

اثر پرتودهی باریکه یونی آرگون بر روی خواص سطحی غشاء چیتوسان

بابک ژاله و نسیم غلامی

گروه فیزیک، دانشگاه بولعلی سینا

مجید مجتبهدزاده لاریجانی

پژوهشکده تحقیقات کشاورزی پزشکی و صنعتی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، کرج

مهران وطنچیان یزدی

گروه علوم تشریع، دانشگاه پزشکی خراسان شمالی، بجنورد

(دریافت: ۸۹/۰۱/۱۴ - پذیرش: ۹۰/۰۶/۳۰)

چکیده

در سالهای اخیر چیتوسان به جهت زیست سازگاری و زیست تعزیزی پذیری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. غشاء‌های چیتوسان با ضخامت $30 \mu\text{m}$ میکرومتر تهیه شدند و با استفاده از یون آرگون اصلاح گردیدند. غشاء‌ها با استفاده از سه انرژی $15, 30$ و 80 keV کیلوالکترون‌ولت و با شارهای $1 \times 10^{15}, 3 \times 10^{15}$ و $5 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ یون بر سانتی‌متر مربع بمباران شدند. تأثیرات بمباران یونی بر روی خواص پایه‌ای غشاء‌ها مانند مورفولوژی، جریان آب نفوذ کننده و آب دوستی بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان داد که بمباران یونی نامهواری سطح را افزایش می‌دهد، حال آنکه طیف بازتابندگی کلی تضعیف شده مادون قرمز (ATR-FTIR) افزایش در گروه‌های قطبی سطح را نشان داد که با کاهش زاویه تماس آب هماهنگی داشت. نتایج نشان دادند، بمباران یون آرگون می‌تواند آب دوستی سطح غشاء چیتوسان را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود دهد. علاوه بر این، غشاء‌های چیتوسان پس از کاشت یون آرگون خاصیت ضد قارچی یافتند.

واژه‌های کلیدی: غشاء چیتوسان، یون آرگون، اصلاح سطح، بمباران یونی، خواص سطحی، خاصیت ضد قارچی.

Effect of Ar ion beam irradiation on chitosan membrane surface properties

B. Jaleh and N. Gholami

Physics Department, Bu-Ali Sina University

M. Mojtabahedzadeh Larijani

Agricultural Medical and Industrial Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Karaj

M. Vatanchiyan Yazdi

Department of Anatomy, University of Medical Sciences, Bojnurd, North Khorasan

(Received 3 April 2010, accepted 21 September 2011)

Abstract

Chitosan has received considerable attention for biomedical applications in recent years because of its biocompatibility and biodegradability. Chitosan membranes with $30 \mu\text{m}$ in thickness were prepared and modified using Ar ion. Membranes were bombarded by using three energy levels, $30, 55$ and 80 keV with fluxes of $1 \times 10^{15}, 3 \times 10^{15}$ and $5 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$. The influences of the ion bombardment on the basic properties of the membranes, namely morphology, water permeate flux and hydrophilicity was investigated. Atomic force microscope (AFM) images showed that ion bombardment increased surface roughness, while attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectrum revealed an increase in surface polar groups, which was consistency with a decrease in water contact angle. The results indicated that Ar ion bombardment can markedly improve the surface hydrophilicity of the chitosan membrane. In addition, chitosan membranes after Ar ion implantation, found antifungal property.

Keywords: Chitosan Membrane, Ar ion, Surface Modification, Ion Bombardment, Surface Properties, Antifungal Property

E-mail of corresponding author: jaleh@basu.ac.ir

مقدمه

اصلاح شیمیایی و هم اصلاح ساختاری سطحی در این روش بسیار آسان است. در این تحقیق از باریکه یونی آرگون با انرژی‌های ۱۵، ۲۵ و ۸۰ کیلوالکترونولت و شارهای $10^{15} \times 10^{15} \times 3 \times 5$ یون بر سانتیمترمربع استفاده شد. تغییرات در ناهمواری سطح، آب‌دوستی و نرخ شار آب عبوری از غشاء چیتوسان بعد از تابش باریکه یونی آرگون بررسی شد. آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (ATR-FTIR)^۱ جهت شناخت ساختارهای جدید و بررسی عوامل شیمیایی و نوع پیوندهای موجود بین مولکول‌های پلیمر که توسط واکنش اصلاح سطح روی غشاء اولیه حاصل می‌شود انجام گرفت و در نهایت تست کشت قارچ روی نمونه‌ها به جهت بررسی تأثیر کاشت یونهای مثبت آرگون بر روی فعال شدن خاصیت ضد قارچی در روی غشاء‌ها صورت گرفت.

