

Polymerization
Quarterly, 2019
Volume 9, Number 3
Pages 15-24
ISSN: 2252-0449

Carbon Nanotubes Application in Polymer-Based Scaffolds

Faezeh Raie, and Samira Agbolaghi*

Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering,
Azarbaijan Shahid Madani University, Postal Code 5375171379, Tabriz, Iran

Received: 19 March 2019, Accepted: 12 July 2019

Abstract

The carbon nanotubes (CNTs) including the single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) have the desirable properties and high capacity for application in tissue engineering and scaffolding. However, the scope of their efficiency and quality enhancement in the CNT-polymer composites is wide open. The inherent capability of CNTs in facilitating the cellular growth could reflect the three-dimensional scaffolds with the polymer surfaces, affecting the ultimate cultivation for the tissue regeneration of electroactive cells. The polymers make the CNTs more efficient and modify the scaffolds' characteristics. In the current paper, the features of CNT, involved in scaffolds performance, which have been modified through natural polymers and synthesized polymers including conductive, dielectric, and manipulated polymers and the polymer composites are reviewed. The combination of CNTs and different types of polymers improved the scaffolds' characteristics such as mechanical and electrical properties, biodegradability, structure, porosity, toxicity, etc. Each polymer type in influencing the characteristics of CNT-incorporated scaffolds and the preparation method of respective scaffolds improved some features and enhanced the quality of polymer-based scaffolds.

Key Words

carbon nanotube (CNT),
scaffold,
structure,
polymer,
mechanical properties

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: s.agbolaghi@azaruniv.ac.ir

کاربرد نانولوله‌های کربنی در داربست‌های پایه پلیمری

فائزه راعی، سمیرا آقبلاغی*

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی،

کدپستی ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۱

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و چنددیواره موادی با ویژگی‌های مطلوب و ظرفیت استفاده زیاد در زمینه مهندسی بافت و داربست‌سازی هستند. با وجود این، مسیر برای افزایش کارایی این ماده و ارتقای کیفیت کامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی-پلیمر همچنان باز است تا داربست‌هایی با کیفیت بسیار تولید شود. قابلیت ذاتی نانولوله‌های کربنی برای آسان‌سازی رشد سلولی می‌تواند به ایجاد داربست‌های سه‌بعدی با سطح پلیمری منجر شود که بر کشت نهایی برای احیای بافت سلول‌های الکتروفعال اثرگذار است. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با کمک پلیمرها نیز به بهبود ویژگی‌های داربست کمک شایانی می‌کند. در این مقاله، مشخصه‌های داربست‌های نانولوله‌های کربنی بهبودیافته با پلیمرهای طبیعی و انواع پلیمرهای سنتزی، نظیر پلیمرهای سنتزی رسانا و نارسانا، پلیمرهای دست‌کاری‌شده و کامپوزیت‌های پلیمری مرور شده است. پژوهش‌ها حاکی از آن است، ترکیب نانولوله‌های کربنی و انواع پلیمرها باعث بهبود ویژگی‌های داربست نظیر خواص مکانیکی و الکتریکی، زیست‌تخریب‌پذیری، ساختار و مقدار تخلخل و سمیت شده است. هریک از انواع پلیمرهای به‌کار گرفته‌شده نظیر پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای سنتزی رسانا و نارسانا، نانوکامپوزیت‌های پلیمری و پلیمرهای دست‌کاری‌شده بر خواص داربست‌های نانولوله‌های کربنی اثرگذار بوده و تولید داربست از آن‌ها باعث بهبود مشخصه‌های مدنظر شده و گامی به‌سوی افزایش کیفیت داربست‌های پایه پلیمری است.

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال نهم، شماره ۳،

صفحه ۲۴-۱۵، ۱۳۹۸

ISSN: 2252-0449

چکیده



فائزه راعی



سمیرا آقبلاغی

واژگان کلیدی

نانولوله کربنی،
داربست،
ساختار،
پلیمر،
خواص مکانیکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

s.agbolaghi@azaruniv.ac.ir

این فرایند به تشکیل پیوندهای کووالانسی بین نانومواد کربن منجر می‌شود. در نتیجه، ساختارهای دوبعدی یا سه‌بعدی با ابعاد ماکرو، میکرو یا نانومتر یا منافذ متصل به هم تولید می‌شوند [۴].

نانولوله‌های کربنی و کامپوزیت‌های مختلف آن در زمینه‌های بسیاری با خواص متفاوت برای درمان، ترمیم و بهبودبخشیدن به عملکرد عضو مدنظر به‌کار گرفته می‌شود. به‌عنوان مثال، سازوکار ترمیم عصب مرکزی و بافت قلب پس از آسیب واضح نیست. داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر پژوهش‌های پیشین پژوهشگران که برای مهندسی بافت استخوان به‌کار گرفته می‌شد، برای بافت‌های یادشده مناسب نبود. ترمیم عصب و قلب نیازمند کاشتینه دائمی، به‌عنوان پلی میان بافت‌های سالم اطراف و احیای وظایف از دست‌رفته است. کاشتینه دائمی باید زیست‌تخریب‌ناپذیر باشد تا بتواند وظیفه خود را در بلندمدت انجام دهد. بنابراین هدف نهایی پژوهشگران ایجاد نوعی کاشتینه‌های دائمی است که در بلندمدت آسیب و التهابی را در محل کاشت به‌وجود نیاورند و قابلیت برقراری رسانش از دست‌رفته میان بافت‌ها را داشته باشند [۶].

