

·综述·

二氧化碳刺激响应型聚合物的研究进展

丁明宇 蒋钱宇 武鹏超 靳海宝* 杨晓玲* 林绍梁*

(上海市先进聚合物材料重点实验室 华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘要 二氧化碳(CO₂)刺激响应型聚合物是指在向聚合物体系中引入或排除CO₂后, 聚合物物理结构与化学性质等发生可逆变化的“智能”大分子, 在各科学领域具有广阔的应用前景. 本文从CO₂响应基团出发, 分类介绍不同种类CO₂响应基团的作用机理, 随后依次综述了CO₂响应型聚合物的合成、表征、智能体系及其应用领域. 最后讨论与总结该类聚合物材料现存的挑战, 并对其未来应用前景与发展方向进行了展望.

关键词 CO₂刺激响应型聚合物, 可逆调控, 聚合物自组装, 功能应用

引用: 丁明宇, 蒋钱宇, 武鹏超, 靳海宝, 杨晓玲, 林绍梁. 二氧化碳刺激响应型聚合物的研究进展. 高分子学报, 2025, 56(5), 690–704

Citation: Ding, M. Y.; Jiang, Q. Y.; Wu, P. C.; Jin, H. B.; Yang, X. L.; Lin, S. L. Advances in CO₂ stimuli-responsive polymers. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(5), 690–704

刺激响应型聚合物是一类具有“智能”行为的大分子体系, 伴随外部环境的变化(如温度、pH等)引起分子结构或微纳结构发生相应改变, 从而影响其物理化学性质, 进而展现出宏观性能上的变化^[1,2]. 由于出色的环境适应性和独特的实时响应能力, 该类聚合物在药物控释、纳米催化、分子传感等领域中具有重要的应用前景^[3–6]. 然而传统的刺激源在应用过程中存在多方面限制, 例如pH响应型聚合物在连续使用时需要向体系反复添加酸和碱, 造成系统污染并削弱其可重复性. 此外, 温度、光辐射等物理刺激源可能会导致生物组织受损^[7,8]. 因此, 寻找具有良好生物相容性、可逆循环稳定性、环境友好性的新型刺激源十分重要^[9].

二氧化碳(CO₂)由于其无毒、响应速度快、成本低廉等独特优势, 近年来在新型刺激源的开发中备受关注^[10]. 众所周知, CO₂是细胞内的关键代谢产物, 具有良好的生物相容性和膜通透性^[11]. 此外, CO₂可以与某些反应基团进行质子

化反应, 利用惰性气体的通入或加热反应体系, 可逆恢复至初始状态, 可循环性强且响应过程中无副产物的积累^[12,13]. 基于CO₂刺激响应性构筑的智能聚合物体系, 在与CO₂结合前后, 聚合物体系的pH、Zeta电位、电导率等理化性质可以发生可逆的转变, 使得该类聚合物可以广泛应用于纳米催化、药物释放、荧光传感等领域^[14].

本文围绕CO₂刺激响应型聚合物的合成与应用, 系统综述了不同种类CO₂响应基团的作用机制、详细阐述了该类聚合物的合成策略、结构及性能表征方法, 进而总结了基于该类聚合物如何构筑多种智能响应材料及其功能应用, 并对其未来发展方向进行展望.

1 CO₂响应基团

CO₂刺激响应型聚合物的传统制备方法是通过设计和合成CO₂响应基团, 并将其引入到聚合物侧链中, 通过CO₂与特定基团的化学反应来赋予其响应特性, 具体响应机理可用Bronsted酸碱

2024-10-09收稿, 2024-12-11录用, 2025-02-18网络出版.

* 通信联系人, E-mail: haibaojin@ecust.edu.cn; xlyang@ecust.edu.cn; slin@ecust.edu.cn

doi: 10.1177/j.issn1000-3304.2024.24250; CSTR: 32057.14.GFZX.2024.7330

理论进行描述^[15]. 根据 CO₂ 响应基团的不同, 传统的 CO₂ 响应聚合物可分为胍基类、脒基类、咪唑基类和叔胺基类 4 种类型.

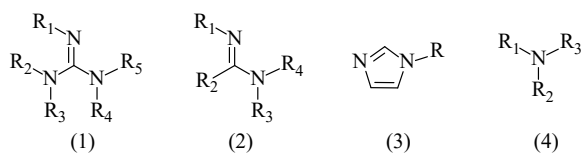


Fig. 1 Chemical structures of CO₂-responsive groups.

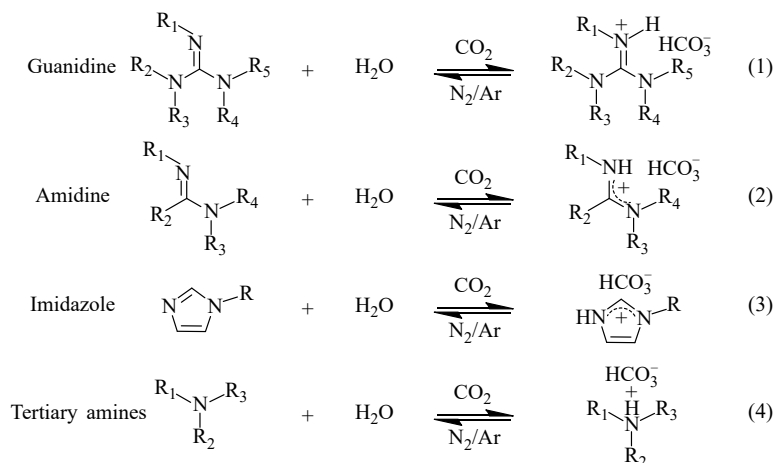


Fig. 2 Functional groups and molecular transitions involved in CO₂-responsive polymers.

1.2 脒基

脒基中含有 2 个氮原子, 其 pK_a 值在 5~12 之间(图 1 中(2)), 碱性较胍基略弱, 在水介质中通入或脱除 CO₂ 即可实现可逆地质子化与去质子化(图 2 中(2)). 脒基的碱性可以通过在氮原子或中心碳原子上引入芳香族取代基进行调节, 碱性越大, 脒基与 CO₂ 的反应平衡常数越大(10²~10⁵), 响应速度也越快^[17,18]. 但是由于脒基复杂的结构, 使得含脒基单体的合成步骤烦琐. 此外, 脒基在水溶液中会发生一定程度的水解, 使得定量计算 CO₂ 通入量与脒基质子化程度的关系比较困难. 这些因素在一定程度上限制了它在 CO₂ 响应基团领域的发展^[19].

1.3 咪唑基

咪唑基是一类含有 2 个氮原子的平面五元杂环分子(图 1 中(3)), 其碱性较强, 在与 CO₂ 反应后, 能够形成稳定的质子化咪唑鎓盐^[20], 且在通入 N₂/Ar 后发生可逆的去质子化(图 2 中(3)). 此外, 咪唑基团广泛存在于氨基酸、DNA 等生物活性分子中, 将其作为 CO₂ 响应型聚合物的功能单元, 可以进一步提高聚合物的生物相容性^[21,22].

1.1 胍基

胍基是一类胺衍生基团, 在 1 个碳原子上共价连接 3 个氮原子(图 1 中(1)), 其 pK_a 值约为 13.5, 是一种超级有机碱. 如图 2 中(1)所示, 胍基可以与 CO₂ 结合发生质子化反应生成碳酸氢胍盐或氨基甲酸胍盐, 但通入惰性气体难以使其回复, 通常需要借助加热来实现去质子化过程. 因此, 这种特性使其适合应用于高温环境中^[16].

1.4 叔胺基

叔胺基含有一个氮原子, 是一类常见的弱碱性分子(图 1 中(4)), 其 pK_a 值约为 7~8, 是研究较为广泛的一类 CO₂ 响应基团. 如图 2 中(4)所示, 叔胺基与 CO₂ 的质子化反应是一个平衡反应, 通过加入惰性气体进行去质子化过程, 实现对 CO₂ 的可逆响应. 通过调节 CO₂ 气体的通入量及强度, 控制其反应速率, 从而进一步调控质子化程度, 实现 CO₂ 刺激响应体系的定量调控^[23,24]. 此外, 许多聚合物单体中都含有叔胺基团, 如 *N,N*-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)、*N,N*-二乙氨基甲基丙烯酸乙酯(DEAEMA)等. 这种合成优势使得叔胺基类 CO₂ 刺激响应型聚合物具有较高的商业可行性和较低的成本^[25,26].

1.5 第二代 CO₂ 响应基团

由于 CO₂ 本身的化学惰性以及有限的反应活性, 使得传统 CO₂ 响应体系灵敏度低、重复性差. 因此研究者们尝试将受阻路易斯酸碱对(frustrated Lewis pair, FLP)引入到 CO₂ 刺激响应型聚合物体系当中以改变这种窘境^[27]. FLP 是由一对互补的, 具有大体积基团的路易斯酸和路易斯碱组成, 这些基团对中心原子施加了强烈的空

间屏蔽效应, 阻碍了路易斯酸碱对加合物的形成^[28]. 但中心原子间仍保持着相互吸引的能力, 形成具有内部受限化学空腔结构的类配位复合物——受阻路易斯酸碱对.

