

CO₂-Responsive Polymers. Part I. Fundamental Concepts and Classification

Sajad Avar, 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: 14 July 2018

Abstract

Stimuli-responsive systems, which have the ability to respond to external or internal stimuli through transition behaviors, constitute the most exciting scientific areas of smart materials. In recent years, the use of carbon dioxide (CO₂), as a trigger in smart systems, has received great attention because it is inexpensive, available and abundant in nature. Some of various CO₂-responsive materials include polymers, latexes, solvents, solutes, gels, surfactants, and catalysts. CO₂-responsive materials reveal a reversible transition state (from neutral to charge state and vice versa) in response to environmental changes. The most important feature of these systems is that, during these transitions CO₂ does not accumulate in a system upon repeated cycles. To have CO₂-responsiveness in systems, CO₂-responsive moieties are required in the structure of materials; these moieties can be a surfactant, monomer, initiator or solvent. Therefore, in this review, we start from recalling the chemical concepts of the CO₂-responsive functional groups as well as presenting the fundamental principles of CO₂-responsivity. Since, among the CO₂-responsive materials that have been developed, polymer-based materials are of particular interest, in continue, we have provided some examples of systems including CO₂-responsive polymers.

Key Words

CO₂-responsive polymers,
CO₂-switchable,
carbon dioxide,
green trigger,
switchable surfactant

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

پلیمرهای پاسخگو به کربن دی اکسید: ۱- مفاهیم بنیادی و دسته بندی

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: ۱۳۹۷/۴/۲۳

سامانه‌های پاسخگو به محرک که قابلیت پاسخگویی به محرک‌های داخلی یا خارجی را از طریق رفتارهای حالت گذار دارند، از زمینه‌های علمی مورد توجه در عرصه مواد هوشمند هستند. در سال‌های اخیر، استفاده از کربن دی اکسید (CO_2) به عنوان محرک در سامانه‌های هوشمند توجه زیادی را جلب کرده است. زیرا این ماده ارزان، در دسترس و در طبیعت فراوان است. برخی از مواد پاسخگو به CO_2 شامل پلیمرها، لاتکس‌ها، حلال‌ها، حل‌شونده‌ها، ژل‌ها، عوامل سطح‌فعال و کاتالیزورها هستند. مواد پاسخگو به CO_2 تغییر حالت برگشت پذیر (از حالت خنثی به باردار یا برعکس) در پاسخ به تغییرات محیطی نشان می‌دهند. ویژگی بسیار مهم این سامانه‌ها، انباشته نشدن CO_2 در طول حالت‌های گذار در سامانه طی چرخه‌های تکرار شونده است. شرط پاسخگوبودن به CO_2 در سامانه‌ها، وجود بخش‌های پاسخگو به CO_2 در ساختار مواد است. این بخش‌ها می‌توانند عامل سطح‌فعال، مونومر، آغازگر یا حلال باشند. در کار حاضر، ابتدا به شرح مفاهیم شیمیایی گروه‌های عاملی پاسخگو به CO_2 و ارائه اصول اساسی پاسخگویی به CO_2 پرداخته می‌شود. در میان مواد پاسخگو به CO_2 که توسعه یافته‌اند، مواد بر پایه پلیمر از اهمیت خاصی برخوردارند. بنابر این در ادامه برخی از کاربردها، شامل سامانه‌های پلیمرهای پاسخگو به CO_2 ، مرور می‌شوند.

بسپارش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هشتم، شماره ۳

صفحه ۴۴-۳۶، ۱۳۹۷

ISSN: 2252-0449

چکیده



سجاد آور



عباس رضایی
شیرین آبادی

واژگان کلیدی

پلیمرهای پاسخگو به CO_2 ،
تغییرپذیر با CO_2 ،
کربن دی اکسید،
محرک سبز،
عامل سطح‌فعال تغییرپذیر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ab_rezaee@sbu.ac.ir

مقدمه

مواد پاسخگو به محرک که به محرک‌های خارجی مانند دما، pH، نور یا CO₂ پاسخ می‌دهند، توجه زیادی را در دهه اخیر به خود جلب کرده‌اند. در میان محرک‌های خارجی، CO₂ به‌عنوان محرکی به‌نسبت ارزان و با قابلیت حذف آسان به‌شمار می‌رود و پس از هر چرخه، هیچ‌گونه تجمع و آلودگی پسماند ایجاد نمی‌کند. افزون بر این، به‌دلیل عدم ایجاد رسوب و تجمع، هیچ‌گونه محدودیتی برای تعداد چرخه‌های روشن (واکنش CO₂ با گروه‌های عاملی پاسخگو به CO₂) و خاموش (حذف CO₂ با گاز بی‌اثر و اعمال گرما) ایجادشده با به‌کارگیری این ماده وجود ندارد. به‌دلیل خواص بسیار جالب CO₂ به‌عنوان محرک، مواد پاسخگو به آن در حوزه‌های مختلف مانند لاتکس‌ها، ژل‌ها، مواد جاذب CO₂، شناسایی گاز CO₂، جداسازی، کپسول‌دارکردن، اسمز پیش‌برنده، وزیکول‌ها و میسل‌های کرم‌مانند پاسخگو به CO₂ کاربردهای بالقوه‌ای یافته‌اند [۱،۲]. در سال ۲۰۰۶، Jessop و همکاران نخستین شیمی برگشت‌پذیر CO₂-آمیدین را گزارش کردند. گروه آمیدین در حالت خنثی با کربنیک اسید برای تشکیل آمیدینوم بی‌کربنات و برای برگشت به حالت اولیه با حذف CO₂ در شرایط ملایم‌تر در مقایسه با آمین‌های نوع اول واکنش می‌دهد [۳]. تفاوت بزرگ در قطبیت و انحلال‌پذیری این دو حالت، فرصت‌های زیادی را برای تولید عامل‌های سطح‌فعال و پلیمرهای تغییرپذیر با CO₂ فراهم کرده است. به هر حال، گروه‌های آمیدین به‌دلیل آبکافت جزئی، پایداری محدودی در آب دارند. همچنین، سنتز این گروه‌ها پیچیده و هزینه‌بر است. گروه پژوهشی Zhao با کشف شیمی پاسخگو به CO₂ آمین‌های نوع سوم بر پایه مونومرهای تجاری مانند دی‌متیل‌آمینواتیل متاکریلات (DMAEMA) به‌دلیل پروتون‌دار شدن آسان با کربنیک اسید و داشتن پایداری بیشتر نسبت به آبکافت با گروه‌های آمیدین، مسیر تازه‌ای را به روی پژوهشگران گشود [۴]. با توجه به اهمیت این دسته از مواد هوشمند، تاکنون کارهای زیادی در این زمینه انجام پذیرفته است. Li و همکاران پلیمر پرشاخه (hyperbranched) پلی‌اولیگو(اتیلن گلیکول) [HBPOEG] دارای خاصیت دوگانه پاسخگویی به دما و CO₂ متشکل از POEG به‌عنوان پیکره اصلی و آمین‌های نوع سوم به‌عنوان نقاط شاخه‌ها را معرفی کردند. نتایج نشان داد، زیر دمای محلول بحرانی کمتر (LCST)، HBPOEG می‌تواند با تزریق CO₂ درون محلول تغییر کند. آمین‌های نوع سوم می‌توانند پروتون‌دار شوند و انحلال‌پذیری پلیمر درون سامانه افزایش یابد. این موضوع به افزایش LCST منجر می‌شود. افزون بر این، با تزریق نیتروژن و

