

## واژه‌های کلیدی:

الکتروشیمیایی  
نقره (II)  
راکتور الکتروغشایی  
اصلاح سطح  
آلیاژ پلیمری

# اصلاح سطح الکتروشیمیایی پلیمرها توسط یون نقره (II)

شهرناز مختاری<sup>۱</sup>، فریدون محمدی\*<sup>۱</sup>، مهدی نکومنش حقیقی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی

<sup>۲</sup> تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی

## چکیده ...

در سال‌های اخیر، وجود روشی مؤثر برای اصلاح سطح پلیمرها قبل از رنگ‌آمیزی، به‌منظور استفاده در صنایع مختلف به‌ویژه صنایع خودروسازی به‌شدت احساس می‌شود. در روش‌های متداول صنعتی اصلاح سطح همچون شعله‌گیری به علت نبود استحکام چسبندگی مناسب در مناطق دارای انحنا یا خارج از دسترس، رنگ‌پذیری پلیمرها در دراز مدت با مشکلاتی روبه‌رو می‌شود. استفاده از روش الکتروشیمیایی غیر مستقیم به‌منظور اصلاح سطح پلیمرها در سال‌های اخیر مورد توجه محققان مختلفی قرار گرفته است. در این روش، سطح پلیمر با یون‌های اکسیدکننده قوی مانند نقره (II) که با اعمال جریان الکتریکی قبلاً در یک راکتور الکتروغشایی تولید شده‌اند تماس پیدا می‌کند و باعث تشکیل عوامل قطبی روی سطح پلیمر می‌شود. در این مقاله ابتدا بین روش‌های متداول صنعتی و روش الکتروشیمیایی اصلاح سطح مقایسه‌ای انجام می‌گیرد، سپس درباره مکانیسم واکنش‌های انجام شده روی سطح اصلاح شده با روش الکتروشیمیایی بحث خواهد شد. در انتها نتایج برخی آزمون‌های عملکردی سطح اصلاح شده با نقره (II) گزارش می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

f.mohammadi@ippi.ac.ir

## ۱ مقدمه

استفاده می‌شود. در پلاستیک‌هایی مانند نایلون (۶-۶) که دارای گروه‌های عاملی مناسبی هستند روش‌های فیزیکی مانند ماسه پاشی معمولاً مطلوب‌تر است. روش ماسه پاشی در حذف عوامل رهاساز قالب (Mould Release Agents) مانند سیلیکون‌ها مؤثر است، اگرچه صدمات جدی بر سطح، میزان چسبندگی و زبری سطح وارد می‌کند [۴]. به‌طور کلی از مشکلات روش‌های متداول اصلاح سطح پلیمرها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- روش شعله‌گیری علاوه بر داشتن خطرات گازهای احتراق پذیر، برای فعال سازی سطوح با اشکال ساده مانند فیلم مناسب است. از طرفی فاصله عمودی سر شعله تا سطح مورد نظر بسیار مهم است که به دقت کارگر بستگی دارد. به علاوه، یکی از مشکلات این روش بروز رنگ‌پریدگی در مناطق دارای انحنا به علت نبود استحکام چسبندگی مناسب است [۲].

- در روش کرونا پتانسیل و فرکانس بالایی بایستی اعمال شود و این روش بیشتر برای اصلاح سطح پلی‌اولفین‌ها به شکل فیلم استفاده می‌شود [۵].

- روش پلاسما نیازمند خلأ است و برای الاستومرها به دلیل پایین بودن استحکام همچسبی (Cohesive Strength) مناسب نیست [۶].

- روش‌های فیزیکی قادر نیستند به تنهایی سطوح را اصلاح کنند. و بایستی به‌همراه روش‌های شیمیایی به‌کار روند. استفاده از محلول‌های خورنده نیز خطرناک‌اند و مشکل خروج مواد سمی به محیط زیست را دارند [۷].

- بنابراین، به‌هنگام انتخاب روش مناسب برای اصلاح سطوح، بایستی به عوامل زیر توجه کرد:

- میزان اثرگذاری (Effectiveness)
- ایمنی و سهولت روش به‌کار رفته (Safety)
- میزان تأثیر بر محیط زیست (Environmental Impact)
- هزینه تمام شده روش مورد استفاده
- ضریب تأثیر روش انتخابی در اصلاح هر سه سطح قطعه و یا تنها یک سطح آن
- پایداری سطح اصلاح شده

استفاده از روش الکتروشیمیایی (غیر مستقیم) در اصلاح سطح پلیمرها به سال ۱۹۹۷ برمی‌گردد که به‌منظور بهبود خواص سطح مانند ترشوندگی، انرژی سطحی و مورفولوژی سطح برخی پلیمرها مانند پلی‌پروپیلن، کوپلیمر استایرن بوتادین استایرن و پلی‌اتیلن از این روش استفاده شده است [۸]. به‌منظور استفاده از این روش در اصلاح سطح پلیمرها

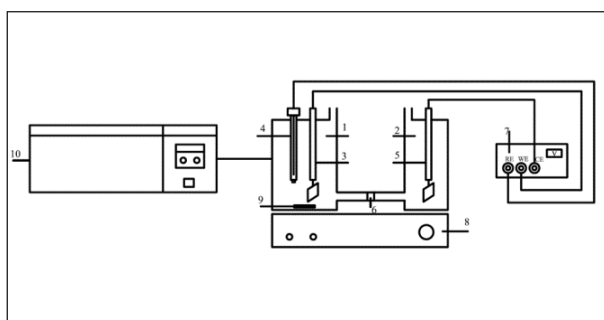
تاکنون روش‌های مختلفی برای اصلاح سطح پلیمرها به منظور بهبود خواص چسبندگی، رنگ‌پذیری و ایجاد گروه‌های عاملی قطبی روی آنها معرفی شده است که با اکسایش سطح پلیمرهای هیدروکربنی، گروه‌های عاملی روی زنجیر اصلی پلیمر ایجاد و اصلاح سطح انجام می‌شود. روش‌های متداول صنعتی اصلاح سطح پلیمرها که تاکنون مورد توجه بوده‌اند، عبارتند از [۱، ۲]:

