

Polymerization
Quarterly, 2014
Volume 4, Number 2
Pages 59-71
ISSN: 2252-0449

Responsive Polymers for Analytical and Biosensing Applications

Laleh Adlnasab*, Azadeh Pirisedigh, Samira Osati

Department of Polymer and Petrochemicals, Standard Research Institute, P.O. Box:
31745-139, Karaj, Iran

Received: 9 September 2013, Accepted: 28 June 2014

Abstract

These days responsive polymers are used in a wide range of applications. Around the world researchers have made efforts on responsive polymers with high performance which respond to a variety of stimuli. The stimuli-responsive polymers have the ability to respond physically and chemically in response to environmental changes. Also, these materials have enormous potential in a wide range of modern industries. The environmental changes (or stimuli) can be pH, temperature, ionic strength, light, electric magnetic field. In this paper, we focus on the analytical and biosensing applications. While polymer-based systems can be engineered to respond to a single stimulus, they can also be made to respond to multiple stimuli. Many applications associated with health, energy and the environment. With so much chemical versatility and a wide reaching array of applications, the future is bright for stimuli-responsive polymers.

Key Words

responsive polymers,
sensor,
bimolecular,
analytical application,
molecularly imprinted polymer

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: laleh_adlnasab@yahoo.com

پلیمرهای پاسخگو به محرک برای کاربردهای تجزیه‌ای و زیست‌حسگری

لاله عدل‌نسب*، آزاده پیری‌صدیق، سمیرا اوسطی

ایران، کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی شیمی

دریافت: ۱۳۹۲/۶/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۳/۴/۷

پژوهشگران در سراسر دنیا به طور پیوسته در حال مطالعه روی سامانه‌های بر پایه پلیمرهای پاسخگو به محرک کارآمد هستند تا اثر یک محرک را به یک پاسخ تبدیل کنند. این پلیمرهای هوشمند قابلیت ترجمه تغییراتی مانند تغییرات فیزیکی و شیمیایی را دارند که در محیط آنها رخ می‌دهد. این قابلیت موجب می‌شود تا پلیمرهای مزبور در موارد زیادی استفاده شوند. تعداد زیادی از مقالات ارائه شده پلیمرهای پاسخگو به دما، pH و قدرت یونی را توصیف کرده‌اند. در این مقاله، کاربرد این مواد را در زیست‌حسگرها و کاربردهای تجزیه‌ای بررسی می‌شود. در میان این مواد پلیمرهایی هستند که به چند محرک پاسخ می‌دهند. در نتیجه این‌گونه مواد، کاربردهای زیادی از جمله پزشکی، انرژی و زیست‌محیطی یافته‌اند. با تطبیق‌پذیری خوب این مواد با کاربردهای مختلف، می‌توان آینده روشنی را برای کاربرد پلیمرهای هوشمند انتظار داشت.

بسپارش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال چهارم، شماره ۲
صفحه ۷۱-۵۹، ۱۳۹۳
ISSN: 2252-0449

چکیده



لاله عدل‌نسب



آزاده پیری صدیق



سمیرا اوسطی

واژگان کلیدی

پلیمرهای پاسخگو به محرک،
حسگر،
زیست‌مولکولی،
کاربرد تجزیه‌ای،
پلیمر قالب مولکولی

مقدمه

خود جلب کرده است. این پلیمر اولین بار در سال ۱۹۵۰ سنتز شد که حساسیت گرمایی آن بعدها کشف شد [۴]. پژوهش‌های هکس و همکاران دمای محلول بحرانی کمتر (lower critical solution temperature, LCST) را برای PNIPAM، 32°C نشان داد که مخالف با رفتار بیشتر پلیمرها در محلول‌های آبی بود. پلیمرهای دارای دمای محلول بحرانی کمتر با ازدیاد دما در یک حلال معین، کمتر حل می‌شوند. تغییرات صورتبندی اولیه در PNIPAM از آب‌زدایی از گروه‌های ایزوپروپیل به وجود می‌آید. پلیمرهای دارای پیوندهای عرضی که به عنوان هیدروژل شناخته می‌شوند، نیز می‌توانند سنتز شده و رفتار LCST از خود نشان دهند. پلیمرهای دارای پیوندهای عرضی، پایداری شیمیایی و مکانیکی خیلی زیادی دارند. مطالعات زیادی روی ذرات هیدروژل کلونیدی پایدار به عنوان میکروژل یا نانوزل انجام شده است. میکروژل‌های هسته داخلی نیز سنتز شده‌اند که کاربرد تجزیه‌ای و زیستی بسیاری پیدا کرده‌اند [۵].

کاربردهای پلیمرهای پاسخگو به محرک

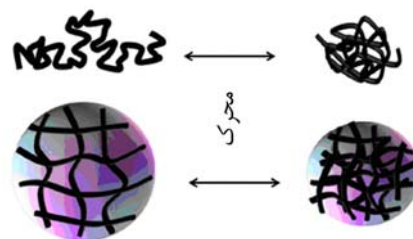
پلیمرهای حساس به صورتبندی

همان‌طور که پیشتر اشاره شد، پلیمرهای هوشمند صورتبندی با تغییر در شکل و صورتبندی آنها به محرک‌ها پاسخ می‌دهند. رایج‌ترین آنها به دما، pH و قدرت یونی پاسخ می‌دهند [۶،۷]. از میان این پلیمرها، میکروژل‌ها و هیدروژل‌های بر پایه PNIPAM بیشتر بررسی شده‌اند. میکروژل‌های کوپلیمری از آکرلیک‌اسید و PNIPAM (PNIPAm-co-acrylic acid, AAC) و همچنین شکل تجمع‌یافته آنها برای حذف مولکول‌های آلی از آب استفاده شده‌اند. مقدار حذف به مقدار AAC در میکروژل، غلظت میکروژل در محلول و دمای محلول بستگی دارد. اگر دمای محلول میکروژل چرخشی باشد (پایین ← بالا ← پایین) مقدار حذف می‌تواند افزایش یابد. مجموعه‌ای از پلیمرهای هوشمند با عنوان اتالون‌ها از راه قرار دادن یک لایه میکروژل PNIPAM روی شیشه پوشیده با طلا و سپس یک لایه طلای دیگر روی آن تهیه شده‌اند که در شکل ۲ نشان داده شده است [۸].

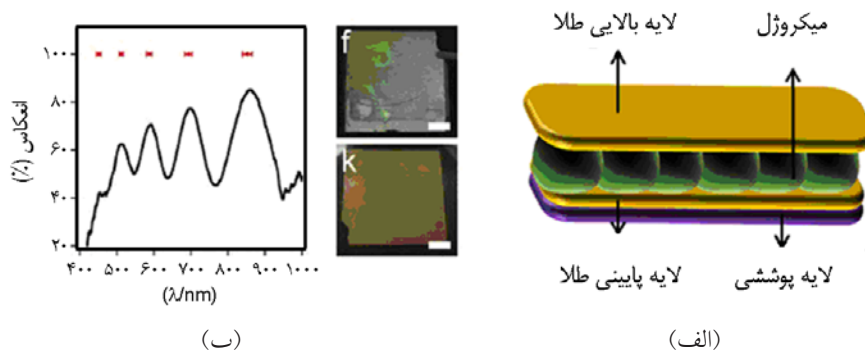
رنگ اتالون‌ها و تعداد پیک‌ها در طیف انعکاسی می‌تواند به طور منطقی با تنظیم قطر میکروژل بین دو لایه طلا تنظیم شود. به علاوه رنگ آنها می‌تواند با دما، pH و غلظت گلوکوز تنظیم و به عنوان حسگر دمای محلول، غلظت گلوکوز و pH استفاده شود. همچنین،