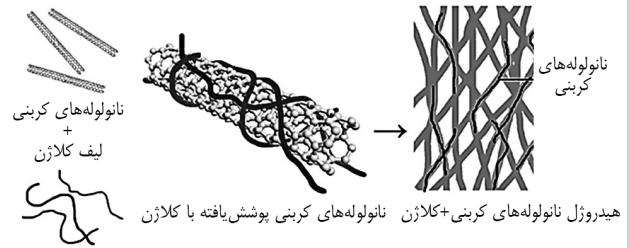
نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای طبیعی

در مهندسی بافت و پزشکی ترمیمی (regenerative medicine)، کلاژن از زیست‌مواد طبیعی است که بیشترین پژوهش‌ها درباره آن انجام شده است. همچنین، هیدروژل کلاژن به‌علت داشتن زیست‌تخریب‌پذیری زیاد، به‌عنوان جزء تشکیل‌دهنده ماتریس خارج سلولی بافت قلبی طبیعی استفاده می‌شود [۷،۸]. نانولوله‌های کربنی به داشتن رسانندگی الکتریکی زیاد و استحکام مکانیکی معروف‌اند. نانولوله‌های کربنی برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و الکتریکی مواد کامپوزیتی استفاده گسترده‌ای دارند [۹]. پژوهشگران هدف از تولید هیدروژل نانولوله کربنی-کلاژن را ویژگی‌های مکانیکی و الکتریکی مناسب و ساختار لیفی زیر میکرون گزارش کرده‌اند [۱۰]. برای جلوگیری از ته‌نشینی نانولوله‌های کربنی در محلول، آن‌ها را با الیاف کلاژن به‌روش فراصوت پوشش می‌دهند (شکل ۱-الف) [۱۱-۱۳]. برای آماده‌سازی هیدروژل نانولوله کربنی-کلاژن، ابتدا کلاژن رقیق‌شده و سپس با استفاده از سدیم هیدروکسید ۱ M خنثی می‌شود. در مرحله بعد، نانولوله کربنی-کلاژن به محلول حاصل افزوده می‌شود تا نانولوله کربنی به سطح بارگذاری مناسب برسد. پس از آن، مخلوط مزبور درون صفحات کشت ریخته می‌شود تا منعقد شده و ژل تشکیل شود. با توجه به نتایج آماری تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، هیچ تغییری در اندازه حفره‌های داربست و ضخامت الیاف در

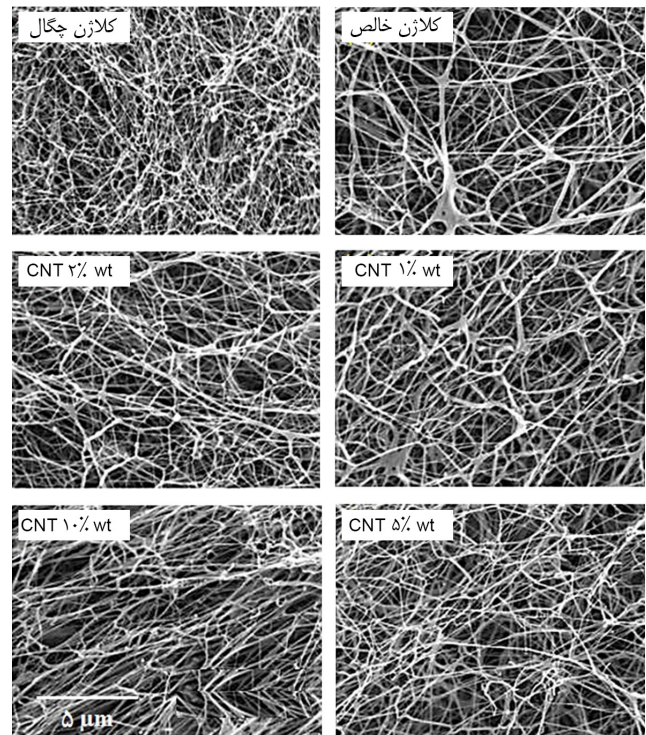
پلیمرها به‌عنوان مواد حمایت‌کننده برای نانولوله‌های کربنی به شکل‌های لیف، هیدروژل یا ماتریس‌های جامد استفاده می‌شوند تا شکل، بُعد و سفتی داربست نهایی را تأمین کنند. خواص ذاتی نانولوله‌های کربنی که به رشد سلولی منجر می‌شود، می‌تواند با استفاده از زیرلایه‌هایی از پلیمرهای مزدوج اثر هم‌افزایی یافته و باعث دست‌یابی به کاشت نهایی برای احیای بافت در سلول‌های الکتروفعال شود. پلیمرهای مزدوج به‌عنوان طبقه جدید و بسیار امیدبخش از زیست‌مواد الکتروفعال با به‌عرصه وجود گذاشته‌اند [۱]. در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی، پراکنش و صف‌آرایی (alignment) نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری و برهم‌کنش‌های بین‌سطحی آن‌ها با پلیمرهای مختلف، اثر درخور توجهی بر عملکرد نهایی دارد. افزودن عوامل جفت‌کننده و الکترورسی از روش‌های موثر در کنترل عملکرد نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری است. اثر نانولوله‌های کربنی عامل‌دارشده بر بهبود پراکنش نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری، بهبود ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها و از سوی دیگر گسستگی پیوندهای مزدوج π نانولوله‌های کربنی کاهش رسانندگی است [۲،۳]. نانولوله‌های کربنی به‌دلیل قابلیت ایجاد داربست‌های سه‌بعدی در زمینه مهندسی بافت بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. با توجه به مطالعات انجام‌گرفته، داربست نانولوله کربنی سه‌بعدی را می‌توان با استفاده از روش‌های پوشش‌دهی افشانه‌ای، خودگردایش برپایه مویینگی (capillary based self-assembly)، حکاکی قالب (template etching) و خودگردایش القایی با جداسازی یخ (ice-segregation-induced-self-assembly)، نشاناندن شیمیایی (chemical vapor deposition, CVD) و ازدیاد نشاناندن بخار شیمیایی با پلاسما (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) تهیه کرد. زمانی که نانولوله‌ها در محلول مایع غوطه‌ور می‌شوند، فرایند خودگردایش اتفاق می‌افتد و پس از تبخیر حلال، ساختار سه‌بعدی تشکیل می‌شود [۴،۵]. روش‌های پیش‌گفته ممکن است، برای رسوب نانومواد مناسب باشند، اما به‌دلیل وابستگی ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی به گره‌خوردگی‌های فیزیکی یا نیروی ضعیف واندروالسی بین نانومواد، اطمینان از تمامیت ساختار دوبعدی و سه‌بعدی وجود ندارد. بنابراین، تلاش‌های اخیر در راستای روش‌هایی است که می‌توانند این نانومواد را به‌طور شیمیایی در ترکیب پیوند دهند. در این روش، ابتدا رادیکال آغازگر با استفاده از حلال مناسب با نانومواد کربنی مخلوط و در قالب‌های ساخته‌شده از تفلون ریخته می‌شود و تحت پیونددهی گرمایی قرار می‌گیرد.