حذف CO₂ مقدار LCST می‌تواند به حالت اولیه بازگردد [۵]. در ادامه این مرور، به مفاهیم بنیادی سامانه‌های هوشمند همراه با دسته‌بندی پلیمرهای پاسخگو به CO₂ پرداخته می‌شود.

گروه‌های عاملی پاسخگو به CO₂

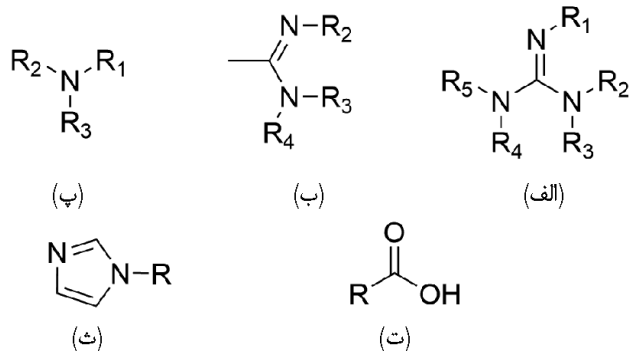
برای سنتز پلیمر پاسخگو به CO₂، بخش حساس به آن لازم است. این بخش می‌تواند عامل سطح‌فعال، مونومر، آغازگر یا حلال باشد. در هر مورد، تغییرپذیری با CO₂ با ایجاد گروه عاملی حساس به آن مانند آمین نوع سوم، آمیدین، گوانیدین، ایمیدازول یا کربوکسیلیک اسید انجام می‌شود (شکل ۱) [۲].

گوانیدین‌ها

گوانیدین‌ها مشتقات آمینی هستند که سه گروه عاملی نیتروژن (یک ایمین و دو آمید) روی اتم کربن آن‌ها قرار دارند. این ترکیبات به‌دلیل داشتن یک گروه آمینی بیشتر، قدرت بازی افزون‌تری نسبت به مشتقات آمینی دارند. در نتیجه، برای تبدیل نمک بی‌کربنات به‌شکل خنثی، انرژی بیشتر (دمای زیادتر و زمان طولانی‌تر) لازم است. مقدار pK_a چنین گونه‌هایی ۱۳/۵ است. اما این مقدار می‌تواند با استخلاف‌های مناسب ترکیب تغییر کند [۶].

آمیدین‌ها

قراردادن یک گروه عاملی ایمین (=NH) روی کربن آلفای آمین‌ها باعث تشکیل گونه‌های با قدرت بازی بیشتر نسبت به آمین‌ها، اما ضعیف‌تر از گوانیدین‌ها، می‌شود. این مواد آمیدین نامیده می‌شوند. مقدار pK_a آمیدین‌ها در محدوده ۵ تا ۱۲ تغییر می‌کند و پروتون‌دار شدن روی نیتروژن ایمینو اتفاق می‌افتد. این موضوع به تشکیل یون آمیدینوم متقارن منجر می‌شود که می‌تواند به‌وسیله



شکل ۱- ساختار گروه‌های عاملی پاسخگو به CO₂: (الف) گوانیدین، (ب) آمیدین، (پ) آمین نوع سوم، (ت) کربوکسیلیک اسید و (ث) ایمیدازول [۲].

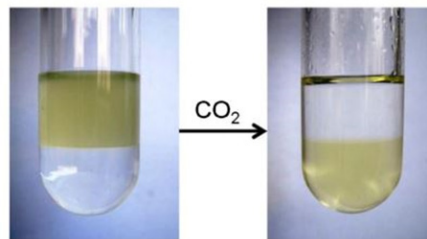
آمین‌ها هستند که می‌توانند در اثر پاسخگویی به اسیدهای ضعیف مانند CO_2 قدرت بازی ضعیفی نشان دهند. از ساده‌ترین گروه‌های عاملی پاسخگو به CO_2 ، آمین نوع سوم (NR_1R_2-) است. آمین‌های نوع سوم به دلیل گستره مقادیر pK_a از ۵/۶ تا ۸، نه تنها می‌توانند با اسیدهای قوی واکنش دهند، بلکه با CO_2 به‌عنوان یک اسید ضعیف واکنش پذیرند. از مهم‌ترین مزایای آمین‌های نوع سوم، حساسیت به نسبت ملایم به CO_2 و آثار جانبی آبکافت کم در محیط آبی است. از دیگر مزایای آمین‌های نوع سوم می‌توان به قابلیت پروتون‌زدایی آسان نمک‌های بی‌کربنات آمین‌های نوع سوم، در دسترس بودن و قیمت اندک آن‌ها اشاره کرد. آمین‌های حجیم نوع اول و نوع دوم نیز با تبدیل به نمک‌های بی‌کربنات به CO_2 پاسخ می‌دهند، زیرا گروه حجیم از تشکیل کربامات جلوگیری به عمل می‌آورد. معمولاً یک گروه آلکیل نوع دوم مانند گروه ایزوپروپیل متصل به اتم نیتروژن برای جلوگیری از تشکیل کربامات مناسب است. این آمین‌ها سریع‌تر از آمین‌های نوع سوم تغییر می‌کنند. اما اگر آمین نوع دوم، مانند دی‌ایزوپروپیل آمین، دو گروه حجیم متصل به اتم نیتروژن داشته باشد، سرعت تغییر کاهش می‌یابد. همچنین، آمین‌های نوع اول و دوم زیست‌تخریب‌پذیری سریع‌تر نسبت به آمین‌های نوع سوم دارند [۲، ۸].

