

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

Mehrdad Asadolahi*, Bahareh Nasiri Gale, Ali Zadhoush

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran

Received: 25 August 2025, accepted: 25 February 2026

ABSTRACT

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: In this study, 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.

Keywords:

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

(*)To whom correspondence should be addressed.

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

Please cite this article using:

Asadolahi M., Nasiri gale B., 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 دار بست پلی کاپرولاکتون (PCL) با تغییر رطوبت محیط الکتروریسی و فرایند پلاسمای جوی

مهرداد اسدالهی^{*}، بهاره نصیری گله، علی زادهوش

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

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، پلی کاپرولاکتون (PCL) به عنوان پلی استر 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: در این پژوهش، داربست‌های الکتروریسی شده 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 تهیه شده از آزمون‌های مختلف استفاده شد.

یافته‌ها: بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) از داربست‌های الکتروریسی شده 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 موفقیت آمیز 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 الکتروریسی شده 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،

پلی کاپرولاکتون،

فرایند الکتروریسی،

مهندسی سطح نانوالیاف،

اصلاح سطح پلاسمای

^{*} مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.asadolahi@tx.iut.ac.ir

مقدمه

پلی کاپرولاکتون (polycaprolactone, PCL)، یک پلیمر نیمه بلوری است که نخستین بار در اوایل دهه ۱۹۳۰ میلادی به کمک فرایند پلیمرشدن حلقه گشای 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]. شکل گیری این حوزه، جایگاه PCL را به عنوان پلیمر با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی و زیستی مطلوب در گستره ای از کاربردهای مهندسی بافت تثبیت کرد. مهندسی بافت به عنوان رویکردی نوین با هدف ترمیم یا جایگزینی بافت های آسیب دیده، با بهره گیری از سازه های مصنوعی یا زیستی مطرح شده است. در این میان، داربست های زیست مواد نقش کلیدی را در موفقیت این فناوری ایفا می کنند، زیرا به عنوان بستر موقتی برای هدایت فرایندهای چسبندگی، مهاجرت، تکثیر یاخته ای و در نهایت بازسازی بافت عمل می کنند. بدین ترتیب، انتخاب مواد سازنده داربست باید براساس زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری آن ها انجام شود تا از بروز واکنش های ایمنی پیشگیری کرده و پس از تخریب داربست، تشکیل ماتریس/بافت/شبهه برون یاخته ای (extracellular matrix, ECM) جدید به طور مؤثر تسهیل شود [۳].

PCL به طور گسترده در ساخت داربست ها برای گستره ای از کاربردهای مهندسی بافت، از جمله مهندسی بافت استخوان [۴]، غضروف [۵] و پیوند عروقی [۶] به کار گرفته شده است. این پلیمر به دلیل برخورداری از زیست سازگاری برجسته، سرعت تخریب آهسته تری نسبت به بسیاری از پلی استرهای دیگر دارد و پایداری مناسب در شرایط فیزیولوژیکی بافت ها، توجه ویژه ای را در این حوزه ها به خود جلب کرده است. افزون بر این، قابلیت ترکیب و ایجاد آمیخته های پلیمری سازگار با طیف متنوعی از پلیمرهای دیگر، بر گستره کاربردی آن افزوده است. مجموعه این ویژگی ها، PCL را نه تنها به گزینه ای ایده آل برای طراحی و ساخت داربست های مهندسی بافت، بلکه به پلیمر برتری برای سایر کاربردهای زیست پزشکی، از جمله سامانه های دارورسانی و زخم پوش ها، مبدل ساخته است [۷]. با وجود مزایای یادشده، بسترهای پلیمری استفاده شده در مهندسی بافت باید از ویژگی هایی نظیر آب دوستی مناسب و زبری سطح بهینه برخوردار باشند تا شرایط مطلوب برای چسبندگی، رشد و تکثیر یاخته ای را فراهم کنند. PCL به طور ذاتی در این زمینه با محدودیت هایی مواجه است، زیرا ماهیت آب گریز و زبری سطح ناکافی آن می تواند کارایی و تعامل بین یاخته و داربست را کاهش دهد. به منظور رفع این نواقص، رویکردها و روش های گوناگونی از جمله اصلاح سطحی فیزیکی، شیمیایی و فیزیکی و شیمیایی، به کار

گرفته می شوند تا خواص سطحی PCL بهبود یابد و سازگاری آن با محیط زیستی و یاخته ای ارتقا یابد.

