#### **Research article**

#### Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 33, No. 2, 147-158 June-July 2020 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2020.1731

# 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**

**ypothesis**: 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 to10.93 m<sup>2</sup>/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  $\delta_a$  correctly explained the sensitivity of prepared CPCs.

(\*)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.

### Keywords:

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

# لایه حساس متخلخل پلی(وینیلالکل)–نانولوله کربن برای شناسایی زیستنشانگرهای سرطان ریه

اسما نورمحمد، پيام ملاعباسي\*

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

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۲، یذیرش: ۱۳۹۹/۳/۱۹

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سی وسوم، شماره ۲ صفحه ۱۳۹۹، ۱۳۷۹، ۱۳۹۹ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2020.1731

چکيده

فرضیه: ایجاد تخلخل در لایه حساس کامپوزیت پلیمری رسانا موجب بهبود متغیرهای عملکردی حسگر شناسایی گاز تهیهشده می شود.

روشها: در این پژوهش، از کامپوزیت متخلخل پلی(وینیل الکل)-نانولوله کربن بهعنوان لایه حساس برای شناسایی متانول، اتانول و آب (بهعنوان زیست شناساگرهای 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 تخلحل در معرض بخار استون قرار گرفت. شکل شناسی کامپوزیت متخلخل تهیه شده با آزمون های میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و TET مطالعه شد. پاسخ لایه های حساس تهیه شده در برابر ماده مورد تجزیه هدف با دستگاه آزمون بخار بررسی شد.

یافته ها: 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 ۱۰/۹۳ m<sup>2</sup>/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 بهترتیب ۵۰ و main 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 آ پارامتر حلپذیری برهمکنش هیدروژنی و قطبی) به خوبی میتواند حساسیت کامپوزیت پلیمری رسانا تهیه شده را توجیه کند.

> \* مسئول مكاتبات، پيامنگار: p.abbasi@eng.ui.ac.ir

واژههای کلیدی

کامپوزیت پلیمری رسانا، پلی(وینیلالکل)، حسگر شناسایی گاز، جدایی فاز القایی با بخار، زیست:شانگر سرطان ریه

#### مقاله یژوهشی

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 بهکار گرفته می شوند [۴–۱]. در این میان، استفاده از حسگرهای گازی در تشخیص بیماریها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تشخیص به موقع شرایط سلامت بدن می تواند 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 می شود [۵]. بازدم انسان دارای زیست شناساگرهای ترکیبات آلی فرار است که می تواند برای شناسایی بیماری های بسیاری استفاده شود. بهعنوان مثال، وجود استرهایی شبیه به ۲-اتیل هگزیل استات در بازدم شایع است و به بیماری های بی شماری از جمله سرطان ريه ربط دارد [۶]. همچنين متانول، اتانول، استون و تولوئن بهعنوان زیستنشانگرها 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 بهدلیل ماهیت غیرتهاجمی و بدون درد، آسان، سریع و مقرون بهصرفه است [٨].

