

اثر عملیات پیش آماده‌سازی پلاسمای آرگون و اکسیژن بر مقدار کربوکسیل سلولز بازیابی اکسید شده

عاطفه افروزان بازقلعه، مجتبی اکبری دوگلستر*+

گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: یکی از روش‌های اصلاح سطح مواد قرار دادن آن‌ها در معرض تخلیه پلاسما است که می‌تواند منجر به ایجاد ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جدید در سطح پلیمر شود. سلولز و سلولز اصلاح شده به عنوان یک زیست ماده، دارای ویژگی‌های دلخواهی برای کاربرد در مصرف‌های پزشکی، مراقبت سلامت و داروسازی است. به ویژه سلولز اکسید شده که به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند قابلیت جذب در بدن، خاصیت ضد باکتریایی، زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش تأثیر عملیات پیش آماده سازی پلاسمای آرگون و اکسیژن بر مقدار کربوکسیل نمونه سلولز اکسید بازیابی شده مورد بررسی قرار گرفت. نخست شرایط بهینه برای اکسایش سلولز بازیابی شده با استفاده از سامانه اکسایش HNO_3-Cu در مقادیرهای گوناگون غلظت اسید و زمان اکسایش بر مقدار کربوکسیل بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده از تیتراسیون و آنالیز FT-IR افزایش گروه‌های کربوکسیل را از ۱۲٫۸٪ به ۱۶٫۹٪ در نتیجه پیش آماده سازی با پلاسمای اکسیژن نشان داد. از سویی کاهش مقدار کربوکسیل (۱۰٫۰۲٪) در نمونه‌هایی که پیش از اکسایش تحت اثر پلاسمای آرگون قرار گرفته‌اند، دیده شد. با توجه به تصویرهای SEM، پیش آماده سازی با پلاسمای آرگون و اکسیژن سبب تخریب سطح نمونه‌های سلولز شده است. آنالیز XRD هیچ اختلافی را در ساختار بلوری پس از عملیات پلاسما نشان نداد.

واژه‌های کلیدی: زیست ماده؛ سلولز؛ اکسایش؛ پلاسما.

KEYWORDS: Biomaterial; Cellulose; Oxidation; Plasma.

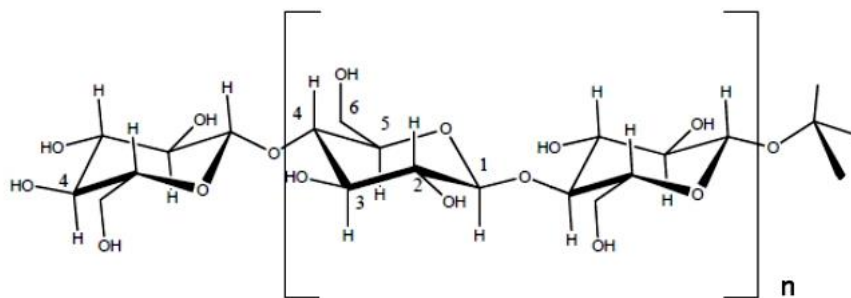
مقدمه

کاربردهای پلیمرهای سلولز بازی می‌کند. از روش‌های رایج اصلاح و بهبود سلولز می‌توان به اتری کردن، استری کردن و اکسید کردن گروه‌های هیدروکسیل اشاره نمود، که از این طریق می‌توان بر محدودیت ناشی از نامحلول بودن و ماندگاری سلولز در آب فائق آمد و بر گستره‌ی کاربردهای آن افزود. در این میان سلولز اکسید با داشتن ۲۵-۳٪ کربوکسیل، به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند زیست سازگاری، زیست تخریب‌پذیری،

سلولز با فرمول مولکولی $C_6H_{10}O_5$ یکی از زیست پلیمرهای تجدید شندی و زیست تخریب پذیر است که به فراوانی در کوره‌ی زمین یافت می‌شود (شکل ۱). سلولز به دلیل دارا بودن سه گروه هیدروکسیل در هر واحد آنیدروگلوکزی، یک مولکول چند عاملی است. از سویی مکان‌های واکنش‌پذیر مولکول سلولز برای عامل‌دار کردن آن، محدود به سه گروه هیدروکسیل الکلی در هر واحد آنیدرو گلوکز می‌باشد. عامل‌دار کردن شیمیایی سلولز نقش مهمی را در بهبود

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mojtaba.makbari@gmail.com



شکل ۱- ساختار مولکولی سلولز و واحد تکرار شونده ی گلوکز آن.

