

key words

Conductive Polymer
Composites (CPC)

Poly(Lactic Acid) (PLA)

Gas Detector

Non-Solvent Induced Phase
Separation (NIPS)

Volatile Organic Compounds
(VOCs)

Design and Development of a Detector Based on Poly(Lactic Acid)/CNT Composite for Detection of Volatile Organic Compounds

Payam Molla-Abbasi*

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

Abstract

Research subject: In recent years, there are so many attractions in the field of effective detection and discrimination of volatile organic compounds (VOCs). Detection of VOCs is of great importance in many applications and industries, such as air pollution control, air quality control, food packaging, food quality control, disease diagnostic, agriculture, etc. Sensitivity and selectivity of the prepared sensors to detect VOCs need to be improved.

Research approach: A conductive polymer composite sensitive layer based on poly(lactic acid) as polymer matrix and multiwall carbon nanotubes as conductive filler was prepared to detect VOCs. For this purpose, the porous sensitive layer was prepared by non-solvent induced phase separation (NIPS) method. In this structure, chloroform (low-boiling point temperature) was used as the solvent and ethanol (high-boiling point temperature) was used as a non-solvent. The sensitive layer was used to detect toluene, methanol, and chloroform. The structure and morphology of synthesized layer was investigated by means of scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) techniques.

Main results: The investigation indicated that the phase separation method induced the open cell morphology into the conductive composite. The BET results showed that the specific surface area of composite increased to 22.3 m²/g. The experimental results showed that the response properties of porous layers was improved dramatically in comparison with the dense layers. It was related to the increase in the specific surface area of polymer composite and therefore increase in the diffusion coefficient of analyte molecules in the polymer matrix. Finally, the sensitivity and selectivity of porous sensitive layers were investigated based on Flory-Huggins interaction parameter.

*To whom correspondence should be addressed:

p.abbasi@eng.ui.ac.ir

کلمات کلیدی

کامپوزیت پلیمری رسانا

پلی (لاکتیک اسید)

حسگر شناسایی گاز

جدایی فازي القایی توسط

ضدحلال

ترکیبات آلی فرار

*عده دار مکاتبات:

p.abbasi@eng.ui.ac.ir

طراحی و ساخت حسگر بر پایه کامپوزیت پلی (لاکتیک اسید) / نانولوله کربنی به منظور شناسایی بخارات آلی فرار

پیام ملاعباسی* (هیات علمی دانشگاه)

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، صندوق پستی ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶، اصفهان، ایران

چکیده

در سال‌های گذشته، مطالعات بسیاری در زمینه شناسایی و تشخیص ترکیبات آلی فرار صورت گرفته است. شناسایی این ترکیبات فرار در صنایع متعددی مانند کنترل آلودگی هوا، کنترل کیفیت هوا، بسته بندی مواد غذایی، کنترل کیفیت مواد غذایی، تشخیص بیماری‌ها، کشاورزی و ... مورد توجه قرار گرفته است. با وجود این پژوهش‌ها حساسیت و انتخاب پذیری حسگرهای شناسایی ترکیبات فرار نیازمند بهبود هستند. در این پژوهش لایه حساس کامپوزیت پلیمری رسانا بر پایه پلی (لاکتیک اسید) به عنوان زمینه و نانولوله های کربنی به عنوان فاز رسانای پراکنده برای شناسایی بخارات آلی فرار تهیه شده است. برای این منظور فیلم متخلخل کامپوزیتی به روش جدایی فازي القایی خشک توسط ضدحلال آماده شده است. در این سازه از حلال کلروفرم (با دمای جوش پایین و فراریت بیشتر) و ضدحلال اتانول (با دمای جوش بالاتر و فراریت کم تر) استفاده شده است. عملکرد سازه به دست آمده در شناسایی بخارات متانول، تولوئن و کلروفرم مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار و مورفولوژی کامپوزیت متخلخل تهیه شده توسط آزمون های میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و آزمون اندازه گیری سطح ویژه سه نقطه ای (BET) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده نشان داد که فرایند جدایی فازي القایی منجر به تشکیل ساختار متخلخل با مورفولوژی سلول باز شده است. میزان سطح ویژه فیلم کامپوزیت پلیمری تهیه شده برابر با $22/3 \text{ m}^2/\text{g}$ بود که در مقایسه با نمونه های متراکم افزایش چشمگیر نشان داد. نتایج آزمون بخار بیانگر بهبود چشمگیر پاسخ نمونه های متخلخل در مقایسه با نمونه های متراکم بود؛ به طوری که نمونه متراکم در مقابل غلظت 100 ppm از بخار تولوئن هیچ پاسخی نشان نداد در حالی که نمونه متخلخل در مقابل همان غلظت پاسخی در حدود $0/14\%$ نشان می دهد. علت این مسئله را می توان به افزایش سطح ویژه لایه حساس و بهبود ضریب نفوذ مولکول های بخار و افزایش امکان دسترسی آن ها به مواضع فعال حسگر مربوط دانست. همچنین روند پاسخ و انتخاب پذیری حسگر به دست آمده در مقابل بخارات هدف بر اساس پارامترهای ترمودینامیکی مانند پارامتر برهم کنش فلوری-هاگینز و پارامتر حلالیت هنسن مورد مطالعه قرار گرفته است.

