

مروری بر مطالعات صورت گرفته در زمینه نانورنگدانه‌های هیبریدی بر پایه رس

میترا امیری^۱، مرتضی ابراهیمی^{۲*}، مریم عطائی فرد^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

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

۳- دانشیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۱/۱۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۲/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۰۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۹/۰۳/۲۱

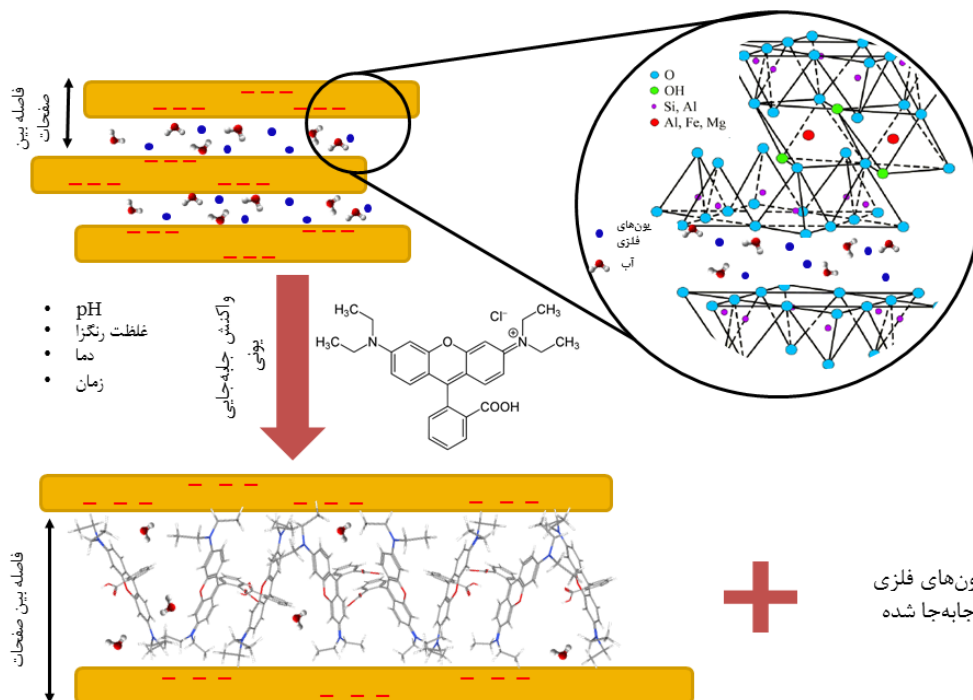
چکیده

به منظور جبران نقاط ضعف رنگدانه‌های آلی و رنگدانه‌های معدنی و بهره‌گیری از مزایای آن‌ها، دسته جدیدی از رنگدانه‌ها تحت عنوان رنگدانه‌های هیبریدی معرفی شده‌اند که قابلیت تامین هم‌زمان خواص هر دو دسته و رفع میزان قابل توجهی از معایب دو دسته را دارد. رنگدانه‌های هیبریدی که با عنوان نانورنگدانه‌های هیبریدی رس- ماده رنگزا نیز شناخته می‌شوند، از جابه‌جایی یونی کاتیون ماده رنگزا با کاتیون‌های فلزی موجود مابین صفحات رس حاصل می‌شوند. به منظور درک هرچه بهتر ساختار، نحوه سنتز و نحوه رفتار این رنگدانه‌های هیبرید ابتدا درک صحیحی از ساختار رس و نحوه رفتار آن در محیط‌های آبی لازم است. با بهره‌مندی از این دانش می‌توان سازوکار سنتز این رنگدانه‌ها را تبیین نمود، ترمودینامیک، سینتیک و عوامل موثر بر سنتز این نوع رنگدانه را بررسی کرده و در پایان خواص و نحوه عملکرد این نوع رنگدانه را درون پوشش مورد مطالعه قرار داد. رنگدانه‌های هیبریدی بر پایه رس در مقایسه با ماده رنگزای به کار رفته در ساختار خود و همچنین در قیاس با رنگدانه‌های معمول مقاومت نوری، حرارتی و همچنین پست‌پوشی و قدرت رنگی خوبی را از خود نشان داده‌اند.

واژه‌های کلیدی

رنگدانه هیبریدی، جابه‌جایی یونی، رس، ماده رنگزای بازیک.

چکیده تصویری





A Review on Clay Based Hybrid Nano-Pigments Studies

Mitra Amiri¹, Morteza Ebrahimi^{1*}, Maryam Ataefard²

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

2- Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 1668814811, Tehran, Iran.

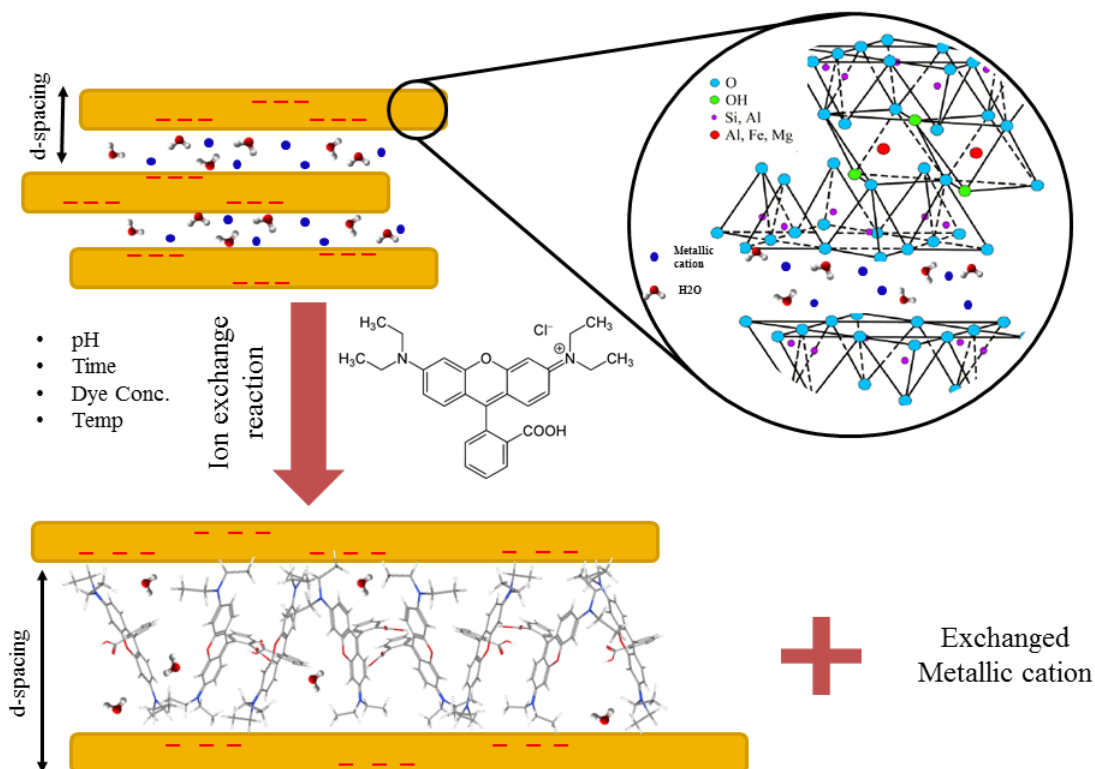
Abstract

To overcome the common disadvantages of organic and inorganic pigments, a new generation of pigments known as hybrid pigments has been introduced providing advantages of both previous categories and improving some of their disadvantages. These pigments, also known as dye-clay hybrid nano-pigments, are synthesized through an ion-exchange reaction where clay interlayer metallic cations are replaced with dye cations. To understand dye-clay pigments structure, synthesis process and behavior, a deep understanding of clay structure and its behavior in aqueous media is essential. Using this deep understanding further explanation about its synthesis mechanism, thermodynamic, kinetic, effective parameters during the synthesis process and further explanation of their properties is possible and finally, their application in coatings can be studied. These pigments have proved to show good heat and light-fastness as well as good Tinting strength and hiding power in comparison both with the dyes applied in their structure and with commonly used pigments.

Keywords

Hybrid pigment, Ion-exchange, Clay, Basic dye.

Graphical abstract



۱- مقدمه

ایندیگو^{۱۰} در میان صفحات رس پالیگروسکیت^{۱۱} حاصل شده است. به این شکل ملکولهای ماده رنگزا در میان صفحات رس ایزوله شده و با تشکیل پیوند هیدروژنی با گروههای موجود در سطح صفحات رس در برابر عوامل محیطی حفاظت می شوند [۴]. این نتایج زمینه ساز بررسی های بیشتر در رابطه با رنگدانه های هیبریدی آلی- معدنی بر پایه رس شده است. به منظور درک هرچه بیشتر فرآیند سنتز، و نحوه تاثیر گذاری رنگدانه های هیبریدی بر پایه رس در سامانه های پوششی ابتدا باید ساختار، انواع و خواص رس ها را مورد بررسی قرار داد.

۲- انواع رس، شیمی، خواص و برهم کنش ها

رس به دسته ای از مواد معدنی بلوری اطلاق می شود که عموماً به صورت صفحه ای یافت شده، دارای نسبت ابعادی بالایی بوده و ضخامتی کمتر از ۱۰ نانومتر دارند. رس ها بسته به ساختار بلوری، میزان و محل قرارگیری بار الکتریکی در یک واحد تکرار شونده^{۱۲} قابل دسته بندی هستند. به واسطه همین عوامل برخی از خواص مانند ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)^{۱۳} و باز شونگی صفحات^{۱۴} در میان انواع رس متفاوت هستند [۵].

دسته کائولین ها^{۱۵} که شامل کائولینیت^{۱۶}، دیکیت^{۱۷}، ناکریت^{۱۸} و هالوزیت^{۱۹} می شود از فرمول کلی $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ تبعیت می کنند. این فرمول به منزله قرار گرفتن یک صفحه بلوری تتراهدرال SiO_2 بر روی یک صفحه بلوری اکتاهدرا ل^{۲۱} Al در حضور O یا OH بوده که به آن ساختار ۱:۱ نیز اطلاق می شود. اعضا این دسته به جز هالوزیت که ساختار لوله ای دارد به صورت صفحه ای با ضخامت ۰/۷۱ nm بوده و میزان CEC آن ها به طور متوسط $\frac{meq}{g}$ ۰/۲ است. دسته سرپنتین ها^{۲۲} خواص و ساختار مشابه با کائولین ها دارند با این تفاوت که در فرمول کلی آن ها به جای Mg، Al حضور داشته و فرمول کلی آن ها به $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ است. اعضا این دسته عموماً به صورت رشته ای یا لوله ای هستند [۵].

دسته بعد را ایلیت ها^{۲۳} یا میکاها^{۲۴} به خود اختصاص می دهند. این آلومینوسیلیکات ها عموماً صفحه ای بوده و دارای طیف قابل توجهی از ساختار و خواص فیزیکی هستند. در ساختار میکا یک صفحه اکتاهدرا ل توسط دو صفحه تتراهدرال ساندویچ شده است. ضخامت ساختار ۲:۱

در بیان علمی به موادی که منجر به ایجاد فام در یک سامانه پوششی می شوند، ماده رنگی^۱ گفته می شود. مواد رنگی بر حسب انحلال پذیری در پوشش، خود به دو دسته رنگدانه ها^۲ و مواد رنگزا^۳ تقسیم می شوند. بر اساس تعریف ارائه شده در استانداردهای ISO 4617، DIN 55943 و ISO 4618 ترکیبی، ماده رنگزا محسوب می شود که در محیط کاربری خود محلول باشد [۱]. در مقابل، رنگدانه ها در محیط کاربری خود نامحلول اند. رنگدانه ها به واسطه حل نشدن در محیط کاربری خود علاوه بر ایجاد رنگ در پوشش نقش هایی از قبیل ایجاد پشت پوشی، تامین مقاومت های مکانیکی، افزایش مقاومت در برابر خوردگی و بهبود طول عمر پوشش را بر عهده دارند [۲، ۱].