روش های متعددی برای تولید الیاف در ابعاد نانو تا میکرومتر توسعه یافته اند که از جمله مهم ترین آن ها می توان به خودگردایش (self-assembly)، الکتروریسی، کشش و جدایی فاز اشاره کرد [۸]. در میان این رویکردها، الکتروریسی به عنوان فناوری کارآمد، انعطاف پذیر و مقیاس پذیر، جایگاه ویژه ای یافته است. این روش قابلیت تولید میکرو و نانوساختارهای بسیار نازک را از طیف گسترده ای از مواد، شامل پلیمرها، کامپوزیت ها، فلزات و سرامیک ها، فراهم می سازد و از این رو به یکی از پرکاربردترین روش ها در حوزه های مختلف علمی و صنعتی تبدیل شده است [۹]. اساس فرایند الکتروریسی به بهره گیری از یک میدان الکتریکی قوی برای کشش محلول پلیمری در آن استوار است. تحت اثر این میدان، جت پلیمری به سمت جمع کننده 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 شکل گیری الیاف منجر می شود. داربست های حاصل از این فرایند، از نظر ابعاد، معماری و توپولوژی سطح، شباهت چشمگیری به ECM موجود در بافت های 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 ویژگی ها انتقال مؤثر اکسیژن و مواد مغذی و نیز دفع کارآمد مواد زائد را آسان می کنند [۱۰].

در سال های اخیر، پژوهش های گسترده ای با هدف ارتقای خاصیت آب دوستی و بهینه سازی شکل شناسی داربست های PCL انجام شده است. این مطالعات بر توسعه و به کارگیری روش های نوین اصلاح سطح و تغییر ساختار، متمرکز بوده اند تا ضمن بهبود تعاملات بین یاخته و داربست، شرایط مطلوب تری برای چسبندگی، رشد و تکثیر یاخته ای فراهم شود. فناوری پلازما در سال های اخیر به عنوان روشی کارآمد و نسبتاً ساده برای اصلاح سطح پلیمرهای لیفی با ماهیت شیمیایی آب گریز/آب دوست، توجه فزاینده ای را به خود جلب کرده است. پلازما، متشکل از مجموعه ای پیچیده از ذرات باردار، یون ها، اتم ها، الکترون ها، رادیکال های آزاد، فوتون ها و مولکول ها، به عنوان حالتی ویژه از ماده قادر است، اصلاحات شیمیایی هدفمند را در سطح مواد در مقیاس نانو ایجاد کند [۱۱]. این فرایند که ماهیتی غیر گرمایی دارد، بدون ایجاد تغییرات نامطلوب در خواص فیزیکی توده ماده جامد، امکان بهبود ویژگی های سطحی را فراهم می سازد [۱۲]. فرایند اصلاح سطح به روش پلازما به طور قابل توجهی به نوع گاز به کاررفته، 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 پوششی گسیل میدانی (FESEM)، اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب و طیف‌سنجی زیرقرمز با تبدیل فوری (FTIR) مورد مشخصه‌یابی دقیق قرار گرفتند.

تجربی

مواد

گرانول پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با متوسط وزن مولکولی ۸۰۰۰۰ دالتون به همراه حلال‌های دی‌کلرومتان (DCM) و دی‌متیل فرمامید (DMF) از شرکت Merck تهیه شد. تمام مواد شیمیایی بدون خلص سازی استفاده شدند.

تهیه داربست‌های نانولیفی پلی‌کاپرولاکتون

ابتدا، محلول PCL با غلظت ۱۰٪ وزنی در حلال DCM تهیه شد. محلول آماده‌شده در سرنگ‌هایی با سوزن گیج 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 مطلوب داربست، حلال DMF برای ترکیب شدن با DCM برای تهیه

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 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 خشک شدن جت الکترورسی منجر می‌شود. این شرایط سبب می‌شود، الیاف تشکیل شده 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.