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 تغيير مقاومت الكتريكي أنها منجر مي شود. مقدار اين تغيير مقاومت الکتریکی بهعنوان معیاری از نوع و غلظت بخار هدف اندازه گیری می شود [۹]. از میان انواع مدل های حسگرهای بخار مقاومتی که براساس جنس لایه حساس دستهبندی میشوند، حسگرهای كاميوزيت يليمري 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 بەدلىل پايدارى محيطى بلندمدت، سادگى سازوكار، خطىبودن پاسخ، قابلیت مدلسازی و پیش بینی پاسخ، قابلیت تنظیم حساسیت، تنوع شيميايي زياد براي ساخت آرايهبيني الكترونيكي (بهدليل تنوع بسیار زیاد پلیمرهای موجود و قابلیت تهیه نمونههای دلخواه و نیز قابلیت عاملدارشدن 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 [۱۰،۱۱]. 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 بەدلىل خواص الكتريكى و نيمەرسانندگى منحصر بەفرد، نسبت سطح به حجم و آستانه نفوذ الکتریکی زیاد و کمبودن آستانه رسانندگی الكتريكي بهدليل نسبت طول به قطر زياد بسيار مورد توجه قرار گرفتهاند [۱۲،۱۳]. منطق عملکرد این دسته از حسگرها به این شکل است که در اثر نفوذ و جذب بخارهای هدف در ماتریس پلیمری مقاومت الكتريكي كامپوزيت تغيير ميكند و با دفع بخارهاي هدف از لايه حساس مقاومت الكتريكي به مقدار اوليه باز مي گردد. اين تغيير مقاومت الكتريكي كامپوزيت در اثر تورم ماتريس پليمري و قطعشدن برگشتپذیر مسیرهای رسانندگی، تغییر مقاومت الکتریکی ذرات نیمهرسانا یا نرمشدگی موضعی محل های اتصال نانولولهها، افزایش فاصله میان نانولولهها و در نتیجه کاهش رسانندگی از راه سازوکار جهش الکترونی اتفاق میافتد. بنابراین، در حسگرهای گازی كامپوزيت پليمري رسانا امكان نفوذ و دسترسي مولكولهاي ماده مورد تجزیه به موقعیتهای حساس (سطح نانولولهها و محلهای اتصال نانولولهها) عامل بسیار مهمی است که بر عامل های عملکردی این حسگرها مانند زمان و شدت پاسخ اثر میگذرد [۱۴،۱۵]. نتایج پژوهشها نشان میدهد، زمان پاسخ این دسته از حسگرها با توان دوم ضخامت فیلم پلیمری رابطه مستقیم و با ضریب نفوذ بخار در فيلم پليمري رابطه معكوس دارد [۱۶].

در سالهای گذشته پژوهش های 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 بهدلیل افزایش سطح ویژه افزایش مییابد. Yuan و همکاران [۱۷] لایه حساسی را برای شناسایی گاز نیتروژن دیاکسید با حساسیت زیاد (۱۰۰۳ ppm<sup>-1</sup>)، پاسخ سریع، تکرارپذیری خوب، گزینش پذیری عالی، آستانه تشخیص ط9 ۱۵۰ (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 تجریه (analyte) به موقعیتهای فعال بر حساسیت، آستانه تشخیص و برگشت پذیری اثر بسیاری دارد، در

در کار دیگری، Lala و همکاران [۱۸] با استفاده از نانوالیاف نایلون ۶ که روى سطح آنها نانولولههاى كربن چندديواره بهوسيله ماده سطحفعال تريتون X-100 جذب شده بود، كامپوزيت نانوالياف نايلون ۶-نانولوله کربن چنددیواره تهیه کردند که بهعنوان حسگر شناسایی تركيبات آلى فرار استفاده شد. سطح ويژه زياد و ماهيت متخلخل نانوالياف الكتروريسي شده نايلون ۶-نانولوله كربن، نفوذپذيري ماده مورد تجریه را آسان میکند. آنها در این کار پاسخ حسگرهای بررسی شده را نسبت به بخارهای قطبی از جمله استون، اتیل استات دىكلرومتان، ترىكلرومتان و تتراهيدروفوران و بخارهاى غيرقطبي هگزان و تولوئن ارزیابی کردند. افزون بر استفاده از نانوالیاف كامپوزيت پليمري رسانا، يكي از اقداماتي كه براي 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 القايي با ضدحلال در ماتريس پلي متيل متاكريلات-نانولوله كربن تخلخل ايجاد كرده و از اين كامپوزيت متخلخل رسانا براي شناسايي بخارهای فراری مانند متانول، تولوئن و استون استفاده کردند [۱۲]. نتايج نشان داد، ايجاد تخلخل ماتريس پليمري زمان و شدت پاسخ این دسته از حسگرها را به شکل چشمگیری بهبود میبخشد. نکته اساسی در ساخت فیلمهای کامپوزیتی رسانای پلیمری با روش سهجزئي القايي با ضدحلال وجود لايه چگال روى سطح متخلخل است. این لایه چگال مقدار نفوذ بخارهای ماده مورد تجزیه را در ماتریس پلیمری 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 بهدست آمده بهعنوان لایه حساس در شناسایی بخارهای متانول، اتانول و آب بهعنوان زیست نشانگرهای سرطان ریه و نیز رطوبت موجود در محیط بهکار گرفته شد. نتایج بر اساس برهم کنش میان مولکولهای ماده مورد تجزیه و ماتریس پلیمری و نیز مقدار دسترسی مولکولهای ماده مورد تجزیه به موقعیتهای حساس حسگر بررسی شدند. نو آوری این پژوهش در تهیه لایه حساس متخلخل با روش جدایی فاز القایی لایه چگال در فصل مشترک هوا و پلیمر است که موجب بهبود نفوذ و دسترسی مولکولهای ماده مورد تجزیه به موقعیتهای حساس کامپوزیت پلیمری می شود. درضمن، این روش ساخت لایه متخلخل نسبت به سایر روشها مانند تولید لایه حساس متخلخل به شکل

