

A New Approach to Mediated Surface Oxidation of Rubbers by Silver (II) Ion

Polymerization
Quarterly, 2017
Volume 7, Number 1
Pages 94-101
ISSN: 2252-0449

Mohammad Ronagh-Baghbani¹, Fereidoon Mohammadi^{*1},
Ghasem Naderi², Ahmad Rabii³

1. Faculty of Petrochemical; 2. Faculty of Polymer Processing;
3. Faculty of Polymer Science;

Iran polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 6 June 2016, Accepted: 8 August 2016

Abstract

Due to their high redox potential, metal ion couples such as silver (I)/silver (II), cerium (III)/ cerium (IV), cobalt (III)/cobalt (II) and manganese (III)/ manganese (II) are used as strong and stable oxidants in mediated electrochemical oxidation (MEO) method for surface modification of polymers, specially elastomers. Silver which has the highest redox potential and oxidation effects of metals is more used in mediated electrochemical oxidation methods. Because of the importance of surface modification and oxidation of elastomers in secondary applications such as improvement of adhesion or compatibility and also for both economic and environmental reasons, mediated electrochemical oxidation technique has received increasing attention. Enhancement of surface oxygen content, variations in surface morphology, topography, hydrophilicity, surface polarity, formation of surface functionality and removing weak surface boundary layer are the vital advantages of the modification of rubber surface obtained by mediated electrochemical oxidation method. Also, higher oxidation rate, lower energy consumption, and mediator ion reversibility are other benefits of mediated electrochemical oxidation method. In this article, a brief review on the mechanism of surface modification performed by mediated electrochemical oxidation methods and the effect of surface modification on the surface properties of elastomers are presented.

Keywords

elastomer,
treatment,
oxidation,
mediated electrochemical oxidation,
silver (II)

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f.mohammadi@ippi.ac.ir

راهبرد جدید اکسایش واسطه‌ای سطح لاستیک‌ها با یون نقره (II)

محمد رونق باغبانی^۱، فریدون محمدی^{۱*}، قاسم نادری^۲، احمد ربیعی^۳
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵؛
۱- پژوهشکده پتروشیمی، ۲- پژوهشکده فرایند، ۳- پژوهشکده علوم

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۲۳

جفت‌یون‌های فلزی واسطه همچون نقره (I)-نقره (II)، سریم (III)-سریم (IV)، کبالت (II)-کبالت (III)، منگنز (II)-منگنز (III)، به دلیل پتانسیل اکسایش زیاد آن‌ها به عنوان اکسنده‌های قوی و پایدار در روش جدید اصلاح سطح پلیمرها، به ویژه لاستیک‌ها از راه اکسایش الکتروشیمیایی واسطه‌ای (MEO) به کارگرفته می‌شوند. فلز واسطه نقره دارای بیشترین پتانسیل اکسایش و آثار اکسایشی است. بدین جهت در این روش از آن نسبت به سایر فلزهای واسطه بیشتر استفاده می‌شود. به دلیل اهمیت اصلاح سطح و اکسایش سطحی لاستیک‌ها برای بهبود کارایی‌های ثانویه آن‌ها، همچون بهبود چسبندگی و امتزاج‌پذیری و لزوم در نظر گرفتن جنبه‌های اقتصادی و زیست‌محیطی، استفاده از این روش به طور روزافزون در حال گسترش است. افزایش محتوای اکسیژن، تغییرات شکل‌شناسی و توپوگرافی، آبدوستی و قطبش، ایجاد گروه‌های عاملی جدید، از بین بردن لایه مرزی ضعیف سطحی در سطح لاستیک‌های اصلاح شده از جمله مزایای این روش است. همچنین، سرعت اکسایش زیاد و مصرف انرژی کم و بازگشت‌پذیری فلز واسطه از برتری‌های روش MEO است. در این مقاله، افزون بر مرور اجمالی سازوکارهای اصلاح سطح با روش الکتروشیمیایی واسطه‌ای، تغییرات ناشی از این روش در سطح لاستیک‌ها شرح داده می‌شود.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال هفتم، شماره ۱،
صفحه ۹۴-۱۰۱، ۱۳۹۶
ISSN: 2252-0449

چکیده



محمد رونق باغبانی



فریدون محمدی



قاسم نادری



احمد ربیعی

واژگان کلیدی

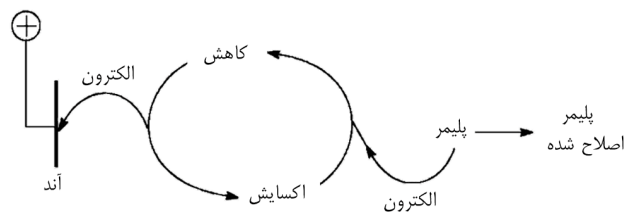
الاستومر،
عمل‌آوری،
اکسایش،
اکسایش الکتروشیمیایی واسطه‌ای،
نقره (II)

