

Surface Engineering of Polycaprolactone Scaffolds by Changing the Humidity of the Electrospinning Environment and Atmospheric Plasma Process

Mehrdad Asadolahi*, Bahareh Nasiri Gale, and Ali Zadhoush

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 8415683111, Iran

Received: 25 August 2025, accepted: 26 January 2026

ABSTRACT

Keywords:

scaffold,
polycaprolactone,
electrospinning process,
nanofiber surface engineering,
plasma surface modification

Hypothesis: Synthetic polymers, due to their tunable properties, favorable processability, and broad range of applications in industrial and biomedical fields, play a significant role in advancing modern technologies. Among them, polycaprolactone (PCL), as a linear aliphatic biodegradable polyester, has gained a special position in advanced research and applications owing to its remarkable mechanical flexibility and biocompatibility. This polymer is widely used in fields such as tissue engineering, controlled drug delivery systems, and the fabrication of advanced membranes. Despite its numerous advantages, PCL faces limitations such as low hydrophilicity and slight surface roughness, which can affect its performance in certain applications.

Methods: Electrospun scaffolds of PCL were fabricated under different humidity conditions (30% and 60%) during the electrospinning process to enable the formation of diverse morphologies. After production, these scaffolds underwent surface modification using atmospheric pressure plasma treatment. In the final stage, various tests were conducted to investigate the physical, chemical, and structural properties of the prepared scaffolds.

Findings: Examination of scanning electron microscopy (SEM) images of the electrospun scaffolds revealed that increasing the ambient humidity from 30% to 60% changed the surface morphology of the nanofibers from smooth and uniform to a porous structure. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis also confirmed the successful implementation of the plasma surface modification process, as evidenced by the appearance of a broad peak around the wavenumber 3500 cm^{-1} , which corresponds to the hydroxyl group. Furthermore, water contact angle measurements on the porous electrospun scaffolds after plasma surface modification showed a 37° reduction in contact angle (from 91° to 54°). These results indicate that the increased surface porosity, along with plasma treatment, has enhanced the surface roughness and improved the hydrophilicity of PCL scaffolds.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.asadolahi@tx.iut.ac.ir

Please cite this article using:

Asadolahi M., Nasiri Gale B., and Zadhoush A., Surface Engineering of Polycaprolactone Scaffolds by Changing the Humidity of the Electrospinning Environment and Atmospheric Plasma Process, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 229-240, 2025.

مهندسی سطح داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون با تغییر رطوبت محیط الکتروریسی و فرایند پلاسمای جوی

مهرداد اسدالهی*، بهاره نصیری‌گله، علی زاده‌وش

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان دانشکده مهندسی نساجی، کد پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

دریافت: ۱۴۰۴/۶/۳، پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۶

چکیده

فرضیه: پلیمرهای سنتزی به دلیل ویژگی‌های تنظیم‌پذیر، فرایندپذیری مطلوب و گستره وسیع کاربرد در حوزه‌های صنعتی و زیست‌پزشکی، نقش بسزایی در پیشبرد فناوری‌های نوین ایفا می‌کنند. در این میان، پلی‌کاپرولاکتون (PCL) به عنوان پلی‌استر آلیفاتیک خطی و زیست‌تخریب‌پذیر، به واسطه انعطاف‌پذیری مکانیکی و زیست‌سازگاری چشمگیر، جایگاه ویژه‌ای در پژوهش‌ها و کاربردهای پیشرفته یافته است. این پلیمر در زمینه‌هایی همچون مهندسی بافت، سامانه‌های ره‌آیش کنترل‌شده دارو و تولید غشاهای پیشرفته به طور گسترده استفاده می‌شود. با وجود مزایای متعدد، PCL با محدودیت‌هایی نظیر آب‌دوستی کم و زبری سطح اندک مواجه است که می‌تواند کارایی آن را در برخی کاربردها تحت تأثیر قرار دهد.

روش‌ها: داربست‌های الکتروریسی‌شده از PCL در شرایط رطوبت مختلف (۳۰ و ۶۰٪) طی فرایند الکتروریسی تهیه شدند تا امکان دستیابی به شکل‌شناسی‌های متنوع فراهم شود. پس از تولید، این داربست‌ها در فرایند اصلاح سطح پلاسمای در فشار جوی قرار گرفتند. در مرحله پایانی، به منظور بررسی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری داربست‌های تهیه‌شده از آزمون‌های مختلف استفاده شد.

یافته‌ها: بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) از داربست‌های الکتروریسی‌شده نشان داد، افزایش رطوبت محیط از ۳۰٪ به ۶۰٪ به تغییر شکل‌شناسی سطحی نانوالیاف از حالت صاف و یکنواخت به ساختاری متخلخل منجر شده است. تحلیل طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) نیز بیانگر موفقیت‌آمیز بودن فرایند اصلاح سطح با پلاسمای بود، به گونه‌ای که ایجاد یک پیک پهن در حوالی عدد موجی 3500 cm^{-1} که به گروه هیدروکسیل اختصاص دارد، این موضوع را تأیید کرده است. افزون بر این، آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی داربست‌های متخلخل الکتروریسی‌شده پس از اصلاح سطح پلاسمای، کاهش زاویه تماس به مقدار 37° (از 91° به 54°) را نشان داد. این نتایج بیانگر آن است که افزایش تخلخل سطحی در کنار اعمال فرایند پلاسمای، موجب افزایش زبری سطح و بهبود آب‌دوستی داربست‌های PCL شده است.

واژه‌های کلیدی

داربست،

پلی‌کاپرولاکتون،

فرایند الکتروریسی،

مهندسی سطح نانوالیاف،

اصلاح سطح پلاسمای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.asadolahi@tx.iut.ac.ir

مقدمه

پلی‌کاپرولاکتون (polycaprolactone, PCL)، یک پلیمر نیمه‌بلوری است که نخستین بار در اوایل دهه ۱۹۳۰ میلادی به‌کمک فرایند پلیمرشدن حلقه‌گشای مونومر ϵ -کاپرولاکتون سنتز شد [۱]. این پلیمر پس از ظهور حوزه نوین مهندسی بافت در دهه ۱۹۹۰، دوباره مورد توجه گسترده قرار گرفت [۲]. شکل‌گیری این حوزه، جایگاه PCL را به‌عنوان پلیمر با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و زیستی مطلوب در گستره‌ای از کاربردهای مهندسی بافت تثبیت کرد. مهندسی بافت به‌عنوان رویکردی نوین با هدف ترمیم یا جایگزینی بافت‌های آسیب‌دیده، با بهره‌گیری از سازه‌های مصنوعی یا زیستی مطرح شده است. در این میان، داربست‌های زیست‌مواد نقش کلیدی را در موفقیت این فناوری ایفا می‌کنند، زیرا به‌عنوان بستر موقتی برای هدایت فرایندهای چسبندگی، مهاجرت، تکثیر یاخته‌ای و در نهایت بازسازی بافت عمل می‌کنند. بدین ترتیب، انتخاب مواد سازنده داربست باید براساس زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها انجام شود تا از بروز واکنش‌های ایمنی پیشگیری کرده و پس از تخریب داربست، تشکیل ماتریس/بافت/شبه‌کالبدی برون‌یاخته‌ای (extracellular matrix, ECM) جدید به‌طور مؤثر تسهیل شود [۳].

PCL به‌طور گسترده در ساخت داربست‌ها برای گستره‌ای از کاربردهای مهندسی بافت، از جمله مهندسی بافت استخوان [۴]، غضروف [۵] و پیوند عروقی [۶] به‌کار گرفته شده است. این پلیمر به‌دلیل برخورداری از زیست‌سازگاری برجسته، سرعت تخریب آهسته‌تری نسبت به بسیاری از پلی‌استرها، دیگر دارد و پایداری مناسب در شرایط فیزیولوژیکی بافت‌ها، توجه ویژه‌ای را در این حوزه‌ها به خود جلب کرده است. افزون بر این، قابلیت ترکیب و ایجاد آمیخته‌های پلیمری سازگار با طیف متنوعی از پلیمرهای دیگر، بر گستره کاربردی آن افزوده است. مجموعه این ویژگی‌ها، PCL را نه تنها به‌گزینه‌ای ایده‌آل برای طراحی و ساخت داربست‌های مهندسی بافت، بلکه به پلیمر برتری برای سایر کاربردهای زیست‌پزشکی، از جمله سامانه‌های دارورسانی و زخم‌پوش‌ها، مبدل ساخته است [۷]. با وجود مزایای یادشده، بسترهای پلیمری استفاده‌شده در مهندسی بافت باید از ویژگی‌هایی نظیر آب‌دوستی مناسب و زبری سطح بهینه برخوردار باشند تا شرایط مطلوب برای چسبندگی، رشد و تکثیر یاخته‌ای را فراهم کنند. PCL به‌طور ذاتی در این زمینه با محدودیت‌هایی مواجه است، زیرا ماهیت آب‌گریز و زبری سطح ناکافی آن می‌تواند کارایی و تعامل بین یاخته و داربست را کاهش دهد. به‌منظور رفع این نواقص، رویکردها و روش‌های گوناگونی از جمله اصلاح سطحی فیزیکی، شیمیایی و فیزیکی و شیمیایی، به‌کار

گرفته می‌شوند تا خواص سطحی PCL بهبود یابد و سازگاری آن با محیط زیستی و یاخته‌ای ارتقا یابد.