۱- مقدمه

حسگر وسیله‌ای الکتریکی است که با اعمال عامل محرک (نشانک (Signal) ورودی) دچار تغییرات فیزیکی و یا شیمیایی شده، تغییرات را اندازه‌گیری کرده و آنها را به یک نشانک خروجی (ترجیحاً الکتریکی) تبدیل مینماید [۱]. حسگرهای گازی از دسته حسگرهای شیمیایی هستند که برای شناسایی یک گاز/بخار (سنجیدنی (Analyte)) یا مجموعه‌ای از گازها به کار می‌روند. یکی از متداول‌ترین نشانک‌های خروجی این دسته از حسگرها مقاومت الکتریکی است. به دسته‌ای از حسگرهای گازی که نشانک خروجی آنها تغییر مقاومت الکتریکی باشد حسگرهای مقاومتی شیمیایی گویند. عملکرد نهایی این حسگرها مبتنی بر برهم‌کنش گاز و لایه حساس حسگر است [۲]. دسته بندی این حسگرها بر اساس نوع و جنس لایه حساس آن‌ها انجام می‌شود. مهمترین این حسگرها، حسگرهای پلیمری ذاتاً رسانا (Intrinsically Conductive Polymers (ICPs)، کامپوزیت‌های پلیمری رسانا (Conductive Polymer Composites (CPCs)، اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا (Metal Oxide Semiconductors (MO)) و ساختارهای کربنی نیمه رسانا هستند [۳]. نتایج مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که حسگرهای بخار بر پایه کامپوزیت پلیمری رسانا به دلیل پایداری محیطی طولانی، سادگی سازوکار و خطیت پاسخ، قابلیت مدل سازی و پیش بینی پاسخ، قابلیت تنظیم حساسیت، تنوع شیمیایی بالا برای ساخت آرایه بینی الکترونیکی (به دلیل تنوع بسیار بالای پلیمرهای موجود، قابلیت سنتز نمونه‌های دلخواه و همچنین قابلیت عامل دار سازی آن‌ها با گروه‌های مختلف شیمیایی و بیولوژیکی)، قابلیت طراحی مولکولی پلیمر برای اهداف و کاربردهای خاص مانند تشخیص بخار قرینه‌پار (Enantiomer) و عناصر زیستی، هماهنگی با فناوری میکروالکترونیک و قابلیت استفاده در دستگاه‌های کم‌حجم، سبک و قابل حمل، توان مصرفی پایین، هزینه کم، سهولت فرایند تولید و غیره، نسبت به دیگر فناوری‌ها، دارای قابلیت و کارایی بیشتری هستند [۴، ۵]. حسگرهای کامپوزیت پلیمری رسانا از یک زمینه (سرامیکی، شیشه‌ای، سلولزی، پارچه‌ای و غیره) تشکیل شده‌اند که الکترودها روی آن قرار گرفته‌اند. لایه حساس پلیمری نیز روی این الکترودها نشانداده می‌شود. لایه حساس، فیلم کامپوزیت پلیمری است که با پراکنش یکنواخت ذرات رسانا مانند نانولوله‌های کربنی، دوده، نانوالیاف کربنی، گرافن و غیره در زمینه پلیمر رسانا شده است. این ذرات رسانا درون زمینه پلیمری مسیرهای رسانایی ایجاد می‌کنند و ضمن ایجاد مقاومت الکتریکی پایه در محدوده مورد نظر (در حدود چندین کیلو اهم) در کامپوزیت ساخته شده، نقش مهمی در پاسخ نهایی حسگر در مقابل بخار

یا گاز هدف (سنجیدنی) ایفا می‌کنند. بدین صورت که با جذب سنجیدنی بر کامپوزیت پلیمری رسانا، شبکه رسانا بر اثر تورم زمینه پلیمری تغییر می‌کند و این سبب تغییر مقاومت الکتریکی به عنوان نشانک خروجی این دسته حسگرها می‌شود. میزان این تغییر مقاومت الکتریکی لایه حساس به عنوان پاسخ حسگر متناسب با نوع و غلظت سنجیدنی هدف است [۴، ۶، ۷]. با این حال، مهم‌ترین پارامترهای کارایی حسگرهای کامپوزیت پلیمری رسانا مانند حساسیت و زمان پاسخ، هنوز از الگوی زیستی خود، یعنی بویایی انسان، فاصله زیادی دارند. به عنوان مثال، آستانه تشخیص حسگرهای CPC متداول برای اکثر بخارات آلی در حدود چند بخش بر میلیون (ppm) است، در حالی که بینی انسان غالب گازها و بوها را به راحتی در حد چند بخش بر بیلیون (ppb) شناسایی می‌کند. ضمن اینکه، زمان پاسخ گیرنده‌های بینی انسان، تنها چند میلی‌ثانیه است. در همین راستا، تلاش‌های متعددی توسط محققان عرصه بویایی مصنوعی به منظور افزایش حساسیت و سرعت پاسخ حسگرهای کامپوزیت رسانا صورت گرفته است [۸-۱۰]. فلر و همکارانش [۱۱] طی تحقیقی در سال ۲۰۰۹ بر حسگرهای کامپوزیتی رسانای متشکل از زمینه پلیمر زیستی کیتوسان دریافتند که در غلظت‌های پایین سنجیدنی، تنها تورم زمینه پلیمر نمی‌تواند پارامتر تأثیرگذار بر پاسخ حسگر باشد بلکه برهم‌کنش سنجیدنی با فصل مشترک پلیمر/ذره رسانا بر اثر پدیده نفوذ، می‌تواند به عنوان پارامتر کلیدی بر پاسخ نهایی مؤثر باشد. از این رو تلاش‌ها در راستای بهبود فصل مشترک فاز رسانا به ویژه نانولوله کربنی-پلیمر با رویکرد اصلاح سطح نانولوله کربنی افزایش یافته‌است. در همین راستا ملاعباسی و همکارانش [۱۱] نانولوله‌های کربنی را با کیتوسان پوشش دادند و آن‌ها را به زمینه پلی(وینیل‌الکل) برای ساخت حسگر حساس به بخارهای قطبی (آب، متانول، اتانول، ایزوپروپیل‌الکل) افزودند. مطالعات شبیه‌سازی نشان داد که مولکول‌های کیتوسان پیچیده‌شده در اطراف نانولوله‌های کربنی قادر به پوشش تمام سطوح نانولوله کربنی نبودند. بنابراین مولکول‌های بخار با جذب مستقیم بر سطح نانولوله کربنی، خواص نیمه‌رسانایی نانولوله‌های کربنی را تغییر می‌دادند. آن‌ها دریافتند که با اصلاح سطح نانولوله کربنی جذب سنجیدنی روی سطوح نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد و در نتیجه تغییر خواص نیمه‌رسانای نانولوله کربنی به عنوان سازوکار پاسخ اهمیت پیدا می‌کند. ایشان در مطالعه دیگر خود نشان دادند که با تغییر خاصیت آب-دوستی کیتوسان می‌توان پاسخ حسگرها را با مهندسی فصل مشترک پلیمر و نانولوله کربنی اصلاح کرد [۱۲]. یکی دیگر از راهکارهای بهبود دسترسی سنجیدنی به

