

Porous Poly(vinyl alcohol)/Carbon Nanotube Sensitive Layer for Detection of Lung Cancer Biomarkers

Asma Noormohammad, and Payam Molla-Abbasi*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan
P.O. Box 81746-73441, Isfahan, Iran

Received: 2 March 2020, accepted: 8 June 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Introducing the porosity into the conductive polymer composite (CPC) sensitive layer improves the performance parameters of the prepared gas detectors.

Methods: In this research, porous poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube (CNT) composite was used as the sensitive layer for detecting methanol, ethanol, and water (as lung cancer biomarkers).

Vapor-induced phase separation method was used for introducing the porosity into the polymer matrix. The solution consisted of 2% (by wt) polymer in water and 4% (by wt) CNT. The film was exposed to the acetone vapor for introducing the porosity. The morphology of the prepared porous composite was investigated by SEM and BET tests. The responses of prepared sensitive layers toward the target analytes were analyzed by a home-made apparatus.

Findings: The SEM images indicated the porous structure of the composite with nodular structures. Also, the BET test indicated the remarkable increase in the specific surface area of the porous composite in comparison with the dense one. The results showed that the specific surface area was increased to 10.93 m²/g for porous composite. The final results illustrated the remarkable improvement in performance parameters such as response time and sensitivity in porous composites. The lower level of detection (LLD) of dense and porous composites toward water vapor was equal to 1000 and 50 ppm, respectively. Such enhancement was related to the increasing the specific surface area of the composite, and consequently, increasing the accessibility of analyte molecules to the sensitive sites of CPCs. Also, the response of the prepared sensitive layer was investigated based on the thermodynamic. The final investigations indicated that δ_a correctly explained the sensitivity of prepared CPCs.

Keywords:

conductive polymer
composite,
poly(vinyl alcohol),
gas detector,
vapor-induced phase
separation,
lung cancer biomarkers

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: p.abbasi@eng.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Noormohammad A., and Molla-Abbasi P., Porous Poly(vinyl alcohol)/Carbon Nanotube Sensitive Layer for Detection of Lung Cancer Biomarkers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 33, 147-158, 2020.

لایه حساس متخلخل پلی(وینیل الکل)-نانولوله کربن برای شناسایی زیست‌شناساگرهای سرطان ریه

اسما نورمحمد، پیام ملاعباسی*

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۱۷۴۶-۸۱۷۴۶

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۲، پذیرش: ۱۳۹۹/۳/۱۹

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۲

صفحه ۱۵۸-۱۴۷، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1731

چکیده

فرضیه: ایجاد تخلخل در لایه حساس کامپوزیت پلیمری رسانا موجب بهبود متغیرهای عملکردی حسگر شناسایی گاز تهیه شده می‌شود.

روش‌ها: در این پژوهش، از کامپوزیت متخلخل پلی(وینیل الکل)-نانولوله کربن به‌عنوان لایه حساس برای شناسایی متانول، اتانول و آب (به‌عنوان زیست‌شناساگرهای سرطان ریه) استفاده شد. تخلخل در ماتریس پلیمری با روش جدایی فاز القایی با بخار ایجاد شد. محلول شامل ۲٪ وزنی پلیمر در آب و ۴٪ وزنی نانولوله کربن بود. فیلم تهیه شده از این محلول برای ایجاد تخلخل در معرض بخار استون قرار گرفت. شکل‌شناسی کامپوزیت متخلخل تهیه شده با آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و BET مطالعه شد. پاسخ لایه‌های حساس تهیه شده در برابر ماده مورد تجزیه هدف با دستگاه آزمون بخار بررسی شد.

یافته‌ها: عکس‌های SEM ساختار متخلخل گره‌دار کامپوزیت ساخته شده را نشان داد. آزمون BET نیز حاکی از افزایش شایان توجه مقدار سطح ویژه کامپوزیت متخلخل در مقایسه با نمونه چگال بود. نتایج نشان داد، مقدار سطح ویژه تا $10/93 \text{ m}^2/\text{g}$ برای کامپوزیت متخلخل افزایش یافت. نتایج آزمون شناسایی گاز نشانگر بهبود چشمگیر متغیرهای عملکردی حسگر مانند حساسیت و زمان پاسخ در کامپوزیت متخلخل در مقایسه با نمونه چگال بود. آستانه تشخیص (LLD) نمونه چگال و کامپوزیت‌های متخلخل نسبت به بخار آب به ترتیب ۵۰ و ۱۰۰۰ ppm بود. دلیل افزایش را می‌توان به افزایش سطح ویژه کامپوزیت و در نتیجه افزایش دسترسی مولکول‌های ماده مورد تجزیه به موقعیت‌های حساس کامپوزیت پلیمری رسانا نسبت داد. همچنین، پاسخ لایه حساس تهیه شده بر اساس عامل‌های ترمودینامیکی مختلف بررسی شد. نتایج نشانگر این بود که δ (جمع‌برداری اجزای پارامتر حل‌پذیری برهم‌کنش هیدروژنی و قطبی) به خوبی می‌تواند حساسیت کامپوزیت پلیمری رسانا تهیه شده را توجیه کند.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

p.abbasi@eng.ui.ac.ir

واژه‌های کلیدی

کامپوزیت پلیمری رسانا،

پلی(وینیل الکل)،

حسگر شناسایی گاز،

جدایی فاز القایی با بخار ضدحلال،

زیست‌شناساگر سرطان ریه

مقدمه

حسگرهای شناسایی گاز در سال‌های گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این حسگرها در صنایع مختلفی مانند کنترل آلودگی هوا و کیفیت آن، بسته‌بندی و کنترل کیفیت مواد غذایی، تشخیص بیماری‌ها و کشاورزی به کار گرفته می‌شوند [۴-۱]. در این میان، استفاده از حسگرهای گازی در تشخیص بیماری‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تشخیص به موقع شرایط سلامت بدن می‌تواند اطلاعات مهمی برای نجات جان بیماران فراهم کند. بخارهای منتشرشده از بدن (از محل بخارهای ناشی از بازدم، ادرار و عرق) از ترکیبات مختلف با ترکیب درصد ویژه تشکیل شده‌اند که اثر انگشت شیمیایی نامیده می‌شود [۵]. بازدم انسان دارای زیست‌شناساگرهای ترکیبات آلی فرار است که می‌تواند برای شناسایی بیماری‌های بسیاری استفاده شود. به‌عنوان مثال، وجود استرهای شبیه به ۲-اتیل هگزیل استات در بازدم شایع است و به بیماری‌های بی‌شماری از جمله سرطان ریه ربط دارد [۶]. همچنین متانول، اتانول، استون و تولوئن به‌عنوان زیست‌نشانه‌ها برای تشخیص سرطان ریه استفاده شدند [۷]. در سال‌های گذشته تشخیص غیرمخرب بیماری و نظارت بر شرایط سلامت انسان با بررسی ماهیت و غلظت ترکیبات آلی فرار در بازدم توجه زیادی را جلب کرده که در مقایسه با آزمایش خون و آندوسکوپی به دلیل ماهیت غیرتهاجمی و بدون درد، آسان، سریع و مقرون به صرفه است [۸].

از متداول‌ترین انواع حسگرهای گازی، حسگرهای بخار مقاومتی هستند که با جذب و نفوذ بخار هدف در لایه حساس این حسگرها تغییر فیزیکی یا شیمیایی در این لایه اتفاق می‌افتد و این تغییر به تغییر مقاومت الکتریکی آن‌ها منجر می‌شود. مقدار این تغییر مقاومت الکتریکی به‌عنوان معیاری از نوع و غلظت بخار هدف اندازه‌گیری می‌شود [۹]. از میان انواع مدل‌های حسگرهای بخار مقاومتی که براساس جنس لایه حساس دسته‌بندی می‌شوند، حسگرهای کامپوزیت پلیمری رسانا (conductive polymer composites, CPCs) در دو دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰]. نتایج مطالعات نشان می‌دهد، حسگرهای بخار بر پایه کامپوزیت پلیمری رسانا به دلیل پایداری محیطی بلندمدت، سادگی سازوکار، خطی بودن پاسخ، قابلیت مدل‌سازی و پیش‌بینی پاسخ، قابلیت تنظیم حساسیت، تنوع شیمیایی زیاد برای ساخت آرایه‌بینی الکترونیکی (به دلیل تنوع بسیار زیاد پلیمرهای موجود و قابلیت تهیه نمونه‌های دلخواه و نیز قابلیت عامل‌دار شدن آن‌ها با گروه‌های مختلف شیمیایی و زیستی)، قابلیت طراحی مولکولی پلیمر برای اهداف و کاربردهای ویژه مثل تشخیص بخار انانتیومرها و اجزای زیستی، هماهنگی با فناوری