روش‌های متعددی برای تولید الیاف با ابعاد نانو تا میکرومتر توسعه یافته‌اند که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به خودگردایش (self-assembly)، الکتروریسی، کشش و جدایی فاز اشاره کرد [۸]. در میان این رویکردها، الکتروریسی به‌عنوان فناوری کارآمد، انعطاف‌پذیر و مقیاس‌پذیر، جایگاه ویژه‌ای یافته است. این روش قابلیت تولید میکرو و نانوساختارهای بسیار نازک را از طیف گسترده‌ای از مواد، شامل پلیمرها، کامپوزیت‌ها، فلزات و سرامیک‌ها، فراهم می‌سازد و از این رو به یکی از پرکاربردترین روش‌ها در حوزه‌های مختلف علمی و صنعتی تبدیل شده است [۹]. اساس فرایند الکتروریسی به بهره‌گیری از یک میدان الکتریکی قوی برای کشش محلول پلیمری در آن استوار است. تحت اثر این میدان، جت پلیمری به سمت جمع‌کننده هدایت شده و طی مسیر، تبخیر حلال، کشش جت ناشی از حرکات شلاقی (whipping) در میدان الکتریکی و غلبه بر نیروهای کشش سطحی و گران‌روی جت الکتروریسی، به شکل‌گیری الیاف منجر می‌شود. داربست‌های حاصل از این فرایند، از نظر ابعاد، معماری و توپولوژی سطح، شباهت چشمگیری به ECM موجود در بافت‌های بدن دارند. افزون بر این، الیاف تولیدشده با روش الکتروریسی دارای نسبت سطح به حجم بسیار زیاد و مقدار تخلخل شایان توجهی هستند که این ویژگی‌ها انتقال مؤثر اکسیژن و مواد مغذی و نیز دفع کارآمد مواد زائد را آسان می‌کنند [۱۰].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای با هدف ارتقای خاصیت آب‌دوستی و بهینه‌سازی شکل‌شناسی داربست‌های PCL انجام شده است. این مطالعات بر توسعه و به‌کارگیری روش‌های نوین اصلاح سطح و تغییر ساختار، متمرکز بوده‌اند تا ضمن بهبود تعاملات بین یاخته و داربست، شرایط مطلوب‌تری برای چسبندگی، رشد و تکثیر یاخته‌ای فراهم شود. فناوری پلازما در سال‌های اخیر به‌عنوان روشی کارآمد و نسبتاً ساده برای اصلاح سطح پلیمرهای لیفی با ماهیت شیمیایی آب‌گریز/آب‌دوست، توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده است. پلازما، متشکل از مجموعه‌ای پیچیده از ذرات باردار، یون‌ها، اتم‌ها، الکترون‌ها، رادیکال‌های آزاد، فوتون‌ها و مولکول‌ها، به‌عنوان حالتی ویژه از ماده قادر است، اصلاحات شیمیایی هدفمند را در سطح مواد در مقیاس نانو ایجاد کند [۱۱]. این فرایند که ماهیتی غیرگرمایی دارد، بدون ایجاد تغییرات نامطلوب در خواص فیزیکی توده ماده جامد، امکان بهبود ویژگی‌های سطحی را فراهم می‌سازد [۱۲]. فرایند اصلاح سطح به روش پلازما به‌طور قابل توجهی به نوع گاز به‌کاررفته، نظیر آرگون، اکسیژن یا نیتروژن، وابسته است [۱۳]. هر

در چارچوب مطالعات پیشین، تغییر اثر رطوبت محیط الکترورسی و اصلاح سطح به کمک پلازما با استفاده از گاز آرگون بر داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون (PCL) تاکنون به صورت هم‌زمان بررسی نشده است. در این پژوهش، نانوالیاف PCL با روش الکترورسی تهیه شدند. ابتدا شرایط بهینه برای تولید داربست‌های مناسب و عاری از عیوب (بدون دانه) در رطوبت نسبی ۳۰٪ و دمای ۲۵ °C تعیین شد. سپس، رطوبت محیط الکترورسی به صورت کنترل شده تا ۶۰٪ افزایش یافت تا داربست‌های نانولیفی با شکل‌شناسی متفاوت تولید شود. در ادامه، فرایند اصلاح سطح با استفاده از پلازما در شرایط جوی به منظور افزایش آب‌دوستی و تغییر ماهیت آب‌گریز داربست‌های نانولیفی PCL به کار گرفته شد. در نهایت، داربست‌های حاصل با آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) مورد مشخصه‌یابی دقیق قرار گرفتند.

تجربی

مواد

دانه پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با متوسط وزن مولکولی ۸۰۰۰۰ Da به همراه حلال‌های دی‌کلرومتان (DCM) و دی‌متیل فرماید (DMF) از شرکت Merck تهیه شد. تمام مواد شیمیایی بدون خلص‌سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه داربست‌های نانولیفی پلی‌کاپرولاکتون

ابتدا، محلول PCL با غلظت ۱۰٪ وزنی در حلال DCM تهیه شد. محلول آماده‌شده در سرنگ‌هایی با سوزن سنج (gauge) ۲۱ بارگذاری شد و با سرعت تغذیه ۰/۰۵ mL/h به میدان الکتریکی تزریق شد تا برای فرایند الکترورسی آماده شود. فرایند الکترورسی در فاصله ۱۵ cm بین سر سوزن و جمع‌کننده، در ولتاژ ۱۵ kV و در شرایط محیطی کنترل شده شامل دمای ۲۵ °C و رطوبت نسبی ۳۰٪ انجام شد [۲۳]. به منظور کنترل دقیق رطوبت محیط، از یک اتاقک استاندارد با قابلیت تنظیم دما و رطوبت استفاده شد. در این سامانه، رطوبت نسبی با تغییرات ۵٪ ± و دما با تغییرات ۲ °C ± قابل کنترل بود تا پایداری شرایط فرایند طی الکترورسی تضمین شود. حین الکترورسی، نمونه‌برداری‌های متوالی از داربست تولیدشده انجام و با میکروسکوپ نوری بررسی انجام شد. به دلیل عدم حصول ساختار

یک از این گازها با ایجاد گونه‌های فعال متفاوت، اثرهای متمایزی بر تغییرات شیمیایی و فیزیکی سطح بر جای می‌گذارند. با وجود این، تعداد مطالعاتی که به بررسی اثربخشی اصلاح سطح پلازما بر داربست‌های PCL از منظر بهبود خاصیت آب‌دوستی پرداخته باشند، محدود است [۱۸-۱۴]. برای کنترل شکل‌شناسی سطح داربست‌های نانولیفی، روش‌های متعددی به کار گرفته می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به تنظیم رطوبت نسبی محیط در فرایند الکترورسی، تغییر نسبت حلال‌ها هنگام تهیه محلول پلیمری، افزودن ضدحلال به محلول پلیمری و نیز تغییر دمای فرایند الکترورسی اشاره کرد. این پارامترها با اثرگذاری بر ساختار و خواص سطحی الیاف، امکان بهینه‌سازی شکل‌شناسی داربست را فراهم می‌آورند و در نتیجه بر عملکرد زیستی و مکانیکی داربست اثرگذار خواهند بود. [۱۹،۲۰]. مطابق با مطالعات انجام‌شده، بیشترین اثرهای قابل توجه بر تغییرات شکل‌شناسی نانوالیاف از طریق تنظیم رطوبت نسبی محیط و افزودن ضدحلال به محلول پلیمری مشاهده شده است. این دو پارامتر نقش اساسی را در کنترل ساختار سطحی و ویژگی‌های شکل‌شناسی الیاف نانویی ایفا می‌کنند و به طور چشمگیری بر کیفیت و عملکرد داربست‌های نانولیفی اثرگذار هستند.

