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

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),
Vol. 29, No. 5, 441-452
December 2016-January 2017
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Preparation of Gas Sensor Based on Polymer Nanocomposite for Qualitative Detection of Hydrogen Solfide

Elaheh Ghazizadeh[1], Shadi Hassanajili[2*], and Mahmoudreza Hojjati[1]

1. Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 71993-1, Shiraz, Iran
2. Department of Chemical Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Postal Code: 7193616511, Shiraz, Iran

Received: 4 January 2016, accepted: 27 August 2016

ABSTRACT

Hydrogen sulfide (H_2S), a by-product often produced in petrochemical processes, is well known as a dangerous and highly toxic gas to living organisms. The smell of H_2S concentration of higher than 100 ppm can cause severe biological condition. Therefore, the detection of this gas is a crucial issue. In this work, nanocomposite porous films of polyurethane/silver (PU/Ag) and poly(vinylchloride)/silver (PVC/Ag) consisting of 7 wt% nanoparticles were fabricated by phase inversion method and studied its qualitative detection capacity for H_2S. The results indicated that after exposure to 50 ppm H_2S, black points appeared on the surface of the test films within 10 min. However, the color completely disappeared when the films were left in the air for 20 min. Structural characteristics of the nanocomposites were studied by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD) and thermal gravimetric analysis (TGA) to confirm possible interactions which may have formed between the polymers and nanoparticles. According to the results, Ag nanoparticles were well dispersed in PU and PVC matrices giving particle sizes of less than 62 and 76 nm, respectively. The observations revealed that two recommended nanocomposites (PU/Ag and PVC/Ag) could be used for detection of hydrogen sulfide at low level concentration. The response of Ag-embedded polymer films toward H_2S vapour showed a better detection by PU/Ag compared to PVC/Ag. Therefore, the suggested silver nanoparticle-loaded PU and PVC sensor films are easily portable, simple to use and cost-less compared with other types of hydrogen sulfide sensors.

Keywords:
hydrogen sulfide,
sensor,
poly(vinyl chloride),
polyurethane,
silver nanoparticles

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ajili@shirazu.ac.ir

Please cite this article using:
Ghazizadeh E., Hassanajili Sh., and Hojjati M., Fabrication of Nanocomposite Films as Gas Sensor Material for Qualitative Detection of Hydrogen Solfide, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 441-452, 2017.

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

ساخت حسگر گازی برپایه نانوکامپوزیت پلیمر برای شناسایی کیفی هیدروژن سولفید

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۵،
صفحه ۴۵۲-۴۴۱، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

الهه قاضی‌زاده[۱]، شادی حسن‌آجیلی[۲*]، محمودرضا حجتی[۱]

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران، صندوق پستی ۱-۷۱۹۹۳
۲- شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، بخش مهندسی شیمی، کد پستی ۷۱۹۳۶۱۶۵۱۱

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۵/۶/۶

چکیده

هیدروژن سولفید (H_2S) به‌عنوان گاز خطرناک و بسیار سمی برای موجودات زنده، شناخته شده که اغلب به شکل محصول جانبی در فرایندهای پتروشیمی تولید می‌شود. استنشاق این گاز در غلظت‌های بیشتر از ppm ۱۰۰ حس بویایی را به مقدار شدیدی کاهش می‌دهد. بنابراین، شناسایی این گاز در محیط‌های صنعتی ضروری تلقی می‌شود. در پژوهش حاضر، فیلم‌های نانوکامپوزیت متخلخل پلی‌یورتان-نقره و پلی(وینیل کلرید)-نقره حاوی ٪۷ وزنی نقره با روش تبادل فازی به‌عنوان حسگر کیفی هیدروژن سولفید ساخته و بررسی شده است. نتایج نشان داد، با قرارگرفتن نمونه‌ها در معرض ppm ۵۰ گاز H_2S به‌مدت min ۱۰، نقاط سیاه رنگی روی سطوح آن‌ها آشکار شد. با وجود این، تغییر رنگ در فیلم‌ها پس از قرارگرفتن در هوا به‌مدت min ۲۰ از میان رفت. برای شناسایی خواص ساختاری نانوکامپوزیت‌ها و مطالعه برهم‌کنش نانوذرات و پلیمرها از میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR)، پراش پرتو X (XRD) و گرماوزن‌سنجی (TGA) استفاده شد. نتایج نشانگر پخش یکنواخت ذرات نقره در ماتریس‌های متخلخل PU و PVC بود. بررسی‌ها نشان داد، دو نانوکامپوزیت پیشنهادی (PU/Ag و PVC/Ag) می‌توانند برای شناسایی مقادیر کم گاز هیدروژن سولفید مناسب باشند. نتایج حاصل نشانگر پاسخ‌گویی آشکارتر حسگر برپایه پلی‌یورتان نسبت به پلی(وینیل کلرید) به وجود گاز بود. بنابراین، حسگرهای فیلمی PU و PVC حاوی نانوذرات نقره که در این بررسی پیشنهاد شد، می‌توانند قابلیت مناسب‌تری برای حمل و استفاده داشته و نیز نسبت به انواع حسگرهای هیدروژن سولفید، ارزان‌تر باشند.

واژه‌های کلیدی

هیدروژن سولفید،
حسگر،
پلی(وینیل کلرید)،
پلی‌یورتان،
نانوذرات نقره

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
ajili@shirazu.ac.ir

مقدمه

هیدروژن سولفید گازی بسیار خطرناک، سمی، خورنده، اشتعال‌پذیر با بوی مشخص تخم‌مرغ گندیده است که بوی آن با غلظت حدود ۰/۳ ppb (v/v) در هوا قابل استنشاق است. گاز H_2S به‌طور طبیعی در نفت خام، گاز طبیعی، چشمه‌های آب گرم و غذا موجود است و نیز به شکل صنعتی به‌عنوان محصول فرعی در فرایندهایی نظیر استخراج و تصفیه نفت خام و گاز طبیعی و معادن زغال سنگ تولید می‌شود. این گاز در صنایع شیمیایی نیز کاربرد دارد [۷-۱].

گاز H_2S به سرعت به‌وسیله استنشاق جذب شش‌ها می‌شود. مطالعات بسیار روی انسان نشان می‌دهد، قرارگرفتن در معرض H_2S در غلظت‌های کم باعث تحریک حس بویایی می‌شود و در غلظت‌های زیاد اثرهای نامطلوب بسیار زیادی روی دستگاه تنفسی دارد. به‌طوری که استنشاق این گاز با غلظت ۱۰۰۰-۵۰۰ ppm به‌مدت ۳۰ min باعث از کارافتادن دستگاه تنفسی شده و می‌تواند به بیهوشی همراه با بیماری‌های عصبی و در بعضی شرایط به مرگ منجر شود [۱،۵]. وجود گاز در محیط در غلظت‌های کم با حس بویایی قابل شناسایی است، اما قرار گرفتن آنی در معرض گاز با غلظت‌های زیاد یا کم برای مدت طولانی باعث از کارافتادن عصب‌های بویایی شده و حس بویایی به‌طور موقت از کار می‌افتد. از این‌رو، شناسایی این گاز در محیط‌های کاری ضروری تلقی می‌شود [۵،۶].

برای شناسایی گاز H_2S روش‌های متعددی وجود دارد که یکی از آن‌ها استفاده از حسگرهای نوری است. این حسگرها ضمن داشتن ساختار ساده، از نظر اقتصادی هزینه کمی دارند و قابل حمل هستند. در ساخت این حسگرها از غشای گزینش‌پذیر به همراه ماده‌ای رنگی برای شناسایی گاز استفاده می‌شود [۱].

در سال‌های گذشته مطالعات زیادی روی عامل رنگی مناسب برای شناسایی گاز H_2S انجام شده است. Hawkins و همکاران [۳] حسگری ساده برای شناسایی دیداری H_2S ساختند. در این حسگر فیلم نقره کلوئیدی روی غشای پلی(وینیل کلرید) قرار داده شد. زمانی که حسگر در معرض H_2S قرار می‌گیرد، تغییر رنگ زرد به سیاه در آن مشاهده می‌شود. این حسگر به غلظت ۱ ppm از هیدروژن سولفید در مدت ۱۰ min و به غلظت ۰/۱ ppm در مدت ۶۰ min پاسخ‌گوست.