CO₂作为一种原子气体分子, 分子尺寸为0.33 nm, 具有的不饱和化学键C=O可以被结构合适的受阻路易斯酸碱对所激活, 形成一种动态的气体桥联式的化学结构^[29-32]. 如图3所示, 含

磷路易斯碱——三(均三甲苯基)磷(TP)、含硼路易斯酸——三(五氟苯基)硼(TB)作为一组理想的受阻路易斯酸碱对, 能够快速地捕捉并结合CO₂分子, 形成P—CO₂—B气桥. 该气桥表现出动态的热可逆性, 可在高温下发生解离, 还可以在CO₂诱导下可逆形成和重组, 实现可逆循环的结合过程.

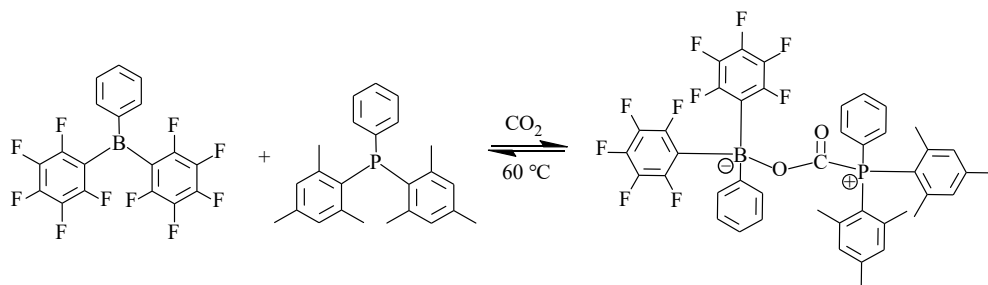


Fig. 3 Molecular transition during the second-generation CO₂-response systems.

Table 1 Name, chemical structure, pK_a values, and related references of CO₂-responsive polymers.

Name	Structure	pK _a (monomer)	pK _a (homopolymer)	Ref.
DMAEMA		8.3	7.4	[33]
DEAEMA		8.8	7.5	[33], [34]
DMAEMA		9.1	8.4	[12], [26]
DMAEMA		9.2	8.8	[12], [26]

2 CO₂刺激响应型聚合物的合成

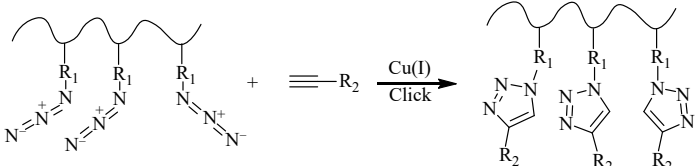
近年来, 科学家们在CO₂刺激响应型聚合物领域发表了许多研究, 该类聚合物的合成主要使用前修饰法和后修饰法. 前修饰法包括自由基聚合(FRP)、可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)、原子转移自由基聚合(ATRP)、氮氧自由基调控聚合(NMP)等多种聚合技术. 后修饰法通常使用聚合后改性技术, 使用点击化学等反应实现CO₂响应基团的引入. 具体合成方案如表2所示.

例如: Zhu等^[35]合成了一种含脒基的苯乙烯衍生物, 并将其掺入到苯乙烯的乳液聚合中, 开发出一种易凝固/可再分散的聚苯乙烯乳胶体系. Huo等^[36]运用ATRP技术和Click反应制备了CO₂响应型杂臂星形共聚物PEG-PS-PDEAEMA.

Feng等^[34]使用含PEO的链转移剂, 通过两步RAFT聚合制备了CO₂响应型线性三嵌段共聚物OFE. Darabi等^[37]使用VA-044引发剂和SG1作为亚硝基氧化物组成的双组分引发体系进行NMP聚合制备了具有CO₂响应性的聚(DEAEMA-co-S). Zhang等^[18]首先通过RAFT聚合制备聚对氯甲基苯乙烯(PCMS), 随后通过叠氮基元取代氯基, 将PCMS进一步改性为具有较高反应活性的聚对叠氮甲基苯乙烯(PAMS). 最后, 通过Cu(I)催化的环加成点击反应将叠氮基元与N'-炔丙基-N,N'-二甲基乙酰胺偶联, 得到分子量分布较窄的含脒基聚合物.

根据目标聚合物的结构、应用等进行合理选择, 可以制备出具有优异性能的CO₂响应聚合物.

Table 2 Synthesis of CO₂-responsive polymers.

Classify	Synthesis method	Reaction equation
Pre-modification	Free radical polymerization(FRP)	Initiation $\begin{cases} I \longrightarrow 2R\cdot \\ R\cdot + M \longrightarrow RM\cdot \end{cases}$ Propagation $\begin{cases} RM\cdot + M \longrightarrow RM_2\cdot \\ \vdots \\ RM_{n-1}\cdot + M \longrightarrow RM_n\cdot \end{cases}$ Termination $RM_n\cdot \longrightarrow \text{Dead products}$
	Reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT)	Initiation Initiator $\xrightarrow[f]{K_d} I\cdot$ $I\cdot \xrightarrow[f]{\text{Monomer}} P_1\cdot$ Preequilibrium $\begin{cases} P_j\cdot + \text{S-C(=S)-R} \xrightleftharpoons[K_{frag}]{K_{add}} P_j\text{-S-C(=S)-R} \xrightleftharpoons[K_{frag}]{K_{add}} P_j\text{-S-C(=S)-Z} + R\cdot \\ R\cdot \xrightarrow[K_{p, rein}]{\text{Monomer}} P_1\cdot \end{cases}$ Propagation $P_i\cdot \xrightarrow[K_{p(i)}]{\text{Monomer}} P_{i+1}\cdot$ Core equilibrium $P_i\cdot + \text{S-C(=S)-P}_j \xrightleftharpoons[K_{frag}]{K_{add}} P_j\text{-S-C(=S)-P}_i \xrightleftharpoons[K_{frag}]{K_{add}} P_j\text{-S-C(=S)-Z} + P_i\cdot$ Termination $P_i\cdot + P_j\cdot \xrightarrow{K_t^{ij}} P_{i+j}$
	Atom transfer radical polymerization (ATRP)	$P_n\text{-X} + \text{M}^m/\text{L} \xrightleftharpoons[K_{deact}]{K_{act}} P_n^* + \text{X-M}^{m+1}/\text{L}$ $P_n^* \xrightarrow{K_p} P_n\text{-P}_n$
	Nitroxide-mediated polymerization (NMP)	$R^1\text{-N(R}^2\text{)-O} \xrightleftharpoons[2]{1} R^1\text{-N(R}^2\text{)-O}\cdot + R_n\cdot \longrightarrow \text{Dead products}$ $R_n\cdot \xrightarrow[nM]{3} \text{Dead products}$
Post-modification	Postpolymerization modification	

3 CO₂响应型聚合物的表征技术

3.1 结构表征

3.1.1 核磁共振波谱技术

核磁共振波谱技术是一种将核磁共振现象应用于测定分子结构的谱学技术，能够提供分子的化学结构和分子动力学的信息，已成为分子结构解析以及物质理化性质表征的常规技术手段. 在二氧化碳刺激响应型聚合物领域，核磁共振氢谱常用于确定聚合反应的发生，并对聚合物的分子量、聚合度等进行初步估计. Huo 等^[36]运用 ATRP 技术和 Click 反应制备了具有 CO₂ 响应性的杂臂星形共聚物 PEG-PS-PDEAEMA. 如图 4(a)所示，通过对不同的阶段性产物进行核磁共振氢谱对比，根据不同峰的化学位移与峰面积

的变化确定了该 CO₂ 刺激响应型聚合物的成功合成.