مقدمه

اصلاح سطح پلیمرها برای بهبود خواص ساختاری و سطحی آنها از دیرزمان برای کاربردهای مختلف دارای اهمیت بسیار بوده است [۱-۳]. فرایندهای اصلاح سطح، بسته به شرایط محیطی به‌کارگیری پلیمر، متفاوت‌اند. باید در نظر داشت، در اکثر موارد با تشدید شرایط اصلاح سطح پلیمر، تخریب آن نیز امکان‌پذیر است. بیشتر پلیمرهای استفاده شده در صنعت آب‌گریزند. این موضوع سبب کاهش قابلیت اتصال این پلیمرها به بسترهای مختلف می‌شود. به منظور بهبود چسبندگی و افزایش سازگاری سطوح این پلیمرها از انواع فناوری‌های اصلاح سطح استفاده می‌شود [۴].

تاکنون روش‌های متنوعی برای اصلاح سطح و اکسایش سطحی پلیمرها اعم از پلاستیک یا لاستیک به‌کار گرفته شده است. هدف بسیاری از این روش‌ها، بهبود خواص نهایی سطحی پلیمرها برای به‌کارگیری در کاربردهای ثانویه آنهاست [۵]. از جمله مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های اصلاح سطح می‌توان از تخلیه کرونا، آماده‌سازی با شعله، آماده‌سازی پلاسما، استفاده از کمپلکس‌های سدیم و همچنین بسیاری دیگر از روش‌های مرسوم استفاده شده در دهه‌های گذشته نام برد [۶-۱۰]. در روش‌های اصلاح سطح یادشده، عموماً برخی از روش‌ها دارای نتایج بهتری برای پلاستیک‌ها و برخی دیگر برای الاستومرها هستند. در انتخاب روش مناسب برای اصلاح سطح، پارامترهایی همچون نوع پلیمر، کاربرد نهایی آن، کارایی روش، شرایط اقتصادی و آثار زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت‌اند [۱۱]. برای مثال، اگر در هنگام اصلاح سطح پلیمر بتوان دما و فشار را کاهش داد و در عین حال سرعت آماده‌سازی یا اکسایش را با حفظ کیفیت آن زیاد نگاه داشت، می‌توان آن روش را مناسب قلمداد کرد [۱۲].

در سال ۱۹۹۷، بروس و همکاران برای اولین بار جزئیاتی از روش جدید آماده‌سازی سطح را با نام اکسایش الکتروشیمیایی واسطه‌ای (mediated electrochemical oxidation, MEO) معرفی کردند [۱۳]. در روش MEO، یون واسطه با قدرت اکسایش زیاد در یک محیط اسیدی، مانند نیتریک اسید، تولید می‌شود [۱۴-۱۷]. مختاری و همکاران نیز در اکسایش پلی‌استیرن به وسیله یون نقره (II) نشان دادند، یون فلزی نقره (II) دارای پتانسیل‌های اکسایش-کاهش زیادی است. بدین جهت، می‌تواند خاصیت اکسندگی زیادی نشان دهد [۱۶]. از سوی دیگر، اکسایش به وسیله یون مزبور به طور واسطه‌ای است. بدین شکل که یون نقره (II) در بخش آنولیت (anolyte) سلول الکترولیز تولید و سپس پلیمر در بخش مزبور در معرض یون واسطه نقره قرار می‌گیرد و در مدت



شکل ۱- نمایی از نحوه عملکرد یون نقره واسطه روی پلیمر در روش MEO [۲۱].

زمان کوتاهی اکسید می‌شود [۱۷]. از جمله مزایای روش MEO می‌توان به دمای کم مورد نیاز برای اکسایش (کمتر از 100°C)، و فشار کم آن اشاره کرد [۱۸]. در میان یون‌های فلزات واسطه همچون نقره (I)- نقره (II)، سریم (III)- سریم (IV) کبالت (III)- کبالت (IV)، یون نقره دارای پتانسیل اکسایش-کاهش بیشتری نسبت به سایر یون‌های فلزات واسطه است، از این رو دارای سرعت اکسایش بسیار بیشتری است [۱۵]. یکی دیگر از مزایای این روش، بازگشت‌پذیری فرایند تبدیل یون نقره (II) به یون نقره (I) پس از اکسایش است [۱۹] که این مسئله در کنار سایر شرایط دمایی و فشاری مورد نیاز، آن را به روشی اقتصادی برای اکسایش و اصلاح سطوح پلیمرها تبدیل کرده است. نتایج اولیه بسیاری درباره اصلاح سطح پلیمرها به روش MEO در مقالات مختلف گزارش شده است [۲۰-۲۱]. شکل ۱ نمایی از سازوکار ساده شده اثر یک یون فلزی بر پلیمر را در روش MEO نشان می‌دهد [۲۱].