مقایسه دو داده هیدروژل نانولوله کربنی و هیدروژل کلاژن خالص وجود ندارد (شکل ۱-ب). این عدم تغییر اندازه حفره‌های ترکیب کلاژن با نانولوله کربنی و کلاژن خالص در کنترل رفتار سلول‌ها نقش بسزایی دارد. مدول یانگ هیدروژل کلاژن در بود و نبود نانولوله‌های کربنی با کمک میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) تخمین زده شده است تا اثر نانولوله‌های کربنی بر عملکرد داربست کلاژنی بررسی شود. نتایج حاکی از آن بود که هیدروژل کلاژن-نانولوله کربنی با ۲٪ wt سطح بارگذاری، باعث افزایش چشمگیر در مدول یانگ شده است. این موضوع نشان می‌دهد، خواص مکانیکی ترکیبی از هیدروژل کلاژن-نانولوله کربنی بسیار بهتر از کلاژن خالص بوده است. در آزمون الکتریکی، هیدروژل کلاژن-نانولوله کربنی مقاومت کمتری در برابر عبور جریان در مقایسه با هیدروژل بدون نانولوله کربنی، نشان داده است. برای تخمین میزان زنده‌مانی و رفتار سلول‌ها در نانولوله‌های کربنی، سلول‌های LX-2 در هیدروژل کلاژن در بود و نبود نانولوله‌های کربنی کشت داده شدند [۱۰].

کیتوسان زیست‌پلیمری است که به‌طور گسترده در پژوهش‌های زیست‌مواد استفاده می‌شود. در پژوهشی، کیتوسان به‌عنوان پلیمر طبیعی افزودنی به نانولوله کربنی پیشنهاد شده است. در واقع، کیتوسان با ویژگی آب‌دوستی، ظرفیت منحصر به فردی برای حل کردن نانولوله‌های کربنی در محلول آبی دارد. آرایش کنترل شده نانولوله‌های کربنی با کیتوسان موجب ایجاد نانومواد با خواص ترکیبی می‌شود [۱۶-۱۴]. به دلیل داشتن قابلیت ترکیب خواص مکانیکی و الکتریکی نانولوله‌های کربنی به شکل داربست میکرومتخلخل، انتظار می‌رود، داربست کامپوزیتی نانولوله کربنی-کیتوسان راهکاری برای کاربرد حسگر زیستی و زیست-انرژی

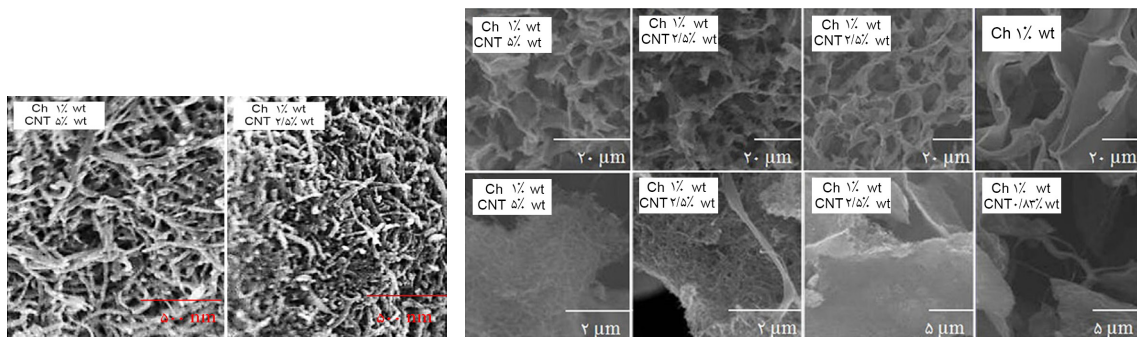


(الف)



(ب)

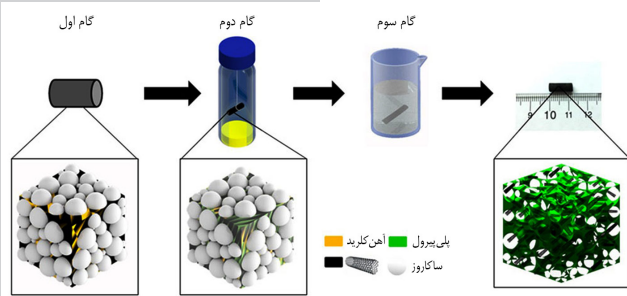
شکل ۱- (الف) تهیه هیدروژل کلاژن-نانولوله کربنی و (ب) تصاویر SEM هیدروژل کلاژن خالص، کلاژن چگال و دارای ۱، ۲، ۵ و ۱۰٪ wt نانولوله کربنی [۱۰].



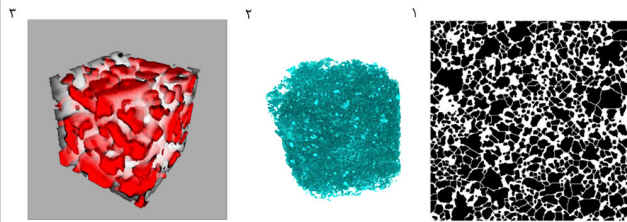
(ب)

(الف)

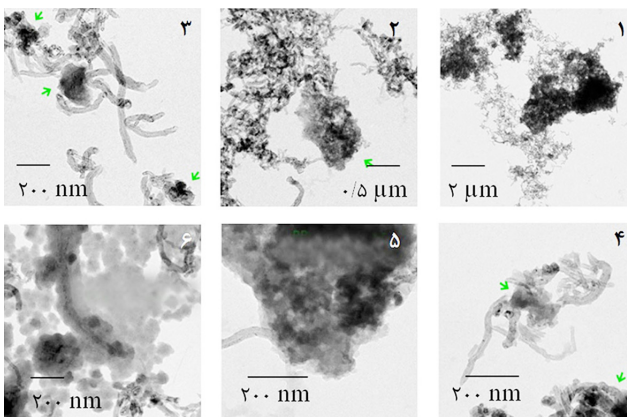
شکل ۲- (الف) تصاویر SEM از داربست نانولوله کربنی چنددیواره-کیتوسان در نسبت‌های متفاوت. تصاویر ۱ تا ۸ نشان‌دهنده ساختار میکرومتخلخل در بزرگ‌نمایی‌های کمتر است. برای نشان دادن توزیع نانولوله‌های کربنی، تصاویر ۵ تا ۷ دارای بزرگ‌نمایی زیادند و (ب) تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی زیاد از سطح داربست ساخته شده با MWCNT در: (۱) ۲/۵٪ wt و (۲) ۵٪ wt [۲۱].



