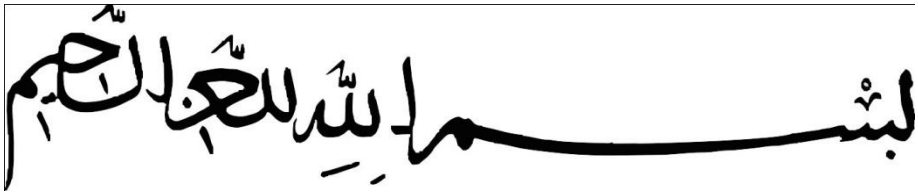
بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به پدر و مادر بزرگوارم

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد ـ سرامیک

بررسی استفاده از نانورس در سنتز رنگ‌دانه اولترامارین

اساتید راهنما:

دکتر سعید باغشاهی

دکتر مسعود رجبی

دانشجو

فرشته رضائیان نیری

بهمن ۱۳۹۰

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از اساتید محترم جناب آقای دکتر سعید باغشاهی و جناب آقای دکتر مسعود رجبی که سرپرستی پایان‌نامه را به عهده داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌نمایم و همچنین از خانم دکتر وحیده تاجر و آقای دکتر مسعود بداغی که برای انجام این پایان نامه راهنمایی‌های لازم را نمودند، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

همچنین از خانم‌ها مهندس چادرباف‌زاده و مهندس عسگری برای زحماتشان در انجام این پایان نامه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

چکیده

از آنجا که وجود گوگرد و سدیم در ساختار رس می‌تواند زمینه ایجاد تغییرات رنگی را فراهم آورد، در پروژه حاضر تلاش شد تا ابتدا با استفاده از مواد اولیه طبیعی از جمله کائولن، گوگرد و کربنات سدیم با انجام عملیات حرارتی خاص زمینه ورود دو عنصر گوگرد و سدیم در ساختار رس به‌صورت منظم فراهم شود و در ادامه با جای‌گزینی نانوکائولن به رنگ‌دانه‌ای با خواص بهتر دست یافت.

بدین منظور ابتدا رنگ‌دانه اولترامارین با استفاده از کائولن سنتز شد و شرایط بهینه دمایی و اتمسفری تعیین شدند و همچنین نسبت‌های مختلف سدیم به گوگرد و تاثیر آن بر رنگ و شدت رنگ نمونه‌ها نیز به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز فازی، وجود فاز اولترامارین را در همه نمونه‌ها تایید می‌کند و همچنین نتایج نشان داد با بهبود نسبت مواد اولیه در ترکیب، می‌توان میزان فازهای فرعی به‌وجود آمده را در جهت افزایش فاز اولترامارین کاهش داد.

با استفاده از نتایج به‌دست آمده از طیف‌سنجی و رنگ‌سنجی مشخص شد که با افزایش بیشتر قلیائیت ترکیب، رنگ نمونه‌ها به سمت آبی تیره گرایش پیدا می‌کند و با کاهش مقدار گوگرد، تعداد رادیکال‌های S_2^- افزایش یافته و رنگ سبز به رنگ آبی غلبه می‌کند. با آنالیز توزیع اندازه ذرات مشخص شد محدوده اندازه ذرات رنگ‌دانه سنتز شده حدود ۱ میکرومتر است.

در ادامه تلاش شد با جای‌گزینی نانوکائولن، در جهت کاهش زمان سنتز رنگ‌دانه اولترامارین بهره گرفت. نتایج نشان داد بهترین محدوده عملیات حرارتی برای سنتز این رنگ‌دانه‌ها، چه در صورت استفاده از کائولن و یا از نانوکائولن در محدوده $700\text{-}800^{\circ}C$ و در محیط احیاست. اما در صورت استفاده از نانوکائولن، این امکان حاصل شد تا مدت زمان سنتز را از ۱۵ ساعت تا ۷ ساعت کاهش داد. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد، ریزدانگی ذرات نمونه سنتز شده با نانوکائولن، نسبت به نمونه‌های سنتز شده با کائولن، بیشتر است. همچنین با استفاده از نانوکائولن، پایداری حرارتی رنگ‌دانه اولترامارین از $500^{\circ}C$ تا $700^{\circ}C$ افزایش یافت.