مواد و روش آزمایش

۲ گرم فلس چیتوسان با درجه دی استیلن ۷۶ درصد و وزن مولکولی ۴۰۰۰۰۰ دالتون در ۲۰۰ میلی لیتر اسید استیک ۱ درصد حل شد و برای ۴۸ ساعت با همزن مغناطیسی همزده و سپس از اضافی عبور داده شد تا موادی که حل نشده‌اند جدا شوند. محلول چیتوسان حاصله در یک سینی از جنس فولاد ضد زنگ ریخته و در روی سطحی تراز در کوره با دمای ۴۰ درجه و به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد، تا غشاء‌های چگال بدست آید. سپس به غشاء‌های اجازه داده شد که در دمای اتاق سرد شوند و بعد غشاء‌های خشک شده را برای یک ساعت در محلول ۴ درصد وزنی/حجمی NaOH فرو برد و برای خشتنی کردن غشاء‌ها یک ساعت آنها را با آب مقطر شسته تا pH ۶/۵ حاصل گردد در نهایت غشاء‌ها در دمای اتاق خشک شده وجهت بمباران یونی آماده شدند [۱۱]. غشاء‌های چیتوسان با ضخامت ۳۰ میکرومتر ساخته و در ابعاد $5 \times 5 \text{ cm}^2$ برش زده شدند، گروهی به عنوان شاهد (۶ نمونه) و گروه

چیتوسان (پلی [بتا - ۲ - آمینو - ۲ - دزوکسی - گلوکز]) یک پلی ساکارید با کاتیون فعال و زیست تجزیه‌پذیر است و از طریق استیل دار کردن چیتین ساخته می‌شود. چیتین (پلی [بتا - ۲ - استامید - ۲ - دزوکسی - گلوکز]) در ساختمان پوشش محافظ خارجی سخت پوستان (خانواده خرچنگ و میگو) و بسیاری دیگر از ارگانیسم‌ها شامل عنکبوت و دیواره سلول قارچ‌ها یافت می‌شود. چیتوسان و مشتقات آن به موجب توانایی بالقوه‌شان در استفاده به عنوان زخم‌بند، منعقدکننده و دارا بودن عنصر ضد میکروب فعال در برابر نوعی از باکتری‌ها و قارچ‌ها در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این‌رو در حوزه‌های زیست پزشکی، داروسازی و صنایع غذایی و غشاء‌های خوراکی به جهت زیست تجزیه‌پذیری، زیست‌سازگاری خوب و سمیت پایین کاربردهای بسیاری یافته‌اند [۱-۴]. همچنین پلیمر زیست سازگار چیتوسان با فرمول شیمیایی $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ کاربردهای وسیعی در حوزه کشاورزی، لوازم آرایشی و بهداشتی، استریل کردن بافت‌های کشت میکروب، شیرین‌سازی و نمک‌زدایی آب و تصفیه پساب نساجی دارد [۵]. تکنیک‌های متداول برای اصلاح سطح مواد شامل اعمال شعله، کرونا، پلاسماهای، لیزرها، باریکه‌های الکترونی، پرتو ایکس و باریکه‌های یونی می‌باشند [۶ و ۷]. در دهه‌های اخیر مطالعه روی تأثیرات تابش بر روی پلیمرها رشد قابل توجهی یافته است. تابش یک روش مؤثر، سریع و تمیزی برای اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرها در شرایط محیطی می‌باشد و می‌تواند تغییرات مختلفی را در ساختار زنجیره‌های پلیمر ایجاد کند، از جمله قطع زنجیره‌های پلیمری، اتصال شبکه‌ای عرضی در پلیمر، جفت شدگی حلقه‌های پلیمر، اکسیداسیون و یا شکل‌گیری رادیکال شود [۸-۱۰]. این تغییرات سبب ایجاد اصلاحات قابل توجهی در خواص مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و اپتیکی پلیمرها می‌شوند که کمیت و کیفیت این خواص مبتنی بر پلیمر و شرایط تابش است. همچنین مزایای بیشتری نسبت به دیگر تکنیک‌ها دارد چون هم

^۱ Attenuated total reflectance Fourier transform infrared

انجام آزمایش، غشاء‌های مرجع و پرتوودهی شده بر روی یک غشاء متخلخل دیگر به عنوان پوشش حاصل قرار می‌گیرد. مقادیر حاصل برای شار آب عبوری به روش تجربی و با محاسبه وزن آب خروجی به وسیله ترازوی الکترونیکی بر حسب ml در بازه زمانی $\Delta t = 2 \text{ min}$ با سطح مقطع مؤثری از غشاء برابر با $11/35 \times 10^{-4} \text{ متر مربع}$ بدست آمده است. در ابتدا غشاء را بر روی یک قالب دایره‌ای شکل با قطر $4/7$ سانتی‌متر قرار داده و به مدت 10 دقیقه در آب مقطور فرو برد و اجازه می‌دهیم قبل از استفاده ماکریسم حجم آب را جذب کند، تا زمانی که تغییری در میزان شار اندازه‌گیری شده به وجود نیاید یا به عبارتی میزان شار ثابت باقی بماند. بر اساس معادله Hagen-Poissuille شار از رابطه $J = L_p \Delta P$ به دست می‌آید [۱۲]. L_p ضریب نفوذپذیری هیدرولیکی را می‌توان از

شیب خط شار جریان بر حسب فشار مؤثر بدست آورد.