- روش‌های مکانیکی مانند ماسه پاشی (Gritblasting)
- کرونا (Corona)
- شعله‌گیری (Flame Treatment)
- پلاسما (Plasma)
- روش‌های شیمیایی شامل سدیم در آمونیاک مایع یا سدیم نفتالینید در حلال‌هایی مانند تتراهیدروفوران (Sodium in liquid Ammonia or Sodium Naphthalenide in Solvent Such as Tetrahydrofuran Etchants Such)
- مخلوط‌های خورنده مانند اسید کرومیک (as Chromic Acid)

در روش‌های فیزیکی اصلاح سطح، مواد با استحکام چسبندگی پایین حذف می‌شود و توپوگرافی سطح با این روش تغییر می‌کند. در روش‌های شیمیایی نیز تغییراتی همچون حذف مواد با استحکام ضعیف، ایجاد زبری (Roughening) و ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح پلیمر رخ می‌دهد. به‌طور کلی روش‌های متداول آماده‌سازی سطح در پلاستیک‌ها شامل سایش (Abrasion)، تمیزکاری با حلال و عوامل اکسیدکننده قوی مانند پرمنگنات پتاسیم و دی‌کرومات‌های اسیدی، پلاسما، کرونا، شعله‌گیری، استفاده از گازهای فعال و معرف‌های ویژه می‌شود. آنچه مسلم است این است که تمام روش‌های ذکر شده، در تمامی پلاستیک‌ها مؤثر نیستند و هر روش مزایا و معایب مربوط به خود را دارد. پلی‌اولفین‌ها از متداول‌ترین پلیمرها برای اصلاح سطح هستند و روش معمول اصلاح سطح آن‌ها کرونا است [۳]. در برخی مواد نیز مانند قطعات قالب گیری شده متقارن مانند بطری‌ها، روش شعله‌گیری مطلوب‌تر است. تحقیقات نشان می‌دهد روش‌های کرونا و شعله‌گیری در پلیمرهای به‌طور کامل فلئوردار شده (Fully Fluorinated) مؤثر نیست و در این‌گونه مواد، به‌منظور اصلاح سطح، از سدیم در آمونیاک مایع یا سدیم نفتالینید در حلال آپروتیک (Sodium Naphthalenide in an Aprotic Solvent)

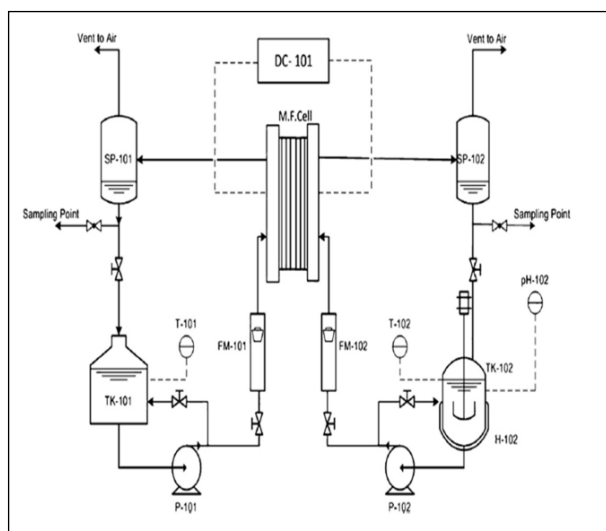
مانند اسید نیتریک به ویژه در غلظت‌های بالا است. الکتروود مرجع نیز  $Ag/AgCl$  در محلول اشباع  $KCl$  است. غشای مورد استفاده معمولاً از جنس نفیون یا فلمیون است که به منظور جلوگیری از وقوع واکنش‌های ناخواسته، بین آنود و کاتد قرار می‌گیرد [۱۷].

شکل ۱، دیاگرام سلول الکتروشیمیایی جداشونده با غشاء در مقیاس آزمایشگاهی و شکل ۲، سیستم راکتوری نیمه‌پیوسته در مقیاس رومیزی (Bench Scale) را نشان می‌دهد.



شکل (۱) نمایی از سلول الکتروغشائی [۲۲].

(۱) محلول آنولیت، (۲) محلول کاتولیت، (۳) الکتروود کار:  $O_2$ -ASD (۴) الکتروود مرجع  $Ag/AgCl$  اشباع، (۵) الکتروود کمکی تیتانیم، (۶) غشاء نفیون، (۷) سامانه پتانسیو استات/گالوانو استات، (۸) گرم کن مجهز به همزن، (۹) مغناطیسی، (۱۰) حمام آب دارای کنترل کننده دما



شکل (۲) نمایش سامانه نیمه‌پیوسته الکتروشیمیایی غیرمستقیم

(101-KT): مخزن آنولیت، (201-KT): مخزن کاتولیت، (P-101, P-201): پمپ‌های مغناطیسی، (101-MF, 201-MF): جریان سنج‌ها (T-101, T-201): نشانگرهای دما، (101-CD): تأمین کننده جریان برق CD [۲۳].