پلیمرها ترکیباتی هستند که در بخش‌های مختلف زندگی روزمره از جمله تلفن هوشمند، انواع ماشین‌ها و حباب‌های قلب مصنوعی کاربرد دارند. ترکیبات DNA نمونه‌ای از پلیمرهای موجود در بدن انسان هستند که حامل همه اطلاعات ژنتیکی ویژه برای هر فرداند. در نیمه اول قرن بیستم، پژوهش‌های بسیاری در باره درشت‌مولکول‌های با وزن مولکولی زیاد انجام شد. نظریه درشت‌مولکول‌ها پس از دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۵۳ توسط اشتادینگر پذیرفته شد. پذیرش پلیمرها راه را برای کارهای پاول فلوری (نوبل شیمی در ۱۹۷۴)، جین ماری‌لین (نوبل شیمی در ۱۹۸۷) و پی‌یر گیلس (نوبل فیزیک در ۱۹۹۱) هموار کرد. این پژوهش‌ها به مطالعات امروزی شکل داده و باعث پیشرفت در مسائل مدرن شده است [۱،۲]. در حالی که پلیمرها دارای کاربردهای متعددی هستند، این مقاله روی دسته ویژه‌ای از آنها بحث می‌کند که پلیمرهای پاسخگو به محرک نامیده می‌شوند. این پلیمرها می‌توانند به تغییرات فیزیکی یا شیمیایی محیط پاسخ دهند. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، زنجیر پلیمری متحمل یک تغییر صورتبندی از شکل توسعه یافته و منظم به شکل فروپاشی شده در اثر تغییر در محیط می‌شود. تغییرات محیطی می‌تواند دما، pH، قدرت یونی، میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی باشند. پلیمر را می‌توان طوری طراحی کرد که به یک یا چند محرک پاسخ دهد. در بیشتر کاربردها پاسخ ماده به محرک‌ها و حذف آنها باید برگشت‌پذیر باشد. یعنی مانند شکل ۱ پلیمر باید پس از حذف محرک به حالت اولیه برگردد. پلیمرهای دارای پیوند عرضی، ژل‌های هوشمند و برخی کامپوزیت‌ها این رفتار را نشان می‌دهند [۳].

همچنین، مواد یاد شده در کروماتوگرافی، اپتیک، الکترونیک، زیست‌حسگرها و دارورسانی استفاده شده‌اند. پلیمر هوشمند گرمایی پلی‌پروپیل آکریل آمید (PNIPAM) بیشترین توجه را به



شکل ۱- (الف) یک پلیمر هوشمند که در برابر محرک صورتبندی آن تغییر می‌کند و (ب) یک پلیمر هوشمند دارای پیوند عرضی بر پایه موادی که در برابر تغییر محرک‌ها تورم و تورم‌زدایی نشان می‌دهند [۳].



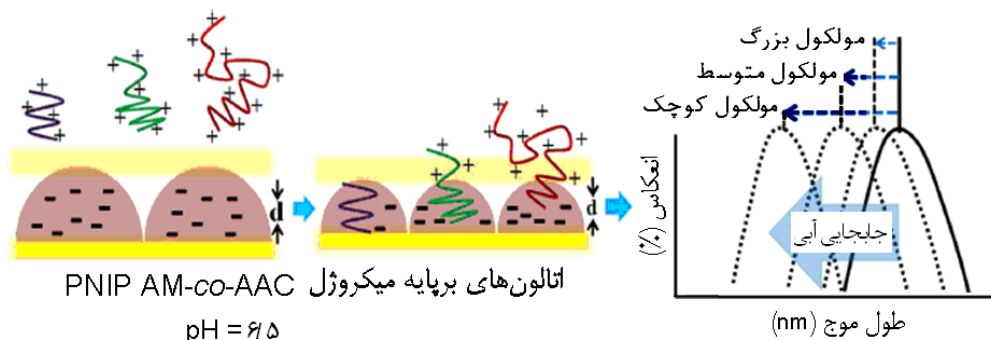
شکل ۲- (الف) نمایی از ساختار یک اتالون بر پایه میکروژل‌های poly(N-isopropylacrylamide) و (ب) اتالون با قطر زیاد بر پایه میکروژل pNIPAm-co-AAc با $DH = 1548 \pm 69$ nm (hydrodynamic diameter, DH) [۸].

می‌کنند. این پدیده بدین علت است که اندازه منافذ و حفره‌های طلا با افزایش ضخامت، کاهش می‌یابد. این ابزار می‌تواند به عنوان یک زیست‌حسگر برای تعیین جرم پلی‌الکترولیت‌ها کاربرد داشته باشد. ناگس و همکاران برای جداسازی زیست‌مولکول‌ها، از بسترهای شامل کوپلیمرهای N-ایزوپروپیل آکریل‌امید و N,N-دی‌متیل آمینوپروپیل آکریل‌امید استفاده کردند (شکل ۴) [۷]. این بسترها منجر به ایجاد کروماتوگرافی حساس دمایی با فاز متحرک آبی بدون نیاز به حلال آلی می‌شود (شکل ۵). گروه‌های دیگر، رشته‌های کاتیونی، زیست‌حسگری و آبگریزی را برای جداسازی زیست‌مولکول‌ها ارائه دادند [۱۰]. همچنین، پلیمر نازک رشته‌ای پیوند شده به یک قطعه نازک سیلیکون شامل گروه‌های بسیار آبدوست و گروه‌های آبگریز سنتز شدند [۱۱]. در این پلیمرها، خواص خمیری شکل مسطح می‌تواند در حین پیشروی و سرازیر شدن آب عوض شود که این سامانه در منسوجات و وسایل میکروسیال کاربرد دارد.

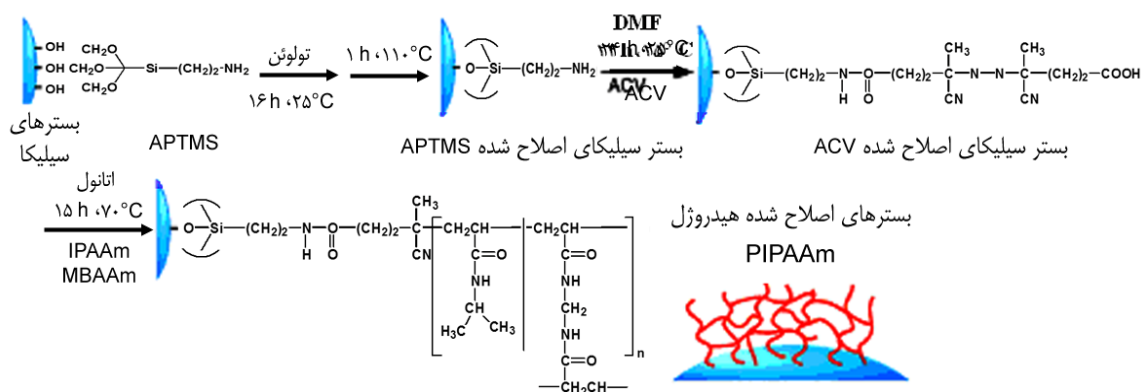
و ننگ‌و همکاران یک پلیمر حساس دوگانه poly(2-(2-methoxyethoxy)-ethyl methacrylate-b-oligo(ethylene glycol)methacrylate-b-

سینتیک و سرعت تورم اتالون‌ها بررسی شده تا مشخص شود، چه عواملی زمان تورم‌زدایی را کنترل می‌کند. ضخامت لایه طلایی پوشش‌دهنده میکروژل مقدار زیادی روی تورم‌زدایی و سینتیک تبادل حلال اثر می‌گذارد. اتالون‌های دارای لایه‌های نازک‌تر از پوشش طلا نسبت به اتالون‌های دارای لایه ضخیم، سریع‌تر پاسخ می‌دهند. اخیراً وزن مولکولی پلی‌الکترولیت به وسیله اتالون‌های بر پایه میکروژل PNIPAM-co-AAc با تغییر در ضخامت لایه‌های بالایی طلا اندازه‌گیری شده است (شکل ۳) [۹].

وقتی اتالون مزبور در $pH > 4/25$ (Pka AAC) قرار گیرد، میکروژل دارای بار منفی می‌شود. زمانی که این میکروژل در یک محلول پلیمری با بار مثبت (پلی‌کاتیون) وارد شود، لایه‌های اتالون میکروژل تورم‌زدایی می‌شوند که این پدیده به دلیل پیوندهای عرضی بین مولکولی در میکروژل است. در مجاورت پلی‌الکترولیت‌های هم‌بار با میکروژل، این حسگر حساسیت خود را از دست می‌دهد. پاسخ اتالون‌ها بستگی به ضخامت لایه بالایی طلا دارد. الکترولیت‌های با وزن مولکولی کم در هر ضخامتی از طلا می‌توانند نفوذ کنند. اما، پلی‌الکترولیت‌هایی با وزن مولکولی زیاد در لایه‌های نازک طلا نفوذ



شکل ۳- نفوذ یک پلی‌الکترولیت از میان منافذ طلایی لایه بالایی اتالون [۹].