میکروالکترونیک و قابلیت استفاده در دستگاه‌های کم حجم، سبک و قابل حمل، توان مصرفی و هزینه کم، آسانی فرایند تولید نسبت به سایر فناوری‌ها، دارای قابلیت و کارایی بیشتری هستند [۱۱، ۱۰]. حسگرهای کامپوزیت پلیمری رسانا از ماتریس پلیمری عایق تشکیل شده که با افزودن ذرات رسانا مانند دوده، نانولوله کربن، گرافن و ذرات فلزی رسانا می‌شوند. از میان این مواد، نانولوله‌های کربن به دلیل خواص الکتریکی و نیمه‌رسانانگی منحصر به فرد، نسبت سطح به حجم و آستانه نفوذ الکتریکی زیاد و کم بودن آستانه رسانندگی الکتریکی به دلیل نسبت طول به قطر زیاد بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳، ۱۲]. منطق عملکرد این دسته از حسگرها به این شکل است که در اثر نفوذ و جذب بخارهای هدف در ماتریس پلیمری مقاومت الکتریکی کامپوزیت تغییر می‌کند و با دفع بخارهای هدف از لایه حساس مقاومت الکتریکی به مقدار اولیه باز می‌گردد. این تغییر مقاومت الکتریکی کامپوزیت در اثر تورم ماتریس پلیمری و قطع شدن برگشت‌پذیر مسیرهای رسانندگی، تغییر مقاومت الکتریکی ذرات نیمه‌رسانا یا نرم‌شدگی موضعی محل‌های اتصال نانولوله‌ها، افزایش فاصله میان نانولوله‌ها و در نتیجه کاهش رسانندگی از راه سازوکار جهش الکترونی اتفاق می‌افتد. بنابراین، در حسگرهای گازی کامپوزیت پلیمری رسانا امکان نفوذ و دسترسی مولکول‌های ماده مورد تجزیه به موقعیت‌های حساس (سطح نانولوله‌ها و محل‌های اتصال نانولوله‌ها) عامل بسیار مهمی است که بر عامل‌های عملکردی این حسگرها مانند زمان و شدت پاسخ اثر می‌گذرد [۱۵، ۱۴]. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد، زمان پاسخ این دسته از حسگرها با توان دوم ضخامت فیلم پلیمری رابطه مستقیم و با ضریب نفوذ بخار در فیلم پلیمری رابطه معکوس دارد [۱۶].

در سال‌های گذشته پژوهش‌های زیادی برای افزایش سطح ویژه لایه حساس حسگرهای کامپوزیت پلیمری انجام شده است. با تهیه لایه حساس به شکل الیاف نقاط حساس برای پاسخ حسگر به دلیل افزایش سطح ویژه افزایش می‌یابد. Yuan و همکاران [۱۷] لایه حساسی را برای شناسایی گاز نیتروژن دی‌اکسید با حساسیت زیاد ($1/0.3 \text{ ppm}^{-1}$)، پاسخ سریع، تکرارپذیری خوب، گزینش‌پذیری عالی، آستانه تشخیص 150 ppb (قسمت بر بیلیون) و نیز قابلیت کاربرد در دمای معمولی ساختند. این لایه حساس بر پایه نانوالیاف گرافن اکسید کاهش‌یافته-پلیمر بود و ورقه‌های گرافن اکسید بر سطح نانوالیاف پلی(وینیل الکل) و پلی(اتر ایمید) نشانده شده بود. از آنجا که رسیدن ماده مورد تجزیه (analyte) به موقعیت‌های فعال در حساسیت، آستانه تشخیص و برگشت‌پذیری اثر بسیاری دارد، در تهیه این لایه حساس از نانوالیاف به دلیل سطح ویژه زیاد استفاده شد.

نانوالیاف این برتری را نیز دارد که لایه حساس به طور مستقیم روی زیرلایه الکتروود رسانا تشکیل می‌شود. همچنین گزینش پذیری لایه حساس نسبت به مواد مورد تجزیه بیان شده بر اساس عامل‌های ترمودینامیکی بررسی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی(وینیل الکل)، PVA، با وزن مولکولی ۷۲۰۰۰ g/mol محصول Sigma-Aldrich آلمان استفاده شد. حلال و ضدحلال مصرفی به ترتیب آب و استون بود. از نانولوله کربن چنددیواره (MWNT) ساخت شرکت کره‌ای CNT (متوسط قطر ۴۰-۱۰ nm و طول ۲۵-۱ μm) با روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی به‌عنوان افزودنی برای ایجاد رسانندگی الکتریکی در کامپوزیت استفاده شد. برای مرحله آزمون بخارهای شیمیایی نیز از اتانول و متانول شرکت Merck آلمان و آب استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی لایه حساس

برای تهیه کامپوزیت PVA/CNT با روش جدایی فاز القایی با بخار (vapor induced phase separation, VIPS) از حلال آب و ضدحلال استون استفاده شد [۲۰]. بدین منظور، ابتدا محلول پلیمری ۲٪ وزنی PVA در آب مقطر در دمای ۷۰°C تهیه شد. سپس، نانولوله‌های کربن به مقدار ۴٪ نسبت به PVA به محلول ساخته شده اضافه شد. محلول تهیه شده به مدت ۷۲ h روی دستگاه همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار گرفت. در نهایت، برای پراکنش یکنواخت نانولوله‌های کربن در سرتاسر محلول ۴۵ min در فاصله‌های زمانی ۱۵ min از دستگاه فراصوت کاونده‌ای استفاده شد. پس از ساخت محلول یکنواخت، قطره‌ای از آن بر الکتروود شانه‌ای طلا روی شیشه مدل G-IDEAU10 ساخت شرکت DropSens اسپانیا چکانده شد. الکتروود به مدت ۷ min درون محفظه‌ای از بخار استون در دمای معمولی قرار گرفت. در نهایت، با نفوذ استون به درون محلول، لایه یکنواخت متخلخلی از PVA و نانولوله کربن بر الکتروود تشکیل شد. در نهایت، الکتروودها به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه خلأ قرار داده شد تا حلال و ضدحلال باقی‌مانده از سامانه تبخیر شود. برای مقایسه پاسخ لایه حساس متخلخل PVA/CNT به مواد مورد تجزیه هدف، لایه حساس چگال نیز مشابه روند و شرایط بیان شده در بالا اما بدون قرارگیری الکتروود

در کار دیگری، Lala و همکاران [۱۸] با استفاده از نانوالیاف نایلون ۶ که روی سطح آن‌ها نانولوله‌های کربن چنددیواره به وسیله ماده سطح فعال تریتون X-100 جذب شده بود، کامپوزیت نانوالیاف نایلون ۶-نانولوله کربن چنددیواره تهیه کردند که به‌عنوان حسگر شناسایی ترکیبات آلی فرار استفاده شد. سطح ویژه زیاد و ماهیت متخلخل نانوالیاف الکترووریسی شده نایلون ۶-نانولوله کربن، نفوذپذیری ماده مورد تجزیه را آسان می‌کند. آن‌ها در این کار پاسخ حسگرهای بررسی شده را نسبت به بخارهای قطبی از جمله استون، اتیل استات دی‌کلرومتان، تری‌کلرومتان و تراهایدروفوران و بخارهای غیرقطبی هگزان و تولوئن ارزیابی کردند. افزون بر استفاده از نانوالیاف کامپوزیت پلیمری رسانا، یکی از اقداماتی که برای بهبود جذب ماده مورد تجزیه در موقعیت‌های حساس لایه حساس کامپوزیت پلیمری مورد توجه قرار گرفته است، ایجاد تخلخل در کامپوزیت پلیمری رسانا بود. در مطالعه‌ای ملاعباسی و همکاران [۱۲] با روش جدایی فاز القایی با ضدحلال در ماتریس پلی‌متیل متاکریلات-نانولوله کربن تخلخل ایجاد کرده و از این کامپوزیت متخلخل رسانا برای شناسایی بخارهای فراری مانند متانول، تولوئن و استون استفاده کردند [۱۲]. نتایج نشان داد، ایجاد تخلخل ماتریس پلیمری زمان و شدت پاسخ این دسته از حسگرها را به شکل چشمگیری بهبود می‌بخشد. نکته اساسی در ساخت فیلم‌های کامپوزیتی رسانای پلیمری با روش سه‌جزئی القایی با ضدحلال وجود لایه چگال روی سطح متخلخل است. این لایه چگال مقدار نفوذ بخارهای ماده مورد تجزیه در ماتریس پلیمری را کاهش می‌دهد [۱۹].