سنتز رنگ‌دانه اولترامارین با استفاده از نانوکائولن و همچنین کاهش زمان سنتز و دست‌یابی به خواصی مانند ریزدانگی بیشتر و پایداری حرارتی بالاتر در این رنگ‌دانه با استفاده از نانوکائولن از نتایج مثبت این پروژه محسوب می‌شود.

فهرست مطالب.....صفحه

فصل اول ۱

مقدمه ۱

۱ـ۱. اهمیت رنگدانه اولترامارین ۲

۱ـ۲. کاربرد ۲

۱ـ۳. چگونگی ایجاد رنگدانه ۲

۱ـ۴. هدف از تحقیق ۳

فصل دوم ۴

مروری بر منابع مطالعاتی ۴

۲ـ۱ـ رنگدانه‌های معدنی ۵

۲ـ۱ـ۱. تعریف ۵

۲ـ۱ـ۲. تاریخچه ۵

۲ـ۱ـ۳. ترکیب شیمیایی ۶

۲ـ۱ـ۴. دسته بندی رنگدانه‌های معدنی ۶

۲ـ۲ـ رنگدانه‌های اولترامارین ۷

۲ـ۲ـ۱. رنگدانه اولترامارین طبیعی (سنگ لاجورد) ۷

۲ـ۲ـ۱ـ۱. تاریخچه ۷

۲ـ۲ـ۲. اولترامارین مصنوعی ۸

۲ـ۲ـ۲ـ۱. تاریخچه ۸

۲ـ۲ـ۲ـ۲. ساختار و ترکیب شیمیایی ۹

۲ـ۲ـ۲ـ۳. مراحل تشکیل اولترامارین ۱۱
۲ـ۲ـ۲ـ۳ـ۱. چگونگی تشکیل عوامل رنگزای آنیونی و ساختار آنها ۱۲
۲ـ۲ـ۲ـ۴. عوامل موثر در ایجاد رنگ در اولترامارین ۱۴
۲ـ۲ـ۲ـ۵. خواص اولترامارین ۱۵
۲ـ۲ـ۲ـ۶. کاربردها ۱۸
۲ـ۲ـ۲ـ۷. جنبه های زیست محیطی ۲۰
۲ـ۳ـ سنتز اولترامارین مصنوعی ۲۱
۲ـ۳ـ۱. مواد اولیه مورد استفاده در ساخت اولترامارین ۲۱
۲ـ۳ـ۱ـ۱. سولفور ۲۱
۲ـ۳ـ۱ـ۱ـ۱. ساختار الکترونی سولفور ۲۲
۲ـ۳ـ۱ـ۲. کائولن ۲۳
۲ـ۳ـ۱ـ۲ـ۱. ساختار متاکائولینیت ۲۵
۲ـ۳ـ۱ـ۲ـ۳. نانوکائولن ۲۷
۲ـ۳ـ۱ـ۳. دیگر ترکیبات آلومیناسیلیکاتی جایگزین کائولن در سنتز اولترامارین ۲۸
۲ـ۳ـ۱ـ۳ـ۱. خاکستر ۲۸
۲ـ۳ـ۱ـ۳ـ۲. زئولیت ۲۹
۲ـ۳ـ۱ـ۴. کربنات سدیم ۳۸
۲ـ۳ـ۲. روش تولید اولترامارین ۳۹
فصل سوم ۴۱
فعالیت‌های تجربی ۴۱
۳ـ۱ـ مواد مصرفی ۴۲
۳ـ۲. رنگدانه اولترامارین ساخت شرکت اسپانیایی ۴۴

