

CO₂-Responsive Polymers: 2- Applications

Sajad Avar, Abbas Rezaee Shirin-Abadi*

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

*Corresponding author: Tel: (+98) (21)29903257; Fax: (+98) (21)22431671

E-mail address: ab_rezaee@sbu.ac.ir

Abstract

Interest in CO₂-responsive systems has received significant research attention in recent years. CO₂, which is a benign, inexpensive, abundant, and non-toxic gas, could be used as a green trigger for CO₂ responsive materials. Among the CO₂-responsive materials that have been developed, polymer-based materials are of particular interest. To have CO₂-responsivity in polymers, CO₂-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 CO₂, 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. CO₂ 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 CO₂-responsive materials by emphasizing on polymeric materials. In this review paper, firstly, we present the general aspects of CO₂-responsivity, and then provide numerous examples of applying the chemistry of CO₂-responsiveness to the preparation of CO₂-responsive polymers. We intend to highlight those applications which are more promising for using in commercial fields.

Keywords: CO₂-responsive, CO₂-switchable, green trigger, switchable surfactant, switchable latex.

پلیمرهای پاسخگو به کربن دی اکسید (CO₂): ۲- کاربردها

سجاد آور، عباس رضایی شیرین آبادی*

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

چکیده

علاقه به سیستم های پاسخگو به CO₂ در سال های اخیر توجه پژوهشی زیادی را به خود جلب کرده است. CO₂ که گازی بی خطر، ارزان، فراوان و غیرسمی است توانسته به عنوان یک محرک سبز برای مواد پاسخگو به CO₂ مورد استفاده قرار گیرد. در بین مواد پاسخگو به CO₂ که توسعه یافته، مواد بر پایه پلیمر از اهمیت خاصی برخوردارند. برای داشتن پاسخگویی به CO₂ در پلیمرها، بخش های پاسخگو به CO₂ در ساختار پلیمر مواد مورد نیاز است. این بخش ها می تواند ناشی از سورفکتانت، مونومر و آغازگر باشد. این پلیمرها تغییرات برگشت پذیر در ساختارهای شیمیایی و یا خواص فیزیکی در پاسخ به افزودن یا حذف CO₂ نشان می دهند و برای کاربرد در گستره ای از زمینه ها شامل رهایش کنترل شده دارو، جذب سلول های برگشت پذیر، کاتالیست کردن، لاتکس های تغییرپذیر و جداسازی آب/روغن بررسی شده است. پلیمرهای پاسخگو به CO₂ به فرم لاتکس ها، حلال ها، ژل ها، سورفکتانت ها و غشاهای نانو الیاف الکتروریسی شده مورد استفاده قرار گرفته اند. این مقاله مروری بر روی جنبه های کاربردی مواد پاسخگو CO₂ با تاکید بر مواد پلیمری تمرکز می کند. در این مقاله مروری، ابتدا ما جنبه های عمومی از پاسخگویی CO₂ را نشان می دهیم و سپس مثال های فراوانی از کاربرد شیمی پاسخگویی CO₂ به تهیه پلیمرهای پاسخگو به CO₂ ارائه می دهیم. ما قصد داریم تا کاربردهایی را که برای استفاده در زمینه های تجاری نویدبخش هستند، برجسته کنیم.

کلمات کلیدی: پاسخگو به CO₂، تغییر پذیر توسط CO₂، محرک سبز، سورفکتانت تغییرپذیر، لاتکس تغییرپذیر

مقدمه

کربن دی اکسید (CO₂) یک ماده غیر سمی، ارزان، فراوان و از لحاظ زیست محیطی یک واکنشگر شیمیایی سازگار با محیط زیست به شمار می آید [1]. گرایش به استفاده از CO₂ در شیمی در حال رشد و توسعه می باشد. حلال ها و سورفکتانت های تغییر پذیر توسط گروه Jessop از جمله مثال های اولیه در این زمینه می باشند. تغییر بین حالت آب گریز و آب دوست به محض واکنش با CO₂ و حذف آن، آنها را برای فرایندهای شیمیایی سبز مانند استخراج حلال های آلی بدون تقطیر و ناپایدارسازی لاتکس های کلئیدی پلیمری بدون افزودن مواد شیمیایی پرکاربرد کرده است. اغلب آنها مولکول هایی حاوی عاملیت آمیدین یا آمین می باشند که می توانند با CO₂ و آب برای تشکیل نمک آمیدینیوم یا آمونیوم بی کربنات باردار واکنش دهند و به محض حذف CO₂ به حالت اولیه بازگردند. برخی از حلال

های آمینی آب گریز نوع سوم نیز می توانند با CO₂ واکنش دهند و در آب حل شوند. علاوه بر شیمی سبز، استفاده از CO₂ به عنوان یک عامل برای تغییر خواص موقتی یا دائم مواد ممکن است برای بسیاری از کاربردهای عملی در آینده امیدوار کننده باشد [2-5]. به دلیل اهمیت بالای این نوع از مواد، تحقیقات گسترده ای در این زمینه انجام شده است. به عنوان مثال گروه تحقیقاتی Zhao ژل شدن کوپلمری سه بلاکی در محلول های آلی از طریق برهمکنش الکترواستاتیک ناشی از حضور CO₂ را گزارش کردند [6]. گروه تحقیقاتی مهدویان نیز نانوذرات پلیمری حاوی اسپایروپیران با خاصیت چندگانه پاسخگویی به نور، pH و CO₂ گزارش کردند. رفتار پراکنش مجدد و کلوخه شدن لاکس های پلی متیل متاکریلات (PMMA) و پلی استایرن (PS) با استفاده از ترکیب مونومر DMAEMA (۲-دی متیل آمینو اتیل متاکریلات) و کوپلیمر بلاک PDMAEMA-*b*-PMMA به عنوان پایدار کننده توسط Cunningham و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت [7]. لاکس ها توسط N₂ و گرما کلوخه شدند و از طریق تزریق CO₂ و استفاده از امواج مافوق صوت پراکنش مجدد صورت گرفت. همچنین سنتز و شناسایی کوپلیمرهای پیوندی پاسخگو به CO₂ توسط Theato و همکارانش گزارش شد [8]. با توجه به اهمیت بالا و کاربردهای زیاد پلیمرهای تغییر پذیر توسط CO₂، در این مرور سعی شده به کاربردها به صورت دسته بندی شده مورد بحث و بررسی قرار بگیرند.

