

Dispersibility Promotion of the Carbon Black Pigments and Optimization of the Process Via Response Surface Methodology (RSM)

Majid Mazhar^{*}, Ali Reza Amani-Ghadim, Farid Naderi-Baher, Ahmad Pourhosein

Chemistry Department, Faculty of Basic Science, Azarbaijan Shahid Madani University, P. O. Code: 5375171379, Tabriz, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 01-09-2022

Accepted: 11-10-2022

Available online: 16-10-2022

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.2.6.3

Keywords:

Carbon Black

Surface modification

Pigment

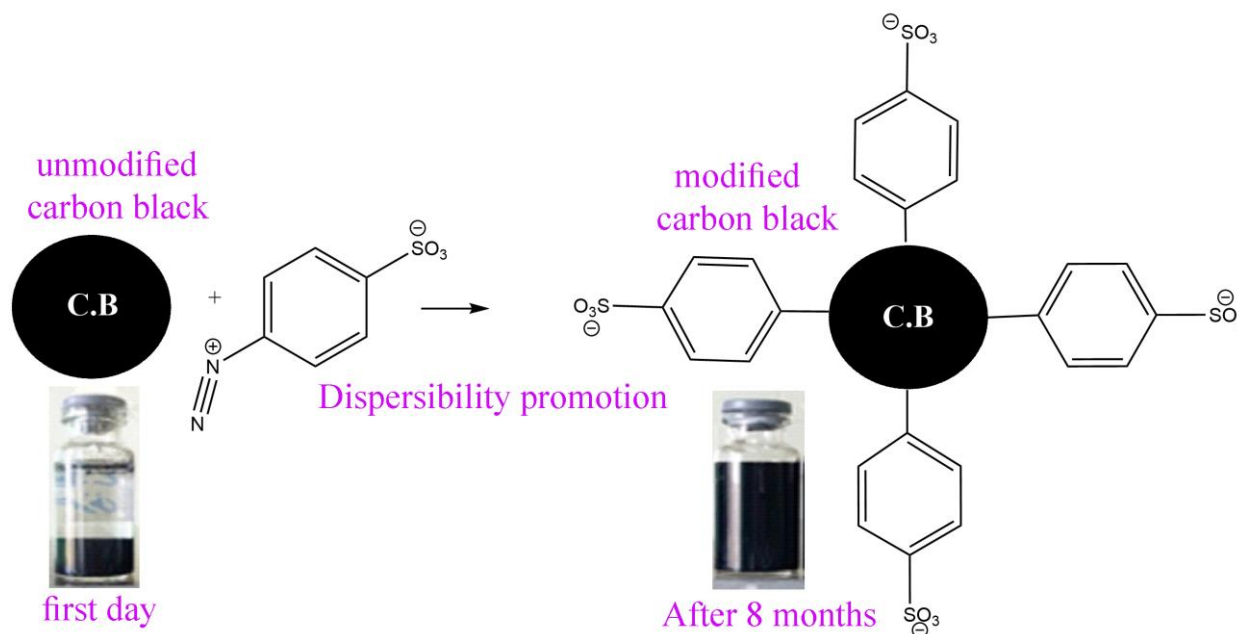
Diazotization

Dispersion

Sulfanilic acid

ABSTRACT

One of the main problems of the paint and ink industry is the dispersion of carbon black in water-based media. Surface modification of the particles was used as an effective method to overcome the problem. Diazotized sulfanilic acid was used to modify the carbon black surface as the modifier. Due to the diversity of effective parameters and vast levels, the RSM method was used to find a suitable range of the parameters (temperature, modifier amount, ultrasonic time, and pH) at 5 levels. The properties of the modified pigment were analyzed by DLS, TGA/DTG, and FT-IR. Also, the accuracy of the modification was confirmed. Optimum conditions for modification were pH = 3.66, temperatures around 25 °C, ultrasonic time of 30 minutes, and 6.25 mmol of the modifier. The optimally modified sample showed very high dispersion stability, so this sample has remained dispersed and stable for more than 8 months without any precipitation.



*Corresponding author: Majid_mazhar91@aut.ac.ir





ارتقا پخش شونده‌های رنگدانه‌های کربن سیاه در محیط‌های آبی و بهینه‌سازی فرآیند به روش روبه پاسخ

مجید مظهرقراملکی^{۱*}، علیرضا امانی قدیم^۲، فرید نادری باهر^۳، احمد پورحسین^۴

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹.

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹.

۳- کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹.

۴- کارشناسی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹.

چکیده

یکی از مشکلات صنعت رنگ و جوهر، پخش کربن سیاه در محیط آبی می‌باشد. به منظور رفع این مشکل، اصلاح سطحی رنگدانه‌های کربن سیاه با استفاده از دی‌آزوتاسیون اسید سولفانلیک و واکنش آن با این رنگدانه در دستورکار قرار گرفت. به علت تعدد عوامل اثرگذار، از روش روبه پاسخ (RSM) برای یافتن حدود مناسب استفاده گردیده و اثر چهار عامل دما، مقدار اصلاح‌کننده، زمان فراصوت و pH اصلاح در ۵ سطح بررسی گردید. خواص رنگدانه اصلاح‌شده توسط آزمون‌های (DLS, TGA/DTG, FTIR) مورد بررسی قرار گرفته و صحت اصلاح انجام یافته تأیید گردید. شرایط بهینه برای اصلاح pH=۳/۶۶ دماهای حدود ۱۷ درجه سانتی‌گراد زمان فراصوت ۳۰ دقیقه و مقدار اصلاح‌کننده ۶/۲۵ میلی مول تعیین گردید. نمونه اصلاح‌شده در شرایط بهینه، پایداری سوسپانسیون بسیار بالایی از خود نشان داد. به نحوی که این نمونه بیش از ۸ ماه بدون ایجاد هیچ گونه ته‌نشینی، به صورت معلق و پایدار باقی مانده است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۱۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۷/۲۴

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.2.6.3

واژه‌های کلیدی:

کربن سیاه

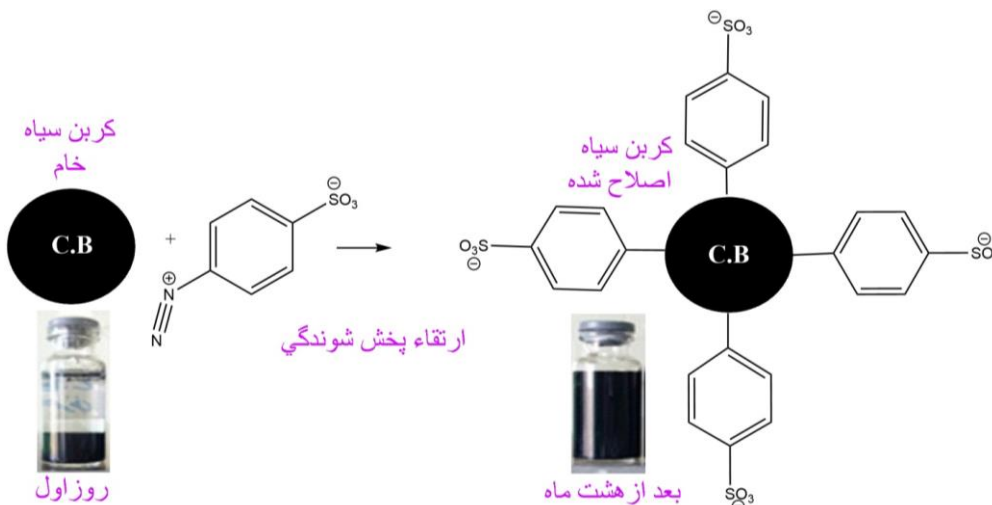
اصلاح سطحی

رنگدانه

دی‌آزوتاسیون

پخش شونده‌ها

اسید سولفانلیک

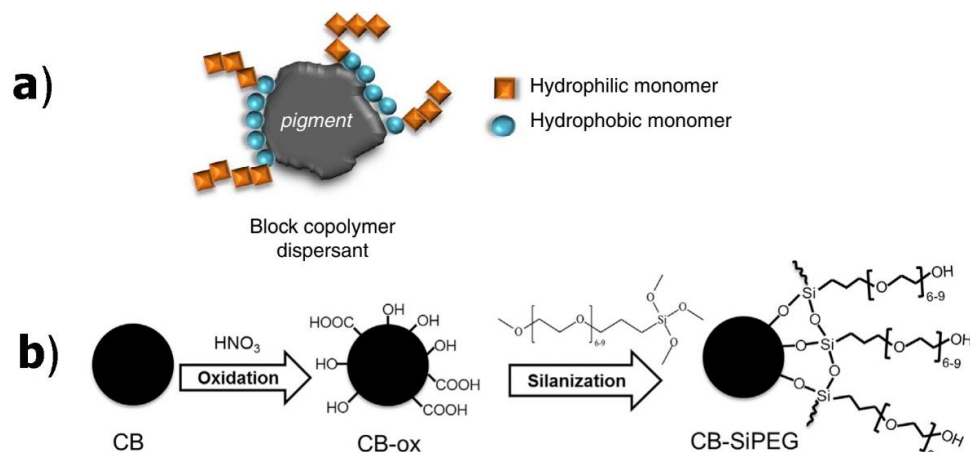


۱- مقدمه

کربن سیاه که اغلب حاوی ۹۹-۹۰ درصد کربن عنصری است، دارای ذراتی به شکل کروی و کریستالی با اندازه متفاوت می باشد. کوچک ترین واحدهای قابل پخش کربن سیاه، توده های نامنظم به اندازه ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر می باشد که این توده ها از دانه هایی کروی با قطر ۱۰ تا ۷۵ نانومتر تشکیل شده اند. کربن سیاه دارای خواص ویژه ای است که منجر به افزایش کاربرد آن در صنایع بسیاری شده است. از این ویژگی ها می توان به جذب پرتو UV، قدرت رنگ دهی فوق العاده، خاصیت ضد استاتیک، ثبات رنگی بالا در برابر هوا، نور و حرارت اشاره نمود [۴-۱]. این خواص باعث گردیده است که رنگدانه کربن سیاه به عنوان یک رنگدانه پر مصرف در صنایع رنگ سازی ساختمانی و خودرویی، جوهر سازی، لاستیک سازی و سایر صنایع مرتبط مورد استفاده قرار گیرد. این رنگدانه به روش های مختلفی تولید می گردد که بسته به روش تولید آنها، محصول را با نام های مختلفی از جمله سیاه فانوس^۱ - سیاه کوره^۲ - سیاه حرارتی^۳ - سیاه کانال^۴ نام گذاری می کنند. هر کدام از محصولات مورد اشاره، خلوص و خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی نیز دارند [۴]. با توجه به طبیعت آلی رنگدانه های کربن سیاه که به طور عمده از عنصر کربن ساخته شده اند، نیروهای واندروالسی قوی مابین ذرات ایجاد می گردد. اگرچه ممکن است گروه های عاملی معدودی به صورت کربونیل، هیدروکسی و یا اسید کربوکسیلیک بر روی سطح ذرات کربن سیاه حین فرآیند تولید ایجاد گردد ولی به دلیل تعداد کم این گروه ها، در عمل سطح این رنگدانه ها آب گریزی بالایی از خود نشان می دهد. این پدیده سبب می گردد که حین اختلاط این مواد با آب، رنگدانه های کربن سیاه دور خود تجمع یافته و در نتیجه پخش شونده گی مناسبی در محیط های آبی از خود نشان ندهند. بروز این پدیده سبب دشواری