Choi و همکاران [۴] موفق به ساخت حسگر حساس به H_2S شدند که در آن تترااکتیل آمونیوم فلوئورسان جیوه (II) استات و تری-n-بوتیل فسفات در ماتریس پلیمری PVC قرار داده شده است. این حسگر در محدوده غلظت ۱۵-۰ ppm از H_2S پاسخ‌گویی خوب، خطی و برگشت‌پذیر می‌دهد و زمان پاسخ‌گویی و احیا در آن به‌ترتیب ۲ و ۵ s است.

Wallace و همکاران [۸] با سنتز مولکول رنگی Cu(II) و قراردادن آن در شبکه پلیمری پلی‌سیلیکون آکریلات که پلیمری نفوذپذیر نسبت به گاز است، موفق به شناسایی گاز H_2S در غلظت کمتر از ۱۰ ppm در زمان ۲ min شدند. در این مطالعه مشاهده شد، با نفوذ H_2S به ساختار غشا Cu(II) به Cu(I) تجزیه می‌شود.

در پژوهش دیگری که روی حسگرهای گاز H_2S انجام شده، نقاط کوانتومی CdSe/Cds (QDs)، ماده‌ای با خاصیت فلوئورسان، در پلی‌دی‌متیل سیلوکسان که پلیمری شفاف و تراوا نسبت به گاز است، توزیع شد. این حسگر قابلیت پاسخ‌گویی به غلظت ۱۰ ppm از H_2S را در زمان ۱ min دارد و اگر به‌مدت ۲ h در هوای آزاد قرار داده شود، بازیابی شده و قابل استفاده مجدد است [۵].

در سال‌های اخیر نانوذرات فلزی به دلیل اندازه بسیار کوچک، سطح ویژه زیاد، همچنین ویژگی‌های ذاتی از جمله رسانایی الکتریکی زیاد و خواص منحصر به‌فرد نوری این قابلیت را دارند که انقلابی در صنعت حسگرها ایجاد کنند [۹]. از میان نانوذرات فلزی، نقره در سامانه‌های نانوحسگر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نقره به‌خوبی با هیدروژن سولفید واکنش داده و محصول واکنش رسوب سیاه‌رنگ سولفید نقره (Ag_2S) یا تارنیش با خواص نوری و الکتریکی متفاوت است. این فلز بیشتر به شکل نانوذرات در کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، زیرا ذرات در ابعاد نانو خواص متفاوتی نسبت به حالت توده دارند و به دلیل افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و در نتیجه واکنش‌پذیری بیشتر سطحی، بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند. سازوکار شناسایی در آن‌ها می‌تواند براساس اثر نانوذرات نقره بر ویژگی‌های الکتریکی نانوکامپوزیت یا تغییر در ویژگی‌های نوری تشدید پلاسمون سطحی موضعی نانوذرات نقره در نتیجه واکنش با گاز باشد [۶،۹،۱۰]. بر این اساس در پژوهش Mironenko و همکاران [۹] از پوشش نانوکامپوزیت کیتوسان-نقره روی بستر سیلیکونی به‌عنوان حسگر نوری برای شناسایی کمی گاز H_2S در محدوده ۰/۱ ppm تا ۱۰۰ ppm استفاده شده است. شایان ذکر است، در بیشتر مقالات ارائه شده که از نقره برای شناسایی گاز استفاده شده، مبنای آن تغییر خواص نوری بوده و برای اندازه‌گیری آن استفاده از روش‌های طیف‌بینی ضروری است. اما، در کار اخیر سعی بر آن شد که از روشی ساده و دیداری بدون نیاز به تجهیزات جانبی برای تشخیص گاز استفاده شود. بدین منظور، با ترکیب خواص منحصر به‌فرد نانوذرات نقره با دو پلیمر لاستیکی و شیشه‌ای به ترتیب پلی‌یورتان و پلی‌وینیل کلرید، نانوکامپوزیت‌های متخلخلی از PU/Ag و PVC/Ag به روش وارونگی فاز تهیه شد تا با سازوکار انحلال‌پذیری و نفوذ گاز، واکنش با نانوذرات و از راه تغییر رنگ، گاز

هیدروژن سولفید شناسایی شود. همچنین، برای بررسی مشخصات و ساختار پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها، توزیع نانوذرات نقره در ماتریس پلیمری و مقاومت گرمایی حسگر از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، آزمون زاویه تماس (CA)، طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR)، پراش پرتو X (XRD)، گرماوزن‌سنجی (TGA) و آزمون تخلخل استفاده شد. نتایج حاصل نشان‌دهنده پاسخ‌گویی بهتر حسگر برپایه پلی‌یورتان نسبت به پلی‌وینیل کلرید به وجود گاز بود.

تجربی

مواد

در پژوهش حاضر، پلی(وینیل کلرید) (PVC) استفاده شده با متوسط وزن مولکولی ۸۰۰۰۰ از شرکت Sigma-Aldrich، پلی‌اتریورتان (PU) با نام تجاری LPR9060EF از شرکت Coim ایتالیا، نانوذرات نقره (Ag Nps) محصول کشور Hong Kong، با خلوص ٪۹۹/۹ و به رنگ مشکی و متوسط اندازه ذرات ۲۰ nm و حلال دی‌متیل فرمامید (DMF) از شرکت Merck آلمان خریداری و استفاده شد. در تمام مراحل آزمایش از آب یون‌زدوده دوبار تقطیر شده استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای ساخت غشای پلیمری از فیلم‌کش با تیغه تنظیم‌شدنی ساخت شرکت پیشتاز پلیمر سپاهان اصفهان و برای یکنواخت‌کردن نانوذرات از دستگاه فراصوت کاونده‌ای با توان ۴۰۰ W و کاونده ۱۲ mm ساخت شرکت فراسود استفاده شد. برای آزمون‌های این پژوهش، دستگاه FE-SEM مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan جمهوری چک، دستگاه زاویه تماس مدل DSA100 ساخت شرکت Kruss آلمان، طیف‌سنج زیرقرمز حاوی سلول ATR مدل Vector 22 ساخت Brussels آلمان، طیف‌سنج پراش پرتو X مدل Durker AXS D8-Advance و گرماوزن‌سنج محصول شرکت Mettler Toledo به‌کار گرفته شد. سیلندر گاز هیدروژن سولفید برای آزمودن حسگرها از شرکت ماهان گاز خریداری و استفاده شد. در این پژوهش از دو پلیمر متفاوت، برای ساخت حسگر و دست‌یابی به بهترین نتیجه استفاده شد. برای آماده‌سازی محلول‌های پلیمری بدین ترتیب عمل شد:

ابتدا محلول حاوی ٪۱۰ (وزنی/حجمی) PVC [۱۱] در مقدار کافی حلال DMF در شیشه در بسته تهیه شد. در شیشه دیگری محلول شامل ٪۱۵ (وزنی/حجمی) از PU در مقدار کافی حلال DMF حل شد. پس از حل‌شدن کامل پلیمرها در حلال به هر یک از محلول‌ها ٪۷ وزنی نانوذرات نقره اضافه شد. محلول‌های ساخته شده برای یکنواخت‌شدن و توزیع بهتر نانوذرات به‌مدت ۳۰ min فراصوت‌دهی شدند. سپس، محلول‌ها در دمای ۴۰°C به‌وسیله فیلم‌کش با ضخامت ۵۰۰ μm روی شیشه‌های تمیز ریخته‌گری شدند. محلول‌های ریخته‌گری شده در حمام انعقاد حاوی ضدحلال که در این پژوهش از آب مقطر ۲۵°C استفاده شده بود، قرار داده شدند. مدت زمان قرارگرفتن نمونه‌ها در حمام انعقاد برای نمونه‌های حاوی پلی(وینیل کلرید) و پلی‌یورتان به ترتیب ۲۴ و ۷۲ h بود. نمونه‌ها پس از خروج از حمام، به‌مدت یک روز در دمای محیط قرار داده شده تا خشک شوند. برای تعیین گرانروی محلول نانوکامپوزیت پلیمری پیش از ریخته‌گری در دمای ۲۵°C از گرانروی‌سنج دورانی Brukfield مدل DV II + pro استفاده شد. برای این کار حجم مناسبی از نمونه آماده شده (حدود ۵۰ mm) داخل ظرف گرانروی‌سنج ریخته شد و پس از آنکه دمای نمونه به ۲۵°C رسید، آزمون رئومتری برای به‌دست آوردن گرانروی دینامیکی در سرعت برش ۵ s^{-1} انجام شد. برای تعیین تخلخل غشا، چگالی غشای متخلخل و غشای متراکم اندازه‌گیری و از معادله (۱) استفاده شد:

