



مجله علمی و تکنولوژی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال ششم، شماره ۴
شماره پیاپی ۲۴، زمستان ۱۴۰۰، بها، ۳۰۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه:

صاحب امتیاز:
انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران
مدیر مسئول:
دکتر مهرداد کوكبی
سر دبیر:
دکتر محمدرضا مقبلی
دبیر اجرایی:
مهندس سیده آرزو میرقاسمی
ویراستار:
دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:
تهران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵
تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰
پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com
پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir
چاپ و صحافی:
کانون تبلیغات معاصر

فهرست مطالب:

... سخن نخست « ۳

مقالات علمی

- اندازه گیری بلورینگی پلیمرها توسط گرماسنج ... ۵
مینا علیزاده اقدم
- نانوکامپوزیت های پلیمر/ نقاط کوانتومی و ... ۱۵
زهرا احمدی، فاطمه رفیع منزلت، غلامعلی کوهمره
- بررسی و امکان سنجی استفاده از قفس پرورش ... ۲۵
امیرحسین یزدان بخش، پیمان باقرآبادی، محمد لک، علیرضا بهزادی، حامد حسینی شریفی
- تقویت آمیخته پلی استال- پلی یورتان گرمانرم ... ۳۵
رسول محسن زاده
- مروری بر غشاهای جدید اسمز معکوس و کاربردهای آن ۴۱
مهرنوش محمدی، زینب روزبهانی، امیرعلی معصومی زنجانی
- تاملی در برنامه درسی کارشناسی مهندسی ... ۵۱
علی عباسیان و بیتا کاظمی نژاد

... تبلیغات

..... ۶۳

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

دانشیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
Sh.Ahmadi@ippi.ac.ir

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

اعظم رحیمی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
A.rahimi@ippi.ac.ir

مهدی رزاقی کاشانی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

فاطمه رفیع منزلت

دانشیار دانشگاه اصفهان
Frafiemanzelat@sci.ui.ac.ir

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

استاد دانشگاه صنعتی سهند تبریز
F.abbasi@sut.ac.ir

مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت
Mr_moghbali@iust.ac.ir

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
M.Nekoomanesh@ippi.ac.ir

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



عنوان و چکیده مقاله های این نشریه در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC) درج می شود.

سخن نخست ...

"تخصص" رکن "لازم" نه "کافی" برای "توسعه فناوری"

"تخصص" مفهوم و واژه مهمی در عصر نوگرایی است. افرادی که در حوزه اجتماعی خاصی مجرب می‌شوند، در واقع به مرتبه عالی حرفه‌ای دست یافته‌اند، به عبارتی متخصص شده‌اند. چنانچه تجربه همراه با کسب علم و منطق باشد، موجب تعالی ذهنی فرد (متخصص) شده، زمینه‌ساز بروز خلاقیت‌ها و نوآوری‌ها می‌شود. صرفنظر از درجات تخصص و میزان برخورداری مادی از جایگاه شغلی، این افراد مسئولیت اجتماعی سنگینی هم برعهده دارند. از نگاه جامعه، متخصص صنعت (یا مهندس) و متخصص دانشگاهی (دانشمند) متولیان بروز و ظهور فناوری‌های جدید هستند. اگرچه اهمیت رکن "سرمایه" در توسعه فناوری‌های جدید بر کسی پوشیده نیست، اما باید تاکید کرد که نظریه‌ها و خلاقیت‌های فنی از افراد متخصص و تخصص نشأت می‌گیرد.

پیشرفت گسترده جامعه در ابعاد گوناگون وابسته به ارتقای جایگاه متخصص و دخالت موثر او در تصمیم‌سازی‌ها و فرایندهای اجرایی است. از سوی دیگر، خطر عدم تشخیص دقیق و صحیح متخصص از نامتخصص همواره وجود دارد. وجود اینترنت و دسترسی آسان به تخصصی‌ترین اطلاعات، بسیاری از افراد جامعه را دچار توهم متخصص بودن و عدم نیاز به متخصص کرده است. علاوه‌براین، ناهنجاری‌های اجتماعی، فرهنگ تخصص‌گریزی و به حاشیه رانده شدن متخصص را ترویج می‌کند. از این رو تبیین شاخص‌های دقیق برای شناسایی متخصص امری ضروریست. به‌منظور توسعه فناوری در کشور لازمست، هوشمندانه و آگاهانه جایگاه تخصص و متخصص را در جامعه صیانت کرد و منزلت آن را پاس داشت.

در بازگشت به رابطه پیشرفت در فناوری و جایگاه متخصص، این سؤال مطرح است که آیا متخصص تنها رکن توسعه فناوری است؟ پاسخ اکیدا منفی است! رکنی لازم است اما کافی نیست و دو رکن اساسی دیگر نیز باید وجود داشته باشد؛ "سرمایه" و "سیاست‌های حاکمیتی". در واقع سه رکن تخصص، سرمایه و سیاست‌های حاکمیتی نقش کلیدی در توسعه فناوری دارند. در حال حاضر ایران دارای اقتصاد مبتنی بر بهره‌وری است و در فرایند توسعه فناوری نیاز است به سطح اقتصاد مبتنی بر نوآوری ارتقا یابد. بدون تردید تربیت و شکوفایی متخصصان حوزه فناوری برای رشد اقتصادی و توسعه کشور امری ضروری و درخور عنایت است.

محمد کریمی

عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

اندازه‌گیری بلورینگی پلیمرها توسط گرماسنج روبشی تفاضلی (۱)

مینا علیزاده اقدم*

تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، پژوهشکده مواد پلیمری و دانشکده

مهندسی پلیمر

چکیده ...

گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) به‌طور گسترده برای تعیین بلورینگی پلیمرهای نیمه‌بلورین به کار می‌رود. گرمای ذوب نمونه پلیمری معمولاً با اندازه‌گیری مساحت بین منحنی گرماگیر ذوب و خط پایه که به صورت دلخواه و خطی از ابتدا تا پایان منحنی ذوب ترسیم می‌شود، محاسبه می‌شود. خط پایه‌ای که به این صورت تعیین می‌شود، مفهوم فیزیکی ندارد. خط پایه صحیح در واقع همان ظرفیت حرارتی نمونه نیمه‌بلورین است که هم با افزایش دما و هم با تغییر بلورینگی تغییر می‌کند و نمی‌تواند خطی باشد. لذا در اغلب موارد، نتایج بستگی زیادی به تخمین کاربر از خط پایه صحیح دارد. از مقایسه آنتالپی یا گرمای ذوب اندازه‌گیری شده با گرمای ذوب پلیمر کاملاً بلورین، درجه بلورینگی نمونه تعیین می‌شود. باید توجه کرد که آنتالپی، کمیتی وابسته به دما است. ذوب بخش‌های بلورین نمونه پلیمری در دماهایی متفاوت و پایین‌تر از دمای ذوب پلیمر کاملاً بلورین انجام می‌شود. به این ترتیب، مقایسه آنتالپی ذوب نمونه نیمه‌بلورین و کاملاً بلورین که در دماهای مختلفی تعیین شده‌اند، صحیح نیست. در این کار، نحوه تعیین یک خط پایه صحیح برای منحنی گرماگیر ذوب در نمودار حرارت‌دهی DSC و نیز تابعیت دمایی آنتالپی ذوب مورد بررسی قرار می‌گیرد که منجر به تعیین دقیق‌تر بلورینگی و تابعیت دمایی آن می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

پلیمر،
بلورینگی،
گرماسنج روبشی تفاضلی،
گرمای ذوب،
خط پایه

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m_alizadeh@sut.ac.ir

۱ مقدمه

بلورهای پلیمری بر خلاف کوچک مولکول‌ها، در دامنه وسیعی از دما اتفاق می‌افتد، بنابراین نمی‌توان از وابستگی دمایی آنتالپی ذوب چشم‌پوشی کرد. منحنی گرماگیر ذوب، پایداری حرارتی بلورها را در هنگام ذوب (و نه در نمونه اولیه، قبل از آغاز حرارت دهی) نشان می‌دهد. بنابراین، آنتالپی‌های ذوب قابل مقایسه نیستند، مگر این‌که در دامنه دمایی یکسانی اندازه‌گیری شده باشند [۵]. عموماً، درجه بلورینگی (w_c) که کسر جرمی فاز بلورین را در نمونه نشان می‌دهد، از رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۶].

$$w_c = \frac{\Delta H_m(T_m)}{\Delta H_m^0(T_m^0)} \quad (1)$$

ΔH_m^0 در این رابطه، مربوط به گرمای ذوب نمونه کاملاً بلورین پلیمری (گرمای ذوب تعادلی) است که در دمای ذوب تعادلی (T_m^0) پلیمر تخمین زده می‌شود. باید توجه داشت که ΔH_m نه در یک دما، بلکه در محدوده دمایی ناحیه ذوب اندازه‌گیری می‌شود که ممکن است این دامنه دمایی با دمای مربوط به قله منحنی گرماگیر (T_m) نشان داده شود. بنابراین، این دو آنتالپی در دماهای متفاوتی اندازه‌گیری می‌شوند.

همچنین، درجه بلورینگی پلیمر وابسته به دما است. این رابطه، بلورینگی را در دمای ذوب تعیین می‌کند، در حالی که روش‌های دیگر مانند XRD، طیف‌سنجی فروسرخ (IR)، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و اندازه‌گیری‌های چگالی، بلورینگی را در دمای اتاق می‌سنجند [۶].

برای حل چالش‌های اشاره شده در فوق، ابتدا باید خط پایه صحیح برای منحنی گرماگیر ذوب را معین کرد. سپس لازم است، وابستگی دمایی آنتالپی ذوب مشخص شود، تا در نهایت، بتوان مقادیر بلورینگی در دماهای مختلف را محاسبه کرد. با وجود این‌که این موضوعات مهم در سال‌های ۱۹۷۰ [۷] و ۲۰۰۳ [۵] به خوبی مطرح شده‌اند، متأسفانه توسط دیگر محققان مورد بهره‌برداری قرار نگرفته‌اند [۴-۱].

۲ تعیین خط پایه صحیح برای منحنی ذوب

هنگام کار با دستگاه DSC، کاربر یک برنامه دمایی را به دستگاه می‌دهد که باید روی نمونه مورد نظر وی اعمال شود. دستگاه DSC برای اجرای این برنامه، مقدار مشخصی گرما به نمونه داده یا از آن می‌گیرد. این میزان گرمای داده یا گرفته شده، نسبت به یک نمونه مرجع (که یک پن (pan) آلومینیومی خالی است)، به ازای واحد جرم نمونه مورد آزمون و در واحد زمان اندازه‌گیری

درجه بلورینگی پلیمری نیمه‌بلورین یکی از مهم‌ترین خواص فیزیکی آن است. میزان بلورینگی بیانگر مورفولوژی نمونه پلیمری بوده، خواص مکانیکی آن را تعیین می‌کند. مدول یانگ، تنش تسلیم، خستگی و استحکام ضربه با بالا رفتن میزان بلورینگی، افزایش می‌یابد. با اینکه، گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) به‌طور گسترده‌ای برای مطالعه تبلور پلیمرها به کار می‌رود، محاسبه بلورینگی توسط آن معمولاً به‌درستی صورت نمی‌گیرد [۴-۱]. بلورینگی تعیین شده توسط DSC، به‌طور اساسی، متفاوت از بلورینگی تعیین شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) و اندازه‌گیری‌های چگالی است. این امر می‌تواند مربوط به اثرات سطوح تاخورد و اشتباه بودن مدل دوفازی برای پلیمرهای نیمه‌بلورین باشد [۵].

اغلب روش‌های DSC بر پایه اندازه‌گیری گرمای ذوب و دمای ذوب نمونه‌های نیمه‌بلورین مختلف و مقایسه آن‌ها به‌طور مستقیم است. طولانی بودن زنجیرهای پلیمری و گره‌خوردگی‌های آن‌ها تحرک مولکول‌ها را دشوار می‌کند. بنابراین فرایند تبلور به‌طور کامل صورت نمی‌گیرد و ساختار بخش‌های بلورین نیز با نقص‌هایی همراه است. به‌علاوه، ابعاد هسته بحرانی، در مرحله هسته‌گذاری فرایند تبلور، ضخامت بلورها را محدود می‌کند. بنابراین، بلورهای پلیمری هنگام حرارت‌دهی یا آنیل کردن، امکان بازسازمان‌یابی (Reorganization) و ضخیم‌شدگی (Thickening) دارند. به همین علت، سرعت حرارت‌دهی و آنیل کردن، گرمای ذوب مشاهده شده و دامنه دمایی که ذوب در آن اتفاق می‌افتد را تغییر می‌دهد.

در روش معمول برای اندازه‌گیری بلورینگی از منحنی ذوب حاصل از DSC، ابتدا یک خط پایه به‌صورت دلخواه و خطی از آغاز منحنی ذوب تا پایان آن کشیده می‌شود. مساحت بین منحنی گرماگیر ذوب و خط پایه به‌عنوان گرما یا آنتالپی ذوب نمونه (ΔH_m) شناخته می‌شود. این خط، گرمای ویژه پلیمر نیمه‌بلورین یا مایع را نشان نداده، مفهوم فیزیکی ندارد. از طرف دیگر، در برخی از موارد به علت پهن بودن منحنی گرماگیر ذوب، تشخیص ابتدا و انتهای آن برای رسم خط پایه بسیار دشوار است. بنابراین، خطای حاصل از این روش می‌تواند قابل توجه باشد.

آنتالپی (محتوای حرارتی)، مشخصه ترمودینامیکی اساسی برای مواد است. آنتالپی وابسته به دما است و هرگونه تغییر در مقدار آن به هنگام تغییر فاز نیز وابسته به دما است. ذوب

دستگاه DSC ثبت می‌شود، ناشی از مشارکت دو کمیت است. اول، تغییر در ظرفیت حرارتی نمونه در اثر تغییر دمای آن ($C_{p,b}$) و دوم، ظرفیت حرارتی مازاد ($C_{p,exc}$) یا گرمای نامحسوس که ناشی از جذب گرما برای انجام فرایند ذوب و تغییر در میزان بلورینگی است. با توجه به رابطه (۵) هر کدام از این دو کمیت به شکل زیر قابل تعریف هستند.

$$C_{p,b}(T) = C_{p,c}(T)w_c(T) + C_{p,a}(T)(1 - w_c(T)) \quad (۶)$$

$$C_{p,exc}(T) = -\Delta H_m^0(T) \frac{dw_c(T)}{dT} \quad (۷)$$

اگر T_1 دمایی قبل از شروع قله ذوب و T_2 دمایی پس از اتمام فرایند ذوب برای پلیمر نیمه‌بلورین باشد، با توجه به روابط (۵) و (۶)، میزان بلورینگی نمونه در دمای T_1 را می‌توان با انتگرال‌گیری از رابطه (۸) به دست آورد (رابطه ۹). بلورینگی در دمای T_2 صفر در نظر گرفته می‌شود.

$$-dw_c(T) = \frac{C_p(T) - C_{p,b}(T)}{\Delta H_m^0(T)} dT \quad (۸)$$

$$w_c(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T) - C_{p,b}(T)}{\Delta H_m^0(T)} dT \quad (۹)$$

واضح است که صورت عبارت کسری در رابطه (۹)، همان ظرفیت حرارتی مازاد بوده و انتگرال‌گیری از آن در بازه دمایی مربوط به ناحیه ذوب، گرمای مورد نیاز برای ذوب نمونه را به دست می‌دهد. به عبارت بهتر، $C_{p,b}$ همان خط پایه‌ای است که به طور صحیح برای منحنی ذوب (یا منحنی C_p) در نظر گرفته می‌شود [۵، ۹]. با مقایسه روابط (۱) و (۹) مشخص می‌شود که تفاوت این دو در لحاظ یا عدم لحاظ تابعیت دمایی کمیت‌های ظرفیت حرارتی $C_{p,b}$ و آنتالپی ذوب ΔH_m است. از آنجایی که پلیمرها، برخلاف کوچک‌مولکول‌ها، در گستره دمایی وسیعی ذوب می‌شوند، نادیده انگاشتن این واقعیت می‌تواند سبب خطای قابل توجهی در تعیین بلورینگی پلیمرها توسط دستگاه DSC شود. اما برای استفاده از رابطه (۹) در محاسبه بلورینگی، باید تابعیت دمایی کمیت‌ها قابل ارزیابی باشد. برای رسم خط پایه صحیح ($C_{p,b}$) نیز، با توجه به رابطه (۶)، تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز بلورین ($C_{p,c}$) و آمورف ($C_{p,a}$) و نیز تابعیت دمایی بلورینگی (w_c) مورد نیاز است. در زیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، هر دو فاز بلور و آمورف

می‌شود ($\frac{dH}{dt}$). این داده‌های اندازه‌گیری شده مطابق رابطه (۲) به راحتی قابل تبدیل به داده‌های ظرفیت حرارتی هستند. C_p ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه است و β سرعت تغییر دما نسبت به زمان یا همان سرعت حرارت‌دهی یا خنک‌سازی نمونه است [۵].