3.1.2 傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱(FTIR)是一种利用干涉图谱分析物质化学结构的有力工具，通过测量样品对特定频率红外光的吸收来识别和定量分析分子中的化学键和官能团. 在二氧化碳刺激响应型聚合物的研究中，FTIR 被广泛应用于检测聚合物链的生长，评估聚合物化学结构，确定目标官能团的存在(胺基、脒基等)，为设计新型二氧化碳刺激响应型聚合物提供了科学依据. Yuan 等^[38]首先通过 PEG-DDMAT 和 CMS 单体进行 RAFT 聚合制备了 PEG-*b*-PCMS，随后，将其与 NaN₃ 反应得到 PEG-*b*-PAMS. 最后，将其与炔基 *N,N*-二甲基乙酰脒进行点击反应合成了两性性共聚物

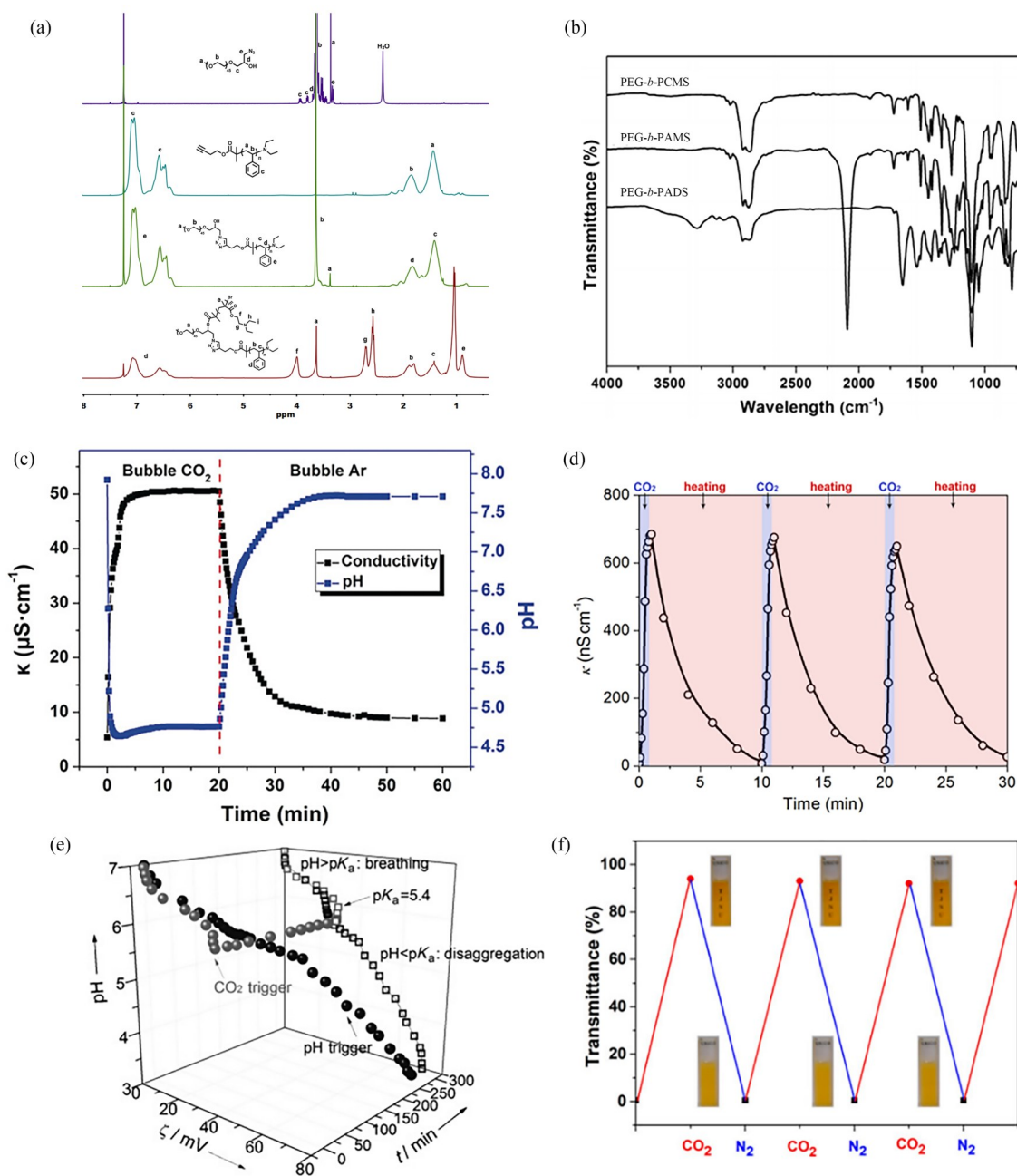


Fig. 4 (a) ¹H-NMR technique to trace the products in different stages (Reprinted with permission from Ref.[36]; Copyright (2017) The Royal Society of Chemistry). (b) FTIR spectra of products in different stages (Reprinted with permission from Ref.[38]; Copyright (2016) Springer). (c) The pH change of PEG₄₅-*b*-P(DEAEMA₃₆-*co*-TPEMA₆) dispersion in water (1 mg·mL⁻¹) during the CO₂/Ar bubbling (Reprinted with permission from Ref.[39]; Copyright (2019) Willy-VCH GmbH). (d) The conductivity change of the FLP polymer (P1 + P2) in toluene plotted versus time upon alternating CO₂ and thermal stimuli (Reprinted with permission from Ref.[40]; Copyright (2018) Willy-VCH GmbH). (e) Zeta potential and pH of PEO-*b*-PAD solution after CO₂ treatment in controlled titration experiments (Reprinted with permission from Ref.[41]; Copyright (2011) Willy-VCH GmbH). (f) Transmittance changes of aqueous solution of P(Fe-N-EO₂MA)₄₇ (0.5 wt%) upon the CO₂/N₂ bubbling (Reprinted with permission from Ref.[25]; Copyright (2023) American Chemical Society).

PEG-*b*-PADS. 如图4(b)所示, 使用FTIR对不同阶段的聚合物产物进行分析, 通过不同特征峰的位置, 以及特征峰的消失与生成, 证明了目标聚合物的成功合成。

3.2 性能表征

CO₂刺激响应型聚合物, 其在接受CO₂刺激时, 聚合物链上的CO₂响应基团会发生可逆的质子化反应, 使聚合物链带正电且亲水性增强, 同

时产生氢离子、碳酸氢根离子、氨基甲酸盐离子等, 使得溶液pH值、电导率、Zeta电位和浊度发生相应变化. 相反地, 使用惰性气体脱除聚合物溶液中的CO₂时, 去质子化反应的发生使得这些物理/化学性质可逆回复. 通过对这些相应参数的测定, 可以定性定量地分析其CO₂响应能力.

3.2.1 pH值

pH值是衡量溶液酸碱程度的一个度量, 反映溶液中氢离子浓度的大小. Zhang等^[39]以PEG₄₅-*b*-P(DEAEMA₃₆-*co*-TPEMA₆)聚合物为例, 通过表征其水溶液在交替通入CO₂/N₂后pH值的变化, 进一步研究了其对CO₂的响应能力. 在通入CO₂后, 溶液pH值从7.9下降至4.7(图4(c)), 这表明DEAEMA₃₆段上的叔胺基团部分发生质子化. 通入Ar后, 去质子化作用使得pH值逐渐上升至初始状态, 但恢复过程较慢. 以常见的PDEAEMA为例: 由于CO₂分子是一种弱酸, 可以与PDEAEMA之间发生质子化反应. PDEAEMA的质子化程度 δ 取决于其pK_a值, 其水溶液的pH值变化与 δ 密切相关. 因此, 具有不同pK_a值的CO₂响应型聚合物其pH值变化的阈值也有所不同.

3.2.2 电导率

电导率是衡量材料导电能力的指标, 在溶液中, 其与溶液中离子的种类、浓度以及溶液的性质等因素有关. Yan等^[40]构建了2种互补的路易斯酸性和碱性共聚物P1和P2, 通过与CO₂的结合驱动胶束的形成. 向P1和P2的甲苯溶液中通入CO₂, 溶液电导率从7.5 nS·cm⁻¹显著提高到680 nS·cm⁻¹(图4(d)), 这表明CO₂与FLP聚合物形成了带电的桥联结构. 随后通过加热溶液, 电导率恢复到初始值, 这是由于CO₂气桥受到破坏而断裂. 该过程至少可以重复3个循环, 证明该体系具有显著的CO₂可逆响应能力.

3.2.3 Zeta电位

Zeta电位常用来描述溶液中粒子的表面电荷状态, 与分散体系的稳定性密切相关. Yuan等^[41]制备了CO₂响应型聚合物PEO-*b*-PAD, 其在水溶液中可以通过亲疏水相互作用自组装形成囊泡结构. 随后使用Zeta电位计测量了CO₂响应过程中囊泡表面电荷的变化, 如图4(e)所示, 初始Zeta电位较弱约为0.5 mV. 随着CO₂的通入, Zeta电位攀升至28.6 mV, 表明脒基与CO₂发生质子化而带正电荷, 使得囊泡表面电荷增多.

3.2.4 浊度

浊度指溶液对光线通过时所产生的阻碍程度, 是衡量溶液透明度的指标. Wang等^[25]首次合成了一种温度/pH/CO₂/氧化还原四重响应型含二茂铁均聚物P(Fc-N-EO₂MA)₄₇, 通过将CO₂通入到浑浊的聚合物水溶液中, CO₂与胺基形成碳酸氢铵, 大大地提高了聚合物的亲水性, 使得P(Fc-N-EO₂MA)₄₇变得可溶, 溶液的透射率从0.5%升高至94% (<30 s)(图4(f)). 随后使用N₂脱除CO₂, 使得溶液透明度降低.

综上所述, 这些结构与性能表征方法为研究CO₂刺激响应型聚合物提供了有效手段. 随着科学技术的进步, 开发高精度和高通量的表征方法, 可以更好地量化响应过程中的动态变化.