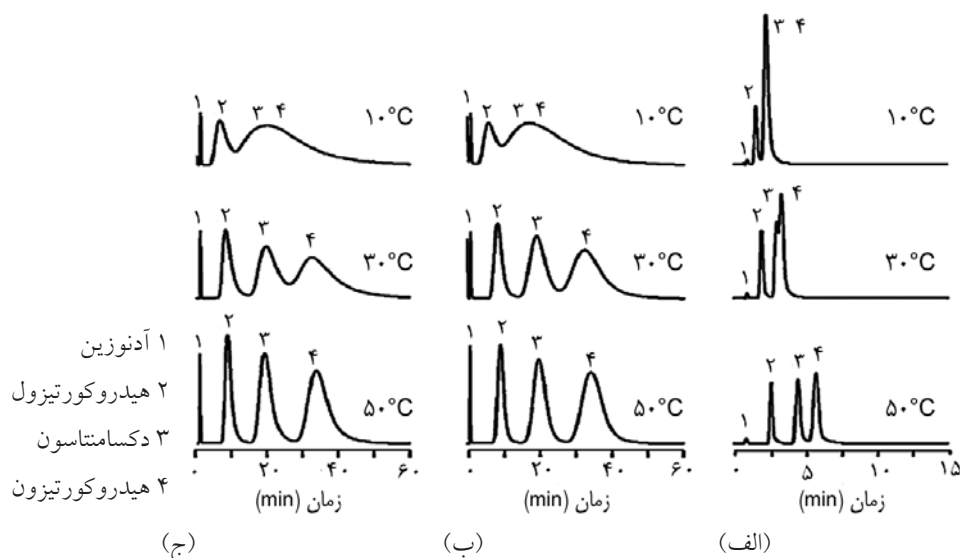
شکل ۴- آماده‌سازی پلیمرهای هوشمند گرمایی پیوند شده به بسترهای سیلیکا با استفاده از ATRP. بسترهای اصلاح شده با هیدروژل‌های [V] PNIPAM.

پاسخ به تغییرات pH محیط می‌تواند یون هیدروژن از دست بدهند یا بگیرند. در اطراف pKa گروه‌های الکترولیتی ضعیف، قدرت یونش به مقدار زیادی تغییر می‌کند. تغییر در بار شبکه گروه‌های نگه‌دارنده، باعث تغییر حجم هیدرودینامیکی زنجیرهای پلیمری می‌شود که به دنبال آن تغییرات فشار اسمزی به وسیله شمارش یون‌های متحرک خشی‌کننده بار پلیمر و همچنین دافعه کولمبی نشان داده می‌شود. بنابراین، پلیمرهای حساس به pH به تغییرات در قدرت یونی هم پاسخ می‌دهند. با افزایش قدرت یونی برهم‌کنش الکتروستاتیک دافعه‌ای افزایش می‌یابد که منتج به باز شدن زنجیر

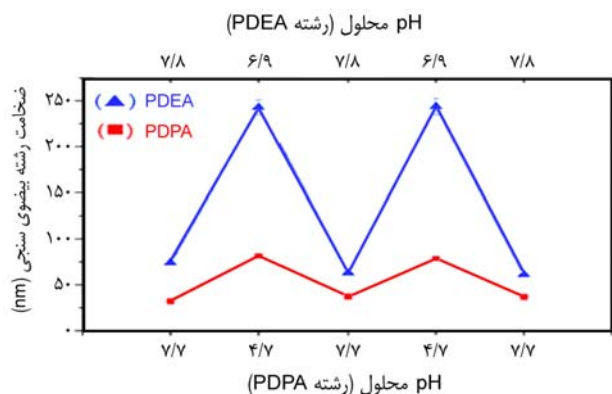
(acrylic acid) از راه واکنش پلیمر شدن رادیکالی با رنگسازهای حساس گرمایی سنتز کردند [۱۲]. آنها نتیجه گرفتند، دما و pH، تورم‌زدایی را القا می‌کنند. همچنین، سینتیک تورم‌زدایی در دماهای ۱۸°C تا ۵۵°C سریع‌تر است و در داروسازی هدفمند و زیست‌حسگرها کاربرد دارد.

پلیمرهای حساس به pH و قدرت یونی

پلیمرهای هوشمند دارای گروه‌های الکترولیتی ضعیف از قبیل گروه‌های کربوکسیلیک اسید با یک گروه آمینی روی زنجیر، در



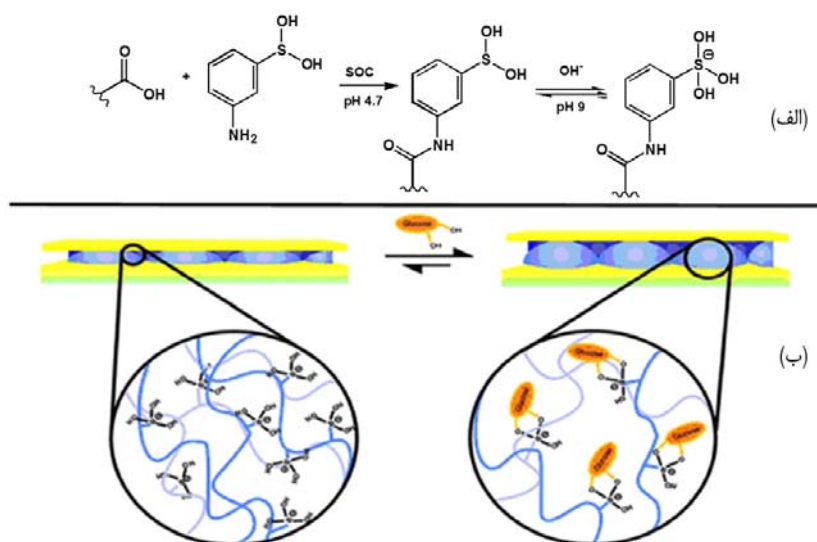
شکل ۵- رنگ‌نگاشت‌های HPLC استروئیدهای جدا شده با استفاده از بسترهای سیلیکاتی پیوند شده با PNIPAM به عنوان مواد پرکننده در دماهای مختلف با ستون: (الف) سیلیکای بهبود یافته با هیدروژل PIPAAm، (ب) PIPAAm-brush-grafted silica-bead column (IP-B) و (ج) poly(tert-butylacrylamide (tBAAm)-b-IPAAm brush-grafted silica-bead column (tBIP-B) و فاز متحرک آب فوق خالص [V].



شکل ۶- نمودار محلول آبی در موقعیت‌های بیضوی (خالی) در برابر pH برای رشته‌های PDEA و PDPA رشد کرده از آغازکننده‌های درشت‌آنیونی روی قرص‌های سیلیکونی آمین‌دار شده. نمونه در یک محلول بافر با pH متناوب تهیه شده که به تعادل رسیده است. محلول‌های فسفات رقیق شده (۰/۰۱ مولار) برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد [۱۳].

پلیمرهای حساس زیستی

اخیراً میکروژل‌های حساس گرمایی در توسعه حسگرها برای زیست‌مولکول‌های متفاوت از قبیل ساکاریدها، پروتئین‌ها، DNA توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. هوار و پلتون استفاده از گروه‌های عاملی فنیل‌بورونیک اسید (PBA) را در طراحی پلیمرهای هوشمند گلوکوز گزارش کردند [۱۶]. آنها میکروژل‌های عامل‌دار PBA بر پایه PNIPAM را سنتز کردند که به تورم یا تورم‌زدایی گلوکوز در مجموعه‌ای از شرایط زیست‌محیطی پاسخگو بودند.