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} = C_p \beta \quad (۲)$$

اگر فرض شود که مدل دوفازی برای پلیمر نیمه‌بلورین قابل قبول است، یعنی، پلیمر نیمه‌بلورین شامل دو فاز مجزا باشد؛ فاز بلورین که ساختار آن مطابق با بلور ایده‌آل یا کامل است و فاز آمورف که ساختاری مطابق با مذاب ایده‌آل دارد [۸] آنگاه می‌توان از اثرات اندازه بلور، میزان تکامل بلور و ویژگی‌های سطحی مناطق بلورین در محتوای حرارتی (آنتالپی) نمونه صرف‌نظر کرد [۷]. در این صورت، آنتالپی نمونه نیمه‌بلورین در دمای T ($H(T)$) را می‌توان به شکل رابطه (۳) نوشت [۵].

$$H(T) = w_c(T)H_c(T) + (1 - w_c(T))H_a(T) \quad (۳)$$

$H_c(T)$ و $H_a(T)$ به ترتیب، آنتالپی فاز بلورین و فاز آمورف هستند. همان‌طور که در رابطه (۳) نشان داده شده است، تمامی عبارات، آنتالپی‌ها و بلورینگی، تابعیت دما دارند. گرفتن مشتق نسبت به دما از رابطه (۳) و برابر قرار دادن مشتق عبارات آنتالپی با ظرفیت حرارتی نهایتاً منجر به رابطه (۵) می‌شود.

$$(۴)$$

$$\frac{dH(T)}{dT} = \frac{dH_c(T)}{dT} w_c(T) + \frac{dH_a(T)}{dT} (1 - w_c(T)) - (H_a(T) - H_c(T)) \frac{dw_c(T)}{dT} \quad (۵)$$

$$C_p(T) = C_{p,c}(T)w_c(T) + C_{p,a}(T)(1 - w_c(T)) - \Delta H_m^0(T) \frac{dw_c(T)}{dT}$$

C_p ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه، $C_{p,c}$ و $C_{p,a}$ به ترتیب، ظرفیت حرارتی فاز بلورین و فاز آمورف هستند. ΔH_m^0 نیز گرمای ذوب نمونه کاملاً بلورین پلیمری (گرمای ذوب تعادلی) است که در دمای T اندازه‌گیری شده است. هنگام حرارت‌دهی پلیمر نیمه‌بلورین برای بررسی پدیده ذوب، می‌توان گفت، تغییر در ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه که به صورت تجربی توسط

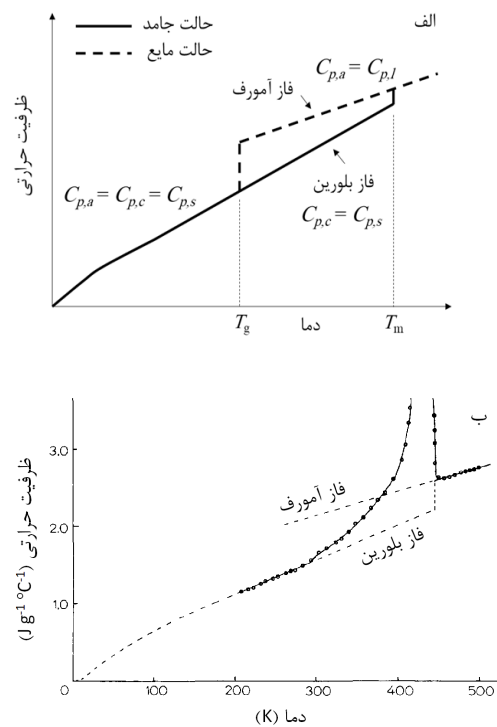
حسب دما، به صورت طرح وارده نشان می دهد. فاز بلورین پلیمر، منحنی مربوط به حالت جامد را تا دمای ذوب طی می کند. در T_m ، ظرفیت حرارتی تا مقدار مربوط به پلیمر مایع (مذاب)، $C_{p,l}$ افزایش می یابد. ظرفیت حرارتی فاز آمورف نیز تا T_g همان منحنی مربوط به حالت جامد را طی می کند، سپس تا مقدار مربوط به پلیمر مایع افزایش می یابد [۱۳]. شکل ۱ (ب) نیز، ظرفیت حرارتی ظاهری پلی پروپیلن ایزوتاکتیک (Isotactic) اندازه گیری شده توسط DSC را همراه با ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف آن نشان می دهد.

برای به دست آوردن تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی مایع $C_{p,l}$ (یا همان $C_{p,a}$ در دماهای بالاتر از T_g) و ظرفیت حرارتی جامد (یا همان $C_{p,s}$) می توان از چندین روش استفاده کرد که در ادامه به آن ها پرداخته می شود.

۱-۲ برون یابی خطی داده های تجربی ظرفیت حرارتی پلیمر از مناطق دمایی خاص

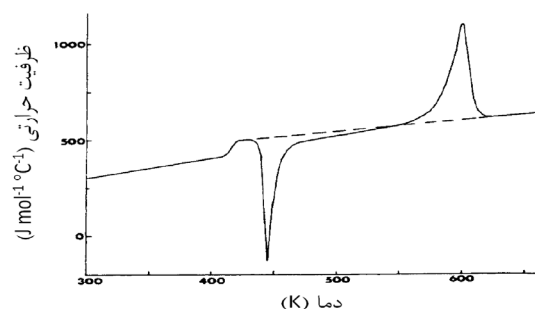
مطالعات انجام شده برای اغلب پلیمرها نشان داده است که ظرفیت حرارتی مایع و جامد با دما رابطه خطی دارد (به غیر از زیر 150 K برای ظرفیت حرارتی جامد) [۱۰، ۱۱، ۱۴، ۱۶، ۱۳]. با توجه به برابر بودن ظرفیت حرارتی پلیمر در زیر T_g با ظرفیت حرارتی فاز بلورین که در بالا به آن اشاره شد، برون یابی خطی داده های تجربی زیر T_g مقدار $C_{p,s}$ را در بازه دمایی $T_g - T_m$ خواهد داد [۱۳، ۱۱].

برای به دست آوردن ظرفیت حرارتی مایع $C_{p,l}$ در بازه وسیعی از دما می توان از برون یابی خطی داده های تجربی پلیمر مذاب یا کاملاً آمورف استفاده کرد. لذا با اندازه گیری $C_{p,l}$ در دامنه دمایی بالاتر از T_m و برون یابی خطی آن به دماهای پایین تر می توان مقدار $C_{p,l}$ را در بازه دمایی $T_g - T_m$ ، به دست آورد. اما بایستی توجه داشت که برای برخی از پلیمرها که در بالاتر از دمای ذوب خود دچار تخریب حرارتی می شوند، داده های به دست آمده قابل اطمینان نخواهند بود. به عنوان مثال، در کار [۵]، که تبلور پلی اتیلن متالوسن و پلی (اتیلن ترفتالات) مورد بررسی قرار گرفته است، به علت پایداری حرارتی خوب پلی اتیلن در بالای T_m ، $C_{p,l}$ از اندازه گیری های مربوط به ناحیه دمایی بالاتر از دمای ذوب حاصل شده است. پلی (اتیلن ترفتالات) پلیمری است که می توان با خنک کردن بسیار سریع، نمونه کاملاً آمورف آن را تهیه کرد. لذا دو ناحیه دمایی می توان تعیین کرد که در آن ها پلیمر مایع به تنهایی وجود داشته باشد. اول، بالاتر از T_g تا قبل از شروع تبلور سرد و دوم، بالاتر از T_m . همان طور که در شکل (۲) مشاهده می شود به علت تخریب پلی (اتیلن ترفتالات) در ناحیه



شکل ۱ (الف) طرح وارده ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف پلیمری نیمه بلورین به صورت جداگانه و تابعی از دما. فرض شده است، فرایند انتقال شیشه ای و ذوب پلیمر در دمای معین، به ترتیب در T_g و T_m ، (و نه در یک محدوده دمایی) صورت می پذیرد [۱۳]. (ب) منحنی حرارت دهی DSC برای پلی پروپیلن ایزوتاکتیک همراه با خط چین هایی که نشان دهنده تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف است [۱۱].

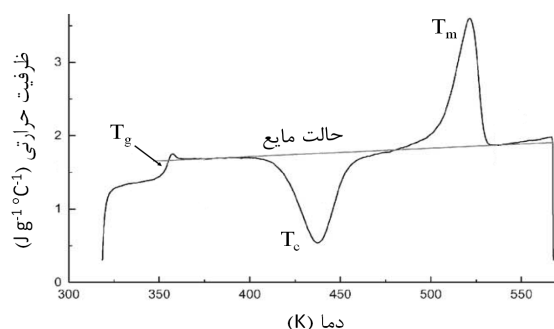
پلیمر به شکل جامد هستند. در حالت کلی، مشاهده شده است که ظرفیت حرارتی پلیمرهای نیمه بلورین در دماهای پایین تر از T_g ، تقریباً مستقل از میزان بلورینگی است و می توان گفت: $C_{p,s} = C_{p,c} = C_{p,a}$ ، که $C_{p,s}$ ظرفیت حرارتی پلیمر جامد است (شکل ۱ (الف)) [۹، ۱۲-۱۰]. این واقعیت به این دلیل است که حرکات مولکولی در دو حالت شیشه ای و بلورین یکسان هستند. استثنای مشهور، پلی اتیلن است که به دلیل آغاز تعادل محلی (Local) گوش + ترانس در زیر دمای ذوب و دمای انتقال شیشه ای، افزایش تدریجی در ظرفیت حرارتی آن اتفاق می افتد [۱۲]. پس از T_g ، فاز آمورف پلیمر به حالت مایع در می آید، در حالی که فاز بلورین پلیمر همچنان در حالت جامد باقی می ماند تا زمانی که دمای ذوب (T_m) فرا رسد. بعد از دمای ذوب، فاز بلورین پلیمر نیز به حالت مایع در می آید. شکل ۱ (الف)، ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف پلیمر نیمه بلورینی را بر



شکل ۳ نمودار حرارت دهی DSC برای پلی (اتراترکتون) (PEEK) آمورف همراه با خط چینی که نشان دهنده تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز آمورف در بالاتر از T_g (یا $C_{p,l}$) است. این خط چین از هر دو ناحیه بالای T_g ، قبل از آغاز تبلور سرد و ناحیه بالای T_m برون یابی شده است. انتقال شیشه‌ای در 419 K و به دنبال آن تبلور سرد در 445 K و ذوب در 600 K مشاهده می‌شود [۱۰].

۲-۲ جمع جبری مشارکت گروه‌های مولکولی تشکیل دهنده

با استفاده از میزان قابل توجهی از داده‌های تجربی جمع‌آوری شده برای ظرفیت حرارتی مایعات و جامدات مختلف، سهم گروه‌های مولکولی مختلف در تعیین ظرفیت حرارتی یک ماده قابل تعیین است [۱۳، ۱۵]. به عنوان مثال، نرمال هگزان از دو گروه متیل متصل به یک کربن و چهار گروه متیلن متصل به دو اتم کربن تشکیل شده است. به طور مشابه، نرمال هپتان، متشکل از دو گروه متیل متصل به یک کربن و پنج گروه متیلن متصل به دو اتم کربن است. با داشتن داده‌های تجربی مورد نیاز برای دو ترکیب نرمال هگزان و نرمال هپتان و معلوم بودن تابعیت دمایی $C_{p,l}$ و $C_{p,s}$ برای آن دو، می‌توان سهم هر کدام از دو گروه مولکولی متیل و متیلن در ظرفیت حرارتی را به طور جداگانه معین کرد. وندرلیش و همکارانش [۱۰، ۱۳] با جمع‌آوری داده‌های تجربی وسیع برای پلیمرهای مختلف، تابعیت دمایی $C_{p,l}$ را برای گروه‌های مولکولی تعیین کردند که در جدول (۱) قابل مشاهده است. این روابط در بازه دمایی $250\text{--}750\text{ K}$ قابل استفاده‌اند. به عنوان مثال، در کارهای [۱۴، ۱۲]، ظرفیت حرارتی مایع برای پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات) و پلی لاکتیک اسید از جمع جبری روابط $C_{p,l}$ معین برای گروه‌های مولکولی COO ، CHCH_3 و CH_2 به دست آمده است. در کار [۱۳] مقایسه داده‌های تجربی ظرفیت حرارتی جامد و مایع در 298 K با مقادیر به دست آمده از روش مشارکت گروه‌های مولکولی (Group Contribution) توافق بسیار خوبی را برای پلیمرهای مختلف نشان داده است.



شکل ۲ نمودار حرارت دهی DSC برای پلی (اتیلن ترفتالات) آمورف همراه با خطی که نشان دهنده تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز آمورف در بالاتر از T_g (یا $C_{p,l}$) است. این خط از ناحیه بالای T_g و قبل از آغاز تبلور سرد، برون یابی شده است. انتقال شیشه‌ای در T_g و به دنبال آن تبلور سرد در T_c و ذوب در T_m مشاهده می‌شود [۶].

مذاب، شیب تغییر C_p در دو ناحیه برابر نبوده، برای تعیین $C_{p,l}$ تنها از برون یابی داده‌های ناحیه اول استفاده شده است. اما در کار [۱۴]، با وجود اشاره به احتمال تخریب حرارتی پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات) در ناحیه بالاتر از دمای ذوب، داده‌های ظرفیت حرارتی این پلیمر در هر دو ناحیه بالاتر از T_g تا قبل از شروع تبلور سرد و بالاتر از T_m ، به خوبی روی یک خط قرار گرفته و $C_{p,l}$ را پیش‌بینی می‌کنند. برای بررسی این که آیا تخریب احتمالی پلیمر در ناحیه مذاب روی داده‌های ظرفیت حرارتی این ناحیه اثرگذار بوده است یا خیر، می‌توان پلیمر را در ناحیه مذاب تحت حرارت دهی و خنک‌سازی متوالی قرار داد. در صورت انطباق داده‌های $C_{p,l}$ در چرخه‌های مختلف حرارتی، می‌توان عدم اثرگذاری تخریب احتمالی را نتیجه گرفت [۱۰]. در کار [۱۰] نیز، نمونه کاملاً آمورف از پلی (اتراترکتون) (PEEK)، با خنک‌سازی ناگهانی از حالت مذاب توسط نیتروژن مایع، تهیه شد. همانند کار [۱۴]، با استفاده از داده‌های ظرفیت حرارتی هر دو ناحیه دمایی، تابعیت خطی $C_{p,l}$ از ما تعیین شد. در این کار، برای به دست آوردن داده‌های تجربی بیشتر برای ظرفیت حرارتی مایع، پس از ذوب کامل در 680 K ، خنک‌سازی پلیمر تا 600 K انجام شد. در طی این خنک‌سازی، به علت دمای بالا و عدم هسته‌گذاری، تبلوری صورت نمی‌گیرد (شکل ۳). به این ترتیب، $C_{p,l}$ در ناحیه مذاب در دامنه دمایی $600\text{--}680\text{ K}$ به دست آمد. به این ترتیب، در مورد پلیمرهایی که تهیه نمونه کاملاً آمورف از آن‌ها ممکن نیست و نیز تخریب حرارتی آن‌ها در بالاتر از T_m سبب غیرقابل اعتماد بودن داده‌های ظرفیت حرارتی مذاب می‌شود، نمی‌توان از روش برون یابی خطی داده‌های تجربی بهره برد.

جدول ۱ رابطه بین ظرفیت حرارتی مایع و دما برای گروه‌های مولکولی متفاوت در پلیمرهای خطی [۱۰، ۱۳].

گروه مولکولی	ظرفیت حرارتی مایع ($C_{p,l}$) ($J mol^{-1} K^{-1}$)
متیلن، $-CH_2-$	$0,433 T + 17,92$
فنیلن، $-C_6H_4-$	$0,1460 T + 73,13$
کربوکسیل، $-COO-$	$0,02441 T + 64,32$
کربنات، $-OCOO-$	$0,06446 T + 84,54$
دی متیل متیلن، $-C(CH_3)_2-$	$0,2013 T + 18,79$
کربونیل، $>CO$	$0,07119 T + 32,73$
نفتیلن، $-C_{10}H_6-$	$0,2527 T + 114,49$
دی متیل فنیلن، $-C_6H_2(CH_3)_2-$	$0,2378 T + 111,41$
اکسیژن، $-O-$	$-0,0711 T + 28,13$
گوگرد، $-S-$	$-0,02028 T + 46,59$

۲-۳ استفاده از طیف ارتعاشی پلیمر

در این روش ظرفیت حرارتی پلیمر در دماهای پایین (زیر T_g) اندازه‌گیری می‌شود. سپس، این داده‌ها برای محاسبه ظرفیت حرارتی پلیمر جامد ($C_{p,s}$)، بر اساس طیف ارتعاشی (vibrational) آن پلیمر، توسط روابط اینشتین (Einstein)، دیبای (Debye) و تاراسوف (Tarasov)، در بازه دمایی گسترده‌تری به کار گرفته می‌شوند [۱۶، ۱۷]. در واقع، فرض می‌شود که در زیر T_g تنها حرکت ارتعاشی اتفاق می‌افتد. در کارهای [۱۴، ۱۲]، ظرفیت حرارتی جامد برای پلی‌لاکتیک اسید و پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات) در دماهای زیر T_g به صورت تجربی، توسط گرماسنجی بی‌دررو و گرماسنجی روبشی تفاضلی، اندازه‌گیری شده، سپس به کمک این داده‌ها، ظرفیت حرارتی ارتعاشی برای این دو پلیمر، به ترتیب، در بازه دمایی K ۶۰۰-۵ و K ۸۴۰-۵ محاسبه شده است.

توصیف ظرفیت حرارتی مایع ($C_{p,l}$)، به کمک حالت‌های حرکت اتمی یا مولکولی، در مقایسه با جامد، پیچیده‌تر است. بخش اعظم ظرفیت حرارتی پلیمرهای مایع مربوط به حرکات ارتعاشی است. اما، سهم مربوط به صورت‌بندی (Conformation) را نیز باید مدنظر قرار داد که در مورد حالت جامد وجود ندارد و می‌توان آن را با برازش داده‌های تجربی ظرفیت حرارتی مایع تعیین کرد [۱۸].