۳ـ۳. روش کار ۴۵
۳ـ۴. روش شناسایی و اندازه گیری خواص ۴۹
۳ـ۴ـ۱. آنالیز حرارتی ۴۹
۳ـ۴ـ۲. آنالیز فازی ۴۹
۳ـ۴ـ۳. آنالیز طیف سنجی ۴۹
۳ـ۴ـ۴. آنالیز اسپکتوفوتومتری ۴۹
۳ـ۴ـ۵. بررسی مورفولوژی سطح ۵۰
۳ـ۴ـ۶. آزمون مختصات رنگی (CIELAB) ۵۰
۳ـ۴ـ۷. آنالیز توزیع اندازه ذرات ۵۰
۳ـ۴ـ۸. آنالیز اکسیدی (XRF) ۵۲
فصل چهارم ۵۳
نتایج و بحث ۵۳
۴ـ۱. تعیین شرایط دمایی و اتمسفری مناسب برای سنتز رنگدانه اولترامارین ۵۴
۴ـ۱ـ۲ بررسی خواص نمونه ۳۳ و نتایج آنالیزها ۵۷
۴ـ۱ـ۲ـ۱. آنالیز فازی نمونه ۳۳ ..... ۵۷
۴ـ۱ـ۲ـ۲. آنالیز طیف سنجی نمونه ۳۳ ..... ۵۸
۴ـ۱ـ۲ـ۳. آنالیز اسپکتوفوتومتری نمونه ۳۳ ..... ۵۹
۴ـ۱ـ۲ـ۴. آزمون مختصات رنگی (CIELAB) نمونه ۳۳ ..... ۶۰
۴ـ۲ـ۱ـ۵. بررسی مورفولوژی سطح نمونه ۳۳ ..... ۶۱
۴ـ۲ـ۱ـ۶. آنالیز توزیع اندازه ذرات نمونه ۳۳ ..... ۶۲
۴ـ۲. بررسی تاثیر سیلیس در ترکیب رنگدانه اولترامارین ۶۳
۴ـ۲ـ۱. آنالیز فازی نمونه ۳۵ و نمونه ۳۶ شسته شده و شسته نشده ۶۴

۴ـ۲ـ۲. آنالیز طیف سنجی نمونه ۳۵ و ۳۶ ..... ۶۵
۴ـ۳. بررسی نسبت سدیم به گوگرد در ترکیب رنگدانه اولترامارین ۶۶
۴ـ۳ـ۱. آنالیز فازی نمونه های ۳۸ تا ۴۱ ..... ۶۸
۴ـ۳ـ۲. آنالیز طیف سنجی نمونه‌های ۳۸ تا ۴۱ ..... ۶۹
۴ـ۳ـ۳. آنالیز اسپکتوفوتومتری نمونه‌های ۳۸ تا ۴۱ ..... ۷۰
۴ـ۳ـ۴. آزمون مختصات رنگی (CIELAB) نمونه‌های ۳۸ تا ۴۱ ..... ۷۱
۴ـ۵ـ استفاده از نانورس در ترکیب رنگدانه اولترامارین ۷۳
۴ـ۵ـ۱. آنالیز فازی نمونه‌های ۴۲ و ۴۳ ..... ۷۴
۴ـ۵ـ۲. آنالیز طیف‌سنجی نمونه‌های ۴۲ و ۴۳ ..... ۷۵
۴ـ۵ـ۳. آنالیز اسپکتوفوتومتری نمونه‌های ۴۲ و ۴۳ ..... ۷۶
۴ـ۵ـ۴. آزمون مختصات رنگی (CIELAB) نمونه‌های ۴۲ و ۴۳ ..... ۷۷
۴ـ۵ـ۵. بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های ۴۲ و ۴۳ ..... ۷۷
۴ـ۶. بررسی تاثیر استفاده از نانوکائولن در زمان سنتز رنگدانه اولترامارین ۷۸
۴ـ۶ـ۱. آنالیز فازی نمونه ۴۴ ..... ۸۰
۴ـ۶ـ۲. آنالیز فازی نمونه‌های ۴۶ تا ۴۹ ..... ۸۱
۴ـ۶ـ۳. آنالیز طیف انعکاسی نمونه‌های ۴۶ و ۴۹ ..... ۸۲
۴ـ۶ـ۳. آنالیز اسپکتوفوتومتری نمونه‌های ۴۶ و ۴۹ ..... ۸۳
فصل پنجم ۸۵
نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۸۵
پیشنهادها ۸۷
منابع ۸۸