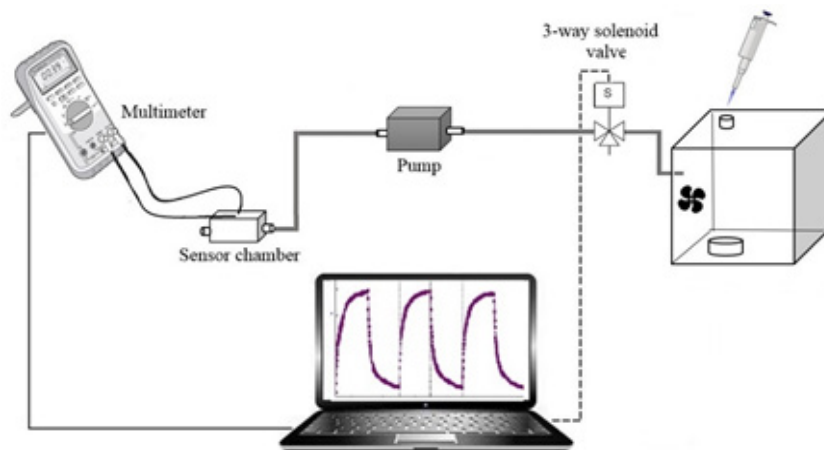
با ضدحلال برای ایجاد تخلخل در زمینه پلیمری پلی(لاکتیک اسید) استفاده شده است. در این کار از کلروفرم به عنوان حلال و اتانول به عنوان ضدحلال استفاده شد. در نهایت پاسخ لایه حساس متخلخل تهیه شده در مقابل بخارات آلی فرار مانند آب، متانول، اتانول، تولوئن و استون مورد مطالعه قرار گرفت. در این کار برای نخستین بار از کامپوزیت پلی(لاکتیک اسید)/نانولوله کربنی در حالت متخلخل با روش جدایی فازی به عنوان لایه حساس شناسایی بخارات آلی فرار استفاده شده است.

۲- مواد و آزمایش‌ها

۲-۱ مواد

پلیمر مورد استفاده در این پژوهش، پلی(لاکتیک اسید) (2002D, NatureWorks, Minnetnka, polymer) (MN) بود. حلال و ضدحلال مصرفی به ترتیب کلروفرم با نقطه جوش 61.5°C و اتانول با نقطه جوش 78.5°C

مواضع حساس و بهبود ضریب نفوذ سنجیدنی در پلیمر بحث ایجاد تخلخل صرف در کامپوزیت پلیمری رسانا بود. مطالعات انجام شده نشان می دهد که میزان زمان پاسخ و شدت پاسخ متناسب با ضریب نفوذ سنجیدنی در زمینه پلیمر است. از مطالعاتی که در این زمینه انجام شد استفاده از هواژل (Aerogel) به عنوان زمینه پلیمر در حسگر گاز بوده است. یک گروه تحقیقاتی در آلمان هواژل‌های کامپوزیت سلولز/نانولوله کربنی را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که ساختار متخلخل هواژل در مقایسه با کامپوزیت‌های جامد سنتی پلیمر/نانولوله کربنی، ظرفیت تماس مستقیم و کارآمدتر با بخار را فراهم می کند که به نوبه خود موجب شدت پاسخ بیشتر و پاسخ سریع تر حسگر می شود [۱۳]. در کاری دیگر در همین راستا دانش و همکارانش [۱] در زمینه پلیمری پلی(متیل متاکریلات) با کمک حلال اتیل استات و ضدحلال ۲-متیل-۲-پنتان دیال ساختار متخلخل ایجاد کردند. آن ها در این



شکل ۱. طرحواره سامانه حسگر گاز برای شناسایی ترکیبات آلی فرار
Figure 1. Schematic figure of gas sensing setup

۷۸/۵ خریداری شده از شرکت مرک آلمان بودند. افزودنی مورد استفاده برای ایجاد رسانایی الکتریکی در کامپوزیت، نانولوله چنددیواره (MWNT) (متوسط قطر ۴۰-۱۰ نانومتر، طول ۱-۲۵ میکرومتر) ساخت شرکت کره ای (CNT Co., LTD) از روش رسوب گذاری بخار شیمیایی بود. برای مرحله آزمون بخارات شیمیایی نیز از تولوئن، متانول و کلروفرم (شرکت مرک آلمان) استفاده شد.

۲-۲ آماده سازی لایه حساس

برای تهیه محلول پلیمر/حلال/ضدحلال با ترکیب درصدی وزنی ۱۰/۸۰/۱۰، ابتدا مقدار مورد نیاز از پلیمر در مقدار مشخصی از کلروفرم به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای محیط حل شد. سپس اتانول به عنوان ضدحلال به محلول اضافه و طی ۱ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی

کار از دوده به عنوان فاز رسانا استفاده کردند و پاسخ لایه حساس را در مقابل بخارات متانول، اتیل استات، استون و تولوئن مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعات آن ها نشان داد که ایجاد تخلخل سبب بهبود حساسیت حسگر می شود [۱].

از مجموع نتایج بالا می توان دریافت که تسهیل دسترسی سنجیدنی به مواضع حساس فصل مشترک نانولوله های کربنی (نانولوله- نانولوله و نانولوله- پلیمر) تأثیر چشمگیری روی پاسخ نهایی حسگر دارد. بنابراین بهبود دسترسی سنجیدنی به این نقاط حساس می تواند اثر فوق العاده ای بر عملکرد حسگرهای کامپوزیت پلیمری رسانا داشته باشد. هدف از انجام این پژوهش افزایش ضریب نفوذ سنجیدنی هدف در زمینه پلیمری لایه حساس حسگر به منظور بهبود عملکرد نهایی آن است. برای این منظور از روش جدایی فازی القایی

شد.

۲-۴ مشخصه‌یابی کامپوزیت پلیمری رسانا

برای بررسی ریزساختار فیلم‌های کامپوزیتی تهیه‌شده، از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک استفاده شده‌است. قبل از رؤیت سطح مقطع و سطوح بالایی و پایینی فیلم‌ها با استفاده از میکروسکوپ، پوشش‌دهی طلا بر سطح و سطح مقطع نمونه‌ها به منظور تخلیه بار و افزایش وضوح تصویر در حین تصویربرداری صورت گرفت. به منظور اندازه‌گیری میزان سطح ویژه فیلم‌ها و توزیع حفره‌ها از دستگاه Belsorp-mini II شرکت MicrotracBEL Corp ژاپن استفاده شد. قبل از انجام این آزمون نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای محیط و خلاء گاززدایی شدند. در طول این آزمون از گاز نیتروژن به عنوان گاز جذب و واجذب استفاده شد.