بایستی در مرحله اول یون‌های اکسند فلزات واسطه ای مانند نقره (II) در سلول (راکتور) الکتروغشائی تولید شوند و سپس این یون‌ها به عنوان عوامل اکسند قوی به زنجیر پلیمر حمله کنند و با اکسایش سطح آنها اصلاح سطح انجام گیرد.

## ۲ روش الکتروشیمیایی تولید یون نقره (II)

تولید یون‌های اکسیدکننده نقره II با استفاده از فرایند الکتروشیمیایی غیر مستقیم در سامانه سه‌الکتروودی شامل الکتروود کار، الکتروود کمکی (Counter Electrode) و الکتروود مرجع انجام می‌گیرد. انتخاب الکتروود کار که واکنش انتقال الکترون روی آن انجام می‌شود بسیار مهم است و به پتانسیل اعمال شده روی آن بستگی دارد. مقاومت الکتریکی پایین، استحکام لازم در شرایط سخت محیطی عامل تعیین کننده در انتخاب مناسب الکتروود است. در فرایند الکتروشیمیایی غیر مستقیم، الکتروودهای مختلفی از جمله طلا [۹]، پلاتین [۱۰-۱۲]، گرافیت [۱۳]، کربن [۱۴]، نیوبیم (Niobium)، الماس دوپه شده با بور روی نیوبیم (Nb/BDD) [۱۵]، الماس دوپه شده با بور (Boron Doped Diamond) [۱۶]، اکسید قلع دوپه شده با آنتیموان (Antimony Doped Tin Oxide)، تیتانیم بر پایه اکسیدهای ایریدیم ( $Ti/IrO_2$ ) و روتنیم ( $Ti/RuO_2$ ) [۱۷]، اکسید قلع دوپه شده با فلورین (Fluorine Doped Tin Oxide)، دی‌اکسید سرب

(Lead Dioxide) [۱۸, ۱۹]، هیدروکسید نیکل [۲۰]، تیتانیم پوشش داده شده با اکسیدهای کبالت [۲۱] و ... به منظور تولید یون‌های واسطه استفاده شده‌اند. الکترودهایی که در فرایند الکتروشیمیایی، نقش آنود را بازی می‌کنند، بایستی بیشترین اضافه پتانسیل (Overpotential) را برای تولید گاز اکسیژن (Oxygen Evolution) داشته باشند. به عبارت دیگر، بایستی کاتالیست ضعیفی برای واکنش ناخواسته اکسایش آب باشند. از آندهای ذکر شده، دی‌اکسید سرب، الماس دوپه شده با بور و اکسید قلع دوپه شده با آنتیموان رفتار نسبتاً غیر فعالی دارند و برای تولید بهینه یون‌های اکسند و تخریب کامل آلاینده‌های آلی و تصفیه پساب‌ها مناسب‌اند. در صورتی که آندهای پلاتین، تیتانیم بر پایه اکسندهای مختلف و کربن کاتالیست مناسبی برای واکنش تولید اکسیژن‌اند و اضافه پتانسیل پایینی برای تولید گاز اکسیژن دارند؛ بنابراین، برای اکسایش انتخابی بسیار مطلوب عمل می‌کنند [۱۷]. الکتروود کمکی را می‌توان از جنس تیتانیم انتخاب کرد زیرا تیتانیم دارای مقاومت مناسبی در شرایط محیطی خورنده یا الکتروولیت‌های حاوی اسیدهای قوی

پتانسیل‌های بالای اکسایش مقاوم‌اند (مانند مخلوط‌های اسید فلئور سولفونیک با پنتا فلئورید آنتیمون آگیری شده که به‌عنوان ابر اسیدها شناخته می‌شوند) بسیار گران‌قیمت و از لحاظ فرایندی نامطلوب‌اند.

احتمال این که سطح پلیمر اصلاح شده یک هادی الکتریکی باشد بسیار بعید است و این ادعا را که فرایند اکسایش آندی که از یک نقطه تماس قطعه با الکتروود شروع شده است در کل قطعه ادامه می‌یابد می‌توان رد کرد. اگرچه با استفاده از عوامل اکسیدکننده که در محلول الکتروولیت می‌تواند تولید شود و نقش واسطه و انتقال دهنده الکترون را دارند، می‌توان بر این مشکل غلبه کرد [۱].

برای اصلاح سطح پلیمرها با اشکال پیچیده، روش الکتروشیمیایی غیر مستقیم بسیار مناسب است و می‌توان از آن در بهبود خواص سطوح پلیمرها با رویکردهای مختلفی که شامل موارد زیر می‌شود، استفاده کرد [۲۷]:

- ایجاد عوامل قطبی روی سطح و برهمکنش مناسب با گروه‌های قطبی دیگر
- افزایش انرژی سطحی
- سهولت زدودن آلاینده‌ها و لایه‌های مرزی ضعیف (Weak Boundary Layers)
- بهبود مورفولوژی سطح
- بهبود میزان هدایت‌پذیری سطح (Surface Electrical Conductivity)
- افزایش چسبندگی
- بهبود رنگ‌پذیری (Dye Ability)
- عدم نیاز به غلظت بالایی از یون‌های واسطه در صورت زمان کافی تماس پلیمر با محلول الکتروولیت
- تعداد تحقیقات انجام شده در زمینه اصلاح سطح پلیمرها به منظور بهبود چسبندگی و ایجاد گروه‌های قطبی روی آنها نسبتاً اندک است و فقط چند گروه خاص این تحقیقات را انجام داده‌اند. در تحقیقی که Brewis و همکارانش در سال ۲۰۰۰ [۲۷] انجام دادند، اصلاح سطح HDPE، PP و هگزاتریاکتین ((Hexatriacontane (HTC)، PS و SBS را در غیاب یون نقره و در حضور آن با استفاده از الکتروود پلاتین بررسی و برای شناسایی تغییرات شیمیایی رخ داده در سطح این پلیمرها استفاده کردند و نتیجه گرفتند که کوپلیمر SBS بیشترین اصلاح را داشته است زیرا حمله اساسی به بوتادین انجام گرفته و غلظت گروه‌های استر نترات بیشتر از مواد دیگر است. بنابراین، این محصولات میانی در حمله