کاربردهای بالقوه پلیمرهای پاسخگو به CO₂

این دسته از مواد به دلیل خاصیت پاسخگویی به CO₂، کاربردهای زیادی در بخش های مختلف پیدا کرده است و باعث افزایش تحقیق و مطالعه بر روی این دسته از مواد شده است. در ادامه به بخشی از کاربردهای این دسته از مواد و تحقیقات انجام شده در این زمینه پرداخته می شود.

سطوح تغییر پذیر به CO₂: توسعه سطوح پاسخگو و عاملی به دلیل دامنه زیاد کاربردشان در زمینه های اتصال پروتئین، دریچه (gate) های شیمیایی و بیوشیمیایی، تثبیت آنزیم، سطوح غیر زیستی و سطوح فوق آب دوست، توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. Zu و همکارانش گروه های عاملی شیمیایی پاسخگو به CO₂ را روی سطح نانوذرات سیلیکا پیوند (graft) نمودند که این گروه های عاملی مستعد پایداری سازی امولسیون های عاری از

سورفکتانت بودند (شکل ۱). در حضور CO_2 ذرات عامل دار شده با افزایش دانسیته بخش های یونی آب دوست تر شدند. ذرات با ترشدگی اولیه مختلف مستعد پایدارسازی امولسیون های آب/روغن و روغن/آب با استفاده از عامل دار کردن سطحی با گروه های آب دوست پاسخگو و گروه های سطحی آب گریز غیرپاسخگو شدند [9].

محل قرارگیری شکل ۱

در کار دیگری Yuan و همکارانش نانوذرات مغناطیسی پاسخگو به CO_2 اصلاح شده با پلی (N,N-دی اتیل آمینو اتیل متاکریلات) (PDEAEMA) از طریق پلیمریزاسیون ATRP با استفاده از روش "پیوند خوردگی از" (Grafting from) بر روی سطوح سیلیکا سنتز کردند. نتایج نشان داد که نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده از هسته سیلیکای مغناطیسی نشان داده شده با فلئورسین ایزوسیانات و برس های PDEAEMA پاسخگو به CO_2 تشکیل شده است. ذرات مغناطیسی اصلاح شده با رنگ نشان گذاری شده بودند که نظارت وجود و حرکت ذرات برای کاربردهای زیستی را امکان پذیر می سازد. تعداد بالاتر برس های PDEAEMA روی سطح نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده جذب پروتئین را موجب می شود. جذب پروتئین و رهایش می تواند به وسیله تزریق CO_2 و N_2 به دلیل تغییر پذیری شانه های PDEAEMA به دست آید (شکل ۲) [10].

محل قرارگیری شکل ۲

لاتکس های پاسخگو به CO_2 : لاتکس های پاسخگو به CO_2 در مقایسه با لاتکس های سنتی و پاسخگو به محرک-های دیگر دارای سورفکتانت های تغییرپذیر برای تشخیص کلوخه شدگی و پراکنش مجدد به صورت تکراری بدون تشکیل محصولات جانبی در حین چرخه های فرایندی در هنگام تزریق CO_2 یا یک گاز بی اثر می باشند. این مزایا به لاتکس های پاسخگو به CO_2 کمک می کند که به آسانی در غیاب آب در حالت کلوخه شده تبدیل شوند و همچنین بتوانند از طریق تزریق CO_2 در آب بدون پایدارکننده اضافی پراکنش مجدد را انجام دهند [11].

گروه تحقیقاتی Cunningham ماکرو آغازگر PDEAEMA را در محلول آبی با استفاده از پلیمریزاسیون RAFT تحت اتمسفر CO_2 تولید کردند و سپس به طور مستقیم به عنوان پایدار کننده در پلیمریزاسیون امولسیون بدون نیاز به خالص سازی بیشتر برای تولید لاتکس های پاسخگو به CO_2 پلی (متیل متاکریلات) و پلی استایرن استفاده کردند [4].

همچنین این گروه لاتکس های PMMA زنده تغییر پذیر با CO₂ با استفاده از دو روش پلیمریزاسیون مینی امولسیون AGET ATRP و پلیمریزاسیون امولسیون ATRP معکوس تهیه کردند. نتایج حاصل حاکی از آن بود که در پلیمریزاسیون پلیمریزاسیون امولسیون ATRP معکوس با استفاده از VA-061 به عنوان آغازگر تغییر پذیر با CO₂ و (E)-N'-N-دی دسیل-دی متیل استیمید آمید به عنوان سورفکتانت تغییر پذیر با CO₂، لاتکس های تهیه شده می توانند بین حالت های پراکنش یافته و انبوهه شده با استفاده از N₂/CO₂ بدون افزودن نمک ها، اسید ها یا بازها تغییر کند اما پلیمریزاسیون کنترل شده نیست. در پلیمریزاسیون مینی امولسیون AGET ATRP که کنترل بهتری روی پلیمریزاسیون به صورت زنده داشت، از سورفکتانت ۱۱-(دی متیل آمینو) آن دسیل-۲-برومو-۲-متیل پروپانوات دارای گروه های آمینی استفاده شد که توانایی اتصال به سطح لاتکس پلیمر دارند و به آسانی بین حالت های پراکنش یافته و انبوهه شده تغییر می یابند. (شکل ۳) [12].

محل قرارگیری شکل ۳

ژل های تغییر پذیر با CO₂: ژل های پاسخگو به محرک به دلیل کاربردهای بالقوه شان در مواد هوشمند، زیست حسگرها و زمینه های مختلف دیگر توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. در مقایسه با ژل های دارای اتصال عرضی به صورت شیمیایی، ژل های پاسخگو به محرک تغییر فاز برگشت پذیر خواص فیزیکی-شیمیایی در پاسخ به تغییرات محیطی مانند نور، ردوکس، pH، دما و گاز CO₂ نشان دهد. دما و نور ممکن است برای بافت های بیولوژیکی مضر باشد، همچنین مواد پاسخگو به pH به دلیل افزودن اسید یا باز درون سیستم باعث تجمع نمک و محصولات جانبی می شود، بنابراین استفاده از CO₂ به دلیل نداشتن مشکلات فوق گزینه مناسبی می باشد [6]، [13].