کربوکسیلیک اسیدها و فنول‌ها

این گروه‌های عاملی در آب، در مجاورت CO_2 خنثی و در نبود آن، آنیونی هستند و بسته به غلظت و عوامل دیگر می‌توانند به شکل اسیدی (بدون بار) یا آنیونی (معمولاً به شکل نمک سدیم) وجود داشته باشند [۲].

عامل‌های سطح فعال پاسخگو به CO_2

عامل‌های سطح فعال در بسیاری از فرایندها برای پایدار کردن پراکنه دو فاز امتزاج‌ناپذیر استفاده می‌شوند. این پایدارسازی اغلب تنها به فرایند یک‌مرحله‌ای نیاز دارد. در این فرایندها ناپایدارسازی بعدی پراکنه لازم است. اما این موضوع، مسئله چالش‌برانگیزی به شمار می‌رود. افزون بر این، هر چه عامل سطح فعال در پایدارسازی اولیه موثرتر باشد، مرحله ناپایدارسازی دشوارتر است [۹]. همچنین در کاربردهای تشکیل فیلم، مهاجرت عامل سطح فعال باقی‌مانده اثر منفی بر خواص محصول نهایی دارد. ناپایدارسازی لاتکس (برای دست‌یابی به پودر لاتکس) به‌طور سنتی با افزودن اسید، باز و نمک، بسته به نوع عامل سطح فعال به‌کار رفته در پلیمرشدن امولسیون انجام می‌پذیرد. بنابراین، مراحل شست‌وشو به‌منظور حذف این



شکل ۲- تغییر حالت از آب‌گریزی به آب‌دوستی مونومر ۴-وینیل بنزیل آمیدین به محض تزریق CO_2 . حلال n-هگزان و آب به نسبت حجمی یک به یک استفاده شدند [۷].

رزونانس پایدار شود. آمیدین‌ها نسبت به آمین‌های نوع سوم بسیار سریع‌تر به نمک‌های بی‌کربنات تبدیل می‌شوند. اما فرایند برگشت، گرماگیر بوده و در نتیجه به سبب قدرت بازی بیشتر، برگشت به حالت اولیه سخت‌تر و آهسته‌تر است. قدرت بازی آمیدین‌ها می‌تواند با گنجاندن یک استخلاف آروماتیک روی نیتروژن یا کربن مرکزی کاهش یابد. این کار باعث می‌شود تا آمیدین‌ها رفتاری مشابه آمین‌های نوع سوم بر حسب حساسیت به CO_2 نشان دهند [۲، ۶]. Feng و همکاران مونومر جدید ۴-وینیل بنزیل آمیدین را سنتز و تغییرات آب‌گریزی به آب‌دوستی را به محض تزریق CO_2 بررسی کردند. در سامانه دوفازی، در دو حلال آب و n-هگزان به نسبت حجمی یک به یک، مونومر آمیدینی ابتدا در n-هگزان و سپس با تزریق CO_2 در آب حل شد. این مسئله نشانگر تغییر حالت از آب‌گریزی به آب‌دوستی است (شکل ۲) [۷].

ایمیدازول‌ها

ایمیدازول‌ها از خانواده ناجورحلقه‌های ۵ عضوی مسطح هستند که حلقه ۳،۱-دی‌نیترو در آن‌ها به اشتراک گذاشته شده است. این سامانه حلقوی در قطعه‌های ساختاری زیست‌شناختی مانند آمینو اسید هیستیدین، هیستامین مرتبط با هورمون و بسیاری داروها موجود است. ایمیدازول دارای استخلاف آلکیل با قدرت بازی زیاد بوده و مقدار pK_a براساس گروه‌های استخلافی مختلف در محدوده ۱۰ تا ۱۴/۵ است. وقتی که CO_2 در محلول آبی تزریق می‌شود، ایمیدازول می‌تواند پروتون‌دار شده و به نمک ایمیدازولیونیوم تبدیل شود. به‌علت ساختار π حلقه، این گونه‌های ایمیدازولیونیوم در محلول پایدار هستند [۸].