همان گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، یون فلز واسطه پس از اکسایش پلیمر، خود کاهش یافته و دوباره به چرخه اکسایش پلیمر بازمی‌گردد. برخلاف کار مختاری و همکاران [۲۲] که در آن مقایسه انواع روش‌های آماده‌سازی سطح با روش MEO و نحوه تولید یون نقره (II) به روش الکتروشیمیایی با جزئیات بیشتر شرح داده شده است و با وجود تعداد معدود مطالعه‌های انجام گرفته در باره اصلاح سطح الکتروشیمیایی به روش واسطه‌ای، به ویژه لاستیک‌ها، در این مقاله تلاش شده است تا افزون بر مرور اجمالی بر سازوکارهای آماده‌سازی سطح به روش الکتروشیمیایی واسطه‌ای، تغییرات فیزیکیوشیمیایی ناشی از اصلاح سطح لاستیک‌ها ارائه شود.

سازوکار اکسایش به روش MEO

در این فن، اکسایش هیدروکربن‌های آلیفاتیک در سطح پلاستیک‌هایی مانند پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن پرچگالی و نیز لاستیک‌های دارای دی‌ان‌های پلیمر شده می‌تواند به وسیله یون فلزهای واسطه انجام شود [۲۳]. براساس سازوکارهای پیشنهادی

همچون لاستیک‌های استیرن - بوتادیان، اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر، بوتادیان و لاستیک طبیعی، اخیراً در دستور کار برخی از پژوهشگران قرار گرفته است [۲۷-۲۵ و ۲۲-۲۰].

درصد نفوذ اکسیژن

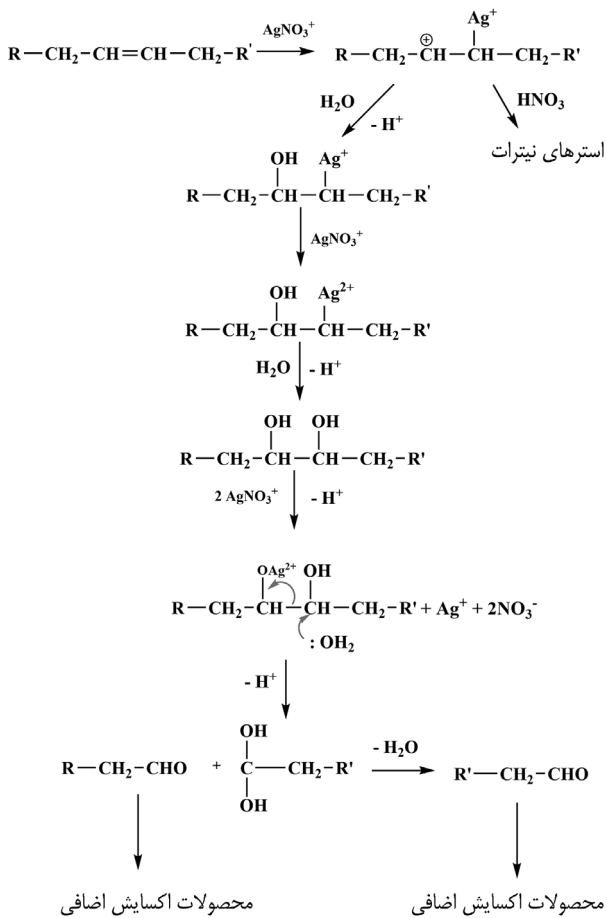
از نشانه‌های بارز اکسایش، تغییرات مربوط به درصد ترکیب عناصر تشکیل‌دهنده، به‌ویژه افزایش درصد اکسیژن در پلیمرهاست [۲۳]. برای مثال Brewis و همکاران [۲۰] نشان دادند، یون نقره (II) که به روش الکتروشیمیایی تولید شده است، قابلیت حمله به سطح پلیمرهای غیراشباع-آروماتیک مانند SBS و لاستیک استیرن بوتادیان (SBR) و نیز پلیمرهای اشباع مثل PE و PP را دارد.

حداکثر مقدار اکسیژن ایجاد شده در سطح بدین روش، که با طیف‌سنجی نورالکترونی پرتو ایکس (XPS) تعیین شده است، بیش از ۱۰٪ برای پلیمرهای غیراشباع مانند کوپلیمر دسته‌ای استیرن-بوتادیان (SBS) و حدود ۵٪ اتمی برای PP و ۸٪ اتمی برای HDPE است. نتایج این بررسی‌ها برای الاستومرهای فرمول‌بندی