تهیه پوش رنگ های پایه آب می گردد. همچنین ممکن است با صرف انرژی بسیار زیاد و استفاده از افزودنی های مناسب، بتوان این رنگدانه را در پوش رنگ های آبی پخش نمود ولی به دلایل ذکر شده در بالا، مخلوط حاصل، پایداری لازم را نداشته و نهایتا بعد از گذشت مدت زمان نسبتا کم، رنگدانه های کربن سیاه در مخلوط ته نشین شده و تجمع دوباره آنها اتفاق می افتد. جهت مقابله با این پدیده، محققان مختلف، راهکارهای متفاوتی را ارائه می دهند. راهکارهای پیشنهاد شده را می توان در دو سازوکار ممانعت فضایی و دفع الکترواستاتیک تقسیم بندی نمود. در روش ممانعت فضایی، پلیمرهایی با زنجیره های بلند بر روی ذرات کربن سیاه به روش های مختلفی متصل می گردند که وجود این زنجیره ها که غالبا تلاش می گردد آب دوست باشند، بر روی ذرات کربن سیاه مانع از نزدیک شدن دو ذره به یکدیگر شده و در نتیجه تجمع رخ نمی دهد [۵-۱]. اتصال پلیمرها بر روی ذرات رنگدانه در این روش، می تواند به صورت فیزیکی [۶] و یا شیمیایی [۷-۹] باشد. در روش فیزیکی، معمولا پلیمر مد نظر به واسطه نیروهای واندروالسی به سطح کربن سیاه جذب می گردد که معمولا در این روش از کوپلیمرهای بلوکه استفاده می شود که در آنها بلوکی با طبیعت غیرقطبی وجود دارد که این بلوک با ایجاد نیروهای بین مولکولی واندروالسی به سطح ذرات کربن سیاه جذب شده و بلوک های دیگر که قطبی هستند، سبب پخش این ذرات در محیط آبی می گردند. این روش در شکل (a) ۱ به صورت طرح واره نشان داده شده است.

- ¹ Lamp Black
- ² Furnace Black
- ³ Thermal Black
- ⁴ Channel Black



شکل ۱: اصلاح ذرات کربن سیاه با استفاده از پلیمرها، (a) اتصال فیزیکی اصلاح کننده به کربن سیاه [۶]، (b) پیوند شیمیایی اصلاح کننده به کربن سیاه [۸].

Figure 1: Modification of carbon black pigments via polymeric materials: a) physical interaction of the modifier b) chemically bonded modifier [8].

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

کربن سیاه مورد استفاده در این مطالعه، به صورت صنعتی از شرکت Degussa آلمان با کد FW200 تهیه گردید. این رنگدانه بدون هیچ نوع اصلاح و یا خالص‌سازی و به همان صورت خریداری شده، مورد استفاده قرار گرفت. اسید سولفانلیک مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک (Merck) تهیه گردید. کربنات سدیم، اسید سولفامیک، اسید هیدروکلریک و سدیم نیتريت از شرکت سیگما آلدريچ (Sigma Aldrich) خریداری شده و بدون خالص‌سازی اضافی، مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند اصلاح سطح کربن

سیاه به وسیله روش رویه پاسخ

به منظور بهینه‌سازی فرآیند اصلاح سطح ذرات کربن سیاه جهت رسیدن به بیشترین مقدار اصلاح سطح از روش رویه پاسخ و طراحی ترکیب مرکزی^۲ (CCD) استفاده شد. در این روش متغیرهای ورودی شامل عواملی است که سطوح آن‌ها در واحدها و بازه‌های مختلف هستند. با توجه به آزمایش‌های اولیه انجام گرفته، چهار عامل pH، مدت زمان فراصوت (min)، دما (°C) و مقدار اصلاح‌کننده (mmol) به عنوان عوامل موثر اصلی (متغیر مستقل) و میزان مقاومت بر حسب KΩ به عنوان پاسخ در نظر گرفته شدند و تمام عوامل در پنج سطح مختلف (-α, ۰, +۱, +α) مورد بررسی قرار گرفتند. محدوده و طرح مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است. طراحی آزمایش‌ها و آنالیز نتایج حاصل توسط نرم‌افزار Minitab 14 انجام گردید. براساس طراحی CCD، ۳۰ آزمایش برای ۴ عامل در پنج سطح توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد که شرایط آزمایش‌های پیشنهادی در جدول ۲ ارائه گردیده است.

جدول ۱: مقادیر واقعی و کدگذاری شده متغیرهای مستقل استفاده شده در طراحی آزمایش‌ها.

Table 1: Real and coded values of independent variables used in the design of experiments.

سطوح پارامترها					متغیرهای مستقل
+α	+۱	صفر	-۱	-α	
۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	زمان فراصوت (دقیقه)
۱۳	۱۰	۷	۴	۱	pH
۱۲	۹/۱۲۵	۶/۲۵	۳/۳۷۵	۰/۵	مقدار اصلاح‌کننده (mmol)
۴۳	۳۳	۲۳	۱۳	۳	دما (°C)

در حالی که در روش شیمیایی، پلیمر با ایجاد پیوندهای کووالانسی، به سطح ذرات کربن سیاه متصل می‌گردد.

به عنوان مثال روئیز^۱ و همکارانش از پلی اتیلن گلیکول (PEG) برای اصلاح سطح ذرات کربن سیاه و افزایش پایداری دیسپرژن آن استفاده کردند. آن‌ها به این منظور ابتدا ذرات کربن سیاه را با اسید نیتريك (HNO₃) اکسید نموده تا گروه‌های عاملی مختلف بر روی سطح ذرات ایجاد شود. سپس پلی اتیلن گلیکول را به روش سیلان‌دار کردن، به صورت کووالانسی، روی سطح کربن سیاه اتصال دادند. در نتیجه این اصلاح، آب‌دوستی و پایداری پخش ذرات کربن سیاه افزایش یافت و میزان اصطکاک این رنگدانه‌ها به خاطر اصلاح سطح، کاهش چشمگیری داشت [۸].

ایراد روش استفاده از پلیمرها برای اصلاح سطح ذرات کربن سیاه به منظور افزایش پخش‌شوندگی آن‌ها در محیط‌های آبی، هزینه زیاد، پیچیدگی و تعدد واکنش‌های لازم، احتمال متاثر شدن رنگ رنگدانه از روش اصلاح و در نهایت عدم امکان تجاری‌سازی محصول به دلایل مذکور می‌باشد. در مقابل روش استفاده از پلیمرها که برای ایجاد ممانعت فضایی مورد استفاده قرار می‌گرفت، روش باردار کردن ذرات می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب که در آن ایرادات مذکور مرتفع گردیده اند، معرفی گردد. نکته مهم در تحقق این امر، استفاده از مواد ارزان قیمت، سادگی روش اصلاح و پایداری بالای رنگدانه پخش شده در محیط اعمالی و عدم تاثیرگذاری در رنگ رنگدانه می‌باشد.

یکی از روش‌های اصلاح مواد کربنی، استفاده از نمک‌های دی‌آزونیوم می‌باشد که با استفاده از این روش، گروه‌های عاملی مختلفی از جمله گروه‌های آنتراکینونی [۱۰]، نیترو فنیل [۱۱]، پارا آزوبنزن [۱۲]، هیدروکسی بنزین [۱۳] و سایر گروه‌ها [۱۴] بر روی بسترهای مختلف ایجاد می‌گردد. این روش، به عنوان یک روش ساده، سریع و با صرفه اقتصادی بالا معرفی گردیده است [۱۰]. با مراجعه به منابع علمی، مشاهده می‌گردد که از این روش، در کاربردهای مختلفی استفاده گردیده است [۱۷، ۱۵، ۱۳]. در این مطالعه، تلاش می‌گردد تا با استفاده از نمک دی‌آزونیوم اسید سولفانلیک که یک ماده ارزان قیمت و در دسترس می‌باشد، جهت اصلاح سطحی رنگدانه کربن سیاه استفاده نموده و عوامل اثر گذار بر روی این اصلاح را به روش رویه پاسخ بهینه نمود. روش رویه پاسخ، یک روش آماری بسیار پرکاربرد جهت بهینه‌سازی اثر عوامل مختلف در یک فرآیند و بررسی برهم‌کنش‌های موجود بین آن عوامل می‌باشد که در دهه‌های اخیر به مقدار زیادی مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۹، ۱۸].

² Central composite design

¹ Ruiz

جدول ۲: شرایط آزمایش‌های پیشنهاد شده توسط CCD جهت بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیندهای اصلاح سطح رنگدانه کربن سیاه.

Table 2: Test conditions proposed by CCD to optimize and model carbon black surface modification processes.

Run	HCl (ml)	NaNO ₂ (g)	مقدار دی آزو (mmol)	دما (°C)	زمان (دقیقه)	pH	Std	مقدار مقاومت (کیلوهاجم)	
								پیش‌بینی شده توسط مدل	اندازه‌گیری شده به صورت تجربی
خام	-	-	-	-	-	-	-	-	۲۳
۱	۲/۷۴	۰/۶۳۰	۹/۱۲۵	۱۳	۴۰	۱۰	۱۲	۲/۹۸	۳/۵
۲	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۳۰	۱۳	۱۸	۱۶/۱۲	۱۵/۹
۳	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۳۰	۷	۲۵	۳/۱۸	۳/۷
۴	۱	۰/۲۳۳	۳/۳۷۵	۳۳	۴۰	۴	۷	۱۰/۸۶	۱۰/۵
۵	۱	۰/۲۳۳	۳/۳۷۵	۱۳	۴۰	۸	۴	۳/۱۴	۳/۶
۶	۳/۶	۰/۸۳۰	۱۲	۲۳	۳۰	۷	۲۴	۱۱/۵۷	۱۱/۵
۷	۱	۰/۲۳۳	۳/۳۷۵	۳۳	۴۰	۱۰	۸	۲/۹۷	۳/۴
۸	۱	۰/۲۳۳	۳/۳۷۵	۱۳	۴۰	۴	۳	۸/۹۲	۹/۷
۹	۲/۷۴	۰/۶۳۰	۹/۱۲۵	۱۳	۲۰	۱۰	۱۰	۴/۲۶	۴/۶
۱۰	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۵۰	۷	۲۰	۱۰/۶۹	۱۰/۲
۱۱	۲/۷۴	۰/۶۳۰	۹/۱۲۵	۱۳	۲۰	۴	۹	۴/۵۹	۴/۶
۱۲	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۳۰	۷	۲۷	۸/۵۵	۹/۲
۱۳	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۳۰	۷	۲۹	۳/۴	۴/۶
۱۴	۲/۷۴	۰/۶۳۰	۹/۱۲۵	۳۳	۴۰	۴	۱۵	۹/۰۱	۹/۶
۱۵	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۳۰	۱	۱۷	۴/۲۶	۴/۴
۱۶	۲/۷۴	۰/۶۳۰	۹/۱۲۵	۳۳	۲۰	۴	۱۳	۶/۴۹	۵/۹
۱۷	۲/۷۴	۰/۶۳۰	۹/۱۲۵	۳۳	۲۰	۱۰	۱۴	۳/۷۳	۲/۹
۱۸	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۴۳	۳۰	۷	۲۲	۱۳/۱۳	۱۴/۱
۱۹	۲/۷۴	۰/۶۳۰	۹/۱۲۵	۳۳	۴۰	۱۰	۱۶	۸/۶۸	۷/۹
۲۰	۰/۰۱۵	۰/۰۳۴۵	۰/۵	۲۳	۳۰	۷	۲۳	۶/۳۷	۶/۱
۲۱	۱	۰/۲۳۳	۳/۳۷۵	۱۳	۲۰	۴	۱	۵/۹	۵/۳۵
۲۲	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۳۰	۷	۳۰	۴	۳/۵
۲۳	۱	۰/۲۳۳	۳/۳۷۵	۱۳	۲۰	۱۰	۲	۵/۴	۳/۴
۲۴	۱	۰/۲۳۳	۳/۳۷۵	۳۳	۲۰	۱۰	۶	۴/۲۵	۳/۴
۲۵	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۳۰	۷	۲۶	۳/۹۳	۴/۵
۲۶	۱	۰/۲۳۳	۳/۳۷۵	۳۳	۲۰	۴	۵	۳/۹۳	۳/۳
۲۷	۲/۷۴	۰/۶۳۰	۹/۱۲۵	۱۳	۴۰	۴	۱۱	۳/۹۳	۳/۴
۲۸	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۱۰	۷	۱۹	۳/۹۳	۳/۸
۲۹	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۳	۳۰	۷	۲۱	۳/۹۳	۳/۶
۳۰	۱/۹	۰/۴۳۱	۶/۲۵	۲۳	۳۰	۷	۲۸	۳/۹۳	۱/۴

۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شده و بعد از تکمیل واکنش، نیتريت اضافی با اسید سولفامیک خنثی گردید. در یک بشر دیگر، ۰/۵ گرم کربن سیاه توزین شده و در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت معین (مطابق جدول ۲) جهت پخش شدن ذرات کربن سیاه در حمام فراصوت قرار داده شد. محلول دی‌آزونیوم آماده شده تحت pH و دمای مشخص مطابق جدول ۲ به آهستگی به محلول پخش‌شده کربن سیاه اضافه گردیده و بعد از ۳ ساعت همزدن توسط هم‌زن مغناطیسی، سانتریفیوژ گردید. نهایتاً رسوبات حاصل بعد از سه مرتبه شستشو با آب مقطر، در آون، تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

۲-۴-۲- آنالیز مقاومت‌سنجی کربن سیاه بدون اصلاح و کربن سیاه اصلاح‌شده

جهت اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی مخلوط آبی کربن سیاه خام و نمونه‌های اصلاح‌شده، ابتدا بعد از سانتریفیوژ، رسوبات با آب ۳ مرتبه شستشو شد و سپس در آون تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در مرحله بعد، ۰/۱ گرم نمونه خشک شده در ۱۰ میلی‌لیتر آب پخش‌شده و به مدت ۱۵ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. بعد از فراصوت به‌وسیله دستگاه مقاومت‌سنج، مقدار مقاومت توسط الکترودها در فواصل یکسان و ثابت اندازه‌گیری شد.

^۱ Dynamic light scattering

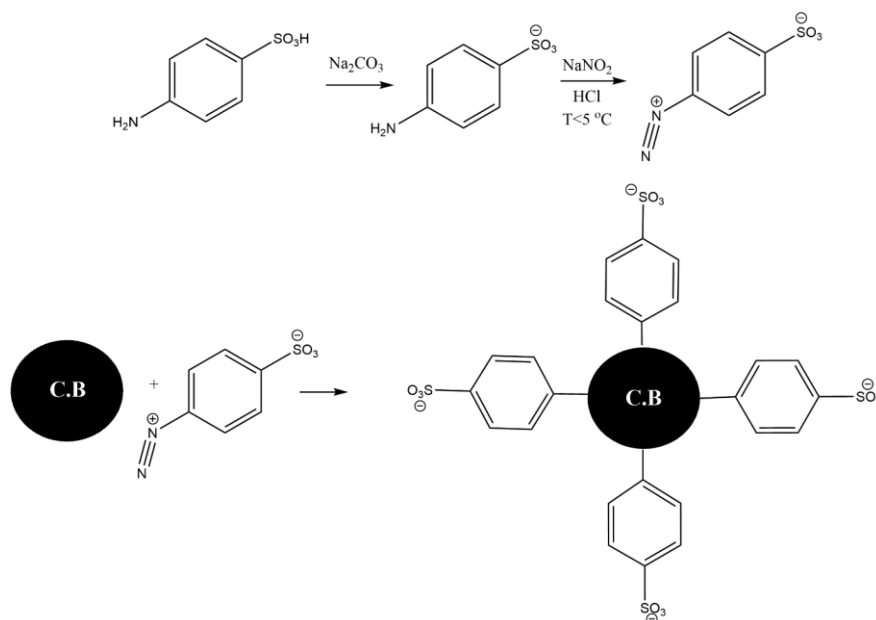
۲-۳- تجهیزات آزمایشگاهی

برای بررسی اندازه ذرات از دستگاه پراش نور دینامیکی^۱ ساخت شرکت Malvern استفاده گردید. تست‌های FTIR با دستگاه Bruker آلمان مدل VECTOR22 اخذ گردیدند. آنالیز حرارتی نمونه‌های اصلاح‌شده با دستگاه Mattler Toledo, TGA/SDTA851e ساخت سوئیس مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز هدایت‌سنجی با دستگاه Victor 86D انجام پذیرفت. کلیه وزن‌سنجی‌ها با ترازوی ۵ رقم MSE306P00.DM ساخت شرکت Sartorius، آلمان، انجام گرفت.

۲-۴-۲- روش کار

۲-۴-۲-۱- روش اصلاح رنگدانه کربن سیاه

مطابق شکل (۲)، جهت اصلاح سطح رنگدانه کربن سیاه، ابتدا مقدارهای مشخصی از اسید سولفانلیک (جدول ۲) به ۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و حین همزدن جهت تسهیل در حل شدن اسید سولفانلیک، کربنات سدیم تا pH=۷ اضافه شد تا ماده مذکور به طور کامل حل شود. سپس مقدار مشخصی سدیم نیتريت (جدول ۲) به محلول اسید سولفانلیک اضافه شد. محلول حاصل در داخل حمام یخ قرار گرفت تا دمای آن زیر ۵ درجه سانتی‌گراد برسد. سپس مطابق جدول ۲، حجم معینی از اسید هیدروکلریک به صورت قطره قطره به ترکیب اضافه شد. در طی فرآیند دی‌آزوتاسیون و بعد از اتمام آن، جهت بررسی وجود نیتريت کافی در محلول، از کاغذ نشاسته استفاده شد. محلول حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای زیر



شکل ۲: سازوکار اصلاح سطح ذرات کربن سیاه.

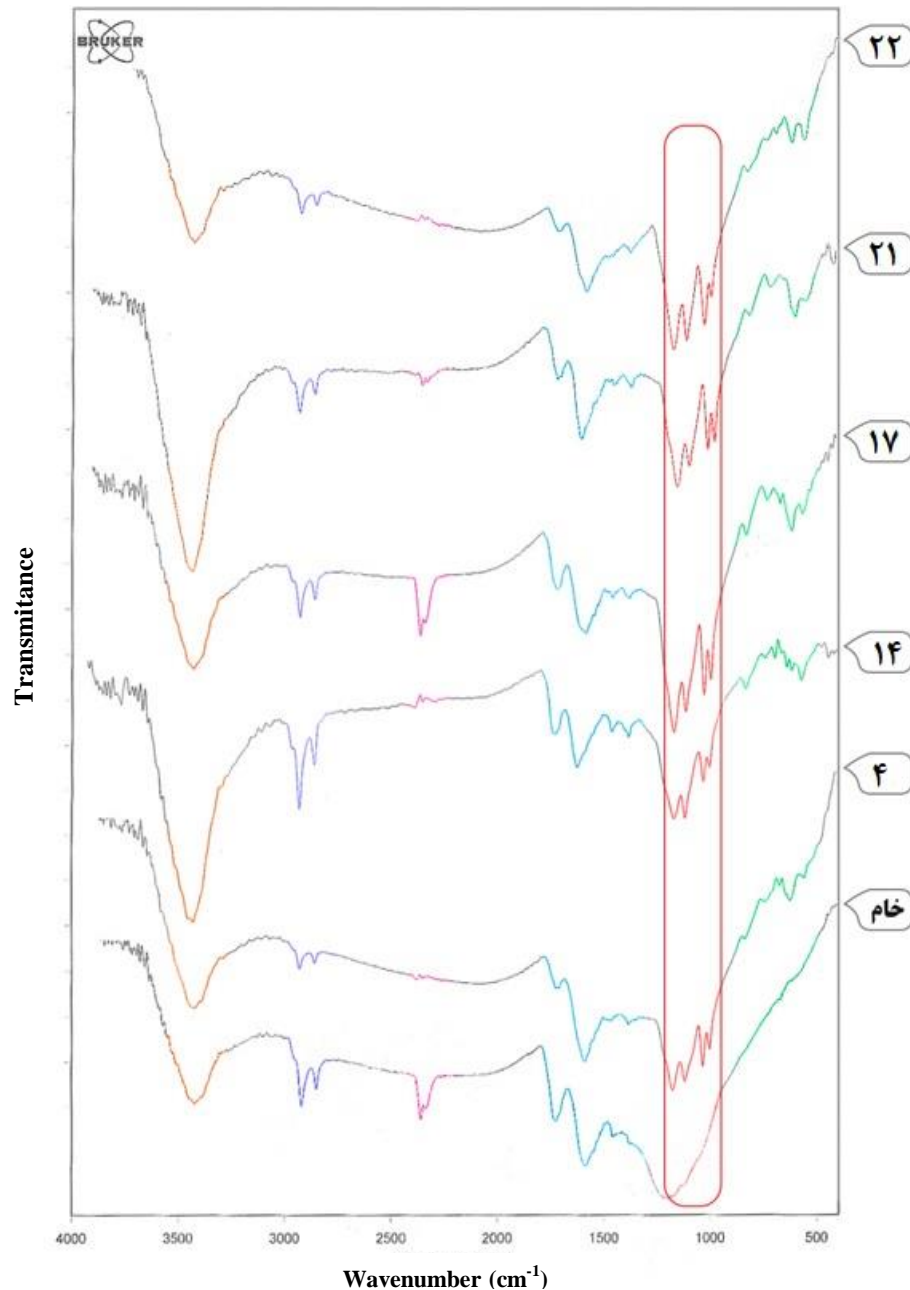
Figure 2: The surface modification mechanism of carbon black particles.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی کربن سیاه اصلاح‌شده

جهت بررسی صحت اصلاح و اثر آن بر خواص رنگدانه، طیف FTIR و آنالیز DLS، زتا پتانسیل و آنالیز حرارتی از رنگدانه‌های اصلاح‌شده انجام گرفت که در زیر به بررسی نتایج بدست آمده پرداخته می‌شود. شکل ۳ طیف FTIR را برای کربن سیاه خام و کربن سیاه اصلاح‌شده (نمونه‌های ۴-۱۴-۱۷-۲۱-۲۲) نشان می‌دهد. در این طیف، یک پیک نسبتاً پهن در

محدوده $3635-3423\text{ cm}^{-1}$ ایجاد شده است که به ارتعاش کششی OH فنولی اختصاص دارد. پیک مشاهده شده در محدوده $2921-2851\text{ cm}^{-1}$ مربوط به OH کششی گروه اسید کربوکسیلیک می‌باشد [۲۰]. یک پیک ضعیف در طول موج 2260 cm^{-1} مربوط به CO_2 می‌باشد [۲۱]. پیک 1724 cm^{-1} به C=O کششی گروه اسید کربوکسیلیک تعلق دارد. پیک‌های 1584 و 1206 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C=C کششی حلقه آروماتیکی و C-O کششی می‌باشد [۲۲، ۲۳].



