

بررسی پیونددهی پلیمریزاسیونی مشتق سایکلودکستین روی سطح سلولز با استفاده از روش پلاسما

ملیحه نازی^{۱*}، رضا محمد علی مالک^۲

۱- پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

۲- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

سلولز به عنوان مهمترین پلیمر طبیعی، کاربرد وسیعی را در زمینه مواد کامپوزیتی، نساجی، سیستم‌های ره‌ایش دارو و محصول‌های محافظتی دارا است؛ از طرفی، بتاسایکلودکستین‌ها که به دلیل قابلیت تشکیل کمپلکس‌های القایی، توسعه این کاربردها را افزایش می‌دهند، به طور مستقیم امکان اتصال دائمی به کالاهای نساجی را ندارند، بنابراین دستیابی به روش‌های مناسب به منظور اتصال سایکلودکستین بر مبنای پیونددهی ترکیبی پلیمری برای اصلاح سطح سلولز حائز اهمیت می‌باشد. در این تحقیق، شناسایی اتصال مشتقی از بتاسایکلودکستین به سطح سلولز با استفاده از روش‌های شیمیایی، فیزیکی و دستگاهی انجام و مکانیزیم پیونددهی این مشتق سایکلودکستین روی سلولز، مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور پیونددهی این ترکیب روی پارچه پنبه‌ای، از پلاسما، برای فعال‌سازی سطح برای ایجاد رادیکال‌های آزاد روی زنجیره‌های سلولز استفاده شد. طبق نتایج به دست آمده، مشتق راکتیو بتاسایکلودکستین قابلیت پیونددهی روی سلولز را داشته و در صورت استفاده از ماده‌ای واسط با این مشتق، راندمان پیونددهی پلیمریزاسیونی افزایش می‌یابد. با توجه به بررسی‌های انجام شده مشاهده شد، اصلاح سطح پارچه پنبه‌ای از طریق پیونددهی مشتق سایکلودکستین در شرایط مناسب، آسیبی به زنجیره‌های سلولز در بدنه پلیمر وارد نمی‌کند، اگرچه بررسی رفتار و کارایی پارچه از نظر استحکام و چروک‌پذیری در شرایط متفاوت فعال‌سازی سطح و پیونددهی، توجیه مکانیزیم‌های پیشنهادی را امکان‌پذیر می‌نماید.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۸/۲۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۱۰/۱۱

پیونددهی پلیمریزاسیونی، پلاسما، سلولز

واژگان کلیدی



AMNC

Investigation graft polymerization of cyclodextrin derivative on the surface of cellulose by applying plasma technic

Malihe Nazi^{*1}, Reza Mohammad Ali Malek²

1- Chemistry and Petrochemistry Research Center, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran

2- Department of Textile Engineering, Amirkabir University, Tehran, Iran

Abstract

Cellulose finds applications in the various fields as composite materials, textiles, drug delivery systems and protective products; in addition, cyclodextrins as a compound to improve these applications, can form inclusion complexes but cannot form direct covalent bonds to the textile materials, so it is important to achieve appropriate methods to anchoring cyclodextrins based on grafting polymeric compounds on the surface modification of the cellulose. In this study, binding of a reactive β -cyclodextrin to cellulose was investigated using chemical, physical and instrumental methods and the mechanism of grafting of reactive cyclodextrin onto the surface of cellulosic fabric was studied. Intended for grafting this compound on the cotton fabric, plasma technique was used to activate the surface to generate free radicals on cellulosic chains. According to the results, the yields of grafting the reactive derivative of β -cyclodextrin onto the surface of cellulosic fabrics increased by applying copolymers of this derivative and an intermediate monomer. In addition, the impact of the graft polymerization of these vinyl monomers on the performance of cotton fabric was evaluated and the results showed that although activation of the surface is attributed to cellulose degradation, the graft copolymerization monomers could be responsible for the compensating increase in its tensile strength and crease recovery in the suitable conditions. Furthermore, investigation the performance of the fabric in different conditions of surface activation and grafting of monomers, increases possibility of explaining the proposed mechanisms.

Keywords

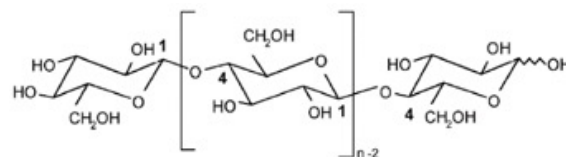
graft Polymerization, Plasma, Cellulose

۱- مقدمه

سلولز مهمترین ماده طبیعی است که کاربرد وسیعی را در زمینه مواد کامپوزیتی، نساجی، سیستم های رهایش دارو^۱ و محصولات محافظتی دارا می باشد. مشخصات این ماده برای اولین بار در سال ۱۸۳۸ بررسی شد [۲۰]. در حال حاضر این منبع ارزان، زیست تخریب پذیر^۲ و تجدیدپذیر به دلیل خواص فیزیکی و واکنش پذیری شیمیایی ویژه خود، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. به گونه ای که در سال های اخیر، اختراهای زیست محیطی منجر به اصلاح الیاف بیو مانند سلولز به منظور افزایش قابلیت کاربردی آن ها شده است که از آن جمله می توان به اصلاح از طریق پیونددهی پلیمریزاسیونی^۳ با هدف تغییر در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اشاره نمود [۳].

ساختار پلیمری سلولز اولین بار توسط Staudinger در سال ۱۹۲۰ ارائه شد. آشنایی با ساختار سلولز برای کنترل اصلاح آن ضروری است [۲۱]. ساختار مولکولی سلولز (شکل ۱) حاوی واحدهای تکرار شونده β -D-انیدروگلوکوپیرانوز است که از طریق پیوندهای کوئوالانسی توسط عامل های استال بین C_1 و C_4 به یکدیگر اتصال یافته اند [۴]. این پلیمر به صورت زنجیرهای خطی (حاوی ۱۰۰۰-۱۵۰۰ واحد بتاگلوکز) با مقادیر بسیار زیادی از گروه های هیدروکسیل می باشد. با توجه به این ساختار مولکولی می توان انتظار داشت که سلولز به دلیل قابلیت تشکیل شبکه های پیوند هیدروژنی بین و در داخل زنجیره ها، انرژی چسبندگی بسیار بالایی را داشته باشد. طبیعت محکم این زنجیرهای خطی موجب تمایل آن ها برای تشکیل چیدمان موازی و کریستالی به عنوان جزء اصلی ساختار سوپرمولکولی فیبریل های سلولزی و الیاف سلولزی می شود [۴۲]. بنابراین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سلولز متأثر از وضعیت شیمیایی مولکول های سلولز و ساختار سوپرمولکولی آن می باشد [۴].

به دلیل حضور سه گروه هیدروکسیل در هر واحد گلوکز، سلولز ماده شیمیایی فعالی است. گروه های هیدروکسیل روی کربن های



شکل ۱: ساختار مولکولی سلولز (DP=n، درجه پلیمریزاسیون) [۳]

۲ و ۳ به عنوان الکل نوع دوم و گروه هیدروکسیل روی کربن ۶ به عنوان الکل نوع اول می باشد. واکنش پذیری این سه گروه می تواند متأثر از واکنش پذیری ذاتی آن ها و آرایش یافتگی فضایی بر اثر حضور گروه های واکنش دهنده و ساختار سوپرمولکولی سلولز باشد [۵]. با توجه به مطالعات انجام شده در خصوص واکنش های استری، مشاهده شده است که واکنش-پذیری C_6OH ده

مرتبه بیشتر از سایر گروه های هیدروکسیل روی کربن های ۲ و ۳ و C_2OH دو مرتبه بیشتر از C_3OH می باشد [۶]. در صورت انجام واکنش های محیط های قلیایی، انسجام میکروفیبریلارهای سلولز از بین می رود و بنابراین فرایند روی ساختار سوپر مولکولی موثر بوده و موجب افزایش تورم بین فیبریلارها و کاهش پیوند هیدروژنی بین آن ها می شود. در نتیجه دسترسی واکنش گر ها به مولکول ها افزایش می یابد [۳].

خواص سطحی پلیمرها شامل آبدوستی، هدایت پذیری، دانسیته پیوندهای عرضی و ... بر کارایی نهایی آن ها در مصارف مختلف موثر می باشد [۷]. در دهه های اخیر، تحقیقات بسیاری در خصوص عملیات سطحی به منظور تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی سطح پلیمرها بدون تاثیر روی بدنه پلیمر انجام شده است [۸]. در این مقاله، در ابتدا مروری بر مقالات در خصوص نحوه اصلاح الیاف سلولزی به روش پیونددهی پلیمریزاسیونی شده است. از آنجایی که به کارگیری پلازما به عنوان تکنیکی نوین در روش های اصلاح سطح می باشد، استفاده از فرایند پلازما برای اصلاح سطوح مورد توجه قرار گرفته است. به منظور بررسی تاثیر پلازما بر روی سطح سلولز و نحوه پیونددهی پلیمریزاسیونی روی سطح سلولز با روش پلازما، پلیمریزاسیون یکی از ترکیبات سایکلودکسترین به صورت موردی مورد بررسی قرار گرفته است.

کوپلیمر پیوندی از توالی طولانی یک مونومر همراه با یک یا چندین شاخه (پیوندها) از توالی های طولانی مونومرهای متفاوت بر زنجیر اصلی پلیمر ایجاد می شود [۹]. در حقیقت پلیمرهایی با خواص متفاوت را می توان به روش پیونددهی کوپلیمریزاسیونی^۴ از طریق تغییر پارامترهایی مانند نوع پلیمر، درجه پلیمریزاسیون و پلی دیسپرسیته زنجیر اصلی و زنجیرهای جانبی، دانسیته پیوندها (میانگین فضای بین زنجیرهای جانبی) و توزیع پیوندها (یکنواختی پیوند) بدست آورد [۱۰]. با توجه به نوع پلیمری که روی سلولز پیوند داده می شود، می توان خواص متفاوتی مانند پایداری ابعادی، مقاومت در برابر سایش، برگشت پذیری چروک، دفع روغن و آب، مقاومت حرارتی، قابلیت های تعویض یون، جذب و الاستیسیته، مقاومت در برابر میکروبها را روی سلولز ایجاد نمود [۱۱]. شمایی از ساختار کوپلیمر پیوندی سلولز در شکل ۲ نشان داده شده است. نحوه پیونددهی پلیمریزاسیونی روی سلولز (شاخه دار کردن سلولز) به سه صورت می تواند انجام گیرد: پیونددهی به^۵ سلولز، پیونددهی روی^۶ سلولز و پیونددهی در میان^۷ سلولز (شکل ۳). در روش پیونددهی به، پلیمر حاوی گروه های راکتیو به گروه های

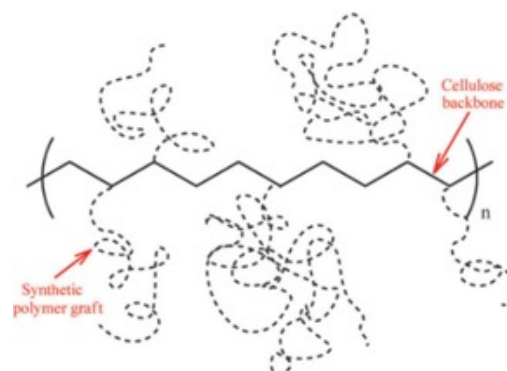
- 4-Graft Copolymerization
- 5-Grafting-to
- 6-Grafting-from
- 7-Grafting-through

- 1-Drug Delivery System
- 2-Biodegradable
- 3-Graft Polymerization

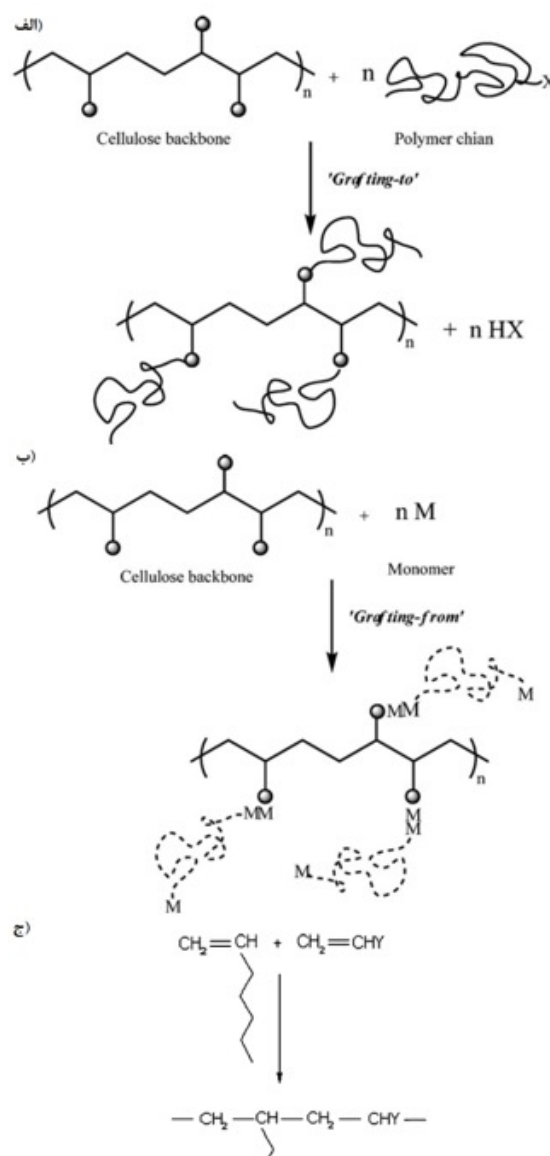
ماکرومونومر مانند ماکرومونومر وینیلی سلولوز، با کومونومر دارای وزن مولکولی پایین کوپلیمریزه می‌شود [۹]. در میان روش‌های بیان شده، روش پیونددهی روی رایج‌تر می‌باشد. یکی از مهمترین مزایای این روش، دستیابی به دانسیته بالای پیوند به دلیل دسترسی آسان به گروه‌های راکتیو بر زنجیر پلیمر در حال رشد می‌باشد. روش پیونددهی با به دلیل ازدحام زنجیرها روی سطح با محدودیت روبه‌رو می‌باشد. روش پیونددهی در میان نیز اگر چه روش مناسبی است ولی نیازمند سنتز ماکرومونومرهای سلولوزی می‌باشد [۱۲].