در پلازما منجر به سایش، فعال سازی و یا ایجاد گروه‌های عاملی در سطح بستر می‌شود. این فرایندها ممکن است به صورت همزمان و یا به تنهایی با توجه به بستر، شیمی گاز، طراحی راکتور و پارامترهای عملیاتی و همچنین چگونگی عملیات صورت پذیرد. ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی سطح مانند ترشوندگی، رنگ پذیری، ضریب شکست، مقاومت شیمیایی، زیست سازگاری و ... را می‌توان به کمک این روش تغییر داد. به طور کلی از برتری‌های روش پلازما می‌توان به اصلاح یکنواخت و سطحی پلیمر (به‌طور معمول چند صد آنگستروم بدون تغییر ویژگی‌های توده پلیمر)، قابلیت استفاده برای تمام پلیمرها صرف نظر از ساختار و فعالیت شیمیایی آن، متفاوت بودن نوع اصلاح شیمیایی با توجه به انتخاب نوع گاز، دوستانه محیط زیست بودن و ... اشاره کرد [۸، ۱۱].

وسمانکا و *همکاران* [۹] با بررسی تأثیر پلاسمای آرگون بر نمونه‌های اکسید سلولز پس از اکسایش، نشان دادند که اثر پلاسمای آرگون بر نمونه‌های اکسید سلولز سبب تغییر در ریخت شناسی و ویژگی‌های سطح آن شده است. در مطالعه ای دیگر که توسط *وسل* و *همکاران* [۱۰] انجام شد، تأثیر گازهای گوناگون نیتروژن، اکسیژن و هیدروژن بر نمونه‌ی ویسکوز مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها حاکی از آن است که سطح نمونه‌ی تحت اثر گاز نیتروژن همانند نمونه‌ی عمل نشده با پلازما بوده است. در حالی که پس از عملیات پلاسمای هیدروژن و اکسیژن سطح نمونه زبرتر شده است. *کالویموتس* و *همکاران* [۱۱] با بررسی اثر پلاسمای اکسیژن بر نمونه‌ی سلولز نشان دادند که نسبت اکسیژن به کربن سطح در اثر پلاسمای اکسیژن افزایش می‌یابد، از طرفی اکسایش در سطح اتفاق افتاده و گروه‌های کربوکسیل و آلدهید در سطح سلولز ایجاد می‌شود.

قابلیت جذب در بدن، غیر سمی بودن و ویژگی‌های ضد باکتری به دلیل ماهیت اسیدی، دارای کاربردهای گسترده‌ای به ویژه در زمینه ی پزشکی می‌باشد [۱].

ساختار مولکولی سلولز دارای چهار نقطه ی حساس (C_1 ، C_2 ، C_3 و C_4) به عامل‌های اکسید کننده می‌باشد که برحسب ماده‌ی اکسید کننده و شدت عمل اکسایش می‌توانند به تنهایی و یا به صورت گروهی اکسید شوند. به دلیل امکان چنین واکنش‌هایی، سلولز اکسید شده (اکسی سلولز) ترکیب پیچیده‌ای بوده و می‌تواند در کنار اتصال‌های همی استالی، گروه‌های آلدهیدی آزاد، کربوکسیلی و یا کتونی داشته باشد. اکسی سلولز توسط واکنش سلولز با یک اکسید کننده‌ی مناسب مانند کلر گازی، هیدروژن پراکسید، پراستیک اسید، کلرین دی اکسید، نیتروژن دی اکسید (دی نیتروژن تترا اکسید)، نیتروژن (IV) اکسید، نیتروژن دی اکسید/حلال آلی (مانند کربن تتراکلرید، فریون ۱۱ (CCl_2F_2) فریون ۱۳ ($CClF_3$))، پرسولفات، پر منگنات، دی کرومات - سولفوریک اسید، هیپوکلریت اسید، هیپو هالیت‌ها، پریدات و رادیکال‌های پایدار و ناپایدار نیتروکسیل (NO^*) و ... به دست می‌آیند [۷ - ۲].