جهت انجام تست کشت قارچ، نمونه‌ها به ابعاد $1/5 \text{ cm}^2 \times 1/5$ برش زده، سپس در محیط کشت PDA^۱ قرار گرفتند. محیط کشت تهیه شده جهت استریل شدن به مدت 30 دقیقه در دستگاه اتوکلاو قرار داده شد و سپس قارچ‌های مورد نظر در شرایط کاملاً استریل وارد محیط کشت شدند. نمونه‌ها به مدت 10 روز در کمدی تاریک و در دمای اتاق نگهداری شد، و در نهایت تأثیر بمباران یونی روی فعال شدن خاصیت ضد قارچی غشاء چیتوسان مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل (۱) طیف ATR-FTIR غشاء چیتوسان بمباران شده با باریکه یونی آرگون 15 ، 25 و 80 کیلوالکترونولت و با شار $10^{-5} \text{ یون} \times 5 \text{ سانتی‌متر مربع}$ را در قیاس با نمونه مرجع نشان می‌دهد. قله‌های مشخصه‌ی چیتوسان در 3452 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی کششی O-H ، 2870 cm^{-1} کششی C-H کششی، 1653 cm^{-1} مربوط به C=O کششی از گروه آمید، 1583 cm^{-1} مربوط به N-H که به گروه آمینو تغییر شکل داده و 1378 cm^{-1} مربوط به C-O کششی از گروه

دیگر جهت تابش باریکه یونی با انرژی و شارهای مختلف (۴۵ نمونه) انتخاب شدند.

نمونه‌ها با باریکه یونی آرگون با انرژی‌های 15 ، 25 و 80 کیلوالکترونولت و شارهای $10^{-5} \times 10^{15}$ و $5 \times 10^{15} \text{ پاسکال}$ پرتوودهی یون بر سانتی‌متر مربع در خلا و فشار 10^{-4} پاسکال پرتوودهی شدند. باریکه یونی آرگون از یک منبع یونی دوپلاسماترون با بازده بالا تولید می‌گردد که از یک محفظه شتاب‌دهنده چند الکترودی با حداکثر ولتاژ 150 کیلوالکترونولت استخراج و شتاب داده می‌شود. بعد از گرفتن شتاب، باریکه یونی درون یک اتاقک هدف که نمونه در آنجا قرار گرفته وارد می‌شود، جریان باریکه معمولاً در حدود $150-250$ میکروآمپر می‌باشد. یک قطعه $5 \times 5 \text{ cm}^2$ از غشاء برای هر بماران یونی استفاده شد.

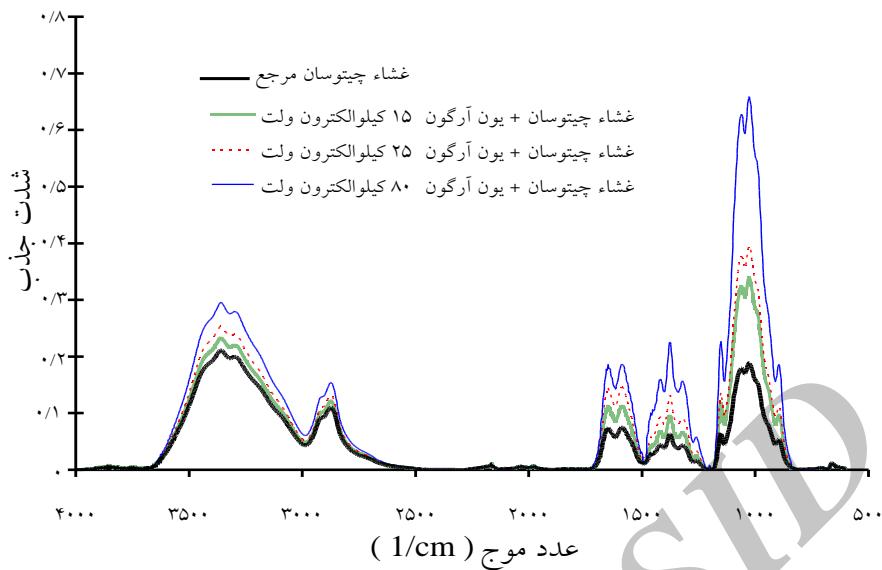
ناهمواری سطح غشاء بعد از پرتوودهی با باریکه یونی آرگون در انرژی‌های مختلف با کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Autoprobe CP Research, Veeco) و بر پایه جاروب مساحت $5 \mu\text{m}^2 \times 5$ از سطح نمونه‌ها تحلیل شد و جهت بررسی تغییرات توپوگرافی سطح مقادیر متوسط ناهمواری (R_a) آنها استخراج گردید.

عموماً یک راه مناسب برای بدست آوردن آب دوستی سطح غشاء‌های پلیمری اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب با سطح است. برای کاهش خطای آزمایش زاویه تماس برای پنج نقطه از هر نمونه اندازه‌گیری و میانگین آنها محاسبه شد. زاویه تماس استاتیکی آب توسط روش تماس قطره با استفاده از دستگاه Kruss G10 ساخت آلمان که مجهز به نرم افزار تحلیل کننده تصویر می‌باشد محاسبه شد، و از آنجا تغییرات آب دوستی سطح غشاء چیتوسان مورد تحقیق قرار گرفت.