پیونددهی پلیمریزاسیونی مونومرهای متفاوت روی سلولوز و مشتقات سلولوز با روش‌های متفاوتی امکان‌پذیر است که می‌توان آن‌ها را در سه گروه طبقه‌بندی نمود: الف) پلیمریزاسیون از طریق ایجاد رادیکال‌های آزاد^۸، ب) پلیمریزاسیون یونی و از طریق بازکردن حلقه^۹ و ج) پلیمریزاسیون از طریق رادیکال‌های زنده^{۱۰} [۳]. در پیونددهی پلیمریزاسیونی از طریق ایجاد رادیکال‌های آزاد، شاخه‌دار کردن از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی مونومرها به دلیل ویژگی‌هایی به شرح زیر بسیار مورد توجه می‌باشد: الف) قابلیت به‌کارگیری بسیاری از مونومرها مانند (متا)اکریلات‌ها، (متا)اکریل‌آمیدها، استایرن، بوتادین، وینیل استات و مونومرهای قابل حل در آب مانند اکریلیک اسید، هیدروکسی اکریلات‌ها و -N (وینیل پیرولیدین، ب) قابلیت ایجاد تعداد بسیار زیاد کوپلیمرها، ج) وجود محدوده وسیعی از گروه‌های عاملی (مانند OH ، NR_2 ، COOH ، CONR_2) و شرایط واکنش (محلول، امولسیون، سوسپانسیون)، د) محدودیت کم در برابر حضور آب و سایر ناخالصی‌ها در مقایسه به حساسیت زیاد پلیمریزاسیون یونی، ه) شرایط ملایم واکنش و محدوده وسیع دمایی برای واکنش و و) به کارگیری آسان و ارزان روش در مقایسه با تکنولوژی‌های پیچیده [۳ و ۱۲].

پلیمریزاسیون رادیکالی فرایند واکنش زنجیری است که شامل سه مرحله اصلی آغاز، رشد و خاتمه می‌شود. رادیکال‌های آزاد ابتدا توسط آغازگر روی زنجیرهای مونومر ایجاد می‌شود. اضافه شدن متوالی مونومرها به رادیکال‌ها مهم‌ترین مرحله رشد زنجیرها می‌باشد. مرحله خاتمه هنگامی صورت می‌گیرد که رادیکال‌ها با روش‌های ترکیبی و انتقال به یکدیگر اتصال یابند [۱۲]. مکانیزم کلی پیونددهی مونومرهای وینیلی و اکریلیکی روی سلولوز در شکل ۴ نشان داده شده است. رادیکال‌های آزاد را می‌توان به روش‌هایی مانند استفاده از آغازگرهای شیمیایی، تشعشعات و نور ماورابنفش،

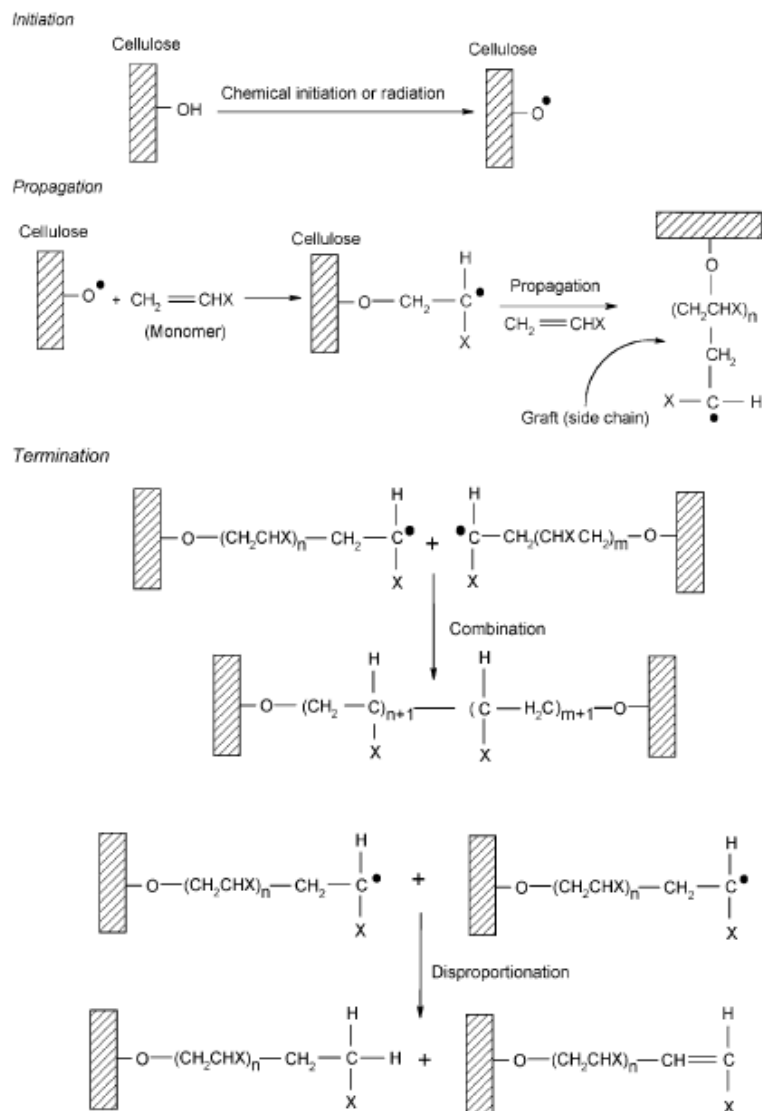


شکل ۲: کوپلیمر پیوندی روی سلولوز [۳]



شکل ۳: روش‌های پیونددهی پلیمریزاسیونی روی سلولوز (الف) پیونددهی به، (ب) پیونددهی روی و ج) پیونددهی در میان [۹]

عاملی سلولوز اتصال یافته و روی بدنه سلولوزی قرار می‌گیرد. در روش پیونددهی روی، رشد زنجیرهای پلیمری در مکان‌هایی روی بدنه سلولوز شروع می‌شود. در روش پیونددهی در میان نیز یک



شکل ۴: مکانیزم پیونددهی مونومرهای وینیلی و اکریلیکی بر سلولز [۱۳]

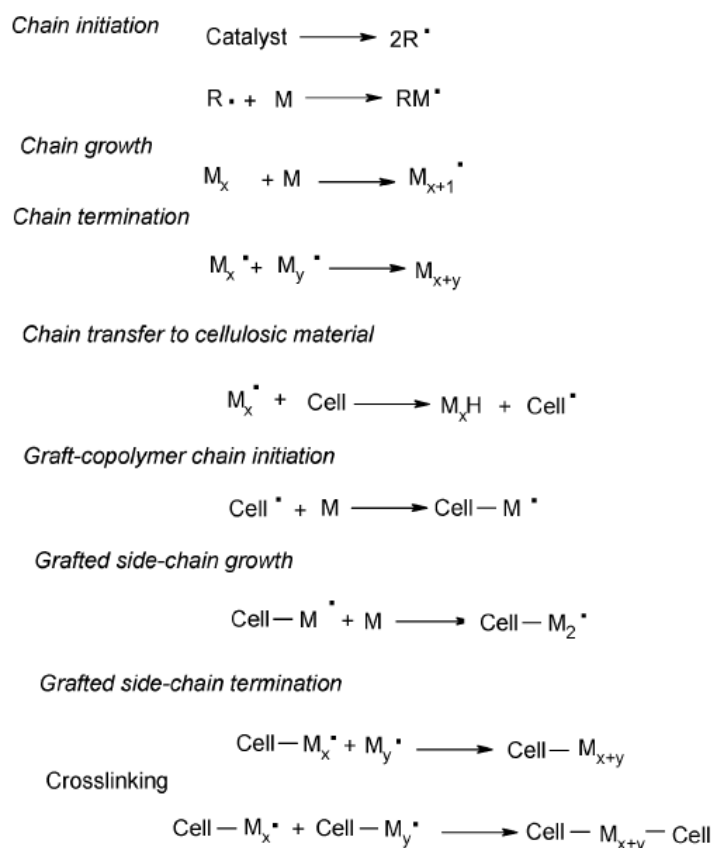
روی سلولز می‌توانند از طریق اکسیداسیون توسط یون‌های سریک چهار ظرفیتی ((Ce (IV))، استفاده از آغازگرهای سلولزی ^{۱۳} و حمله رادیکالی گروه‌های اشباع نشده انجام شوند. روش اکسیداسیون توسط یون‌های Ce (IV) به دلیل راندمان بالای پیونددهی بسیار مورد توجه می‌باشد. در این روش یون‌های Ce (IV) روی سلولز در حضور اسید ایجاد می‌گردد، به طوری که با اکسید شدن سلولز توسط نمکی چون نیترات آمونیوم سرنیوم، رادیکال‌های آزاد روی سلولز از طریق واکنش انتقال الکترون تشکیل می‌شود. این رادیکال‌ها قابلیت آغازکنندگی پیونددهی پلیمریزاسیونی را با مونومرهای وینیلی دارند [۱۵ و ۱۶]. سایر اکسیدکننده‌ها مانند یون‌های V(V)، Co(III)، Mn(IV)، Mn(III) و IO₄⁻ نیز برای پیونددهی سلولز به کارگرفته شده‌اند. در روش فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از آغازگرهای سلولزی، سلولز به آغازگری مانند 13-Cellulosic Initiators

تشعشعات پرتوهای گاما و قرارگیری در معرض پلاسما روی سلولز ایجاد کرد [۳].

در روش ایجاد رادیکال‌ها روی سلولز (سلولز رادیکالی) از طریق واکنش‌های انتقال زنجیر، خاتمه پلیمریزاسیون در حضور سلولز صورت می‌گیرد، به طوری که با حذف اتم هیدروژن از مولکول سلولز و اتصال به پلیمر، پلیمریزاسیون خاتمه یافته و رادیکال‌های آزاد روی زنجیر مولکولی (بدنه) سلولز ایجاد می‌گردند (شکل ۵). در مورد روش‌های مختلف ایجاد رادیکال‌های آزاد می‌توان به القای گروه‌های تیول یا گروه‌های استر زانتات ^{۱۱}، استفاده از آغازگر پرسولفات پتاسیم و واکنش گر فنتون ^{۱۱} (سیستم Fe²⁺-H₂O₂) اشاره کرد [۳ و ۱۴].

روش‌های فعال‌سازی شیمیایی به منظور تشکیل مستقیم رادیکال‌ها

11-Xanthate Ester
12-Fenton Reagent



شکل ۵: پیونددهی پلیمریزاسیونی سلولز از طریق مکانیزم انتقال زنجیر [۱۴]

امکان کنترل طول پیوند و توزیع وزن مولکولی وجود دارد. از دهه ۱۹۸۰ استفاده از روش پلیمریزاسیون از طریق رادیکال‌های زنده به شدت مورد توجه قرار گرفت. در میان روش‌های ارائه شده می‌توان به پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم^{۱۴} (ATRP) و پلیمریزاسیون انتقال زنجیر قطعه اضافی برگشت-پذیر^{۱۵} (RAFT) اشاره نمود [۱۷ و ۱۸]. در روش ATRP، یک هالید آلکیل مناسب، فرایند ریداکس برگشت‌پذیری را ایجاد می‌کند که در آن رادیکال فعال و کمپلکس فلزی هالید از طریق هالید اکسیدکننده تشکیل می‌شود. رادیکال‌های آزاد می‌توانند با مونومرها واکنش داده و با مونومرهای دیگر رشد یابند یا هالید را از کمپلکس فلزی اکسید شده حذف کنند. روش ATRP می‌تواند در خصوص بسیاری از مونومرهای وینیلی و اکریلیکی به کار گرفته شوند. مکانیزم کلی روش ATRP در شکل ۶ نشان داده شده است [۱۷].

