

Investigating the effect of polypyrrole and electrospinning parameters on polycaprolactone scaffold properties

Zahra Sabet Bokati¹, *Seyed Mojtaba Zebarjad²

1- Master's student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shiraz University

2- Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shiraz University

Citation: Sabet Bokati Z, Zebarjad S.M. Investigating the effect of polypyrrole and electrospinning parameters on polycaprolactone scaffold properties, Metallurgical Engineering, 2025: 28(2):89 -98 <https://doi.org/10.22076/me.2025.2037693.1414>

 <https://doi.org/10.22076/me.2025.2037693.1414>

ABSTRACT

Scaffold is a temporary platform for supporting cells, with the aim of repairing and regenerating the defects of different tissues of the body. It is clear that their properties must be the same of target tissue. The aim of this research is to fabricate polycaprolactone (PCL) and polycaprolactone/poly-pyrrole (PCL/PPy) scaffolds by electrospinning method. In order to investigate the effect of electrospinning parameters and concentration of both polycaprolactone and PPy on the morphology, wettability and electrical conductivity of electrospun scaffold the following method is done. Concentrations of PCL and PPy are selected 17, 20, 25%wt and 0, 2.5, 5 and 10%wt respectively. Also, the electrospinning is performed at different voltage (i. e. 12, 14 and 16 kV). The results indicate that increasing the concentration of polycaprolactone has increased the fiber diameter, decreased the number of beads, and changed the morphology of the beads from spherical to spindle-shaped and elongated. The lowest number of beads is observed for all samples at 14 kV voltage. Polycaprolactone scaffold with a concentration of 25%wt and a voltage of 14 kV is selected as the optimal sample and poly-pyrrole particles were added to this sample. By adding poly-pyrrole particles with a concentration of 2.5%wt, the diameter of the fibers increased, and then by increasing the concentration to 5 and 10%wt, the diameter decreased. Due to the hydrophilic nature of poly-pyrrole, increasing its concentration has improved the hydrophilicity of the scaffold. Also, by adding 5%wt of poly-pyrrole particles, the electrical conductivity of polycaprolactone fibers has increased from 1.1×10^{-12} to 4.7×10^{-9} siemens per meter.

Keywords: Polycaprolactone, Poly-pyrrole, Scaffold, Electrospinning, Wettability, Electrical conductivity.

Received: August 6, 2024

Accepted: February 1, 2025

■ ■
 *Corresponding Author:

Seyed Mojtaba Zebarjad, PhD

Address: Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shiraz University

Tel: +98 (9173156240)

E-mail: mojtabazebarjad@shirazu.ac.ir

بررسی نقش پلی پیرول و پارامترهای الکتروریسی بر خواص داربست پلی کاپرولاکتون

زهرا ثابت بکتی^۱، *سید مجتبی زبرجد^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

۲- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

چکیده

داربست یک بستر موقت برای حمایت از سلول‌ها، با هدف ترمیم و بازسازی عیوب بافت‌های مختلف بدن است و باید ویژگی‌هایی مشابه با بافت هدف داشته باشد. هدف از این تحقیق، ساخت داربست پلی کاپرولاکتون و پلی کاپرولاکتون/پلی پیرول به روش الکتروریسی و بررسی تاثیر غلظت پلی کاپرولاکتون (۱۷، ۲۰ و ۲۵ درصدوزنی)، ولتاژ (۱۲، ۱۴ و ۱۶ کیلوولت) و غلظت پلی پیرول (۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصدوزنی) بر مورفولوژی، ترشوندگی و هدایت الکتریکی الیاف است. نتایج بدست آمده نشان داد که افزایش غلظت پلی کاپرولاکتون، باعث افزایش قطر الیاف، کاهش تعداد مهره‌ها و تغییر در مورفولوژی مهره‌ها می‌شود. در هر سه غلظت محلول پلی کاپرولاکتون، در ولتاژ ۱۴ کیلوولت، کمترین تعداد مهره مشاهده شد. داربست پلی کاپرولاکتون با غلظت ۲۵ درصدوزنی و ولتاژ ۱۴ کیلوولت به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد و ذرات پلی پیرول به این نمونه افزوده شد. با افزودن ذرات پلی پیرول با غلظت ۲/۵ درصدوزنی، قطر الیاف افزایش و سپس با افزایش غلظت تا ۵ و ۱۰ درصد وزنی، قطر الیاف کاهش یافت. نتایج آزمون ترشوندگی نشان داد، پارامترهای الکتروریسی و ذرات پلی پیرول، تاثیر قابل توجهی روی کاهش زاویه تماس الیاف نداشته است. با این حال، حضور ذرات پلی پیرول تاثیر چشمگیری روی هدایت الکتریکی الیاف داشت و با افزودن ۵ درصدوزنی پلی پیرول، هدایت الکتریکی الیاف پلی کاپرولاکتون از $10^{-12} \times 1/1$ به $10^{-9} \times 7/4$ زمینس بر متر افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: پلی کاپرولاکتون، پلی پیرول، داربست، الکتروریسی، ترشوندگی، هدایت الکتریکی.

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۶ | پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۳

۱. مقدمه

مهندسی بافت به معنای استفاده از سلول‌ها، داربست‌ها و فاکتورهای فیزیکی یا مولکولی مناسب، به تنهایی یا در ترکیب با یکدیگر برای بازسازی و ترمیم بافت است. داربست به عنوان یکی از مهمترین عوامل برای بازسازی بافت، می‌بایست زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، خواص مکانیکی متناسب با بافت موردنظر، تخلخل و نفوذپذیری مناسبی داشته باشد. خواص داربست به انتخاب مواد زیستی، طراحی و روش ساخت آن وابسته است (۱-۳). طیف وسیعی از پلیمرهای مصنوعی و طبیعی مانند پلیلاکتیک اسید، پلی کاپرولاکتون، پلی وینیل الکل، آلزینات، کیتوزان، کلاژن، هیالورونیک اسید و غیره به عنوان ماده زیستی برای ساخت داربست استفاده می‌شوند. پلی کاپرولاکتون یک پلیمر مصنوعی

زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر است که در محیط بدن به آرامی به محصولات غیرسمی تجزیه می‌شود. این پلیمر زیستی، دارای نقطه ذوب در بازه ۵۹ تا ۶۴ درجه سانتی‌گراد و دمای انتقال شیشه‌ای ۶۰- درجه سانتی‌گراد است و در بیشتر حلال‌های آلی قابلیت حل‌شوندگی دارد. همچنین، ساختار نیمه‌بلورین (درجه بلورینگی ۶۹٪) و چقرمگی بالای آن خواص ارتجاعی را در داربست‌ها افزایش می‌دهد (۵، ۴، ۱). الکتروریسی فرایندی است که به دلیل سادگی، تولید پیوسته الیاف، کنترل دقیق اندازه و جهت الیاف، شباهت ساختاری نانوالیاف تولید شده به زمینه خارج سلولی بومی، تخلخل بسیار زیاد، اتصال متقابل منافذ و نسبت سطح به حجم بالا، توجه زیادی را برای ساخت داربست به خود جلب کرده است. مورفولوژی و قطر الیاف، بر بسیاری از خواص داربست‌ها، مانند