گروه‌های عاملی در سطح نمونه‌ها توسط طیف سنجی مادون قرمز بررسی شد. جهت گرفتن طیف (ATR-FTIR) نمونه‌ها در این تحقیق از دستگاه Bruker-Equinox 55 که محلوده عدد موجی آن از 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} می‌باشد، استفاده شده است.

در محاسبه شار آب غشاء‌های پلیمری، از آب مقطور به عنوان ماده خوراک تحت فشارهای مؤثر مختلفی استفاده شد. برای

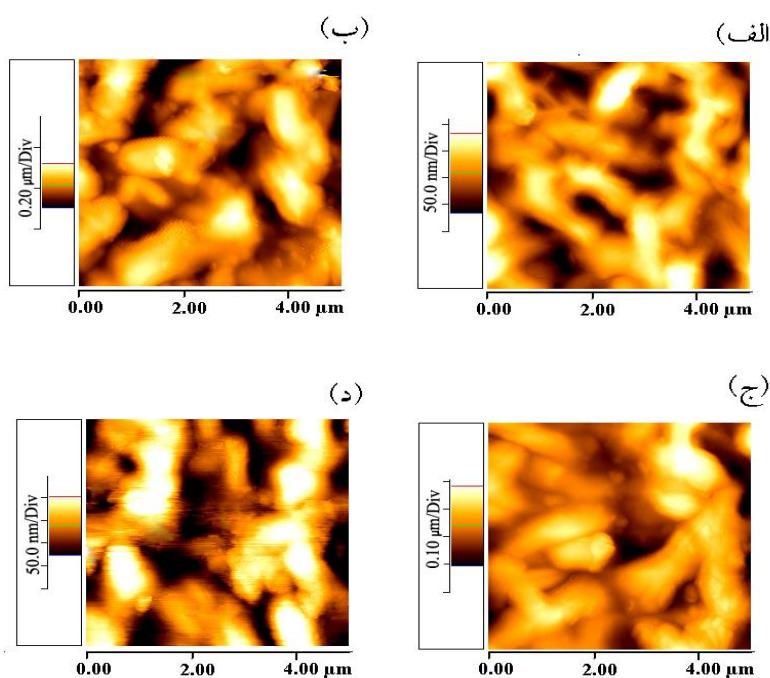
^۱ Potato Dextrose Agar



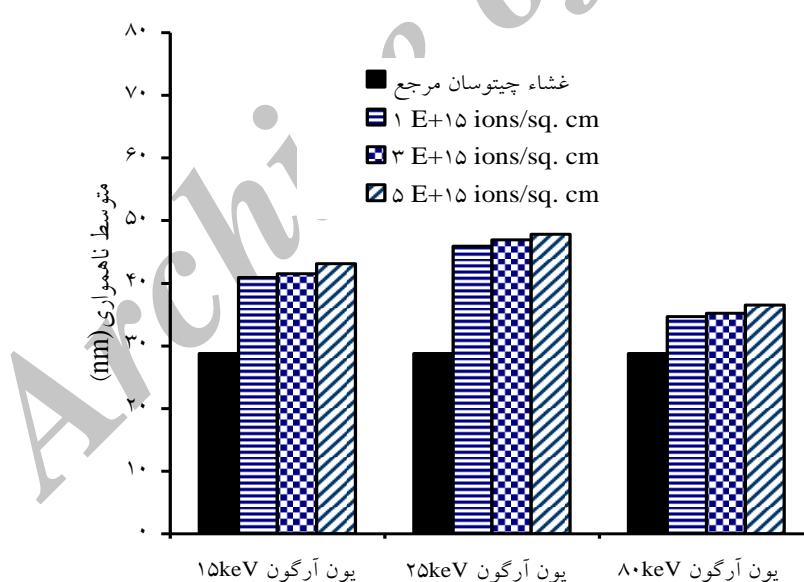
شکل ۱. طیف ATR-FTIR غشاء چیتوسان و نمونه‌های پرتودهی شده با باریکه یونی آرگون ۱۵، ۲۵ و ۸۰ کیلوالکترون‌ولت و با شار $5 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$