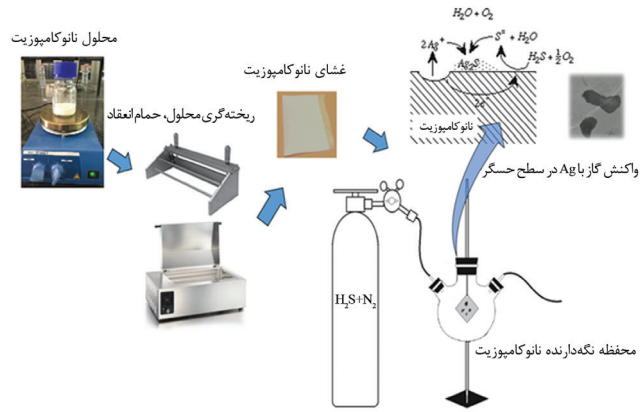
$$\varepsilon(\%) = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_d} \times 100 \qquad (۱)$$

در این معادله، ρ_p و ρ_d به ترتیب چگالی غشای متخلخل و غشای متراکم است. در جدول ۱ گرانروی محلول‌های پلیمری و نیز درصد تخلخل غشاهای برپایه PU و PVC آمده است. شایان ذکر است، در نسبت‌های انتخابی از پلیمر–حلال در محلول‌های ساخته شده، گرانروی محلول نانوکامپوزیت PU/Ag و PVC/Ag یکسان بود تا اثر این عامل در ساخت غشا حذف شود.

پس از آن غشاهای ساخته شده برای تعیین زمان و شدت تغییر رنگ در مجاورت گاز هیدروژن دی‌سولفید به درون محفظه شیشه‌ای متصل به کپسول گاز مخلوط با غلظت ۵۰ ppm از H_2S و دارای یک خروجی به جو مطابق با شکل ۱ انتقال داده شدند.

جدول ۱– گرانروی محلول‌های نانوکامپوزیت پلیمری برپایه PU و PVC در غلظت‌های وزنی به ترتیب ۱۵ و ۱۰ درصد و تخلخل غشاهای به‌دست آمده پس از ریخته‌گری و رسوب‌دهی (دما ۲۵°C).

ماده	گرانروی پویای محلول ریخته‌گری (Pa.s)	تخلخل غشا (٪)
PU/Ag-۷٪	۱/۰۷	۶۱/۳۷
PVC/Ag-۷٪	۱/۰۸	۶۸/۸۴



شکل ۱- طرح کلی ساخت غشای نانوکامپوزیت و بررسی آن با گاز هیدروژن سولفید.

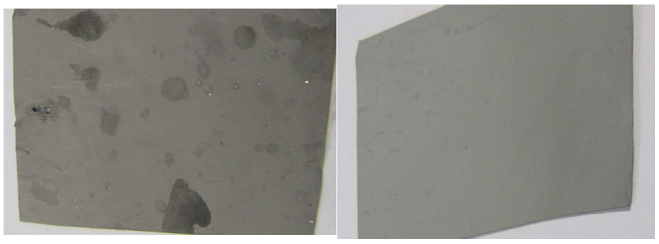
نتایج و بحث

آزمون نانوکامپوزیت‌ها به‌وسیله گاز هیدروژن سولفید

در این آزمون حسگر درون محفظه‌ای شیشه‌ای تعبیه شده که از یک طرف به سیلندر گاز هیدروژن سولفید با غلظت ۵۰ ppm (رقیق شده با نیتروژن) وصل می‌شود و از سوی دیگر خروجی آن به هوای آزاد انتقال می‌یابد. جریان گاز برقرار می‌شود تا تغییرات رنگ حسگر با زمان مشاهده و ثبت شود. شایان ذکر است، نمونه‌ها در دو حالت خشک و مرطوب در معرض گاز قرار داده شدند. H_2S که گازی با خاصیت اسیدی ضعیف است، جذب غشاهای نانوکامپوزیت شده و با نانوذرات نقره توزیع شده در آن‌ها طبق معادله (۲) واکنش می‌داد [۶،۱۲]:

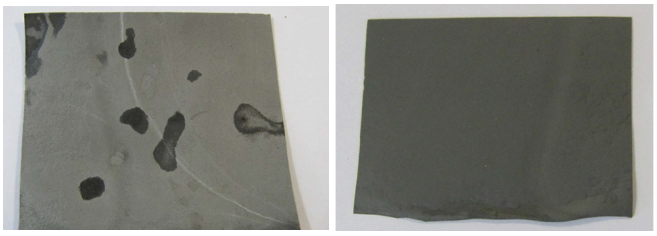
$$Ag_2S + H_2 \longrightarrow 2Ag + H_2S \qquad (۲)$$

محصول این واکنش رسوب سیاه‌رنگ سولفید نقره (Ag_2S) است که از آن برای شناسایی گاز H_2S استفاده می‌شد. این واکنش در مجاورت آب رخ می‌دهد، در واقع رطوبت شروع‌کننده واکنش مزبور است و



(الف) (ب)

شکل ۲- غشای نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- نقره: (الف) پیش و (ب) پس از قرارگرفتن در معرض گاز.



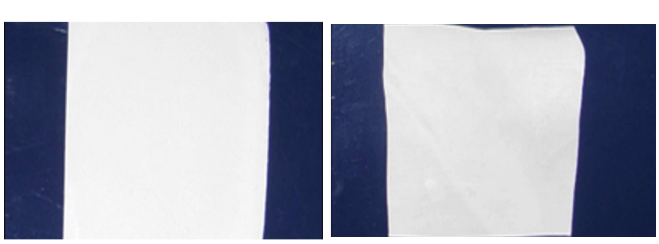
(الف) (ب)

شکل ۳- غشای نانوکامپوزیت پلی(وینیل کلرید)-نقره: (الف) پیش و (ب) پس از قرارگرفتن در معرض گاز.

با افزایش آن سرعت واکنش زیاد می‌شود [۳]. نتایج آزمون نیز این واقعیت را تأیید کرد که در نمونه خشک هیچ تغییر رنگی در مواجهه با گاز رخ نداد، ولی در نمونه مرطوب پس از گذشت ۱۰ min تغییر رنگ قابل دیدی در زمینه خاکستری‌رنگ نانوکامپوزیت‌ها به شکل ایجاد نقاط سیاه‌رنگ ملاحظه شد.

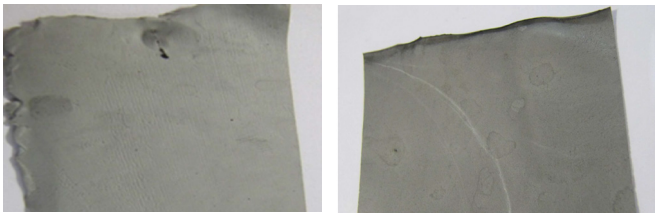
تصاویر غشاهای نانوکامپوزیت PU/Ag و PVC/Ag پیش و پس از قرارگرفتن در معرض گاز به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. مقایسه دو نوع نمونه در شکل‌های ۲ و ۳ نشان‌دهنده پاسخ آشکارتر همراه با وضوح بیشتر نانوکامپوزیت PU/Ag نسبت به نانوکامپوزیت PVC/Ag به وجود گاز است. شایان ذکر است، در درصدهای کمتر از نانوذرات نقره (کمتر از ٪۷ وزنی)، تغییر رنگ در مجاورت گاز نامحسوس بود یا به‌کندی انجام می‌شد. همچنین، ماتریس‌های پلیمری PU و PVC هیچ واکنش یا تغییر رنگی در تماس با H_2S نشان نمی‌دادند. شکل ۴ عدم تغییر رنگ ماتریس‌های پلیمری PU و PVC در معرض گاز H_2S را نشان می‌دهد.

پس از آزمون، با قراردادن نمونه‌ها در هوای آزاد مشاهده شد که حسگرها قابلیت بازیابی مجدد را نیز دارند. سازوکار بازیابی بدین صورت است که با توجه به ناپایداربودن ماده Ag_2S، واکنش (۳) در شرایط اسیدی انجام شده و Ag مجدداً تولید می‌شود [۱۲]. بنابراین، با گذشت زمان رنگ کامپوزیت‌ها به حالت اولیه برمی‌گردد:



(الف) (ب)

شکل ۴- عدم تغییر رنگ در نمونه‌های فیلم: (الف) پلی‌یورتان و (ب) پلی(وینیل کلرید) در معرض گاز هیدروژن سولفید.