Yan و همکارانش ژل های بر پایه کوپلیمریزاسیون DMAEMA و مونومر بر پایه مشتقات آنیونی ۱-وینیل-۳-بوتیل ایمیدازولیوم پاسخگو به CO₂ را سنتز کردند که یک حالت گذار برگشت پذیر سل به ژل به محض تزریق گاز CO₂ به دلیل برهمکنش مثبت مربوط به گروه های آمونیومی مونومر پروتون دار شده DMAEMA و آنیون های موجود در ساختار مایع یونی به دست آمد. میزان ویسکوزیته ژل حاصله بسته به نوع آنیون موجود در ساختار مایع یونی پس از تزریق CO₂ در حدود پنج برابر افزایش یافت و با تزریق نیتروژن به حالت اولیه برگشت (شکل ۴) [13].

محل قرارگیری شکل ۴

در کار دیگری، گروه تحقیقاتی Han دو نوع مختلف هیدروژل کopolymer تری بلاک متشکل از

$P(\text{MEO}_2\text{MA}_{160}\text{-CO-MAA}_{36})\text{-}b\text{-PEO}_{455}\text{-}b\text{-P}(\text{MEO}_2\text{MA}_{160}\text{-CO-MAA}_{36})$ سنتز شد و تاثیر و تزریق گاز

CO_2 بر روی رفتار ژل شدگی و LCST کopolymer سنتزی بررسی شد. با استفاده از مونومر متاکریلیک اسید (MAA)

یک تغییر حالت برگشت پذیر سل به ژل به محض تزریق CO_2 و آرگون مشاهده گردید. به محض پروتون دار شدن

گروه های اسید، کاهش درجه یونیزاسیون واحدهای MAA، انحلال پذیری پلیمر در آب را کاهش می دهد و در نتیجه

باعث کاهش در LCST به دمای 24°C می شوند (شکل ۵) [14].

محل قرارگیری شکل ۵

وزیکل های تغییر پذیر به CO_2 : وزیکل های پلیمری کیسه هایی در مقیاس نانو هستند که با غشای پلیمری احاطه

شده اند و در مقایسه با وزیکل های بر پایه لیپید، مقاومت بالاتری دارند و آسانتر با گروه های عاملی واکنش پذیر اصلاح

می شوند. وزیکل ها به طور گسترده ای در تحقیقات پزشکی و به ویژه در رهایش دارو مورد بررسی قرار گرفته اند.

وزیکل ها مزایای منحصر بفرد زیادی نظیر: پایداری بالا، خواص غشایی قابل تنظیم و توانایی حمل مواد آب گریز را

مشابه مواد آب دوست مانند ژن ها، داروهای ضد سرطان، پروتئین ها و ردیاب های تشخیص و شناسایی دارند [15]

[17]. گروه تحقیقاتی Aldabbagh، کopolymerهای بلاک پلی آکریلامید آب دوست شامل N-ترشیوبوتیل

آکریلامید (TBAM)، N و N-دی متیل آکریلامید (DMA) و N-(۲-مورفولین-۴-یل اتیل) آکریلامید (MEA) که

بخش های مورفولین پاسخگو به CO_2 هستند را با استفاده از پلیمریزاسیون زنده RAFT سنتز کردند. نتایج نشان داد که

کopolymerهای دی بلاک و تری بلاک قادر به خودتجمعی در آب درون گستره وسیعی از مورفولوژی ها هستند. کopolymer

تری بلاک $\text{Poly}(\text{MEA})_{51}\text{-}b\text{-}(\text{DMA})_{50}\text{-}b\text{-}(\text{TBAM})_{40}\text{-S}(\text{C}=\text{S})\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ وزیکل های کروی تولید کردند. بسته

به اندازه جز MEA، وزیکل های طرح دار (patterned) و کرم مانند بزرگ به دست می آید. وقتی میزان MEA خیلی

کم باشد، مورفولوژی وزیکلی به وسیله کلوخه های بزرگ از ذرات آب گریز گوی جامد جایگزین می شود. کاهش

pH از طریق افزودن HCl یا CO₂ سیستم را به سمت مورفولوژی‌های با نظم کمتر با میسل‌های کروی بیشتر وزیکل‌ها سوق می‌دهد (شکل ۶) [16].

محل قرارگیری شکل ۶

یک سری از کوپلیمرهای سه بلاکی دارای بلاک‌های پلی (۲-دی متیل آمینو) اتیل متاکریلات (PDM) و دو بلاک متقارن آب دوست پلی آکریل آمید (PAM) با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) توسط گروه تحقیقاتی Huang معرفی شد. نتایج مربوط به تست‌های هدایت سنجی و pH پاسخگویی برگشت پذیر کوپلیمر سه بلاکی نسبت به CO₂ را نشان داد. رسانایی نسبتاً پایین محلول توانست با تزریق و حذف تغییر پیدا کند و محلول آبی کوپلیمر سه بلاکی تغییر ویسکوزیته تغییر پذیر توسط CO₂ را نشان داد. تغییرات به پروت دار شدن گروه‌های آمینی نوع سوم در بلاک‌های PDM نسبت داده شد. نتایج حاصل از میکروسکوپی الکترونی عبوری کرایو (Cryo-TEM) و تفرق نور پویا (DLS) نشان داد که تغییر ویسکوزیته در نتیجه حالت گذار ساختار انباشته شبکه-وزیکل است (شکل ۷). رهایش رودامین B (rhodamine B) از وزیکل‌ها در حضور و عدم حضور CO₂ کاربرد بالقوه آن در رهایش دارو را نشان داد. بعد از تزریق CO₂، سرعت رهایش دارو توانست تسریع گردد [18].

محل قرارگیری شکل ۷

جذب و شناسایی CO₂: سیستم‌های جذب CO₂ که بتوانند گاز CO₂ را به طور برگشت پذیر و موثر جذب و آزاد کند، مورد نیاز است، زیرا واجذب CO₂ نیاز به گرما و در نتیجه مصرف مقادیر زیادی انرژی دارد. همچنین توسعه پلیمرهای برای جذب موثر CO₂ از گازهای پسماند صنعتی با توجه به کاربرد CO₂ و کاهش اثر گلخانه‌ای خیلی مهم می‌باشد [19]. Hoshino و همکارانش فیلم‌های هیدروژل متشکل از پلی وینیل آمین (PVAm) تهیه کردند و تاثیرات حالت گذار فازی این فیلم‌ها را بر روی رفتار جذب و واجذب CO₂ بررسی کردند (شکل ۸). نتایج نشان داد که بازدهی جذب CO₂ فیلم‌های پلی وینیل آمین‌ها به صورت برگشت پذیر می‌تواند با آمیخته‌سازی توسط پلیمرهای پاسخگو به دما بهبود یابد [20].