نانوالیاف این برتری را نیز دارد که لایه حساس بهطور مستقیم روی زیرلایه الکترود رسانا تشکیل می شود. همچنین، گزینش پذیری لایه حساس نسبت به مواد مورد تجزیه بیان شده بر اساس عامل های ترمودینامیکی بررسی شد.

## تجربى

## مواد

در این پژوهش، از پلی(وینیلالکل)، PVA، با وزن مولکولی Sigma-Aldrich محصول Sigma-Aldrich آلمان استفاده شد. حلال و ضدحلال مصرفی بهترتیب آب و استون بود. از نانولوله کربن چنددیواره (MWNT) ساخت شرکت کرهای CNT (متوسط قطر چنددیواره (MWNT) ساخت شرکت کرهای (متوسط قطر 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 ۲۰۰۵ تهیه شد. سیس، 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 كاوندهاي استفاده شد. پس از ساخت محلول يكنواخت، قطرهای از آن بر الکترود شانهای طلا روی شیشه مدل G-IDEAU10 ساخت شركت DropSens اسيانيا چكانده شد. الكترود بهمدت 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 كربن بر الكترود تشكيل شد. در نهايت، الكترودها بهمدت ۲۴h درون گرمخانه خلأ قرار داده شدند تا حلال و ضدحلال باقىمانده از سامانه تبخير شود. براى مقايسه پاسخ لايه حساس متخلخل PVA/CNT به مواد مورد تجزیه هدف، لایه حساس چگال نیز مشابه روند و شرایط بیانشده در بالا اما بدون قرارگیری الکترود

اسما نورمحمد، پیام ملاعباسی

اسما نورمحمد، پیام ملاعباسی

ذیه حساس متخلخل پلی(وینیل الکل)–نانولوله کربن برای شناسایی زیست نشانگرهای سرطان ر

درون محفظه استون تهیه شد. بدین منظور، پس از اینکه قطرهای از محلول یکنواخت PVA/H<sub>2</sub>O/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 اندازه گیری مقاومت الکتریکی

در پژوهش حاضر، برای تهیه غلظتهای مشخصی از بخار مدنظر از سامانه دستساز استفاده شد [۵]. این سامانه شامل محفظهای با حجم L ۱۰ 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 روی گرمکن و سپس تبخیر محاسبه شدهای از قطره مایع مورد تجزیه روی گرمکن و سپس تبخیر آن تهیه شد. برای تعیین پاسخ دینامیکی حسگرهای آماده شده به غلظتهای مختلف بخار، از ولتسنج رقمی استفاده شد. بنابراین، نعییرات در مقاومت DD لایه حساس به عنوان تابعی از زمان بررسی شد. طرحی از این سامانه در شکل ۱ نشان داده شده است. در این مطالعه، حسگرها min ۵ در معرض هوای پاک برای تهیه مقاومت معرض هوای پاک برای به دست آوردن مقاومت پایه قرار گرفتند. تمام اندازه گیریها در دمای ۲۵۵۲ انجام شد.