در این پژوهش، فیلم پلیمری رسانای متخلخل پلی(وینیل الکل)-نانولوله کربن با روش جدایی فاز القایی با بخار ضدحلال تهیه شد. در این سامانه از آب به‌عنوان حلال و از بخار استون به‌عنوان ضدحلال استفاده شد. در نهایت، ساختار متخلخل به‌دست‌آمده به‌عنوان لایه حساس در شناسایی بخارهای متانول، اتانول و آب به‌عنوان زیست‌شناساگرهای سرطان ریه و نیز رطوبت موجود در محیط به‌کار گرفته شد. نتایج بر اساس برهم‌کنش میان مولکول‌های ماده مورد تجزیه و ماتریس پلیمری و نیز مقدار دسترسی مولکول‌های ماده مورد تجزیه به موقعیت‌های حساس حسگر بررسی شدند. نوآوری این پژوهش در تهیه لایه حساس متخلخل با روش جدایی فاز القایی با بخار ضدحلال است. با این کار لایه متخلخل تشکیل شده بدون لایه چگال در فصل مشترک هوا و پلیمر است که موجب بهبود نفوذ و دسترسی مولکول‌های ماده مورد تجزیه به موقعیت‌های حساس کامپوزیت پلیمری می‌شود. درضمن، این روش ساخت لایه متخلخل نسبت به سایر روش‌ها مانند تولید لایه حساس متخلخل به شکل

گرفته شد. پیش از انجام این آزمون نمونه‌ها به مدت ۲۴ h در دمای معمولی و خلأ گاززدایی شدند. طی آزمون از گاز نیتروژن به عنوان گاز جذب و واجذب استفاده شد.

نتایج و بحث

برای ایجاد تخلخل در ماتریس پلیمری از روش جدایی فاز در مجاورت بخار ضدحلال استفاده شد. در این فرایند محلول پلیمری به عنوان فیلم نازک قالب‌ریزی می‌شود و در فضای بخار متشکل از ضدحلال قرار می‌گیرد. جدایی فاز محلول پلیمری با نفوذ بخارهای ضدحلال داخل محلول ایجاد می‌شود [۲۱]. مقیاس زمانی وارونگی فاز به وسیله بخار ضدحلال در فرایند VIPS بسیار بزرگ‌تر از آن برای مایع ضدحلال در فرایند جدایی فاز با مایع ضدحلال (NIPS مرطوب) است، چون جریان ورودی ضدحلال به کمک تماس فیلم پلیمری مایع با فاز مایع بسیار بیشتر از فاز گاز است.

ساختار لایه حساس تهیه‌شده با میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی شد. شکل ۲ تصویری از سطح آزاد فیلم (فصل مشترک با هوا) را در مقیاس‌های ۵، ۲ و ۱۰ μm نشان می‌دهد. در این تصاویر تخلخل کامپوزیت پلیمری رسانا به وضوح دیده می‌شود. طبق مطالعات انجام‌شده درباره غشاهای حاصل از فرایند VIPS، چهار شکل شناسی مختلف ممکن است، شامل سلولی متقارن، سلولی نامتقارن، گره‌دار متقارن و کانال‌های بهم پیوسته متقارن در سراسر سطح مقطع غشا دیده شود. غشاها با سطح مقطع سلولی معمولاً دارای لایه چگال در سطح بالایی، اما ساختارهای گره‌دار و ساختارهای کانال‌های بهم پیوسته دارای لایه متخلخلی در سطح غشای بالایی هستند [۲۲]. از طرفی، غشاهایی که به وسیله فرایند VIPS تولید می‌شوند، می‌توانند ساختارهایی متقارن تا نامتقارن را با توجه به سامانه‌ها، حلال‌های به‌کار رفته و عامل‌های فرایندی ایجاد کنند. اگر ساختار نامتقارنی ایجاد شود، در طول ضخامت غشا گرادیان اندازه حفره‌ها به وجود می‌آید، به طوری که سطح بالایی غشا بیشترین درصد تخلخل و بزرگ‌ترین اندازه حفره‌ها را خواهد داشت [۲۳]. ساختار متخلخل به دست‌آمده متقارن است و تخلخل در تمام ضخامت فیلم دیده می‌شود. در تصاویر SEM تهیه‌شده نیز تخلخل بسیار زیاد این سطح به‌طور واضح دیده می‌شود. همچنین روی تصاویر SEM تجمع نانولوله‌های کربن به شکل رشته‌های درهم‌تنیده کاملاً مشخص است. این رشته‌ها و تجمع نانولوله کربن مسیر رسانندگی را در ساختار کامپوزیت پلیمری به وجود می‌آورند. تعدادی از این تجمع نانولوله‌ها و

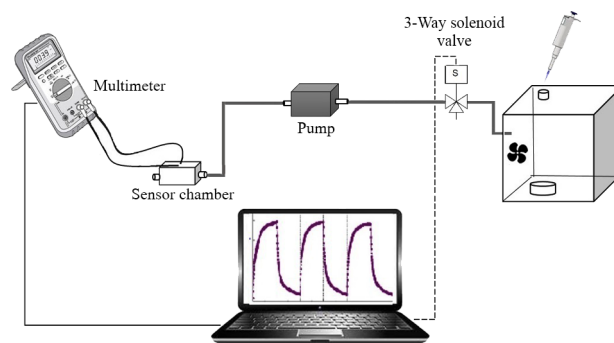
درون محفظه استون تهیه شد. بدین منظور، پس از اینکه قطره‌ای از محلول یکنواخت PVA/H₂O/CNT روی الکترود چکانده شد، الکترود درون محفظه‌ای از بخار هوا در دمای معمولی قرار گرفت تا قطره خشک شود و لایه حساس چگال تشکیل شود.

سامانه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی

در پژوهش حاضر، برای تهیه غلظت‌های مشخصی از بخار مدنظر از سامانه دست‌ساز استفاده شد [۵]. این سامانه شامل محفظه‌ای با حجم ۱۰ L مجهز به فن و گرم‌کن کوچک، شیر مغناطیسی سه‌طرفی (کنترل‌شده با رایانه)، میکروپمپ و محفظه حسگر بود. در این سامانه، غلظت مشخصی از بخار ماده مورد تجزیه در مخزن با چکاندن حجم محاسبه‌شده‌ای از قطره مایع مورد تجزیه روی گرم‌کن و سپس تبخیر آن تهیه شد. برای تعیین پاسخ دینامیکی حسگرهای آماده‌شده به غلظت‌های مختلف بخار، از ولت‌سنج رقمی استفاده شد. بنابراین، تغییرات در مقاومت DC لایه حساس به عنوان تابعی از زمان بررسی شد. طرحی از این سامانه در شکل ۱ نشان داده شده است. در این مطالعه، حسگرها ۵ min در معرض هوای پاک برای تهیه مقاومت پایه، ۲ min در معرض بخار ماده مورد تجزیه و دوباره ۵ min در معرض هوای پاک برای به‌دست‌آوردن مقاومت پایه قرار گرفتند. تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای ۲۵°C انجام شد.

شناسایی کامپوزیت رسانای پلیمری

برای بررسی ریزساختار فیلم‌های کامپوزیتی تهیه‌شده، از میکروسکوپ الکترونی مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقدار سطح ویژه فیلم‌ها و توزیع حفره‌ها، دستگاه Belsorp-mini II ساخت شرکت MicrotracBEL Corp ژاپن به‌کار



شکل ۱- طرحی از سامانه حسگر گاز برای شناسایی ترکیبات آلی فرار.
Fig. 1. Schematic figure of gas sensing setup for detection of volatile organic compounds.