(ب) (الف)

شکل ۵- احیای غشای نانوکامپوزیت‌ها: (الف) پلی(وینیل کلرید)-نقره و (ب) پلی‌یورتان-نقره.

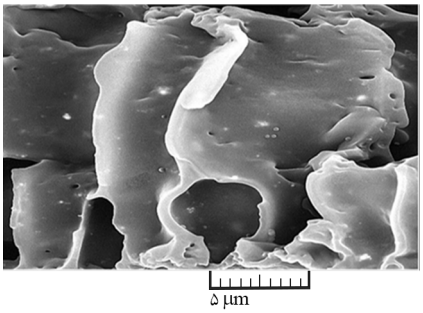
$$Ag_2S + 2H^+ \longrightarrow 2Ag^+ + H_2S \quad (۳)$$

شکل ۵ احیای غشای نانوکامپوزیت‌ها را پس از قرارگرفتن در هوای آزاد به‌مدت ۲۰ min نشان می‌دهد.

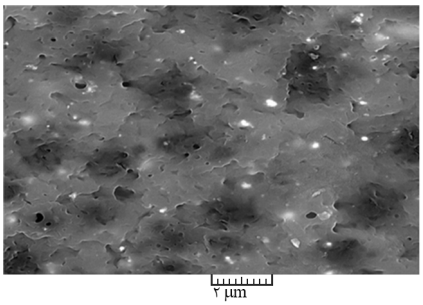
بررسی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها

میکروسکوپ الکترونی پویشی برای بررسی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد. در این آزمون پس از شکست نانوکامپوزیت‌ها درون نیتروژن مایع در دو حالت از سطح رویه و سطح مقطع عکس‌برداری شده است. تصاویر مربوط به سطح رویه و سطح مقطع نانوکامپوزیت‌ها در شکل‌های ۶ تا ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نانوذرات نقره به‌طور یکنواخت در ماتریس‌های پلیمری PU و PVC پراکنده شده‌اند و تجمع محدودی از ذرات در آن‌ها دیده می‌شود. در این سطح از نانوذرات (٪۷ وزنی) PU سازگاری بهتری نسبت به PVC با فاز پراکنده Ag نشان داده‌اند، به‌طوری که متوسط اندازه ذرات نقره در شبکه پلیمری پلی‌یورتان و پلی(وینیل کلرید) به ترتیب ۶۲ و nm ۷۶ است. بنابراین، از آنجا که ابعاد جزء پرکننده در این کامپوزیت‌ها در محدوده nm ۱۰۰-۱ است، نانوکامپوزیت PU/Ag و PVC/Ag در این ترکیب درصد ایجاد شده است [۱۳].

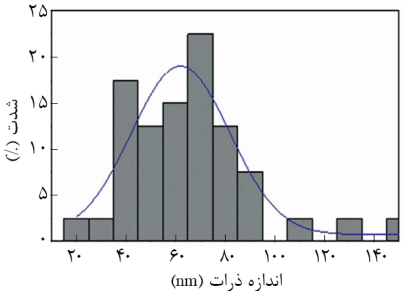
تصاویر SEM از مقطع شکست (شکل ۸) حاکی از تشکیل صفحه‌های غشایی نامتقارن دارای یک لایه نازک در بالا و یک زیرلایه متخلخل است که به روش وارونگی فاز ایجاد شده است. در این روش، محلول ریخته‌گری شده شامل پلیمر و حلال به درون ضدحلال یا حمام انعقاد منتقل می‌شود. تبادل حلال و ضدحلال در اثر نفوذ، سبب انعقاد پلیمر و تشکیل غشای نامتقارن می‌شود. خواص نهایی غشای ساخته شده به روش وارونگی فاز، تا حد زیادی به خواص شکل‌شناسی آن بستگی دارد. به‌طور کلی، پارامترهای سینتیکی مختلف، مانند سرعت تبادل حلال-ضدحلال و گرانروی محلول پلیمری به همراه پارامترهای ترمودینامیکی، مانند برهم‌کنش‌های پلیمر-حلال-ضدحلال بر این پدیده اثرگذارند [۱۴]. همان‌طور که از تصاویر SEM مشخص است، برآیند اثرهای ترمودینامیکی و سینتیکی در غشاهای ساخته شده به تأخیر در تشکیل غشای PU/Ag نسبت به غشای PVC/Ag منجر شده است. این بدان علت است که سرعت تبادل حلال-ضدحلال در سطح مشترک غشای PU/Ag نسبت به غشای دیگر کاهش یافته است که این موضوع باعث کاهش اندازه حفره‌ها و تشکیل غشای متقارن‌تری شده است. در مقابل، غشای PVC/Ag به دلیل قطبیت کمتر و آبگریزی بیشتر PVC (شکل ۹) و در نتیجه تمایل کمتر به برهم‌کنش با حلال قطبی DMF در مقایسه با PU، با سرعت بیشتری در حمام انعقاد ایجاد می‌شود که نشان از غلبه سازوکار جدایی اسپینودال نسبت به هسته‌گذاری و رشد است. این بدان معناست که مقدار آب کمتری برای شکل‌گیری غشا (توقف فرایند رسوب‌دهی) لازم است [۱۷-۱۵]. درنتیجه، ساختار نامتقارنی با حفره‌های بزرگ و انگشتی و تخلخل بیشتر ایجاد می‌شود (جدول ۱). لازمه تشکیل حفره‌های انگشتی در ساختار غشا تشکیل لایه متراکم در سطح تماس غشا با ضدحلال است تا نفوذ مقادیر زیاد ضدحلال را به درون محلول پلیمری محدود کند و



(الف)

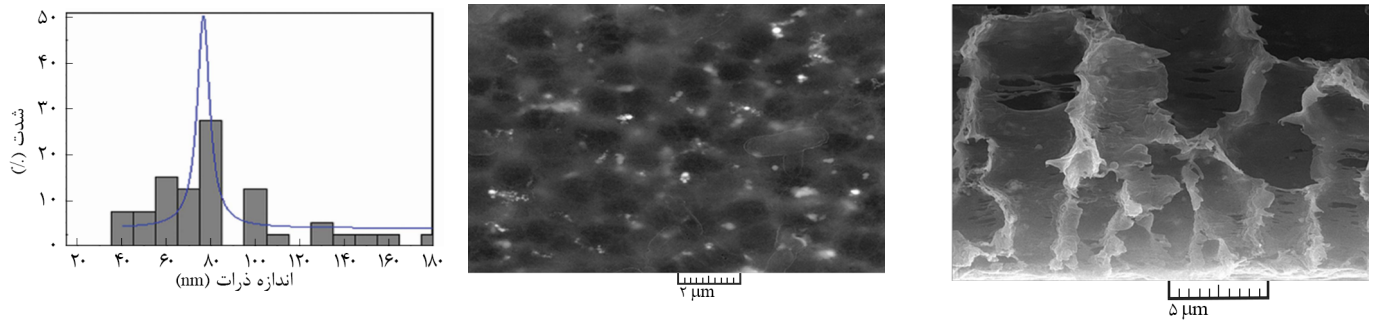


(ب)



(ج)

شکل ۶- تصویر SEM: (الف) سطح مقطع و (ب) سطح رویه نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-نقره و (ج) نمودار توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده نقره در زمینه پلی‌یورتان.