توسط Brewis و Dahm [۲۱]، آرایش فضایی زنجیرها در کنار نوع پیوندها اثر بسزایی بر سازوکار اکسایش در روش MEO دارد. همچنین، آزمایش‌های انجام شده روی ترکیبات با وزن مولکولی کم نشان دادند، الکل‌های آلیفاتیک ساده، آلکن‌ها و کتون‌ها، نسبت به هیدروکربن‌های با زنجیرهای طولانی خیلی سریع‌تر با نقره (II) واکنش می‌دهند [۲۴]. به نظر می‌رسد، پس از عامل‌دار شدن پلیمر، اکسایش بیشتر در اثر واکنش گروه‌های عاملی سریع اتفاق می‌افتد و به تولید کامل ترکیبات آلی منجر می‌شود. غلظت سطحی اکسیژن پس از تماس طولانی‌مدت با نقره (II) به مقدار پایداری می‌رسد. این مقدار به واکنش‌پذیری نسبی گروه‌های عاملی و زنجیر اصلی پلیمر بستگی دارد. بنابراین چندان عجیب نیست، غلظت اکسیژن در حالت پایا برای لاستیک‌های دارای پیوندهای آلکنی فعال، مانند استیرن-بوتادیان-استیرن خیلی بیشتر از پلاستیک‌های اشباع مانند PP و PE است. بدین ترتیب انتظار می‌رود، سرعت اکسایش نیز در پلیمرهای غیراشباع بیشتر باشد [۲۶-۲۴].

نفوذ اکسیژن به سطح پلیمر و واکنش با زنجیرهای آن سبب به‌وجود آمدن گروه‌های عاملی سطحی متعدد شده که هر یک می‌تواند رفتار سطح پلیمر را تغییر دهد. اگر ساختار پلیمر در حال بررسی دارای پیوندهای دوگانه، همچون یک دی‌ان باشد، سازوکار زیر را می‌توان برای اکسایش الکتروشیمیایی واسطه‌ای در مجاورت یون‌های فلزی بسیار فعال نقره (II) به شرح شکل ۲ پیشنهاد کرد [۲۱]:

- با توجه به نوع و استحکام پیوند غیراشباع همچون پیوند دوگانه در مقایسه با پیوند یگانه، نقره (II) تمایل بیشتری به حمله به پیوندهای غیراشباع نشان می‌دهد [۲۵]. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در ساختار دی‌انی، نقره (II) پس از حمله به پیوند دوگانه، یون مثبت روی کربن پیوند دوگانه تشکیل داده و یون نقره (I) نیز به طور موقت به زنجیر متصل می‌شود. در این میان، یون مثبت با واکنش با آب موجود در آنولیت، الکل به وجود می‌آورد و با ادامه حمله نقره (II)، در مجاورت کربن متصل به گروه هیدروکسیل، به زنجیر اتصال موقت می‌یابد. با واکنش کمپلکس نقره (II) متصل به کربن با آب، ساختار ناپایداری از گروه‌های هیدروکسیل ایجاد می‌شود که با نوآرایی‌های انجام شده، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار ایجاد می‌شوند. شایان ذکر است، در لاستیک‌ها به دلیل پیچیدگی ساختار آن‌ها و پیوندهای موجود، تاکنون سازوکارهای دقیقی ارائه نشده است و اکسایش می‌تواند از راه سازوکارهای مختلف مناسب برای انواع پیوندهای موجود در ساختار لاستیک اتفاق بیفتد [۲۷]. بر همین اساس، بررسی اکسایش لاستیک‌ها



شکل ۲- نمایی از واکنش نقره (II) با یک دی‌ان در روش MEO [۲۱].

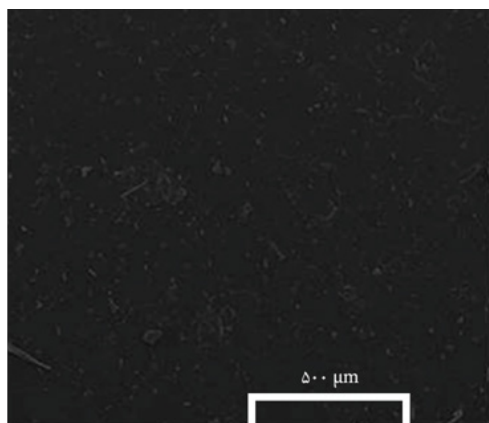
جدول ۱- نتایج XPS مربوط به SBR آماده‌سازی شده به روش الکتروشیمیایی [۲۰].

ترکیب درصد سطحی					شرایط اصلاح سطح
Al	Zn	Si	O	C	
-	۰/۱	-	۰/۷	۹۹/۲	پیش از اکسایش
-	-	۷/۳	۱۶/۰	۷۶/۷	۱ min اکسایش در دمای ۶۰°C
۳/۰	۰/۲	۱۲/۰	۲۵/۹	۵۸/۹	۶ min اکسایش در دمای ۶۰°C

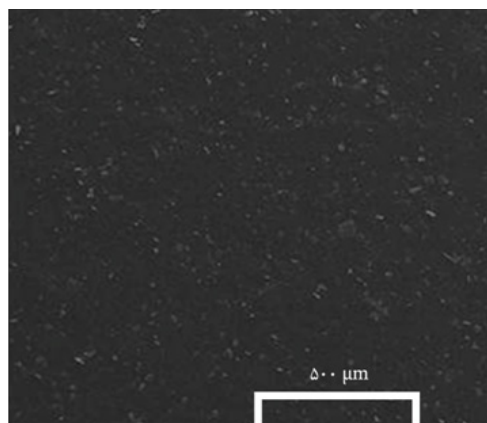
شده در جدول ۱ آورده شده است.