## شناسایی کامپوزیت رسانای پلیمری

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



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.

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

## نتايج 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 می شود و در فضای بخار متشکل از ضدحلال قرار می گیرد. جدایی فاز محلول پلیمری با نفوذ بخارهای ضدحلال داخل محلول ایجاد می شود [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 لايه حساس تهيهشده با ميكروسكوپي الكتروني پويشي بررسی شد. شکل ۲ عکس های از سطح آزاد فیلم (فصل مشترک با هوا) را در مقیاس های ۲، ۵ و ۱۰ µm نشان میدهد. در این عکس ها، تخلخل كامپوزيت پليمري رسانا بهوضوح ديده مي شود. طبق مطالعات انجامشده درباره غشاهای حاصل از فرایند VIPS، چهار شکل شناسی مختلف ممكن است، شامل سلولى متقارن، سلولى نامتقارن، گرەدار متقارن و کانالهای بههم پیوسته متقارن در سراسر سطح مقطع غشا دیده شود. غشاها با سطح مقطع سلولی معمولاً دارای لایه چگال در سطح بالایی، اما ساختارهای گرەدار و ساختارهای کانالهای بههم پیوسته دارای لایه متخلخلی در سطح غشای بالایی هستند [۲۲]. از طرفی، غشاهایی که بهوسیله فرایند VIPS تولید می شوند، می توانند ساختارهایی متقارن تا نامتقارن را با توجه به سامانهها، حلالهای بهکار رفته و عامل های فرایندی ایجاد کنند. اگر ساختار نامتقارنی ایجاد شود، در طول ضخامت غشا گرادیان اندازه حفرهها بهوجود میآید، بهطوری که سطح بالایی غشا بیشترین درصد تخلخل و بزرگترین اندازه حفرهها را خواهد داشت [۲۳]. ساختار متخلخل بهدستآمده متقارن است و تخلخل در تمام ضخامت فیلم دیده می شود. در عکس های SEM تهیه شده نیز تخلخل بسیار زیاد این سطح بهطور واضح دیده میشود. همچنین، روی عکسهای SEM تجمع نانولولههای کربن به شکل رشتههای درهمتنیده کاملاً مشخص است. این رشتهها و تجمع نانولوله کربن مسیر رسانندگی را در ساختار كامپوزيت پليمري بهوجود ميآورند. تعدادي از اين تجمع نانولولهها و اسما نورمحمد، پيام ملاعباس

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







شکل ۲- عکس های SEM از لایه حساس کامپوزیت پلیمری با سه بزرگنمایی ۲، ۵ و ۱۰ μm.

Fig. 2. SEM images of polymer composite sensitive layer in 2, 5, and 10  $\mu$ m magnifications.

شد، در ساخت نمونه کامپوزیتی از . ۲۰ وزنی نانولوله کربن استفاده شد. براساس پژوهش های گذشته این مقدار نانولوله کربن اندکی بیشتر از آستانه رسانندگی الکتریکی در ماتریس های پلیمری است [۱۲]. بیشتربودن 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 برخلاف 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 میانگین گیری ۲۰ نقطه انجام شد که قطر متوسط حفرهها ۱/۳۰ µm