* نویسنده مسئول:

دکتر سید مجتبی زبرجد

نشانی: بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

تلفن: (۹۱۷۳۱۵۶۲۴۰) ۹۸+

پست الکترونیکی: mojtabazebarjad@shirazu.ac.ir

یافته است (۲۲). طالبی و همکارانش در پژوهشی دیگر، کامپوزیت پلی کاپرولاکتون-کیتوزان-پلی پیرول را به روش الکترونیسی تولید کردند و مشاهده کردند با افزودن ۷/۵ درصد وزنی پلی پیرول، قطر الیاف کاهش، زاویه تماس افزایش و هدایت الکتریکی نمونه‌ها در حالتی که به محلول فسفات بافر سالین آغشته شده بودند به ۱/۵۷ زیمنس بر سانتی متر افزایش یافته است (۲۳). در سال ۲۰۲۰، ماهارajan^۲ و همکارانش، ذرات پلی پیرول را به روش پلیمریزاسیون درجا^۴ در محلول پلی کاپرولاکتون سنتز کردند و محلول حاصل را الکترونیسی کردند. وجود ذرات پلی پیرول باعث کاهش قطر و کاهش زاویه تماس فیبرها شده است و با افزایش مقدار مونومر پیرول از ۵۰ تا ۲۰۰ میکرو لیتر در محلول، رسانایی الکتریکی الیاف از $10^{-7} \times 8/14$ به $10^{-7} \times 15/6$ زیمنس بر متر افزایش یافته است (۲۴). زارعی و همکارانش الیاف پلی اتیلن اکسید/کیتوزان/کلاژن/پلی پیرول را به روش الکترونیسی ساختند و دریافتند ذرات پلی پیرول، قطر و استحکام کششی الیاف را کاهش می‌دهد و افزودن ذرات پلی پیرول تا ۱۵ درصد وزنی باعث افزایش رسانایی الیاف از ۵۹/۵۶ به ۱۶۴/۲۷ میلی زیمنس بر متر می‌شود (۲۵). لیانگ^۵ و همکارانش برای غلبه بر محدودیت‌های پلی پیرول، ذرات پلی پیرول را با محلول فیبر ابریشم مخلوط و الکترونیسی کردند. نتایج حاکی از آن است که با افزایش مقدار پلی پیرول ابتدا قطر الیاف کاهش و سپس افزایش یافته است. همچنین با افزایش نسبت وزنی پلی پیرول از ۱۵ به ۳۰، رسانایی افزایش و سپس با افزایش نسبت وزنی ذرات از ۳۰ به ۴۰، رسانایی کاهش یافته است (۲۶).

هدف از این پژوهش، ساخت داربست زمینه پلی کاپرولاکتون و الیاف کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون/پلی پیرول به روش الکترونیسی و بررسی اثر غلظت محلول پلی کاپرولاکتون، ولتاژ و غلظت ذرات پلی پیرول روی مورفولوژی، ترشوندگی و هدایت الکتریکی داربست است. بدین منظور، داربست پلی کاپرولاکتون با غلظت ۱۷، ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی و ولتاژ ۱۲، ۱۴ و ۱۶ کیلوولت ساخته و مورفولوژی و ترشوندگی الیاف بررسی شد. پس از انتخاب غلظت و ولتاژ بهینه، ذرات پلی پیرول با غلظت ۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی به داربست پلی کاپرولاکتون افزوده شد و تاثیر آن روی قطر، زاویه تماس و هدایت الکتریکی الیاف بررسی شد.

۲. مواد و روش پژوهش

مواد اولیه

پلی کاپرولاکتون با وزن مولکولی ۸۰۰۰ گرم بر مول از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد. مونومر پیرول با وزن مولکولی ۶۷/۰۹ گرم بر مول، پرسولفات آمونیوم با وزن مولکولی ۲۲۸/۱۹ گرم بر مول (به عنوان اکسیدکننده برای سنتز پلی پیرول) و دی‌متیل‌فرم‌امید (به عنوان حلال پلی کاپرولاکتون) از شرکت مرک خریداری شد.

خواص مکانیکی، تخلخل، نفوذپذیری، آب‌دوستی و غیره تاثیرگذار است. قطر الیاف الکترونیسی شده و مورفولوژی آن‌ها، تحت تاثیر پارامترهای محلول (غلظت، ویسکوزیته، کشش سطحی و رسانایی محلول)، پارامترهای الکترونیسی (ولتاژ، نرخ تغذیه و فاصله سوزن تا جمع‌کننده) و پارامترهای محیطی (دما و رطوبت) است (۶-۹).

امروزه افزودن نانوذرات رسانا مانند طلا، نقره، گرافن و پلیمرهای رسانا به زمینه پلیمری و توسعه نانوکامپوزیت‌های رسانا، مورد توجه بسیاری از محققین در زمینه مهندسی بافت قرار گرفته است (۱۰-۱۲). نانوذرات رسانا وابسته به نوع و مقدار، می‌توانند روی پارامترهای محلول و بسیاری از خواص داربست، مانند خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی، زیستی و غیره اثرگذار باشند (۱۳، ۱۴). پلی پیرول یک پلیمر رسانا و زیست‌سازگار است که به عنوان ماده افزودنی برای ساخت داربست‌های رسانای الکتریکی استفاده می‌شود. پلی پیرول به دلیل هدایت الکتریکی قابل توجه در شرایط بیولوژیکی، ثبات شیمیایی خوب در آب و هوا، زیست‌سازگاری و سهولت آماده‌سازی، پرکاربردترین پلیمر رسانا در زمینه زیست‌پزشکی است (۱۵-۱۸). پلی پیرول به عنوان یک ماده زیستی، در کانال‌های هدایت عصب، پروب‌های عصبی، داربست‌های استخوانی و مهندسی بافت قلب استفاده می‌شود و از چسبندگی، رشد و تمایز طیف وسیعی از انواع سلول‌ها مانند سلول‌های بنیادی عصبی، استخوانی، مزانشیمی و غیره حمایت می‌کند (۱۹، ۱۸).