نزدیک‌ترین مطالعه‌ای که بیشترین همخوانی را با این پژوهش دارند، پژوهشی است که Putti و همکاران [۲۱] انجام دادند. در این پژوهش اهمیت کنترل دقیق شرایط محیطی در فرایند الکترورسی برای دستیابی به الیاف با ساختار مطلوب بررسی شده است. این پژوهش با تمرکز بر اثر رطوبت نسبی و دمای محیط الکترورسی بر ساختار و شکل‌شناسی الیاف PCL طراحی شده است و نتایج حاصل نشان می‌دهد، شکل‌شناسی سطحی الیاف به طور چشمگیری تحت تأثیر این دو پارامتر قرار دارد. بررسی‌ها نشان داد، افزایش رطوبت نسبی به افزایش تخلخل سطحی و ایجاد ساختارهای خاص ناشی از پدیده جدایی فاز طی فرایند خشک‌شدن جت الکترورسی منجر می‌شود. این شرایط سبب می‌شود، الیاف تشکیل‌شده دارای زبری و تخلخل بیشتری باشند. از سوی دیگر، مشخص شد، استفاده از سرعت زیاد چرخش جمع‌کننده نقش بسیار مهمی در چینش منظم الیاف دارد و می‌تواند در ایجاد ساختارهای موازی و یکنواخت مؤثر باشد. Yildirim و همکاران [۲۲] یکی از چالش‌های بنیادین در کاربرد داربست‌های PCL را در مهندسی بافت استخوان بررسی کردند. چالشی که شامل چسبندگی ضعیف یاخته‌هاست. این مطالعه نشان می‌دهد، استفاده از پلاسمای اکسیژن به عنوان روشی ساده، کم‌هزینه و بدون ایجاد تغییر در ویژگی‌های توده‌ای الیاف، می‌تواند به طور مؤثری سطح داربست PCL را فعال‌سازی کند و عملکرد زیستی آن را بهبود بخشد.

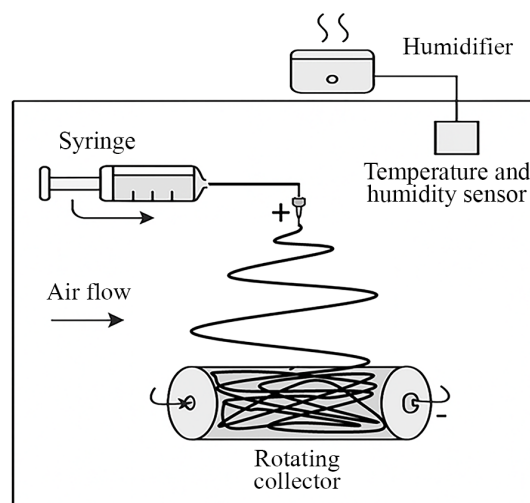
طرح‌واره فرایند الکترورسی در شکل ۱ نشان داده شده است. شرایط تهیه داربست‌های مختلف به‌همراه کدهای اختصاص یافته به آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

اصلاح سطح داربست‌های تهیه‌شده با پلاسمای جو آرگون

اصلاح سطح داربست‌های نانولیفی تهیه‌شده به‌کمک سامانه پلاسمای جو (DBD Plasma generator) ساخت شرکت ایرانی بسافن انجام شد. در این فرایند، داربست‌های نانولیفی الکترورسی‌شده داخل محفظه دستگاه پلاسمای قرار داده شدند. فعال‌سازی و اصلاح سطح داربست‌ها با گاز آرگون انجام شد؛ به‌طوری‌که سرعت جریان گاز برابر ۱ L/min، بسامد کاری ۸ kHz، ولتاژ اعمالی ۶ kV و زمان فرایند ۲ min بود [۲۴]. این عملیات به‌طور پیوسته انجام شد. طرح‌واره اصلاح سطح داربست‌های نانولیفی PCL در شکل ۲ نشان داده شده است.

بررسی مشخصات ساختاری داربست‌های تهیه‌شده

برای بررسی شکل‌شناسی داربست‌های تهیه‌شده، از میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM)، مدل Quanta 405 FEG، ساخت شرکت FEI، آمریکا در بزرگ‌نمایی‌های متنوع استفاده شد. پیش از انجام تصویربرداری، نمونه‌ها به‌منظور افزایش رسانندگی سطحی و بهبود کیفیت تصاویر، به‌کمک دستگاه کندوپاش (sputtering) با پوشش نازکی از نانوذرات طلا به‌مدت ۳۰۰ s در فرایند پوشش‌دهی قرار گرفتند. به‌منظور اندازه‌گیری قطر نانوالیاف تهیه‌شده، تصاویر حاصل FE-SEM با نرم‌افزار Digimizer 6 بررسی شد. برای هر نمونه، ۵۰ نانوالیاف به‌صورت تصادفی انتخاب و اندازه‌گیری شدند و میانگین مقادیر به‌دست‌آمده به‌عنوان قطر متوسط نانوالیاف گزارش شد. شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی داربست‌های



شکل ۱- طرح‌واره فرایند الکترورسی برای تولید داربست‌های PCL
Fig. 1. Schematic of the electrospinning process for producing PCL scaffolds.

مطلوب داربست، از حلال DMF به‌منظور ترکیب شدن با DCM برای تهیه محلول پلیمری استفاده شد. براساس مطالعات، ابتدا از نسبت ۱:۱ حلال‌های DMF و DCM به‌منظور تهیه محلول پلیمری استفاده شد که پس از بررسی‌های میکروسکوپی نیز ساختار مناسبی ایجاد نکرد. در نهایت، نسبت ۴:۱ از DMF به DCM به‌عنوان شرایط بهینه برای تولید داربست تعیین شد که نتایج رضایت‌بخشی از نظر ساختار و کیفیت داربست ارائه کرد. پس از بهینه‌یابی شرایط الکترورسی، غلظت ۱۰٪ از PCL و نسبت ۱ به ۴ برای حلال‌ها استفاده شد، در ادامه الکترورسی در دو رطوبت نسبی ۳۰ و ۶۰٪ برای بررسی اثر رطوبت بر شکل‌شناسی داربست‌های نانولیفی PCL انجام شد. پس از تهیه نمونه‌ها برای خارج شدن حلال باقی مانده در ساختار الیاف، به‌مدت ۸ h در دمای ۲۵ °C درون آون خلأ قرار گرفتند.

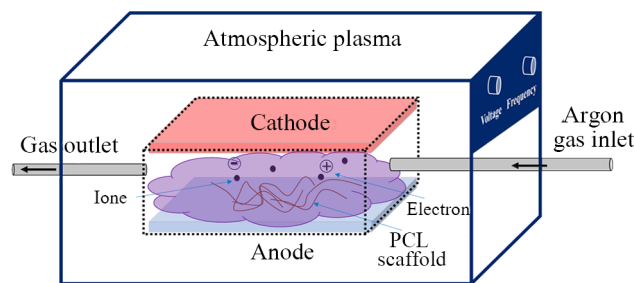
جدول ۱- شرایط تهیه داربست‌ها به‌همراه کدهای اختصاص یافته به هر نمونه.

Table 1. Conditions for preparing scaffolds along with codes assigned to each sample.

Scaffold code	Solvent mixture	Relative humidity of electrospinning environment (%)	Argon plasma treatment
PCL	DCM	30	No
PCL-15%	DMF/DCM-1:4	15	No
PCL-30%	DMF/DCM-1:4	30	No
PCL-30%-Plasma	DMF/DCM-1:4	30	Yes
PCL-60%	DMF/DCM-1:4	60	No
PCL-60%-Plasma	DMF/DCM-1:4	60	Yes

تهیه محلول پلیمری آن‌ها استفاده شده، در شکل ۳ (a) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به‌کارگیری این حلال به تشکیل دانه (bead) در ساختار داربست منجر شده است.