آمین‌ها

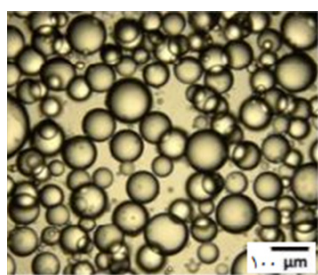
بازها را می‌توان به‌عنوان واکنشگرهای مستعد گرفتن پروتون‌ها برای تولید کربانیون‌ها تعریف کرد. شناخته‌شده‌ترین بازهای استفاده‌شده،

به حالت اولیه و خستگی‌ساز نیاز دارند [۹]. عامل‌های سطح‌فعال پاسخگو به CO_2 اگرچه برای پایدارکردن لاتکس‌ها مناسب هستند، اما معایبی نیز دارند. مانند هر عامل سطح‌فعال سنتی، آن‌ها به‌طور کووالانسی به سطح ذرات متصل نمی‌شوند. بنابراین، مستعد مهاجرت روی سطح ذرات هستند. این موضوع می‌تواند مشکلات پایداری یا شست‌وشوی احتمالی و نشر به محیط زیست را در پی داشته باشد. به‌دلیل سمی بودن اغلب عوامل سطح‌فعال، شست‌وشو می‌تواند مسئله جدی باشد. عامل‌های سطح‌فعال سنتی مانند سدیم دودسیل سولفات (SDS) و ستیل تری‌آمونوم برومید (CTAB)، با وجود ارزان‌قیمتی و پرکاربرد بودن، قابلیت پاسخگویی به CO_2 را ندارند. بنابراین، جایگزینی آن‌ها با عامل‌های سطح‌فعال پاسخگو به CO_2 به‌دلیل قیمت بیشتر و لزوم فرمول‌بندی جدید برای فرایندهای تثبیت‌شده، می‌تواند مشکلاتی در پی داشته باشد. اگر چه نشان داده شده است، اضافه‌کردن افزودنی پاسخگو به CO_2 مانند آمین محلول در آب به فاز آبی، موجب تشکیل امولسیون‌های پایدارشده با عامل سطح‌فعال سنتی و تعلیق‌های پاسخگو به CO_2 شده که در بخش کاربردها به این مفهوم بیشتر پرداخته می‌شود.

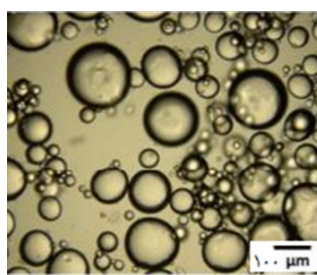
کنترل دقیق درجه پروتون‌دارکردن که به pK_{aH} گروه‌های تغییرپذیر، محیط موضعی (سطح ذره) و موثر بودن انحلال CO_2 در محیط آبی وابسته است، از دیگر مشکلات عوامل سطح‌فعال پاسخگو به CO_2 است. در برخی از کاربردها کنترل دقیق درجه

مواد شیمیایی لازم است و حجم زیادی آب اضافی تولید شده که به افزایش قیمت و آثار زیانبار زیست‌محیطی فرایند منجر می‌شود. مطلب دیگر در تولید لاتکس، انتقال آن از محل تولید به محل مصرف است. به‌دلیل کسر جرمی زیاد آب در لاتکس، حمل‌ونقل آن از مکانی به مکانی دیگر به‌معنی هزینه اضافی برای انتقال آب است. برای حل این مشکلات، دسته‌ای از عامل‌های سطح‌فعال تغییرپذیر توسعه یافته‌اند که می‌توانند فعالیت سطحی را به‌طور برگشت‌پذیر با اعمال محرک تغییر دهند. همچنین این عوامل، موجب پایداری برگشت‌پذیر پراکنه‌ها می‌شوند [۲،۳،۱۰]. به‌تازگی عامل‌های سطح‌فعال تغییرپذیر حاوی گروه‌هایی از دسته گوانیدین یا آمیدین و دم‌های آلکیل بلندزنجیر یا اتوکسیلات‌دارشده توسعه یافته‌اند. قراردادن این ترکیبات در معرض جوی از CO_2 می‌تواند آن‌ها را به عامل‌های سطح‌فعال باردار به‌دلیل تشکیل نمک‌های بی‌کربنات تبدیل کند. در ادامه تزریق نیتروژن، آرگون یا هوا درون محلول‌های بی‌کربنات باعث برگشت آن‌ها به حالت اولیه و آزادشدن CO_2 می‌شود. قدرت بازی گروه عامل سطح‌فعال تعادل واکنش و در نتیجه نسبت شکل‌های باردار به غیرباردار را در دمای معین تحت تاثیر قرار می‌دهد.

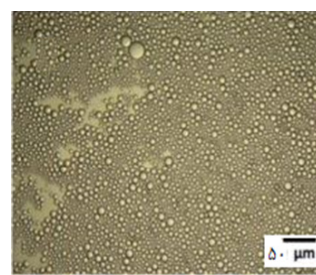
گوانیدین‌ها معمولاً قدرت بازی بیشتری نسبت به آمین‌ها و آمیدین‌ها دارند. در نتیجه به شرایط دشوارتری (دماهای بیشتر، سرعت‌های جریان گاز سریع‌تر یا زمان‌های طولانی‌تر) برای برگشت



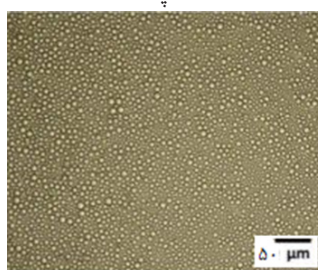
(پ)



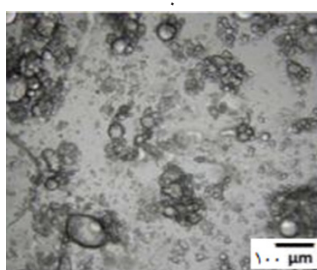
(ب)



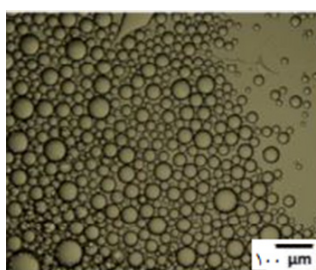
(الف)



(ج)

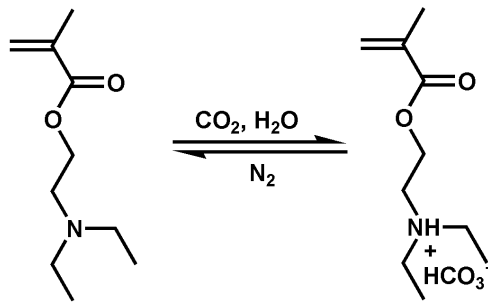


(ث)



(ت)

شکل ۳- ریزنگاشت‌های نوری تهیه‌شده پس از سه‌ماه از امولسیون‌های n-دکان پایدارشده در آب با ۰/۵٪ وزنی نانوذرات سیلیکا و C_{14}PAO به مقدار: (الف) بدون CO_2 و (ب) 0.02 mM ، (پ) 0.1 mM ، (ت) 0.5 mM ، (ث) 1 mM و (ج) 5 mM با CO_2 ، پس از سه ماه تجزیه [۱۳].



