

## مروری بر پلیمر شدن و تولید پلیمرهای سبز در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی

غلامحسین صدیقیان\*<sup>+</sup>، سحر دانشیان

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کد پستی ۵۳۱۵۳-۸۷۳۱۷، کاشان، ایران

**چکیده:** در دهه های اخیر جهت گیری دانش های گوناگون، به سمت روش هایی با آلاینده گی کم تر، کاهش اثرهای محیط زیستی و کاهش دورریز است. در این راستا، تولید پلیمرها با کربن دی اکسید فوق بحرانی به شکل محیط واسطه (حلال و ضد حلال)، می تواند مشکل های یاد شده را برطرف کرده، و جایگزینی مناسب برای حلال های رایج باشد. در این مقاله، فرایندهای گوناگون پلیمر شدن همگن، ناهمگن و پلیمرهای تولید شده در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی، مورد بحث قرار گرفته است. همچنین، پلیمر شدن امولسیون آبی و کربن دی اکسید فوق بحرانی برای کاربردهای پزشکی، و نیز پلیمرهای متخلخل مورد استفاده در رهایش دارو، بررسی شده است. در ادامه، به طور اجمالی تثبیت کننده ها و امولسیفایرهای مورد استفاده نیز طبقه بندی شده اند. مرور پژوهش های انجام شده، بیانگر رشد فرایندها و گسترش روز افزون به کارگیری فناوری کربن دی اکسید فوق بحرانی، در فرایندهای سبز و توسعه پایدار است.

**واژه های کلیدی:** کربن دی اکسید فوق بحرانی، پلیمر شدن سبز، امولسیفایر، پلیمر متخلخل، پلیمر رهایش دارو، پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده.

**KEYWORDS:** Supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>), Green polymerization, Emulsifier, Porous polymer, Drug delivery polymer, Controlled radical polymerization.

### مقدمه

استفاده از کربن دی اکسید فوق بحرانی برای تولید پلیمرهای پزشکی، به عنوان نمونه، بافت های مصنوعی، پروتوزها و پلیمرهای رهایش دارو، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. با توجه به این که در ایران، این روش به تازگی مورد بررسی قرار گرفته است (کمالی و همکاران [۱، ۲])، در این مقاله، تلاش می شود تا به صورت اجمالی فرایندهای پلیمر شدن در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی، از نظر شرایط و نیز سازوکار لازم برای انجام واکنش را بررسی نموده و از سویی، پلیمرهایی که تاکنون با این روش تولید شده اند را همراه با برتری های پلیمرهای تولیدی، مورد کنکاش و مطالعه قرار دهد.

با افزایش جمعیت و در نتیجه مصرف روز افزون مواد پلیمری، تولید دورریزهای ناشی از کاربرد این گونه مواد به شکل چشمگیری افزایش یافته، در نتیجه به کارگیری روش هایی برای کاهش دورریزها و آسیب به محیط زیست و همچنین استفاده از موادی با چرخه عمر کوتاه تر، مورد توجه دانشمندان و پژوهشگران قرار گرفته است. در این راستا، به کارگیری کربن دی اکسید فوق بحرانی در تولید پلیمرها، دورریزهای ناشی از واکنش ها را کاهش داده، همچنین تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر با ویژگی های بهبود یافته را میسر می نماید. امروزه، به علت به کارگیری دانش پلیمر در علوم پزشکی،

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: sodeifian@kashanu.ac.ir

## ویژگی و کاربرد سیال فوق بحرانی

در دهه های اخیر، سیال های فوق بحرانی<sup>(۱)</sup> به علت ویژگی های یگانه در خالص سازی و جداسازی موادی که پیش از این با روش های معمول به سختی انجام می گرفته یا غیرممکن بوده اند، مورد توجه واقع شده است (اسچولسکی<sup>(۲)</sup> [۳]).

از آنجایی که با تغییر جرم حجمی، تغییر ویژگی های سیال بین حالت گاز و مایع امکان پذیر است (نمودار ۱)، به عنوان حلال و سیال فرایند برای فرایندهایی مانند استخراج، جداسازی، جذب، کروماتوگرافی<sup>(۳)</sup>، بلورسازی<sup>(۴)</sup>، تولید نانوذره ها و فرایندهای پلیمر شدن برای تولید لیاف، فوم ها، و سایر پلیمرها با کاربردهای گوناگون به کار گرفته شده است (یو و کیران<sup>(۵)</sup> [۴]، صدیقیان و همکاران [۵-۲۱]).

در میان سیال های فوق بحرانی به علت الزام های محیط زیستی، سیال هایی مورد توجه هستند که کمترین انتشار و اثر را بر محیط زیست داشته باشند. کربن دی اکسید<sup>(۶)</sup> به علت دما و فشار بحرانی پایین<sup>(۷)</sup>، قابلیت رسیدن به شرایط دلخواه در فرایند با تغییر فشار و دانسیته، تولید نکردن دور ریز، هزینه پایین، غیرقابل اشتعال بودن، پایداری شیمیایی و ایجاد نکردن بو در محیط، یکی از بهترین گزینه ها در این زمینه است (وانگ و همکاران<sup>(۸)</sup> [۲۲]، بویر و همکاران<sup>(۹)</sup> [۲۳]).

کربن دی اکسید فوق بحرانی<sup>(۱۰)</sup> از نظر فشار و جرم حجمی، بین حالت های گاز و مایع قرار می گیرد. گرانشی حرکتی آن در حد گاز و ضریب نفوذش به تقریب ۱۰۰ برابر کم تر از گاز و ۱۰۰۰ برابر مایع است (جدول ۱) (بویر و همکاران [۲۳]).

ظرفیت حلالیت و عملکرد کربن دی اکسید فوق بحرانی در دماها و فشارهای گوناگون با تغییر دانسیته متفاوت خواهد بود؛ در نتیجه، به صورت انتخاب پذیر می تواند ترکیب های ویژه ای را در خود حل کرده و از سایر ترکیب ها جدا نماید (کمر و همکاران<sup>(۱۱)</sup> [۲۵]).

ویژگی دی الکتریک کربن دی اکسید فوق بحرانی پایین است<sup>(۱۲)</sup>، بنابراین حلال مناسبی برای مولکول های غیرقطبی با جرم مولکولی پایین محسوب می شود. افزون بر ترکیب های غیرقطبی، ترکیب های قطبی مانند متانول<sup>(۱۳)</sup>، استون<sup>(۱۴)</sup>، تتراهیدروفوران<sup>(۱۵)</sup> و مونومروینیل<sup>(۱۶)</sup>، به علت ویژگی چهارقطبی در فاصله های نزدیک مولکول های کربن دی اکسید، نیز در آن محلول هستند (جدول ۲). با توجه به ویژگی های یاد شده به ویژه غیرسمی بودن، کربن دی اکسید فوق بحرانی به مرور در صنایع گوناگون؛ به عنوان نمونه، صنایع غذایی، دارویی و مواد زیستی<sup>(۱۷)</sup> جای خود را باز کرده است (کمر و همکاران [۲۵]).

از کاربردهای گوناگون کربن دی اکسید فوق بحرانی می توان به استخراج روغن از دانه های روغنی (صدیقیان و همکاران [۱۵]، [۱۴]، [۱۲-۱۰]، [۷-۵])، فرایند بازیافت (گودرزینا و همکاران [۲۷])، استخراج اسانس از گیاهان (صدیقیان و همکاران [۱۳])، (مسقطی و همکاران [۲۸])، تولید نانوذره های دارویی [۲۹-۳۵]، [۹]؛ نشانیدن دارو بر روی پلیمرهای رهایش دارو<sup>(۱۸)</sup>، و تولید پلیمرهای مورد استفاده در پزشکی (رورچون و همکاران<sup>(۱۹)</sup> [۲۶]) و نیز صنایع بسته بندی گونی و همکاران<sup>(۲۰)</sup> [۲۷] اشاره کرد. همچنین به علت گرانشی کم، سیال فوق بحرانی سرعت و تحرک بیشتری داشته و در نتیجه با بزرگ شدن عامل برخورد و ثابت سرعت، سرعت انجام واکنش<sup>(۲۱)</sup> در این محیط بیش تر نیز می شود (اسچولسکی [۳]).

در واکنش های آنزیمی، محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی باعث می شود که آنزیم ها در محیط فعال و پایدار باقی مانده، بنابراین عملکرد آن ها به عنوان کاتالیست را بهبود می بخشد. البته میزان پیشرفت واکنش های آنزیمی به دما، فشار، میزان آب موجود در محیط و تحرک کاتالیست آنزیمی بر روی پایه نیز بستگی دارد (برونر<sup>(۲۲)</sup> [۲۸]). با وجود محدودیت حلالیت ترکیب های گوناگون در کربن دی اکسید فوق بحرانی، همچنان تعداد زیادی از مواد آلی در این محیط تولید می شوند (ساکاکورا و همکاران<sup>(۲۳)</sup> [۳۹]، رینر<sup>(۲۴)</sup> [۴۰]).

- (۱) SCF  
(۲) Scholsky  
(۳) Chromatography  
(۴) Crystallization  
(۵) Yeo and Kiran  
(۶) CO<sub>2</sub>  
(۷) P<sub>c</sub>=73/8 bar, T<sub>c</sub>=31/1<sup>0</sup>C  
(۸) Wang et al  
(۹) Boyère et al  
(۱۰) Supercritical CO<sub>2</sub> (SC-CO<sub>2</sub>)  
(۱۱) Kemmere et al  
(۱۲) ε~2

- (۱۳) Methanol  
(۱۴) Acetone  
(۱۵) THF  
(۱۶) Vinyl monomer  
(۱۷) Bio material  
(۱۸) Drug delivery  
(۱۹) Reverchon et al  
(۲۰) Gofii  
(۲۱) K=Ae<sup>-E/RT</sup>  
(۲۲) Brunner  
(۲۳) Sakakura  
(۲۴) Rayner

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی کربن دی اکسید در شرایط گوناگون (بویر و همکاران [۲۳]، کیران [۲۴]).

حالت ماده	جرم حجمی (گرم/سانتی متر مکعب)	ضریب نفوذ (سانتی متر مربع/ثانیه)	گرانروی دینامیک (گرم/سانتی متر.ثانیه)
گاز	$\approx 1 \times 10^{-3}$	$\approx 1 \times 10^{-1}$	$\approx 1 \times 10^{-4}$
مایع	$\approx 1$	$5 \times 10^{-6}$	$\approx 1 \times 10^{-1}$
سیال فوق بحرانی (در نقطه بحرانی)	$\approx 0.47$	$\approx 1 \times 10^{-3}$	$\approx 1 \times 10^{-4}$

جدول ۲- حلالیت مواد آلی در کربن دی اکسید فوق بحرانی (گالییو و همکاران [۴۱]).

ترکیب	حلالیت (درصد وزنی)	ترکیب	حلالیت (درصد وزنی)
Alcohols (الکل ها)		Ethyl benzoate (اتیل بنزوات)	نامحدود
Methyl (متیل)	نامحدود	Benzyl benzoate (بنزیل بنزوات)	۱۰
Ethyl (اتیل)	نامحدود	Butyl phthalate (بوتیل فتالات)	۸
Cyclohexyl (سیکلوهگزیل)	۴	Phenyl phthalate (فنیل فتالات)	نامحدود
Heptyl (هپتیل)	۶	Ethyl oxalate (اتیل اگزالات)	نامحدود
2-Ethylhexyl (۲-اتیل هگزیل)	۱۷	Butyl oxalate (بوتیل اگزالات)	۱
Cinnamic (سینامیک)	۵	Methyl salicylate (متیل سالیسیلات)	نامحدود
Furfuryl (فورفوریل)	۴	Phenyl salicylate (فنیل سالیسیلات)	۹
Phenylmethyl (فنیل متیل)	۸	Ethyl maleate (اتیل مالتات)	نامحدود
Phenylethyl (فنیل اتیل)	۳	Amides (آمیدها)	
Carboxylic acids (اسیدهای کربوکسیلیک)		Acetamide (استامید)	۱
Formic (فرمیک)	نامحدود	Acetonitril (استونیتریل)	نامحدود
Acetic (استیک)	نامحدود	Acrylonitrile (آکریلونیتریل)	نامحدود
Caproic (کاپروئیک)	نامحدود	Phenylacetoneitril (فنیل استونیتریل)	۱۳
Caprylic (کاپریلیک)	نامحدود	Formamide (فرمامید)	۰/۵
Lactic (لاکتیک)	۰/۵	N,N-Dimethylacetamide (دی متیل استامید)	نامحدود
Lauric (لوریک)	۱	N,N-Diethylacetamide (دی اتیل استامید)	نامحدود
Oleic (الئیک)	۲	Amines (آمین ها)	
Phenols (فنل ها)		Pyridine (پیریدین)	نامحدود
Phenol (فنول)	۳	Aniline (آنیلین)	۳
o-Chlorophenol (او-کلروفنول)	نامحدود	o-Toluidine (او-تولوئیدین)	۷
p-Chlorophenol (پ-کلروفنول)	۸	m-Toluidine (ام-تولوئیدین)	۱۵
o-Cresol (او-کرسول)	۲	o-Chroaniline (او-کلروآنیلین)	۵
m-Cresol (ام-کرسول)	۴	m-Chroaniline (ام-کلروآنیلین)	۱
p-Cresol (پ-کرسول)	۲	Diphenylamines (دی فنیل آمین)	۱
Esters (استرها)		N,N-Dimethylaniline (دی متیل آنیلین)	نامحدود
Ethyl acetate (اتیل استات)	نامحدود	N,N-Diethylaniline (دی اتیل آنیلین)	۱۷
Ethyl acetoacetate (اتیل استو استات)	نامحدود		

(۱)Galiyev et al

## پلیمر شدن در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی

نکته مهم درباره واکنش‌های پلیمر شدن در کربن دی اکسید فوق بحرانی که مقاله حاضر بر آن متمرکز است، عدم حلالیت بیش‌تر پلیمرها (کم‌تر از ۲٪ وزنی) در کربن دی اکسید فوق بحرانی در بازه‌ی فشاری ۱۰-۳۰ مگا پاسکال و دمای ۲۰-۷۰ درجه سلسیوس است. البته پلیمرهای فلئوئوردار<sup>(۱)</sup> با جرم مولکولی پایین به واسطه القای دوقطبی ضعیف، منجر به برخوردی ضعیف دوقطبی می‌شوند، و همچنین پلیمرهای سیلوکسانی<sup>(۲)</sup> سبک به علت ساختار منعطف، به‌صورت جزئی (درصد وزنی ۱۰٪-۱) یا بیش‌تر در این بازه‌ی دما و فشار در کربن دی اکسید حل شده، و در حلال یاد شده تشکیل ریزواره<sup>(۳)</sup> می‌دهند. افزون بر آن‌ها، پلیمرهایی مانند پلی اتیلن یا پلی پروپیلن با استفاده از کمک حلال و در فشارها و دماهای بالا به-صورت جزئی (بیش از ۲۰٪ وزنی) در کربن دی اکسید فوق بحرانی حل می‌شوند. زیرا بالا بردن فشار نیز، میزان حلالیت را به شدت افزایش می‌دهد. (جدول ۳) (دی سیمون و همکاران<sup>(۴)</sup> [۴۲]، گالیو و همکاران [۴۱]).

حلالیت پایین پلیمرها در کربن دی اکسید فوق بحرانی، امکان تولید پودر پلیمرخالص در پایان واکنش را، فراهم می‌سازد. زیرا در پایان واکنش، پلیمر تولیدی در انتهای واکنشگاه<sup>(۵)</sup> ته نشین شده، مونومر<sup>(۶)</sup> و کمک حلال باقیمانده نیز با توجه به حلالیت بالا در کربن دی اکسید فوق بحرانی (جدول ۲)، در آن حل شده و پس از کاهش فشار و تخلیه کربن دی اکسید، همراه با آن از محیط واکنش خارج می‌شوند.

از دیگر برتری‌های پلیمر شدن در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی، ضریب انتقال جرم و ضریب نفوذ بالا، کاهش اثر ترومسدورف<sup>(۷)</sup> یا اثر ژل<sup>(۸)</sup> به علت انتقال گرمای بهتر و گرانیروی پایین محلول، سرعت واکنش و ضریب تبدیل بالا، امکان تولید هموپلیمر و کوپلیمرهایی با جرم مولکولی کم، ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی بالاتر، کاهش دمای شیشه‌ای شدن<sup>(۹)</sup> و تغییر درجه بلورسازی است.

(بناوگلیا و همکاران<sup>(۱۰)</sup> [۴۳]، کزاریان و همکاران<sup>(۱۱)</sup> [۴۴]، والکر و همکاران<sup>(۱۲)</sup> [۴۵]). پلیمرهایی که بدین روش تولید می‌شوند، برای غشاهای جذب و جداسازی گازها، تصفیه آب، فوم‌های پلیمری، بافت‌های مصنوعی و پلیمرهای مورد استفاده در رهایش دارو، به‌کار گرفته می‌شوند (رورچون و همکاران [۳۶]، ما و همکاران<sup>(۱۳)</sup> [۴۶]).

## روش‌های پلیمر شدن در کربن دی اکسید فوق بحرانی

پلیمر شدن در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی از نظر سازوکار<sup>(۱۴)</sup> انجام واکنش به دو دسته پلیمر شدن رشد مرحله‌ای و پلیمر شدن رشد زنجیر دسته بندی می‌شوند (شکل ۱) (کیران [۲۴]).