محل قرارگیری شکل ۸

میسل های کرم مانند تغییر پذیر توسط CO₂ (SWLM): در بین مورفولوژی مختلف (کروی، وزیکول، استوانه ای یا میسل های کرم مانند) این نوع میسل ها مزایای بهتری نسبت به بقیه مورفولوژی ها در رهایش دارو شامل افزایش تجمع تومور از طریق نفوذ افزایش یافته و اثر بازداری، بهبود زمان بازداری و قابلیت زنده بودن، و بهبود جذب موثر سلولی را دارند [21]. Feng و همکارانش مخلوطی از سورفکتانت آنیونی تجاری SDS و -N,N,N',N' ترا متیل -۱،۳- پروپان دی آمین (TMPDA) با نسبت مولی دو به یک تهیه کردند که منجر به تشکیل SWLM با CO₂ گردید. وقتی CO₂ به مخلوط آبی این واکنشگرها افزوده می شود، آمین های نوع سوم مولکول های TMPDA پروتونه شده و تبدیل به گونه های آمونیومی نوع چهارم می شوند. آنها پلی با مولکولی های SDS با استفاده از نیروهای جاذبه الکترواستاتیک ایجاد می کنند. در این حالت آنها به عنوان یک سورفکتانت شبه ژمینی (pseudogemini) رفتار می کنند و میسل های کرم مانند ویسکوالاستیک تشکیل می دهند. با حذف CO₂، گونه های نوع چهارم به آمین نوع سوم اولیه تغییر پیدا می کنند و مولکول های SDS و میسل های کروی با ویسکوزیته پایین دوباره به دست می آید [22].

نمک زدایی به روش اسمز جلوبرنده: اسمز جلوبرنده یکی از فن آوری های غشایی در حال رشد در نمک زدایی به عنوان یک فرآیند با مصرف انرژی کم توسعه یافته است. مهمترین قسمت این فرآیند، غشا و محلول کشنده (draw) است، زیرا هر دو نقش مهمی در عملکرد آن دارند [23]. یکی از موانع توسعه نمک زدایی اسمز جلوبرنده محدودیت انتخاب حل شونده های کشنده است. یک حل شونده کشنده ایده آل باید فشار اسمزی بالایی به آسانی تولید کند، به علاوه سمیت کمی برای سلامتی داشته باشد، هیچ گونه تخریبی از غشا رخ ندهد و نفوذ برگشتی جزئی به محلول مادر داشته باشد. اسمز جلوبرنده آب تمیز را از آب دریا یا فاضلاب توسط یک غشای نیمه تراوا درون یک محلول کشنده استخراج می کند. محلول کشنده یک محلول آبی با غلظت بالا می باشد که به آسانی از نمک حذف می شود. یک حل شونده کشنده ایده آل باید فشار اسمزی بالایی ایجاد کند و به راحتی بعد از اسمز حذف شود و آب تمیز را به جا گذارد. ماده ایجاد کننده فشار اسمزی به طور ایده آل نباید سمی باشد، غشا را تخریب نکند و نفوذ برگشتی ناچیزی به محلول مادر داشته باشد. یک پلیمر تغییر پذیر توسط CO₂ می تواند به عنوان یک محلول کشنده عمل کند. محلول

کشنده باید محلول نمک بی کربنات چنین پلیمری در آب کربناته باشد. بعد از این که آب از طریق غشا از آب دریا یا فاضلاب به محلول کشنده با استفاده از اسمز جلوبرنده عبور کرد، سپس CO_2 می تواند بوسیله تزریق هوا یا نیتروژن خارج شود. گروه تحقیقاتی Hu پلیمری با خاصیت دوگانه پاسخگویی به دما و CO_2 (PDMAEMA) را به عنوان حل شونده کشنده برای نمک زدایی اسمز جلوبرنده سنتز کردند. این پلیمر می تواند به طور برگشت پذیر بین حالات پروندار شده و خنثی در محلول آبی با تزریق CO_2 یا گاز بی اثر تغییر کند. در شکل (۱)، زمانی که پروتون دار می شود، پلیمر یک پلی الکترولیت شده و قادر به تولید فشار اسمزی بالا برای نمک زدایی آب دریا می شود. به عبارت دیگر، حل شونده کشنده خنثی به صورت حرارتی خنثی است و در دماهای بالای LCST پلیمر در حدود $40^\circ C$ به راحتی قادر به بازیابی حل شونده کشنده می باشد [24].

محل قرارگیری شکل ۹

جداسازی: فرایندهای جداسازی مرحله اصلی بسیاری از صنایع شیمیایی مدرن و سنتی هستند که به وسیله استخراج، تقطیر، تبلور، فرایندهای انتقال غشا و کروماتوگرافی انجام می شوند [2]. ارگانو کاتالیست های بر پایه آمین نوع سوم تغییر پذیر توسط CO_2 توسط Großeheilmann و همکارانش به منظور جداسازی موثر کاتالیست و محصول با تقسیم بندی متفاوت بین دو فاز آلی و آبی کربناته بررسی شد. در این کار، توانایی تغییر پذیری ۸ کاتالیست بر پایه آمین نوع سوم بین فاز آبی و آلی با افزودن یا حذف CO_2 مورد پژوهش قرار گرفت (شکل ۱۰). کاتالیست تقریباً به طور کامل (۹۹/۹٪) درون فازهای آبی با افزودن CO_2 تغییر پیدا کرد و در حدود ۹۹/۳٪ با حذف CO_2 به درون فاز آلی برگشت (شکل). با این تکنیک، ارگانو کاتالیست به طور موفقیت آمیزی بازیابی شد و برای ۲۰ مرتبه بدون افت محسوس فعالیت برای واکنش نیتروآلدول نامتقارن (Henry) دوباره مورد استفاده قرار گرفت. بعد از اولین تغییر کاتالیست، تبخیر حلال، محصول با خلوص ۹۸٪ بدون هیچ مرحله خالص سازی به دست داد [25].