یکی دیگر از روش‌های اصلاح شیمیایی و فیزیکی سطح مواد پلازما می‌باشد. پلازما شامل هر دو گونه‌ی فعال الکتریکی و شیمیایی است که می‌توانند واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی را بر سطحی از جامد پلیمری که با آن در تماس هستند ایجاد کنند. این واکنش‌ها منجر به تغییر ویژگی‌ها و ریخت شناسی سطح پلیمر می‌شود. میزان و نوع این واکنش‌ها به طبیعت گاز (نوع، ترکیب و سرعت جریان) و شرایط عملیات (به عنوان نمونه توان ورودی و زمان در معرض قرار گرفتن) بستگی دارد. واکنش‌های بین مواد پلیمری و ذره‌های پر انرژی و فوتون‌های تولید شده

به هوا جلوگیری شود. پس از گذشت زمان مشخص از آغاز اکسایش (۸، ۱۴، ۲۸، ۴۲ و ۴۸ ساعت)، با افزودن آب یون زدایی شده به ظرف واکنش، اکسایش پارچه ویسکوز خاتمه یافت. نمونه اکسید شده سه تا چهار بار با آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد. سرانجام نیز نمونه با استون شسته شده و در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. نمونه‌ها برای ذخیره، در دسیکاتور نگهداری شدند. نتیجه‌ها در جدول ۱ موجود می‌باشد.

عملیات پلاسمای

در این مرحله پارچه‌ی ویسکوز، پیش از اکسایش به مدت ۱۰ دقیقه تحت اثر پلاسمای آرگون و اکسیژن با فشار ۱ Torr قرار داده شد. سپس نمونه‌ی به دست آمده طبق روش مطرح شده (بخش آماده‌سازی اکسید سلولز بازیابی شده) در شرایط بهینه‌ی واکنش، اکسید می‌شود.

اندازه‌گیری مقدار کربوکسیل

از روش کلسیم استات به منظور تعیین مقدار کربوکسیل استفاده شد. به طور خلاصه ۰/۵ گرم نمونه‌ی اکسید شده در ۵۰ میلی لیتر کلسیم استات ۲٪ غوطه‌ور شده به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه فراصوت پروب‌دار قرار داده شد و سرانجام با NaOH ۰/۱ مولار در حضور شناساگر فنول فتالین تیترا شد. مقدار کربوکسیل با در نظر داشتن مقدار سود مصرفی از معادله‌ی (۱) محاسبه می‌شود:

$$\text{COOH}\% = \frac{N \times V \times M_w(\text{COOH})}{m} \times 100 \quad (1)$$

N غلظت سود مصرفی، V حجم سود مصرف شده و m مقدار (گرم) نمونه‌ی اکسید شده‌ی مصرفی

آنالیز ساختار

طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) Nicolet 560 به منظور بررسی تغییرهای ساختاری نمونه استفاده شد. بدین منظور نمونه با قیچی خرد و و سپس توسط KBr قرصی شفاف از نمونه برای انجام تست به دست آمد.

به منظور بررسی ریخت شناسی سطح و ساختار بلوری نمونه‌ها به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و آنالیز XRD استفاده شد.

هدف از این پژوهش بهینه‌سازی فرایند اکسایش نمونه‌ی ویسکوز در سامانه HNO₃-Cu و همچنین بررسی اثر پیش آماده‌سازی پلاسمای آرگون و اکسیژن بر اکسایش^(۱) نمونه (مقدار گروه کربوکسیل) می‌باشد.

بخش تجربی

مواد

پارچه‌ی ویسکوز حلقوی بافت (نخ ویسکوز خالص با نمره ۳۰ دسی تکس از شرکت ساوین تب تهیه و به وسیله‌ی ماشین حلقوی بافت پودی تک رو سیلندر با تراکم ۳۰ بافته شد)، نیتریک اسید ۶۵٪، پودر مس، کلسیم استات و سدیم هیدروکسید. همه مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها از شرکت مرک تهیه و به همان صورتی که دریافت شدند، مورد استفاده قرار گرفتند.

آماده‌سازی سلولز اکسید بازیابی شده

برای انجام آزمایش‌ها از طرح آزمون (DOE= Design Of Experiments) استفاده شد. طراحی آزمایش نیز توسط نرم افزار تحلیل آماری Design Expert انجام و طرح مورد استفاده طرح مرکب مرکزی^(۲) (CCD) می‌باشد.

در قسمت اول آزمایش، به منظور بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در فرایند اکسایش، از طرح مرکب مرکزی استفاده شد. از آنجایی که مقدار کربوکسیل نمونه‌ها تأثیر مستقیمی بر انجام شدن فرایند اکسایش دارد، به همین منظور به عنوان تابع هدف (پاسخ) در نظر گرفته شد. همچنین پارامترهایی مانند زمان، غلظت اسید به عنوان پارامترهای تأثیر گذار بر پاسخ، مورد مطالعه قرار گرفته است. در روش طراحی مرکب مرکزی هر یک از پارامترها در نقطه‌های کم‌ترین (۱-)، بیش‌تری (۱+) و یک نقطه در مرکز این دو، مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس بر اساس این روش، ۱۳ آزمایش گوناگون (جدول ۱) از پارامترهای تأثیر گذار طراحی شده که در آن مقدار متغیر پاسخ (مقدار کربوکسیل) به دست می‌آید.