شکل ۳: طیف FTIR کربن سیاه خام و نمونه‌های (۴-۱۴-۱۷-۲۱-۲۲) مربوط به کربن سیاه اصلاح‌شده.

Figure 3: FTIR spectrum of raw carbon black and modified samples (4-14-17-21-22).

دمایی ۳۵۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است و در این محدوده در نمونه‌های اصلاح شده کاهش وزن محسوسی قابل مشاهده نیست بنابراین، گروه سولفون در آن دما تخریب نشده و همراه با کربن سیاه تخریب می‌شود. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که گروه سولفون مقاومت حرارتی کربن سیاه را کاهش نمی‌دهد و تاثیری بر مقاومت حرارتی کربن سیاه ایجاد نمی‌کند [۲۶]. بنابراین اصلاح رنگدانه کربن سیاه به روش مذکور مقاومت حرارتی این رنگدانه را به طور قابل توجهی کاهش نداده و می‌توان از آن در کاربردهایی که نیاز به دمای بالا دارند، استفاده نمود.

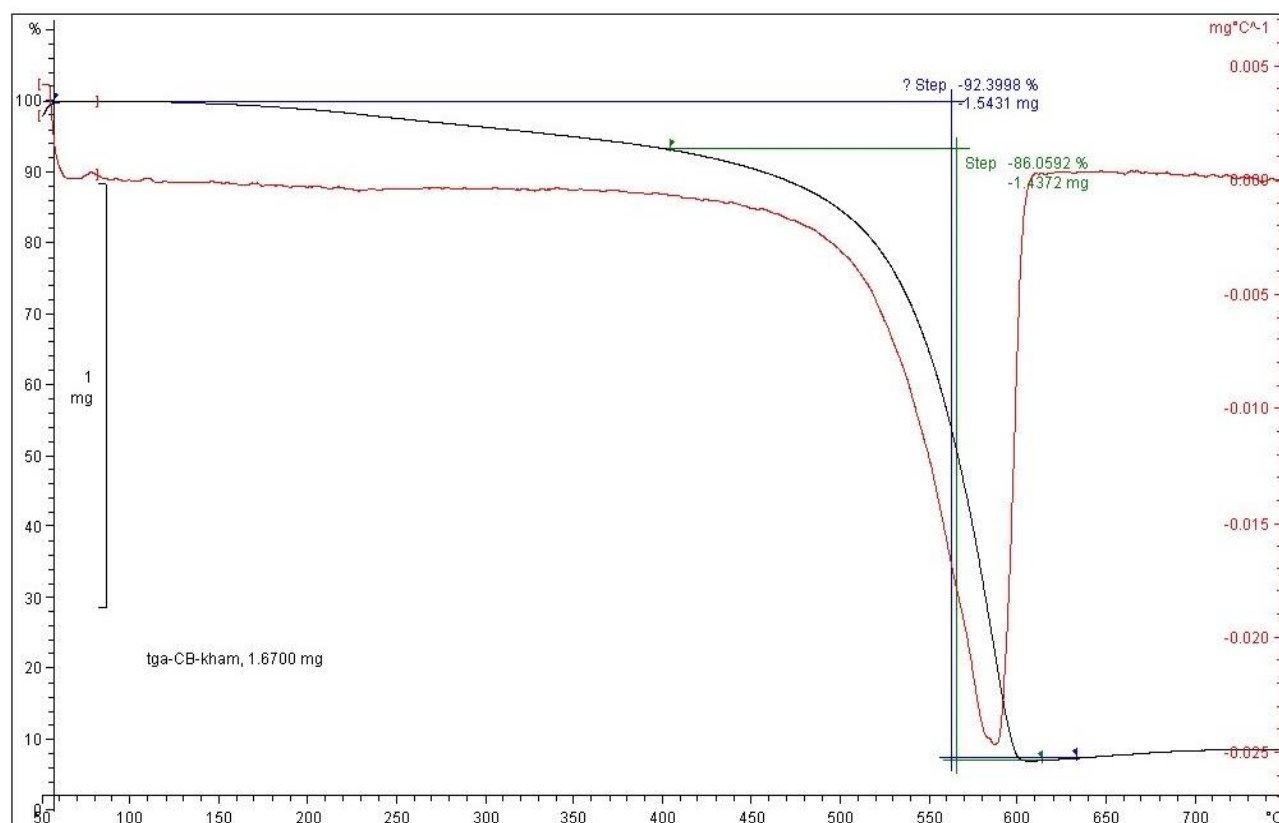
۳-۳- آنالیز DLS و پتانسیل زتا برای کربن سیاه بدون اصلاح و کربن سیاه اصلاح شده

جهت تجزیه و تحلیل تعیین اندازه ذرات و توزیع ذرات در محیط مایع و همچنین اندازه‌گیری میزان بار سطحی ذرات، از روش پراکندگی نور دینامیکی و پتانسیل زتا استفاده شد. تفاوت قابل توجهی در توزیع اندازه ذرات هیدرودینامیکی کربن سیاه خام و کربن سیاه اصلاح شده وجود دارد. نتایج آنالیز DLS در شکل ۶ آورده شده است.

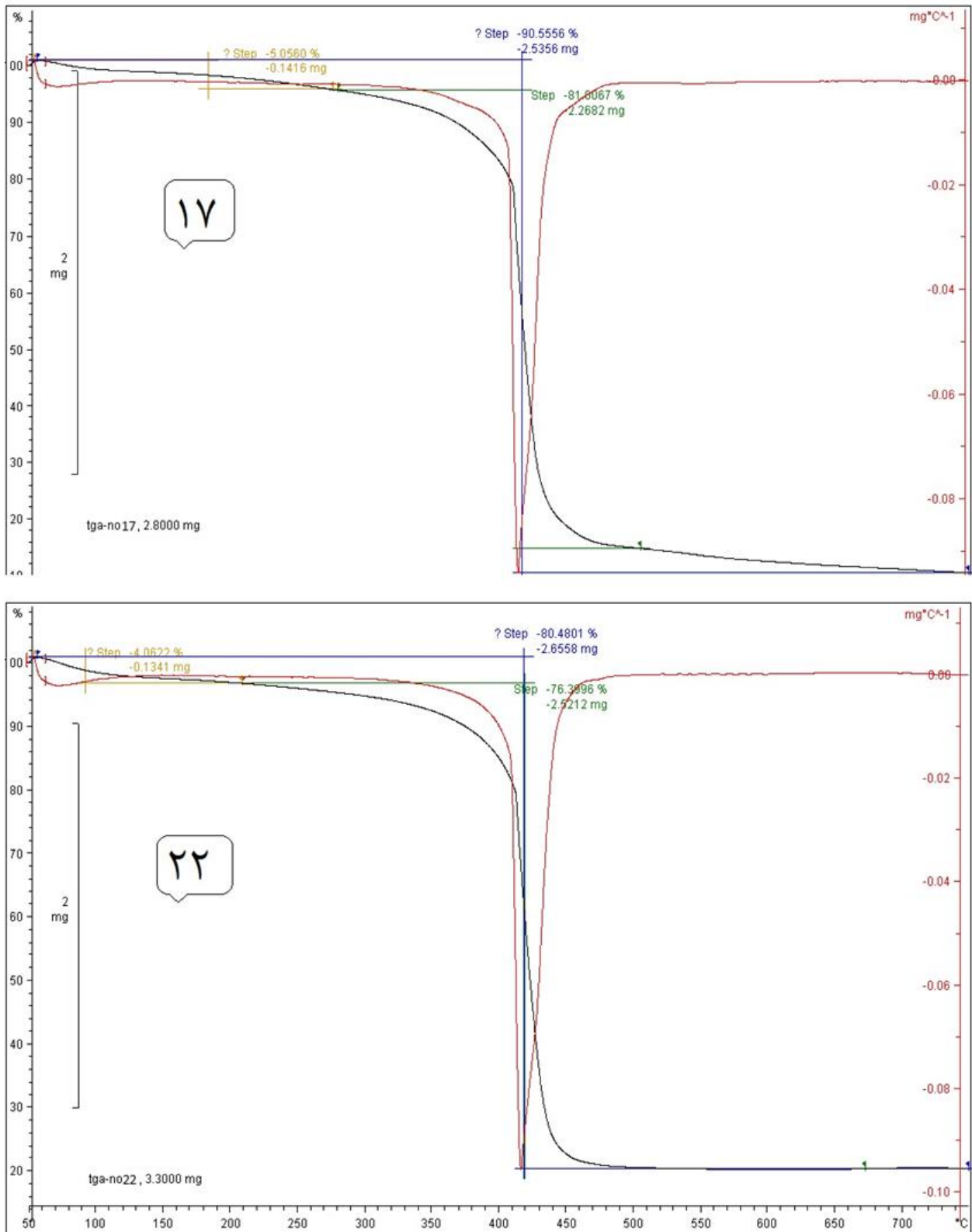
پیک‌های جدیدی در کربن سیاه اصلاح شده، پدید آمده که وجه تمایز کربن سیاه اصلاح شده با کربن سیاه خام هست. پیک‌های $834-617 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب به ارتعاشات کششی S-O و C-S تعلق دارند. همچنین پیک‌های $1173-1123-1034-1005 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی و خمشی متقارن و نامتقارن S=O گروه سولفون مربوط می‌باشد که نشان دهنده تشکیل پیوند کوالانسی اسید سولفانلیک بر روی کربن سیاه هست [۲۴، ۲۵]. مجموعه این پیک‌ها موید اصلاح رنگدانه کربن سیاه توسط اسید سولفانلیک دی آزوتی شده می‌باشد.