۲-۴ برون‌یابی ظرفیت حرارتی نمونه‌های با بلورینگی معین به میزان بلورینگی صفر و کامل

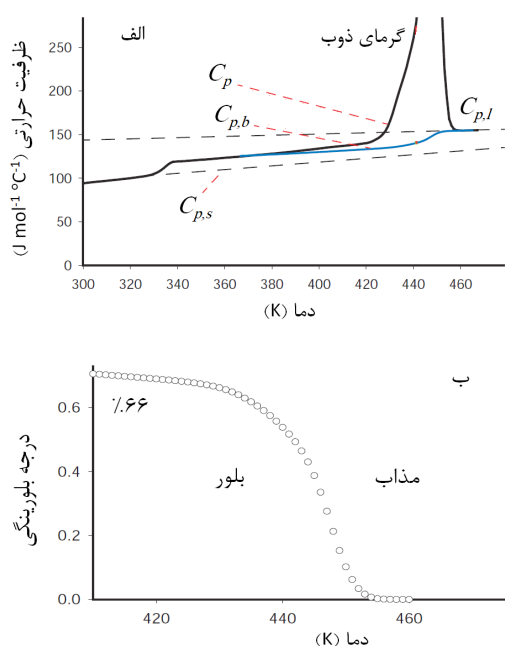
نمونه‌های نیمه‌بلورین پلیمر با بلورینگی‌های مختلف تهیه شده و بلورینگی آن‌ها توسط روش‌هایی مانند XRD، DSC،

اندازه‌گیری چگالی و غیره [۸] مشخص می‌شود. ظرفیت حرارتی این نمونه‌ها در دماهای مختلف اندازه‌گیری شده، از برون‌یابی داده‌های ظرفیت حرارتی نمونه‌های مختلف در هر دما به بلورینگی صفر و کامل، $C_{p,l}$ و $C_{p,s}$ به ترتیب در آن دما تخمین زده می‌شود. در کار [۱۹] وندرلیش و همکارانش با جمع‌آوری داده‌های تجربی گسترده‌ای در مورد پلی‌اتیلن و ترسیم داده‌های ظرفیت حرارتی در مقابل بلورینگی در دماهای مختلف، توانستند ظرفیت حرارتی مایع و جامد و تابعیت دمایی آن‌ها را برای این پلیمر به دست آورند [۲۰]. اما در این روش باید دقت کرد که تغییر بلورینگی نمونه‌ها، در هنگام حرارت‌دهی آن‌ها برای ثبت داده‌های ظرفیت حرارتی، نتایج برون‌یابی را دچار خطا خواهد کرد. در کار [۱۹] گزارش شده است که تغییر بلورینگی، $C_{p,l}$ حاصل از برون‌یابی را بسیار بیشتر از $C_{p,s}$ تحت تأثیر قرار داده است.

شایان گفتن است که وندرلیش و همکارانش تحقیقات بسیار زیادی در مورد خواص حرارتی پلیمرها انجام داده، داده‌های بسیار زیادی را در این راستا جمع‌آوری و به‌عنوان داده‌های مرجع در پایگاه داده ATHAS (Advanced THERmal Analysis System) ثبت کرده‌اند [۲۱-۲۳].

۳ تعیین تابعیت دمایی آنالپی ذوب

با مشخص کردن تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف توسط روش‌های شرح داده شده در فوق و تابعیت دمایی بلورینگی از رابطه (۸)، تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی نمونه، $C_{p,b}$ (یا همان خط پایه)، تعیین می‌شود. اما برای استفاده



شکل ۴ (الف) نمودار حرارت دهی DSC برای پلی لاکتیک اسید (PLA) نیمه بلورین. خط چین‌ها ظرفیت حرارتی فاز جامد یا بلورین $C_{p,s}$ و فاز آمورف یا مایع $C_{p,l}$ را نشان می‌دهند. خط توپر آبی رنگ بیانگر ظرفیت حرارتی نمونه یا خط پایه $C_{p,b}$ است. منحنی توپر سیاه رنگ، ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه است که از داده‌های تجربی DSC به دست آمده است. (ب) بلورینگی محاسبه شده از رابطه (۵) بر اساس منحنی حرارت دهی قسمت (الف) [۱۲،۲۵].

(۶) و (۱۱) در رابطه (۸)، معادله دیفرانسیلی درجه یک خطی به دست آمده (معادله (۱۲))، به کمک نرم افزارهای محاسباتی، به صورت عددی حل شود. بلورینگی صفر در دمایی از محدوده مذاب می‌تواند به عنوان شرط مرزی استفاده شود.

$$\frac{-dw_c(T)}{dT} = \frac{C_p(T) - C_{p,c}(T)w_c(T) - C_{p,a}(T)(1 - w_c(T))}{\Delta H_m^0(T_m^0) - \int_T^{T_m^0} (C_{p,a}(T) - C_{p,c}(T))dT} \quad (12)$$

به این ترتیب، مشاهده می‌شود که با حل معادله فوق، $w_c(T)$ و خط پایه $(C_{p,b}(T))$ به درستی و هم‌زمان تعیین می‌شوند. از آن‌جا که تعیین بلورینگی و خط پایه به صورتی که بیان شد می‌تواند دشوار و زمان‌بر باشد، با بهره‌گیری از قانون اول ترمودینامیک، روش ساده‌تری برای تعیین بلورینگی پلیمر پیشنهاد می‌شود [۵،۶،۷،۲۷]. در قسمت دوم این مقاله به تشریح این روش پرداخته شده و نتایج حاصل از آن با نتایج مربوط

از رابطه (۹) در محاسبه بلورینگی، لازم است تابعیت دمایی آنتالپی ذوب تعادلی ΔH_m^0 نیز به دست آید. وابستگی آنتالپی به دما برای هرگونه انتقال شیمیایی یا فیزیکی، توسط قانون کیرشهف (Kirchhoff)، به شکل رابطه (۱۰) بیان می‌شود. ΔC_p اختلاف ظرفیت حرارتی محصولات نهایی و واکنش‌دهنده‌ها بین دو دمای T_1 و T_2 است.

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (10)$$

با توجه به این رابطه، وابستگی دمایی ΔH_m^0 را می‌توان به صورت رابطه (۱۱) مشخص کرد $\Delta H_m^0(T_m^0)$ ، آنتالپی ذوب تعادلی در دمای ذوب تعادلی (T_m^0) پلیمر است [۶]. این مقدار معمولاً توسط روش‌های برون‌یابی مختلف [۲۴، ۲۵] برای پلیمرهای گوناگون تخمین زده شده و در مراجع، گزارش شده است [۱۳]. بنابراین با معلوم بودن تابعیت دمایی $C_{p,a}$ و $C_{p,c}$ ، می‌توان آنتالپی ذوب تعادلی را در هر دمای دیگری (T) نیز محاسبه کرد.

$$\Delta H_m^0(T) = \Delta H_m^0(T_m^0) - \int_T^{T_m^0} (C_{p,a}(T) - C_{p,c}(T)) dT \quad (11)$$

۴ تعیین تابعیت دمایی بلورینگی

در مرجع [۹]، در بررسی منحنی ذوب پلی (اتیلن ترفتالات)، ابتدا با یک خط پایه تقریبی که به صورت خطی از ابتدا تا انتهای منحنی ذوب رسم شده است، به صورت تخمینی تابعیت دمایی بلورینگی از رابطه (۱) مشخص شده و آنگاه توسط رابطه (۶)، خط پایه ترسیم شده است. در مراجع [۱۲، ۲۶] نیز که خواص حرارتی پلی لاکتیک اسید و پلی (تری متیلن ترفتالات) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، به طور مشخص به نحوه به دست آوردن تابعیت بلورینگی اشاره نشده است، اما به نظر می‌رسد از روشی مانند روش مرجع [۹] بهره گرفته شده است. شکل ۴ (الف) ظرفیت حرارتی نمونه نیمه بلورین پلی لاکتیک اسید را که همان خط پایه است، نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با توجه به رابطه (۶)، به دلیل تغییر بلورینگی با دما به ویژه در محدوده ذوب، خط پایه دارای انحنا بوده و خطی نیست. بنابراین رسم خط پایه به شکل دلخواه و تخمینی ممکن است به خطاهای مهمی در محاسبه آنتالپی ذوب پلیمرهای نیمه بلورین منجر شود. شکل ۴ (ب) نیز بلورینگی به دست آمده (از رابطه (۵)) را به صورت تابعی از دما نمایش می‌دهد.

اما در این مقاله مروری پیشنهاد می‌شود، با قرار دادن روابط

پایه، از ابتدای منحنی ذوب تا انتهای آن، خطی به صورت دلخواه رسم می‌شود که نمی‌تواند مفهوم فیزیکی داشته باشد. این در حالی است که خط پایه در واقع ظرفیت حرارتی نمونه نیمه‌بلورین پلیمری است که هم با افزایش دما و هم در اثر تغییر بلورینگی، تغییر می‌کند. از سوی دیگر، آنتالپی ذوب، کمیتی وابسته به دما است و برای تعیین بلورینگی به طور صحیح بایستی آنتالپی ذوب نمونه نیمه‌بلورین در هر دمای مشخص با آنتالپی پلیمر کاملاً بلورین در همان دما مقایسه شود. در این کار، نحوه تعیین خط پایه صحیح برای منحنی گرماگیر ذوب و وابستگی دمایی آنتالپی ذوب به طور کامل تشریح شد که منجر به محاسبه دقیق‌تر بلورینگی و تعیین تابعیت دمایی آن شد.

به روش‌های معمول تعیین بلورینگی از منحنی ذوب DSC، مقایسه خواهد شد. شایان‌گفتن است که در تمامی روش‌های مذکور، از اثرات اندازه بلور، میزان تکامل بلور و ویژگی‌های سطحی مناطق بلورین در آنتالپی نمونه صرف‌نظر شده است [۵،۷]. بنابراین نحوه محاسبه بلورینگی با در نظر گرفتن این تأثیرات نیز مورد بحث قرار خواهد گرفت [۲۴،۲۸-۳۰].

۵ نتیجه‌گیری

برای به دست آوردن گرمای ذوب نمونه نیمه‌بلورین پلیمری، خط پایه‌ای برای منحنی گرماگیر ذوب مشاهده‌شده در نمودار حرارت‌دهی DSC رسم می‌شود. معمولاً برای تعیین این خط

مراجع

- Chen K., Zhang W., Yarin A.L., Pourdeyhimi B., Polymer Melting Temperatures and Crystallinity at Different Pressure Applied, *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 50936, **2021**.
- Demina V.A., Krashennikov S.V., Buzin A.I., Kamyshinsky R.A., Sadovskaya N.V., Goncharov E.N., Zhukova N.A., Khvostov M.V., Pavlova A.V., Tolstikova T.G., Sedush N.G., Chvalun S.N., Biodegradable Poly(l-lactide)/Calcium Phosphate Composites with Improved Properties for Orthopedics: Effect of Filler and Polymer Crystallinity, *Materials Science and Engineering: C*, 112, 110813, **2020**.
- Doumeng M., Makhlof L., Berthet F., Marsan O., Delbé K., Denape J., Chabert F., A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, and Raman Spectroscopy Techniques, *Polymer Testing*, 93, 106878, **2021**.
- Ricciardi R., Auriemma F., Gaillet C., De Rosa C., Lauprêtre F., Investigation of the Crystallinity of Freeze/Thaw Poly(vinyl alcohol) Hydrogels by Different Techniques, *Macromolecules*, 37, 9510-9516, **2004**.
- Kong Y., Hay J.N., The Enthalpy of Fusion and Degree of Crystallinity of Polymers as Measured by DSC, *European Polymer Journal*, 39, 1721-1727, **2003**.
- Kong Y., Hay J.N., The Measurement of the Crystallinity of Polymers by DSC, *Polymer*, 43, 3873-3878, **2002**.
- Gray A.P., Polymer Crystallinity Determinations by DSC, *Thermochimica Acta*, 1, 563-579, **1970**.
- Wunderlich B., CHAPTER IV - The Defect Crystal, in *Macromolecular Physics*, Academic Press, 380-523, **1973**.
- Séguéla R., Temperature Dependence of the Melting Enthalpy of Poly (ethylene terephthalate) and Poly(aryl-ether-etherketone), *Polymer*, 34, 1761-1764, **1993**.
- Cheng S.Z.D., Wunderlich B., Heat Capacities and Entropies of Liquid, High-Melting-Point Polymers Containing Phenylene Groups (PEEK, PC, and PET), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 24, 1755-1765, **1986**.
- Gee D.R., Melia T.P., Thermal Properties of Melt and Solution Crystallized Isotactic Polypropylene, *Die Makromolekulare Chemie*, 132, 195-201, **1970**.
- Pyda M., Bopp R.C., Wunderlich B., Heat Capacity of Poly(lactic acid), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 36, 731-742, **2004**.
- van Krevelen D.W., te Nijenhuis K., Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, Elsevier Science, 4 ed., USA, **2009**.
- Czerniecka A., Magoń A., Schliesser J., Woodfield B.F., Pyda M., Heat Capacity of Poly(3-hydroxybutyrate), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 73, 76-84, **2014**.
- Shaw R., Heat Capacities of Liquids. Estimation of Heat Capacity at Constant Pressure and 25.deg., Using Additivity Rules, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 14, 461-465, **1969**.
- Bu H.S., Aycock W., Cheng S.Z.D., Wunderlich B., Heat Capacities of Various Solid Linear Macromolecules, *Polymer*, 29, 1485-1494, **1988**.
- Wunderlich B., Jones L.D., Heat Capacities of Solid Polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 3, 67-79, **1969**.
- Pyda M., Wunderlich B., Computation of Heat Capacities of Liquid Polymers, *Macromolecules*, 32(6), 2044-2050, **1999**.
- Gaur U., Wunderlich B., Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules. II. Polyethylene, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10, 119-152, **1981**.
- Zhu L., Chiu F.-C., Fu Q., Quirk R.P., Cheng S.Z.D., Physical Constants of Poly(ethylene), in *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke, Editors, Wiley, New York, 9, **1998**.
- ATHAS Data Bank, www.springermaterials.com.
- Wunderlich B., The ATHAS Database on Heat Capacities of Polymers, *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1019-1026, **1995**.
- Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- Alizadehghadam M., Heck B., Siegenführ S., Abbasi F., Reiter G., Thermodynamic Features of Perfectly Crystalline Poly(3-hexylthiophene) Revealed through Studies of Imperfect Crystals, *Macromolecules*, 52, 2487-2494, **2019**.
- Pyda M., Melting, in *Handbook of Polymer Crystallization*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 265-286, **2013**.
- Pyda M., Boller A., Grebowicz J., Chuah H., Lebedev B.V., Wunderlich B., Heat Capacity of Poly(trimethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36, 2499-2511, **1998**.
- Mathot V.B.F., Pijpers M.F.J., Heat Capacity, Enthalpy

and Crystallinity for a Linear Polyethylene Obtained by DSC, *Journal of Thermal Analysis*, 28, 349-358, **1983**.

28. Dole M., Crystallinity from Thermal Measurements, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 18, 57-68, **1967**.

29. Kavesh S., Schultz J.M., Meaning and Measurement of

Crystallinity in Polymers: A Review, *Polymer Engineering & Science*, 9, 452-460, **1969**.

30. Mandelkern L., Allou A.L., Gopalan M.R., Enthalpy of Fusion of Linear Polyethylene, *The Journal of Physical Chemistry*, 72, 309-318, **1968**.

واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نقاط
کوانتومی،
سامانه‌های ره‌ایش دارو،
تصویربرداری زیستی،
نورگرم‌درمانی،
فتودینامیک درمانی

نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نقاط کوانتومی و کاربردهای پزشکی آن‌ها

زهرا احمدی، فاطمه رفیع منزلت^{*}، غلامعلی کوهمره
اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

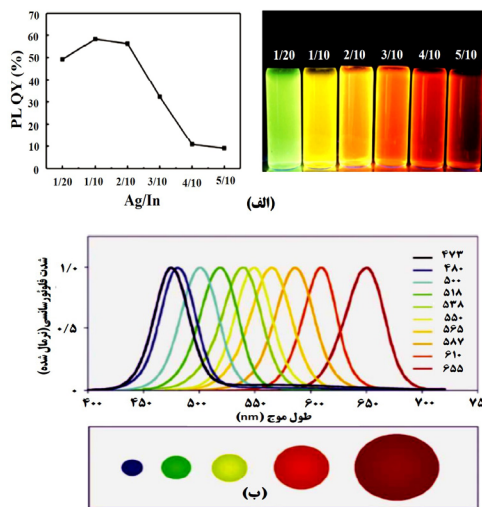
چکیده ...

تاکنون مطالعات زیادی در راستای توسعه نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نقاط کوانتومی صورت گرفته است. پلیمرهای شفاف در بخش مرئی طیف الکترومغناطیسی می‌توانند با ساختارهای مختلف با هدف فراهم آوردن خواص مکانیکی خوب و حفظ پایداری نوری نقاط کوانتومی در این نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گیرند. نقاط کوانتومی با ابعاد نانومتری دارای ویژگی‌های قابل توجه نوری و الکترونیکی هستند که می‌توان به پایداری نوری، عمر طولانی درخشندگی آن‌ها، طیف جذبی پیوسته و پهن، طیف نشری باریک و بازده کوانتومی فلئورسانسی بزرگ اشاره کرد. وقتی که ابعاد مواد در مقیاس اتمی کوچک می‌شود و به نقاط کوانتومی تبدیل می‌شوند، خواص آن‌ها بسیار متفاوت از حالت توده است که فرصت‌های جدیدی را برای کاربردهای متنوع در زمینه پزشکی، زیست‌محیطی، انرژی، کاتالیزورها، لیزر، انواع حسگرها و تحلیل‌گرها، دیودهای ناشر نور و ... فراهم کرده است. کاربردهایی مانند سامانه‌های ره‌ایش دارو، تصویربرداری زیستی، حسگرها، نورگرم‌درمانی و فتودینامیک درمانی، غشاهای پلیمری در جداسازی و تصفیه، سلول‌های خورشیدی و ... جهش‌های نوینی را در علوم و صنایع کوانتومی ایجاد کرده‌اند. در این مقاله، پس از معرفی نقاط کوانتومی، ویژگی‌ها و روش سنتز آن‌ها، به نحوه طراحی انواع مختلف نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نقاط کوانتومی می‌پردازیم، و سپس بر کاربردهای پزشکی آن‌ها تمرکز خواهیم داشت.

^{*}پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir

۱ مقدمه

۱-۱ معرفی و ویژگی‌های نقاط کوانتومی (Quantum Dots (QDs))



شکل ۱ الف) تأثیر نسبت عناصر Ag/In نقاط کوانتومی در شدت طیف فوتولومینسانسی و رنگ نور نشر شده آن‌ها [۵] و ب) تأثیر اندازه نقاط کوانتومی بر طیف فلوئورسانسی [۴].