### پلیمر شدن رشد مرحله‌ای<sup>(۱۵)</sup>

در این روش مونومرهای دوعاملی با یکدیگر ترکیب شده و مولکول کوچکی مانند آب یا اسید، در شرایط خلا تولید می‌شوند. پس از دیمریزاسیون<sup>(۱۶)</sup> یا ترکیب دو مونومر<sup>(۱۷)</sup> باهم، پلیمری با جرم مولکولی بالاتر تولید می‌شود. برتری استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان حلال در این نوع پلیمر شدن، کاهش چشمگیر گرانیروی، تولید فراورده با جرم مولکولی بیشتر، جداسازی فراورده‌های جانبی و تهیه پلیمر خالص است. در این روش، به علت افزایش حجم آزاد مخلوط، افزایش تحرک زنجیره‌ها، افزون بر کاهش گرانیروی، سطح بیش‌تری برای خارج شدن فراورده‌های جانبی وجود دارد. خروج فراورده‌های جانبی نیز موجب افزایش سرعت و بازده واکنش می‌شود. بدین ترتیب، پلیمرهای تولید شده نسبت به پلیمرهای تولیدی در روش‌های پیشین، جرم مولکولی بالاتری دارند. همچنین به علت سمی نبودن و قابلیت ایجاد تورم، کربن دی اکسید فوق بحرانی برای تولید پلی کربنات‌ها و پلی استرهای مورد استفاده در صنایع بسته بندی مواد غذایی، گزینه مناسبی است. باوجود برتری‌های یاد شده، به‌کارگیری این روش در مقیاس صنعتی نیاز به هزینه بالایی برای سرمایه‌گذاری دارد.

(۱) Fluoropolymer

(۲) Siloxan polymer

(۳) Micelle

(۴) DeSimone et al

(۵) Reactor

(۶) Monomer

(۷) Trommsdorf

(۸) Gel effect

(۹) Glass transition temperature ( $T_g$ )

(۱۰) Bonavoglia

(۱۱) Kazarian et al

(۱۲) Walker et al

(۱۳) Ma et al

(۱۴) Mechanism

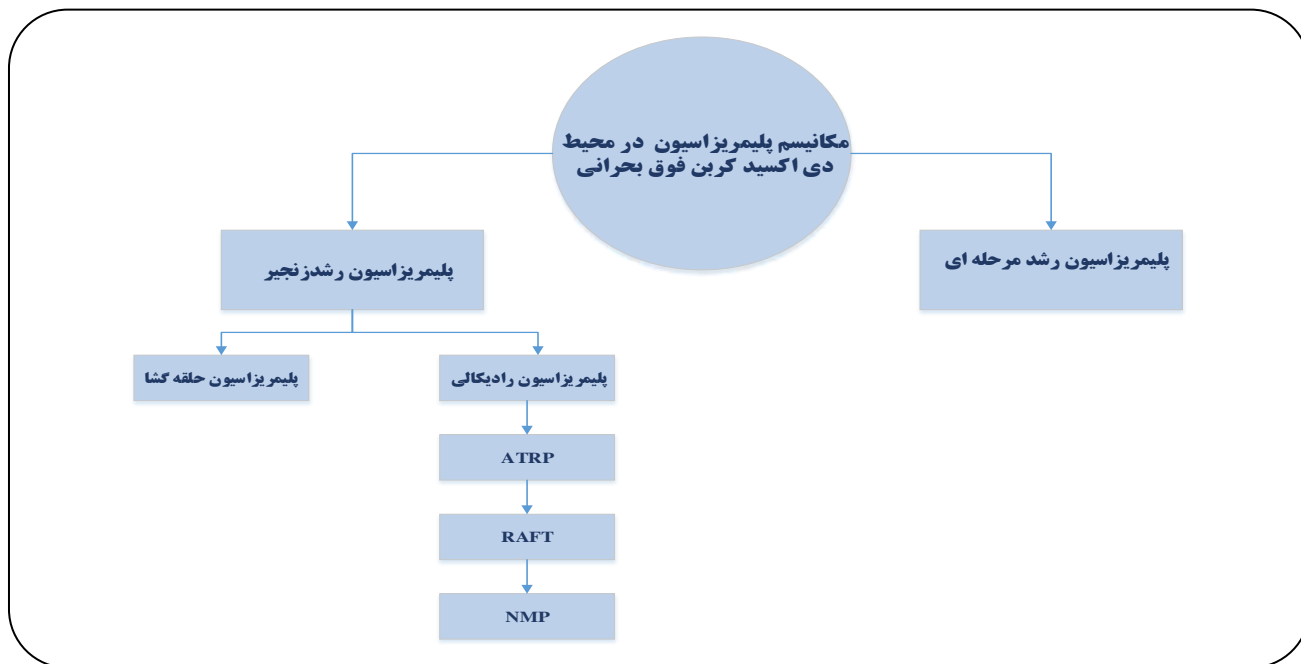
(۱۵) Step growth polymerization

(۱۶) Dimerization

(۱۷) Monomer

جدول ۳ - حلالیت پلیمرها در کربن دی اکسید فوق بحرانی (کالیپو و همکاران [۴۱]).

پلیمر	جرم مولکولی $\times 10^{-3}$	حلال	دما (درجه سلسیوس)	فشار (مگا پاسکال)	غلظت پلیمر %
Polyethylene (پلی اتیلن)	۴۲۰	n-Butane (( -33%CO <sub>2</sub>	۱۰۰-۲۰۰	۴۲۰	۵
	۱۲۱	n - Cyclohexane (سیکلو هگزان) ۳۵ - %۵۲ CO <sub>2</sub>	۱۶۰-۲۱۰	۱۲۱	۳-۲۰
	۱۲۱	H - Pentane (پنتن) ۰ - %۴۰ CO <sub>2</sub>	۱۶۰-۲۱۰	۱۲۱	۳-۹
	۱۲۱	Toluene (تولون) ۴۱ - %۵۵ CO <sub>2</sub>	۱۶۰-۲۱۰	۱۲۱	۳-۱۲
Polypropylene (پلی پروپیلن)		CO <sub>2</sub>	۱۶۳-۲۰۸	۴۵-۹۵	۶/۷-۳۸
Poly(1-Butene) (پلی ۱-بوتن)	۱/۳-۰/۴	CO <sub>2</sub>	۱۳۲-۱۴۶ ۳۰-۳۳	۳۰-۹۰ ۱۷/۹-۲۳/۴	۶/۷-۳۸ ۰/۶-۱
Polyisobutylene (پلی ایزو بوتیلن)	۰/۵	CO <sub>2</sub>	۲۵	۲۰/۳	۰/۴۴
Polybutadiene (پلی بوتادین)	۵	CO <sub>2</sub>	۲۵	۱۹/۳	۰/۲۷
Poly (L-Lactic) (پلی ال -لاکتید)	۱-۱۰	CO <sub>2</sub> ۱۰ - %۴۰-CHClF <sub>2</sub>	۵۵-۶۵	۷-۲۰	-۰/۰۵ ۰/۱۰۰
Poly(DL-Lactic) (پلی دی ال -لاکتید)	۰/۹	CO <sub>2</sub>	۵۵	۲۰	۰/۵ <
Polyglycolide (پلی گلایکولید)	۱- ۲/۱	CO <sub>2</sub> ۰ - %۱ Acetone (استن)	۴۵-۶۵	۱۵-۳۰	-۰/۳۷ ۰/۰۱
Poly(ethylene glycol) (پلی اتیلن گلایکول) (پلی اتیلن گلایکول)	۰/۴-۰/۶	CO <sub>2</sub>	۴۰	۲۰	-۱/۲۵ ۰/۲۵
Poly(hexafluoropropylene oxide) (پلی هگزا فلئوئورو پروپیلن اکساید) پلی هگزا فلئوئورو (پلی هگزا فلئوئورو پروپیلن اکساید)	۱۳/۶	CO <sub>2</sub>	۲۲	۶-۱۵	۱-۱۰
Polyamide6 (پلی آمید ۶)		CO <sub>2</sub>	۲۳۳-۲۴۱	۴۰-۵۰	-۱۶/۵ ۱۳/۸
Poly (dimethylsiloxane) (پلی دی متیل سیلوکسان)	۱۳۵	CO <sub>2</sub>	۵۲،۲۵	۱۹/۳	۰/۳، ۱
Polystyrene (پلی استایرن)	۰/۴-۱/۱	CO <sub>2</sub>	۴۰	۲۵	۰/۰۱-۱



شکل ۱- سازوکار پلیمرشدن در محیط سیال فوق بحرانی.

(بویر و همکاران [۲۳]، کیران [۲۴]، کنزرایان و همکاران [۴۴]، سو و همکاران<sup>(۷)</sup> [۴۷] کندال و همکاران<sup>(۸)</sup> [۴۸]).

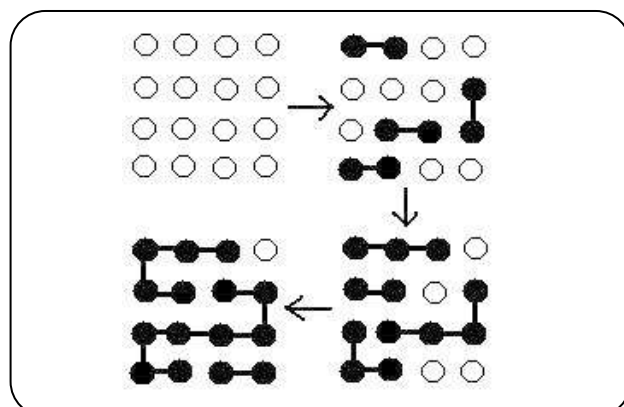
### پلیمرشدن رشد زنجیر<sup>(۹)</sup>

#### پلیمرشدن رادیکالی<sup>(۱۰)</sup>

در این نوع واکنش نخست توسط یک آغازگر<sup>(۱۱)</sup>، رادیکال تولید شده و رشد می‌نماید. سرانجام پس از انجام واکنش‌های اختتام<sup>(۱۲)</sup> زنجیره پلیمر ایجاد می‌شود. افزون بر واکنش‌های پلیمرشدن رادیکالی معمول، توسط ترکیباتی، می‌توان واکنش‌های رادیکالی را نیز کنترل نمود. برتری استفاده از کربن دی اکسید فوق بحرانی، پایداری و طول عمر بیشتر رادیکال‌ها در محیط است (بویر و همکاران [۲۳]، رورچون و همکاران [۳۶]، سو و همکاران [۴۷]، مانی جاوزاوسکی و همکاران<sup>(۱۳)</sup> [۵۲]).

واکنش‌های رادیکالی کنترل شده به شرح زیر هستند:

۱- پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم<sup>(۱۴)</sup>



شکل ۲- سازوکار پلیمرشدن رشد مرحله ای [۴۹].

پلیمرهایی که به این روش تاکنون در کربن دی اکسید فوق بحرانی تولید شده اند شامل پلی استر<sup>(۱)</sup>، پلی آمید<sup>(۲)</sup>، پلی اوره<sup>(۳)</sup>، پلی اترکربنات<sup>(۴)</sup>، پلی اتر- استر<sup>(۵)</sup>، پلی اورتان<sup>(۶)</sup> است (جدول ۴)

(۱) Polyester

(۲) Polyamide

(۳) Poly urea

(۴) Poly carbonate ether

(۵) Poly ether-ester

(۶) Polyurethane

(۷) Su et al

(۸) Kendalle et al

(۹) Chain-growth polymerization

(۱۰) Radical polymerization

(۱۱) Initiator

(۱۲) Termination reaction

(۱۳) Matyjaszewski et al

(۱۴) Atom transfer radical polymerization (ATRP)

جدول ۴- پلیمرهای تولید شده به روش رشد مرحله ای در کربن دی اکسید فوق بحرانی (ای هاتا و همکاران<sup>(۱)</sup> [۵۰]، تان و همکاران<sup>(۲)</sup> [۵۱]).

پلی اورتان	پلی اتر- استر	پلی اترکربنات
پلی اوره	پلی آمید	پلی استر

(۱) Ihata et al; (۲) Tan et al

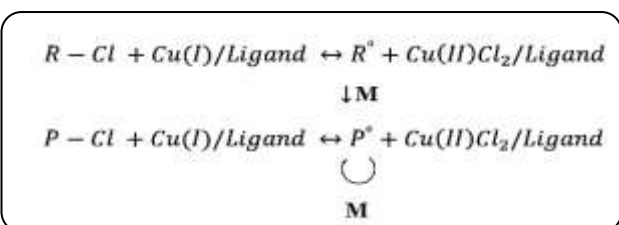
- ۲- پلیمر شدن برگشتی انتقال زنجیر توسط مولکولهای افزودنی<sup>(۱)</sup>
- ۳- واکنش های رادیکالی توسط ترکیبهای نیتروکسید<sup>(۲)</sup> (ماتی جاواوسکی و همکاران [۵۲])

### پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم

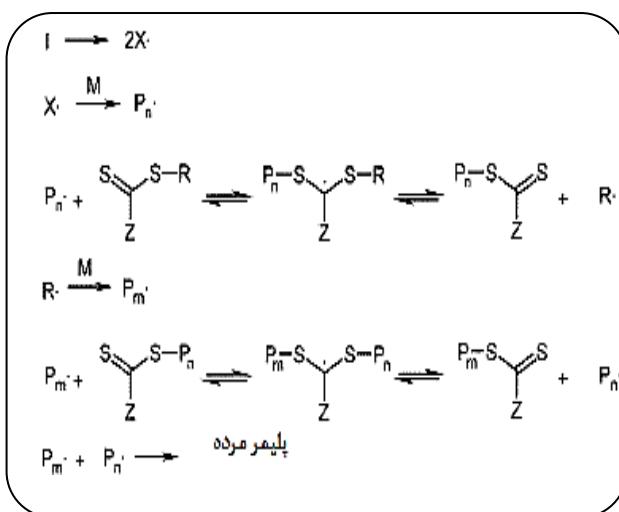
در این نوع واکنش، رادیکال آزاد در حضور کاتالیست فلزی و یک ترکیب آلی هالوژن دار تولید شده، پس از آن واکنشهای مرحله‌های رشد و پایان توسط برخورد رادیکال آزاد و مونومر انجام پذیرفته و پلیمر نهایی شکل می‌گیرد. پلیمرهایی که به این روش در کربن دی اکسید فوق بحرانی تولید شده اند، پلی متیل متاکریلات<sup>(۳)</sup>، پلی متاکریلات فلئورینیت<sup>(۴)</sup>، پلی استایرن<sup>(۵)</sup>، کوپلیمر بلاکی پلی اکریلیک اسید و پلی استایرن<sup>(۶)</sup> را شامل می‌شود (شکل‌های ۷ و ۸) (بویر و همکاران [۲۳]، کیران [۲۴]، کناریان و همکاران [۴۴]، سو و همکاران [۴۷]، ماتی جاواوسکی و همکاران [۵۲]، ماتی جاواوسکی و همکاران [۵۳]).

### پلیمر شدن برگشتی انتقال زنجیر توسط مولکولهای افزودنی

این روش پلیمر شدن، در فرایندهای پلیمر شدن ناهمگن<sup>(۷)</sup> به کمک ترکیبهای انتقال زنجیر<sup>(۸)</sup> و ترکیبهای فلئوردار<sup>(۹)</sup> به عنوان پایدارکننده، به منظور ایجاد بلاک کوپلیمرهایی با جرم مولکولی دلخواه و همچنین نانوذره‌های<sup>(۱۰)</sup> پلیمری به کار گرفته شده است.



شکل ۳- سازوکار پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم [۴۹].



شکل ۴- سازوکار پلیمر شدن برگشتی انتقال زنجیر توسط مولکولهای افزودنی [۴۹].

- (۱) Reversible addition –fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) (۶) Poly acrylic acid –b-polystyrene  
 (۲) Nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) (۷) Heterogeneous  
 (۳) Poly methyl methacrylate (PMMA) (۸) RAFT  
 (۴) Poly Fluorinate methyl acrylate (PFMA) (۹) Fluorinate  
 (۵) Polystyrene(PS)

پلیمرهایی که به این روش در کربن دی اکسید فوق بحرانی تولید شده‌اند: استایرن، متیل متاکریلات، ایزوپروپیل آکریل آمید<sup>(۹)</sup>، دی متیل آکریل آمید<sup>(۱۰)</sup> و کوپلیمرهای آنها است (شکل ۵ و ۷) (بویر و همکاران [۲۳]، کیران [۲۴]، کزاریان و همکاران [۴۴]، سو و همکاران [۴۷]، ماتی جاوزاوسکی و همکاران [۵۲]، ماتی جاوزاوسکی و همکاران [۵۳]).

### واکنش های رادیکالی حلقه گشا<sup>(۱۱)</sup>

واکنش دیگری که در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی انجام می‌گیرد، واکنش گشایش حلقه کاتیونی<sup>(۱۲)</sup> است. در این نوع واکنش ذره‌های هسته دوست<sup>(۱۳)</sup> به حلقه حمله کرده و باعث گشایش حلقه و ایجاد زنجیره های فعال آنیونی می‌شود. با به هم پیوستن این زنجیره‌ها، پلیمر پایانی شکل می‌گیرد (شکل ۶ و ۷).

از جمله موادی که به این روش سنتز شده اند پلی لاکتامها<sup>(۱۴)</sup> هستند (کمالی و همکاران [۱]، سو و همکاران [۴۷]، ماتی جاوزاوسکی و همکاران [۵۲]، ماتی جاوزاوسکی و همکاران [۵۳]، پولونی و همکاران<sup>(۱۵)</sup> [۵۴]، گواپندانی و همکاران<sup>(۱۶)</sup> [۵۵]).

### انواع پلیمر شدن بر اساس محیط انجام واکنش

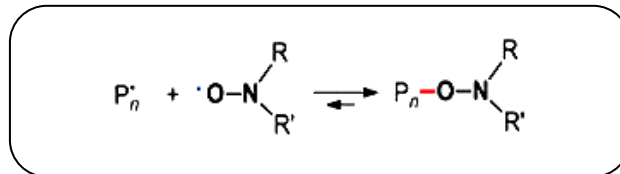
از نظر محیط واکنش، پلیمر شدن در کربن دی اکسید فوق بحرانی به دو بخش همگن و ناهمگن تقسیم می‌شود (شکل ۸) (کیران [۲۴]، سو و همکاران [۴۷]).