شکل ۷- نمایی از: (الف) عامل‌دار کردن بخش‌های آکرلیک اسید روی میکروژل با ۳-آمینوفنیل بورونیک اسید به وسیله فعال‌سازی آن با باز و (ب) یک تصویر از گلوکوز به یک اتالون میکروژلی بر پایه APBA عامل‌دار شده در pH برابر ۹ است [۱۶].

پلیمر می‌شود. شکل ۶ اثر pH محلول را روی دو پلیمر هوشمند PDEA و PDPA نشان می‌دهد. یک تغییر (گذار) برای تورم PDEA در pH=۷/۴ و برای PDPA در pH=۶/۵ مشاهده شد. اگر PDPA در معرض بخار مرطوب HCl قرار گیرد، رشته‌های PDPA آبدوست می‌شوند. این مسئله منتج به جذب آب و تورم آن شده که موجب تغییر مشخصی در فیلم می‌شود [۱۳]. این فیلم می‌تواند به عنوان یک حسگر شیمیایی استفاده شود. بوسکت و همکاران ساختارهای دوپه شده در سطح پلیمرها را به وسیله نفوذ آمفیلیتیک در مرز گزارش کردند [۱۴].

قسمت‌های PAA قرار گرفته در سطح به pH پاسخ می‌دهند و می‌توانند از یک حالت آبدوست در مقادیر pH بیش از ۶ تا حالت چروک و جمع شده (آبگریز) در pH=۳ تغییر شکل دهند که شکل شناسی سطح آن از میسل‌های متورم به حفره‌های نانومتری تغییر می‌کند.

هیدروژل‌های هوشمند به خوبی به pH در دامنه ۱ تا ۱۳ پاسخ نشان می‌دهند و به مقدار زیادی در pH=۱۲ چروک می‌شوند. هیدروژل‌ها رفتار تورمی در CaCl_2 ، NaCl و FeCl_3 در محلول‌های آبی نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد، کربوکسی‌متیل سلولوز نقش مهمی در افزایش تورم دارد. این موضوع به دلیل جذب سطحی قوی آب در آن است. در حالی که پلی‌الکترولیت پایه سلولوزی کنترل بار سامانه را بر عهده دارد و به pH حساس می‌شود. افزایش غلظت نمک باعث افزایش نفوذپذیری غشا به دلیل باز شدن هیدروژل در سطح غشا می‌شود [۱۵].

جابه‌جایی طراحی کردند. استفاده از میکروژل‌ها به عنوان میکروولت‌ز جاذب است، زیرا می‌توان آنها را در محلول‌های متفاوت بر اساس روش‌های زیستی به کار برد و همچنان به سادگی دور هم جمع شدن آنها با نیروهای الکتروستاتیک ساده از مزیت‌های آنها باشد. میاتا و همکاران هیدروژل‌های هوشمند پادزنی را گزارش کردند که با استفاده از پیوندهای پادزن-پادتن پاسخ می‌دهند [۱۹]. وقتی پادزن‌های آزاد در محلول آنالیت هستند، هیدروژل متورم می‌شود. این موضوع به سبب قطع شدن پیوندهای پادتن-پادزن در پلیمر است.

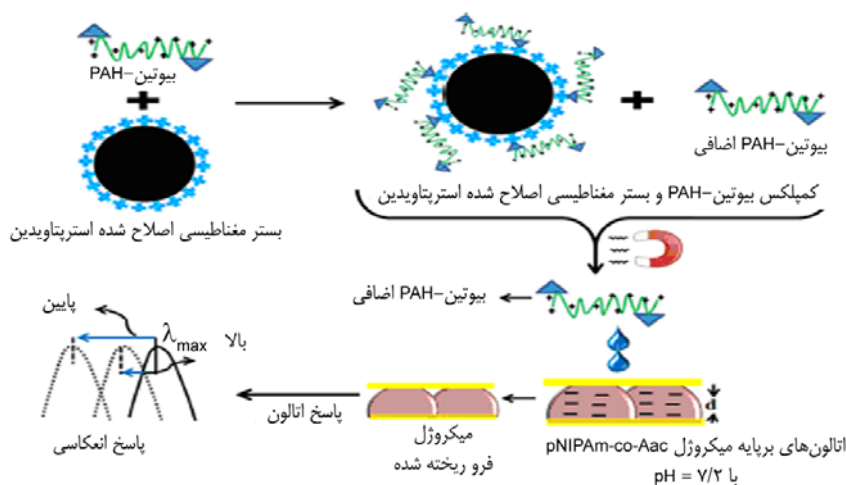
مثال دیگر برای شناسایی یک مولکول در هیدروژل، برهم‌کنش لیکتین و گلیکوپروتئین است. میدا و همکاران پروتئین‌ها و ساکاریدها را در یک ژل اصلاح شده بررسی کردند [۲۰]. پلیمر پاسخگوی لیکتین در پاسخ به برهم‌کنش‌های مولکولی بین کربوهیدرات کنکناوالین لیکتین (A) تغییر حجم می‌دهد. این تغییرات حجم به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌شود. کورکی و همکاران برای اولین بار، یک سامانه درجه‌ای برای شناسایی پروتئین را نشان دادند [۲۱]. آنها از PNIPAM به عنوان پلیمر هوشمند و از بیوتین به عنوان یک زیست‌مولکول ویژه که پذیرای آویدین است، استفاده کردند (شکل ۹).

حالت و شکل روزنه و خلل و فرج‌ها می‌تواند با تغییر حجم فاز بیوتین متصل شده به پلیمر متمایز شود. فنگ و همکاران یک میکروژل الکتریکی فلئورسان را برای تعیین DNA و آنزیم‌ها در محلول‌های همگن و فاز ژل میکروژل سنتز کردند. این میکروژل در حالت شست‌وشو با آب با قدرت یونی مشخص قابل استفاده مجدد است [۲۲].

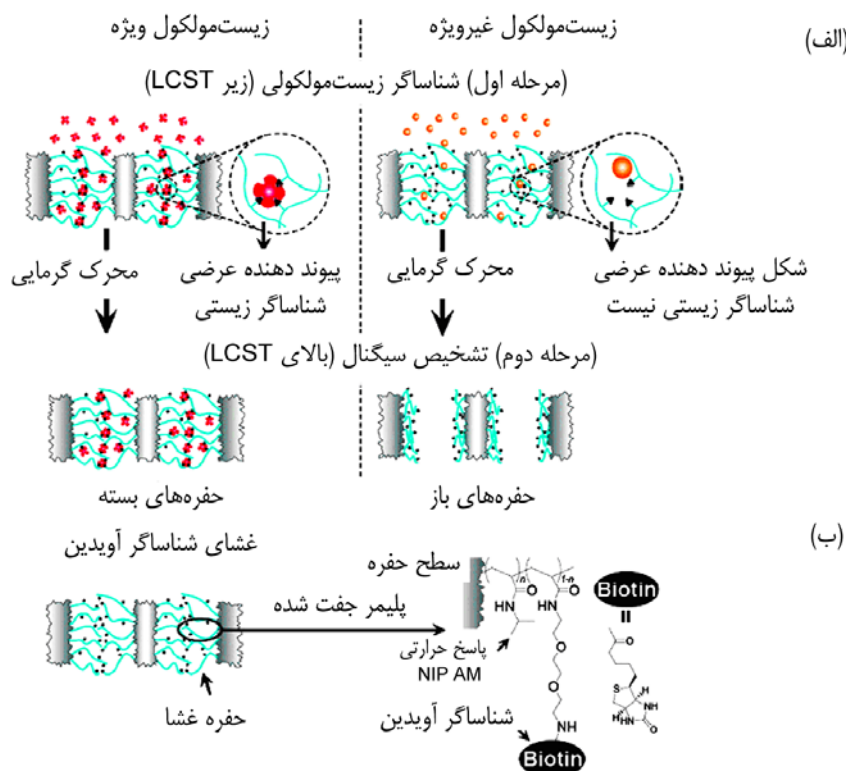
وقتی میکروژل برای آشکارسازی گلوکوز استفاده می‌شود، چگالی بار آنیونی در داخل ژل با ازدیاد غلظت گلوکوز، افزایش می‌یابد. در اینجا میکروژل‌های آمینوفیل بورونیک اسید (APBA) عامل‌دار شده بین دو لایه طلا قرار داده شدند (شکل ۷). وقتی گلوکوز با میکروژل اصلاح شده با بورونیک اسید برهم‌کنش می‌کند، موجب افزایش در فاصله بین دو لایه طلا و جابه‌جایی قرمز در طیف انعکاسی می‌شود.