شکل ۲ـ۱ـ سنگ معدنی لاجورد ۷
شکل ۲ـ۲ـ نمونه‌ای از جواهرات ساخته شده از لاجورد ۷
شکل ۲ـ۳ـ نمونه‌ای از نقاشی‌های رنگ شده با استفاده از لاجورد (اولترامارین طبیعی) ۷
شکل ۲ـ۴ـ ساختار اولترامارین شامل مواضع گوگرد و سدیم در شبکه آلومیناسیلیکات ۹
شکل ۲ـ۵ـ شبکه آلومیناسیلیکاتی اولترامارین آبی حاوی آنیون S_3 و کاتیون Na ۱۰
شکل ۲ـ۶ـ ساختار رادیکال S_3^- ۱۲
شکل ۲ـ۷ـ بازتابش طیفی اولترامارین آبی ۱۳
شکل ۲ـ۸ـ ساختار رادیکال S_4^- ۱۳
شکل ۲ـ۹ـ بازتابش طیفی اولترامارین صورتی ۱۳
شکل ۲ـ۱۰ـ نمایی از اولترامارین سنتز شده ۱۴
شکل ۲ـ۱۱ـ توزیع اندازه ذرات اولترامارین آبی ۱۵
شکل ۲ـ۱۲ـ تصویر میکروسکوپ الکترونی اولترامارین آبی ۱۵
شکل ۲ـ۱۳ـ تصاویر SEM نمونه‌های حاوی الف) ۵٪، ب) ۱۰٪، ج) ۱۵٪ و د) ۲۰٪ رنگدانه ۲۰
شکل ۲ـ۱۴ـ میانگین تعداد اتمها بر مولکول سولفور در حالت گاز و مایع در نقطه بحرانی ۲۳
شکل ۲ـ۱۵ـ ساختار کائولینیت تصویر شده توسط بریندلی و ناکاهیرا ۲۴
شکل ۲ـ۱۶ـ ساختار شیمیایی کائولینیت همراه با پارامترهای شبکه ۲۴
شکل ۲ـ۱۷ـ ساختار لایه‌ای کائولینیت ۲۵
شکل ۲ـ۱۸ـ نمودار آنالیز حرارتی کائولن ۲۶
شکل ۲ـ۱۹ـ شبکه متاکائولینیت تصویر شده توسط بریندلی و ناکاهیرا ۲۷
شکل ۲ـ۲۰ـ چگونگی افزایش فاصله بین لایه‌ای رس ۲۸

شکل ۲ـ۲۱ـ نمایی از یک زئولیت طبیعی ۳۰
شکل ۲ـ۲۲ـ مراحل سنتز زئولیت ۳۱
شکل ۲ـ۲۳ـ ساختار SOD و LTA ۳۱
شکل ۲ـ۲۴ـ ساختار کنکرینیت و اریونیت ۳۲
شکل ۲ـ۲۵ـ آنالیز فازی نمونه‌های حاوی کنکرینیت و نسبت‌های مختلف Na_2/S در دمای ۸۰۰°C ۳۳
شکل ۲ـ۲۶ـ طیف FTIR نمونه‌ها با مقادیر مختلف Na در الف)۸۰۰°C و ب) ۵۰۰°C ۳۵
شکل ۲ـ۲۷ـ آنالیز فازی نمونه‌های حاوی کنکرینیت و نسبتهای مختلف Li2/S در دمای ۸۰۰°C ۳۵
شکل ۲ـ۲۸ـ طیف UV Vis نمونه‌های سنتز شده در ۸۰۰°C ۳۷
شکل ۲ـ۲۹ـ فرایند تولید کربنات سدیم ۳۸
شکل ۳ـ۱. آنالیز فازی کائولن مورد استفاده ۴۲
شکل ۳ـ۲. آنالیز فازی نانوکائولن مورد استفاده ۴۳
شکل ۳ـ۳ـ آنالیز فازی نمونه اسپانیایی ۴۴
شکل ۳-۴- فلوچارت مراحل انجام آزمایشات ۴۵
شکل ۳ـ۵ـ آنالیز حرارتی نانورس جهت تعیین دمای تشکیل متاکائولن ۴۶
شکل ۴ـ۱ـ آنالیز حرارتی مخلوط متاکائولن ۳۳٪، کربنات سدیم ۲۲٪، گوگرد ۳۴٪ و سیلیس ۴٪ ۵۶
شکل ۴ـ۲ـ تصویر نمونه ۳۳ ..... ۵۷
شکل ۴ـ۳ـ آنالیز فازی نمونه ۳۳ ..... ۵۸
شکل ۴ـ۴ـ آنالیز طیفی نمونه ۳۳ ..... ۵۹
شکل ۴ـ۵ـ طیف انعکاسی نمونه ۳۳ ..... ۶۰
شکل ۴ـ۶ـ مختصات رنگی نمونه ۳۳ در فضای رنگ cielab ۶۱
شکل ۴ـ۷ـ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ۳۳ ..... ۶۲
شکل ۴ـ۸ـ توزیع ذرات نمونه ۳۳ بر حسب درصد فراوانی ۶۲