در فرایند الکتروشیمیایی غیرمستقیم، مخزن آنولیت (Anolyte) دربردارنده محلول نترات نقره در محیط اسید نیتریک است و مخزن کاتولیت فقط محلول اسید نیتریک دارد. برای تولید بهینه یون‌های نقره (II) در مخزن آنولیت از همزن استفاده می‌شود. به منظور بررسی اثر دمای محلول آنولیت بر بازده تولید نقره (II) از یک کنترل کننده دما برای تنظیم آن استفاده می‌شود [۲۴].

طی فرایند الکتروولیز، یون‌های نقره (I) در حضور آند به نقره (II) و به کمپلکس  $[Ag(NO_3)]^+$  تبدیل می‌شود، در حالی که در مجاورت کاتد، اسید نیتریک به اسید نیتروس تبدیل می‌شود. از آنجاکه یون‌های نقره (II) به نور بسیار حساس هستند و به سرعت احیا می‌شوند، معمولاً محافظت از محلول آنولیت در مقابل نور پیشنهاد می‌شود. در مخزن کاتولیت به منظور تبدیل مجدد گازهای  $NO_x$  به اسید نیتریک نیز جریان پیوسته اکسیژن به کار گرفته می‌شود تا پیرو آن گازهای  $NO_2$  تولید شود و پس از انحلال در آب تولید مجدد اسید نیتریک انجام شود [۲۵].

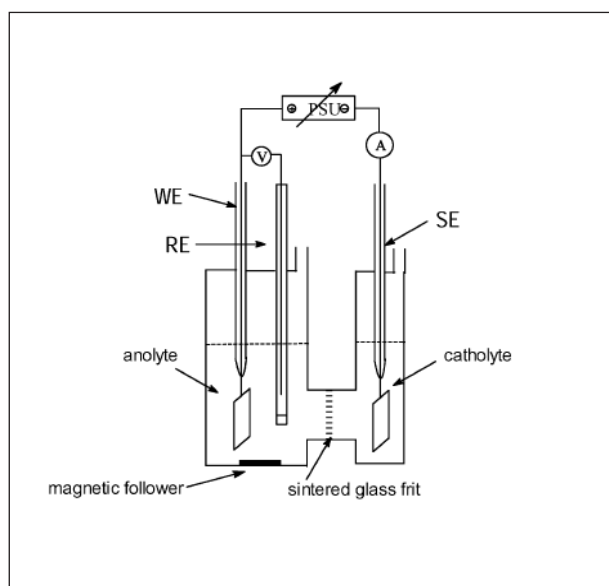
در فرایند الکتروولیز پس از اکسایش یون نقره (I)، یون نقره (II) به‌صورت کمپلکس  $[Ag(NO_3)]^+$  با رنگ قهوه‌ای تیره در محلول ظاهر می‌شود. به منظور تعیین غلظت یون‌های نقره (II) از روش تیره شدن برگشتی در حضور فرسولفات آهن و پرمنگنات پتاسیم استفاده می‌شود [۲۶].

### ۳ اصلاح سطح پلیمرها با روش الکتروشیمیایی غیر مستقیم

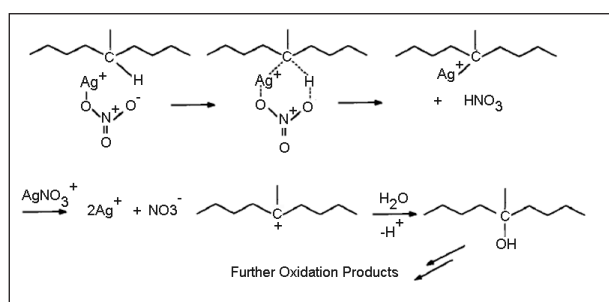
تحقیقات در زمینه استفاده از روش الکتروشیمیایی در اصلاح سطح پلیمرها در سال‌های اخیر انجام شده است و نتایج نشان می‌دهد بر خلاف روش‌های متداول شیمیایی مانند استفاده از معرف‌های قوی مثل سدیم در آمونیاک مایع که عوامل کاهنده قوی هستند، این روش به‌عنوان روشی مؤثر با خاصیت اکسیدکنندگی قوی شناخته شده است.