ایسلام و سرپ با استفاده از اتالون‌های بر پایه میکروژل‌های کوپلیمر شده از PNIPAM و AAC روشی را برای آشکار کردن غلظت استرپتاویدین در محلول گزارش کردند [۱۷]. در این روش، آنها نفوذ پلی‌الکترولیت PHA باردار شده مثبت و PHA بیوتین‌دار شده را از راه طلای لایه بالای اتالون‌ها برای برهم‌کنش با میکروژل در اتالون بررسی کردند. PHA و PHA-Biotin قابلیت با میکروژل‌ها ایجاد را دارند که موجب جابه‌جایی آبی پیک در طیف انعکاسی و جمع شدن آن می‌شود. گسترش جابه‌جایی پیک انعکاسی مرتبط به غلظت PHA-Biotin است که در پایان برای تعیین غلظت استرپتاویدین در محلول استفاده شد. این سازوکار در شکل ۸ نشان داده شده است.

لیون و همکاران کاربرد جدیدی از زیست‌حسگر را با استفاده از میکروولت‌زهایی توسعه دادند که از میکروژل‌ها با پاسخ دوگانه دما و pH بر پایه (NIPAM و AAC) آکرلیک اسید ساخته شده‌اند [۱۸]. آنها تغییر ضریب شکست و اندازه ذرات را که بستگی به اتصال پروتئین دارد، برای کاربرد در زیست‌حسگر نشان دادند. در این حسگرها، میکروولت‌زها را برای دو مسیر حسگری متفاوت، یک پاسخ القایی با اتصال مستقیم و یک پاسخ القایی رزونانسی



شکل ۸- سازوکار حسگری پیشنهاد شده برای برهم‌کنش PHA-BIOTIN و بستر مغناطیسی اصلاح شده استرپتاویدین و اثر افزایش PHA-BIOTIN روی اتالون‌های بر پایه میکروژل PNIPAM-co-Aac روی طیف انعکاسی آن [۱۷].



شکل ۹- (الف) نمایی از برهم‌کنش‌های زیست‌مولکول‌های ویژه و عادی و (ب) یک غشای شناساگر آویدین [۲۱].

FTIR تایید کردند [۲۵]. سانتوس و لیتور یک مطالعه را در باره اثر فشار هیدروستاتیک روی انحلال‌پذیری پلیمرها انجام دادند. فن و همکاران یک سامانه حساس فشاری را بر پایه ژل PDMS که یک فیلم منظم هرمی شکل و قرار گرفته میان دو غشای PET پوشیده شده با ITO است، طراحی کردند. این سامانه برای اندازه‌گیری دامنه فشار روی ابزار به وسیله ولتاژ به کار می‌رود [۲۵]. سیبوت و همکاران پلیمری را با نورپلیمرشدن مخلوطی از کلستریک آکریلات و مخلوط بی‌آرایشی از کلستریلولیل کربنات، کلستریل کرلیت و کلستریل لرونانات با پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آکریلات و LTM (آغازگر نوری) در دمای معمولی تهیه کردند [۲۶]. آنها نشان دادند، وابستگی جابه‌جایی فشاری در یک طول موج انعکاسی انتخاب شده ناشی از ساختار مارپیچی است. بنابراین، طول قطر پلیمر با تغییر فشار تغییر می‌کند و تغییر جهت نشان می‌دهد. فشار تغییرات رنگ را کنترل می‌کند که با چشم عادی (غیرمسلح) قابل دیدن است.

پلیمرهای هوشمند مغناطیسی

پلیمرهای هوشمند مغناطیسی به علت خواص ویژه ذرات مغناطیسی به مقدار زیادی بررسی شده‌اند. خواص مواد مغناطیسی

پلیمرهای حساس الکتریکی

کوپلیمرهایی سنتز شده‌اند که به محرک‌های الکتریکی پاسخ می‌دهند و برای کارهای تجزیه‌ای استفاده می‌شوند [۲۴]. ادیانگ و همکاران امکان پیوند زنی رشته‌های پلی‌الکترولیت به یک کانال نانوسیال را برای کنترل جریان بررسی کردند. در حالتی که میدان الکتریکی خارجی بر این پلیمرها اعمال شود، دچار تغییر می‌شوند (از شکل باز به جمع شده و برعکس). از این تغییر شکل، می‌توان برای تنظیم سرعت جریان کانال‌ها استفاده کرد. آنها با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان دادند، نانوکanal‌های اصلاح شده با رشته‌های پلیمری می‌تواند با تغییر میدان الکتریکی خارجی باز و بسته شده و سرعت جریان تنظیم شود. به دلیل وجود یک دریچه نانومقیاس، زمان پاسخ زیر میکروثانیه است.

پلیمرهای حساس فشاری

پلیمرهای پاسخگوی متعددی وجود دارند که به تغییرات فشار پاسخ می‌دهند. از جمله این پلیمرها ایزوپروپیل آکریل آمید، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و پلی‌اتیلن متاکریلات را می‌توان نام برد. پلیمرهای یاد شده با تغییر در صورتبندی به تغییر فشار پاسخ می‌دهند. در سال ۲۰۱۰ لیوتر و همکاران نتایج را به کمک طیف‌بینی

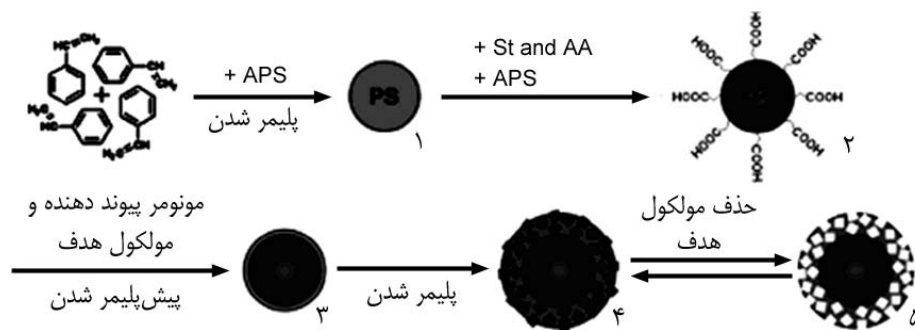
بر پایه تابش فلئوئورسان افزایش یافته است. الیاف نوری پلاستیکی (plastic optical fiber, POF) حلقه‌ای شکل با قطرهای متفاوت با پلیمر پوشیده شده‌اند تا به عنوان حساس حسگرها برای آشکارسازی مواد منفجره نیتروآروماتیک به کار روند [۳۲]. حساس‌ترین آنها حسگر حلقه‌ای با قطر ۴ mm، حساسیت ۵ ng/mL یا بهره‌گیری از مولکول فضا دهنده ایزوپروپیلن بوده است که ایزوپروپیلن مقدار تخلخل ساختار و در نتیجه حساسیت را افزایش می‌دهد (شکل ۱۱) [۳۳].