شکل ۴ـ۹ـ تصویر رنگدانه‌های سنتزی الف)۳۵ و ب)۳۶. ..... ۶۳
شکل ۴ـ۱۰ـ آنالیز فازی نمونه‌های الف)۳۵ و ب)۳۶ شسته نشده و ج)۳۶ شسته شده..... ۶۴
شکل ۴ـ۱۱ـ آنالیز طیفی نمونه‌های الف)۳۵ و ب)۳۶..... ۶۵
شکل ۴ـ۱۲ـ تصویر نمونه‌های الف)۳۸، ب)۳۹، ج)۴۰ و د)۴۱..... ۶۷
شکل ۴ـ۱۳ـ آنالیز فازی نمونه‌های الف)۳۸، ب)۳۹، ج)۴۰ و د)۴۱، (Ne: نفلین و L: لازوریت)..... ۶۸
شکل ۴ـ۱۴ـ آنالیز طیفسنجی نمونه‌های الف)۳۸، ب)۳۹، ج)۴۰ و د)۴۱..... ۶۹
شکل ۴ـ۱۵ـ طیف انعکاسی نمونه‌های ۳۸ تا ۴۱..... ۷۱
شکل ۴ـ۱۶ـ مختصات رنگی نمونه‌های الف)۳۸، ب)۳۹، ج)۴۰ و د)۴۱ در فضای رنگ cielab..... ۷۲
شکل ۴ـ۱۷ـ تصویر نمونه‌های الف)۴۲ و ب)۴۳..... ۷۴
شکل ۴ـ۱۸ـ آنالیز فازی نمونه‌های الف)۴۲ وب)۴۳، (L: لازوریت، No: نوسین، Ne: نفلین)..... ۷۵
شکل ۴ـ۱۹ـ آنالیز طیفسنجی نمونه‌های الف)۴۲ وب)۴۳..... ۷۶
شکل ۴ـ۲۰ـ طیف انعکاسی نمونه‌های الف)۴۲ وب)۴۳..... ۷۷
شکل ۴ـ۲۱ـ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های الف)۴۲ وب)۴۳..... ۷۸
شکل ۴ـ۲۲ـ تصویر نمونه ۴۴..... ۷۹
شکل ۴ـ۲۳ـ تصویر نمونه‌های الف)۴۶، ب)۴۷، ج)۴۸ و د)۴۹..... ۷۹
شکل ۴ـ۲۴ـ آنالیز فازی نمونه ۴۴ (No: نوسین، SASS: سدیم آلومینا سیلیکات سولفات) ۸۱
شکل ۴ـ۲۵ـ آنالیز فازی نمونه‌های الف)۴۶،ب)۴۷،ج)۴۸و د)۴۹ (Ne: نفلین، No: نوسین،SASS: سدیم آلومینا سیلیکات سولفات و L: لازوریت) ۸۲
شکل ۴ـ۲۶ـ طیف انعکاسی نمونه‌های الف)۴۶ و ب)۴۹..... ۸۳

