه رنگدانه‌ها در مرکب آب پایه، هر ۲ ساعت (۶ مرتبه) به مدت ۱۰ ساعت دانه‌بندی ذرات درون جوهر اندازه‌گیری شد. واحد نرمی ذرات میکرون و واحد نرخ پراکنش میکرون بر ۲ ساعت می‌باشد. مقادیر مربوط به نرخ پراکنش ذرات در مرکب آب پایه در جدول ۴ ارائه شده است.

بررسی براقیت نمونه مرکب‌ها براساس استانداردهای ASTM-D523 و ISO-8781-3 که فیلم‌هایی به ضخامت ۸ میکرون توسط فیلم‌کش مخصوص جوهر روی سطوح فیلم‌های پلی اتیلن فعال شده به روش کرونا کشیده شد و سپس بعد از خشک‌شدن براقیت فیلم‌ها با دستگاه براقیت‌سنج دیجیتالی (BYK GARDNER-MICRO-TRI-GLOSS) اندازه‌گیری شده است. مقادیر مربوط به براقیت نمونه‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

قدرت رنگی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM-D6531 بررسی شد. قدرت رنگی نسبت به نمونه آمایش نشده بررسی شده است. و خلوص تحت منبع نوری D65 و تحت هندسه D/8 (زاویه تابش پراکنده و زاویه بازتابش ۸° می‌باشد) انجام شد. براساس این استاندارد ۴ گرم از مرکب ساخته شده به ۱۰۰ گرم مرکب سفید که مشابه با دیگر مرکب‌ها فرموله شده بود، اضافه شده و فیلم ۸ میکرونی از تمام نمونه‌های کاهش یافته بر سطح فیلم‌های پلی اتیلن اعمال شد. میزان انعکاس و در پی آن میزان ضریب جذب به ضریب انتشار تمام نمونه‌های کاهش یافته و نمونه سفید بررسی شد. قدرت رنگی رنگدانه‌ها در هر نمونه مرکب کاهش یافته با تقسیم ضریب جذب به ضریب انتشار (k/s) نمونه‌های کاهش یافته به ضریب جذب به انتشار مرکب سفید می‌توان محاسبه کرد. مقادیر مربوط به قدرت رنگی نمونه‌ها در جدول ۴ آمده است.

خلوص نمونه مرکب‌های کاهش یافته با دستگاه اسپکتروفوتومتر (Gretag Macbeth Color Eye 7000A) اندازه‌گیری شد. مقادیر مربوط به خلوص نمونه‌ها در جدول ۴ نشان داده شده است.

۳- نتایج و بحث

در این بخش ابتدا نتایج آماری تاثیر عوامل مستقل بر پاسخ‌ها (نتایج) به روش آنالیز واریانس (ANOVA) بررسی شد و با توجه به مقادیر مربوط به متوسط مربعات (MS) مربوط به هر عامل مستقل، عامل موثر تر در هر خصوصیت مشخص شده است. مقادیر مربوط به pH ذرات، نرمی ذرات در مرکب، نرخ پراکنش ذرات در مرکب، براقیت، قدرت رنگی و خلوص رنگدانه‌ها در جدول ۴ آمده است.

خواص رنگدانه‌های آمایش شده، با آزمون‌های pH ذرات آمایش شده، نرمی ذرات رنگدانه در مرکب آب پایه، نرخ پراکنش ذرات در مرکب آب پایه، براقیت فیلم‌های حاصل از رنگدانه‌ها، قدرت رنگی و خلوص مورد بررسی قرار گرفت.

به کمک آزمون pH، میزان گروه‌های سولفونه که روی سطح ذرات قرار گرفته و یا میزان اسیدی شدن ذرات در اثر آمایش نشان داده می‌شود. بهینه اسیدی شدن ذرات و یا به عبارت دیگر بهینه باردارشدن ذرات سبب بالا رفتن نرخ پراکنش، نرمی ذرات و پایداری پراکنش می‌شود. زیرا سطح ذرات آمایش شده قطبی می‌شود و به راحتی با محیط‌های قطبی (آبی) برهم‌کنش برقرار می‌کند و سطح ذرات آن به آسانی تر می‌شوند. در نتیجه، پراکنش مناسب باعث بهتر شدن خواصی از جمله براقیت و قدرت رنگی می‌شود. به همین دلیل برای انتخاب بهینه میزان اسیدی شدن ذرات، یک‌سری خصوصیات کاربردی رنگدانه که متأثر از آمایش می‌باشند، انجام شده است. این خصوصیات شامل نرمی ذرات، نرخ پراکنش، براقیت، قدرت رنگی و خلوص نمونه رنگدانه‌های آمایش شده می‌باشد.