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۳- (الف) نمایی از ساخت قالب، پلیمر شدن و حذف محصول جانبی برای دست‌یابی به داربست پلی‌پیرول-نانولوله کربنی؛ (ب-۱) تصویر سیاه‌وسفید (binarised image) از سنجش μ -CT که در آن حفره‌ها با رنگ سیاه و داربست با رنگ سفید نشان داده شده‌است، (ب-۲) تصویر ارائه‌شده کامل از حجم سه‌بعدی داربست و (ب-۳) تصویر سه‌بعدی از توزیع حفره‌های داربست که در آن حفره‌ها قرمز رنگ و داربست‌ها سفید رنگ و (پ) تصاویر TEM از نانولوله‌های کربنی پیوندشده با پلی‌پیرول از داربست‌های سه‌بعدی ساخته شده [۶].

تقلید کنند بلکه باید دارای رسانندگی الکتریکی برای ترویج رشد عصبی باشند تا بدین ترتیب بازسازی عصب را افزایش دهند [۲۲]. بنابراین، پژوهشگران داربست‌های زیست تخریب‌ناپذیری را با استفاده از تجزیه‌ناپذیری کامپوزیت CNT/PPy تهیه کردند تا به‌عنوان پل ارتباطی رسانا میان بافت‌های سالم اطراف عمل کند.

باشد [۲۰-۱۷]. در پژوهش دیگری، داربست‌های کامپوزیت کیتوسان-نانولوله کربنی سه‌بعدی و میکرومتخلخل به‌روش خشک‌کایش انجمادی خلأ تولید شده است. در روش تولید این داربست ابتدا محلول نانولوله کربنی-کیتوسان منجمد می‌شود. سپس در مرحله خشک‌کایش انجمادی خلأ، داربست نهایی به‌دست می‌آید. شکل ۲-الف نشان‌دهنده تصویر SEM این داربست است. در شرایط تقریباً مشابه، ساختار حفره‌های داربست کیتوسان خالص و نانولوله‌های کربنی-کیتوسان مشابه هم هستند [۲۱]. همچنین، با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) رسوب افزایش می‌یابد. در غلظت کم نانولوله‌های کربنی (شکل ۲-الف)، سطح کیتوسان هموارتر است. اما در غلظت‌های زیاد، MW-CNT شروع به ایجاد سوراخ اسپاگتی‌مانند در سطح می‌کند که فقط در بزرگ‌نمایی‌های بسیار زیاد می‌توان آن را مشاهده کرد (شکل ۲-ب). MWCNT‌ها که در داربست پلیمری کیتوسان جاگرفته‌اند، شبکه الکتریکی رسانش را فراهم می‌کنند که انتقال الکترون بین دیواره‌های حفره‌ها و سطح الکتروود را امکان‌پذیر می‌کند [۲۱].

نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای سنتزی رسانا

به‌تازگی پژوهشگران موفق به تهیه داربست‌های سه‌بعدی میکرومتخلخل نانولوله کربنی-پلی‌پیرول (CNT/PPy) شده‌اند. شکل ۳-الف نمایی از مراحل تهیه و تولید داربست رسانای CNT/PPy (vapor phase polymerization, VPP) را به‌روش پلیمر شدن فاز بخار نشان می‌دهد. در روش تولید این داربست نانولوله‌های کربنی، $FeCl_3$ و ساکاروز به‌روش VPP سنتز شده و در آخر، ساکاروز و محصولات جانبی با روش غوطه‌وری در آب و اتانول حذف می‌شوند. تصاویر SEM نشان می‌دهند، ۶۰٪ فضای نمونه مربوط به اتصالات ماده اولیه ساکاروز در داربست است. شکل ۳-ب تصویر ارائه‌شده از چگونگی توزیع حفره‌های داربست در حالت‌های دوبعدی و سه‌بعدی است. با استفاده از تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) در شکل ۳-پ وضعیت پراکنش و ترکیب پلیمر و نانولوله‌های کربنی در داربست گزارش شده است. به‌جای پوشش یکنواخت، دستاورد این روش به توزیع تصادفی نانولوله‌های کربنی و پلی‌پیرول ضخیم و چندلایه منجر شده است [۶].

از اصلی‌ترین اهداف تولید کامپوزیت نانولوله کربنی-پلی‌پیرول بهبود رسانندگی است. داربست‌هایی که هدف آن‌ها ترمیم است، به‌عنوان مثال رشته‌های عصبی، نه‌تنها باید از محیط فیزیولوژیکی