در روش الکتروشیمیایی اکسایش سطح به‌وسیله تماس سطح پلیمر با یک الکتروود قطبی‌شده به‌عنوان آند (روش مستقیم) یا بایک واکنش‌گر محلول که در آند به عنوان یک عامل اکسیدکننده تولید شده است (روش غیر مستقیم) انجام می‌گیرد. اگرچه استفاده از این فرایند پیچیدگی‌های خاص خود را دارد، مانند:

- پتانسیل‌های اکسایش هیدروکربن‌های اشباع شده بسیار بالاست، بنابراین، الکتروولیت مورد استفاده به‌جای پلیمر، تمایل دارد اکسایش شود و الکتروولیت‌هایی که در

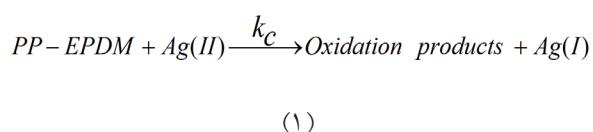


شکل (۳) نمایی از رآکتور الکتروشیمیایی الکتروغشایی به منظور اصلاح سطح پلیمرها [۱]



شکل (۴) مکانیسم تجربی در اکسایش پلی اولفین‌ها با نقره (II) [۱]

درباره PP و HDPE سطح یون‌های  $AgNO_3^+$ ، به پیوندهای هیدروژن کربن در زنجیر پلیمری، مستقیم حمله می‌کنند و موجب می‌شوند یون نقره - ماده آلی (Organo-Silver Ion) تولید شود در مرحله بعد حذف اکسایشی رخ می‌دهد که در نهایت به هیدراته شدن بسیار سریع و تولید الکل و محصولات دیگر ناشی از اکسایش منجر می‌شود. از طرفی، می‌توان سرعت واکنش یون نقره (II) با زنجیر پلیمری را با روش آمپرومتری [۲۹] نیز ارزیابی کرد. واکنش اکسایش زنجیر پلیمری با یون نقره (II) را می‌توان به صورت ساده در معادله ۱ نشان داد.



یون‌های اکسیدکننده به سایت‌های غیرفعال، متداول‌تر و پایدارترند. درباره اصلاح سطح PS حمله یون‌های نقره (II) هم به زنجیر اصلی پلیمر با تشکیل همان گروه‌ها با وزن مولکولی کمتر و هم به حلقه‌ها با تشکیل گروه‌های کینونی و فنولیکی تأیید شد. همچنین طیف‌های ATR سطوح PP و HDPE در حضور یون‌های نقره (II)، وجود گروه‌های کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل را تأیید کرد که حمله به پیوند  $-CH_2$  و شکست زنجیر (Chain Scission) را نشان می‌دهد. نتیجه دیگر این تحقیق امکان‌پذیر بودن اکسایش پلیمرها هم به روش مستقیم و هم روش غیرمستقیم است ولی روش مستقیم ارزش نسبتاً کمتری دارد، زیرا سرعت فرایند تخریب از روش غیرمستقیم کمتر است. از طرفی قطعات مورد استفاده در فرایند مستقیم، بایستی فیلم یا صفحه صاف (Sheet) باشند که این امر از لحاظ عملی کمتر امکان‌پذیر است.

در مطالعه دیگری در سال ۲۰۰۰، Brewis و همکارانش [۲۸] آماده سازی سطح چند نوع پلیمر به همراه اکسایش گروهی از مواد آلی مانند دکان، دکانون، تربوتیل بنزن (-Tert butylbenzene) و ... را هم به روش مستقیم و هم غیرمستقیم با استفاده از یون نقره II و در محیط اسید نیتریک و الکتروکاتالیز بررسی کردند. به منظور ارزیابی تغییرات انجام شده در شیمی سطح PP، HDPE و SBS از تحلیل XPS استفاده شد که نتایج نشان داد با اکسایش، هم به روش مستقیم و هم غیرمستقیم، چسبندگی مطلوبی در نمونه‌ها وجود دارد و نیترات نقره (II) حتی در غلظت‌های کم ( $0.001M$ ) نیز عامل اکسیدکننده مناسبی برای آماده سازی سطح پلیمرهای هیدروکربنی است. همین محققان در سال ۲۰۰۱ [۱] مقاله دیگری چاپ کردند که در آن اکسایش و اصلاح سطح پلیمرهایی از قبیل SBS، SBR، و PP با استفاده از سامانه سه الکترودی با آند و کاتدی از جنس پلاتین بررسی شد (شکل ۳) و نتایج آنالیز XPS آنها درصد مناسبی از ترکیبات اکسیژن و عوامل فعال قطبی را نشان داد و آزمون استحکام چسبندگی، میزان چسبندگی مناسب را تأیید کرد.

#### ۴ مکانیسم تجربی اکسایش سطح پلی اولفین‌ها توسط نقره (II) و بررسی سینتیک آن

مکانیسم ارائه شده در اکسایش پلی اولفین‌ها با نقره (II) مطابق شکل ۴ است.

عامل دار شدن پلیمر، اکسایش بیشتر با واکنش‌های اضافی گروه‌های عاملی اتفاق می‌افتد که درباره مواد آلی می‌توان به معدنی شدن کامل و درباره پلیمرها می‌توان به اصلاح سطح رسید. در مقایسه‌ای که بین PP و HDPE در این تحقیق انجام شده است، نتایج بهتری در آزمون شکست تحت اعمال بار (Failure Load) نشان داده است و میزان اکسیژن ایجاد شده در سطح HDPE حدود ۱۰٪ ولی در سطح PP حتی در زمان‌های طولانی الکترولیز به میزان ۵٪ بوده است. هرچه تعداد سایت‌های فعال بیشتر شود امکان عامل دار شدن بیشتر و اکسایش مطلوب بیشتر است. بنابراین، عامل دار شدن بیشتر HDPE احتمالاً به دلیل حضور مقادیر محدودی از سایت‌های واکنشگر در سطح آن و شکست بهتر زنجیرها است.