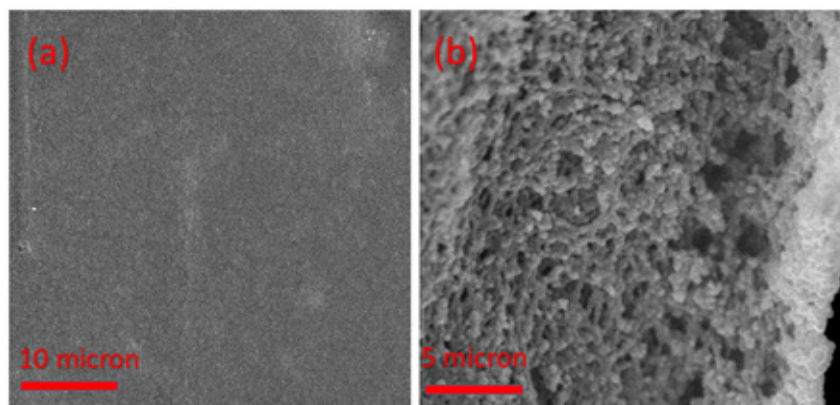
۳- نتایج و بحث

آنچه در این پژوهش برای ایجاد تخلخل در زمینه پلیمری مورد استفاده قرار گرفته‌است، استفاده از جدایی فازی در حضور ضدحلال به روش ریخته‌گری خشک می‌باشد. مراحل این فرآیند شامل تهیه محلول همگن از پلیمر، حلال و ضدحلال، تبخیر حلال و شروع جدایی فازی بین پلیمر و ضدحلال و کدر شدن محلول، ژلینگی، انقباض ژل، پدیده تهی شدن از طریق موئینگی (که در این مرحله ضدحلال از بین ساختار ژل عبور کرده و پشت سر نواحی خالی یا حفرات را باقی می‌گذارد) و در نهایت، تبخیر ضدحلال باقیمانده و تشکیل فیلم یا پوشش متخلخل نهایی است. نتایج مطالعات انجام‌شده تأکیدی بر این ادعاست که سازوکار جدایی فازی مایع-مایع به دو صورت هسته گذاری و رشد و تجزیه اسپینودال طبقه بندی می‌شود. هسته گذاری و رشد در ناحیه شبه پایدار بین منحنی باینودال و اسپینودال نمودار فازی رخ می‌دهد و منجر به

هم‌زده شد. بعد از این مرحله نانولوله کربنی به مقدار ۴ درصد نسبت به پلیمر به محلول ساخته‌شده افزوده شد. محلول تهیه‌شده به مدت ۴۸ ساعت روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت به منظور پخش یکنواخت نانولوله‌های کربنی در سراسر محلول طی ۱۵ دقیقه در فراصوت میله‌ای قرار گرفت. لازم به ذکر است تمامی مراحل در دمای محیط انجام شد. بعد از ساخت محلول یکنواخت، یک قطره به حجم ۵ میکرولیتر بر روی الکتروود شانه ای طلا بر شیشه (مدل G-IDEAU10 ساخت شرکت DropSens اسپانیا) چکانده شد. الکتروود مدت کوتاهی در دمای محیط قرار گرفت تا با تبخیر کلروفرم و نیز اتانول لایه یکنواخت متخلخلی از پلی(لاکتیک اسید) و نانولوله کربنی بر آن شکل گیرد. به منظور مقایسه پاسخ لایه حساس متخلخل به سنجیدنی‌های مورد نظر، لایه حساس متراکمی نیز مشابه روند و شرایط ذکر شده در بالا و تنها بدون استفاده از ضدحلال تهیه شد.

۲-۳ سامانه اندازه گیری مقاومت الکتریکی

مطابق با شکل طرح‌واره ۱ سامانه حسگر گازی مورد استفاده در این تحقیق شامل یک ظرف شیشه‌ای ۱۰ لیتری مجهز به فن و گرم‌کن کوچک، شیر مغناطیسی سه‌طرفه (کنترل‌شده با کامپیوتر)، میکروپمپ و محفظه حسگر بود. در این سامانه غلظت مشخصی از بخار سنجیدنی در مخزن با چکاندن حجم محاسبه‌شده‌ای از قطره مایع سنجیدنی روی گرم‌کن و سپس تبخیر آن تهیه شد. برای تعیین پاسخ پویای حسگرهای آماده‌شده به غلظت‌های مختلف بخار، مولتی‌متر دیجیتال مورد استفاده قرار گرفت. بنابراین تغییرات در مقاومت DC لایه حساس به عنوان تابعی از زمان مشاهده شد. حسگرها ۵ دقیقه در معرض هوای پاک برای تهیه یک مقاومت پایه، ۵ دقیقه در معرض بخار سنجیدنی و دوباره ۵ دقیقه در معرض هوای پاک برای به‌دست‌آوردن مقاومت پایه قرار گرفتند. تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام



شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی پویشی از ساختار لایه حساس تهیه‌شده (الف) سطح آزاد و (ب) سطح مقطع
Figure 2. SEM image of (a) free surface and (b) cross section of sensitive layer

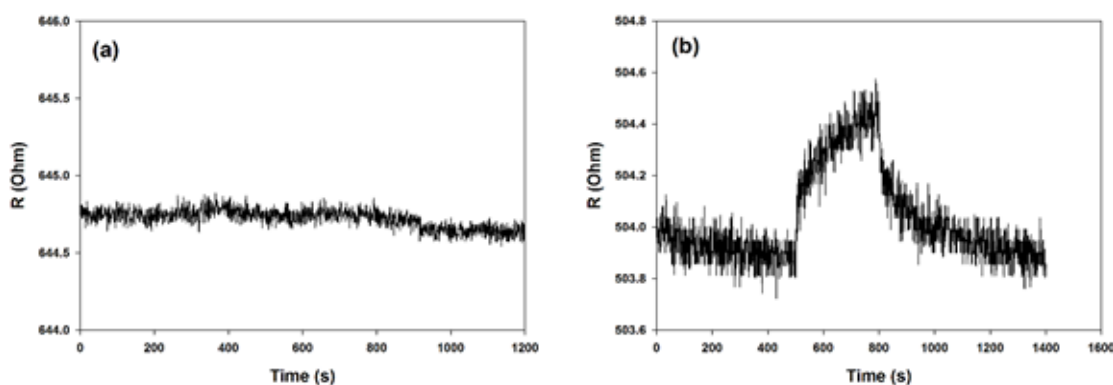
یا مورفولوژی سلول باز در اثر فرایند جدایی فازی حاصل شده است. همان طور که بیان شد این مساله نشان-دهنده سازوکار جدایی فازی تجزیه اسپینودال در ناحیه ناپایدار داخل منحنی اسپینودال است که منجر به تشکیل ساختار سلول باز با منافذ به هم پیوسته می شود.