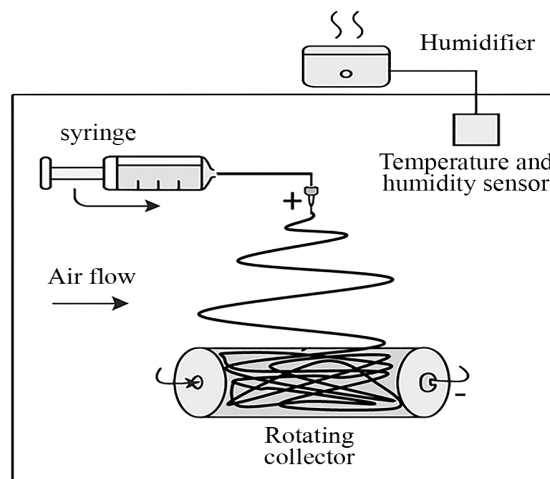
داربست‌های مختلف به همراه کدهای اختصاص یافته به آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

اصلاح سطح داربست‌های تهیه شده با پلاسمای جو آرگون

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

بررسی مشخصات ساختاری داربست‌های تهیه شده

برای بررسی شکل‌شناسی داربست‌های تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی پوششی با گسیل میدانی (FESEM، مدل Quanta 405 FEG، شرکت FEI، آمریکا) در بزرگ‌نمایی‌های متنوع استفاده شد. پیش از انجام تصویربرداری، نمونه‌ها به منظور افزایش رسانندگی سطحی و بهبود کیفیت تصاویر، به کمک دستگاه کندوپاش (sputtering) با پوشش نازکی از نانوذرات طلا به مدت ۳۰۰ s در فرایند پوشش‌دهی قرار گرفتند. به منظور اندازه‌گیری قطر نانوالیاف تهیه شده، تصاویر حاصل FE-SEM با نرم‌افزار Digimizer 6 بررسی شد. برای هر نمونه، ۵۰ نانوالیاف به صورت تصادفی انتخاب و اندازه‌گیری شدند و میانگین مقادیر به دست آمده به عنوان قطر متوسط نانوالیاف گزارش شد. شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی داربست‌های تهیه شده، پیش و پس از اصلاح سطح با پلازما، با استفاده



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

محلول پلیمری استفاده شد. براساس مطالعات، ابتدا از نسبت ۱:۱ حلال‌های DCM و DMF به منظور تهیه محلول پلیمری استفاده شد که پس از بررسی‌های میکروسکوپی نیز ساختار مناسبی ایجاد نکرد. در نهایت، نسبت ۴:۱ از DMF به DCM به عنوان 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، به مدت ۸ h در دمای ۲۵ °C درون آون خلأ قرار گرفتند. طرح‌واره فرایند الکترورسی در شکل ۱ نشان داده شده است. شرایط تهیه

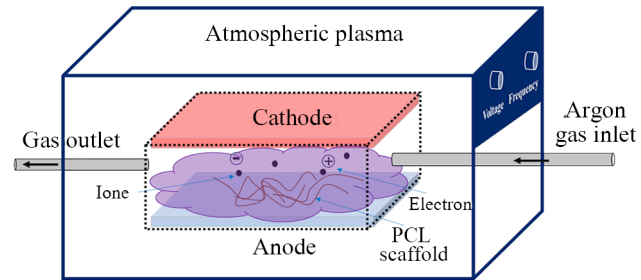
جدول ۱- شرایط تهیه داربست‌ها به همراه کدهای اختصاص یافته به هر نمونه.

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 الکترورسی، 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 بید است و سطحی صاف و یکنواخت دارند که بیانگر دستیابی به شرایط بهینه الکترورسی، 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) ارائه 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 الکترورسی (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 الکترورسی 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 الکترورسی، که به‌طور عمده به‌دلیل ناپایداری‌های شلاقی جت پلیمری رخ می‌دهد، فرایند جدایی فاز را تشدید کرده 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.

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 موج 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} جمع‌آوری شدند و تعداد پوش‌های هر نمونه برابر با ۱۶ انتخاب شد.