در گزارش دیگر، نشر فلئوئورسان از لایه نازک پلی (فنیلن اتیلن) که به بخار ۴،۲-دی نیتروتولون پاسخ می‌دهد، با تغییر ضخامت فیلم، به کار بردن زیرپوشش و آمیختن با سایر پلیمرهای قطبی بررسی شده است [۳۴]. گستره وسیعی از پلیمرهای در دسترس (پلی‌فلورن) به عنوان یک حسگر خوب برای تعیین مواد منفجره با فشار بخار کم (DNB) گزارش شده‌اند. پلیمرهای با تخلخل میکرو مزدوج (cm³) از مشتقات کاربازول تهیه شدند که حساسیت زیادی به بخار مواد منفجره بر پایه آرن نشان می‌دهند. اخیراً چند مورد گزارش شده است که پلیمرهای مزدوج و مواد هیبریدی سیلیکاتی برای تعیین مقدار TNT در محلول از راه انتقال الکترون استفاده شده‌اند. یک نانوکامپوزیت پلیمری حساس و بهبود یافته (su-8) به عنوان حسگر برای کاربرد در تعیین مواد منفجره در سطح ppb گزارش شده است (با مترکم کردن کربن سیاه) [۳۵]. یک نانوکلوخه حاصل از افزودن آب به تتراهدروفوران از یک پلی‌سیلول با وزن مولکولی زیاد با شاخه زیاد به عنوان حسگر فلئوئورسان گزارش شده است. کان و همکاران یک روش آسان و عمومی برای سنتز لایه‌های بارگذاری شده با مولکول‌های متنوع در سطح پلی‌استیرن کروی و کلونیدی برای شناسایی ترکیبات نیترو گزارش کردند. میکروذرات مولکولی هوشمند حاصل MIPها از متاکریلیک اسید به عنوان یک مونومر عامل‌دار برای شناسایی

هوشمند می‌تواند با کمک یک میدان مغناطیسی خارجی برانگیخته شود. این ذرات مغناطیسی شامل آهن (Fe_3O_4 و Fe_2O_3)، نیکل و همچنین کبالت هستند [۲۷]. از بهترین روش‌های ساخت پلیمرهای هوشمند مغناطیسی، ایجاد پیوندهای عرضی بین مونومرها در محلول‌های آبی حاوی نانوذرات مغناطیسی از راه کپسولی کردن فیزیکی است. رایج‌ترین مونومرها NIPAMها و اولئیک اسید است [۲۸]. همچنین، ذرات حساس مغناطیسی کاربردهای گوناگونی در دارورسانی هدفمند و جداسازی و تهیه حسگرها دارند [۲۹]. افزون بر این، پژوهش‌هایی درباره ردیابی سلولی به کمک پلیمرهای هوشمند سلولی انجام شده است. لی و همکاران میکروژل‌های بارگذاری شده با نانوذرات مغناطیسی را سنتز کردند که برای افزایش کنتراست در تصاویر رزونانس مغناطیسی (MRI) به کار می‌رود. مهم‌ترین مزیت این است که این نانو ذرات روی عملکرد سلول اثر نمی‌گذارند [۳۰].

پلیمرهای حساس به مواد منفجره و گازها

تعیین مواد شیمیایی قابل احتراق و گازها به دلیل تهدید سلامتی و امنیت انسان بسیار مهم است. بحث مهم این است که حسگرها بتوانند مقدار مواد شیمیایی قابل انفجار و گازها را به طور دقیق حس کرده و نشان دهند. از میان همه مواد منفجره، تری‌نیتروتولون (TNT) به مقدار زیادی استفاده می‌شود. این ماده برای انسان انهدام و نابودی و برای آب‌ها و خاک‌ها آلودگی به وجود می‌آورد. تعیین این مواد در غلظت خیلی کم هنوز یک چالش است. سواگر و همکاران یک پلیمرآلی مزدوج را برای حسگرهای شیمیایی گزارش کردند [۳۱]. این شکل استفاده از نانوسیم‌ها پاسخ حسگرهای شیمیایی را به مقادیر بیش از دامنه‌ای که تا امروز گسترش یافته‌اند، افزایش می‌دهد. به دلیل پایداری، حساسیت زیاد، قابلیت تولید مجدد، قیمت ارزان، آسانی استفاده، سیگنال سریع، توجه به حسگرهای



شکل ۱۰- آماده‌سازی مواد چاپ میکرومولکولی کروی دارای هسته داخلی [۳۶].

نمونه جمع شده و پلیمرشدن در مجاورت عوامل پیوندزنی عرضی انجام می‌شود. پس از آن مولکول آنالیت خارج می‌شود و حفره‌های خالی می‌توانند به طور گزینش‌پذیر یک مولکول خاص را شناسایی کنند. رایج‌ترین کاربرد این مواد، آماده کردن الکتروود با MIPها برای کاربردهای زیست‌حسگری، حسگرهای پتانسیومتری و سایر کاربردهای الکتروشیمیایی است. آقایی و همکاران زیست‌حسگری را با الکتروپلیمرشدن مرکاپتوبنزوتیازول روی سطح الکتروود طلا در مجاورت کلسترول ابداع کردند که حد تشخیص آن $0.42 \mu\text{mol}$ بود. حسگرهای (MIP) (molecu-) (larly imprinted polymer capacitive) گزینش‌پذیری خوبی برای کلسترول نشان می‌دهد [38].

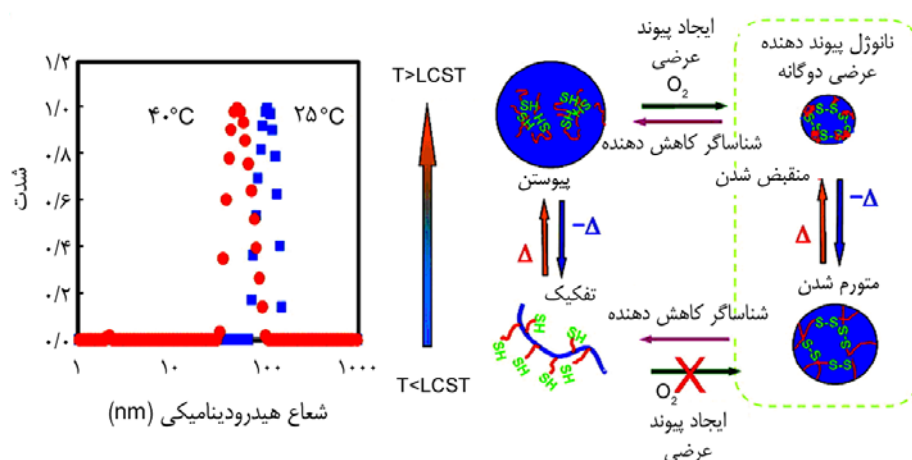
علیزاده و همکاران یک MIP برای جیوه (II) بر پایه پیوندهای عرضی وینیل پیریدینی برای تهیه یک حسگر حساس و گزینش‌پذیر در مقایسه با کارهای قبلی مربوط به جیوه (II) تهیه کردند. این حسگر محدوده پاسخ خطی گسترده و گزینش‌پذیری بیشتری نشان می‌دهد. حسگرهای پتانسیومتری بر پایه غشاهای پلیمری یون‌گزین برای تعیین ملامین و ۲-آمینوپیریدین ساخته شده‌اند. همچنین، الکترودهایی برای کاربرد در حسگرهای ولتامتری و آمپرومتری با MIP اصلاح شدند. کامپوزیت بر پایه پلی‌آنیلین با گرافن به عنوان یک حسگر برای تعیین ۴-آمینوفنول با حد تشخیص $6.04/25 \mu\text{mol}$ و حساسیت زیاد $10^{-8} \text{ mol} \times 6/5$ و حساسیت زیاد $6.04/25 \mu\text{mol}$ طراحی شده است. یک پلیمر الکتروشیمیایی بر پایه محلول آهن (III)-۵-آمینو، ۱۰-فنانترویلین در یک الکتروود خمیری نانولوله کربن (CNTPE) در پاسخ آمپرومتری به هیدروژن پراکسید ساخته و بررسی شده است [39]. کاربرد تجزیه‌ای الکتروود ساخته شده در

ترکیبات منفجره شبیه TNT تهیه شدند (شکل ۱۰) [36]. همان طور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، ابتدا پلی‌استیرین از پلیمرشدن استیرین به دست می‌آید. سپس، روی آن گروه‌های کربوکسیل ایجاد شده و کوپلیمرشدن آکرلیک اسید و استیرین روی PS انجام می‌شود. وقتی CPSهای کروی در محلول واکنش تعلیق شدند، روش‌های چاپ مولکولی روی سطح هسته‌های PS انجام و پیش‌پلیمر می‌شود تا پلی‌استیرین‌های پوشیده شده با اولیگومر را تشکیل دهد. لایه‌های اولیگومر با پلیمرشدن انتخابی جهت‌گیری می‌کنند و در مرحله بعد با حذف مولکول‌های الگو، لایه‌های میکروکروی گزینش مولکولی ساخته می‌شوند.