۲-۲-۲- روش انجام آزمون‌ها

pH ذرات براساس استاندارد ISO-787-9 بررسی شد. براساس این استاندارد مقدار ۴ گرم از هر رنگدانه را در ۳۲ گرم آب مقطر و ۴ گرم اتانول به مدت یک دقیقه با هم‌زن مغناطیسی پخش شد. مخلوط را به مدت ۵ دقیقه در حالات پایدار نگاه‌داشته سپس pH مخلوط توسط pH متر دیجیتالی (HACH, pH Meter) اندازه‌گیری شد. مقادیر مربوط به

جدول ۴: مقادیر خصوصیات بررسی شده.

| نمونه | pH ذرات | نرمی ذرات | نرخ پراکنش | براقیت | قدرت رنگی (K/S) | خلوص Chroma |
|-------|---------|-----------|------------|--------|-----------------|-------------|
| ۱ | ۴,۵۱۳ | ۱۴ | ۰,۷۲۸۳ | ۵۰,۸ | ۰,۹۷۵۷ | ۱۳,۹۷۹ |
| ۲ | ۳,۶۴۲ | ۱۲ | ۰,۴۸۲۲ | ۵۸,۲ | ۰,۸۹۴۲ | ۲۱,۷۲۳ |
| ۳ | ۳,۵۱۴ | ۶ | ۰,۸۰۷۵ | ۷۳ | ۰,۹۴۵۷ | ۱۵,۳۹۲ |
| ۴ | ۳,۲۶۵ | ۵ | ۰,۸۶۱۱ | ۷۸,۲ | ۰,۹۹۷۷ | ۲۰,۲۲۴ |
| ۵ | ۳,۲۲۹ | ۴ | ۰,۰۷۹۳ | ۸۶,۹ | ۱,۰۰۵۶ | ۱۴,۹۹۹ |
| ۶ | ۲,۵۳۱ | ۵ | ۰,۹۹۷۱ | ۷۷,۲ | ۰,۹۹۱۸ | ۱۸,۲۷۱ |
| ۷ | ۲,۲۱۸ | ۶ | ۰,۲۱۶۲ | ۷۶,۸ | ۱,۰۰۰۱ | ۱۶,۲۴۶ |
| ۸ | ۳,۰۷۲ | ۸ | ۰,۷۶۴ | ۶۶,۷ | ۰,۹۸۶۱ | ۱۵,۹۸۷ |
| ۹ | ۲,۷۷۹ | ۵ | ۰,۹۰۶۸ | ۷۵,۸ | ۰,۹۷۸ | ۱۵,۹۸۶ |
| ۱۰ | ۲,۰۸۴ | ۸ | ۰,۶۰۳ | ۶۸ | ۰,۹۸۸۶ | ۱۵,۳۱ |
| ۱۱ | ۳,۸۲۷ | ۹ | ۰,۸۳۹۱ | ۶۴,۳ | ۰,۹۶۹۹ | ۱۴,۱۲۹ |
| ۱۲ | ۳,۰۷۳ | ۶ | ۰,۹۲۴۸ | ۶۹,۴ | ۱,۰۰۶۹ | ۱۷,۸۰۲ |
| ۱۳ | ۳,۷۱۸ | ۵ | ۰,۸۹۹۸ | ۷۰ | ۰,۹۸۲۷ | ۱۵,۷۶۲ |
| ۱۴ | ۲,۲۹۳ | ۱۰ | ۰,۵۸۱۸ | ۳۹,۸ | ۰,۹۷۹۷ | ۱۱,۳۶۱ |
| ۱۵ | ۲,۵۵۳ | ۴ | ۰,۰۱۳۳ | ۷۳,۶ | ۱ | ۲۱,۰۷۹ |
| ۱۶ | ۲,۰۷۳ | ۱۵ | ۰,۶۰۲ | ۲۰,۲ | ۰,۰۰۳۴ | ۱۹,۲۷۷ |
| ۱۷ | ۵,۰۶۹ | ۱۶ | ۰,۹۹۹ | ۴۸,۳ | | ۱۹,۹۸۸ |

عامل مستقل، عامل موثرتر در هر خصوصیت مشخص شده است. با بررسی اثر عوامل مستقل بر مقادیر pH به روش آنالیز واریانس، مشاهده شده است که عوامل نسبت حلال به رنگدانه، نسبت اسید به رنگدانه، دما و زمان به ترتیب بر pH مؤثر بودند.