#### پلیمر شدن همگن

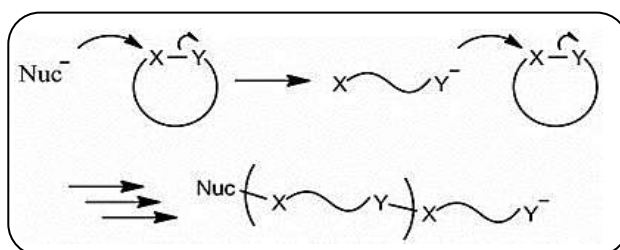
در این نوع واکنش، مونومر، آغازگر، پلیمر و حلال در صورت وجود، تشکیل یک محلول همگن می‌دهند. این فرایند به دوصورت پلیمر شدن توده‌ای و پلیمر شدن محلول انجام می‌گیرد.

#### پلیمر شدن محلول

در این نوع پلیمر شدن، حلال وجود دارد. بنابراین آغازگر و مونومر



شکل ۵ - سازوکار واکنش های رادیکالی توسط ترکیب های نیتروکسید [۴۹].



شکل ۶ - سازوکار پلیمر شدن حلقه گشا کاتیونی [۴۹].

از جمله مونومرهایی که با این روش در کربن دی اکسید فوق بحرانی پلیمر شده اند متیل متاکریلات<sup>(۱)</sup> است. در این واکنش، عمل انتقال زنجیر توسط ترکیب های تیوکربونیل تیو یا ترکیب های مشابه<sup>(۲)</sup> انجام شده و با انجام یک واکنش تعادلی کنترل وزن مولکولی و شاخص پراکندگی<sup>(۳)</sup> امکان پذیر است (شکل ۴ و ۷) (بویر و همکاران [۲۳]، کیران [۲۴]، کزاریان و همکاران [۴۴]، سو و همکاران [۴۷]، ماتی جاوزاوسکی و همکاران [۵۲]، ماتی جاوزاوسکی و همکاران [۵۳]).

### واکنش های رادیکالی توسط ترکیبات نیتروکسید<sup>(۴)</sup>

در این فرایند واکنش پلیمر شدن با آغازگر الکوکسی آمین<sup>(۵)</sup> شروع شده، و سرانجام پلیمرهایی با ساختار فضایی<sup>(۶)</sup> کنترل شده و شاخص پراکندگی کوچک تولید می‌شود.

پایدارکننده هایی که برای این واکنش به کار گرفته شده است پلی دی متیل سیلوکسان<sup>(۷)</sup> و کوپلیمر بلوکی پلی دی متیل سیلوکسان و پلی متیل متاکریلات<sup>(۸)</sup> است. به کمک این ترکیب ها با وجود جرم مولکولی با پراکندگی پهن میزان تبدیل در واکنش پلیمر شدن افزایش می‌یابد.

(۱) MMA

(۲) Thiocarbonylthio

(۳) Poly dispersity index

(۴) Nitroxide component

(۵) Alkoxyamine

(۶) Situ form

(۷) PDMS

(۸) PDMS-b-PMMA

(۹) Isopropylacrylamide (N-IPAM)

(۱۰) N, N-Dimethylacrylamide (DMA)

(۱۱) Ring opening polymerization

(۱۲) Cationic

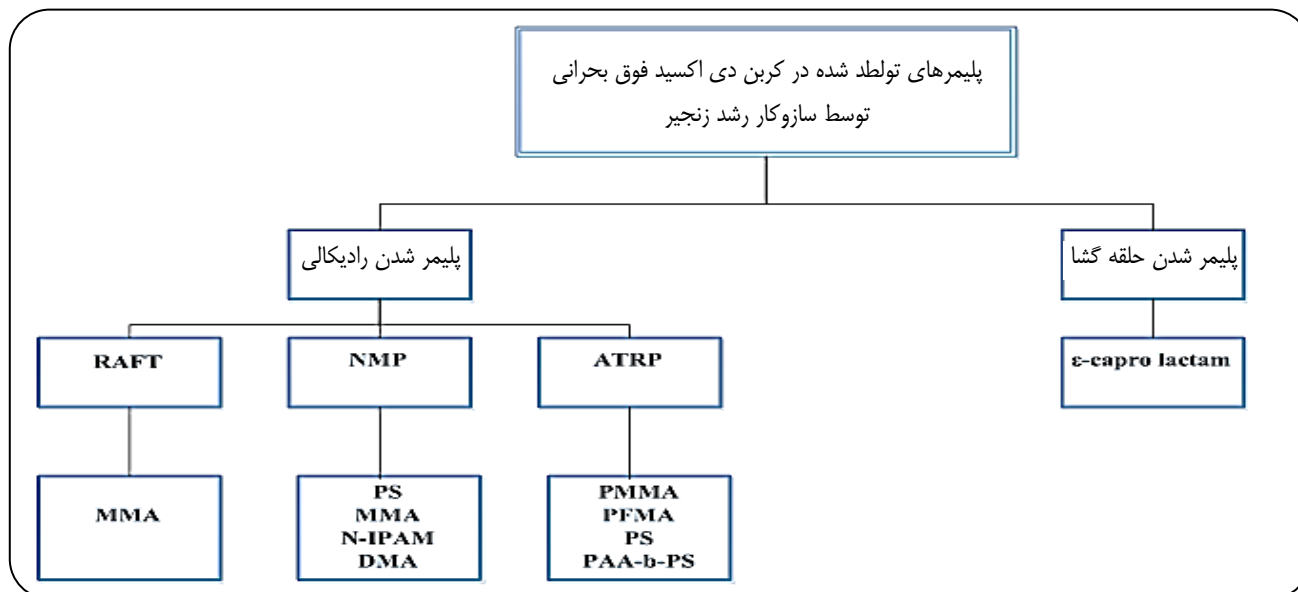
(۱۳) Nucleophile

(۱۴) Poly lactam

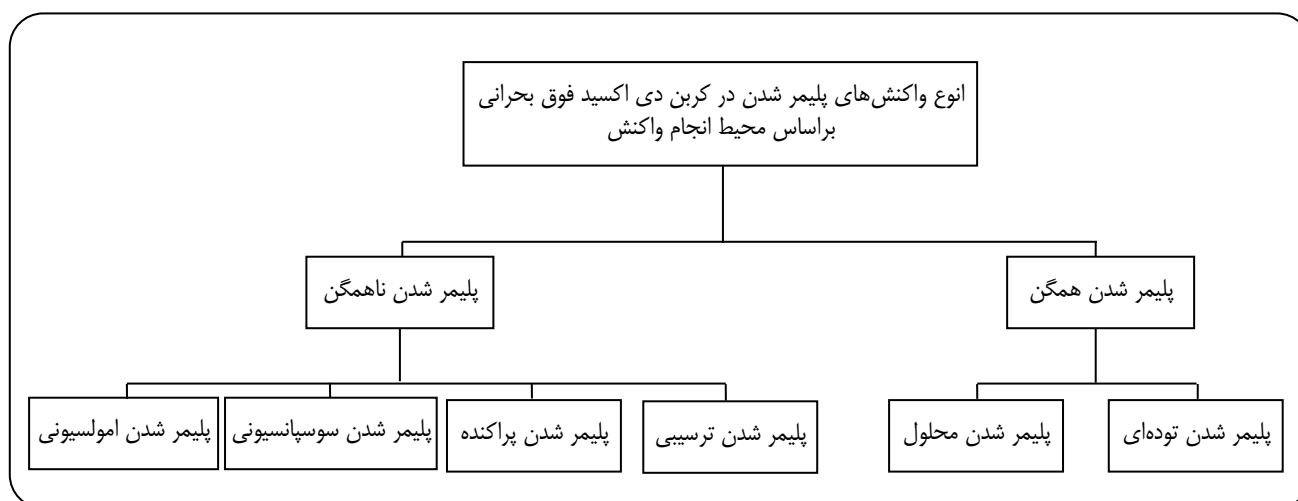
(۱۵) Polloni et al

(۱۶) Guindani et al





شکل ۷- پلیمرهای تولید شده در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی توسط سازوکار رشد زنجیر



شکل ۸- انواع پلیمر شدن براساس محیط واکنش در کربن دی اکسید فوق بحرانی.

جرم مولکولی پلیمر دارای توزیع پهن است. از عیب‌های این روش می‌توان به خالص نبودن فراورده پایانی، عدم انتقال گرمایی مناسب و در نتیجه افزایش احتمال رخداد اثر ترومسدورف یا تولید ژل اشاره نمود (کیران [۲۴]، کنزرایان و همکاران [۴۴]).

در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی، پلیمرهای سیلوکسانی و فلئوئوری به این روش تولید می‌شوند. در این محیط نیز پلیمر شدن از نوع رادیکالی یا کاتیونی است. از اولین پلیمرهای این دسته که در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی تولید شده‌اند،

در حلال حل شده و واکنش می‌دهند. پلیمر ایجاد شده نیز در حلال محلول است. در نتیجه، فراورده پایانی به صورت یک محلول همگن خواهد بود.

#### پلیمر شدن توده‌ای<sup>(۱)</sup>

در حالت توده‌ای مونومر و آغازگر در یکدیگر محلول بوده و با گرمایش یا استفاده از پرتو X، واکنش پلیمر شدن آغاز می‌شود. با پیشرفت واکنش، گرانیوی محلول زیاد شده و پلیمر شکل می‌گیرد.

(۱) Bulk

هوانگ و همکاران<sup>(۱۷)</sup> [۵۸]، هوشی و همکاران<sup>(۱۸)</sup> [۵۹].

به این روش کوپلیمرهای فلئور دار با جرم مولکولی بیش تر از (گرم/مول) ۱۰۶ نیز تولید شده اند. به تازگی پلیمرهایی با توانایی تغییر ویژگی‌ها در مقابل دما<sup>(۱۹)</sup> نظیر نرمال ایزوپروپیل آکریل آمید<sup>(۲۰)</sup>، هیدروکسی اتیل متاآکریلات<sup>(۲۱)</sup> و وینیلیدن فلوراید<sup>(۲۲)</sup> نیز به این روش تولید شده‌اند. در این روش چنان چه از مواد فعال سطحی استفاده نشود، پلیمرهایی با توزیع اندازه ذره‌های پهن تولید شده و ذره‌ها به یکدیگر می‌چسبند. در این میان اتیل وینیل بنزن<sup>(۲۳)</sup> و دی وینیل بنزن<sup>(۲۴)</sup> استثنا به حساب می‌آید. زیرا اتصال‌های عرضی قوی مانع به هم چسبیدن ذره‌ها به یکدیگر شده و در نتیجه حتی بدون حضور تثبیت کننده، پلیمرهایی با توزیع اندازه باریک و ریخت شناسی<sup>(۲۵)</sup> و ساختار یکسان تولید می‌شوند (بویر و همکاران [۲۳]).

از جمله واکنش‌های مهمی که به این روش در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی انجام شده است، واکنش حلقه گشا E-کاپرولاکتون<sup>(۲۶)</sup> است. امروزه به علت الزام‌های زیست محیطی و لزوم کاهش دورریز، تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر از مواد اولیه طبیعی مورد توجه قرار گرفته اند. همچنین به منظور کاهش دور ریزهای سمی و فلزی از کاتالیست‌های آنزیمی<sup>(۲۷)</sup> برای این گونه واکنش‌ها استفاده شده است. از جمله این کاتالیست‌ها می‌توان به لیپاز<sup>(۲۸)</sup> اشاره کرد. پلیمر تولید شده به این روش بدون ناخالصی، دارای جرم مولکولی قابل کنترل و شاخص توزیع کوچک است (گوآیندانی و همکاران [۵۵]).

کربن دی اکسید افزون بر نقش حلال، می‌تواند به عنوان

می‌توان به پلیمرشدن دی هیدرو فلئورو اکتیل آکریلات<sup>(۱)</sup> و کوپلیمرشدن آن با هیدروکربن‌های وینیلی<sup>(۲)</sup> اشاره کرد. به تازگی نیز پلیمرشدن وینیلیدن دی فلئورید<sup>(۳)</sup> و کوپلیمرشدن آن با اتیل فلئورید<sup>(۴)</sup> و هم چنین پلیمرشدن تترا فلئورواتیلن<sup>(۵)</sup> در این محیط مورد توجه قرار گرفته، و در حال بررسی و بهینه سازی است. این پلیمر و کوپلیمرهای آن به علت خواص آب گریزی<sup>(۶)</sup>، به عنوان پوشش‌های ضد آب در تجهیزات پزشکی به کار گرفته شده‌اند (بویر و همکاران [۲۳]، دو و همکاران<sup>(۷)</sup> [۵۶]، کوون و همکاران<sup>(۸)</sup> [۵۷]).

غیر از پلیمرهای یاد شده بیش تر پلیمرها در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی نامحلول بوده بنابراین پلیمرشدن آن‌ها از نوع غیر همگن است. پلیمرشدن ناهمگن در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی به چهار دسته پلیمرشدن ترسیبی<sup>(۹)</sup>، پلیمرشدن پراکنده<sup>(۱۰)</sup>، پلیمرشدن تعلیقی<sup>(۱۱)</sup> و پلیمرشدن امولسیون<sup>(۱۲)</sup> تقسیم می‌شود (بویر و همکاران [۲۳]، کیران [۲۴]).

## پلیمر شدن غیر همگن

### پلیمر شدن ترسیبی

برتری پلیمرهای تولید شده با این روش در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی، عدم حلالیت پلیمرها در این محیط است. بنابراین پلیمر تولید شده به طور کامل جدا شده و عاری از هرگونه آلودگی و حلال است. پلیمرهایی که تاکنون با این روش تولید شده‌اند شامل پلی وینیل کلراید<sup>(۱۳)</sup>، پلی استایرن، پلی آکریلونیتریل<sup>(۱۴)</sup>، پلی آکریلیک اسید<sup>(۱۵)</sup> و پلی وینیل استات<sup>(۱۶)</sup> است (وانگ و همکاران [۲۲]).

(۱) 1,1 dihydroflourooctylacrylate(FOA)

(۲) Vinyl

(۳) Vinyliden-difluride(VDF)

(۴) Ethyl difluoride(C2H2F2)

(۵) Tetraflouro ethylene(TFE)

(۶) Hydrophobic

(۷) Du et al

(۸) Kwon et al

(۹) Precipitation polymerization

(۱۰) Dispersion polymerization

(۱۱) Suspension polymerization

(۱۲) Emulsion polymerization

(۱۳) Poly vinyl chloride (PVC)

(۱۴) Poly acrylonitrile(PAN)

(۱۵) Poly acrylic acid(PAA)

(۱۶) Poly vinyl acetate(PVAc)

(۱۷) Hwang et al

(۱۸) Hoshi et al

(۱۹) Thermo responsive polymer

(۲۰) N-isopropylacrylamide(NIPA)

(۲۱) Hydroxyethylmethacrylate(HEMA)

(۲۲) Vinylidene fluoride(VDF)

(۲۳) Ethylvinylbenzene(EVB)

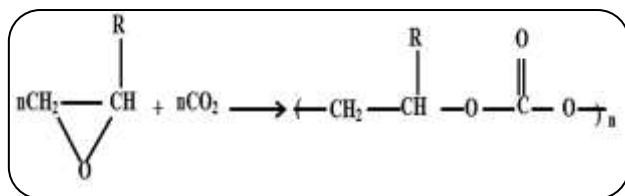
(۲۴) Divinylbenzene(DVB)

(۲۵) Morphology

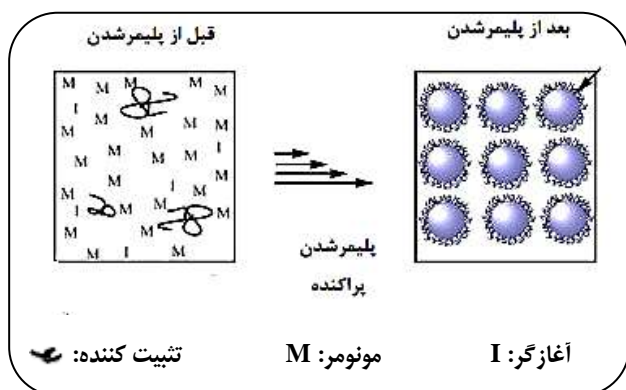
(۲۶) ε-caprolactone

(۲۷) Enzyme catalyst

(۲۸) Lipase



شکل ۹- کو پلیمر شدن حلقه گشا اپوکسید و کربن دی اکسید برای تولید پلی کربنات (اینو و همکاران [۶۰]).



شکل ۱۰- پلیمر شدن پراکنده [۴۹].

به کار گرفته شده اند. از عیب‌های این ترکیب‌ها، حلالیت نداشتن در کربن دی اکسید فوق بحرانی و تمایل کم، برای جذب در سطح ذره‌های پلیمر است، که موجب انباشتگی و بزرگ شدن ذره‌های پلیمر می شود.

از میان تازه‌ترین ترکیب‌هایی که برای تثبیت و ایجاد پراکندگی به کار گرفته شده اند و نسبت به انواع فلوتوروی قابل رقابت هستند، می‌توان به مواد فعال سطحی پلی دی متیل سیلوکسان<sup>(۱۶)</sup> و پلی وینیل استرها<sup>(۱۷)</sup>، شامل پلی وینیل استات<sup>(۱۸)</sup> و پلی وینیل پیوا لایت<sup>(۱۹)</sup> اشاره نمود (بویر و همکاران [۲۳]، دسیمون و همکاران<sup>(۲۰)</sup> [۶۱]).

یک واکنش دهنده نیز وارد واکنش گردد. از آن میان می‌توان به واکنش حلقه گشا<sup>(۱)</sup> ترکیب‌های اپوکسید<sup>(۲)</sup> در حضور کاتالیست در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی برای تولید پلی کربنات‌ها<sup>(۳)</sup> اشاره نمود (شکل ۹) (اینو و همکاران<sup>(۴)</sup> [۶۰]).