محل قرارگیری شکل ۱۰

کیسول دار کردن: یک روش جدید برای رهایش حل شونده های کیسول دار شده، معرفی سیستمی متشکل از لیپوزوم ها به وسیله مشارکت پیش سورفکتانت های چربی دوست درون لیپوزوم های بار گذاری شده با کربوکسی

فلوئورسین بوده است. کاهش در pH به دلیل تزریق کردن CO₂ منجر به پروتونه شدن سورفکتانت و در نتیجه انبساط لایه دو گانه و رهایش کربوکسی فلوئورسین می شود. با مشارکت یک گروه آمیدین درون ساختار کوپلیمر دو بلاکی و زیکل های تنفسی تولید شد که به محض افزودن و حذف CO₂ انبساط و انقباض می یابد. این نانو کپسول ها می توانند در رهایش کنترل شده بسترهای آلی با تزریق CO₂ به کار برده شوند (شکل ۱۱) [26].

محل قرار گیری شکل ۱۱

زیست پلیمرها: Cunningham و همکارانش کیتوسان اصلاح شده با گلاسیدیل متاکریلات (CTS-g-GMA) را به صورت شیمیایی با PDEAEMA با استفاده از روش پیوند زدن به برای تولید مواد پاسخگو به CO₂ برای جذب فلزات از جریان های فاضلاب اصلاح کردند (شکل ۱۲) [27].

محل قرار گیری شکل ۱۲

همچنین این گروه تحقیقاتی نانو بلورهای سلولزی (CNC) سنتز کردند که خواص سطحی این نانوذرات می تواند به طور برگشت پذیر تنها به وسیله CO₂ تغییر یابد. سطح با استفاده از پلیمریزاسیون واسطه نیتروکسید آغاز شده در سطح (SI-NMP) با پلیمرهای پاسخگو به CO₂ مختلف PDMAEMA، PDEAEMA و PDMAPMAM اصلاح شد. رفتار پراکنش CNC-g-PDEAEMA در آب تحت pH های بالا (در سود) به دلیل پروتون زدایی از گروه های آمینی و در نتیجه آن افزایش خاصیت آب گریزی و در pH های پایین (گلاکولیک اسید) به خاطر پروتون دار شدن این گروه ها و افزایش دافعه فضایی و کشیدگی زنجیرهای پلیمری موجود بر روی سطوح CNC به ترتیب پدیده کلوخه شدن و پراکنش مشاهده شد (شکل ۱۳) [28].

محل قرار گیری شکل ۱۳

غشاهای: به عنوان یک سد انتخابی که به برخی مواد اجازه عبور می دهد (مانند گاز، مایع، ذرات کوچک، یون ها و ...) و به برخی دیگر اجازه عبور نمی دهد، غشاهای پلیمری متخلخل توجه زیادی را در دهه های گذشته به خودشان جلب کرده اند. خواص منجصر به فرد غشاهای نه تنها فرصت های زیادی برای تحقیقات آکادمیک فراهم کرده بلکه همچنین گستره وسیعی از کاربردها در زمینه های عملی مانند خالص سازی آب، داربست های مهندسی بافت، رهایش دارو،

کاتالیست‌ها و حسگرها داشته است. اخیراً پیشرفت‌های حاصله در زمینه پلیمرهای پاسخگو به محرک، منجر به توسعه سیستم‌های غشایی هوشمند شده، به گونه‌ای که انتقال جرم و خواص درون سطحی می‌تواند با محرک‌های خارجی قابل تنظیم است [29].

Zhao و همکارانش یک سری از هموپلیمرهای PDEAEMA با انتهای تیول با استفاده از روش پلیمریزاسیون RAFT و سپس آمونولیز هموپلیمر مربوطه تهیه کردند، سپس با استفاده از پلی‌دوپامین (PDA) به‌عنوان یک پوشش درون لایه‌ای برای عامل‌دار کردن غشاهای متخلخل پلی‌وینیل‌فلوراید (PVDF) با PDEAEMA با انتهای تیول از طریق واکنش افزایشی Michael بین گروه‌های تیول و PDA مورد استفاده قرار گرفت. (شکل). مکانیسم تغییر برگشت‌پذیر اندازه خلل و فرج برای غشا با تزریق CO_2/Ar به این صورت می‌باشد که در دمای اتاق و $pH=7$ ، زنجیرهای PDEAEMA در آب نامحلول هستند، بنابراین غشا باز است، به محض CO_2 درون محلول، آمین‌های نوع سوم در PDEAEMA با CO_2 درون آب برای تشکیل نمک آمونیوم بی‌کربنات باردار واکنش می‌دهد که باعث حل شدن پلیمر در آب می‌شود و زنجیرها کشیده می‌شوند و خلل و فرج غشا بسته می‌شود. در ادامه، تزریق آرگون از طریق محلول می‌تواند باعث حذف CO_2 شده و زنجیرهای PDEAEMA در حالت محلول برگردانند و در نتیجه غشا دوباره باز شود. همچنین نشان داده شد که فیلتراسیون نانوذرات طلا پوشش داده با تری‌آمونوم سیترات (AuNPs) با اندازه ۵۰ نانومتر توانست با روش اندازه‌طردی با تغییر برگشت‌پذیر اندازه خلل و فرج غشا از طریق تزریق CO_2 یا Ar کنترل شود (شکل ۱۴) [30].

محل قرارگیری شکل ۱۴

نتیجه‌گیری

CO_2 به دلیل فراوانی اش یک محرک دوستدار محیط زیست و همچنین زیست سازگار و با سمیت کم می‌باشد. پلیمرهای پاسخگو به CO_2 می‌تواند خواصشان را در محلول از طریق تزریق CO_2 تغییر دهند به علاوه انحلال‌پذیری CO_2 در آب به طور قابل ملاحظه‌ای در دماهای بالا کاهش می‌یابد و بنابراین نمی‌تواند به‌عنوان یک محرک در فشار اتمسفری در دماهای بالاتر از ۶۵ که مورد نیاز برای برخی واکنش‌های پلیمریزاسیون است مورد استفاده قرار بگیرد. که

با اعمال فشار و در نتیجه افزایش انحلال پذیری CO₂ در آب در دماهای بالاتر این مشکل را تا حدودی مرتفع کرد. در مقایسه با پلیمرهای پاسخگو به pH، قدرت پاسخگویی به CO₂ می تواند به آسانی بدون هیچ گونه آلودگی شیمیایی و انباشتگی نمک از طریق جریان گاز پیوسته قابل تنظیم باشد. تحقیقات در سال های اخیر پلیمرهای پاسخگو به CO₂ بطور گسترده ای برای تهیه مواد تغییرپذیر به گاز، مانند مایسل های پاسخگو به CO₂، ژل ها، سطوح، وزیکل ها، لانتکس، غشاها و کاربردهای مختلف دیگر مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به پتانسیل های بالقوه در این نوع سیستم ها انتظار می رود که در سال های آتی تحقیقات زیادی در این زمینه انجام گیرد و شاهد دستاوردهای بیشتری در این نوع از سیستم های هوشمند باشیم.