داده‌های XPS از جدول ۱ نشان‌دهنده حذف مواد آلی از سطح SBR و افزایش درصد سطحی پرکننده‌های معدنی مانند سیلیکا و خاک رس است. نتایج اصلاح سطح SBR نشان می‌دهد، اصلاح سطح الکتروشیمیایی واسطه‌ای باعث افزایش درصد اکسیژن شده است. همچنین در مطالعه رونق باغبانی و همکاران [۲۶] در باره اکسایش لاستیک‌های بوتادی‌ان و طبیعی پخت شده به وسیله

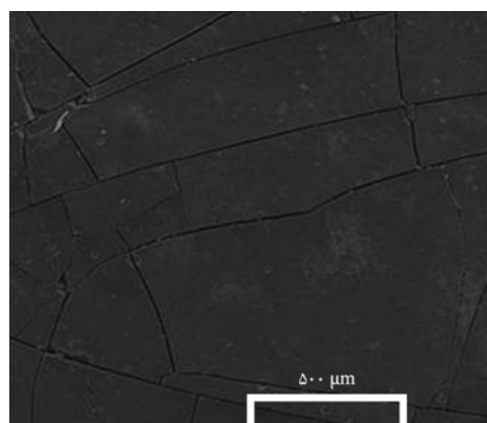
یون نقره (II)، نتایج به دست آمده حاکی از افزایش حدود ۳ برابر مقدار اکسیژن سطح لاستیک‌ها پس از اکسایش بود. از سوی دیگر، مقدار نیتروژن تولیدی روی سطح با توجه به محیط اسیدی مشابه با کار مختاری و همکاران [۲۵] بسیار ناچیز بود. برخی دیگر از پژوهشگران همچون مختاری و همکاران [۲۵] نشان دادند، در اثر اکسایش سطح آمیزه PP-EPDM مقدار اکسیژن از ۵/۷٪ به ۱۸/۲۸٪ پس از اکسایش به وسیله یون نقره (II) افزایش یافته



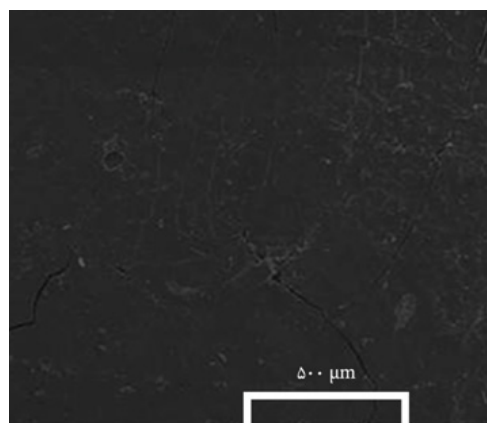
(الف)



(الف)



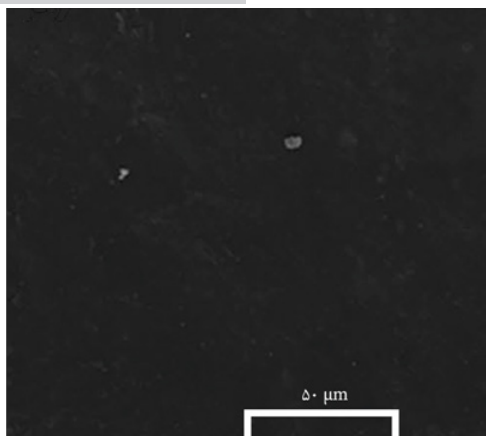
(ب)



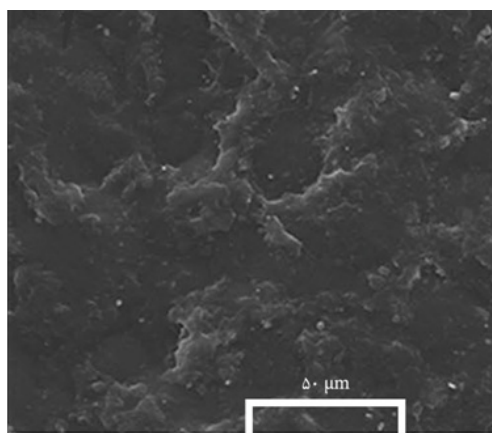
(ب)

شکل ۴- تصویر SEM از سطح لاستیک طبیعی با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر: (الف) پیش و (ب) پس از ۱۲۰۰ s اکسایش به وسیله نقره (II) [۲۶].

