



استفاده از اتصال دهنده سیلانی و اسید فسفریک در آمایش سطحی کربنات کلسیم و بررسی رفتار پخش آن در آب و تولوئن

وحید توکلی^۱، محسن محسنی^{۲*}، مهران رستمی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

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

۳- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۴/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۷/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۱۲/۲۰

چکیده

این تحقیق به بررسی آمایش سطح کربنات کلسیم توسط عامل اتصال دهنده سیلانی می‌پردازد. در ابتدا آمایش به طور مستقیم در محیط اتانول انجام شد. پارامترهای واکنش از جمله دما، pH و همچنین روش آبکافت تغییر داده شدند. با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی زیر قرمز، آنالیز حرارتی و کدورت‌سنجی نمونه‌ها بررسی شدند. نتایج نشان داد آماده‌سازی به صورت مناسب صورت نگرفته است. در صورتی که آمایش با اسید فسفریک در ابتدا انجام گیرد، واکنش گروه سیلانی با ذرات به راحتی انجام گرفته و حتی پس از شستشوی نمونه‌ها از روی سطح جدا نمی‌شوند. میزان سیلان آمایش شده روی کربنات کلسیم از پیش آمایش شده با اسید فسفریک، در مجموع ۱٫۶۷٪ وزنی نسبت به کربنات کلسیم بود. که از این میزان، حدود ۱٫۰۶٪ آن با سطح پیوند فیزیکی ایجاد کردند که با شستشو از روی سطح جدا شدند و ۰٫۶۱٪ آن با سطح پیوند شیمیایی مقاوم در برابر آب تشکیل دادند.

واژه‌های کلیدی: عامل اتصال دهنده سیلانی، کربنات کلسیم، آمایش.

Surface Treatment of Calcium Carbonate Using Silane Coupling Agent and Phosphoric Acid and a Study of Their Dispersion Behavior in Water and Toluene

V. Tavakkoli, M. Mohseni*, M. Rostami

Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15914-4413, Tehran, Iran

Abstract

This work reports the surface treatment of calcium carbonate using a silane coupling agent. To this end, a direct method was used in which different parameters including temperature, pH as well as hydrolysis method were studied. Sample characterization was performed utilizing FT-IR spectroscopy, thermal gravimetric analysis and turbidimetry. It was revealed that the coupling agent is unable to chemically attach to the surface unless a pretreatment with phosphoric acid was conducted. The amount of silane analyzed in the presence of this acid was measured to be 1.67 wt% in which 1.06 wt% was found physically bonded to the surface, while 0.61 wt% remained chemically attached. The dispersion behavior of the treated particles was studied in water and toluene using turbidimetric analysis. *J. Color Sci. Tech.* 3(2010),209-221 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Silane coupling agent, Calcium carbonate, Treatment.

۱- مقدمه

کربنات کلسیم پرکاربردترین پرکننده در صنایع رنگ، کاغذ، لاستیک و پلاستیک است که در گذشته فقط برای کاهش قیمت از آن استفاده می‌شد. ولی امروزه ماده‌ای است که برای بهبود خواص مختلف فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌ها از جمله استحکام مکانیکی، مدول و چقرمگی از آن استفاده می‌شود [۱].

کربنات کلسیم یک ماده معدنی آب دوست است که دارای انرژی سطحی بالا (207 mJ/m^2) می‌باشد. بنابراین با بسیاری از مواد پلیمری آب‌گریز ناسازگار است. به منظور استفاده از ذرات کربنات کلسیم در محیط‌های آلی غیر قطبی، ذرات می‌بایست تحت یکسری فرآیندهای تکمیلی تحت عنوان آمایش قرار گیرند. آمایش سطح ذرات معدنی به دو دسته کلی فعال و غیر فعال تقسیم می‌شوند [۲]. معمولاً سطح کربنات کلسیم به خصوص در داخل کشور، توسط اسیدهای چرب (اسید استئاریک) آمایش می‌شود که با کاهش انرژی سطح ذره و قطبیت آن سبب سهولت پخش و جلوگیری از تجمع آن در محمول پلیمر غیر قطبی می‌شود. اما در این آمایش غیر فعال، واکنشی بین پرکننده و زمینه پلیمری رخ نمی‌دهد و موجب کاهش استحکام کششی می‌شود.

اما آمایش توسط عوامل اتصال دهنده سیلانی، یک آمایش فعال است. عوامل اتصال دهنده سیلانی دارای دو گروه فعال شیمیایی در دو سر خود هستند، که در واقع مثل یک پل مولکولی عمل می‌کنند و از یک سر با سطح پرکننده و از سر دیگر با محمول پلیمری می‌توانند واکنش دهند. بنابراین عوامل اتصال دهنده سیلانی علاوه بر کاهش قطبیت، بهبود پخش و کاهش تجمع ذرات معدنی، با ایجاد برهم‌کنش بین پرکننده و محمول پلیمری می‌توانند سبب بهبود استحکام کششی و چقرمگی شوند [۲].

در این مقاله سعی شده که با استفاده از عامل اتصال دهنده سیلانی آمینو، سطح کربنات کلسیم با روش‌های مختلف آمایش شود. از آزمون‌های طیف‌سنجی زیر قرمز، آنالیز حرارتی و کدورت‌سنجی برای بررسی عامل اتصال دهنده سیلانی آمایش شده روی سطح کربنات کلسیم استفاده شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کربنات کلسیم مورد استفاده در این تحقیق با مش ۱۵۰۰ و ویژه 2.87 g/m^3 ساخت شرکت اومیا^۱ می‌باشد، که اندازه ذره آن توسط آزمون توزیع اندازه ذره^۲ (CILAS 1064 Liquid)، 4.1 میکرون و دانسیته توسط پیکنومتر گازی (Accupyc 1330)، 2.714 گرم بر سانتی‌متر مکعب گزارش شده است.

عامل اتصال دهنده سیلانی مورد استفاده، آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان ساخت شرکت آلدریج بود. از اسید استیک PRS Panreac و اسید فسفریک 85% ساخت شرکت مرک استفاده شد. واکنش آمایش در یک بالن 4 دهنه 1 لیتری انجام گرفت.

۲-۲- روش کار

آمایش کربنات کلسیم در محمول اتانول 95% انجام شد. نسبت وزنی کربنات کلسیم به اتانول، 1 به 10 بود. درصدهای مختلف سیلان ابتدا در اتانول 95% آبکافت شده و سپس روی کربنات کلسیم آمایش شدند. سپس نمونه‌ها توسط قیف بوخنر صاف شدند و برای خشک شدن به مدت 1.5 ساعت در دمای 110°C قرار گرفتند. از دو روش برای آمایش استفاده شد.

در روش اول آبکافت و آمایش در یک ظرف انجام شد. به این ترتیب که ابتدا واکنش آبکافت سیلان در 300 گرم اتانول 95% پس از تنظیم pH توسط اسید استیک، به مدت 20 دقیقه انجام شد و سپس کربنات کلسیم به آن اضافه شد و 1 ساعت به آن زمان داده شد تا آمایش صورت گیرد. در روش دوم آبکافت در یک ظرف جداگانه در 30 گرم اتانول 95% پس از تنظیم pH توسط اسید استیک، به مدت 20 دقیقه انجام شد. سپس سیلان آبکافت شده به مخلوط 270 گرم اتانول و 30 گرم کربنات کلسیم اضافه شد و 1 ساعت به آن زمان داده شد تا آمایش صورت گیرد. برای آماده سازی سطح اسید فسفریک 85% با 5% درصد وزنی (نسبت به کربنات کلسیم)، به صورت قطره قطره تحت اختلاط مکانیکی شدید به مخلوط اتانول 95% و کربنات کلسیم اضافه شد. پس از 5 دقیقه اختلاط، مخلوط توسط قیف بوخنر صاف شد. سپس نمونه‌ها به مدت 1 ساعت در 110°C قرار گرفتند تا حلال موجود در آن تبخیر شود. از همزن با دور 2000 دور بر دقیقه برای اختلاط استفاده شد. pH متر HANNA pH 211 برای اندازه‌گیری pH مورد استفاده قرار گرفت.

عوامل مؤثر بر آمایش سیلان که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند، pH آبکافت، دمای انجام واکنش آمایش، غلظت سیلان و شستشوی نمونه‌ها می‌باشند. برای تنظیم pH از اسید استیک استفاده شد. واکنش آبکافت در pHهای 3 ، 4.6 و 5.5 انجام گرفت (با افزایش سیلان به اتانولی که pH آن روی 3 تنظیم شده، pH آن به 4.6 افزایش می‌یابد). آمایش در دو دمای 30 درجه (دمای اتاق) و 70°C (دمای جوش اتانول) با نسبت‌های وزنی 1% و 10% سیلان نسبت به کربنات کلسیم انجام پذیرفت. نمونه‌های تهیه شده و مشخصات آماده‌سازی آن‌ها در جدول 1 نشان داده شده است.