آزمایش‌های پیش بینی شده بدین طریق انجام شد؛ ۱/۵ گرم نمونه‌ی پارچه‌ی ویسکوز پس از توزین داخل یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری، دارای ۷۰ میلی لیتر نیتریک اسید با غلظت مورد نظر (۳۰، ۳۳، ۴۰، ۴۷ و ۵۰٪) غوطه‌ور شد، سپس مقدار ۲ گرم پودر مس به محتویات ارلن افزوده شد. بی‌درنگ روی ظرف توسط پتری دیش پوشیده شد تا از خروج گاز NO_x ناشی از واکنش اکسایش،

(۱) Pretreatment

(۲) Central composite design

جدول ۱- نتیجه‌های به دست آمده در نمونه‌های اکسید شده با استفاده از طراحی مرکب مرکزی.

ردیف	(A) زمان (ساعت)	(B) غلظت اسید (%)	مقدار کربوکسیل (%)
۱	۲۸	۴۰	۷,۳۰
۲	۲۸	۳۰	۷,۶۷
۳	۲۸	۴۰	۷,۴۴
۴	۲۸	۵۰	۱۴,۳۱
۵	۸	۴۰	۲,۱۱
۶	۱۳	۴۷	۶,۵۲
۷	۲۸	۴۰	۸,۰۱
۸	۴۲	۴۷	۱۲,۸۷
۹	۲۸	۴۰	۷,۴۲
۱۰	۴۸	۴۰	۱۰,۱۲
۱۱	۱۴	۳۳	۱,۳۵
۱۲	۴۲	۳۳	۴,۹۵
۱۳	۲۸	۴۰	۸,۲۱

نتیجه‌ها و بحث

به مقدار حقیقی نزدیک می‌شود [۱۴-۱۲]. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده مقدار $R^2 = 0.9257$ به‌دست آمد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ۹۲/۵۷ درصد تغییر پذیری در پاسخ می‌تواند به‌وسیله مدل توضیح داده شود. از طرفی مقدارهای کم‌تر P نشان دهنده سطح معنی داری بیشتر می‌باشد. از این رو نتیجه‌ها بیانگر تأثیر معنی‌دار غلظت اسید و مدت زمان اکسایش بر درصد کربوکسیل بوده است.

همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، در ابتدای اکسایش مقدار کربوکسیل با افزایش زمان واکنش و غلظت اسید مصرفی به مقدار زیاد افزایش می‌یابد. اما پس از رسیدن به زمان مشخص شیب افزایش مقدار کربوکسیل کندتر می‌شود که علت آن وجود تفاوت در منطقه‌های بی‌شکل و بلوری سلولز بازیابی شده می‌باشد. به این معنی که در مرحله‌ی اولیه واکنش، مواد اکسید کننده می‌تواند به سرعت در منطقه‌های بی‌شکل نفوذ کرده و گروه‌های هیدروکسیل اولیه در منطقه‌های بی‌شکل را به طور کامل اکسید کند و به طور عمده واکنش در این مناطق و در سطح منطقه‌های بلوری صورت می‌گیرد و واکنش اکسایش به سرعت پیش می‌رود.

آزمون‌های آماری به منظور بررسی درستی عامل‌های آنالیز شده از لحاظ آماری انجام شدند. با به‌کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله‌ی (۲) که نشان دهنده‌ی ارتباط تجربی میان درصد کربوکسیل و متغیرهای آزمایش A (زمان)، B (غلظت اسید) و می‌باشد، به دست آمد.

با توجه به اینکه رابطه بین پارامترها و پاسخ غیر خطی بوده، از مدل درجه دوم استفاده شد که از نظر آماری نیز به طور مناسبی بر داده‌های پاسخ منطبق می‌باشد.

$$\text{Carboxyl} = 7.69 + 2.66A + 2.81B + 0.69AB - 1.31A^2 + 1.12B^2 \quad (2)$$

سطح معناداری مدل برازش شده توسط آنالیز واریانس (ANOVA) بررسی شد. نتیجه‌های آنالیز واریانس در جدول ۲ آورده شده است.