One-way ANOVA: pH versus TEMPERTURE

Analysis of Variance for pH

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|-------|-------|------|-------|
| TEMPERTU | 3 | 1.762 | 0.587 | 1.21 | 0.347 |
| Error | 12 | 5.807 | 0.484 | | |
| Total | 15 | 7.569 | | | |

One-way ANOVA: pH versus TIME

Analysis of Variance for pH

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|-------|-------|------|-------|
| TIME | 3 | 0.433 | 0.144 | 0.24 | 0.865 |
| Error | 12 | 7.136 | 0.595 | | |
| Total | 15 | 7.569 | | | |

One-way ANOVA: pH versus ACID/PIG

Analysis of Variance for pH

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|-------|-------|------|-------|
| ACID/PIG | 3 | 1.840 | 0.613 | 1.29 | 0.324 |
| Error | 12 | 5.728 | 0.477 | | |
| Total | 15 | 7.569 | | | |

One-way ANOVA: pH versus SOLVENT/PIG

Analysis of Variance for pH

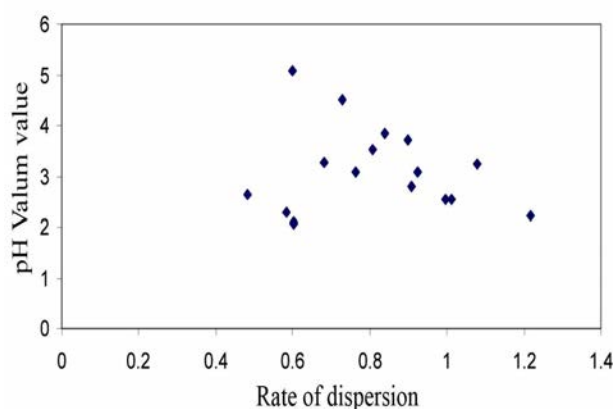
| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|-------|-------|------|-------|
| SOLVENT/ | 3 | 2.848 | 0.949 | 2.41 | 0.117 |
| Error | 12 | 4.721 | 0.393 | | |
| Total | 15 | 7.569 | | | |

جهت انتخاب میزان pH بهینه، خواص کاربردی رنگدانه‌ها در یک مرکب فلکسوگرافی آب پایه نظیر نرمی ذرات، نرخ پراکنش، براقیت، قدرت رنگی و خلوص رنگدانه‌ها بررسی شد. پراکنش مناسب بر براقیت و قدرت رنگی تأثیر می‌گذارد. با توجه به نمودار ۱ مشاهده می‌شود که بیشترین نرخ پراکنش در pHهای ۲,۲۱۸ الی ۳,۲۲۹ می‌باشد. همچنین با توجه به شکل ۶، بیشترین براقیت مربوط به pHهای ۲,۵۵۳ الی ۳,۵۱۴ می‌باشد.

pH ذرات نشان‌دهنده گروه‌های سولفون‌های است که در سطح ذرات قرار گرفته‌اند [۲۰]. هر چه pH ذرات اسیدی‌تر باشد بیانگر بیشتر بودن تعداد گروه‌های سولفون است. با توجه به جدول ۴، مقادیر pH نمونه‌های آمایش شده نسبت به نمونه آمایش نشده اسیدی‌تر است.

ایجاد این نوع بار سطحی روی ذرات باعث افزایش نرخ پراکنش ذرات و پایداری پراکنش ذرات در محیط‌های قطبی و نیمه قطبی می‌شود. در نتیجه بار سطحی ذرات می‌تواند برخواص کاربردی که متأثر از پراکنش مناسب هستند، تأثیر بگذارد [۲۱، ۲۲].

با مشاهده مقادیر مربوط به pH نمونه‌های آمایش شده و مقایسه آن با نمونه آمایش نشده (نمونه شماره ۷) می‌توان گفت که pH ذرات آمایش شده نسبت به نمونه آمایش نشده اسیدی‌تر شده است. با توجه به اسیدی‌تر شدن ذرات می‌توان گفت که در اثر آمایش گروه‌های سولفون بیشتر روی ذرات قرار گرفته است. با توجه به مقادیر مربوط به متوسط مربعات (MS) مربوط به هر



شکل ۳: نمودار pH برحسب نرخ پراکنش بعد از ۱۰ ساعت آسیاب گلوله‌ای.

