

## CO<sub>2</sub>-Responsive Polymers. II. Applications

Sajad Avar and Abbas Rezaee Shirin-Abadi\*

Department of Polymer and Materials Chemistry, Faculty of Chemistry and Petroleum  
Sciences, Shahid Beheshti University, P.O. Box 19839-4716, Tehran, Iran

Received: 27 November 2017, Accepted: 3 July 2018

### Abstract

Interest in CO<sub>2</sub>-responsive systems has received significant research attention in recent years. CO<sub>2</sub>, which is a benign, inexpensive, abundant, and non-toxic gas, could be used as a green trigger for CO<sub>2</sub> responsive materials. Among the CO<sub>2</sub>-responsive materials that have been developed, polymer-based materials are of particular interest. To have CO<sub>2</sub>-responsivity in polymers, CO<sub>2</sub>-responsive moieties in the structure of polymer are required; these moieties can be originated from a surfactant, monomer and initiator. These polymers exhibit reversible changes in chemical structures and/or physical properties in response to the addition or removal of CO<sub>2</sub>, and are being considered for application in a variety of fields including controlled drug delivery, reversible cells capture, catalysis, switchable latexes, and oil/water separation. CO<sub>2</sub> responsive polymers have been used in the form of latexes, solvents, gels, surfactants, and electrospun nanofibrous membranes. This review article focuses on applied aspects of CO<sub>2</sub>-responsive materials by emphasizing on polymeric materials. In this review paper, first, we present the general aspects of CO<sub>2</sub>-responsivity, and then provide numerous examples of applying the chemistry of CO<sub>2</sub>-responsiveness to the preparation of CO<sub>2</sub>-responsive polymers. We intend to highlight those applications which are more promising commercially.

### Key Words

CO<sub>2</sub>-responsive,  
CO<sub>2</sub>-switchable,  
green trigger,  
switchable surfactant,  
switchable latex

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ab\_rezaee@sbu.ac.ir

## پلیمرهای پاسخگو به کربن دی اکسید ( $\text{CO}_2$ ): ۲- کاربردها

سجاد آور، عباس رضایی شیرین آبادی\*

تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم شیمی و نفت، گروه شیمی پلیمر و مواد،

صندوق پستی: ۴۷۱۶-۱۹۸۳۹

دریافت: ۱۳۹۶/۹/۶، پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۱۲

در سال‌های اخیر، علاقه به سامانه‌های پاسخگو به  $\text{CO}_2$  توجه پژوهشی زیادی را به خود جلب کرده‌است. گاز بی‌خطر، ارزان، فراوان و غیرسمی  $\text{CO}_2$  قابلیت آن را دارد تا به‌عنوان محرک سبز برای مواد پاسخگو به  $\text{CO}_2$  استفاده شود. در میان مواد پاسخگو به  $\text{CO}_2$  توسعه یافته، مواد بر پایه پلیمر از اهمیت خاصی برخوردارند. برای پاسخگویی پلیمرها به  $\text{CO}_2$ ، وجود بخش‌های پاسخگو به این گاز در ساختار پلیمر لازم است. این بخش‌ها می‌توانند ناشی از عامل سطح‌فعال، مونومر و آغازگر باشند. این پلیمرها تغییرات برگشت‌پذیر در ساختارهای شیمیایی یا خواص فیزیکی در پاسخ به افزودن یا حذف  $\text{CO}_2$  نشان می‌دهند. افزون بر این، پلیمرهای یادشده برای به‌کارگیری در گستره‌ای از زمینه‌ها شامل رهایش کنترل‌شده دارو، جذب سلول‌های برگشت‌پذیر، کاتالیزکردن، لاتکس‌های تغییرپذیر و جداسازی آب-روغن بررسی شده‌اند. پلیمرهای پاسخگو به  $\text{CO}_2$  به‌شکل لاتکس‌ها، حلال‌ها، ژل‌ها، عوامل سطح‌فعال و غشاهای نانوالیاف الکتروریسی شده استفاده می‌شوند. در این مقاله، جنبه‌های کاربردی مواد پاسخگو به  $\text{CO}_2$  با تاکید بر مواد پلیمری مرور می‌شود. ابتدا جنبه‌های عمومی پاسخگویی به  $\text{CO}_2$  شرح داده می‌شود. سپس، مثال‌های فراوانی از کاربرد شیمی پاسخگویی به  $\text{CO}_2$  در تهیه پلیمرهای پاسخگو به  $\text{CO}_2$  ارائه می‌شود. هدف از این کار، برجسته‌کردن کاربردهایی است که برای استفاده در زمینه‌های تجاری نویدبخش هستند.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هشتم، شماره ۴،

صفحه ۵۱-۴۲، ۱۳۹۷

ISSN: 2252-0449

### چکیده



سجاد آور



عباس رضایی  
شیرین آبادی

### واژگان کلیدی

پاسخگو به  $\text{CO}_2$ ،  
تغییرپذیر با  $\text{CO}_2$ ،  
محرک سبز،  
سطح‌فعال تغییرپذیر،  
لاتکس تغییرپذیر

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

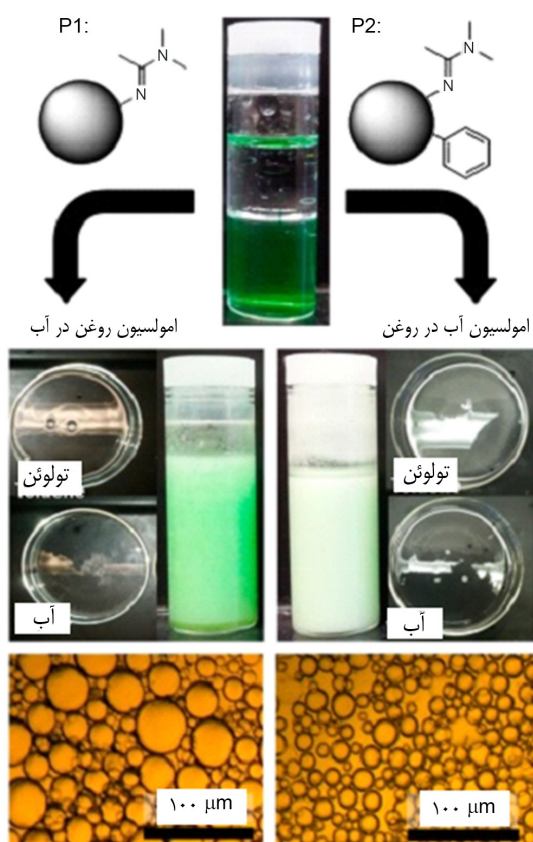
ab\_rezaee@sbu.ac.ir

## مقدمه

زیادی در بخش‌های مختلف پیدا کرده‌اند. این موضوع باعث افزایش پژوهش و مطالعه روی این دسته از مواد شده است. در ادامه به بخشی از کاربردهای این دسته از مواد و پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه پرداخته می‌شود.