نیمه‌رسانا کاهش می‌یابد، این سطوح انرژی بیشتر از هم گسسته می‌شوند و گاف انرژی افزایش می‌یابد که بر روی فوتون‌ها و رنگ نور نشر شده اثرگذار است [۳]. نقاط کوانتومی بسته به سطوح انرژی و اندازه‌شان می‌توانند رنگ‌های مختلفی چون قرمز، نارنجی، سبز، آبی، بنفش و غیره منتشر کنند. آن‌هایی که اندازه کوچک‌تری دارند، رنگ آبی و هرچه اندازه بزرگ‌تر باشد، رنگ آن‌ها به قرمز تمایل دارد. علاوه بر اندازه، نوع و نسبت عناصر نیز از عوامل تأثیرگذار در خواص نقاط کوانتومی هستند. نشر نور کادمیم سولفید (CdS) در ناحیه آبی است، در حالی که کادمیم تلورید (CdTe) به ناحیه قرمز و مادون قرمز نزدیک است؛ و همین‌طور در نقاط کوانتومی AgIn، با تغییر نسبت نقره به ایندیم، بازده کوانتومی و رنگ نور منتشر شده تغییر می‌کند [۴، ۵]. شکل ۱ تأثیر اندازه نقاط کوانتومی و نسبت عناصر در رنگ نور نشر شده را نشان می‌دهد.

۲-۱ دسته‌بندی نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی به روش‌های مختلفی می‌توانند تقسیم‌بندی شوند. یک نوع روش طبقه‌بندی بر اساس نوع اتم‌های به کار رفته در آن‌ها است که می‌تواند به دو دسته معدنی و آلی شامل عناصر گروه‌های III-VI، II-VI و IV-VI تقسیم شوند. با توجه به این نکته که با اتصال عناصری مانند سولفور، تلوریم و سلنیوم به فلزات واسطه، موادی با خاصیت نیمه‌رسانایی تشکیل می‌شود، نقاط کوانتومی معدنی زیادی سنتز شده است که می‌توان به روی-سولفید (ZnS)، روی سلنید (ZnSe)، کادمیم سولفید

از زمان کشف نقاط کوانتومی و بررسی کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف حدوداً چهار دهه می‌گذرد. این نانوذرات بلوری اولین بار توسط آلکسی آکیموف در سال ۱۹۸۱ در یک ماتریس شیشه‌ای کشف شد. پس از آن، اولین محلول کلئیدی این نانوذرات نیمه‌رسانا توسط لوئی بروس سنتز شد. مارک آرتور رید برای نخستین بار به دلیل ساختار نوری منحصر به فرد و حالت‌های انرژی کاملاً کوانتیده این نانوذرات، اصطلاح نقاط کوانتومی را برای توصیف آن‌ها به کار برد [۱]. نقاط کوانتومی که به اتم‌های مصنوعی نیز شهرت دارند، دارای ابعاد نانومتری در سه بعد در مقیاس ۲-۱۰ نانومتر هستند که اندازه آن‌ها در خواص الکترونیکی، نوری و همچنین ویژگی فلوئورسانسی آن‌ها مؤثر است، به طوری که خواصشان از حالت توده کاملاً متفاوت بوده، همین موجب جلب توجه بسیاری از محققان شده است. از ویژگی‌های قابل توجه آن‌ها می‌توان به پایداری نوری، عمر طولانی درخشندگی، طیف جذبی پیوسته و پهن، طیف نشری باریک، بازده کوانتومی فلوئورسانسی بزرگ و نمایش طیف وسیعی از رنگ‌ها که قابل تنظیم با پارامترهای مختلف است، اشاره کرد [۲].

برای درک محدودیت کوانتومی در رسانایی نقاط کوانتومی، بررسی اصول و منطق رسانایی مواد جامد اهمیت دارد. مواد جامد دارای نوارهای الکترونی هستند که سطوح انرژی متفاوتی دارند. یک نوار، نوار ظرفیت است که به عنوان بالاترین سطح انرژی اشغال شده توسط الکترون (HOMO) تعریف می‌شود و نوار دیگر، نوار رسانش است که پایین‌ترین سطح انرژی اشغال نشده توسط الکترون‌ها (LUMO) است. بین این دو نوار اختلاف انرژی وجود دارد که گاف انرژی (Band Gap) نامیده می‌شود و پارامتر مهمی در میزان رسانایی مواد است. الکترون موجود در نوار ظرفیت در صورت جذب انرژی، به نوار رسانش انتقال یافته، حفره‌ای از خود به جای می‌گذارد. در این صورت یک جفت الکترون/حفره که الکترون در نوار رسانش و حفره در نوار ظرفیت است، تشکیل می‌شود که اکسایتون (Exciton) نام دارد. به فاصله بین الکترون و حفره شعاع بور اکسایتون گفته می‌شود. وقتی که اندازه ماده نیمه‌رسانا کوچک شده و به اندازه شعاع بور می‌رسد، به نقطه کوانتومی تبدیل می‌شود و محدودیت کوانتومی که حرکت تصادفی الکترون در آن محدود شده است، را تجربه می‌کند. هنگامی که اندازه ماده

گاف انرژی موادی که در هسته و پوسته مورد استفاده قرار می‌گیرند از اهمیت بسزایی برخوردار هستند که موجب می‌شود نقاط کوانتومی مختلف با ویژگی‌های منحصربه‌فرد ایجاد شود [۱،۳،۸].

۱-۳ سنتز نقاط کوانتومی

برای سنتز نقاط کوانتومی از دو روش بالا به پایین (Top-down) و پایین به بالا (Bottom-up) استفاده می‌شود. در روش بالا به پایین، ماده نیمه‌رسانای توده با استفاده از لیتوگرافی پرتو الکترونی، لیتوگرافی اشعه ایکس، تخلیه قوس، اکسایش شیمیایی، سونش شیمیایی مرطوب، آسیاب مکانیکی و ... به ابعاد کوچک‌تر شکسته می‌شود [۱]. نمونه‌ای از این روش، سنتز نقاط کوانتومی کربنی از منابع کربنی مانند خاکستر کربن، میله‌های گرافیت، الیاف کربن و نانولوله‌های کربنی است [۱۰]. متضاد با روش بالا به پایین، روش پایین به بالاست، که به سنتز مولکول‌های بزرگ‌تر از ساختارهای کوچک، به کمک برهم‌کنش‌های ضعیف و خودآرایی مولکول‌ها اشاره دارد که نقاط کوانتومی با قابلیت کنترل اندازه به دست می‌آید [۱،۲].

۲ نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نقاط کوانتومی

در سال‌های اخیر مطالعات زیادی در راستای توسعه نانوکامپوزیت‌های آلی/معدنی به صورت صنعتی و آزمایشگاهی به‌ویژه در راستای گسترش نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نقاط کوانتومی صورت گرفته است. پلیمرهای سنتزی شفاف در بخش مرئی طیف الکترومغناطیسی می‌توانند به صورت‌های مختلف همچون هموپلیمرها، کوپلیمرها، پلیمرهای فوق‌شاخه‌ای و ژل‌های پلیمری با هدف فراهم آوردن خواص مکانیکی خوب و حفظ پایداری نوری و فلئوئورسانسی نقاط کوانتومی در نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گیرند [۱۱]. برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نقاط کوانتومی، رویکردها و راهبردهای مختلفی وجود دارد که بسته به کاربرد مورد نظر، مورد استفاده قرار می‌گیرند (شکل ۲).

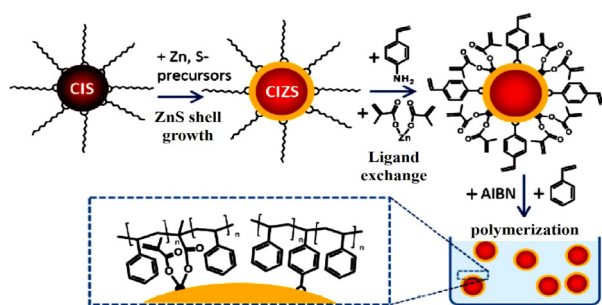
در رویکردهای تهیه این نانومواد، نقاط کوانتومی می‌توانند در فاز پیوسته پلیمری تعبیه و پراکنده شوند یا این که پلیمرها مانند پوسته‌ای بر روی سطوح نقاط کوانتومی مجزا با اتصالات فیزیکی یا شیمیایی قرار گیرند که هر رویکرد به روش‌های مختلفی قابل اجرا است. در رویکرد اول، پلیمرها علاوه بر ایفای نقش فاز پیوسته، می‌توانند باعث افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی، پراکندگی بهتر نقاط کوانتومی در فاز پیوسته و شکل‌دهی آسان‌تر نانوکامپوزیت شوند. در مسیر این رویکرد، راهبردهای

(CdS)، کادمیم‌سلنید (CdSe)، سرب‌سولفید (PbS)، سرب-سلنید (PbSe) و کادمیم‌تلورید (CdTe) اشاره کرد [۲،۳]. این نانومواد به خاطر تحرک بار زیاد، گاف انرژی پهن و خواص فتوولتائیک خوب به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند؛ ولی به خاطر سمیت بالای فلزات واسطه، کاربرد آن‌ها در محصولات زیستی محدود شده است. به جای این نقاط کوانتومی معدنی، انواع دیگری با سمیت کمتر که شامل فلزات سنگین نباشد، سنتز شده‌اند که می‌توان به CuInSe₂(CISE) اشاره کرد [۶].

نوع دیگر نقاط کوانتومی معدنی، نقاط کوانتومی پروسکایتی با فرمول APbX₃ مانند CsPbBr₃ هستند که توجه زیادی را در زمینه اپتوالکترونیک به خود جذب کرده‌اند [۷].

کربن که عضوی از گروه IV است، نقاط کوانتومی آلی را می‌سازد که می‌توان به نقاط کوانتومی کربن (CQDs) و نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) اشاره کرد. نقاط کوانتومی کربن نوع جدیدی از نانومواد کربنی است که تمایل فلئوئورسانسی بالا و قابلیت تولید چندین اکسایتون را دارد. به علاوه حلالیت خوبی در آب و تعدادی از حلال‌های آلی دارند که این حلالیت به گروه‌های عاملی روی سطوح آن‌ها بستگی دارد. نمونه‌های آب‌دوست دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسی و نمونه‌های آب‌گریز شامل گروه‌های کربوکسیل و کربونیل روی سطح هستند. این نانوذرات نسبت به فلزات سنگین دارای سمیت کمتری بوده، می‌توانند در زمینه‌های رهایش دارو و تصویربرداری زیستی مناسب باشند. نقاط کوانتومی گرافن که یک یا چند لایه از گرافن را شامل می‌شوند، نیز به‌طور گسترده به خاطر ویژگی‌های مناسب و منحصربه‌فرد مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸،۹].

از نظر ساختاری می‌توان نقاط کوانتومی را به دو دسته نوع هسته (Core Type) و نوع هسته-پوسته (Core-Shell Type) تقسیم کرد. نقاط کوانتومی نوع هسته در واقع بدون پوشش می‌باشند، مانند CdSe یا PbS که اغلب به دلیل وجود یون‌های سمی در ساختارشان از لحاظ زیستی محدود شده‌اند. بنابراین وجود پوشش برای کاهش سمیت آن‌ها ضروری است؛ برای همین دسته دوم یعنی نوع هسته-پوسته طراحی شده‌اند که می‌توان به CdSe/ZnS اشاره کرد. هسته به عنوان مرکز نیمه‌رسانا و دارای خواص نوری و فلئوئورسانسی است؛ پوسته به عنوان عامل پایداری‌کننده عمل می‌کند که با پوشاندن نقایص هسته، موجب بهبود خواص نوری، بازده کوانتومی و پایداری نوری می‌شود. معمولاً بر روی پوشش، مجموعه‌ای از لیگاندها وجود دارند که برای تنظیم حلالیت و خواص آب‌دوستی و آب‌گریزی آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. سطوح انرژی و

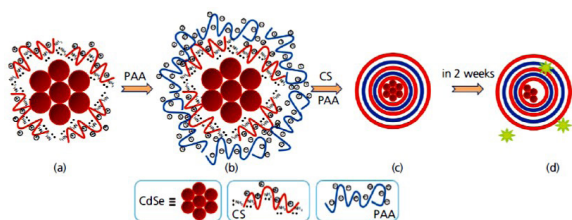


شکل ۳ پلیمر شدن رادیکالی مونومرهای استیرین در حضور نقاط کوانتومی CIZS/ZnS عامل دار شده سطحی با پیوندهای دوگانه [۱۵].

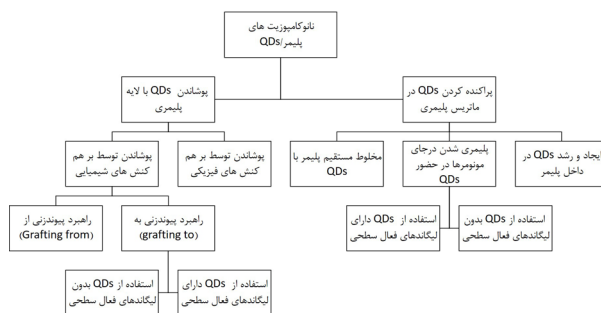
نانوذرات همچنین می‌توانند در یک فاز پلیمری با برهم کنش یونی توسط واکنش کاتیون فلز با یک آنیون تهیه شوند و نقاط کوانتومی را در فاز پلیمری با توزیع خوب ایجاد کنند. برای نمونه می‌توان به کاری که توسط عبدالحمید و همکارانش برای تهیه کیتوسان/کادمیم سولفید (CdS-CTS) صورت گرفت، اشاره کرد. در این مطالعه، محلول $Cd(NO_3)_2$ پس از اضافه شدن به محلول کیتوسان، به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد و سپس با افزودن محلول $Na_2S \cdot 9H_2O$ ، نقاط کوانتومی CdS به دست آمد [۱۶].

در مسیر رویکرد دوم، پلیمرها می‌توانند سطوح نقاط کوانتومی را به صورت فیزیکی یا شیمیایی پوشش دهند. پوشاندن نقاط کوانتومی توسط پلیمرها با کمک نیروهای فیزیکی را می‌توان در کار تحقیقاتی گاینانووا و همکارانش برای طراحی کپسول‌های پلی‌الکترولیت پنج لایه بر پایه نقاط کوانتومی CdSe مشاهده کرد که کیتوسان به عنوان پلی‌کاتیون و پلی‌آکریلیک اسید به عنوان پلی‌آنیون برای کاهش سمیت کادمیم و پایداری نانوذرات به کار برده شده است (شکل ۴) [۱۷].

در روش شیمیایی، دو راهبرد پیوندزنی به (Grafting to) و پیوندزنی از (Grafting from) تعریف می‌شود. در روش پیوندزنی به، پلیمرها می‌توانند به طور مستقیم به سطوح نانوذرات اضافه شوند یا این که تبادل لیگاند صورت پذیرد.



شکل ۴ طراحی کپسول‌های پلی‌الکترولیت بر پایه نقاط کوانتومی CdSe، کیتوسان و پلی‌آکریلیک اسید [۱۷].



شکل ۲ رویکردها و راهبردهای مختلف برای تهیه نانوکامپوزیت های پلیمر / نقاط کوانتومی.

مختلفی برای ترکیب نقاط کوانتومی در فاز پلیمری بدون تغییر قابل توجه خواص نوری آن‌ها وجود دارد. از ساده‌ترین ترفندها می‌توان به مخلوط کردن مستقیم محلول پلیمری و محلول نقاط کوانتومی و سپس تخییر حلال آن‌ها برای ایجاد نانوکامپوزیت جامد اشاره کرد [۱۳، ۱۲]. با اینکه این روش ساده و پرکاربرد است، ولی معمولاً با توزیع ناهمگن ذرات در فاز پیوسته و کلوخه شدن آن‌ها موجب کاهش کیفیت ظاهری و تغییر شدت لومینسانس می‌شود. با اصلاح سطوح نقاط کوانتومی و قرار دادن گروه‌های عاملی خاص بر روی آن‌ها، به طوری که بتوانند با فاز پلیمری برهم کنش‌های فیزیکی داشته باشند، می‌توان سازگاری آن‌ها را با پلیمر افزایش داد؛ در کاری که توسط ابوزید و همکارانش برای بهبود سازگاری نقاط کوانتومی CdSe/ZnS در پلی‌متیل متاآکریلات با اصلاح سطح آن‌ها توسط مولکولی که دارای گروه‌های عاملی S-H است، انجام شد، برهم کنش‌های دوقطبی-دوقطبی S-H با گروه کربونیل پلیمر به پراکنندگی بهتر نقاط کوانتومی کمک کرد [۱۴].

راهبرد بعدی شامل پلیمری شدن درجای مونومرها یا الیگومرها (In Situ Polymerization) در حضور نقاط کوانتومی است که دو حالت امکان پذیر است؛ یا این که هیچ لیگاندی با قابلیت اتصال به پلیمر بر روی سطوح نقاط کوانتومی وجود نداشته باشد و پلیمری شدن تنها در حضور آن‌ها صورت پذیرد یا مجموعه‌ای از لیگاندها بر روی آن‌ها حضور داشته باشند که در واکنش پلیمری شدن شرکت کنند [۱۵، ۵]. لسیوک و همکارانش، از این راهبرد برای طراحی کامپوزیتی از نقاط کوانتومی CIZS/ZnS عامل دار شده با گروه‌های دارای پیوند دوگانه، مونومر استیرین و فرایند پلیمری شدن رادیکال آزاد استفاده کردند که علاوه بر بازده کوانتومی بالای نانوذرات، پایداری نوری آن‌ها به دلیل سازگاری و توزیع همگن در فاز پلیمری افزایش یافت (شکل ۳) [۱۵].

پزشکی مانند سامانه‌های ره‌ایش دارو، تصویربرداری زیستی، حسگرهای زیستی، نورگرم‌درمانی (Photo-thermal Therapy) و فتودینامیک درمانی (Photo-dynamic Therapy) و ... شده است که در ادامه مروری کوتاه بر آن‌ها خواهیم داشت.