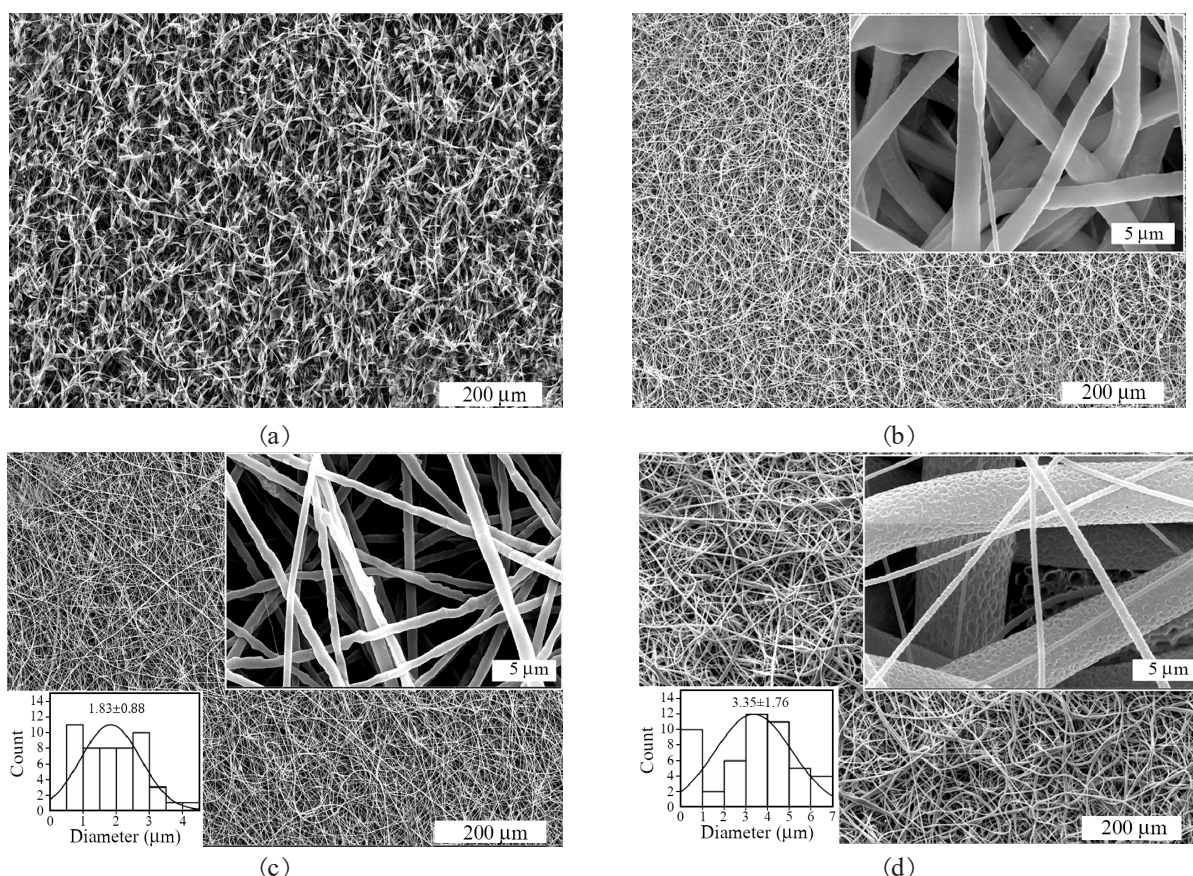
به‌منظور ارزیابی ترشوندگی داربست‌های تهیه‌شده، زاویه تماس قطره آب اندازه‌گیری شد. برای این هدف، نمونه‌های نانولیفی یک سطح صاف و هموار قرار گرفتند و یک قطره آب با حجم $5\text{ }\mu\text{l}$ تا $10\text{ }\mu\text{l}$ ، با سرنگ رنگ‌نگاری دقیق روی هر نمونه قرار داده شد. پس از گذشت ۵ s، با استفاده از دوربین 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 پوش برابر $1 \times 1\text{ cm}^2$ انتخاب شد و اندازه‌گیری‌ها با بسامد ۴۰ MHz انجام شد. حداکثر دامنه پوش 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