میکروگراف‌های AFM در شکل (۲) مورفو洛ژی سطح نمونه مرجع و نمونه‌های پردازش شده با یون آرگون ۱۵، ۲۵ و ۸۰ کیلوالکترون‌ولت و با شار $5 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ بر سانتیمترمربع را نشان می‌دهد. متوسط ناهمواری سطح نمونه‌ها (R_a) در شکل (۳) نمایش داده شده است. با بمباران یونی سطح غشاء به موجب تخریب توسط یون آرگون ناهموار می‌شود. زیرا تابش باریکه یونی آرگون باعث گستالت و همچنین اتصال عرضی پیوندات را روی سطح غشاء چیتوسان تا ضخامت چند دهم میکرون می‌شود. گستالتگی پیوندات دلیل عدم رشد گازها و تخریب ذرات سطح چیتوسان است. شدت تخریب یا رشد گازها اثرات متفاوتی روی قسمت‌های مختلف سطح غشاء چیتوسان دارد. در نتیجه بمباران یونی، رادیکال‌های آزاد روی سطح غشاء چیتوسان می‌توانند با خودشان و اکسیژن واکنش دهند. بنابراین رشد گازها از سطح، اتصال عرضی و اکسیداسیون روی سطح دلیل افزایش ناهمواری بعد از تابش است [۱۵]. اما با افزایش انرژی باریکه یونی آرگون تا ۸۰ کیلوالکترون‌ولت منافذ به تدریج با چیتوسان ذوب شده پر می‌شوند و متوسط ناهمواری سطح نسبت به غشاء پردازش شده با انرژی ۱۵ و ۲۵ کیلوالکترون‌ولت کاهش می‌یابد.

آمید می‌باشد. قله موجود در 1155 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی متقارن C-O-C و 1090 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O کششی است [۱۳]. طیف ATR-FTIR غشاء چیتوسان پردازش شده با یون آرگون نشان می‌دهد که ساختار شیمیایی نمونه‌های پردازش شده تغییری نکرده اما می‌توان دید بعد از پردازش غشاء چیتوسان شدت قله‌های واقع در 3452 cm^{-1} ، 1378 cm^{-1} ، 1653 cm^{-1} ، 2870 cm^{-1} و 1090 cm^{-1} به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. سطح غشاء چیتوسان بعد از بمباران یونی فعال می‌شود و فرآیند اکسیداسیون در مجاورت اکسیژن هوا صورت می‌گیرد. با افزایش انرژی باریکه یونی، شدت اکسیداسیون سطح بالا رفته و در نتیجه، شدت برخی گروه‌های عاملی قطبی از جمله C=O و OH روی سطح افزایش می‌یابد [۱۴]. با استفاده از کد SRIM 2008 عمق نفوذ باریکه یون آرگون با انرژی‌های ۱۵، ۲۵ و ۸۰ کیلوالکترون‌ولت برای غشاء چیتوسان با فرمول شیمیایی $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ و دانسیته 0.25 g/cm^3 به ترتیب 139 ، 210 و 593 نانومتر محاسبه گردید. عمق نفوذ‌های محاسبه شده نشان داد، کاشت یون آرگون در سطح غشاء‌ها صورت گرفته است.



شکل ۲. میکروگراف‌های AFM، (الف) غشاء چیتوسان مرجع، (ب) غشاء چیتوسان + یون آرگون 15 کیلوالکترونولت ، (ج) غشاء چیتوسان + یون آرگون 25 کیلوالکترونولت و (د) غشاء چیتوسان + یون آرگون 80 کیلوالکترونولت و با شار $5 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$



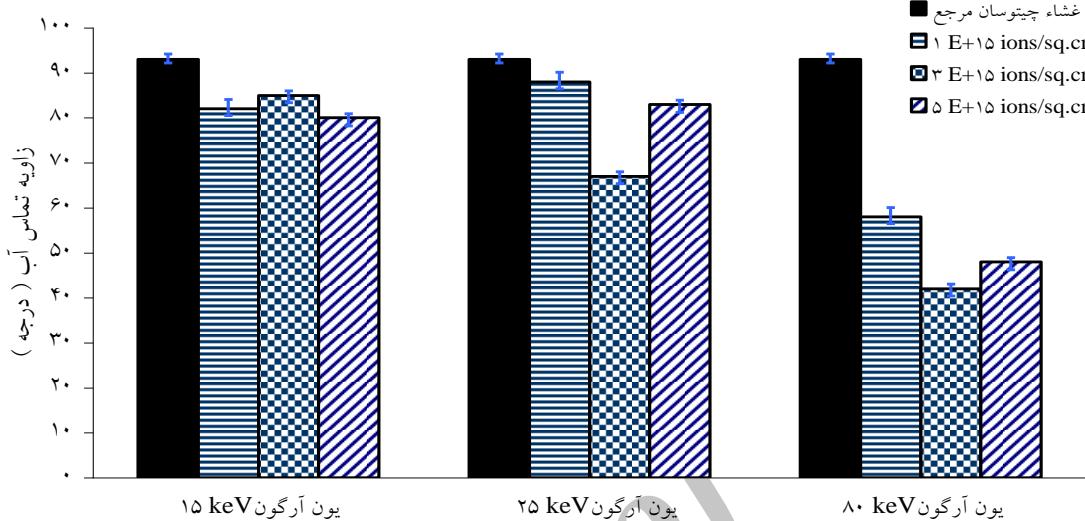
شکل ۳. متوسط ناهمواری غشاء چیتوسان قبل و بعد از پردازش با باریکه یونی آرگون