شکل ۳- تصویر SEM از سطح لاستیک پلی‌بوتادی‌ان با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر: (الف) پیش و (ب) پس از ۱۲۰۰ s اکسایش به وسیله نقره (II) [۲۶].



(الف)



(ب)

شکل ۵- تصویر SEM از سطح آمیزه PP-EPDM با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر: (الف) پیش و (ب) پس از اکسایش به وسیله یون نقره (II) [۲۵].

با مقایسه مدت زمان اکسایش به وسیله نقره (II) در شکل‌های ۳ تا ۵ می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش این زمان مقدار تغییرات در شکل‌شناسی لاستیک‌ها نیز به طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۲۵].

می‌توان پیش‌بینی کرد، مشاهده ترک و حفره در شکل‌شناسی سطح لاستیک‌ها، احتمالاً باعث تغییر توپوگرافی آن‌ها نیز شده باشد. از این رو در شکل ۶، نتایج مربوط به میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) از سطح آمیزه PP-EPDM، لاستیک پلی‌بوتادی‌ان و لاستیک طبیعی آورده شده است [۲۵،۲۶].

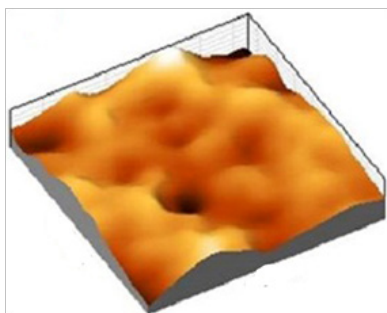
در شکل ۶ دیده می‌شود، زبری سطح به طور چشمگیری تغییر یافته است. در نتایج حاصل از پژوهش‌های مزبور، به افزایش حدود ۸ برابری زبری در لاستیک پلی‌بوتادی‌ان و لاستیک طبیعی اشاره شده است. این مقدار افزایش زبری می‌تواند به گونه درخور توجهی خواص نهایی سطح لاستیک‌ها را برای کاربردهای ثانویه تقویت

است. در این میان، مقدار نیتروژن نیز در آمیزه PP-EPDM اکسید شده کمی افزایش یافته است. این نتیجه به دلیل اثرگذاری محیط اسیدی (نیتریک اسید) آنولیت به کار گرفته شده برای اکسایش الکتروشیمیایی PP-EPDM است. همچنین در مطالعات موازی انجام شده در باره آماده‌سازی سطح لاستیک خام EPDM به وسیله یون‌های سریم (IV)، مقدار اکسیژن ایجاد شده بر سطح نیز به مقدار درخور توجهی افزایش یافته است. با توجه به این نتایج می‌توان گفت، محتوای اکسیژن پس از اکسایش به وسیله یون نقره (II) در روش MEO به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد که این افزایش بر حسب نوع یون واسطه و پلیمر اکسید شده متفاوت است.

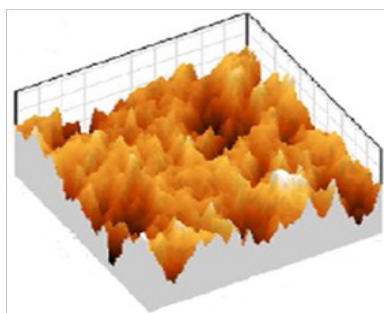
تغییرات شکل‌شناسی و توپوگرافی

یکی دیگر از نتایج اکسایش سطح پلیمرها، تغییرات شکل‌شناسی و زبری سطح آن‌هاست که خود سبب بهبود خواص پلیمرها در کاربردهای آن‌ها می‌شود [۲۵،۲۶]. به عنوان مثال، افزایش زبری سطح پس از اکسایش به روش MEO، می‌تواند چسبندگی به سطح پلیمر (همچون چسبندگی رنگ به سطح پلیمر) را افزایش دهد [۲۵]. شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر SEM مربوط به لاستیک پلی‌بوتادی‌ان و لاستیک طبیعی را با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر، پیش و پس از ۱۲۰۰ s اکسایش به وسیله یون نقره (II) در روش الکتروشیمیایی واسطه‌ای به تصویر کشیده است [۲۶]. همان‌گونه که در شکل‌های ۳ و ۴ نمایان است، ترک‌های سطحی روی سطح دو لاستیک اکسید شده مشاهده می‌شود. این ترک‌ها روی نمونه‌های اکسید نشده وجود ندارند و پس از اکسایش ایجاد می‌شوند.