(الف) (ب) (ج)

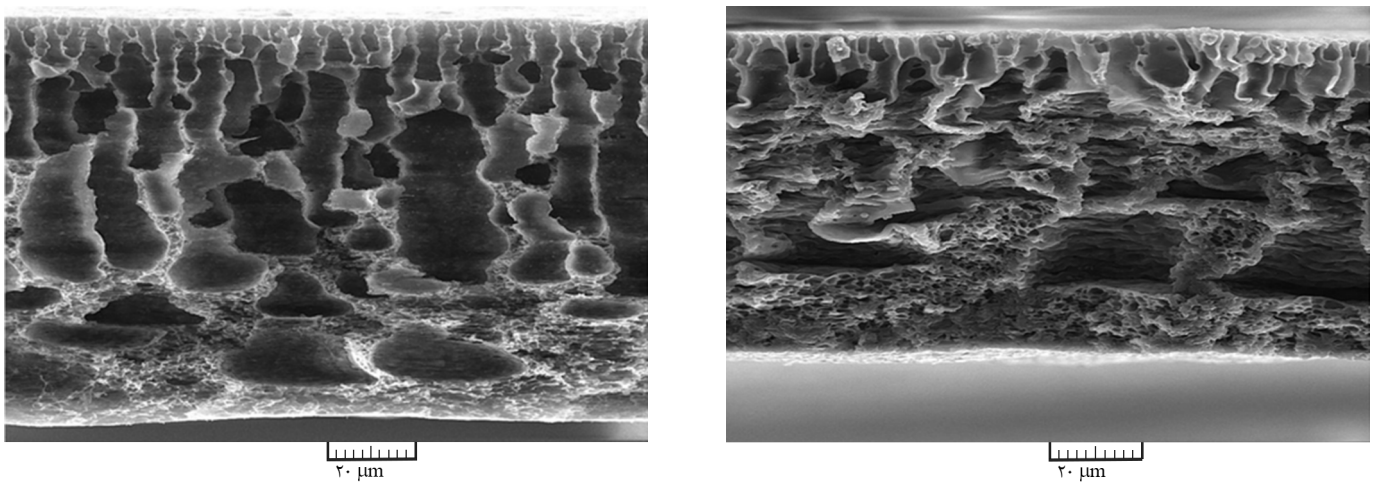
شکل ۷- تصویر SEM: (الف) سطح مقطع و (ب) سطح رویه نانوکامپوزیت پلی(وینیل کلرید)-نقره و (ج) نمودار توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده نقره در ماتریس پلی(وینیل کلرید).

هسته‌گذاری در زیرلایه کاهش یابد. در مقابل، لایه بالایی در غشای PU/Ag باید به اندازه کافی متخلخل باشد تا با نفوذ مقادیر بیشتری از ضدحلال زمینه تشکیل هسته‌های بیشتری را در زیرلایه مهیا سازد [۱۴].

نتایج حاصل از بررسی شکل‌شناسی سطوح غشا از نمای بالا که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، مؤید این پیش‌بینی است. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، سطح رویه در غشای PU/Ag متخلخل و در غشای PVC/Ag متراکم است. ذکر این نکته ضروری است که ایجاد حفره‌های بیشتر و بزرگ‌تر در سطح غشای PU/Ag نسبت به PVC/Ag سبب می‌شود که فرایند انحلال‌پذیری و نفوذ گاز در لایه‌های سطحی نانوکامپوزیت PU/Ag تسریع شود. بنابراین می‌توان گفت، استفاده از غشای نانوکامپوزیت برپایه PU برای آشکارسازی گاز که سازوکار آن واکنش با ذرات Ag و تغییر رنگ در سطح غشا بوده، مناسب‌تر است. نتایج ذکر شده در بخش آزمون نانوکامپوزیت به‌وسیله گاز H_2S تأییدی بر این مطلب است.

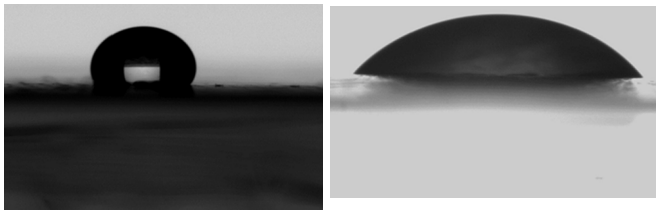
بررسی طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) نشان‌دهنده ماهیت نانوکامپوزیت‌های ساخته شده است. در این آزمون با توجه به تیره‌بودن نمونه‌ها و عدم عبور نور از آن‌ها از دستگاه حاوی سلول ATR استفاده شده است که براساس بازتاب نور طیف‌های حاصل را ثبت می‌کند. نتایج حاصل از این آزمون در شکل های ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. ساختار پلی‌یورتان شامل حلقه‌های بنزنی و پیوندهای اتری است. مهم‌ترین پیک‌های مربوط به پلی‌یورتان خالص عبارت از cm^{-1} ۳۵۰۰ -۳۲۰۰، ۱۸۰۰-۱۶۰۰، ۱۶۰۰-۱۴۰۰ و ۱۲۰۰-۱۰۰۰ بوده که به ترتیب مربوط به گروه‌های N-H، C=O، C=C و C-O-C است [۱۸]. همان‌طور که در شکل ۱۱ ملاحظه می‌شود، ناحیه جذب



(الف) (ب)

شکل ۸- تصویر SEM از سطح مقطع نانوکامپوزیت‌ها: (الف) پلی‌یورتان-نقره و (ب) پلی(وینیل کلرید)-نقره.



(ب) (الف)

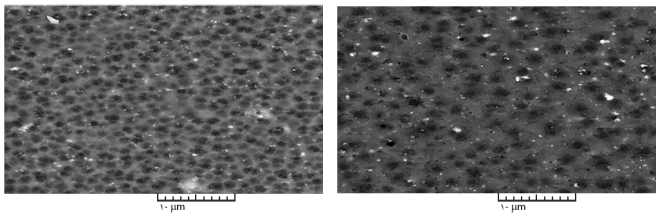
شکل ۹- زاویه تماس آب روی غشای متراکم: (الف) پلی‌یورتان، ۶۶° و (ب) پلی(وینیل کلرید)، ۱۱۰°.

گروه کربنیل (C=O) مربوط به فاز سخت پلی‌یورتان شامل یک پیک جذبی قوی در ۱۷۲۸ cm^{-1} و یک پیک کوتاه در عدد موجی ۱۷۳۲ cm^{-1} است که به ترتیب به ارتعاش کربونیل پیوندی و غیرپیوندی در فاز سخت پلی‌یورتان نسبت داده می‌شود. با محاسبه سطح زیر پیک کربونیل پیوندی و غیرپیوندی درجه جدایی فاز (DPS) پلی‌یورتان با معادله (۴) تخمین زده می‌شود:

$$DPS = \frac{A_{C=O,b}}{A_{C=O,b} + A_{C=O,f}} \quad (۴)$$

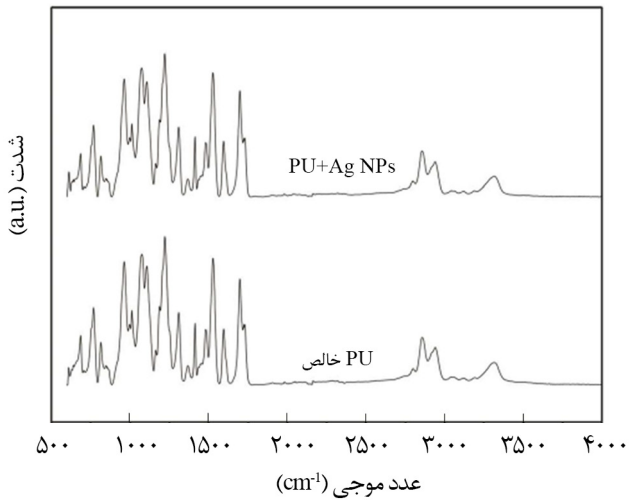
به‌طوری که $A_{C=O,b}$ سطح زیر پیک کربونیل پیوندی و $A_{C=O,f}$ سطح زیر پیک کربونیل غیرپیوندی است [۱۹]. بررسی پیک‌های کربونیل در طیف‌های زیرقرمز PU و PU/Ag نشان می‌دهد، DSP برای این دو نمونه به ترتیب ۰/۷۳و ۰/۷۶ است. بنابراین به‌نظر می‌رسد، افزودن نانوذرات نقره تا حدودی سبب افزایش جدایی فاز قطعه‌های سخت و نرم در پلی‌یورتان شده است. این اثر در برخی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان نیز دیده شده است [۲۰،۲۱].

در ساختار پلی(وینیل کلرید) پیک‌ها به سه گروه مهم تقسیم می‌شوند که عبارت از ۷۰۰-۶۰۰، ۱۲۰۰-۹۰۰ و ۲۹۷۰-۲۹۰۰ cm^{-1} و به ترتیب مربوط به گروه‌های C-Cl، C-C و C-H است [۲۲]. با توجه به طیف‌های به‌دست آمده در شکل ۱۲ می‌توان ملاحظه کرد، موقعیت پیک پیوند C-Cl در PVC خالص (۶۹۴ cm^{-1}) به سمت عدد موجی



(ب) (الف)

شکل ۱۰- مقایسه حفره‌های سطحی در نانوکامپوزیت‌های: (الف) پلی‌یورتان-نقره و (ب) پلی(وینیل کلرید)-نقره.