4 CO₂刺激响应型智能体系

4.1 CO₂响应组装体

自组装是指在非共价相互作用及其协同效应的驱动下, 组装单元能够自发地、有序地聚集, 从而逐步构建出稳定有序结构的过程. CO₂响应组装体能够通过CO₂的调控, 改变嵌段共聚物中亲/疏水链段的比例以及电荷的分布, 从而改变组装体的结构^[42]. 2013年, Zhao等^[43]设计合成了一系列S嵌段长度不同的三嵌段共聚物OSA并将其自组装分别形成球形胶束、蠕虫状纤维和囊泡. 如图5(a)所示, 通过向体系中引入CO₂后A嵌段中的叔胺基团发生质子化, 链段间的相互排斥作用增加, 驱动组装体形貌转变. 通入N₂后, 组装体尺寸与形貌发生可逆转变.

2021年, Yan^[44]等受动态共价化学的启发, 设计了一组双位点的FLP单体BP_n ($n=6, 8, 10$), 可以与CO₂等气体形成具有微小结构差异的气桥, 并通过原位交换, 驱动聚合物膜分别进行拉伸、弯曲和突出, 实现组装体形貌的转变(图5(b)). 随后, 该课题组^[45]进一步探究了不同气桥在分子构型和分子偶极两方面的差异, 实现了不同气体对组装体纳米结构的相态演化调控.

4.2 CO₂响应乳胶

乳液聚合作为一种重要的聚合方法, 常用于制造涂料、黏合剂等聚合物胶体. 在实际生产中, 控制胶体本身稳定性至关重要, 传统的方法是通过外加物理或化学作用确保其在储存、运输等过程中保持良好的胶体稳定性. 而CO₂响应乳

胶可以通过 CO_2 的吸附与脱除实现乳化剂或乳胶粒的聚集与分散,能够显著的减少生产成本,具

有重要的实际意义^[46]. 2006 年, Jessop 课题组首次报道了一种基于脒基的表面活性剂, 交替通入

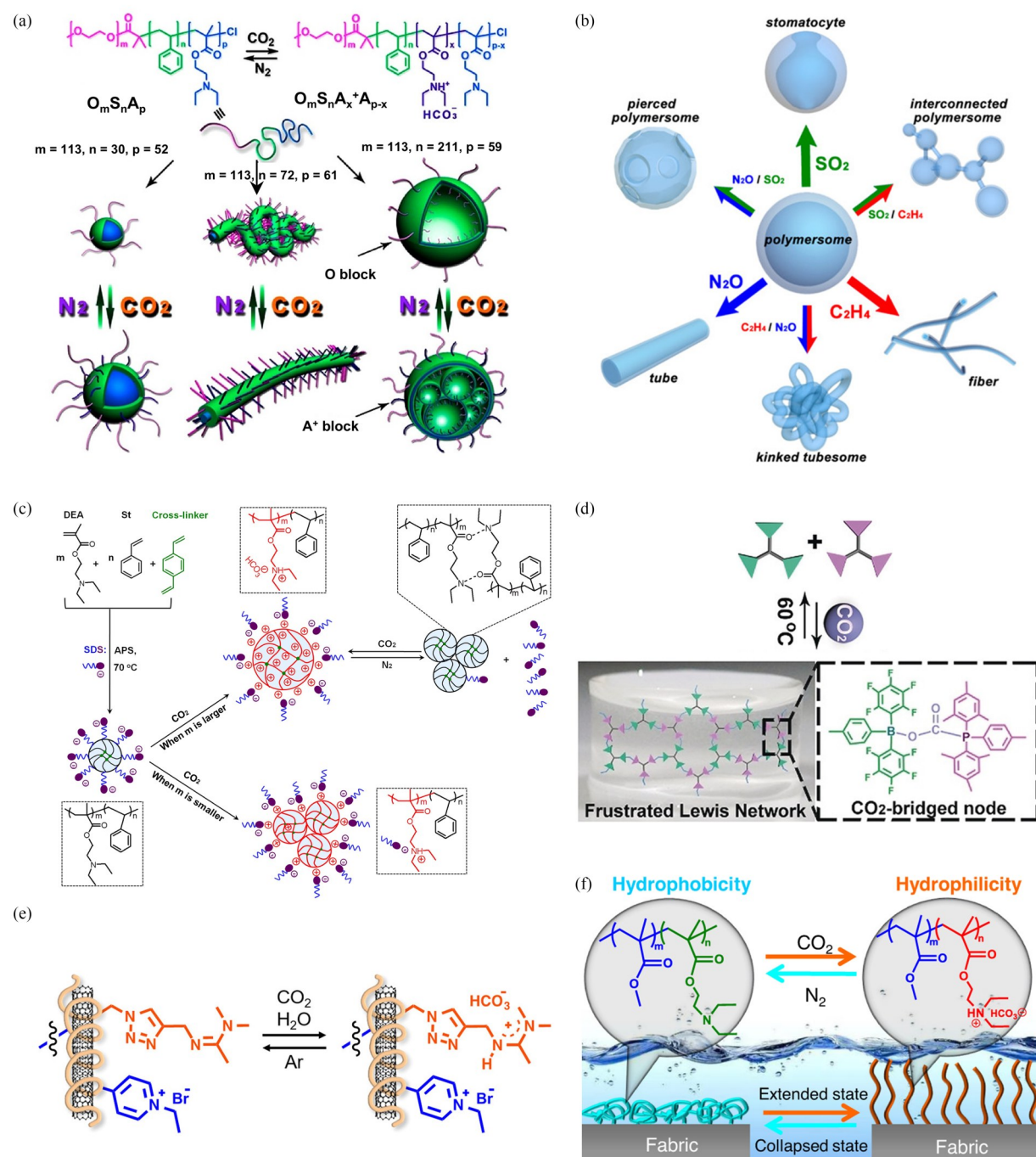


Fig. 5 (a) CO_2 -switchable triblock copolymer OSA and their CO_2 -driven controlled deformation (Reprinted with permission from Ref.[43]; Copyright (2013) American Chemical Society). (b) The polymersome reshapes into diversified morphologies through *in situ* gas exchange (Reprinted with permission from Ref.[44]; Copyright (2021) American Chemical Society). (c) Schematic fabrication of P(DEA-St) latex using SDS as an emulsifier and CO_2 response mechanism (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2020) Elsevier). (d) Gas-constructed polymer gel formed by 3D cross-linking of CO_2 and multivalent FLP monomers (Reprinted with permission from Ref.[53]; Copyright (2019) Willy-VCH GmbH). (e) Schematic of surface functionalization of a chemical impedance CO_2 sensor (Reprinted with permission from Ref.[56]; Copyright (2018) American Chemical Society). (f) Schematic illustration of the surface-wetting mechanism of PMMA-co-PDEAEMA-coated fabric membrane under CO_2/N_2 stimulation (Reprinted with permission from Ref.[59]; Copyright (2023) Springer).

CO₂/N₂后溶剂分子可发生极性转变^[47]. 这种可逆的动态变化为其他研究者开启了CO₂响应乳胶的新思路. 2020年, Feng等^[48]以二乙烯基苯为交联剂, 十二烷基硫酸钠(SDS)为阴离子乳化剂, 通过乳液共聚制备了一系列PDEA含量不同的轻度交联的P(DEA-St)乳胶. 如图5(c)所示, 部分PDEA与CO₂发生可逆质子化/去质子化反应, 使得乳胶在溶胀/去溶胀之间稳定转换. 2023年, Yan课题组^[49]开发了一种以CO₂为燃料的可瞬态呼吸的纳米凝胶体系, CO₂与FLP间产生的动态气桥不仅能诱导凝胶的可逆相变, 还能切换系统对聚碳酸酯合成的催化活性.

4.3 CO₂响应凝胶

聚合物凝胶作为一种具有三维网络结构的软材料, 由交联的聚合物链和分散介质组成, 具有独特的理化性质. CO₂响应凝胶的聚合物链中含有大量CO₂响应基团, 当CO₂分子溶解于凝胶中时, 二者发生反应导致凝胶网络发生膨胀或收缩等变化, 甚至是凝胶-溶胶转变, 在多个领域具有广阔的应用前景^[50-52]. 2018年, Yan课题组^[53]设计出一对三叶草型路易斯酸碱对分子(B3/P3), 基于FLP和CO₂桥联形成的分子网络结构, 将CO₂作为分子胶水构建宏观凝胶体系(图5(d)). 这种动态气桥结合了共价键和主族元素配位键的特性, 赋予凝胶动态可调的特质. 外部CO₂浓度水平可调节凝胶的黏弹性、机械性能和自愈合性能, 突破了惰性气体在宏观材料中的应用限制. 随后, 他们^[54]继续开发基于FLP化学的CO₂响应动态凝胶体系, 成功开发出一种具有良好自愈合性能的CO₂响应双交联聚合物凝胶. CO₂的浓度变化可以调节凝胶中气桥节点的密度从而控制凝胶的强度和韧性. 这项研究为新型CO₂响应凝胶材料的开发提供了新方向.