جدول۲ـ۱ـ فرمولاسیون اولترامارین قرمز و سبز ۱۷
جدول ۲ـ۲ـ آنالیز عنصری خاکستر و کائولن ۲۹
جدول ۲ـ۳ـ ساختار نمونه‌های سنتزشده با کنکرینیت و نسبتهای مختلف Na_2/S در دماهای مختلف ۳۴
جدول ۲ـ۴ـ ساختار نمونه‌های سنتز شده با کنکرینیت و نسبتهای مختلف Li_2/S در دماهای مختلف ۳۶
جدول ۳ـ۱. آنالیز اکسیدی کائولن مورد استفاده ۴۲
جدول ۳ـ۲. آنالیز مینرالی کائولن مورد استفاده ۴۲
جدول ۳ـ۳. آنالیز عنصری نانوکائولن مورد استفاده ۴۳
جدول ۳ـ۴. آنالیز مینرالی نانوکائولن مورد استفاده ۴۳
جدول ۳ـ۵. مشخصات مواد مورد استفاده در سنتز رنگدانه اولترامارین ۴۴
جدول ۳ـ۶ـ فرمولاسیون نمونه های تهیه شده ۴۷
جدول ۳ـ۷ـ برنامه‌های حرارتی نمونه‌های سنتز شده ۴۸
جدول ۳ـ۸. مشخصات دستگاه DLS ۵۱
جدول ۳ـ۹. توضیحات انجام آزمون توزیع اندازه ذرات ۵۱
جدول ۴ـ۱ـ نتایج حاصل از نمونه‌های ۱ تا ۳۴ سنتز شده در شرایط مختلف ترکیب، دما و اتمسفر ۵۴
جدول ۴ـ۲ـ مختصات رنگی نمونه ۳۳ ..... ۶۰
جدول ۴ـ۳ـ شرایط سنتز نمونه‌های ۳۵ و ۳۶ ..... ۶۳
جدول ۴ـ۴ـ شرایط سنتز و نتایج نمونه‌های ۳۷ تا ۴۱ ..... ۶۶
جدول ۴ـ۵ـ مختصات رنگی نمونه‌های ۳۸ تا ۴۱ ..... ۷۱
جدول ۴ـ۶ـ شرایط سنتز و نتایج ظاهری نمونه‌های ۴۲و ۴۳ ..... ۷۳
جدول ۴ـ۷ـ مختصات رنگی نمونه‌های ۴۲ و ۴۳ ..... ۷۷
جدول ۴ـ۸ـ شرایط سنتز و نتایج نمونه‌های ۴۴ تا ۴۹ سنتز شده تحت برنامه‌های حرارتی متفاوت ۸۰
جدول ۴ـ۹ـ مختصات رنگی نمونه‌های ۴۲ و ۴۳ ..... ۸۳

فصل اول

مقدمه

۱ـ۱. اهمیت رنگ‌دانه اولترامارین

اولترامارین یک رنگ‌دانه سرامیکی دما پایین است و تولید این نوع رنگ‌دانه‌ها به دلیل کاهش هزینه تولید، مقاومت شیمیایی زیاد و از همه مهمتر سازگاری با محیط زیست، امروزه به‌طور قابل توجهی در دستور کار محققان و صنعت‌گران قرار گرفته‌اند. استفاده از این رنگ‌دانه‌ها برای تولید محصولاتی که مستقیماً در تماس با موجود زنده است، می‌تواند حائز اهمیت باشد.

۱ـ۲. کاربرد

کاربرد این رنگ‌دانه به دلیل دارا بودن خواص خوب مانند، شدت رنگ عالی و از همه مهم‌تر بی‌خطر بودن آن، در صنایع مختلف مانند پلاستیک، وسایل آرایشی و بهداشتی، کاغذ، جوهر و ... حائز اهمیت است [۱و۴و۶و۱۰و۱۱]. از آنجاکه منابع طبیعی این رنگ‌دانه نسبت به کاربردهای آن، محدود است، بسیاری از پژوهش‌گران تلاش کرده‌اند با مطالعه ساختار برخی از رنگ‌دانه‌های طبیعی، آن را به‌صورت مصنوعی سنتز نمایند.

۱ـ۳. چگونگی ایجاد رنگ‌دانه

با توجه به آن‌که نفوذ گوگرد و سدیم در ساختار رس و ترکیب آن‌ها با یکدیگر می‌تواند زمینه ایجاد تغییرات رنگی جالبی را فراهم آورد [۵و۶و۹و۱۰و۱۱و۱۶]، در یک فرایند سنتزی با برقراری واکنش بین این عناصر از طریق ایجاد ترکیب بین گروه‌های کاتیونی و آنیونی و نفوذ آن‌ها درون شبکه آلومینوسیلیکاتی رس، می‌توان رنگ‌دانه اولترامارین را ایجاد نمود. در این حالت شبکه آلومینوسیلیکاتی، نقش مهمی را در پایداری حرارتی و شیمیایی آن بر عهده خواهد داشت و کائولن به دلیل شبکه آلومینوسیلیکاتی آن یکی از مهمترین ترکیبات مورد استفاده در سنتز این رنگ‌دانه بوده است. همچنین علاوه بر کائولن برخی از این رنگ‌دانه‌ها از مینرال لازوریت نیز به‌دست آمده‌اند که ساختار آن مانند کائولن، آلومیناسیلیکاتی است و حاوی قفسه‌های کوچک‌تر نسبت به کائولن می‌باشد، که عوامل رنگ‌زا داخل آن‌ها قرار می‌گیرند و سبب ایجاد رنگ‌های متنوعی می‌شوند.