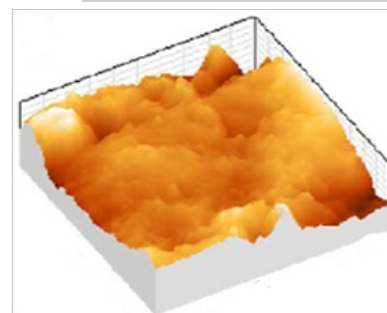
مختاری و همکاران [۲۵] نیز نشان دادند، اکسایش آمیزه PP-EPDM به وسیله یون نقره (II) در روش اکسایش الکتروشیمیایی واسطه‌ای می‌تواند شکل‌شناسی سطح را تغییر دهد. شکل ۵ نتایج تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی SEM از سطح آمیزه PP-EPDM را پیش و پس از اکسایش به وسیله نقره (II) در مدت زمان ۱۰ min در دمای محیط با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شکل‌شناسی سطح آمیزه PP-EPDM پس از اکسایش به وسیله نقره (II) دچار تغییر شده است. این تغییر به شکل ایجاد حفره نمایان شده که در بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر به وضوح قابل مشاهده است. وجود این حفره‌ها و بررسی این‌گونه شکل‌شناسی حاکی از ایجاد جدایی در زنجیرهاست که پژوهشگران پیش‌تر نیز این موضوع را تأیید کرده‌اند. برای مثال، جدایی زنجیر و شکست روی لاستیک پلی‌بوتادی‌ان و طبیعی نیز به طور مشابه مشاهده شده است [۲۶].



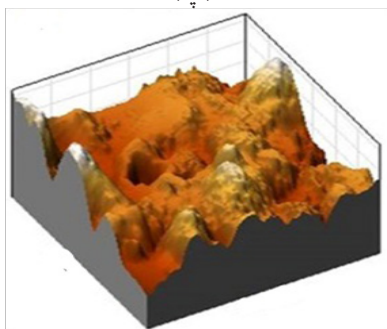
(پ)



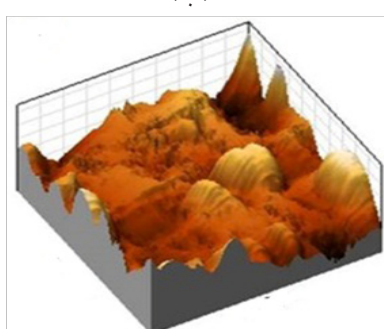
(ب)



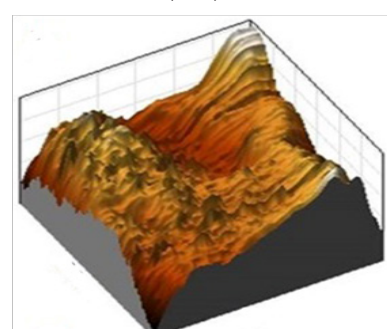
(الف)



(چ)



(ج)



(ت)

شکل ۶- تصویر AFM از سطح آمیزه PP-EPDM، لاستیک پلی‌بوتادیان و لاستیک طبیعی: (الف، پ و ج) پیش و (ب، ت و چ) پس از اکسایش به وسیله نقره (II) [۲۵،۲۶].

می‌دهد، در این روش دستیابی به اکسایش زیاد از راه افزایش مقدار اکسیژن، ایجاد تغییرات در شکل‌شناسی و زبری سطح با کنترل مدت زمان اکسایش به راحتی از راه این روش امکان‌پذیر است. با توجه به مزایای بسیار خوب این روش، همچون قابلیت انجام در دما و فشار کم، برگشت‌پذیری واکنش تبدیل یون‌های فلزی واسطه به چرخه اکسایش، مصرف انرژی کم و همچنین مزایای زیست‌محیطی آن، امروزه این روش در حال تبدیل به روش مناسب، اقتصادی و کارا برای اصلاح سطح پلیمرها به ویژه لاستیک‌هاست.

مراجع

- Chao-Hua X., Shun-Tian J., Jing Z., and Jian-Zhong M., Large-area Fabrication of Superhydrophobic Surfaces for Practical Applications: An Overview, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 033002–033017, 2016.
- Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/layered Silicate Nano Composites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
- Nathan T.E., Cameron W.I., David L., Safranskib C., and Ken G., Impact of Surface Porosity and Topography on the Mechanical Behavior of High Strength Biomedical Polymers, *J. Mech. Behav. Biomed.*, **59**, 459-473, 2016.
- Xiaoli L., Yajun X., Zhaoqiang W., and Hong C., Poly(N-vinylpyrrolidone)-Modified Surfaces for Biomedical Applications, *Macromol. Biosci.*, **13**, 147–154, 2013.