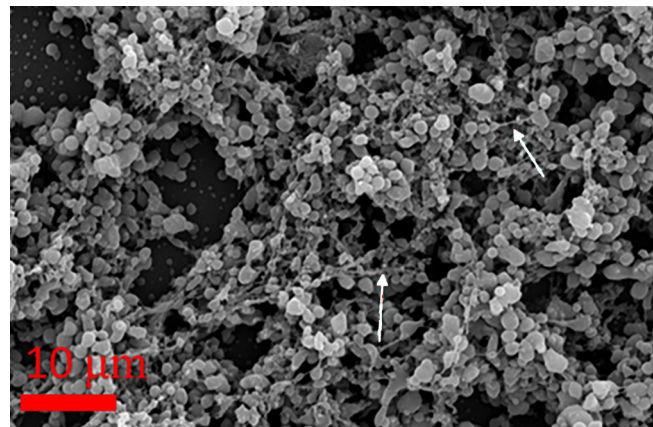
شد، در ساخت نمونه کامپوزیتی از ۴٪ وزنی نانولوله کربن استفاده شد. براساس پژوهش‌های گذشته این مقدار نانولوله کربن اندکی بیشتر از آستانه رسانندگی الکتریکی در ماتریس‌های پلیمری است [۱۲]. بیشتر بودن ترکیب درصد نانولوله کربن از آستانه رسانندگی باعث می‌شود تا ضمن تشکیل شبکه سه‌بعدی رسانا در ماتریس، ساختار رسانا به تغییر مقاومت الکتریکی ناشی از جذب ماده مورد تجزیه و تورم ماتریس حساس باشد [۲۴].

مسئله بسیار مهم در این ساختار متخلخل ایجاد تخلخل از روی سطح فیلم است که بر خلاف روش‌هایی مانند جدایی فاز القایی با مایع ضدحلال، نبود لایه متراکم روی نمونه موجب بهبود فرایند نفوذ بخار ماده مورد تجزیه در ماتریس پلیمر می‌شود. همچنین، اندازه حفره‌ها داخل ماتریس پلیمری و اندازه گره‌های پلیمری با نرم‌افزار Image J با میانگین‌گیری ۲۰ نقطه انجام شد که قطر متوسط حفره‌ها $1/30 \mu\text{m}$ و قطر متوسط گره‌ها $1/35 \mu\text{m}$ به دست آمد.

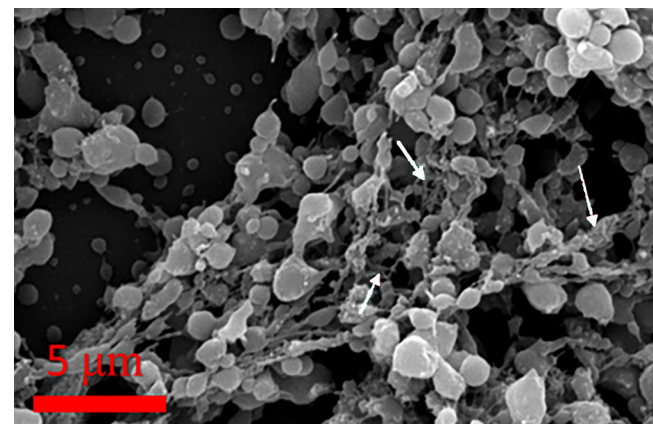
همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، کامپوزیت تهیه شده ساختار گره‌دار دارد. طبق پژوهش‌ها یک سوم غشاهای حاصل از روش VIPS شکل‌شناسی گره‌دار دارند که ساختار دانه‌دانه یا کره فشرده نیز نامیده می‌شوند. این شکل‌شناسی‌ها به‌طور عمده در لایه‌های بالایی غشاهای تهیه شده از ضدحلال قوی دیده شده که در آن جدایی فاز به سرعت انجام می‌شود. فاز غنی از پلیمر در چنین محیطی به حداقل رساندن سطح خود تمایل دارد، از این‌رو گره‌های جامد شکل می‌گیرد. برخی از مطالعات اخیر نشان داد، شکل‌شناسی گره‌دار در غشاهای حاصل از روش VIPS در سطح مقطع پلیمرهای نیمه‌بلوری بیشتر دیده می‌شود که این شکل‌شناسی ناشی از هسته‌گذاری و رشد مناطق بلوری است [۲۲]. با دقت در تصاویر SEM می‌توان گفت، این ساختار گره‌دار تا عمق غشا پیش رفته است که می‌تواند به دلیل نیمه‌بلوری بودن PVA و امکان هسته‌گذاری و رشد نواحی بلوری رخ داده باشد.

همچنین برای بررسی دقیق اثر وجود نانولوله کربن در سامانه $\text{PVA}/\text{H}_2\text{O}$ استون بر شکل‌شناسی غشاهای حاصل، نمونه‌های متخلخل PVA بدون نانولوله کربن نیز تهیه شدند. شکل ۳ تصویرهای SEM سطح بالایی نمونه متخلخل غیرکامپوزیتی را در مقیاس‌های ۲، ۵ و $10 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل‌ها مشخص است، سطح بالایی غشا در این حالت نیز تخلخل شایان توجهی دارد. همچنین دیده می‌شود، این نمونه نیز دارای شکل‌شناسی گره‌دار است. در این شکل نیز میانگین اندازه گره‌ها با نرم‌افزار Image J میانگین‌گیری ۲۰ گره تعیین شد و قطر متوسط گره‌ها $0/73 \mu\text{m}$ به دست آمد. بنابراین با مقیاس عکس‌های SEM شکل‌های ۲ و ۳ می‌توان دریافت، گره‌ها در نمونه متخلخل رسانا بزرگ‌تر از گره‌های

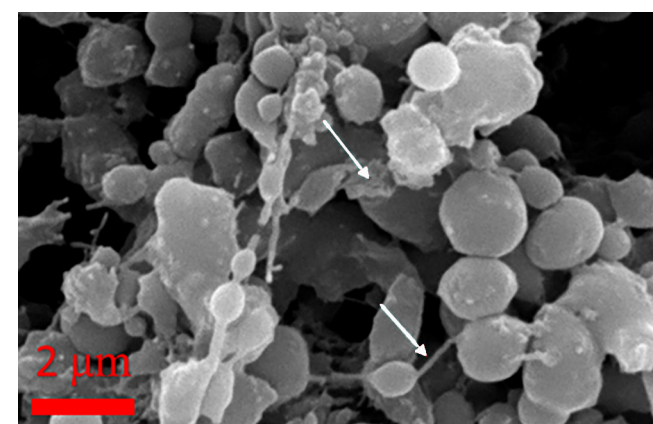
مسیرهای رسانندگی ایجاد شده در شکل ۲ با پیکان‌های سفیدرنگ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در بخش آماده‌سازی لایه حساس بیان



(a)



(b)



(c)

شکل ۲- تصویرهای SEM از لایه حساس پلیمر کامپوزیتی با سه بزرگ‌نمایی ۲، ۵ و $10 \mu\text{m}$.

Fig. 2. SEM images of polymer composite sensitive layer in 2, 5, and 10 μm magnifications.

هسته‌گذاری و در نتیجه رشد گره‌ها می‌شوند.

سطح ویژه به‌عنوان یکی از عامل‌های بسیار مؤثر بر کارایی حسگرهای شیمیایی جامد به‌شمار می‌آید. به‌طور کلی، سطح ویژه جامد، سطح قابل دسترس در واحد جرم آن است. آزمون BET با استفاده از رفتار جذب هم‌دمای جامد مدنظر در برابر گاز نیتروژن (جذب سطحی و رهایش)، مقدار سطح ویژه را به‌دست می‌دهد. براساس نتایج آزمون BET، سطح ویژه برای نمونه ساختار متخلخل $10/393 \text{ m}^2/\text{g}$ به‌دست آمد که در مقایسه با مقادیر گزارش‌شده در مراجع برای سطح ویژه فیلم چگال (کمتر از $1 \text{ m}^2/\text{g}$) [۲۵] نشانگر بهبود چشمگیر سطح ویژه در اثر ایجاد تخلخل در ماتریس پلیمری است. به‌طور کلی ایجاد تخلخل در ساختار ماتریس پلیمری موجب افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود [۲۶]. این مقدار سطح ویژه به بهبود فرایند نفوذ و جذب ماده مورد تجزیه داخل لایه حساس و در نتیجه بهبود حساسیت آن منجر می‌شود. ضمن اینکه نبود لایه چگال روی سطح لایه حساس تهیه‌شده که از سایر ویژگی‌های روش‌های جدایی فاز به‌ویژه وارونگی فاز سه‌جزئی با محلول ضدحلال است، موجب افزایش شدید ضریب نفوذ بخار ماده مورد تجزیه در ماتریس پلیمری می‌شود.