روش RAFT در خصوص بسیاری از مونومرهای با قابلیت پلیمریزاسیون رادیکالی کاربرد دارد. استفاده از روش RAFT منجر به تولید پلیمری با پلی‌دیسپرسیتی کم و طول زنجیرهای معین می‌شود. فرایند RAFT مشابه پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی

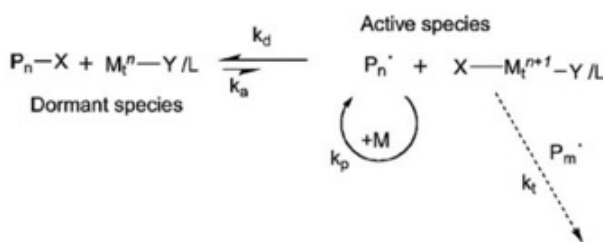
پراکسید تبدیل شده که قادر خواهد بود با ایجاد رادیکال‌های آزاد، موجب آغاز پیونددهی کوپلیمریزاسیونی یا هموپلیمریزاسیونی روی سلولز شود. روش حمله رادیکالی گروه‌های اشباع نشده، در صورتی به کار گرفته می‌شود که سلولز با ترکیبی حاوی دو گروه عاملی که یکی از آن‌ها باند دوگانه است، واکنش یابد. در نتیجه سلولز حاوی گروه‌های اشباع نشده ای است که قابلیت پیونددهی کوپلیمریزاسیونی را دارند [۳].

پیونددهی پلیمریزاسیونی یونی به صورت‌های کاتیونی و آنیونی می‌باشد. در فرایند پیونددهی کاتیونی آغازگر نمک لوئیس است که در محیط واکنش به دلیل استفاده از اسید لوئیس در کنار گروه‌های هیدروکسیل سلولز به عنوان باز لوئیس تشکیل می‌شود. در پیونددهی آنیونی نیز آلکوکسیدهای فلزی قلیایی سلولز به عنوان آغازگر در نظر گرفته شده و واکنش در محیط مایی آمونیاک انجام می‌شود.

در خصوص پیونددهی پلیمریزاسیونی از طریق بازکردن حلقه مقالات زیادی ارائه نشده است، با این حال در صورت استفاده از مونومرهای حلقوی مانند E-کاپرولاکتن در کنار سلولز، اسیدهای آلی می‌توانند به عنوان آغازگر به کار گرفته شوند [۳].

در سیستم‌های پیونددهی پلیمریزاسیونی از طریق رادیکال‌های زنده

14-Atom Transfer Radical Polymerization
15-Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization



شکل ۶: مکانیزم پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم ATRP [۱۷]

روی سطح، تورم زمینه و سایر مشکلات زیست محیطی، در این روش وجود ندارد. در خصوص معایب این روش نیز می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: الف- پارامترهای فرایند به شدت به سیستم طراحی شده وابسته می‌باشد و شرایط بهینه تعیین شده برای یک سیستم لزوماً قابل کاربرد برای دیگر سیستم‌ها نمی‌باشد؛ ب- تعیین مقیاس بر اساس نتایج آزمایشگاهی برای تولید در سطح تجاری آسان نمی‌باشد؛ ج- به دلیل تنوع پارامترها در تولید و کنترل پلاسما (نظیر نرخ جریان گاز، فشار گاز، دمای آزمون و ...) فرایند بسیار پیچیده می‌باشد؛ د- تعیین و کنترل مقادیر گروه‌های عاملی بر سطح آسان نبوده و این موضوع بر قابلیت دوباره تولید موثر می‌باشد [۷].

پلاسما گاز یونیزه شده‌ای است که به عنوان حالت چهارم مواد، اولین بار در سال ۱۸۷۹ توسط Sir William Crookes معرفی شد. به دلیل حضور غلظت بالای ذرات باردار (شامل الکترون‌ها و یون‌های مثبت و منفی)، مولکول‌ها و اتم‌های تهییج شده (تهییجات الکترونی و ارتعاشی مشارکت موثری را در این سیستم دارند)، اتم‌ها و رادیکال‌های فعال و فوتون‌های UV در پلاسما، از آن به عنوان سیستم چندجزئی^{۲۰} بسیار فعالی یاد می‌شود [۱۹-۲۱]. اگر چه پلاسما به صورت گاز یونیزه شده شناخته می‌شود ولی در اصل این گاز از نظر الکترونی خنثی است چرا که دانسیته الکترون‌ها با بارهای مثبت در حال تعادل است. با این وجود پلاسما در حقیقت حاوی تعداد یکسانی از ذرات باردار منفی (الکترون‌ها و یون‌های منفی) و ذرات باردار مثبت (یون‌های مثبت) نمی‌باشد [۲۲].

در بیشتر سیستم‌های پلاسما، محدوده میانگین دمای الکترون‌ها 20-Multi-component System

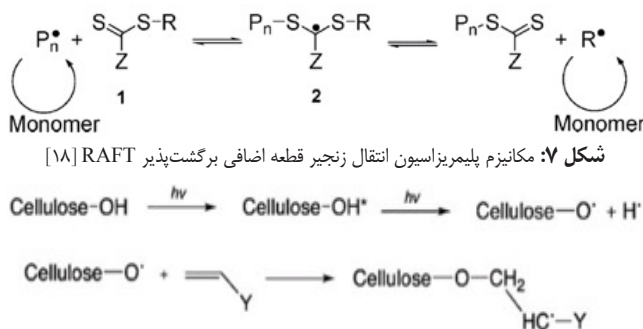
در حضور عوامل انتقال زنجیری مانند ترکیبات تیوکرَبونیل تیو^{۱۶} (شکل ۷) انجام پذیر است [۱۸].

در روش بیونددهی کوپلیمریزاسیونی بر اثر تحریک با تشعشعات^{۱۷}، سلولز بر اثر قرارگیری در معرض تشعشعات نور ماورابنفش، تشعشعات گاما و پلاسما برای بیونددهی فعال می‌گردد (شکل ۸). این روش‌ها در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش‌ها سلولز ابتدا در برابر تشعشعات قرار گرفته و سپس مونومرها و سایر واکنش‌گرها به سلولز فعال شده معرفی می‌گردد و یا سلولز مستقیماً در حضور مونومرها در معرض تشعشعات قرار می‌گیرد [۳].

برخی از تکنیک‌های رایج اصلاح سطح، بر مبنای روش‌های فیزیکی هستند که با استفاده از کرنا^{۱۸}، پلاسما، فوتون‌ها، پرتوهای الکترونی، پرتوهای یونی و پرتوهای ایکس انجام می‌شوند. اصلاح به روش پلاسما یکی از روش‌های اصلاح سطح با گستردگی بسیار می‌باشد. از برخی از مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف- اصلاح در بالاترین لایه‌های سطح (تقریباً حدود چندصد آنگستروم) صورت می‌گیرد، بدون اینکه صدمه‌ای به بدنه^{۱۹} اصلی پلیمر وارد شود؛ ب- این روش برای کلیه پلیمرها بدون توجه به ساختار و فعالیت شیمیایی آن‌ها کاربرد دارد؛ ج- نوع اصلاح سطح با توجه به گاز انتخابی می‌تواند متفاوت باشد؛ د- مشکلات مربوط به تکنیک‌های شیمیایی در محیط‌های مائی مانند باقیماندن حلال

- 16-Thiocarbonyl thio
- 17-Radiation-induced Graft Copolymerisation
- 18-Corona
- 19-Bulk



شکل ۷: مکانیزم پلیمریزاسیون انتقال زنجیر قطعه اضافی برگشت‌پذیر RAFT [۱۸]

شکل ۸: بیونددهی پلیمریزاسیونی سلولز از طریق القای تشعشعات [۳]

خلا، منطقه تخلیه پلاسما در محفظه‌ای تحت کنترل قرار می‌گیرد. فشار در این محفظه معمولاً کمتر از 10^{-5} Torr (حدود 0.0005 اتمسفر) می‌باشد. برای اصلاح سطح به این روش، ابتدا کالا یا پلیمر مورد نظر در محفظه قرار گرفته، سپس بعد از اعمال خلا، پلاسما تولید شده و کالای اصلاح شده بعد از گذشت زمانی کوتاه و رسیدن به فشار اتمسفر، از محفظه خارج می‌شود. در صورت به‌کارگیری پلاسما در روش مداوم، کالا باید از چندین محفظه به صورت تدریجی با کاهش فشار عبور کرده تا به محفظه اصلی با فشار معین برسد. بعد از اصلاح توسط پلاسما در محفظه اصلی، مجدداً باید از چندین محفظه عبور داده شود تا فشار معادل فشار محیط گردد [۲۶]. از مهمترین مشکلات این سیستم استفاده از تجهیزات ایجاد خلا بسیار گران قیمت می‌باشد. با این حال، پلاسما در فشار پایین نیازمند سیستم بسته تحت خلا بوده که امکان تولید پلاسما را در مقیاس بزرگ و با کنترل بهتر فرایندهای شیمیایی فراهم می‌سازد [۲۷].

علاقه‌مندی به فرایند پلاسمای تحت شرایط اتمسفری غیرحرارتی روی پلیمرها از دهه ۱۹۸۰ شروع شد. این سیستم از نظر هزینه دستگاهی و ساخت در مقیاس بزرگ به دلیل عدم نیاز به تجهیزات ایجاد خلا مورد توجه قرار گرفته است. همچنین در این سیستم جابجایی مواد و ترکیبات شیمیایی آسان می‌باشد. پلاسمای تحت فشار اتمسفری^{۲۴} می‌تواند با سایر فرایندهای رایج به طور مداوم همراه شود [۲۸]. تخلیه کرونا (هاله‌ای)^{۲۵}، تخلیه عایق دی‌الکتریک^{۲۶} (DBD) و تخلیه تابشی^{۲۷} متداول‌ترین اشکال پلاسمای تحت فشار اتمسفری می‌باشند (شکل ۹).

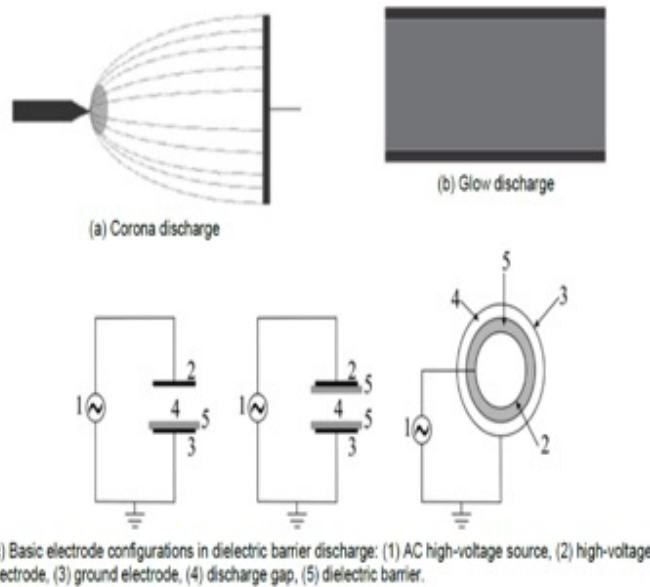
کرونا به صورت تخلیه‌ای کم جریان است که بر اثر افت جزئی یا ناحیه‌ای گاز در فاصله میدان الکتریکی غیریکنواخت قوی در فشار اتمسفر ایجاد می‌شود. توزیع غیریکنواخت میدان الکتریکی در صورتی که ابعاد یکی از الکترودها بسیار کوچکتر از فاصله با الکتروود داخلی باشد (برای مثال الکتروود نقطه‌ای در برابر الکتروود صفحه‌ای یا سیمی نازک در برابر استوانه) ایجاد می‌شود [۲۸]. در پلاسمای DBD، الکتروود متقارن شامل دو صفحه موازی هادی است که با فاصله تقریباً ۱۰ mm از یکدیگر جدا شده‌اند. در صورت استفاده از ولتاژ بالا (تقریباً ۱۰ kV) گاز در فاصله دو صفحه افت پیدا کرده و پلاسما تولید می‌شود. جزء ضروری تخلیه، حضور لایه‌های دی‌الکتریک مانند کوارتز، شیشه یا سرامیک بین الکترودها می‌باشد [۲۹ و ۲۸]. تخلیه تابشی تحت فشار اتمسفر^{۲۸}