چندین گزارش نشان داده است که پارامترهای الکترونیسی و افزودن ذرات پلی پیرول، روی مورفولوژی و خواص داربست تاثیرگذار است. تیک و همکارانش^۱ تاثیر غلظت محلول پلی کاپرولاکتون، حلال و ولتاژ را روی مورفولوژی سطح فیبرها و زاویه تماس آن‌ها بررسی کردند و دریافتند که با افزایش غلظت و ولتاژ، قطر الیاف افزایش می‌یابد، مهره‌ها از سطح الیاف ناپدید می‌شود و زاویه تماس کاهش می‌یابد (۲۰). در پژوهشی دیگر، سیکووا^۲ و همکارانش، پلی پیرول را به روش پلیمریزاسیون شیمیایی روی الیاف پلی کاپرولاکتون پوشش‌دهی کردند و دریافتند نانوالیاف تهیه شده، به طور همگن و یکنواخت با پلی پیرول پوشش‌دهی شده است و نمونه‌های حاوی ۴۰ درصد وزنی پلی پیرول پس از پوشش‌دهی به رسانایی نزدیک به ۱ زیمنس بر سانتی متر رسیده‌اند (۲۱). در سال ۲۰۱۹، طالبی و همکارانش فیلم‌های کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوزان-پلی پیرول را به روش ریخته‌گری حلال تولید کردند و مشاهده کردند که با افزودن ۷/۵ درصد وزنی پلی پیرول، زاویه تماس فیلم‌های پلی کاپرولاکتون-کیتوزان از ۱۰۷ به ۱۰۱ درجه کاهش یافته است. همچنین رسانایی الکتریکی با افزایش درصد وزنی پلی پیرول تا ۷/۵ درصد وزنی، در حالت خشک از ۰/۱۶ به ۰/۵۵ میلی زیمنس بر سانتی متر و در حالت آغشته شده به محلول فسفات بافر سالین از ۰/۴۸ به ۲/۷ زیمنس بر سانتی متر افزایش

1 Tiyek
2 Číková
3 Maharjan
4 in-situ polymerization
5 Liang

روش پژوهش

آماده سازی محلول و ساخت داربست

ابتدا ذرات پلی پیرول با استفاده از مونومر پیرول و پرسولفات آمونیوم به روش اکسیداسیون شیمیایی سنتز شد. برای تهیه محلول پلی کاپرولاکتون، مقدار مناسبی از پلی کاپرولاکتون به حلال دی متیل فرم آمید افزوده شد تا غلظت محلول به ۱۷، ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی برسد. محلول سازی به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. الکتروریسی با استفاده از سرنگ الکتروریسی ۵ میلی لیتری با نرخ تغذیه ۰/۲ میلی لیتر بر ساعت، ولتاژهای ۱۲، ۱۴ و ۱۶ کیلو ولت و فاصله ۱۴ سانتی متری نوک سوزن تا جمع کننده انجام شد. برای تهیه محلول کامپوزیت، ابتدا پلی پیرول با غلظت ۰، ۲/۵ و ۵ و ۱۰ درصد وزنی به دی متیل فرم آمید افزوده شد و با استفاده از حمام آلتراسونیک به مدت ۲ ساعت پراکنده شد، سپس پلی کاپرولاکتون به آن اضافه شد تا به غلظت بهینه برسد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد محلول سازی انجام شد. پس از حل شدن پلی کاپرولاکتون، محلول به مدت ۱ ساعت آلتراسونیک شد. محلول حاصل در سرنگ الکتروریسی ۵ میلی لیتری ریخته شد و الکتروریسی در ولتاژ بهینه شده با نرخ تغذیه ۰/۲ میلی لیتر بر ساعت و فاصله ۱۴ سانتی متری نوک سوزن تا جمع کننده انجام شد.

مشخصه یابی داربست

برای بررسی مورفولوژی و توزیع اندازه الیاف، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, TESCAN-Vega3JK) استفاده شد. قطر و توزیع اندازه الیاف با استفاده از نرم افزار ImageJ محاسبه شد (میانگین قطر الیاف با اندازه گیری قطر ۱۰۰ عدد از الیاف محاسبه شد). نمونه های این آزمون باید رسانا باشند تا از تجمع بار الکتریکی بر روی سطح نمونه در اثر برخورد پرتو الکترونی جلوگیری شود. بدین منظور، ابتدا نمونه ها با لایه نازکی از طلا پوشش دهی شدند و سپس تصویربرداری انجام شد.

برای شناسایی گروه های عاملی و ساختار شیمیایی داربست و اطمینان از صحت سنتز پلی پیرول، از آزمون طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. آزمون طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه با استفاده از دستگاه طیفسنج مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR Tensor II, Bruker، آلمان) در محدوده عدد موج ۴۰۰-۴۰۰۰ بر سانتی متر انجام شد.

به منظور اندازه گیری میزان آب دوستی و ترشوندگی نمونه ها از آزمون زاویه تماس آب استفاده شد. برای انجام این آزمون، یک قطره آب به حجم ۵ میکرو لیتر روی سطح نمونه قرار داده شد و پس از ۳ ثانیه از سطح نمونه ها تصویربرداری انجام شد (این آزمون برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد). برای اندازه گیری زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه ها از نرم افزار ImageJ استفاده شد. برای انجام این آزمون از دستگاه اندازه گیری زاویه تماس Jikan CAG-10 استفاده شد.

هدایت الکتریکی الیاف الکتروریسی شده با استفاده از پروب

دو نقطه^۶ (Keithley-2620A) در دمای اتاق اندازه گیری شد. نمونه ها بین دو پروب قرار داده شدند و با اندازه گیری مقاومت حجمی نمونه ها، هدایت الکتریکی با استفاده از رابطه (۱) بدست آورده شد:

$$\sigma = \frac{d}{RA} \quad (1)$$

در رابطه (۱)، σ نشان دهنده هدایت الکتریکی، d ضخامت الیاف، A مساحت مقطع پروب و R نشان دهنده مقاومت حجمی نمونه است.