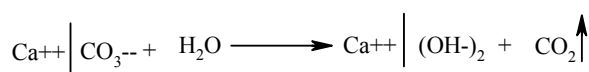
1- Omya

2- Particle size distribution

جدول ۱: نمونه‌های تهیه شده و مشخصات آماده‌سازی آنها.

نمونه	پخت و خشک شدن در ۱۱۰°C	نوع شستشوی با آب و اتانول	دمای واکنش درصد وزنی سیلان آمایش (°C)	نوع سیلان pH آبکافت	نوع کربنات کلسیم آمایش شده	روش آمایش
CaCO ₃ 1	بعد از شستشو	در دمای ۷۰ °C	۳۰ °C	آمینو سیلان	کربنات کلسیم بدون آمایش	آبکافت و آمایش در یک ظرف و در ۳۰۰ گرم اتانول
CaCO ₃ 2			۷۰ °C			۳۰ گرم کربنات
P-CaCO ₃ 1	قبل از شستشو	بدون شستشو	۳۰ °C	آمینو سیلان	کربنات کلسیم از پیش آمایش شده با اسید فسفریک	کلسیم انجام شد و ۱ ساعت برای آمایش به آن زمان داده شد.
P-CaCO ₃ 1a		در دمای ۳۰ °C				
CaCO ₃ 3a	قبل از شستشو		۳۰ °C	آمینو سیلان		آبکافت به طور جداگانه در ۳۰ گرم اتانول ۹۵٪ انجام شد و سپس به مخلوط ۲۷۰ گرم اتانول و ۳۰ گرم کربنات کلسیم اضافه شد و ۱ ساعت برای آمایش به آن زمان داده شد.
CaCO ₃ 3b	بدون پخت	در دمای ۳۰ °C	۷۰ °C			
CaCO ₃ 4	قبل از شستشو					
CaCO ₃ 6		بدون شستشو	۳۰ °C			
CaCO ₃ 6b	قبل از شستشو	در دمای ۳۰ °C				
CaCO ₃ 7		بدون شستشو	۷۰ °C			
CaCO ₃ 7b		در دمای ۳۰ °C				

آب موجود در اتمسفر جایگزین شوند. در نتیجه این آبکافت، ذرات کلسیت دارای سطح بازی، آب دوست و هیدروکسیل دار هستند [۲].



فرم آراگونیت سخت‌تر است و دانسیته بالاتری (۲٫۹۳ g/cm³) نسبت به کلسیت (۲٫۷۱ g/cm³) دارد. کربنات کلسیم مورد استفاده در این تحقیق با توجه به چگالی اندازه‌گیری شده ۲٫۷۱۴ g/cm³ به فرم کلسیت بود.

با آمایش سطح توسط سیلان، انتظار می‌رود که واکنش اتصال بین سیلان آبکافت شده و هیدروکسیل سطح کربنات کلسیم انجام شود (شکل ۱). با آمایش اسید فسفریک و سیلان روی سطح گروه‌های جدیدی از جمله سیلوکسان، فسفات و آمینو بر روی سطح ایجاد می‌شوند.

آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز از نمونه کربنات کلسیم بدون آمایش و نمونه‌های آمایش شده انجام شد و نتایج مربوط به شدت انتقال در عدد موجی‌های مختلف با هم مقایسه شدند.

در طیف زیر قرمز کربنات کلسیم بدون آمایش، پیک‌های (cm⁻¹) ۱۷۹۸، ۸۷۶ و ۱۴۲۶ مربوط به گروه کربنات است [۳،۴]. پیک مشاهده شده در (cm⁻¹) ۷۱۳ نشان دهنده فاز بلوری کلسیت [۵] و پیک مشاهده شده در (cm⁻¹) ۳۴۳۶ مربوط به گروه هیدروکسیل روی سطح کربنات کلسیم است [۳،۴].

1- Isothermal

برای بررسی گروه‌های عاملی سیلان آمایش شده روی سطح کربنات کلسیم از دستگاه Perkin Elmer Spectrum One FTIR استفاده شد. از کربنات کلسیم بدون آمایش، به عنوان نمونه مرجع استفاده شد و طیف جذبی زیر قرمز نمونه‌های آمایش شده با آن مقایسه شدند. برای آماده سازی نمونه، ۵٪ وزنی کربنات کلسیم و ۹۵٪ برومید پتاسیم (KBr) مخلوط شده و از آنها قرص تهیه شد.

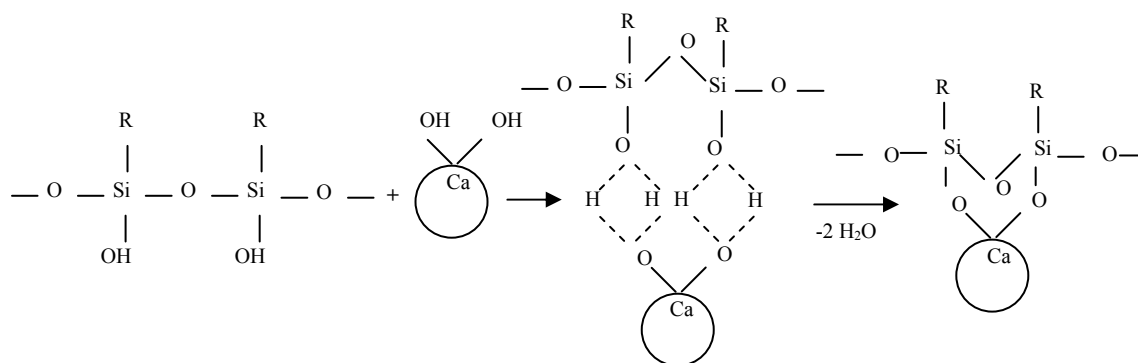
برای انجام آزمون کدورت‌سنجی از دستگاه HACH 2100AN Turbidimeter استفاده گردید. برای آماده سازی نمونه‌ها، ۰٫۰۵ گرم از نمونه‌های کربنات کلسیم مورد نظر درون ۳۰ میلی‌لیتر حلال (آب مقطر، تولوئن) ریخته شده و پس از اختلاط توسط همزن، درون دستگاه کدورت‌سنجی به حالت سکون قرار گرفت و هر ۵ دقیقه عدد کدورت گزارش شد تا روند رسوب با گذشت زمان نشان داده شود.

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی یکی از شاخه‌های آنالیز حرارتی است که تغییرات وزن یک نمونه را به صورت تابعی از دما در حالت روبشی و یا تابعی از زمان در حالت هم‌دما^۱ نشان می‌دهد.

برای بررسی میزان سیلان آمایش شده روی سطح کربنات کلسیم از آزمون وزن‌سنجی حرارتی با دستگاه PYRIS DIAMOND S II تحت گاز نیتروژن در بازه دمایی ۰ تا ۶۰۰ °C و با سرعت ۱۰ °C/min استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

بررسی نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز کربنات کلسیم دارای دو شکل بلوری کلسیت و آراگونیت است. تعدادی از یون‌های کربنات سطح کلسیت می‌توانند با جذب شیمیایی



شکل ۱: متصل شدن سیلان آبکافت شده و هیدروکسیل کربنات کلسیم.

باشد که در نمونه‌های CaCO_3 3a و CaCO_3 4 پخت در 110°C که موجب ایجاد پیوند کووالانس بین سیلان و کربنات کلسیم می‌شود، بعد از شستشو انجام شد. در واقع سیلان‌های احتمالی که روی سطح کربنات کلسیم با پیوند فیزیکی حضور دارند، قبل از اینکه در 110°C به صورت کووالانس با سطح پیوند دهند، با شستشو از سطح جدا می‌شوند و در نمونه CaCO_3 3b هم اصلاً نمونه در 110°C قرار نگرفت.

بنابراین در نمونه‌های بعدی، ابتدا نمونه‌ها در 110°C قرار گرفته و سپس شستشو انجام گرفت. همچنین در نمونه‌های جدید پس از اضافه کردن آمینو سیلان به اتانول ۹۵٪، دوباره pH با اضافه کردن اسید استیک روی ۳ تنظیم گردید. لازم به ذکر است که با اضافه کردن ۰٫۳ گرم سیلان به ۳۰ گرم اتانول ۹۵٪ با $\text{pH} = 3$ آن به ۴٫۶۵ افزایش می‌یابد که موجب کنده واکنش آبکافت می‌شود. بنابراین لازم است تا pH آن دوباره روی ۳ تنظیم گردد.