سطوح تغییرپذیر با CO<sub>2</sub>

توسعه سطوح پاسخگو و عاملی به دلیل دامنه زیاد کاربرد آن‌ها در زمینه‌های اتصال پروتئین، دروازه‌های (gates) شیمیایی و زیست‌شیمیایی، تثبیت آنزیم، سطوح غیریستی و ابرآب‌دوست، توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌است. Zu و همکاران گروه‌های عاملی شیمیایی پاسخگو به CO<sub>2</sub> را روی سطح نانوذرات سیلیکا پیوند زدند. این گروه‌های عاملی مستعد پایدارسازی امولسیون‌ها بدون عامل سطح‌فعال بودند (شکل ۱). در مجاورت CO<sub>2</sub> ذرات عامل‌دارشده با افزایش چگالی بخش‌های یونی آب‌دوست‌تر شدند. ذرات با ترشدگی اولیه مختلف مستعد پایدارسازی امولسیون‌های آب-روغن و روغن-آب با استفاده از عامل‌دارکردن سطحی با گروه‌های آب‌دوست، پاسخگو و گروه‌های سطحی آب‌گریز، غیرپاسخگو شدند [۹].

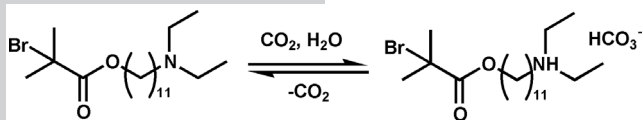


شکل ۱- تصاویر انواع مختلف امولسیون‌های پایدارشده با ذرات: (الف) ذرات P2 آب‌گریزتر و (ب) P1 آب‌دوست‌تر [۹].

کربن دی‌اکسید (CO<sub>2</sub>) ماده غیرسمی، ارزان، فراوان و از لحاظ زیست‌محیطی واکنشگر شیمیایی سازگار با محیط زیست به‌شمار می‌آید [۱]. گرایش به استفاده از CO<sub>2</sub> در شیمی در حال رشد و توسعه است. حلال‌ها و عامل‌های سطح‌فعال تغییرپذیر توسط گروه Jessop از جمله مثال‌های اولیه در این زمینه هستند. تغییر بین حالت آب‌گریز و آب‌دوست به‌محض واکنش با CO<sub>2</sub> و حذف آن، این مواد را برای فرایندهای شیمیایی سبز مانند استخراج حلال‌های آلی بدون تقطیر و ناپایدارسازی لاتکس‌های کلئیدی پلیمری بدون افزودن مواد شیمیایی پرکاربرد ساخته‌است. اغلب آن‌ها مولکول‌های حاوی عاملیت آمیدین یا آمین هستند که می‌توانند با CO<sub>2</sub> و آب برای تشکیل نمک آمیدینیوم یا آمونیوم بی‌کربنات باردار واکنش دهند و به‌محض حذف CO<sub>2</sub> به حالت اولیه بازگردند. برخی از حلال‌های آمینی آب‌گریز نوع سوم نیز می‌توانند با CO<sub>2</sub> واکنش داده و در آب حل شوند. افزون بر شیمی سبز، استفاده از CO<sub>2</sub> به‌عنوان عاملی برای تغییر خواص موقت یا دائم مواد ممکن است برای بسیاری از کاربردهای عملی در آینده امیدبخش باشد [۵-۲]. به دلیل اهمیت زیاد این نوع از مواد، پژوهش‌های گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. به‌عنوان مثال، گروه پژوهشی Zhao ژل‌شدن کوپلیمر سه‌قطعه‌ای در محلول‌های آلی را با برهم‌کنش الکتروستاتیک ناشی از وجود CO<sub>2</sub> گزارش کردند [۶]. گروه پژوهشی مهدویان نیز نانوذرات پلیمری حاوی اسپروپیران با خاصیت چندگانه پاسخگویی به نور، pH و CO<sub>2</sub> را گزارش کردند. Cunningham و همکاران رفتار پراکنش مجدد و کلوخه‌شدگی لاتکس‌های پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) و پلی‌استیرن (PS) را با استفاده از ترکیب مونومر ۲-دی‌متیل آمینواتیل‌متاکریلات (DMAEMA) و کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-b-PMMA به‌عنوان پایدارکننده مطالعه کردند [۷]. لاتکس‌ها با کمک N<sub>2</sub> و گرما کلوخه شدند و با تزریق CO<sub>2</sub> و استفاده از امواج فراصوت پراکنش مجدد انجام شد. همچنین، Theato و همکاران سنتز و شناسایی کوپلیمرهای پیوندی پاسخگو به CO<sub>2</sub> را گزارش دادند [۸]. با توجه به اهمیت فراوان و کاربردهای زیاد پلیمرهای تغییرپذیر با CO<sub>2</sub>، در ادامه کاربردها به‌صورت دسته‌بندی شده بحث و بررسی شوند.

کاربردهای بالقوه پلیمرهای پاسخگو به CO<sub>2</sub>

این دسته از مواد به دلیل خاصیت پاسخگویی به CO<sub>2</sub>، کاربردهای



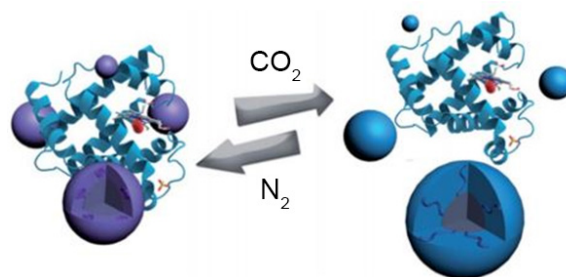
شکل ۳- ساختارهای ۱۱-(دی متیل آمینو) ان دسیل-۲-برومو-۲-متیل پروپانوات تغییرپذیر با CO<sub>2</sub> در حالت های پروتون دار شده و خنثی [۱۲].

PMMA زنده تغییرپذیر با CO<sub>2</sub> را با استفاده از دو روش پلیمر شدن مینی امولسیون (AGET ATRP) و پلیمر شدن امولسیون (ATRP) معکوس تهیه کردند. نتایج حاصل نشان داد، در ATRP معکوس با استفاده از VA-061 به عنوان آغازگر تغییرپذیر با CO<sub>2</sub> و N<sup>+</sup>-(E)-N,N-دی دسیل-۲-متیل استیمید امید به عنوان عامل سطح فعال تغییرپذیر با CO<sub>2</sub>، لاتکس های تهیه شده می تواند بین حالت های پراکنش یافته و انبوهه شده با استفاده CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> بدون افزودن نمک ها، اسیدها یا بازها تغییر کنند، اما پلیمر شدن کنترل شده نیست. در پلیمر شدن مینی امولسیون AGET ATRP که کنترل بهتری بر پلیمر شدن زنده داشت، از عامل سطح فعال ۱۱-(دی متیل آمینو) ان-دسیل-۲-برومو-۲-متیل پروپانوات دارای گروه های آمینی استفاده شد که قابلیت اتصال به سطح لاتکس پلیمر را دارند و به آسانی بین حالت های پراکنش یافته و انبوهه شده تغییر می یابند (شکل ۳) [۱۲].