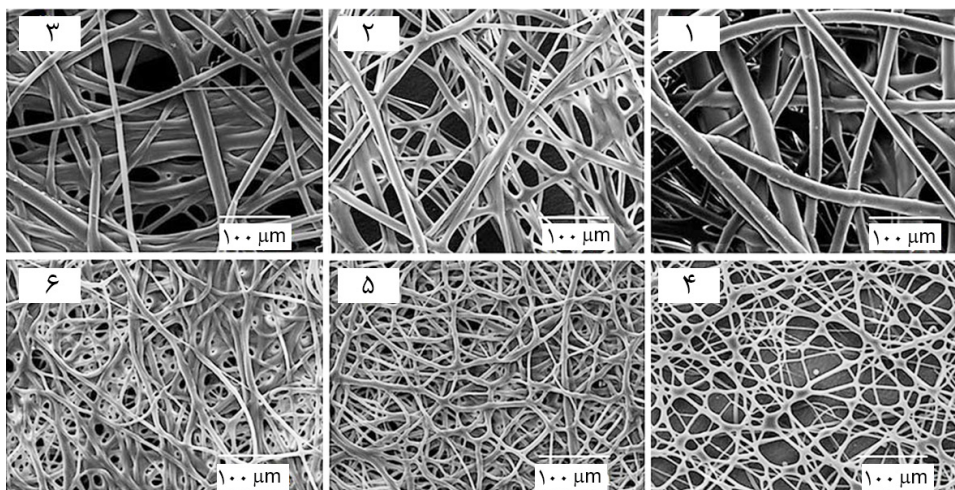
عدم سمیت، استحکام کششی زیاد، رسانندگی الکتریکی خوب و آب‌گریزی دارند و در زمینه‌های متفاوتی از جمله لباس‌های محافظ ضدالکتریسیته ساکن، دستگاه‌های الکتریکی، مواد پوششی روی سلول‌های خورشیدی، مهندسی بافت داربست، حسگرهای زیستی و ردیاب‌های الکتروشیمیایی به‌کار برده می‌شوند. برای آماده‌سازی ترکیب CNT/PP، نانولوله‌های کربنی به‌شکل مذاب با پلی‌پروپیلن در اکسترودر تک‌پیچ کوچکی با سرعت مشخص در دمای معین، آمیخته می‌شوند. برای آماده‌سازی الیاف غشایی، آمیخته به دستگاه الکترووریسی مذاب انتقال داده می‌شود. تمام نمونه درون سیلندر دستگاه پر شده و در دمای 265°C به مدت 5 min گرم می‌شود. ریزقطره‌های فراوانی در اطراف افشانک شکل می‌گیرند. سیال جاری می‌شود و به‌شکل الیاف روی صفحه جمع‌کننده قرار می‌گیرد و غشای الیافی مدنظر شکل می‌گیرد.

شکل ۴- الف الیاف CNT/PP را نشان می‌دهد که در آن تمام الیاف دارای سطح صاف هستند. این موضوع حاکی از سیالیت و مقاومت

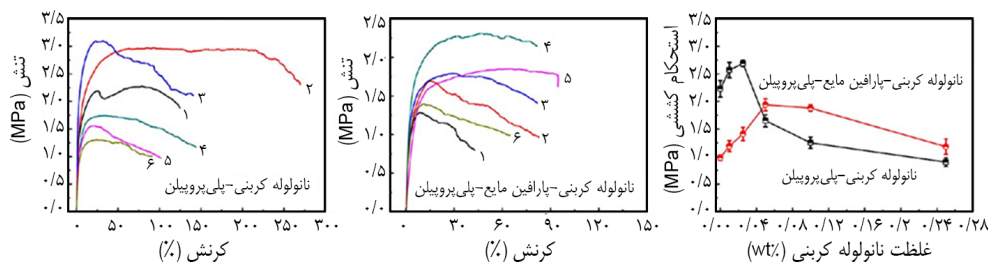
نتیجه حاصل از داربست کامپوزیت CNT/PP، تهیه داربستی با چگالی کم، تخلخل زیاد و زیست‌تخریب‌ناپذیری بلندمدت است که راه را برای توسعه داربست‌های سه‌بعدی رسانا با استفاده از روش‌های جدید به‌کار گرفته‌شده هموار می‌سازد [۶].

نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای سنتزی نارسانا

Cao و همکاران غشای الیافی پلی‌پروپیلن-نانولوله کربنی (CNT/PP) را با روش الکترووریسی مذاب تهیه کردند. در این روش، برای بهبود پراکندگی نانولوله‌های کربنی و افزایش قابلیت لیف شدن الیاف پلی‌پروپیلن، مقدار کمی پارافین مایع یا PL در ماتریس پلی‌پروپیلن به‌عنوان رقیق‌کننده و پراکنده‌ساز، افزوده می‌شود. در این پژوهش، خواص مکانیکی، خواص الکتریکی و آب‌گریزی غشای الیافی CNT/PP بررسی شد. در مقایسه با غشای الیافی تهیه‌شده از پژوهش‌های پیشین، غشاهای الیافی جدید که با روش الکترووریسی مذاب تهیه شده‌اند، مزایای درخور توجهی در زمینه



(الف)



(ب)

شکل ۴- الف) ساختار الکترووریسی مذاب CNT/PP (۱ تا ۳) و CNT/PL/PP (۴ تا ۶) غشای الیافی، غلظت نانولوله‌های کربنی در نمونه‌های ۱ و ۳، ۲ و ۴، ۰/۰۵ wt % و ۳ و ۵، ۰/۲۵ wt % است و (ب) خواص کششی غشای الیافی الکترووریسی شده در غلظت‌های متفاوت نانولوله‌های کربنی [۲۳].

گروهی از پژوهشگران توانستند با استفاده از پوشش نانولوله‌های کربنی با ژلاتین-متاکریلات داربست‌های هیدروژلی تقویت‌شده با نانولوله کربنی بدون کاهش تخلخل را بسازند. سپس، سلول‌های استخوانی را روی آن‌ها رشد دادند و بهبود تکثیر و توزیع سلول‌ها را گزارش کردند [۱۲]. همچنین، پژوهشگران غشای الیافی پلی پروپیلن-نانولوله کربنی-پارافین مایع (PL/CNT/PP) را به روش الکتروروسی مذاب تهیه کردند. بخشی از شکل ۴-الف متعلق به الیاف CNT/PL/PP است که سطح صاف الیاف، سیالیت و مقاومت مناسب پلیمر مذاب در الکتروروسی مذاب را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که PL باعث بهبودبخشیدن به سیالیت PP مذاب شده و به کمترشدن قطر الیاف الکتروروسی شده کمک می‌کند. این ویژگی PL نشان می‌دهد، PL به‌عنوان روان‌ساز بین زنجیرهای PP عمل می‌کند. پراکنش نانولوله‌های کربنی در زمینه PP با افزودن PL بهبود می‌یابد.

شکل ۴-ب نشانگر افزایش مدول با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی است. مشاهده می‌شود، پس از آنکه غلظت از مقدار معینی تجاوز کرد، روند کاهشی اتفاق می‌افتد. این پدیده برای غشای CNT/PL/PP، در غلظت نانولوله کربنی بیشتر نسبت به غشای CNT/PP رخ داده است. استحکام کششی CNT/PP برای غلظت نانولوله‌های کربنی کمتر از ۰/۰۵٪ بیش از کامپوزیت CNT/PL/PP بوده است. این موضوع این‌گونه توجیه می‌شود که وقتی غلظت نانولوله‌های کربنی کم است، پراکنش نانولوله‌های کربنی در هر دو نمونه خوب است. اما نمونه CNT/PL/PP با الیاف ضخیم‌تر، خواص مکانیکی بهتری نسبت به نمونه CNT/PL/PP با الیاف نازک‌تر دارد.