بین 1-10 eV (هر الکترون ولت معادل ۱۱۶۰۰ کلوین می‌باشد و معمولاً ۱-۲ eV برای اصلاح سطح پلیمرها مورد نیاز است) بوده و دانسیته الکترون‌ها و درجه یونیزاسیون به ترتیب در محدوده 10^9-10^{12} cm^{-3} و $10^{-7}-10^{-4}$ می‌باشد [۲۷ و ۲۲]. یکی از خواص مهم پلاسما که در فرایند روی مواد بسیار حائز اهمیت است، دمای پلاسما می‌باشد. به عنوان سیستمی چندجزئی، پلاسما می‌تواند دماهای متفاوتی را دارا باشد که بیانگر سطح انرژی هر جزء به عنوان تابعی از جرم آن می‌باشد [۲۳]. پلاسمای می‌توانند در دو دسته پلاسمای حرارتی و غیرحرارتی (سرد) قرار گیرند. پلاسمای حرارتی، پلاسمای داغی هستند که از روی شرایط تعادل حرارتی بین الکترون‌ها، یون‌ها و ذرات خنثی شناسایی می‌شوند. در صورتی که دانسیته گاز به میزان کافی زیاد باشد، فرکانس برخورد ذرات به گونه‌ای خواهد بود که انرژی کافی برای تعویض و در نتیجه تعادل حرارتی ایجاد می‌شود. دماهای حدود هزار درجه در پلاسمای داغ اثر مخربی بر پلیمرها و کالاهای نساجی دارد. پلاسمای غیرحرارتی یا پلاسمای سرد شامل ذرات با دمای پایین و الکترون‌های با دمای بالا به طور نسبی می‌باشد. در گاز با دانسیته پایین، برخورد بین الکترون‌ها و سایر ذرات به ندرت صورت گرفته و فقط الکترون‌ها و یون‌ها تولید می‌شوند که باعث ایجاد تعادل حرارتی نمی‌شوند. در نتیجه دمای کلی گاز که شامل ذرات خنثی و یون‌ها می‌شود، در محدوده دمای محیط می‌باشد. به دلیل ویژگی‌های غیرمخرب، پلاسمای سرد انتخاب مناسبی برای اصلاح سطح موادی شبیه پلیمرها می‌باشد [۲۴]. معمولاً سیستم تولید پلاسما قابل کاربرد در کلیه تکنولوژی‌ها به صورت دستگاهی است پلاسما بین دو صفحه موازی ایجاد می‌شود. این دستگاه شامل دو الکتروود فلزی صفحه‌ای موازی است که در فاصله چند سانتیمتری از یکدیگر در محفظه‌ای قرار گرفته‌اند. یکی از صفحات به زمین اتصال یافته^{۲۱} در حالی که صفحه دیگر^{۲۲} با استفاده از سیم‌پیچ‌ها به منبع تغذیه RF اتصال داده شده است. بعد از تخلیه محفظه و جریان یافتن گاز در آن، پلاسما بر اثر اختلاف ولتاژ در محدوده چند صد تا هزاران ولت بین دو الکتروود ایجاد می‌شود [۲۵]. پتانسیل یونیزاسیون گازهای مورد استفاده در پلاسما با یکدیگر متفاوت می‌باشد. هلیوم دارای بیشترین پتانسیل یونیزاسیون (24/5 eV) بوده، در حالی که این پارامتر برای اکسیژن کمترین مقدار (12/3 eV) است. هیدروژن، نیتروژن و آرگون در میانه این محدوده (15/15-4/7 eV) قرار دارند [۲۴].

در دستگاه‌های تولید پلاسما در فشار پایین^{۲۳} یا پلاسمای تحت

24-Atmospheric Pressure Plasma
25-Corona Discharge
26-Dielectric Barrier Discharge
27-Glow Discharge
28-Atmospheric Pressure Glow Discharge

21-Grounded Electrode
22-Powered Electrode
23-Low Pressure Plasma

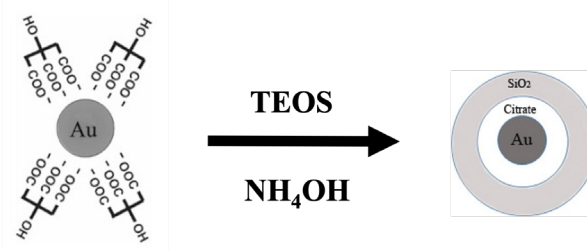


شکل ۹: روش‌های مختلف تولید پلاسمای تحت فشار اتمسفری: (a) تخلیه کرونا، (b) تخلیه تابشی، (c) تخلیه عایق دی‌الکتریک [۲۸]

کرد [۳۰ و ۳۱].

پلاسما شامل ذرات فعال شده‌ای است که قادر به شروع واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی بر سطح جامد پلیمرها در صورت تماس با آن‌ها می‌باشند. این واکنش‌ها می‌توانند باعث تغییرات خواص و یا مورفولوژی سطح پلیمرها شوند. میزان و نوع این واکنش‌ها مرتبط با شرایط گاز مصرفی (نوع، ترکیبات و نرخ جریان)، شرایط فرایند (مانند توان ورودی و مدت زمان قرار گرفتن در برابر پلاسما) و دما می‌باشد. شکل ۱۰ فرایندهای ایجاد شده با اعمال پلاسما را بر یک سطح زمینه بین ذرات فعال و مواد اصلاح شده نشان می‌دهد [۳۲].

- 30-Etching
- 31-Implantation
- 32-Activation
- 33-Deposition



شکل ۱۰: فرایندها در پلاسمای سرد و روی سطح زمینه [۳۲]

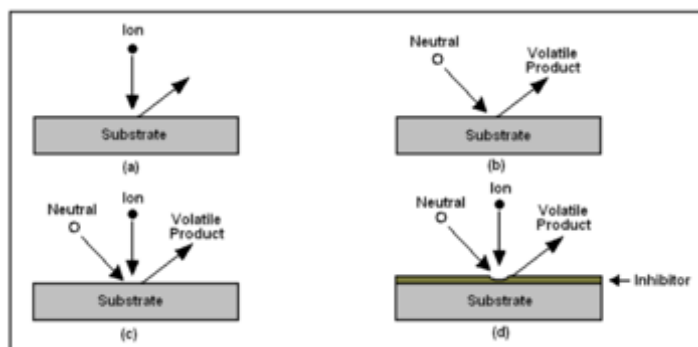
(APGD)، مشابه پلاسمای تخلیه تابشی در فشار پایین می‌باشد. تولید پلاسمای پایدار و غیرحرارتی در حجم زیاد با این روش در صورت کنترل فاصله الکتروود داخلی، فرکانس ولتاژ و استفاده از گاز هلیوم خالص امکان‌پذیر می‌باشد [۲۸]. جت پلاسمای تحت فشار اتمسفری^{۲۹} (APPJ) یا جت پلاسما آخرین سیستم تخلیه تابشی غیرحرارتی تحت فشار اتمسفری برای اصلاح سطح مواد به ویژه پلیمرها و کالاهای نساجی می‌باشد [۳۰]. جت پلاسما به صورت خازنی با استفاده از منبع RF عمل کرده و تخلیه تابشی پایدار و یکنواختی بین دو الکتروود فلزی بدون نیاز به دی‌الکتریک تولید می‌کند. تخلیه پایدار در این سیستم به دلیل خنک کردن الکتروودها، محدود کردن دانسیته جریان و استفاده از حجم بالای گاز هلیوم می‌باشد. میزان بسیار کمی (۵/۰-۳٪) از گازهای واکنش‌دهنده مانند اکسیژن، تترافلوراید کربن، نیتروژن یا بخار آب را می‌توان برای تولید ذرات فعال شیمیایی در پلاسما به گاز ورودی اضافه

29-Atmospheric Pressure Plasma Jet

جدول ۱- برخی از واکنش‌های ایجاد شده در پلاسما روی سطح [۲۵]

واکنش	نام واکنش	نوع واکنش
$A + (s) \rightarrow A(s)$	جذب روی سطح (Adsorption)	ذرات خنثی
$A(s) \rightarrow A + (s)$	دفع از روی سطح (Desorption)	
$AB + (s) \rightarrow A(s) + B(s)$	جذب تفکیکی روی سطح (Dissociative Adsorption)	
$A(s) + B(s) \rightarrow AB + (s)$	دفع از روی سطح به همراه پیوستگی (Associative Desorption)	
$A + B(s) \rightarrow AB(s)$	واکنش در سطح (Reaction at Surface)	
$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s) + (s)$	واکنش روی سطح (Reaction on Surface)	
$A_m + (s) \rightarrow A(s) + e$	تشعشعات الکترونی (Electron Emission)	
$A^+ + e(s) \rightarrow A + (s)$	خنثی سازی (Neutralization)	یون‌ها
$A^+ + e + B(b) \rightarrow A + B$	حمله یونی (Sputtering)	
$A^+ + e + B(s) \rightarrow A + B + (s)$	دفع کمکی از روی سطح (Assisted Desorption)	
$A^+ + e + B(s) + C(b) \rightarrow A + BC + (s)$	کننده کاری افزایشی (Enhanced Etching)	
$A^+ + e \rightarrow A(b)$	مشارکت در بدنه پلیمر (Incorporation into Bulk)	
$A^+ + (s) \rightarrow A(s) + e$	تشعشعات الکترونی	

منظور از e الکترون، (s) مکان آزاد روی سطح، A(s) مونومر A اتصال یافته با سطح، B(b) مونومر B در بدنه پلیمر و A_m مونومر در حالت پایدار متا در طولانی مدت



شکل ۱۱: مکانیزم کنده کاری: (a) حمله یونی^{۳۴} (b) کنده کاری خالص شیمیایی، (c) کنده کاری یونی^{۳۵} و (d) کنده کاری یونی بازدارنده^{۳۶} [۲۴ و ۱۹]

همیشه با پیونددهی مجدد زنجیرهای تخریب شده روی سطح زمینه همراه بوده و حتی می‌تواند باعث ایجاد تراکم در سطح از طریق اتصالات سه بعدی شود. معمولاً پلیمرهای حاوی گروه‌های عاملی مانند اترها، کربوکسیلیک اسیدها و استرها مستعد کنده کاری می‌باشند [۲۴]. نرخ پیشرفت کنده کاری در گازها به ترتیب برای پلاسمای $O_2 > Ar > H_2 > N_2 > NH_3$ مشاهده شده است. بیشترین نرخ اثر اتم‌های اکسیژن فعال شده باشد که علاوه بر مشارکت در بمباران یونی و الکترونی، منجر به تخریب زنجیر پلیمری نیز می‌شوند [۳۳].

طراحی محفظه و پارامترهای عملکرد صورت می‌پذیرند [۲۴ و ۳۲]. برخی از واکنش‌های ایجاد شده در پلاسما روی سطح به طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است. کنده کاری (شکل ۱۱) واکنش تخریب فیزیکی- شیمیایی در مواد پلیمری است که در بالاترین لایه‌های سطح پلیمر روی می‌دهد. در صورتی که ذرات باردار (یون‌ها و الکترون‌ها) در پلاسما، با بمباران اتم‌های هیدروژن، آن‌ها را مستقیماً از زنجیر پلیمری بر سطح خارج کرده و موجب کوتاه شدن پیوند C-C و تشکیل رادیکال‌ها در انتهای زنجیرهای پلیمری شکسته شده شوند، پدیده کنده کاری صورت گرفته است. رادیکال‌های تشکیل شده، آغازگر واکنش‌های تخریبی بوده و منجر به متلاشی و جدا شدن زنجیرها (ایجاد وزن مولکولی پایین) و در نتیجه کاهش جرم پلیمر می‌شوند. این پدیده

34-Sputtering
35-Ion Energy-Driven Etching
36-Ion-Enhanced Inhibitor Etching

ابتدای عملیات صورت می‌گیرد، انباشت آن‌ها روی سطح در فرایند پیونددهی پلاسما^{۳۳} نیز می‌تواند صورت پذیرد. این پدیده در صورتی رخ می‌دهد که رادیکال‌های ایجاد شده در زنجیر پلیمری، به مولکول‌های مونومر انتقال یابند [۲۴].