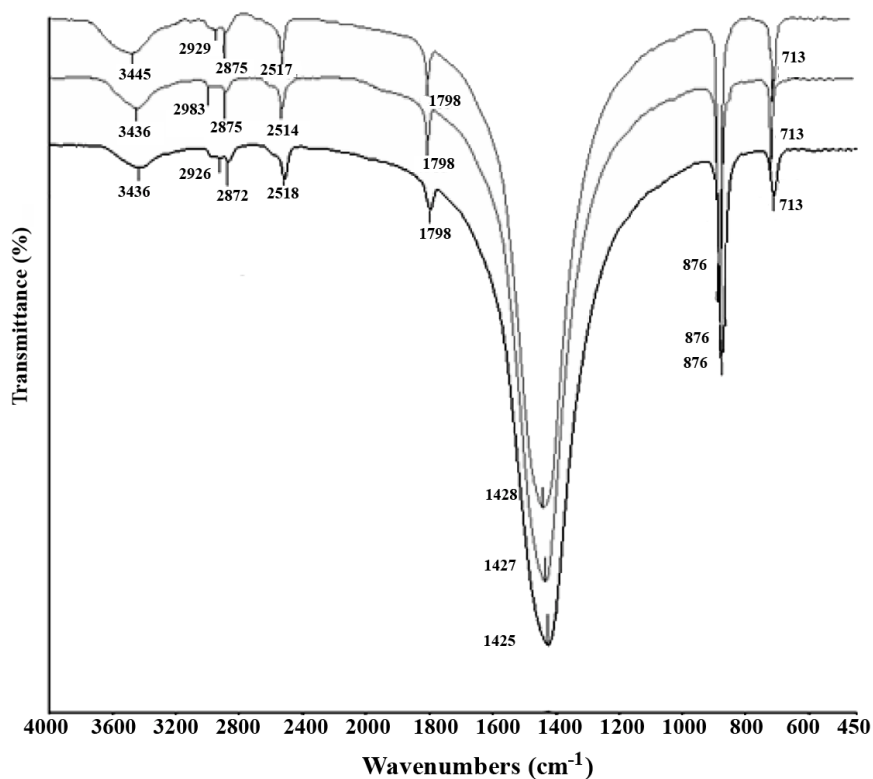
همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود در نمونه‌های CaCO_3 6 و CaCO_3 7 بر خلاف نمونه‌های قبلی (CaCO_3 1، CaCO_3 2، CaCO_3 3a، CaCO_3 3b، CaCO_3 4 در شکل ۲ و ۳)، پیک‌های جدید نسبت به کربنات کلسیم بدون آمایش حضور دارند. پیک در عدد موجی (cm^{-1}) ۱۶۰۸ مربوط به پیوند خمشی نیتروژن - هیدروژن گروه آمینو نوع اول می‌باشد، این موضوع توسط سایر محققین که از آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان استفاده کرده بودند، با مشاهده پیک در ناحیه (cm^{-1}) ۱۵۹۶ نیز گزارش شده است [۶]. پیک‌های (cm^{-1}) ۱۰۵۴ و ۱۰۲۹ مربوط به گروه سیلوکسان هستند [۳، ۴]. محققینی که از سیلان مورد استفاده در این تحقیق برای آمایش تالک و کربنات کلسیم استفاده کرده بودند، پیک‌هایی را در بازه (cm^{-1}) ۱۲۰۰-۱۰۰۰ مشاهده کردند [۷] محققین دیگری از متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان برای آمایش هیدروکسید منیزیم و کربنات کلسیم استفاده کرده بودند که با یافته‌های این تحقیق تطابق دارد و نشان دهنده آمایش آمینو سیلان روی کربنات کلسیم می‌باشد.

برای مشاهده تغییرات حاصل از آمایش روی کربنات کلسیم، طیف‌های نمونه‌های آمایش شده و نمونه بدون آمایش با هم مقایسه شدند. با آمایش کربنات کلسیم در نمونه‌های CaCO_3 1 و CaCO_3 2 همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پیک جدیدی نسبت به نمونه بدون آمایش حاصل نشد و تغییر قابل ملاحظه‌ای در شدت انتقال و عدد موجی نیز مشاهده نشد که نشان دهنده این مطلب می‌باشد که آمینو سیلان روی سطح نمونه‌ها، واکنش نکرده و یا چون فقط پیوند فیزیکی با سطح کربنات کلسیم ایجاد کرده، در اثر شستشو از روی سطح جدا شده است. دلیل آمایش ناموفق در این دو نمونه می‌تواند به خاطر اضافه کردن آمینو سیلان به مخلوط اتانول ۹۵٪، در $\text{pH} = 5.5$ باشد. چون در این pH آبکافت آمینو سیلان به کنده انجام می‌شود و برای آمایش سیلان روی سطح کربنات کلسیم ابتدا باید سیلان‌ها آبکافت شوند. دلیل دیگر می‌تواند به خاطر شستشوی شدید نمونه‌ها توسط آب و اتانول جوشان باشد.

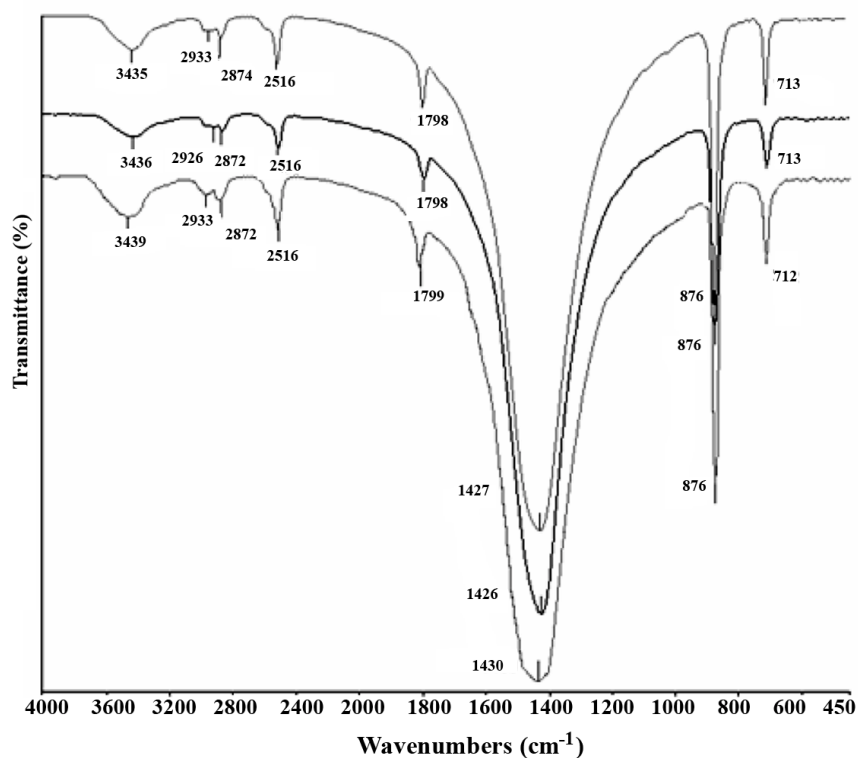
بنابراین در تهیه نمونه‌های بعدی، ابتدا pH مخلوط اتانول ۹۵٪ برای آبکافت آمینو سیلان به ۳ کاهش داده شد، همچنین شستشوی ملایم تری توسط آب و اتانول در دمای اتاق انجام شد.

در نمونه‌های CaCO_3 3a، CaCO_3 3b و CaCO_3 4 ابتدا آبکافت سیلان به صورت جداگانه در ۳۰ گرم اتانول ۹۵٪ با $\text{pH} = 3$ انجام شد و سپس سیلان آبکافت شده به مخلوط اتانول و کربنات کلسیم در $\text{pH} = 7.62$ اضافه شد تا آمایش روی ذره انجام شود. در نمونه CaCO_3 3b با این فرض که، در نمونه‌های قبلی دمای 110°C موجب از بین رفتن آمینو سیلان مونومری آمایش شده روی سطح شده، پخت انجام نشد و در دمای اتاق نمونه خشک شد.