رنگدانه ها بر حسب شیمی به دو دسته کلی آلی و معدنی تقسیم می شوند. رنگدانه های آلی خلوص رنگی بالایی تولید کرده، تنوع رنگی و قدرت رنگی^۴ زیادی دارند، در مقابل، به واسطه ساختار آلی خود نسبت به رنگدانه های معدنی مقاومت های حرارتی و پایداری نوری (به ویژه در برابر پرتو فرابنفش) کمتری دارند. این مسئله کاربرد رنگدانه های آلی را محدود می کند. از طرفی هر چند رنگدانه های معدنی مقاومت های مطلوبی از خود به نمایش می گذارند، به علت محدودیت های رنگی و سمی بودن برخی از این رنگدانه ها استفاده از آن ها نیز با مشکلاتی همراه است [۱]. محدودیت هایی از این دست، زمینه ساز معرفی دسته جدیدی از رنگدانه ها است که تحت عنوان رنگدانه های هیبریدی^۵ شناخته می شوند.

در اصطلاح علمی، مواد هیبریدی به آن دسته از ترکیبات اطلاق می شود که بیش از یک جز داشته و به واسطه برقراری پیوند فیزیکی یا شیمیایی بین اجزا آن ها یک کامپوزیت در مقیاس ملکولی ایجاد می شود. در میان رنگدانه های هیبریدی، رنگدانه های هیبریدی آلی- معدنی بر پایه نانو رس^۶ توجه فراوانی را به خود معطوف نموده اند.

پیشینه استفاده از رنگدانه های هیبریدی آلی- معدنی بر پایه رس به قرن هشتم میلادی باز می گردد. بر اساس شواهد موجود در نقاشی های به جا مانده در شهر یوکاتان^۷ [۳]، هنرمندان مایا^۸ از نوعی رنگدانه آبی استفاده نموده اند، که پس از گذراندن حدوداً ۱۲ قرن در محیط جنگلی همچنان پایدار بوده و بر اساس خواص رنگی و مقاومت های خود در هیچکدام از دسته های رنگدانه های آلی و معدنی جای نمی گیرد. محققان در طی بررسی های صورت گرفته بر روی این رنگدانه دریافتند که رنگدانه ای موسوم به آبی مایا^۹ از قرار گرفتن ملکول های ماده رنگزای

¹⁰ Indigo

¹¹ Palygroskite

¹² Unite cell

¹³ Cation exchange capacity

¹⁴ Expanding ability

¹⁵ Kaolins

¹⁶ Kaolinite

¹⁷ Dickite

¹⁸ Nacrite

¹⁹ Halloysite

²⁰ Tetrahedral

²¹ Octahedral

²² Serpentine

²³ Illites

²⁴ Micas

¹ Colorant

² Pigments

³ Dyes

⁴ Color strength

⁵ Hybrids

⁶ Clay

⁷ Yukatan

⁸ Maya

⁹ Maya blue

مقاله

این رو در ادامه به طور خاص به بررسی MMT پرداخته می‌شود. مونتوریلونیت مانند سایر سمکتیت‌ها از قرار گرفتن یک صفحه اکتاهدرال در میان دو صفحه تتراهدرال حاصل شده‌است. فرمول ساختاری معمول آن به صورت $[Al_{3.33}Mg_{0.67}]^{-0.67}Si_8O_{20}(OH)_4$ نمایش داده می‌شود که در آن به ازای هر واحد تکرار شونده، ۰/۶۷ آنیون وجود دارد. به واسطه وجود این میزان بار منفی در سطح صفحات رس مقدار CEC آن به حدود $0.915 \frac{meq}{g}$ می‌رسد. ضخامت صفحات کاملاً باز شده MMT در حدود ۰/۹۶ نانومتر گزارش شده‌است. صفحات MMT به واسطه حضور آنیون در سطح خود در حالت طبیعی با کاتیون‌هایی از قبیل Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} همراه هستند. ابعاد و ظرفیت این کاتیون‌ها تعیین‌کننده فاصله بین صفحات رس در حالت جدانشده^۶ است [۵]. چنانچه صفحات MMT در یک بستر پلیمری پراکنده^۸ شوند، در ساده‌ترین حالت، بروز یکی از حالات شکل ۱ محتمل است.

جدول ۱ - ساختار اعضای خانواده میکا-ایلیت.

نوع رس	ساختار
Phlogopite	$KMg_2[AlSi_3]O_{10}(OH)_2$
Wonesite (sodium Phlogopite)	$NaMg_2[AlSi_3]O_{10}(OH)_2$
Annite	$KFe_3[AlSi_3]O_{10}(OH)_2$
Eastonite	$K[Mg_2Al][Al_2Si_2]O_{10}(OH)_2$
Muscovite	$KAl_2[AlSi_3]O_{10}(OH)_2$
Paragonite	$NaAl_2[AlSi_3]O_{10}(OH)_2$
Margarite	$CaAl_2[Al_2Si_2]O_{10}(OH)_2$
Mg-Al-Celadonite	$K[MgAl][Si_4]O_{10}(OH)_2$
Fe-Al-Celadonite	$K[FeAl][Si_4]O_{10}(OH)_2$

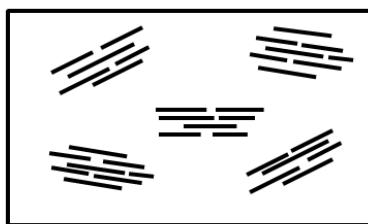
حاصل نزدیک به ۱ نانومتر است. میزان CEC در ایلیت‌ها $0.3-0.2 \frac{meq}{g}$ است که حاکی از عدم تمایل این نوع رس به باز شدن^۱ است. فرمول کلی میکا به صورت $XY_2-3Z_4O_{10}(OH)_2$ است که در آن X فلز میانی، Y مربوط به واحد اکتاهدرال و Z مربوط به واحد تتراهدرال می‌باشد. چنانچه Z عنصر Si باشد، X در ساختار میکا حضور نخواهد داشت اما اگر Al جایگزین Si شود، X یکی از عناصر K، Na یا Ca خواهد بود. Y می‌تواند هر یک از یون‌های Al^{3+} ، Mg^{2+} یا Fe^{2+} باشد. ساختار برخی از اعضا این خانواده در جدول ۱ ارائه شده است [۵].

دسته بعدی رس‌ها سمکتیت‌ها^۲ هستند. این دسته نیز از قرار گرفتن یک صفحه اکتاهدرال عموماً حاوی Al در میان دو صفحه تتراهدرال حاوی Si حاصل می‌شوند. در صورت جایگزینی بخشی از Al با فلزی دیگر بارالکتریکی مازاد حاصل می‌شود که منجر به حضور کاتیون‌های از قبیل Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} به میزان استوکیومتری در ساختار می‌شوند. این یون‌ها اتصال ضعیفی دارند و می‌توانند مورد تبادل یونی قرار بگیرند. CEC اسمکتیت‌ها در حدود $0.8-1 \frac{meq}{g}$ است. در منابع گاهی این دسته را به نام مونتوریلونیت^۳ که یکی از اعضا این دسته است در نظر می‌گیرند [۵]. سپیولیت‌ها^۴ و پلیگروسکیت‌ها^۵ طبقه‌ای از رس‌ها هستند هستند که از صفحات پیوسته تتراهدرال تشکیل شده‌اند و در ساختار آنها آرایش اکتاهدرال وجود ندارد. مقدار CEC این خانواده $0.2 \frac{meq}{g}$ گزارش شده است [۵].

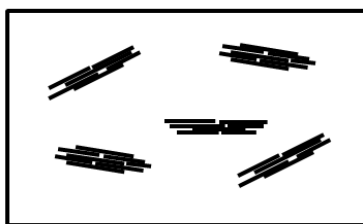
در میان انواع رس ذکر شده مونتوریلونیت (MMT) از دسته سمکتیت‌ها بیشترین توجه محققان حوزه کامپوزیت را به خود معطوف کرده‌است، از

⁶ Inter-lamellar space
⁷ Non-intercalated
⁸ Disperse

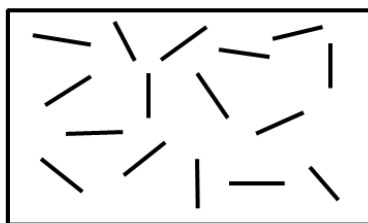
¹ Exfoliation
² Smectites
³ Montmorillonite
⁴ Sepiolite
⁵ Palygroskite



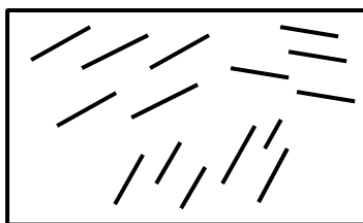
ب - نانوکامپوزیت جدانشده



الف - کامپوزیت معمولی



د - نانوکامپوزیت باز شده بی‌نظم



ج - نانوکامپوزیت باز شده منظم

شکل ۱- حالات مختلف پخش شدن صفحات رس در کامپوزیت پلیمری [۵].

ضعیفی دارند که می‌توان آن‌ها را با استفاده از واکنش تبادل یونی^۷ به کاتیون‌های دیگری جایگزین کرد. آنیون‌های موجود بر سطح رس مانند گروه‌های اسیدی عمل کرده و کاتیون‌های آلی را جذب می‌کنند [۵].

در یک نگاه کلی واکنش تبادل یونی مجموعه‌ای از مراحل جدا شدن صفحات توسط حلال یا آب، نفوذ کاتیون‌های جایگزین و خروج کاتیون‌های موجود میان صفحات است که به صورت هم‌زمان اتفاق می‌افتد. از این رو به منظور تسهیل در انجام واکنش، هم‌زدن الزامی است. انجام واکنش تبادل یونی با تورم ذرات رس همراه است که به تغییر در گرانی محیط منجر می‌شود. به منظور کنترل تاثیر این پدیده پیشنهاد می‌شود، که در فرآیندهای خالص‌سازی و تبادل یونی غلظت رس موجود از ۰.۷٪ وزنی بیشتر نباشد. لازم به ذکر است که واکنش تبادل یونی در دسته واکنش‌های تعادلی قرار دارد از این رو به منظور رسیدن به حداکثر بازده ممکن مقدار کاتیون آلی موجود در سامانه باید در حدود دو یا سه برابر مقدار CEC رس مورد استفاده باشد [۵].

سرعت و میزان پیشرفت واکنش تبادل یونی در حضور رس به عواملی از قبیل نوع رس، محیط مورد استفاده، نوع کاتیون موجود بین صفحات رس، هندسه ذرات و شرایط محیطی از قبیل دما، pH و غلظت واکنش‌دهنده‌ها بستگی دارد [۵].