سطح ویژه یکی از عوامل بسیار مؤثر بر کارایی حسگرهای شیمیایی جامد محسوب می شود. به طور کلی، سطح ویژه یک جامد، سطح قابل دسترس در واحد جرم آن است. آزمون BET با استفاده از رفتار جذب همدمای جامد مورد نظر در مقابل گاز نیتروژن (جذب سطحی و واجذب)، میزان سطح ویژه را به صورت m^2/g ارائه می نماید. نتایج آزمون BET برای نمونه ساختار متخلخل بدست آمده نشان دهنده سطح ویژه $22/3 m^2/g$ و در مقایسه با مقادیر گزارش شده در منابع برای سطح ویژه فیلم متراکم (کمتر از m^2/g ۰/۰۱) [۱] نشان دهنده بهبود چشمگیر سطح ویژه در اثر ایجاد تخلخل در زمینه پلیمر بود. این میزان سطح ویژه منجر به بهبود فرایند نفوذ و جذب سنجیدنی در داخل لایه حساس و در نتیجه بهبود حساسیت آن خواهد شد. به منظور بررسی رفتار کامپوزیت رسانای تهیه شده به عنوان لایه حساس حسگر، رفتار تغییرات مقاومت الکتریکی این لایه ها در حضور سنجیدنی های مختلف مورد مطالعه قرار داده شد. شکل ۳ رفتار تغییر مقاومت الکتریکی لایه های متراکم و متخلخل را در مقابل غلظت $100 ppm$ (بخش بر میلیون) از بخار تولوئن به عنوان نمونه نشان می دهد. در ابتدا کامپوزیت رسانای متراکم به عنوان لایه حساس حسگر در معرض بخارات تولوئن

ساختار متخلخل سلول بسته با منافذ کروی می شود؛ در صورتی که تجزیه اسپینودال در ناحیه ناپایدار داخل منحنی اسپینودال اتفاق می افتد و ساختار سلول باز با منافذ به هم پیوسته ایجاد می کند [۱۴-۱۶].

به منظور بررسی بهتر و دقیق تر ساختار لایه حساس تهیه شده از آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی استفاده شده است. برای این منظور ابتدا فیلمی از محلول سه گانه پلیمر/حلال/ضدحلال بر روی شیشه با ضخامت $50 \mu m$ میکرون ریخته گری شده و پس از تبخیر حلال و ضدحلال و تکمیل فرایند جدایی فازی، نمونه فیلم خشک از سطح شیشه جدا و به مدت ۲۴ ساعت در آن خلاء در دمای محیط خشک شد تا هرگونه حلال و ضدحلال باقی مانده از سیستم خارج شود. از این نمونه فیلم آزاد به عنوان بررسی ساختار متخلخل استفاده شده است. شکل ۲ تصویری از سطح آزاد فیلم (فصل مشترک با هوا) و سطح مقطع فیلم تهیه شده را نشان می دهد.

همان طور که در تصویر ۲-الف مشخص است سطح فیلم پلیمری رسانای تشکیل شده کاملاً متراکم بود. در فرایندهای تشکیل غشا به روش جدایی فازی القایی با ضدحلال، تبخیر حلال از سطوح بالایی و در تماس با هوا آغاز می شود. در این لایه از آنجا که تبخیر حلال سریع است، جدایی فازی بین زنجیرهای پلیمر و ضدحلال به سرعت اتفاق می افتد. بنابراین زنجیرهای پلیمری فرصت کافی برای خوشه ای شدن و جدایی فازی کامل را ندارند و به سرعت به حالت شیشه ای خود می رسند و ساختارشان تثبیت می شود در نتیجه فقط در حد تشکیل گرهک های (Nodule) چند

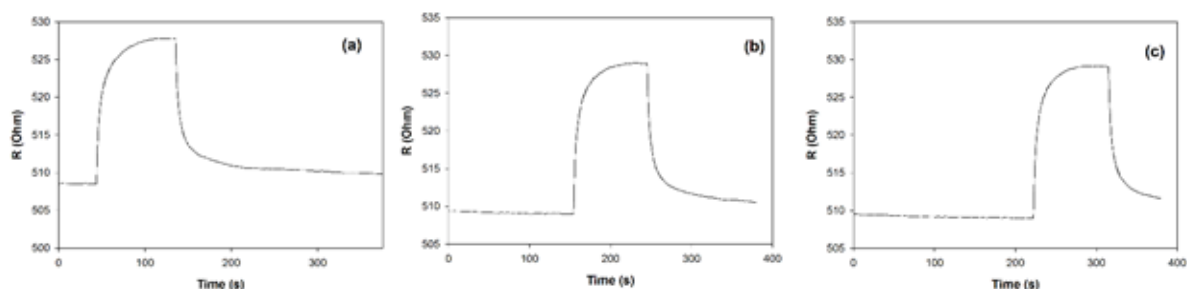


شکل ۳. پاسخ (الف) لایه حساس متراکم PLA/CNT و (ب) لایه حساس متخلخل PLA/CNT در مقابل غلظت $100 ppm$ از بخار تولوئن
Figure 3: Response of (a) dense PLA/CNT and (b) porous PLA/CNT sensitive layer toward 100 ppm concentration of toluene

قرار داده شد. نتایج بدست آمده نشان دهنده عدم پاسخ این لایه متراکم به غلظت $100 ppm$ (بخش بر میلیون) از بخار تولوئن بود. سپس لایه حساس متخلخل در معرض بخارات $100 ppm$ از بخار تولوئن

آنگسترومی جدایی فازی می کنند و همچنان به صورت متراکم باقی می مانند [۱۶]. در شکل ۲-ب ساختار سطح مقطع فیلم کامپوزیت پلیمری نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود ساختار متخلخل

هر چرخه، R_b مقاومت الکتریکی پایه در هر چرخه و A_R پاسخ حسگر است. طبق رابطه بالا میزان پاسخ حسگر در هر سه چرخه نشان داده شده به ترتیب برابر با $3/89$ و $3/93$ و $3/93$ درصد و نشان دهنده پاسخ های تقریباً یکسان و رفتار تکرارپذیر کامپوزیت تهیه شده بود. به منظور بررسی بهتر و بیشتر رفتار لایه حساس کامپوزیتی متخلخل تهیه شده، پاسخ پویای آن در مقابل غلظت های مختلف سنجیدنی های هدف مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نشان دهنده مثالی از رفتار پویای این حسگر در مقابل غلظت های 100 ، 200 ، 500 ، 1000 ، 5000 و 10000 ppm از بخار متانول و تولوئن است.