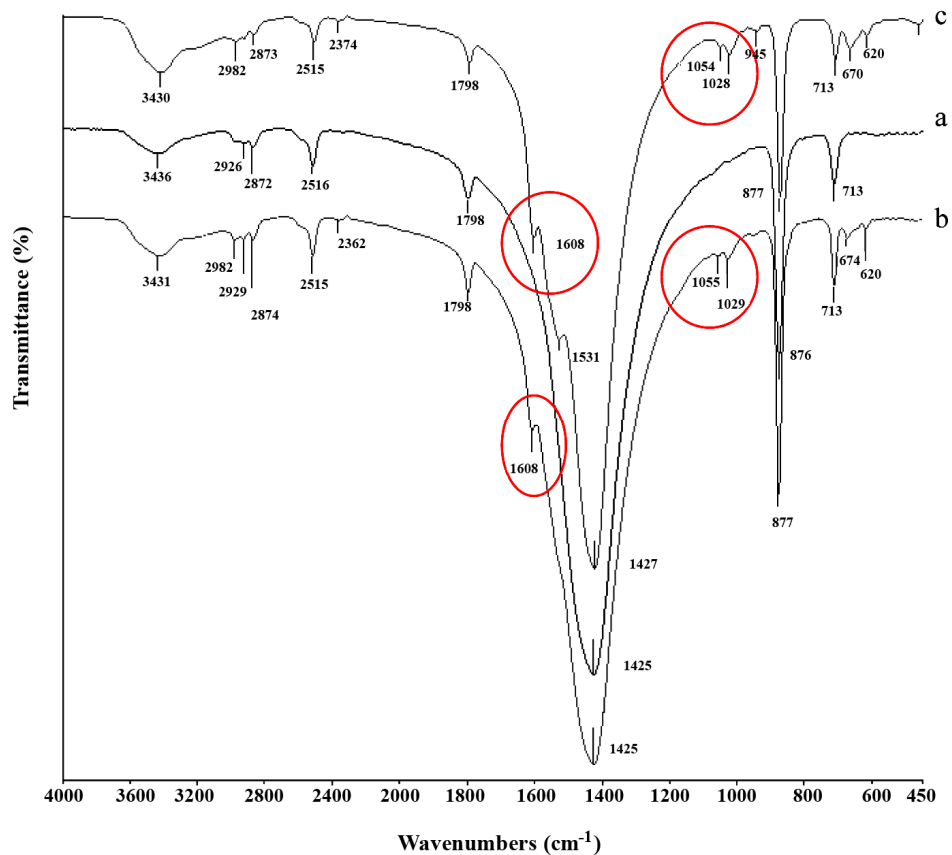
در نمونه‌های CaCO_3 3a، CaCO_3 3b و CaCO_3 4 نیز همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پیک جدیدی نسبت به نمونه بدون آمایش مشاهده نشد که احتمالاً به دلیل عدم آمایش آمینو سیلان روی سطح کربنات کلسیم است. دلیل آمایش ناموفق در نمونه‌های CaCO_3 3a، CaCO_3 3b و CaCO_3 4، علی‌رغم اینکه این نمونه‌ها در $\text{pH} = 3$ آبکافت شدند و شستشوی شدیدی انجام نشد، می‌تواند این



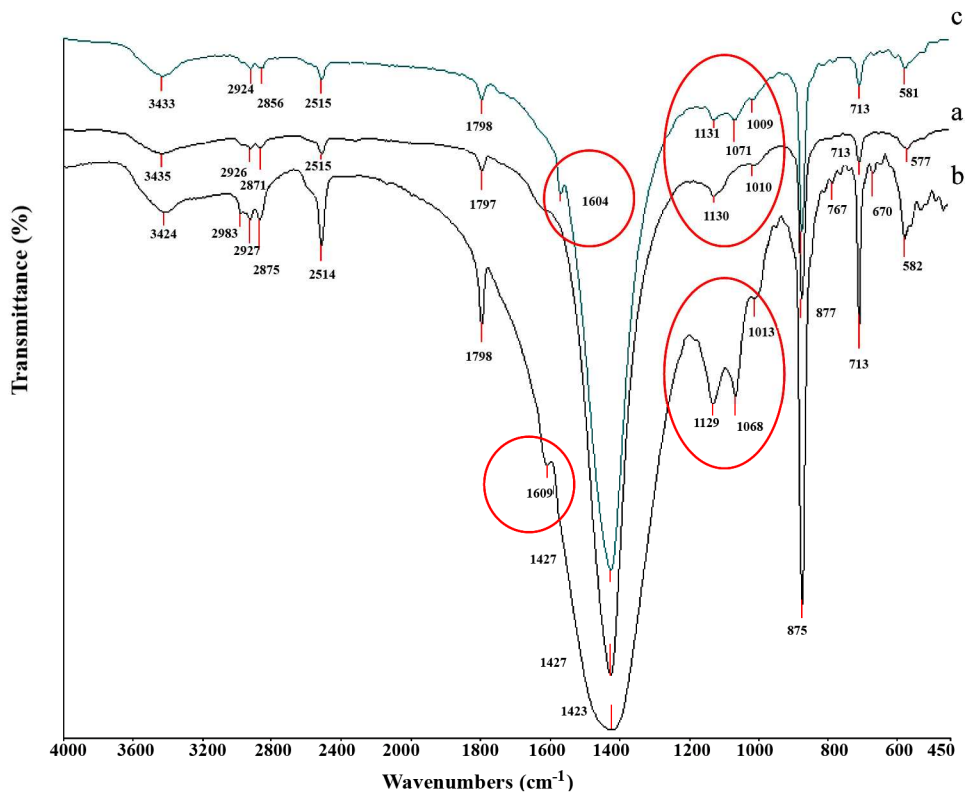
شکل ۲: آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز ۱ CaCO₃ , a) , ۲ CaCO₃ , b) , ۰ CaCO₃ , c)



شکل ۳: آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز ۳a CaCO₃ , a) , ۳b CaCO₃ , b) , ۳ CaCO₃ , c)



شکل ۴: آزمون طیفسنجی زیر قرمز c)CaCO₃ 7 , b)CaCO₃ 6 , a)CaCO₃ 0



شکل ۵: آزمون طیفسنجی زیر قرمز c) P-CaCO₃ 1a , b)P-CaCO₃ 1 , a)p-CaCO₃ dry

محققینی که آمایش متاکریلوکسی سیلان را روی خاک رس، کربنات کلسیم و $P-CaCO_3$ بررسی نموده‌اند، آمینو سیلان با سطح پیوند کووالانس برقرار کرده است [۱].

بررسی نتایج حاصل از آزمون وزن‌سنجی حرارتی و آنالیز حرارتی دیفرانسیلی

آزمون وزن‌سنجی حرارتی و آنالیز حرارتی دیفرانسیلی روی نمونه‌های بدون آمایش و آمایش شده کربنات کلسیم، برای مشاهده کاهش وزن سیلان آمایش شده روی سطح در اثر افزایش دما تا $550^\circ C$ انجام شد و نتایج با هم مقایسه گردید.

در نمودار آنالیز وزن‌سنجی حرارتی و آنالیز حرارتی کربنات کلسیم بدون آمایش ($CaCO_3 0$)، مجموع کاهش وزن تا دمای $550^\circ C$ برابر با 0.51% است، که می‌تواند مربوط به رطوبت جذب شده محیط، روی سطح کربنات کلسیم باشد. البته ناخالصی‌هایی هم روی سطح کربنات کلسیم موجود است، که کاهش وزن در دماهای بالا می‌تواند مرتبط با آنها باشد. میزان جذب رطوبت توسط کربنات کلسیم $0.5-0.1\%$ می‌باشد [۲]. میزان کاهش وزن نمونه‌ها در بازه‌های دمایی $200-0$ ، $400-200$ و $550-400^\circ C$ در جدول ۲ مشاهده می‌شود.

کاهش وزن در نمونه‌های $CaCO_3 1$ و $CaCO_3 4$ در $550^\circ C$ به ترتیب 0.50 و 0.53 است که تغییر زیادی نسبت به نمونه بدون آمایش ندارند. بنابراین همان‌طور که در طیف زیر قرمز این نمونه‌ها هم مشاهده شده بود، آمایشی روی سطح ذرات صورت نگرفته است. کاهش وزن در نمونه‌های $CaCO_3 6$ و $CaCO_3 7$ زیاد شده است. در نمونه $CaCO_3 6$ در مجموع 5.13% کاهش وزن تا $550^\circ C$ وجود دارد.

نمونه‌های $CaCO_3 6$ و $CaCO_3 7$ شستشو نشده بودند. با شستشوی آنها توسط آب و اتانول در نمونه‌های $CaCO_3 6b$ و $CaCO_3 7b$ ، طیف زیر قرمز آنها فرق زیادی با نمونه بدون آمایش ندارد و در واقع سیلان‌هایی که روی نمونه‌های $CaCO_3 6$ و $CaCO_3 7$ آمایش شده بودند، پیوندشان فیزیکی بوده و با شستشو از سطح جدا شدند.

دلیل جدایی آمینو سیلان در نمونه‌های $CaCO_3 6b$ و $CaCO_3 7b$ بر اثر شستشو می‌تواند سطح قلیایی کربنات کلسیم باشد. چون پیوندهای کووالانس مقاوم در برابر آب معمولاً توسط سطوح معدنی قلیایی ایجاد نمی‌شود [۲]. بنابراین در ایجاد پیوند سیلان‌ها به کربنات کلسیم، برای بهبود مقاومت پیوندهای کووالانس در برابر آب ابتدا سطح کربنات کلسیم توسط اسید آمایش می‌شود.

در نمونه $P-CaCO_3$ کربنات کلسیم توسط اسید فسفریک 0.85% آمایش شد. در طیف زیر قرمز نمونه‌های $P-CaCO_3$ dry، $P-CaCO_3 1$ و $CaCO_3 0$ ، پیک‌های مشاهده شده در 1010 و 1130 cm^{-1} مربوط به آمایش اسید فسفریک روی سطح کربنات کلسیم می‌باشند [۳ و ۴]. همچنین با خشک کردن نمونه $P-CaCO_3$ در $110^\circ C$ مشاهده گردید که شدت پیک 3433 در نمونه $P-CaCO_3$ dry کاهش یافته است که نشان‌دهنده از بین رفتن گروه هیدروکسیل مربوط به آب می‌باشد.