به‌منظور رفع این مشکل، از ترکیب حلال DCM با DMF استفاده شد. پس از تهیه محلول پلیمری با نسبت بهینه این دو حلال و انجام دوباره فرایند الکتروریسی، تصاویر FE-SEM مربوط به داربست‌های حاصل در شکل ۳ (b) نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن بوده که ساختار داربست عاری از دانه است و سطحی صاف و یکنواخت دارند که بیانگر دستیابی به شرایط بهینه الکتروریسی، شامل غلظت مناسب پلیمر و ترکیب بهینه حلال‌هاست. تصاویر FE-SEM مربوط به داربست‌هایی که به‌ترتیب در رطوبت نسبی ۳۰٪ و ۶۰٪ تهیه شده‌اند، در شکل‌های ۳ (c) و (d) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، در رطوبت نسبی ۳۰٪، تغییر محسوسی در شکل‌شناسی سطح داربست‌ها نسبت به شرایط اولیه با رطوبت نسبی ۱۵٪ ایجاد نشده و ساختار الیاف تقریباً مشابه باقی مانده است. در شرایطی که مقدار جز ضدحلال در محیط الکتروریسی (به‌ویژه در رطوبت‌های نسبی کم) اندک باشد، تغییر محسوسی در شکل‌شناسی نانوالیاف ایجاد نمی‌شود. علت این موضوع آن است که در چنین شرایطی، جت پلیمری هنوز به حد ناپایداری ترمودینامیکی لازم برای وقوع پدیده جدایی فاز و در نتیجه تشکیل حفره‌ها در سطح و ساختار درونی نانوالیاف نرسیده است. براساس نمودار فازی سه‌جزئی سامانه‌های پلیمر-حلال-ضدحلال، برای برهم‌خوردن تعادل ترمودینامیکی محلول پلیمری و ورود به ناحیه ناپایداری، وجود مقدار معینی از جزء ضدحلال ضروری است. این در حالی است که تصاویر FE-SEM برای رطوبت نسبی‌های ۱۵٪ و ۳۰٪ تغییری را در شکل‌شناسی نانوالیاف نشان نداده‌اند. در مقابل، در رطوبت نسبی ۶۰٪، تغییرات قابل توجهی در ساختار سطح نانوالیاف مشاهده می‌شود؛ به‌طوری‌که تخلخل‌های ریز و متعدد روی سطح نانوالیاف پدیدار شده است (شکل ۳ (d)). این پدیده را می‌توان ناشی از وجود ضدحلال، یعنی مولکول‌های آب موجود در محیط الکتروریسی دانست که طی فرایندی به جدایی فاز در سطح الیاف منجر می‌شود که در نهایت باعث تشکیل حفره‌هایی روی سطح الیاف می‌شود. افزون بر این، تبخیر حلال و کاهش کیفیت آن حین الکتروریسی، که به‌طور عمده به‌دلیل ناپایداری‌های شلاقی جت پلیمری رخ می‌دهد، فرایند جدایی فاز را تشدید می‌کند و در نهایت به تشکیل حفره‌های ریز روی سطح الیاف PCL منجر می‌شود. هنگامی که محلولی پلیمری متشکل از پلیمر و حلال تهیه می‌شود، سامانه از نظر ترمودینامیکی پایدار و به‌طور کامل همگن است. با وجود این، کاهش کیفیت حلال یا افزودن یک ضدحلال به این ترکیب،



شکل ۲- طرح‌واره فرایند اصلاح سطح پلاسمای جوی.

Fig. 2. Schematic of the atmospheric plasma surface modification process.

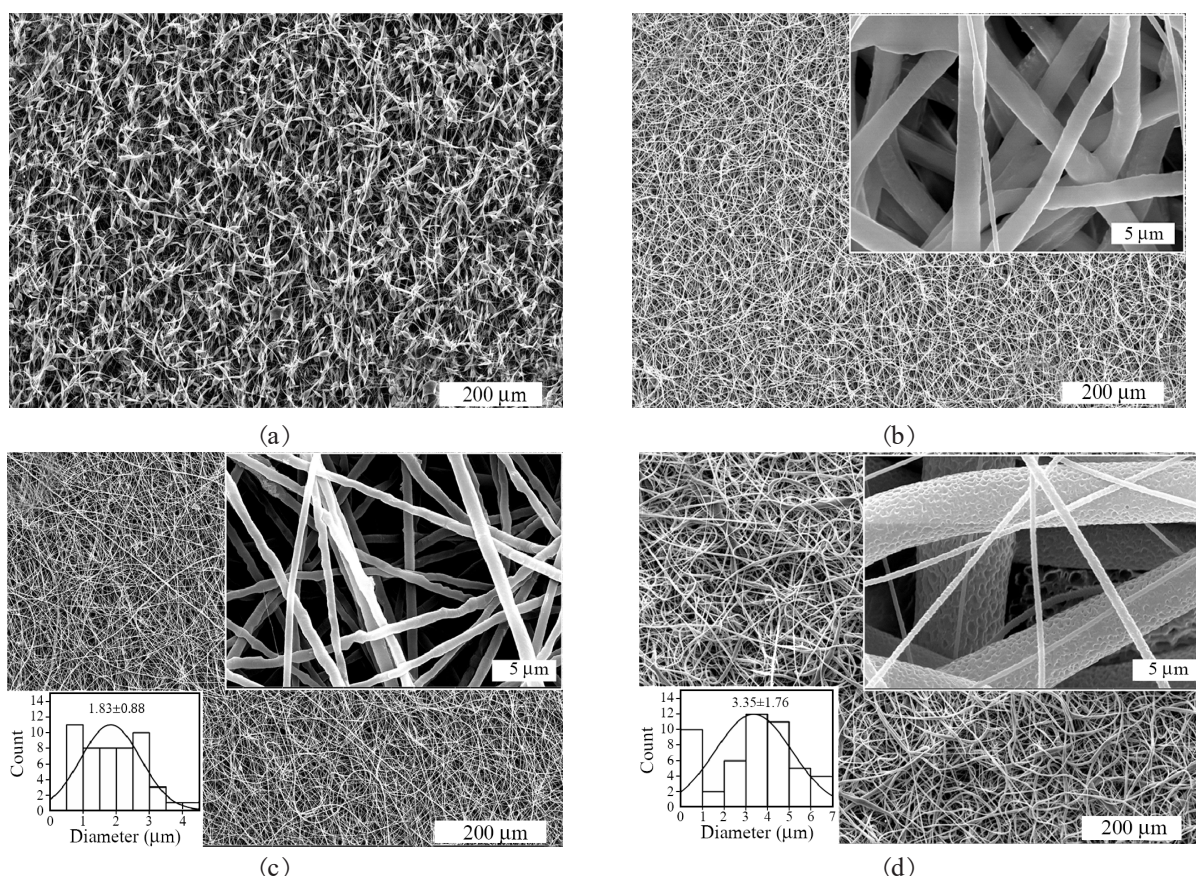
تهیه‌شده، پیش و پس از اصلاح سطح با پلاسما، با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. بدین منظور، از دستگاه Hartman and Braun Bomen مدل MB.series 100 ساخت کانادا بهره‌برداری شد. طیف‌ها در محدوده عدد موجی 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} جمع‌آوری شدند و تعداد پوشش‌های هر نمونه برابر با ۱۶ انتخاب شد. به‌منظور ارزیابی ترشوندگی داربست‌های تهیه‌شده، زاویه تماس قطره آب اندازه‌گیری شد. برای این هدف، نمونه‌های نانولیفی یک سطح صاف و هموار قرار گرفتند و یک قطره آب با حجم $5\text{ }\mu\text{L}$ تا $10\text{ }\mu\text{L}$ ، با سرنگ رنگ‌نگاری دقیق روی هر نمونه قرار داده شد. پس از گذشت ۵ s، با استفاده از دوربین دیجیتال، تصاویر قطره‌های آب روی سطح داربست‌ها ثبت شد. سپس، تصاویر به‌کمک نرم‌افزار Digimizer تحلیل و زاویه تماس محاسبه شد. برای افزایش دقت اندازه‌گیری‌ها و کاهش خطای احتمالی، هر آزمایش پنج مرتبه و از نقاط مختلف نمونه‌ها تکرار شد.

با هدف ارزیابی کمی زبری سطح داربست‌های تهیه‌شده، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت شرکت ARARESEARCH (ایران) استفاده شد. محدوده پوشش برابر $1\times 1\text{ cm}^2$ انتخاب شد و اندازه‌گیری‌ها با بسامد ۴۰ MHz انجام شد. حداکثر دامنه پوشش در راستاهای XY در بازه $20\text{ }\mu\text{m}$ تا $70\text{ }\mu\text{m}$ و وضوح فضایی در این راستاها 1 nm در نظر گرفته شد. در نهایت، مقدار زبری متوسط سطح با نرم‌افزار Imager استخراج و گزارش شد.