زمانی که غلظت نانولوله‌های کربنی بیش از ۰/۰۵٪ است، الیاف موجود در غشای الیافی CNT/PP با کمک کلوخه‌های نانولوله‌های کربنی از هم گسسته می‌شوند و دیگر دارای ضخامت یکنواخت نیستند. این در حالی است که الیاف موجود در غشای الیافی CNT/PP به‌علت پراکنش خوب نانولوله‌های کربنی و ساختار خوب آن‌ها محکم هستند. بنابراین، استحکام کششی غشای الیافی CNT/PP از نمونه دیگر بیشتر است. نتایج حاکی از آن است، افزودن PL پراکنش نانولوله‌های کربنی را در ماتریس PP افزایش می‌دهد. این موضوع بر ساختار الیاف و افزایش خواص مکانیکی غشای الیافی CNT/PP، به‌ویژه در غلظت‌های زیاد نانولوله‌های کربنی، اثر مثبت دارد [۲۳].

برخی پژوهشگران دریافتند، عامل‌دارکردن سطح، پراکنش نانولوله‌های کربنی را در ماتریس پلیمری افزایش می‌دهد. اما از

مناسب مذاب پلیمری در الکتروروسی مذاب است. شکل ۴-ب نشانگر افزایش مدول با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی است که افزایش غلظت بیش از حد بحرانی (بهینه) موجب کاهش مدول یانگ شده است.

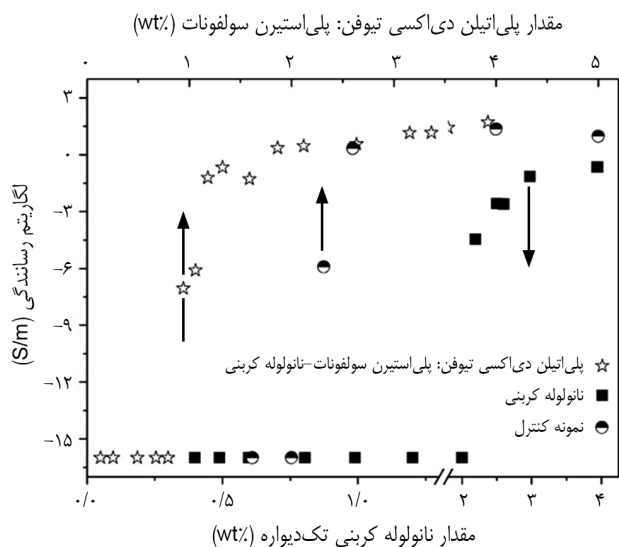
زمانی که غلظت نانولوله‌های کربنی کم است پراکنش آن‌ها در الیاف CNT/PP مناسب است. اما با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی به بیش از ۰/۰۵٪، غشای الیافی با کلوخه‌شدن نانولوله‌های کربنی از هم گسسته می‌شود و به‌علت جریان مذاب نایکنواخت، یکنواختی از دست می‌رود [۲۳].

گروهی دیگر از پژوهشگران، نانوکامپوزیت‌های زیست‌سازگار پلی‌لاکتیک گلیکولیک اسید-نانولوله کربنی چندجداره عامل‌دارشده با گروه کربوکسیل را با استفاده از روش ریخته‌گری در مقادیر متفاوت نانولوله تهیه کردند. در روش ریخته‌گری، نانولوله‌های کربنی در حلال مدنظر همگن فراصوت‌دهی می‌شوند. پس از آن هم‌زدن تا انحلال کامل پلیمر افزوده‌شده در مرحله دوم ادامه می‌یابد. سپس، نمونه در قالب ریخته‌شده و به‌مدت ۴۸ h در معرض هوا قرار داده می‌شود تا حلال کاملاً حذف شود. برای اطمینان از حذف کامل حلال، نمونه به‌مدت ۲۴ h در خلأ خشک می‌شود [۲۴].

پژوهشگران پس از انجام مطالعات زیستی با استفاده از سلول‌های بنیادی موش دریافتند، چسبندگی و زیست‌پذیری سلول‌ها و همچنین تولید آلكالین فسفاتاز روی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌ها بیش از داربست‌های پلی‌لاکتیک گلیکولیک اسید خالص است. زیرا آب‌دوستی نانوکامپوزیت‌های پیش‌گفته، با چسبندگی سلول‌های بنیادی موش رابطه مستقیم دارد و افزودن نانولوله‌های کربنی باعث افزایش آب‌دوستی می‌شود. همچنین، عملکرد نانوکامپوزیت پلی‌لاکتیک گلیکولیک اسید-نانولوله کربنی، آن را به انتخاب مناسبی برای استفاده در محیط درون‌تنی به‌عنوان داربست سه‌بعدی برای ترمیم بافت استخوان مبدل می‌سازد [۲۵].

نانولوله‌های کربنی و کامپوزیت‌های پلیمری

برای برقراری رسانندگی خوب در نانولوله‌های کربنی-پلیمرهای نانوکامپوزیت، تلاش بر این بود تا روش‌های مخلوط‌سازی حین آماده‌سازی نانوکامپوزیت را بهبود بخشند. از گام‌های مخلوط‌سازی این روش که Muller مطرح کرد، به‌کارگرفتن پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) به‌عنوان افزودنی در پراکنش نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلی‌اتیلن (PE) برای بهبود بخشیدن خواص الکتریکی بوده است [۲۶].



شکل ۵- لگاریتم رسانندگی و آستانه نفوذ برای کامپوزیت‌های تهیه شده با: SWCNTs (□)، PEDOT:PSS-SWCNTs (*) و PEDOT:PSS (○) [۳۲].

نفوذ کم SWCNT و رسانندگی بیشینه، مشابه ماتریس آمیخته شده PEDOT:PSS، می‌شود. با جایگزینی SWCNTs با کیفیت زیاد به جای این ماده با کیفیت کم آن، افزایش ۱۰۰ واحدی رسانندگی مشاهده می‌شود. به طور کلی، رسانندگی نه آستانه شبه‌نفوذ را کاهش می‌دهد و نه در رسانندگی بیشینه افزایش درخور توجهی ایجاد می‌کند [۳۲].