### پلیمر شدن پراکنده

در این نوع پلیمر شدن نیز مونومر و آغازگر در یک‌دیگر محلول هستند. هنگامی که جرم مولکولی پلیمر تولیدی به مقدار مشخصی رسیده محیط واکنش به شکل ناهمگن در می‌آید (شکل ۱۰). باهدف تثبیت پلیمر در محیط از تثبیت کننده‌های<sup>(۵)</sup> مناسب استفاده می‌کنند (شکل ۱۲). تثبیت کننده‌ها با نشستن بر روی سطح پلیمرها از انباشتگی و به هم چسبیدن آن‌ها به یکدیگر جلوگیری می‌کنند. این تثبیت کننده‌ها باید هم نسبت به کربن دی اکسید<sup>(۶)</sup> و هم نسبت به پلیمر<sup>(۷)</sup>، تمایل داشته باشند. چون در غیراین صورت، کارایی لازم را نخواهند داشت. اولین تثبیت کننده‌ای که برای تولید پلی متیل متاکریلات به کار گرفته شده است، پلی فلوتورواکتیل اکریلات<sup>(۸)</sup> است.

این تثبیت کننده به علت ضریب انتقال جرم بالای کربن دی اکسید فوق بحرانی، در محیط پراکنده شده و ذره‌هایی با اندازه میکرونی تولید می‌نماید. مونومرهای استایرن، آکریلو نیتریل، هیدروکسی اتیل متاکریلات، وینیل پیرولیدین<sup>(۹)</sup>، گلیسیدیل متاکریلات<sup>(۱۰)</sup> و پلیمرها و کوپلیمرهای فلوتوردار نظیر وینیلیدن فلوراید<sup>(۱۱)</sup>، تترافلوتورو اتیلن<sup>(۱۲)</sup>، هگزا فلوتورو پروپیلن<sup>(۱۳)</sup> و کوپلیمرهای آن در این محیط، به این روش تولید شده اند. در پژوهش‌های تازه، به علت الزامات محیط زیستی، بر روی تولید تثبیت کننده‌های بدون فلوتور استری<sup>(۱۴)</sup> تمرکز شده است. همچنین بلاک کو پلیمرها<sup>(۱۵)</sup> نیز در این زمینه به‌طور گسترده

(۱) Ring opening

(۲) Epoxide

(۳) Polycarbonate

(۴) Inoue et al

(۵) Stabilizer

(۶) CO<sub>2</sub>-Philic

(۷) Hydrocarbon philic

(۸) PFOA

(۹) 1-Vinyl-2-pyrrolidene(NVP)

(۱۰) Glicidyl methacrylate(GMA)

(۱۱) Poly vinylidene fluoride(PVDF)

(۱۲) Tetrafluoroethylene(TFE)

(۱۳) Hexafluoropropylene

(۱۴) Ester

(۱۵) Block copolymer

(۱۶) Poly dimethyl siloxane

(۱۷) Poly vinyl ester

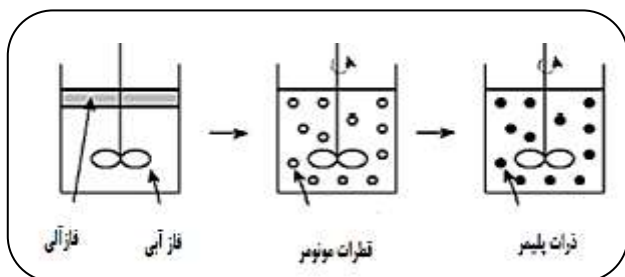
(۱۸) Poly vinyl acetate

(۱۹) Poly vinyl pivalate

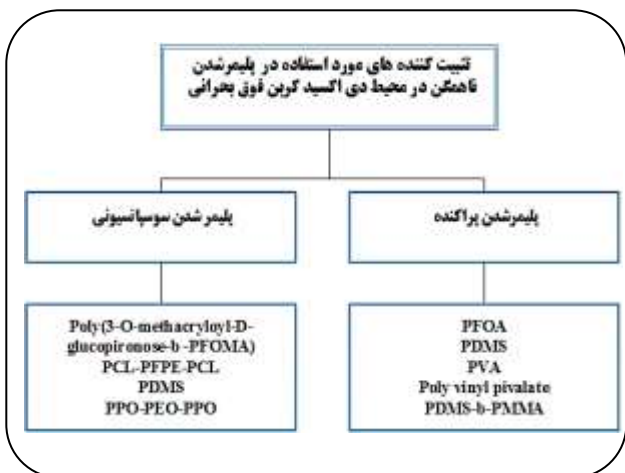
(۲۰) Desimon et al

(۲۱) Kim et al

(۲۲) Ahmed et al



شکل ۱۱- چگونگی انجام پلیمرشدن سوسپانسیونی و شکل گیری ذره‌ها [۴۹].



شکل ۱۲- تثبیت کننده های مورد استفاده در پلیمرشدن پراکنده و سوسپانسیونی .

کوپلیمرهای ایزوپروپیل آکریل آمید<sup>(۱۵)</sup>، لاکتید - دی اکسونون<sup>(۱۶)</sup> در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی به روش سوسپانسیونی بررسی شده است (هوسن و همکاران<sup>(۱۷)</sup> [۷۸]، وانگ و همکاران<sup>(۱۸)</sup> [۷۳]).

#### سامانه امولسیون

هر سامانه امولسیونی، یک سامانه سه تایی، شامل فاز آبی، فاز کربن دی اکسید فوق بحرانی و مواد فعال سطحی است. بسته به میزان و حجم فاز آبی و کربن دی اکسید فوق بحرانی، نوع

کیم و همکاران<sup>(۳۱)</sup> [۶۲]، احمد و همکاران<sup>(۳۲)</sup> [۶۳]، کوستا و همکاران<sup>(۳)</sup> [۶۴]، بیرکین و همکاران<sup>(۲)</sup> [۶۵].

#### پلیمر شدن سوسپانسیونی<sup>(۳)</sup>

در این نوع پلیمرشدن، هم مونومر و هم پلیمر در حلال نامحلول هستند. قطره‌های مونومر و آغازگر در یکدیگر حل شده و قطره‌های پلیمر را ایجاد می نمایند. برای حفظ محیط پلیمرشدن و کنترل اندازه ذره‌ها، از همزن‌های مکانیکی و امولسیفایرهای<sup>(۴)</sup> مناسب استفاده می شود (شکل‌های ۱۲ و ۱۱). از آنجایی که بیش تر مونومرها در شرایط معمولی، در کربن دی اکسید محلول هستند، این روش پلیمرشدن به ندرت در این محیط مورد استفاده قرار گرفته است (سو و همکاران [۴۷]). اولین پلیمری که به این روش در سال ۲۰۰۵ میلادی تولید شده، اتیل آکریل آمید<sup>(۵)</sup> است، که در آب محلول بوده و توسط امولسیفایرهای محلول در کربن دی اکسید شامل، کوپلیمر بلاکی پلی متا کریلایل گلوکوپیرونوز - پلی فلونورو اکتیل آکریلات<sup>(۶)</sup> با اندازه ذره‌هایی کوچک تر از میکرون تولید شده است (ی و همکاران<sup>(۷)</sup> [۶۶]).

واکنش دیگری که در این محیط انجام شده واکنش حلقه گشای پلیمرشدن لاکتید<sup>(۸)</sup> در حضور کاتالیست تین اکتوایت<sup>(۹)</sup> و پایدارکننده کوپلیمری پلی کاپرو لاکتام - پلی فلونورو پلی اتر - پلی کاپرو لاکتام<sup>(۱۰)</sup> و پلی دی متیل سیلوکسان<sup>(۱۱)</sup> به همراه کاتالیست آنزیمی است (ی و همکاران [۷۶، ۸۶]). این پلیمر یکی از پلیمرهای زیست تخریب پذیر است. با استفاده از امولسیفایرها، اندازه ذره‌های پلیمرتولید شده، در مقیاس میکرون هستند. کوپلیمرشدن پلی لاکتید - رندوم گلایکولید<sup>(۱۲)</sup> نیز در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی به این روش بررسی شده است (براتون و همکاران<sup>(۱۳)</sup> [۶۹]). همچنین تولید و کنترل ریخت شناسی پلی گلیکولید توسط امولسیفایر پلی پروپیلن اکساید - پلی اتیلن اکساید - پلی پروپیلن اکسید<sup>(۱۴)</sup> در این محیط انجام پذیرفته است (براتون و همکاران [۷۰]). به تازگی نیز پلیمرشدن آکریلیک اسید،

(۱) Costa et al

(۲) Birkin et al

(۳) Suspension

(۴) Emulsifier

(۵) Ethyl acrylamide

(۶) Poly (3-O-methacryloyl-D-glucopir onose)-b PFOMA

(۷) Ye et al

(۸) Poly L- lactide( PLLA)

(۹) Tionoctoate

(۱۰) PCL-PFPE-PCL

(۱۱) Poly dimethyl siloxane

(۱۲) Poly lactic -ran-glycolide

(۱۳) Bratton et al

(۱۴) PPO-PEO-PPO

(۱۵) Poly(Isopropyl-co-acrylamide)

(۱۶) Poly (Lactide-co-dioxonone)

(۱۷) Hussain et al

(۱۸) Wang et al

اتفاق می افتد. پس از کاهش فشار و تخلیه کامل کربن دی اکسید، پلیمر متخلخل شکل می گیرد. از آنجایی که کربن دی اکسید غیر سمی است و به طور کامل تخلیه می شود، پس پلیمر تولید شده پاک بوده و قابلیت استفاده در مصرف ها و کاربردهای پزشکی را دارد (شکل ۱۴).

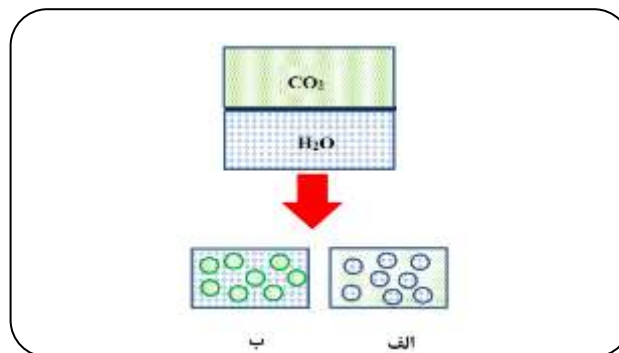
پلیمر شدن امولسیون در محیط کربن دی اکسید همراه با برطرف کردن مشکل افزایش گرانی و رشد ناخواسته زنجیره ها، باعث افزایش ضریب تبدیل و جرم مولکولی پلیمر تولیدی می شود. بر اساس میزان پایدار و قطر قطره های فاز پراکنده، می توان میکروامولسیون و ماکروامولسیون داشته باشیم. میکروامولسیون از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی پایدار بوده و قطراتی با قطر ۱۰-۱۰۰ نانومتر را شامل می شود. ماکروامولسیون در مدت طولانی پایدار نبوده و قطر قطره ها بیش از ۰/۱ میکرومتر است.

میکروامولسیون ها که به لاتکس معروف هستند، برای تولید پلیمرهای آب گریز با قطر ۵۰-۱۰۰ نانومتر که در فاز آبی پراکنده می شوند به کار گرفته می شوند. اندازه ذره ها با اختلاط مکانیکی یا همگن سازی در فشار بالا، قابل تغییر است. این پلیمرها در پایه کاتالیست ها، سلول های بافتی، رهایش دارو، الکترودها و غشاهای جداسازی کاربرد دارند (کلارک و همکاران<sup>(۲)</sup> [۷۵]؛ جاکوبسون و همکاران<sup>(۳)</sup> [۷۶]؛ هولمز و همکاران<sup>(۴)</sup> [۷۷]، آی مونیر و همکاران<sup>(۵)</sup> [۷۸]؛ تری ویتنزلیز و همکاران<sup>(۶)</sup> [۷۹]).

از جمله پلیمرهای تولید شده به این روش می توان به هیدروژل ها و پلیمرهای متخلخل، از نوع سیلیکایی<sup>(۷)</sup>، پلی اکریلیک آمید<sup>(۸)</sup>، کیتوسان<sup>(۹)</sup> و پلی وینیل الکل<sup>(۱۰)</sup> اشاره نمود (شکل ۱۵) تان و همکاران<sup>(۱۱)</sup> [۸۰، ۸۱]؛ چن و همکاران<sup>(۱۲)</sup> [۸۲]؛ وانگ و همکاران<sup>(۱۳)</sup> [۸۳]؛ پارتاپ و همکاران<sup>(۱۴)</sup> [۸۴]؛ بختیاری دوست و همکاران [۸۵]. پلیمرهای تولید شده در کربن دی اکسید فوق بحرانی در محیط های همگن و ناهمگن در شکل ۱۶، به طور خلاصه نشان داده شده اند.

## مواد فعال سطحی و تثبیت کننده ها، برای ایجاد امولسیون های آب و کربن دی اکسید فوق بحرانی

از آنجایی که مواد فعال سطحی در ایجاد امولسیون، و در نتیجه در تولید پلیمرهایی با ریخت شناسی و ساختار کنترل شده،



شکل ۱۳- امولسیون های آب و کربن دی اکسید الف- امولسیون آب و کربن دی اکسید، ب- امولسیون کربن دی اکسید در آب [۷۴].

و میزان مواد فعال سطحی، دو سامانه امولسیونی متفاوت بر این اساس که کدام فاز پیوسته و کدام فاز پراکنده باشد، ایجاد می شود (شکل ۱۳) (لی و همکاران<sup>(۱)</sup> [۷۳]).

### چگونگی پلیمر شدن در سامانه امولسیونی

در این فرایند دو سیال نامحلول در یکدیگر، که یکی از آن ها آب است، توسط مواد فعال سطحی، در یکدیگر پراکنده می شوند. در این حالت یکی در فاز پیوسته و دیگری در فاز پراکنده، در سامانه وجود دارند. از آنجایی که آب در کربن دی اکسید فوق بحرانی نامحلول است، و هردو در گروه حلال های سبز و دوستدار محیط زیست قرار می گیرند، برای پلیمر شدن مونومرهای محلول در آب و نامحلول در کربن دی اکسید فوق بحرانی و ایجاد ساختارهای خاص، پلیمر شدن امولسیونی مورد استفاده قرار می گیرد.

در سامانه آب در کربن دی اکسید فوق بحرانی، قطره های آب شامل مونومرهای آب دوست بوده و پس از شکل گیری پلیمرها، مواد امولسیفایر مانع به هم چسبیدن ذره ها به یکدیگر شده به گونه ای که هر قطره به صورت یک واکنشگاه مجزا عمل می نماید. پس از تخلیه کامل کربن دی اکسید فوق بحرانی توسط کاهش فشار، پلیمر قابل جداسازی است. در سامانه کربن دی اکسید فوق بحرانی در آب، قطره های کربن دی اکسید فوق بحرانی به کمک مواد تثبیت کننده، در فاز پیوسته آب پراکنده می شوند، و پلیمر شدن در فاز پیوسته آب