### ژل های تغییرپذیر با CO<sub>2</sub>

ژل های پاسخگو به محرک به دلیل کاربردهای بالقوه در مواد هوشمند، زیست حسگرها و سایر زمینه های مختلف توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. در مقایسه با ژل های دارای اتصال عرضی شیمیایی، ژل های پاسخگو به محرک تغییر فاز برگشت پذیر خواص فیزیکی-شیمیایی در پاسخ به تغییرات محیطی مانند نور، کاهش pH، دما و گاز CO<sub>2</sub> نشان می دهند. دما و نور ممکن است برای بافت های زیستی مضر باشند. همچنین، مواد پاسخگو به pH به دلیل افزودن اسید یا باز به درون سامانه باعث تجمع نمک و تولید محصولات جانبی می شوند. بنابراین، استفاده از CO<sub>2</sub> به دلیل نداشتن مشکلات یاد شده گزینه مناسبی است [۶، ۱۳].

Yan و همکاران ژل های برپایه کوپلیمر شدن DMAEMA و مونومر بر پایه مشتقات آنیونی ۱-وینیل-۳-بوتیل ایمیدازولیوم پاسخگو به CO<sub>2</sub> را سنتز کردند. در نتیجه، حالت گذار برگشت پذیر سل به ژل به محض تزریق گاز CO<sub>2</sub> به دلیل برهم کنش مثبت مربوط به گروه های آمونیومی مونومر پروتون دار شده DMAEMA و



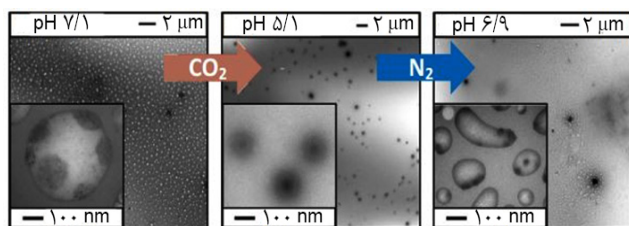
شکل ۲- نمایی از جذب و رهایش پروتئین با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیبریدی پاسخگو به CO<sub>2</sub> [۱۰].

در کار دیگری Yuan و همکاران نانوذرات مغناطیسی پاسخگو به CO<sub>2</sub> اصلاح شده را با پلی (N,N-دی اتیل آمینو اتیل متاکریلات) (PDEAEMA) از طریق پلیمر شدن ATRP با استفاده از روش پیوند زنی از (grafting from) بر سطوح سیلیکا سنتز کردند. نتایج نشان داد، نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده از هسته سیلیکای مغناطیسی نشان دار شده با فلئورسین ایزوسیانات و برس های PDEAEMA پاسخگو به CO<sub>2</sub> تشکیل شده است. ذرات مغناطیسی اصلاح شده با رنگ نشانه گذاری شدند تا پایش وجود و حرکت ذرات برای کاربردهای زیستی امکان پذیر باشد. تعداد بیشتر برس های PDEAEMA روی سطح نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده موجب جذب پروتئین می شود. جذب پروتئین و رهایش می تواند با تزریق CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> به دلیل تغییرپذیری برس های PDEAEMA به دست آید (شکل ۲) [۱۰].

### لاتکس های پاسخگو به CO<sub>2</sub>

لاتکس های پاسخگو به CO<sub>2</sub> در مقایسه با لاتکس های سنتی و پاسخگو به سایر محرک ها دارای عوامل سطح فعال تغییرپذیر هستند. این عوامل موجب تشخیص کلوخه شدن و بازپراکنش مکرر بدون تشکیل محصولات جانبی در حین چرخه های فرایند به هنگام تزریق CO<sub>2</sub> یا یک گاز بی اثر می شوند. این مزایا به لاتکس های پاسخگو به CO<sub>2</sub> کمک می کند که به آسانی در نبود آب به شکل کلوخه تبدیل شوند و بتوانند از راه تزریق CO<sub>2</sub> در آب، بدون پایدارکننده اضافی، مجدداً پراکنده شوند [۱۱].

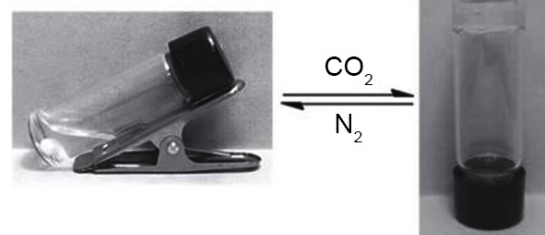
گروه پژوهشی Cunningham درشت آغازگر PDEAEMA را در محلول آبی با استفاده از پلیمر شدن RAFT در اتمسفر CO<sub>2</sub> تولید کردند. سپس، آن را به طور مستقیم به عنوان پایدارکننده در پلیمر شدن امولسیون، بدون نیاز به خالص سازی بیشتر، برای تولید لاتکس های پلی (متیل متاکریلات) و پلی استیرن پاسخگو به CO<sub>2</sub> استفاده کردند [۴]. همچنین، گروه پژوهشی یاد شده لاتکس های



شکل ۶- تصاویر TEM محلول‌های پلیمری آبی (۵٪ وزنی) poly(TBAM)<sub>80</sub>-b-(MEA)<sub>113</sub>-S(C=S) SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> پس از تزریق CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> [۱۶].

به‌فرد زیادی نظیر پایداری زیاد، خواص غشایی تنظیم‌پذیر و قابلیت حمل مواد آب‌گریز را مشابه مواد آب‌دوست مانند ژن‌ها، داروهای ضدسرطان، پروتئین‌ها و ردیاب‌های تشخیص و شناسایی دارند [۱۵-۱۷]. گروه پژوهشی Aldabbagh، کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی‌آکریل‌آمید آب‌دوست شامل N-ترشیوبوتیل آکریل‌آمید (TBAM)، N,N-دی‌متیل آکریل‌آمید (DMA) و N-(۲-مورفولین-۴-یل اتیل) آکریل‌آمید (MEA) را با استفاده از پلیمرشدن زنده RAFT سنتز کردند که بخش‌های مورفولین پاسخگو به CO<sub>2</sub> هستند. نتایج نشان داد، کوپلیمرهای دوقطعه‌ای و سه‌قطعه‌ای در گستره وسیعی از شکل‌شناسی‌ها از قابلیت خودگردایش در آب برخوردارند. کوپلیمر سه‌قطعه‌ای poly(MEA)<sub>51</sub>-b-(DMA)<sub>50</sub>-b-(TBAM)<sub>40</sub>-S(C=S)SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> و زیگول‌های کروی تولید کردند. بسته به اندازه جزء MEA، زیگول‌های الگودار (patterned) و کرم‌مانند بزرگ به‌دست آمد. وقتی مقدار MEA بسیار کم باشد، شکل‌شناسی زیگولی به‌وسیله کلوخه‌های بزرگ گوی‌های آب‌گریز جامد جایگزین می‌شود. کاهش pH با افزودن HCl یا CO<sub>2</sub> سامانه را به‌سمت شکل‌شناسی‌های زیگول‌های با نظم کمتر و میسل‌های کروی بیشتر سوق می‌دهد (شکل ۶) [۱۶].