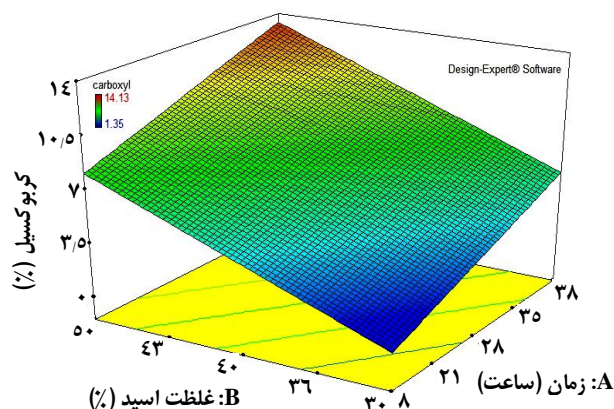
ضریب تعیین^(۱) (R^2)، همواره مقداری بین صفر و یک می‌باشد. وقتی که مقدار R^2 به یک نزدیک می‌شود، مقدار برازش شده

(۱) R-Square

جدول ۲- نتیجه‌های آنالیز واریانس (ANOVA) مدل سطح پاسخ درجه دوم.

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۴۵,۵۳	۵	۲۹,۱۱	۱۷,۴۴	<۰,۰۰۰۸
A	۵۶,۵۹	۱	۵۶,۵۹	۳۳,۹۱	<۰,۰۰۰۶
B	۶۳,۱۷	۱	۶۳,۱۷	۳۷,۸۵	<۰,۰۰۰۵
AB	۱,۸۹	۱	۱,۸۹	۱,۱۳	۰,۳۲۲۵
A ²	۱۱,۹۹	۱	۱۱,۹۹	۷,۱۹	۰,۰۳۱۵
B ²	۸,۸۰	۱	۸,۸۰	۵,۲۷	۰,۰۵۵۳

سلولز با آزادی عمل بیشتری در سطح حضور پیدا کرده و کاهش محسوسی را در درصد گروه‌های کربوکسیل به وجود می‌آورند. این در حالی است که مقدار کربوکسیل نمونه‌هایی که پیش از اکسایش تحت اثر پلاسمای اکسیژن قرار گرفتند ۴٪ افزایش نسبت به نمونه‌ای که تحت عملیات پلاسمای قرار نگرفته بود از خود نشان می‌دهند. این افزایش در مقدار گروه‌های کربوکسیل می‌تواند نشان دهنده آن باشد که پلاسمای گاز اکسیژن با شکست حلقه‌ی گلوکزی سلولز، قادر به اکسید نمونه‌ی سلولزی و ایجاد گروه‌های کربوکسیل و آلدهید در سطح سلولز است. مکانیسم اکسایش در شکل ۴ به صورت شمایی نشان داده شده است.



شکل ۲- تأثیر زمان اکسایش و غلظت اسید بر مقدار کربوکسیل.

آنالیز ساختار

آنالیز FT-IR در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک جذبی که به گروه‌های هیدروکسیل ORC اشاره دارد در ۳۳۰۰-۳۴۵۰ (cm⁻¹) دیده می‌شود و پیک‌های مشاهده شده در ۲۹۰۰ (cm⁻¹) به ارتعاشات کششی ناشی از CH₂- اختصاص داده شده است. پیک مربوط به CO₂ جذب شده در بازه‌ی ۲۳۹۰-۲۳۰۰ (cm⁻¹)، پیک ناشی از ارتعاش خمشی OH در ۱۶۲۳ (cm⁻¹) و پیک‌های دوقلو در ۱۰۷۰ و ۱۲۸۲ (cm⁻¹) مربوط به ارتعاش کششی از C-O-C می‌باشد. پیک ۱۷۳۶ (cm⁻¹) به دلیل ارتعاش کششی C=O بوده و نشان دهنده‌ی آن است که واکنش اکسایش در گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولز بازیابی شده رخ می‌دهد. داده‌های طیف سنجی فروسرخ تایید کننده نتیجه‌های بررسی مقدار گروه‌های کربوکسیل ایجاد شده در می‌باشد.

طیف‌های به دست آمده از XRD نشان می‌دهد که اثر پلاسمای آرگون و اکسیژن صرفاً بر سطح لیف بوده و ویژگی‌های بلوری را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد (شکل ۶).