با آمایش آمینو سیلان روی کربنات کلسیم آمایش شده با اسید فسفریک، همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود. پیک‌های جدیدی نسبت به نمونه بدون آمینو سیلان مشاهده می‌شود. در نمونه $P-CaCO_3 1$ پیک‌های جدید با عدد موجی 1068 و 1609 cm^{-1} مشاهده می‌شوند، که به ترتیب مربوط به گروه سیلوکسان و پیوند خمشی نیتروژن-هیدروژن گروه آمینو نوع اول می‌باشند. با شستشوی این نمونه، این گروه‌ها همچنان بر روی نمونه $P-CaCO_3 1a$ با عدد موجی 1071 و 1604 cm^{-1} باقی می‌مانند، بنابراین مطابق نتایج

جدول ۲: میزان کاهش درصد وزنی نمونه‌ها در آنالیز وزن‌سنجی حرارتی.

نمونه	$200-0^\circ C$	$400-200^\circ C$	$550-400^\circ C$	$550-0^\circ C$
$CaCO_3$	0.08	0.26	0.17	0.51
$CaCO_3 1$	0.08	0.20	0.22	0.50
$CaCO_3 4$	0.07	0.21	0.23	0.52
$CaCO_3 6$	0.89	1.23	3.01	5.13
$CaCO_3 7$	1.22	0.78	5.5	7.5
$CaCO_3 7b$	0.08	0.13	0.26	0.47
$P-CaCO_3$	0.44	0.74	1.01	2.19
$P-CaCO_3$ dry	0.28	0.68	0.75	1.71
$P-CaCO_3 1$	0.69	1.42	1.68	3.79
$P-CaCO_3 1a$	0.38	0.89	1.15	2.42

مشاهده نشد. در واقع سیلان‌هایی که روی نمونه‌های CaCO_3 6 و CaCO_3 7 آمایش شده بودند پیوندشان فیزیکی بوده و با شستشو از سطح جدا شدند.

۱۰٪ وزنی آمینوسیلان در نمونه‌های CaCO_3 6 و CaCO_3 7 برای آمایش استفاده شده بود. در نمونه CaCO_3 7 نسبت به نمونه بدون آمایش ۶٫۹۹٪ کاهش وزن بیشتری مشاهده شد. که در بازه ۲۰۰ تا 550°C نسبت به نمونه بدون آمایش ۵٫۸۵٪ کاهش وزن بیشتری مشاهده شد که می‌تواند مربوط به سیلان باشد. بنابراین با آمایش سیلان روی کربنات کلسیم در نمونه CaCO_3 7 در حدود ۵٫۸۵٪ آن به صورت فیزیکی به سطح می‌چسبد، که با شستشوی سطح از روی آن جدا می‌شود.

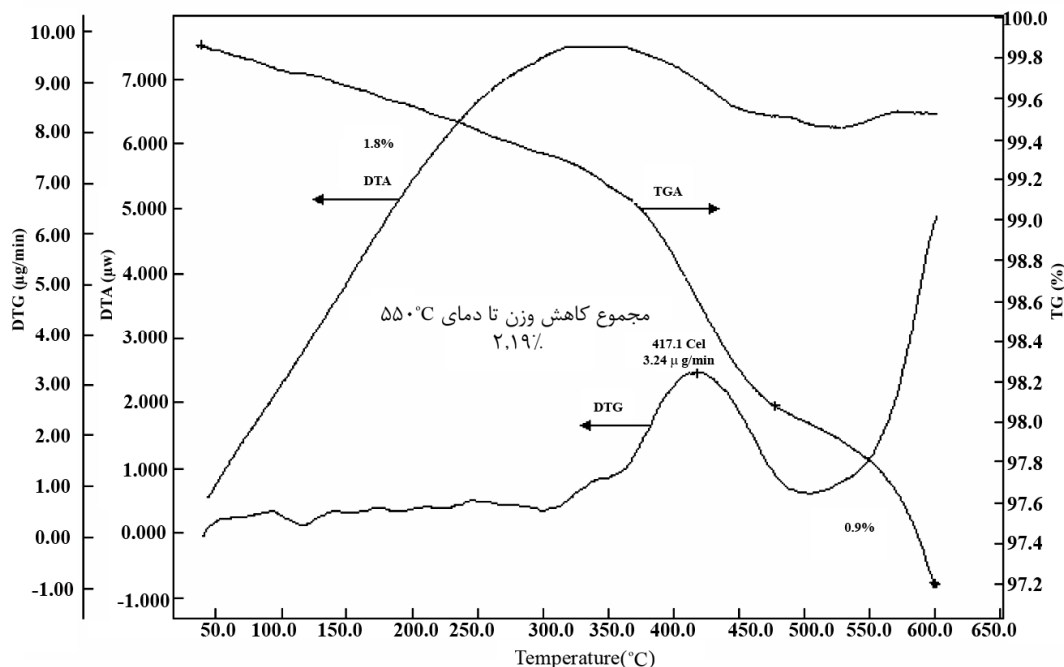
دلیل جدایی آمینو سیلان در نمونه CaCO_3 7b بر اثر شستشو می‌تواند سطح قلیایی کربنات کلسیم و کمبود گروه فعال روی سطح باشد. چون پیوندهای کووالانس مقاوم در برابر آب معمولاً توسط سطوح معدنی قلیایی ایجاد نمی‌شود. بنابراین در ایجاد پیوند سیلان‌ها به کربنات کلسیم، برای بهبود مقاومت پیوندهای کووالانس در برابر آب ابتدا سطح کربنات کلسیم توسط اسید آمایش می‌شود.

همان طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، مجموع کاهش وزن در نمونه P-CaCO_3 ۲٫۱۹٪ می‌باشد. کاهش وزن در 417°C می‌تواند مربوط به تخریب اسید فسفریک آمایش شده روی سطح کربنات کلسیم باشد. اسید فسفریک روی سطح کربنات کلسیم تشکیل گروه‌های هیدروژن فسفات کلسیم می‌دهد [۱]، که با افزایش دما تخریب می‌شود.

با توجه به کاهش وزن ۰٫۵۱٪ درصدی در نمونه بدون آمایش، این اختلاف کاهش وزن می‌تواند مربوط به آمایش آمینو سیلان روی سطح باشد. کاهش وزن در 144°C و 183°C در آنالیز وزن سنجی حرارتی که پیک‌های گرماگیر در آنالیز حرارتی دیفرانسیلی دادند (148°C و 188°C)، مربوط به تبخیر رطوبت موجود روی سطح می‌باشد. کاهش وزن در 412°C همراه با پیک گرماده در آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (415°C) می‌باشد که مربوط به تخریب آمینو سیلان پلیمر شده می‌باشد.

در نمونه CaCO_3 7 هم مانند CaCO_3 6، کاهش وزن در 141°C و 177°C در آنالیز وزن‌سنجی حرارتی که پیک‌های گرماگیر در آنالیز حرارتی دیفرانسیلی دادند (144°C و 185°C)، مربوط به تبخیر رطوبت موجود روی سطح و مونومرهای آمینو سیلان که با سطح واکنش ندادند، می‌باشد. کاهش وزن در 412°C که همراه با پیک گرماده در آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (415°C) می‌باشد، مربوط به تخریب آمینو سیلان پلیمر شده می‌باشد. بنابراین همان طور که در طیف‌های زیر قرمز هم مشاهده شده بود، آمینو سیلان روی نمونه‌های CaCO_3 6 و CaCO_3 7 واکنش داده شده اند. مجموع کاهش وزن در نمونه CaCO_3 7 تا 550°C ، ۷٫۵٪ می‌باشد. که بیشتر از نمونه CaCO_3 6 می‌باشد. دلیل این امر می‌تواند، انجام واکنش جفت شدن در دمای جوش اتانول (70°C) باشد که موجب جفت شدن بیشتر آمینو سیلان می‌گردد.

نمونه CaCO_3 7 شستشو نشده بود. با شستشوی آن توسط آب و اتانول در نمونه CaCO_3 7b مشاهده شد که مجموع کاهش وزن آن به ۰٫۴۷٪ کاهش یافت. همچنین در آنالیز حرارتی دیفرانسیلی پیک



شکل ۶: آزمون وزن سنجی و آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (P-CaCO_3).

تخمین تعداد لایه روی سطح

آمینو سیلان در آرایش افقی و موازی نسبت به سطح 0.55 nm^2 و در آرایش عمودی نسبت به سطح 0.24 nm^2 از سطح پرکننده را اشغال می‌کند [۲]. با توجه به حضور گروه آمینو نوع اول در طیف زیر قرمز، می‌توان فرض کرد آمینو سیلان روی سطح آرایش عمودی دارد.