گروه پژوهشی Huang دسته‌ای از کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای دارای قطعه‌های پلی‌(۲-دی‌متیل‌آمینو) اتیل متاکریلات (PDM) و دو قطعه متقارن آب‌دوست پلی‌آکریل‌آمید (PAM) را با استفاده از روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) معرفی کرد. نتایج آزمون‌های رسانش سنجی و pH پاسخگویی برگشت‌پذیر کوپلیمر سه‌قطعه‌ای را نسبت به CO<sub>2</sub> نشان داد. رسانش به‌نسبت کم محلول با تزریق و حذف تغییر پیدا کرد و محلول آبی کوپلیمر سه‌قطعه‌ای گرانیوی تغییر‌پذیری با CO<sub>2</sub> را نشان داد. تغییرات به پروتون‌دارشدن گروه‌های آمینی نوع سوم در قطعه‌های PDM نسبت داده‌شد. نتایج حاصل از میکروسکوپی الکترونی عبوری سرمایشی (cryo-TEM) و پراکندگی نور دینامیکی (DLS) نشان داد، تغییر گرانیوی در



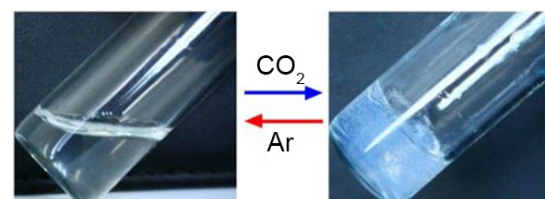
شکل ۴- تغییر حالت ژل به سل در اثر تزریق گاز CO<sub>2</sub> درون محلولی از کوپلیمرشدن DMAEMA و مونومر بر پایه مشتقات آنیونی ۱-وینیل-۳-بوتیل ایمیدازولیوم [۱۳].

آنیون‌های موجود در ساختار مایع یونی به‌دست آمد. مقدار گرانیوی ژل حاصل بسته به نوع آنیون موجود در ساختار مایع یونی پس از تزریق CO<sub>2</sub> حدود پنج برابر افزایش یافت و با تزریق نیتروژن به‌حالت اولیه بازگشت (شکل ۴) [۱۳].

در کار دیگری، گروه پژوهشی CO<sub>2</sub> دو نوع مختلف هیدروژل کوپلیمر سه‌قطعه‌ای متشکل از P(MEO<sub>2</sub>MA<sub>160</sub>-co-MAA<sub>36</sub>)-b-PEO<sub>455</sub>-b-P(MEO<sub>2</sub>MA<sub>160</sub>-co-MAA<sub>36</sub>) اثر تزریق گاز CO<sub>2</sub> بر رفتار ژل‌شدن و LCST کوپلیمر سنتزی بررسی شد. با استفاده از مونومر متاکریلیک اسید (MAA) تغییر حالت برگشت‌پذیر سل به ژل به‌محض تزریق CO<sub>2</sub> و آرگون مشاهده شد. به‌محض پروتون‌دارشدن گروه‌های اسید، کاهش درجه یونی‌شدن واحدهای MAA، انحلال‌پذیری پلیمر در آب را کاهش می‌دهد، در نتیجه باعث کاهش LCST به دمای ۲۴°C شد (شکل ۵) [۱۴].

### وزیکول‌های تغییر‌پذیر با CO<sub>2</sub>

وزیکول‌های پلیمری نانوکپسولهایی هستند که با غشای پلیمری احاطه شده‌اند. در مقایسه با وزیکول‌های بر پایه لیپید، این وزیکول‌ها مقاومت بیشتری دارند و آسان‌تر با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر اصلاح می‌شوند. وزیکول‌ها به‌طور گسترده در پژوهش‌های پزشکی و به‌ویژه در رهایش دارو بررسی شده‌اند. وزیکول‌ها مزایای منحصر



شکل ۵- تصاویر نشان‌دهنده حالت گذار برگشت‌پذیر سل به ژل به‌ترتیب تزریق متناوب CO<sub>2</sub> و آرگون در دمای ۳۵°C [۱۴].



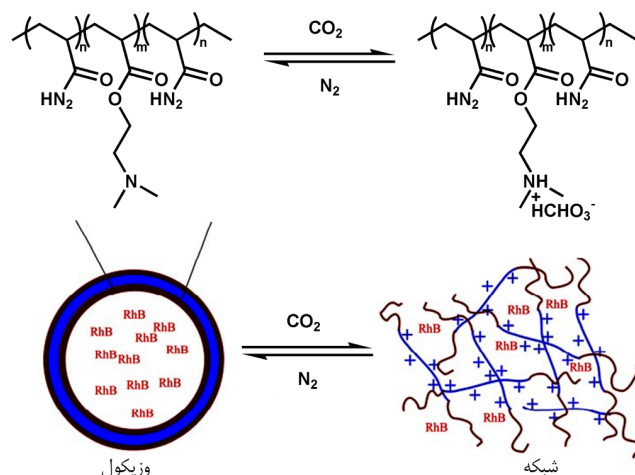
کاربرد آن و کاهش اثر گلخانه‌ای بسیار مهم است [۱۹]. Hoshino و همکاران فیلم‌های هیدروژل متشکل از پلی‌وینیل‌آمین (PVAm) تهیه کردند و آثار حالت گذار فازی این فیلم‌ها را بر رفتار جذب و اجذب CO<sub>2</sub> بررسی کردند (شکل ۸). نتایج نشان داد، بازدهی جذب CO<sub>2</sub> فیلم‌های پلی‌وینیل‌آمین‌ها به‌طور برگشت‌پذیر می‌تواند با آمیخته‌سازی به‌وسیله پلیمرهای پاسخگو به دما بهبود یابد [۲۰].

### میسل‌های کرم‌مانند تغییرپذیر با CO<sub>2</sub> (SWLM)

در بین شکل‌شناسی‌های مختلف (کروی، وزیکول، استوانه‌ای یا میسل‌های کرم‌مانند) این نوع میسل‌ها مزایای بهتری را در رهایش دارو شامل افزایش تجمع تومور از راه نفوذ افزایش‌یافته و اثر بازدارندگی، بهبود زمان بازدارندگی، قابلیت زنده‌بودن و بهبود جذب موثر سلولی دارند [۲۱]. Feng و همکاران مخلوطی از عامل سطح‌فعال آنیونی تجاری SDS و N'-N',N',N'-تترامیتیل-۳،۱-پروپان دی‌آمین (TMPDA) با نسبت مولی دو به یک تهیه کردند که به تشکیل SWLM با CO<sub>2</sub> منجر شد. وقتی CO<sub>2</sub> به مخلوط آبی این واکنشگرها افزوده می‌شود، آمین‌های نوع سوم مولکول‌های TMPDA پروتون‌دار شده و به گونه‌های آمونیومی نوع چهارم تبدیل می‌شوند. آن‌ها با مولکول‌های SDS با استفاده از نیروهای جاذبه الکتروستاتیک پلی‌ایجاد می‌کنند. در این حالت، آن‌ها به‌عنوان عامل سطح‌فعال شبه‌جوزا (pseudogemini) رفتار می‌کنند و میسل‌های کرم‌مانند گرانروکشان تشکیل می‌دهند. با حذف CO<sub>2</sub>، گونه‌های نوع چهارم به آمین نوع سوم اولیه تغییر پیدا می‌کند و مولکول‌های SDS و میسل‌های کروی با گرانروی کم دوباره به‌دست می‌آیند [۲۲].