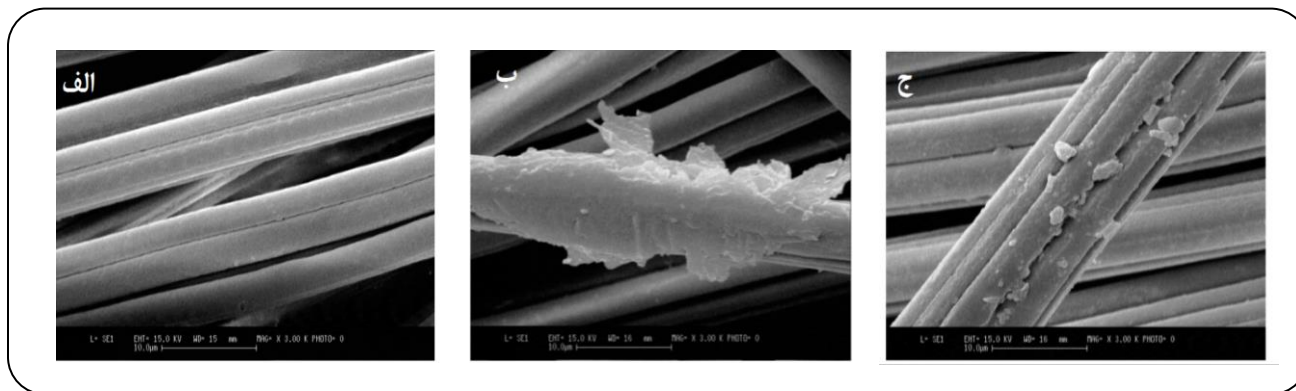
با گذشت زمان واکنش در مناطق بلوری نیز اتفاق می‌افتد. به این دلیل که منطقه‌های بلوری زنجیره‌های سلولزی بسیار منظم می‌باشند، انجام واکنش دشوارتر بوده در نتیجه واکنش با سرعت کم‌تری روی می‌دهد و افزایش گروه‌های کربوکسیل کند می‌شود.

شرایط بهینه‌ی پیش بینی شده توسط نرم افزار در جدول ۳ دیده می‌شود. نتیجه‌های به دست آمده با مقدار پیش بینی شده مطابقت خوبی را نشان می‌دهد.

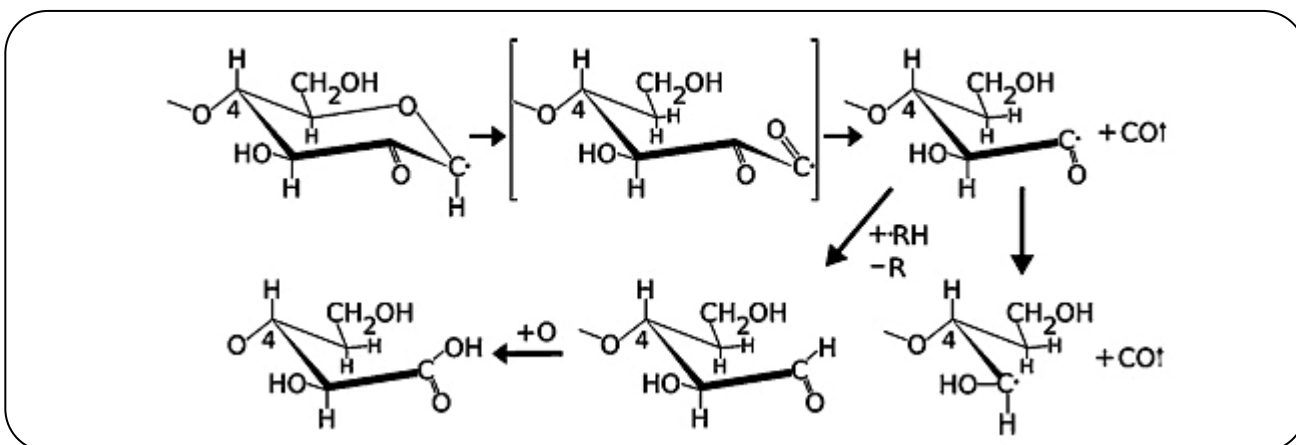
مقدار کربوکسیل نمونه‌های اکسید شده و نمونه‌هایی که پیش از اکسایش تحت پیش آماده‌سازی پلاسمای قرار گرفته‌اند مقایسه شد. مقدار کربوکسیل در نمونه‌هایی که تحت اثر پلاسمای آرگون قرار گرفتند ۲٪ نسبت به نمونه‌ای که تحت عملیات پلاسمای قرار نگرفته بود کاهش یافت. این کاهش در مقدار گروه‌های کربوکسیل می‌تواند بیان کننده‌ی آن باشد که گاز آرگون بر سطح ویسکوز تنها تأثیری مخرب داشته و در ساختار شیمیایی آن تغییری ایجاد نمی‌کند (شکل ۳). به طوری که زنجیره‌های کربنی تخریب شده در سطح

جدول ۲- مقادیرهای پیش بینی شده به منظور بهینه‌سازی متغیرهای مستقل.