شکل ۴. نحوه تغییرات مقاومت الکتریکی لایه حساس متخلخل PLA/CNT در مقابل غلظت بخار 50000 ppm از کلروفرم در سه چرخه مختلف
Figure 4: Repeatability of porous PLA/CNT sensitive layer toward 50000 ppm concentration of chloroform

همان طور که در شکل ها مشخص است زمانی که لایه حساس در معرض بخارات سنجیدنی قرار می گیرد مقاومت الکتریکی آن به طور ناگهانی افزایش می یابد. این افزایش ناگهانی به دلیل نفوذ مولکول های بخار به لایه کامپوزیت پلیمری رسانا و جذب در لابلای زنجیرهای پلیمر است. این جذب مولکول های سنجیدنی سبب تورم زمینه پلیمری، نرم کنندگی موضعی پلیمر در محل فصل مشترک پلیمر- نانولوله کربنی و بنابراین برهم خوردن ساختار شبکه سه بعدی رسانا در زمینه پلیمر می شود. نتیجه این اتفاق افزایش فاصله بین نانولوله های کربنی و در نتیجه افزایش مقاومت الکتریکی کامپوزیت است [۱۷، ۱۸]. چنین رفتاری کاملاً برگشت پذیر است و زمانی که لایه حساس مجدداً در معرض هوای پاک قرار می گیرد، مولکول های سنجیدنی از سطح لایه حساس واجذب شده و با تشکیل مجدد ساختار رسانا مقاومت الکتریکی به میزان مقاومت پایه باز می گردد. البته این برگشت پذیری در برخی موارد به صورت کاملاً صد درصد اتفاق نمی افتد که علت این پدیده می تواند به دام افتادن مولکول های سنجیدنی داخل زمینه پلیمر به دلیل برهم کنش با سطح نانولوله یا زمینه پلیمری باشد. به این منظور راهکارهایی مانند افزایش دمای لایه حساس به منظور تسریع فرایند واجذب سنجیدنی و بهبود فرایند برگشت پذیری پیشنهاد شده است [۱۹].

قرار گرفته و رفتار برگشت پذیر حسگر مشاهده شد؛ به طوری که با قرارگیری لایه حساس در معرض بخار سنجیدنی، مقاومت الکتریکی افزایش یافت و با قطع جریان بخار هدف و قرارگیری لایه حساس در معرض هوای پاک مقاومت الکتریکی به مقدار پایه برگشت. در حالتی که لایه حساس متراکم است، به دلیل ضخامت زیاد نمونه و همچنین غلظت ناچیز سنجیدنی، نفوذ سنجیدنی در زمینه پلیمری به خوبی انجام نمی گیرد. در نتیجه برهم کنش مناسبی بین توده زمینه پلیمر و بخارات سنجیدنی اتفاق نمی افتد. اما با ایجاد تخلخل در زمینه پلیمر، نسبت سطح به حجم و حجم

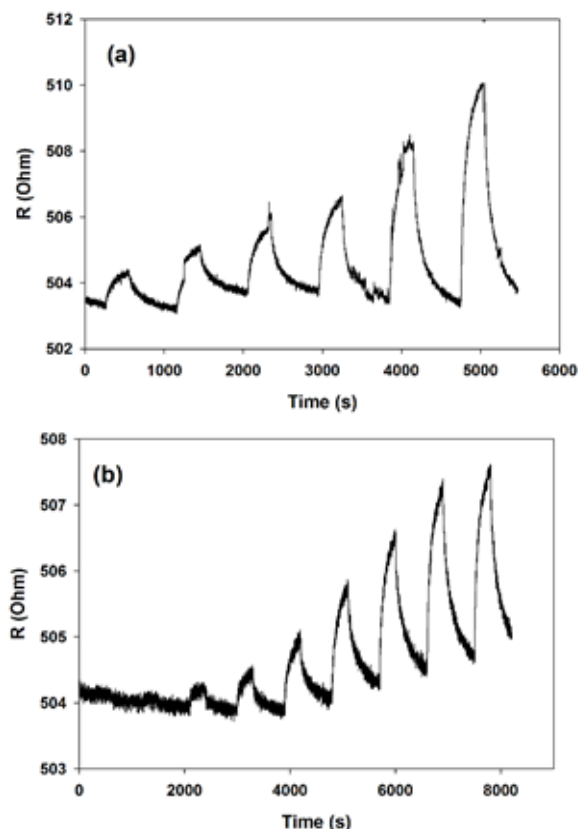
ویژه کامپوزیت به شدت افزایش می یابد. این افزایش شدید در سطح ویژه سبب نفوذ آسان سنجیدنی به درون زمینه پلیمری می شود. در این حالت امکان دسترسی مولکول های بخار هدف به مواضع حساس لایه کامپوزیتی یعنی سطح نانولوله های کربنی و همچنین فصل مشترک نانولوله ها با زمینه پلیمر به شدت افزایش می یابد و سبب بهبود پاسخ و پارامترهای عملیاتی حسگر می شود.

یکی از آزمون های بسیار مهم جهت بررسی رفتار حسگرهای بخار آزمون تکرارپذیری است. این آزمون بیانگر نحوه تغییرات مقاومت الکتریکی لایه حساس در مقابل غلظت های یکسان از بخار سنجیدنی ثابت است. شکل ۴ روند تغییرات مقاومت الکتریکی لایه حساس متخلخل PLA/CNT را در مقابل غلظت 50000 ppm بخار کلروفرم در سه مرحله پشت سر هم نشان می دهد. همان طور که در شکل مشخص است رفتار حسگر در هر سه چرخه یکسان بود.

در این دسته از حسگرهای مقاومتی میزان پاسخ به صورت درصد تغییرات مقاومت الکتریکی لایه حساس طبق رابطه زیر بیان می شود:

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

در این رابطه R_{max} میزان بیشینه مقاومت الکتریکی در

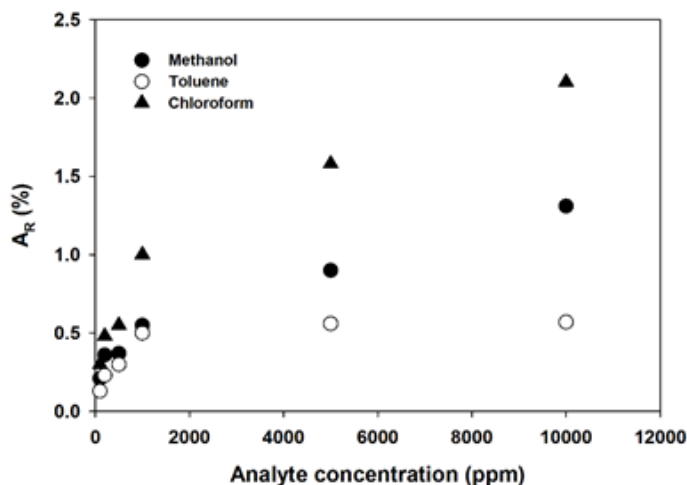


شکل ۵. پاسخ دینامیک حسگر متخلخل PLA/CNT در مقابل غلظت‌های ۱۰۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ ppm از بخار (الف) متانول و (ب) تولوئن