۳-۱ ره‌ایش دارو

در فرایند ره‌ایش دارو، ماده مورد نظر پس از وارد شدن در بدن، از طریق غشاهای زیستی به محل مورد نظر انتقال داده می‌شود. بازده سامانه‌های ره‌ایش دارو می‌تواند با کنترل زمان، میزان و مکان آزاد شدن آن در بدن بهبود یابد. استفاده از موادی با مقیاس و اندازه بزرگ در تحویل دارو دارای معایبی چون ناپایداری، حلالیت ضعیف، جذب ضعیف و عوارض جانبی احتمالی است. استفاده از نانوذرات کوانتومی در سامانه دارورسانی، رویکردی امیدوارکننده است که مزایای آن‌ها در تحویل دارو ناشی از مساحت سطح ویژه بالای آن‌ها و توانایی‌شان در عبور آسان از غشای سلولی به دلیل ابعاد کوچک است [۱۹]. این سامانه‌ها به عوامل تحریک مختلفی چون pH، نور، آنزیم و دما پاسخ می‌دهند. به عنوان مثال در پژوهشی، نقاط کوانتومی Ag_2S پوشیده شده توسط پلیمر زیست تخریب پذیر و حساس به pH کیتوسان به عنوان حامل داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین با ساختار هسته-پوسته طراحی شده است. در محیط بازی، این دارو توسط برهم کنش‌های آب‌گریزی به دام افتاده است؛ ولی با اسیدی شدن محیط به دلیل هیدروژنه شدن گروه‌های آمین کیتوسان و انبساط و دور شدن زنجیره‌های پلیمری، آزاد می‌شود. به علاوه، این نقاط کوانتومی مانند ردیاب‌های فلوروسانسی عمل کرده و می‌توانند برای تصویربرداری و دنبال کردن دارو استفاده شوند [۲۰].

دما به عنوان محرک در سامانه‌های ره‌ایش دارو پرکاربرد است، به خصوص زمانی که از پلیمرهای حساس به دما و دارای قابلیت انتقال فاز حجمی به دلیل دمای بحرانی بالا یا پایین، استفاده شود. یو و همکارانش برای سامانه ره‌ایش داروی بوپرنورفین برای توقف درد از کامپوزیتی ساخته شده از کوپلیمر پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید)/دکستران و نقاط کوانتومی گرافن استفاده کردند که به دلیل ساختار نامتقارن و متخلخل برای ره‌ایش دارو مناسب بود. این کامپوزیت زیست‌سازگار و بدون اثرات جانبی بر روی بافت‌های اطراف است و پاسخ آن به دما بررسی شده است؛ به طوری که در دمای پایین‌تر از $32^{\circ}C$ ، ره‌ایش دارو آهسته است، ولی با افزایش دما به $39^{\circ}C$ ، ره‌ایش دارو توسط پلیمر سرعت می‌گیرد [۲۱].

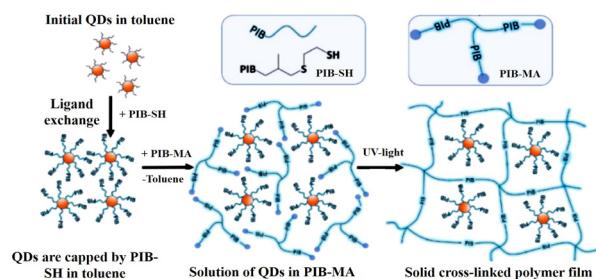
سامانه‌های ره‌ایش داروی پاسخ‌دهنده به عوامل تحریک

در روش پیوندزنی از، زنجیره‌های پلیمری می‌توانند توسط روش‌هایی چون پلیمری شدن رادیکالی با واسطه نیتروکسید (Nitroxide Mediated Radical Polymerization)، پلیمری شدن رادیکالی انتقال اتم (Atom Transfer Radical Polymerization)، پلیمری شدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی (Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization)، و ... بر روی سطوح نقاط کوانتومی قرار گیرند [۱۱].

این دو رویکرد به صورت همزمان نیز می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. به عنوان مثال در پژوهشی از هر دو رویکرد پوشش دهی نقاط کوانتومی با پلیمر و تعبیه کردن آن‌ها در فاز پلیمری استفاده شده است. در این تحقیق، ابتدا نقاط کوانتومی $Cu-Zn-In-S$ (CZIS) توسط زنجیره‌های پلی‌ایزوبوتیلن (PIB-SH) به منظور افزایش سازگاری با پلیمر، اصلاح سطحی شده، سپس در پلی‌ایزوبوتیلن با ساختار ستاره‌ای و دارای گروه انتهایی متاکریلات (PIB-MA) پراکنده شدند. در ادامه با تابش نور فرابنفش، شبکه سه بعدی منعطف از فاز پیوسته پلیمری با نفوذپذیری گازی کم و مقاومت شیمیایی بالا ایجاد شد (شکل ۵) [۱۸].

۳ کاربردهای نانوکامپوزیت پلیمر/نقاط کوانتومی

خواص نقاط کوانتومی به دلیل ابعاد نانومتری بسیار متفاوت از حالت توده آن‌ها است و فرصت‌های جدیدی را برای کاربردها در زمینه‌های مختلف همچون پزشکی، زیست محیطی، انرژی، کاتالیزورها، لیزر، انواع حسگرها و تحلیل‌گرها، دیودهای ناشر نور و ... فراهم می‌آورد. خاصیت فلوروسانسی نقاط کوانتومی، عبور آسان از محیط‌های مختلف به دلیل اندازه کوچکشان و توانایی آن‌ها در جذب تابش نوری و تبدیل آن به حرارت و همچنین تولید گونه‌های اکسیژن فعال موجب گسترش آن‌ها در زمینه‌های مختلف



شکل ۵ پوشش دهی نقاط کوانتومی CZIS با پلی‌ایزوبوتیلن و پراکنده کردن آن‌ها در فاز پیوسته پلیمری PIB-MA [۱۸].

برای تصویربرداری نیاز دارند. تصویربرداری فلئورسانسی توسط نقاط کوانتومی که نوعی تصویربرداری غیرمخرب است، جایگزینی مناسب برای تصویربرداری است. نقاط کوانتومی دارای طیف جذبی مناسب از ناحیه فرابنفش تا مادون قرمز در طیف الکترومغناطیس هستند و روشنایی فلئورسانسی بالایی دارند. همچنین هم‌پوشانی طیفی بسیار کمی با مولکول‌های زیستی دارند که آن‌ها را برای تصویربرداری زیستی برای چند هدف با شدت فلئورسانس بالا مناسب می‌سازد و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است که هم از نقاط کوانتومی معدنی و هم از نقاط کوانتومی آلی اصلاح شده با پلیمرها در این راستا استفاده شده است [۳]. به عنوان مثال در کار ژائو و همکارانش، از نقاط کوانتومی معدنی CdSeS/ZnS پوشیده شده با پلیمر آب دوست کیتوسان استفاده شده است که علاوه بر حلالیت بالا در آب، پایداری کلوییدی و جذب غیراختصاصی کم توسط سلول‌های نامرتبط، بازده کوانتومی نقاط کوانتومی نیز افزایش یافته است. نقاط کوانتومی با مولکول‌های آمین دار مانند فولیک اسید، D-گالاکتوز آمین، و یک نوع پپتید مزدوج شده‌اند که به شناسایی و اتصال به سلول‌های هدف در تصویربرداری فلئورسانسی کمک می‌کنند [۲۳].

یافته‌های علمی نشان می‌دهد که سلول‌های سرطانی حاوی مقدار زیادی هیالورونیک اسید هستند که مقدار تجمع آن با میزان پیشرفت تومور رابطه مستقیم دارد. در تحقیقی از پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) (Molecular Imprinting Polymers) آلی که از مولکول گلوکورونیک اسید که بخشی از ساختار هیالورونیک اسید را تشکیل می‌دهد، به عنوان الگو و نقاط کوانتومی کربن با اندازه ۳/۲ نانومتر به عنوان ردیاب فلئورسانسی در تصویربرداری سلول‌های هلا (HeLa) به عنوان سلول تومور و سلول‌های هاکت (HaCaT) به عنوان سلول‌های سالم استفاده شده است. نتایج نشان داده است که در فرایند ردیابی، مقدار زیادی از ذرات قالب مولکولی بر روی سلول‌های سرطانی نسبت به سلول‌های سالم قرار گرفته است که توانایی بالای آن‌ها در تشخیص سلول‌های تومور از سلول‌های سالم را نشان می‌دهد [۲۴]. شکل ۷ نحوه ساخت این ردیاب و تصویرهای فلئورسانسی به دست آمده را نشان می‌دهد.

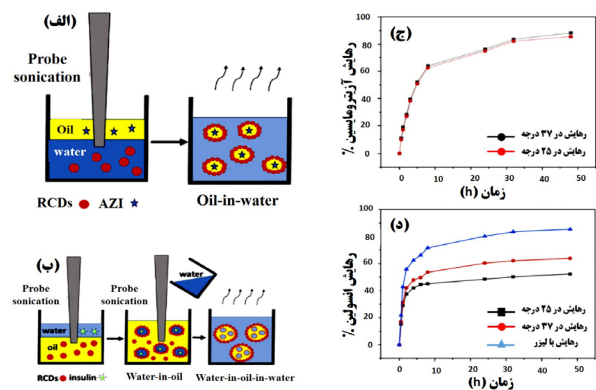
۳-۳ حسگرهای زیستی

تاکنون روش‌های زیادی برای تشخیص انواع مولکول‌ها در غلظت‌های بسیار کم مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان به روش سوانگاری مایع با کارایی بالا و سوانگاری گازی متصل شده به طیف‌سنجی جرمی اشاره کرد که حساسیت و قدرت

خارجی مانند نور در مقایسه با عوامل تحریک داخلی (دما، آنزیم، pH)، از لحاظ زمان و مکان رهایش دارو به طور دقیق‌تر قابل کنترل هستند و کار کردن با آن‌ها راحت‌تر است. در پژوهشی، نقاط کوانتومی کربن قرمز (RCDs) با هر دو خواص آب دوستی و آب‌گریزی با اندازه ۱۰ نانومتر سنتز شدند و به عنوان پایدارکننده برای تهیه سامانه رهایش داروی حساس به نور فرورسرخ بر پایه پلی-لاکتیک گلیکولیک اسید با کمک روش امولسیون به کار گرفته شدند که خواص نور گرمایی این نقاط کوانتومی به آزاد شدن دارو توسط نور فرورسرخ کمک می‌کند، به طوری که با تابش لیزر با طول موج ۸۰۸ نانومتر، افزایش دما در نانوحامل‌ها مشاهده می‌شود. خواص سطحی نقاط کوانتومی کربن قرمز نیز در جهت پایداری قطرات امولسیون بسیار اهمیت دارد؛ چون از پارافینیل دی‌آمین به عنوان مواد اولیه برای تهیه این نقاط کوانتومی استفاده شده است، سطح آن‌ها با گروه‌های N-پیریدین و N-پیرول و گروه‌های آمین پوشیده شده که به پراکنده شدن خوب آن‌ها هم در محیط آبی و هم در فاز روغنی کمک می‌کنند. با کمک نقاط کوانتومی کربن قرمز، قطرات امولسیون دوتایی روغن در آب (O/W) برای کپسوله کردن داروی آب‌گریز آزیترومايسين و امولسیون سه‌تایی آب/روغن/آب (W/O/W) برای کپسوله کردن داروی آب دوست انسولین سنتز شدند [۲۲]. در شکل ۶، نحوه تهیه این قطرات امولسیونی و میزان رهایش دارو در دماهای مختلف نشان داده شده است.

۳-۲ تصویربرداری زیستی

انواع روش‌های تصویربرداری مانند تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و تصویربرداری هسته‌ای در سامانه‌های زیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که علاوه بر قیمت بالا، به زمان زیادی

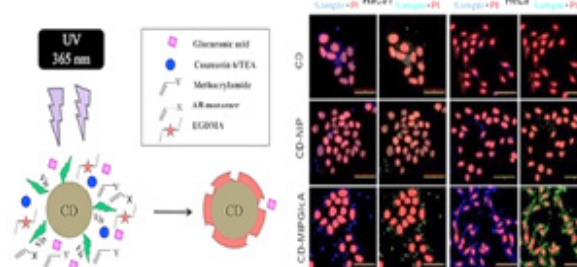


شکل ۶ طراحی سامانه رهایش داروی حساس به نور فرورسرخ بر پایه پلی‌لاکتیک گلیکولیک اسید و نقاط کوانتومی کربن قرمز [۲۲].

کوانتومی CdS پوشیده شده با پلی اتیلن ایمین به عنوان کمک واکنشگر و سیلیکای دوپه شده با $Au@SiO_2@Ru(bpy)_3^{2+}$ برای تشخیص کراتینین به کار رفته است. شکل ۸ نحوه ساخت آن را نشان می‌دهد که هر بخش نقش مهمی در این حسگر ایفا می‌کند. استفاده از نقاط کوانتومی موجب بهبود الکتروکمی-لومینسانس و استفاده از فناوری قالب‌گیری مولکولی موجب افزایش انتخاب‌پذیری این حسگر شده است. پلی‌آنیلین هم در راستای بهبود انتقال الکترون و غیرمترشح‌سازی لومینسانس و استفاده از فناوری قالب‌گیری مولکولی در پلی‌اورتوآمینوفنول لایه‌ای را به عنوان پلیمر قالب مولکولی در سطح خارجی آن ایجاد می‌کنند که در اثر شست‌وشو، کراتینین حذف شده و از خود بر روی قالب الگویی بر جا می‌گذارد که به انتخاب‌پذیری حسگر کمک شایانی می‌کند [۲۷].

۳-۴ فتودینامیک درمانی و نورگرمادمانی

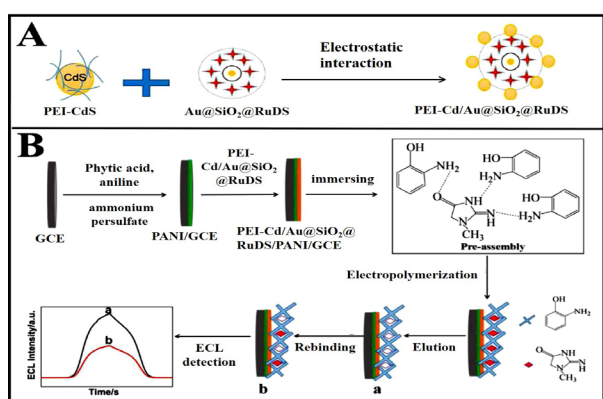
استفاده از نقاط کوانتومی در روش‌های فتودینامیک درمانی و نورگرمادمانی برای از بین بردن سلول‌های سرطانی، عوامل بیماری‌زا و باکتری‌ها توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. در روش فتودینامیک درمانی پس از تابش لیزر به مواد حساس به نور، انرژی جذب شده به مولکول‌های اکسیژن منتقل شده، گونه‌های اکسیژن فعال (Reactive Oxygen Species (ROS)) مانند $OH\cdot$ ، $O_2\cdot^-$ و $O_2\cdot^-$ تولید می‌شود. نقاط کوانتومی در مواردی خود موجب تولید گونه‌های فعال اکسیژن می‌شوند و گاهی نیز با انتقال انرژی به ترکیب حساس به نور دیگری، در تولید گونه‌های فعال اکسیژن نقش دارند [۸، ۲۸]. نورگرمادمانی نیز روشی است که ماده حساس به نور پس از جذب انرژی، آن را به گرما تبدیل



شکل ۷ نحوه ساخت ردیاب فلوروسانس بر پایه نقاط کوانتومی کربن و تصویرهای فلوروسانس به دست آمده از آن [۲۴].

تشخیص بالایی دارند، ولی دارای معایبی چون زمان زیاد برای بررسی، قیمت بالا، مراحل پیش آماده‌سازی طولانی به منظور انجام آزمون و مصرف زیاد نمونه هستند. لذا توسعه روش جدیدی که سریع و آسان و دارای قدرت انتخاب‌پذیری بالا باشد، ضروری به نظر می‌رسد. حسگرهای فلوروسانس بر پایه نقاط کوانتومی، یکی از روش‌های نوری مهم در راستای جایگزینی روش‌های گفته شده با حد تشخیص پایین هستند که می‌توانند بر اساس سازوکارهای متفاوت نقش خود را به طور موثر در فرایند تشخیص مولکول‌های هدف ایفا کنند [۲۵]. یک دسته از حسگرهای فلوروسانس به صورت فوتولومینسانس هستند که پس از جذب نور با طول موج مشخص، نوری با طول موج بلندتر منتشر می‌کنند. آن‌ها پس از در معرض قرار گرفتن با مولکول‌های هدف، اثر فرونشانی فلوروسانس و کاهش شدت نور نشر شده را نشان می‌دهند. از مهمترین حسگرهای فوتولومینسانس می‌توان به حسگرهای فلوروسانس بر پایه نقاط کوانتومی/پلیمرهای قالب مولکولی (MIP-QDs) اشاره کرد که اثر فرونشانی فلوروسانس بر اساس سازوکارهای مختلف در آن‌ها صورت می‌گیرد. این حسگرها بر اساس اصل پادتن و آنتی ژن یا آنزیم و پیش ماده عمل می‌کنند که پلیمر قالب مولکولی به عنوان واحد تشخیص دهنده و نقاط کوانتومی به عنوان تولیدکننده علائم خروجی نقش خود را ایفا می‌کنند. در این حسگرهای فلوروسانس پس از تشخیص مولکول هدف، شدت فلوروسانس نقاط کوانتومی تغییر می‌کند و با نظارت بر شدت فلوروسانس، غلظت مولکول هدف نیز تشخیص داده می‌شود [۲۶].

نقاط کوانتومی همچنین می‌توانند در حسگرهای کمی لومینسانس و الکتروکمی لومینسانس مورد استفاده قرار گیرند. به عنوان مثال در کاری که توسط کائو و همکارانش صورت گرفته است، حسگر الکتروکمی لومینسانس ساخته شده از نقاط



شکل ۸ طراحی حسگر الکتروکمی لومینسانس بر پایه PEI-CdS QDs و $(Au@SiO_2@RuDS)$ برای تشخیص کراتینین [۲۷].

و فسفولیپیدها کمک می‌کند و موجب مرگ باکتری‌ها در زمان کوتاهی می‌شود [۲۸].