(۱) Lee et al

(۲) Clark et al

(۳) Jacobson et al

(۴) Holmes et al

(۵) Aymonier

(۶) Tsivintzelis

(۷) Silica hydrogel

(۸) PAM

(۹) Chitosan

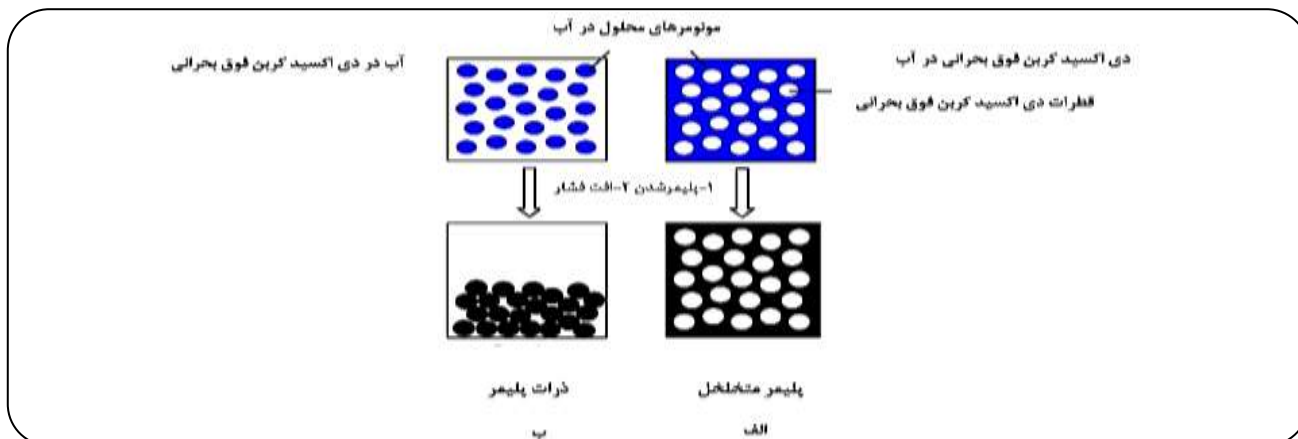
(۱۰) PVA

(۱۱) Tan et al

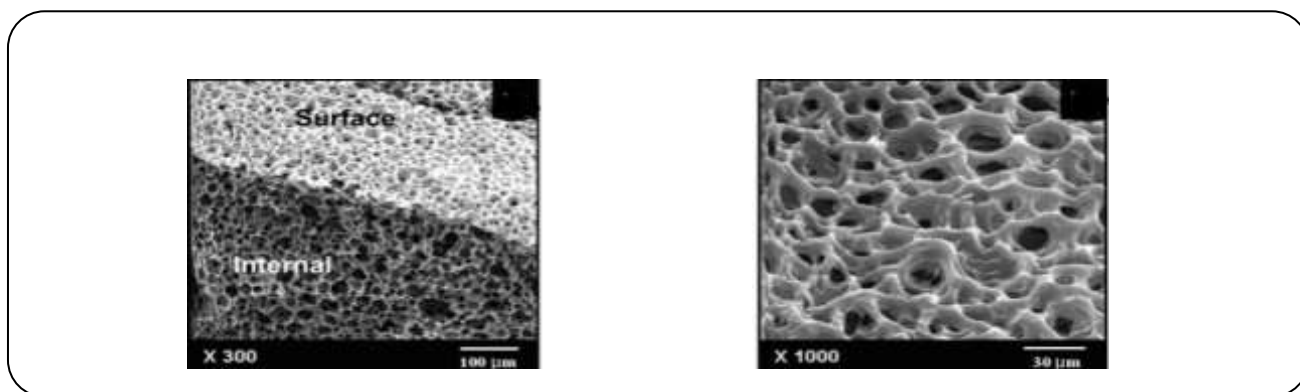
(۱۲) Chen et al

(۱۳) Wang et al

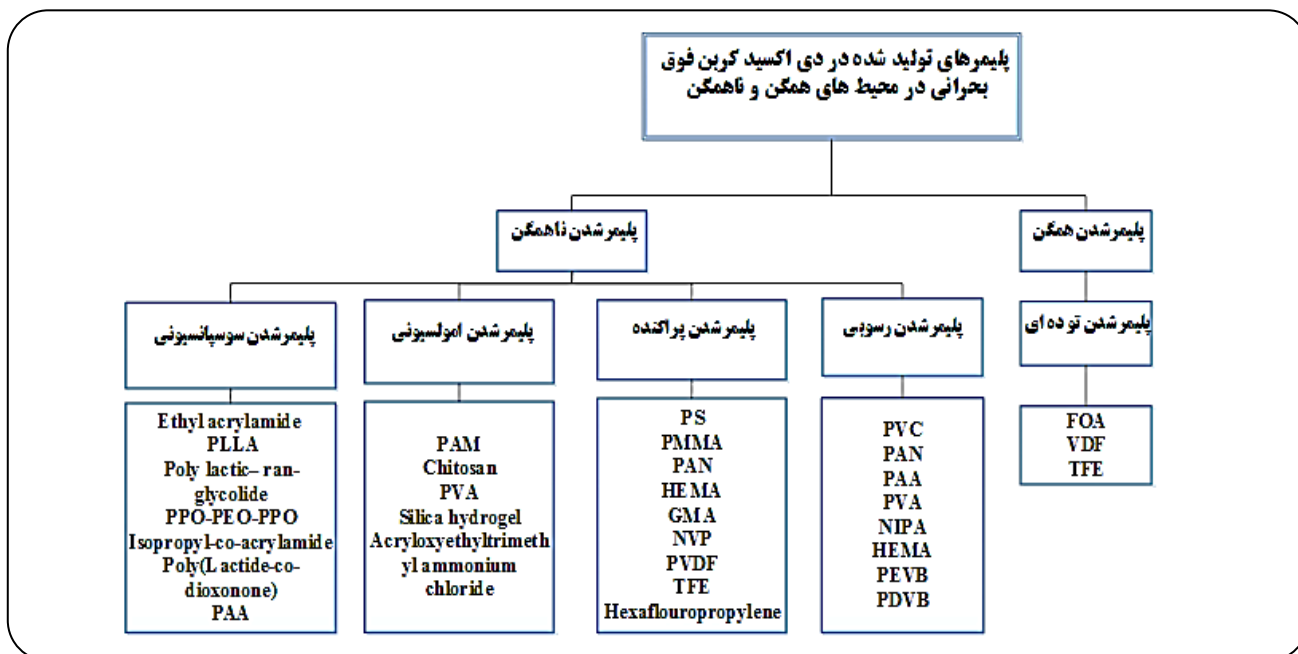
(۱۴) Partap et al



شکل ۱۴- انواع پلیمرشدن امولسیون الف: سامانه دی اکسید در آب و ب: سامانه آب در کربن دی اکسید، (بویر و همکاران [۲۳]).

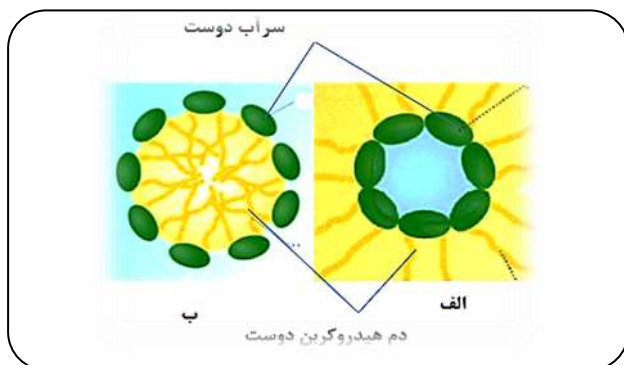


شکل ۱۵ - هیدروژل متخلخل پلی وینیل الکل، (لی و همکاران [۸۶]).

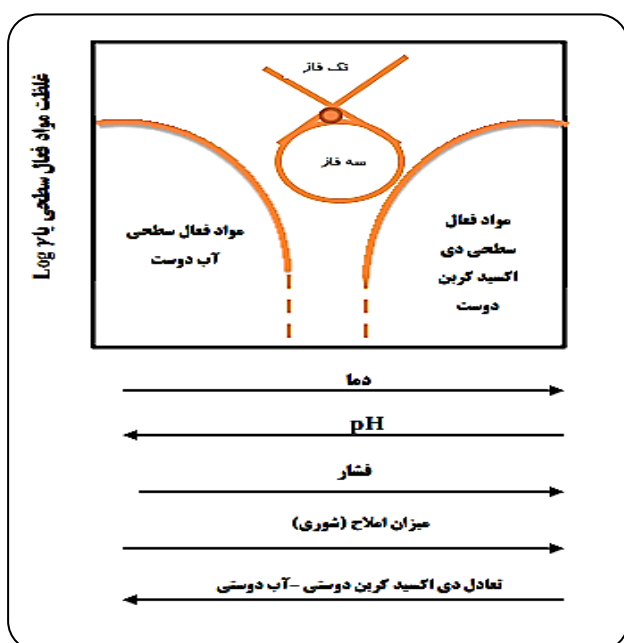


شکل ۱۶ - پلیمرهای تولید شده در کربن دی اکسید فوق بحرانی در محیط های همگن و ناهمگن.





شکل ۱۷ - انواع امولسیون براساس نوع تثبیت کننده الف - سامانه آب در کربن دی اکسید ب- سامانه کربن دی اکسید در آب [۸۷].



شکل ۱۸ - تغییر رفتار فازهای امولسیون با دما، فشار، pH، میزان املاح، کشش سطحی، و غلظت تثبیت کننده (دکین و همکاران [۸۸]).

کربن دی اکسید بیش تر بوده (دم تثبیت کننده از حلالیت بالایی در فاز کربن دی اکسید برخوردار است یا به عبارت دیگر قوی تر است) و سطح مشترک کربن دی اکسید و آب به شکل محدب در می آید. برعکس، این حالت زمانی که این مقدار کمتر از یک باشد اتفاق می افتد، و نشان دهنده آن است که ماده فعال سطحی در آب بیش تر حل شده (سر تثبیت کننده قوی تر عمل می نماید) و سطح مشترک به شکل کاو در می آید (شکل ۱۹).

نقشی کلیدی بازی می نمایند، بر این اساس لازم است درباره عملکرد و ویژگی های آنها و همچنین مواد موثر مورد استفاده در سامانه امولسیونی مورد نظر، توضیحاتی ارائه شود.

### تعیین نوع امولسیون

نوع امولسیون، براساس ماهیت مواد فعال سطحی که در فاز پیوسته محلول هستند، تعیین می شود. بسته به نوع مواد فعال سطحی، قسمت آب دوست (سر)، یا قسمت کربن دی اکسید دوست (دم) آن، نسبت به دیگری در فاز مربوطه قدرت بیش تری داشته، بنابراین کشش سطحی در یک فاز نسبت به فاز دیگر افزایش یافته، در نتیجه این فاز به صورت فاز ناپیوسته در فاز دیگر در می آید. از این رو، می توان امولسیون کربن دی اکسید در آب<sup>(۱)</sup> یا آب در کربن دی اکسید داشت<sup>(۲)</sup> (شکل ۱۷).

در مورد امولسیون کربن دی اکسید در آب، مواد فعال سطحی محلول در آب، و در امولسیون های آب در کربن دی اکسید، مواد فعال سطحی محلول در کربن دی اکسید، کاربرد دارند. تعادل ویژگی آب دوستی و کربن دی اکسید دوستی مواد فعال سطحی، تعیین کننده نوع امولسیون است. اگر کشش سطحی در هر دو فاز به کمینه برسد، به حالت تک فازی نزدیک می شود (لی و همکاران [۷۳]، کلارک و همکاران [۷۵]).

### بررسی رفتار مواد فعال سطحی

عملکرد این مواد توسط بررسی تعادل میان تمایل به کربن دی اکسید و فاز آبی در سامانه سه تایی آب، کربن دی اکسید فوق بحرانی و مواد فعال سطحی با رابطه (۱)، توسط پارامتر (HCB/1) توصیف می شود. این پارامتر و در نتیجه چگونگی رفتار فازهای امولسیون با دما، فشار، pH، میزان املاح و کشش سطحی تغییر می کند (شکل ۱۸). رابطه ۱ این تعادل را به طور کمی، به صورت زیر بیان می کند (دکین و همکاران<sup>(۳)</sup> [۸۸]).

$$\frac{1}{HCB} = \frac{A_{TC} - A_{TT} - A_{CC}}{A_{HW} - A_{HH} - A_{WW}} \quad (1)$$

که در آن  $A_{ij}$  انرژی برخورد بین مولکول های کربن دی اکسید (C) دم مواد فعال سطحی (T) و مولکول های آب (W) است. چنانچه این پارامتر، بزرگ تر از یک باشد تمایل ماده به فاز

(۱) C/W

(۲) W/C

(۳) Adkin

بیشتر باشد، باعث می‌شود تا ذره‌های منفرد در فاز آبی شکل گرفته و با افزایش کشش سطحی از به هم چسبیدن این ذره‌ها به یکدیگر جلوگیری شود.

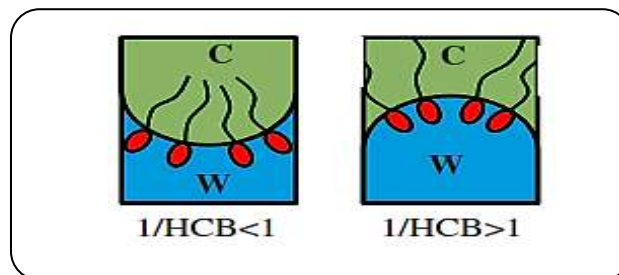
چنانچه ماده‌های فعال سطحی فلوتور دار یک سر فسفات‌ی داشته باشند اثر بخشی آن بیشتر خواهد شد. اگر این مواد فعال سطحی دارای یک سر یونی باشند اثرهای سطحی آن افزایش می‌یابد.

برای نمونه قطره‌های امولسیون تثبیت شده توسط ترکیب‌هایی مانند  $\text{Li/di-CH}_4\text{CF}_7$  و  $\text{Na/di-CH}_4\text{CF}_7$  به شکل کروی، و در صورت استفاده از ترکیب  $\text{K/di-CH}_4\text{CF}_7$  به شکل بیضوی و در مورد ترکیب  $\text{Rb/di-CH}_4\text{CF}_7$  به شکل توده خواهد بود (جدول ۵).

#### ترکیب آمونیوم کربوکسیلیک پرفلوتور و پلی اتر

تثبیت کننده های دیگر به کار گرفته شده برای سامانه آب در محیط کربن دی‌اکسید، آمونیوم کربوکسیلیک پرفلوتورو پلی اتر<sup>(۵)</sup> با وزن مولکولی ۲۵۰۰ گرم بر مول است. در این گونه تثبیت کننده‌ها جرم مولکولی مناسب و بهینه برای ایجاد امولسیون پایدار ۷۵۰۰ - ۲۵۰۰ گرم بر مول است. چنانچه جرم مولکولی کم باشد، امولسیون معکوس خواهیم داشت. از مواد فعال سطحی این خانواده PFPE-PO<sub>4</sub> به عنوان کمک تثبیت کننده و PFPE-K به تنهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (جدول ۵) (لی و همکاران [۷۳]، استو و همکاران [۹۱]، لواکر و همکاران [۹۲]، وود و همکاران [۹۳]).

اولین پلیمری که به روش امولسیون آب در کربن دی‌اکسید سنتز شده است، پلی آکریل آمید<sup>(۹)</sup> بوده، و تثبیت کننده پرفلوتورید<sup>(۱۰)</sup> و پلی اتر<sup>(۱۱)</sup> عامل دار شده توسط آمید<sup>(۱۲)</sup> در این سازوکار به کار گرفته شده است. پس از آن، پلیمر شدن مونومرهای وینیلی و همچنین ایجاد اتصال‌های عرضی مونومر آکریل اکسی اتیل تری متیل آمونیوم کلرید<sup>(۱۳)</sup> در حضور مواد فعال سطحی آنیونی فلوتورو فسفات<sup>(۱۴)</sup> مورد بررسی قرار گرفته است (آدام اسکی و همکاران [۹۴]، سی [۹۴]، و همکاران [۹۵]).



شکل ۱۹- شکل سطح مشترک فازهای امولسیون براساس نوع تثبیت کننده (بویبر و همکاران [۲۳]، دکین و همکاران [۸۸]).

#### تثبیت کننده‌های مورد استفاده برای سامانه آب در کربن دی‌اکسید فوق بحرانی

##### ترکیبات AOT

اولین دسته مواد فعال سطحی که در سال ۱۹۹۱ میلادی به کار گرفته شد مواد فعال سطحی فلوتوردار بود که توسط بک من<sup>(۱)</sup> پیشنهاد شد و اولین ترکیب به کار گرفته از این نوع، از خانواده AOT ( $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHSO}_4\text{Na}^+$ ) است. در شرایط عملیاتی متوسط، این ماده امولسیون پایداری از آب و کربن دی‌اکسید ایجاد می‌نماید. گفتنی است که طول و گروه انتهایی زنجیره مواد فعال سطحی اثر مستقیم بر روی پایداری امولسیون خواهد داشت. به‌طور نمونه AOT که به گروه H ختم می‌شود نسبت به AOT که به F ختم می‌شود تثبیت کنندگی کم‌تری دارد. افزون بر آن، هرچه تعداد  $\text{di-OCF}_n$  بیش‌تر باشد ویژگی تثبیت کنندگی نیز بیش‌تر است. اگر به تثبیت کننده‌های این خانواده، اکسی اتیلن افزوده شود، ویژگی تثبیت کنندگی افزایش می‌یابد. ساختار بهینه از این خانواده مربوط به  $\text{di-CF}_8\text{EO}$  است و اندازه دم بهینه ماده فعال سطحی،  $12-14 \text{ \AA}$  است (جدول ۵) (هریسون و همکاران [۸۹]، استو همکاران [۳]، [۱۹]، [۱۰۹]).

##### ترکیب فسفوکولین همی فلوتور وئید<sup>(۴)</sup>

در این خانواده هرچه گروه‌هایی که بین دو عامل قرار می‌گیرد

(۱) Beckman

(۲) Harrison et al

(۳) Eastoe et al

(۴) F8H5PC, F8H11PC

(۵) Ammonium carboxylate perfluoropolyether (Krytox FSL)

(۶) Eastoe et al

(۷) Loeker et al

(۸) Wood et al

(۹) Polyacrylamide

(۱۰) Perfluoro

(۱۱) Polyether

(۱۲) Amide

(۱۳) Acryloxyethyltrimethyl ammonium chloride

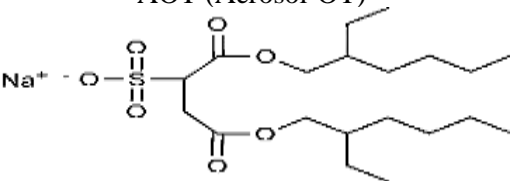
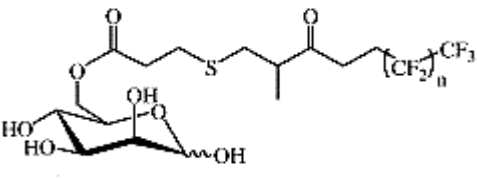
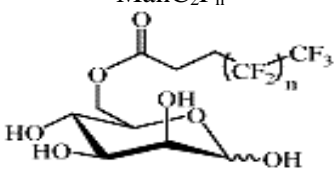
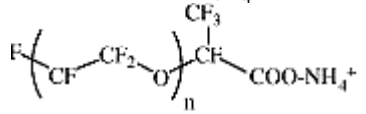
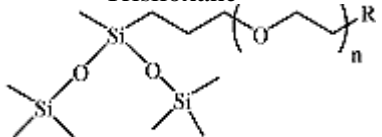
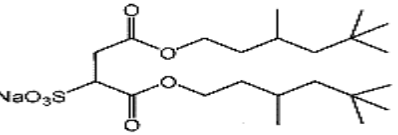
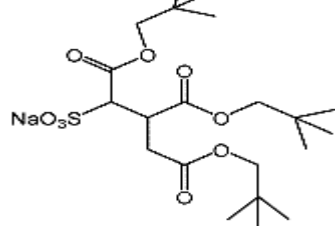
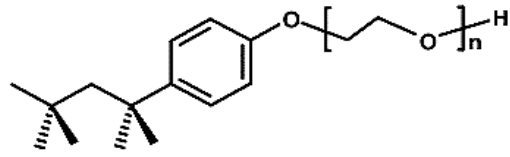
(۱۴) Phosphate fluoro

(۱۵) Adamsky et al

(۱۶) Ye et al



جدول ۵- تثبیت کننده های مورد استفاده برای سامانه آب در کربن دی اکسید فوق بحرانی (بویرو و همکاران [۲۳]، لواکر و همکاران [۹۲]، وود و همکاران [۹۳]، لی و همکاران<sup>(۱)</sup> [۱۰۲]، ساجی ساکو و همکاران<sup>(۲)</sup> [۱۰۳، ۱۰۴]).