با این فرض که با آمایش کربنات کلسیم توسط اسید فسفریک تعداد کافی گروه فعال هیدروژن فسفات بر روی سطح ایجاد شده باشد (حداقل 4.17 گروه بر نانومتر مربع از سطح)، با توجه به سطح ویژه محاسبه شده برای کربنات کلسیم مورد استفاده در این پژوهش ($2.87 \text{ m}^2/\text{g}$)، طبق رابطه ۱ میزان سیلان لازم برای ایجاد پوشش تک لایه روی سطح محاسبه می‌شود.

بنابراین حداکثر 0.44% وزنی سیلان لازم است تا یک تک لایه سیلانی روی سطح ایجاد شود. با توجه به اینکه در نمونه P-CaCO_3 1a، 0.61% وزنی آمینو سیلان به صورت شیمیایی با سطح واکنش داده، بنابراین حداقل 1.39 ($0.61 \div 0.44$) لایه روی سطح تخمین زده می‌شود. این مطلب نشان دهنده آرایش سیلان به صورت تک لایه روی سطح ذرات است.

در این محاسبات فرض شده بود که تعداد گروه فعال روی سطح بیشتر از 4.17 گروه بر واحد سطح کربنات کلسیم باشد. برای محاسبه تعداد گروه فعال روی سطح، با توجه به اینکه در نمونه P-CaCO_3 dry، 1% وزنی اسید فسفریک (نسبت به کربنات کلسیم) به صورت شیمیایی با سطح واکنش داده، می‌توان تعداد گروه هیدروژن فسفات بر روی سطح را طبق رابطه ۲ تخمین زد. جرم مولی گروه هیدروژن فسفات 99 g/mol می‌باشد.

بنابراین تعداد گروه هیدروژن فسفات بر روی سطح 21.19 گروه بر نانومتر مربع سطح کربنات کلسیم، تخمین زده شد. البته با این فرض که تمامی اسید فسفریک آمایش شده روی سطح کربنات کلسیم با توجه به طیف‌های زیر قرمز (پیک‌های مربوط به گروه هیدروژن فسفات در طیف‌های زیر قرمز (شکل ۵) مشاهده شد)، مربوط به گروه‌های هیدروژن فسفات باشد.

با خشک کردن کربنات کلسیم آمایش شده با اسید فسفریک، در نمونه P-CaCO_3 dry همان طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود در مجموع 1.71% کاهش وزن مشاهده می‌شود. در این نمونه کاهش وزن نسبت به نمونه P-CaCO_3 کمتر شده که می‌تواند مرتبط با کاهش رطوبت سطح در اثر حرارت برای خشک شدن نمونه باشد.

با آمایش P-CaCO_3 توسط آمینو سیلان، در نمونه P-CaCO_3 1 تا 55.0°C ، 3.79% کاهش وزن وجود دارد. اختلاف این کاهش وزن نسبت به P-CaCO_3 dry که 1.71% کاهش وزن داشت، می‌تواند به خاطر آمایش آمینو سیلان روی سطح باشد. کاهش وزن در دمای 55.0°C می‌تواند به علت تخییر رطوبت باشد و کاهش وزن در 40.8°C به علت تخریب آمینو سیلان پلیمریزه شده ارتباط داده می‌شود.

اما برای تشخیص ایجاد یا عدم ایجاد پیوند کووالانت بین عامل اتصال دهنده سیلانی و سطح نمونه، P-CaCO_3 1 توسط آب و اتانول شستشو شد. در نمونه P-CaCO_3 1a در مجموع 2.42% کاهش وزن مشاهده می‌شود. اختلاف این کاهش وزن با کربنات کلسیم آمایش شده با اسید فسفریک (نمونه P-CaCO_3 dry که 1.71% کاهش وزن داشت) در بازه دمایی 20.0 تا 55.0°C ، 0.61% می‌باشد. آمینو سیلان حتی پس از شستشو روی سطح باقی‌مانده است و در 40.6°C تخریب می‌شود. اختلاف کاهش وزن قبل و بعد از شستشو در بازه دمایی 20.0 تا 55.0°C که 1.06% می‌باشد، به خاطر جدایی آمینو سیلان‌هایی می‌باشد که با سطح پیوند فیزیکی دارند و با آب و اتانول شسته می‌شوند.

بنابراین از 1.0% سیلان مورد استفاده برای آمایش، 1.67% آن روی سطح قرار گرفت که 1.06% آن به صورت فیزیکی به سطح چسبیدند که با شستشو از سطح جدا شدند و 0.61% آن با سطح پیوند شیمیایی مقاوم در برابر آب تشکیل دادند.

در نتیجه همان طور که از روی طیف‌های زیر قرمز هم ثابت شده بود، با آمایش سطح کربنات کلسیم توسط اسید فسفریک هم به دلیل ایجاد گروه فعال و هم به دلیل کاهش خاصیت قلیایی کربنات کلسیم، آمینو سیلان با سطح ایجاد پیوند کووالانس و مقاوم در آب می‌کند که با شستشو از سطح جدا نمی‌شود.

$$2.87 \text{ m}^2/\text{g} \longrightarrow 2.87 \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g} \xrightarrow[\text{تقسیم بر عدد آووگادرو}]{\text{تقسیم بر } 0.24 \text{ nm}^2} \text{مول سیلان برای ایجاد پوشش تک لایه}$$

ضرب در 221 g/mol
جرم مولی آمینوسیلان

(۱)

$$\longleftarrow 0.0044 \text{ گرم سیلان لازم برای ایجاد پوشش تک لایه روی } 1 \text{ گرم کربنات کلسیم}$$

$$\begin{array}{c}
 \xrightarrow{\text{تقسیم بر } 99 \text{ g/mol}} \\
 0.01 \text{ g} \rightarrow \text{تعداد مول گروه فعال} \rightarrow 6.083 \times 10^{-19} \xrightarrow{\text{ضرب در عدد آووگادرو}} \\
 \downarrow \\
 \text{تعداد گروه فعال ایجاد شده روی سطح } 1 \text{ گرم کربنات کلسیم} \xrightarrow{\text{تقسیم بر سطح ویژه ذره } 2.87 \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g}} 21.19
 \end{array}
 \quad (2)$$

و سرعت ته‌نشینی آن در آب پایین و دارای شیب ۳۸- است. نمونه‌های $\text{CaCO}_3 1$ ، $\text{CaCO}_3 2$ و $\text{CaCO}_3 3b$ تغییر زیادی در سرعت ته نشینی نسبت به نمونه بدون آمایش نشان نمی‌دهند. همان‌طور که در آزمون طیف سنجی زیر قرمز و آنالیز وزن‌سنجی این نمونه‌ها هم مشاهده شد این امر به خاطر آمایش ناموفق در این نمونه‌هاست.

در نمونه $\text{CaCO}_3 4$ مقدار جزئی تغییر مشاهده می‌شود و کمی شیب نمودار بیشتر شده است که نشانه کاهش قطبیت نسبت به نمونه بدون آمایش می‌باشد. ولی در مقایسه با نمونه $\text{CaCO}_3 6$ و $\text{CaCO}_3 7$ که شیب نمودار در آنها به ترتیب ۱۰۰- و ۹۷- می‌باشد، تغییرات شیب نمونه $\text{CaCO}_3 4$ بسیار ناچیز است. کاهش قطبیت در نمونه‌های $\text{CaCO}_3 6$ و $\text{CaCO}_3 7$ به علت حضور آمینو سیلان روی سطح می‌باشد. عامل جفت‌کنندگی سیلانی آمینو مورد استفاده به علت داشتن گروه پروپیل که گروه غیر قطبی می‌باشد و همچنین به خاطر گروه آمینو، موجب کاهش قطبیت سطح کربنات کلسیم می‌شود [۱۰].

با شستشوی نمونه $\text{CaCO}_3 7$ در نمونه $\text{CaCO}_3 7b$ مشاهده می‌شود که شیب منحنی کاهش می‌یابد و یا به عبارت دیگر قطبیت افزایش می‌یابد و به قطبیت نمونه بدون آمایش نزدیک می‌شود. در واقع آمینو سیلان‌های روی سطح کربنات کلسیم که موجب کاهش قطبیت در نمونه $\text{CaCO}_3 7$ شده بودند، چون با سطح پیوند کووالانس نداشتند با شستشو از سطح جدا شدند و به همین دلیل قطبیت افزایش یافت.