۴ نتیجه‌گیری

نقاط کوانتومی به دلیل دارا بودن ابعاد نانو، ویژگی‌های منحصر به فردی دارند که استفاده از آن‌ها در کامپوزیت‌های پلیمری، موجب توسعه نانومواد با خواص جالب توجه در زمینه‌های مختلف شده است. این نانوذرات می‌توانند در فاز پلیمری پراکنده شوند یا این که یک لایه پلیمر آن‌ها را پوشش دهد که در هر دو صورت، از ویژگی‌های پلیمر و نقاط کوانتومی به طور هم‌زمان استفاده می‌شود. خاصیت فلئورسانسی این نانوکامپوزیت‌ها زمینه را برای کاربرد در حسگرها و ردیاب‌های زیستی و عبور آسان این نانوذرات از محیط‌های مختلف به دلیل اندازه کوچکشان، استفاده آن‌ها را در سامانه‌های ره‌ایش دارو امکان‌پذیر کرده است. علاوه بر این، توانایی آن‌ها در جذب تابش نوری و تبدیل آن به حرارت و تولید گونه‌های اکسیژن فعال، به درمان سرطان و ایجاد خواص ضدباکتری در فرایندهای نورگرمادرمانی و فتودینامیک درمانی کمک می‌کند. فرصت‌های زیادی برای مطالعه، توسعه و طراحی انواع مختلف نانومواد بر پایه پلیمر/نقاط کوانتومی با خواص ویژه فراهم است که موجب جلب توجه محققان زیادی در حیطه‌های مختلف شده است.

می‌کند که گرمای تولید شده به کشته شدن سلول‌های سرطانی و باکتری‌ها کمک می‌کند [۲۹]. نقاط کوانتومی کربن به دلیل دارا بودن خاصیت ضدباکتری پس از تابش نور و تولید اکسیژن فعال، برای درمان بیماری‌های پوستی به کار می‌روند که این خاصیت توسط مدت زمان تابش نور و غلظت نانوذرات قابل کنترل است. در پژوهشی از پلی‌لاکتیک گلیکولیک اسید و نقاط کوانتومی کربن استفاده شده است که علاوه بر توانایی بالای آن در جای دادن مقدار زیاد آنتی‌بیوتیک در خود، دارای خاصیت نور گرمایی برای افزایش دما از 37°C به 41°C است که به افزایش نفوذپذیری در غشای باکتری‌ها و از بین بردن آن‌ها کمک می‌کند [۸،۲۹].

نانوذرات ZnO به عنوان ماده زیست‌سازگار به دلیل توانایی در تبدیل شدن به یون Zn^{2+} در $\text{pH} > 5.5$ و تولید گونه‌های اکسیژن فعال، دارای خاصیت ضد قارچ و ضد باکتری هستند که برای بهبود زخم مورد استفاده قرار می‌گیرند. در کاری که توسط شبانگ و همکارانش صورت گرفته است، هیدروژلی قابل تزریق و دارای فعالیت ضدباکتری قابل کنترل، از دوپامین و فولیک اسید کوئوردینه شده توسط Zn^{2+} سنتز شده است. علاوه بر اثر نور گرمایی، هیدروژل ساخته شده از پلی‌دوپامین، اطراف نانوذرات کربن تزیین شده با ZnO را پوشانده تا این که گونه‌های اکسیژن فعال مثل $\text{O}_2^{\cdot-}$ ، OH^{\cdot} و $\text{O}_2^{\cdot-}$ تحت تابش ۶۶۰ و ۸۰۸ نانومتر تولید شود که به اکسید کردن پروتئین‌ها

مراجع

- Farzin M. A., & Abdoos H., A Critical Review on Quantum Dots: from Synthesis Toward Applications in Electrochemical Biosensors for Determination of Disease-Related Biomolecules, *Talanta*, **2020**. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121828
- Valizadeh A., Mikaeili H., Samiei M., Farkhani S.M., Zarghami N., Akbarzadeh A., Davaran S., Quantum Dots :Synthesis, Bioapplications ,and Toxicity, *Nanoscale Research Letters*, **7**, 1-14, **2012**.
- Singh S., Dhawan A., Karhana S., Bhat M., & Dinda A. K., Quantum Dots: An Emerging Tool for Point-of-Care Testing, *Micromachines*, **11**, 1058, **2020**.
- Girma W. M., Fahmi M. Z., Permadi A., Abate M. A., & Chang J. Y., Synthetic Strategies and Biomedical Applications of I–III–VI Ternary Quantum Dots, *Journal of Materials Chemistry B*, **5**, 6193-6216, **2017**.
- Su D., Wang L., Li M., Mei S., Wei X., Dai H., & Guo R., Highly Luminescent Water-Soluble AgInS₂/ZnS Quantum Dots-Hydrogel Composites for Warm White LEDs, *Journal of Alloys and Compounds*, **824**, 153896, **2020**.
- Yu Y., Zhang Y., Jin L., Chen Z., Li Y., Li Q., & Yao J., Self-Powered Lead-Free Quantum Dot Plasmonic Phototransistor with Multi-Wavelength Response, *Photonics Research*, **7**, 149-154, **2019**.
- Li Y., Shi Z. F., Li S., Lei L. Z., Ji H. F., Wu D., & Li X. J., High-Performance Perovskite Photodetectors Based on Solution-Processed All-Inorganic CsPbBr₃ Thin Films, *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, 8355-8360, **2017**.
- Kovačova M., Špitálská E., Markovic Z., & Špitálský Z., Carbon Quantum Dots as Antibacterial Photosensitizers and Their Polymer Nanocomposite Applications, *Particle & Particle Systems Characterization*, **37**, 1900348, **2020**.
- Habiba K., Bracho-Rincon D. P., Gonzalez-Feliciano J. A., Villalobos-Santos J. C., Makarov V. I., Ortiz D., & Morrell G., Synergistic Antibacterial Activity of PEGylated Silver-Graphene Quantum Dots Nanocomposites, *Applied Materials Today*, **1**, 80-87, **2015**.
- Xu Y., Li P., Cheng D., Wu C., Lu Q., Yang W., & Zhang Y., Group IV Nanodots: Synthesis, Surface Engineering and Application in Bioimaging and Biotherapy, *Journal of Materials Chemistry B*, **8**, 10290-10308, **2020**.
- Shen L., Biocompatible Polymer/Quantum Dots Hybrid Materials: Current Status and Future Developments, *Journal of Functional Biomaterials*, **2**, 355-372, **2011**.
- Koekoekx R., Zawacka N. C., Van Den Mooter G., Hens Z., & Clasen C., Electro spraying the Triblock Copolymer SEBS: The Effect of Solvent System and the Embedding of Quantum Dots, *Macromolecular Materials and Engineering*, **305**, 1900658, **2020**.
- Tomczak N., Jańczewski D., Han M., & Vancso G. J., Designer Polymer-Quantum Dot Architectures, *Progress in Polymer Science*, **34**, 393-430, **2009**.
- Abozaid R. M., Lazarević Z. Ž., Radović I., Gilić M., Šević D., Rabasović M. S., & Radojević V., Optical Properties and Fluorescence of Quantum Dots CdSe/ZnS-PMMA Composite Films with Interface Modifications, *Optical Materials*, **92**, 405-410, **2019**.
- Lesyuk R., Cai, B., Reuter U., Gaponik N., Popovych, D., & Lesnyak V., Quantum-Dot-in-Polymer Composites via Advanced Surface Engineering, *Small Methods*, **1**, 1700189, **2017**.
- Abdelhamid H. N., El-Bery H. M., Metwally A. A., Elshazly M., & Hathout R. M., Synthesis of CdS-Modified Chitosan Quantum Dots for the Drug Delivery of Sesamol, *Carbohydrate Polymers*, **214**, 90-99, **2019**.
- Gaynanova G. A., Bekmukhametova A. M., Kashapov R. R., Pavlov R. V., Vasilieva E. A., Lenina O. A., & Zakharova L. Y., The Synthesis of CdSe Quantum Dots Stabilized by Polymers and Polyelectrolyte Capsules, *Surface Innovations*, **8**, 38-45, **2019**.
- Prudnikau A., Shiman D. I., Ksendzov E., Harwell J., Bolotina E. A., Nikishau P. A., & Lesnyak V., Design of Cross-Linked Polyisobutylene Matrix for Efficient Encapsulation of Quantum Dots, *Nanoscale Advances*, **3**, 1443-1454, **2021**.
- Badilli U., Mollarasouli F., Bakirhan N. K., Ozkan Y., & Ozkan S. A., Role of Quantum Dots in Pharmaceutical and Biomedical Analysis, and its Application in Drug Delivery, *Trends in Analytical Chemistry*, **116013**, **2020**.
- Tan L., Huang, R., Li X., Liu S., Shen Y. M., & Shao Z., Chitosan-Based Core-Shell Nanomaterials for pH-Triggered Release of Anticancer Drug and Near-Infrared Bioimaging, *Carbohydrate Polymers*, **157**, 325-334, **2017**.
- Yue J., He, L., Tang Y., Yang L., Wu B., & Ni J., Facile Design and Development of Photoluminescent Graphene Quantum Dots Grafted Dextran/Glycol-Polymeric Hydrogel for Thermoresponsive Triggered Delivery of Buprenorphine on Pain Management in Tissue Implantation, *Journal of Pho-*

- tochemistry and Photobiology B: Biology*, 197, 111530, **2019**.
22. Zhou T., Huang Z., Wan F., & Sun Y., Carbon Quantum Dots-Stabilized Pickering Emulsion to Prepare NIR Light-Responsive PLGA Drug Delivery System, *Materials Today Communications*, 23, 100951, **2020**.
23. Zhao M., Chen Y., Han R., Luo D., Du L., Zheng Q., & Sha Y., A Facile Synthesis of Biocompatible, Glycol Chitosan Shelled CdSeS/ZnS QDs for Live Cell Imaging, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 172, 752-759, **2018**.
24. Demir B., Lemberger M. M., Panagiotopoulou M., Medina Rangel P. X., Timur S., Hirsch T., & Haupt K., Tracking Hyaluronan: Molecularly Imprinted Polymer Coated Carbon Dots for Cancer Cell Targeting and Imaging, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 3305-3313, **2018**.
25. Li X., Jiao H. F., Shi X. Z., Sun A., Wang X., Chai J., & Chen J., Development and Application of a Novel Fluorescent Nanosensor Based on FeSe Quantum Dots Embedded Silica Molecularly Imprinted Polymer for the Rapid Optosensing of Cyfluthrin, *Biosensors and Bioelectronics*, 99, 268-273, **2018**.
26. Liu G., Huang X., Li L., Xu X., Zhang Y., Lv J., & Xu D., Recent Advances and Perspectives of Molecularly Imprinted Polymer-Based Fluorescent Sensors in Food and Environment Analysis. *Nanomaterials*, 9, 1030, **2019**.
27. Cao N., Zhao F., & Zeng B., A Novel Self-Enhanced Electrochemiluminescence Sensor Based on PEI-CdS/Au@SiO₂@RuDS and Molecularly Imprinted Polymer for the Highly Sensitive Detection of Creatinine, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 306, 127591, **2020**.
28. Xiang Y., Mao C., Liu X., Cui Z., Jing D., Yang X., & Wu S., Rapid and Superior Bacteria Killing of Carbon Quantum Dots/ZnO Decorated Injectable Folic Acid-Conjugated PDA Hydrogel Through Dual-Light Triggered ROS and Membrane Permeability, *Small*, 15, 1900322, **2019**.
29. Huang Z., Zhou T., Yuan Y., Kłodzińska S. N., Zheng T., Sternberg C., & Wan F., Synthesis of Carbon Quantum Dot-Poly Lactic-Co-Glycolic Acid Hybrid Nanoparticles for Chemo-Photothermal Therapy Against Bacterial Biofilms, *Journal of Colloid and Interface Science*, 577, 66-74, **2020**.

واژه‌های کلیدی:

قفس پرورش ماهی،
پلیمر،
پلی اتیلن،
شیلات

بررسی و امکان‌سنجی استفاده از قفس پرورش ماهی پلیمری در صنعت شیلات

امیرحسین یزدان‌بخش^{*}، پیمان باقرآبادی^۲، محمد لک^۳، علیرضا بهزادی^۴، حامد حسینی شریفی^۵
^۱ ۴، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشجو دکتری تخصصی مهندسی پلیمر
^۲ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نفت، دانشجو دکتری تخصصی مهندسی نفت
^۳ دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانش آموزانه کارشناسی مهندسی پلیمر
^۴ تهران، رئیس هیئت مدیره شرکت دایان پلیمر

چکیده ...

پلیمرها به دلیل خواص مکانیکی خوب و متنوع، چگالی پایین، قیمت مناسب، خواص ویژه عالی و دسترسی آسان به ویژه در کشور ایران با منابع عظیم نفتی، رفته‌رفته جای مواد معدنی و فلزی را در صنایع مختلف گرفته‌اند که صنعت شیلات نیز از این قاعده مستثنی نیست. در کشور ایران با توجه به ظرفیت‌های موجود به‌ویژه در شمال و جنوب کشور، اجرای طرح پرورش ماهی در قفس از سیاست‌های مهم و جدی شیلات است. پرورش ماهی در قفس‌های پلی اتیلنی در دهه‌های اخیر با توجه به مزایای خاص خود مورد توجه اکثر کشورهای دنیا قرار گرفته است. در این مقاله به معرفی قفس پرورش ماهی پلی اتیلنی پرداخته شده و همچنین اجزا، عملکرد و مزایای آن شرح داده شده است. با توجه به تنوع خواص پلیمرها، می‌توان در کنار بدنه اصلی پلی اتیلنی، اکثر اجزای دیگر را نیز از دیگر پلاستیک‌ها ساخت و بدین وسیله و با چاشنی ابتکار و نوآوری برخی محدودیت‌های قفس پلی اتیلنی را نیز مرتفع ساخت که این موارد نیز تشریح شده‌اند. همچنین مزایای پلی اتیلن نسبت به ایده‌های دیگر برای ساخت قفس پرورش ماهی (چوب و فولاد) بیان شده و ماتریس مقایسه‌های زوجی معیارهای رقابتی و مقایسه پلی اتیلن با چوب و فولاد گزارش شده و نهایتاً توجیه اقتصادی استفاده از قفس پرورش ماهی پلیمری تبیین شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
a.yazdanbakhsh@ut.ac.ir

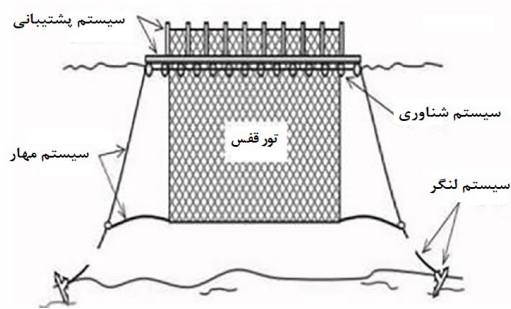
۱ مقدمه

قفس های پرورش ماهی (Cage Fish Culture)، سازه‌هایی با ابعاد مختلف هستند که به صورت شناور یا غوطه‌ور در بوم‌سازگان (Ecosystem) آبی شامل آب دریا، دریاچه‌ها، حوضچه‌ها و یا آب پشت سدها نصب شده و در آن‌ها ماهی و سایر آبزیان پرورش داده می‌شوند. این قفس‌ها از مواد مختلفی ساخته می‌شوند. شایان‌گفتن است که زندگی ماهیان در قفس مزایای برجسته‌ای همچون تهویه مطلوب آب در قفس، عدم احتیاج به سامانه‌های هواده و تعمیر و نگهداری با هزینه بسیار مناسب و پایین‌تر از سطح استاندارد را برای فعالان این عرصه به ارمغان داشته است. نکته حائز اهمیت در حوزه پرورش ماهی در قفس این است که یکی از راه‌های جلوگیری از انقراض گونه‌های مختلف ماهیان، پرورش این نوع ماهیان در محیط بسته و کنترل شده است و با توجه به امکانات و توانمندی‌های کشور، امکان تولید ۳ میلیون تن ماهی در قفس وجود دارد و از طرفی می‌توان با این شیوه از منابع و امکانات کشور حداکثر استفاده را برد و محصولات شیلات را افزایش داد. حال با تمام این تفاسیر شکی نیست که پرورش آبزیان در قفس می‌تواند میزان تولید و صادرات محصولات شیلات را افزایش دهد. قفس‌های پلیمری از جنس پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) بوده و چارچوب آن‌ها از لوله‌های ساخته شده از این پلیمر که به وسیله قلاب‌ها و لوله‌هایی عمودی محکم می‌شوند و در بالا دارای نرده تکیه‌گاه هستند تشکیل شده است. حلقه‌های لوله‌های پلی‌اتیلنی شناور در قسمت فوقانی، عامل اصلی نگه‌دارنده تورهای متصل به آن‌ها در قسمت زیرین است. فناوری این قفس‌ها ابتدا در کشور نروژ به کار گرفته شد و سپس به سایر کشورها انتقال یافت، چرا که نسبت به سایر روش‌ها از قیمت مناسب‌تری برخوردار بود. پرورش ماهی در قفس یکی از روش‌های رایج است که در چند دهه اخیر، با توجه به مزایای خاص خود، مورد توجه اکثر کشورهای دنیا قرار گرفته است. در کشور ما با توجه به ظرفیت‌های موجود و وجود خطوط ساحلی گسترده در شمال و جنوب، اجرای طرح پرورش ماهی در قفس از سیاست‌های مهم و جدی شیلات است. هم‌چنین امکان تولید تمامی اجزا و قسمت‌های این قفس‌ها از پلی‌اتیلن پرچگالی، به دلیل فراوانی وجود این پلیمر در کشور، مهیا است. از اولین تجربه استفاده از این روش و شروع به کار آن اطلاع دقیقی در دست نیست، لیکن با توجه به اطلاعات تعدادی از منابع در گذشته در مناطقی از جنوب شرق آسیا از این روش در ابعاد کوچک برای پرورش ماهیان بهره‌برداری شده است. کشور نروژ به عنوان مطرح‌کننده تجاری این روش و بزرگ‌ترین بهره‌بردار آن در ابتدای شروع

به کار طرح معرفی شده است و با توجه به تدوین مدارک فنی در این حوزه از کشورهای پیشرو در این صنعت محسوب می‌شود. در حال حاضر، با توجه به وجود محدودیت‌های فراوان در بهره‌برداری از منابع آبی، توجه به توسعه پرورش ماهی در قفس و جایگزینی آن با فعالیت‌های صیادی در اغلب کشورها آغاز شده است و آبی‌پروری (Aquaculture) در قفس در دهه گذشته به سرعت در جهان رشد و توسعه است [۱].