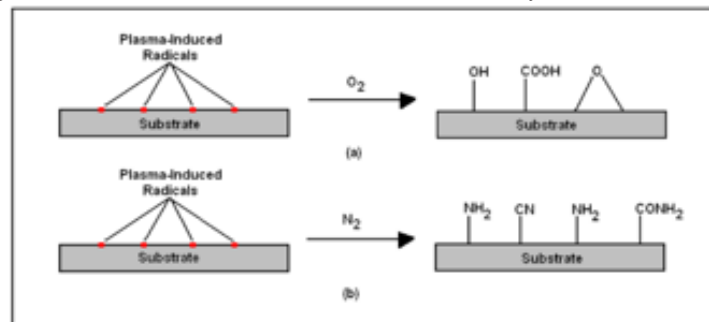
تولید رادیکال‌ها روی سطح پلیمر می‌تواند به دلیل جدا شدن هیدروژن از زنجیر پلیمری به وسیله یون‌ها و رادیکال‌ها در پلاسما و یا کوتاه شدن زنجیر C-C از طریق بمباران یونی یا الکترونی باشد [۲۴]. رادیکال‌های آزاد ایجاد شده بر سطح می‌توانند آغازکننده پیونددهی پلیمریزاسیونی باشند. واکنش پیونددهی پلاسما (شکل ۱۴) یا پیونددهی بر اثر تحریک پلاسما^{۴۰}، بعد از قرارگیری پلیمر در معرض پلاسما، از طریق اضافه شدن مونومر یا تشکیل پراکسید به عنوان آغازگر حرارتی که پس از اعمال حرارت به رادیکال تبدیل شده و در اثر حضور مونومر منجر به پیونددهی پلیمریزاسیونی می‌شود، صورت می‌گیرد [۲۱]. تحقیقات بسیاری در

واکنش‌های کاشت یا عامل‌دار کردن سطوح^{۳۷} (شکل ۱۲) به معنی ایجاد مکان‌های فعال بر سطح پلیمر به دلیل واکنش‌های ترکیبی مجدد بین رادیکال تولید شده در سطح پلیمر و رادیکال فعال شده مولکول‌های گاز می‌باشد. با توجه به طبیعت گاز، گروه‌های عاملی مانند گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل، آمینو و آمیدو می‌توانند بر سطح پلیمر تشکیل شوند [۲۴ و ۳۴].

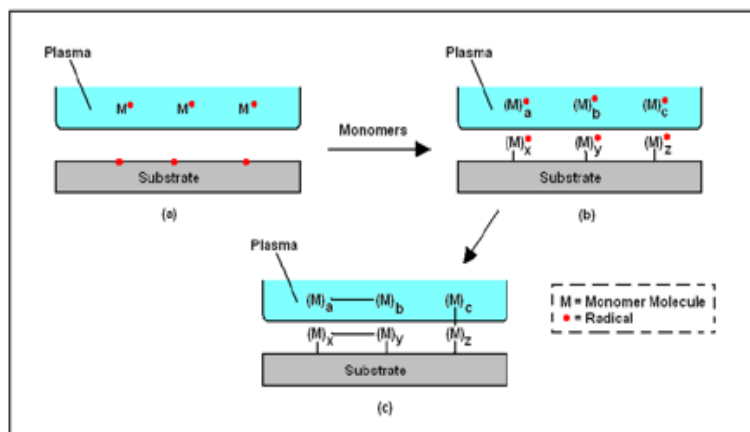
در صورت استفاده از گازهای آلی در پلاسما، به دلیل تشکیل لایه نازک پوشش دهنده‌ی سطح، انباشت پلیمر ایجاد می‌شود. این فرایند به عنوان پلیمریزاسیون در پلاسما^{۳۸} (شکل ۱۳) نیز شناخته می‌شود. لازم به ذکر است که پلیمرهای ایجاد شده در پلاسما و پلیمرهای بدست آمده از طریق پلیمریزاسیون یونی یا رادیکالی، ترکیبات شیمیایی متفاوتی را دارند، حتی اگر مونومرهای یکسان در هر دو فرایند مورد استفاده قرار گیرد [۲۱]. از آنجایی که تشکیل هموپلیمرها از طریق پلیمریزاسیون در پلاسما در

39-Plasma Grafting
40-Plasma-Induced Grafting

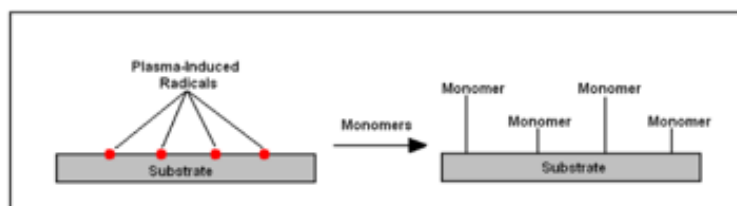
37-Surface Functionalization
38-Plasma Polymerization



شکل ۱۲: مکانیزم عامل‌دار کردن سطح توسط (a) اکسیژن و (b) نیتروژن [۳۴]



شکل ۱۳: نحوه پلیمریزاسیون در پلاسما در مراحل (a) آغاز، (b) پیشرفت و (c) خاتمه [۲۴]



شکل ۱۴: پیونددهی پلاسما [۲۴]

پیونددهی عرضی نیز می‌تواند بر سطح پلیمر در حین فرایند پلازما به ویژه در صورت استفاده از گاز هلیوم ایجاد گردد. پیونددهی عرضی از طریق واکنش بین زنجیرهایی است که قادر به ترکیب مجدد رادیکال‌های آریل / آلکیل تشکیل شده بر اثر حذف هیدروژن از حلقه بنزنی یا زنجیر آلکیل، می‌باشند [۳۶].

با توجه به مطالب ارائه شده، به نظر می‌رسد پیونددهی پلیمریزاسیونی روی سطح سلولز پس از فعال کردن سطح به روش پلازما می‌تواند ویژگی‌های خاصی را روی سطح سلولز بدون تاثیر در ساختار پلیمری بدنه سلولز ایجاد نماید. با توجه به اینکه سایکلودستکترین‌ها قادر به افزایش کارایی کالاهای نساجی می‌باشند و مقالات ارائه شده در خصوص اتصال این ترکیبات به سلولز بر مبنای پیوندهای عرضی است [۳۷]، در این مقاله، مکانیزم پیونددهی پلیمریزاسیونی یک ترکیب سنتز شده بتاسایکودکسترین روی سطح پارچه پنبه‌ای تحت شرایط پلازما مورد بررسی قرار گرفته‌است.

۲- بخش تجربی

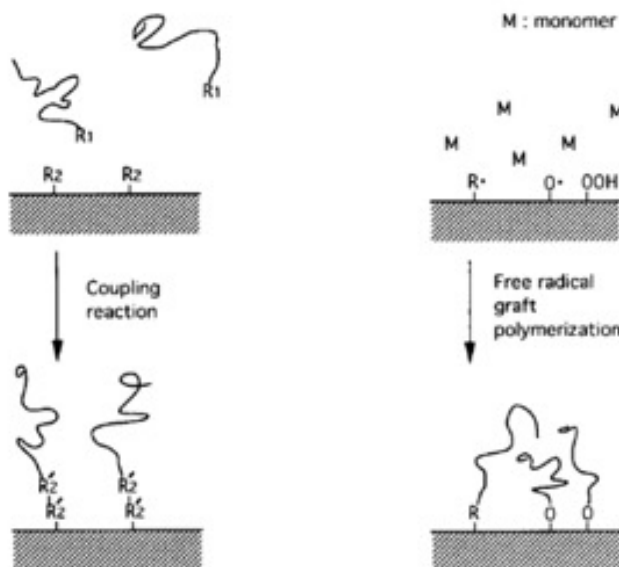
۲-۱ مواد

مشق بتاسایکلودکسترین ایتاکونیت (CDI) سنتز شده در محیط آزمایشگاهی [۳۸ و ۳۹]، اکریلیک اسید (AA) محصول شرکت Sigma-Aldrich و پارچه پنبه‌ای که دارای بافت ساده و با جرم متر مربع 96 g/m^2 از شرکت نساجی بروجرده خریداری شده و آهارگیری و سفیدگری شده است. به منظور آماده‌سازی کالا، عملیات شستشو با استفاده از هیدروسولفیت سدیم (4 g/L)، Tinegal W (2 g/L) و سود 36°Be (1 cc/L) روی کالا انجام شده و کالا بعد از خنثی سازی با آب و اسید استیک، با آب مقطر شستشو داده شده است.

خصوص اصلاح سطح پلیمرها از طریق پیونددهی به کمک پلازما در مقالات گزارش شده است [۱۹ و ۲۹].

با توجه به شکل ۱۵ دو روش برای پیونددهی پلیمر بر سطح (شاخه‌دار شدن پلیمر) وجود دارد: الف- اتصال مستقیم مولکول-های پلیمر موجود روی سطح یا پیونددهی پلیمر و ب- پیونددهی پلیمریزاسیونی مونومرها بر سطح. سه روش به منظور پیونددهی پلیمریزاسیونی معرفی شده است. در روش اول (روش متداول)، زمینه بلافاصله بعد از قرارگیری در معرض پلازما، به محلول حاوی مونومر انتقال می‌یابد. در روش دوم، زمینه در تماس مستقیم با مونومر به صورت گاز یا بخار قرار می‌گیرد. روش سوم در دو مرحله صورت می‌گیرد، به این صورت که به زمینه بعد از قرارگیری در معرض پلازما، اجازه داده می‌شود که با اکسیژن موجود در محیط یا اکسیژن خالص واکنش دهد تا پراکسید یا هیدروپراکسیدها بر سطح آن ایجاد شود. این پراکسیدها به عنوان آغازگر بر اثر گرما یا تشعشعات UV شروع کننده واکنش پلیمریزاسیون مونومرهای مورد نظر خواهند بود [۳۵].

هر یک از روش‌های فوق دارای محدودیت‌های خود می‌باشند. در روش اول به دلیل طول عمر کوتاه رادیکال‌های آزاد، فاصله زمانی برای انتقال زمینه از محیط پلازما به محلول واکنش بسیار مهم می‌باشد. در روش دوم به دلیل انجام واکنش در فاز بخار، احتمال تشکیل هموپلیمرها کم بوده و فقط پلیمریزاسیون روی مکان‌های فعال بر سطح صورت می‌گیرد. در روش سوم نیز به دلیل دو مرحله‌ای بودن واکنش راندمان کاهش می‌یابد. با این حال انتخاب روش در سیستم پلازما به فاکتورهای بسیاری مانند نوع پلیمر، نتایج نهایی و خواص فیزیکی و شیمیایی مونومر بستگی دارد [۲۸ و ۳۵]. علاوه بر فرایندهای فوق، مشاهده شده است که



شکل ۱۳ سطح فوق آب‌گریز فولاد زنگ نزن. (دمای لایه نشانی 100°C و زمان لایه نشانی 90 s).

۲-۲ روش کار

به منظور ایجاد رادیکال‌های آزاد و فعال‌سازی سطح سلولز به روش تخلیه تابشی پلاسمای تحت فشار اتمسفری (APGD)، از سیستم پلاسمای تحت شرایط اتمسفری استفاده گردید. در این دستگاه، سطح فعال در محفظه برای قرارگیری نمونه تقریباً حدود 60×60 cm^۲ بین دو الکتروود مسی با فاصله ۵ cm می‌باشد. هر الکتروود مس با عایق دی‌الکتریک پلی‌کربنات پوشانده شده است. دستگاه از طریق منبع تغذیه $4/8$ KW با فرکانس ۵-۱۰ Hz تغذیه شده و محفظه با گاز هلیوم یا هلیوم حاوی اکسیژن (۱٪) پر میشود، البته به دلیل عدم ایجاد خلا در محفظه مقداری هوا در محیط وجود دارد. شکل ۱۶ نمایی از نحوه قرارگیری الکتروودها و نمونه‌ها را در دستگاه نشان می‌دهد. به منظور بررسی نحوه و میزان پیونددهی بر سطح آماده‌سازی شده با پلاسما، دو روش پیونددهی مورد استفاده قرار گرفت. در روش اول، پارچه‌ها پس از قرارگیری در معرض پلاسما، در محلول حاوی مونومر(ها) قرار داده می‌شوند. در روش دوم، ابتدا مونومر(ها) روی کالا پد شده، سپس پارچه‌ها در معرض پلاسما قرار گرفته و بلافاصله در پاکتی کاغذی برای مدت زمان مشخص نگهداری شده‌اند. مواد شیمیایی واکنش نیافته و هموپلیمرها با چند بار شستشو با آب گرم فراوان و آب مقطر از روی نمونه‌ها شستشو شده و پارچه‌های اصلاح شده در دمای 100°C برای مدت زمان ۲ h خشک و توزین گردیدند. بررسی اتصال سایکلودکستین به سطح سلولز با بررسی طیف ATR-FTIR پارچه‌ها با استفاده از دستگاه Nicolet NEXUS FTIR spectrophotometer 670 در محدوده 4000 تا 400 cm^{-۱} و با حساسیت $10^{-۴}$ cm^{-۱} مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای مشاهده سطح الیاف میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی Hitachi model S4160 FE-SEM به کار گرفته شده و به منظور پوشش‌دهی نمونه‌ها با طلا از دستگاه Technics Hummer II استفاده شد. اثر پارامترهایی مانند

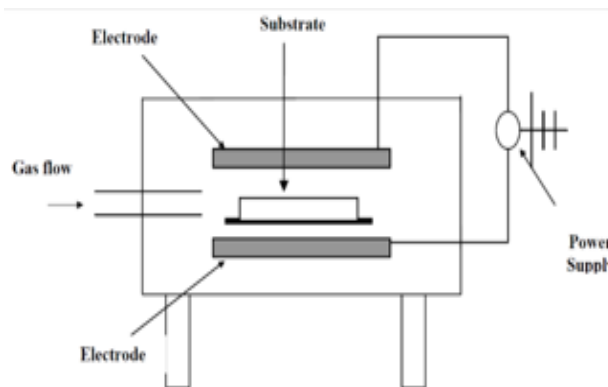
استفاده از اکسیژن به همراه گاز هلیوم در تولید پلاسما، اسیدیته محیط مونومرها، مدت زمان قرارگیری در برابر پلاسما و غلظت مونومرها روی عملکرد CDI پیوند داده شده بر سطح سلولز و خصوصیات نهایی کالا مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