نوع یون‌های موجود در میان صفحات تاثیر قابل توجه بر بازده واکنش تبادل یونی دارد. یون‌های موجود در میان دو صفحه رس با تاثیر گذاشتن بر اندازه و یک نواختی فاصله بین صفحات بر انجام واکنش تبادل یونی تاثیر می‌گذارند. یون H^+ به علت ابعاد بسیار کوچک و یون Ca^{2+} به علت دو ظرفیتی بودن باز شدن را دشوار می‌کنند.

⁷ Ion exchange reaction

در یک سامانه کامپوزیتی معمولی^۱ صفحات در حالت جدا نشده قرار دارند و پلیمر در فاصله میان صفحات نفوذ نکرده است. در حالت جداشدگی^۲، به واسطه نفوذ پلیمر در فضا میان دو صفحه فاصله صفحات افزایش یافته ولی کمتر از ۸/۸ نانومتر خواهد بود. در حالت بازشدگی صفحات به فاصله‌ای بیش از ۸/۸ نانومتر می‌رسند. در این حالت بسته به آرایش یافتگی یا عدم آرایش یافتگی حالات c و d اتفاق می‌افتند [۵].

در حالتی که MMT در محیط آبی پراکنده شده باشد، جاذبه‌های پیچیده‌تر منجر به ایجاد ساختارهایی با پیچیدگی بیشتر می‌شود. در این حالت ممکن است افزون بر برهم‌کنش بین سطوح^۳ (FF)، برهم‌کنش بین بین لبه صفحات^۴ (EE) و برهم‌کنش بین یک لبه و یک صفحه^۵ (EF) نیز وجود داشته باشند. در این حالت تشکیل ساختار شکل ۲ در محیط آبی محتمل است. تشکیل چنین ساختارهایی شدیداً بر روی خواص رئولوژیک پراکنه رس-آب تاثیر می‌گذارد. پراکنه‌های آبی رس عموماً رفتار تیکسوتروپیک^۶ از خود بروز می‌دهند [۵].

۳- واکنش تبادل یونی

جدا شدن و در نهایت باز شدن صفحات رس در حالت پراکنه از غلبه جاذبه واندرالس بین صفحه رس و ملکول‌های آلی نفوذ کننده و تاثیر آنتروپیک باز آرایشی بر جاذبه واندرالس بین صفحات رس حاصل می‌شود. کاتیون‌های موجود در فاصله بین صفحات رس چنان اتصال

¹ Conventional composite

² Intercalation

³ Face – face interaction

⁴ Edge-Edge interaction

⁵ Edge-Face interaction

⁶ Thixotropic

ساختار	جدا شده	باز شده
تصادفی		
ساختار House of cards یا تجمع FE		
تجمع EE		
تجمع EE و EF همزمان		

شکل ۲- ساختارهای محتمل در اجتماع صفحات رس در محیط آبی [۵].

مقاله

واکنش تبادل یونی می‌شود و اغلب منابع دمای °C ۸۰-۶۰ را به منظور انجام واکنش پیشنهاد می‌کنند [۵]. واکنش تبادل یونی در ابتدا یک واکنش نفوذ کنترل است. از این رو ابعاد صفحات رس بر سرعت واکنش تاثیر می‌گذارد. زمان نفوذ یون‌ها به درون فاصله میان دو صفحه با جذر قطر صفحه رابطه مستقیم دارد و صفحات بزرگ‌تر منجر به کندشدن سرعت انجام واکنش می‌شوند [۵]. میزان و جهت‌گیری ملکول‌های جذب شده بر سطح رس به اندازه فاصله میان دو صفحه، اندازه ملکول و میزان جذب‌شونده، قطبیت ملکول جذب‌شونده و چگالی بار الکتریکی سطح رس وابسته است [۵].

از آنجایی که محیط‌های آبی در بسیاری از موارد مطلوب‌ترین محیط در واکنش‌های تبادل یونی هستند لازم است که نگاه عمیق‌تری بر روی رفتار رس در محیط‌های آبی داشته باشیم. از آنجایی که ملکول‌های آب کوچک و بسیار متحرک هستند صفحات رس می‌توانند به واسطه نفوذ آب در فاصله بین صفحات از یکدیگر فاصله بگیرند. جذب ملکول‌های آب توسط رس از دو پدیده آب پوشی یون‌های موجود در فضای میانی دو صفحه و پیوند هیدروژنی آب با سطح رس نشات می‌گیرد. در حضور آب بدون یون تعادل میان فشار اسمزی که قصد بر خارج کردن یون‌ها از فاصله بین دو صفحه را دارد و نیروهای جاذبه الکترواستاتیک که یون‌ها را در کنار صفحات نگاه می‌دارند، منجر به ایجاد یک لایه دوگانه الکتریکی^۳ می‌شود (شکل ۳). وجود این لایه دوگانه الکتریکی انجام واکنش تبادل یونی را تسهیل می‌کند. ضخامت این لایه دوگانه به غلظت و ظرفیت یون‌های موجود بستگی دارد [۵].

این در حالی است که حضور Na^+ و Li^+ در میان صفحات رس، تسهیل باز شدن را به همراه دارد. بر اساس رابطه استوکس-اونز (رابطه ۱) که برای نیروی واندروالس وارده بین دو صفحه موازی تعریف شده است، افزایش فاصله بین دو صفحه (h) منجر به کاهش نیروی واندروالس (U) شده نهایتاً به تسهیل در باز شدن صفحات می‌انجامد. در این رابطه A_{11} ثابت همکر^۱ و δ ضخامت صفحه رس است [۵].

$$U_{\text{attraction}} = \frac{-A}{12\pi} \left[\frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+2\delta)^2} - \frac{2}{(h+\delta)^2} \right] \quad (1)$$

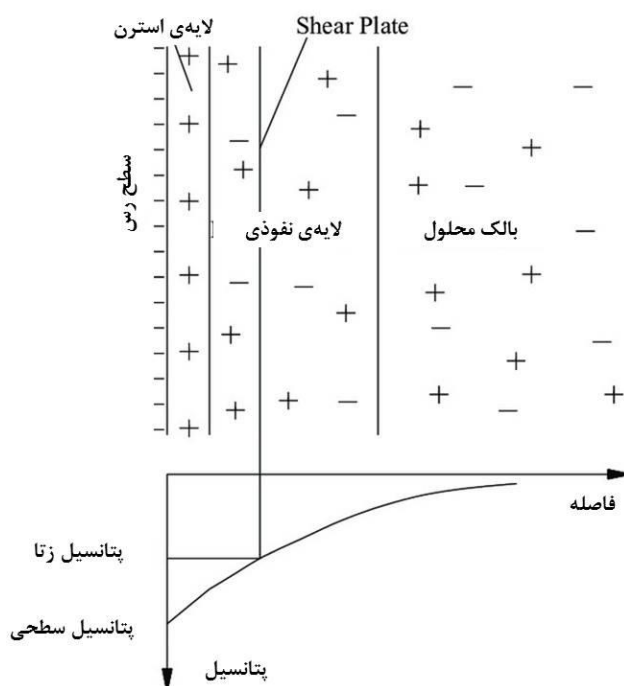
محرک وقوع تبادل یونی تحرک کمتر یون‌های آلی در برابر یون‌های موجود در فاصله میان دو صفحه است. در انجام واکنش تبادل یونی برهم‌کنش‌ها در اوایل واکنش عمدتاً یونی هستند. این در حالی است که با پیشروی واکنش و جایگزینی کاتیون‌های کوچک با کاتیون‌های حجیم‌تر سهم بر هم‌کنش‌های واندروالس بیشتر می‌شود. در مقابل این نوع برهم‌کنش‌های جاذبه، برهم‌کنش دافعه بین کاتیون‌های حجیم و لایه آب پوشی^۲ کاتیون‌های میان صفحات نیز وجود دارد. مطالعات نشان داده است که این اثر در حضور یون Na^+ بیشتر از Mg^{2+} و Ca^{2+} است [۵].

به منظور اطمینان حاصل کردن از وجود کاتیون جایگزین‌شونده مورد نظر در سامانه، مقدار pH باید همواره با کمینه یک واحد از pKa کاتیون جایگزین شونده کمتر باشد. افزایش بیش از حد اسیدی بودن در نقطه مقابل می‌تواند منجر به خروج کاتیون جایگزین‌شونده از فاصله بین صفحات و تداخل آن با واکنش تبادل یونی شود [۵]. بررسی‌ها همچنین حاکی از آن بوده‌است که افزایش دما منجر به افزایش سرعت انجام

³ Electrical double layer

¹ Hamaker Constant

² Hydration



شکل ۳- لایه دوگانه الکتریکی تشکیل شده در مجاورت سطح صفحات رس [۶].

جهت گیری ملکول‌ها و تراکم^۴ آنها وابسته است. برهم‌کنش دقیق میان آب و رس و همچنین حلال قطبی و رس هنوز ناشناخته است ولی برهم‌کنش‌های احتمالی شامل جزئی پیوند هیدروژنی، جزئی جاذبه واندوالسی میان گروه‌های $-CH_2$ ، $-CH_3$ و SiO_2 و محرک آنتروپیک هستند. در صورت استفاده از ملکول‌های قطبی سطح رس می‌تواند اولئوفیلیک شود [۵].

بر این اساس با استفاده از حلال‌های قطبی می‌توان سطح رس را از آب‌دوست به آب‌گریز تغییر داد و پس از آن با استفاده از جذب یون‌های آلی حجیم فاصله بین صفحات را تا حد مطلوبی افزایش داده به عبارتی، جدایش^۵ ایجاد کرد. در این مرحله تئوری امتزاج‌پذیری اساس انجام‌پذیری را تشکیل می‌دهد. اگر یون‌های آلی در ملکول‌های حلال موجود در فضای بین دو صفحه امتزاج‌پذیر باشد و چنانچه انرژی انحلال از انرژی لازم به منظور افزایش فاصله دو صفحه (جاذبه بین دو صفحه) بیشتر باشد، افزایش فاصله ممکن می‌شود [۵].

۴- شیمی رنگدانه‌های هیبریدی

اساس ایجاد یک کمپلکس پایدار از ماده رنگزا و رس نیز وقوع واکنش جابه‌جایی یونی میان سطح دارای بار منفی صفحات رس و گروه‌های عاملی دارای بار مثبت در ماده رنگزا است که در نهایت به جایگزینی ماده رنگزا با یون‌های مثبت موجود در میان صفحات می‌انجامد (شکل ۴) [۷].

هرچند که ملکول‌های آب قابلیت بازکردن کامل صفحات رس را دارند، به علت وجود برهم‌کنش‌های EF و EE که از اختلاف بار الکتریکی در سطح و لبه‌ها نشات می‌گیرد، صفحات بعد از باز شدن قابلیت تشکیل ساختار را دارند. ساختارهای مرسوم در این شرایط ساختارهای خانه‌کارتی^۱ و هم‌ترازی موازی^۲ هستند. لازم به ذکر است که میزان تاثیر رئولوژی ساختار هم‌ترازی موازی نسبت به خانه‌کارتی کمتر است. از آنجایی که شکل‌گیری این ساختارها تحت تاثیر بار الکتریکی لبه‌ها اتفاق می‌افتد با کنترل بار الکتریکی لبه‌ها می‌توان از ایجاد آن‌ها جلوگیری کرد. برای مثال افزودن سدیم تانات^۳ که با آزاد کردن یون تانات و تجمع این یون در لبه‌ها موجب ایجاد یک لایه دوگانه الکتریکی می‌شود، می‌تواند به منظور حذف برهم‌کنش‌های EE و EF استفاده شود. لازم به ذکر است که افزودن این دست نمک‌ها تاثیری بر فاصله بین صفحات نخواهد داشت. در این حالت نمک تانات مانند یک پراکنش‌کننده عمل می‌کند. به منظور پایدار کردن پراکنه رس در محیط آبی از پایدارکننده‌هایی از قبیل صمغ عربی، ژلاتین، پلی‌الکترولیت‌های سنتزی، پلی‌آکریلیک اسید، پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌وینیل الکل استفاده می‌شود [۵].