همان طور که در شکل دیده می شود، کامپوزیت تهیه شده ساختار گرهدار دارد. طبق پژوهش ها یک سوم غشاهای حاصل از روش VIPS شکل شناسی گرهدار دارند که ساختار دانه دانه یا کره فشرده نیز نامیده می شوند. این شکل شناسی ها به طور عمده در لایه های بالایی غشاهای تهیه شده از ضد حلال قوی دیده شده که در آن جدایی فاز به سرعت انجام می شود. فاز غنی از پلیمر در چنین محیطی به حداقل رساندن سطح خود تمایل دارد، از این رو کره های جامد شکل می گیرد. برخی از مطالعات اخیر نشان داد، شکل شناسی گره دار در غشاهای حاصل از روش SIDS در سطح مقطع پلیمرهای نیمه بلوری بیشتر دیده می شود که این شکل شناسی ناشی از هسته گذاری و رشد مناطق بلوری است [۲۲]. با دقت در عکس های SEM می توان گفت، این ساختار گره دار تا عمق غشا پیش رفته است که می تواند به دلیل نیمه بلوری بودن PVA و امکان هسته گذاری و رشد داده باشد.

همچنین، برای بررسی دقیق اثر وجود نانولوله کربن در سامانه PVA/H<sub>2</sub>O/ستون بر شکل شناسی غشاهای حاصل، نمونههای متخلخل PVA بدون نانولوله کربن نیز تهیه شدند. شکل ۳ عکسهای SEM سطح بالایی نمونه متخلخل غیرکامپوزیتی را در مقیاسهای ۲، ۵ و μμ ۱۰ نشان میدهد. همانطورکه در این عکسها مشخص است، سطح بالایی غشا در این حالت نیز تخلخل شایان توجهی دارد. همچنین دیده می شود، این نمونه نیز دارای شکل شناسی گرهدار است. در این شکل نیز میانگین اندازه گرهها با نرمافزار Image و میانگین گیری ۲۰ گره تعیین شد و قطر متوسط گرها سل ۳۷/۰ بهدست آمد. بنابراین با مقایسه عکسهای SEM شکلهای ۲ و می توان دریافت، گرهها در نمونه متخلخل رسانا بزرگتر از گرههای

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







شکل ۳– عکسهای SEM از PVA متخلخل بدون CNT با بزرگنماییهای ۲، ۵ و μm.

Fig. 3. SEM images of porous PVA without CNT in 2, 5, and  $10 \ \mu m$  magnifications.

هسته گذاری 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 نتايج آزمون BET، سطح ويژه براي نمونه ساختار متخلخل ۱۰/۳۹۳ m²/g بهدست آمد که در مقایسه با مقادیر گزارش شده در مراجع برای سطح ویژه فیلم چگال (کمتر از ۱ m²/g) (۱/۰۱ [۲۵] نشانگر بهبود چشمگیر سطح ویژه در اثر ایجاد تخلخل در ماتریس پلیمری است. بهطور كلي، ايجاد تخلخل در ساختار ماتريس پليمري موجب افزایش نسبت سطح به حجم میشود [۲۶]. این مقدار سطح ویژه به بهبود فرايند نفوذ و جذب ماده مورد تجزيه داخل لايه حساس و در نتيجه بهبود حساسيت أن منجر مي شود. ضمن اينكه نبود لايه 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 پليمري مي شود.

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

$$\Delta R = AR = \frac{R_{\text{max}} - R_{\text{b}}}{R_{\text{b}}} \tag{1}$$

در این معادله، R<sub>max</sub> مقدار بیشینه مقاومت الکتریکی در هر چرخه، R<sub>b</sub> مقاومت الکتریکی پایه در هر چرخه و AR پاسخ حسگر است. همان طورکه در شکل ۴ دیده می شود، کامپوزیت رسانای PVA تهیه شده بهترین پاسخ را در برابر بخار آب نشان داد و در برابر بخار اتانول ضعیف ترین پاسخ را داشت. برای بررسی دقیق تر 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 اشاره شده از این مواد مورد تجزیه را نشان میدهد. شکل 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 بهترتیب AR<sub>مانول</sub> AR<sub>مانول</sub>

بهطور کلی، برای ارزیابی رفتارهای پاسخ حسگرها از عاملهای برهمکنش ترمودینامیکی میان مولکولهای پلیمر و بخار مانند پارامتر برهمکنش Flory-Huggins استفاده می شود. هرچقدر مقدار برهمکنش میان پلیمر و بخار ماده مورد تجزیه بیشتر باشد، حل پذیری بخار جذب شده و مایع شده در لایه حساس بیشتر می شود. 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.