۳-۲- آنالیز TGA/DTG کربن سیاه خام و کربن سیاه اصلاح شده

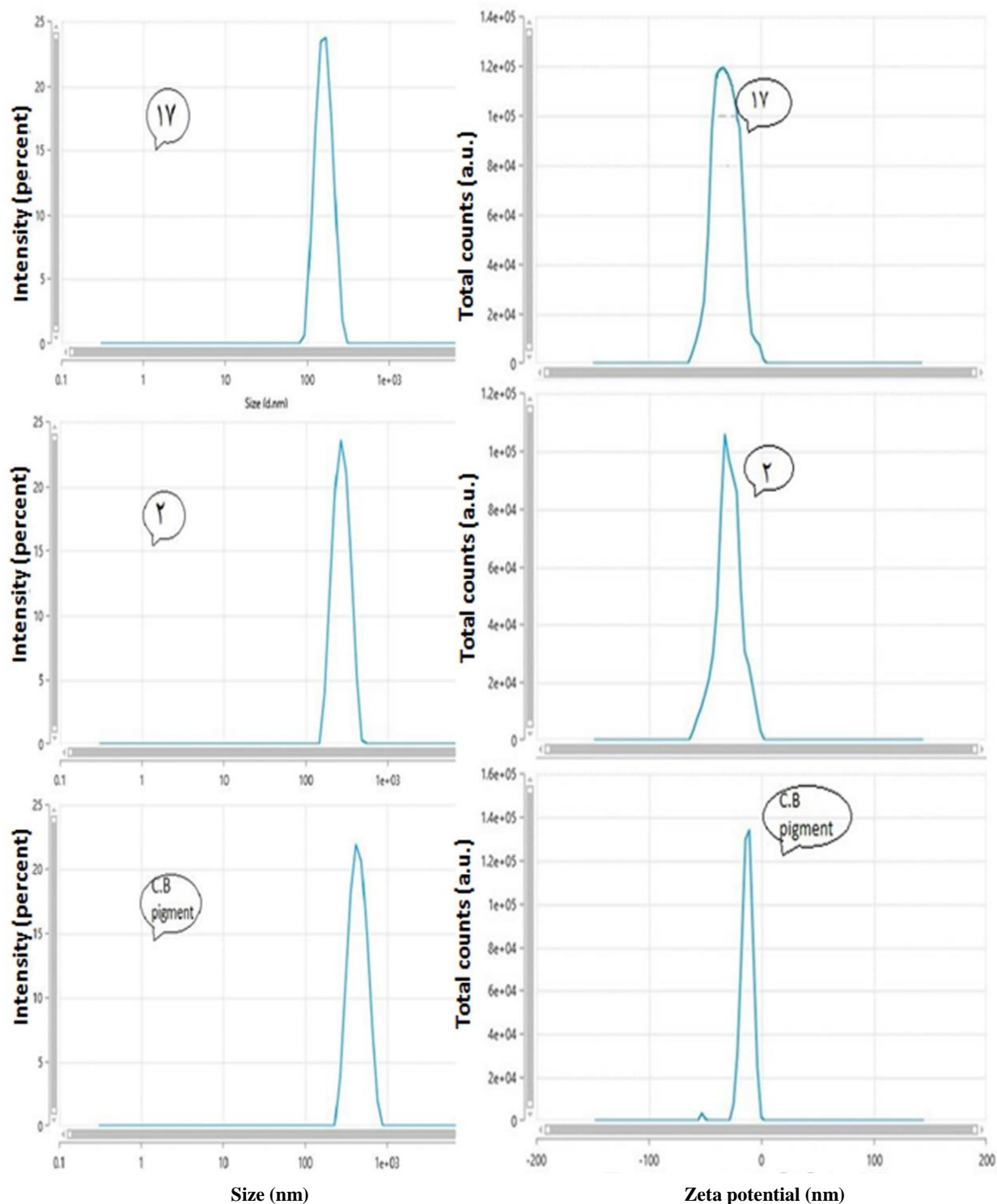
شکل ۴ کاهش وزن کربن سیاه خام و شکل ۵ کاهش وزن نمونه‌های اصلاح شده ۷ و ۱۲ را نشان می‌دهد. محدوده دمایی تخریب کربن سیاه خام بین ۶۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. مطابق شکل ۵ کاهش وزن حدود ۵ درصد تا دمای زیر ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، به تبخیر آب سطحی ذرات نسبت داده شده است. با توجه به اینکه، تخریب حرارتی گروه سولفون بین محدوده



شکل ۴: آنالیز TGA/DTG کربن سیاه خام.
Figure 4: TGA/DTG analysis of raw carbon black.



شکل ۵: آنالیز TGA/DTG نمونه‌های اصلاح‌شده ۱۷ و ۲۲ به عنوان نماینده رنگدانه‌های اصلاح‌شده.
Figure 5: TGA/DTG analysis of modified samples (17 and 22) as representative samples.



شکل ۶: نتایج آنالیز DLS و پتانسیل زتا مربوط به نمونه‌های کربن سیاه بدون اصلاح و نمونه‌های اصلاح شده ۲ و ۱۷.

Figure 6: DLS and zeta potential of unmodified carbon black and modified samples (2 and 17).

کاهش یافته است. مطابق شکل (۶)، پتانسیل زتا برای ذرات کربن سیاه بدون اصلاح، $-۷/۰۶$ mV گزارش شده است. برای نمونه‌های اصلاح شده (۲) و (۱۷)، پتانسیل زتا به ترتیب -۲۵ mV و -۴۳ mV

مطابق انتظار اندازه بیشتر ذرات کربن سیاه بدون اصلاح حدود (۴۲۰ ± ۵۰) nm می‌باشد. در نمونه‌های اصلاح شده (۲) و (۱۷) سایز ذرات به ترتیب به (۲۶۷ ± ۴۰) nm و (۱۴۶ ± ۲۰) nm

گردید که نتایج حاصله از ANOVA (که توسط نرم‌افزار Minitab بدست آمدند) در جدول ۳ ارائه شده است. اهمیت و معنی‌دار بودن مدل درجه دوم با چهار معیار آزمون نسبت‌های فیشر^۱ (آزمون F)، آزمون میزان دقت مدل (LOF)، ضرایب R² و R² (Adj.) و همچنین آنالیز باقیمانده‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. در مدل پیشنهاد شده مقدار F تجربی محاسبه شده برای رگرسیون مدل (سطر اول از جدول ۳) بسیار بزرگ‌تر از مقدار بحرانی آن (۲/۳۵۲) در سطح اطمینان ۹۵ درصد می‌باشد، که موید معنی‌دار بودن مدل است [۲۷]. همچنین مقدار P مربوطه نیز، کوچک‌تر از ۰/۰۵ (در سطح اطمینان ۹۵ درصد) می‌باشد که تاییدی بر مناسب بودن مدل برای پیش‌بینی نتایج تجربی است.

معیار بعدی جهت ارزیابی معنی‌دار بودن و دقت مدل، آزمون LOF (عدم برازش) می‌باشد. این آزمون براساس مقایسه باقی مانده‌ها با خطای مطلق بدست آمده از تکرار آزمایش‌ها معین می‌شود در حالی که تمام عوامل در سطوح مرکزی (۰) بودند.

¹ Analysis of variance

² Fishers variance ratio test

می‌باشد. مطابق انتظار میزان بار منفی در نمونه‌ی اصلاح‌شده (۲) بیشتر از کربن سیاه بدون اصلاح است و همچنین بار منفی در نمونه‌ی (۱۷) نسبت به نمونه‌ی (۲) افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش پایداری پراکندگی نمونه‌های اصلاح‌شده به خاطر دافعه الکتروستاتیکی نسبت به کربن سیاه بدون اصلاح است.

۴-۳- توسعه مدل با استفاده از روش RSM برای تعیین میزان مقاومت با استفاده از فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه

از مدل رویه پاسخ چندجمله‌ای درجه دوم به منظور پردازش نتایج تجربی حاصل از طرح CCD و مدل‌سازی فرآیند استفاده شد. مدل بدست آمده در رابطه ۱ گزارش شده است.

$$Y = 3.93 + 3.01\text{pH} - 0.56t - 0.47T - 0.27[\text{Diazo}] + 1.45 \text{pH}^2 + 0.9t^2 + 0.23T^2 + 0.23[\text{Diazo}]^2 - 0.6(\text{pH} \times t) - 0.46(\text{pH} \times T) - 0.9(\text{pH} \times [\text{Diazo}]) - 0.11(t \times T) + 0.05(t \times [\text{Diazo}]) - 0.013(T \times [\text{Diazo}]) \quad (1)$$

نتایج پیش‌بینی شده و تجربی مقاومت، در جدول ۲ ارائه شده است. مقدار اهمیت و معنی‌دار بودن مدل و همچنین میزان دقت آن در پیش‌بینی نتایج توسط تحلیل واریانس^۱ (ANOVA) ارزیابی

جدول ۳: تحلیل واریانس جهت ارزیابی مدل‌های پیشنهاد شده توسط RSM

Table 3: Variance analysis to evaluate the RSM proposed models.

منبع	درجه آزادی	نتایج تست ANOVA جهت ارزیابی مدل پیشنهادی			
		P-value	F-value	Adj-ms	SS
Model	۱۴	<۰/۰۰۰۱	۴۳/۷۷	۲۴/۵۳	۳۴۳/۴۶
pH-A	۱	<۰/۰۰۰۱	۴۱۰/۳۵	۲۳۰/۰۲	۲۳۰/۰۲
Time-B	۱	۰/۰۰۱۸	۱۴/۳۶	۸/۰۵	۸/۰۵
T-C	۱	۰/۰۰۷۲	۶۶/۹	۴۲/۵	۵/۴۲
Diazo-D	۱	۰/۰۷۹۵	۳/۵۴	۱/۹۸	۱/۹۸
AB	۱	۰/۰۰۴۸	۱۰/۹۳	۶/۱۳	۶/۱۳
AC	۱	۰/۰۳۵۹	۵/۳۱	۲/۹۸	۲/۹۸
AD	۱	۰/۰۰۰۲	۲۴/۷۵	۱۳/۸۸	۱۳/۸۸
BC	۱	۰/۶۲۳۷	۰/۲۵	۰/۱۴	۰/۱۴
BD	۱	۰/۸۶۹۶	۰/۰۲۸	۰/۰۱۶	۰/۰۱۶
CD	۱	۰/۸۶۹۶	۰/۰۲۸	۰/۰۱۶	۰/۰۱۶
A ²	۱	<۰/۰۰۰۱	۱۰۹/۷۹	۶۱/۵۴	۶۱/۵۴
B ²	۱	<۰/۰۰۰۱	۳۹/۴۵	۲۲/۱۱	۲۲/۱۱
C ²	۱	۰/۰۹۵۷	۳/۱۶	۱/۷۷	۱/۷۷
D ²	۱	۰/۱۳۹۸	۲/۴۳	۱/۳۶	۱/۳۶
باقی مانده	۱۵	-	-	۰/۵۶	۸/۴۱
عدم برازش	۱۰	۰/۰۸۲۹	۳/۶۵	۰/۷۴	۷/۳۹
خطای مطلق	۵	-	-	۰/۲۰	۱/۰۱
مجموع	۲۹	-	-	-	۳۵۱/۸۷

دارد ($P_2=0.15/12$). همچنین برهم‌کنش ($pH \times Diazo$) و مجذور زمان نیز دارای تاثیر نسبی در مدل هستند.

۳-۴-۲- تحلیل نمودارهای رویه پاسخ و مقایسه عوامل موثر

بعد از ارزیابی مدل و اطمینان از پیش بینی صحیح این مدل، به بررسی اثر عوامل pH، دمای واکنش، مقدار اصلاح‌کننده و زمان فراصوت بر روی میزان اصلاح سطحی رنگدانه‌های کربن سیاه و نتیجه بخشی این اصلاح پرداخته می‌شود. شکل ۹ اثر عوامل مذکور را در رویه‌های مختلف نشان می‌دهد.