شکل ۵- تغییرپذیری مونومر DEAEEMA با گاز CO₂ [۲].

پاسخگو به CO₂ را نشان می‌دهد. در میان این مونومرها، دو مونومری که به‌عنوان مونومرهای پاسخگو به CO₂ بیشتر بررسی شده‌اند، مونومرهای N,N-دی‌اتیل‌آمینواتیل متاکریلات و N,N-دی‌متیل‌آمینواتیل متاکریلات (DMAEMA) هستند.

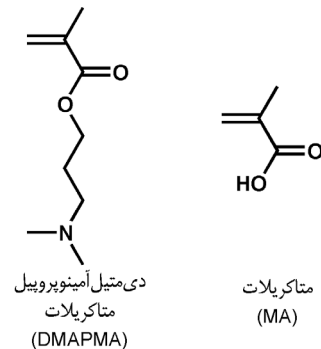
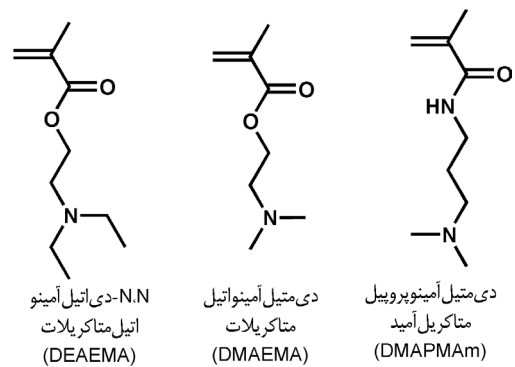
وقتی پلیمرهای حاوی گروه آمینی نوع سوم پروتون‌دار می‌شوند، نمک بی‌کربنات تشکیل شده و تغییر درخور توجهی در افزایش آب‌دوستی آن‌ها مشاهده می‌شود. این پروتون‌دار شدن و پروتون‌زدایی می‌تواند به‌طور برگشت‌پذیر با افزودن یا حذف CO₂ انجام گیرد (شکل ۵).

مقادیر pK_{aH} مونومر DEAEEMA و جورپلیمر متناظر به ترتیب ۸/۸ و ۷/۵ است. مونومر DEAEEMA، مونومری پاسخگو به CO₂ است. در نتیجه مشارکت DEAEEMA در ساختار (کو)پلیمر، می‌تواند پاسخگویی به CO₂ را در کل پلیمر القا کند. مونومر DMAEMA نیز مونومر پاسخگو به CO₂ است و دارای مقادیر pK_{aH} ۸/۳ و ۷/۴ به ترتیب برای مونومر و پلیمر است (جدول ۱).

با وجود شباهت فراوان ساختار شیمیایی دو مونومر یادشده، آن‌ها خواص بسیار متفاوتی از نظر انحلال‌پذیری در آب دارند. در حالی که DEAEEMA و PDEAEEMA آب‌گریزند، DMAEMA و PDMAEMA آب‌دوست هستند. PDMAEMA نسبت به PDEAEEMA با وزن مولکولی یکسان با هگزان بسیار آسان‌تر رسوب می‌کند. در حالی که این دو مونومر مستعد آب‌کافت هستند،

جدول ۱- pK_{aH} مونومرهای استفاده‌شده در سنتز و تهیه (کو) پلیمرهای تغییرپذیر با CO₂ [۲،۷].

نام	pK _{aH} مونومر	pK _{aH} جورپلیمر
DEAEEMA	۸/۸	۷/۵
DMAEMA	۸/۳	۷/۴
DMAEMA	۹/۲	۸/۸
DMAEMA	۹/۱	۸/۴
MA	-	-

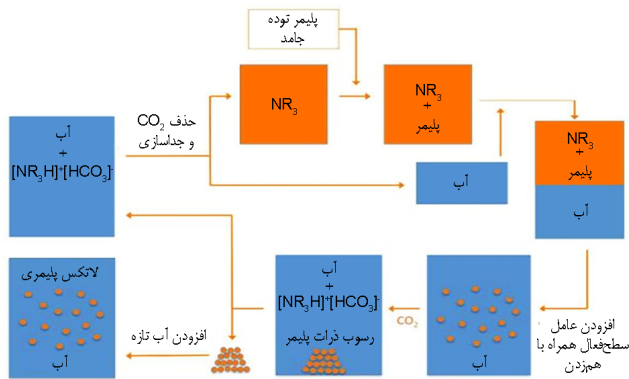


شکل ۴- نام و ساختار شیمیایی مونومرهای استفاده‌شده در سنتز و تهیه (کو)پلیمرهای تغییرپذیر با CO₂ [۲،۷].

پروتون‌دار کردن ضرورت چندانی ندارد. اما در برخی دیگر مانند پلیمر شدن امولسیون، بسیار حائز اهمیت است. در پلیمر شدن امولسیونی مقدار عامل سطح‌فعال اثر مستقیمی بر اندازه ذره و سرعت واکنش دارد. عامل سطح‌فعال افزون‌تر به تعداد ذرات با اندازه کوچک‌تر بیشتر منجر می‌شود، در نتیجه، سرعت پلیمر شدن افزایش می‌یابد و مقدار جامد بیشتری به دست می‌آید. اندازه ذرات و مقدار جامد برای کاربردهای نهایی بسیار مهم است. وقتی عامل‌های سطح‌فعال پاسخگو به CO₂ استفاده می‌شوند، تنها عامل سطح‌فعال پروتون‌دار شده موثر است. بنابراین، کنترل درجه پروتون‌دار شدن بسیار ضروری است [۳،۱۱،۱۲]. Zhang و همکاران به‌کارگیری عامل سطح‌فعال بر پایه آمین‌اکسید (C₁₄PAO) را برای امولسیون روغن در آب پایدار شده با نانوذرات سیلیکای عامل‌دار شده، گزارش کردند. عامل C₁₄PAO تحت شرایط ملایم واکنش، ویژگی پاسخگویی به CO₂ نشان داد و به‌طور برگشت‌پذیر به ترتیب بین حالت‌های کاتیونی و خنثی با تزریق متناوب CO₂ (روی سطح قطره‌های روغن جذب می‌شود) و N₂ (از سطح قطره‌های روغن جدا می‌شود) تغییر کرد [۱۳] (شکل ۳).