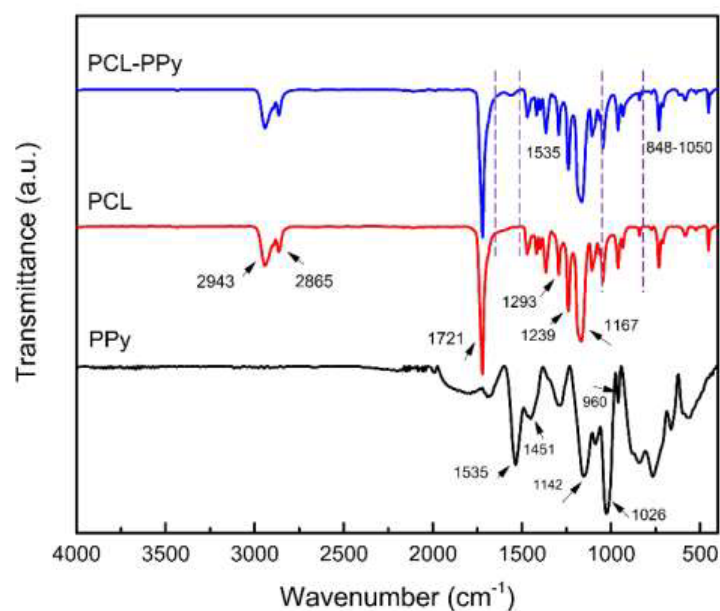
۳. نتایج و بحث

نتایج آزمون طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

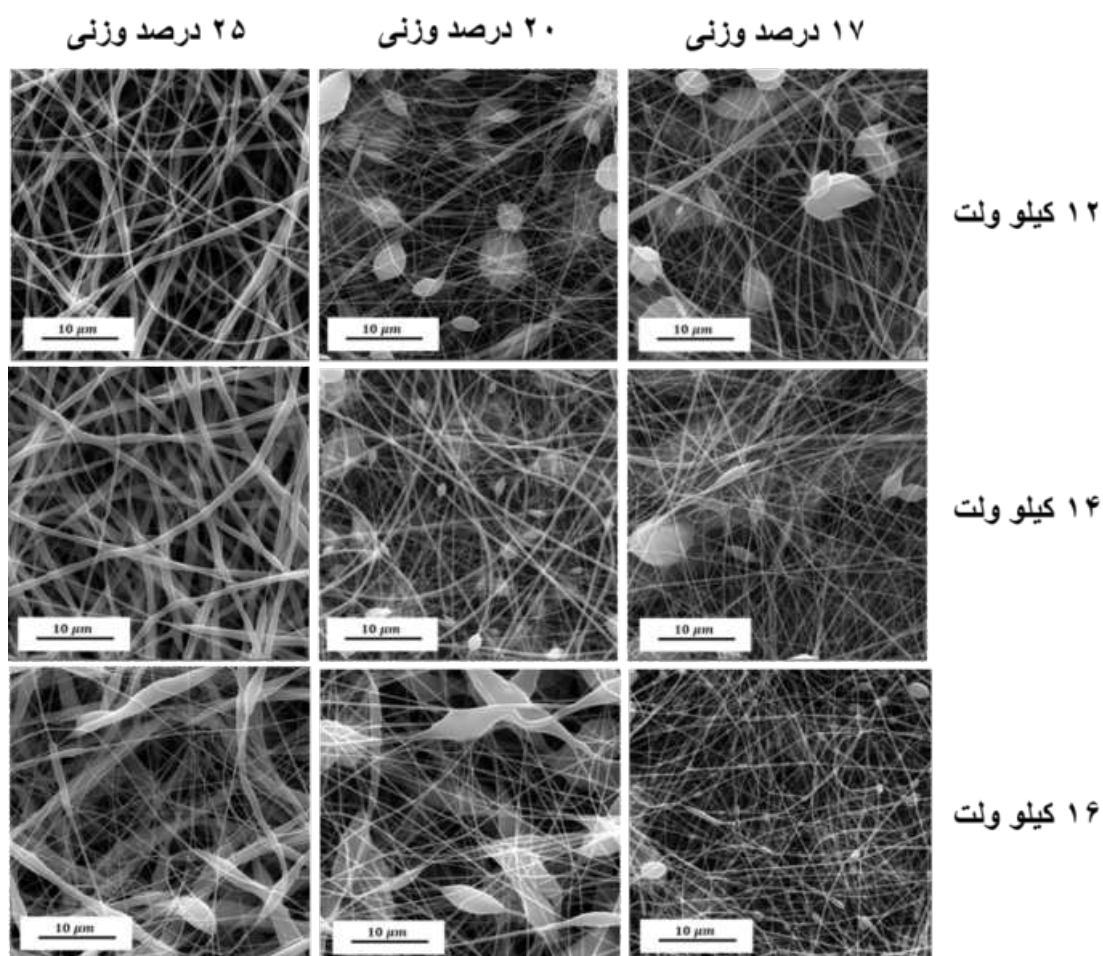
آنالیز طیفسنجی مادون قرمز، برای مشخصه یابی ذرات پلی پیرول و تایید وجود آن در الیاف پلی کاپرولاکتون انجام شد. طیف حاصل از آن برای پودر پلی پیرول خالص، الیاف پلی کاپرولاکتون و کامپوزیت پلی کاپرولاکتون/پلی پیرول با ۵ درصد وزنی پلی پیرول در شکل ۱ آورده شده است. در طیف پلی کاپرولاکتون، پیک در عدد موج ۱۷۲۱ بر سانتی متر مربوط به گروه کربونیل ($C=O$) است. پیک های موجود در اعداد موج ۲۹۴۳ و ۲۸۶۵، مربوط به پیوند کششی نامتقارن و متقارن CH_2 است. همچنین پیک مشاهده شده در ۱۱۶۷ و ۱۲۳۹ بر سانتی متر مربوط به پیوند کششی متقارن و نامتقارن $C-O-C$ است و پیک ظاهر شده در عدد موج ۱۲۹۳ بر سانتی متر مربوط به حرکت کششی $C-C$ است (۲۴، ۲۷). در طیف پلی پیرول پیک هایی که در محدوده اعداد موج، ۱۵۳۵ و ۹۶۰ بر سانتی متر هستند مربوط به پیوند ارتعاشی خمشی کششی $C=C$ مربوط به حلقه پیرول است. پیک ایجاد شده در عدد موج ۱۴۵۱ بر سانتی متر مربوط به پیوند ارتعاشی کششی متقارن $C-N$ می باشند و پیک های نشان داده شده در عددهای موج ۱۰۲۶ و ۱۱۴۲ بر سانتی متر، به پیوند ارتعاشی $H-C=$ در پلی پیرول مرتبط است. در داربست پلی کاپرولاکتون/پلی پیرول، پیک مربوط به پلی پیرول در عدد موج ۱۵۳۵ بر سانتی متر که به پیوند کششی $C=C$ در مونومر پیرول مربوط است، وجود پلی پیرول در الیاف پلی کاپرولاکتون را تایید می کند (۲۴، ۲۵). علاوه بر این، تغییرات ایجاد شده در محدوده عددهای موج ۸۴۸ تا ۱۰۵۰ بر سانتی متر نشان دهنده حضور پلی پیرول در الیاف پلی کاپرولاکتون است.

بررسی مورفولوژی الیاف پلی کاپرولاکتون و کامپوزیت پلی کاپرولاکتون-پلی پیرول

شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف پلی کاپرولاکتون الکتروریسی شده با غلظت های ۱۷، ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی در ولتاژ ۱۲، ۱۴ و ۱۶ کیلو ولت را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، غلظت و ولتاژ به عنوان دو پارامتر مهم در فرآیند الکتروریسی، به شدت روی قطر، توزیع اندازه و مورفولوژی الیاف تاثیر گذار بوده اند.



شکل ۱: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه پلی کاپرولاکتون، پلی پیرول و پلی کاپرولاکتون/پلی پیرول.