4.4 CO₂响应复合材料

研究者们尝试将CO₂响应型聚合物与无机材料等进行复合, 制备CO₂响应型杂化材料, 用于改善无机材料的稳定性、生物相容性, 同时也赋予CO₂响应型聚合物更丰富的功能. 2013年, Guo等^[55]通过在碳纳米管侧壁上接枝含有脒基的CO₂响应聚合物, 开发了一套“智能”单壁碳纳米管(SWCNT)系统, 其不同溶剂中的溶解度可以通过CO₂可逆地调控. 2018年, Walsh课题组^[56]开发了一种基于SWCNT的化学电阻式二氧

化碳传感器, 其中含有CO₂响应性的含脒嵌段共聚物P(Q4VP-*b*-VBAm). 如图5(e)所示, 在潮湿的环境下, 脒基会与CO₂进行质子化反应使得盐浓度升高, 并在碳纳米管中释放空穴载流子, 提升复合材料的电导率. 当通入惰性气体时, 电导率发生可逆下降. 该传感器对CO₂具有良好选择性, 可应用于潮湿空气中CO₂的检测工作.

4.5 CO₂响应膜

调控宏观物体的表面特性(如湿润性、液体排斥性等)在基础研究和应用方面具有重要意义. 典型例子就是基于膜的油/水分离, 但实际应用中油/水混合物体系复杂甚至存在多种不相溶物质共存, 迫切地需要具有可调湿润性的智能膜以应用于多类型的油/水分离^[57]. 将CO₂响应基团的质子化与去质子化反应, 用于调控膜表面亲疏水性及电荷密度, 是设计具有可调湿润性膜的优选. 2015年, Yuan^[58]等利用静电纺丝技术制备了PMMA-*co*-PDEAEMA纳米纤维膜, 在CO₂/N₂交替通入下, 其亲疏水性发生可逆转变, 实现了双向油水分离. 2023年, Dong等^[59]受自然界毛细现象启发, 提出了一种基于毛细管力驱动的约束自组装制膜策略, 成功制备了可用于各种油/水分离系统的CO₂响应分离膜(图5(f)). 通过操纵毛细管力, PMMA-*co*-PDEAEMA可以均匀地黏附在膜上, 以改变膜表面润湿性. 其在各种油/水分离体系均表现出优异的分离效率和自清洁能力.

因此, 通过控制不同的制备技术, 已经开发出具有CO₂响应能力的聚集体、乳胶、凝胶、复合材料等多种智能材料体系. 随着材料科学的发展, 通过开发新颖的有利策略以及深入探究响应机理, 未来会有性能更加优异的新材料出现.

5 CO₂刺激响应型聚合物的应用

5.1 CO₂捕集

随着社会的快速工业化发展和人口增长, 导致了化石燃料的大量消耗, 大气中CO₂的含量不断升高, 对社会和环境造成不利影响. 因此, 科学家们投入了大量精力开发有效的CO₂捕集技术. 胍基作为一种典型的CO₂响应基团, 凭借其超强的碱性, 能够激活简单的醇类底物捕获CO₂, 通过羟基的去质子化形成碳酸盐, 受到了广泛的关注^[60,61]. 2024年, Guan课题组^[62]以二乙烯基苯为交联剂, 双核离子液体和胍基功能化二

元离子液体为单体,通过自由基共聚法制备了胍基功能化碱性双核聚离子液体(图6(a)).其 CO_2 环加成催化的选择性与收率均优于目前文献所报道水平且具有良好的稳定性.

5.2 智能催化

金属纳米颗粒由于其极高的比表面积和表面电子密度,在诸多有机反应中表现出极高的催化

活性.然而在实际应用过程中,提高其催化稳定性、实现可控催化仍旧十分困难. CO_2 响应型聚合物凭借其独特的性能优势,在绿色化工领域前景广阔,定制合成 CO_2 响应型聚合物作为金属纳米颗粒的载体,可使其适用于多种复杂的催化体系,实现催化反应的可控进行与催化剂的回收.2016年,Feng等^[63]制备了具有 CO_2 响应性的磁性

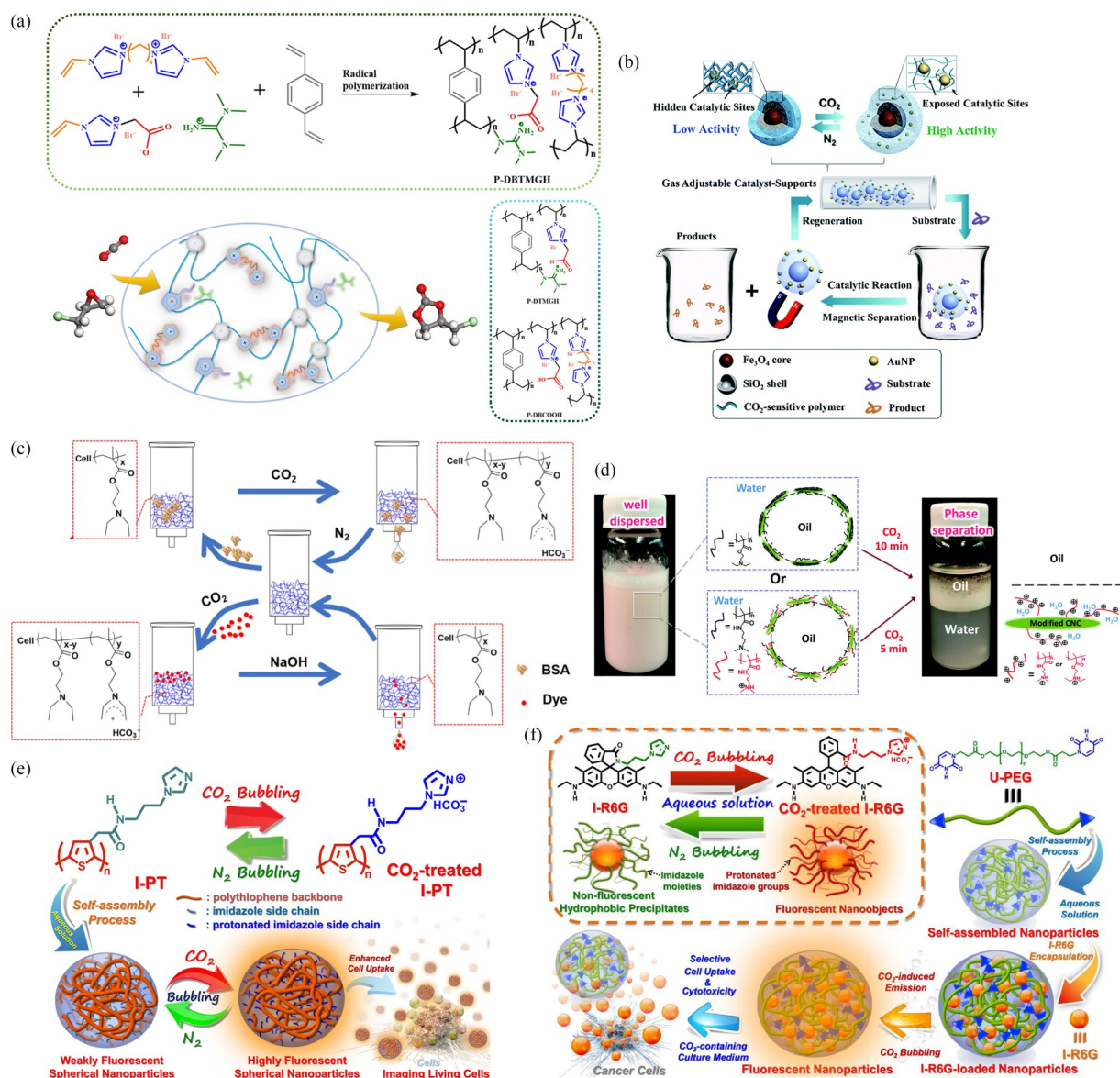


Fig. 6 (a) Schematic illustration of the synthetic procedure of the ionic liquid and carbon dioxide adsorption schematic (Reprinted with permission from Ref.[62]; Copyright (2024) Elsevier). (b) CO_2 adjustable and magnetic recyclable "Smart" hybrid nanoparticles (Reprinted with permission from Ref.[63]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry). (c) the procedure of controlled capturing and releasing of dyes and proteins (Reprinted with permission from Ref.[64] Copyright (2020) Springer). (d) The photographs and schematics of the emulsion stabilized by two types of modified CNC after bubbling N_2/CO_2 (Reprinted with permission from Ref.[65]; Copyright (2018) The Royal Society of Chemistry). (e) Schematic representation of the formation and CO_2 response of self-assembled nanoparticles of I-PT polymer (Reprinted with permission from Ref.[67]; Copyright (2024) American Chemical Society). (f) Schematic diagram of the formation of U-PEG nanoparticles loaded with I-R6G and CO_2 -induced drug release (Reprinted with permission from Ref.[68]; Copyright (2023) Elsevier).

复合粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDEAEMA-Au}$. 如图 6(b) 所示, 通入 CO_2 后, PDEAEMA 发生质子化使得交联基质层的亲水性逐渐增强, 包埋在其中的金纳米粒子逐渐暴露出来, 催化反应速率增加; 在通入 N_2 后, 催化活性回归到初始水平. 同时由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米球的超顺磁性, 可以通过外加磁场来实现该复合催化剂的高效回收.