کاهش یافت. کاهش زاویه تماس بیانگر افزایش خاصیت آب دوستی غشاء‌های پردازش شده است، که نشان دهنده آبدوست‌تر شدن غشاء‌های اصلاح شده با باریکه یونی آرگون می‌باشد. افزایش آب دوستی می‌تواند به دو دلیل افزایش ناهمواری و افزایش شدت گروه‌های عاملی قطبی در سطح غشاء صورت گیرد. با افزایش انرژی باریکه یونی به جهت

شکل (۴) زاویه تماس آب با سطح غشاء‌های اصلاح شده را نشان می‌دهد. اما مطابق شکل به نظر می‌رسد زاویه تماس رابطه مستقیمی با شار یا انرژی باریکه ندارد. کوچکترین زاویه تماس بعد از بمباران غشاء چیتوسان با یون آرگون با انرژی 80 کیلوالکترونولت و شار 3×10^{15} یون بر سانتیمترمربع حاصل شد و زاویه تماس برای آن از 90° به حدود 42°

انرژی ۸۰ کیلوالکترونولت نسبت به سایر نمونه‌ها آب دوست‌تر شده‌اند می‌توان افزایش شدت گروه‌های عاملی قطبی را مهم‌ترین علت افزایش آب‌دوستی سطح غشاء‌های پرتودهی شده دانست.

افزایش شدت اکسیداسیون سطح غشاء بعد از قرار گرفتن نمونه در مجاورت اکسیژن هوا، شدت گروه‌های عاملی قطبی از جمله $\text{C}=\text{O}$ و OH روی سطح بالا می‌رود (شکل ۱) و از آنجا که غشاء‌های پرتودهی شده با یون آرگون با



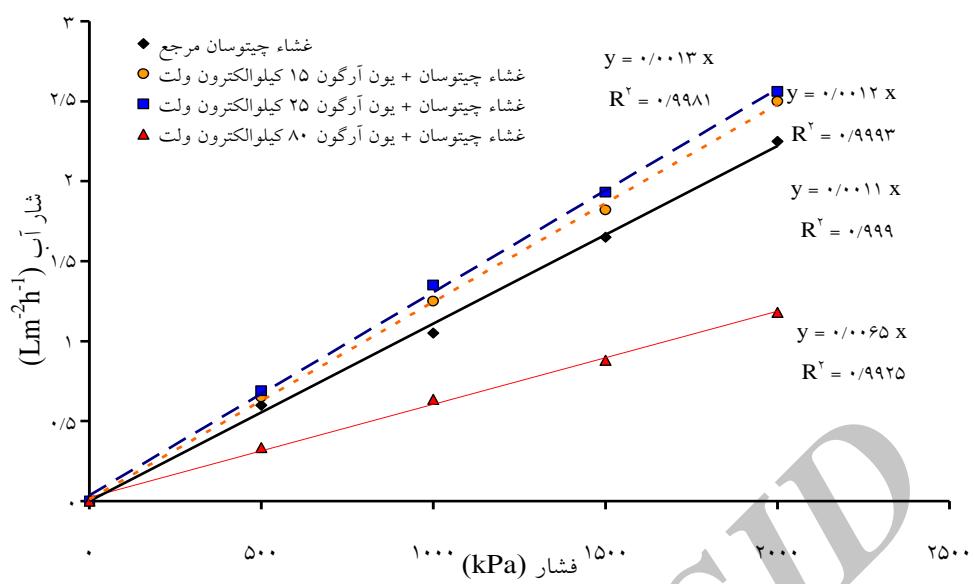
شکل ۴. زاویه تماس آب با غشاء چیتوسان قبل و بعد از پرتودهی

نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت، که دلیل آن نفوذ بارهای مثبت آرگون داخل منافذ غشاء می‌باشد، به جهت دافعه یونی موجود میان یون‌ها و کاتیون‌های ثابت غشاء منافذ بزرگ‌تر شده و نفوذپذیری آب افزایش می‌یابد. با افزایش انرژی باریکه یونی به ۸۰ کیلوالکترونولت نفوذپذیری نسبت به نمونه شاهد حدود ۴۰ درصد کاهش می‌یابد. دلیل توقف نفوذپذیری در انرژی بالا بسته شدن منافذ به دلیل ذوب سطحی نمونه‌ها است. برای انرژی‌های بالاتر از ۸۰ کیلوالکترون ولت نمونه‌ها دچار تخرب کامل می‌شوند. تغییرات ضریب نفوذپذیری هیدرولیکی L_p برای نمونه‌ها در جدول (۱) نشان داده شده است.