رس در مایعات قطبی رفتاری مشابه رفتار در آب دارد. در شرایطی که رس در مایعات قطبی پراکنده شود، ملکول‌های حلال در فاصله بین صفحات نفوذ کرده و جایگزین ملکول‌های آب می‌شوند از این رو فاصله بین صفحات در پراکنه حلالی رس به اندازه ملکول‌های حلال،

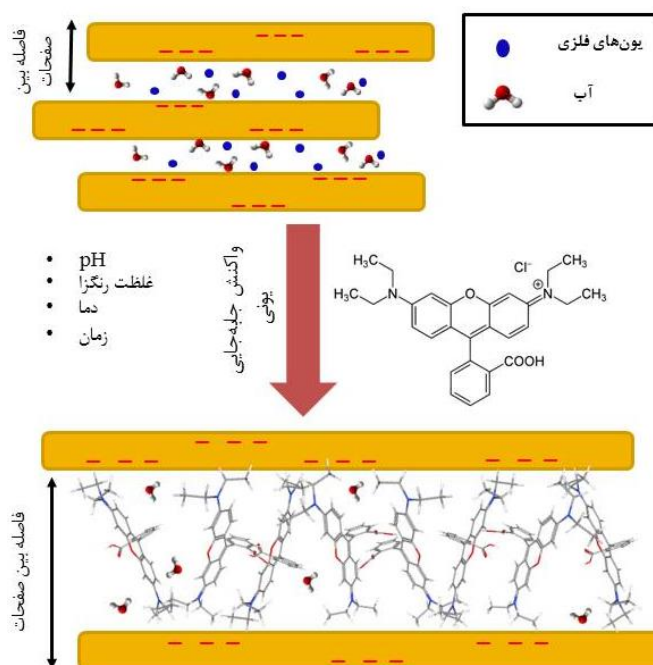
⁴ Packing

⁵ Intercalation

¹ House of cards

² Parallel alignment

³ Tannate



شکل ۳- طرح‌واره جابه‌جایی یونی بین ماده رنگزا و صفحات رس [۱۳].

مقاله

اقدام به سنتز رنگدانه هیبریدی آلی-معدنی کردند [۹]. آن‌ها همچنین با استفاده از هالوسایت، اقدام به سنتز رنگدانه‌های هیبریدی فلئورسنت نقطه کوانتومی-رس کردند [۹].

۵- سینتیک و ترمودینامیک

هرچند در مطالعات انجام شده تا به امروز ترمودینامیک و سینتیک سنتز رنگدانه هیبریدی به طور مستقیم گزارش و بررسی نشده است، ولی با توجه به تشابه فراوان میان واکنش سنتز رنگدانه هیبریدی و فرآیند رنگزایی پساب حاوی ماده رنگزا بازی با استفاده از رس می‌توان امیدوار بود که نتایج حاصل از مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی موجود در زمینه رنگزایی بتواند تا حدودی رفتار سینتیکی و ترمودینامیک سنتز این دست رنگدانه‌ها را نیز توجیه کند. فرآیند سنتز رنگدانه‌های آلی-معدنی را از دیدگاه میکروسکوپیک می‌توان به دو مرحله جذب ماده رنگزا از بالک به سطح صفحات رس و جابه‌جایی آن با یون Na^+ تقسیم نمود. اقدسی‌نیا و همکارانش در مطالعات خود بر روی جذب ماده رنگزای کاتیونی متیلن بلو بر روی رس ایرانی (نمونه‌هایی دارای کلسیت^{۱۱}، گیپسوم^{۱۲} و موسکوویت (میکا)^{۱۳}) اقدام به بررسی ترمودینامیک و سینتیک جذب ماده رنگزا بر روی رس کردند [۱۷].

اقدسی‌نیا و همکارانش با مقایسه نتایج تجربی و مدل‌های سینتیکی نفوذ بین‌ذره‌ای^{۱۴}، شبه درجه یک^{۱۵} و شبه درجه دو^{۱۶} دریافتند که مدل سینتیکی شبه درجه دو بهترین توصیف را از رفتار سیستم ارائه می‌دهد [۱۷]. این اظهارات با نتایج حاصل از مطالعات حسنی و همکارانش نیز در توافق است [۱۸]. نتایج حاصل از مطالعات این گروه، حاکی از آن بود که از میان ایزوترم‌های جذب لانگمور^{۱۷}، فراندلیچ^{۱۸} و تمکین^{۱۹}، ایزوترم لانگمور (رابطه ۲) بهتر از بقیه ایزوترم‌ها رفتار سینتیکی جذب را توصیف می‌کند [۱۷].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

در این رابطه q_e میزان ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادلی، q_m بیشینه ماده رنگزای قابل جذب در تک‌لایه، C_e غلظت ماده رنگزا در محیط در حالت تعادل و K_L ثابت لانگمور است.

یکی از عوامل موثر بر میزان q_e میزان اسیدی بودن (pH) اولیه در محیط واکنش است. میزان اسیدی بودن به طور هم‌زمان بر روی بار سطحی صفحات رس، میزان یونیزه شدن و تفکیک شدن گروه‌های عاملی موثر است. اقدسی‌نیا و همکارانش [۱۷] در بررسی جذب متیلن آبی بر روی سه

در میان گونه‌های متنوع رس که پیش‌تر به آنها اشاره شد، مونتموریلونیت [۶-۱۱]، لاپونیت^۱ [۱۲، ۱۳]، هالوزیت [۹] و بنتونیت^۲ [۱۵] در پژوهش‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. بنتونیت مخلوطی از درصد قابل توجهی مونتموریلونیت و مقداری الیت و کائولینیت است. ترجیح مونتموریلونیت و لاپونیت به سایر انواع رس را می‌توان به میزان بالای ظرفیت تبادل یونی این مواد مرتبط دانست. از سوی دیگر در مواردی که فرآیند سنتز رنگدانه هیبریدی حبس فیزیکی ملکول‌های رنگزا مد نظر باشد، هالوزیت اکثراً مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مواد رنگزای به کار رفته در ساختار رنگدانه‌های هیبریدی آلی-معدنی مواد رنگزای کاتیونی هستند. مواد رنگزای کاتیونی به واسطه داشتن گروه‌های پروتونه شونده، می‌تواند بار مثبت پیدا کرده و مستقیماً وارد واکنش با صفحات رس شوند. از این دست مواد رنگزا می‌توان به متیلن آبی^۳ [۹، ۱۲]، رودآمین بی^۴ [۱۰، ۱۴]، ایندیگو [۱۳، ۷] و بازیک آبی^۵ [۱۰] اشاره نمود.

در مقابل، مواد رنگزای غیریونی قابلیت برقراری پیوند شیمیایی در طی واکنش جابه‌جایی یونی ندارد. در به کارگیری ترکیبات، دو رویکرد کلی وجود دارد. در رویکرد اول می‌توان با اصلاح ماده رنگزا و قرار دادن گروه‌های آمینی در ساختار آن، امکان شرکت در واکنش جابه‌جایی یونی در ماده رنگزا را ایجاد نمود. برای مثال، می‌توان به استفاده از قرمز حلالی ۲۴، زرد حلالی ۱۴ و دیسپرس قرمز^۶ در سنتز رنگدانه هیبریدی آلی-معدنی توسط راه‌ها و همکارانش اشاره نمود [۸].

نکته جالب توجه در زمینه رنگدانه‌های حاصل از این رویکرد آن است که در حین سنتز رنگدانه به واسطه ایجاد تغییر در ساختار شیمیایی رنگزای به کار رفته، ساختار اوربیتال ملکولی ماده رنگزا دچار تغییر شده و اختلاف فام قابل توجهی میان رنگدانه هیبریدی ماده رنگزای اولیه به وجود می‌آید [۸].

در رویکردی دیگر که منجر به تولید رنگدانه‌هایی مشابه آبی مایا می‌شود، می‌توان مواد رنگزا را تنها به واسطه حبس فیزیکی و برقراری پیوندهای هیدروژنی (در صورت امکان) در ساختار رنگدانه هیبریدی جای داد. در مطالعه‌ای در همین زمینه ژانگ^۹ و همکارانش [۱۶] اقدام به سنتز رنگدانه‌ای با استفاده از میتل بنفش^۱ و پالیگروسکیت کردند. این محققان به منظور حصول اطمینان از حبس کامل ملکول‌های ماده رنگزا از لایه نشانی در مکان SiO_2 بهره بردند. در مطالعه دیگری میکوویسنت و همکارانش با استفاده از ایندگو، کاروتن و کلروفیل در کنار مونتموریلونیت

¹¹ Calcite

¹² Gypsum

¹³ Muscovite

¹⁴ Intermolecular diffusion

¹⁵ Pseudo first order

¹⁶ Pseudo second order

¹⁷ Langmuir

¹⁸ Freundlich

¹⁹ Temkin

¹ Laponite

² Bentonite

³ Methylene Blue

⁴ Rhodamine B

⁵ Basic Blue 41

⁶ Solvent Red 24

⁷ Solvent yellow 14

⁸ Solvent red 60

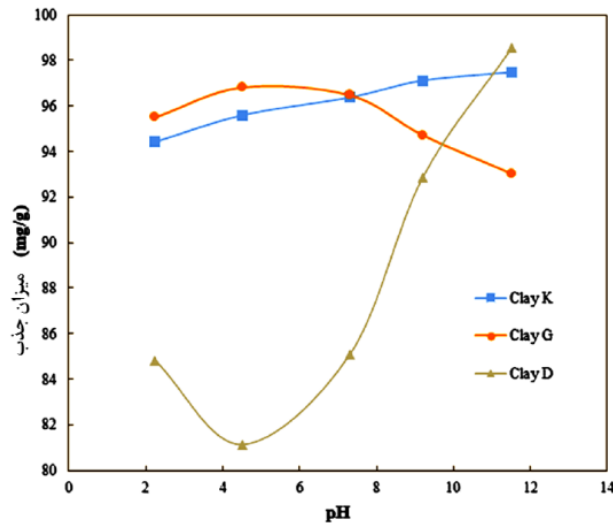
⁹ Zhang

¹⁰ Methyl violet

(جدول ۲) [۱۷].

$$\ln K_L = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{T\Delta S^\circ}{RT} \quad (3)$$

این در حالی است که حسنی و همکارانش [۱۸] در بررسی ترمودینامیکی جذب ماده رنگزای کاتیونی بر روی مونتوریلونیت شاهد گرماگیر بودن فرآیند جذب بوده‌اند (جدول ۳).



شکل ۴- رفتار جذبی سه نمونه رس در pHهای مختلف: K رس دارای موسکوویت، G رس دارای گیبسوم، D رس دارای کلسیت [۱۷].