۳-۴-۲-۱- تاثیر pH و مدت زمان فراصوت در کارایی فرآیند

اصلاح سطح کربن سیاه

شکل ۹ (قسمت a)، تاثیر pH و مدت زمان فراصوت را در سطوح مرکزی یعنی دمای (۲۳ درجه سانتی‌گراد) و مقدار اصلاح‌کننده ($6/25 \text{ mmol}$) در فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH از شرایط اسیدی به خنثی تغییرات مقاومت کم است ولی با افزایش pH از محیط خنثی به محیط بازی شیب تغییرات مقاومت افزایش می‌یابد. در نتیجه می‌توان استنباط نمود که pHهای اسیدی و خنثی، جهت اصلاح سطح رنگدانه کربن سیاه مناسب‌تر از pHهای بازی عمل می‌کنند. دلیل این امر ممکن است با نقش یون هیدروکسید در واکنش با نمک دی‌آزونیوم در ارتباط باشد. چون در pHهای بازی، به خصوص بالاتر از ۱۰، یون هیدروکسید می‌تواند به عامل دی‌آزو حمله کرده و با تشکیل پیوند، مولکول سین دی‌آزوتات تشکیل گردد که در این صورت، واکنش نمک دی‌آزونیوم را با کربن سیاه دشوار می‌سازد. در نتیجه باعث کاهش چگالی بار مثبت بر روی گروه دی‌آزو شده و مانع ترک شونده‌گی آن می‌شود. بنابراین کمترین مقدار مقاومت مطابق شکل ۷، در pH حدود ۴ و زمان فراصوت حدود ۲۵ دقیقه می‌باشد.

۳-۴-۲-۲- تاثیر pH و دما در کارایی فرآیند اصلاح سطح

کربن سیاه

شکل ۹ (قسمت b) منحنی رویه پاسخ تاثیر pH و دما را در سطوح مرکزی زمان فراصوت (۳۰ min) و مقدار اصلاح‌کننده ($6/25 \text{ mmol}$) نشان می‌دهد. همانطور که نتایج تحلیل پارتو نیز نشان داده بودند، pH تاثیر بسزایی در کارایی فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه دارد. در نمودار رویه پاسخ حاصل نیز، این تاثیر کاملاً مشهود است. با افزایش pH از شرایط خنثی به شرایط بازی میزان مقاومت به طور قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند که دلیل آن در بخش قبل ذکر شد. در حالی که تاثیر تغییرات دما روی مقاومت به اندازه pH محسوس نیست.

اگر مقدار F تجربی کوچک‌تر از F بحرانی باشد و یا مقدار P مربوطه بزرگتر از عدد $0/05$ (در سطح اطمینان ۹۵ درصد) باشد در این حالت مدل پیشنهادی معنی‌دار می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز ANOVA مقدار F تجربی برابر با $3/65$ بود که کوچکتر از مقدار بحرانی آن یعنی $4/06$ در سطح اطمینان ۹۵ درصد می‌باشد. این نتیجه بیانگر معنی‌دار بودن LOF می‌باشد. به عبارت دیگر مدل دارای ترم‌های کافی بوده و فاکتورهای موثر مناسب در نظر گرفته شده‌اند. براساس نتایج ارائه شده در جدول ۳ مقدار P آزمون LOF برابر $0/0829$ می‌باشد. بنابراین در مدل‌های ارائه شده برای این فرآیند، LOF بی‌معنی بوده و مدل‌ها از دقت مناسب در پیش‌بینی نتایج برخوردار می‌باشند. ضرایب تعیین R^2 (Adj) و R^2 به ترتیب برابر $0/9761$ و $0/9538$ بودند. براساس منابع، مقادیر R بزرگتر از ۸۰ درصد معمولاً موید مناسب بودن پیش‌بینی مدل می‌باشد.

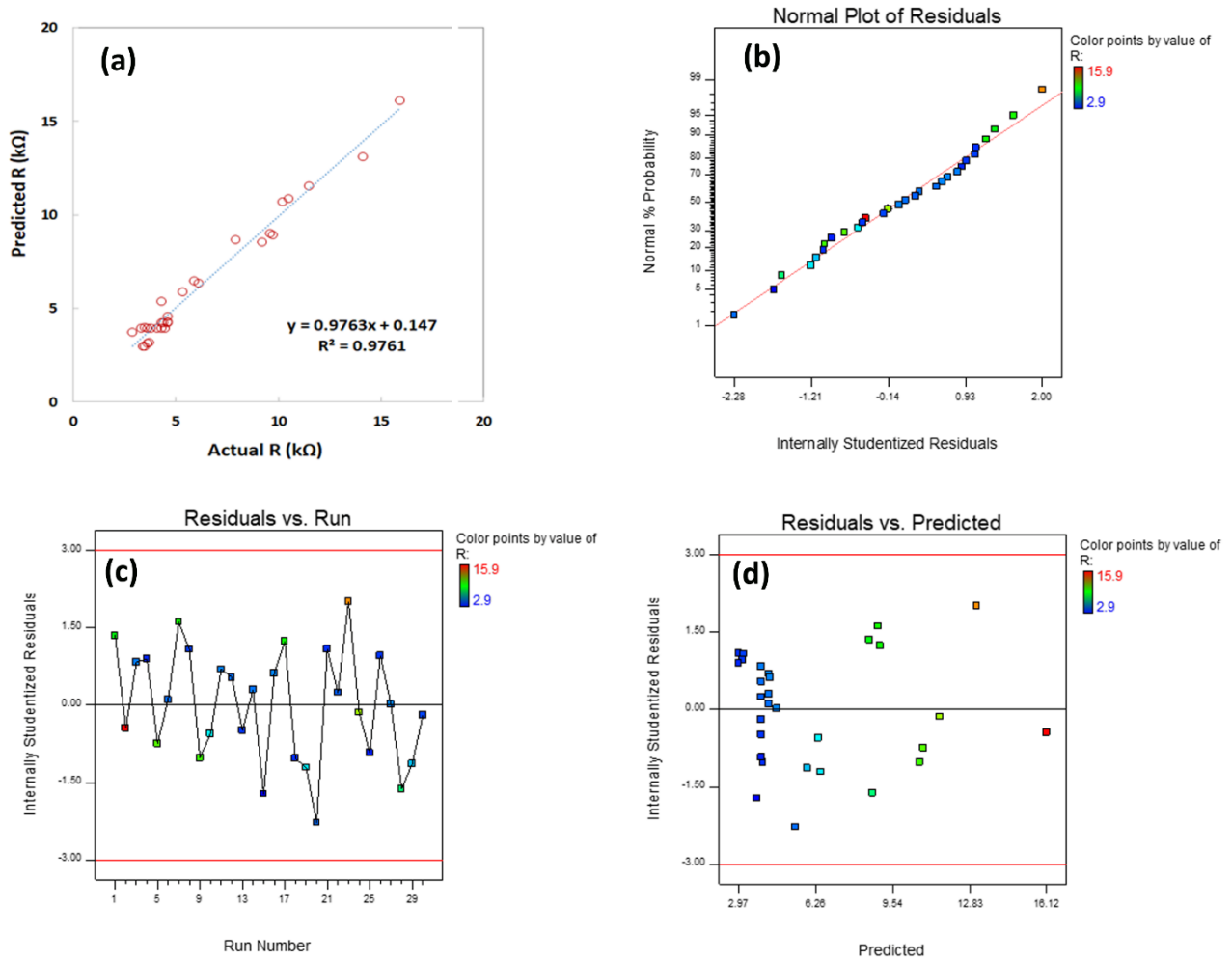
مقایسه نتایج مقاومت تجربی برای ۳۰ آزمایش طراحی شده و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل (شکل ۷) نشان داد که مقدار ضریب همبستگی^۱ برای اصلاح سطح کربن سیاه برابر با $0/9761$ می‌باشد که نشان دهنده تطابق مناسب داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده است. علاوه بر معیارهای ذکر شده، تحلیل باقی‌مانده‌ها (اختلاف بین پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی شده) می‌تواند به صورت گرافیکی معیاری از توانایی برآزش مدل باشد. اگر مدل پیشنهادی یک پیش‌بینی کننده مناسب باشد، باید باقی‌مانده‌ها از توزیع نرمال تبعیت کنند. توسط نرم افزار Minitab سه نمودار با عنوان کلی نمودارهای باقی مانده‌ها می‌توان رسم نمود که هر سه نمودار تقریباً مفاهیم یکسانی را ارائه می‌کنند. اگر باقی‌مانده‌ها از توزیع نرمال تبعیت نمایند نقاط موجود در شکل ۷ (b) باید تشکیل یک خط راست بدهند. همچنین اگر توزیع نرمال در مورد باقی‌مانده‌ها صادق باشد نقاط در شکل‌های ۷ (c) و (d) باید به صورت تصادفی در دو طرف خط صفر پخش شده باشند، بدون اینکه در یک طرف خط تجمع پیدا کنند و یا به سمت مقدار خاصی تمایل داشته باشند. بنابراین براساس این شکل‌ها باقی‌مانده‌ها به طور نرمال توزیع شده‌اند.

۳-۴-۱- تحلیل پارتو

تحلیل پارتو^۲ نیز می‌تواند جهت تعیین عوامل موثر مورد استفاده قرار گیرد. در این روش تاثیر هر عامل از طریق محاسبه درصد تاثیر هر عبارت در پاسخ پیش‌بینی شده تعیین می‌گردد [۲۸]. نتایج حاصل از تحلیل پارتو در شکل ۸ ارائه شده است. براساس نتایج حاصل در فرآیند اصلاح سطح ذرات کربن سیاه، pH مهمترین عامل موثر در فرآیند می‌باشد ($P_1=0.64/6$). بعد از pH، مجذور pH بیشترین تاثیر را