نتایج و بحث

شکل‌شناسی سطح داربست‌های نانولیفی

تصاویر FE-SEM مربوط به داربست‌هایی که از حلال DCM برای



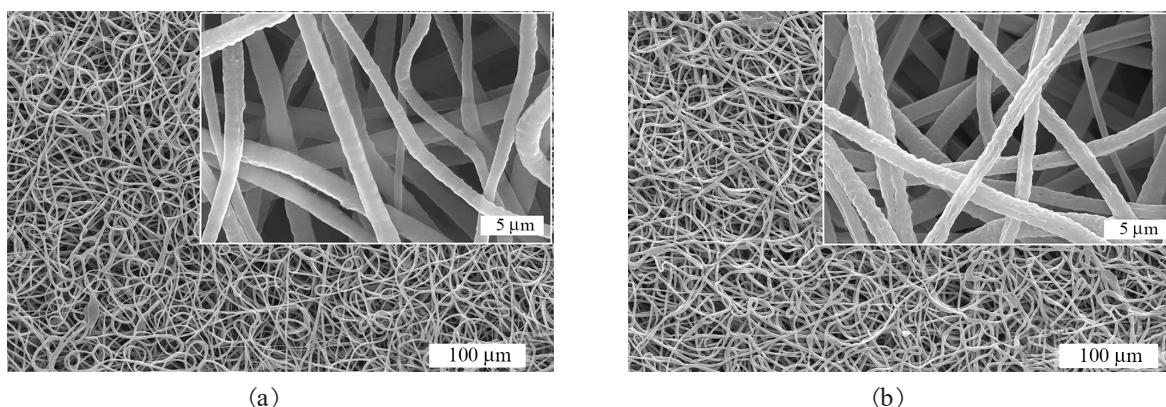
شکل ۳- تصاویر FE-SEM با دو بزرگ‌نمایی مختلف برای: (a) نانوالیاف PCL، (b) نانوالیاف PCL-۱۵٪، (c) نانوالیاف PCL-۳۰٪ به همراه توزیع قطر نانوالیاف و (d) نانوالیاف PCL-۶۰٪ به همراه توزیع قطر نانوالیاف.

Fig. 3. FE-SEM images at two different magnifications of: (a) PCL nanofibers, (b) PCL-15% nanofibers, (c) PCL-30% nanofibers along with the nanofiber diameter distribution, and (d) PCL-60% nanofibers along with the nanofiber diameter distribution.

ناحلال در شرایط رطوبت بیشتر، فرایند جدایی فاز را تسریع کرده و موجب می‌شود، سطح نانوالیاف زودتر وارد ناحیه جامدشدن شود. در نتیجه، پوسته سطحی الیاف در مراحل اولیه فرایند الکتروریسی شکل می‌گیرد، این موضوع کشیدگی جت را محدود کرده و در نهایت به افزایش قطر نانوالیاف منتهی شده است.

تصاویر FE-SEM مربوط به داربست‌های نانولیفی PCL-۳۰٪ و PCL-۶۰٪ تهیه شده، در شکل‌های ۴ (a) و (b) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، انجام فرایند پلازما به تغییرات قابل توجهی در شکل‌شناسی سطح هر دو نمونه منجر شده است. این پدیده را می‌توان ناشی از اثر خوردگی سطح نانوالیاف در اثر برخورد یون‌ها و شرایط شدید حاکم بر فرایند پلازما دانست. تغییر زبری و ساختار سطح در نانوالیاف PCL به‌وضوح قابل تشخیص است و این تغییرات در نمونه‌ای که در رطوبت نسبی ۶۰٪ الکتروریسی شده است، شدت بیشتری دارد؛ زیرا این نمونه پیش از اصلاح سطح پلاسمای

موجب ناپایداری ترمودینامیکی سامانه می‌شود. در چنین شرایطی، به‌منظور دستیابی دوباره به تعادل ترمودینامیکی، فرایند جدایی فاز آغاز شده و محلول به دو فاز مجزا شامل فاز غنی از پلیمر و فاز غنی از حلال تفکیک می‌شود. پس از خروج کامل حلال یا افزایش بیش از حد ضدحلال، فاز غنی از پلیمر ساختار نهایی را شکل داده و فاز غنی از حلال باقی‌مانده، به ایجاد حفره درون ساختار پلیمری منجر می‌شود. برای بررسی عمیق‌تر پدیده جدایی فاز و اثر آن بر شکل‌شناسی، می‌توان به منابع علمی معتبر مراجعه کرد [۲۵]. بر همین اساس، در فرایند الکتروریسی PCL در شرایط رطوبت زیاد، به‌واسطه سازوکارهای بیان‌شده، تشکیل حفره بر سطح الیاف رخ داده است. نکته شایان توجهی که در تصاویر FE-SEM مشاهده می‌شود، افزایش میانگین قطر نانوالیاف در رطوبت نسبی ۶۰٪ (3.35 ± 1.76) در مقایسه با رطوبت ۳۰٪ (1.83 ± 0.88) است. این رفتار را می‌توان به انجماد سریع‌تر جت پلیمری نسبت داد؛ به‌گونه‌ای که وجود جزء



شکل ۴- تصاویر FE-SEM با دو بزرگ‌نمایی مختلف برای: (a) نانوالیاف PCL-۳۰%-Plasma و (b) نانوالیاف PCL-۶۰%-Plasma.

Fig. 4. FE-SEM images at two different magnifications of (a) PCL-30%-Plasma and (b) PCL-60%-Plasma.

است. این افزایش زبری را می‌توان به پدیده خوردگی سطحی ناشی از برخورد یون‌ها و رادیکال‌های فعال در محیط پلاسما نسبت داد. چنین رفتاری با گزارش‌های پیشین در پژوهش‌های علمی هم‌خوانی دارد [۲۷] و نتایج حاصل از تصاویر FE-SEM نیز این تغییرات شکل‌شناسی را تأیید می‌کنند.

ساختار شیمیایی داربست‌های نانولیفی

شکل ۵ طیف‌های FTIR مربوط به داربست‌های نانولیفی PCL پیش و پس از اصلاح سطح با پلاسمای آرگون را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به نمونه اصلاح‌نشده (طیف آبی)، جذب‌های مشخص در بازه‌های 2866 cm^{-1} و 2945 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی گروه‌های متیلن (CH_2 -) مربوط هستند. پیک بارز در 1720 cm^{-1} نیز ناشی از کشش گروه کربونیل استری (C=O) است. جذب‌های دیگر در 1470 و 1360 cm^{-1} به ارتعاش‌های خمشی CH_2 و 1160 و 1240 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C-O و C-O-C مربوط می‌شوند. این طیف‌ها به‌وضوح نشان‌دهنده ساختار استری و زنجیرهای آلفاتیکی PCL هستند که با داده‌های گزارش‌شده در مطالعات قبلی تطابق دارند [۲۸،۲۹]. در طیف نمونه اصلاح‌شده با پلاسمای آرگون (طیف قرمز)، افزون بر حفظ پیوندهای مشخصه PCL، ظهور یک پیک پهن در ناحیه $3000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) سطحی نسبت داده می‌شود. وجود این نوار نشان‌دهنده ایجاد گروه‌های قطبی آب‌دوست بر سطح داربست پس از عمل‌آوری با پلاسماست. ایجاد این گروه‌ها ناشی از تخریب گرمایی زنجیرهای پلیمری و واکنش رادیکال‌های سطحی تولیدشده با اکسیژن و بخار آب موجود در محیط است که به اکسایش سطح و تشکیل گروه‌های عاملی مانند OH و COOH منجر می‌شود [۲۴].

آرگون نیز دارای تخلخل‌های سطحی اولیه بوده است. اثرهای مشابه فرایند پلاسما بر شکل‌شناسی نانوالیاف در مطالعات متعددی در منابع علمی گزارش شده است [۲۴،۲۶].