نمونه رس ایرانی رفتارهای جذبی متفاوتی را در مقابل تغییر pH در بازه ۲ تا ۱۲ مشاهده کردند (شکل ۵). مشاهدات این گروه از محققان شاهدهی بر تاثیر ساختار رس، گروه‌های موجود در سطح و بار سطحی آن بر حساسیت نسبت به pH است. در مواردی که بار منفی سطح رس با افزایش pH افزایش یابد (مانند نمونه K) روند افزایش جذب را شاهد خواهیم بود. در رابطه با نمونه‌های G و D اکستریم در حوالی pKa متیلن آبی مشهود است. این مسئله اثر متقابل نوع ماده رنگزا و تاثیر pH بر جذب را یادآور می‌شود.

حسنی و همکارانش [۱۸] در مطالعه جذب ماده رنگزای بازیک رد ۱۸ روی مونتوریلونیت با بررسی میزان جذب با تغییر pH در بازه ۳ تا ۱۰ تغییرات قابل توجهی را مشاهده نکردند. این محققان نتایج حاصل را به قابلیت جذب بالا و تعداد زیاد نواحی جذب بر روی صفحات مونتوریلونیت و همچنین سرعت بالای جذب ماده رنگزا بر سطح آن مرتبط دانسته‌اند. نتایج حاصل از مطالعات حسنی و همکاران و نتایج حاصل از مطالعات اقدسی‌نیا (نمونه رس K) را می‌توان مشابه قلمداد کرد، چرا که بازه تغییرات q_e در مطالعات اقدسی‌نیا و همکارانش از ۹۴ تا $98 \frac{mg}{g}$ بوده و از لحاظ مقدار و محدوده تغییرات به نتایج حاصل از مطالعات حسنی و همکارانش نزدیک است.

بررسی‌های ترمودینامیکی انجام شده توسط اقدسی‌نیا و همکارانش که بر اساس معادله وانت هوف^۲ (رابطه ۳) صورت گرفته است، حاکی از گرماده بودن فرآیند جذب متیلن آبی بر روی هر سه نمونه رس بوده است

¹ Basic red 18

² Van't Hoff

جدول ۲- مطالعات ترمودینامیکی جذب متیلن آبی بر سطح رس‌های ایرانی و مقادیر آنتالپی و آنتروپی جذب آن [۱۷].

نوع رس	دما (K)	q_e (mg/g)	K_D	ΔG° (J/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K mol)
D	۲۹۰/۱۵	۱۰۸/۲۷	۱۰/۹۰	-۵۷۶۱/۱۶	-۵/۴۹۵	۱/۱۶۲
	۳۰۷/۱۵	۱۰۶/۳۵	۹/۹۴	-۵۸۶۵/۴۹		
	۳۲۴/۱۵	۱۰۲/۹۴	۸/۶۴	-۵۸۱۱/۶۱		
	۳۴۱/۱۵	۱۰۱/۲۸	۸/۰۸	-۵۹۲۷/۸۵		
	۳۵۵/۱۵	۹۸/۰۶	۷/۱۵	-۵۸۰۷/۴۷		
	۲۹۰/۱۵	۱۳۰/۹۱	۸۳/۷۵	-۱۰۶۸۱/۲		
G	۳۰۷/۱۵	۱۳۰/۷۲	۷۹/۹۳	-۱۱۱۸۷/۹	-۲/۶۸۲	۲۷/۶۳۴
	۳۲۴/۱۵	۱۳۰/۴۴	۷۵/۱۲	-۱۱۶۳۹/۸		
	۳۴۱/۱۵	۱۳۰/۲۸	۷۲/۴۶	-۱۲۱۴۸/۲		
	۳۵۵/۱۵	۱۲۹/۹۷	۶۷/۹۲	-۱۲۴۵۵/۷		
K	۲۹۰/۱۵	۱۱۹/۷۰	۲۰/۹۶	-۷۳۳۹.۵۸	-۲/۲۱۴	۱۷/۷۸۸

جدول ۳- نتایج ترمودینامیکی، آنتالپی و آنتروپی مطالعات حسنی و همکارانش در بررسی جذب رودآمین بی بر روی نانو رس [۱۸].

ماده رنگزا	ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/K mol)	R^2
	۲۹۸	۳۰۸	۳۱۸			
رودآمین بی	-۳/۸۶	-۵/۴۳	-۶/۹۹	۳۵/۲۲	۱۵۶/۰۹	۰/۹۱۰۴

این محققان همچنین با بررسی میزان جذب ماده رنگزا بر صفحات رس، شاهد افزایش میزان جذب ماده رنگزا با افزایش دما بودند؛ که این مشاهدات را به افزایش تعداد ملکول‌های ماده رنگزا با انرژی کافی برای شرکت در واکنش جابه‌جایی نسبت دادند [۱۸]. با مقایسه نتایج حاصل از مطالعات حسنی [۱۸] و اقدسی‌نیا [۱۷] و مراجعی که در مقالات این دو محقق در توافق با مشاهدات هر یک ارائه شده است، می‌توان نتیجه گرفت که نوع ماده رنگزا و رس به کار رفته تاثیر به‌سزایی بر رفتار ترمودینامیکی سامانه دارد.

۶- خواص ناشی از حضور رس در پوشش

به منظور پیش‌بینی عملکرد رنگدانه هیبریدی در پوشش، می‌توان مطالعات موجود در زمینه بررسی تاثیر حضور رس در پوشش‌های کامپوزیتی پلیمر-رس را مورد بررسی قرار داد. کامپوزیت‌های پلیمر-رس را می‌توان از اختلاط پلیمر با رس [۱۹] اصلاح شده یا سنتز در مکان^۱ پلیمر [۲۰] در حضور رس اصلاح شده حاصل نمود. در هر دو مورد با توجه به آب‌دوست بودن رس، اصلاح رس به منظور رسیدن به رس آب‌گریز^۲ الزامی است [۱۹-۲۳]. به منظور اصلاح رس از واکنش تبادل یونی میان نمک آمونیم و یا آمینو اسید مناسب بهره برده می‌شود. نمک مورد استفاده با توجه به ساختار شیمیایی پلیمر به کار رفته در کامپوزیت متفاوت است. برای مثال در رابطه با کامپوزیت نایلون-۶ رس سنتز شده توسط اوکادا و همکارانش^۳ [۲۰] از ω-آمینو اسید استفاده شد. کاواسومی و همکارانش^۴ [۲۲] در سنتز کامپوزیت پلی پروپیلن-رس از نمک استئاریل آمونیم^۵ استفاده کردند و به منظور بهبود امتزاج پلی پروپیلن در استئاریل آمونیم از پلی پروپیلن اصلاح شده با مالئیک آنیدید^۶ بهره بردند. یانو^۷ و همکارانش [۱۹] در سال ۱۹۹۳ به منظور اصلاح رس به کار رفته در کامپوزیت پلی‌آمید-رس از نمک آمونیم دودسیل آمین^۸ استفاده کردند. لان^۹ و همکارانش [۲۳] در سال ۱۹۹۴ به منظور سنتز کامپوزیت اپوکسی-رس از رس اصلاح شده به وسیله آلکیل آمونیم با طول زنجیر زیاد استفاده کردند. در تمامی موارد فوق یون‌های آلی به کار رفته علاوه بر کمک به امتزاج‌پذیری با جداکردن صفحات رس نفوذ زنجیره‌های پلیمری به فضای میان دو صفحه را تسهیل کرده و منجر به باز شدن کامل صفحات رس می‌شوند. مطالعات صورت گرفته بر روی کامپوزیت‌های پلیمر-رس در صورت برای دستیابی به بازشدگی کامل صفحات رس خواص حرارتی کامپوزیت در مقایسه با کامپوزیت سنتی افزایش یافته و میزان نفوذپذیری کاهش قابل توجهی از

۷- خواص رنگدانه‌های هیبریدی و کاربرد آن‌ها در پوشش

۷-۱- فاصله بین صفحات

چنان که پیشتر اشاره شد، رنگدانه‌های هیبریدی از جابه‌جایی یونی کاتیون‌های رنگزا با کاتیون‌های فلزی موجود در بین صفحات رس حاصل می‌شوند. با توجه به تفاوت قابل توجه اندازه کاتیون‌های ماده رنگزا با کاتیون‌های فلزی انتظار می‌رود که انجام واکنش جابه‌جایی یونی با افزایش فاصله بین صفحات رس همراه باشد. میزان تغییرات فاصله میان صفحات مطالعه‌شده با استفاده از آزمون پراکنش پرتو ایکس^{۱۱} (XRD) را در پاره‌ای از مطالعات در جدول ۳ خلاصه شده است.

هرچند فاصله بین صفحات در تمامی موارد نسبت به MMT-Na⁺ افزایش

۱ In-situ
 2 hydrophobe
 3 Okada
 4 Kawasumi
 5 Stearylammmonium salt
 6 Maleic anhydride
 7 Yano
 8 Dodecylamine salt
 9 Lan

¹⁰ Hectorite

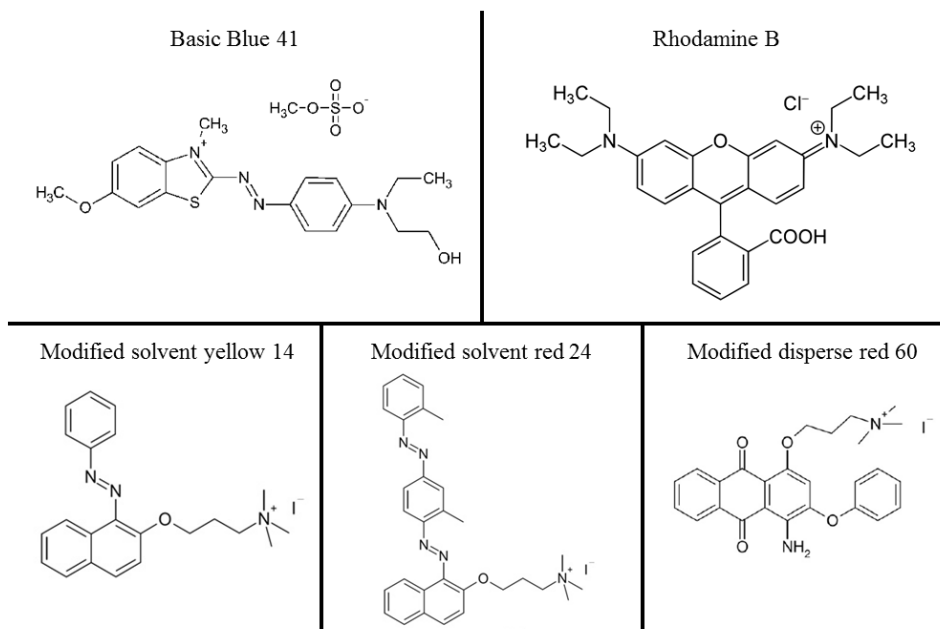
¹¹ X-ray diffraction

یافته است، میزان این افزایش در مطالعات مختلف متفاوت بوده است. میزان افزایش فاصله مابین صفحات را می توان به ابعاد و ساختار کاتیون ماده رنگزا، آرایش ملکول های رنگزا در بین صفحات و تراکم ملکول ها در بین صفحات مرتبط دانست. با مقایسه ساختار مواد رنگزا مطرح شده (شکل ۶) در جدول ۴ می توان به این نتیجه رسید که افزایش ابعاد ملکول ماده رنگزا منجر به افزایش فاصله بین صفحات در ساختار نهایی رنگدانه می شود. لازم به ذکر است که افزایش ابعاد به طور مستقل بر این فاصله تاثیر نمی گذارد. وجود گروه هایی از جمله گروه های آزو^۱ و زنجیره های هیدروکربنی اشباع که به واسطه آزادی حرکت بیشتر شکل گیری آرایش های فضایی^۲ حجیم را محتمل تر می کنند، می تواند افزایش فاصله صفحات بیشتری را به همراه داشته باشند. رها و همکارانش بر این باور هستند که وجود دو گروه آزو در ساختار ماده رنگزا قرمز حلالی ۲۴