پلیمرهای حساس شیمیایی

این پلیمرها به محرک‌های مختلف با تشکیل یا شکستن پیوند شیمیایی پاسخ می‌دهند. پیوندهای عرضی قابل شکست مختلفی برای ساخت سامانه‌های پلیمری هوشمند شیمیایی استفاده شده است. وینیک و همکاران یک نانوزل حساس به گرما و اکسایش-کاهش را از راه پلیمر شدن RAFT با حدواسط NIPAM و انتقال دهنده زنجیر پلی‌ساکاریدی گزارش کردند [37]. در مجاورت یک عامل اکسنده، پلی‌ساکارید پیوند یافته با NIPAM با گروه‌های پایانه‌ای تیولی به آسانی دی‌سولفید تشکیل می‌دهد و نانوزل حاصل در برابر تغییرات دما مقاوم است (شکل ۱۱).

اخیراً، توجه زیادی به توسعه MIP شده است که می‌تواند برای شناسایی مولکول‌های ویژه و رفتار مولکولی استفاده شود. جانسانی مولکولی (molecular imprinting) فرایندی است که مونومرها به طور جهت‌دار اطراف یک مولکول مشخص یا



شکل ۱۱- (الف) نانوزل‌های هوشمند دما و اکسایش-کاهش SS-N26Gpul و (ب) نشان‌دهنده شعاع هیدرودینامیکی نانوزل پاسخگوی دوگانه در آب در دماهای کمتر و بیشتر از LCST [37].

در 37°C است. نویسنده گزارش کرده که مطالعات محیط خارج از بدن در مدل هموراژی اسپارگو-داولی نشان داد، لاکتات بافتی با سرعت بیشتری از لاکتات سامانه‌ای افزایش می‌یابد. مطالعات نشان می‌دهد، پتانسیل یک زیست‌تراشه غیرچوبی که می‌تواند بین ماهیچه‌ها نصب شود و به طور سنجش از دور سطح گلوکوز و لاکتات را گزارش کند، اجازه می‌دهد تا بتوان بدن شخص بیمار را پالایش کرد.

نتیجه‌گیری

پژوهشگران در سراسر دنیا به طور پیوسته در حال پیگیری مواد و سامانه‌های بر پایه پلیمرهای هوشمند کارآمد هستند تا اثر یک محرک را به یک پاسخ تبدیل کنند. اگرچه سامانه‌های یافت شده قابلیت پاسخ‌گویی به نیروهای مکانیکی، میدان الکتریکی و مغناطیسی، نور، پتانسیل اکسایش-کاهش و مولکول‌ها یا زیست‌مولکول‌ها را دارند، تعداد زیادی از مقالات ارائه شده، پلیمرهای پاسخگو به دما، pH و قدرت یونی را توصیف کرده‌اند. در میان این مواد، پلیمرهایی هستند که به چند محرک پاسخ می‌دهند. در نتیجه این گونه مواد، کاربردهای زیادی از جمله پزشکی، انرژی و زیست‌محیطی یافته‌اند. در این مقاله مروری، مثال‌هایی را از کاربردهای پلیمرهای هوشمند در شیمی تجزیه نشان داده شد. با تطبیق‌پذیری خوب این مواد با کاربردهای مختلف، می‌توان آینده روشنی را برای کاربرد پلیمرهای هوشمند انتظار داشت.

مراجع

- Black C.T., Guarini K.W., Milkove K.R., Baker S.M., Russell T.P., and Tuominen M.T., Integration of Self-assembled Diblock Copolymers for Semiconductor Capacitor Fabrication, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 409-411, 2001.
- Chen J.P., Markiewicz D., Lee V.Y., Klaerner G., Miller R.D., and Scott J.C., Improved Efficiencies of Light-Emitting Diodes Through Incorporation of Charge Transporting Components in Tri-Block Polymers Synthetic Metals, *Synthetic Met.*, **107**, 203-207, 1999.
- Abu-Lail N.I., Kaholek M., LaMattina B., Clark R.L., and Zausner S., Micro-Cantilevers With End-Grafted Stimulus-Re-

ارتباط با یک حسگر گلوکوز بر پایه ته‌نشینی گرافن و نافیون رقیق شده روی CNTPE اصلاح شده نشان داده شده است. پلیمرهای رسانا برای تشکیل هیدروژل‌های آبدار پیوندزنی عرضی شده‌اند که هیدروژل‌های الکتروفعال نامیده می‌شوند. در واقع، هیدروژل الکتروفعال پلیمری است که خواص یک سامانه رسانا و هیدروژل را ترکیب می‌کند. در رشته‌ها و زمینه‌های تجزیه‌ای، هیدروژل‌های رسانا می‌توانند به عنوان لایه‌های غشایی زیست‌شناساگر در یک زیست‌حسگر به کار برده شوند. معمولاً آنزیم‌های محبوس شده در داخل فیلم پلی‌پیرول (PPY) و سایر هیدروژل‌های رسانا در ساخت الکترودها استفاده می‌شود.

یک مبدل پاسخ‌دهنده به گلوکوز حاصل از الکتروپلیمرشدن پیرویل در پلی(هیدروکسی‌اتیل‌متاکریلات) روی میکروالکتروود پلاتین پوشیده شده با هیدروژل در یک محلول آبی گزارش شده است [40]. همچنین، گاسپی و الیه زیست‌حسگر گلوکوز و لاکتات را تهیه کردند [41]. مبدل آمپرومتری دوپاسخی روی یک آرایه الکتروود میکرو دیسک ساخته شدند که به طور جداگانه گلوکوز اکسیداز و لاکتاز اکسیداز را در لایه‌های زیست‌حسگر در سطح هیدروژل الکتروفعال تثبیت کردند. سپس، این وسیله با یک لایه هیدروژن زیست‌فعال دارای فسفوریل کولین (یک بخش معلق) و پلی‌اتیلن گلیکول برای زیست‌سازگاری و ساکن شدن در محیط‌های زیستی پوشیده شده است. مبدل گلوکوز و لاکتات محدوده خطی 0.1 mmol تا 13 mmol را برای گلوکوز و 1 mmol تا 7 mmol را برای لاکتات نشان می‌دهد که زمان پاسخ برای گلوکوز 50 s و برای لاکتات $35-40 \text{ s}$ است. با پایداری عملیاتی برابر 80 درصد، شروع پاسخ زیست‌حسگر پس از 5 روز کار پیوسته

sponsive Polymer Brushes for Actuation and Sensing, *Sensor Actuator*, **114**, 371-378, 2006.

- Schild H.G., Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163-249, 1992.
- Hoare T. and Pelton R., Engineering Glucose Swelling Responses in Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Microgels, *Macromolecules*, **40**, 670-678, 2007.
- Parasuraman D. and Serpe M.J., Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels for Organic Dye Removal from Water, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 2732-2737, 2011.
- Nagase K., Kobayashi J., Kikuchi A., Akiyama Y., Kanazawa