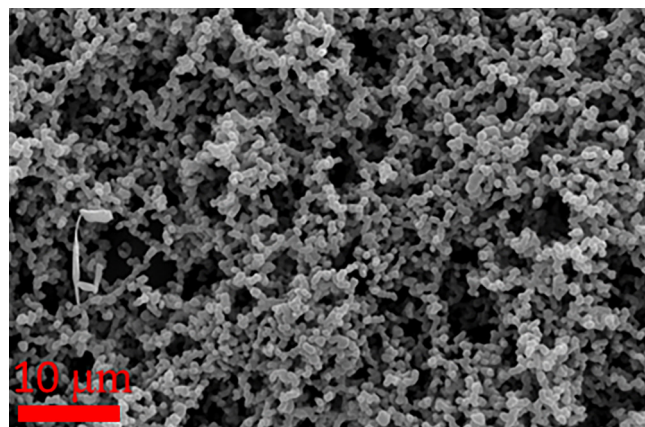
برای بررسی متغیرهای عملکردی لایه حساس PVA متخلخل تهیه‌شده، تغییر مقاومت حسگر در برابر غلظت‌های مختلف بخارهای متانول، اتانول و آب ارزیابی شد. از این رو، پاسخ‌های دینامیکی برای غلظت‌های مختلف مواد مورد تجزیه اشاره‌شده به‌دست آمد. شکل ۴، پاسخ دینامیکی لایه حساس متخلخل PVA/CNT را در برابر غلظت‌های مختلف بخار متانول، اتانول و آب نشان می‌دهد. در این دسته از حسگرهای مقاومتی مقدار پاسخ به صوت درصد تغییرات مقاومت الکتریکی لایه حساس طبق معادله (۱) بیان می‌شود:

$$\Delta R = AR = \frac{R_{\max} - R_b}{R_b} \quad (1)$$

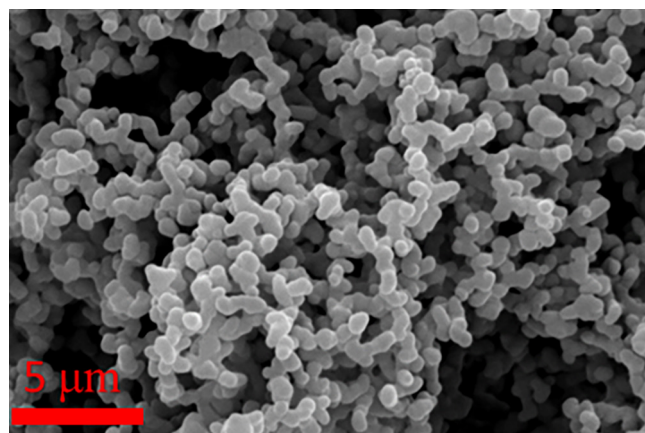
در این معادله، R_{\max} مقدار بیشینه مقاومت الکتریکی در هر چرخه، R_b مقاومت الکتریکی پایه در هر چرخه و AR پاسخ حسگر است. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، کامپوزیت رسانای PVA تهیه‌شده بهترین پاسخ را در برابر بخار آب نشان داد و در برابر بخار اتانول ضعیف‌ترین پاسخ را داشت. برای بررسی دقیق‌تر روند پاسخ‌ها، شدت پاسخ لایه حساس PVA/CNT نسبت به بخارهای متانول، اتانول و آب در غلظت‌های مختلف ارزیابی شد.

شکل ۵ پاسخ نسبی لایه حساس PVA/CNT متخلخل به غلظت‌های اشاره‌شده از این مواد مورد تجزیه را نشان می‌دهد. شکل

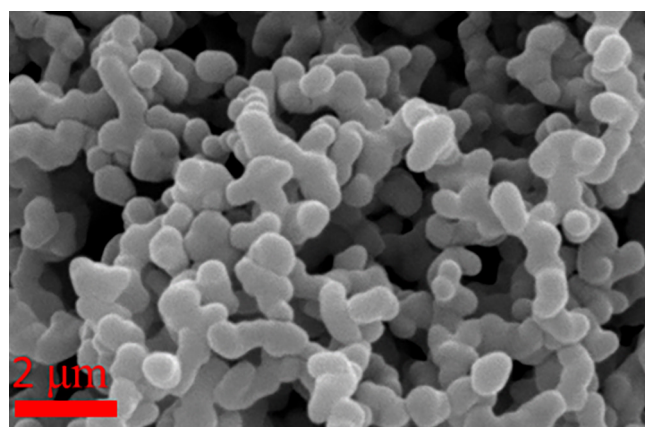
نمونه متخلخل نارسانا هستند با توجه به اینکه PVA پلیمری نیمه‌بلوری است، احتمالاً در کامپوزیت PVA/CNT متخلخل تهیه‌شده نانولوله‌های کربن به‌عنوان عامل هسته‌گذار عمل می‌کنند و موجب



(a)



(b)

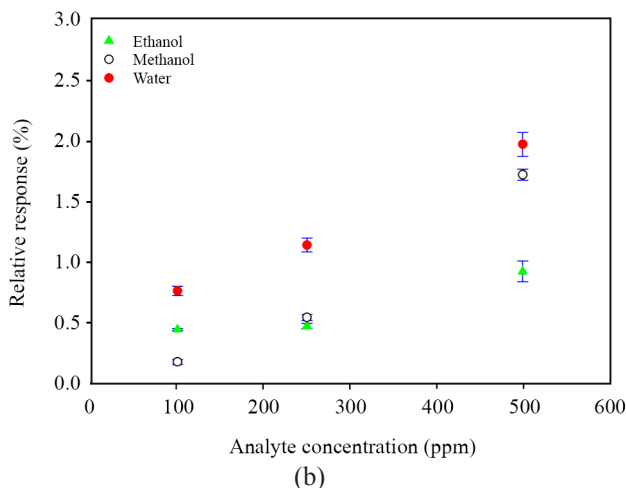
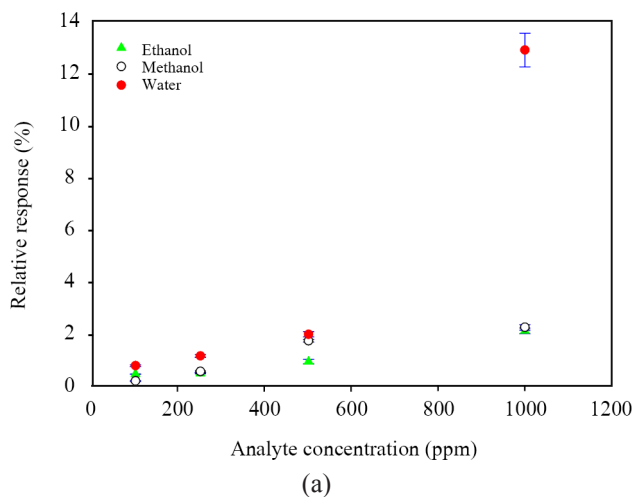


(c)

شکل ۳- تصویرهای SEM ساختار متخلخل PVA بدون نانولوله کربن با سه بزرگ‌نمایی ۱۰، ۵ و $2 \mu\text{m}$.

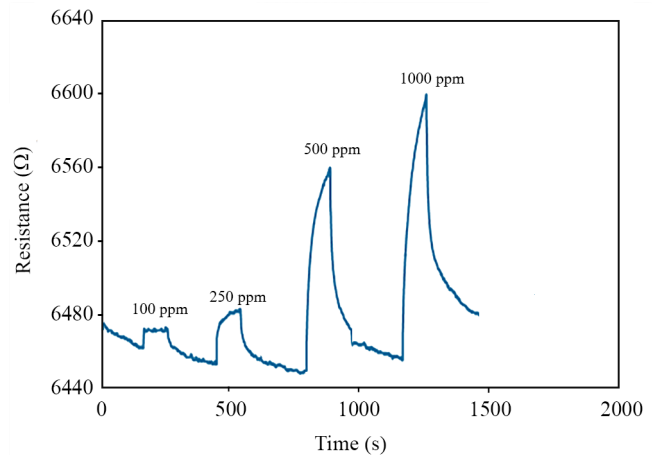
Fig. 3. SEM images of porous PVA in 2, 5, and 10 μm magnifications.