اسما نورمحمد، پیام ملاعباس

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

$$\chi_{12} = \frac{V_{\rm M} (\delta_{\rm P} - \delta_{\rm S})^2}{RT} \tag{(1)}$$

در این معادله، R،  $V_M$ ،  $\delta_{\rm p}$  و  $\delta_{\rm p}$  بهترتیب 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 جلول ۱ آمده است [۲۷،۲۸]:

$$\delta_{\dot{a}}^2 = \delta_h^2 + \delta_p^2$$

(٣)

ا برای متانول، اتانول و آب بر اساس دادههای جدول $\delta_{\rm a}$ محاسبه شده است. روند  $\delta_a$  برای مواد مورد تجزیه بهترتیب التنه می شود، این روند به طور که دیده می شود، این روند به طور ا كامل مطابق روند پاسخ حسگر PVA (تندلAR</br/>AR) است. پس می توان گفت، با افزایش اجزای قطبی و هیدروژنی پارامتر حل پذیری، شدت پاسخ افزایش می یابد. همان طور که بیان شد، رفتار گزینش پذیری حسگرهای شناسایی گاز کامپوزیت پلیمری به برهمکنش میان ماتریس پلیمری و ماده مورد تجزیه بستگی دارد. در كار اخير منتشرشده از ساختار متخلخل سلولوزاستات-نانولوله كربن بهعنوان لايه حساس شناسايي زيستشناساگر سرطان ريه استفاده شده است [۲۹]. در این حالت روند پاسخ حسگر در برابر بخار الكل ها بهترتيب منان ل AR الكل ها بهترتيب منان و AR بود. همان طور كه ديده می شود، در این حالت پاسخ لایه حساس به اتانول قوی تر از پاسخ آن به متانول بود. دلیل این موضوع نیز به ماهیت نسبتاً غیرقطبی سلولوز استات بهعنوان مانریس پلیمری برمیگردد که موجب می شود، ماده مورد تجزیه قطبی مانند متانول پاسخ ضعیف تری 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 ماهيت غيرقطبي ماتريس پليمري روند تغييرات شدت پاسخ بهترتيب AR><sub>اتاندال</sub> AR><sub>ایاندا</sub> AR><sub>ایا</sub> 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(وینیلالکل)-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

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 <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\delta (J/cm^3)^{1/2}$	$\delta_h (J/cm^3)^{1/2}$	$\delta_p (J/cm^3)^{1/2}$	$\delta_a (J/cm^3)^{1/2}$	c <sub>12</sub>
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	-	-	-	-

فاز رسانا استفاده شد. بر اساس نتایج، لایه حساس ساختهشده از PVA در پاسخ به خانواده الكلها بهدليل برهمكنش با ماده مورد تجزیه بیشترین پاسخ را به بخار متانول و کمترین پاسخ را به ايزوپروپيل الكل نشان داد. در حالي كه پاسخ نمونه پلي(لاكتيك 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 یوشش یافته روی نانولوله كربن بهعنوان لايه حساس انبساطيذير (اضافه شده روى پارچههای نخی) برای شناسایی اتانول استفاده شد [۳۱]. هدف از این روش تولید حسگرهایی با قابلیت استفاده در پارچههای لباس بود. ضمن اینکه لایهنشانی پلیمر روی نانولولههای کربن موجب افزایش نسبت سطح به حجم نیز می شود و حساسیت حسگر را بهبود مى بخشد. نتايج نهايى نشان داد، زمان پاسخ اين لايه حساس حدود s ۲۴ و نیز آستانه تشخیص محاسبه شده 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 بهعنوان 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 آورده شده است.