در سال ۲۰۰۷ میلادی سازمان غذا و کشاورزی سازمان ملل متحد (FAO) گزارشی با عنوان «آبی‌پروری در قفس: مرور منطقه‌ای و مرور اجمالی جهانی» را منتشر کرد و در آن ارزیابی از وضعیت فعلی و چشم‌انداز آینده آبی‌پروری در سراسر دنیا را ارائه کرد. در این گزارش به نقش کلیدی پرورش ماهی در قفس، به عنوان یکی از عوامل تأمین غذا برای جوامع انسانی در آینده نزدیک اشاره شده است [۲]. امروزه تعداد زیادی از کشورهای جهان در زمینه پرورش آبزیان در قفس مشغول به فعالیت هستند. جمع تولید جهانی آبزیان در قفس در سال ۲۰۱۲ حدود ۶/۸ میلیون تن بود و کل تولید آبی‌پروری در جهان در سال ۲۰۱۲ در حدود ۹۰/۴ میلیون تن به ارزش ۱۴۴/۱ میلیارد دلار و سهم آبزیان دریایی پرورشی ۳۸/۶ میلیون تن و ماهیان دریایی پرورشی ۵/۶ میلیون تن بوده است. پیش‌بینی تولید ماهیان دریایی تا سال ۲۰۲۵ در حدود ۱۰ میلیون تن خواهد بود [۳]. در ایران طرح مطالعه و توسعه پرورش ماهیان دریایی در استان هرمزگان با هدف بازسازی و حفظ ذخایر آبی کشور از سال ۷۹ آغاز شده است که تا سال ۸۱ به طور مشترک توسط شرکت Refa نروژ و کارشناسان شیلات ایران انجام می‌شد. استفاده از قفس‌های پلی‌اتیلنی پرورش ماهی در ایران در ابتدا در استان بوشهر و در سواحل کنگان کلید خورد که در سال ۱۳۸۹ معادل ۹ تن ماهی پرورشی از دو قفس پلی‌اتیلن به حجم یک هزار و ۶۰۰ متر مکعب صید شد [۴].

نمای بالایی قفس‌های پرورش ماهی معمولاً به شکل‌های هندسی مربع یا دایره بوده و از اطراف و کف توسط ابزارهای مختلفی مثل توری با چشمه‌های مختلف محصور شده و در آن محیط محصور، ماهی پرورش داده می‌شود. تنوع زیادی در اندازه‌ها و طرح‌های قفس‌ها دیده می‌شود. قفس‌ها با شرایط مختلف محیطی تطابق‌پذیری زیادی دارند و از آن‌ها به طرق مختلف استفاده می‌شود [۱]. قفس‌های پرورش ماهی پلیمری دارای ساختار ساده‌ای هستند (شکل ۱). در قسمت فوقانی یعنی در سطح آب دو یا سه ردیف لوله‌های پلی‌اتیلن پرچگالی فشار قوی به رنگ‌های مشکی یا زرد، به صورت کمربندی حول قفس را دربر گرفته‌اند. ردیف اول این لوله‌ها در بالا با اندازه ۱۱۰



شکل ۲ قسمت‌های مختلف قفس پلیمری پرورش ماهی [۱].



شکل ۱ قفس پرورش ماهی پلیمری.

- ۱) نیاز به سرمایه‌گذاری کم‌تر نسبت به سامانه‌های رایج استخرهای خاکی یا سامانه‌های مدار بسته
 - ۲) مدیریت آسان‌تر و کم‌هزینه‌تر
 - ۳) سهولت در مشاهده و بررسی میزان تغذیه ماهی و سلامت آن‌ها
 - ۴) امکان استفاده دو یا چندمنظوره از استخر در هنگام نصب قفس پلی‌اتیلن برای پرورش گونه‌های دیگر آبی.
 - ۵) امکان جابه‌جا کردن قفس در صورت بروز آلودگی‌های محیطی یا وجود مواد معلق.
 - ۶) عمر مناسب با توجه به نوع مواد به کاررفته.
 - ۷) بازدهی زیاد و مقرون به صرفه بودن.
- علاوه بر موارد فوق، ارزان بودن، فراوان بودن و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مناسب پلی‌اتیلن را نیز باید در نظر داشت. این مزایا عبارتند از:

- مقاومت در برابر خوردگی
 - وزن کم
 - مقاومت در برابر تعداد زیادی از ترکیبات شیمیایی
 - انعطاف‌پذیری قابل ملاحظه
 - مقاومت در برابر رشد ترک [۶].
- مجموعه این مزایا نشان‌دهنده توانایی پلی‌اتیلن نسبت به نمونه‌های رقیب برای جلب مشتری است.

۲ مقایسه با سایر ایده‌ها و بررسی نقشه ساخت و مدل سه‌بعدی

برای مقایسه چوب، فولاد و پلی‌اتیلن در ساخت قفس پرورش ماهی، از روش تحلیل سلسله مراتبی (Analytic Hierarchy Process, AHP) استفاده شده است. جدول ۱ مقایسه زوجی معیارها را نشان می‌دهد. داده‌های این جدول برای حصول نتایج به نرم‌افزار Expert Choice وارد شدند که در بخش نتایج تشریح شده است.

میلی متر به عنوان نرده مخصوص دستگیره (Handrail) برای نگه‌داری تور در نظر گرفته شده‌اند و لوله‌های پایینی که معمولاً در دو ردیف هستند با اندازه‌های بالاتر از ۲۰۰ تا ۶۰۰ میلی‌متر هستند.

لوله‌های پلی‌اتیلن پرچگالی که قطرهای و فشارهای اسمی مختلفی دارند، از داخل حفرات تعبیه شده در قلاب‌ها و گیره‌هایی که به همین منظور طراحی شده و بازو که (Bracket) نامیده می‌شوند عبور می‌کنند. بازویی‌ها نیز از جنس پلی‌اتیلن پرچگالی بوده و تنها به لحاظ نوع پلیمر با لوله‌ها متفاوت هستند. لوله‌های پلی‌اتیلن پرچگالی ویژه اکستروژن و لوله تولید می‌شوند و بازوها و سایر متعلقات بسیاری از انواع تزریقی یا قالب‌گیری تهیه می‌شوند. بازوها در قسمت بالایی دارای حفره دیگری هستند که محل قرار گرفتن پایه نگه‌دارنده نرده مخصوص دستگیره و حصار (فنس) احاطه‌کننده قفس در قسمت بالایی است [۵].

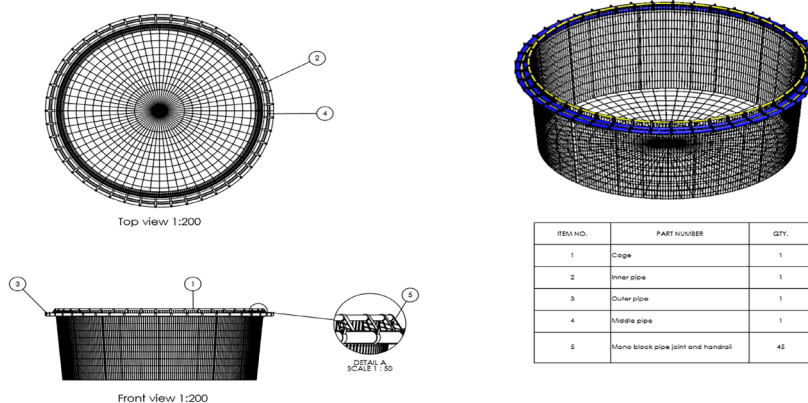
قفس‌ها در قسمت زیرین و زیر سطح آب از طناب‌ها، زنجیرها، صفحات تقسیم، لنگرها و تورهایی از جنس پلی‌آمید (نایلون) تشکیل شده‌اند. جنس طناب‌های به کار رفته در قفس پلی‌پروپیلن، پلی‌استیل پروپیلن، پلی‌استر و پلی‌آمید است [۵]. سامانه‌ها و بخش‌های رایج مورد استفاده در قفس‌های پرورش ماهی شامل موارد زیر است (شکل ۲):

- ۱) سامانه شناوری (بویه (Buoy) یا شناوه)
- ۲) سامانه پشتیبانی (حلقه‌های نگه‌دارنده و پایه‌های عمودی)
- ۳) قفس اصلی
- ۴) سامانه مهار
- ۵) سامانه لنگر
- ۶) تور قفس

سه گزینه چوب، فولاد و پلی‌اتیلن امروزه در صنعت شیلات برای ساخت قفس‌های پرورش ماهی مطرح است؛ پلی‌اتیلن مزایای رقابتی فراوانی نسبت به چوب و فولاد دارد:

جدول ۱ مقایسه زوجی معیارها.

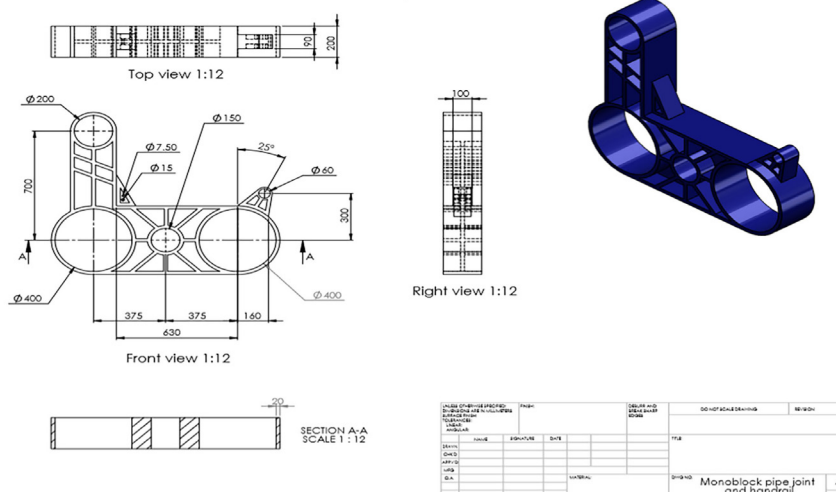
C5	C4	C3	C2	C1	
۲/۷۵۹	۳/۵۵۷	۳	۲/۴۴۶		مدیریت آسان تر و کم هزینه تر (C1)
۱/۸۱۷	۱/۸۱۷	۱/۴۴۲			سهولت در مشاهده و بررسی میزان تغذیه ماهی و سلامت آن‌ها (C2)
۱	۱/۵۸۷				سهولت و اقتصادی بودن درمان علیه انگل‌ها و بیماری‌ها (C3)
۰/۴۰۶					امکان جابه‌جایی قفس در صورت بروز آلودگی‌های محیطی یا وجود مواد معلق مشکل ساز برای قفس (C4)
					دو یا چندمنظوره بودن استخر (امکان پرورش گونه‌های متنوع آبزی) (C5)



شکل ۳ نمایشی از نقشه ساخت بدنه قفس (شبكة توری و لوله‌ها).

از نقشه ساخت را برای بدنه قفس (شبكة توری و لوله‌ها) و بازویی نمایش می‌دهند. در این طراحی در سامانه شناوری که به نوعی کمربند قفس پرورش ماهی محسوب می‌شود، لوله از

در این مطالعه کلیه اجزا اعم از لوله‌ها، بازویی، تور و بدنه اصلی قفس، مطابق با استاندارد NS 9415 نورژ [۷] در نرم‌افزار SOLIDWORKS طراحی شده‌اند که اشکال ۳ و ۴ نمایشی



شکل ۴ نقشه ساخت بازو.

Priorities with respect to: Goal goal



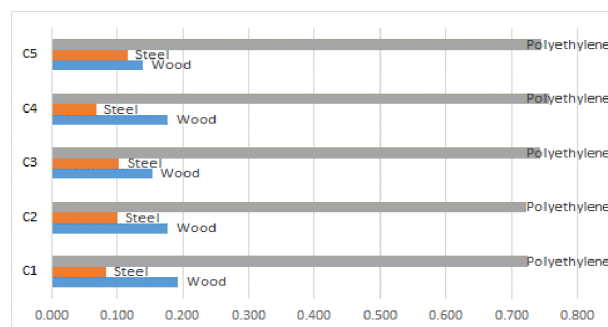
شکل ۶ وزن معیارهای اصلی.

تور می‌شود. شبکه‌های توری به راحتی قابل تمیز کردن و نظارت هستند و نیاز به رنگ‌های ضدخز و تمیز کردن مداوم نیست. مقایسه زوجی جدول ۱ وارد نرم افزار Expert Choice و وزن معیارها و گزینه‌ها محاسبه شد که در شکل ۶ آورده شده است و نشان می‌دهد پلی اتیلن در تمامی معیارها رتبه اول، چوب رتبه دوم و فولاد رتبه سوم را کسب کرده است. شکل ۷ نیز وزن گزینه‌ها یا همان ایده‌های ساخت محصول (چوب-فولاد-پلی اتیلن) را نسبت به معیارها مقایسه می‌کند.

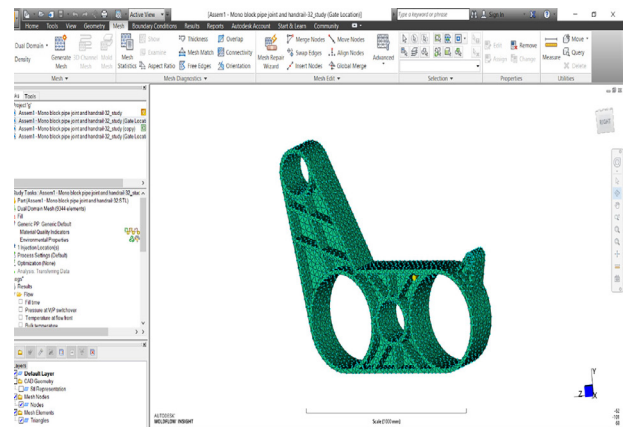
در مرحله قبل وزن گزینه‌ها نسبت به معیارها محاسبه شد البته چون گزینه پلی اتیلن در تمامی معیارها رتبه اول و چوب رتبه دوم را کسب کرده بودند در حالت کلی نیز این دو گزینه رتبه اول و دوم را دارند اما وزن نهایی آن‌ها توسط نرم‌افزار محاسبه شده، در شکل ۸ نمایش داده شده است. این شکل نشان می‌دهد در حالت کلی، پلی اتیلن با وزن 0.733 یعنی 73% درصد اهمیت کل رتبه اول را کسب کرده است. چوب با وزن 0.174 یعنی 17% درصد رتبه دوم و فولاد با کسب کمتر از 10% درصد اهمیت کل، رتبه سوم را کسب کرده است.

براساس نقشه ساخت، خروجی مدل سه بعدی محصول از نماهای مختلف با استفاده از نرم‌افزار SOLIDWORKS در شکل ۹ نمایش داده شده است.

جدول ۲، شرایط بهینه تزریق که حاصل نتایج خروجی نرم‌افزار Moldflow برای فرایند ساخت بازویی طراحی شده است را نمایش می‌دهد.



شکل ۷ وزن گزینه‌ها نسبت به معیارها.

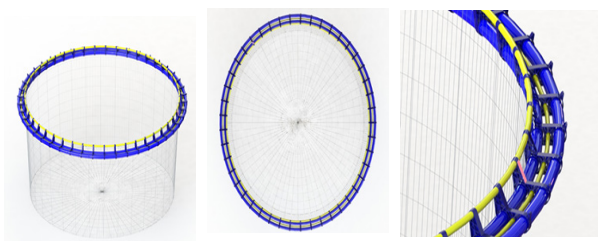


شکل ۵ بازو طراحی شده در نرم افزار Moldflow برای شبیه‌سازی تولید با فرایند تزریق.

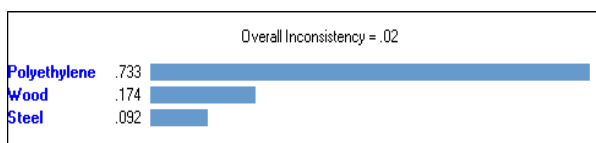
جنس پلی اتیلن پرچگالی HDPE PE100 در نظر گرفته شده که بادوام، انعطاف پذیر، ضدضربه و مقاوم به نور خورشید بوده و در ایران با استاندارد ISO 4427 به طور گسترده‌ای تولید شده و در دسترس است. در این مطالعه فرایند قالب گیری تزریقی بازویی که تولید بهینه کیفی-اقتصادی آن را میسر می‌سازد با نرم‌افزار Autodesk Moldflow شبیه‌سازی شده است.

شکل ۵، بازویی طراحی شده را در محیط نرم افزار Autodesk Moldflow (به منظور شبیه‌سازی فرایند تولید تزریقی) نمایش می‌دهد.

همچنین از آن‌جا که از نقاط ضعف اصلی قفس‌های پرورش ماهی پلیمری می‌توان به کاهش حجم تور (منقبض شدن) در سرعت جریان آب 0.5 متر در ثانیه (یک گره دریایی) و ادامه آن تا 60% کاهش حجم در سرعت جریان آب 1 متر در ثانیه (دو گره دریایی) اشاره کرد [۲]، استفاده از توری‌های الیاف پلاستیکی (مخصوصاً از جنس پلی استر) را می‌توان ابتکاری برای حل این مشکل برشمرد. الیاف پلی استر نیز در ایران تولید شده و قابل تهیه هستند. تور الیاف پلاستیکی قفس پرورش ماهی، جریان آب مناسبی را برای ماهی‌ها فراهم می‌کنند؛ زیرا آب کمی را می‌کشند و ساختار نیمه سخت آن‌ها سبب می‌شود تا حالت تور حفظ شود و مانع فروپاشی شکل کلی تور می‌شود. از دستاوردهای مهم تورها کاهش میزان مرگ و میر ماهی‌ها و افزایش کیفیت آن‌هاست. این شبکه‌های توری در برخی از مناطق از ورود کوسه‌ها به ساحل نیز جلوگیری می‌کند. تور قفس پرورش ماهی دارای مقاومت بالا نسبت به سایر انواع تورهاست و دارای ضمانت سالم ماندن در آب است که این موضوع سبب کاهش ریسک فرار ماهی‌ها در اثر نیاز به تعویض



شکل ۹ مدل سه بعدی محصول از نماهای مختلف.