۵ (a) مقایسه پاسخ لایه حساس در تمام غلظت‌ها و شکل ۵ (b) پاسخ لایه حساس در غلظت‌های کمتر از ۱۰۰۰ ppm را برای مقایسه بهتر نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، روند کلی پاسخ در تمام غلظت‌ها به ترتیب $AR_{\text{اتانول}} > AR_{\text{متانول}} > AR_{\text{آب}}$ است. به‌طور کلی، برای ارزیابی رفتارهای پاسخ حسگرها از عامل‌های برهم‌کنش ترمودینامیکی میان مولکول‌های پلیمر و بخار مانند پارامتر برهم‌کنش Flory-Huggins استفاده می‌شود. هرچقدر مقدار برهم‌کنش میان پلیمر و بخار ماده مورد تجزیه بیشتر باشد، حل‌پذیری بخار جذب‌شده و مایع‌شده در لایه حساس بیشتر می‌شود. در این

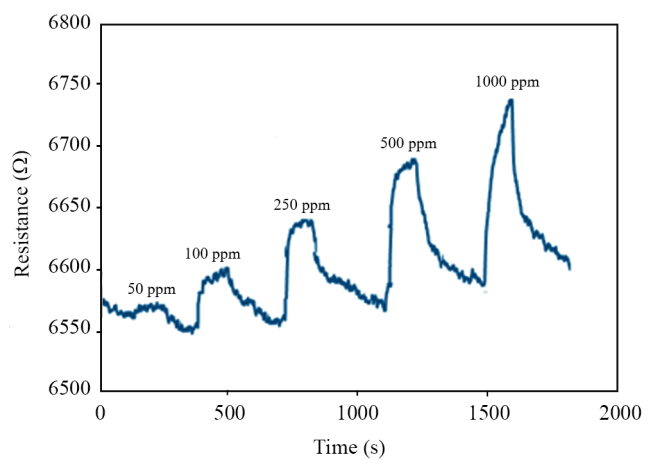


شکل ۵- پاسخ نسبی لایه حساس متخلخل PVA/CNT در برابر: (a) غلظت‌های مختلف مواد مورد تجزیه هدف و (b) غلظت‌های کمتر از ۱۰۰۰ ppm مواد مورد تجزیه هدف.

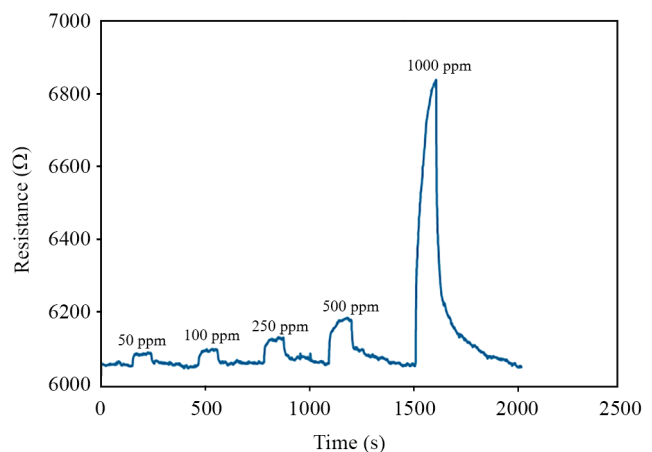
Fig. 5. Relative response of porous PVA/CNT sensitive layer toward: (a) various concentrations of target analytes, and (b) toward low concentrations of target analytes.



(a)



(b)



(c)

شکل ۴- پاسخ دینامیکی لایه حساس متخلخل PVA/CNT در برابر غلظت‌های مختلف بخارهای: (a) متانول، (b) اتانول و (c) آب.

Fig. 4. The dynamic responses of porous PVA/CNT sensitive layer against various concentrations of: (a) methanol, (b) ethanol, and (c) water vapors.

$$\delta_a^2 = \delta_h^2 + \delta_p^2 \quad (3)$$

δ_a برای متانول، اتانول و آب بر اساس داده‌های جدول ۱ محاسبه شده است. روند δ_a برای مواد مورد تجزیه به ترتیب اتانول δ_a متانول δ_a آب δ_a است. همان‌طور که دیده می‌شود، این روند به‌طور کامل مطابق روند پاسخ حسگر PVA ($AR_{\text{متانول}} > AR_{\text{اتانول}} > AR_{\text{آب}}$) است. پس می‌توان گفت، با افزایش اجزای قطبی و هیدروژنی پارامتر حل‌پذیری، شدت پاسخ افزایش می‌یابد. همان‌طور که بیان شد، رفتار گزینش‌پذیری حسگرهای شناسایی گاز کامپوزیت پلیمری به برهم‌کنش میان ماتریس پلیمری و ماده مورد تجزیه بستگی دارد. در کار اخیر منتشرشده از ساختار متخلخل سلولوزاستات-نانولوله کربن به‌عنوان لایه حساس شناسایی زیست‌شناساگر سرطان ریه استفاده شده است [۲۹]. در این حالت روند پاسخ حسگر در برابر بخار الکل‌ها به ترتیب $AR_{\text{متانول}} < AR_{\text{اتانول}} < AR_{\text{PVA}}$ بود. همان‌طور که دیده می‌شود، در این حالت پاسخ لایه حساس به اتانول قوی‌تر از پاسخ آن به متانول بود. دلیل این موضوع نیز به ماهیت نسبتاً غیرقطبی سلولوز استات به‌عنوان ماتریس پلیمری برمی‌گردد که موجب می‌شود، ماده مورد تجزیه قطبی مانند متانول پاسخ ضعیف‌تری نشان دهد. از ماتریس پلیمری پلی‌آمید با گروه‌های آروماتیک جانبی برای شناسایی زیست‌شناساگر سرطان استفاده شد و روند پاسخ براساس قطبیت پارامتر حل‌پذیری بررسی شد [۵]. در این پژوهش نیز به‌دلیل ماهیت غیرقطبی ماتریس پلیمری روند تغییرات شدت پاسخ به ترتیب اتانول $AR_{\text{متانول}} < AR_{\text{آب}} < AR_{\text{اتانول}}$ بود. همان‌طور که دیده می‌شود، در این مقاله با انتخاب پلیمر قطبی به‌عنوان ماتریس پلیمری برخلاف دو پژوهش پیشین، حسگری حساس به مواد مورد تجزیه قطبی طراحی و ساخته شده است.

Tripathi و همکاران [۳۰] از لایه حساس پلی(وینیل الکل)-نانومیله کربن و پلی(لاکتیک اسید)-نانومیله کربن (لایه حساس چگال) برای شناسایی ۲۰ نوع ترکیب آلی فرار به‌عنوان زیست‌شناساگر سرطان استفاده کردند. نانومیله کربن از آبکافت روغن کرچک تهیه و به‌عنوان

حالت امکان تورم ماتریس پلیمری و در نتیجه برهم‌خوردن شبکه رسانندگی بیشتر شده که به افزایش مقاومت الکتریکی منجر می‌شود. این پدیده موجب افزایش شدت پاسخ لایه حساس پلیمری به بخار ماده مورد تجزیه هدف می‌شود. بنابراین در این بخش نیز برای بررسی روند پاسخ مواد مورد تجزیه پارامتر برهم‌کنش Flory-Huggins میان لایه حساس PVA و بخارها محاسبه شد. پارامتر برهم‌کنش Flory-Huggins به شکل معادله (۲) بیان می‌شود:

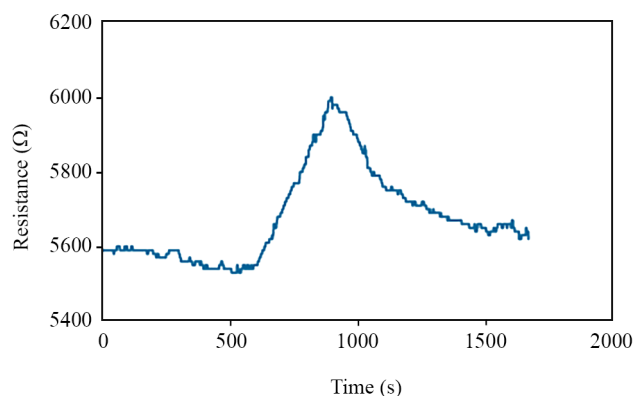
$$\chi_{12} = \frac{V_M(\delta_p - \delta_s)^2}{RT} \quad (2)$$