در سال ۲۰۱۱، Wieslawa و همکارانش [۷] اصلاح سطح PP را برای ایجاد لایه‌ای نازک با روش‌های مختلف شیمیایی، الکتروشیمیایی و فیزیکی (UV Method) انجام دادند و روش‌های مختلف را با یکدیگر مقایسه کردند. تأثیر فعال شدن سطح PP با ATR-IR بررسی شد، همچنین آنالیزهای تکمیلی SEM، اندازه‌گیری زاویه تماس (Contact Angle) و انرژی آزاد سطح (Surface Free Energy) نیز به‌کار گرفته شد.

سطح PP به طور عمومی غیرقطبی است و با لایه نشانی، مراکز فعال روی سطح تشکیل می‌شود که شامل گروه‌های قطبی و رادیکال‌ها می‌شوند. گروه‌های قطبی را قبل از لایه نشانی و با استفاده از اصلاح سطح Pretreatment نیز می‌توان روی سطح نشان داد که می‌تواند به صورت شیمیایی، الکتروشیمیایی یا فیزیکی (پلازما و یا UV Method) باشد. نتایج آنالیزها حضور گروه‌های کربونیل و کربوکسیل روی سطح PP را تأیید می‌کند و با اندازه‌گیری زاویه تماس نتیجه‌گیری شد که کاهش زیادی در زاویه تماس و چگالی بیشتری از مراکز فعال و ترشوندگی بیشتر در فیلم‌های اصلاحی PP قابل مشاهده است. همچنین انرژی آزاد سطح نیز افزایش یافته است. به طور کلی نتایج این تحقیق نشان می‌دهد روش الکتروشیمیایی پس از روش شیمیایی (اصلاح با مخلوط کرومیک در دمای ۷۰°C) مؤثرترین روش است که با توجه به مشکلات زیست محیطی و سمی بودن روش شیمیایی، روش الکتروشیمیایی، مطلوبیت بیشتری دارد. در سال‌های اخیر، وجود روشی مؤثر برای اصلاح سطح آلیاژ PP-EPDM که به عنوان سپر در صنعت خودروسازی استفاده می‌شود به شدت احساس می‌شود. زیرا روش‌های

با فرض این که سرعت واکنش اکسایش آندی یون نقره I روی سطح آند از اکسایش غیر مستقیم آلیاژ پلیمری با ثابت سرعت  $k_p$  در محلول سریع‌تر است [۲۹]، می‌توان واکنش ۱ را معتبر و سینتیک آن را بررسی کرد. با استفاده از معادلات ۲ الی ۳ می‌توان ثوابت سرعت در حالت پایدار جریان (Steady State Current) و در پتانسیل‌های ثابت را طی هر آزمون محاسبه کرد. با اعمال جریان الکتریکی مداوم (پتانسیل ثابت) در هر مرحله و تولید مجدد یون‌های نقره II، در مدت زمان الکترولیز چگالی جریان از مقدار اولیه به حالت پایدار می‌رسد و با محاسبه شیب اولیه هر منحنی پارامتر تجربی  $p$  محاسبه می‌شود. این پارامتر به انتقال جرم مربوط می‌شود و با اعمال شرایط تجربی از معادله ۲ به دست می‌آید [۳۰].

$$i(t) = i_0 \exp(-pt) \quad (2)$$

در معادله ۲،  $i_0$  جریان اولیه مشاهده شده پس از اعمال پتانسیل است و  $i(t)$  جریان مشاهده شده در زمان  $t$  قبل از رسیدن به حالت پایدار است. با محاسبه پارامتر  $p$ ، ثابت سرعت کاتالیستی اکسایش پلیمر از جریان در حالت پایدار با استفاده از معادله ۳ محاسبه می‌شود:

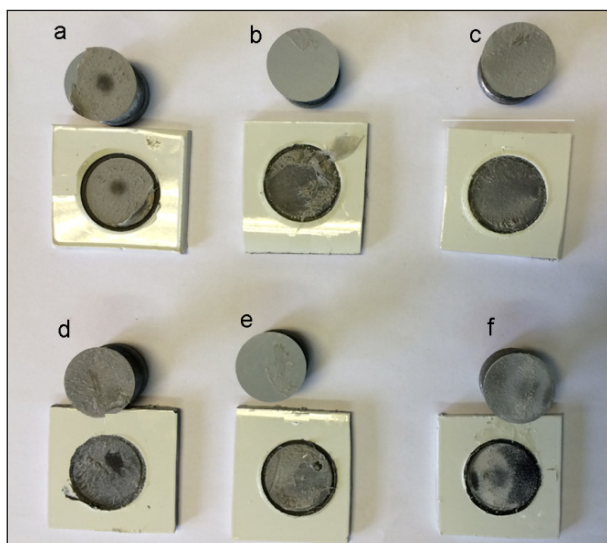
$$\frac{i_{ss}}{i_{(t=0)}} = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \quad (3)$$

پارامتر  $i_{ss}$ ، جریان در حالت پایدار است و با محاسبه  $\gamma$  (نسبت ثابت سرعت اکسایش زنجیر پلیمری به پارامتر  $p$ ) از رابطه ۳ می‌توان مطابق معادله ۴، ثابت سرعت اکسایش زنجیر پلیمری ( $K_c$ ) را به دست آورد:

$$\gamma = k_c / p \quad (4)$$

نکته مهم این که، شیب خط تغییرات لگاریتمی جریان بر حسب زمان الکترولیز از یک طرف و مقدار جریان در حالت پایدار از طرف دیگر به شدت بر مقدار ثابت سرعت اثرگذار است و هرچه این مقادیر بیشتر باشند ثابت سرعت بیشتری به دست خواهد آمد.