زبری متوسط سطح داربست‌های PCL-۶۰%-Plasma و PCL-۶۰%-Plasma به‌وسیله آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ارزیابی شد. افزون بر این، به‌منظور انجام تحلیل دقیق‌تر، پس از ثبت تصاویر AFM، سطح یک تک‌لیف شاخص با نرم‌افزار Imager انتخاب و زبری سطح آن به‌صورت مجزا بررسی شد تا اثر فرایند اصلاح سطح با دقت بیشتری تحلیل شود. نتایج حاصل از این ارزیابی‌ها در جدول ۲ آمده است. براساس داده‌های به‌دست‌آمده، مقدار زبری متوسط سطح برای داربست‌های بدون عمل‌آوری با پلاسما و پلاسماشده به‌ترتیب ۲۲۱ و ۲۵۳ nm گزارش شد. همچنین زبری سطح تک‌لیف‌ها در نمونه پلاسماشده حدود ۱۱ nm اندازه‌گیری شد، در حالی که این مقدار پیش از انجام فرایند پلاسما حدود ۷ nm بود. مقایسه نتایج نشان می‌دهد، فرایند اصلاح سطح با پلاسما اثر قابل‌توجهی بر افزایش زبری سطح، به‌ویژه در مقیاس تک‌لیف‌های داربست PCL، داشته

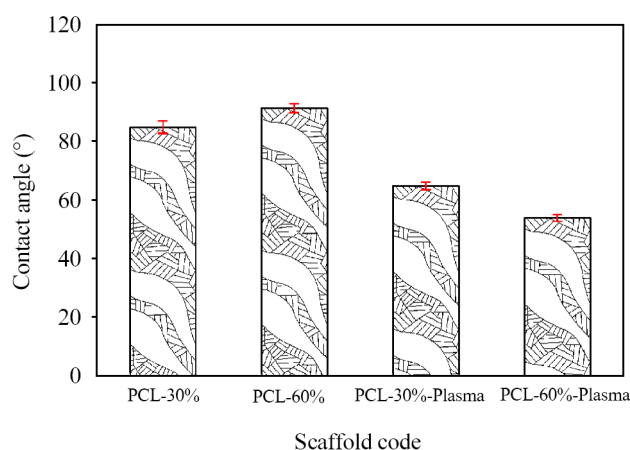
جدول ۲- میانگین زبری سطح داربست‌ها و ناهمواری تک‌لیف‌ها برای داربست‌ها تهیه‌شده.

Table 2. The average surface roughness of the scaffolds and the roughness of the single fibers.

Scaffold code	Average roughness of surface (nm)	Average roughness of single fiber (nm)
PCL-60%	221.5	7
PCL-60%-Plasma	253.6	11

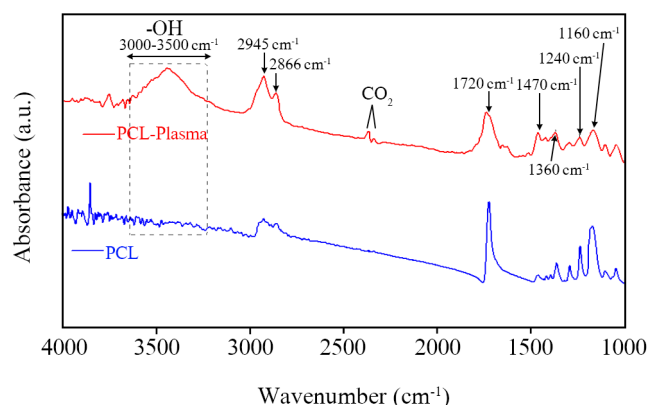
نانولیفی الکتروریسی‌شده PCL در دو شرایط مختلف رطوبتی (۳۰ و ۶۰٪) و پیش و پس از عمل‌آوری پلاسما را نشان داده است. در نمونه‌های اصلاح‌نشده، زاویه تماس برای داربست‌های تهیه‌شده در رطوبت ۳۰٪ برابر با حدود ۸۵° و در نمونه‌های با رطوبت ۶۰٪ حدود ۹۱/۵° گزارش شده است. این افزایش زاویه تماس با افزایش رطوبت محیط الکتروریسی را می‌توان به تغییرات شکل‌شناسی ناشی از ایجاد تخلخل و افزایش زبری سطح داربست نسبت داد. در واقع، طبق مدل Cassie-Baxter، هنگامی که سطحی متخلخل یا دارای برجستگی‌های با ابعاد نانو یا میکرومتر باشد، در صورت آب‌گریز بودن ذاتی ماده (مانند PCL)، این ویژگی تشدید می‌شود و زاویه تماس افزایش می‌یابد [۳۱]. در نمونه‌های تهیه‌شده در رطوبت بیشتر (۶۰٪-PCL) به دلیل رشد ناهمواری‌های سطحی ناشی از ناپایداری جت پلیمری با وجود رطوبت بیشتر، ساختار الیاف به سمت تشکیل ناهمواری و سطح متخلخل‌تر تمایل پیدا کرده و در نتیجه، مقدار آب‌گریزی افزایش یافته است.

با وجود این، پس از عمل‌آوری سطح داربست‌ها با پلاسمای آرگون، کاهش چشمگیری در زاویه تماس مشاهده می‌شود. به طور مشخص، زاویه تماس در نمونه‌های PCL-۳۰٪-Plasma به حدود ۶۵° و در نمونه‌های PCL-۶۰٪-Plasma به حدود ۵۴ درجه کاهش یافت. این کاهش محسوس را می‌توان به دو عامل اصلی نسبت داد، مورد اول: اصلاح شیمی سطح: پلاسما منجر به تولید گونه‌های رادیکالی بر سطح داربست می‌شود که در مجاورت بخار آب و اکسیژن، به تشکیل گروه‌های عاملی قطبی مانند هیدروکسیل (OH)،



شکل ۶- زاویه تماس قطره آب روی داربست‌های نانولیفی PCL پیش و پس از اصلاح سطح پلاسما.

Fig. 6. Contact angle of water droplet on PCL nanofibrous scaffolds before and after plasma surface modification.



شکل ۵- طیف‌های FTIR برای داربست نانولیفی PCL پیش و پس از اصلاح سطح پلاسما (خط آبی) و برای داربست نانولیفی PCL پس از اصلاح سطح پلاسما (خط قرمز).

Fig. 5. FTIR spectra of the PCL nanofibrous scaffold before plasma surface modification (blue line) and for the PCL nanofibrous scaffold after plasma surface modification (red line).

مطالعات متعدد نشان داده‌اند، فرایندهای پلاسما در محیط‌های گازی بی‌اثر مانند آرگون، اگرچه به‌تنهایی عامل اکسایش مستقیم نیستند، اما با تولید گونه‌های پرانرژی مانند یون‌ها و الکترون‌های پرشتاب، پیوندهای شیمیایی سطح را شکسته و رادیکال‌های فعال تولید می‌کنند. این رادیکال‌ها سپس در تماس با اکسیژن محیط، باعث ایجاد گروه‌های عاملی جدید می‌شوند [۳۰]. از نظر عملکردی، وجود این گروه‌های قطبی در سطح داربست، انرژی سطح را افزایش می‌دهد و خواص آب‌دوستی را بهبود می‌بخشند. این تغییرات نقش کلیدی در ارتقای چسبندگی یاخته‌ای، جذب پروتئین و رفتار زیست‌سازگار داربست‌ها دارند. هم‌راستا با تحلیل FTIR، تصاویر FE-SEM نیز تغییرات شکل‌شناسی نظیر افزایش زبری سطح، ناهمواری‌های موضعی و اصلاح ساختار نانوالیاف را نشان دادند که بهبود خواص سطحی را تقویت می‌کنند. بررسی نتایج نشان می‌دهند، عمل‌آوری پلاسمای آرگون نه‌تنها باعث حفظ ساختار شیمیایی اصلی PCL می‌شود، بلکه با ایجاد گروه‌های قطبی و تغییر شکل‌شناسی سطح، شرایط مناسب‌تری برای کاربردهای زیست‌پزشکی به‌ویژه در مهندسی بافت فراهم می‌آورد. این یافته‌ها با مطالعات مشابه مطابقت دارد که در آن‌ها از عمل‌آوری پلاسما برای بهبود زیست‌سازگاری داربست‌های پلیمری استفاده شده است [۲۷].

خاصیت ترشوندگی داربست‌های نانولیفی

شکل ۶، نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس آب برای داربست‌های

جدول ۳- مقایسه بررسی اثر پلاسما بر زاویه تماس پلیمر PCL پیش و پس از فرایند پلاسمای آب‌دوست.

Table 3. Comparison of the effect of plasma on the contact angle of PCL polymer before and after the hydrophilic plasma process.