<p>AOT (Aerosol-OT)</p> 	<p>Man-S-C<sub>2</sub>F<sub>n</sub></p> 
<p>di-HCF<sub>n</sub> n=4,6,8</p> <p>H(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub></p> <p>H(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OCOCHSO<sub>3</sub>Na</p>	<p>ManC<sub>2</sub>F<sub>n</sub></p> 
<p>PFPE-NH<sub>4</sub></p> 	<p>Trisiloxane</p> 
<p>AOT4</p> 	<p>TC14</p> 
<p>TritonX-100</p> 	<p>(C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>CHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)</p> <p>F<sub>8</sub>H<sub>5</sub>PC, F<sub>8</sub>H<sub>11</sub>PC</p> <p>PEO-PPO-PEO</p> <p>Nano silica particle</p> <p><b>PFPE-K</b></p> <p><b>PFPE-PO<sub>4</sub></b></p>

(<sup>۱</sup>)Li et al; (<sup>۲</sup>)Sagisaka et al

نمی‌توان از آن استفاده نمود. در این راستا، مواد فعال سطحی سیلوکسانی مورد توجه قرار گرفته اند. البته اثر امولسیفایری آنها نسبت به نوع فلئوئوردار کم تر است. در این میان از جمله مؤثرترین مواد فعال سطحی تری سیلوکسان<sup>(۱)</sup> است (جدول ۵).

#### ترکیب‌های اکسیژن دار همانند AOT

تمرکز بر روی تولید مواد فعال سطحی مؤثر، منجر به تولید ترکیب‌های اکسیژن دار همانند، ترکیب‌های همراه با

#### ترکیب‌های گروه ManC<sub>2</sub>F<sub>n</sub>، Man-S-C<sub>2</sub>F<sub>n</sub>

گروه دیگر مواد فعال سطحی برای این سامانه Man-S-C<sub>2</sub>F<sub>n</sub>، ManC<sub>2</sub>F<sub>n</sub> است. از مؤثرترین مواد فعال سطحی این گروه ManC<sub>2</sub>F<sub>8</sub> است (جدول ۵).

#### ترکیبات سیلوکسانی

از آنجایی که مواد فعال سطحی فلئوئوردار، دارای اثرهای زیست محیطی بوده و همچنین گران است، بنابراین برای مقاصد خاص

(۱) Trisiloxane

### روش پیکرینگ برای کاهش کشش سطحی

تازه‌ترین روش که برای کاهش کشش سطحی به کار گرفته شده، روش پیکرینگ<sup>(۹)</sup> است، که در آن از نانوذره‌های سیلیکایی به عنوان امولسیفایر<sup>(۱۰)</sup> استفاده شده است. این ترکیب‌ها در ایجاد امولسیون‌های میکروکپسولی بسیار مؤثرند (سوامی و همکاران<sup>(۱۱)</sup> [۹۹]؛ دینزور و همکاران<sup>(۱۲)</sup> [۱۰۰]، وورسن و همکاران<sup>(۱۳)</sup> [۱۰۱]). ذکر این نکته ضروری است که، ترکیبات غیریونی با جرم مولکولی کم برای کاهش کشش سطحی بسیار کمیاب هستند (آدام‌اسکی و همکاران [۹۴]؛ ی و همکاران [۹۵]).

### تثبیت کننده های به کار گرفته شده در سامانه کربن دی اکسید در آب

اولین امولسیفایر به کار گرفته شده در این راستا، پلی فلوتورویلی اتر پتاسیم<sup>(۱۴)</sup> است. ترتیب دیگر به کار گرفته شده، پلی اتیلن اکساید پرفلوتورویلی اتر<sup>(۱۵)</sup> است (جدول ۶) (کلوسترمین و همکاران<sup>(۱۶)</sup> [۱۰۵]).

**امولسیفایرهای مورد استفاده در امولسیون‌های فاز درونی تخلخل بالا**  
برای ایجاد پلیمرهایی با تخلخل بالا که به امولسیون فاز درونی تخلخل بالا<sup>(۱۷)</sup> معروف هستند، باید حجم کربن دی اکسید، بالای ۷۴٪ از حجم کل باشد. به منظور پلیمرشدن آکریل آمید با تخلخل بالا، پلی فلوتورویلی اتر آمونیوم با جرم مولکولی (مول/گرم) ۵۶۷ به کار گرفته شده است. همچنین ترکیب متیلن بیس آکریل آمید<sup>(۱۸)</sup> برای ایجاد اتصال‌های عرضی ساختارهای پلیمری نیز همراه با آن مورد استفاده قرار گرفته است. برتری پلیمر تولید شده به این روش، شکننده نبودن آن است (جدول ۶).

گروه عاملی کتون<sup>(۱)</sup>، یا الیگو وینیل استات<sup>(۲)</sup> شد. به کمک گروه‌های کربونیل، حلالیت AOT بالاتر رفته و پایداری میکروامولسیون آب در دی اکسید کربن بیشتر می‌شود. AOT اکسیژن دار همراه با زنجیر تی بوتیل<sup>(۳)</sup>، باعث می‌شود میکروامولسیون‌های پایدارتری داشته باشیم (داروچا و همکاران<sup>(۴)</sup> [۹۶]).  
در صورت استفاده از AOT4 به علت حلالیت کم در کربن دی اکسید فوق بحرانی، فقط ماکروامولسیون‌های نه چندان پایدار، قابل دستیابی هستند (جدول ۵).

### ترکیب TC14

جدیدترین ترکیبی که تولید میکروامولسیون نموده، ترکیبی است که در آن از سه شاخه تی بوتیل کمک گرفته شده است. این ترکیب به TC14 معروف است (جدول ۵، هولامبی و همکاران<sup>(۵)</sup> [۹۷]).

### امولسیفایرهای پلیمری

افزون بر ترکیب‌هایی که پیش‌تر توضیح داده شد، از مواد فعال سطحی پلیمری استفاده شده به این منظور، می‌توان به کاپلیمر سه تایی پلی اتیلن اکساید - پلی پروپیلن اکساید - پلی اتیلن اکساید<sup>(۶)</sup> اشاره نمود. در این ترکیب پروپیلن اکساید به علت دارا بودن گروه متیل، برخورد کربن دی اکسید و مولکول‌های آب را کاهش داده و در نتیجه کشش سطحی کاهش می‌یابد. البته کارایی پلی فلورویلی اتر آمونیوم<sup>(۷)</sup> از این پلیمر مؤثرتر است (جدول ۵) (داروچا و همکاران [۹۸]).

### ترکیب ترینون ایکس ۱۰۰

از دیگر ترکیب‌های به کار گرفته شده است ترینون ایکس ۱۰۰<sup>(۸)</sup> است که، در زمره مواد فعال سطحی غیریونی بوده و به نسبت مؤثر است (جدول ۵) (داروچا و همکاران [۹۸]).

(۱) Ketone

(۲) Oligo(Vinyl acetate)

(۳) T-Butyl

(۴) Da Rocha et al

(۵) Holamby et al

(۶) PEO-PPO-PEO

(۷) PFPE-NH<sub>4</sub>

(۸) TritonX-100

(۹) Pickering

(۱۰) Emulsifier

(۱۱) Swami et al

(۱۲) Dinsmore et al

(۱۳) Worthen

(۱۴) PFPE-K

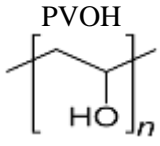
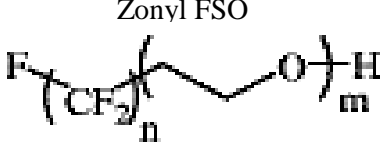
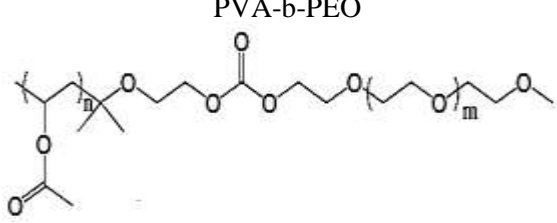
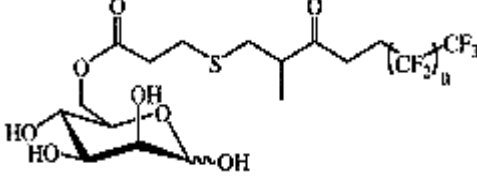
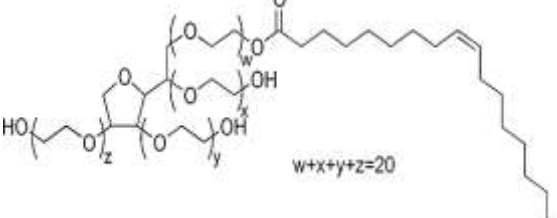
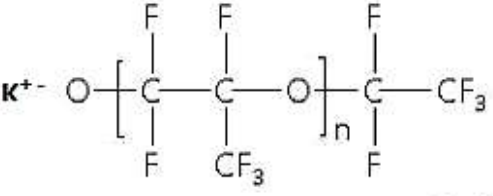
(۱۵) Poly ethylene oxide perfluoro alkyl ether (Zonyl FSO)

(۱۶) Klosterman et al

(۱۷) High internal phase emulsion (HIPE)

(۱۸) N,N-methylene bisacrylamide (MBAM)

جدول ۶ - تثبیت کننده‌های به کار گرفته شده در سامانه کربن دی اکسید در آب [۴۹]، بویر و همکاران [۱۰۷].

 <p>PVOH</p>	 <p>Zonyl FSO</p>
 <p>PVA-b-PEO</p>	 <p>Mn-S-C<sub>2</sub>F<sub>n</sub></p>
 <p>Tween-40</p> <p><math>w+x+y+z=20</math></p>	 <p>PFPE-K</p> <p><math>n=10-80</math></p>

### پلی وینیل الکل

از آنجایی که افزایش دما یا حضور مونومر باعث ناپایداری امولسیون می شود، برای رفع این مشکل از پلی وینیل الکل<sup>(۱)</sup> به عنوان کمک منعقد کننده استفاده می کنند. این ترکیب، گرانروی سطحی و کشش سطحی در فیلم آبی را افزایش داده، بنابراین فضای بین قطره‌ها و کربن دی اکسید به صورت یکپارچه و به هم پیوسته در خواهد آمد. همچنین پلی وینیل الکل بر روی ریخت شناسی، اندازه حفره‌ها و میزان تخلخل مؤثر خواهد بود. توسط این ترکیب، قطر تخلخل در اندازه‌های میکرونی نیز قابل دستیابی خواهد بود. البته از آنجایی که قطرات امولسیون دارای اندازه یکسان نیستند، از این رو ساختار پلیمرها یکنواخت نخواهد بود. جرم مولکولی پلی وینیل الکل به کار گرفته شده برای این کار (مول/گرم) ۹۵۰۰۰-۱۰۰۰۰ است. این تثبیت کننده همچنین برای تولید

کوپلیمرهای بر پایه دکستران<sup>(۲)</sup> (گلوکز) نیز به کار گرفته شده است (جدول ۶) (باسر و همکاران<sup>(۳)</sup> [۱۰۶]).

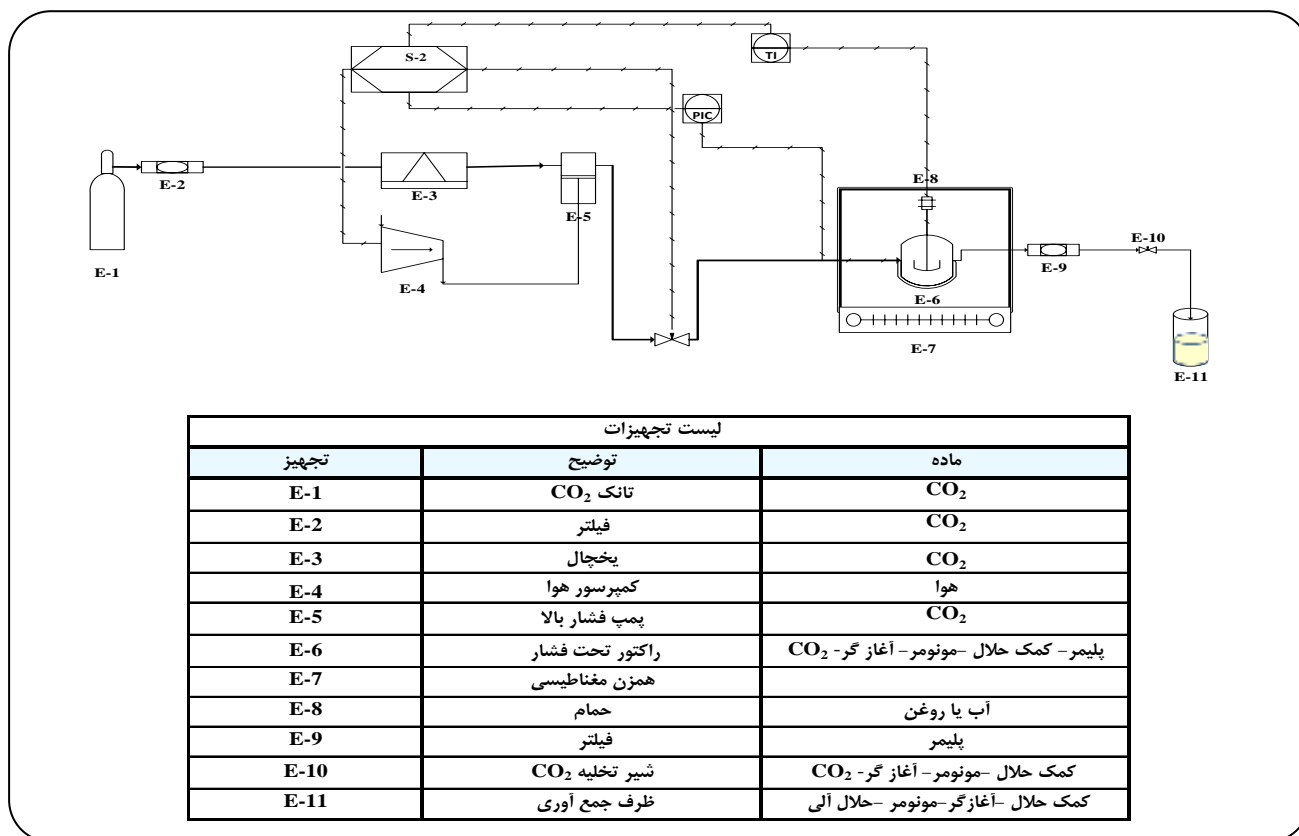
### ترکیب‌های Man-S-C<sub>2</sub>F<sub>n</sub>

سایر ترکیب‌های به کار گرفته شده به منظور ایجاد امولسیون‌های کربن دی اکسید در آب، تثبیت کننده‌های فلوتوری Man-S-C<sub>2</sub>F<sub>n</sub> برای تولید پلی آمید هستند (بویر و همکاران [۱۰۷]). در این تثبیت کننده‌ها طول دم دی اکسید کربن دوست و تعداد گروه‌های بین دم و سر آن بر روی کیفیت تخلخل و ساختار آن اثر خواهد داشت. تعداد بهینه ۵-۹ کربن پرفلورینیت شده است. در این حالت قطر حفره‌ها ۲/۶ μm است بویر و همکاران [۱۰۸]. این نوع تثبیت کننده‌ها از نظر الکتریکی خنثی هستند بنابراین برای کاربرد در محلول‌های یونی مناسب هستند.

(۱) Poly vinyl alcohol (PVOH)

(۲) Dextran(glucose)

(۳) Bather et al



شکل ۲۰ - شماتیک تجهیزات مورد نیاز و نمودار سازوکار پلیمر شدن در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی.

کوپلیمر بلوکی که به تازگی به عنوان تثبیت کننده برای پلیمر شدن وینیل الکل و اکریل آمید و کیتوسان<sup>(۶)</sup> به کار گرفته شده است، کوپلیمر پلی وینیل استات - پلی اتیلن اکساید<sup>(۷)</sup> است. نسبت پلی وینیل استات به پلی اتیلن اکساید، نقش اساسی در حجم تخلخل حفره ها دارد. در مقایسه با تثبیت کننده پلی فلئور و پلی اتر، حجم تخلخل گزارش شده، بیش تر است (جدول ۶) (تان و همکاران<sup>(۸)</sup>) [۸۰، ۸۱]، چن و همکاران<sup>(۹)</sup> [۸۲]، لی و همکاران [۸۶].

### تجهیزهای مورد استفاده برای سامانه پلیمر شدن در کربن دی اکسید فوق بحرانی

در بیش تر یا به تقریب همه حالتها، سازوکارهای پلیمر شدن در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی، در یک واکنشگاه تحت فشار

به عنوان نمونه، می توان به کاربرد آنها در پلیمر شدن امولسیون، یا فرآیند ایجاد اتصالهای عرضی<sup>(۱)</sup> مونومر وینیل میدازولیم<sup>(۲)</sup> اشاره نمود. کمترین قطر تخلخل مربوط به اینگونه پلیمرها ۱ μm گزارش شده است (تانگ و همکاران<sup>(۳)</sup>) [۱۰۹]، ویلیک و همکاران<sup>(۴)</sup> [۱۱۰].

عیبهای استفاده از تثبیت کننده های فلئوری، وجود فلئور و در نتیجه محدودیت استفاده از آنها در صنایع دارویی و کاربردهای پزشکی است. بنابراین مواد فعال سطحی هیدروکربنی مانند تریتون ایکس ۱۰۰ و تواین ۴۰<sup>(۵)</sup> در حوزه کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گرفته اند. این ترکیبها نسبت به نوع فلئوردار ارزان تر بوده و از نظر سمی بودن، در بازه استانداردهای پزشکی قرار می گیرند (باسر و همکاران [۱۰۶]). ولی در مقایسه با انواع فلئوردار، حجم حفرهها کم تر از پیش بوده و قطر تخلخل بیش تر است.