شکل ۲: اثر غلظت محلول پلی کاپرولاکتون و ولتاژ روی مورفولوژی الیاف پلی کاپرولاکتون

جدول ۱: میانگین قطر الیاف و تعداد مهره بر واحد سطح الیاف پلی کاپرولاکتون در غلظت و ولتاژهای متفاوت

درصد وزنی محلول	۱۷	۲۰	۲۵
ولتاژ (کیلوولت)	۱۲	۱۴	۱۶
قطر الیاف (نانومتر)	199 ± 87	200 ± 103	211 ± 116
تعداد مهره بر سطح (بر میکرومتر مربع)	$22/7$	$6/4$	$2/8$

الیاف از 140 ± 230 به 211 ± 116 نانومتر کاهش یافته است. در نمونه ۲۵ درصد وزنی نیز مانند نمونه ۲۰ درصد وزنی با افزایش ولتاژ از ۱۲ به ۱۴ کیلو ولت، قطر الیاف از 202 ± 581 به 141 ± 735 نانومتر افزایش و با افزایش ولتاژ از ۱۴ به ۱۶ کیلو ولت، قطر الیاف از 141 ± 735 به 127 ± 143 نانومتر کاهش یافته است. این پدیده در کار خطی^۷ و همکارانش نیز مشاهده شده است (۹). در حقیقت، در نمونه ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی علت افزایش قطر با افزایش ولتاژ از ۱۲ به ۱۴ کیلو ولت، این است که ولتاژ بالا باعث شتاب محلول به سمت جمع کننده می شود و در نتیجه زمان رسیدن محلول به جمع کننده کاهش می یابد و الیاف با قطر بزرگتر ایجاد می شود (۳۳). با این حال، برای همه ی غلظت ها در ولتاژ ۱۴ کیلوولت، الیاف با مورفولوژی یکنواخت با کمترین تعداد مهره مشاهده می شود. هنگامی که ولتاژ از حد بحرانی کمتر باشد، نیروی الکترواستاتیک نمی تواند بر کشش سطحی غلبه کند و مهره تشکیل می شود. همچنین زمانی که ولتاژ از حد بحرانی بیشتر باشد، قطر الیاف کاهش و تشکیل مهره و پاشش محلول افزایش می یابد (۸، ۳۴، ۳۵).

الیاف پلی کاپرولاکتون با غلظت ۲۵ درصد وزنی و ولتاژ ۱۴ کیلوولت، به دلیل نداشتن مهره و یکنواختی الیاف، به عنوان نمونه بهینه برای افزودن پلی پیرول و بررسی اثر آن روی مورفولوژی، ترشوندگی و هدایت الکتریکی الیاف، انتخاب شد. مقادیر مختلف از پلی پیرول (۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) به نمونه پلی کاپرولاکتون بهینه افزوده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف پلی کاپرولاکتون حاوی ۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی از پلی پیرول در شکل ۳ قابل مشاهده است. میانگین قطر الیاف پلی کاپرولاکتون حاوی درصد های وزنی مختلف پلی پیرول در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می دهد با افزودن ۲/۵ درصد وزنی پلی پیرول، قطر الیاف پلی کاپرولاکتون از 141 ± 735 به 245 ± 987 نانومتر افزایش یافته است و سپس با افزایش مقدار پلی پیرول به ۵ و ۱۰ درصد وزنی، قطر الیاف به ترتیب به 304 ± 891 و 323 ± 860 نانومتر کاهش یافته است. با افزودن پلی پیرول به محلول پلی کاپرولاکتون، غلظت محلول افزایش می یابد. با افزایش غلظت محلول، مقاومت محلول در برابر نیروی الکترواستاتیک افزایش می یابد و

با توجه به تصویر ۲ و نتایج حاصل از آن که در جدول ۱ ارائه شده است، افزایش غلظت محلول، منجر به افزایش قطر الیاف و کاهش تعداد مهره ها شده است. قطر الیاف و تعداد مهره ها، به ویسکوزیته محلول بستگی دارد. در غلظت کم، به دلیل کاهش ویسکوزیته، درهم تنیدگی زنجیره های پلیمری به اندازه ای نیست که بتواند نیروی کششی اعمال شده بر جت را تحمل کند و با اعمال میدان الکتریکی، جت محلول تکه تکه می شود و الکترواسپری اتفاق می افتد، یعنی الیاف بسیار نازک با تعداد زیادی مهره تشکیل می شود. با افزایش غلظت محلول، ویسکوزیته و در نتیجه درهم تنیدگی زنجیره های مولکولی پلیمر افزایش می یابد و از تکه تکه شدن جت محلول و تشکیل مهره جلوگیری می شود. همچنین، با افزایش ویسکوزیته و درهم تنیدگی زنجیره های مولکولی پلیمر، مقاومت محلول در برابر نیروی الکترواستاتیک بیشتر شده است و کشش جت محلول دشوارتر می شود و در نتیجه قطر الیاف افزایش می یابد. بنابراین، با افزایش غلظت، الیاف صاف، یکنواخت و بدون مهره تشکیل می شود. با توجه به شکل ۲، مشاهده می شود که مورفولوژی مهره ها نیز تحت تاثیر غلظت محلول تغییر می کند و در نمونه های الکترورسی شده در ولتاژ ۱۶ کیلو ولت، با افزایش غلظت محلول، مهره ها از حالت کروی به دوکی شکل و سپس به حالت کشیده شده در جهت طول الیاف تغییر شکل می دهند (۲۸، ۷، ۳۲).

ولتاژ اعمالی باعث کشیدگی قطره کروی محلول و تبدیل آن به مخروط تیلور و در نتیجه تشکیل الیاف می شود. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۲ و جدول ۱، مشاهده می شود که تغییرات قطر الیاف با ولتاژ، به غلظت محلول پلی کاپرولاکتون بستگی دارد. در غلظت ۱۷ درصد وزنی با افزایش ولتاژ از ۱۲ به ۱۴ و ۱۶ کیلو ولت، قطر الیاف به ترتیب از 87 ± 199 به 56 ± 173 و 52 ± 157 نانومتر کاهش یافته است. افزایش ولتاژ اعمال شده، نیروی الکترواستاتیکی در جت را افزایش می دهد و باعث کاهش قطر الیاف می شود (۸). با این حال، در نمونه ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی با افزایش ولتاژ ابتدا قطر افزایش و سپس کاهش یافته است. در نمونه ۲۰ درصد وزنی با افزایش ولتاژ از ۱۲ به ۱۴ کیلو ولت، قطر الیاف از 103 ± 200 به 140 ± 230 نانومتر افزایش و با افزایش ولتاژ از ۱۴ به ۱۶ کیلو ولت، قطر