نتیجه گیری

در این مقاله، روش‌های تولید داربست و اثر عامل‌دار کردن و آمیخته‌سازی نانولوله‌های کربنی با انواع پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر ارائه شد. هریک از انواع پلیمرهای به‌کاررفته نظیر پلیمرهای طبیعی، سنتزی رسانا و نارسانا، نانوکامپوزیت‌های پلیمری و پلیمرهای دست‌کاری شده به‌نوبه خود روی داربست نانولوله‌های کربنی اثرگذارند. در واقع، دست‌کاری نانولوله‌های کربنی و تولید داربست موجب بهبود ویژگی‌های آن می‌شود و گامی به‌سوی بهسازی هرچه بیشتر کیفیت داربست به‌شمار می‌رود. هدف اصلی پژوهشگران از تولید داربست‌های مختلف با خواص متفاوت مانند زیست‌تخریب‌پذیری، استحکام مکانیکی و رسانندگی‌های متفاوت، ارائه داربست متناسب با همان بخش از بافت بدن موجود زنده است، تا بیشترین اثر را در ترمیم و بهبود بافت آسیب‌دیده داشته باشد.

سوی دیگر، رسانندگی الکتریکی نانولوله کربنی-نانوکامپوزیت را در مقایسه با نانولوله‌های کربنی اصلاح‌نشده کاهش می‌دهد. در حالی که گروه دیگری از پژوهشگران بدین نتیجه رسیدند، عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی می‌تواند رسانندگی نانوکامپوزیت‌ها را افزایش دهد [۲۷]. خاصیت الکتریکی غشای الیافی بررسی و نتیجه گرفته شد، با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی رسانندگی افزایش می‌یابد. در شرایط یکسان، رسانندگی CNT/PP/PL بیش از غشای الیافی CNT/PP بوده است که به علت افزایش پراکنش نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمر PP است [۲۳]. در پژوهش دیگری، نانولوله‌های کربنی ابتدا با اتیلن-کو-وینیل استات (EVA) در فاز محلول مخلوط شد. برای تشکیل مسترچ با غلظت زیاد نانولوله‌های کربنی، از پلی‌کربنات و پلی‌اتیلن مذاب استفاده شد. مشاهده شد، پراکنش به‌طور مطلوب انجام گرفته و استحکام کششی و مدول کشسانی بهبود یافته است [۲۸].

نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای دست‌کاری شده

قابلیت پلیمرهای رسانا برای نشان‌دادن آستانه شبه‌نفوذ (pseudo-percolation threshold) هنگامی که با پلیمرهای عایق آمیخته می‌شوند، به‌خوبی شناخته شده است. آستانه شبه‌نفوذ که به‌وسیله ماده رسانا یا پلیمر رسانا ایجاد می‌شود، به‌معنای توزیع رسانندگی میان اجزای کامپوزیت است که رفته‌رفته بخش‌های بزرگ‌تری از کامپوزیت را درگیر ماده رسانا و رسانندگی می‌کند [۲۹]. مقادیر کمتر از ۱٪ wt از پلیمرهای رسانا می‌تواند مواد بسیار رسانا را تولید کند [۳۰، ۳۱]. بر اساس سایر پژوهش‌ها، روابط مختلف بین ساختار کامپوزیت و تعیین آستانه نفوذ و رسانندگی نهایی بررسی شده است. زمانی که DNA تثبیت‌شده با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNT) با پلیمرهای رسانا آمیخته می‌شوند، مقدار آستانه نفوذ زیادی مشاهده می‌شود. برای سامانه‌هایی که پلی‌اتیلین (PA) در آن‌ها روی سطح نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره کشت داده می‌شود، آستانه نفوذ کم و رسانندگی نهایی زیادی مشاهده شد. در این کار، دو نوع SWCNT با نام‌های Hipco SWCNT و Carbolex SWCNT در سامانه PEDOT:PSS/SWCNT-PS/PEDOT:PSS آزمایش شدند. ترکیب SWCNT و عامل فعال سطحی رسانای PEDOT:PSS (پلی (۳،۴)-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن:پلی‌استیرن سولفونات) بر شبکه‌های رسانا با آستانه نفوذ کم SWCNT و بیشینه رسانندگی اثر می‌گذارد که مشابه نمونه آمیخته‌شده با زمینه PEDOT:PSS است (شکل ۵). به‌طور خلاصه می‌توان گفت، ترکیب SWCNT با عامل فعال سطحی رسانای PEDOT:PSS، موجب تولید شبکه رسانا با آستانه