مونومرهای پاسخگو به CO₂

شکل ۴ مونومرهای مرسوم به‌کاررفته در سنتز (کو)پلیمرهای



شکل ۷- روش تهیه لاتکس از پلیمر توده جامد با استفاده از حلال HS [۱۹].

زتا مشابه با لاتکس‌های اولیه می‌تواند به دست آید [۱۷].

حلال‌های پاسخگو به CO₂

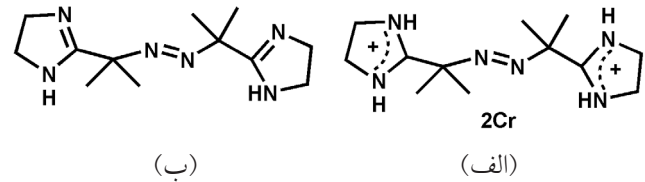
حلال‌های پاسخگو به CO₂ یعنی حلال‌هایی که می‌توانند بین دو حالت با خواص شیمیایی متفاوت، رفت‌وبرگشت کنند. این گونه حلال‌ها برای کاهش استفاده از حلال‌های آلی پرکاربرد توسعه یافته‌اند. سه دسته کلی از حلال‌های پاسخگو به CO₂ وجود دارند.

حلال‌های قطبی تغییرپذیر (SPS)

مایعاتی که به‌طور برگشت‌پذیر از شکلی به‌شکل دیگر تغییر می‌کنند، حلال‌های تغییرپذیر نامیده می‌شوند. استفاده از چنین حلال‌هایی در فرایندهای جداسازی برپایه حلال در گستره استخراج‌های ساده تا جداسازی‌های پساواکنشی می‌تواند مفید باشد. این نوع حلال‌ها را اولین بار گروه پژوهشی Jessop ابداع کرد و در ادامه Eckert و Liotta آن‌ها را توسعه دادند. حلال‌های SPS بین دو حالت با قطبیت زیاد (با تزریق CO₂) و قطبیت کم (با حذف CO₂) تغییر می‌یابند. مخلوط‌های آمیدین-آمین، آمین‌های نوع دوم، دی‌آمین‌ها و مخلوط‌های الکل اسیدی-گوانیدین مثال‌هایی از SPS هستند. این حلال‌ها به‌عنوان محیط واکنش یا استخراج به‌کار می‌روند. این موضوع به کاهش تعداد مراحل خالص‌سازی لازم در فرایندهای شیمیایی از جمله واکنش‌های پلیمر شدن منجر می‌شود و حلال می‌تواند بازیابی و دوباره استفاده شود [۲، ۱۸].

حلال‌های آب‌دوست تغییرپذیر (SHS)

تقطیر فرایندی مرسوم برای حذف حلال از محصول است. اما از نظر زیست‌محیطی به‌دلیل نیاز به انرژی زیاد و استفاده از حلال‌های فرار پرهزینه محسوب می‌شود. همچنین، حلال‌های فرار معیبه



شکل ۶- ساختار شیمیایی آغازگرهای استفاده‌شده در سنتز (کو) پلیمرهای پاسخگو به CO₂: (الف) ۲،۲-آزوبیس(۲-ایمیدازولین-۲-یل) پروپان دی‌هیدروکلرید (VA-044) و (ب) ۲،۲-آزوبیس(۲-ایمیدازولین-۲-یل) پروپان (VA-061) [۷، ۱۴].

در شرایط یکسان دما و pH، مونومر DEAEEMA مقاومت بیشتری در برابر آبکافت نسبت به DMAEMA دارد. جانشین خوب این مونومرها دی‌متیل‌آمینوپروپیل متاکریل‌آمید (DMAPMAm) است که مونومر پایدار از نظر آبکافت، پاسخگو به CO₂ و آب‌دوست است [۲، ۷، ۱۴].

آغازگرهای پاسخگو به CO₂

دو آغازگر مهم پاسخگو به CO₂ که تاکنون به‌کار برده شده‌اند، ۲،۲-آزوبیس(۲-ایمیدازولین-۲-یل) پروپان دی‌هیدروکلرید (VA-044) و ۲،۲-آزوبیس(۲-ایمیدازولین-۲-یل) پروپان (VA-061) هستند. این آغازگرها از مشتقات آمیدین حلقوی به‌شمار می‌روند و دارای ساختار مشابهی هستند، جز اینکه VA-044 به‌شکل دی‌هیدروکلرید و پروتون‌دار شده است. بدین معنی که به‌منظور پاسخگویی به CO₂، به خنثی‌سازی با باز با هدف حذف HCl نیاز است. اما VA-061 ترکیبی خنثی و بدون بار است که با اعمال CO₂ پروتون‌دار می‌شود. پایدارسازی الکتروستاتیک ذرات لاتکس با بخش‌های آمیدینومی آغازگرها به‌دست می‌آید که در انتهای زنجیرهای پلیمری قرار دارند (شکل ۶) [۱۵].