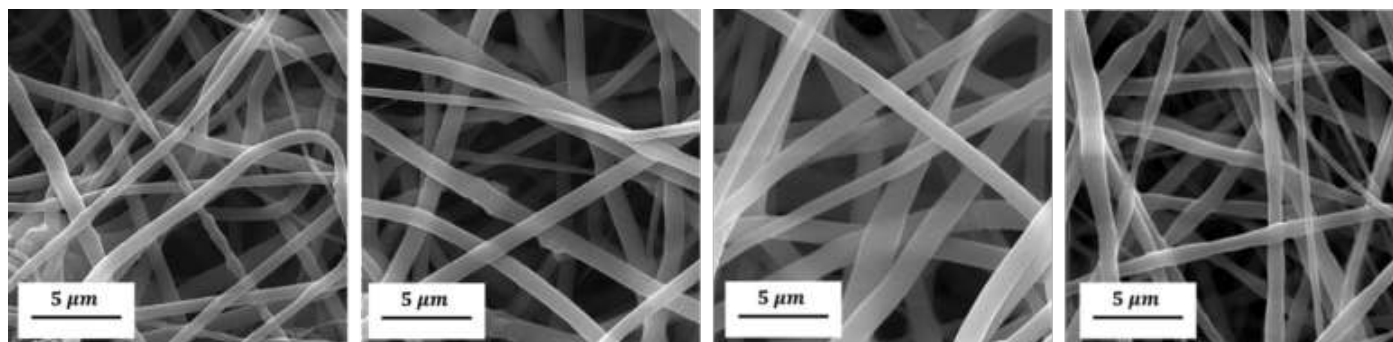
قطره آب اندازه گیری شد. نتایج حاصل از این آزمون در شکل ۴ و ۵ ارائه شده است. شکل ۴، تغییرات زاویه تماس الیاف پلی کاپرولاکتون با پارامترهای الکتروریسی را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که با افزایش ولتاژ به ۱۷ کیلو ولت و در نتیجه کاهش زیاد قطر و افزایش تخلخل، زاویه تماس کاهش یافته است. با این حال، تغییر غلظت و ولتاژ، تاثیر چشمگیری روی زاویه تماس الیاف نداشته است و به وضوح قابل مشاهده است که تمامی نانوالیاف الکتروریسی شده آبگریز هستند، زیرا زاویه تماس آن ها بالاتر از ۹۰ درجه است (۳۸).

نمودار تغییرات زاویه تماس برای کامپوزیت های حاوی ۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی پلی پیرول در شکل ۵ ارائه شده است. با توجه به نمودار می توان دریافت که با افزودن ۱۰ درصد وزنی پلی پیرول، زاویه تماس الیاف پلی کاپرولاکتون از ۱۲۴ به ۱۱۴ درجه کاهش یافته است. پلی پیرول سنتز شده به روش اکسیداسیون شیمیایی آبدوست است. ماهیت آبدوست پلی پیرول، گروه های هیدروکسیل را در الیاف پلی کاپرولاکتون/ پلی پیرول افزایش می دهد و در نتیجه پیوند هیدروژنی با مولکول های آب افزایش می یابد (۲۱، ۲۴). با این حال، زاویه تماس الیاف کامپوزیتی همچنان بالاتر از ۹۰ درجه است، در نتیجه سطح الیاف آب گریز است. تغییرات زاویه تماس با مقدار پلی پیرول در پژوهش حاضر، با پژوهش انجام شده توسط طالبی و همکارانش نیز مطابقت دارد (۲۲).

الیاف کمتر کشیده می شوند و در نتیجه قطر الیاف افزایش می یابد (۳۶). علاوه بر این، پلی پیرول باعث افزایش رسانایی الکتریکی محلول می شود. با افزایش رسانایی الکتریکی محلول، بارهای بیشتری توسط جت محلول حمل می شود و قطر الیاف کاهش می یابد (۲۴، ۲۵). افزایش و سپس کاهش قطر الیاف با افزایش مقدار پلی پیرول را می توان به تقابل افزایش رسانایی و ویسکوزیته محلول با افزودن پلی پیرول نسبت داد، بدین گونه که در نمونه حاوی ۲/۵ درصد وزنی پلی پیرول، اثر افزایش ویسکوزیته بر رسانایی محلول غالب بوده است و قطر الیاف افزایش یافته است. ولی در نمونه حاوی ۵ و ۱۰ درصد وزنی پلی پیرول، اثر افزایش رسانایی بر ویسکوزیته محلول غلبه کرده و قطر کاهش یافته است.

بررسی زاویه تماس الیاف پلی کاپرولاکتون و کامپوزیت پلی کاپرولاکتون- پلی پیرول

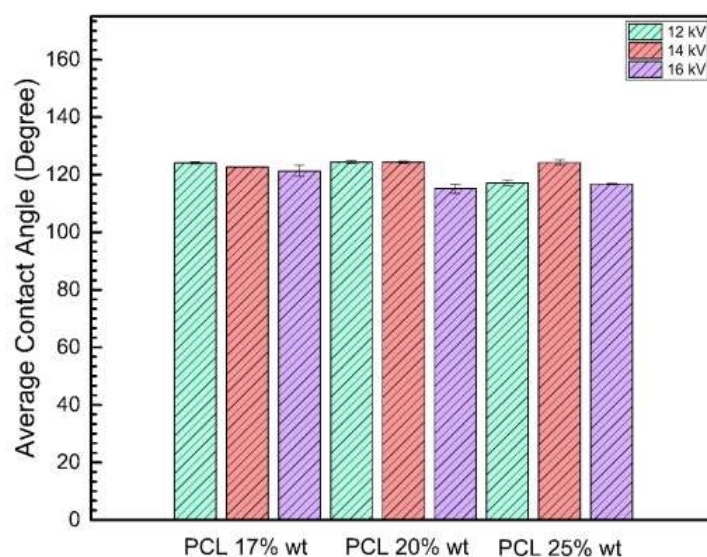
یکی از مهمترین عوامل موثر روی زیست سازگاری داربست، قابلیت آبدوستی و ترشوندگی آن است. به طور کلی، چسبندگی، مهاجرت و تکثیر سلول روی سطوح آبدوست نسبت به سطوح آب گریز آسان تر است. در نتیجه میزان ترشوندگی سطح، یکی از عوامل مهم تثبیت و رشد سلول می باشد (۳۷). به منظور ارزیابی تاثیر پارامترهای الکتروریسی و ذرات پلی پیرول روی خاصیت ترشوندگی داربست، زاویه تماس سطح الیاف با