Figure 5. Dynamic response of porous PLA/CNT sensitive layer toward 5000, 1000, 500, 200, 100, and 10000 ppm concentration of (a) methanol and (b) toluene

زمان میزان مقاومت پایه افزایش یافته و انحراف از مقاومت پایه (Baseline drift) مشاهده می‌شود. همان‌طور که بیان شد علت این پدیده به دلیل عدم واجذب مناسب مولکول‌های بخار از زمینه پلیمر لایه حساس است. نکته دیگر آن است که در هر دو مورد با افزایش غلظت سنجیدنی میزان پاسخ حسگر هم

همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود پاسخ لایه حساس در مقابل غلظت‌های مختلف بخار متانول برگشت پذیر است و پس از قطع جریان بخار هدف و برقراری جریان هوای پاک مقاومت الکتریکی به سرعت به میزان مقاومت پایه باز می‌گردد. اما در مورد بخار تولوئن رفتار برگشت پذیری کمتری دارد و با گذشت



شکل ۶. منحنی حساسیت و انتخاب پذیری لایه حساس متخلخل PLA/CNT در مقابل غلظت‌های مختلف بخار کلروفرم، متانول و تولوئن

Figure 6. Sensitivity and selectivity of porous PLA/CNT toward various concentration of chloroform, methanol, and toluene

افزایش یافت.

به منظور بررسی بهتر رفتار پاسخ حسگر در مقابل غلظت های مختلف بخارات سنجیدنی هدف، متحنی حساسیت این لایه حساس در مقابل غلظت های مختلف بخار کلروفرم، متانول و تولوئن در شکل ۶ رسم شده است.

همان طور که در شکل مشخص است در تمامی غلظت های مورد بررسی شدت پاسخ لایه حساس متخلخل در مقابل بخارات کلروفرم بیشتر از متانول و تولوئن بوده است. روند تغییرات پاسخ برای لایه حساس تهیه شده در مقابل بخارات ذکر شده به ترتیب زیر است:

$$A_{R,Chloroform} > A_{R,Methanol} > A_{R,Toluene}$$

در حالت کلی روند تغییرات پاسخ حسگر در مقابل بخارات سنجیدنی، به پارامترهای مختلفی از جمله برهم کنش ترمودینامیکی بین پلیمر و سنجیدنی، اندازه مولکول نفوذ کننده، ضریب دی الکتریک سنجیدنی و غیره وابسته است [۲۰، ۱۲]. یکی از پارامترهای بسیار مهم برای بیان میزان شدت پاسخ حسگرهای پلیمری برهم کنش بین پلیمر و سنجیدنی مورد نظر است. هرچه میزان برهم کنش بین پلیمر و بخارات سنجیدنی بیشتر باشد حلالیت بخار جذب شده و مایع شده در لایه حساس بیشتر می شود. در این حالت امکان تورم زمینه پلیمری و در نتیجه برهم خوردن شبکه رسانایی که منجر به افزایش مقاومت الکتریکی می شود، بیشتر می گردد. این پدیده باعث افزایش شدت پاسخ لایه حساس پلیمری به بخار سنجیدنی هدف می شود. یکی از پارامترهای متداول بیان کننده میزان برهم کنش بین پلیمر و حلال پارامتر برهم کنش فلوری-هاگینز است که به صورت زیر بیان می شود:

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

در این رابطه δ_p و V_M ، R ، T ، δ_s به ترتیب بیانگر حجم مولی حلال، ثابت جهانی گازها، دما، پارامتر حلالیت هیلدبراند حلال و پارامتر حلالیت هیلدبراند پلیمر است. در جدول ۱ مشخصات پلیمر و سنجیدنی های مورد نظر و همچنین پارامتر برهم کنش فلوری-هاگینز محاسبه و ارائه شده است [۲۲، ۲۱].

نتایج جدول نشان دهنده روند زیر برای تغییرات پارامتر برهم کنش فلوری-هاگینز است:

$$\chi_{PLA-Chloroform} < \chi_{PLA-Methanol} < \chi_{Toluene}$$

هرچه پارامتر برهم کنش فلوری-هاگینز به صفر نزدیک تر باشد نشان دهنده برهم کنش بهتر بین دو جزء است و هرچه بزرگتر باشد بیانگر تنفر نسبی بیشتر بین پلیمر و حلال است. نتایج جدول ۱ نشان می دهد که بیشتر تمایل و برهم کنش بین پلی(لاکتیک اسید) و کلروفرم است و این میزان تمایل از متانول به تولوئن کاهش می یابد. روند نشان داده شده توسط پارامتر برهم کنش فلوری-هاگینز به طور کامل روند تغییرات پاسخ حسگر را توجیه می کند.

نتایج بدست آمده نشان دهنده پتانسیل بالای لایه حساس ساخته شده در شناسایی بخارات آلی فرار است. همچنین این نتایج بیانگر امکان استفاده تخلخل و افزایش سطح ویژه به عنوان یک اهرم قدرتمند در بهبود پارامترهای عملیاتی حسگر می باشد.

۴- جمع بندی

لایه حساس متخلخل حسگر کامپوزیت رسانای پلیمری بر پایه پلی(لاکتیک اسید)/نانولوله کربنی به روش جدایی فازی سه جزئی القایی با ضدحلال تهیه شد. در این کار از کلروفرم به عنوان حلال و از اتانول به عنوان ضدحلال استفاده شد. ایجاد تخلخل در زمینه پلیمری با این روش سبب بهبود سطح ویژه زمینه پلیمری شد؛ به طوری که نتایج آزمون BET نشان دهنده افزایش سطح ویژه تا $22/3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ بود. ساختار متخلخل بدست آمده با افزایش نسبت سطح به حجم سبب افزایش ضریب نفوذ و جذب سنجیدنی در زمینه پلیمری و مواضع حساس حسگر مانند فصل مشترک نانولوله کربنی و پلیمر شد. پاسخ لایه حساس ساخته شده در مقابل بخارات کلروفرم، تولوئن و متانول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که لایه حساس متراکم هیچ پاسخی در مقابل غلظت 100 ppm از تولوئن بروز نمی دهد؛ در حالی که لایه متخلخل پاسخی در حدود $0/14$ درصد نشان داد. همچنین نتایج بدست آمده نشان دهنده بهترین میزان پاسخ به کلروفرم و ضعیف ترین میزان پاسخ به تولوئن بود. روند تغییرات پاسخ