### نمک‌زدایی به‌روش اسمز جلوبرنده

اسمز جلوبرنده از فناوری‌های غشایی در حال رشد در نمک‌زدایی به‌عنوان فرایندی با مصرف انرژی کم توسعه‌یافته است. مهم‌ترین قسمت این فرایند، غشا و محلول‌کشنده (draw) است، زیرا هر دو نقش مهمی در عملکرد آن دارند [۲۳]. از موانع توسعه نمک‌زدایی اسمز جلوبرنده محدودیت انتخاب حل‌شونده‌های کشنده است. حل‌شونده کشنده مطلوب باید به‌آسانی فشار اسمزی زیاد تولید کند. افزون بر این، سمیت کمی برای سلامتی داشته باشد، هیچ‌گونه تخریبی در غشا ایجاد نکند و نفوذ برگشتی جزئی به محلول مادر داشته باشد. اسمز جلوبرنده آب تمیز را از آب دریا یا فاضلاب با کمک غشای نیمه‌تراوا درون محلول کشنده استخراج می‌کند. محلول کشنده محلول آبی با غلظت زیاد است که به‌آسانی از نمک

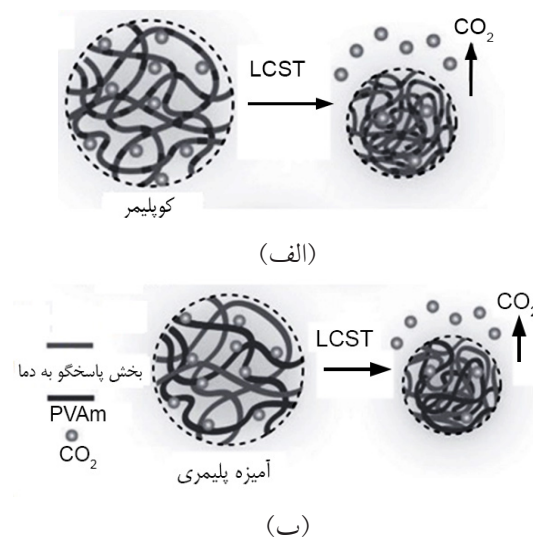


شکل ۷- سازوکار پیشنهادشده حالت گذار ساختار شبکه-وزیکول تغییرپذیر با CO<sub>2</sub> و رهایش رودامین B برای PAM<sub>70</sub>-PDM<sub>100</sub> در آب [۱۸].

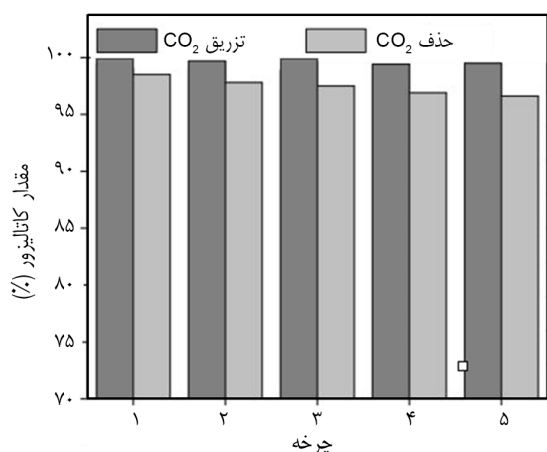
نتیجه حالت گذار ساختار انباشته شبکه-وزیکول است (شکل ۷). رهایش رودامین B (rhodamine B) از وزیکول‌ها در مجاورت CO<sub>2</sub> و بدون آن کاربرد بالقوه آن را در رهایش دارو نشان داد. پس از تزریق CO<sub>2</sub>، سرعت رهایش دارو افزایش یافت [۱۸].

### جذب و شناسایی CO<sub>2</sub>

سامانه‌های جذب CO<sub>2</sub> با قابلیت جذب برگشت‌پذیر و موثر و آزادسازی این گاز مورد نیازند، زیرا واجذب CO<sub>2</sub> به گرما و در نتیجه مصرف مقادیر زیادی انرژی نیاز دارد. همچنین، توسعه پلیمرهایی برای جذب موثر CO<sub>2</sub> از گازهای پسماند صنعتی با توجه به



شکل ۸- نمایی از آثار LCST بر استوکیومتری جذب برگشت‌پذیر CO<sub>2</sub> با استفاده از: (الف) کوپلیمر و (ب) آمیزه پلیمری [۲۰].

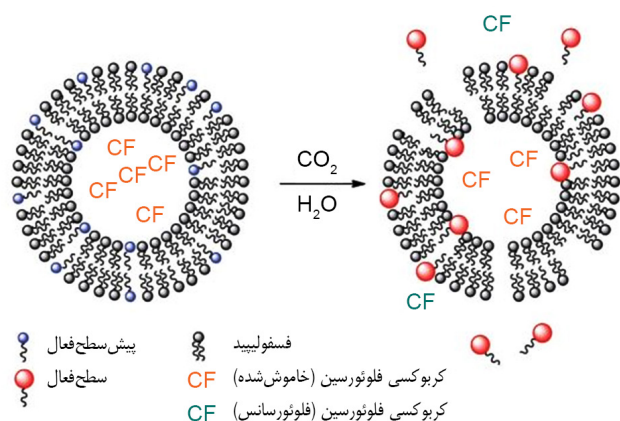


شکل ۱۰- مقدار کاتالیزگر پس از تزریق CO<sub>2</sub> به مدت ۳۰ min و پس از تزریق آرگون به مدت ۳۰ min [۲۵].