نتیجه‌گیری

بررسی کار پژوهشگران فعال در زمینه اصلاح سطح پلیمرها، به ویژه لاستیک‌ها به وسیله اکسایش الکتروشیمیایی واسطه‌ای نشان

5. Ines J., Sandra S., Markus W., Gerald P., Martin F., and Wolfgang K., Chemical Functionalization of Composite Surfaces for Improved Structural Bonded Repairs, *Compos. Part B-Eng.*, **69**, 296–303, 2015.
6. Liston E., Martinu L., and Wertheimer M., Plasma Surface Modification of Polymers for Improved Adhesion: A Critical Review, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **7**, 1091-1127, 1993.
7. Custódio J., Broughton J., Cruz H., and Winfield P., Activation of Timber Surfaces by Flame and Corona Treatments to Improve Adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 167-172, 2009.
8. Farris S., Pozzoli S., Biagioni P., Duó L., Mancinelli S., and Piergiorganni L., The Fundamentals of Flame Treatment for the Surface Activation of Polyolefin Polymers—A Review, *Polymer*, **51**, 3591-3605, 2010.
9. Mishra S. and Shimpi N.G., Mechanical and Flame-Retarding Properties of Styrene Butadiene Rubber Filled with Nano-CaCO₃ as a Filler and Linseed Oil as an Extender, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2563-2571, 2005.
10. Zhang H., Wang Y., Wu Y., Zhang L., and Yang J., Study on Flammability of Montmorillonite/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Nano Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 844-849, 2005.
11. Salimi A., Mirabedini S., Atai M., Mohseni M., and Naimi-Jamal M., Correlating the Adhesion of an Acrylic Coating to the Physico-Mechanical Behavior of a Polypropylene Substrate, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 220–225, 2011.
12. Green M., Guild F., and Adams R., Characterization and Comparison of Industrially Pre-treated Homopolymer Polypropylene, HF 135M., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, 81–90, 2002.
13. Brewis D., Dahm R., and Mathieson I., A New General Method of Pretreating Polymers, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 93-95, 1997.
14. Połczyński P., Jurczakowski R., and Grochala W., Strong and Long-Lived Free Radical Oxidizer Based on Silver (II). Mechanism of Ag (I) Electro-oxidation in Concentrated H₂SO₄, *J. Phys. Chem. C.*, **117**, 20689-20696, 2013.
15. Sololiya C.B., Zachary J.F., Clarke, J.F., Scott B., and Casey C.G., Silver (I)-Mediated Regioselective Oxidative Cross-Coupling of Phenol and Aniline Derivatives Resulting in 2'-aminobiphenyl-2-ols, *Tetrahedron Lett.*, **57**, 1613–1618, 2016.
16. Mokhtari S., Mohammadi F., and Nekoomanesh M., Mediated Electrochemical Degradation of Polystyrene by Silver (II): Optimization and Kinetic Studies, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **5**, 2656–2671, 2013.
17. Chandrasekara Pillai K., Chung S.J., and Moon I.S., Studies on Electrochemical Recovery of Silver from Simulated Waste Water from Ag(II)/Ag(I) Based Mediated Electrochemical Oxidation Process, *Chemosphere*, **73**, 1505–1511, 2008.
18. Ignasi S., Enric B., Mehmet A.O., Manuel A.R., and Marco P., Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow A review, *Environ. Sci. Pollut. R.*, **21**, 8336-8367, 2014.
19. Vazquez-Gomez L., de Battisti A., Ferro S., Cerro M., Reyna S., Martínez-Huitle C.A., and Quiroz M.A., Anodic Oxidation as Green Alternative for Removing Diethyl Phthalate from astewater Using Pb/PbO₂ and Ti/SnO₂ Anodes, *Clean–Soil Air Water*, **40**, 408-415, 2012.
20. Brewis D.M., Briggs D., Dahm R.H., and Flether I., A TOF-SIMS Study of Electrochemical Pretreatments for Polymers, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 572-581, 2000.
21. Brewis D.M. and Dahm R.H., A Review of Electrochemical Pretreatments of Polymers, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **21**, 397-409, 2001.
22. Mokhtari S., Mohammadi F., and Nekoomanesh M., Electrochemical Polymer Surface Treatment by Silver (II) Accepted in *J. Res. Develop. Polym. Technol.*, (Persian), Spring 2016.
23. Lehmani A., Turq P., and Simonin J.P., Oxidation Kinetics of Water and Organic Compounds by Silver (II) Using a Potentiometric Method, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1860-1866, 1996.
24. Panizza M. and Cerisola G., Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem. Rev.*, **109**, 6541-6569, 2009.
25. Mokhtari S., Mohammadi F., and Nekoomanesh M., Surface Modification of PP-EPDM Used in Automotive Industry by Mediated Electrochemical Oxidation, *Iran. Polym. J.*, **25**, 309-320, 2016.
26. Ronagh-Baghbani M., Mohammadi F., and Naderi G., Surface Characterization of Polybutadiene and Natural Rubbers Oxidized by Silver (II), *Soft. Mater.*, **14**, 187-198, 2016.
27. Ronagh-Baghbani M., Naderi G., and Mohammadi F., Mediated Electrochemical Oxidation of Vulcanized Polybutadiene/Organoclay Nanocomposite- Characterization and Kinetic Study, *Polym. Degrad. Stabil.*, **131**, 30-41, 2016.