آزمایش‌های انجام شده روی مواد با وزن مولکولی پایین نشان می‌دهد الکل‌های آلیفاتیک ساده، کتون‌ها و سرعت واکنش آلکن‌های دیگر با نیترات نقره (II) از هیدروکربن‌های اصلی با زنجیره‌های بلند (Parent Hydrocarbons) بیشتر است. آنچه مشخص است این است که به محض



شکل (۵) شکست چسبندگی پوشش یورتان اکریلیک از سطح آلیاژ PP- (a, b) و MDPE برای شش نمونه اصلاح شده با نقره (II)، نمونه‌های c, d, f و شکست هم‌چسبی و نمونه‌های b و e شکست چسبی و هم‌چسبی [۲۲].

## ۵ نتیجه گیری

استفاده از روش الکتروشیمیایی در اصلاح مؤثر سطح برخی پلیمرها افق روشنی را نشان می‌دهد. در این روش یون‌های اکسند برخی فلزات مانند نقره (II) با اعمال جریان الکتریکی تولید شده، به‌عنوان عوامل واسطه با سطح پلیمر واکنش می‌دهند و روی سطح عوامل قطبی ایجاد می‌کنند. اگرچه ملاحظات زیست‌محیطی نقش مهمی در انتخاب روش اصلاح سطح مواد پلیمری بازی می‌کند، به‌دلیل برخی محدودیت‌های روش‌های متداول صنعتی مانند شعله‌گیری در اصلاح سطح پلیمرها با اشکال پیچیده مانند سپر خودرو، نیاز به برخی روش‌های مؤثر مانند روش الکتروشیمیایی احساس می‌شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با اصلاح سطح پلاستیک‌ها و آلیاژهای پلیمری به روش الکتروشیمیایی با یون نقره (II) می‌توان استحکام چسبندگی پوشش به سطح را به‌طور چشم‌گیری بهبود بخشید.

متداول صنعتی شامل شعله‌گیری به علت نبود استحکام چسبندگی مناسب در مناطق دارای انحنا یا خارج از دسترس رنگ‌پذیری این آلیاژ را در طولانی مدت با مشکلاتی روبه‌رو کرده‌است. بنابراین، مختاری و همکاران در سال ۲۰۱۶ [۲۲] در تحقیقی اصلاح سطح آلیاژ PP-EPDM را با روش الکتروشیمیایی غیر مستقیم با نقره (II) که در شرایط بهینه تولید شده بود [۳۱] بررسی کردند. هویت شناسی سطح آلیاژ اصلاح شده با روش الکتروشیمیایی، تشکیل گروه‌های عاملی روی سطح که شامل کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل می‌شود تأیید کرد. همچنین با مطالعه ساختار ظاهری و توپوگرافی سطح مشخص شد که پس از اصلاح الکتروشیمیایی، حکاکی شیمیایی سطح رخ داده است. از طرفی با توجه به مشکلات ناشی از نبود استحکام مناسب پوشش روی سطح سپر اصلاح شده با روش شعله‌گیری به ویژه در نقاط دارای انحنا، رنگ‌پذیری سطح اصلاح شده با روش الکتروشیمیایی با آزمون‌های عملکردی مختلف مطالعه شد و نتایج نشان داد روش الکتروشیمیایی با نقره II در مقایسه با روش متداول صنعتی شعله‌گیری، آبدوستی سطح و به‌تبع آن استحکام چسبندگی پوشش به سطح را با ضریب افزایش ۲۰/۷٪ بهبود می‌بخشد. همچنین نتایج آزمون شرایط محیطی تسریع شده به مدت ۶۵۰ ساعت و عکس برداری با SEM از محل اتصال پوشش به سطح دارای انحنا که با روش‌های مختلف اصلاح سطح شده بود اثربخشی روش اصلاح سطح را با نقره II تأیید کرد. شکل ۵ نتایج آزمون شکست چسبندگی (Adhesion Failure Mode) پوشش از سطح اصلاح شده با نقره II را مطابق استاندارد ASTM D5179 و برای شش نمونه تکرار نشان می‌دهد. با مشاهده نتایج مشخص می‌شود در اغلب نمونه‌ها (a, b, d, f) استحکام هم‌چسبی (Cohesive) دیده می‌شود. این مشاهده به این معناست که خط شکست از درون لایه پوشش عبور کرده‌است. اگرچه در برخی حالت‌ها (b و e) ترکیبی از شکست هم‌چسبی از درون لایه پوشش و شکست چسبی در سطح مشترک پوشش و لایه پرایمر دیده می‌شود.