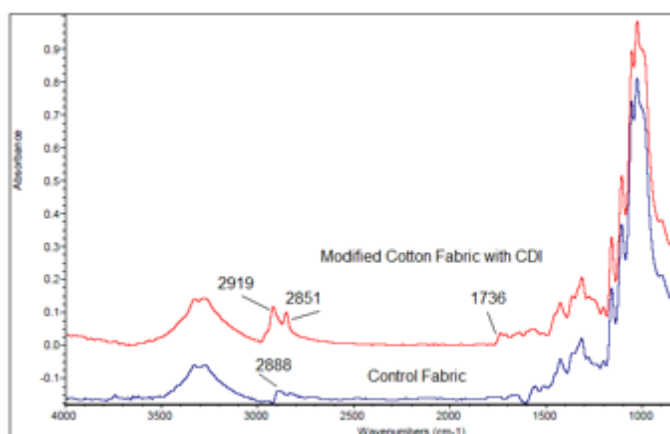
۳-۱ بررسی اتصال سایکلودکستین به سطح سلولز

با توجه به اینکه ساختار مولکولی سلولز و سایکلودکستین، هر دو از واحدهای گلوکوپیرانوز تشکیل شده است، بررسی اتصال این دو ترکیب با استفاده از روش‌های آنالیز دستگاهی به آسانی میسر نمی‌باشد. با این حال، نتایج حاصل از طیف ATR-FTIR پارچه شاهد و پارچه اصلاح شده با مشتق سایکلودکستین (شکل ۱۷)، می‌تواند بیانگر واکنش CDI با زنجیرهای سلولزی باشد. طیف پارچه اصلاح شده نوار پهنی را در 2919 cm^{-۱} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن CH_2 - نشان می‌دهد. علاوه بر این حضور نوار اضافی در 1736 cm^{-۱} می‌تواند مربوط به ارتعاشات کششی C=O گروه‌های کربوکسیلیک به دلیل واکنش بین CDI و سلولز باشد.

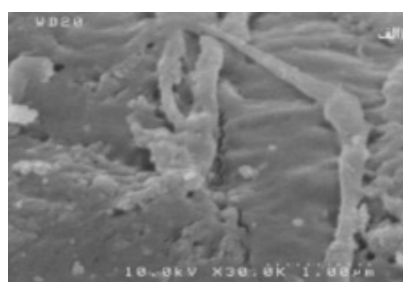
علاوه بر این، تصویر FE-SEM (شکل ۱۸) بیانگر این موضوع است فرضیه پیونددهی AA و CDI بر سلولز و تشکیل شبکه‌ای منسجم روی سطح امکان‌پذیر می‌باشد. حضور CDI روی سلولز طبق نتایج کاهش شدت جذب محلول فنل‌فالتین در طول موج 550 nm، به دلیل تشکیل کمپلکس مولکول فنل‌فالتین با سایکلودکستین در نمونه‌های اصلاح شده نیز اثبات گردید. علاوه بر این، نتایج بدست آمده از رنگرزی نمونه‌های اصلاح شده با CDI با رنگرزی راکتیو نشان می‌دهد، قبل از صابونی کردن نمونه‌ها، تغییر در شرایط پیونددهی CDI، تفاوت چندانی در میزان جذب رنگرزی مشاهده نمی‌شود، ولی پس از صابونی کردن تفاوت به میزان جزئی وجود دارد که می‌تواند به دلیل حضور و میزان استحکام اتصال CDI با سلولز باشد. علاوه بر این، در صورتی که



شکل ۱۶: نحوه قرارگیری الکتروودها و پارچه در دستگاه تخلیه تابشی پلاسمای تحت فشار اتمسفری



شکل ۱۷: طیف ATR-FTIR پارچه شاهد و پارچه اصلاح شده



شکل ۱۸: تصویر FE-SEM الیاف پنبه نمونه اصلاح شده با $(10:10) \text{ AA/CDI}$ پس از فعال‌سازی سطح الیاف به روش پلاسما در مقیاس ابعادی $1 \mu\text{m}$

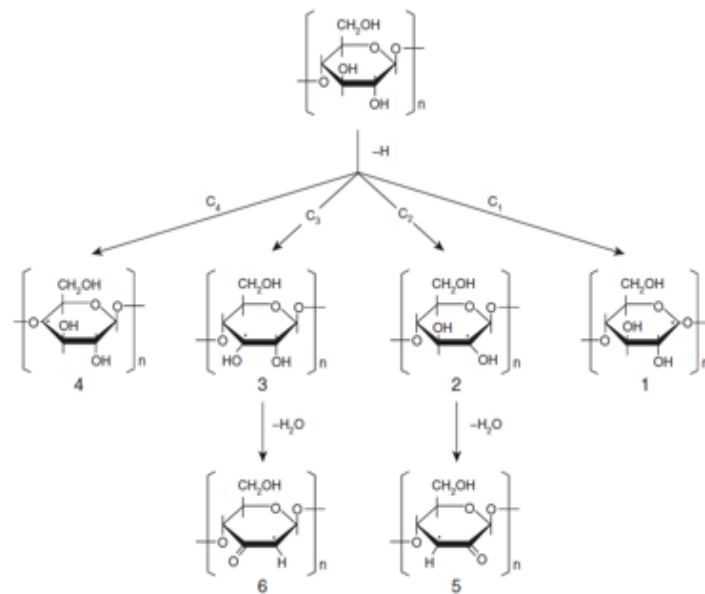
می‌تواند تحت تاثیر پلاسما قرار گیرد [۲۱]. همچنین بررسی‌هایی نیز در خصوص ایجاد رادیکال‌های آزاد و گروه‌های آبدوست روی سطح و پایداری آن‌ها تحت پلاسماهای متفاوت صورت پذیرفته است [۱۹ و ۴۳-۴۵].

با در نظر گرفتن مکانیزم‌های احتمالی (شکل‌های ۱۹ الی ۲۱) اصلاح پنبه فعال‌سازی شده از طریق پلاسما با مونومرهای AA و یا CDI و پیونددهی کوپلیمریزاسیون CDI به تنهایی و یا همراه با AA بر سطح سلولز به صورت پیونددهی پلاسما (پیونددهی بر اثر تحریک پلاسما) و یا پلیمریزاسیون در پلاسما، راحت‌تر می‌توان تغییرات در رفتار فیزیکی و شیمیایی پارچه‌های پنبه‌ای در برابر شرایط متفاوت واکنش را مورد بررسی قرار داد. در صورتی که پارچه مستقیماً در معرض پلاسما قرار گیرد، بر اثر بمباران الکترونی و یونی، رادیکال‌های آزاد می‌توانند بر سطح سلولز طبق شکل ۱۹ و مکانیزم I در شکل ۲۰ تشکیل شوند. با توجه به پایداری بسیار کم رادیکال‌های موجود بر سطح، پارچه فعال‌سازی شده بایستی بلافاصله در محلول حاوی مونومرها قرار گیرد. لذا می‌توان انتظار داشت که واکنش‌های پیونددهی پلاسما طبق مکانیزم II در شکل ۲۰ ادامه یافته و CDI به تنهایی و یا به همراه AA روی سلولز اتصال می‌یابد. همچنین زنجیرهای پلیمری ایجاد شده بر سطح قادر خواهند بود از طریق پیونددهی عرضی به صورت شبکه‌ای طبق مکانیزم III در شکل ۲۰ به یکدیگر اتصال یابند.

نمونه‌ها پس از اصلاح با CDI، شستشو نشده و بلافاصله با رنگزای راکتیو رنگریزی شوند، کاهش میزان رنگزای برداشت شده پس از صابونی کردن نسبت به نمونه اصلاح نشده با CDI به شدت زیاد می‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد، به دلیل اینکه CDI قادر است روی سطح سلولز اتصال یابد، دسترسی به سلولز را برای رنگزای راکتیو با محدودیت روبه‌رو می‌سازد. در نتیجه رنگزا به جای اتصال به گروه‌های هیدروکسیل سلولز با گروه‌های هیدروکسیل CDI پیوند می‌دهد و به دلیل جدا شدن سایکلودکسترین‌های اتصال نیافته به سلولز پس از صابونی کردن، خروج رنگزا از نمونه‌های اصلاح شده از نمونه اصلاح نشده بیشتر می‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد توزیع ذرات CDI روی سطح سلولز به گونه‌ای است که دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل سلولز را محدود کرده و با توجه به تفاوت در میزان حضور CDI روی سطح سلولز با تغییر در شرایط پیونددهی، افزایش میزان جذب رنگزا در نمونه‌های اصلاح شده متفاوت می‌باشد.

۳-۲ مکانیزم پیونددهی

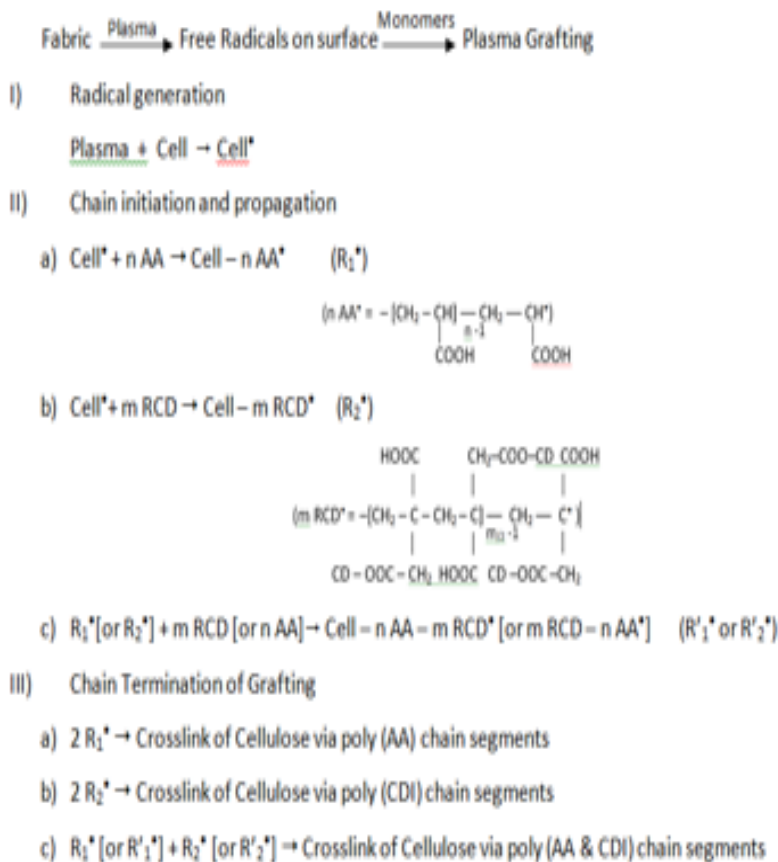
تحقیقاتی در به کارگیری پلاسما در فشار پایین و یا تحت فشار اتمسفری به منظور اصلاح سطح سلولز به ویژه پنبه انجام شده است [۱۹ و ۴۰]. با توجه به نتایج این تحقیقات به نظر می‌رسد که میزان جذب آب کالای عمل شده با پلاسما افزایش یافته [۴۱ و ۴۲] و با توجه به شرایط اصلاح سطح، وزن مولکولی و استحکام نیز



شکل ۱۹: شمایی از نحوه ایجاد رادیکال‌ها روی سلولز توسط پلاسما [۴۵ و ۱۹]

آزاد و همچنین ایجاد رادیکال‌های آزاد بر سطح سلولز طبق مکانیزم I در شکل ۲۱ فراهم شده و فرایند پلیمریزاسیون در پلاسما و پیونددهی پلاسما و طبق مکانیزم II در شکل ۲۱ امکان‌پذیر می‌گردد. علاوه بر این انتظار می‌رود با رشد زنجیرهای پلیمری

با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد میزان پیونددهی مونومرها با این روش محدود می‌باشد، بنابراین مونومرها ابتدا روی پارچه پد شده و سپس در معرض پلاسما قرار داده شدند. بدین ترتیب امکان تبدیل مونومرها به مونومرهای حاوی رادیکال‌های



شکل ۲۰: شمایی از مکانیزم واکنش‌های احتمالی سلولز فعال شده توسط پلاسما و اصلاح شده از طریق پیونددهی پلاسما با استفاده از مونومرهای AA و CDI (به صورت RCD نشان داده شده است)