5.3 蛋白质吸附

蛋白质作为一种重要的生物大分子, 在医疗和生物技术应用中发挥着至关重要的作用. 而在实际应用中, 可以通过吸附技术对蛋白质进行提取和纯化. 二氧化碳刺激响应型聚合物通过无毒气体 CO_2 的刺激从而转变自身某些特性, 可用于蛋白质的可逆吸附与释放. 2020 年, Liu 等^[64]以硝酸铈铵为引发剂, 通过自由基聚合制备出 CO_2 响应纤维 Cell-g-PDEA. 如图 6(c) 所示, 将其填充到注射器中形成智能吸附柱, 蛋白质可以通过疏水相互作用与未被 CO_2 质子化的 CELL-g-PDEA 吸附; 在受到 CO_2 刺激后, 改性纤维发生质子化转变为亲水状态, 从而将蛋白质释放出来. 此外, 柱中纤维堆积形成的三维结构也有利于提升蛋白质的吸附能力. 在 CO_2/N_2 的交替通入下, 吸附过程保持了良好的可逆性. 同时, 气体对蛋白质的结构与性质没有影响.

5.4 可控分离

CO_2 刺激响应型聚合物具有多种可切换性质, 如亲水-疏水性转换、表面活性性的开启/关闭、离子强度的变化等, 可广泛应用于油固分离、废水处理、酸性气体捕获等分离领域. 2018 年, Jessop 等^[65]首先使用 NMP 聚合技术和水基接枝反应制备出 CO_2 响应性 Pickering 乳化剂 CNC-g-P(DMAPMAm-co-S) 和 CNC-g-P(DEAEMA-co-S). 如图 6(d) 所示, 两亲性改性 CNC 首先积累在油-水界面处以稳定油-水乳液, 当通入 CO_2 时, 改性 CNC 的聚合物链转变为亲水特性, 打破了稳定的乳液使油水分离. 乳化和破乳在 CO_2 和 N_2 的交替使用中可逆发生. 同时这种乳化剂可以通过离心轻松回收, 使其成为石油回收的潜在候选者.

5.5 荧光传感

CO_2 刺激响应型聚合物在可逆的调控过程中通常只涉及 CO_2 气体的通入和排出, 同时灵敏度高、可逆性好. 将 CO_2 响应所引起的多种变化转

化为可检测的荧光信号在荧光传感领域具有广阔前景. 2015 年, Zhang 等^[66]使用含镧系元素的多酸 DyW_{10} 作为荧光指示剂, 在通入 CO_2 后 PEG-*b*-PDMAEMA 中的叔胺基质子化而带正电, 与带负电的 DyW_{10} 产生静电相互作用, 共组装形成球形胶束. 在此过程中, 体系的荧光特性发生了明显的变化, 据此构建了一种具有高灵敏度的 CO_2 传感器. 2024 年, Cheng 等^[67]通过简单有效的两步合成法制备了一种由疏水性聚噻吩荧光骨架和亲水性咪唑侧链组成的水溶性共轭聚合物(I-PT). 如图 6(e) 所示, I-PT 能够在水溶液中自组装形成球形纳米颗粒, 它的结构变化, 光学吸收, 荧光特性和表面电位的变化可以通过交替通入 CO_2 和 N_2 快速开启和关闭, 具有可控的循环稳定性, 可被作为一种高灵敏度气体响应荧光传感器.

5.6 药物递送

CO_2 作为细胞生命活动的参与者, 本身无毒且化学惰性, 在体内有明显的浓度范围. 二氧化碳刺激响应型聚合物作为药物载体, 通过 CO_2 诱导的质子化反应改善体系亲水性从而释放药物, 发挥药效, 并且具备良好的稳定性, 在给药系统的发展中具有重要意义. 2023 年, Su 等^[68]以末端尿嘧啶官能化的水溶性聚乙二醇(U-PEG)为功能载体, 以对二氧化碳敏感的咪唑官能化罗丹明(I-R6G)为强效抗癌剂, 成功制备了一种 CO_2 响应的超分子药物输送系统(图 6(f)). 具有可调的药物负载量和粒径, 独特的荧光特性和二氧化碳响应性等. 在细胞实验中, 二氧化碳的存在加强了癌细胞对该纳米颗粒的选择性细胞内化, 促进了 I-R6G 的释放, 更快速的诱导癌细胞凋亡.

综上所述, CO_2 刺激响应型聚合物, 因其在 CO_2 刺激下发生可逆的性能变化, 在 CO_2 捕集、智能催化、荧光传感等领域中展现了良好的应用前景. 通过提升稳定性, 简化应用条件等措施, 这类聚合物有望发挥更大的应用潜力, 推动可持续发展和智能化技术的进步.

6 结论与展望

近年来, CO_2 刺激响应型聚合物凭借其独特的性能优势发展迅速, 作为一种功能性高分子材料在许多特殊领域有着广阔的应用前景. 随着理论研究的深入与新型聚合技术的发展, 科学家们已经建立了基于胺类、脒类、咪唑类等多种 CO_2

响应基团的聚合物体系, 并不断向着制备出更加高效、合成简便、稳定性好的CO₂刺激响应型聚合物而努力.

尽管CO₂响应型聚合物相关领域的研究不断深入, 但未来仍有许多挑战需要解决. 首先, 目前的CO₂响应型聚合物的CO₂固定率不准确, 这是由于CO₂气体的通入缺乏明确标准, 例如流量、分压等, 这使得对聚合物响应的量化研究十分困难. 其次, CO₂响应聚合物大多只能在高浓度CO₂的水环境下才能呈现响应行为, 限制了其

在生物医学领域的应用. 因此, 开发高灵敏度和兼具温度、CO₂、磁性等多重响应聚合物体系可能会有助于克服这种瓶颈. 此外, 随着人工智能在聚合物信息学领域取得了长足的进展, 将其与高通量筛选技术共同结合, 加速CO₂刺激响应型聚合物的结构筛选与合成, 提高研发效率. 最后, 尽管目前已开发出多种CO₂响应聚合物材料, 但实现大规模生产仍是急需解决的难题, 希望能够通过现有响应机理研究的积累及后续聚合工艺的开发来满足实体化学工业的生产.

REFERENCES

- 1 Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.*, **2010**, 9, 101–113.
- 2 Sato, O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties. *Nat. Chem.*, **2016**, 8(7), 644–656.
- 3 Raje, V. P.; Morgado, P. I.; Ribeiro, M. P.; Correia, I. J.; Bonifácio, V. D. B.; Branco, P. S.; Aguiar-Ricardo, A. Dual on-off and off-on switchable oligoaziridine biosensor. *Biosens. Bioelectron.*, **2013**, 39(1), 64–69.
- 4 Huo, M.; Yuan, J. Y.; Tao, L.; Wei, Y. Redox-responsive polymers for drug delivery: from molecular design to applications. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(5), 1519–1528.
- 5 Gil, E. S.; Hudson, S. M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29(12), 1173–1222.
- 6 Hu, X. L.; Zhang, Y. Q.; Xie, Z. G.; Jing, X. B.; Bellotti, A.; Gu, Z. Stimuli-responsive polymersomes for biomedical applications. *Biomacromolecules*, **2017**, 18(3), 649–673.
- 7 Cunningham, M. F.; Jessop, P. G. CO₂-switchable colloids. *Chem. Commun.*, **2023**, 59(89), 13272–13288.
- 8 Du, N. Y.; Park, H. B.; Robertson, G. P.; Dal-Cin, M. M.; Visser, T.; Scoles, L.; Guiver, M. D. Polymer nanosieve membranes for CO₂-capture applications. *Nat. Mater.*, **2011**, 10(5), 372–375.
- 9 Lin, S. J.; Theato, P. CO₂-responsive polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34(14), 1118–1133.
- 10 Cunningham, M. F.; Jessop, P. G. Carbon dioxide-switchable polymers: where are the future opportunities? *Macromolecules*, **2019**, 52(18), 6801–6816.
- 11 Zeng, R. J.; Chen, L.; Yan, Q. CO₂-folded single-chain nanoparticles as recyclable, improved carboxylase mimics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(42), 18418–18422.
- 12 Darabi, A.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. CO₂-responsive polymeric materials: synthesis, self-assembly, and functional applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(15), 4391–4436.
- 13 Png, Z. M.; Wang, C. G.; Yeo, J. C. C.; Lee, J. J. C.; Suratman, N. E.; Tan, Y. L.; Liu, H. F.; Wang, P.; Tan, B. H.; Xu, J. W.; Loh, X. J.; Zhu, Q. Stimuli-responsive structure-property switchable polymer materials. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2023**, 8(9), 1097–1129.
- 14 Jiang, B. X.; Zhang, Y. C.; Huang, X. D.; Kang, T.; Severtson, S. J.; Wang, W. J.; Liu, P. W. Tailoring CO₂-responsive polymers and nanohybrids for green chemistry and processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(33), 15088–15108.
- 15 Lin, S. J.; Shang, J. J.; Zhang, X. X.; Theato, P. “Breathing” CO₂-, O₂-, and light-responsive vesicles from a triblock copolymer for rate-tunable controlled release. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(1), 1700313.
- 16 Sundberg, R. J.; Martin, R. B. Interactions of histidine and other imidazole derivatives with transition metal ions in chemical and biological systems. *Chem. Rev.*, **1974**, 74(4), 471–517.
- 17 Yan, Q.; Wang, J. B.; Yin, Y. W.; Yuan, J. Y. Breathing polymersomes: CO₂-tuning membrane permeability for size-selective release, separation, and reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(19), 5070–5073.
- 18 Guo, Z. R.; Feng, Y. J.; Wang, Y.; Wang, J. Y.; Wu, Y. F.; Zhang, Y. M. A novel smart polymer responsive to CO₂. *Chem. Commun.*, **2011**, 47(33), 9348–9350.
- 19 闫强, 赵越. 二氧化碳响应性聚合物及其应用进展. *高分子材料科学与工程*, **2014**, 30(2), 170–178.