## مراجع

1. Brewis D., Dahm R., "a Review of Electrochemical Pretreatments of Polymers", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **21**, 397-409, 2001.
2. Farris S., Pozzoli S., Biagioni P., Duó L., Mancinelli S., Piergiovanni L., "the Fundamentals of Flame Treatment for the Surface Activation of Polyolefin Polymers—A Review", *Polymer*, **51**, 3591-3605, 2010.
3. Grundke K., Jacobasch H.-J., Simon F., Schneider S., "Physico-Chemical Properties of Surface-Modified Polymers", *Journal of Adhesion Science and Technology*, **9**, 327-350, 1995.
4. Liñon E., Martinu L., Wertheimer M., "Plasma Surface Modification of Polymers for Improved Adhesion: a Critical Review," *Journal of Adhesion Science and Technology*, **7**, 1091-1127, 1993.
5. Custódio J., Broughton J., Cruz H., Winfield P., "Activation of Timber Surfaces by Flame and Corona Treatments to Improve Adhesion," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **29**, 167-172, 2009.
6. Stewart R., Goodship V., Guild F., Green M., Farrow J., "Investigation and Demonstration of the Durability of Air Plasma Pre-Treatment on Polypropylene Automotive Bumpers," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **25**, 93-99, 2005.
7. Urbaniak-Domagala W., "Pretreatment of Polypropylene Films for the Creation of Thin Polymer Layers, Part 1: the Use of Chemical, Electrochemical, and UV Methods," *Journal of Applied Polymer Science*, **122**, 2071-2080, 2011.
8. Brewis D., Dahm R., Mathieson I., "a New General Method of Pretreating Polymers," *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 93-95, 1997.
9. Lehmani A., Turq P., Simonin J. P., "Oxidation Kinetics of Water and Organic Compounds by Silver (II) Using a Potentiometric Method," *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 1860-1866, 1996.
10. Po H. N., Swinehart J. H., Allen T. L., "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Water by Silver (II) In Concentrated Nitric Acid Solution," *Inorganic Chemistry*, **7**, 244-249, 1968.
11. Fleischmann M., Pletcher D., Rafinski A., "the Kinetics of the Silver (I)/Silver (II) Couple at a Platinum Electrode in Perchloric and Nitric Acids," *Journal of Applied Electrochemistry*, **1**, 1-7, 1971.
12. Denuault G., Fleischmann M., Pletcher D., "A Microelectrode Study of the Mechanism of the Reactions of Silver (II) With Manganese (II) and Chromium (III) in Sulphuric Acid," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **280**, 255-265, 1990.
13. Leung P., Ponce De León C., Low C., Walsh F., "Ce (III)/Ce (IV) in Methanesulfonic Acid as The Positive Half Cell of a Redox Flow Battery", *Electrochimica Acta*, **56**, 2145-2153, 2011.
14. Mülazımođlu A. D., Yılmaz E., Mercimek B., Mülazımođlu İ. E., "a Comparative Study of Electrochemical Behaviors of 1-Nitroso-2-Naphthol on Glassy Carbon and Platinum Electrode Surfaces by Cyclic Voltammetry", 2012.
15. Racaud C., Savall A., Rondet P., Bertrand N., "New Electrodes for Silver (II) Electrogenation: Comparison Between Ti/Pt, Nb/Pt, and Nb/BDD", *Chemical Engineering Journal*, **211**, 53-59, 2012.
16. Panizza M., Duo I., Michaud P., "Electrochemical Generation Of Silver (II) at Boron-Doped Diamond Electrodes", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**, 550-551, 2000.
17. Panizza M., Cerisola G., "Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants", *Chemical Reviews*, **109**, 6541, 2009.
18. Połczyński P., Jurczakowski R., Grochala W., "Strong and Long-Lived Free-Radical Oxidizer Based on Silver (II). Mechanism of Ag (I) Electrooxidation in Concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *the Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 20689-20696, 2013.
19. Vazquez-Gomez L., De Battiști A., Ferro S., Cerro M., Reyna S., Martínez-Huitle C. A., Quiroz M. A., "Anodic Oxidation as Green Alternative for Removing Diethyl Phthalate from Wastewater Using Pb/PbO<sub>2</sub> And Ti/SnO<sub>2</sub> Anodes", *Clean-Soil, Air, Water*, **40**, 408-415, 2012.
20. Kim J.W., Park S.M., "Electrochemical Oxidation of Ethanol at Nickel Hydroxide Electrodes in Alkaline Media Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **8**, 117-124, 2005.



21. Palmas S., Ferrara F., Pisu A., Cannas C., "Oxygen Evolution on Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Coated Electrodes in Alkaline Solution", *Chemical Papers*, **61**, 77-82, 2007.
22. Mokhtari S., Mohammadi F., Nekoomanesh M., "Surface Modification of PP-EPDM Used in Automotive Industry by Mediated Electrochemical Oxidation", *Iranian Polymer Journal*, **25**, 309-320, 2016.
23. Mohammadi F., Ashrafizadeh S., Sattari A., "Aqueous Hcl Electrolysis Utilizing an Oxygen Reducing Cathode", *Chemical Engineering Journal*, **155**, 757-762, 2009.
24. Mokhtari S., Mohammadi F., Nekoomanesh M., "Mediated Electrochemical Degradation of Polystyrene by Silver (II): Optimization and Kinetic Studies", *International Journal of Chemtech Research*, **5**, 2656-2671, 2013.
25. Jones C., Del Campo J., Nevins P., Legg S., "Decontamination Technology Demonstration for Organics in Transuranic Waste," AEA Technology Engineering Services, Inc.(US) 2002.
26. Vogel A. I., "a Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis-Theory and Practice", 2013.
27. Brewis D., Briggs D., Dahm R., Fletcher I., "a Tof-SIMS Study of Electrochemical Pretreatments for Polymers", *Surface and Interface Analysis*, **29**, 572-581, 2000.
28. Brewis D., Dahm R., Mathieson I., "Electrochemical Pretreatment of Polymers With Dilute Nitric Acid Either Alone or Inthe Presence of Silver Ions", *the Journal of Adhesion*, **72**, 373-386, 2000.
29. Chung Y., Park S.-M., "Destruction of Aniline by Mediated Electrochemical Oxidation With Ce (IV) and Co (III) as Mediators", *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 685-691, 2000.
30. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley New York, 1980.
31. Mokhtari S., Mohammadi F., Nekoomanesh M., "Effect of Process Parameters on the Concentration, Current Efficiency and Energy Consumption of Electro-Generated Silver (II)", *Chemical Papers*, **69**, 1219-1230, 2015.