One-way ANOVA: Rate of Dispersion (DF/DT) versus ACID/PIG

Analysis of Variance for Rate Of

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|--------|--------|------|-------|
| ACID/PIG | 3 | 0.2424 | 0.0808 | 2.19 | 0.142 |
| Error | 12 | 0.4431 | 0.0369 | | |
| Total | 15 | 0.6856 | | | |

One-way ANOVA: Rate Of Dispersion (DF/DT) versus SOLVENT/PIG

Analysis of Variance for Rate Of

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|--------|--------|------|-------|
| SOLVENT/ | 3 | 0.2143 | 0.0714 | 1.82 | 0.197 |
| Error | 12 | 0.4713 | 0.0393 | | |
| Total | 15 | 0.6856 | | | |

با بررسی مقادیر مربوط به براقیت تمام نمونه مرکب‌ها با توجه به جدول ۴، مشاهده شده است که براقیت تمام فیلم نمونه مرکب‌های حاوی رنگدانه آمایش شده از براقیت فیلم مرکب حاوی رنگدانه آمایش نشده بیشتر است (به جز نمونه‌های ۱۴ و ۱۶) براقیت پایین نمونه ۱۴ را می‌توان به بالا بودن دانه‌بندی ذرات در مرکب نسبت داد. براقیت پایین نمونه ۱۶ را می‌توان به دو عامل نسبت داد: ۱- بالا بودن دانه‌بندی ذرات در مرکب ۲- سوزنی شکل بودن ذرات در فیلم‌های حاوی رنگدانه‌های سوزنی شکل در ضخامت‌های پایین و یا کمتر بودن ضخامت فیلم خشک از اندازه ذرات، باعث خارج شدن سر این ذرات از سطح فیلم می‌شود در نتیجه باعث کاهش براقیت سطح فیلم می‌شود [۲۲]. برای مثال براقیت نمونه ۱۶ که شکل ذرات آن سوزنی است در مقایسه با نمونه آمایش نشده که شکل ذرات آن بی‌شکل است و اختلاف نرمی ذرات آنها با توجه به جدول ۴ یک واحد است، خیلی کمتر است.

با مشاهده مقادیر مربوط به نرخ پراکنش رنگدانه‌های آمایش شده و مقایسه آن با نمونه آمایش نشده (نمونه شماره ۱۷)، می‌توان گفت بیشترین نرخ پراکنش مربوط به نمونه‌های ۵، ۷ و ۱۵ می‌باشد. با مشاهده مقادیر pH این ذرات دیده می‌شود که مقدار pH در محدوده ۳،۲۲۹-۲،۱۸ می‌باشد. به عبارت دیگر می‌توان گفت در این محدوده از pH، تعداد گروه‌های سولفون روی ذرات به‌گونه‌ای است که اتصالات بین زنجیرهای رزینی و سطح ذره سریع‌تر برقرار شده، در نتیجه فرآیند تر شدن سطح ذرات سریع‌تر صورت گرفته در نتیجه نرخ پراکنش افزایش می‌یابد [۲۳، ۲۴]. با بررسی اثر عوامل مستقل بر نرخ پراکنش به روش آنووا مشاهده شده است که عامل‌های نسبت اسید به رنگدانه، نسبت حلال به رنگدانه، دما و زمان به ترتیب مؤثر بودند. نتایج مربوط به آنووا برای اثر عوامل مستقل بر نرخ پراکنش به صورت زیر است:

One-way ANOVA: Rate of Dispersion (DF/DT) versus TEMPERATURE

Analysis of Variance for Rate Of

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|--------|--------|------|-------|
| TEMPERTU | 3 | 0.1224 | 0.0408 | 0.87 | 0.484 |
| Error | 12 | 0.5631 | 0.0469 | | |
| Total | 15 | 0.6856 | | | |