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود با آمایش کربنات کلسیم توسط اسید فسفریک شیب نمودار از ۳۸- به ۶۱- (نمونه P-) CaCO_3 افزایش می‌یابد. در واقع نسبت به محیط قطبی (آب) که در آن پخش شده ناسازگارتر می‌شود، به عبارت دیگر سطح آن غیر قطبی تر می‌گردد. با خشک کردن کربنات کلسیم آمایش شده با اسید فسفریک در دمای 110°C به علت تبخیر مولکول‌های آب جذب شده روی سطح، در نمونه P- CaCO_3 dry شیب از ۶۱- به ۷۰- کاهش یافته و در واقع سطح باز هم غیر قطبی تر می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با آمایش P- CaCO_3 توسط آمینو سیلان در نمونه P- $\text{CaCO}_3 1$ شیب به مقدار زیادی افزایش می‌یابد و به ۱۲۹- می‌رسد. در واقع بعلا آمایش آمینوسیلان که دارای گروه پروپیل غیر قطبی است، سطح غیر قطبی می‌شود و نسبت به محیط قطبی ناسازگارتر می‌گردد. برای بررسی ایجاد یا عدم ایجاد پیوند کووالانس مقاوم در برابر آب، نمونه توسط آب و اتانول

میزان سیلان مورد نیاز برای ایجاد تک لایه روی سطح پرکننده‌ها با استفاده از رابطه ۳ محاسبه می‌گردد [۷]:

$$(3) \quad \frac{\text{سطح ویژه پرکننده (g)} \times \text{میزان پرکننده (g)}}{\text{حداقل سطح پوشش سیلان (WS)}} = \text{میزان سیلان (g)}$$

با توجه به این که حداقل پوشش سطح برای آمینو سیلان مورد استفاده، ۳۵۳ بوده، میزان سیلان مورد استفاده برای ایجاد تک لایه مولکولی ۰.۸۱٪ تخمین زده می‌شود که تقریباً ۵ برابر عدد به دست آمده در این تحقیق می‌باشد. برخی محققین میزان آمینو سیلان مورد استفاده برای ایجاد تک لایه مولکولی را، ۰.۸٪ وزنی گزارش نموده‌اند. البته در این تحقیقات میزان سیلانی که برای انجام آمایش استفاده شد، گزارش شده و به مقدار سیلانی که روی سطح قرار گرفتند اشاره‌ای نشده است [۶].

بررسی آزمون کدورت‌سنجی

با توجه به اینکه آمایش توسط سیلان موجب تغییر قطبیت سطح پرکننده می‌شود، برای بررسی تغییرات قطبیت سطح کربنات کلسیم در اثر آمایش با عامل اتصال دهنده سیلانی، از آزمون کدورت‌سنجی استفاده شد. از دو حلال قطبی (آب مقطر) و غیر قطبی (تولوئن) استفاده شد. قابل ذکر است که $P/7$ برای آب به عنوان حلال قطبی ۰/۷۰ و برای تولوئن صفر می‌باشد.

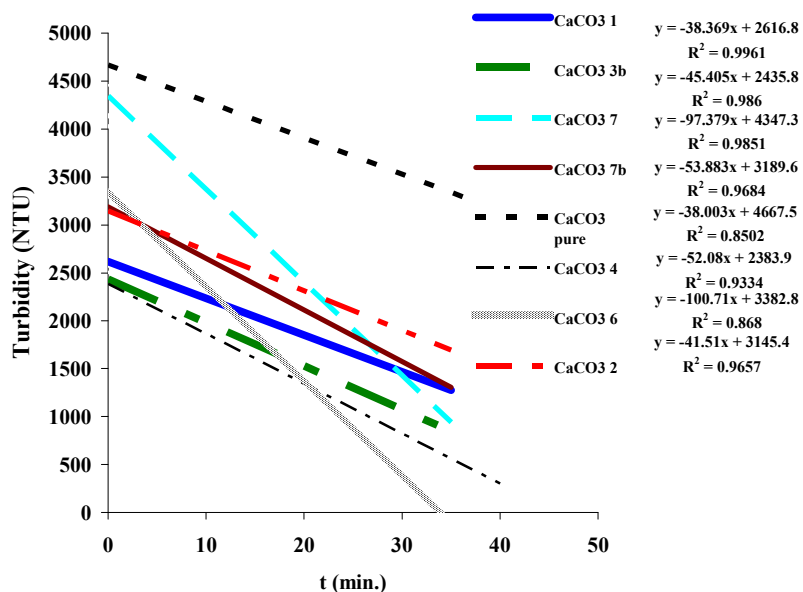
از آنجایی که یک ذره قطبی با محمل قطبی سازگارتر است، بهتر در آن پخش می‌شود. بنابراین ذره قطبی‌تر در آب (حلال قطبی) به علت سازگاری بیشتر که با محیط دارد دیرتر رسوب می‌کند، در نتیجه میزان کدورت بیشتری گزارش می‌شود و بالعکس [۹].

در شکل ۷ میزان کدورت مخلوط آب مقطر و کربنات کلسیم آمایش شده با عامل اتصال دهنده سیلانی در واحد زمان گزارش شده است. البته برای مقایسه سرعت ته نشینی نمونه‌های مختلف، بهترین خط از میان نقاط داده شده عبور داده شد و شیب خطوط به عنوان معیار سازگاری ذرات با محمل در نظر گرفته شد. شیب کمتر به معنی سرعت ته نشینی پایین تر و در نتیجه سازگاری بیشتر ذره با محیط است و بالعکس. کربنات کلسیم بدون آمایش به عنوان نمونه مرجع انتخاب شد و بقیه نمونه‌ها با آن مقایسه شدند. از آنجایی که کربنات کلسیم دارای قطبیت بالا می‌باشد بنابراین سازگاری بالایی با آب دارد

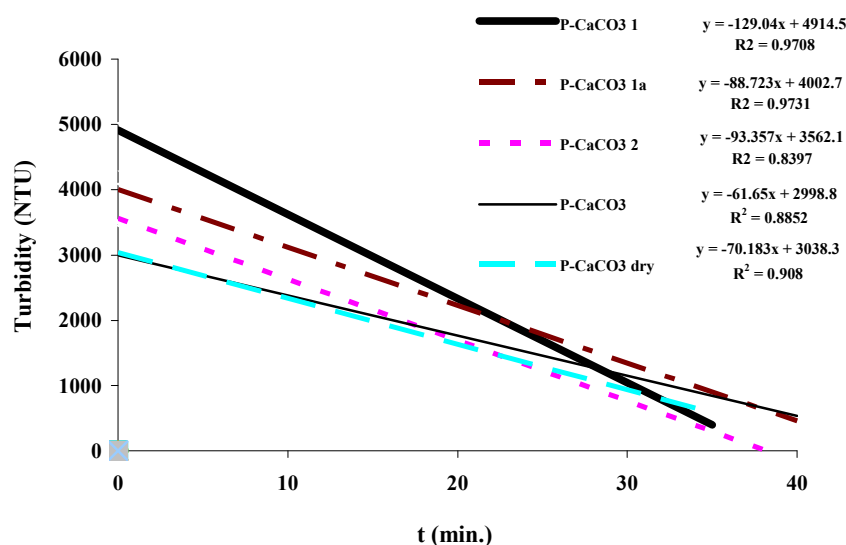
کربنات کلسیم بدون آمایش به عنوان نمونه مرجع انتخاب شد و بقیه نمونه‌ها با آن مقایسه شده است. از آنجایی که کربنات کلسیم دارای قطبیت بالا می‌باشد بنابراین دارای سازگاری کمی با تولوئن غیر قطبی می‌باشد و سرعت ته‌نشینی آن در تولوئن بالا و دارای شیب $-۴,۴$ می‌باشد. نمونه‌های $CaCO_3 1$, $CaCO_3 2$, $CaCO_3 3b$ و $CaCO_3 7b$ تغییر زیادی در سرعت ته‌نشینی نسبت به نمونه بدون آمایش نشان نمی‌دهند. همان‌طور که در آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز این نمونه‌ها هم مشاهده شد این امر مجدداً به آمایش ناموفق این نمونه نسبت داده می‌شود.

شستشو شد ($P-CaCO_3 1a$) و شیب نمودار به عدد -۸۸ رسید که به معنی قطبیت پایین‌تر نمونه نسبت به $P-CaCO_3$ (شیب -۶۱) است. دلیل این امر حضور آمینو سیلان حتی پس از شستشو است. بنابراین همان‌طور که در طیف زیر قرمز هم مشاهده شده بود در آمایش $P-CaCO_3$ توسط آمینو سیلان پیوند کووالانس مقاوم در برابر آب ایجاد می‌شود که با شستشو از سطح جدا نمی‌شود.