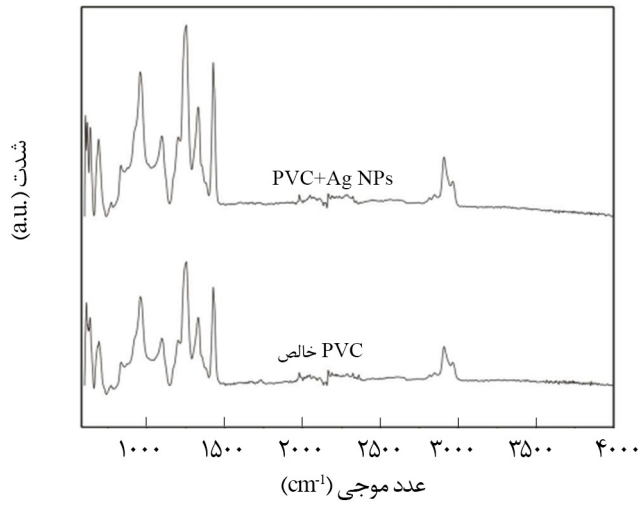


شکل ۱۱- طیف FTIR پلی‌یورتان خالص و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-نقره.

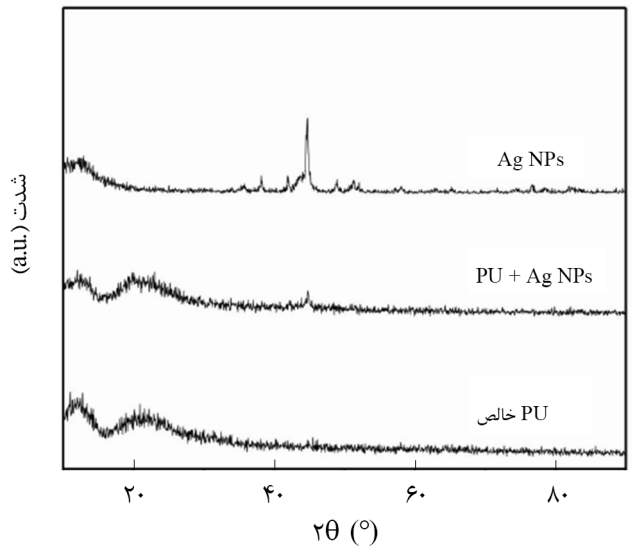
کوچک‌تر (۶۹۰ cm^{-1}) در کامپوزیت PVC/Ag انتقال یافته است. بنابراین، نتایج می‌تواند حاکی از برهم‌کنش نانوذرات نقره با ماتریس پلیمری پلی(وینیل کلرید) از راه گروه‌های C-Cl در پلیمر باشد.

بررسی پراش پرتو X (XRD)

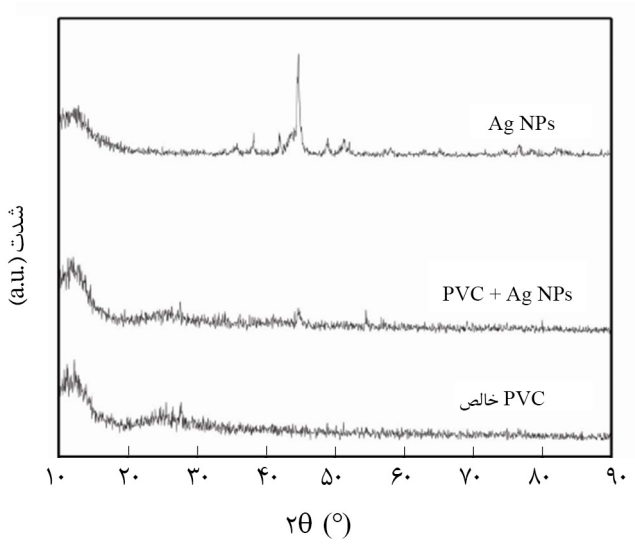
با استفاده از این ناحیه طیفی می‌توان اطلاعاتی درباره ساختار، جنس ماده، اندازه بلور و نیز مقادیر عناصر به‌دست آورد. در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ الگوی به‌دست آمده از XRD پلیمرهای خالص PU و PVC، ذرات Ag و نانوکامپوزیت‌های PU و PVC حاوی ٪۷ وزنی نقره در محدوده ۲θ برابر ۹۰°-۱۰ نشان داده شده است. نتیجه XRD پلیمر PU در شکل ۱۴



شکل ۱۲- طیف FTIR پلی(وینیل کلرید) خالص و نانوکامپوزیت پلی(وینیل کلرید)-نقره.



شکل ۱۳- الگوی XRD نانوذرات نقره، PU و نانوکامپوزیت PU/Ag.

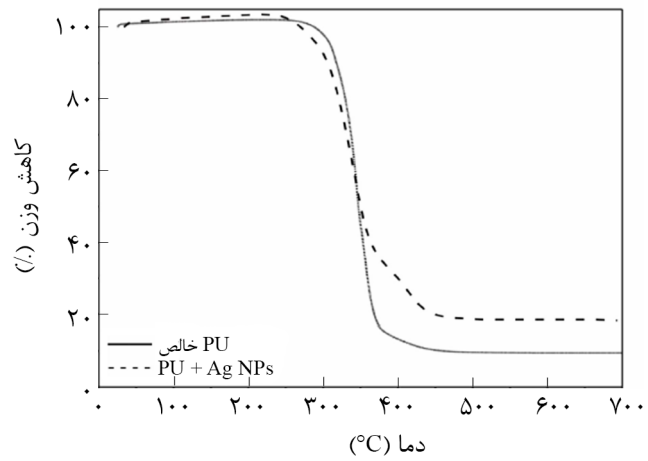


شکل ۱۴- الگوی XRD نانوذرات نقره، PVC و نانوکامپوزیت PVC/Ag.

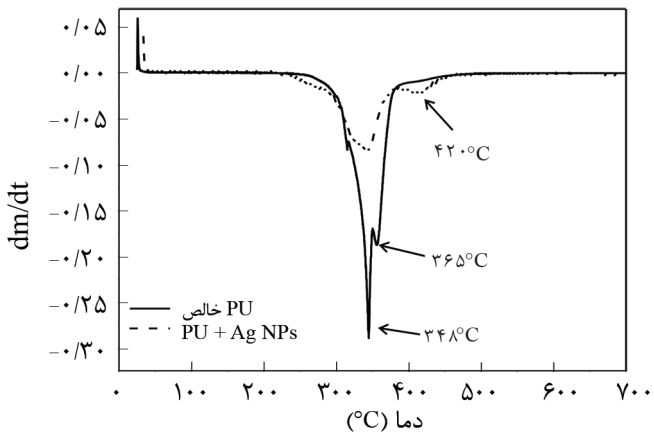
دو پیک نسبتاً پهن در ۲θ برابر ۲۴°-۱۸ نشان می‌دهد که به آرایش‌یافتگی فاز نرم پلی‌یورتان نسبت داده می‌شود [۲۳]. همچنین، الگوی پراش پرتو X در نمونه PVC (شکل (۱۵) دارای دو پیک پهن یکی در ۱۳° و دیگری در ۱۶/۵° است که بیانگر بلورینگی تقریباً ناچیز در پلی‌وینیل کلرید است [۲۴]. بنابراین، الگوی پراش پرتو X برای پلیمرهای PU و PVC نشان‌دهنده بی‌شکل‌بودن زنجیرهای آن‌هاست. شایان ذکر است، موقعیت پیک‌های ذکر شده در کامپوزیت‌های PU و PVC تغییر نیافته است. پیک‌های پراش در زوایه‌های ۳۸/۲، ۴۴/۴، ۶۴/۶، ۷۷/۵ و ۸۱/۷° با مختصات صفحه‌ای (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) به صفحه‌های بلوری در نقره نسبت داده می‌شود [۲۵] که در طیف XRD نانوذرات Ag به‌کار رفته در این پژوهش مشاهده می‌شود. نتایج نشان داده شده در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ حاکی از وجود پیک اصلی پراش Ag (حدود ۴۴/۴°) در نانوکامپوزیت‌های PU/Ag و PVC/Ag است. برای محاسبه میانگین اندازه بلور نقره در نمونه پودری و نیز نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نقره به‌وسیله پیک اصلی پراش می‌توان از معادله شرر استفاده کرد. طبق معادله شرر (معادله ۵) داریم:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos(\theta)} \qquad (۵)$$

که D میانگین اندازه بلور، k ثابت شرر و برابر ۰/۸۹، λ طول موج پرتو X و برابر ۰/۱۵۴ nm، β پهنای قله (پهنای کامل در نصف بیشینه) و θ



(الف)



(ب)

شکل ۱۵- دمانگاشت‌های پلی‌یورتان و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- نقره: (الف) TGA و (ب) DTGA.