ساده‌ترین آزمایش برای شناخت ویژگی‌های مربوط به عملکرد غشاء تعیین نفوذپذیری غشاء با آب خالص است. برای انجام این تست از آب مقطر به عنوان یک ماده خوراک تحت فشارهای میان ۵۰۰ و ۲۰۰۰ کیلوپاسکال استفاده شد. این کار با تعیین شار آب عبوری از سطح غشاء به صورت تابعی از فشار انجام می‌شود و از شبیه خط بدست آمده، ضریب نفوذپذیری هیدرولیکی L_p محاسبه می‌شود. شکل (۵) رابطه خطی میان شار آب عبوری و فشارهای بکار رفته برای غشاء‌ها را به روشنی نشان می‌دهد. مطابق شکل (۵) مشاهده شد که برای نمونه پرتودهی شده با یون آرگون با انرژی‌های ۱۵ و ۲۵ کیلوالکترون ولت نرخ شار آب عبوری

جدول ۱. ضریب نفوذپذیری هیدرولیکی L_p برای نمونه مرجع و نمونه‌های تحت پردازش با باریکه یونی آرگون

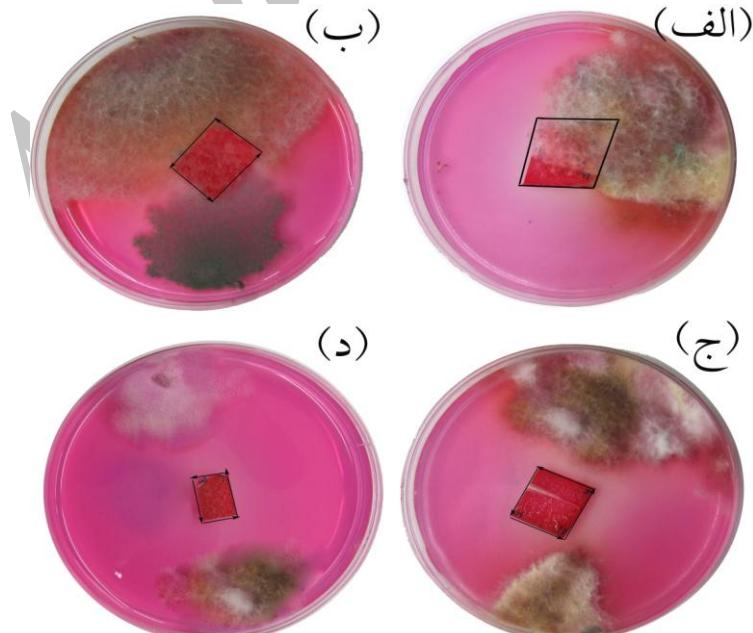
$L_p \times 10^{-15} (\text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{S}^{-1})$	نمونه‌ها
۳/۰۶	غشاء چیتوسان مرجع
۳/۳۳	غشاء چیتوسان + یون آرگون ۱۵ کیلوالکترون ولت
۳/۶۱	غشاء چیتوسان + یون آرگون ۲۵ کیلوالکترون ولت
۱/۸۰	غشاء چیتوسان + یون آرگون ۸۰ کیلوالکترون ولت



شکل ۵. منحنی شار آب عبوری از غشاء چیتوسان مرجع و نمونه‌های پردازش شده با باریکه یونی آرگون با انرژی‌های ۱۵، ۲۵ و ۸۰ کیلوالکترونولت و با شار $5 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ بر حسب افزایش فشار

یونی آرگون رشد قارچ متوقف شده است. بنابراین بعد از بمباران یونی، خاصیت مهم ضد قارچی در سطح غشاء فعال شد و با افزایش انرژی باریکه یونی فعالیت ضد قارچی نمونه‌ها بهبود یافت.

فعالیت ضد باکتریایی و ضد قارچی از خصوصیات بسیار با ارزش در حوزه کاربردهای زیست پزشکی است. از این‌رو تست کشت قارچ روی نمونه‌ها انجام گرفت. همانطور که شکل (۶) نشان می‌دهد سطح غشاء چیتوسان مرجع به وسیله قارچ آلوده شده، اما برای نمونه‌های بمباران شده با باریکه



شکل ۶. (الف) نمونه شاهد، (ب) نمونه بمباران شده با یون آرگون ۱۵ کیلوالکترونولت، (ج) نمونه بمباران شده با یون آرگون ۲۵ کیلوالکترونولت و (د) نمونه بمباران شده با یون آرگون ۸۰ کیلوالکترونولت و با شار $5 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$

منابع

- R. Huang, Y. Du and J. Yang, *Preparation and anticoagulant activity of carboxybutyrylated hydroxyethyl chitosan sulfates*, Carbohydrate Polymers, 51(2003)431-438.
- W. Puthai, P. Wanichapichart and A. Kaewpiboon, *Effect of polyethylene glycol on characteristics of chitosan membranes*, Songklanakarin Journal of Science & Technology, 27(2005)867-876.
- A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, J. D. S. Matos and D. S. C. dos Anjos, *Determination of kinetic parameters of Cu (II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes*, Journal of Colloid and Interface Science, 285(2005)288-295.
- M. Yamada and I. Honma, *Anhydrous proton conductive membrane consisting of chitosan*, Electrochimica Acta, 50(2005) 2837-2841.
- N.V. Majeti and R. Kumar, *A review of chitin and chitosan applications*, Reactive and Functional Polymers, 46(2000)1-27.
- H. Wang, Y. F. Fang and Y. Yan, *Surface modification of chitosan membranes by alkane vapor plasma*, Journal of Materials Chemistry, 11(2001)1374-1377.
- B. Jaleh, P. Parvin, P. Wanichapichart, A. Pourakbar Saffar and A. Reyhani, *Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O₂ plasma*, Applied Surface Science, 257(2010)1655-1659.
- A.G. Chmielewski, W. Migdal, J. Swietoslawski, U. Jakubaszek and T. Tarnowski, *Chemical-radiation degradation of natural oligoamino-polysaccharides for agricultural application*, Radiation Physics and Chemistry, 76(2007)1840-1842.
- M. R. Kasai, *Review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy*, Carbohydrate Polymers, 71(2008)497-508.
- U. Gryczka, D. Dondi, A. G. Chmielewski, W. Migdal, A. Buttafava and A. Faucitano, *The mechanism of chitosan degradation by gamma and e-beam irradiation*, Radiation Physics and Chemistry, 78(2009)543-548.
- P. Wanichapichart and L. Yu, *Chitosan membrane filtering characteristics modification by N-ion beams*, Surface & Coatings Technology, 201(2007)8165-8169.