منابع

- [۱] Zhang Q., Lei L., and Zhu S., Gas-Responsive Polymers, *ACS Macro. Lett.*, **6**, 515–522, 2017.
- [۲] Darabi A., Jessop P.G., and Cunningham M.F., CO₂-Responsive Polymeric Materials: Synthesis, Self-Assembly, and Functional Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 4391–4436, 2016.
- [۳] Cunningham M.F. and Jessop P.G., An Introduction to the Principles and Fundamentals of CO₂-Switchable Polymers and Polymer Colloids, *Eur. Polym. J.*, **76**, 208–215, 2016.
- [۴] 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 CO₂ Switchable Latexes, *Macromol. React. Eng.*, **11**, 1–9, 2016.
- [۵] Han D., Tong X., Boissière O. و and Zhao Y., General Strategy for Making CO₂ -Switchable Polymers, *ACS Macro. Lett.*, **1**, 57–61, 2012.
- [۶] Yu B., Fan W., and Zhao Y., Gelation of Triblock Copolymers in Aqueous Solution through CO₂ -Triggered Electrostatic Interaction, *Macromol. Chem. Phys.*, **218**, 1–10, 2017.
- [۷] Khakzad F., Reza A., Salehi-mobarakeh H., Rezaee Shirin-abadi A., and Cunningham M. F., Redispersible PMMA Latex Nanoparticles Containing Spiropyran with Photo-

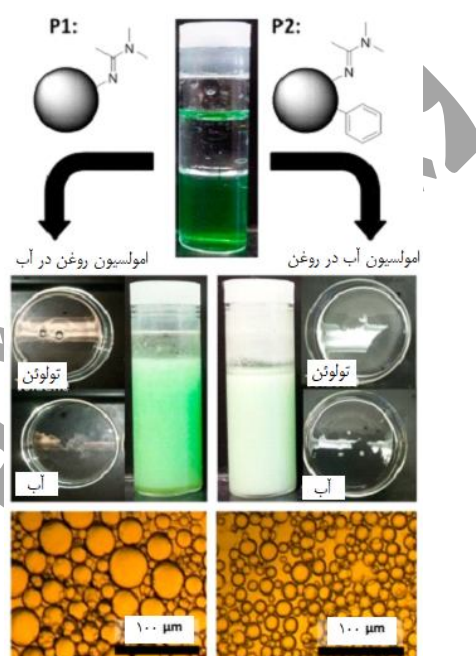
- pH- and CO₂-Responsivity, *Polymer.*, **101**, 274–283, 2016.
- [Λ] Lin S., Das A., and Theato P., CO₂-Responsive Graft Copolymers: Synthesis and Characterization, *Polym. Chem.*, **8**, 1206–1216, 2017.
- [Ϡ] Liang C., Liu Q., and Xu Z., Surfactant-Free Switchable Emulsions Using CO₂ Responsive Particles, *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, **6**, 6898–6904, 2014.
- [ϡ] Guo J., Wang N., Wu J., and Ye Q., Yuan., Hybrid Nanoparticles with CO₂-Responsive Shells and Fluorescence-Labelled Magnetic Cores, *J. Mater. Chem. B*, **2**, 437–442, 2014.
- [Ϣ] Liu H., Lin S., Feng Y., Theato P., CO₂-Responsive Polymer Materials, *Polym. Chem.*, **8**, 12–23, 2017.
- [ϣ] Su X., Nishizawa K., Bultz E., Sawamoto M., Ouchi M., and Jessop P. G., Living CO₂- Switchable Latexes Prepared via Emulsion ATRP and AGET Miniemulsion ATRP, *Macromolecules*, **49**, 6251–6259 2016.
- [ϣ] Zhang J., Xu D., Guo J., Sun Z., Qian W., and Zhang Y., CO₂-Responsive Imidazolium-Type Poly (Ionic Liquid) Gels, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 1–6, 2016.
- [Ϥ] Han D., Boissiere O., Kumar S., Tong X., Tremblay L., and Zhao Y., Two-Way CO₂-Switchable Triblock Copolymer Hydrogel, *Macromolecules*, **45**, 7440–7445, 2012.
- [ϥ] Jing X.W., Huang Z.Y., Lu H.S., and Wang B.G., CO₂-Sensitive Amphiphilic Triblock Copolymer Self-Assembly Morphology Transition and Accelerating Drug Release from Polymeric Vesicle, *Chinese J. Polym. Sci.*, **1**, 1-7 2017.
- [Ϧ] Chalmers B. ., Magee C., Cheung D.L., Zetterlund P.B., and Aldabbagh F., CO₂-Responsive Polyacrylamide Copolymer Vesicles with Acid-Sensitive Morpholine Moieties and Large Hydrophobic RAFT End-Group, *Eur. Polym. J.*, **97**, 129–137, 2017.
- [ϧ] Yan Q., Zhou R., Fu C., Zhang H., Yin Y., and Yuan J., CO₂-Responsive Polymers Vesicles that Breathe, *Angew. Chem.*, **123**, 5025–5029, 2011.
- [Ϩ] Jing X.W., Huang Z.Y., Lu H.S., and Wang B.G., CO₂-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., CO₂ -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 CO₂ Capture Behavior : Comparison between Copolymer Films and Blend Films for Temperature-Responsive CO₂ 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., CO₂/N₂-Switchable Viscoelastic Fluids Based on a Pseudogemini Surfactant System, *J. Dispers. 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., CO₂ 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 CO₂-induced Switchable Organocatalysts, *Chem .Sus. Chem.*, **10**, 2685–2691, 2017.
- [26] Hegh D. Y., Mackay S. M., and Tan E. W., CO₂-Triggered from Switchable Surfactant Impregnated Liposomes, *RSC Adv.*, **4**, 31771-31774, 2014.
- [27] Madill E.A.W., Garcia-valdez O., and Cunningham M.F., CO₂-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 CO₂ -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., CO₂-Switchable Membranes Prepared by Immobilization of CO₂-Breathing Microgels, *ACS Appl. Mater.*

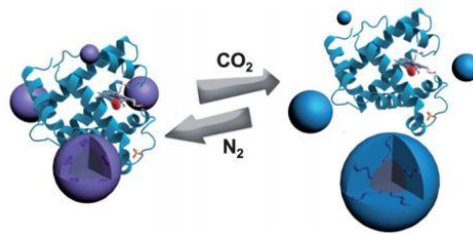
Interfaces, **9**, 44146–44151, 2017.