Jessop و همکاران لاتکس‌های پلی‌استیرن را با استفاده از نمک بی‌کربنات آغازگر VA-061 با پلیمر شدن امولسیون بدون عامل سطح فعال (SFEP) تهیه کردند که می‌تواند با استفاده از آرگون و گرما کلوخه شده و با استفاده از CO₂ و امواج فراصوت دوباره پخش شود [۱۶]. در کار دیگری نیز گروه پژوهشی Jessop لاتکس‌های پلی‌استیرن دارای پراکنش مجدد را با استفاده از ۰/۵۴ mol% مونومر ۲-دی‌اتیل‌آمینواتیل متاکریلات هیدروکلرید (-DEAEEMA+Cl) و آغازگر VA-0444 به‌عنوان بخش‌های پایدارکننده از راه SFEP تهیه کردند. ذرات پلیمری می‌توانند با اعمال هوای خشک به پودر تبدیل شوند و دوباره با افزودن آب و فراصوت‌دهی به مدت ۹۰ s پراکنش مجدد با اندازه ذرات و پتانسیل

تبدیل عامل‌های سطح فعال سنتی به مواد پاسخگو به CO_2 دارد. Cunningham و همکاران روشی را برای شکست امولسیون‌ها و لاتکس‌ها به‌طور برگشت‌پذیر با استفاده از حلال N_2N -دی‌متیل اتانول‌آمین (DMEA) به‌عنوان SW توسعه دادند. عامل سطح فعال SDS پاسخگو به محرک نیست. اما وقتی CO_2 به‌عنوان محرک استفاده شود، در مجاورت افزودنی SW تغییرپذیر می‌شود. SW به‌طور موفقیت‌آمیزی برای شکستن امولسیون حاوی SDS به‌عنوان عامل سطح فعال و دودکان به‌عنوان مایع آلی استفاده شد. همچنین، افزودن CO_2 و SW به کلوخه شدن لاتکس‌های پلی‌استیرن (PS) منجر شد. در ادامه با حذف DMEA، CO_2 خشی شد و قدرت یونی محلول کاهش یافت. در نتیجه، لاتکس PS کلوخه شده دوباره پخش شد و به‌حالت اولیه خود بازگشت [۲۰].

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، توسعه مواد پاسخگو به CO_2 به‌دلیل این‌که CO_2 محرک سبز و دوستدار محیط زیست است در مقایسه با مواد پاسخگو به سایر محرک‌های سنتی (دما، نور، CO_2 ، کاهش و غیره) با سرعت زیادی پیشرفت داشته است. به‌طور واضح، پاسخگویی به CO_2 نوعی رفتار پاسخگو به pH است، زیرا گروه‌های عاملی CO_2 براساس pH محلول‌های آبی که با غلظت CO_2 کنترل می‌شوند، پروتون‌دار یا یون‌زدایی می‌شوند. در این مقاله، اصول اساسی سنتز پلیمرهای پاسخگو به CO_2 شامل انتخاب بخش پاسخگو و چگونگی اثر تغییرپذیری فرایند در شرایط مختلف بررسی شد. تعداد مونومرهایی که خاصیت پاسخگویی به CO_2 را نشان می‌دهند، محدود است. گسترش این انتخاب کاربردهای بیشتری را در طراحی ساختارهای پلیمری پاسخگو به CO_2 فراهم می‌کند. به‌طور کلی، تغییر درجه پروتون‌دار کردن-پروتون‌زدایی بسته به محیط موضعی (برای مثال آب‌دوستی بر حسب آب‌گریزی)، دما، مقدار pK_{aH} گروه‌های عاملی یا وجود سایر مواد در سامانه (به‌ویژه اسیدها و بازها برای الکترولیت‌ها) اتفاق می‌افتد. این تغییر درجه که به‌شدت می‌تواند بازده فرایند را تحت تاثیر قرار دهد، شرایط بسیار پیچیده‌ای دارد. نگرانی دیگر، محدودیت‌های اثر انتقال جرم (نفوذ گاز) بر سرعت فرایند تغییر است که با انحلال‌پذیری گاز و پایداری آن برای نفوذ از راه ساختار پلیمر و محیط به گروه‌های تغییرپذیر می‌تواند تحت تاثیر قرار گیرد. با توجه به ظرفیت‌های موجود در این زمینه انتظار می‌رود، در سال‌های آتی بر توسعه این دسته از مواد تمرکز زیادی شود.

نظیر آتش‌گیری، انتشار بخارهای سمی، تشکیل دود و آثار مضر برای سلامتی افراد دارند. این معایب می‌تواند با استفاده از حلال‌های غیرفرار به‌جای حلال‌های فرار کاهش یابد، به‌شرط آنکه روش بدون تقطیر برای حذف حلال‌های غیرفرار از محصولات بتوان یافت. حلال‌های آب‌دوست تغییرپذیر می‌توانند به رفع این مشکل کمک کنند. حلال‌های SHS حلال‌های مایع هستند که معمولاً به‌دلیل آب‌گریزی زیاد، امتزاج‌پذیری اندکی با آب دارند. در نتیجه در زمان اختلاط با آب مخلوط دوفازی تشکیل می‌دهند. حلال‌های SHS وقتی در معرض CO_2 قرار می‌گیرند، بسیار آب‌دوست شده و کاملاً در آب امتزاج‌پذیر می‌شوند [۱۸]. اغلب SHS‌ها آمین‌های نوع سوم هستند، اما برخی آمیدین و آمین‌های نوع دوم حجیم را نیز می‌توان به‌عنوان SPS به‌کار برد. از آنجا که برای جداسازی حلال SHS از محصول تقطیر لازم نیست، فرار بودن حلال SHS ضروری نیست. SHS می‌تواند از محصول آب‌دوست با استخراج با آب کربنات‌دار شده جدا شود. پس از استفاده، حلال می‌تواند با حذف CO_2 از آب بازیابی شود. در این حالت، SHS به‌حالت آب‌گریز تبدیل می‌شود. این موضوع به جدا کردن آن از آب منجر می‌شود. Jessop و همکاران لاتکس‌های مصنوعی پلی‌(بوتیل متاکریلات) (PBMA)، لاستیک طبیعی و سایر پلیمرها را از پلیمر توده با استفاده از حلال SHS-N₂N-دی‌سیکلوهاگزیل‌آمین (Cy₂NMe) با کمک CO_2 بدون نیاز به تقطیر یا استفاده از حلال آلی فرار جدا کردند. شکل ۷ روش تهیه لاتکس از پلیمر توده جامد با استفاده از حلال CO_2 را نشان می‌دهد [۱۹].