- H., and Okano T., High Stability of Thermoresponsive Polymer-Brush-Grafted Silica Beads as Chromatography Matrices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 1998-2008, 2012.
8. Sorrell C.D. and Serpe M.I., Reflection Order Selectivity of Color-Tunable Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Based Etalons, *Adv. Mater.*, **23**, 4088-4092, 2011.
 9. Islam M.R. and Serpe M.J., Penetration of Polyelectrolytes into Charged Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Layers Confined between Two Surfaces, *Macromolecules*, **46**, 1599-1606, 2013.
 10. Ionov L. and Minko S., Mixed Polymer Brushes with Locking Switching, *ACS Appl. Mater. Interfaes*, **4**, 483-489, 2012.
 11. Nagase K., Kobayashi J., Kikuchi A., Akiyama Y., Kanazawa H., and Okano T., Thermoresponsive Polymer Brush on Monolithic-Silica-Rod for the High-Speed Separation of Bioactive Compounds, *Langmuir*, **27**, 10830-10839, 2011.
 12. Wang Y., Yuan Z.C., and Chen D.J., Thermo- and pH-Sensitive Behavior of Hydrogels Based on Oligo (Ethylene Glycol) Methacrylates and Acrylic Acid, *J. Mater. Sci.*, **47**, 1280-1288, 2012.
 13. Fielding L.A., Edmondson S., and Armes S.P., Synthesis of pH-Responsive Tertiary Amine Methacrylate Polymer Brushes and Their Response to Acidic Vapour, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11773-11780, 2011.
 14. Bousquet A., Lbarboure E., Teran F.J., Ruiz L., Garay M.T., Laza J.M., Vilas J.L., Papon E., and Rodriguez-Hernandez J., pH Responsive Surfaces with Nanoscale Topography, *J. Polym. Sci. A.*, **48**, 2982-2990, 2010.
 15. Li C. and Lotsch B.V., Stimuli-Responsive 2D Polyelectrolyte Photonic Crystals for Optically Encoded pH Sensing, *Chem. Commun.*, **48**, 6169-6171, 2012.
 16. Hoare T. and Pelton R., Engineering Glucose Swelling Responses in Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Microgels, *Macromolecules*, **40**, 670-678, 2007.
 17. Islam M.R. and Serpe M.J., Polyelectrolyte Mediated Intra and Intermolecular Crosslinking in Microgel-Based Etalons for Sensing Protein Concentration in Solution, *Chem. Commun.*, **49**, 2646-2648, 2013.
 18. Kim J., Serpe M.J., and Lyon L.A., Hydrogel Microparticles as Dynamically Tunable Microlenses, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9512-5113, 2004.
 19. Miyata T., Asami N., and Uragami T., A Reversibly Antigen-responsive Hydrogel, *Nature*, **399**, 766-769, 1999.
 20. Maeda Y., Matsumoto A., Miura Y., and Miyahara Y., Preparation of α -Mannoside Hydrogel and Electrical Detection of Saccharide-Protein Interactions Using The Smart Gel-Modified Gate Field Effect Transistor, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 108-116, 2012.
 21. Kuroki H., Ito T., Ohashi H., Tamaki T., and Yamaguchi T., Biomolecule-Recognition Gating Membrane Using Biomolecular Cross-Linking and Polymer Phase Transition, *Anal. Chem.*, **83**, 9226-9229, 2011.
 22. Feng X.L., Xu Q.L., Liu L.B., and Wang S., A New Light-Harvesting Conjugated Polyelectrolyte Microgel for DNA and Enzyme Detections, *Langmuir*, **25**, 13737-13741, 2009.
 23. Ouyang H., Xia Z., and Zhe J., Voltage-Controlled Flow Regulating in Nanofluidic Channels with Charged Polymer Brushes, *Micofluid. Nanofluid.*, **9**, 915-922, 2010.
 24. Lietor J.J., Gasser U., Varin R., Hu Z.B., and Fernandez-Nieves A., Structural Changes of Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Microgels Induced by Hydrostatic Pressure and Temperature Studied by Small Angle Neutron Scattering, *J. Chem. Phys.*, **133**, 034901-034907, 2010.
 25. Fan F.R., Lin L., Zhu G., Wu W.Z., Zhang R., and Wang Z.L., Transparent Triboelectric Nanogenerators and Self-Powered Pressure Sensors Based on Micropatterned Plastic Films, *Nano Lett.*, **12**, 3109-3114, 2012.
 26. Seeboth A., Loetzsch D., and Ruhmann R., Piezochromic Polymer Materials Displaying Pressure Changes in Bar-Ranges, *Am. J. Mater. Sci.*, **1**, 139-142, 2011.
 27. Wu W.T., Shen J., Gai Z., Hong K.L., Banerjee P., and Zhou S.Q., Multi-Functional Core-Shell Hybrid Nanogels for pH-Dependent Magnetic Manipulation, Fluorescent pH-Sensing, and Drug Delivery, *Biomaterials*, **32**, 9876-9887, 2011.
 28. Papaphilippou P.C., Pourgouris A., Marinica O., Taulescu A., Athanasoulos G.I., Vekas L., and Krasia-Christoforou T., Fabrication and Characterization of Superparamagnetic and Thermoresponsive Hydrogels Based on Oleic-Acid-Coated Fe_3O_4 Nanoparticles, Hexa (Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate and 2-(Acetoacetoxy) Eethyl Methacrylate, *J. Magn. Mater.*, **323**, 557-563, 2011.
 29. Kang-Ho Lee, Jeong Oen Lee, Sukhwan Choi, Jun-Bo Yoon, Gyu-Hyeong Cho, Yang C.H., Kuo L.S., Chen P.H., Yang C.R., and Tsai Z.M., A CMOS Label-Free DNA Sensor Using Electrostatic Induction of Molecular Charges, *Biosens. Bioelectron.*, **31**, 349-356, 2012.

30. Lee E.S.M., Shuter B., Chan J., Chong M.S.K., Ding J., Teoh S.H., Beuf O., Briquet A., Tam K.C., Choolani M., and Wang S.C., The Use of Microgel Iron Oxide Nanoparticles in Studies of Magnetic Resonance Relaxation and Endothelial Progenitor Cell Labeling, *Biomaterials*, **31**, 3296-3306, 2010.
31. Marsella M.J., Carroll P.J., and Swager T.M., Design of Chemoresistive Sensory Materials: Polythiophene-Based Pseudopolyrotaxanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9832-9841, 1995.
32. Chu F. and Yang J., Coil-Shaped Plastic Optical Fiber Sensor Heads for Fluorescence Quenching Based TNT Sensing, *Sens. Actuat. A: Phys.*, **175**, 43-46, 2012.
33. Rosso P.G., Almassio M.F., Palomar G.R., and Garay R.O., Nitroaromatic Compounds Sensing. Synthesis, Photophysical Characterization and Fluorescence Quenching of a New Amorphous Segmented Conjugated Polymer with Diphenylfluorene Chromophores, *Sens. Actuat. B Chem.*, **160**, 524-532, 2011.
34. Wang Z., Wang Z.Y., Ma J., Bock W.J., and Ma D., Effect of Film Thickness, Blending and Undercoating on Optical Detection of Nitroaromatics Using Fluorescent Polymer Films, *Polymer*, **51**, 842-847, 2010.
35. Seena V., Fernandes A., Pant P., Mukherji S., and Rao V.R., Polymer Nanocomposite Nanomechanical Cantilever Sensors: Material Characterization, Device Development and Application in Explosive Vapor Detection IOP Nanotechnology, *Nanotechnology*, **22**, 295501-295512, 2011.
36. Stringer R.C., Gangopadhyay S., and Grant S.A., Detection of Nitroaromatic Explosives Using a Fluorescent-Labeled Imprinted Polymer, *Anal. Chem.*, **82**, 4015-4019, 2010.
37. Morimoto N., Qiu X.P., Winnik F.M., and Akiyoshi K., Dual Stimuli-Responsive Nanogels by Self-Assembly of Polysaccharides Lightly Grafted with Thiol-Terminated Poly (Nisopropylacrylamide) Chains Macromolecules, *Macromolecules*, **41**, 5985-5998, 2008.
38. Alizadeh T., Ganjali M.R., and Zare. M., Application of an Hg²⁺ Selective Imprinted Polymer as a New Modifying Agent for the Preparation of a Novel Highly Selective and Sensitive Electrochemical Sensor for the Determination of Ultra Trace Mercury Ions, *Anal. Chim. Acta.*, **689**, 52-59, 2011.
39. Fan Y., Liu J.H., Yang C.P., Yu M., and Liu P., Graphene-Polyaniline Composite Film Modified Electrode for Voltammetric Determination of 4-Aminophenol, *Sens. Actuat. B Chem.*, **157**, 669-674, 2011.
40. Kotanen C.N., Tlili C., and Guiseppi-Elie A., Chaker Tlili and Anthony Guiseppi-Elie "Bioactive Electroconductive Hydrogels: The Effects of Electropolymerization Charge Density on The Storage Stability of an Enzyme Based Biosensor, *Appl. Biochem. Biotech.*, **166**, 878-888, 2012.
41. Guiseppi-Elie A., An Implantable Biochip to Influence Patient Outcomes Following Trauma-Induced Hemorrhage, *Anal. Bioanal. Chem.*, **399**, 403-419, 2011.