- [۳۰] Dong L., Fan W., Zhang H., Chen M., and Zhao Y., CO₂-Responsive Polymer Membranes with Gas-Tunable Pore Size, *Chem. Commun.*, **53**, 9574–9577, 2017.

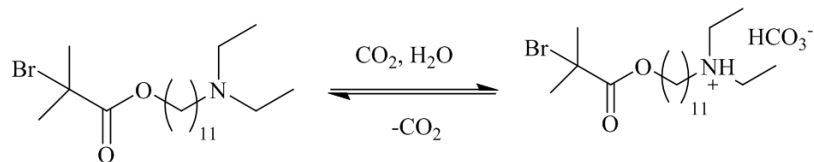
تصاویر



شکل ۱- تصاویر انواع مختلف امولسیون های پایدار شده به وسیله ذرات P1 آب دوست تر (چپ) و ذرات P2 آب گریز تر (راست) [۹].

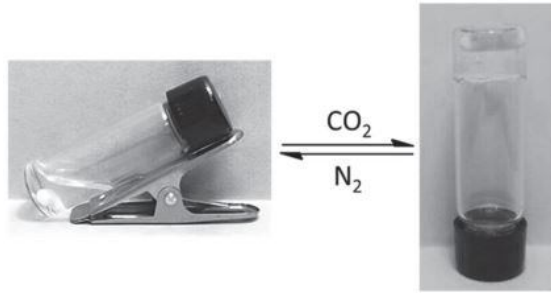


شکل ۲- شماتیکی از جذب و رهایش پروتئین با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیبریدی پاسخگو به CO_2 [۱۰].



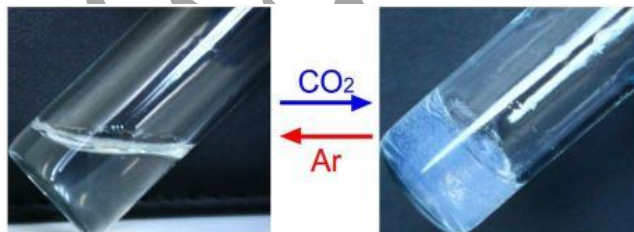
شکل ۳- ساختارهای ۱۱- (دی متیل آمینو) آن دسیل-۲-برومو-۲-متیل پروپانوات تغییر پذیر با CO_2 در حالت های پروتون دار

شده و خنثی [۱۲].

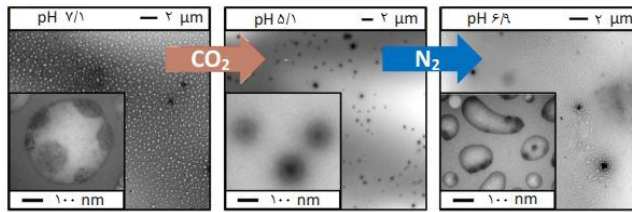


شکل ۴- تغییر حالت ژل به سل در اثر تزریق گاز CO_2 درون محلولی از کوپلیمریزاسیون DMAEMA و مونومر بر پایه

مشتقات آنیونی ۱-وینیل-۳-بوتیل ایمیدازولیوم [۱۳].

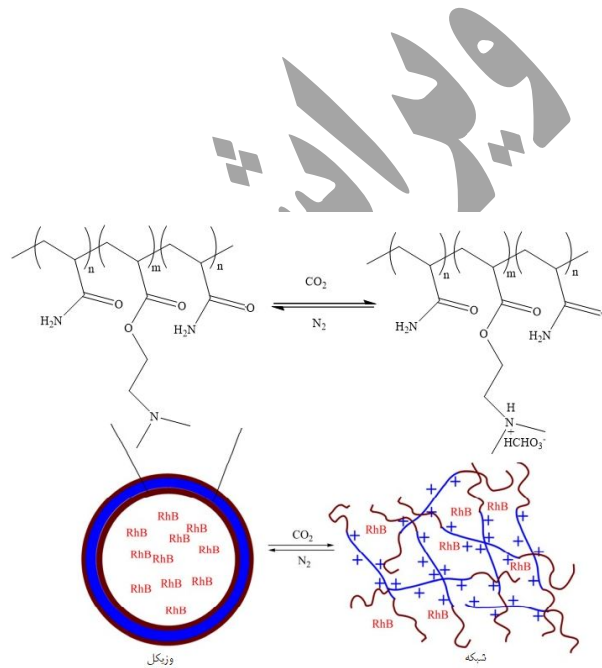


شکل ۵- تصاویر نشان دهنده حالت گذار برگشت پذیر سل به ژل به ترتیب تزریق متناوب CO_2 و آرگون در دمای 35°C [۱۴].



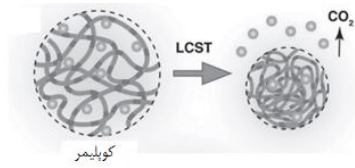
شکل ۶- تصاویر TEM محلول‌های پلیمری آبی (۵٪ وزنی) $\text{poly(TBAM)}_{80}\text{-}b\text{-(MEA)}_{113}\text{-S(C=S) SC}_{12}\text{H}_{25}$ بعد از تزریق CO_2 و $[\text{N}_2]$.

بعد از تزریق CO_2 و $[\text{N}_2]$.

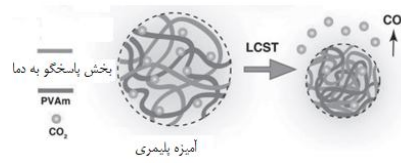


شکل ۷- مکانیسم پیشنهاد شده حالت گذار ساختار شبکه-وزیکل تغییرپذیر توسط CO_2 و ره‌ایش رودامین B (RhB) برای

$\text{PAM}_{70}\text{-PDM}_{100}\text{-PAM}_{70}$ در آب [۱۸].