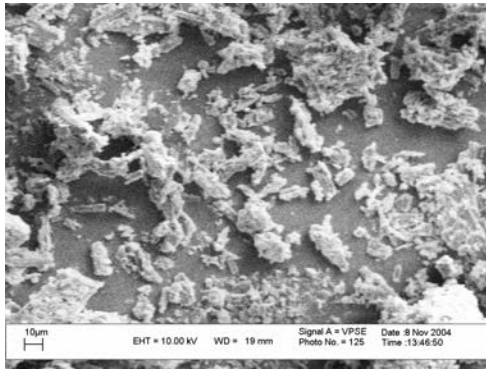
One-way ANOVA: Rate of Dispersion (DF/DT) versus TIME

Analysis of Variance for Rate Of

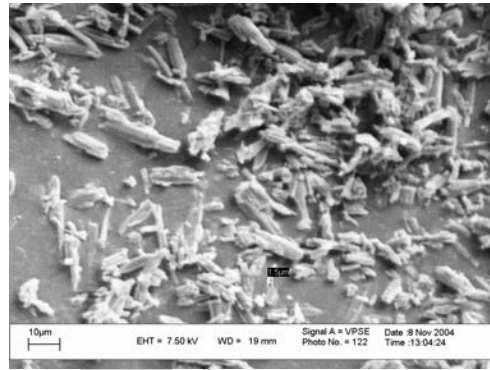
| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|--------|--------|------|-------|
| TIME | 3 | 0.0530 | 0.0177 | 0.34 | 0.800 |
| Error | 12 | 0.6326 | 0.0527 | | |
| Total | 15 | 0.6856 | | | |

همچنین با بررسی مقادیر مربوط به براقیت نمونه‌ها مشاهده می‌شود که بیشینه براقیت‌ها مربوط به نمونه‌های ۴، ۵، ۶، ۷، ۹ و ۱۵ می‌باشد. با مشاهده pH نمونه‌ها دیده می‌شود که بیشینه براقیت نیز در محدوده ۲،۲۱۸-۳،۲۶۵ از pH می‌باشد. با توجه به شکل ۷ نیز می‌توان گفت بیشینه براقیت در همین محدوده از pH می‌باشد.

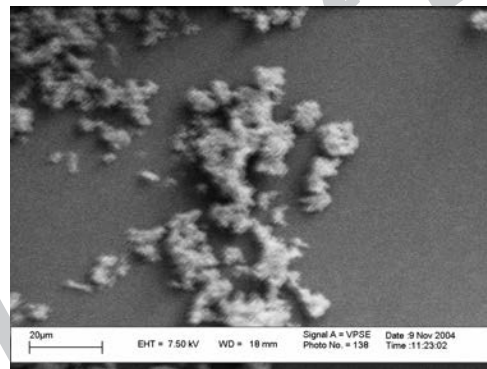
زیرا سوزنی بودن ذره در اثر رو آمدن به سطح فیلم، سطح فیلم را مات‌تر می‌کند. همچنین نمونه ۵ که دارای بیشترین براقیت است تصویر SEM آن نشان می‌دهد که ساختار بلوری آن نسبت به نمونه آمایش نشده منظم‌تر شده است. تصاویر SEM مربوط به نمونه رنگدانه اصلاح شده شماره ۱۶، ۵، و اصلاح نشده شماره ۱۷ در شکل ۴، ۵ و ۶ آمده است.



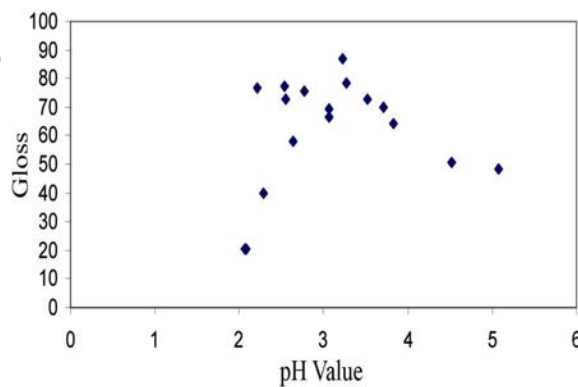
شکل ۵: رنگدانه آمایش شده ۵.



شکل ۴: رنگدانه آمایش شده ۱۶.



شکل ۶: رنگدانه آمایش نشده ۱۷.



شکل ۷: براقیت بر حسب مقدار pH.