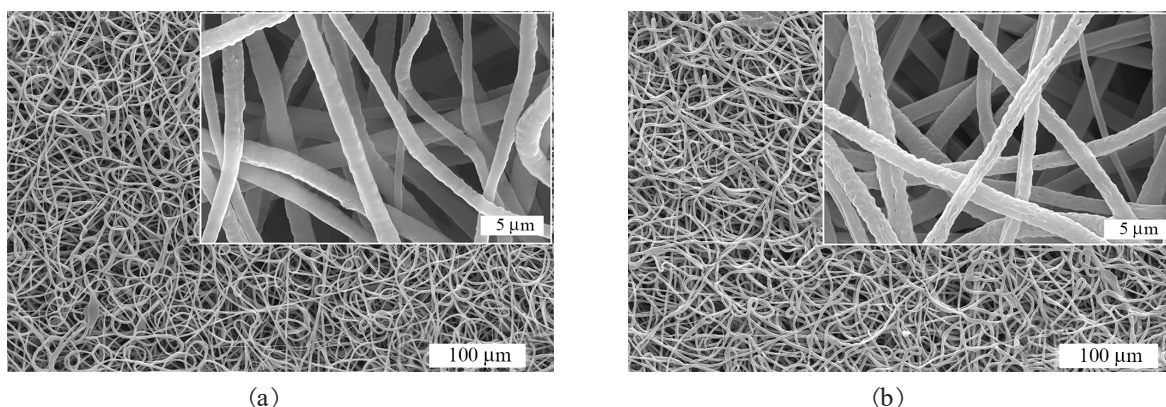
شکل ۳- تصاویر FE-SEM در دو بزرگ‌نمایی مختلف برای: (a) نانوالیاف PCL، (b) نانوالیاف PCL-۱۵٪، (c) نانوالیاف PCL-۳۰٪ به همراه توزیع قطر نانوالیاف و (d) نانوالیاف PCL-۶۰٪ به همراه توزیع قطر نانوالیاف.

Fig. 3. FESEM 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.

ضدحلال 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٪ تهیه‌شده، 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، 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 جز



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

Fig. 4. FESEM 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)، قله‌های مشخص در بازه‌های 2866 cm^{-1} و 2945 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی گروه‌های متیلن (CH_2 -) مربوط هستند. قله بارز در 1720 cm^{-1} نیز ناشی از کشش گروه کربونیل استری (C=O) است. قله‌های دیگر در 1470 cm^{-1} و 1360 cm^{-1} به ارتعاش‌های خمشی CH_2 و 1160 cm^{-1} و 1240 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C-O-C و C-O مربوط می‌شوند. این طیف‌ها به‌وضوح نشان‌دهنده ساختار استری و زنجیرهای آلیفاتیک 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 قله 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-۳۰%-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

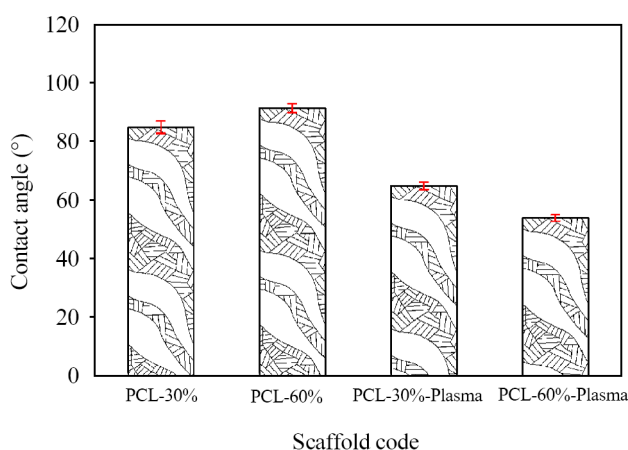
جدول ۲- میانگین زبری سطح داربست‌ها و ناهمواری تک‌لیف‌ها برای داربست‌ها تهیه‌شده.