مقدار کربوکسیل	غلظت اسید (%)	زمان (ساعت)	شرایط بهینه اکسایش
۱۳,۳۸	۴۷	۴۰	مقادیر پیش بینی شده
۱۲,۸۷	۴۷	۴۰	مقادیر آزمایش شده



شکل ۳- تصویرهای SEM نمونه‌ی ویسکوز خام (الف) و نمونه‌ی ویسکوز تحت اثر پلاسمای آرگون به مدت ۶۰۰ ثانیه (ب) و نمونه‌ی ویسکوز تحت اثر پلاسمای اکسیژن به مدت ۶۰۰ ثانیه (ج).

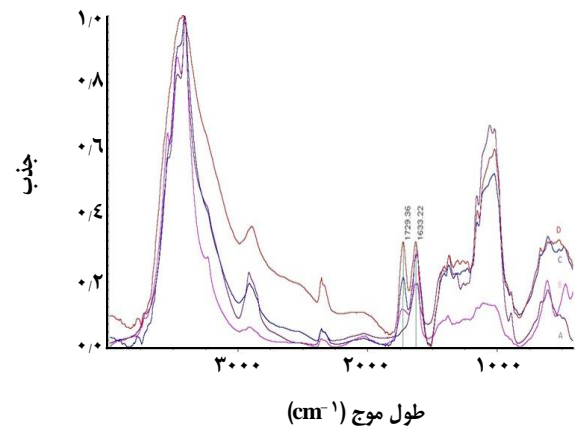
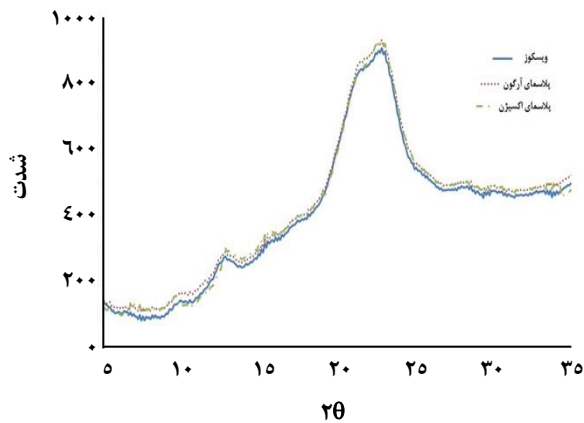


شکل ۴- مکانیسم اکسایش سلولز و تشکیل گروه‌های آلدهید و کربوکسیل [۱۱].

پلاسمای اکسیژن را نسبت به نمونه ای که بدون اثر پلاسمای اکسید شده بود نشان داد. در حالی که در نمونه‌ی پیش آماده با پلاسمای آرگون کاهش شدت پیک کربوکسیل دیده شد. با توجه به اثر تخریبی پلاسمای گاز آرگون بر سطح نمونه ویسکوز، تخریب ایجاد شده در سطح می‌تواند منجر به حرکت آزادانه زنجیره کربنی سلولز در سطح و بروز کاهش درصد کربوکسیل نسبت به عملیات اکسایش تنهایی شود. آماده سازی سطح سلولز توسط پلاسمای آرگون و واکنش احتمالی میان رادیکال آزاد ایجاد شده

نتیجه گیری

در این بررسی مشاهده‌های پراش اشعه ایکس نشان داد که ساختار بلوری نمونه ویسکوز تحت اثر پلاسمای آرگون و اکسیژن تغییری نداشته است. این امر بیانگر آن است که اثر پلاسمای تنها سطحی بوده و تأثیری بر ویژگی‌های بلوری نمونه ندارد. تصویرهای SEM خورده‌گی در سطح ویسکوز در اثر پلاسمای آرگون و اکسیژن را نشان می‌دهد. طیف‌های FT-IR افزایش شدت پیک کربوکسیل در نمونه پیش آماده سازی شده با



شکل ۶ - طیف‌های XRD نمونه‌ی ویسکوز خام و نمونه‌ی تحت اثر پلاسمای آرگون و اکسیژن به مدت ۶۰۰ ثانیه.

شکل ۵ - طیف‌های FT-IR، (A) نمونه‌ی خام، (B) نمونه‌ی پلاسمای آرگون - اکسید شده، (C) نمونه‌ی اکسید شده و (D) نمونه‌ی پلاسمای اکسیژن - اکسید.