۱ـ۴. هدف از تحقیق

اما به‌طور کلی در بسیاری از موارد فوق، فراوری این رنگ‌دانه مستلزم صرف زمان فراوری طولانی بوده است، از این‌رو در پروژه حاضر تلاش شد با جای‌گزینی نانورس به دلیل برخورداری از فعالیت سطحی بالا در فرمولاسیون این رنگ‌دانه، شرایط سنتز و خواص محصول فراوری شده مورد بررسی قرار گیرد و تا حد امکان بهبود یابد. در این راستا ابتدا ترکیب و شرایط بهینه جهت سنتز رنگ‌دانه اولترامارین با استفاده از کائولن مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه مقایسه خواص با جای‌گزینی نانوکائولن در ترکیب دنبال می-شود. یکی از مهمترین شرایط لازم برای سنتز این رنگ‌دانه، ایجاد محیط احیاست، که فراهم کردن آن بطوری‌که برای تمام نمونه‌ها شرایط اتمسفری یکسانی وجود داشته باشد، کار آسانی نیست و به دقت و توجه بالایی نیاز دارد، زیرا اتمسفر مورد استفاده تاثیر بسیاری در شدت و شید رنگ رنگ‌دانه حاصل دارد و معمولا سبب تغییر استوکیومتری ترکیب اولیه می‌شود.

همچنین یکی از اصلی‌ترین مواد اولیه مورد استفاده، گوگرد است که همراه با سدیم نقش عامل رنگ‌زا را به‌عهده دارد و حضور این عنصر در ترکیب در هنگام سنتز سبب ایجاد گاز سمی اکسید گوگرد می‌شود که خود مشکلات عمده‌ای را به دنبال دارد، و سعی می‌شود در حد امکان با حفظ این عنصر در ترکیب، هم از آلودگی‌های ناشی از آن جلوگیری شود و هم از هدر رفتن آن به‌عنوان یکی از منابع و تغییر ترکیب نمونه ممانعت نمود.

فصل دوم

مروری بر منابع مطالعاتی

۲ـ۱ـ رنگ‌دانه‌های معدنی

۲ـ۱ـ۱. تعریف

کلمه پیگمنت[1]، از اصطلاح لاتین پیگمنتیوم[2] ریشه گرفته است و در اصل به مفهوم ماده مولد رنگ است [۱-۳]. در واقع پیگمنت به ماده‌ای گفته می‌شود که از ذرات کوچکی تشکیل شده است که در عمل در محیط مورد استفاده نامحلول هستند و به علت خواص رنگ کنندگی آن به‌کار می‌رود. پیگمنت جزء مواد رنگ‌زا محسوب می‌شود. مواد رنگ‌زا به موادی گفته می‌شود که به دلیل خواص رنگ‌زایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ویژگی‌ای که رنگ‌دانه‌های معدنی را از رنگ‌های آلی محلول متمایز می‌کند، حلالیت کم آن‌ها در حلال‌ها و چسب‌ها است. همچنین رنگ‌دانه‌های آلی حاوی زنجیره‌های کربنی هستند و معمولا بر اساس ساختار شیمیایی‌شان طبقه‌بندی می‌شوند. رنگ‌دانه‌های معدنی معمولا ترکیبی از کاتیون‌های فلزی و آنیون‌های غیر فلزی هستند. رنگ‌دانه‌های معدنی در برابر نور خورشید مقاوم هستند و پایداری شیمیایی بالایی دارند. رنگ رنگ‌دانه‌ها به ترکیب شیمیایی، فرآیند ساخت، خلوص، شکل ذرات و توزیع اندازه ذرات آن‌ها و دیگر خواصشان بستگی دارد. رنگ‌دانه‌های معدنی طبیعی از دوران ماقبل تاریخ مورد شناسایی قرار گرفته و استفاده می‌شدند.