شکل ۶ پاسخ دینامیکی حسگر متراکم PVA/CNT به غلظت است، زمانی که لایه حساس در معرض بخار آب قرار می گیرد، مقاومت به مقدار تقریباً ثابتی نمی رسد (هیچ تراز خطی ندارد). این مقاومت به مقدار تقریباً ثابتی نمی رسد (هیچ تراز خطی ندارد). این موضوع بیان می کند، با وجود اینکه حسگر چگال به مدت am a 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 برگشت پذیری نامطلوب این لایه حساس را نشان می دهد. از مقایسه شکل ۶ (۵) مشخص شد، پاسخ نسبی شایان توجهی بیشتر از پاسخ نسبی لایه حساس چگال در برابر همین غلظت است. پاسخ نسبی حسگر چگال در معرض سد، پاسخ نسبی فلظت است. پاسخ نسبی حسگر چگال در معرض برابر همین زین غلظتی از بخار آب ۱۲/۹۰ بود. گفتنی است، به دلیل برهم کنش نامناسب با متانول و اتانول پاسخ نمونه چگال در برابر بخار این



اسما نورمحمد، پيام ملاعباس



tive layer toward 1000 ppm concentration of water vapor.

مواد مورد تجزیه بسیار ضعیف بود، بهطوری که فقط در غلظتهای بیش از ۱۰۰۰ ppm پاسخهای کند، ضعیف و برگشتناپذیر دیده شد. بهطور 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.

# نتيجه گيري

در این پژوهش، از ساختار کامپوزیت رسانای متخلخل پلی(وینیلالکل)-نانولوله کربن برای شناسایی بخارهای متانول و اتانول بهعنوان زیستنشانگرهای سرطان ریه و نیز بخار آب بهعنوان رطوبت موجود در محیط استفاده شد. برای ایجاد تخلخل در ماتریس پلیمری، روش جدایی فاز القایی با بخار ضدحلال بهکار 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 MES و BET بررسی شد. نتایج SEM نشانگر ساختار کاملاً متخلخل است که بهدلیل نفوذ بخار ضدحلال بدون لایه چگال است. نتیجه آزمون BET نیز نشانگر افزایش مقدار بدون لایه چگال است. نتیجه آزمون ۲۹۳ نیز نشانگر افزایش مقدار پیش و یژه به مقدار و<sup>2</sup>/ ۳۹۳ m<sup>2</sup>/ بود که در مقایسه با لایههای چگال بیانگر افزایش بسیار چشمگیر نسبت سطح به حجم است. بهطوری 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.

## 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.
- 9. Fratoddi I., Venditti I., Cametti C., and Russo M.V., Chemiresistive Polyaniline-Based Gas Sensors: A Mini

بیانشده استفاده شدند. نتایج نشانگر بهبود بسیار زیاد پاسخ حسگر متخلخل در مقایسه با لایه حساس متراکم است. همچنین، روند پاسخ بهدستآمده برای لایه متخلخل براساس پارامترهای برهمکنش مانند حلپذیری Hildebrand و Hansen ، Flory-Huggins بررسی شد. نتایج نشان داد، δ (جمعبرداری اجزای پارامتر حلپذیری برهمکنش هیدروژنی و قطبی) بهخوبی میتواند روند پاسخ را توجیه کند،

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., and 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.
- 17. 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.

- 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.
- 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.
- Sun X., Sun G., and Wang X., Morphology Modeling for Polymer Monolith Obtained by Non-Solvent-Induced Phase Separation, *Polymer*, **108**, 432-441, 2017.
- 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.
- 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.
- 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.
- Soleimani E., Aghamiri S.F., Molla-Abbasi P., and Shabanian 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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
- 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.
- 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.