به علت افزایش بیش از اندازه آرایش های فضایی حجیم این اثر را به جایی می رساند که ماده رنگزا به جای قرارگیری بین صفحات چیدمان صفحه ای صفحات رس را برهم زده و چیدمان خانه کراتی را حاصل میکند. این محققان مشاهده شانه در نمودار XRD رنگدانه حاصل از ماده رنگزای قرمز حلالی ۲۴ اصلاح شده را به تشکیل این ساختار مرتبط دانسته اند [۸]. آرایش ملکول های مواد رنگزا در میان صفحات رس خود بر اندازه فاصله بین صفحات تاثیر گذار است. مطالعات پوسپی سیل^۳ و همکارانش [۲۶] بر روی آرایش یافتگی ماده رنگزا رودآمین بی در میان صفحات مونتوریلونیت نشان داده است که آرایش یافتگی ماده رنگزا در بین صفحات رس مستقیما از غلظت رنگزا در محیط تاثیر می پذیرد. بسته به غلظت ماده رنگزا در محیط دو فاز با فواصل بین صفحات ۱/۸ و ۲/۳ نانومتری (به ترتیب فاز I و II) مشاهده می شوند.

³ Pospisil

¹ Azo
² Configuration



شکل ۵- ساختار برخی مواد رنگزای به کار رفته در برخی مطالعات [۹، ۱۰، ۱۴].

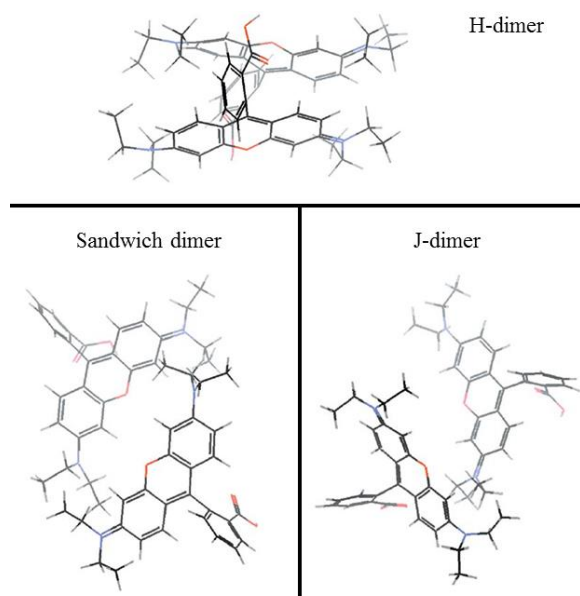
جدول ۴- فاصله بین صفحات رس در برخی مطالعات.

منبع	فاصله نهایی صفحات (nm)	فاصله اولیه صفحات (nm)	نوع رس	نوع رنگزا
[۱۵]	۲/۰۲	۱/۵۱	Bentonite	رودآمین بی
[۱۱]	۱/۷۳	۱/۱۶	MMT-Na ⁺	رودآمین بی
[۲۶]	۱/۸ ۲/۳	-	MMT-Na ⁺	رودآمین بی
[۱۰]	۲/۰۲	۱/۲۶	MMT-Na ⁺	بازی آبی ۴۱
[۸]	۲/۱۱	۱/۱۶	MMT-Na ⁺	حلالی زرد ۱۴ (اصلاح شده)
[۸]	شانه (پیک ندارد)	۱/۱۶	MMT-Na ⁺	حلالی قرمز ۲۴ (اصلاح شده)
[۸]	۱/۳۴ ۲/۱۱	۱/۱۶	MMT-Na ⁺	دیسپرس قرمز ۶۰ (اصلاح شده)

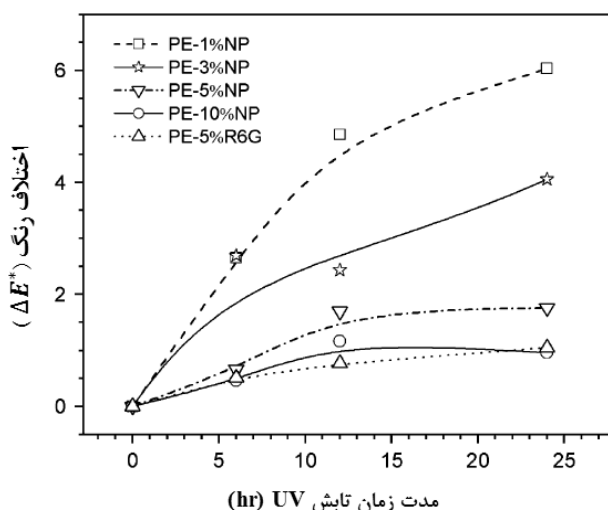
مقاله

وزنی رودآمین 6G را به مدت ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت تحت پرتو فرابنفش قرار داده و اختلاف فام آن‌ها را با نمونه اولیه (ΔE) را مورد بررسی قرار دادند (شکل ۸).

چنانکه در شکل ۸ قابل مشاهده است با افزایش درصد وزنی رنگدانه موجود در فیلم اختلاف رنگ کاهش یافته و مقاومت در برابر پرتو فرابنفش افزایش می‌یابد. به علاوه مقاومت نوری نمونه‌ی حاوی ۱۰٪ وزنی نانورنگدانه با مقاومت نمونه‌ی حاوی ۵٪ وزنی رودآمین 6G تقریباً یکسان است. این در حالی است که رنگدانه MMT-Rhodamine6G حاوی ۵٪ وزنی رودآمین 6G بوده و برهمین اساس میزان رودآمین 6G موجود در نمونه NP-۱۰٪، یک سوم نمونه R6G-۵٪PP است. سمیتا و همکارانش این مسئله را دال بر مقاومت بهتر نانورنگدانه در برابر پرتو فرابنفش تلقی کرده‌اند. این محققان وقوع این پدیده را به رفتار سدکنندگی صفحات رس در غلظت‌های بالا مرتبط دانسته‌اند.



شکل ۶- آرایش‌های H-dimer، ساندویچ و J-dimer [۲۶].



شکل ۷- مقاومت نوری نانورنگدانه MMT-Rhodamine6G در برابر پرتو فرابنفش [۲۸].

فاز I ناشی از یک تجمع دولایه^۱ و فاز II ناشی از یک تجمع تک‌لایه^۲ است. با افزایش غلظت ساختار تجمعات از فاز II به سمت فاز I می‌رود. در هر ساختار هر دو فاز ملکول‌های ماده رنگزا به صورت مونومر و دایمر حضور دارند. در غلظت‌های خیلی پایین تنها مونومرهای ماده رنگزا در بین صفحات وجود دارند. با بالا رفتن غلظت دایمرها در فاصله میان صفحات ظاهر می‌شوند، هرچند باید توجه داشت که این فاصله از مونومرهای رنگزا خالی نمی‌شود. دایمرها از سه ساختار H-dimer، ساندویچ و J-dimer تشکیل می‌شوند (شکل ۷). ساختار H-dimer مربوط به فاز I و ساختارهای ساندویچ و J-dimer مربوط به فاز II هستند. بر این اساس با افزایش غلظت ماده رنگزا در بین صفحات آرایش مواد رنگزا در فاصله بین صفحات رس از مونومر به مخلوط مونومر و دایمر تغییر کرده و با افزایش بیشتر غلظت ماده رنگزا از تک لایه (فاز II) دارای هر دو ساختار J-aggregation و ساندویچ به آرایش دولایه (فاز I) با ساختار H-dimer تغییر می‌کرده و شاهد افزایش و سپس کاهش فاصله بین صفحات خواهیم بود. هرچند در فاز I نیز نسبت به MMT-Na⁺ افزایش فاصله را شاهد هستیم. لازم به ذکر است که بر اساس نتایج شبیه‌سازهای پوسپی‌سیل و همکارانش [۲۶] ساختار H-dimer نسبت به دو ساختار دیگر پایدارتر است.

تراکم ملکول‌های ماده رنگزا در بین صفحات رس علاوه بر آرایش ملکول‌ها به دانسیته بار مثبت بروی این ملکول‌ها نیز وابسته است. تراکم بیشتر ملکول‌های در آرایش H-dimer منجر به کاهش فاصله بین صفحات رس می‌شود. بر همین اساس رها و همکارانش [۱۱] در مطالعه جذب رودآمین بی بر روی مونتموریلونیت فاصله نهایی ۱/۷۳ نانومتری مشاهده شده را به استفاده از محیط اسیدی مرتبط دانستند. این محققان با استناد به مطالعات شمسی پور و عظیمی [۲۷] ادعا کردند که در پروتونه‌شدن گروه‌های آمینی موجود در ساختار رودآمین بی در محیط اسیدی منجر به افزایش تراکم ملکول‌های ماده رنگزا در میان صفحات رس می‌شود.

۷-۲- ثبات نوری

مطالعات بسیاری از محققان حاکی از آن بوده است که قرار گرفتن ماده رنگزا در میان صفحات رس بهبود ثبات نوری و ثبات در برابر پرتو فرابنفش^۳ (UV) ماده رنگزا را به همراه دارد. در این میان می‌توان به نتایج حاصل از مطالعات سمیتا^۴ و همکارانش [۲۸] اشاره کرد. این محققان در بخشی از مطالعات خود بر روی سنتز رنگدانه هیبریدی با استفاده از مونتموریلونیت و رودآمین 6G^۵ به بررسی مقاومت این رنگدانه در برابر پرتوی فرابنفش پرداختند. این محققان به این منظور فیلم‌های پلی پروپیلنی حاوی به ۱، ۳، ۵ و ۱۰٪ وزنی از نانورنگدانه و ۵٪

¹ Bilayer aggregation
² Monolayer aggregation
³ Ultra violet
⁴ Simatha
⁵ Rhodamine 6G

اختلاف رنگ در نمونه حاوی ۰/۳٪ نانورنگدانه نسبت نمونه حاوی ۱/۵٪ نانورنگدانه حاکی از آن است که کاهش درصد رنگدانه موجود منجر به کاهش اثر سدکنندگی شده و در نهایت با افزایش شانس وقوع سازوکار ماده رنگزا به ماده رنگزا، افزایش اختلاف فام را به همراه دارد (شکل ۹-ب).