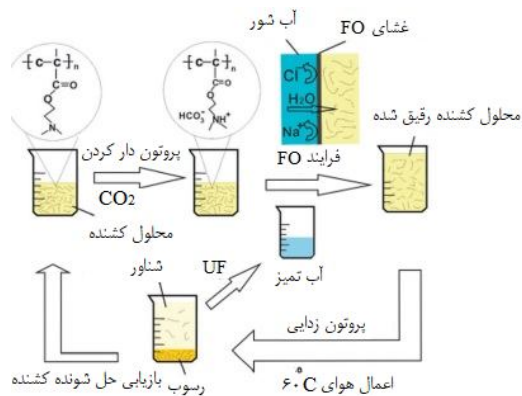


(الف)

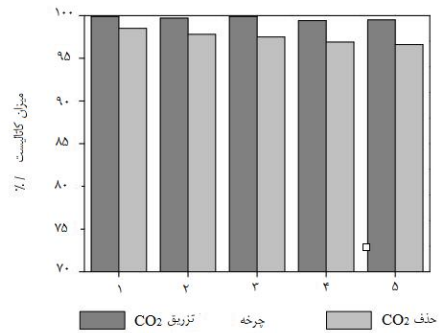


(ب)

شکل ۸- شماتیکی از اثرات LCST روی استوکیومتری روی استوکیومتری جذب برگشت پذیر CO_2 با استفاده از (الف) کوپلیمر و (ب) آمیزه‌ای پلیمری [۲۰].

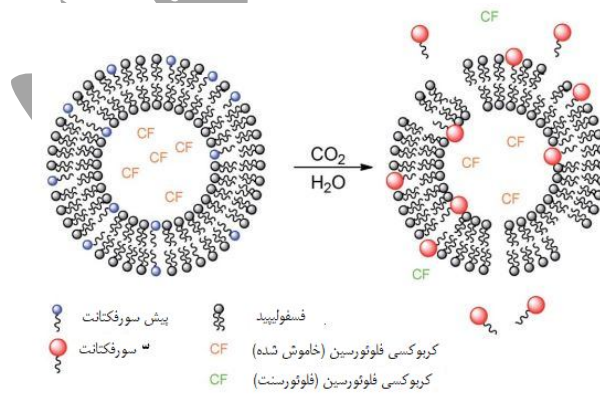


شکل ۹- دیاگرام حل شونده کشته پاسخگو دو تایی برای نمک زدایی اسمز جلو برنده [۲۴].

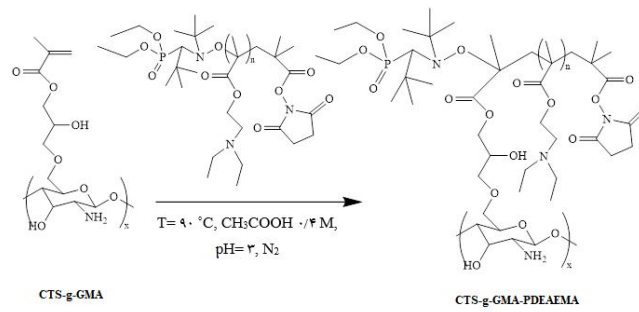


شکل ۱۰- میزان کاتالیست بعد از تزریق CO₂ به مدت ۳۰ دقیقه و بعد از تزریق آرگون به مدت ۳۰ دقیقه [۲۵].

پایه آمیدین

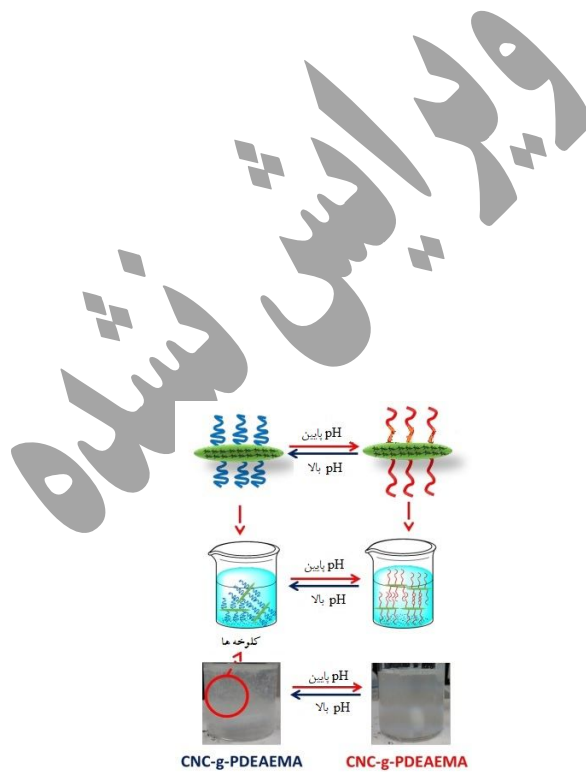


شکل ۱۱- رهایش CF حاصل از تزریق CO₂ از لیپوزوم‌های آغشته به سورفکتانت‌های تغییرپذیر بر پایه آمیدین [۲۶].

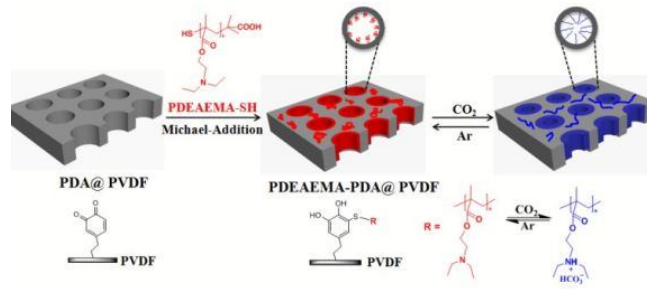


شکل ۱۲- روش تهیه کیتوسان اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات (CTS-g-GMA) به صورت شیمیایی با PDEAEMA

با استفاده از روش پیوند زدن به برای تولید مواد پاسخگو به CO_2 برای جذب فلزات از جریان‌های فاضلاب [۲۷].



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



شکل ۱۴- طرحواره‌ای از تهیه غشای PDEAEMA-PDA@PVDF پاسخگو به CO₂ از طریق واکنش افزایشی

مایکل (Michael) غشای PVDF پوشش داده شده با PDA و PDEAEMA تیونیل‌دار شده و همچنین تاثیر CO₂ و آرگون

بر اندازه غشای تهیه شده [۳۰].

ویرایش نشده