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

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

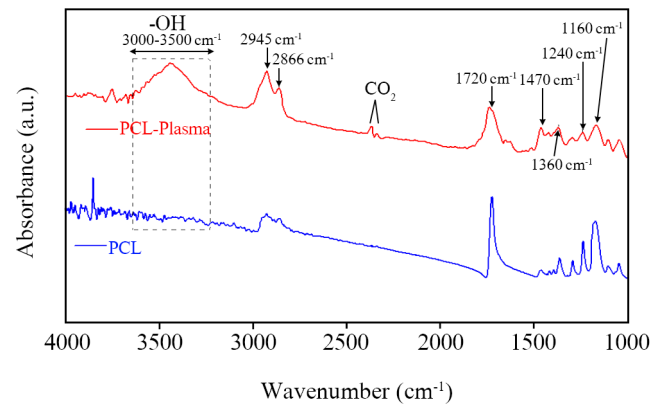
نانولیفی الکتروریسی شده PCL در دو شرایط مختلف رطوبتی (۳۰٪ و ۶۰٪) و پیش و پس از عمل آوری پلاسما را نشان داده است. در نمونه‌های اصلاح نشده، زاویه تماس برای داربست‌های تهیه شده در رطوبت ۳۰٪ برابر با حدود ۸۵ درجه و در نمونه‌های با رطوبت ۶۰٪ حدود ۹۱/۵ درجه گزارش شده است. این افزایش زاویه تماس با افزایش رطوبت 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 در 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 تهیه شده در رطوبت بیشتر (PCL-۶۰٪) 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 عمل آوری سطح داربست‌ها با پلاسما آرگون، کاهش چشمگیری در زاویه تماس مشاهده می‌شود. به طور مشخص، زاویه تماس در نمونه‌های PCL-۳۰٪-Plasma به حدود ۶۵ درجه 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، عمل آوری پلاسما 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 عمل آوری 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 آب دوست.

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	CA before plasma treatment (°)	CA after plasma treatment (°)	Ref.
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 به منظور ایجاد خوردگی گسترده و افزایش شایان توجه زبری سطح امکان پذیر نیست؛ زیرا چنین شرایطی می تواند به تغییر شکل یا آسیب گرمایی در ساختار لیفی PCL منجر شود. بر همین اساس، مدت زمان اعمال پلاسما به صورت کوتاه انتخاب شد تا فقط اصلاح سطح و ایجاد گروه های عاملی آب دوست بر سطح الیاف انجام شود، بدون آنکه آسیبی به ساختار اصلی وارد شود.

از سوی دیگر، تغییر رطوبت محیط که معمولاً به تغییرات شکل شناسی و افزایش نسبی زبری سطح منجر می شود، قابلیت تغییر شیمی سطح را ندارد و ماهیت آب گریز PCL همچنان حفظ می شود. 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 محدودیت های اولیه مرتبط با آب گریزی و زبری سطح تا حد زیادی برطرف شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش، داربست های نانولیفی پلی کاپرولاکتون (PCL) با روش الکتروریسی تهیه شدند. به منظور ایجاد تغییر در شکل شناسی سطح نانوالیاف، فرایند الکتروریسی در دو رطوبت نسبی ۳۰ و ۶۰٪ انجام شد. بررسی شکل شناسی سطحی این داربست ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) نشان داد که الکتروریسی در رطوبت نسبی ۶۰٪ به تشکیل حفره هایی در مقیاس نانو روی سطح نانوالیاف منجر شده، در حالی که داربست های تولید شده در رطوبت نسبی ۳۰٪ دارای سطحی کاملاً صاف و بدون دانه بودند. پس از تهیه داربست هایی با شکل شناسی سطحی متفاوت، به منظور افزایش آب دوستی، فرایند اصلاح سطح با گاز آرگون در فشار جوی اعمال