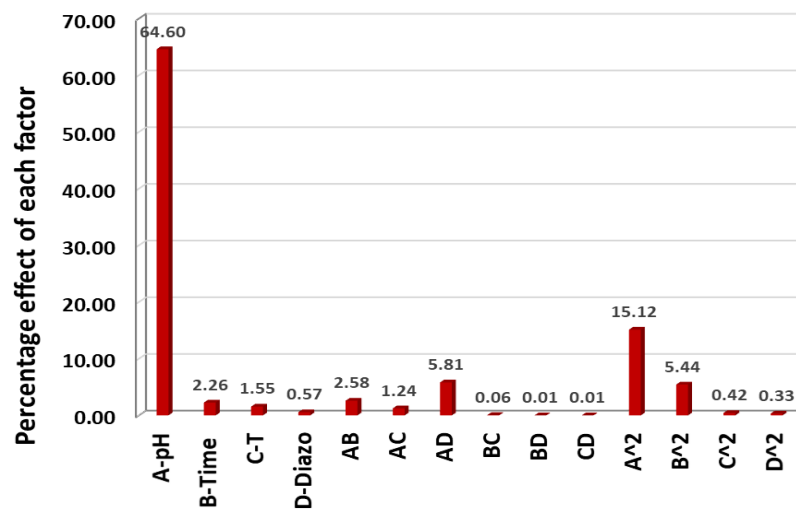
^۱ Correlation Pareto coefficient

^۲ Pareto



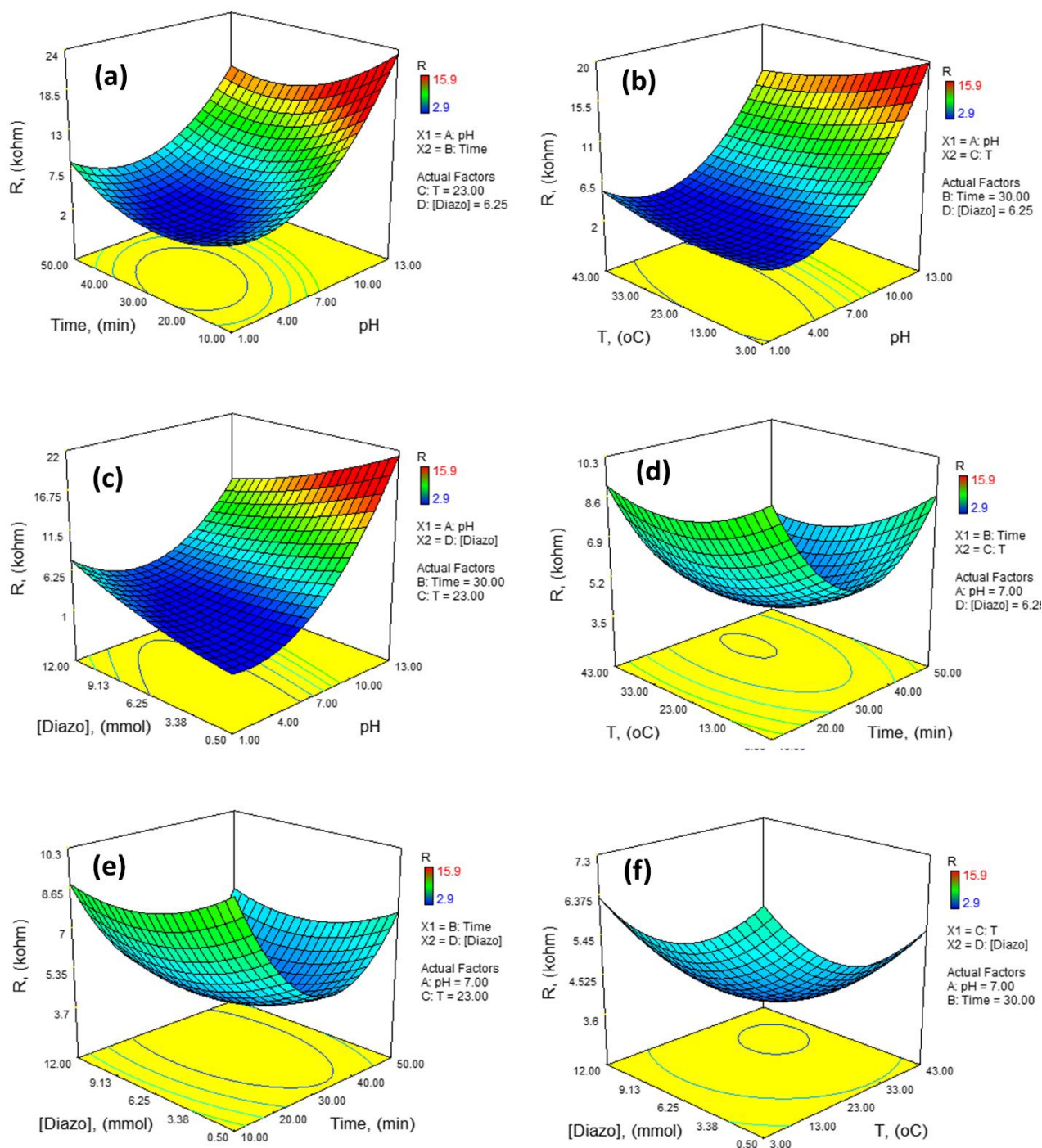
شکل ۷: (a) مقایسه نتایج مقاومت تجربی و محاسبه شده توسط مدل برای فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه، (b) منحنی احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها، (c) منحنی‌های باقی‌مانده‌ها و (d) نمودار باقی‌مانده‌ها و مقادیر مقاومت پیش‌بینی شده.

Figure 7: a) Comparison of experimental and calculated resistance results for carbon black surface modification process, b) normal plot of residuals, c) residuals plot and d) plot of residuals and predicted resistances.



شکل ۸: نتایج حاصل از تحلیل پارتو.

Figure 8: The results of Pareto analysis.



شکل ۹: نمودار سه بعدی تغییرات مقاومت بر حسب (a) pH و مدت زمان فراصوت، (b) pH و دما، (c) pH و مقدار اصلاح کننده، (d) دما و زمان فراصوت، (e) مقدار اصلاح کننده و دما و (f) مقدار اصلاح کننده و زمان فراصوت.

Figure 9: 3D plot of resistance changes versus (a) pH and ultrasonic time, (b) pH and temperature, (c) pH and amount of modifier, (d) temperature and ultrasonic time, (e) amount of modifier and temperature and (f) amount of modifier and ultrasonic time.

پایداری نمک دی آزونیم در دماهای پائین تر باشد. در دماهای بالا، نمک دی آزونیم با تخریب و آزاد سازی گاز نیتروژن با سرعت بالا، امکان اصلاح را تا حدودی کاهش می دهد.

مطابق این شکل، کمترین میزان مقاومت در PH حوالی ۴ و دماهای زیر ۳۰ درجه سانتی گراد می باشد. هرچه دما کاهش می یابد، مقاومت الکتریکی بدست آمده کوچک تر می گردد. هرچند شیب تغییرات مقاومت با دما بسیار کم می باشد. دلیل این امر می تواند در ارتباط با

مقاومت مطابق شکل (۱۱)، در زمان فراصوت (۳۰ دقیقه) و مقدار اصلاح کننده (۶/۲۵ mmol) می باشد. یعنی در زمان های بالاتر و پایین تر مقدار مقاومت بیشتر می شود.

۳-۴-۶- تاثیر دما و مقدار اصلاح کننده دی آزو در کارایی

فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه

مطابق شکل ۹ (قسمت f)، در pH (۷) و زمان فراصوت (۳۰ دقیقه) کمترین میزان مقاومت در دماهای بالا می باشد که به دلیل احتمالی این مشاهده قبلا اشاره گردید. همچنین، با افزایش و کاهش مقدار اصلاح کننده دی آزو از (۸ mmol)، میزان مقاومت افزایش پیدا می کند.

۳-۵- مقایسه نتیجه تجربی با نتیجه پیش بینی شده توسط روش

RSM

مقدار بهینه عوامل موثر، همچنین مقدار مقاومت پیش بینی شده و تجربی در این شرایط برای فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه در جدول ۴ ارائه شده است. جهت تایید مقادیر بهینه پیش بینی شده عوامل موثر، آزمایش تجربی در همان شرایط پیشنهاد شده توسط روش RSM (جدول ۴) انجام شده و مقدار مقاومت بدست آمد. نتیجه حاصل نشان داد که مقدار تجربی مطابقت مناسبی با مقادیر پیش بینی شده داشت. جهت ارزیابی کارکرد محصول اصلاح شده در محیط آبی، محصول اصلاح شده پخش شده در محیط آبی به همراه یک نمونه خام مخلوط شده با آب و نمونه خام فراصوت شده در شرایط کاملا یکسان تهیه شده و مخلوط حاصل در یک جای ثابت و بدون لرزش قرار گرفت. شکل ۱۰ نتایج این بررسی را نشان می دهد. همانگونه که ملاحظه می گردد، نمونه ۱ (خام هم زده) در همان روز اول ته نشین شده است در حالی که نمونه خام فراصوت شده می تواند به مدت ۴۸ ساعت به صورت پخش شده باقی بماند. به هر حال، این نمونه نیز در روز سوم دچار ته نشینی می شود. نکته جالب در این زمینه، عمر پخش نمونه اصلاح شده می باشد. با وجود اینکه هیچ گونه افزودنی دیگری به مخلوط نمونه اصلاح شده اضافه نگردیده است، باز هم این نمونه حتی بعد از گذشت ۸ ماه نیز کاملا به صورت پراکنده بوده و دچار هیچ گونه ته نشینی نشده است. این امر بیانگر کارکرد بالای روش استفاده شده جهت اصلاح سطحی رنگدانه های کربن سیاه می باشد.

۳-۴-۲- تاثیر pH و مقدار اصلاح کننده دی آزو در کارایی

فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه

شکل ۹ (قسمت c) منحنی رویه پاسخ تاثیر pH و مقدار اصلاح کننده دی آزو را در سطوح مرکزی زمان (۳۰ دقیقه) و دما (۲۳ درجه سانتی گراد) برای فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه نشان می دهد. مطابق نتایج تحلیل پارتو، pH تاثیر بسزایی در کارایی فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه دارد. با افزایش pH و مقدار اصلاح کننده دی آزو میزان مقاومت افزایش پیدا می کند. مطابق شکل ۹، بهترین شرایط و کمترین میزان مقاومت در مقادیر اصلاح کننده پایین و pH های اسیدی می باشد.

۳-۴-۴- تاثیر زمان فراصوت و دما در کارایی فرآیند اصلاح

سطح کربن سیاه

شکل ۹ (قسمت d) منحنی رویه پاسخ تاثیر زمان فراصوت و دما را در pH (۷) و مقدار اصلاح کننده (۶/۲۵ mmol) برای فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه نشان می دهد. مطابق شکل، زمان فراصوت در فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه تاثیر بسزایی دارد و تاثیر تغییرات دما بصورت جزئی است. در دماهای پایین، انرژی کافی جهت ترک گروه دی آزو وجود ندارد و لذا واکنش با سرعت پایین پیش می رود. ولی در دماهای بالا مقدار انرژی مولکول ها و جنب و جوش مولکول ها بالا می رود و سرعت تخریب نمک دی آزونیم افزایش می یابد. طبق نتایج بدست آمده از این رویه، مقادیر دمای حوالی ۳۰ درجه سانتی گراد، کمترین مقدار مقاومت نشان می دهد. زمان اعمال امواج فراصوت نیز تاثیر قابل توجهی بر روی میزان اصلاح دارد. اعمال مناسب بازه زمانی فراصوت، سبب جداسازی دانه های به هم چسبیده و در نتیجه در دسترس قرار گرفتن سطح ذرات جهت اصلاح می گردد. در نتیجه، طبق رویه پاسخ مذکور، زمان فراصوت حوالی ۳۰ دقیقه می تواند بازه زمانی مناسب تلقی گردد.