در پژوهش‌های دیگر غشاء چیتوسان با پلاسمای آرگون، اکسیژن، نیتروژن و یون‌های نیتروژن، جبوه (II) و باریکه الکترونی مورد پرتوودهی قرار گرفته است [۱۶-۱۹]، که نتایج حاصل در این مقاله نتایج مطالعات قبلی را تأیید کرده و علاوه بر آن در این کار تغییرات نرخ شار آب عبوری و همچنین بررسی کاربردی غشاء چیتوسان در زمینه زیست‌پزشکی و فعال کردن خاصیت ضد قارچی آن انجام گرفت که نتایج مفید و قابل توجهی را دربرداشت.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق اثر باریکه یون آرگون با انرژی‌های ۱۵ و ۲۵ و ۸۰ کیلوالکترونولت در شارهای 1×10^{15} ، 1×10^{15} و 3×10^{15} یون بر سانتیمترمربع بر روی خواص سطحی، ساختاری و مورفولوژی غشاء چیتوسان بررسی شد. با افزایش دمای سطح نمونه‌ها به موجب بالا رفتن انرژی باریکه یونی آرگون پیوندها گستته می‌شوند و تخریب در سطح غشاء چیتوسان افزایش می‌یابد. آنالیز طیف-ATR FTIR نشان داد که به موجب گستته شدن پیوندها و بالا رفتن عمل اکسیداسیون روی سطح، شدت گروههای حاوی اکسیژن در سطح غشاء افزایش می‌یابد، که افزایش این گروههای عاملی قطبی در سطح غشاء بر افزایش خاصیت آب‌دوستی غشاء مؤثر است. بمباران یونی، سطح را برای کاربردهای بیولوژی از قبیل خاصیت ضد قارچی فعال می‌کند. استفاده از روش پرتوودهی در بسته بندی مواد غذایی از نظر اقتصادی و زیستی بسیار مفید و جالب توجه می‌باشد می‌توان از این خصوصیت فیلم‌های چیتوسان در صنعت بسته بندی مواد غذایی به عنوان یک نوع بسته بندی زنده و فعال استفاده نمود، که مانع از فساد غذاها و رشد قارچ‌ها روی آنها می‌گردد، و به جهت زیست سازگار بودن چیتوسان استفاده از آن در حفظ محیط زیست مفید می‌باشد.

12. P. Wanichapichart, S. Kaewnoparat, W. Phudhai and K. Buaking, *Characteristic of filtration membranes produced by acetobacter xylinum*, Science Technology, 24(2003)855-862.
13. S. Kumar, N. Nigam, T. Ghosh, P.K. Dutta, S.P. Singh, P.K. Datta, A.N. Lijja and T.F. Shi, *Surface characterization of the chitosan membrane after oxygen plasma treatment and its aging effect*, Materials Chemistry and Physics, 120(2010)361–370.
14. N. L. Mathakari, V. N. Bhoraskar and S. D. Dhole, *MeV energy electron beam induced damage in isotactic polypropylene*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 266(2008)3075–3080.
15. R. M. Abdul Majeed, V. S. Purohit, S. V. Bhoraskar, A. B. Mandale and V. N. Bhoraskar, *Irradiation effects of 12 eV oxygen ions on polyimide and fluorinated ethylene propylene*, Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, 161(2006)495-503.
16. S. S. Silva, S. M. Luna, M. E. Gomes, J. Benesch, I. Pashkuleva, J. F. Mano and R. L. Reis, *Plasma surface modification of chitosan membranes: characterization and preliminary cell response studies*, Macromolecular Bioscience, 8(2008)568–576 .
17. Y. Wang, S. Yin, L. Ren and L. Zhao, *Surface characterization of the chitosan membrane after oxygen plasma treatment and its aging effect*, Biomedical Materials, 4(2009)1-7.
18. R. S. Vieira and M. M. Beppu, *Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg(II) ions*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 279(2006)196–207.
19. U. Gryczka, D. Dondi, A. G. Chmielewski, W. Migdal, A. Buttafava and A. Faucitano, *The mechanism of chitosan degradation by gamma and e-beam irradiation*, Radiation Physics and Chemistry, 78(2009)543–548.