One-way ANOVA: Tinting Strength versus TEMPERATURE**Analysis of Variance for Tinting**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|----------|----------|------|-------|
| TEMPERTU | 3 | 0.003003 | 0.001001 | 1.35 | 0.306 |
| Error | 12 | 0.008918 | 0.000743 | | |
| Total | 15 | 0.011922 | | | |

One-way ANOVA: Tinting Strength versus TIME**Analysis of Variance for Tinting**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| TIME | 3 | 0.000945 | 0.000315 | 0.34 | 0.794 |
| Error | 12 | 0.010977 | 0.000915 | | |
| Total | 15 | 0.011922 | | | |

One-way ANOVA: Tinting Strength versus ACID/PIG**Analysis of Variance for Tinting**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|----------|----------|------|-------|
| ACID/PIG | 3 | 0.002535 | 0.000845 | 1.08 | 0.394 |
| Error | 12 | 0.009387 | 0.000782 | | |
| Total | 15 | 0.011922 | | | |

One-way ANOVA: Tinting Strength versus SOLVENT/PIG**Analysis of Variance for Tinting**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|----------|----------|------|-------|
| SOLVENT/ | 3 | 0.004476 | 0.001492 | 2.40 | 0.118 |
| Error | 12 | 0.007445 | 0.000620 | | |
| Total | 15 | 0.011922 | | | |

با بررسی خلوص نمونه‌ها مشاهده می‌شود که بالاترین خلوص مربوط به نمونه‌های ۲، ۴ و ۱۵ می‌باشد. میزان pH این دو نمونه به ترتیب برابر ۳،۶۴۲، ۳،۲۶۵ و ۲،۵۳۳ می‌باشد.

با بررسی اثر عوامل مستقل بر خلوص به روش آنالیز واریانس مشاهده شده است که عوامل زمان، دما، نسبت اسید به رنگدانه و نسبت حلال به رنگدانه به ترتیب موثر بودند.

نتایج مربوط به آنووا برای اثر عوامل مستقل بر خلوص به صورت زیر است:

One-way ANOVA: Chroma versus TEMPERATURE**Analysis of Variance for Chroma**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|--------|-------|------|-------|
| TEMPERTU | 3 | 33.90 | 11.30 | 1.61 | 0.240 |
| Error | 12 | 84.40 | 7.03 | | |
| Total | 15 | 118.30 | | | |

One-way ANOVA: Chroma versus TIME**Analysis of Variance for Chroma**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|--------|-------|------|-------|
| TIME | 3 | 36.13 | 12.04 | 1.76 | 0.208 |
| Error | 12 | 82.17 | 6.85 | | |
| Total | 15 | 118.30 | | | |

با بررسی اثر عوامل مستقل بر براقیت به روش آنالیز واریانس مشاهده شده است که می‌توان عامل‌های دما، نسبت حلال به رنگدانه، زمان و نسبت اسید به رنگدانه را به ترتیب به عنوان عوامل موثر انتخاب کرد.

نتایج مربوط به آنووا برای اثر عوامل مستقل بر براقیت به صورت زیر است:

One-way ANOVA: Gloss versus TEMPERATURE**Analysis of Variance for Gloss**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|------|-----|------|-------|
| TEM | 3 | 661 | 220 | 1.88 | 0.187 |
| Error | 12 | 1409 | 117 | | |
| Total | 15 | 2070 | | | |

One-way ANOVA: Gloss versus TIME**Analysis of Variance for Gloss**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|------|-----|------|-------|
| TIME | 3 | 373 | 124 | 0.88 | 0.479 |
| Error | 12 | 1696 | 141 | | |
| Total | 15 | 2070 | | | |

One-way ANOVA: Gloss versus ACID/PIG**Analysis of Variance for Gloss**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|------|-----|------|-------|
| ACID/PIG | 3 | 302 | 101 | 0.68 | 0.579 |
| Error | 12 | 1768 | 147 | | |
| Total | 15 | 2070 | | | |

One-way ANOVA: Gloss versus SOLVENT/PIG**Analysis of Variance for Gloss**

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------------|----|------|-----|------|-------|
| SOLVENT/ PIG | 3 | 609 | 203 | 1.67 | 0.227 |
| Error | 12 | 1461 | 122 | | |
| Total | 15 | 2070 | | | |

با بررسی قدرت رنگی نمونه‌ها طبق جدول ۴، از بین این نمونه‌ها قدرت رنگی نمونه‌های ۴، ۶، ۷، ۱۲، ۱۵ و ۱۶ در محدوده ۰،۹۹۱۸ تا ۱،۰۰۶۹ قرار داشته و بالاتر از بقیه نمونه‌ها می‌باشند و به عنوان نمونه‌هایی با قدرت رنگی مناسب می‌توانند استفاده شوند. با مشاهده pH این نمونه دیده می‌شود که pH آن در محدوده ۲،۱۸ تا ۳،۲۲۹ قرار دارد.