آب پاسخگو به CO_2

افزودن نمک به آب باعث افزایش قدرت یونی محلول می‌شود. این قابلیت می‌تواند برای شکستن امولسیون‌های ناخواسته، تعلیق‌ها، اسفنج‌ها و همچنین برای خارج کردن آلودگی‌های آلی از محلول آبی (روش استخراج نمکی) استفاده شود. افزودن نمک به آب معمولاً به‌دلیل تولید محلول نمکی، مشکلات بازیافت و حذف و هزینه معمولاً توصیه نمی‌شود. آب تغییرپذیر (SW) محلول آبی با قدرت یونی تغییرپذیر است. در شکل اولیه، پیش از تزریق گاز کربن دی‌اکسید، محلول آبی حاوی باز آلی بدون بار بوده و دارای قدرت یونی نزدیک به صفر است. پس از تزریق گاز CO_2 ، باز به نمک بی‌کربنات تبدیل می‌شود و قدرت یونی محلول به‌شدت افزایش می‌یابد [۱۸]. آب تغییرپذیر کاربردهای بالقوه‌ای در تغییر گرانشی و نمک‌زدایی، بازیابی آب از فاضلاب بدون تقطیر، جداسازی و بازیابی کاتالیزگر، رسوب رس در استخراج‌های معدنی و

مراجع

- Zhang Q., Lei L., and Zhu S., Gas-Responsive Polymers, *ACS Macro. Lett.*, **6**, 515–522, 2017.
- 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.
- Liu Y., Jessop P.G., Cunningham M., Eckert C.A., and Liotta C.L., Switchable Surfactants, *Science*, **313**, 958–960, 2006.
- Han D., Tong X., Boissière O., and Zhao Y., General Strategy for Making CO₂-Switchable Polymers, *ACS Macro Lett.*, **1**, 57–61, 2012.
- Cao G., Li G., Yang Q., Liu Z., Liu Z., and Jiang J., LCST-Type Hyperbranched Poly(oligo(ethylene glycol)) with Thermo- and CO₂-Responsive Backbone, *Macromol. Rapid Commun.*, 2018, doi: 10.1002/marc.201700684
- Quek J.Y., Davis T.P., and Lowe A.B., Amidine Functionality as a Stimulus-Responsive Building Block, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7326–7334, 2013.
- Liu H., Yin H., and Feng Y., A CO₂-Switchable Amidine Monomer: Synthesis and Characterization, *Des. Monomers Polym.*, **20**, 363–367, 2017.
- Yan Q. and Zhao Y., Block Copolymer Self-assembly Controlled by the “Green” Gas Stimulus of Carbon Dioxide, *Chem. Commun.*, **50**, 11631–11641, 2014.
- Fowler C.I., Jessop P.G., and Cunningham M.F., Aryl Amidine and Tertiary Amine Switchable Surfactants and Their Application in the Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **45**, 2955–2962, 2012.
- Lu H., He Y., and Huang Z., Synthesis and Properties of a Series of CO₂ Switchable Gemini Imidazolium Surfactants, *Tenside Surfactant Deterg.*, **51**, 415–420, 2014.
- Zhou Z., Lu H., and Huang Z., A CO₂ Switchable Polymer Surfactant Copolymerized with DMAEMA and AM as Heavy Oil Emulsifier, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **37**, 1200-1207, 2015.
- Yan S., Zhang Q., Wang W., and Li B., Preparation of CO₂-Switchable Graphene Dispersions and their Polystyrene Nanocomposite Latexes by Direct Exfoliation of Graphite Using Hyperbranched Polyethylene Surfactants, *Polym. Chem.*, **7**, 4881-4890, 2016.
- Zhang Y., Ren X., Guo S., Liu X., and Fang Y., CO₂-Switchable Pickering Emulsion Using Functionalized Silica Nanoparticles Decorated by Amine Oxide-based Surfactants, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 2641-2650, 2018.
- Shirin-Abadi A.R., Darabi A., Jessop P.G., and Cunningham M.F., Tuning the Aggregation and Redispersion Behavior of CO₂-Switchable Latexes by a Combination of DMAEMA and PDMAEMA-b-PMMA as Stabilizing Moieties, *Polymer*, **106**, 1-10, 2016.
- Pinaud J., Kowal E., Cunningham M., and Jessop P., 2-Diethyl aminoethyl methacrylate as a CO₂-Switchable Comonomer for the Preparation of Readily Coagulated and Redispersed Polymer Latexes, *ACS Macro Lett.*, **1**, 1103–1107, 2012.
- Liang C., Liu Q., and Xu Z., Surfactant-Free Switchable Emulsions Using CO₂- Responsive Particles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 6898–6904, 2014.
- Shirin-Abadi A.R., Darabi A., Jessop P.G., and Cunningham M.F., Preparation of Redispersible Polymer Latexes Using Cationic Stabilizers Based on 2-Dimethyl aminoethylmethacrylate hydrochloride and 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl) propane]dihydrochloride, *Polymer*, **60**, 1–8, 2015.
- Jessop P.G., Mercer S.M., and Heldebrandt D.J., CO₂-Triggered Switchable Solvents, Surfactants, and other Materials, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7240–7253, 2012.
- Su X., Jessop P.G., and Cunningham M.F., Preparing Artificial Latexes Using a Switchable Hydrophilicity Solvent, *Green Chem.*, **19**, 1889–1894, 2017.
- Su X., Robert T., Mercer S.M., Humphries C., Cunningham M.F., and Jessop P.G., A Conventional Surfactant Becomes CO₂-Responsive in the Presence of Switchable Water Additives, *Chem. Eur. J.*, **19**, 5595–5601, 2013.