(۱) Crosslinker

(۲) Vinylimidazolium

(۳) Tang et al

(۴) Wilke et al

(۵) Tween-40

(۶) Chitosan

(۷) PVA-PEO

(۸) Tan et al

(۹) Chen et al

جدول ۷ - شرایط عملیاتی تولید و ویژگی‌های پلیمرهای تولید شده در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی.

پلیمر	شاخص پراکنندگی	جرم مولکولی $\times 10^{-3}$ کیلوگرم مول	محدوده دما (درجه سانتی گراد)	محدوده فشار (مگا پاسکال)	مراجع
PMMA (پلی متیل متاکریلات)	۱/۷	۱۲۰-۱۶۰	۶۵	۳۴	[۵۸]
PS (پلی استایرن)		۱-۶	۶۰-۷۰	۹۵	[۱۱۹]
N-IPAM (ایزوپروپیل آکریل آمید)	۹۰-۱۲۰		۵۵	۲۷	[۲۴]
DMA (دی متیل اکریلات)	۱/۲۲	۱/۶	۱۲۰	۳۰	[۱۱۱]
PFMA (پلی فلورو متیل اکریلات)	۱/۱-۱/۵		۷۰	۳۲	[۱۱۲]
Poly ether carbonate (پلی اتر کربنات)	۱/۱۲-۱/۹	۶/۶-۲/۱	۲۵	۱۷-۲۷	[۵۱]
Poly ether ester (پلی استر)	۱/۲۳-۱/۹۸	۶/۷-۸/۴	۲۵	۱۷-۲۷	[۵۱]
Poly urethane (پلی اورتان)		۲۷-۶۵	۱۰۰	۳-۲۲	[۵۰]
Poly ester (پلی استر)	۱/۱-۹/۶	۲/۴-۴	۴۵-۹۰	۱۰-۱۵	[۱۱۳]
Poly amide (پلی آمید)		۴۸	۲۸۰	۱۵	[۱۱۳]
$\epsilon$ -caprolactam (پلی کاپرولاکتام)	۱/۶-۱/۸	۱/۶-۸/۳	۵۰	۱۰-۲۰	[۱۱۴]
PAM		۴/۹-۷	۶۰	۳۴۰	[۶۱]
PAA (پلی آکرلیک اسید)	۱/۳-۳/۹	۲/۹-۱۵۳	۶۲	۱۲/۵-۳۴/۵	[۶۱]
PVAc (پلی وینیل استات)	۱/۸	۳۰-۴۰	۶۵	۲۵-۳۷	[۲۴]
PVA (پلی وینیل الکل)		۱۵۰	۶۵	۲۵-۳۷	[۴۱]
PLLA-PGA کو پلیمر (پلی لاکتیک اسید-پلی گلایکولید)	۱/۱۲	۱۹/۵	۸۰	۲۵	[۲۴]
PGA, PLA (پلی لاکتیک اسید، پلی گلایکولید)	۱/۳	۳۱/۲	۱۲۰-۱۵۰	۱۴/۵-۱۴۰	[۲۴]
HEMA (هیدروکسی اتیل متیل اکریلات)	۱/۸		۶۰	۲۰	[۱۱۵]
PVDF	۱/۲-۱/۵		۱۲۰	۱۵۰	[۱۱۶]
FOA (دی هیدرو فلورو اکتیل اکریلات)		۲۷۰	۶۰	۲۰/۷	[۳]
PVP (پلی وینیل پیرولیدین)	۱/۰۴-۲		۶۵	۳۴	[۵۷]
PVTFA (پلی وینیل تری فلورو استات)	*		۶۰	۳۵	[۱۱۷]
PVC (پلی وینیل کلراید)		۲۳/۶	۷۸-۱۰۰	۱۰-۳۰	[۱۱۸]
PAA (پلی آکرلیک اسید)		۴۸۰	۷۸-۱۰۰	۱۰-۳۰	[۱۱۸]
PAN (پلی آکریلو نیتریل)		۳۷۰	۷۸-۱۰۰	۱۰-۳۰	[۱۱۸]
PVE (پلی وینیل اتر)		۱۴۰۰	۷۸-۱۰۰	۱۰-۳۰	[۱۱۹]
TFE (تترا فلورو اتیلن)	۱/۴-۱/۶	۳۰-۸۵	۳۵	۶-۱۷	[۵۶]
Poly phenylene oxide (پلی فنیل اکسید)	۱/۷۹	۳/۹	۶۵	۱۰-۳۰	[۱۲۰]
Prose PVOH (پلی وینیل الکل متخلخل)	**		۳۵-۵۵	۱۲-۱۵	[۱۲۱]

\* گزارش‌های پلیمر تشکیل شده  $dl/g$  ۰/۷۷۴ گزارش شده است.

\*\* با استفاده از کربن دی اکسید فوق بحرانی ساختار متخلخل پلی وینیل الکل که یک پلیمر محلول در آب است، پس از پلیمر شدن در آب و تشکیل امولسیون کربن دی اکسید فوق بحرانی در آب، شکل می‌گیرد.

### نتیجه گیری

در این مقاله، مروری بر سازوکارهای پلیمرشدن و پلیمرهای تولید شده در محیط کربن دی اکسید فوق بحرانی، با تمرکز بر اهمیت کاهش ضایعات، کاهش اثرهای زیست محیطی و تولید پلیمرهایی با قابلیت استفاده در پزشکی، صنایع غذایی و دارویی انجام پذیرفته است. پژوهش‌ها نشان می‌دهد با وجود محدودیت‌های پلیمرشدن در فشار بالا، ویژگی‌ها و قابلیت‌های پلیمرهای تولید شده مسیر جدیدی در دانش پلیمر و نیز کاربرد آن‌ها، ایجاد نموده است. زیرا این روش تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر، پلیمرهایی با ویژگی‌ها شبیه بافت‌های بدنی و بدون هرگونه ناخالصی را به منظور کاربرد در صنایع پزشکی و غذایی امکان پذیر ساخته است. تولید پلیمرهای پاک متخلخل مورد استفاده در رهایش دارو و علوم زیستی و همچنین بهبود سازوکارهای آنزیمی، تحول دیگری در این مسیر بوده است، که به کمک سیال فوق بحرانی قابل دسترسی است. در حال حاضر، پژوهشگران سعی دارند تا از این فناوری، برای بهبود کیفی هرچه بیشتر فرآورده‌های پلیمری بهره‌برداری نموده، و شرایط سازوکارها را بهبود بخشند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱/۲۶

با فشار عملیاتی ۶۰-۶ مگا پاسکال و دمای ۱۵۰-۳۵ درجه سلسیوس انجام می‌شود. کربن دی اکسید فوق بحرانی پیش از ورود به واکنشگاه به کمک پمپ فشارقوی که نیروی محرکه آن به وسیله کمپرسور هوا تأمین می‌شود، و نیز یخچال به صورت فوق بحرانی درآمده و وارد واکنشگاه می‌شود. اختلاط در واکنشگاه با همزن مغناطیسی صورت می‌گیرد. پس از پایان واکنش، کربن دی اکسید به همراه سایر مواد باقی مانده از قسمت شیر تخلیه خارج می‌شوند. در اثر کاهش فشار، کربن دی اکسید به صورت گاز و سایر مواد همراه، به شکل محلول در حلال آلی مناسب در ظرف جمع آوری، در آمده و از پلیمر جدا می‌شوند. پلیمرتشکیل شده نیز در ته ظرف ته نشین می‌شود. شمای تجهیزات مورد استفاده در شکل ۲۰ نشان داده شده است.

### مشخصه‌های پلیمرهای تولید شده و شرایط عملیاتی پلیمر شدن در کربن دی اکسید فوق بحرانی

پلیمرهای تولید شده به همراه ویژگی‌ها و شرایط عملیاتی آن، به همراه مراجع مربوطه در جدول ۷ خلاصه شده اند. این جدول می‌تواند به عنوان معیار مقایسه ویژگی‌های پلیمر تولید شده و شرایط عملیاتی با روش‌های معمول پلیمر شدن، مورد استفاده قرار گیرد.

### مراجع

- [1] Kamali H., Khodaverdi E., Hadizadeh F., [Ring-Opening Polymerization of PLGA-PEG-PLGA Triblock Copolymer In Supercritical Carbon Dioxide](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **137**: 9-15 (2018).
- [2] Kamali H., R Mollae, E Khodaverdi., [Ring-Opening Polymerization of Poly \(D, L-Lactide-Co-Glycolide\)-Poly \(Ethylene Glycol\) Diblock Copolymer Using Supercritical CO<sub>2</sub>](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **145**: 133-139 (2019).
- [3] Scholsky K.M., [Polymerization Reactions at High Pressure and Supercritical Conditions](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **6**(2): 103-127 (1993).
- [4] Yeo S.-D., Kiran E., [Formation of Polymer Particles with Supercritical Fluids: A Review](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **34**(3): 287-308 (2005).
- [5] Sodeifian G., Ansari K., [Optimization of Ferulago Angulata Oil Extraction with Supercritical Carbon Dioxide](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **57**(1): 38-43 (2011).

- [6] Sodeifian G., Ardestani N.S., Sajadian S.A., [Extraction of Seed Oil from Diospyros Lotus Optimized Using Response Surface Methodology](#), *Journal of Forestry Research*, 30 ( 2 ):709-719(2019).
- [7] Sodeifian G., Ardestani N.S., Sajadian S.A., [Application of Supercritical Carbon Dioxide to Extract Essential Oil from Cleome Coluteoides Boiss: Experimental, Response Surface and Grey Wolf Optimization Methodology](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **114**: 55-63 (2016).
- [8] Sodeifian G., Ardestani N.S., Sajadian S.A., [Properties of Portulaca Oleracea Seed Oil via Supercritical Fluid Extraction: Experimental and Optimization](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **135**: 34-44 (2018).
- [9] Sodeifian G., Ardestani N.S., Sajadian S.A., [Measurement, Correlation and Thermodynamic Modeling of the Solubility of Ketotifen Fumarate \(KTF\) in Supercritical Carbon Dioxide: Evaluation of PCP-SAFT Equation of State](#), *Fluid Phase Equilibria*, **458**: 102-114 (2018).
- [10] Sodeifian G., Azizi J., Ghoreishi S., [Response Surface Optimization of Smyrnum Cordifolium Boiss \(SCB\) Oil Extraction Via Supercritical Carbon Dioxide](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **95**: 1-7 (2014).
- [11] Sodeifian G., Ghorbandoost S., Sajadian S.A., [Extraction of Oil from Pistacia Khinjuk Using Supercritical Carbon Dioxide: Experimental and Modeling](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **110**: 265-274 (2016).
- [12] Sodeifian G., Sajadian S.A., [Investigation of Essential Oil Extraction and Antioxidant Activity of Echinophora Platyloba DC. Using Supercritical Carbon Dioxide](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **121**: 52-62 (2017).
- [13] Sodeifian G., Sajadian S.A., Ardestani N.S., [Extraction of Dracocephalum Kotschy Boiss Using Supercritical Carbon Dioxide: Experimental and Optimization](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **107**: P. 137-144 (2016).
- [14] Sodeifian G., Sajadian S.A., Ardestani N.S., [Supercritical Fluid Extraction of Omega-3 from Dracocephalum Kotschy Seed Oil: Process Optimization and Oil Properties](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **119**: 139-149 (2017).
- [15] Sodeifian G., Sajadian S.A., Ardestani N.S., [Optimization of Essential Oil Extraction from Launaea Acanthodes Boiss: Utilization of Supercritical Carbon Dioxide and Cosolvent](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **116**: 46-56 (2016).
- [16] Sodeifian G., Sajadian S.A., Ardestani N.S., [Experimental Optimization and Mathematical Modeling of the Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil from Eryngium Billardieri: Application of Simulated Annealing \(SA\) Algorithm](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **127**: 146-157 (2017).
- [17] Sodeifian G., Sajadian S.A., Ardestani N.S., [Evaluation of the Response Surface and Hybrid Artificial Neural Network-Genetic Algorithm Methodologies to Determine Extraction Yield of Ferulago Angulata Through Supercritical Fluid](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **60**: 165-173 (2016).

- [18] Sodeifian G., Sajadian S.A., Honarvar B., [Mathematical Modelling for Extraction of Oil from Dracocephalum Kotschy Seeds in Supercritical Carbon Dioxide](#), *Natural Product Research*, **32**(7): P. 795-803 (2018).
- [19] Sodeifian G., Sajadian S.A., Razmimanesh F., [Solubility of an Antiarrhythmic Drug \(Amiodarone Hydrochloride\) In Supercritical Carbon Dioxide: Experimental and Modeling](#), *Fluid Phase Equilibria*, **450**: 149-159 (2017).
- [20] Sodeifian G., Sajadian S.A., Daneshyan S., [Preparation of Aprepitant Nanoparticles \(Efficient Drug for Coping with the Effects of Cancer Treatment\) by Rapid Expansion of Supercritical Solution with Solid Cosolvent \(RESS-SC\)](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **140**: 72-84 (2018).
- [21] Sodeifian G., Sajadian S.A., Ardestani N.S., [Determination of Solubility of Aprepitant \(An Antiemetic Drug for Chemotherapy \(In Supercritical Carbon Dioxide: Empirical and Thermodynamic Models](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **128**: 102-111 (2017).
- [22] Wang, R. And H.M. Cheung, [Ultrasound Assisted Polymerization of MMA and Styrene in Near Critical CO<sub>2</sub>](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **33**(3): 269-274 (2005).
- [23] Boyère C., Jérôme C., Debuigne A., [Input of Supercritical Carbon Dioxide to Polymer Synthesis: an Overview](#), *European Polymer Journal*, **61**: 45-63 (2014).
- [24] Kiran E., [Supercritical Fluids and Polymers–The Year In Review–2014](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **110**: 126-153 (2016).
- [25] Kemmere M.F., Meyer T., "Supercritical Carbon Dioxide: In Polymer Reaction Engineering", John Wiley & Sons, Inc., (2006).
- [26] Shah, P.S., Hanrath T., Johnston K.P., Korgel B.A., "Nanocrystal and Nanowire Synthesis and Dispersibility In Supercritical Fluids", ACS Publications (2004).
- [۲۷] گودرزینیا، ا.؛ سعیدی، ع.؛ بازیافت روغن موتور کار کرده به روش استخراج فوق بحرانی با کربن دی اکسید. *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۱: ۳۹ تا ۴۴ (۱۳۹۱).
- [۲۸] مسقطی، ش.؛ قریشی، س.م.؛ استخراج فوق بحرانی و آنالیز سینامالدهید موجود در پوست درخت دارچین و بررسی شرایط موثر بر آن در مقایسه با سایر روش‌های سنتی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۳۶: ۲۰۹ تا ۲۳۰ (۱۳۹۶).
- [29] Sodeifian G., Sajadian S.A., Razmimanesh F., [A Comprehensive Comparison Among Four Different Approaches for Predicting the Solubility of Pharmaceutical Solid Compounds in Supercritical Carbon Dioxide](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **35**(10): 2097-2116 (2018).
- [30] Sodeifian G., Razmimanesh F., Sajadian S.A., [Solubility Measurement of a Chemotherapeutic Agent \(Imatinib Mesylate\) in Supercritical Carbon Dioxide: Assessment of New Empirical Model](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **146**: 80-89 (2019).
- [31] Sodeifian G., Razmimanesh F., Sajadian S.A., [Solubility Measurement of an Antihistamine Drug \(Loratadine\) in Supercritical Carbon Dioxide: Assessment of Qcpa and PCP-SAFT Equations of State](#), *Fluid Phase Equilibria*, **472**: 147-159 (2018).



- [32] Sodeifian G., Sajadian S.A., Solubility Measurement and Preparation of Nanoparticles of an Anticancer Drug (Letrozole) Using Rapid Expansion of Supercritical Solutions with Solid Cosolvent (RESS-SC), *The Journal of Supercritical Fluids*, **133**: 239-252 (2018).
- [33] Sodeifian G., Sajadian S.A., Utilization of Ultrasonic-Assisted RESOLV with Polymeric Stabilizers for Production of Amiodarone Hydrochloride Nanoparticles: Optimization of the Process Parameters, *Chemical Engineering Research And Design*, 142:268-284 (2018).
- [34] Sodeifian G., Razmimanesh F., Sajadian S.A., Production of Loratadine Drug Nanoparticles Using Ultrasonic-Assisted Rapid Expansion of Supercritical Solution Into Aqueous Solution (US-RESSAS), *The Journal of Supercritical Fluids*, 147:241-253 (2018).
- [35] Sodeifian G., Sajadian S.A., Ardestani N.S., Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Coumarin-7 Solid Solubility In Supercritical Carbon Dioxide: Production of Nanoparticles Via RESS Method, *Fluid Phase Equilibria*, **483**: 122-143 (2019).
- [36] Reverchon E., Adami R., Cardea S., Supercritical Fluids Processing of Polymers for Pharmaceutical and Medical Applications, *The Journal of Supercritical Fluids*, **47**(3): 48492-4 (2009).
- [37] Goñi M.L., Gañán N.A., Strumia M.C., Martini R.E., Eugenol-Loaded LLDPE Films with Antioxidant Activity by Supercritical Carbon Dioxide Impregnation. *The Journal of Supercritical Fluids*, **111**: 28-35 (2016).
- [38] Brunner G., Supercritical Fluids: Technology and Application to Food Processing, *Journal of Food Engineering*, **67**(1-2): 21-33 (2005).
- [39] Sakakura T., Choi J.-C., Yasuda H., Transformation of Carbon Dioxide, *Chemical Reviews*, **107**(6): 365-2387 (2007).
- [40] Rayner C.M., The Potential of Carbon Dioxide in Synthetic Organic Chemistry, *Organic Process Research & Development*, **11**(1): 121-132 (2007)
- [41] Said-Galiyev E., Pototskaya I., Vygodskii Y.S., Supercritical Carbon Dioxide and Polymers, *Polymer Science, Series C: Reviews*, **46**(1): 1-13 (2004).
- [42] Desimone J., Guan Z., Elsbernd C., Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide, *Science*, **257**(5072): 945-947 (1992).
- [43] Bonavoglia B., G Storti, M Morbidelli., Sorption and Swelling of Semicrystalline Polymers in Supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **44**(11): 1531-1546 (2006).
- [44] Kazarian S., Polymer Processing with Supercritical Fluids, *Polymer Science Series CC/C of Vysokomolekuliarnye Soedineniia*, **42**(1): 78-101 (2000).
- [45] Walker T.A., Frankowski D.J., Spontak R.J., Thermodynamics and Kinetic Processes of Polymer Blends and Block Copolymers in the Presence of Pressurized Carbon Dioxide, *Advanced Materials*, **20**(5): 879-898 (2008).
- [46] Ma C., Cao L., Wang X., Zhang L., Shi M., Characterization and Adsorption Capacity of a Novel High-Performance Polymeric Sorbent Synthesized in Supercritical Carbon Dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, **62**: 232-239 (2012).