کربوکسیل (COOH) و کربونیل (C=O) منجر می شوند. این گروه ها انرژی سطحی را افزایش داده و موجب بهبود ترشوندگی می شوند. این تغییرات شیمی سطحی، پیش تر با طیف سنجی FTIR نیز تأیید شده اند. مورد دوم: تغییرات فیزیکی سطح: پلاسما همچنین می تواند موجب زبر شدن سطح، ایجاد ناپوستگی های ریز و ناهمواری هایی در مقیاس نانو شود. برخلاف اثر زبری در سطوح آب گریز که زاویه تماس را افزایش می دهد، طبق مدل Wenzel، در سطوح به طور ذاتی آب دوست، افزایش زبری باعث کاهش زاویه تماس می شود [۳۲]. هم گرایی اثرهای شیمیایی و فیزیکی ناشی از پلاسما و نیز رطوبت محیط الکتروریسی باعث بهبود ترشوندگی شده که در کاربردهای زیست پزشکی از اهمیت ویژه ای برخوردار است، زیرا افزایش آب دوستی نقش مهمی در جذب پروتئین های، چسبندگی یاخته ای و زیست سازگاری داربست ایفا می کند. در نهایت، می توان نتیجه گیری کرد، ترکیب شرایط الکتروریسی (رطوبت نسبی) و اصلاح سطح با پلاسما اثر دوگانه و معناداری بر رفتار ترشوندگی داربست های PCL دارد. در این میان، عمل آوری پلاسما به عنوان ابزار مؤثری برای تنظیم خواص سطحی داربست ها برای کاربرد در مهندسی بافت، به ویژه در تعامل با یاخته ها و محیط زیستی، مطرح است.

مقایسه نتایج آزمون زاویه تماس پیش و پس از اصلاح سطح با فرایند پلاسمای آب دوست برای تعدادی از پژوهش های مشابه در جدول ۳ آمده است. همان طور که مشاهده می شود، نتایج این پژوهش با سایر پژوهش های پیشین هم خوانی دارد. در برخی موارد، زاویه تماس داربست های PCL تهیه شده در این مطالعه نسبت به نمونه های گزارش شده در سایر پژوهش ها کاهش بیشتری داشته است. در مقابل، در مطالعاتی که کاهش چشمگیرتری در زاویه تماس (و در نتیجه، آب دوست تر شدن سطح) مشاهده شده است، از ترکیب گاز اکسیژن با سایر گازها در فرایند پلاسما استفاده شده است.

در نهایت می توان 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 پلاسمای 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 الکتروریسی و اعمال فرایند اصلاح سطح به‌کمک پلاسمای قابل‌دستیابی است، قابلیت اصلاح مشکل زبری کم سطح و ماهیت آب‌گریز این داربست‌ها را دارد. این اصلاحات زمینه مناسبی را به‌منظور ایجاد بستری بهینه برای کاربردهای مهندسی بافت و حوزه‌های مشابه در داربست‌های PCL را فراهم می‌سازد.

مراجع

1. 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.
2. Berthiaume F., Maguire T.J., and Yarmush M.L., *Tissue Engineering and Regenerative Medicine: History, Progress, and Challenges*. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, **2**, 403-430, 2011.
3. O'Brien F.J., *Biomaterials and Scaffolds For Tissue Engineering*, *Mater. Today*, **14**, 88-95, 2011.
4. 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 Biology and Craniofacial Res.*, **10**, 381-388, 2020.
5. 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.
6. Yudincheva 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.
7. 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.
8. 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.
9. Alharbi N. and Guthold M., Mechanical Properties of Hydrated Electrospun Polycaprolactone (PCL) Nanofibers, *J. Mechan. Behavior Biomed. Mater.*, **155**, 106564, 2024.
10. 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.
11. 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 Biomaterialia*, **53**, 450-459, 2017.
12. 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.
13. De Geyter N., Morent R., Desmet T., Trentesaux M., Gengembre L., Dubruel P., Leys C., and Payen, E., Plasma Modification of Polylactic Acid in a Medium Pressure DBD, *Surface Coat. Technol.*, **204**, 3272-3279, 2010.
14. 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 and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **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(E-Caprolactone) under Controlled Environmental Conditions: Influence on Fiber Morphology and Orientation, **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., Tan G.J.M., Process Control of Electrospinning Artificial Fenestrated Capillary Vessels, and Design, **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, **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, *Archives of Advances in Biosciences*, **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, 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, **5**, 1195-1206, 2009.
 35. Lee J., Ma G., Yu Q.J.J.o.M., and Engineering B., Plasma Treatment of Random and Aligned Electrospun Pcl Nanofibers. **33**, 171-178, 2013.