در این معادله، R ، V_M ، δ_p و δ_s به ترتیب بیانگر حجم مولی حلال، ثابت جهانی گازها، پارامتر حل‌پذیری Hildebrand حلال و پلیمر است. پارامترهای حل‌پذیری PVA و مواد مورد تجزیه مزبور و نیز پارامترهای برهم‌کنش Flory-Huggins محاسبه شده از معادله (۲) برای PVA و مواد مورد تجزیه در جدول ۱ آمده است [۲۷، ۲۸]. بنابراین طبق مقادیر محاسبه شده χ در جدول ۱، برای پارامتر برهم‌کنش Flory-Huggins بین PVA رسانا و مواد مورد تجزیه روند $\chi_{\text{آب-PVA}} < \chi_{\text{متانول-PVA}} < \chi_{\text{اتانول-PVA}}$ به دست آمد. بر اساس این روند انتظار می‌رود، حسگر PVA، به اتانول بیشترین پاسخ و به آب کمترین پاسخ را بدهد. اما دیده شد، روند پاسخ‌ها ($AR_{\text{آب}} > AR_{\text{متانول}} > AR_{\text{اتانول}}$) مطابق این پیش‌بینی نبوده است و پارامتر برهم‌کنش Flory-Huggins نمی‌تواند به‌درستی روند پاسخ حسگرها برای این مولکول‌های قطبی را تفسیر کند. به‌طوری که حسگر PVA با وجود تنفر نسبی زیاد نسبت به آب در عین ناباوری بهترین پاسخ را به بخار آب نشان داده است. در پژوهش‌های اخیر نیز بیان شده است، برای پلیمرهای قطبی مانند PVA، قطبیت مهم‌ترین عامل اثرگذار بر پاسخ حسگر است. بنابراین برهم‌کنش قطبی میان پلیمر و مواد مورد تجزیه، پاسخ حسگر را تعیین می‌کند. در واقع، δ_a بیانگر اجزای قطبی و هیدروژنی پارامترهای حل‌پذیری است و پاسخ حسگر را توجیه می‌کند [۱۴]. δ_a جمع‌برداری δ_p و δ_h است که به شکل معادله (۳) تعریف می‌شود:

جدول ۱- خواص فیزیکی مواد مورد تجزیه و پلیمر و پارامتر برهم‌کنش Flory-Huggins محاسبه شده.

Table 1. Physical properties of polymer, and analytes and the calculated Flory-Huggins interaction parameter.

Mater	V_M (cm ³ /mol)	δ (J/cm ³) ^{1/2}	δ_h (J/cm ³) ^{1/2}	δ_p (J/cm ³) ^{1/2}	δ_a (J/cm ³) ^{1/2}	c_{12}
Ethanol	58.5	26.4	19.4	8.8	21.3	0.001
Methanol	40.7	29.6	22.3	12.3	25.5	0.19
Water	18	47.8	42.3	16.0	45.2	3.39
PVA	-	26.2	-	-	-	-



شکل ۶- پاسخ دینامیکی حسگر چگال PVA/CNT در غلظت ۱۰۰۰ ppm بخار آب.

Fig. 6. The dynamic response of the dense PVA/CNT sensitive layer toward 1000 ppm concentration of water vapor.

مواد مورد تجزیه بسیار ضعیف بود، به طوری که فقط در غلظت‌های بیش از ۱۰۰۰ ppm پاسخ‌های کند، ضعیف و برگشت‌ناپذیر دیده شد. به طور کلی، افزایش درصد تخلخل در کامپوزیت پلیمری رسانا، افزایش دسترسی مولکول‌های بخار ماده مورد تجزیه به موقعیت‌های فعال لایه حساس و در نتیجه افزایش شایان توجه شدت پاسخ را به همراه دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از ساختار کامپوزیت رسانای متخلخل پلی(وینیل الکل)-نانولوله کربن برای شناسایی بخارهای متانول و اتانول به عنوان زیست‌شناساگرهای سرطان ریه و نیز بخار آب به عنوان رطوبت موجود در محیط استفاده شد. برای ایجاد تخلخل در ماتریس پلیمری، روش جدایی فاز القایی با بخار ضدحلال به کار گرفته شد. در این روش با نفوذ بخارهای ضدحلال به ماتریس فیلم پلیمری پیش از تبخیر کامل حلال جدایی فاز اتفاق می‌افتد. ساختار لایه حساس تهیه‌شده با آزمون‌های SEM و BET بررسی شد. نتایج SEM نشانگر ساختار کاملاً متخلخل است که به دلیل نفوذ بخار ضدحلال تخلخل از همان لایه سطح تماس با هوا وجود دارد و این ساختار بدون لایه چگال است. نتیجه آزمون BET نیز نشانگر افزایش مقدار سطح ویژه به مقدار $10/393 \text{ m}^2/\text{g}$ بود که در مقایسه با لایه‌های چگال بیانگر افزایش بسیار چشمگیر نسبت سطح به حجم است. لایه حساس ساخته‌شده با این روش برای شناسایی بخارهای هدف

فاز رسانا استفاده شد. بر اساس نتایج، لایه حساس ساخته‌شده از PVA در پاسخ به خانواده الکل‌ها به دلیل برهم‌کنش با ماده مورد تجزیه بیشترین پاسخ را به بخار متانول و کمترین پاسخ را به ایزوپروپیل الکل نشان داد. در حالی که پاسخ نمونه پلی(لاکتیک اسید) به بخارهای الکل بسیار ضعیف بود و بهترین پاسخ را در برابر هگزان نشان داد. آستانه تشخیص این لایه‌های حساس برای بهترین برهم‌کنش با ماده مورد تجزیه در حد چند صد قسمت بر بیلیون (ppb) بود. در پژوهش دیگری از PVA پوشش‌یافته روی نانولوله کربن به عنوان لایه حساس انبساط‌پذیر (اضافه‌شده روی پارچه‌های نخی) برای شناسایی اتانول استفاده شد [۳۱]. هدف از این روش تولید حسگرهایی با قابلیت استفاده در پارچه‌های لباس بود. ضمن اینکه لایه نشانی پلیمر روی نانولوله‌های کربن موجب افزایش نسبت سطح به حجم نیز می‌شود و حساسیت حسگر را بهبود می‌بخشد. نتایج نهایی نشان داد، زمان پاسخ این لایه حساس حدود ۲۴ s و نیز آستانه تشخیص محاسبه‌شده برای این حسگر حدود ۱۰ ppm بود.

برای بررسی اثر ایجاد تخلخل بر رفتار پاسخ حسگرهای PVA، لایه حساس چگال تهیه‌شده در معرض بخارهای متانول، اتانول و آب قرار گرفت و پاسخ دینامیکی آن در غلظت‌های مختلف این مواد ارزیابی شد. در ادامه به عنوان نمونه، پاسخ دینامیکی حسگر در برابر بخار آب بررسی شد. با توجه به اینکه پاسخ دینامیکی این لایه حساس در غلظت‌های کم بسیار ناچیز بود، در نمودار شکل ۶ پاسخ این نمونه فقط در غلظت زیاد ۱۰۰۰ ppm آورده شده است.

شکل ۶ پاسخ دینامیکی حسگر متراکم PVA/CNT به غلظت ۱۰۰۰ ppm بخار آب را نشان می‌دهد. در این شکل به وضوح مشخص است، زمانی که لایه حساس در معرض بخار آب قرار می‌گیرد، مقاومت به مقدار تقریباً ثابتی نمی‌رسد (هیچ تراز خطی ندارد). این موضوع بیان می‌کند، با وجود اینکه حسگر چگال به مدت ۵ min در معرض بخار آب قرار گرفته است، اما هنوز ظرفیت زیادی برای جذب و پذیرش مواد مورد تجزیه در کامپوزیت دارد. همچنین این شکل، شدت پاسخ کم و برگشت‌پذیری نامطلوب این لایه حساس را نشان می‌دهد. از مقایسه شکل ۶ با شکل ۴ (c) مشخص شد، پاسخ نسبی لایه حساس متخلخل در برابر غلظت ۱۰۰۰ ppm بخار آب به طور شایان توجهی بیشتر از پاسخ نسبی لایه حساس چگال در برابر همین غلظت است. پاسخ نسبی حسگر چگال در معرض ۱۰۰۰ ppm بخار آب ۸/۱۲ به دست آمد. در حالی که پاسخ نسبی نمونه متخلخل در چنین غلظتی از بخار آب ۱۲/۹۰ بود. گفتنی است، به دلیل برهم‌کنش نامناسب با متانول و اتانول پاسخ نمونه چگال در برابر بخار این

به طوری که هرچقدر ماده مورد تجزیه مدنظر قطبیت بیشتری داشته باشد، لایه حساس پلی(وینیل الکل)-نانولوله کربن پاسخ بهتری به آن می‌دهد. در نهایت، اینکه لایه حساس متخلخل تهیه شده قابلیت بسیار زیادی برای شناسایی زیست حسگرهای سرطان ریه نشان داده و نتایج حاکی از قابلیت بسیار زیاد آن برای استفاده در کاربردهای پزشکی و درمانی است.