Polymer	Structure	Plasma gas	Contact angle (°)		Ref.
			Before plasma treatment	After plasma treatment	
PCL	Scaffold	Oxygen	112.7	50.3	[33]
PCL	Scaffold	Argon	130	110	[34]
PCL	Scaffold	Oxygen + ammonia	135	0	[35]
PCL	Scaffold	Argon	91.5	54	This work

پلاسما با شدت زیاد به‌منظور ایجاد خوردگی گسترده و افزایش شایان توجه زبری سطح امکان‌پذیر نیست؛ زیرا چنین شرایطی می‌تواند به تغییر شکل یا آسیب گرمایی در ساختار لیفی PCL منجر شود. بر همین اساس، مدت زمان اعمال پلاسما به‌صورت کوتاه انتخاب شد تا فقط اصلاح سطح و ایجاد گروه‌های عاملی آب‌دوست بر سطح الیاف انجام شود، بدون آنکه آسیبی به ساختار اصلی وارد شود. از سوی دیگر، تغییر رطوبت محیط که معمولاً به تغییرات شکل‌شناسی و افزایش نسبی زبری سطح منجر می‌شود، قابلیت تغییر شیمی سطح را ندارد و ماهیت آب‌گریز PCL همچنان حفظ می‌شود. با وجود این، ترکیب دو رویکرد اصلاح سطح با پلاسما و کنترل شرایط رطوبتی موجب ایجاد زبری سطح مناسب همراه با تغییر مؤثر در ماهیت شیمیایی سطح شده است. در واقع، این تلفیق سبب شده است تا اصلاحات فیزیکی و شیمیایی مطلوبی بر ساختار PCL اعمال شود و بسیاری از محدودیت‌های اولیه مرتبط با آب‌گریزی و زبری سطح تا حد زیادی برطرف شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، داربست‌های نانولیفی پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با روش الکتروریسی تهیه شدند. به‌منظور ایجاد تغییر در شکل‌شناسی سطح نانوالیاف، فرایند الکتروریسی در دو رطوبت نسبی ۳۰٪ و ۶۰٪ انجام شد. بررسی شکل‌شناسی سطحی این داربست‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) نشان داد که الکتروریسی در رطوبت نسبی ۶۰٪ به تشکیل حفره‌هایی در مقیاس نانو روی سطح نانوالیاف منجر شده است، در حالی که داربست‌های تولیدشده در رطوبت نسبی ۳۰٪ دارای سطحی کاملاً صاف و بدون دانه بودند. پس از تهیه داربست‌هایی با شکل‌شناسی سطحی متفاوت، به‌منظور افزایش آب‌دوستی، فرایند اصلاح سطح با گاز آرگون در فشار جوی

کربوکسیل (COOH) و کربونیل (C=O) منجر می‌شوند. این گروه‌ها انرژی سطحی را افزایش داده و موجب بهبود ترشوندگی می‌شوند. این تغییرات شیمی سطحی، پیش‌تر با طیف‌سنجی FTIR نیز تأیید شده‌اند. مورد دوم: تغییرات فیزیکی سطح: پلاسما همچنین می‌تواند موجب زبرشدن سطح، ایجاد ناپوستگی‌های ریز و ناهمواری‌هایی در مقیاس نانو شود. برخلاف اثر زبری در سطوح آب‌گریز که زاویه تماس را افزایش می‌دهد، طبق مدل Wenzel، در سطوح به‌طور ذاتی آب‌دوست، افزایش زبری باعث کاهش زاویه تماس می‌شود [۳۲]. هم‌گرایی اثرهای شیمیایی و فیزیکی ناشی از پلاسما و نیز رطوبت محیط الکتروریسی باعث بهبود ترشوندگی شده که در کاربردهای زیست‌پزشکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا افزایش آب‌دوستی نقش مهمی در جذب پروتئین‌ها، چسبندگی یاخته‌ای و زیست‌سازگاری داربست ایفا می‌کند. در نهایت، می‌توان نتیجه‌گیری کرد، ترکیب شرایط الکتروریسی (رطوبت نسبی) و اصلاح سطح با پلاسما اثر دوگانه و معناداری بر رفتار ترشوندگی داربست‌های PCL دارد. در این میان، عمل‌آوری پلاسما به‌عنوان ابزار مؤثری برای تنظیم خواص سطحی داربست‌ها برای کاربرد در مهندسی بافت، به‌ویژه در تعامل با یاخته‌ها و محیط‌زیستی، مطرح است.

مقایسه نتایج آزمون زاویه تماس پیش و پس از اصلاح سطح با فرایند پلاسمای آب‌دوست برای تعدادی از پژوهش‌های مشابه در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج این پژوهش با سایر پژوهش‌های پیشین هم‌خوانی دارد. در برخی موارد، زاویه تماس داربست‌های PCL تهیه‌شده در این مطالعه نسبت به نمونه‌های گزارش‌شده در سایر پژوهش‌ها کاهش بیشتری داشته است. در مقابل، در مطالعاتی که کاهش چشمگیرتری در زاویه تماس (و در نتیجه، آب‌دوست‌ترشدن سطح) مشاهده شده است، از ترکیب گاز اکسیژن با سایر گازها در فرایند پلاسما استفاده شده است.

در نهایت می‌توان این گونه نتیجه گرفت، با توجه به اینکه دمای ذوب PCL در بازه ۵۰ °C تا ۶۰ °C قرار دارد، استفاده از شرایط

زاویه تماس به دلیل ایجاد گروه‌های آب‌دوست روی سطح داربست نانولیفی پس از اصلاح سطح پلاسماست. زاویه تماس برای داربست تهیه‌شده در رطوبت نسبی ۶۰٪، از ۹۱° پیش از پلاσμα به ۵۴° پس از انجام این فرایند کاهش یافت. در پایان می‌توان نتیجه گرفت، تغییرات در شیمی و شکل‌شناسی سطح داربست‌های نانولیفی PCL، که با تنظیم شرایط الکترورسی و اعمال فرایند اصلاح سطح به کمک پلاσμα قابل دستیابی است، قابلیت اصلاح مشکل زبری کم سطح و ماهیت آب‌گریز این داربست‌ها را دارد. این اصلاحات زمینه مناسبی را به منظور ایجاد بستری بهینه برای کاربردهای مهندسی بافت و حوزه‌های مشابه در داربست‌های PCL را فراهم می‌سازد.

اعمال شد. نتایج آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) نشان داد، پس از اصلاح سطح، یک پیک جدید در محدوده عدد موجی 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} ظاهر شده است که به ارتعاش کششی گروه آب‌دوست هیدروکسیل نسبت داده می‌شود. همچنین بررسی تصاویر FE-SEM آشکار ساخت که فرایند پلاσμα به ایجاد خوردگی روی سطح و در نتیجه افزایش زبری در داربست‌های نانولیفی PCL منجر شده است. آزمون زاویه تماس روی داربست‌های مختلف انجام شد و نتایج نشان داد، افزایش تخلخل و زبری سطح در نانوالیاف PCL با ماهیت آب‌گریز به افزایش زاویه تماس منجر می‌شود. در مقابل، نانوالیاف PCL که تحت فرایند اصلاح سطح پلاσμα قرار گرفتند با افزایش زبری سطح، زاویه تماس کمتری نشان دادند. این کاهش