جدول ۲- نتایج محاسبه میانگین اندازه بلور نقره در نمونه پودری و نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نقره.

ماده	پهنای قله (پهنای کامل در نصف بیشینه) (β)	زاویه پراش بین پرتو تابش و ذره، 2θ (°)	میانگین اندازه بلور، D (nm)
نانوذرات نقره	۰/۳۰۴	۴۴/۷۱	۲۷/۹
نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-نقره	۰/۲۹۴	۴۴/۸۴	۲۹/۱
نانوکامپوزیت پلی(وینیل کلرید)-نقره	۰/۳۸۶	۴۴/۷۲	۲۲/۱

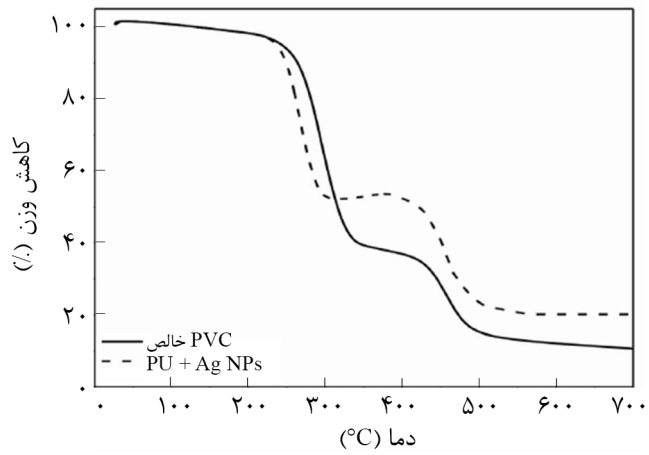
زاویه بین پرتو تابش و ذره است. نتایج در جدول ۲ آمده است [۲۶].

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، موقعیت پیک پراش نقره و نیز اندازه بلور آن در نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نقره نسبت به نمونه پودر نانوذرات تغییر محسوسی نکرده که نشانگر وجود Ag بدون تغییر ساختار در ماتریس پلیمر بوده و برای واکنش با گاز H_2S و شناسایی آن مناسب است.

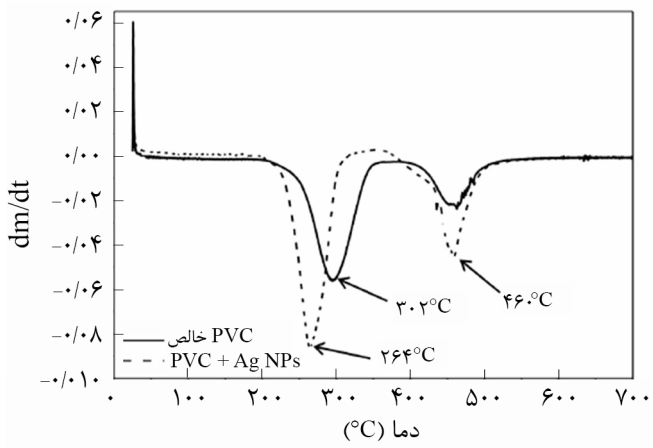
بررسی گرماوزن‌سنجی

نتایج آزمون TGA نشان‌دهنده محدوده دمای تخریب زنجیرهای پلیمر است. در این آزمون، نمونه‌ها در جو نیتروژن از دمای محیط تا ۷۰۰°C با سرعت ۱۰°C/min گرمادهی شده و نتایج منحنی تغییر درصد وزن نمونه‌ها با دما و نیز نمودار مشتق تغییرات وزن برحسب دما (DTGA) در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ نشان داده شده است. در شکل ۱۵ دیده می‌شود، تخریب زنجیرهای پلیمری در پلی‌یورتان خالص در محدوده دمایی از ۳۰۰°C تا ۴۵۰°C مشاهده می‌شود. همان‌طور که نمودار DTGA نشان می‌دهد، این تخریب در دو مرحله یکی با بیشینه پیک تخریب در ۳۴۸°C و دیگری در ۳۶۵°C انجام می‌شود. مرحله اول تخریب مربوط به شکست پیوندهای یورتان و مرحله دوم به دلیل تخریب پلی‌ال (قطعه‌های نرم) پلی‌یورتان گزارش شده است [۲۳]. گرمانگاشت‌های TGA و DTGA نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-نقره نشان می‌دهند، مرحله اول تخریب اختلاف چندانی با نمونه پلی‌یورتان خالص ندارد. اما مرحله دوم، با بیشینه پیک تخریب حدود ۴۲۰°C اختلاف معنی‌داری نسبت به PU خالص دارد. این بدان معنی است که مقاومت گرمایی در قطعه‌های نرم PU افزایش یافته است و می‌تواند بیانگر توزیع بیشتر نانوذرات Ag در فاز نرم ماتریس پلیمری باشد. شاید به همین دلیل است که درجه جدایی فاز در نانوکامپوزیت PU/Ag همان‌طور پیش‌تر گفته شد، افزایش نشان می‌دهد. در دماهای زیاد(حدود ۴۰۰°C برای PU خالص و ۴۵۰°C برای نانوکامپوزیت PU/Ag) شیب نمودار ثابت شده که در واقع نشان‌دهنده تخریب کامل پلیمر، به‌جا ماندن زغال کربنی از آن و نیز نانوذرات (در نمونه نانوکامپوزیت) است.

با توجه به شکل ۱۶ تخریب پلی(وینیل کلرید) چه در نمونه خالص یا نانوکامپوزیت آن در دو مرحله اتفاق افتاده است: مرحله اول در محدوده دمایی ۲۴۰-۳۶۰°C مربوط به خروج HCl از ساختار پلیمر و مرحله دوم از ۴۲۰-۵۵۰°C محدوده تخریب نهایی زنجیرهای پلیمر است [۲۵،۲۷]. با مقایسه نتایج و مشاهده بیشینه پیک تخریب در PVC و نانوکامپوزیت PVC/Ag (نمودار DTGA در شکل ۱۶)



(الف)



(ب)

شکل ۱۶- دمانگاشت‌های پلی(وینیل کلرید) و نانوکامپوزیت پلی(وینیل کلرید)-نقره: (الف) TGA و (ب) DTGA.

می‌توان دریافت، وجود نانوذرات در شبکه پلیمری پلی(وینیل کلرید) باعث شتاب‌دهی تخریب در مرحله اول شده و در کل مقاومت گرمایی پلیمر را کاهش داده است. این نتیجه براساس یافته‌های به‌دست آمده از آزمون FTIR (شکل ۱۳) و با استناد به مطالعات پیشین [۲۶] می‌تواند به برهم‌کنش اتم‌های کلر با سطح نانوذرات و کاهش نسبی استحکام پیوند C-Cl نسبت داده شود که موجب شتاب‌دهی در مرحله اولیه تخریب (هیدروژن کلریدزدایی) شده است. شایان ذکر است، این اثر در نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیل کلرید) حاوی گرافن اکسید و روی اکسید نیز مشاهده شده است [۲۴،۲۶].