مراجع

- Guo B. and Ma P.X., Conducting Polymers for Tissue Engineering, *Biomacromolecules*, **19**, 1764–1782, 2018.
- Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., and Chan S.H., Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 837–867, 2010.
- Spitalsky Z., Dimitrios T., Papagelis K., and Galiotis C., Carbon Nanotube–Polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 357–401, 2010.
- Lalwani G., Patel S.C., and Sitharaman B., Two and Three-dimensional All-carbon Nanomaterial Assemblies for Tissue Engineering and Regenerative Medicine, *Ann. Biomed. Eng.*, **44**, 2020–2035, 2016.
- Han Z., Tay B., Tan C., Shakerzadeh M., and Ostrikov K., Electrowetting Control of Cassie-to-Wenzel Transitions in Superhydrophobic Carbon Nanotube-based Nanocomposites, *ACS Nano*, **3**, 3031–3036, 2009.
- Bauquier S.H., McLean K.J., Jiang J.L., Boston R.C., Lai A., Yue Z., Moulton S.E., Halliday A.J., et al., Evaluation of the Biocompatibility of Polypyrrole Implanted Subdurally in GAERS, *Macromol. Biosci.*, **17**, 1600334(1–8), 2017. doi: 10.1002/mabi.201600334
- Mac Donald, R.A., Laurenzi B.F., Viswanathan G., Ajayan P.M., and Stegemann J.P., Collagen–Carbon Nanotube Composite Materials as Scaffolds in Tissue Engineering, *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **74**, 489–496, 2005.
- Eschenhagen T., Fink C., Remmers U., Scholz H., Wattachow J., Weil J., Zimmermann W., et al., Three-Dimensional Reconstruction of Embryonic Cardiomyocytes in a Collagen Matrix: A New Heart Muscle Model System, *Fed. Am. Soc. Exp. Biol. J.*, **11**, 683–694, 1997.
- Mac Donald R.A., Voge C.M., Kariolis M., and Stegemann J.P., Carbon Nanotubes Increase the Electrical Conductivity of Fibroblast-Seeded Collagen Hydrogels, *Acta Biomater.*, **4**, 1583–1592, 2008.
- Yu H., Zhao H., Huang C., and Du Y., Mechanically and Electrically Enhanced CNT–Collagen Hydrogels as Potential Scaffolds for Engineered Cardiac Constructs, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **3**, 3017–3021, 2017.
- Kharaziha M., Shin S.R., Nikkha M., Topkaya S.N., Masoumi N., Annabi N., Dokmeci M.R., and Khademhosseini A., Tough and Flexible CNT-Polymeric Hybrid Scaffolds for Engineering Cardiac Constructs, *Biomaterials*, **35**, 7346–7354, 2014.
- Shin S.R., Bae H., Cha J.M., Mun J.Y., Chen Y., Tekin H., Shin H. et al., Carbon Nanotube Reinforced Hybrid Microgels as Scaffold Materials for Cell Encapsulation, *ACS Nano*, **6**, 362–372, 2012.
- Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., and Wallace G.G., Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101–105, 2008.
- Liu Y., Tang J., Chen X., and Xin J.H., Decoration of Carbon Nanotubes with Chitosan, *Carbon*, **43**, 3178–3180, 2005.
- Tkac J., Whittaker J.W., and Ruzgas T., The Use of Single Walled Carbon Nanotubes Dispersed in a Chitosan Matrix for Preparation of a Galactose Biosensor, *Biosens. Bioelectron.*, **22**, 1820–1824, 2007.
- Watts P.C.P., Hsu W.K., Chen G.Z., Fray D.J., Kroto, H.W., and Walton D.R.M., A Low Resistance Boron-Doped Carbon Nanotube–Polystyrene Composite, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2482–2488, 2001.
- Wescott J.T., Kung P., and Maiti A., Conductivity of Carbon Nanotube Polymer Composites, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 033116(1–3), 2007. doi: 10.1063/1.2432237
- Liu Y., Qu X., Guo H., Chen H., Liu B., and Dong S., Facile Preparation of Amperometric Laccase Biosensor with Multifunction Based on The Matrix of Carbon Nanotubes–Chitosan Composite, *Biosens. Bioelectron.*, **21**, 2195–2201, 2006.
- Qian L. and Yang X., Composite Film of Carbon Nanotubes and Chitosan for Preparation of Amperometric Hydrogen Peroxide Biosensor, *Talanta*, **68**, 721–727, 2006.
- Zhang M., Smith A., and Gorski W., Carbon Nanotube–Chitosan System for Electrochemical Sensing Based on Dehydrogenase Enzymes, *Anal. Chem.*, **76**, 5045–5050, 2004.
- Lau C., Cooney M.J., and Atanassov P., Conductive Macroporous Composite Chitosan–Carbon Nanotube Scaffolds, *Langmuir*, **24**, 7004–7010, 2008.
- Rivnay J., Inal S., Collins B.A., Sessolo M., Stavrinidou E., Strakosas X., Tassone C., Delongchamp D.M., et al., Structural Control of Mixed Ionic and Electronic Transport in Con-

- ducting Polymers, *Nat. Commun.*, **7**, 11287 (1-9), 2016. doi: 10.1038/ncomms11287
23. Cao L., Su D., Su Z., and Chen X., Fabrication of Multiwalled Carbon Nanotube/Polypropylene Conductive Fibrous Membranes by Melt Electrospinning, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 2308–2317, 2014.
 24. Armentano I., Dottori M., Puglia D., and Kenny J.M., Effects of Carbon Nanotubes (CNTs) On the Processing and In-Vitro Degradation of Poly(DL-lactide-co-glycolide)/CNT Films, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **19**, 2377–2387, 2008.
 25. Lin C., Wang Y., Lai Y., Yang W., Jiao F., Zhang H., Ye S., and Zhang Q., Incorporation of Carboxylation Multiwalled Carbon Nanotubes into Biodegradable Poly(lactic-co-glycolic acid) for Bone Tissue Engineering, *Colloids Surf. B*, **83**, 367–375, 2011.
 26. Müller M.T., Krause B., and Pötschke P., A Successful Approach to Disperse CNTs in Polyethylene by Melt Mixing Using Polyethylene Glycol as Additive, *Polymer*, **53**, 3079–3083, 2012.
 27. Ra E.J., An K.H., Kim K.K., Jeong S.Y., and Lee Y.H., Anisotropic Electrical Conductivity of CNT/PAN Nanofiber Paper, *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 188–193, 2005.
 28. Li Z.M., Li S.N., Yang M.B., and Huang R., A Novel Approach to Preparing Carbon Nanotube Reinforced Thermoplastic Polymer Composites, *Carbon*, **11**, 2413–2416, 2005.
 29. Hotta S., Rughooputh S.D.D.V., and Heeger A.J. Conducting Polymer Composites of Soluble Polythiophenes in Polystyrene, *Synth. Met.*, **22**, 79–87, 1987.
 30. Ikkala O.T., Lakso J., Vakiparta K., Virtanen E., Ruohonen H., Jarvinen H., Taka T., et al., Counter-Ion Induced Processibility of Polyaniline: Conducting Melt Processible Polymer Blends, *Synth. Met.*, **69**, 97–100, 1995.
 31. Fizazi A., Moulton J., Pakbaz K., Rughooputh S.D.D.V., Smith P., and Heeger A.J., Percolation of a Self-Assembled Network: Decoration of Polyethylene Gels with Conducting Polymers, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2180–2183, 1990.
 32. Hermant M.C., van der Schoot P., Klumperman B., and Konig C.E., Probing the Cooperative Nature of The Conductive Components in Polystyrene/Poly(3,4 ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate)–Single-Walled Carbon Nanotube Composites, *ACS Nano*, **4**, 2242–2248, 2010.