- I) Radical generation
- Plasma + Cell → Cell*
 - Plasma + AA → AA*
 - Plasma + RCD → RCD*
- II) Chain initiation and propagation
- AA* + (n-1) AA → n AA* (R₁*)

$$(n \text{ AA}^* = -[\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}]_{n-1}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}^*)$$
 - RCD* + (m-1) RCD → m RCD* (R₂*)

$$(m \text{ RCD}^* = -[\text{CH}_2-\underset{\text{CD}-\text{OOC}-\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{HOOC}}{\text{C}}]_{m-1}-\text{CH}_2-\underset{\text{CD}-\text{OOC}-\text{CH}_2}{\text{C}}^*)$$
 - Cell* + n AA → Cell - n AA* (R₃*)
 - Cell* + m RCD → Cell - m RCD* (R₄*)
 - R₁* + m RCD → n AA - m RCD* (R'₁*)
 - R₂* + n AA → m RCD - n AA* (R'₂*)
 - R₃* + m RCD → Cell - n AA - m RCD* (R'₃*)
 - R₄* + n AA → Cell - m RCD - n AA* (R'₄*)
- III) Chain Termination of Grafting
- 2 R₁* [or R₂*] → Formation of Homopolymer of AA [or CDI]
 - R₁* [or R'₁*] + R₂* [or R'₂*] → Formation of copolymer of AA & CDI
 - R₃* + R₁* → Formation of cotton poly (AA) graft Copolymer
 - R₄* + R₂* → Formation of cotton poly (CDI) graft Copolymer
 - R₃* + R₂* [, R'₁* or R'₂*] → Formation of cotton poly (AA & CDI) graft Copolymer
 - R₄* + R₁* [, R'₁* or R'₂*] → Formation of cotton poly (AA & CDI) graft Copolymer
 - 2 R₃* → Crosslink of Cellulose via poly (AA) chain segments
 - 2 R₄* → Crosslink of Cellulose via poly (CDI) chain segments
 - 2 R'₃* [or R'₄*] → Crosslink of Cellulose via poly (AA & CDI) chain segments
 - R₃* [or R'₃*] + R₄* [or R'₄*] → Crosslink of Cellulose via poly (AA & CDI) chain segments

شکل ۲۱: شمایی از مکانیزم واکنش‌های احتمالی سلولز فعال شده توسط پلاسما و اصلاح شده از طریق پیونددهی پلاسما و پلیمریزاسیون در پلاسما با استفاده از مونومرهای AA و CDI (به صورت RCD نشان داده شده است)

بلافاصله در محلول حاوی مونومرها قرار داده شد. در روش دوم، ابتدا محلول حاوی مونومرها (ها) روی کالا پد شده و سپس نمونه در معرض پلاسما قرار گرفته است. طبق نتایج بدست آمده، در صورت واکنش‌دهی سلولز فعال شده با پلاسما در محلول حاوی مونومرها به روش اول، راندمان پیونددهی از طریق پیونددهی پلاسما محدود بوده، به طوری که علی‌رغم به‌کارگیری AA به میزان ۲۰٪، راندمان پیونددهی افزایش چندانی نداشته است. با توجه به مکانیزم‌های ارائه شده، به نظر می‌رسد که رادیکال‌های

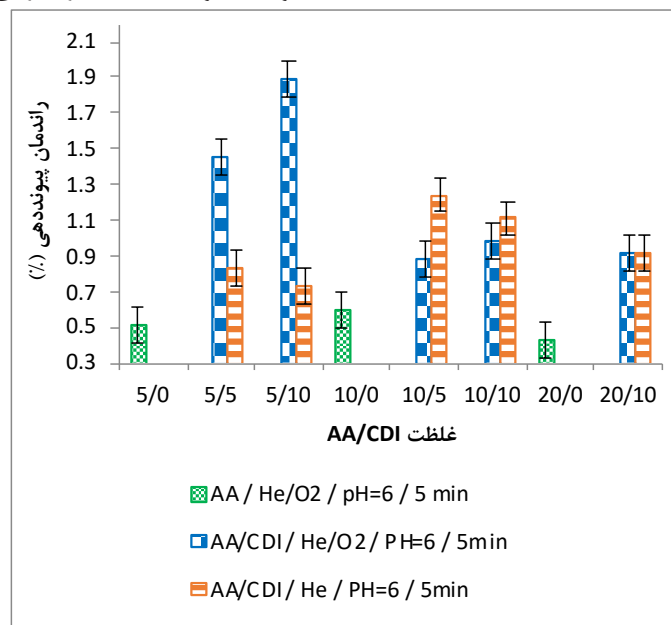
بر سطح سلولز امکان پیونددهی عرضی و تشکیل شبکه بر سطح سلولز نیز طبق مکانیزم III در شکل ۲۱ افزایش یابد و حفره‌های سایکلودکستین در بین زنجیرها به صورت گسترده بر سطح الیاف پراکنده شوند.

۳-۳ بررسی روش پیونددهی

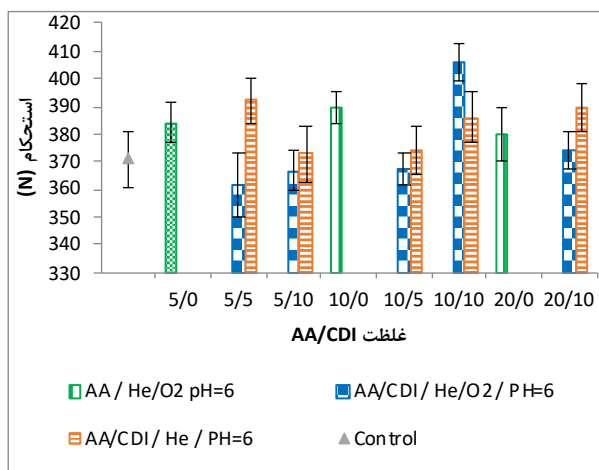
جهت مقایسه روش‌های پیونددهی مونومرها بر سطح سلولز، دو تکنیک مورد استفاده قرار گرفته است. در روش اول، کالا برای مدت زمان مشخص در معرض پلاسما قرار گرفته و سپس

۳-۴ بررسی اثر اسیدیتته محیط، مدت زمان قرارگیری در برابر پلاسما و حضور گاز اکسیژن در محیط پلاسما به منظور بررسی اثر اسیدیتته محیط بر پیونددهی مونومرها بر سطح سلولز فعال‌سازی شده به روش پلاسما، ابتدا محلول حاوی مونومر(ها) روی کالا پد شده و سپس نمونه در معرض پلاسما قرار گرفت. طبق نتایج بدست آمده با افزایش pH تا محدوده خنثی تغییر چندانی روی میزان پیونددهی نمونه‌های اصلاح شده با AA و یا AA و CDI مشاهده نمی‌شود. با این حال در محیط‌های قلیایی به دلیل افزایش احتمال پیونددهی زنجیره‌های پلیمری ایجاد شده روی سطح سلولز، راندمان پیونددهی افزایش یافته است. بر اثر افزایش pH محیط، افزایش پیونددهی منجر به افزایش گروه‌های آلدوست روی سطح سلولز شده و افزایش در چروک‌پذیری نمونه‌های اصلاح شده با AA مشاهده می‌شود. کاهش چروک‌پذیری با افزایش pH محیط در نمونه‌های اصلاح شده با AA و CDI را می‌توان با توجه به درگیری گروه‌های کربوکسیلیک اسید در واکنش‌های استری و ایجاد پیوندهای عرضی روی سطح سلولز توجیه نمود. با توجه به نتایج مشاهده گردید که راندمان پیونددهی مونومر AA در حضور اکسیژن به دلیل افزایش احتمال تشکیل رادیکال‌های آزاد افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل افزایش میزان پیونددهی، استحکام و چروک‌پذیری نیز در حضور اکسیژن افزایش یافته است. با این حال، افزایش طولانی مدت زمان ایجاد رادیکال‌های آزاد روی سطح سلولز در محیط با $\text{pH} \sim 2$ می‌تواند منجر به کاهش جزئی در راندمان پیونددهی نمونه‌ها با توجه به تشدید اثر تخریبی واکنش‌های کنده کاری روی

آزاد بر سطح امکان پیونددهی بین زنجیره‌های سلولزی و مونومرها را ایجاد کرده است. در صورت استفاده از AA، به دلیل اثر تخریبی محیط اسیدی آن روی سلولز، کاهش استحکام امری بدیهی است، البته به دلیل افزایش احتمال پیونددهی CDI بر سطح سلولز، جبران کاهش در استحکام و چروک‌پذیری نمونه‌های اصلاح شده با CDI و یا AA و CDI مشهود می‌باشد. همچنین افزایش میزان راندمان پیونددهی، استحکام و چروک‌پذیری در مورد نمونه‌های اصلاح شده با CDI به تنهایی، بیانگر قابلیت پیونددهی کوپلیمریزاسیونی این مونومر روی سلولز می‌باشد. با توجه به نتایج، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت CDI تغییر چندانی در میزان راندمان پیونددهی صورت نگرفته است. بنابراین به نظر می‌رسد که مکان‌های موجود بر سطح الیاف برای پیونددهی محدود می‌باشد. علاوه بر این، تفاوت در میزان پیونددهی به دو روش با توجه به مکانیزم‌های ارائه شده قابل توجیه می‌باشد، به گونه‌ای که در روش اول، امکان پلیمریزاسیون مونومرها در محلول فراهم شده و در نتیجه پیونددهی پلاسما بر سطح سلولز صورت می‌گیرد. در روش دوم، مونومرهای مجاور بر سطح الیاف به صورت پلیمریزاسیون در پلاسما (پلیمریزاسیون در محل (in Situ)) با یکدیگر اتصال برقرار کرده، در نتیجه احتمال رشد زنجیره‌های پلیمری محدود می‌باشد. کمتر بودن استحکام نمونه‌های اصلاح شده به روش دوم نسبت به روش اول نیز بیانگر تفاوت در پیونددهی مونومر CDI روی سطح سلولز می‌باشد. علاوه بر این تفاوت در رفتار چروک‌پذیری کالاها می‌تواند به دلیل تفاوت در نحوه قرارگیری مونومرها بر سطح الیاف باشد.



شکل ۲۲: بررسی غلظت AA و CDI (برحسب درصد) بر راندمان پیونددهی برای نمونه‌های عمل شده در محلول‌های AA یا AA و CDI و سپس قرار گرفته در معرض پلاسما طی ۵ min در حضور یا غیاب اکسیژن برای مدت زمان ۵ min



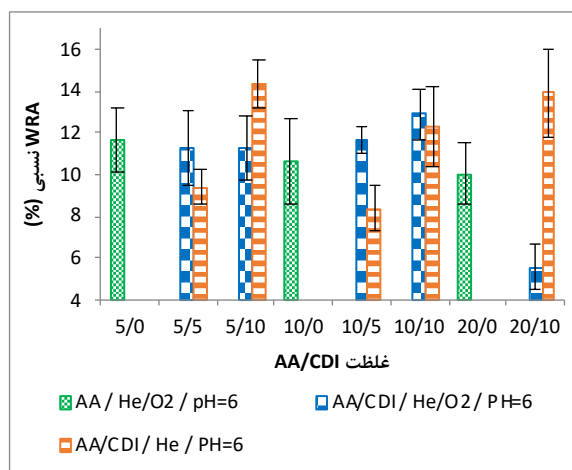
شکل ۲۲: بررسی غلظت AA و CDI (برحسب درصد) بر استحکام برای نمونه‌های عمل شده در محلول‌های AA یا AA و CDI و سپس قرار گرفته در معرض پلاسمای هلیوم در حضور یا غیاب اکسیژن برای مدت زمان ۵ min

رادیکال‌های آزاد، احتمال افزایش پیونددهی عرضی روی سطح سلولز می‌تواند منجر به کاهش استحکام شود.