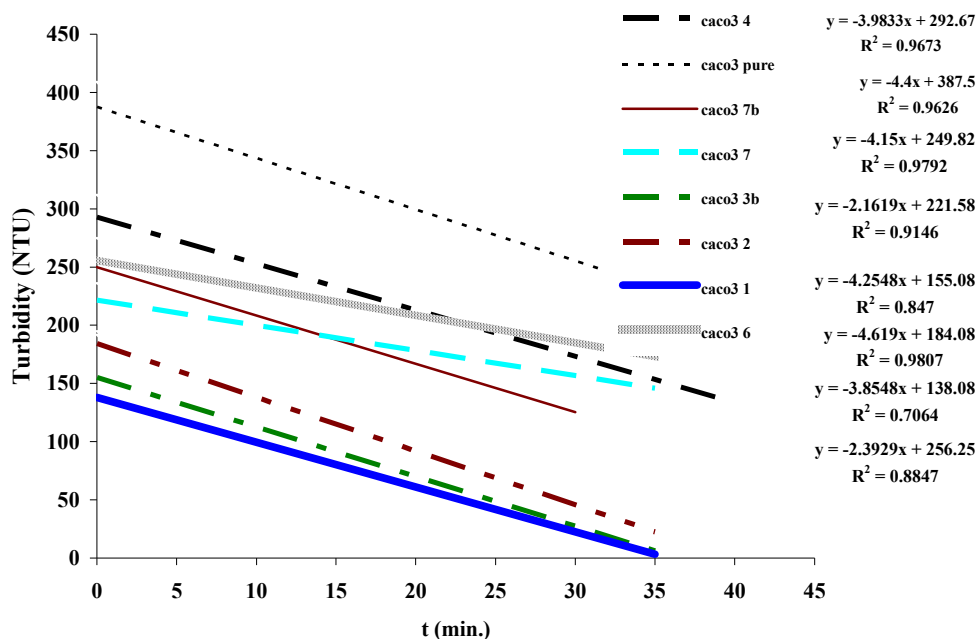
در شکل ۹ و ۱۰ برای مشاهده تغییرات قطبیت کربنات کلسیم در اثر آمایش، سرعت ته‌نشینی آن‌ها در محیط غیر قطبی تولوئن هم مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود نمونه



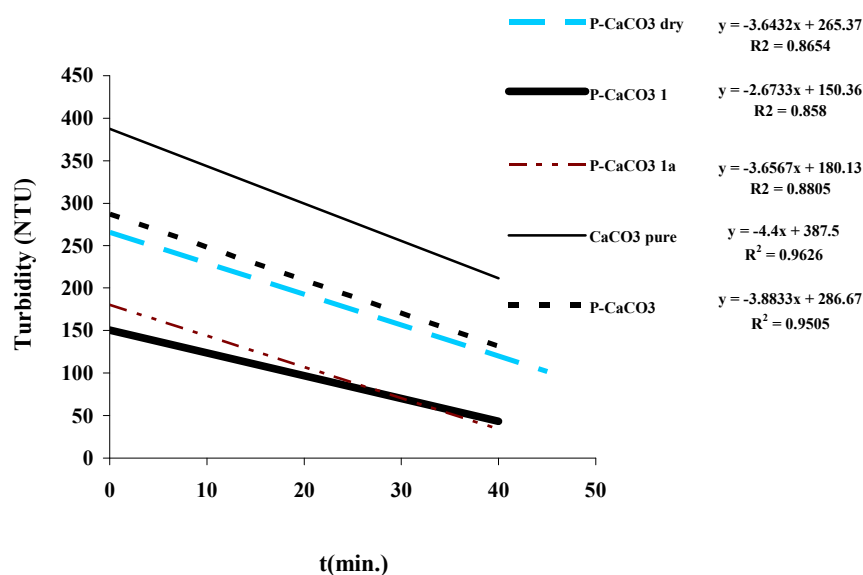
شکل ۷: میزان کدورت مخلوط ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۰,۰۵ گرم کربنات کلسیم آمایش شده با عامل اتصال‌دهنده سیلانی آمینو بر واحد زمان.



شکل ۸: میزان کدورت مخلوط ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۰,۰۵ گرم کربنات کلسیم آمایش شده با اسید فسفریک و عامل اتصال‌دهنده سیلانی آمینو بر واحد زمان.



شکل ۹: میزان کدورت مخلوط ۳۰ میلی لیتر تولوئن و ۰.۰۵ گرم کربنات کلسیم آمایش شده با عامل اتصال دهنده سیلانی آمینو بر واحد زمان.



شکل ۱۰: میزان کدورت مخلوط ۳۰ میلی لیتر تولوئن و ۰.۰۵ گرم کربنات کلسیم آمایش شده با اسید فسفریک و عامل اتصال دهنده سیلانی آمینو بر واحد زمان.

با شستشوی نمونه CaCO_37 در نمونه CaCO_37b مشاهده می شود که شیب منحنی دوباره افزایش می یابد و یا به عبارت دیگر قطبیت افزایش می یابد و به قطبیت نمونه بدون آمایش نزدیک می شود. در واقع آمینو سیلان های روی سطح کربنات کلسیم که موجب کاهش قطبیت در نمونه CaCO_37 شده بودند، چون با سطح پیوند کووالانس نداشتند با شستشو از سطح جدا شدند و به همین دلیل قطبیت افزایش یافت.

اما در نمونه های CaCO_36 و CaCO_37 سرعت ته نشینی نمونه ها در تولوئن کم شده و شیب نمودار به ترتیب به $-۲,۳۹$ و $-۲,۱۶$ رسید. کاهش قطبیت در نمونه های CaCO_36 و CaCO_37 و سازگاری بیشتر با محیط غیر قطبی به علت حضور آمینو سیلان روی سطح می باشد. عامل جفت کنندگی سیلانی آمینو مورد استفاده (آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان) به علت داشتن گروه پروپیل که گروه غیر قطبی می باشد موجب کاهش قطبیت سطح کربنات کلسیم می شود [۱۰].

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، آمایش کربنات کلسیم توسط عامل اتصال دهنده سیلانی و اسید فسفریک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که پیوند کووالانس مقاوم در برابر آب، در آمایش کربنات کلسیم با آمینو سیلان ایجاد نمی‌شود مگر اینکه کربنات کلسیم ابتدا با اسید فسفریک آمایش شود. با آمایش ۱۰٪ وزنی آمینو سیلان روی کربنات کلسیم از پیش آمایش شده با اسید فسفریک، ۱٫۶۷٪ آن روی سطح قرار گرفت، که ۱٫۰۶٪ آن به صورت فیزیکی به سطح چسبیدند که با شستشو از سطح جدا شدند و ۰٫۶۱٪ آن با سطح پیوند شیمیایی مقاوم در برابر آب تشکیل دادند. همچنین آمایش کربنات کلسیم توسط عامل اتصال دهنده سیلانی آمینو موجب کاهش قطبیت سطح آن می‌شود.

همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود با آمایش کربنات کلسیم توسط اسید فسفریک شیب نمودار از ۴٫۴- به ۳٫۸۸- کاهش می‌یابد. در واقع نسبت به محمل غیرقطبی (تولون) که در آن پخش شده سازگارتر می‌شود، به عبارت دیگر سطح آن غیر قطبی تر می‌شود. با آمایش $P-CaCO_3$ توسط آمینو سیلان در نمونه $P-CaCO_3$ 1 شیب کاهش می‌یابد و به ۲٫۶۷- می‌رسد. در واقع بعلت آمایش آمینو سیلان که دارای گروه پروپیل غیر قطبی است، سطح غیر قطبی می‌گردد و نسبت به محمل غیرقطبی سازگارتر شده و با سرعت کمتری رسوب می‌کند. برای بررسی ایجاد یا عدم ایجاد پیوند کووالانس مقاوم در برابر آب، نمونه توسط آب و اتانول شستشو شد ($P-CaCO_3$ 1a)، شیب نمودار به عدد ۳٫۶۵- رسید که به معنی قطبیت پایین‌تر نمونه نسبت به $P-CaCO_3$ (شیب ۳٫۸۸-) است.

۵- مراجع

1. T. Nakatsuka, H. Kawasaki, Functional silane-modified Calcium Carbonate, *J. Appl. Polym. Sci.* 24(1979), 1985-95.
2. G. Whpych. Handbook of fillers. ChemTec Publishing, 2nd Ed., 1999.
3. B. Stuart, Modern infrared spectroscopy. Wiley, New York, 1996.
4. K. Nakanishi, Infrared absorption spectroscopy, Columbia University, New York. 1977.
5. X. Wang, H. Sun, Y. Xia, C. Chen, H. Xu, H. Shan, J. R. Lu, Lysozyme mediated calcium carbonate mineralization. *J. Colloid Interface Sci.* 332(2009), 96-103.
6. Z. Demjen, B. Pukanszky, Possible coupling reaction of functional silanes and polypropylene. *Polymer.* 40(1999), 1763-73.
7. Y. W. Leong, M. B. Abu Bakar, Z. A. Mohd, Effect of filler treatment on the mechanical, flow, thermal and morphological properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 98(2005), 413-426.
8. R. Yang, Y. Liu, Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 70(2003), 413-425.
9. M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai. Surface modification of TiO_2 nano-particles with silane coupling agent. *Prog. Org. Coat.* 65(2009), 222-228.
10. E. P. Plueddemann, Silane coupling agents. Plenum Press, New York. 1982.