مراجع

- Sagar S., Nath P., Sunar S.L., Ray A., Choudhary M., Sarkar A., Singh S.K., and Panda T.K., Green Synthesis of Poly-ε-Caprolactone Using a Metal-Free Catalyst via Non-covalent Interactions, *Green Chemistry*, **27**, 527-534, 2025.
- Berthiaume F., Maguire T.J., and Yarmush M.L., Tissue Engineering and Regenerative Medicine: History, Progress, and Challenges, *Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **2**, 403-430, 2011.
- O'Brien F.J., Biomaterials and Scaffolds for Tissue Engineering, *Mater. Today*, **14**, 88-95, 2011.
- Dwivedi R., Kumar S., Pandey R., Mahajan A., Nandana D., Katti D.S., and Mehrotra D., Polycaprolactone as Biomaterial for Bone Scaffolds: Review of Literature, *J. Oral Biol. Craniofacial Res.*, **10**, 381-388, 2020.
- Alves da Silva M., Martins A., Costa-Pinto A., Costa P., Faria S., Gomes M., Reis R., and Neves N., Cartilage Tissue Engineering Using Electrospun PCL Nanofiber Meshes and MSCs, *Biomacromolecules*, **11**, 3228-3236, 2010.
- Yudintceva N., Nashchekina Y.A., Shevtsov M., Karpovich V., Popov G., Samusenko I., and Mikhailova N., Small-Diameter Vessels Reconstruction Using Cell Tissue-Engineering Graft Based on the Polycaprolactone, *Cell and Tissue Biology*, **15**, 577-585, 2021.
- Fahimirad S., Abtahi H., Satei P., Ghaznavi-Rad E., Moslehi M., and Ganji A., Wound Healing Performance of PCL/Chitosan Based Electrospun Nanofiber Electrospayed with Curcumin Loaded Chitosan Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **259**, 117640, 2021.
- Asadolahi M. and Fashandi H., Surface Modification of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Membrane by Low-Pressure Plasma Polymerization to Improve Long-Term Membrane Performance in Water Desalination Process Based on Air Gap Membrane Distillation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 151-162, 2022.
- Alharbi N. and Guthold M., Mechanical Properties of Hydrated Electrospun Polycaprolactone (PCL) Nanofibers, *J. Mechan. Behavior Biomed. Mater.*, **155**, 106564, 2024.
- Yu H., Chen X., Cai J., Ye D., Wu Y., Fan L., and Liu P., Novel Porous Three-Dimensional Nanofibrous Scaffolds for Accelerating Wound Healing, *Chem. Eng. J.*, **369**, 253-262, 2019.
- Baki A., Rahman C.V., White L.J., Scurr D.J., Qutachi O., and Shakesheff K.M., Surface Modification of PDLGA Microspheres with Gelatine Methacrylate: Evaluation of Adsorption, Entrapment, and Oxygen Plasma Treatment Approaches, *Acta Biomater.*, **53**, 450-459, 2017.
- Suganya A., Shanmugavelayutham G., and Rodríguez C.S., Study on Structural, Morphological and Thermal Properties of Surface Modified Polyvinylchloride (PVC) Film under Air, Argon and Oxygen Discharge Plasma, *Mate. Res. Express*, **3**, 095302, 2016.
- De Geyter N., Morent R., Desmet T., Trentesaux M., Gengembre L., Dubrue P., Leys C., and Payen E., Plasma Modification of Polylactic Acid in a Medium Pressure DBD, *Surface Coat. Technol.*, **204**, 3272-3279, 2010.
- Heidemann H.M., Dotto M.E., Laurindo J.B., Carciofi B.A., and Costa C., Cold Plasma Treatment to Improve the Adhesion of Cassava Starch Films onto PCL and PLA Surface, *Colloids Surf.*

- A: Physicochem. Eng. Asp.*, **580**, 123739, 2019.
15. Martins A., Pinho E.D., Faria S., Pashkuleva I., Marques A.P., Reis R.L., and Neves N.M., Surface Modification of Electrospun Polycaprolactone Nanofiber Meshes by Plasma Treatment to Enhance Biological Performance, *Small*, **5**, 1195-1206, 2009.
 16. Shafei S., Foroughi J., Chen Z., Wong, C.S., and Naebe M., Short Oxygen Plasma Treatment Leading to Long-Term Hydrophilicity of Conductive PCL-PPy Nanofiber Scaffolds, *Polymers*, **9**, 614, 2017.
 17. Yan D., Jones J., Yuan X., Xu X., Sheng J., Lee J.M., Ma G., and Yu Q., Plasma Treatment of Electrospun PCL Random Nanofiber Meshes (NFMS) for Biological Property Improvement, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **101**, 963-972, 2013.
 18. Kim D., Choi H., Lee M.-J., Cho W.J., Lee G.W., Seo Y.-K., Arai Y., and Lee S.-H., Oxygen Plasma-Modified Polycaprolactone Nanofiber Membrane Activates the Biological Function in Cell Adhesion, Proliferation, and Migration through the Phosphorylation of FAK and ERK1/2, Enhancing Bone Regeneration, *Chem. Eng. J.*, **499**, 156003, 2024.
 19. Şimşek M., Tuning Surface Texture of Electrospun Polycaprolactone Fibers: Effects of Solvent Systems and Relative Humidity, *J. Mater. Res.*, **35**, 332-342, 2020.
 20. Mailley D., Hébraud A., and Schlatter G., A Review on the Impact of Humidity during Electrospinning: From the Nanofiber Structure Engineering to the Applications. *Macromol. Mater. Eng.*, **306**, 2100115, 2021.
 21. Putti M., Simonet M., Solberg R., and Peters G.W.J.P., Electrospinning Poly(ϵ -Caprolactone) under Controlled Environmental Conditions: Influence on Fiber Morphology and Orientation, *Polymer*, **63**, 189-195, 2015.
 22. Yildirim E.D., Pappas D., Güçeri S., and Sun W.J.P.P., Enhanced Cellular Functions on Polycaprolactone Tissue Scaffolds by O₂ Plasma Surface Modification, *Polymers*, **8**, 256-267, 2011.
 23. Qavi I. and Tan G.J.M., Process Control of Electrospinning Artificial Fenestrated Capillary Vessels, and Design, *Mater. Des.*, **227**, 111708, 2023.
 24. Mohammadalipour M., Asadolahi M., Mohammadalipour Z., Behzad T., and Karbasi S., Plasma Surface Modification of Electrospun Polyhydroxybutyrate (PHB) Nanofibers to Investigate Their Performance in Bone Tissue Engineering, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **230**, 123167, 2023.
 25. Asadolahi M., Fashandi H., and Zamani H., Disclosing the Pivotal Role of Poly(vinylidene fluoride) Omniphobic Membrane Surface Morphology in Performance of Photothermal Vacuum Membrane Distillation, *Chem. Eng. J.*, 153970, 2024.
 26. Asadolahi M. and Fashandi H., Creating Nature-Inspired Surface Roughness and Modifying Surface Chemistry of PVDF Electrospun Fibers Using Low-Pressure Plasma towards Omniphobic Membrane for Long-term Distillation, *Separat. Purificat. Technol.*, **330**, 125442, 2024.
 27. Mohammadalipour M., Asadolahi M., Mohammadalipour Z., Behzad T., and Karbasi S.J.I.J.B.M., Plasma Surface Modification of Electrospun Polyhydroxybutyrate (PHB) Nanofibers to Investigate Their Performance in Bone Tissue Engineering, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **230**, 123167, 2023.
 28. Safaeijavan R., Soleimani M., Divsalar A., Eidi A., and Ardeshirylajimi A., Biological Behavior Study of Gelatin Coated PCL Nanofibrous Electrospun Scaffolds Using Fibroblasts, *Arch. Adv. Biosci.*, **5**, 2014.
 29. Bulbul, Y.E. and Dilsiz, N., Polycaprolactone-Based Composite Electrospun Nanofibers As Hybrid Biomaterial Systems Containing Hydroxyl-or Carboxylic Acid-Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes, *Fibers Polym.*, **25**, 1701-1712, 2024.
 30. Boonyawan D.J.A.P.S.A., Atmospheric Pressure Plasma Jet Induced Graft-Polymerization for Flame Retardant Silk, *Adv. Plasma. Spray. Appl.*, 221-238, 2012.
 31. Deng Y., Peng C., Dai M., Lin D., Ali I., Alhewairini S.S., Zheng X., Chen G., Li J., and Naz I., Recent Development of Super-Wettable Materials and Their Applications in Oil-Water Separation, *J. Cleaner Production*, **266**, 121624, 2020.
 32. Kyzas G.Z. and Mitropoulos A.C., *Advanced Low-Cost Separation Techniques in Interface Science*, Academic, 30, 2019.
 33. Kim D., Choi H., Lee M.-J., Cho W.J., Lee G.W., Seo Y.-K., Arai Y., and Lee S.-H.J.C.E.J., Oxygen Plasma-Modified Polycaprolactone Nanofiber Membrane Activates the Biological Function in Cell Adhesion, Proliferation, and Migration through the Phosphorylation of FAK and ERK1/2, *Enhancing Bone Regeneration*, **499**, 156003, 2024.
 34. Martins A., Pinho E.D., Faria S., Pashkuleva I., Marques A.P., Reis R.L., and Neves N.M.J.s., Surface Modification of Electrospun Polycaprolactone Nanofiber Meshes by Plasma Treatment to Enhance Biological Performance, *Small*, **5**, 1195-1206, 2009.
 35. Yan D., Jones J., Yuan X.-Y., Xu X.-H., Shengm J., Lee J.C.M., Ma G.Q., and Yu Q.-S., Plasma Treatment of Random and Aligned Electrospun PCL Nanofibers, *J. Med. Biolog. Eng.*, **33**, 171-178, 2013.