با بررسی اثر عوامل مستقل بر قدرت رنگی نمونه‌ها به روش آنالیز واریانس مشاهده شده است که عوامل نسبت حلال به رنگدانه، زمان، دما و نسبت اسید به رنگدانه به ترتیب موثر بودند.

نتایج مربوط به آنووا برای اثر عوامل مستقل بر قدرت رنگی به صورت زیر است:

خواهد بود. سپس با توجه به نتایج مربوط به ANOVA می‌توان شرایط واکنش را جهت دستیابی به آن خصوصیت‌ها بهینه کرد. برای مثال جهت دسترسی به خصوصیت‌های نظیر قدرت رنگی بالا، شفافیت بالا، نرخ پراکنش بالا می‌بایست اولویت هر نمونه را در این سه خصوصیت بررسی کرده و نمونه‌ای که کمترین اولویت را دارد، به عنوان نمونه مورد نظر انتخاب می‌شود. سپس با توجه به نتایج مربوط به ANOVA می‌توان شرایط واکنش را برای تهیه این نمونه با خصوصیت مورد نظر بهینه کرد. یعنی با توجه به مقادیر متوسط مربعات هر عامل برای این سه خصوصیت می‌توان گفت که عامل‌های دما، زمان، حلال/رنگدانه و اسید به رنگدانه بیشترین اثر را بر نسبت تباین و کمترین اثر را بر قدرت رنگی دارند.

همچنین می‌توان گفت که محدوده‌ای از pH ذرات آمایش شده (۲،۲-۳،۲) خواصی نظیر نرخ پراکنش، براقیت و قدرت رنگی نمونه‌ها بالاتر از دیگر نمونه‌ها و نمونه آمایش نشده است. پس می‌توان نتیجه گرفت با توجه به این محدوده از شیمی سطح ذرات، برهم‌کنش فیزیکی و شیمیایی ذرات با بستر رزینی که ماهیت قلیایی دارد بالاتر از دیگر ذرات که در محدوده pH دیگری قرار دارند است.

در این تحقیق، عامل‌دار کردن ذرات تولوئیدین قرمز به صورت ذره‌ای توسط گروه‌های عاملی سولفون‌ه بوده (در اثر سولفوناسیون مولکولی ذره، رنگدانه به ماده رنگزا تبدیل می‌شود و در محیط‌های قطبی حل می‌شود) و در اثر این نوع عامل‌دار شدن برهم‌کنش ذرات آمایش شده در محیط‌های قطبی افزایش یافته است. همچنین مشاهده شد هر یک از عوامل واکنش به صورت مستقل بر هریک از خواص مورد بررسی تأثیر داشته‌اند.

One-way ANOVA: Chroma versus ACID/PIG

Analysis of Variance for Chroma

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|----------|----|--------|------|------|-------|
| ACID/PIG | 3 | 19.75 | 6.58 | 0.80 | 0.517 |
| Error | 12 | 98.55 | 8.21 | | |
| Total | 15 | 118.30 | | | |

One-way ANOVA: Chroma versus SOLVENT/PIG

Analysis of Variance for Chroma

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------------|----|--------|------|------|-------|
| SOLVENT/ PIG | 3 | 8.82 | 2.94 | 0.32 | 0.809 |
| Error | 12 | 109.48 | 9.12 | | |
| Total | 15 | 118.30 | | | |

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌گردد که در هر خصوصیت یک‌سری از نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های دیگر بهتر می‌باشند. جهت انتخاب نمونه می‌بایست هدف نهایی یا کاربرد نهایی مشخص باشد، یعنی کدام خصوصیت بیشترین اهمیت را دارد. با مشخص شدن آن خصوصیت، نمونه مورد نظر انتخاب می‌شود. جهت انتخاب نمونه یا نمونه‌های مناسب از بین ۱۶ نمونه آمایش شده، می‌توان مقادیر تمام خصوصیت‌های مورد استفاده برای تمام نمونه‌ها را بر اساس اولویت مرتب کرد. یعنی ابتدا اولویت هر خصوصیت را مشخص کرده سپس با مشخص کردن اولویت‌های هر نمونه در هر خصوصیت، مقادیر اولویت هر نمونه را در تمام خصوصیت‌ها جمع کرده سپس نمونه‌ای که این عدد برای آن کمتر باشد، به عنوان نمونه مورد نظر انتخاب می‌شود. زیرا نمونه‌ای که در خصوصیات مورد بررسی در اولویت بالا قرار داشته باشد، عدد مربوط به مجموع اولویت‌های آن از بقیه نمونه‌ها کمتر