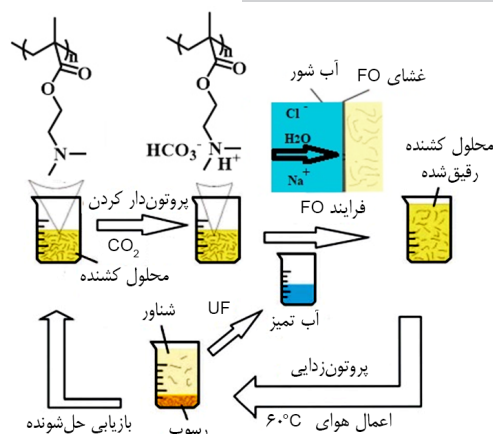
کربنات‌دار بررسی کردند. در این کار، درباره قابلیت تغییرپذیری ۸ کاتالیزگر برپایه آمین نوع سوم بین فاز آبی و آلی با افزودن یا حذف CO<sub>2</sub> پژوهش شد (شکل ۱۰). کاتالیزگر تقریباً به‌طور کامل (۹۹/۹٪) درون فازهای آبی با افزودن CO<sub>2</sub> تغییر کرد و در حدود ۹۹/۳٪ با حذف CO<sub>2</sub> به درون فاز آلی بازگشت. با این فن، کاتالیزگر آلی به‌طور موفقیت‌آمیز بازیابی شد و برای ۲۰ مرتبه بدون افت محسوس و برای واکنش نیتروآلدول نامتقارن (Henry) دوباره استفاده شد. تبخیر حلال پس از اولین تغییر کاتالیزگر، محصولی با خلوص ۹۸٪ بدون هیچ مرحله خالص‌سازی به‌دست داد [۲۵].

### کپسول‌دار کردن

روش جدیدی برای رهایش حل‌شونده‌های کپسول‌دارشده، معرفی سامانه متشکل از لیپوزوم‌ها با مشارکت پیش‌ساز فعال‌سطحی چربی‌دوست درون لیپوزوم‌های بارگذاری‌شده با کربوکسی



شکل ۱۱- رهایش CF حاصل از تزریق CO<sub>2</sub> از لیپوزوم‌های آغشته به عامل‌های فعال سطحی تغییرپذیر بر پایه آمیدین [۲۶].

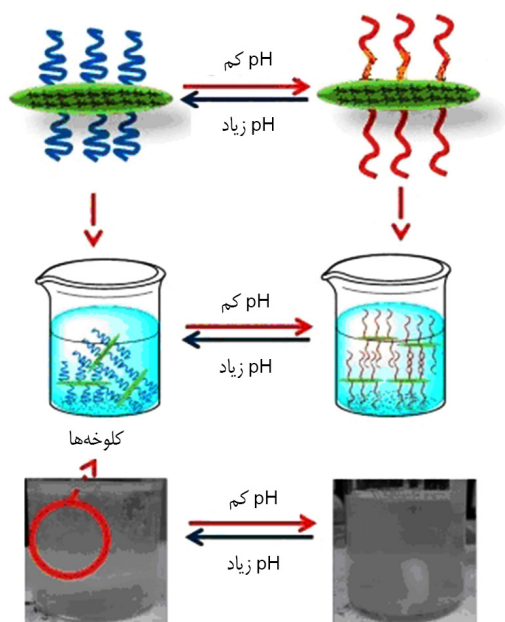


شکل ۹- نمودار حل‌شونده کشنده پاسخگوی دوتایی برای نمک‌زدایی اسمز جلوبرنده [۲۴].

حذف می‌شود. حل‌شونده کشنده مطلوب باید فشار اسمزی زیادی ایجاد کند، به‌راحتی پس از اسمز حذف شود و آب تمیز را برجا گذارد. ماده ایجادکننده فشار اسمزی به‌طور مطلوب نباید سمی باشد، غشا را تخریب نکند و نفوذ برگشتی ناچیزی به محلول مادر داشته باشد. پلیمر تغییرپذیر با CO<sub>2</sub> می‌تواند به‌عنوان محلول کشنده عمل کند. محلول کشنده باید محلول نمک بی‌کربنات چنین پلیمری در آب کربنات‌دار باشد. پس از این که آب از راه غشا از آب دریا یا فاضلاب با استفاده از اسمز جلوبرنده به محلول کشنده عبور کرد، CO<sub>2</sub> می‌تواند با تزریق هوا یا نیتروژن خارج شود. گروه پژوهشی Hu پلیمری با خاصیت دوگانه پاسخگویی به دما و CO<sub>2</sub> (PDMAEMA) را به‌عنوان حل‌شونده کشنده برای نمک‌زدایی اسمز جلوبرنده سنتز کردند. این پلیمر می‌تواند به‌طور برگشت‌پذیر بین حالات پروتون‌دارشده و خنثی در محلول آبی با تزریق CO<sub>2</sub> یا گاز بی‌اثر تغییر کند. شکل ۹ نشان می‌دهد، پلیمر پس از پروتون‌دارشدن، پلی‌الکترولیت می‌شود و قابلیت تولید فشار اسمزی زیاد برای نمک‌زدایی آب دریا را دارد. به‌عبارت دیگر، حل‌شونده کشنده به‌طور گرمایی خنثی است و در دماهای بیش از LCST پلیمر در حدود ۴۰°C به‌راحتی قابلیت بازیابی حل‌شونده کشنده را دارد [۲۴].

### جداسازی

فرایندهای جداسازی، مرحله اصلی بسیاری از صنایع شیمیایی مدرن و سنتی هستند که با استخراج، تقطیر، تبلور، انتقال غشا و سوانگاری انجام می‌شوند [۲]. Großheilmann و همکاران کاتالیزگرهای آلی بر پایه آمین نوع سوم تغییرپذیر با CO<sub>2</sub> را به‌منظور جداسازی موثر کاتالیزگر و محصول با تقسیم‌بندی متفاوت بین دو فاز آلی و آبی



شکل ۱۳- رفتار پراکنش CNC-g-PDEAEMA در آب در شرایط سود (pH زیاد) و گلیکولیک اسید (pH کم) [۲۸].

### غشاهای

غشاهای پلیمری متخلخل، به عنوان سدهای گزینشی که به برخی مواد اجازه عبور می دهد (مانند گاز، مایع، ذرات کوچک، یون ها و غیره) توجه زیادی را در دهه های گذشته به خود جلب کرده اند. خواص منحصر به فرد غشاهای، نه تنها فرصت های زیادی برای پژوهش های دانشگاهی، بلکه گستره وسیعی از کاربردها را در زمینه های عملی مانند خالص سازی آب، داربست های مهندسی بافت، رهایش دارو، کاتالیزورها و حسگرها فراهم کرده است. در سال های اخیر، پیشرفت های حاصل در زمینه پلیمرهای پاسخگو به محرک، به توسعه سامانه های غشایی هوشمند منجر شده، به گونه ای که انتقال جرم و خواص درون سطحی با محرک های خارجی تنظیم پذیر شده است [۲۹].