۲ـ۱ـ۲. تاریخچه

حدود ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح اخرای طبیعی سوزانده می‌شد تا رنگ‌دانه‌های قرمز، بنفش و سیاه مورد استفاده در سفال‌گری به‌دست آید [۱]. سولفید ارسنیک و زرد ناپلز آنتیموانات سرب اولین رنگ‌دانه‌های زرد شفاف بودند. اولترامارین (لاجورد مصنوعی)، آبی مصری و اسپینل آلومینیوم کبالت اولین رنگ‌دانه‌های آبی بودند. مرمر سبز و یک هیدروکسی کلرید مس سنتزی اولین رنگ‌دانه‌های سبز بودند. لعاب‌های رنگی برای آجر و به‌عبارتی رنگ‌دانه‌های سرامیکی به‌صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گرفت.

صنعت رنگ‌دانه در قرن هجدهم با محصولاتی مانند آبی برلین، آبی کبالت، سبز اسچیل[3] و زرد کروم آغاز شد. در قرن نوزدهم، اولترامارین سبز[4]، رنگ‌دانه‌های کبالت، رنگ‌دانه‌های اکسید آهن و

[1] pigment
[2] pigmentum
[3] Scheele
[4] Guignet

رنگ‌دانه‌های کادمیم به فاصله کم از یکدیگر تولید شدند. در قرن بیستم، رنگ‌دانه‌ها به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی علمی قرار گرفتند. در چند دهه اخیر، رنگ‌دانه‌های مصنوعی قرمز کادمیم، آبی منگنز، قرمز مولیبدن و اکسیدهای مخلوط با بیسموت به بازار آمدند. دی‌اکسید تیتانیم با ساختار آناتاز یا روتایل و اکسیدروی سوزنی به ترتیب به‌عنوان رنگ‌دانه‌های سفید و پرکن معرفی شدند. رنگ‌دانه‌های لوستر (رنگ‌دانه‌های جلوه فلزی، صدفی و تداخلی) نیز اهمیت قابل توجهی یافته‌اند.

۲ـ۱ـ۳. ترکیب شیمیایی

رنگ‌دانه‌های معدنی به جز چند مورد همگی اکسید، سولفید، هیدروکسید اکسید، سیلیکات، سولفات و یا کربنات هستند [۱]. این رنگ‌دانه‌ها معمولا متشکل از ذرات تک جزئی مثل اکسید آهن قرمز با ساختارهای بلوری تعریف شده، هستند. رنگ‌دانه‌های مخلوط و رنگ‌دانه‌های پایه‌دار از ذرات غیر یکنواخت یا چند جزئی تشکیل شده‌اند.

رنگ‌دانه‌های مخلوط رنگ‌دانه‌هایی هستند که در حالت خشک با رنگ‌دانه‌های دیگر یا پرکن‌ها مخلوط می‌شوند. برای مثال رنگ‌دانه‌های سبز کروم، مخلوطی از زرد کروم و آبی آهن هستند. اگر اجزا از نظر اندازه ذرات و شکل، چگالی، واکنش‌پذیری یا کشش سطحی متفاوت باشند، ممکن است در حین استفاده از هم جدا شوند.

۲ـ۱ـ۴. دسته بندی رنگ‌دانه‌های معدنی

رنگدانه های سفید

رنگدانه های رنگی

رنگدانه های سیاه

رنگدانه های لوستری

رنگدانه های لومینسنت

رنگدانه های فسفرسنت [۱].

۲ـ۲ـ رنگ‌دانه‌های اولترامارین

۲ـ۲ـ۱. رنگ‌دانه اولترامارین طبیعی (سنگ لاجورد)

۲ـ۲ـ۱ـ۱. تاریخچه

شکل ۲ـ۱ـ سنگ معدنی لاجورد [۵]

شکل ۲ـ۲ـ نمونه‌ای از جواهرات ساخته شده از لاجورد [۵]

شکل ۲ـ۳ـ نمونه‌ای از نقاشی‌های رنگ شده با استفاده از لاجورد (اولترامارین طبیعی) [۵]