۳-۴-۵- تاثیر زمان فراصوت و مقدار اصلاح کننده دی آزو در

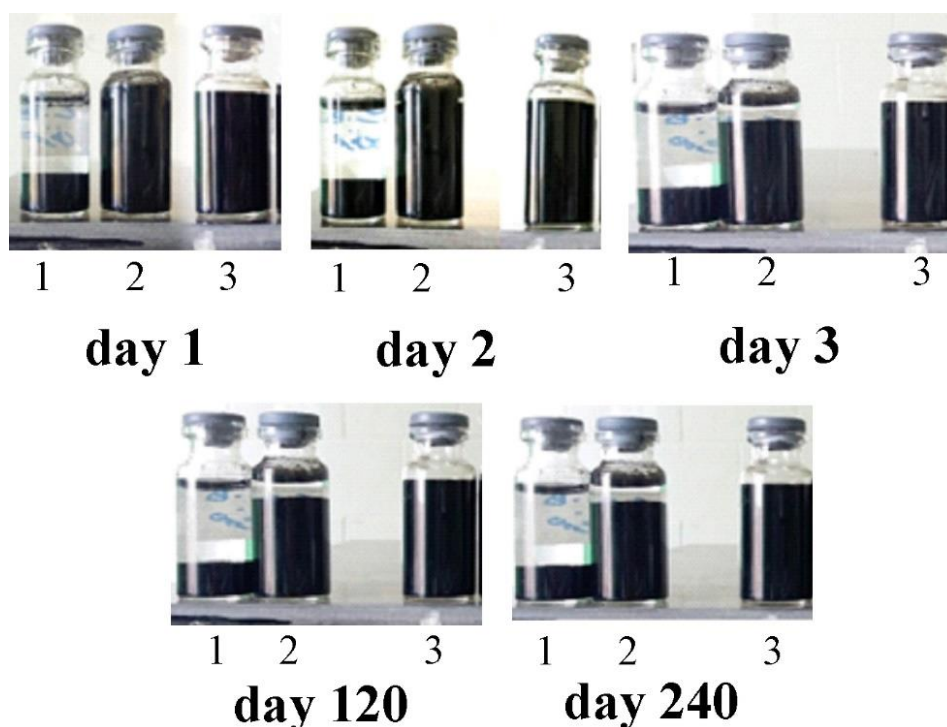
کارایی فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه

شکل ۹ (قسمت e) منحنی رویه پاسخ تاثیر زمان فراصوت و مقدار اصلاح کننده دی آزو را در pH (۷) و دما (۲۳ درجه سانتی گراد) برای فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه نشان می دهد. مطابق شکل، زمان فراصوت در فرآیند اصلاح سطح کربن سیاه موثر است. کمترین مقدار

جدول ۴: شرایط بهینه پیشنهادی توسط RSM جهت دستیابی به کمترین مقدار مقاومت.

Table 4: Optimal conditions suggested by RSM to achieve the lowest resistance value.

مقدار مقاومت (kΩ)		شرایط بهینه			
تجربی	پیش بینی شده	مقدار اصلاح کننده (mmol)	زمان التراسونیک (min)	دما (°C)	pH
۲/۶۰۱۰	۲/۴۴۷۲	۵/۶۷	۲۴/۵	۱۷/۶	۳/۶۶



شکل ۱۰: پایداری دیسپرزون نمونه خام (۱)، نمونه خام التراسونیک شده (۲) و نمونه اصلاح‌شده (۳) در طی ۸ ماه.
Figure 10: Dispersion stability of raw carbon black (1), ultrasound raw sample (2) and modified sample (3) during 8 months.

اسیدی (pH=۳/۶۶)، دمای حدود (۱۷ °C)، زمان فراصوت (۳۰ min) و مقادیر اصلاح‌کننده (۶/۲۵ mmol) تعیین گردید. ذرات اصلاح‌شده در شرایط بهینه، پایداری بسیار بالایی از خود نشان می‌دهند. بطوری‌که سوسپانسیون آنها در محیط آبی بیش از ۸ ماه بدون ایجاد هیچ گونه رسوبی، به صورت پایدار در محیط آزمایشگاه باقی مانده است. روش مذکور در این مقاله، روشی بسیار کارا و با صرفه اقتصادی برای ایجاد پوش‌رنگ‌های پایه آب با استفاده از رنگدانه‌های کربن سیاه ارزیابی می‌گردد.

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای فرید نادری باهر بوده و از تمامی حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان در پیشبرد این پروژه تقدیر و تشکر می‌گردد.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش انجام شده هدف اصلاح سطح کربن سیاه برای تسهیل و بهبود پخش شدن آن در محیط آبی بود که با استفاده از اصلاح سطح کربن سیاه با روش کوپل اسید سولفانلیک دی آزوته شده بر روی رنگدانه کربن سیاه انجام شده و با استفاده از روش بهینه‌سازی RSM عوامل مختلف تاثیرگذار و اهمیت آنها بررسی گردید. نتایج حاصل از آنالیزهای FTIR، صحت اصلاح‌سطحی و تشکیل پیوند کووالانسی بین گروه اسید سولفانلیکی و کربن سیاه را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از بررسی مقاومت حرارتی نمونه‌های اصلاح‌شده نشان می‌دهد که کربن سیاه اصلاح‌شده از مقاومت حرارتی مناسبی برخوردار بوده و می‌تواند در کاربردهایی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد استفاده قرار گیرد. نتایج آزمون DLS بیانگر کاهش اندازه ذرات رنگدانه کربن سیاه حین فرآیند اصلاح می‌باشد که می‌تواند به دلیل به وجود آمدن نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات باشد. با توجه به نتایج روش بهینه‌سازی به روش رویه پاسخ، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که مدل پیش‌بینی‌شده توسط نرم افزار، از صحت پیش‌بینی بالایی برخوردار بوده و در نتیجه، شرایط بهینه عوامل تاثیرگذار شامل pHهای

هـ- مراجع

1. T. Liu, R. Casado-Portilla, J. Belmont, K. Matyjaszewski, "ATRP of butyl acrylates from functionalized carbon black surfaces", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 43, 4695-4709, **2005**.
2. T. Liu, S. Jia, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, R. Casado-Portilla, J. Belmont, "Water-dispersible carbon black nanocomposites prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization in protic media", *Macromol.* 39,548-556, **2006**.
3. F. Nsib, N. Ayed and Y. Chevalier, "Selection of dispersants for the dispersion of carbon black in organic medium", *Prog. Org. Coat.* 55,303-310,**2006**.
4. G. Kühner and M. Voll, "Manufacture of carbon black", *Carbon black*, 1-66, **2018**.
5. L. Wang, L. Zhang, D. Wang, M. Li, C. Du, S. Fu, "Surface modification of carbon black by thiol-ene click reaction for improving dispersibility in aqueous phase", *J. Dispersion Sci. Technol.* 40, 152-160, **2019**.
6. C. Yoon and J. H. Choi, "Synthesising polymeric dispersants to apply to carbon black pigmented mill bases for use in ink-jet inks", *Color. Technol.* 136,60-74, **2020**.
7. Q. Jiang, S. Wang, S. Xu, "Preparation and characterization of water-dispersible carbon black grafted with polyacrylic acid by high-energy electron beam irradiation", *J. Mater. Sci.* 53, 6106-6115, **2018**.
8. V. Ruiz, L. Yate, J. Langer, I. Kosta, H. J. Grande and R. Tena-Zaera, "PEGylated carbon black as lubricant nanoadditive with enhanced dispersion stability and tribological performance", *Tribol. Int.* 137, 228-235, **2019**.
9. J. Y. Zhao, C. Y. Wang, "Highly aqueous-dispersible carbon black grafted with SAS and AA copolymers", *Chem. Lett.* 34, 580-581, **2005**.
10. R. D. Smith, P. G. Pickup, "Voltammetric quantification of the spontaneous chemical modification of carbon black by diazonium coupling", *Electrochimica Acta.* 54, 2305-2311, **2009**.
11. M. Toupin, D. Bélanger, "Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations", *Langmuir.* 24, 1910-1917, **2008**.
12. M. Toupin and D. Bélanger, "Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt", *J. Phys. Chem. C.* 111,5394-5401,**2007**.
13. M. Sandomierski, T. Buchwald, B. Strzemieska and A. Voelkel, "Carbon black modified with 4-hydroxymethylbenzenediazonium salt as filler for phenol-formaldehyde resins and abrasive tools", *J. Appl. Polym. Sci.* 137,48160, **2020**.
14. S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M. M. Chehimi, "Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces", *Chem. Soc. Rev.* 40,4143-4166,**2011**.
15. Y. Liu, W. Xu, J. Zhu, C. Wang and S. Sheng, "Polyamide 6/modified carbon black nanocomposites prepared via in situ polymerization", *J. Macromol. Sci. Part B*,54,469-480,**2015**.
16. D. German, E. Kolobova, E. Pakrieva, S. A. Carabineiro, E. Sviridova, S. Perevezentsev, S. Alijani, A. Villa, L. Prati, P. Postnikov, "The Effect of Sibunit Carbon Surface Modification with Diazonium Tosylate Salts of Pd and Pd-Au Catalysts on Furfural Hydrogenation", *Mater.* 15,4695,**2022**.
17. I. N. Dammulla and G. M. Swain, "Inhibiting the Oxygen Reduction Reaction Kinetics on Carbon Fiber Epoxy Composites Through Diazonium Surface Modification-Impacts on the Galvanic Corrosion of Coupled Aluminum Alloys", *J. Electrochem. Soc.* **2022**.
18. S. J. S. Chelladurai, K. Murugan, A. P. Ray, M. Upadhyaya, V. Narasimharaj, S. Gnanasekaran, "Optimization of process parameters using response surface methodology: A review", *Mater. Today: Proceedings*, 37, 1301-1304, **2021**.
19. S. J. M. Breig and K. J. K. Luti, "Response surface methodology: A review on its applications and challenges in microbial cultures", *Mater. Today: Proceedings*, 42, 2277-2284, **2021**.
20. N. Arahman, A. Fahrina, S. Amalia, R. Sunarya, S. Mulyati, "Effect of PVP on the characteristic of modified membranes made from waste PET bottles for humic acid removal", *F1000Research*,6,**2017**.
21. I. Faniyi, O. Fasakin, B. Olofinjana, A. Adekunle, T. Oluwasusi, M. Eleruja, E. Ajayi, "The comparative analyses of reduced graphene oxide (RGO) prepared via green, mild and chemical approaches", *SN Appl. Sci.* 1,1-7, **2019**.
22. H. Karimipour, A. Shahbazi, V. Vatanpour, "Fouling decline and retention increase of polyethersulfone membrane by incorporating melamine-based dendrimer amine functionalized graphene oxide nanosheets (GO/MDA)", *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 104849, **2021**.
23. C. Muthuselvi, S. Pandiaraja, B. Ravikumar, S. Athimoolam, N. Srinivasan and R. Krishnakum, "FT-IR and FT-Raman spectroscopic analyzes of indeno quinoxaline derivative crystal", *Asian J. Appl. Sci.* 11, 83-91, **2018**.
24. S. Ramesh, L. J. Yi, "FTIR spectra of plasticized high molecular weight PVC-LiCF₃SO₃ electrolytes", *Ionics*, 15, 413-420, **2009**.
25. M. Palencia, B. Rivas, E. Pereira, A. Arrieta, "Polyelectrolyte adsorption study on polyethersulfone membrane during polymer-enhanced ultrafiltration by electrochemical impedance spectroscopy", *Polym. Bull.* 65, 145-156, **2010**.

26. H. Moghanian, A. Mobinikhaledi, A. Blackman, E. Sarough-Farahani, "Sulfanilic acid-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as an efficient, reusable and magnetically separable catalyst for the solvent-free synthesis of 1-amido-and 1-aminoalkyl-2-naphthols", RSC Adv. 4, 28176-28185, **2014**.
27. M. J. Adams, "Chemometrics in analytical spectroscopy", Edition 2, **2004**.
28. A. K. Abdessalem, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui and M. A. Oturan, "Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron", Appl. Catal. B, 78, 334-341, **2008**.

How to cite this article:

Majid Mazhar, Ali Reza Amani-Ghadim, Farid Naderi-Baher, Ahmad Pourhosein, Dispersibility Promotion of the Carbon Black Pigments and Optimization of the Process Via Response Surface Methodology (RSM), *J. Stud. Color world*, 12, 2(2022), 171-190.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.2.6.3