جدول ۱. مشخصات فیزیکی حلال و پلیمر و پارامتر برهم کنش محاسبه شده

Table 1. Physical Properties of polymer and solvents and calculated interaction parameters

	$V_M (\text{cm}^3/\text{mol})$	$\delta (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	χ_{12}
Chloroform	79.7	19.0	0.62
Methanol	40.7	29.7	0.65
Toluene	106.3	18.2	1.16
PLA	-	23.4	-

حسگر طبق پارامترهای ترمودینامیکی مانند پارامتر برهم کنش فلوری-هاگینز مورد بررسی قرار گرفت. مطابق مقادیر محاسبه شده از پارامتر برهم کنش فلوری-هاگینز بیشترین تمایل و برهم کنش بین پلی(لاکتیک اسید) و کلروفرم و سپس متانول و تولوئن بود. این روند تغییرات، روند چگونگی انتخاب پذیری لایه حساس ساخته شده را تفسیر کرد.

مراجع

- [1] E. Danesh, S.R. Ghaffarian, P. Molla-Abbasi, Non-solvent induced phase separation as a method for making high-performance chemiresistors based on conductive polymer nanocomposites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 567-562 (2011) 155.
- [2] J. Gardner, Bartlett, Philip N, *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, 1991.
- [3] P. Molla-Abbasi, M. Shabanian, A bulky aromatic functional polyimide composite as a sensitive layer for the detection of organic compound biomarkers, *Iranian Polymer Journal*, 211-203 (2019) 28.
- [4] M.C. Lonergan, E.J. Severin, B.J. Doleman, S.A. Beaber, R.H. Grubbs, N.S. Lewis, Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black-Polymer Resistors, *Chemistry of Materials*, 2312-2298 (1996) 8.
- [5] B.J. Doleman, M.C. Lonergan, E.J. Severin, T.P. Vaid, N.S. Lewis, Quantitative Study of the Resolving Power of Arrays of Carbon Black-Polymer Composites in Various Vapor-Sensing Tasks, *Analytical Chemistry*, -4177 (1998) 70 4190.
- [6] B. Kumar, M. Castro, J.-F. Feller, Tailoring the chemo-resistive response of self-assembled polysaccharide-CNT sensors by chain conformation at tunnel junctions, *Carbon*, 50 3634-3627 (2012).
- [7] J. Lu, B. Kumar, M. Castro, J.-F. Feller, Vapour sensing with conductive polymer nanocomposites (CPC): Polycarbonate-carbon nanotubes transducers with hierarchical structure processed by spray layer by layer, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2009) 140 460-451.
- [8] P. Molla-Abbasi, S.R. Ghaffarian, E. Dashtimoghadam, Wrapping carbon nanotubes by biopolymer chains: Role of nanointerfaces in detection of vapors in conductive polymer composite transducers, *Polymer Composites*, (2015) n/a-n/a.
- [9] A.K. Sharma, A. Mahajan, R. Bedi, S. Kumar, A. Debnath, D. Aswal, Non-covalently anchored multi-walled carbon nanotubes with hexa-decafluorinated zinc phthalocyanine as ppb level chemiresistive chlorine sensor, *Applied Surface Science*, 209-202 (2018) 427.
- [10] X. Wang, Y. Li, J. Pionteck, Z. Zhou, W. Weng, X. Luo, Z. Qin, B. Voit, M. Zhu, Flexible poly (styrene-butadiene-styrene)/carbon nanotube fiber based vapor sensors with high sensitivity, wide detection range, and fast response, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 904-896 (2018) 256.
- [11] P. Molla-Abbasi, S. Ghaffarian, Decoration of carbon nanotubes by chitosan in a nanohybrid conductive polymer composite for detection of polar vapours, *RSC Advances*, 4 30913-30906 (2014).
- [12] P. Molla-Abbasi, S. Reza Ghaffarian, E. Dashtimoghadam, Wrapping carbon nanotubes by biopolymer chains: role of nanointerfaces in detection of vapors in conductive polymer composite transducers, *Polymer Composites*, 2810-2803 (2016) 37.
- [13] H. Qi, J. Liu, J. Pionteck, P. Pötschke, E. Mäder, Carbon nanotube-cellulose composite aerogels for vapour sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26-20 (2015) 213.
- [14] H. Matsuyama, M. Nishiguchi, Y. Kitamura, Phase separation mechanism during membrane formation by dry-cast process, *Journal of applied polymer science*, (2000) 77 783-776.
- [15] H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Uesaka, Membrane formation and structure development by dry-cast process, *Journal of Membrane Science*, 288-271 (1997) 135.
- [16] H. Matsuyama, M. Tachibana, T. Maki, M. Teramoto, Light-scattering study on porous membrane formation by dry-cast process, *Journal of applied polymer science*, (2002) 86 3209-3205.
- [17] M. Castro, B. Kumar, J.F. Feller, Z. Haddi, A. Amari, B. Bouchikhi, Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 219-213 (2011) 159.
- [18] S. Nag, A. Sachan, M. Castro, V. Choudhary, J. Feller, Spray layer-by-layer assembly of POSS functionalized CNT quantum chemo-resistive sensors with tuneable selectivity and ppm resolution to VOC biomarkers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 373-362 (2016) 222.
- [19] E. Danesh, F. Molina-Lopez, M. Camara, A. Bontempi, A.V. Quintero, D. Teyssieux, L.

Thiery, D. Briand, N.F. de Rooij, K.C. Persaud, Development of a New Generation of Ammonia Sensors on Printed Polymeric Hotplates, Analytical Chemistry, 8958-8951 (2014) 86.

[20] B. Kumar, J.-F. Feller, M. Castro, J. Lu, Conductive bio-Polymer nano-Composites (CPC): Chitosan-carbon nanotube transducers assembled via spray layer-by-layer for volatile organic compound sensing, Talanta, (2010) 81 915-908.

[21] C.M. Hansen, Hansen solubility parameters: a user's handbook, CRC press, 2007.

[22] B. Kumar, M. Castro, J.-F. Feller, Poly (lactic acid)-multi-wall carbon nanotube conductive biopolymer nanocomposite vapour sensors, Sensors and Actuators B: Chemical, (2012) 161 628-621.