- 20 Dai, Y.; Ruan, X. H.; Yan, Z. J.; Yang, K.; Yu, M.; Li, H.; Zhao, W.; He, G. H. Imidazole functionalized graphene oxide/PEBAX mixed matrix membranes for efficient CO₂ capture. *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, 166, 171–180.
- 21 Pinaud, J.; Vignolle, J.; Gnanou, Y.; Taton, D. Poly(*N*-heterocyclic-carbene)s and their CO₂ adducts as recyclable polymer-supported organocatalysts for benzoin condensation and transesterification reactions. *Macromolecules*, **2011**, 44(7), 1900–1908.
- 22 Lin, S. J.; Shang, J. J.; Theato, P. Facile fabrication of CO₂-responsive nanofibers from photo-cross-linked poly(pentafluorophenyl acrylate) nanofibers. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(4), 431–436.
- 23 Song, Z. F.; Wang, K.; Gao, C. Q.; Wang, S.; Zhang, W. Q. A new thermo-, pH-, and CO₂-responsive homopolymer of poly[*N*-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamide]: is the diethylamino group underestimated? *Macromolecules*, **2016**, 49(1), 162–171.
- 24 Zeng, M.; Huo, M.; Feng, Y. J.; Yuan, J. Y. CO₂-breathing polymer assemblies via one-pot sequential RAFT dispersion polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(15), e1800291.
- 25 Wang, K.; Zhang, J. L.; Si, M. Y.; Wang, Z. L.; An, L. R.; Liu, G. Y.; Zeng, Y. F. Novel temperature/pH/CO₂/redox-quadruple-responsive ferrocene-containing homopolymers and their self-assembly behavior. *Macromolecules*, **2023**, 56(22), 9127–9137.
- 26 van de Wetering, P.; Moret, E. E.; Schuurmans-Nieuwenbroek, N. M. E.; van Steenberg, M. J.; Hennink, W. E. Structure-activity relationships of water-soluble cationic methacrylate/methacrylamide polymers for nonviral gene delivery. *Bioconjugate Chem.*, **1999**, 10(4), 589–597.
- 27 Zhang, D. Y.; Boopathi, S. K.; Hadjichristidis, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Metal-free alternating copolymerization of CO₂ with epoxides: fulfilling “green” synthesis and activity. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(35), 11117–11120.
- 28 Kubas, G. J. Breaking the H₂ marriage and reuniting the couple. *Science*, **2006**, 314(5802), 1096–1097.
- 29 牟桂芳, 杨翠琴, 闫强. 气体调控的高分子自组装. *高分子学报*, **2024**, 55(7), 781–801.
- 30 McCahill, J. S. J.; Welch, G. C.; Stephan, D. W. Reactivity of “frustrated Lewis pairs”: three-component reactions of phosphines, a borane, and olefins. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(26), 4968–4971.
- 31 Chase, P. A.; Stephan, D. W. Hydrogen and amine activation by a frustrated Lewis pair of a bulky *N*-heterocyclic carbene and B(C₆F₅)₃. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(39), 7433–7437.
- 32 Moebs-Sanchez, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Maron, L.; Bourissou, D. Tracking reactive intermediates in phosphine-promoted reactions with ambiphilic phosphino-boranes. *Chem. Commun.*, **2008** (29), 3435–3437.
- 33 Su, X.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. Switchable surfactants at the polystyrene-water interface: effect of molecular structure. *Green Mater.*, **2014**, 2(2), 69–81.
- 34 Liu, H. B.; Zhao, Y.; Dreiss, C. A.; Feng, Y. J. CO₂-switchable multi-compartment micelles with segregated corona. *Soft Matter*, **2014**, 10(34), 6387–6391.
- 35 Zhang, Q.; Wang, W. J.; Lu, Y. Y.; Li, B. G.; Zhu, S. P. Reversibly coagulatable and redispersible polystyrene latex prepared by emulsion polymerization of styrene containing switchable amidine. *Macromolecules*, **2011**, 44(16), 6539–6545.
- 36 Huo, M.; Du, H. T.; Zeng, M.; Pan, L.; Fang, T.; Xie, X. M.; Wei, Y.; Yuan, J. Y. CO₂-stimulated morphology transition of ABC miktoarm star terpolymer assemblies. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(18), 2833–2840.
- 37 Darabi, A.; Shirin-Abadi, A. R.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. Nitroxide-mediated polymerization of 2-(diethylamino)ethyl methacrylate (DEAEMA) in water. *Macromolecules*, **2015**, 48(1), 72–80.
- 38 Yuan, W. Z.; Huang, W. W.; Zou, H. Synthesis and properties of CO₂-responsive copolymer by the combination of reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and click chemistry. *Polym. Bull.*, **2016**, 73(8), 2199–2210.
- 39 Zhang, D. P.; Fan, Y. J.; Chen, H.; Trépout, S.; Li, M. H. CO₂-activated reversible transition between polymersomes and micelles with AIE fluorescence. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(30), 10260–10265.
- 40 Chen, L.; Liu, R. J.; Yan, Q. Polymer meets frustrated Lewis pair: second-generation CO₂-responsive nanosystem for sustainable CO₂ conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(30), 9336–9340.
- 41 Yan, Q.; Zhou, R.; Fu, C. K.; Zhang, H. J.; Yin, Y. W.; Yuan, J. Y. CO₂-responsive polymeric vesicles that breathe. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(21), 4923–4927.
- 42 周硕, 杨松铭, 袁金颖. 基于二氧化碳响应的聚合物及复合材料的构建与功能. *高分子学报*, **2023**, 54(10), 1409–1425.
- 43 Yan, Q.; Zhao, Y. CO₂-stimulated diversiform deformations of polymer assemblies. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(44), 16300–16303.