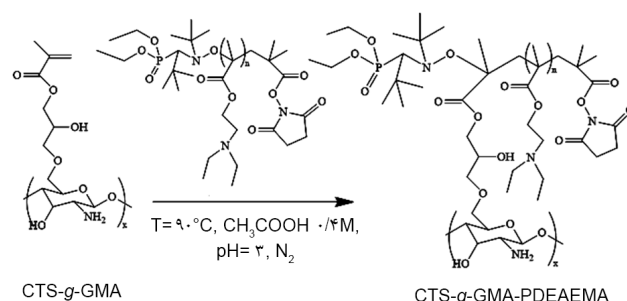
Zhao و همکاران دسته ای از جورپلیمرهای PDEAEMA با انتهای تیول را با استفاده از روش پلیمرشدن RAFT و سپس آمونیاکافت (ammonolysis) جورپلیمر مربوط تهیه کردند. سپس با استفاده از پلی دوپامین (PDA) به عنوان پوشش درون لایه ای برای عامل دار کردن غشاهای متخلخل پلی وینیل فلوئورید (PVDF) با PDEAEMA با انتهای تیول از راه واکنش افزایشی Michael بین گروه های تیول و PDA استفاده شد. سازوکار تغییر برگشت پذیر اندازه خلل و فرج در غشا با تزریق Ar/CO<sub>2</sub> بدین صورت است که در دمای معمولی و pH=۷، زنجیرهای PDEAEMA در آب نامحلول هستند، بنابراین غشا باز است. به محض ورود CO<sub>2</sub> به

فلوئورسین بوده است. کاهش pH به دلیل تزریق CO<sub>2</sub> به پروتون دار شدن عامل سطح فعال و در نتیجه انبساط لایه دوگانه و رهایش کربوکسی فلوئورسین منجر می شود. با مشارکت یک گروه آمیدین در ساختار کوپلیمر دوقطعه ای، وزیکول های تنفسی تولید شد که به محض افزودن و حذف CO<sub>2</sub> انبساط و انقباض می یابند. این نانوکپسول ها می توانند در رهایش کنترل شده بسترهای آلی با تزریق CO<sub>2</sub> به کار برده شوند (شکل ۱۱) [۲۶].

### زیست پلیمرها

Cunningham و همکاران کیتوسان اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات (CTS-g-GMA) را به طور شیمیایی با PDEAEMA با استفاده از روش پیوندزنی در تولید مواد پاسخگو به CO<sub>2</sub> برای جذب فلزات از جریان های فاضلاب اصلاح کردند (شکل ۱۲) [۲۷].

همچنین، گروه پژوهشی مزبور نوعی نانوبلورهای سلولوزی (CNC) را سنتز کردند که خواص سطحی آن ها می تواند به طور برگشت پذیر تنها با CO<sub>2</sub> تغییر یابد. سطح CNC با استفاده از پلیمرشدن واسطه نیتروکسید آغاز شده در سطح (SI-NMP) با پلیمرهای پاسخگو به CO<sub>2</sub> مختلف PDEAEMA، PDMAEMA و AEMA اصلاح شد. رفتار کلوخه شدن برای پراکنه CNC-g-PDEAEMA در آب در pH های زیاد (در سود) به دلیل پروتون زدایی از گروه های آمینی و در نتیجه افزایش خاصیت آب گریزی مشاهده شد. در pH های کم (گلیکولیک اسید) پروتون دار شدن این گروه ها و افزایش دافعه فضایی و کشیدگی زنجیرهای پلیمری موجود روی سطوح CNC به پدیده پراکنش منجر شد (شکل ۱۳) [۲۸].



شکل ۱۲- روش تهیه کیتوسان اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات (CTS-g-GMA) به صورت شیمیایی با PDEAEMA با استفاده از روش پیوندزنی در تولید مواد پاسخگو به CO<sub>2</sub> برای جذب فلزات از جریان های فاضلاب [۲۷].





شکل ۱۴- طرح‌واره‌ای از تهیه غشای PDEAEMA-PDA@PVDF پاسخگو به CO<sub>2</sub> با واکنش افزایشی Michael. غشای PVDF پوشش‌یافته با PDA و PDEAEMA تیونیل‌دار شده و اثر CO<sub>2</sub> و آرگون بر اندازه غشای تهیه‌شده مشاهده می‌شود [۳۰].

می‌توانند خواص خود را در محلول از راه تزریق CO<sub>2</sub> تغییر دهند. افزون بر این، انحلال‌پذیری CO<sub>2</sub> در آب در دماهای زیاد کاهش درخور توجهی می‌یابد. بنابراین، نمی‌تواند به‌عنوان محرک در فشار اتمسفری در دماهای بیش از ۶۵°C استفاده شود که برای برخی واکنش‌های پلیمر شدن لازم است. این مشکل با اعمال فشار و در نتیجه افزایش انحلال‌پذیری CO<sub>2</sub> در آب در دماهای بیشتر تا حدودی رفع شده است. در مقایسه با پلیمرهای پاسخگو به pH، قدرت پاسخگویی به CO<sub>2</sub> می‌تواند به‌آسانی بدون هیچ‌گونه آلودگی شیمیایی و انباشتگی نمک از راه جریان گاز پیوسته تنظیم‌پذیر باشد. در سال‌های اخیر پژوهش‌ها موجب شده است، پلیمرهای پاسخگو به CO<sub>2</sub> به‌طور گسترده برای تهیه مواد تغییرپذیر به گاز، مانند میسل‌های پاسخگو به CO<sub>2</sub>، ژل‌ها، سطوح، وزیکول‌ها، لاتکس، غشاها و سایر کاربردهای مختلف استفاده شود. با توجه به ظرفیت‌های بالقوه در این نوع سامانه‌ها انتظار می‌رود، در سال‌های آینده پژوهش‌های زیادی در این زمینه انجام گیرد که دستاوردهای بیشتری در این نوع از سامانه‌های هوشمند به‌همراه خواهد داشت.

محلول، آمین‌های نوع سوم در PDEAEMA با CO<sub>2</sub> درون آب برای تشکیل نمک آمونیوم بی‌کربنات باردار واکنش می‌دهند. این کار باعث حل شدن پلیمر در آب و کشیده شدن زنجیرها و بسته شدن خلل‌و فرج غشا می‌شود. در ادامه، تزریق آرگون از راه محلول می‌تواند باعث حذف CO<sub>2</sub> و بازگشت زنجیرهای PDEAEMA به حالت محلول شده و در نتیجه غشا دوباره باز می‌شود. همچنین نشان داده شد، صاف کردن نانوذرات طلای پوشش‌یافته با تری‌آمونیم سیترات (AuNPs) با اندازه ۵۰ nm با روش اندازه پردی، از راه تغییر برگشت‌پذیر اندازه خلل‌و فرج غشا با تزریق CO<sub>2</sub> یا Ar کنترل شود (شکل ۱۴) [۳۰].

## نتیجه‌گیری

CO<sub>2</sub> به‌دلیل فراوانی، محرک دوستدار محیط زیست و همچنین زیست‌سازگار و با سمیت کم است. پلیمرهای پاسخگو به CO<sub>2</sub>

## مراجع

1. Zhang Q., Lei L., and Zhu S., Gas-Responsive Polymers, *ACS Macro Lett.*, **6**, 515–522, 2017.
2. Darabi A., Jessop P.G., and Cunningham M.F., CO<sub>2</sub>-Responsive Polymeric Materials: Synthesis, Self-Assembly, and Functional Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 4391–4436, 2016.
3. Cunningham M.F. and Jessop P.G., An Introduction to the Principles and Fundamentals of CO<sub>2</sub>-Switchable Polymers and Polymer Colloids, *Eur. Polym. J.*, **76**, 208–215, 2016.
4. Rezaee Shirin-abadi A., Jessop P.G., and Cunningham M.F., In Situ Use of Aqueous RAFT Prepared Poly(2-(diethylamino) ethyl methacrylate) as a Stabilizer for Preparation of CO<sub>2</sub> Switchable Latexes, *Macromol. React. Eng.*, **11**, 1–9, 2016.
5. Han D., Tong X., Boissière O., and Zhao Y., General Strategy for Making CO<sub>2</sub>-Switchable Polymers, *ACS Macro Lett.*, **1**, 57–61, 2012.