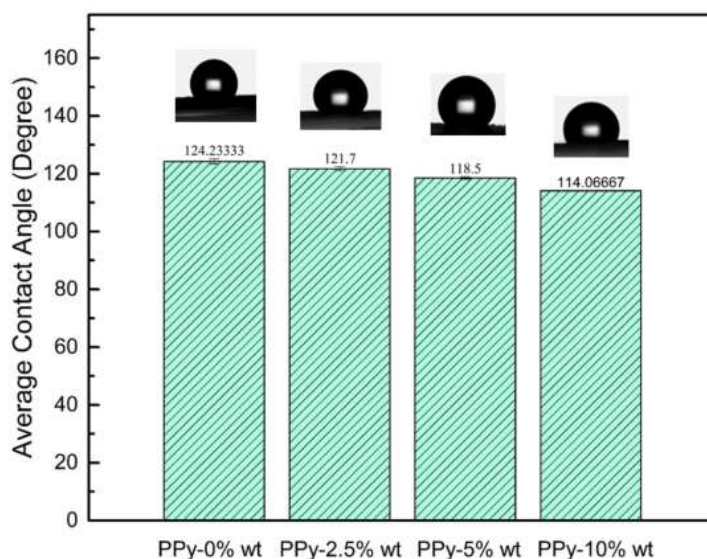
شکل ۳: اثر درصد وزنی ذرات پلی پیرول روی مورفولوژی الیاف پلی کاپرولاکتون/ پلی پیرول، الف) ۰، ب) ۲/۵، پ) ۵ و ت) ۱۰ درصد وزنی پلی پیرول.

جدول ۲: مقادیر میانگین قطر الیاف پلی کاپرولاکتون و کامپوزیت پلی کاپرولاکتون/ پلی پیرول

نمونه	میانگین قطر الیاف (نانومتر)
پلی کاپرولاکتون	735 ± 141
پلی کاپرولاکتون/ پلی پیرول (۲/۵ درصد وزنی)	987 ± 245
پلی کاپرولاکتون/ پلی پیرول (۵ درصد وزنی)	891 ± 304
پلی کاپرولاکتون/ پلی پیرول (۱۰ درصد وزنی)	860 ± 323



شکل ۴: نمودار تغییرات زاویه تماس الیاف پلی کاپرولاکتون با تغییر غلظت و ولتاژ.



شکل ۵: نمودار تغییرات زاویه تماس الیاف پلی کاپرولاکتون/پلی پیروول در غلظت‌های مختلف از ذرات پلی پیروول.

جدول ۳: مقادیر هدایت الکتریکی پلی کاپرولاکتون و کامپوزیت پلی کاپرولاکتون/پلی پیروول

نمونه	هدایت الکتریکی (زیمنس بر متر)
پلی کاپرولاکتون	$1/1 \times 10^{-12}$
پلی کاپرولاکتون/پلی پیروول (۲/۵ درصد وزنی)	$1/6 \times 10^{-11}$
پلی کاپرولاکتون/پلی پیروول (۵ درصد وزنی)	$4/7 \times 10^{-9}$
پلی کاپرولاکتون/پلی پیروول (۱۰ درصد وزنی)	$3/5 \times 10^{-9}$

References

- Vandghanooni S, Eskandani M. Natural polypeptides-based electrically conductive biomaterials for tissue engineering. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2020;147:706–33. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.249>
- Ikada Y. Challenges in tissue engineering. *J R Soc Interface*. 2006;3(10):589–601.
- Ding J, Zhang J, Li J, Li D, Xiao C, Xiao H, et al. Electrospun polymer biomaterials. *Prog Polym Sci*. 2019;90:1–34.
- Massoumi B, Abbasian M, Khalilzadeh B, Jahanban-Esfahlan R, Rezaei A, Samadian H, et al. Gelatin-based nanofibrous electrically conductive scaffolds for tissue engineering applications. *Int J Polym Mater Polym Biomater* [Internet]. 2021;70(10):693–702. Available from: <https://doi.org/10.1080/00914037.2020.1760271>
- Siddiqui N, Asawa S, Birru B, Baadhe R, Rao S. PCL-Based Composite Scaffold Matrices for Tissue Engineering Applications. *Mol Biotechnol* [Internet]. 2018;60(7):506–32. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12033-018-0084-5>
- Hatamzadeh M, Najafi-Moghadam P, Beygi-Khosrowshahi Y, Massoumi B, Jaymand M. Electrically conductive nanofibrous scaffolds based on poly(ethylene glycol)s-modified polyaniline and poly(ϵ -caprolactone) for tissue engineering applications. *RSC Adv*. 2016;6(107):105371–86.
- Asvar Z, Mirzaei E, Azarpira N, Geramizadeh B, Fadaie M. Evaluation of electrospinning parameters on the tensile strength and suture retention strength of polycaprolactone nanofibrous scaffolds through surface response methodology. *J Mech Behav Biomed Mater* [Internet]. 2017;75(March):369–78. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.08.004>
- Huang F, Wei Q, Cai Y, Wu N. Surface structures and contact angles of electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes. *Int J Polym Anal Charact*. 2008;13(4):292–301.
- Khatti T, Naderi-Manesh H, Kalantar SM. Application of ANN and RSM techniques for modeling electrospinning process of polycaprolactone. *Neural Comput Appl*. 2019;31(1):239–48.
- Baei P, Jalili-Firoozinezhad S, Rajabi-Zeleti S, Tafazzoli-Shadpour M, Baharvand H, Aghdami N. Electrically conductive gold nanoparticle-chitosan thermosensitive hydrogels for cardiac tissue engineering. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2016;63:131–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.056>
- Kumar S, Raj S, Jain S, Chatterjee K. Multifunctional biodegradable polymer nanocomposite incorporating graphene-silver hybrid for biomedical applications. *Mater Des* [Internet]. 2016;108:319–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.107>
- Liu R, Huang X, Wang X, Peng X, Zhang S, Liu Y, et al. Electrical stimulation mediated the neurite outgrowth of PC-12 cells on the conductive polylactic acid/reduced graphene oxide/polypyrrole composite nanofibers. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2021;560(May):149965. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149965>
- Bahrami S, Solouk A, Mirzadeh H, Seifalian AM. Electroconductive polyurethane/graphene nanocomposite for biomedical applications. *Compos Part B Eng* [Internet]. 2019;168(October 2018):421–31. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.044>
- Correa E, Moncada ME, Gutiérrez OD, Vargas CA, Zapata VH. Characterization of polycaprolactone/rGO nanocomposite scaffolds obtained by electrospinning. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2019;103(30):109773. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109773>
- Nekounam H, Gholizadeh S, Allahyari Z, Samadian H. Electroconductive scaffolds for tissue regeneration : Current opportunities , pitfalls , and potential solutions. *Mater Res Bull* [Internet]. 2021;134(September 2020):111083. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111083>
- Khan MA, Cantù E, Tonello S, Serpelloni M, Lopomo NF, Sardini E. A review on biomaterials for 3D conductive scaffolds for stimulating and monitoring cellular activities. *Appl Sci*. 2019;9(5):1–18.
- Zhu R, Sun Z, Li C, Ramakrishna S, Chiu K, He L. Electrical stimulation affects neural stem cell fate and function in vitro. *Exp Neurol* [Internet]. 2019;319(October 2018):112963. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.expneurol.2019.112963>