بیان شده استفاده شدند. نتایج نشانگر بهبود بسیار زیاد پاسخ حسگر متخلخل در مقایسه با لایه حساس متراکم است. همچنین، روند پاسخ به دست آمده برای لایه متخلخل بر اساس پارامترهای برهم کنش مانند حل پذیری Flory-Huggins، Hansen و Hildebrand بررسی شد نتایج نشان داد، δ (جمع برداری اجزای پارامتر حل پذیری برهم کنش هیدروژنی و قطبی) به خوبی می‌تواند روند پاسخ را توجیه کند،

مراجع

- Xiao Z., Kong L. B., Li X., Yu S., Li X., Jiang Y., Yao Z., Ye S., Wang C., and Zhang T., Recent Development in Nanocarbon Materials for Gas Sensor Applications, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **274**, 235-267, 2018.
- Briand D. and Courbat J., *Micromachined Semiconductor Gas Sensors*, *Semiconductor Gas Sensors*, Elsevier, 413-464, 2020.
- Harale N.S., Nagare A.B., Mali S.S., Suryawanshi M.P., Sharma K.K.K., Rao V.K., Hong C.K., Kim J.H., and Patil P.S., Facile Synthesis of Nanofibrous Polyaniline Thin Films for Ammonia Gas Detection, *J. Electron. Mater.*, **49**, 1338-1347, 2020.
- Ghazizadeh E., Hassanajili S., and Hojjati M., Preparation of Gas Sensor Based on Polymer Nanocomposite for Qualitative Detection of Hydrogen Sulfide, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 443-454, 2016.
- Molla-Abbasi P. and Shabanian M., A Bulky Aromatic Functional Polyimide Composite as a Sensitive Layer for the Detection of Organic Compound Biomarkers, *Iran. Polym. J.*, **28**, 203-211, 2019.
- Daneshkhah A., Shrestha S., Agarwal M., and Varahramyan K., Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) Composite Sensors for Volatile Organic Compounds Detection in Breath, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **221**, 635-643, 2015.
- Nag S., Sachan A., Castro M., Choudhary V., and Feller J., Spray Layer-by-Layer Assembly of Poss Functionalized CNT Quantum Chemo-Resistive Sensors with Tuneable Selectivity and ppm Resolution to VOC Biomarkers, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **222**, 362-373, 2016.
- Surya S., Salam A.D., Tomy D.V., Carla B., Kumar R.A., and Sunil C., Diabetes Mellitus and Medicinal Plants-A Review, *Asian Pac. J. Trop. Dis.*, **4**, 337-347, 2014.
- Fratoddi I., Venditti I., Cametti C., and Russo M.V., Chemiresistive Polyaniline-Based Gas Sensors: A Mini Review, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **220**, 534-548, 2015.
- Lonergan M.C., Severin E.J., Doleman B.J., Beaber S.A., Grubbs R.H., and Lewis N.S., Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black-Polymer Resistors, *Chem. Mater.*, **8**, 2298-2312, 1996.
- Doleman B.J., Lonergan M.C., Severin E.J., Vaid T.P., and Lewis N.S., Quantitative Study of the Resolving Power of Arrays of Carbon Black-Polymer Composites in Various Vapor-Sensing Tasks, *Anal. Chem.*, **70**, 4177-4190, 1998.
- Molla-Abbasi P., Ghaffarian S.R., and Danesh E., Porous Carbon Nanotube/PMMA Conductive Composites as a Sensitive Layer in Vapor Sensors, *Smart Mater. Struct.*, **20**, 105012, 2011.
- Aghajari E., Morady S., Navid Famili M.H., Zakiyan S.E., Golbang A., Responses of Polystyrene/MWCNT Nanocomposites to Electromagnetic Waves and the Effect of Nanotubes Dispersion, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 193-201, 2014.
- Molla-Abbasi P. and Ghaffarian S., Decoration of Carbon Nanotubes by Chitosan in a Nanohybrid Conductive Polymer Composite for Detection of Polar Vapours, *RSC Adv.*, **4**, 30906-30913, 2014.
- Molla-Abbasi P., Reza Ghaffarian S., and Dashtimoghadam E., Wrapping Carbon Nanotubes by Biopolymer Chains: Role of Nanointerfaces in Detection of Vapors in Conductive Polymer Composite Transducers, *Polym. Compos.*, **37**, 2803-2810, 2016.
- Briglin S.M. and Lewis N.S., Characterization of the Temporal Response Profile of Carbon Black-Polymer Composite Detectors to Volatile Organic Vapors, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11031-11042, 2003.
- Yuan W., Huang L., Zhou Q., and Shi G., Ultrasensitive and

- Selective Nitrogen Dioxide Sensor Based on Self-Assembled Graphene/Polymer Composite Nanofibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 17003-17008, 2014.
18. Lala N., Thavasi V., and Ramakrishna S., Preparation of Surface Adsorbed and Impregnated Multi-Walled Carbon Nanotube/Nylon-6 Nanofiber Composites and Investigation of Their Gas Sensing Ability, *Sensors*, **9**, 86-101, 2009.
 19. Matsuyama H., Tachibana M., Maki T., and Teramoto M., Light-Scattering Study on Porous Membrane Formation by Dry-Cast Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3205-3209, 2002.
 20. Sun X., Sun G., and Wang X., Morphology Modeling for Polymer Monolith Obtained by Non-Solvent-Induced Phase Separation, *Polymer*, **108**, 432-441, 2017.
 21. Matsuyama H., Teramoto M., Nakatani R., and Maki T., Membrane Formation via Phase Separation Induced by Penetration of Nonsolvent from Vapor Phase. II. Membrane Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 171-178, 1999.
 22. Venault A., Chang Y., Wang D.M., and Bouyer D., A Review on Polymeric Membranes and Hydrogels Prepared by Vapor-Induced Phase Separation Process, *Polym. Rev.*, **53**, 568-626, 2013.
 23. Caquineau H., Menut P., Deratani A., and Dupuy C., Influence of the Relative Humidity on Film Formation by Vapor Induced Phase Separation, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 798-808, 2003.
 24. Soleimani E., Aghamiri S. F., Molla-Abbasi P., and Shabani M., Tuning the Polymer-Graphene Interfaces by Picric Acid Molecules to Improve the Sensitivity of a Prepared Conductive Polymer Composite Gas Detector, *Iran. Polym. J.*, **29**, 1-10, 2020.
 25. Danesh E., Ghaffarian S.R., and Molla-Abbasi P., Non-Solvent Induced Phase Separation as a Method for Making High-Performance Chemiresistors Based on Conductive Polymer Nanocomposites, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **155**, 562-567, 2011.
 26. Monsef K., Homayoonfal M., and Davar F., Modification of Structural Properties of Nanocomposite Membranes for Improving Dye Separation from Textile Effluents, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 475-492, 2018.
 27. Hansen C. M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC, 2002.
 28. Kumar B., Castro M., and Feller J.F., Poly(lactic acid)-Multi-Wall Carbon Nanotube Conductive Biopolymer Nanocomposite Vapour Sensors, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **161**, 621-628, 2012.
 29. Noormohammad A. and Molla-Abbasi P., An Analytical Investigation on the Effect of Porous Conductive Cellulose Acetate Composite Morphology on the Detection of Organic Compounds, *Polym. Eng. Sci.*, 2020. DOI10.1002/PEN.25407
 30. Tripathi K., Sachan A., Castro M., Choudhary V., Sonkar S., and Feller J., Green Carbon Nanostructured Quantum Resistive Sensors to Detect Volatile Biomarkers, *Sustainable Mater. Technol.*, **16**, 1-11, 2018.
 31. Maity D., Rajavel K., and Kumar R.T.R., Polyvinyl Alcohol Wrapped Multiwall Carbon Nanotube (MWCNTs) Network on Fabrics for Wearable Room Temperature Ethanol Sensor, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **261**, 297-306, 2018.