۷-۳- ثبات حرارتی

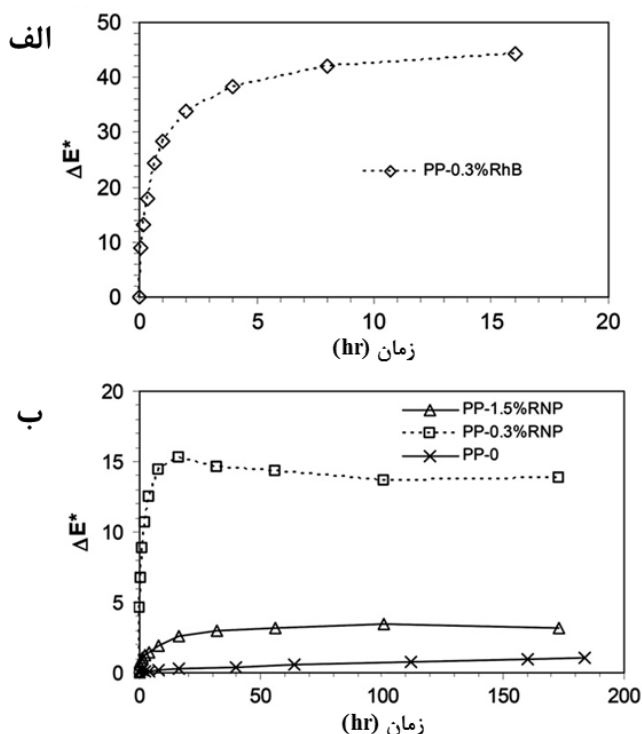
تمام مطالعات صورت گرفته بر روی ثبات حرارتی نانورنگدانه هیبریدی ماده رنگزا-رس حاکی از بهبود ثبات حرارتی رنگدانه نسبت به ماده رنگزای اولیه بوده‌اند [۷، ۱۰، ۱۱، ۱۵].

رها و همکارانش [۱۱] در پی سنتز نانورنگدانه هیبریدی (RNP) بر پایه رودآمین بی (RhB) و Na⁺-MMT به بررسی خواص حرارتی رنگدانه با استفاده از آزمون وزن‌سنجی حرارتی^۲ (TGA) پرداخته‌اند. براساس نتایج حاصل از نمودارهای TGA و DTG (شکل ۹)، قرارگیری ماده رنگزا در میان صفحات رس به واسطه طبیعت آلی ماده رنگزا میزان آب موجود در بین صفحات را به میزان قابل توجهی کاهش داده و از طرفی تخریب ملکول‌های ماده رنگزا را به دماهای بالاتر منتقل می‌کند. به علاوه قرارگیری ماده رنگزا در میان صفحات رس، پیک کاهش وزن مربوط به تخریب ماده رنگزا را حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بالا برده و از شدت آن می‌کاهد (شکل ۱۰).

چنانکه در شکل ۸ قابل مشاهده است، با افزایش درصد وزنی رنگدانه موجود در فیلم اختلاف فام کاهش یافته و مقاومت در برابر پرتو فرابنفش افزایش می‌یابد. به علاوه مقاومت نوری نمونه حاوی ۱۰٪ وزنی نانورنگدانه با مقاومت نمونه‌ی حاوی ۵٪ وزنی رودآمین 6G تقریباً یکسان است. این در حالی است که رنگدانه MMT-Rhodamine6G حاوی ۵٪ وزنی رودآمین 6G بوده و برهمین اساس میزان رودآمین 6G موجود در نمونه PP-۱۰٪ NP-یک سوم نمونه‌ی PP-۵٪ R6G است. سمیتا و همکارانش این مسئله را دال بر مقاومت بهتر نانورنگدانه در برابر پرتو فرابنفش تلقی کرده‌اند. این محققان وقوع این پدیده را به رفتار سدکنندگی صفحات رس در غلظت‌های بالا مرتبط دانسته‌اند.

در بررسی دیگر محمودی و همکارانش [۷] در مطالعه خود بر روی سنتز رنگدانه هیبریدی با استفاده از متیلن آبی و رس اصلاح شده کلوزیت^۱ 15A به بررسی مقاومت رنگدانه خود در برابر پرتو فرابنفش پرداختند. آن‌ها به این منظور نمونه‌های رزین اپوکسی حاوی درصد وزنی مشابه از متیلن آبی، نانورنگدانه حاوی متیلن آبی و یک نمونه رنگدانه آلی (Pigment Blue 15:2) را به مدت ۱۱۰ ساعت تحت پرتو فرابنفش قرار داده و مشاهده کردند که مقاومت نوری نانورنگدانه نسبت به متیلن آبی حدود ۲ برابر بیشتر بوده و با رنگدانه آلی تقریباً برابری می‌کند. این محققان نیز به عملکرد سدکنندگی صفحات رس اشاره کرده‌اند. آن‌ها همچنین انتقال انرژی از ملکول ماده رنگزا به سطح رس به واسطه برهم‌کنش‌های بین ماده رنگزا حاضر در بین صفحات و رس مرتبط دانسته‌اند.

رها و همکارانش [۱۱] به دنبال سنتز رنگدانه هیبریدی رودآمین بی و MMT به طور خاص به بررسی مقاومت نوری رنگدانه سنتز شده پرداختند. این گروه از محققان به این منظور فیلم‌های پلی پروپیلنی حاوی ۰/۳٪ رودآمین بی (شکل ۹-الف)، ۱/۵٪ نانورنگدانه و ۰/۳٪ نانورنگدانه و یک فیلم عاری از رنگدانه (شکل ۹-ب) تهیه نمودند. این محققان با مقایسه سرعت و میزان تغییرات اختلاف فام در نمونه‌های اولیه و نمونه‌هایی که تحت پرتو فرابنفش قرار گرفته بودند و با توجه به این موضوع که نمونه‌های PP-0.3%RhB و PP-1.5%RNP میزان یکسانی ماده رنگزا دارند، دریافتند که حضور نانوصفحات رس در ساختار رنگدانه هیبریدی مقاومت نوری را در حدود ۱۰ برابر بهبود می‌بخشد. این محققان با توجه به سرعت تغییرات اختلاف رنگ و تیره شدن رودآمین بی پس از دریافت پرتوی فرابنفش، سازوکار تخریب "رنگزا به رنگزا" را به عنوان مکانیزم تخریب این رنگدانه پیشنهاد کرده‌اند. این محققان علت بهبود قابل توجه مقاومت نوری در نانورنگدانه را علاوه بر اثر سدکنندگی صفحات رس، آرایش یافتگی مواد رنگزا در میان صفحات دانسته‌اند. این آرایش یافتگی امکان وقوع تخریب ماده رنگزا به ماده رنگزا را کم کرده و به باور این محققان تخریب در حضور صفحات رس با سازوکار ماده رنگزا به گونه‌ی بی‌رنگ انجام می‌شود. افزایش میزان



شکل ۸-الف) مقاومت در برابر پرتو نوری رودآمین بی و ب) مقاومت در برابر پرتو فرابنفش نانورنگدانه رودآمین بی و MMT [۱۱].

² Thermal gravimetric analysis

¹ Cloisite 15A

مقاله

جدول ۵- مقایسه قدرت رنگی و پشت‌پوشی رنگدانه MMT/MB با ماده رنگزای MB و رنگدانه معدنی BU [۲۹].

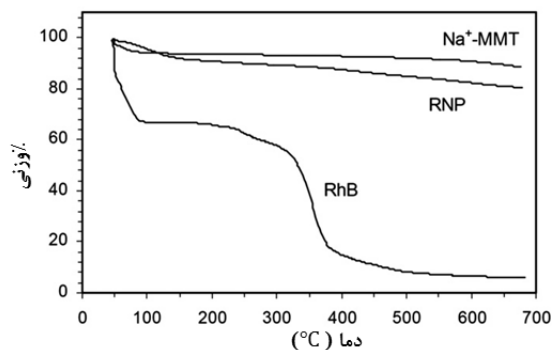
نمونه	D (%)	$\phi \left(\frac{m^2}{ml} \right)$
PE-NC-0.1	۱۵/۴	۰/۰۴۲
PE-NC-1	۱۴/۳	۰/۰۴۲
PE-NC-5	۲۰/۳	۰/۰۷۶
PE-NCP(1)-0.1	۱۵/۴	۰/۰۴۵
PE-NCP(1)-1	۱۷/۰	۰/۰۵۳
PE-NCP(1)-5	۴۱/۶	۰/۳۴۳
PE-NCP(5)-0.1	۱۸/۲	۰/۰۵۳
PE-NCP(5)-1	۲۱/۳	۰/۰۷۹
PE-NCP(5)-5	۵۱/۰	۰/۲۹۰
PE-NCP(20)-0.1	۲۰/۲	۰/۰۵۹
PE-NCP(20)-1	۲۹/۲	۰/۱۱۷۹
PE-NCP(20)-5	۷۸/۷	۰/۵۶۳
PE-NCP(100)-0.1	۲۵/۴	۰/۱۹۵
PE-NCP(100)-1	۸۶/۷	۰/۶۱۷
PE-MB-0.1	۲۶/۶	۰/۱۶۲
PE-MB-1	۸۱/۴	۰/۵۳۷
PE-BU-0.1	۱۹/۵	۰/۰۷۲
PE-BU-1	۲۴/۶	۰/۳۲۴
PE-BU-5	۳۷/۳	۰/۶۴۶

این محققان مشاهده کردند که در نمونه‌های دارای نانورنگدانه و متیلن بلو با مقدار D برابر، قدرت رنگی نمونه‌های حاوی نانورنگدانه بیشتر است. این درحالی است که تنها ۲۰٪ وزنی رنگدانه (NCP(100)) را ماده رنگزای متیلن آبی تشکیل می‌دهد. این به آن معنی است که این نانورنگدانه با داشتن تقریباً ۱/۵٪ وزنی متیلن آبی در نمونه با D مشابه، رفتار رنگی بهتری از خود بروز می‌دهد [۲۹]. مارچانت و همکارانش این پدیده را به تجمع یا کلوخه شدن متیلن آبی در هنگام پخش در پلی‌اتیلن مرتبط دانسته‌اند. بنابر نظر این محققان حضور متیلن آبی به صورت کلوخه‌های کوچک در فیلم پلیمری باعث می‌شود برخی از مواد رنگزا با نور تداخل نداشته باشند و این موضوع قدرت رنگی ماده رنگزا را کاهش می‌دهد. این در حالی است که با قرار گرفتن ملکول‌های ماده رنگزا در میان صفحات رس این کلوخه‌های ماده رنگزا شکل نگرفته و عملکرد رنگی ملکول‌های ماده رنگزا بهبود می‌یابد.

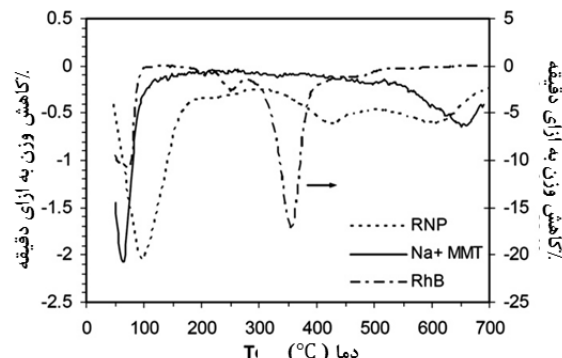
این محققان در مقایسه میان نانورنگدانه و رنگدانه معدنی اولترامارین دریافتند که نانورنگدانه موجود با درصد کمتری ماده رنگی عملکرد مشابه از خود نشان می‌دهد. این به این معنی است که رنگدانه هیبریدی حاصل عملکرد رنگی مطلوبی از خود نشان می‌دهد [۲۹].