نتیجه دیگری که می‌توان از این نمودارها گرفت، مربوط به محدوده دمای عملیاتی است که باید کمتر از دمای تخریب پلیمر باشد. با توجه به اینکه کاربرد حسگرهای ساخته شده در محدوده دمای محیط است، طبق نتایج به‌دست آمده در این محدوده دما هیچ گونه تخریب گرمایی در پلیمرها رخ نمی‌دهد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت‌های غشایی شامل درصد یکسانی از نانوذرات نقره در دو پلیمر متفاوت پلی(وینیل کلرید) و پلی‌یورتان به‌عنوان حسگر گاز هیدروژن سولفید با روش وارونگی فاز ساخته شد. اثر افزودن نانوذرات نقره به‌عنوان شناساگر بر کارایی و عملکرد حسگر بررسی شد. با قراردادن حسگرها در معرض گاز هیدروژن سولفید با غلظت ۵۰ ppm تغییر رنگ قابل دید از خاکستری به مشکی مشاهده شد. همچنین نشان داده شد، رطوبت به‌عنوان عامل اصلی شروع‌کننده واکنش است. برای بررسی شکل‌شناسی و مشخصات ساختاری حسگرهای ساخته شده، آزمون‌های متفاوت انجام شد و نتایج مقایسه شد. تصاویر SEM نشان می‌دهد، در نانوکامپوزیت پلی‌یورتان–نقره مقدار تخلخل سطحی بیشتر بوده و اندازه حفره‌های ایجاد شده بزرگ‌تر است. با بررسی نتایج FTIR مشخص شد، پلیمرهای PU و PVC با نانوذرات Ag سازگار است و برهم‌کنش‌های قطبی–قطبی در آن‌ها وجود دارد. البته سازگاری بیشتر نانوذرات با پلی‌یورتان سبب توزیع مناسب‌تر ذرات در PU نسبت به PVC شده است که در نهایت سبب افزایش مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت PU/Ag در مقایسه با PVC/Ag شده است. با تمام بررسی‌های انجام شده مشخص شد، در زمان مشخص پاسخ‌گویی (۱۰ min) نانوکامپوزیت پلی‌یورتان–نقره نسبت به نوع پلی(وینیل کلرید)–نقره به‌عنوان حسگر پاسخ دیداری واضح‌تر و آشکارتری به‌وجود هیدروژن سولفید به شکل نقاط سیاه‌رنگ روی سطح ایجاد می‌کند.

مراجع

1. Pandey S.K., Kim K.H., and Tang K.T., A Review of Sensor-based Methods for Monitoring Hydrogen Sulfide, *J. Trend Analy. Chem.*, **32**, 87-98, 2012.
2. Sen A., Albarella J.D., Carey J.R., Kim P., and Mc Namara W.B., Low-cost Colorimetric Sensor for the Quantitative Detection of Gaseous Hydrogen Sulfide, *Sens. Actuators B*, **134**, 234-237, 2008.
3. Hawkins S.J., Ratcliffe N.M., and Sagastizabal A., The Use of Thin Silver Films for the Detection of Low Concentration of Hydrogen Sulphide, *J. Anal. Chim. Acta*, **359**, 125-132, 1998.
4. Choi M.F. and Hawkins P., Development of an Optical Hydrogen Sulphide Sensor, *Sens. Actuators B,* **90**, 211-215, 2003.
5. Xu H., Wu J., Chen C.H., Zhang L., and Yang K.L., Detecting Hydrogen Sulfide by Using Transparent Polymer with Embedded CdSe/CdS Quantum Dots, *J. Sens. Actuators B*, **143**, 535-538, 2010.
6. Chen R. and Morris H., Fast Detection of Hydrogen Sulfide in the ppmv Range with Silver Nanoparticle Film at Ambient Condition, *Sens. Actuators* B, **186**, 431-438, 2013.
7. Liu C., Pan J., Li S., Zhao Y., Wu L.Y., Berkman C.E., Whorton A.R., and Xian M., Capture and Visualization of Hydrogen Sulfide by a Fluorescent Probe, *J. Angew. Chem.*, **123**, 10511-10513, 2011.
8. Wallace K.J., Cordero S.R., Tan C.P., Lynch V.M., and Anslyn E.V., A Colorimetric Response to Hydrogen Sulfide, *J. Sens. Actuators B*, **120**, 362-367, 2007.
9. Mironenko A.Y., Sergeeu A.A., Nazirov A.E., Voznesenskiy S.S., and Bratskaya S.Y., H_2S Optical Wave Guide Gas Sensors Based on Chitosan/Au and Chitosan/Ag Nanocomposites, *J. Sens. Actuators B,* **225**, 348-353, 2016.
10. Nour M., Berean K., Chrimes A., Sabirin Zoolfakary A., Latham K., Mcsweeney C., Field M.R., Sriram S., Kalantar-zadeh K., and Zhen J., Silver Nanoparticle/PDMS Nanocomposite Catalytic Membranes for H_2S Removal, *J. Membr. Sci.,* **470**,

346-355, 2014.

11. Tohru K. and Young L. M., Preparation of Asymmetric Porous Membranes of Poly(vinyl chloride), *J. Polym.*, **38**, 1631-1637, 1997.
12. Badilla G.L., Valdez B., and Schorr M., *Air Quality- New Perspective*, In Tech, Croatia, 263-286, 2012.
13. Honarkar H. and Barikani M., Nanoclay Dispersion and It's Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **26**, 393-401, 2014.
14. Young T.H. and Chen L.W., Pore Formation of Membranes from Phase Inversion Process, *J. Desalin.*, **103**, 233-247, 1995.
15. Izadi M., Navid Famili M.H., and Maghsoud Z., Preparation of Porous Thermoset Polyurethane with Supercritical CO_2 as Non-Solvent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **28**, 109-117, 2015.
16. Sadrzadeh M. and Bhattacharjee S., Rational Design of Phase Inversion Membranes by Tailoring Thermodynamics and Kinetics of Casting Solution Using Polymer Additives, *J. Membr. Sci.*, **441**, 31-44, 2013.
17. Dorosti F., Omidkhah M.R., and Abedini R., The Evaluation of Symmetric and Asymmetric Matrimid/Mil-53 Mixed Matrix Membranes for CO_2/CH_4 Separation, *J. Separ. Eng. (Persian),* **7**, 83-92, 2015.
18. Hassanajili Sh., Masoudi E., Karimi G., and Khademi M.A., Mixed Matrix Membrane Based on Polyetherurethane and Polyesterurethane Containing Silica Nanoparticles for Separation of CO_2/CH_4 Gases, *J. Separ. Purif. Technol.*, **116**, 1-12, 2013.
19. Bistričić L., Baranovic G., Leskovac M., and Govorčin Bajsic E., Hydrogen Bonding and Mechanical Properties of Thin Films of Polyether-based Polyurethane-Silica Nanocomposites, *Eur. Polym. J.,* **46**, 1975-1987, 2010.
20. Hassanajili Sh., Khademi M.A., and Keshavarz P., Influence of Various Type of Silica Nanoparticles on Permeation Properties of Polyurethane/Silica Mixed Matrix Membranes*, J. Membr. Sci.*, **453** , 369-383, 2014.
21. Semsarzadeh M.A. and Vakili E., Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydemethylsiloxane/ Polyamide 12-*b*-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **26**, 337-348, 2013.
22. Rajendran S., Prabhu M.R., and Rani M.U., Characterization of PVC/PEMA Based Polymer Blend Electrolytes, *Int. J. Electrochem. Sci*., **3**, 282-290, 2008.
23. Sadeghi M., Khanbabaei G., Saeedi Dehghani A.H., Aravand M.A., Akbarzade M., and Khatti S., Gas Permeation Properties of Ethylene Vinyl Acetate–Silica Nanocomposite Membranes, *J. Membr. Sci.,* **322**, 423-428, 2008.
24. Hasan M. and Lee M., Enhancement of the Thermo-Mechanical Properties and Efficacy of Mixing Technique in the Preparation of Graphene/PVC Nanocomposites Compared to Carbon Nanotubes/PVC, *J. Prog. Nat. Sci. Mater.,* **24**, 579-587, 2014.
25. Liu C., Yang X., Yuan H., Zhou Z., and Xiao D., Preparation of Silver Nanoparticle and Its Application to the Determination of ct-DNA, *J. Sens.*, **7**, 708-718, 2007.
26. Zarrinkhameh M., Zendehnam A., and Hosseini S.M., Fabrication of Poly(vinyl chloride) based Nanocomposite Thin Film Filled with Zinc Oxide Nanoparticles: Morphological, Thermal and Optical Characteristics*, J. Indust. Eng. Chem.*, **30**, 295-301, 2015.
27. Jimenez A., Berenguer V., Lopez J., and Sanchez A., Thermal Degradation Study of Poly(vinyl chloride): Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1565-1573, 1993.