می‌افزاید. در نتیجه، استفاده از گاز اکسیژن پیشنهادی دلخواه برای دست‌یابی به مقدار کربوکسیل بیشتر در فرایند اکسایش در این سامانه می‌باشد.

بر سطح سلولز، نتوانست منجر به ایجاد گروه‌های کربوکسیل بیشتر (در اثر قرار گرفتن نمونه در مجاورت اکسیژن هوا و واکنش احتمالی پس از عملیات پلاسمای آرگون) شود. برخلاف آن، در اثر گاز اکسیژن گروه‌های کربوکسیل در ساختار سلولز ایجاد می‌شود که بر مقدار گروه‌های کربوکسیل اکسایش توسط سامانه $\text{HNO}_3\text{-Cu}$

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۲۱

مراجع

- [1] di Lena F., **Hemostatic Polymers: The Concept, State of the Art and Perspectives**, *J. Mater. Chem. B*, **2**: 3567-3577 (2014).
- [2] Takaichi S., Hiraoki R., Inamochi T., Isogai A., **One-Step Preparation of 2, 3, 6-Tricarboxy Cellulose**, *Carbohydrate Polymers*, **110**: 499-504 (2014).
- [3] Dai L., Long Z., Lv Y., Zhang D., Deng H.-b., Liu Q., **TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose in Carbonate Buffer Solution**, *Fibers and Polymers*, **16**: 319-325 (2015).
- [4] Biliuta G., Frasc L., Drobot M., Persin Z., Kreze T., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Harabagiu V., Coseri S., **Comparison Study of TEMPO and Phthalimide-N-oxyl (PINO) Radicals on Oxidation Efficiency Toward Cellulose**, *Carbohydrate Polymers*, **91**: 502-507(2013).
- [5] Cao X., Ding B., Yu J., Al-Deyab S.S., **Cellulose Nanowhiskers Extracted From TEMPO-Oxidized Jute Fibers**, *Carbohydr. Polym.*, **90**: 1075-1080 (2012).
- [6] Biliuta G., Frasc L., Strnad S., Harabagiu V., Coseri S., **Oxidation of Cellulose Fibers Mediated by Nonpersistent Nitroxyl Radicals**, *Journal of Polymer Science Part A*, **48**: 4790-4799 (2010).

- [7] Wu Y.D., He J.M., Huang Y.D., Wang F.W., Tang F., [Oxidation of Regenerated Cellulose with Nitrogen Dioxide/Carbon Tetrachloride](#), *Fibers Polym.*, **13**: 576-581 (2012).
- [8] Widodo M., "[Plasma Surface Modification of Polyaramid Fibers for Protective Clothing](#)", North Carolina State University, (2011).
- [9] Calvimontes A., Mauersberger P., Nitschke M., Dutschk V., Simon F., [Effects of Oxygen Plasma on Cellulose Surface](#), *Cellulose*, **18**: 803-809 (2011).
- [10] Kolářová K., Vosmanská V., Rimpelová S., Švorčík V., [Effect of Plasma Treatment on Cellulose Fiber](#), *Cellulose*, **20**: 953-961 (2013).
- [11] Vosmanska V., Kolarova K., Rimpelova S., Svorcik V., [Surface Modification of Oxidized Cellulose Haemostat by Argon Plasma Treatment](#), *Cellulose*, **21**: 2445-2456 (2014).
- [12] Akbari M., Dadadashian F., Kordestani S., Xue M., Jackson C., [Enzymatic Modification of Regenerated Cellulosic Fabrics to Improve Bacteria Sorption Properties](#), *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **101**: 1734-1742 (2013).

[۱۳] ذوقی، محمد جواد؛ گنجی دوست، حسین؛ مختارانی، نادر؛ آتی، بیتا، [بهینه‌سازی فرایند تثبیت و جامدسازی سیمانی لجن صنایع آبکاری توسط شبکه عصبی مصنوعی و روش سطح پاسخ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۲\) ۳۴: ۹۷ تا ۱۰۹ \(۱۳۹۴\)](#).

[۱۴] ایرانمنش، الهام؛ حلاج، روئین؛ ضمیر، سید مرتضی، [بررسی سینتیک تجزیه زیستی نرمال هگزان توسط یک مجموعه قارچ جدا شده از فیلتر زیستی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۲\) ۳۱: ۷۱ تا ۸۱ \(۱۳۹۱\)](#).