6. Yu B., Fan W., and Zhao Y., Gelation of Triblock Copolymers in Aqueous Solution through CO<sub>2</sub>-Triggered Electrostatic Interaction, *Macromol. Chem. Phys.*, **218**, 1–10, 2017.
7. Khakzad F., Reza A., Salehi-mobarakeh H., Rezaee Shirin-abadi A., and Cunningham M.F., Redispersible PMMA Latex Nanoparticles Containing Spiropyran with Photo-, pH- and CO<sub>2</sub>-Responsivity, *Polymer*, **101**, 274–283, 2016.
8. Lin S., Das A., and Theato P., CO<sub>2</sub>-Responsive Graft Copolymers: Synthesis and Characterization, *Polym. Chem.*, **8**, 1206–1216, 2017.
9. Liang C., Liu Q., and Xu Z., Surfactant-Free Switchable Emulsions Using CO<sub>2</sub>-Responsive Particles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 6898–6904, 2014.
10. Guo J., Wang N., Wu J., Ye Q., Zhang Ch., Xing X.-H., and Yuan J., Hybrid Nanoparticles with CO<sub>2</sub>-Responsive Shells and Fluorescence-Labelled Magnetic Cores, *J. Mater. Chem. B*, **2**, 437–442, 2014.
11. Liu H., Lin S., Feng Y., and Theato P., CO<sub>2</sub>-Responsive Polymer Materials, *Polym. Chem.*, **8**, 12–23, 2017.
12. Su X., Nishizawa K., Bultz E., Sawamoto M., Ouchi M., and Jessop P.G., Living CO<sub>2</sub>-Switchable Latexes Prepared via Emulsion ATRP and AGET Miniemulsion ATRP, *Macromolecules*, **49**, 6251–6259 2016.
13. Zhang J., Xu D., Guo J., Sun Z., Qian W., and Zhang Y., CO<sub>2</sub>-Responsive Imidazolium-Type Poly (Ionic Liquid) Gels, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 1–6, 2016.
14. Han D., Boissiere O., Kumar S., Tong X., Tremblay L., and Zhao Y., Two-Way CO<sub>2</sub>-Switchable Triblock Copolymer Hydrogel, *Macromolecules*, **45**, 7440–7445, 2012.
15. Jing X.W., Huang Z.Y., Lu H.S., and Wang B.G., CO<sub>2</sub>-Sensitive Amphiphilic Triblock Copolymer Self-Assembly Morphology Transition and Accelerating Drug Release from Polymeric Vesicle, *Chin. J. Polym. Sci.*, **1**, 1-7 2017.
16. Chalmers B.A., Magee C., Cheung D.L., Zetterlund P.B., and Aldabbagh F., CO<sub>2</sub>-Responsive Polyacrylamide Copolymer Vesicles with Acid-Sensitive Morpholine Moieties and Large Hydrophobic RAFT End-Group, *Eur. Polym. J.*, **97**, 129–137, 2017.
17. Yan Q., Zhou R., Fu C., Zhang H., Yin Y., and Yuan J., CO<sub>2</sub>-Responsive Polymers Vesicles that Breathe, *Angew. Chem.*, **123**, 5025–5029, 2011.
18. Jing X.W., Huang Z.Y., Lu H.S., and Wang B.G., CO<sub>2</sub>-Sensitive Amphiphilic Triblock Copolymer Self-Assembly Morphology Transition and Accelerating Drug Release from Polymeric Vesicle, *Chin. J. Polym. Sci.*, **36**, 18-24, 2018.
19. Lin S. and Theato P., CO<sub>2</sub>-Responsive Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **13**, 1118-1133, 2013.
20. Yue M., Imai K., Yamashita C., Miura Y., and Hoshino Y., Effects of Hydrophobic Modifications and Phase Transitions of Polyvinylamine Hydrogel Films on Reversible CO<sub>2</sub> Capture Behavior: Comparison between Copolymer Films and Blend Films for Temperature-Responsive CO<sub>2</sub> Absorption, *Macromol. Chem. Phys.*, **218**, 1–7, 2017.
21. Chu Z., Dreiss C.A., and Feng Y., Smart Wormlike Micelles, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7174-7203, 2013.
22. Wang J., Huang Z., Zheng C., and Lu H., CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Switchable Viscoelastic Fluids Based on a Pseudogemini Surfactant System, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **38**, 1705–1710, 2017.
23. Akther N., Sodiq A., Giwa A., Daer S., Arafat H.A., and Hasan S.W., Recent Advancements in Forward Osmosis Desalination: A review, *Chem. Eng. J.*, **281**, 502–522, 2015.
24. Cai Y., Shen W., Wang R., William B., Krantz B., and Hu X., CO<sub>2</sub> Switchable Dual Responsive Polymers as Draw Solute for Forward Osmosis Desalination, *Chem. Commun.*, **49**, 8377-8379, 2013.
25. Großeheilmann J. and Kragl U., Simple and Effective Catalyst Separation by Novel CO<sub>2</sub>-induced Switchable Organocatalysts, *Chem Sus Chem*, **10**, 2685–2691, 2017.
26. Hegh D.Y., Mackay S.M., and Tan E.W., CO<sub>2</sub>-Triggered from Switchable Surfactant Impregnated Liposomes, *RSC Adv.*, **4**, 31771-31774, 2014.
27. Madill E.A.W., Garcia-valdez O., and Cunningham M.F., CO<sub>2</sub>-Responsive Graft Modified Chitosan for Heavy Metal (Nickel) Recovery, *Polymers*, **9**, 1–13, 2017.
28. Garcia-Valdez O., Brescacin T., Arredondo J., Bouchard J., Jessop P.G., and Champagne P., Grafting CO<sub>2</sub>-Responsive Polymers from Cellulose Nanocrystals via Nitroxide-Mediated Polymerisation, *Polym. Chem.*, **8**, 4124–4131, 2017.
29. Zhang Q., Wang Z., Lei L., Tang J., Wang J., and Zhu S., CO<sub>2</sub>-Switchable Membranes Prepared by Immobilization of CO<sub>2</sub>-Breathing Microgels, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 44146–44151, 2017.
30. Dong L., Fan W., Zhang H., Chen M., and Zhao Y., CO<sub>2</sub>-Responsive Polymer Membranes with Gas-Tunable Pore Size, *Chem. Commun.*, **53**, 9574–9577, 2017.