۵- مراجع

1. K. Schröder, Surface treatment of pigments. Prog. Org. Coat. 16(1988), 3-17
2. Z. W. Wicks, JR. Frank, N. Jones, S. Peter Pappas, Organic Coatings Science and Technology. Canada, second Edition By John Wiley and sons, 2007.
3. T. Uemura, T. Iguchi, S. Satake, H. Uraki, Y. Idia, Surface Treated Organic Pigment and Process for the Production Thereof, US Pat No 5928419, 1999.
4. Hand Book Of Pigment. Vol 3. Temple C. Patton. 1973.
5. J. Bieleman, Additive for Coatings. Wily-VCH. 2000.
6. D. H Solomon, D. G. Hawthorne, Chemistry of Pigment and Filler. By John Wiley and Sons, 1983.
7. R. Jung, K. Kund, B. Nestler, U. Schmidt, L. Unverdorben, R. Steiner, The invention provides a process for after treating organic pigments by causing the ground or unground crude organic pigment and liquid or supercritical carbon dioxide to act on one another, US Pat No 6358308, 2002.
8. R. Jung, K. Kund, B. Nestler, U. Schmidt, L. Unverdorben, R. Steiner, Finishing treatment of pigment in liquide or super critical CO₂, US Pat No 6358308B2, 2002.
9. G. Chisholm, B. Hag, K. D.M. Harris, S. J. Keith, M. Morgan, Effect of fluorination on the properties of organic pigments. Dyes Pigm. 42(1999), 159-172.
10. N. Tsubokawa, M. Kobayashi, T. Ogasawara, Graft polymerization of vinyl Monomers initiated by azo group introduced on to organic pigment surface. Prog. Org. Coat. 36(1999), 39-44.
11. K. B. Visscher, B. F. Mc intyre, Aqueous graft copolymer pigment dispersant, US Pat No 6599973, 2003.
12. S. HwaMa, Polymeric pigment dispersants having multiple pigment anchoring group, US Pat No 6451950, 2002.
13. E. H. Sung, H. Velasquez, G. H. Roberston, Poly phosphoric acid swelling of organic pigments, US Pat No 6537362, 2003.
14. U. Nickel, K. kund, E. Dietz, J. weber, O. Schupp, Conditioning of organic pigments, US Pat No 6562121, 2003.
15. C. Y. Lung, E. Kuk, T. Hägerth, J. P. Matinlinna, Surface modification of silica-coated zirconia by chemical treatments. Appl. Surf. Sci. 4(2010), 1228-1235.
16. L. Chassot, P. Bugnon, Organic pigments coated with metal

- phosphate complex and amins, US Pat No 5641350, 1997.
17. F. Babler, H. Edward, E. Jaffe, Process for conditioning organic pigments, US Pat No 5194088, 1993.
 18. J. Het Zenegger, G. Henning, P. Erk, Pigment preparation with perylen derivative as dispersant, US Pat No 5472494, 1995.
 19. F. Mammeri, L. Rozes, Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films. Part II : Correlation between structure and mechanical properties of SiO₂-PMMA hybrid materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006), 267-272.
 20. M. Xanthos, Functional Filler for Plastics, Wiley-vch Verlag GmbH, 2005.
 21. Y. Chen, S. Zhou, Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane. *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2004), 370-378.
 22. H. J. Song, Z. Zhang, Effect of nano-Al₂O₃ surface treatment on the tribological performance of phenolic composite coating. *Surf. Coat. Technol.* 201(2006) 3767-3774.
 23. S. Lee, D. Kim, J. H. sin, Y. S. Lee, J. Ind. Polyurethane/silica Composites, Prepared Via in-situ Polymerization in the Presence of Chemically Modified SilicasEng. *Chem.* 5 (2007), 786-792.
 24. Z. Q. Wen, Y. Q. Feng, X. G. Li, Y. Bai, X. X. Li, J. An, M. Lu, Surface modification of organic pigment particles for microencapsulated electrophoretic displays. *Dyes Pigm* 92, (2011), 554-562.

Archive of SID