بررسی هدایت الکتریکی الیاف پلی کاپرولاکتون و کامپوزیت پلی کاپرولاکتون-پلی پیرول

قابلیت هدایت الکتریکی داربست روی بسیاری از فعالیت‌های سلولی مانند مهاجرت، تکثیر و تمایز سلول‌ها تاثیرگذار است. تغییرات هدایت الکتریکی کامپوزیت با تغییر در درصد وزنی ذرات پلی پیرول در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج، هدایت الکتریکی در نمونه حاوی ۲/۵ و ۵ درصد وزنی افزایش یافته است و بیشترین هدایت الکتریکی مربوط به نمونه ۵ درصد وزنی از ذرات پلی پیرول با هدایت الکتریکی $4/7 \times 10^{-9}$ زیمنس بر متر است. با این حال، در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی از ذرات پلی پیرول، هدایت الکتریکی الیاف به $3/5 \times 10^{-9}$ زیمنس بر متر کاهش یافته است. هنگامی که مقدار کمی از ذرات رسانا به زمینه پلیمری افزوده می‌شوند، ذرات به صورت جداگانه و با فاصله زیاد در زمینه پلیمری پراکنده می‌شوند، با افزایش مقدار ذرات، آن‌ها در فاصله کمتری از یکدیگر قرار می‌گیرند و احتمال ارتباط آنها بیشتر می‌شود، در این حالت با تسهیل اثر تونل‌زنی بین ذرات مجاور و یا تشکیل یک شبکه پیوسته از ذرات رسانا، هدایت الکتریکی به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر ذرات رسانا در زمینه پلیمری، به دلیل تجمع آن‌ها، احتمال تشکیل شبکه رسانا و در نتیجه هدایت الکتریکی کاهش می‌یابد (۴۱-۱۲،۱۳،۲۲،۳۹).

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش الیاف پلی کاپرولاکتون و کامپوزیت پلی کاپرولاکتون/پلی پیرول به روش الکترونیسی ساخته شدند و تاثیر غلظت محلول پلی کاپرولاکتون، ولتاژ و درصد وزنی ذرات پلی پیرول روی خواص الیاف بررسی شد. نتایج نشان داد مورفولوژی الیاف پلی کاپرولاکتون به شدت تحت تاثیر غلظت محلول پلی کاپرولاکتون و ولتاژ است. با افزایش غلظت محلول، قطر الیاف افزایش و از تعداد مهره‌ها کاسته شد. همچنین نتایج نشان داد که تغییر قطر الیاف با ولتاژ، وابسته به غلظت محلول است، به نحوی که برای نمونه ۱۷ درصد وزنی با افزایش ولتاژ، قطر کاهش یافته است و برای نمونه‌های ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی، ابتدا قطر افزایش و سپس کاهش یافته است. با این حال، برای همه محلول‌ها در درصدهای وزنی متفاوت، در ولتاژ ۱۴ کیلو ولت، کمترین تعداد مهره مشاهده شد. همچنین نتایج نشان داد، تغییر پارامترهای الکترونیسی تاثیر قابل توجهی روی زاویه تماس الیاف نداشته است. نتایج مربوط به کامپوزیت پلی کاپرولاکتون/پلی پیرول نشان داد که ذرات پلی پیرول مانند پارامترهای الکترونیسی تاثیر چشمگیری روی کاهش زاویه تماس الیاف نداشته است. ولی حضور ذرات پلی پیرول به‌طور قابل توجهی، باعث افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت شد، به نحوی که با افزودن ۵ درصد وزنی ذرات پلی پیرول، هدایت الکتریکی الیاف پلی کاپرولاکتون از $1/1 \times 10^{-12}$ به $4/7 \times 10^{-9}$ زیمنس بر متر افزایش یافت.

18. Balint R, Cassidy NJ, Cartmell SH. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomater* [Internet]. 2014;10(6):2341–53. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>
19. Ning C, Zhou Z, Tan G, Zhu Y, Mao C. Electroactive polymers for tissue regeneration: Developments and perspectives. *Prog Polym Sci* [Internet]. 2018;81:144–62. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.001>
20. Tiyeik I, Gunduz A, Yalcinkaya F, Chaloupek J. Influence of Electrospinning Parameters on the Hydrophilicity of Electrospun Polycaprolactone Nanofibres. *J Nanosci Nanotechnol*. 2019;19(11):7251–60.
21. Maharjan B, Krishnamoorthi V, Rim S. Materials Science & Engineering C In-situ polymerized polypyrrole nanoparticles immobilized poly (ε-caprolactone) electrospun conductive scaffolds for bone tissue engineering. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2020;114(April):111056. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111056>
22. Zarei M, Samimi A, Khorram M, Abdi MM, Golestaneh SI. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole/chitosan/collagen electrospun nanofiber scaffold for tissue engineering application. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2021;168:175–86. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.031>
23. Ekram B, Abd El-Hady BM, El-Kady AM, Amr SM, Gabr H, Waly AI, et al. Enhancing the Stability, Hydrophilicity, Mechanical and Biological Properties of Electrospun Polycaprolactone in Formic Acid/Acetic Acid Solvent System. *Fibers Polym*. 2019;20(4):715–24.
24. Camerlo A, Vebert-Nardin C, Rossi RM, Popa AM. Fragrance encapsulation in polymeric matrices by emulsion electrospinning. *Eur Polym J* [Internet]. 2013;49(12):3806–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.08.028>
25. Can-Herrera LA, Oliva AI, Dzul-Cervantes MAA, Pacheco-Salazar OF, Cervantes-Uc JM. Morphological and mechanical properties of electrospun polycaprolactone scaffolds: Effect of applied voltage. *Polymers (Basel)*. 2021;13(4):1–16.
26. Okutan N, Terzi P, Altay F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocoll*. 2014;39:19–26.
27. Angammana CJ, Jayaram SH. Fundamentals of electrospinning and processing technologies. *Part Sci Technol*. 2016;34(1):72–82.
28. Merlini C, Silveira A, Ramôa SDAS, Soares BG, Alavarse AC, Bonvent JJ, et al. A comparative study of aligned and random electrospun mats of thermoplastic polyurethane and conductive additives based on polypyrrole. *Polym Test* [Internet]. 2018;70:486–97. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.08.002>
29. Koysuren O, Koysuren HN. Characterization of poly(methyl methacrylate) nanofiber mats by electrospinning process. *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem* [Internet]. 2016;53(11):691–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/10601325.2016.1224627>
30. Mi M, Alena Š, Procházka M, Fedorko P. Conducting electrospun polycaprolactone / polypyrrole fibers. 2018;235(September 2017):80–8.