در دو مطالعه مجزا محمودی و همکارانش به نتایج مشابه دست یافته‌اند [۷، ۳۰]. این محققان نیز بروز خواص رنگی مطلوب در نانورنگدانه

الف



ب



شکل ۹- نتایج آزمون TGA ماده رنگزای RhB و رنگدانه هیبریدی MMT/RhB (الف نمودار TGA و ب) نمودار DTG [۱۱].

محمودی و همکارانش [۷] در پی سنتز نانورنگدانه بر پایه متیلن آبی و رس کلوزیت 15A بر اساس نتایج TGA حاصل از مقایسه متیلن آبی و نانورنگدانه بهبود خواص حرارتی رنگدانه را مشاهده کرده‌اند. این محققان رفتار حرارتی بهتر رنگدانه را به خاصیت سدکنندگی رس و ایجاد پیوند π بین حلقه‌های آروماتیک ماده رنگزا و گروه‌های اکسیژن موجود بر روی سطح رس مرتبط دانسته‌اند. به باور این محققان، صفحات رس امکان خروج محصولات فرار ناشی از تخریب حرارتی ماده رنگزا را محدود می‌کنند.

۴-۷- خواص رنگی

محققان بر این باورند که نانورنگدانه‌های هیبریدی ماده رنگزا- رس از قدرت رنگی (ϕ) و پشت‌پوشی (D) بالایی برخوردار هستند [۷، ۲۹، ۳۰]. مارچانت^۱ و همکارانش [۲۹] در پی سنتز نانورنگدانه هیبریدی بر پایه متیلن آبی و MMT در نسبت‌های مختلف (NCP(n)) به مقایسه خواص رنگی این رنگدانه با ماده رنگزای متیلن آبی (MB) و رنگدانه اولترامارین آبی^۲ (BU) در آمیزه رنگی بر پایه پلی‌اتیلن (PE) پرداختند. به همین منظور نمونه‌هایی حاوی نانورس، رنگدانه با مقادیر رنگزای متفاوت (CEC/%)، رنگزای متیلن آبی و رنگدانه معدنی اولترامارین در پلی‌اتیلن را مورد بررسی رنگ‌سنجی^۳ قرار دادند (جدول ۵).

¹ Marchante
² Blue ultramarine
³ Colorimetric

⁴ Aggregate

فرابنفش و پشت پوشی بالا در قیاس با مواد رنگزا و قیمت قابل رقابت با رنگدانه‌های معدنی می‌تواند جایگزین مناسبی در فرمول‌بندی رنگ و جوهرهای چاپ باشند. این رنگدانه‌ها عمدتاً از واکنش جانشینی یونی میان کاتیون مواد رنگزای بازی با صفحات رس یا در پاره‌ای از موارد حبس فیزیکی مواد رنگزای در ساختار رس حاصل می‌شوند. در صورت سنتز رنگدانه‌های هیبریدی با بهره بردن از واکنش جانشینی یونی شاخصه‌های فرآیندی از قبیل میزان اسیدی‌بودن، دما و زمان فرآیند، نسبت رنگزا به ماده جاذب و غلظت ماده رنگزا بر میزان جذب ماده رنگزا بر روی رس اثرگذار خواهند بود. لازم به ذکر است که واکنش جانشینی یونی یک واکنش نفوذ کنترل بازگشت پذیر بوده و از این رو شرایط فرآیندی و میزان ماده جذب شونده در بازده آن به شدت تاثیرگذار است. بنابر مطالعات صورت گرفته در زمینه سینتیک جذب ماده رنگزا بر روی صفحات رس جذب از ایزوترم لانگمور تبعیت می‌کند و سینتیک فرآیند جذب شبه درجه دو گزارش شده است. بنا بر اطلاعات ترمودینامیکی موجود فرآیند جذب ماده رنگزا بر سطح رس می‌تواند فرآیندی گرماگیر یا گرماده باشد و تغییرات آنتروپی در این فرآیند بسته به نوع رس و نوع ماده رنگزا متفاوت است. تحقیقات همچنین حاکی از آن است که در صورت رسیدن به ساختار باز شده در پوشش خواص حرارتی و مقاومت در برابر تراوش پوشش به مقدار قابل توجهی بهبود می‌یابد.

هیبریدی متیلن آبی-کلوزیت 15A، را به دلیل قدرت رنگی بالای متیلن آبی و عدم ایجاد کلوخه‌های ماده رنگزا دانسته‌اند. بر اساس گزارش رها و همکارانش [۸] و همچنین سمیتا و همکارانش [۲۸] قرارگیری ماده رنگزا در میان صفحات رس منجر به ایجاد اختلاف فام بین ماده رنگزای اولیه و رنگدانه نهایی می‌شود. سمیتا و همکارانش اختلاف فام بین ماده رنگزای رودآمین 6G و رنگدانه رودآمین 6G-MMT را حدود ۴۳ واحد ΔE_{ab}^* گزارش کرده‌اند.

۷-۵- تراوش ماده رنگزا

بنابر گزارش رها و همکارانش، قرار گرفتن ملکول‌های ماده رنگزا در میان صفحات رس به واسطه وجود جاذبه میان صفحات رس و ماده رنگزا و حبس فیزیکی ماده رنگزا در بین صفحات که منجر به کاهش تحرک ملکول‌های رنگزا می‌شود، مقاومت در برابر تراوش^۱ رنگدانه را نسبت به ماده رنگزای اولیه افزایش می‌دهد [۸]. این مشاهدات توسط مارچانت و همکارانش نیز تایید شده است [۲۹].

۸- نتیجه‌گیری

رنگدانه‌های هیبریدی بر پایه رس به واسطه تنوع فام و خلوص رنگی بالا در قیاس با رنگدانه‌های معدنی، مقاومت حرارتی، مقاومت در برابر پرتو

¹ Bleeding resistance

۹- مراجع

1. M. Vijay, C. J. Patel, "Understanding coatings raw materials". Hanover: Vincentz Network, 2015.
2. R. Talbert, "Paint technology handbook". Boca Raton: CRC press, 2008.
3. H. Van Olphenh, "Maya Blue: A Clay-Organic Pigment?", Sci. 4008, 645-646, 1966.
4. P. Gómez-Romero, C. Sanchez, "Hybrid materials. functional properties. from maya blue to 21st century materials", *New J. Chem.*, 29, 57-58, 2005.
5. L. A. Utracki, "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", 1. Shorpsire: Rapar Technology Limited, 2004.
6. P. Liu, S. Wang, L. Ge, M. Thewes, J. Yang, Y. Xia, "Changes of atterberg limits and electrochemical behaviors of clays with dispersants as conditioning agents for EPB shield tunnelling", *Tunn. Undergr. Sp. Technol.* 73, 244-251, 2018.
7. A. Mahmoodi, M. Ebrahimi, A. Khosravi, H. Eivaz Mohammadloo, "A hybrid dye-clay nano-pigment: Synthesis, characterization and application in organic coatings", *Dyes Pigm.* 147, 234-240, 2017.
8. S. Raha, N. Quazi, I. Ivanov, and S. Bhattacharya, "Dye/Clay intercalated nanopigments using commercially available non-ionic dye", *Dyes Pigm.* 93, 1512-1518, 2012.
9. B. Micó-Vicent, "Stabilized Dye-Pigment Formulations with Platy and Tubular Nanoclays", *Adv. Funct. Mater.* 28, 1703553, 2017.
10. M. B. Kievani, M. Edraki, "Synthesis, characterization and assessment thermal properties of clay based nanopigments" *Front. Chem. Sci. Eng.* 9, 40-45, 2015.
11. S. Raha, I. Ivanov, N. H. Quazi, S. N. Bhattacharya, "Photostability of rhodamine-B / montmorillonite nanopigments in

- polypropylene matrix", *Appl. Clay Sci.* 42, 661-666, 2009.
12. J. Sivathanan, "Preparation of Clay-dye pigment and its dispersion in polymers", M.Sc. thesis, Melbourne, Australia, RMIT University, 2007.
13. E. Baez, N. Quazi, I. Ivanov, S. N. Bhattacharya, "Stability study of nanopigment dispersions", *Adv. Powder Technol.* 20, 267-272, 2009.
14. M. M. Lezhnina, T. Grewe, H. Stoehr, U. Kynast, "Laponite blue: Dissolving the insoluble", *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51, 10652-10655, 2012.
15. M. Kaya, Y. Onganer, A. Tabak, "Preparation and characterization of 'green' hybrid clay-dye nanopigments", *J. Phys. Chem. Solids.* 78, 95-100, 2015.
16. Y. Zhang, J. Zhang, A. Wang, "Facile preparation of stable palygorskite/methyl violet@SiO₂ 'Maya Violet' pigment", *J. Colloid Interface Sci.* 457, 254-263, 2015.
17. H. Aghdasinia, H. Rahbari, "Adsorption of a cationic dye (methylene blue) by Iranian natural clays from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic study", *Environ. Earth Sci.* 77, Doi: 10.1007/s12665-018-7342-5, 2018.
18. S. Hasani, F. D. Ardejani, M. E. Olya, "Equilibrium and kinetic studies of azo dye (Basic Red 18) adsorption onto montmorillonite: Numerical simulation and laboratory experiment", *Korean J. Chem. Eng.* 34, 2265-2274, 2017.
19. K. Yano, A. Usuki, O. Akane, T. Kurauchi, O. Kamigaito, "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid", *J. Polym. Sci.* 31, 2493-2498, 1993.
20. A. Okada, A. Usuki, "The chemistry of polymer-clay hybrids", *Mater. Sci. Eng. C*, 3, 109-115, 1995.
21. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, "Synthesis and Properties of

مقاله

- Polyimide-Clay Hybrid Films", *J. Polym. Sci.* 35, 2289–2294, **1997**.
22. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene - Clay Hybrids", *Macromolecules*, 30, 6333–6338, **1997**.
23. T. Lan, "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites", *Chem. Mater.* 6, 2216–2219, **1994**.
۲۴. د. جعفری، م. شیشه ساز، د. زارعی، ا. دانایی، "ارزیابی اثر حضور نانورس‌ها بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیت پلیمری"، ۵، ۳۳–۱۹، **۱۳۹۴**.
25. J. Yeh, "Preparation, characterization and electrochemical corrosion studies on environmentally friendly waterborne polyurethane / Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings", *Eur. Polym. J.* 44, 3046–3056, **2008**.
26. M. Pospíšil, "Structure analysis of montmorillonite intercalated with rhodamine B: Modeling and experiment", *J. Mol. Model.* 9, 39–46, **2003**.
27. M. Shamsipur and G. Azimi, "High-acidity optical sensors based on sol-gel-derived thin films", *Anal. Lett.* 34, 1603–1616, **2001**.
28. V. S. Smitha, "Rhodamine 6G intercalated montmorillonite nanopigments-polyethylene composites: Facile synthesis and ultravioletstability study", *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 6, 1731–1736, **2011**.
29. V. Marchante, A. Marcilla, V. Benavente, F. M. Martínez-Verdú, M. I. Beltrán, "Linear low-density polyethylene colored with a nanoclay-based pigment: Morphology and mechanical, thermal, and colorimetric properties", *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 2716–2726, **2013**.
30. A. Mahmoodi, M. Ebrahimi, A. Khosravi, "Epoxy/nanopigment coatings: preparation and evaluation of physical-mechanical properties", *Prog. Org. Coat.* 119, 164–170, **2018**.