- 44 Zhu, J. N.; Gong, Z. H.; Yang, C. Q.; Yan, Q. Reshaping membrane polymorphism of polymer vesicles through dynamic gas exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(48), 20183–20191.
- 45 Gong, Z. H.; Wang, Y. X.; Yan, Q. Polymeric partners breathe together: using gas to direct polymer self-assembly via gas-bridging chemistry. *Sci. China Chem.*, **2022**, 65(7), 1401–1410.
- 46 Zhang, Y. M.; Guo, S.; Ren, X. F.; Liu, X. F.; Fang, Y. CO₂ and redox dual responsive Pickering emulsion. *Langmuir*, **2017**, 33(45), 12973–12981.
- 47 Liu, Y. X.; Jessop, P. G.; Cunningham, M.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L. Switchable surfactants. *Science*, **2006**, 313(5789), 958–960.
- 48 Mu, M.; Yuan, R.; Zhang, G. H.; Wu, D. G.; Quan, H. P.; Han, P. H.; Feng, Y. J. Tuning CO₂-induced reversible redispersion or irreversible destabilisation for latex separation. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 573, 250–262.
- 49 Wang, Y. X.; Yan, Q. CO₂-fueled transient breathing nanogels that couple nonequilibrium catalytic polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(14), e202217001.
- 50 Nagai, D.; Suzuki, A.; Kuribayashi, T. Synthesis of hydrogels from polyallylamine with carbon dioxide as gellant: development of reversible CO₂ absorbent. *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, 32(4), 404–410.
- 51 Jansen-van Vuuren, R. D.; Naficy, S.; Ramezani, M.; Cunningham, M.; Jessop, P. CO₂-responsive gels. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(10), 3470–3542.
- 52 Jia, Y. G.; Zhang, M.; Zhu, X. X. CO₂-switchable self-healing host–guest hydrogels. *Macromolecules*, **2017**, 50(24), 9696–9701.
- 53 Chen, L.; Liu, R. J.; Hao, X.; Yan, Q. CO₂-cross-linked frustrated Lewis networks as gas-regulated dynamic covalent materials. *Angew. Chem.*, **2019**, 131(1), 270–274.
- 54 Liu, R. J.; Wang, Y. X.; Yan, Q. CO₂-strengthened double-cross-linked polymer gels from frustrated Lewis pair networks. *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(6), 2000699.
- 55 Guo, Z. R.; Feng, Y. J.; He, S.; Qu, M. Z.; Chen, H. L.; Liu, H. B.; Wu, Y. F.; Wang, Y. CO₂-responsive “smart” single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(4), 584–590.
- 56 Yoon, B.; Choi, S. J.; Swager, T. M.; Walsh, G. F. Switchable single-walled carbon nanotube–polymer composites for CO₂ sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(39), 33373–33379.
- 57 Kota, A. K.; Kwon, G.; Choi, W.; Mabry, J. M.; Tuteja, A. Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation. *Nat. Commun.*, **2012**, 3, 1025.
- 58 Che, H. L.; Huo, M.; Peng, L.; Fang, T.; Liu, N.; Feng, L.; Wei, Y.; Yuan, J. Y. CO₂-responsive nanofibrous membranes with switchable oil/water wettability. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(31), 8934–8938.
- 59 Wang, Y. Y.; Yang, S. K.; Zhang, J. W.; Chen, Z.; Zhu, B.; Li, J.; Liang, S. J.; Bai, Y. X.; Xu, J. H.; Rao, D. W.; Dong, L. L.; Zhang, C. F.; Yang, X. W. Scalable and switchable CO₂-responsive membranes with high wettability for separation of various oil/water systems. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 1108.
- 60 Zhang, S.; He, L. N. Capture and fixation of CO₂ promoted by guanidine derivatives. *Aust. J. Chem.*, **2014**, 67(7), 980.
- 61 Gabriele, B.; Della Ca, N.; Mancuso, R.; Veltri, L.; Ziccarelli, I. Amidine- and guanidine-based synthetic methods for CO₂ capture and utilization. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2023**, 41, 100793.
- 62 Qu, Q. H.; Cheng, L. Y.; Wang, P. R.; Fang, C.; Li, H. P.; Ding, J.; Wan, H.; Guan, G. F. Guanidine-functionalized basic binuclear poly(ionic liquid)s for low partial pressure CO₂ fixation into cyclic carbonate. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 339, 126682.
- 63 Feng, A. C.; Wang, Y.; Peng, L.; Wang, X. S.; Yuan, J. Y. Breathing catalyst-supports: CO₂ adjustable and magnetic recyclable “smart” hybrid nanoparticles. *RSC Adv.*, **2016**, 6(99), 97030–97035.
- 64 Liu, H. B.; Yang, X. H.; Wang, J. X.; Meng, Q. J.; Qian, L. W.; Wu, H. W.; Duan, C.; Li, Z. J.; Zhou, H. W. Gas responsive cellulose fibers for capturing and releasing of dyes and proteins from water by packing a smart separation column. *Cellulose*, **2020**, 27(12), 7127–7138.
- 65 Glasing, J.; Jessop, P. G.; Champagne, P.; Cunningham, M. F. Graft-modified cellulose nanocrystals as CO₂-switchable Pickering emulsifiers. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(28), 3864–3872.
- 66 Wei, H. B.; Zhang, J. L.; Shi, N.; Liu, Y.; Zhang, B.; Zhang, J.; Wan, X. H. A recyclable polyoxometalate-based supramolecular chemosensor for efficient detection of carbon dioxide. *Chem. Sci.*, **2015**, 6(12), 7201–7205.
- 67 Hsiao, Y. N.; Ilhami, F. B.; Cheng, C. C. CO₂-responsive water-soluble conjugated polymers as a multifunctional fluorescent probe for bioimaging applications. *Biomacromolecules*, **2024**, 25(2), 997–1008.

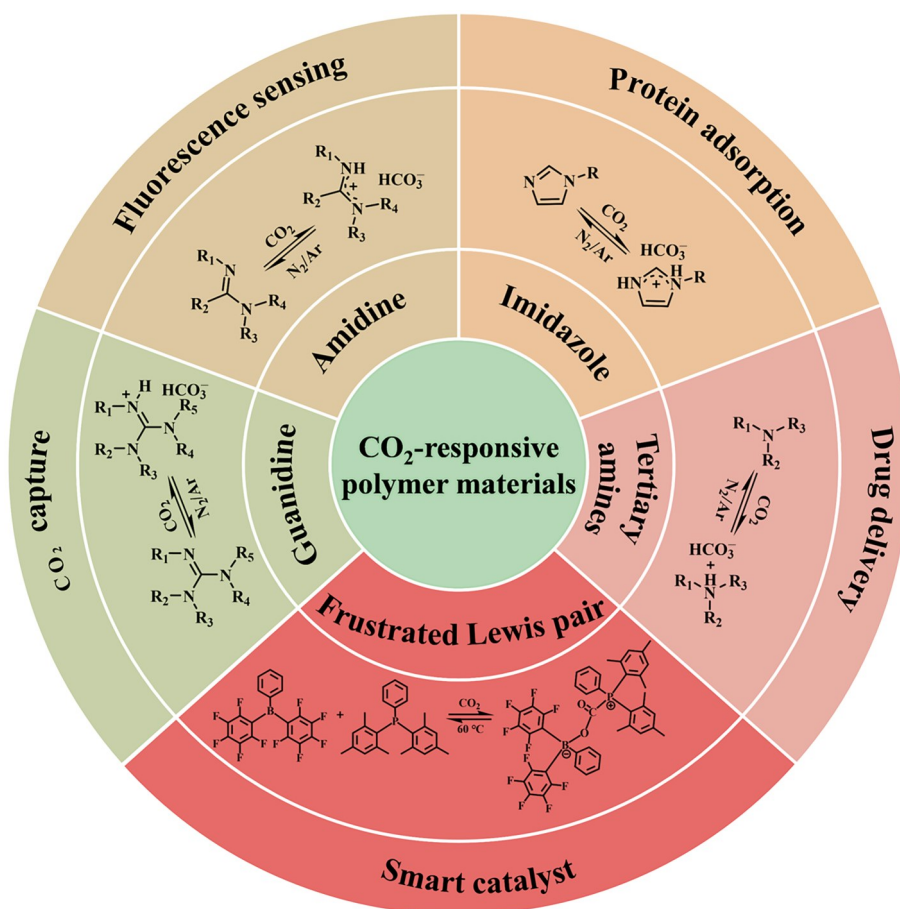
- 68 Bayle, E. A.; Ilhami, F. B.; Huang, S. Y.; Su, T. H.; Shieh, Y. T.; Chen, J. K.; Cheng, C. C. Development of CO₂-responsive supramolecular drug carrier system for potential application in anticancer treatment. *Appl. Mater. Today*, **2023**, 33, 101865.

Review

Advances in CO₂ Stimuli-responsive Polymers

Ming-yu Ding, Qian-yu Jiang, Peng-chao Wu, Hai-bao Jin*, Xiao-ling Yang*, Shao-liang Lin*
(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract CO₂ is a benign, inexpensive, abundant, and non-toxic trigger for stimuli-responsive materials, and has received increasing attention in recent years. CO₂ stimuli-responsive polymers, as an attractive type of “smart” macromolecules, undergo a reversible transition in the physical and chemical properties of polymers when CO₂ is introduced or excluded from the polymer system, exhibiting broad application prospects in various scientific fields. Herein, this review summarizes the recent development of CO₂-responsive polymers and introduces the working mechanisms of different types of CO₂-responsive groups from chemical structures, including amidines, tertiary amines, guanidines, imidazoles, and frustrated Lewis pair (FLP). Methods for the synthesis of CO₂-



* Corresponding authors: Hai-bao Jin, E-mail: haibaojin@ecust.edu.cn

Xiao-ling Yang, E-mail: xlyang@ecust.edu.cn

Shao-liang Lin, E-mail: slin@ecust.edu.cn

responsive polymers are introduced, including free radical polymerization (FRP), reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT), atom transfer radical polymerization (ATRP), nitroxide-mediated polymerization (NMP), and postpolymerization modification. Subsequently, the techniques for the characterization of CO₂-responsive polymers are summarized, including structural characterization using ¹H-NMR and FTIR, and property characterization using measurements of pH, conductivity, Zeta potential, and transmittance. Assemblies, latexes, gels, composites, and membranes with CO₂ responsiveness are introduced separately from the perspective of smart response systems, and the current status of these developments is summarized. Among these, research on the second generation of CO₂-responsive systems is highlighted, which are based on the “dynamic gas bridge” formed between boron/phosphorus frustrated Lewis acid-base pairs and carbon dioxide gas molecules. Meanwhile, a stepwise summary of CO₂-responsive polymers for CO₂ capture, smart catalysts, protein adsorption, controllable separation, fluorescence sensing, and drug delivery is presented. Eventually, the current challenges toward the development of CO₂-responsive polymers are discussed and summarized, accompanied by an outlook of the future application prospects and development directions. Large-scale production of CO₂-responsive polymers remains a significant challenge, while further investigation of the response mechanism to improve the sensitivity and cyclic stability of the response process will provide the basis for the development of CO₂-responsive materials that have a broader range of applications.

Keywords CO₂-responsive polymers, Reversible transition, Polymer self-assembly, Functional application