۳-۵ بررسی غلظت AA و CDI

به منظور بررسی نسبت غلظت مونومرها به یکدیگر بر میزان پیونددهی بر سطح سلولز، ابتدا محلول حاوی مونومرهای AA و CDI و یا AA روی کالا پد شده و سپس نمونه در معرض پلاسمای قرار گرفت. این بررسی در حضور و یا غیاب اکسیژن انجام گردید، به گونه‌ای که ابتدا کالاها با محلول حاوی AA و CDI و یا AA با غلظت‌های متفاوت در pH حدود ۶ پد شده و سپس در معرض پلاسمای He/O₂ (۱٪) یا He برای مدت زمان ۵ min قرار گرفته‌اند. در نهایت کالاها برای مدت زمان ۲h در پاکت کاغذی در دمای محیط نگهداری شده‌اند. بررسی غلظت AA و CDI روی میزان پیونددهی، استحکام و چروک‌پذیری در شکل‌های ۲۲ الی ۲۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که افزایش غلظت AA تاثیر

سطح سلولز شود. با این حال، با افزایش مدت زمان قرارگیری پارچه در معرض پلاسمای، به دلیل افزایش احتمال پیونددهی AA روی سلولز، احتمال جبران کاهش استحکام امکان‌پذیر می‌باشد. علاوه بر این اثر مدت زمان قرارگیری در برابر پلاسمای بر پیونددهی مونومرهای AA و CDI نیز بررسی گردید. با توجه به نتایج مشاهده گردید که راندمان پیونددهی مونومرهای AA و CDI در حضور اکسیژن به دلیل افزایش احتمال تشکیل رادیکال‌های آزاد افزایش یافته است. همچنین بر طبق نتایج حاصله، به نظر می‌رسد که افزایش زمان تاثیر چندانی در میزان پیونددهی نداشته است. با این حال، تفاوت در استحکام می‌تواند ناشی از تفاوت در نوع پیونددهی باشد، به گونه‌ای که با افزایش مدت زمان قرارگیری در معرض پلاسمای در حضور اکسیژن، افزایش جزئی در استحکام می‌تواند ناشی از افزایش احتمال پیونددهی پلیمریزاسیونی روی سطح به دلیل حضور بیشتر رادیکال‌های آزاد باشد. با این حال، در صورت عدم حضور اکسیژن، به دلیل محدودیت در میزان



شکل ۲۳: بررسی غلظت AA و CDI (برحسب درصد) بر چروک‌پذیری برای نمونه‌های عمل شده در محلول‌های AA یا AA و CDI و سپس قرار گرفته در معرض پلاسمای هلیوم در حضور یا غیاب اکسیژن برای مدت زمان ۵ min

ایتاکونیت سنتز شده، ایتاکونیک اسید از طریق پیوند استری به سایکلودکسترین اتصال یافته و مونومری وینیلی را به عنوان مشتق راکتیو بتاسایکلودکسترین ایجاد کرده است. این ترکیب در صورت ایجاد محیط مناسب برای پیونددهی پلیمریزاسیونی روی سطح سلولز، می‌تواند سطح سلولز را بدون تغییر در کارایی الیاف اصلاح کرده و امکان تشکیل کمپلکس‌های القایی را توسط نانو ساختار بتاسایکلودکسترین ایتاکونیت روی سطح سلولز فراهم آورد. مکانیزیم‌های پیشنهادی برای پیونددهی پلیمریزاسیونی مشتق راکتیو سایکلودکسترین روی سطح سلولز، پس از فعال‌سازی سطح در محیط پلاسما، از طریق ارزیابی خصوصیات پارچه اصلاح شده در شرایط متفاوت قابل توجیه می‌باشد.

چندانی بر میزان راندمان پیونددهی ندارد، بنابراین می‌توان انتظار داشت تفاوت در راندمان پیونددهی و رفتار نمونه‌های اصلاح شده با مونومرهای AA و CDI، به دلیل پیونددهی CDI، نوع واکنش‌ها و برهم‌کنش دو مونومر بر یکدیگر باشد. همان‌طور که در بررسی اثر اکسیژن بیان شد، میزان پیونددهی با افزایش احتمال تشکیل رادیکال‌ها بر سطح بر اثر حضور اکسیژن افزایش می‌یابد. با این حال در صورتی که غلظت مونومرها زیاد باشد، به دلیل تمایل واکنش کوپلیمریزاسیونی بین مونومرها، احتمال اتصال آن‌ها با سلولز کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به نظر می‌رسد که در غلظت‌های پایین AA، امکان پیونددهی مولکول‌های CDI روی سلولز و زنجیرهای پلیمری تشکیل شده بر سطح الیاف به دلیل دسترسی بیشتر به رادیکال‌های آزاد ایجاد شده روی سطح بیشتر می‌باشد. علاوه بر این در غلظت‌های پایین AA، حضور اکسیژن در پلاسما هلیم می‌تواند به دلیل افزایش ایجاد رادیکال‌های آزاد، موجب افزایش پیونددهی گردد. در غلظت‌های بالای AA نیز احتمال شرکت مونومرها در واکنش‌های کوپلیمریزاسیونی بدون اتصال به سطح سلولز افزایش می‌یابد. تفاوت در نوع پیونددهی، محدودیت در مکان‌های مناسب روی سطح سلولز برای پیونددهی مونومرها و تمایل به تشکیل کوپلیمرهای AA و CDI تا حدودی تفاوت در استحکام و چروک‌پذیری نمونه‌ها را در شرایط مختلف توجیه نماید.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی اتصال مشتق راکتیو سنتز شده روی سلولز پس از فعال‌سازی با استفاده از پلاسما که از طریق آن، رادیکال‌ها فقط بر سطح ایجاد شده و آسیبی به زنجیرهای سلولز در بدنه پلیمر وارد نگردد و همچنین مشکلات زردی کالا و فرایند کردن در محیط‌های شیمیایی به صورت تر را به همراه نداشته باشد در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از تکنیک تخلیه تابشی پلاسما تحت فشار اتمسفری استفاده گردید. نتایج بدست آمده از پیونددهی مونومرها روی سلولز فعال‌سازی شده با این روش، نشان دهنده قابلیت پیونددهی پلیمریزاسیونی مشتق سنتز شده سایکلودکسترین به تنهایی و به همراه ماده واسط می‌باشد. با توجه به بررسی‌های انجام شده بر رفتار و کارایی پارچه‌های اصلاح شده مشاهده گردید، در صورت کنترل شرایط واکنش پیونددهی، می‌توان اثر تخریبی تحمیلی روی سلولز به دلیل روش فعال‌سازی سلولز و محیط اسیدی واکنش را کاهش داد. به طوری که پارچه اصلاح شده از نظر استحکام و چروک‌پذیری مشابه پارچه شاهد بوده و قابلیت تشکیل کمپلکس را به دلیل حضور سایکلودکسترین دارا باشد. با توجه به اینکه در بتاسایکلودکسترین

۵- مراجع

1. H. Krassig, Cellulose-Structure, Accessibility and Reactivity, Gordon and Breach Science Publisher, Yverdon, 1993.
2. D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink and A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem.*, vol. 44, pp. 3358-3393, 2005.
3. D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie and S. Perrier, Cellulose modification by polymer grafting: a review, *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 7, pp. 1825-2148, 2009.
4. H. A. Krassig, Cellulose and Its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985, p. 3-25.
5. P. J. Wakelyn, Handbook of Fiber Chemistry, New York, 1998, p. 642-654.
6. A. Hebeish and J. T. Guthrie, The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers, Berlin: Springer-Verlag, 1981.
7. C. Chan, T. Ko and H. Hiraoka, Polymer surface modification by plasmas and photons, *Surface Science Reports*, vol. 24, pp. 1-54, 1996.
8. A. Hoffman, Surface Modification of Polymers: Physical, Chemical, Mechanical and Biological Methods, Macromolecular Symposia, vol. 101, pp. 443-454, 1996.
9. G. Odian, Principles of Polymerization, Hoboken: John Wiley and Sons, 2004.
10. H. G. Borner and K. Matyjaszewski, Graft copolymers by atom transfer polymerization, *Macromol. Symp.*, vol. 177, p. 1-15, 2002.
11. K. C. Gupta and K. Khandekar, Temperature-responsive cellulose by ceric(IV) ion-initiated graft copolymerization of N-isopropylacrylamide, *Biomacromolecules*, vol. 4, p. 758-765, 2003.
12. G. Moad and D. H. Solomon, The Chemistry of Radical Polymerization, Elsevier Ltd, Oxford, 2002.
13. A. Hebeish and J. T. Guthrie, The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers, Berlin: Springer-Verlag, 1981.
14. V. T. Stannett and H. B. Hopfenberg, Cellulose and Cellulose Derivatives, vol. 5, New York: John Wiley and Sons, 1971, p. 907-936.
15. D. J. McDowall, B. S. Gupta and V. T. Stannett, Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 10, p. 1-50, 1984.
16. K. C. Gupta and K. Khandekar, Ceric (IV) ion-induced graft copolymerization of acrylamide and ethyl acrylate onto cellulose, *Polym. Int.*, vol. 55, no. 2, p. 139-150, 2006.
17. K. Matyjaszewski, Handbook of Radical Polymerization, John Wiley and Sons, 2002, p. 61-406.
18. E. Rizzardo, J. Chiefari, B. Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le and R. T. A. Mayadunne, *Macromol. Symp.*, vol. 143, p. 291-307, 1999.
19. R. Shishoo, Plasma technologies for textiles, Woodhead, 2007.
20. Y. Hwang, Characterization of Atmospheric Pressure Plasma Interactions with Textile/Polymer Substrates, 2003.
21. H. Yasuda, Plasma polymerization, Academic Press, 1985.
22. A. Fridman, Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
23. N. Inagaki, S. Tasaka and H. Kawai, Surface modification of Kevlar fiber by a combination of plasma treatment and coupling agent treatment for silicone rubber composite, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 6, pp. 279-291, 1992.
24. N. Inagaki, Plasma surface modification and plasma polymerization, CRC Press, 1996.
25. B. Graham, Technological Plasmas, *Physics World*, vol. 14, no. 3, pp. 31-36, 2001.
26. W. Rakowski, Plasma treatment of wool today. Part 1 - Fibre properties, spinning and shrinkproofing, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, vol. 113, no. 9, pp. 250-255, 1997.
27. S. Vaswani, J. Koskinen and D. Hess, Surface modification of paper and cellulose by plasma-assisted deposition of fluorocarbon films, *Surface and Coatings Technology*, vol. 195, pp. 121-129, 2005.
28. T. Herbert, Atmospheric-Pressure Cold Plasma Processing Technology. In: Plasma Technologies for Textiles, Woodhead, 2007, pp. 79-128.
29. T. Desmet, R. Morent, N. D. Geyter, C. Leys and E. Schacht, Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review, *Biomacromolecules*, vol. 10, pp. 2351-2378, 2009.
30. J. Jeong, S. Babayan, V. Tu, J. Park, I. Henins, R. Hicks and G. Selwyn, Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, pp. 282-285, 1998.
31. J. Laimer and H. Störi, Recent Advances in the Research on Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jets, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, pp. 266-274, 2007.
32. B. Marcandalli and C. Riccardi, Plasma Treatment of Fibres and Textiles, Woodhead, 2007, pp. 282-300.
33. N. Inagaki, K. Narushim., N. Tsuchida and K. Miyazaki, Surface characterization of plasma-modified poly(ethylene terephthalate) film surfaces, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 42, no. 20, pp. 3727-3740, 2004.
34. A. Felten, C. Bittencourt, J. J. Pireaux, G. Van Lier and J. C. Charlier, Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface: O₂, NH₃, and CF₄ treatments, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 074038-9, 2005.
35. C. Oehr, M. Müller, B. Elkin, D. Hegemann and U. Vohrer, Plasma grafting - a method to obtain monofunctional surfaces, *Surface and Coatings Technology*, vol. 116, pp. 25-35, 1999.
36. G. Placinta, F. Arefi-Khonsari, M. Gheorghiu, J. Amouroux and G. Popa, Surface properties and the stability of poly(ethylene terephthalate) films treated in plasmas of helium-oxygen mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, pp. 1367-1375, 1997.
37. F. M. Bezerra, et al., The Role of β -Cyclodextrin in the Textile Industry, *Molecules*, 25(16), 2020, 3624- 3652.

38. M. Nazi, R. M. A. Malek, R. Kotek, Modification of β -cyclodextrin with itaconic acid and application of the new derivative to cotton fabrics, *Carbohydrate Polymers*, 88, 2012, 950–958.
39. M. Nazi, R. M. A. Malek, M. B. Moghadam, Effect of processing conditions on producing a reactive derivative from β -cyclodextrin with itaconic acid, *Starch/Stärke*, 2012, 64 (10), 794-802.
40. R. M.A. Malek, Accelerating Direct Dye uptake on cotton, PhD Theses, 1997.
41. R. Stone and J. Barrett, Study reveals interesting effects of gas plasma reaction on cotton yarns, *Textile Bull.*, vol. 65, 1962.
42. H. Jung, T. Ward and R. Benerito, The effect of argon cold plasma on water adsorption of cotton, *Textile Research J.*, vol. 47, pp. 217-222, 1977.
- R. Benerito, T. Ward, D. Soignet and O. Hinojosa, Modification of cotton cellulose surfaces by use of radiofrequency cold plasma and characterization of surface changes by ESCA, *Textile Research J.*, vol. 51, pp. 224-232, 1981.
43. T. Wakiada, K. Takeda, I. Tanaka and T. Tagashi, Free radicals in cellulose fibers treated with low temperature plasma, *textile Research J.*, vol. 59, pp. 49-53, 1898.
44. R. M.A. Malek and I. Holme, The effect of plasma treatment on some properties of cotton, *Iranian Polymer Journal*, vol. 12, no. 4, pp. 271-280, 2003.
45. M. Kuzuya, K. Morisaki, J. Niwa, Y. Yamauchi and K. Xu, Spectrochemistry of poly-carbohydrate free radicals generated by argon plasmolysis: effect of tertiary structure on free radical formation, *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 11301–11307, 1994.