- [47] Su W.-F., "Principles of Polymer Design and Synthesis", Springer Berlin Heidelberg (2013).
- [48] Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide, *Chemical Reviews*, **99**(2): P. 543-564 (1999)
- [49] Available From: [www.Wikipedia.Com](http://www.Wikipedia.Com).
- [50] Ihata O., Kayaki Y., Ikariya T., Synthesis of Thermoresponsive Polyurethane from 2-Methylaziridine and Supercritical Carbon Dioxide, *Angewandte Chemie*, **116**(6): 735-737 (2004).
- [51] Tan, B., Woods H.M., Licence P., Howdle S.M., Synthesis and CO<sub>2</sub> Solubility Studies of Poly (Ether Carbonate) S and Poly (Ether Ester) S Produced by Step Growth Polymerization, *Macromolecules*, **38**(5):1691-1698(2005)
- [52] Matyjaszewski K., Davis T.P., "Handbook Of Radical Polymerization", John Wiley & Sons, Inc., (2003).
- [53] Matyjaszewski K., Spanswick J., Controlled/Living Radical Polymerization, *Materials Today*, **8**(3): 26-33 (2005).
- [54] Polloni A.E., JG Veneral, EA Rebelatto., Enzymatic Ring Opening Polymerization of  $\Omega$ -Pentadecalactone Using Supercritical Carbon Dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, **119**: 221-228 (2017).
- [55] Guindani C., Dozoretz P., Veneral J.G., Enzymatic Ring Opening Copolymerization of Globalide and E-Caprolactone Under Supercritical Conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, **128**: 404-411 (2017).
- [56] Du L., Kelly J.Y., Roberts G.W., DeSimone J.M., Fluoropolymer Synthesis in Supercritical Carbon Dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, **47**(3): 447-457 (2009).
- [57] Kwon S., Lee K., Bae W., Kim H., Synthesis of a Biocompatible Polymer Using Siloxane-Based Surfactants in Supercritical Carbon Dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, **45**(3): 391-399 (2008).
- [58] Hwang H.S., Olesik S.V., Dispersion Polymerization of MMA in Supercritical CO<sub>2</sub> in the Presence of Poly (Poly (Ethylene Glycol) Methacrylate-Co-1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctylmethacrylate), *The Journal of Supercritical Fluids*, **39**(3): 409-415 (2007).
- [59] Hoshi T., T Sawaguchi, R Matsuno, T Konno., Polymer Composite Biomaterials from Polyethylene/Poly (Vinyl Acetate) Prepared in Supercritical Carbon Dioxide and Their Bulk and Surface Characterization, *The Journal of Supercritical Fluids*, **44**(3): 391-399 (2008).
- [60] Inoue S., Koinuma H., Tsuruta T., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, **7**(4): 287-292 (1969).
- [61] Desimone J., Maury E.E., Menciloglu Y.Z., Dispersion Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide, *Science*, **265**(5170): 356-359 (1994).
- [62] Kim B.G., Shin J., Sohn E.H., Chung J.S., Bae W., Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide Using Comb-Like Fluorinated Polymer Surfactants Having Different Backbone Structures, *The Journal of Supercritical Fluids*, **55**(1): 381-385 (2010).

- [63] Ahmed T.S., Desimone J.M., Roberts G.W., Kinetics of the Homopolymerization of Vinylidene Fluoride and Its Copolymerization with Hexafluoropropylene in Supercritical Carbon Dioxide: The Locus of Polymerization, *Macromolecules*, **42**(1): 148-155 (2008).
- [64] Costa L.I., Storti G., Morbidelli M., Galia A., The Rate of Polymerization in Two Loci Reaction Systems: VDF-HFP Precipitation Copolymerization in Supercritical Carbon Dioxide, *Polymer Engineering & Science*, **51**(10): 2093-2102 (2011).
- [65] Birkin N.A., NJ Arrowsmith, Park E.J., Richez A.P., Synthesis and Application of New CO<sub>2</sub>-Soluble Vinyl Pivalate Hydrocarbon Stabilisers Via RAFT Polymerisation, *Polymer Chemistry*, **2**(6): 1293-1299 (2011).
- [66] Ye W., Desimone J.M., Emulsion Polymerization of N-Ethylacrylamide in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, **38**(6): 2180-2190 (2005).
- [67] Ye W., Desimone J.M., Synthesis of Sugar-Containing Amphiphiles for Liquid and Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**(12): 4564-4566 (2000).
- [68] Ye W., Wells S., Desimone J.M., Well-Defined Glycopolymer Amphiphiles for Liquid and Supercritical Carbon Dioxide Applications, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **39**(21): 3841-3849 (2001).
- [69] Bratton D., Brown M., Howdle S.M., Suspension Polymerization of L-Lactide In Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of a Triblock Copolymer Stabilizer, *Macromolecules*, **36**(16): 5908-5911 (2003).
- [70] Bratton D., Brown M., Howdle S.M., Synthesis Oof Poly (Glycolide) In Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of a Hydrocarbon Stabiliser, *Chemical Communications*, 2004(7): 808-809 (2004).
- [71] Hussain Y.A., Liu T., Roberts G.W., Synthesis of Cross-Linked, Partially Neutralized Poly (Acrylic Acid) by Suspension Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**(35): 11401-11408 (2012).
- [72] Wang T., Ding J., Zhao X., Liu Y., Hao J., Suspension Polymerization of Poly (L-Lactide-Co-P-Dioxanone) in Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Polymers And The Environment*, **20**(1): 157-163 (2012).
- [73] Lee C.T., Psathas P.A., Johnston K.P., deGrazia J., Water-in-Carbon Dioxide Emulsions: Formation and Stability, *Langmuir*, **15**(20): 6781-6791 (1999).
- [74] Available From: [www.X-MOL.Com](http://www.X-MOL.Com).
- [75] Clarke M.J., Harrison K.L., Johnston K.P., Water in Supercritical Carbon Dioxide Microemulsions: Spectroscopic Investigation of a New Environment for Aqueous Inorganic Chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, **119**(27): 6399-6406 (1997).
- [76] Jacobson G.B., Lee C.T., Johnston K.P., Organic Synthesis in Water/Carbon Dioxide Microemulsions, *The Journal of Organic Chemistry*, **64**(4): 1201-1206 (1999).

- [77] Holmes J., DC Steytler, GD Rees, BH Robinson, [Bioconversions in a Water-In-CO<sub>2</sub> Microemulsion](#), *Langmuir*, **14**(22): 6371-6376 (1998).
- [78] Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reverón H., [Review of Supercritical Fluids In Inorganic Materials Science](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **38**(2): 242-251 (2006).
- [79] Tsivintzelis I., Pavlidou E., Panayiotou C., [Biodegradable Polymer Foams Prepared with Supercritical CO<sub>2</sub>-Ethanol Mixtures as Blowing Agents](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **42**(2): 265-272 (2007).
- [80] Tan B., Cooper A.I., [Functional Oligo \(Vinyl Acetate\) CO<sub>2</sub>-Philes for Solubilization and Emulsification](#), *Journal of the American Chemical Society*, **127**(25): 8938-8939 (2005).
- [81] Tan B., Lee J.-Y., Cooper A.I., [Synthesis of Emulsion-Templated Poly \(Acrylamide\) Using CO<sub>2</sub>-In-Water Emulsions and Poly \(Vinyl Acetate\)-Based Block Copolymer Surfactants](#), *Macromolecules*, **40**(6): 1945-1954 (2007).
- [82] Chen K., Grant N., Liang L., Zhang H., Tan B., [Synthesis of CO<sub>2</sub>-Philic Xanthate- Oligo \(Vinyl Acetate\)-Based Hydrocarbon Surfactants by RAFT Polymerization and their Applications on Preparation of Emulsion-Templated Materials](#), *Macromolecules*, **43**(22): 9355-9364 (2010).
- [83] Wang J., Xia Y., Wang W., Poliakoff M., [Synthesis of Mesoporous Silica Hollow Spheres in Supercritical CO<sub>2</sub>/Water Systems](#), *Journal of Materials Chemistry*, **16**(18): 1751-1756 (2006).
- [84] Partap S., Hebb A.K., Rehman I. ur., Darr J.A., [Formation of Porous Natural-Synthetic Polymer Composites Using Emulsion Templating and Supercritical Fluid Assisted Impregnation](#), *Polymer Bulletin*, **58**(5-6): 849-860 (2007).
- [۸۵] بختیاری دوست، او و همکاران [ساخت سیلیکاژل دانسیته پایین با استفاده از مایع‌های فوق بحرانی](#). نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۲**(۴): ۱ تا ۱۶ (۱۳۹۲).
- [86] Lee J.-Y., Tan B., Cooper A.I., [CO<sub>2</sub>-in-Water Emulsion-Templated Poly \(Vinyl Alcohol\) Hydrogels Using Poly \(Vinyl Acetate\)-Based Surfactants](#), *Macromolecules*, **40**(6): 1955-1961 (2007).
- [87] Available From: <http://edu.nano.ir>.
- [88] Adkins S.S., Chen X., Chan I., Torino E., Nguyen Q.P., [Morphology and Stability of CO<sub>2</sub>-In-Water Foams with Nonionic Hydrocarbon Surfactants](#), *Langmuir*, **26**(8): 5335-5348 (2010).
- [89] Harrison, K., Goveas J., Johnston K.P., EA O'Rear III., [Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with a Fluorocarbon-Hydrocarbon Hybrid Surfactant](#), *Langmuir*, **10**(10): 3536-3541 (1994)345
- [90] Eastoe J., Downer A., Paul A., Steytler D.C., [Fluoro-Surfactants at Air/Water and Water/CO<sub>2</sub> Interfaces](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**(22): 5235-5242 (2000).
- [91] Eastoe J., Paul A., Downer A., Steytler D.C., Rumsey E., [Effects of Fluorocarbon Surfactant Chain Structure on Stability of Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions. Links Between Aqueous Surface Tension and Microemulsion Stability](#), *Langmuir*, **18**(8): 3014-3017 (2002).

- [92] Loeker F., Marr P.C., Howdle S.M., [FT-IR Analysis of Water in Supercritical Carbon Dioxide Microemulsions Using Monofunctional Perfluoropolyether Surfactants](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, **214**(1-3): 143-150 (2003).
- [93] Woods H.M., Silva M.M.C.G., Nouvel C., [Materials Processing in Supercritical Carbon Dioxide: Surfactants, Polymers and Biomaterials](#), *Journal of Materials Chemistry*, **14**(11): 1663-1678 (2004).
- [94] Adamsky F., Beckman E., [Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide in Supercritical Carbon Dioxide](#), *Macromolecules*, **27**(1): 312-314 (1994).
- [95] Ye W.-J., Keiper J.S., Desimone J.M., [Polymeric Nanoparticles from Supercritical CO<sub>2</sub> Microemulsion Polymerization](#), *Chinese Journal of Polymer Science*, **24**(01): 95-101 (2006).
- [96] Da Rocha, S.R., Dickson J., Cho D., Rossky P.J., [Stubby Surfactants for Stabilization of Water and CO<sub>2</sub> Emulsions: Trisiloxanes](#). *Langmuir*, **19**(8): 3114-3120 (2003).
- [97] Hollamby M.J., Trickett K., Mohamed A., Cummings S., Tabor R.F., Myakonkaya O., Gold S., Rogers S., Heenan R.K., Eastoe J., [Tri-Chain Hydrocarbon Surfactants as Designed Micellar Modifiers for Supercritical CO<sub>2</sub>](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **48**(27): 4993-4995 (2009).
- [98] Da Rocha S.R., Harrison K.L., Johnston K.P., [Effect of Surfactants on the Interfacial Tension and Emulsion Formation Between Water and Carbon Dioxide](#), *Langmuir*, **15**(2): 419-428 (1999).
- [99] Swami, A., Kumar A., Selvakannan P.R., Mandal S., [Langmuir-Blodgett Films of Laurylamine-Modified Hydrophobic Gold Nanoparticles Organized at the Air-Water Interface](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **260**(2): 367-373 (2003).
- [100] Dinsmore, A.D., Hsu M.F., Nikolaidis M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A., [Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles](#), *Science*, **298**(5595): 1006-1009 (2002).
- [101] Worthen A.J., Bryant S.L., Huh C., Johnston K.P., [Carbon Dioxide-In-Water Foams Stabilized with Nanoparticles CarbonDioxide-In-WaterFoams Stabilized and Surfactant Acting in Synergy](#), *Aiche Journal*, **59**(9): 3490-3501 (2013).
- [102] Li J., Hitchcock A.P., Sto Ver H.D., [Pickering Emulsion Templated Interfacial Atom Transfer Radical Polymerization for Microencapsulation](#), *Langmuir*, **26**(23): 17926-17935 (2010).
- [103] Sagisaka, M., Yoda S., Takebayashi Y., Otake K., [Effects of CO<sub>2</sub>-Philic Tail Structure on Phase Behavior of Fluorinated Aerosol-OT Analogue Surfactant/Water/Supercritical CO<sub>2</sub> Systems](#), *Langmuir*, **19**(20): 8161-8167 (2003).
- [104] Available from: [www.semanticscholar.org](http://www.semanticscholar.org).
- [105] Klostermann M., Foster T., Schweins R., [Microstructure of Supercritical CO<sub>2</sub>-in-Water Microemulsions: A Systematic Contrast Variation Study](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**(45): 20289-20301 (2011).

- [106] Butler R., Hopkinson I., Cooper A., [Synthesis of Porous Emulsion-Templated Polymers Using High Internal Phase CO<sub>2</sub>-In-Water Emulsions](#), *Journal of the American Chemical Society*, **125**(47): 14473-14481 (2003).
- [107] Boyère C., Favrelle A., Léonard A.F., Boury F., [Macroporous Poly \(Ionic Liquid\) and Poly \(Acrylamide\) Monoliths from CO<sub>2</sub>-In-Water Emulsion Templates Stabilized by Sugar-Based Surfactants](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **1**(29): 8479-8487 (2013).
- [108] Boyère C., et al., [Synthesis of Microsphere-Loaded Porous Polymers by Combining Emulsion and Dispersion Polymerisations in Supercritical Carbon Dioxide](#). *Chemical Communications*, **4**(67): 8356-8358 (2012).
- [109] Tang J., W Sun, Tang H., Radosz M., Shen Y., [Enhanced CO<sub>2</sub> Absorption of Poly \(Ionic Liquid\) S](#). *Macromolecules*, **38**(6): 2037-2039 (2005).
- [110] Wilke, A., et al., [Enhanced Carbon Dioxide Adsorption by a Mesoporous Poly \(Ionic Liquid\)](#). *ACS Macro Letters*, **1**(8): 1028-1031 (2012).
- [111] O'Connor P., R Yang, WM Carroll, Y Rochev., [Facile Synthesis of Thermoresponsive Block Copolymers of N-Isopropylacrylamide Using Heterogeneous Controlled/Living Nitroxide-Mediated Polymerizations In Supercritical Carbon Dioxide](#), *European Polymer Journal*, **48**(7): 1279-1288 (2012).
- [112] Grignard BC Calberg, Jérôme C., Wang W., [Supported ATRP of Fluorinated Methacrylates in Supercritical Carbon Dioxide: Preparation of ScCO<sub>2</sub> Soluble Polymers with Low Catalytic Residues](#), *Chemical Communications*, (44): P. 5803-5805 (2008).
- [113] Takamoto T., Uyama H., Kobayashi S., [Lipase-Catalyzed Synthesis of Aliphatic Polyesters in Supercritical Carbon Dioxide](#), *E-Polymers*, **1**(1): (2001).
- [114] Bergeot V., Tassaing T., Besnard M., Cansell F., [Anionic Ring-Opening Polymerization of E-Caprolactone in Supercritical Carbon Dioxide: Parameters Influencing the Reactivity](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **28**(2-3): 249-261 (2004).
- [115] Shiho H., Desimone J.M., [Dispersion Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide](#), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **38**(20): 3783-3790 (2000).
- [116] Beuermann S., Imran-Ul-Haq M., ["Homogeneous Phase Polymerization of Vinylidene Fluoride In Supercritical CO<sub>2</sub>: Surfactant Free Synthesis and Kinetics. in Macromolecular Symposia"](#), Wiley Online Library (2007).
- [117] [EP0770099B1](#). (1995).
- [118] Fukui K K.T., Yokota H, Toriuchi Y, Kuniyoshi, K., [US Patent 352228A](#), (1970).
- [119] [French Patent:FR1524533](#), (1968).
- [120] PCT Patent:[WO1996037535A1](#), (1995).
- [121] Reverchon E., Cardea S., Rapuano C., [Formation of Poly-Vinyl-Alcohol Structures by Supercritical CO<sub>2</sub>](#). *Journal of Applied Polymer Science*, **104**(5): 3151-3160 (2007).