شکل ۸ وزن نهایی گزینه ها.

جدول ۲ ملاحظات فرایندی تولید بازو طراحی شده با فرایند تزریق پلاستیک.

بیشینه Clamp Force	۴۸/۵۷ Ton
بیشینه فشار تزریق	۱۸۰ MPa
دمای بهینه قالب	۸۰ °C
دمای بهینه مذاب	۲۳۳ °C
زمان تزریق	۸/۱۰۰ S

(۱)

$$\text{هزینه های ثابت و متغیر تولید} = \frac{\text{قیمت تمام شده (ریالی یا ارزی)}}{\text{ظرفیت واحد تولید}}$$

(۲)

$$\text{هزینه های ثابت تولید} = \frac{\text{مقدار تولید در نقطه سربه سر}}{\text{هزینه متغیر تولید (واحد محصول) - قیمت فروش (واحد محصول)}}$$

(۳)

$$\text{مقدار تولید در نقطه سربه سر} = \frac{\text{نسبت تولید در نقطه سربه سر}}{\text{ظرفیت تولید}}$$

(۴)

$$\text{درصد برگشت سرمایه} = \frac{100 \times (\text{هزینه - درآمد خالص})}{\text{سرمایه گذاری کل}}$$

۳ امکان سنجی اقتصادی

ارائه مدل کسب و کار درست و بی نقص از الزامات ورود به حوزه کارآفرینی است. زیرا از یک جهت باعث روشن شدن مسیر در ادامه فعالیت می شود، از طرف دیگر از آنجایی که مدل کسب و کار مقدمه و پیش زمینه طرح کسب و کار است، مدل بی نقص کسب و کار باعث انجام درست و صحیح محاسبات اقتصادی می شود. در شکل ۱۰ طرح واره مربوط به مدل کسب و کار (بوم کسب و کار) نمایش داده شده است. روابط استفاده شده در محاسبات توجیه اقتصادی استفاده از قفس پرورش ماهی پلیمری به شرح زیرند:



شکل ۱۰ طرح واره مدل کسب و کار طرح ساخت قفس پرورش ماهی.

جدول ۳ هزینه‌های مواد اولیه.

ردیف	نام و مشخصات مواد	واحد	مقدار	قیمت واحد		قیمت کل	
				میلیون ریال	دلار	میلیون ریال	دلار
۱	لوله HDPE	متر	۳۷۶۸	۲/۸۶	۱۳	۱۰۷۷۶/۴۸	۴۸۹۸۴
۲	طناب پلی پروپیلن	متر	۳۰۰۰۰	۱/۳۵	۶	۴۰۵۰۰	۱۸۰۰۰۰
۳	تور نایلونی	متر مربع	۱۰۷۲۴/۸	۰/۰۵۵	۰/۲۵	۵۸۹/۸۶۴	۲۶۸۱/۲
۴	گرانول پلی اتیلن	کیلوگرم	۷۵۳۶۰	۰/۲۸۶	۱/۳	۲۱۵۵۲/۹۶	۹۷۹۶۸
جمع					۷۳۴۱۹	۳۲۹۶۳۳/۲	
بیمه ۲/۱۴ درصد					۱۵۷۱/۱۷۳۱۰۶	۷۰۵۴۱۵/۰۴۸	
جمع کل					۷۴۹۹۰	۱۰۳۵۰۴۸	

به منظور امکان‌سنجی و توجیه اقتصادی تولید قفس پرورش

ماهی پلیمری، تولید ۳۳ عدد قفس (معادل ۱۰۰۰ تن) در سال انجام شده است. همه هزینه‌های مورد نیاز شرکت استارت‌آپی تولید قفس پرورش ماهی از جمله: هزینه‌های مواد اولیه، انرژی مصرفی، تجهیزات مورد استفاده، وسایل نقلیه، حقوق و دستمزد، امکانات رفاهی و تأسیسات، سرمایه در گردش و سرمایه ثابت و بسیاری از شاخص‌های اقتصادی دیگر به طور کامل در این قسمت محاسبه شده‌اند که در ادامه آورده خواهند شد.

جدول ۳، هزینه‌های لازم برای تأمین مواد اولیه را نمایش می‌دهد. در جدول ۴، انواع انرژی‌های مصرفی شرکت که در طول یکسال مورد نیاز است همراه با محاسبه میزان هزینه‌ای که برای شرکت برجای می‌گذارد آورده شده است.

(۵)

۱۰۰

$$\text{ظرفیت تولید} = \frac{\text{نسبت تولید در نقطه سر به سر}}{\text{داده - افزوده} = \text{ارزش افزوده}}$$

(۶)

داده - افزوده = ارزش افزوده

(۷)

قیمت فروش = ستاده

(۸)

$$1/02 \times (\text{قطعات یدکی (معادل تعمیر و نگه‌داری)} + \text{انرژی} + \text{مواد اولیه}) = \text{داده}$$

جدول ۴ هزینه‌های انرژی مصرفی

ردیف	نوع انرژی	واحد	در سال		کل (میلیون ریال)
			هزینه واحد (ریال)	مقدار مورد نیاز	
۱	آب خنک‌کننده	مترمکعب	۵۲۸۰	۷۵۰۰۰	۳۹۶
۲	آب رفاهی	مترمکعب	۵۲۸۰	۱۲۲۴۰۰	۳۴۶/۲۷۲۷
۳	برق	کیلووات ساعت	۸۲۱۰	۷۰۰۰۰	۵۷۵
۴	گاز	مترمکعب	۴۰۰۰	۳۰۰۰۰	۱۲۰
۵	تلفن	-	۲۸۱	۶۰۰۰۰۰۰	۱۶۸۶
۶	اینترنت	گیگ	۳۲۰۰۰	۳۰۰	۱۰
۷	گازوئیل	لیتر	۸۰۰۰	۲۰۰۰۰	۱۶۰
جمع					۳۵۹۳

جدول ۵ هزینه های نیروی انسانی.

ردیف	شرح و مسئولیت	متوسط حقوق ماهیانه	متوسط حقوق سالیانه (۱۴ ماه)	تعداد	پرداخت سالیانه
۱	مدیر عامل	۱۵۰	۲۱۰۰	۱	۲۱۰۰
۲	هیئت مدیره	۷۰	۹۸۰	۳	۲۹۴۰
۳	مدیر تولید	۱۰۰	۱۴۰۰	۱	۱۴۰۰
۴	حسابدار	۵۵	۷۷۰	۱	۷۷۰
۵	تکنسین فنی و آزمایشگاه	۶۰	۸۴۰	۴	۳۳۶۰
۶	کارمند دفتری	۵۵	۷۷۰	۲	۱۵۴۰
۷	مسئول تدارکات و فروش	۵۵	۷۷۰	۲	۱۵۴۰
۸	کارگر ماهر	۴۵	۶۳۰	۵	۳۱۵۰
۹	کارگر ساده	۳۰	۴۲۰	۱۰	۴۲۰۰
۱۰	نگهبان	۳۰	۴۲۰	۳	۱۲۶۰
۱۱	راننده	۳۰	۴۲۰	۱	۴۲۰
۱۲	مستخدم و آبدارچی	۳۰	۴۲۰	۱	۴۲۰
۱۳	راننده لیفتراک	۴۵	۶۳۰	۲	۱۲۶۰
۱۴	جمع پرسنل			۳۶	
	جمع				۲۴۳۶۰
	بیمه (۲۳ درصد درآمد سالیانه)				۵۶۰۳
	چهل درصد حقوق سالیانه به عنوان اضافه کاری، پاداش و ...				۱۱۴۸۱
	جمع کل پرداختی به پرسنل (میلیون ریال)				۴۱۴۴۴

طرح، معادل ۶۲۰۹ میلیون ریال تقسیم بر تعداد قفس های مفروض (۳۳)، یعنی حدود ۱۸ میلیون تومان خواهد بود که صرفه اقتصادی مطلوبی را به ویژه نسبت به چوب و فولاد به ارمغان خواهد آورد.

۴ نتیجه گیری

به دلیل فراهم بودن امکانات و مواد اولیه ساخت قفس های پلیمری (شامل انواع پلیمرهای مورد استفاده در قسمت های

در جدول ۵، نیروهای مورد نیاز شرکت همراه با ۱۴ ماه دستمزد آن ها (۱۲ ماه + پاداش و عیدی) به شکل جامع و کامل آورده شده است.

در جدول ۶، تجهیزات مورد نیاز از جمله قالب گیری تزریقی برای ساخت بازویی ها و انواع تجهیزات کنترل کیفی آورده شده است.

جداول ۷ و ۸ نیز به ترتیب، سرمایه کلی مورد نیاز و خلاصه تحلیل مالی را ارائه می دهند.

مطابق جدول ۸، قیمت تمام شده هر قفس پلیمری در این

جدول ۶ هزینه های دستگاه ها و تجهیزات.

ردیف	نام و مشخصات تجهیزات	تعداد	قیمت کل	
			میلیون ریال	دلار
۱	دستگاه قالب گیری تزریقی	۱	۴۴۰۰	۲۰۰۰۰
۲	دستگاه MFI	۱	۵۰۰	۲۲۷۲
	جمع		۴۹۰۰	۲۲۲۷۲

جدول ۷ سرمایه کلی مورد نیاز.

شرح	جمع کل
زمین، محوطه‌سازی و ساختمان	۱۷۵۷۹۸
تجهیزات فنی	۴۹۰۰
وسایل نقلیه	۳۳۰۰۰
اثاثیه و ملزومات اداری	۱۴۰۵
هزینه‌های قبل از بهره‌برداری	۱۰۶۰۴
هزینه‌های متفرقه پیش‌بینی نشده	۶۶۶۳
جمع سرمایه ثابت	۳۹۲۳۶۷
سرمایه در گردش	۵۳۶۴۰
جمع سرمایه مورد نیاز (میلیون ریال)	۴۴۶۰۰۷

جدول ۸ خلاصه تحلیل مالی.

۶۲۰۹	قیمت تمام‌شده (میلیون ریال)
(۳۰)	مقدار تولید در نقطه سر به سر
(۰/۹۱۲)	نسبت تولید در نقطه سر به سر
۱۵۸	درصد برگشت سرمایه
۰/۶۳	سال‌های برگشت سرمایه
۳۷۲	ارزش افزوده (میلیون ریال بر واحد)
۲۸۱۹	ستاده (ریال)
۲۴۴۷	داده (ریال)
۱۰/۳۴	ارزش افزوده سرانه
۰/۰۰۱۸۱۷	ارزش افزوده بر مبنای هزینه
۰/۱۳۲۰۶۱	ارزش افزوده بر قیمت فروش
۱۰۰	درصد منابع داخلی
۱۲۳۸۹	سرمایه‌گذاری سرانه

مختلف که در کشور تولید و عرضه می‌شوند) با سرمایه‌گذاری اندک، امکان برداشتن گام‌های بزرگی میسر است. چنین سازه‌هایی با مزایای بیشمار که ناشی از کاربرد پلیمرها در قسمت‌های زیادی از ساختار آن‌ها است، عمر کاری مناسبی را در اختیار کاربر قرار می‌دهند. آمارهای جهانی حاکی از آن است که تقاضا برای مصرف آبزیان در سراسر دنیا رو به افزایش است. عمده جمعیت کشور ما در نواحی دور از دریا زندگی می‌کنند و ماهی و دیگر آبزیان جزء اقلام غذایی رایج آن‌ها نیست. با این حال، با توجه به رشد آگاهی مردم و انتشار اطلاعات درباره خواص استفاده از آبزیان مصرف آن‌ها رو به گسترش است. به دلیل محدودیت منابع آبی در کشور و کاهش صید برخی از گونه‌های دریایی، پرورش ماهیان و دیگر آبزیان دریایی به عنوان راهکاری مطمئن و مقرون به صرفه در تأمین پروتئین مورد نیاز معرفی شده است. قابلیت تولید منظم، شرایط مناسب پرورش، عدم آلودگی محیط زیست، هزینه سرمایه‌گذاری نسبتاً کم و بازدهی اقتصادی مناسب از دیگر مشوق‌های این امر هستند. به لحاظ تجاری نیز این روش می‌تواند محصول خود

را با کمیت و کیفیت مطلوب به بازار عرضه کند. مزیت دیگر این روش آبرزی پروری، اشتغال‌زایی آن بوده که به ویژه در مناطق محروم و توسعه نیافته می‌تواند برای گروه‌های بزرگی از مردم شغل و رفاه تأمین کند. هم‌چنین این روش می‌تواند جایگزین خوبی برای روش‌های قدیمی و کم‌بازده باشد. پرورش ماهی در قفس مانند هر کسب و کار دیگر دربرگیرنده الزامات، ظرفیت‌ها و فرصت‌هایی است که مدیریت این موارد می‌تواند ضامن موفقیت طرح باشد. با توجه به ابعاد و ویژگی‌های طرح می‌توان آن را به صورت نامحدود گسترش داد و با سایر کسب و کارها پیوند برقرار کرد. نهایتاً می‌توان اذعان داشت قفس‌های تمام پلیمری مزایای رقابتی عملکردی و اقتصادی بسیاری را نسبت به سایر قفس‌ها از قبیل قفس‌های چوبی، فلزی و ... به ارمغان می‌آورند.

مراجع

1. Chu Y.I., Wang, C.M., Park J.C., and Lader, P. F., Review of Cage and Containment Tank Designs for Offshore Fish Farming, *Aquaculture*, 519, 734928, **2020**.
2. Cardia F. and Lovatelli A., Aquaculture Operations in Floating HDPE Cages: A Field Handbook L, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), **2015**.
3. Fishstat Plus Database: Aquaculture Production, FAO, **2012**.
4. Farabi S. M.V., Tabari M.R., & Hafezieh M., Investigation of Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*) Culture in marine Floating Cages in the Southern Caspian Sea, *Journal of Aquaculture & Marine Biology*, 9, 203-206, **2020**.
5. Jensen Q., Dempster T., Thorstad E.B., Uglem I., and Fredheim A., Escapes of Fishes from Norwegian Sea-cage Aquaculture: Causes, Consequences and Prevention, *Aquaculture Environment Interactions*, 1, 71-83, **2010**.
6. Khaleghi Moghadam M., and Shabanian, M., An Overview on Evolution of Polyethylene Pipes: Production Methods and Standards, *Basparesh*, 5, 84-91, **2016**.
7. NS-9415- Marine Fish Farms - Requirements for Design, Dimensioning, Production, Installation, and Operation. Norwegian Standard, **2009**.

واژه‌های کلیدی:

براکت سپر،
پلی‌استال،
گرمانرم پلی‌یورتان،
چقرمگی

تقویت آمیخته پلی‌استال-پلی‌یورتان گرمانرم برای استفاده در نگهدارنده سپر

رسول محسن‌زاده*

تهران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، گروه مهندسی مکانیک

چکیده ...

پلی‌استال، پلاستیک مورد استفاده برای ساخت نگهدارنده (Bracket) سپر است. از آنجایی که پلی‌استال در گروه پلاستیک‌های مهندسی قرار می‌گیرد و تمامی انواع آن در تولید قطعات حساس بخش‌های مختلف صنعتی به مصرف می‌رسند، مقاومت به ضربه یکی از مهم‌ترین خواص مورد انتظار از پلی‌استال‌ها است. پلی‌استال با توجه به ریزساختار بلوری و همچنین نوع بافت بلوری خود، در برابر ضربه عملکرد ضعیفی از خود نشان می‌دهد. وضعیت وقتی نگران‌کننده‌تر می‌شود که بدانیم پلی‌استال در گروه پلاستیک‌های حساس به شکاف (Notched) نیز قرار دارند و چنانچه در زمان تولید یا کاربری، شکافی در قطعه ایجاد شود، مقاومت به ضربه آن نسبت به نمونه بدون شکاف کمتر می‌شود. با توجه به این که نگهدارنده سپر در معرض ضربه قرار دارد، بنابراین چنانچه جنس این قطعه از نظر چقرمگی بهبود یابد، باعث کاهش آسیب‌جلوبندی خودرو در تصادفات خواهد شد. از جمله راهکار افزایش چقرمگی پلی‌استال، آمیخته‌سازی با لاستیک است. گرمانرم پلی‌یورتان (TPU) به دلیل سازگاری مناسب با پلی‌استال، کاربرد بیشتری در آمیخته‌سازی با پلی‌استال و افزایش چقرمگی آن دارد. با این حال، افزودن TPU در زمینه پلی‌استال منجر به کاهش استحکام می‌شود. بنابراین، برای بهبود هم‌زمان استحکام و چقرمگی، از تقویت‌کننده‌ها استفاده شده است. تقویت‌کننده‌های استفاده‌شده در آمیخته POM-TPU، شامل الیاف شیشه و همچنین نانوذرات همچون نانوذرات خاک رس و نانوذرات کربنات کلسیم است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

r_mohsenzadeh@tvu.ac.ir

۱ مقدمه

تا در حین اعمال بار به عنوان عامل تمرکز تنش عمل کرده، با جذب و استهلاک انرژی از گسترش ترک بکاهد. از بین الاستومرهای مورد استفاده برای اختلاط با پلی‌استال، پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) بهترین عامل افزایش چقرمگی بوده، به دلیل سازگاری خوب با پلی‌استال می‌تواند هم‌زمان باعث افزایش طول عمر و پایداری حرارتی پلی‌استال شود [۴-۱]. این نتیجه احتمالاً به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های پلی‌استال و TPU است که منجر به سازگاری مناسب بین این دو پلیمر شده است [۵]. در این راستا طی تحقیقاتی که روی خواص مختلف آمیخته POM-TPU انجام گرفته است، نتایج مختلفی حاصل شده است. به طوری که، گا و همکاران [۶]، برای سازگاری بیشتر آمیخته POM-TPU، از سازگارکننده SEBS-graft-MA استفاده کردند. آن‌ها با افزودن تا ۴۰ درصد وزنی از TPU به زمینه پلیمری POM توانستند به ساختاری با گویچه‌های ریزتر دست یابند. علاوه بر این، افزودن سازگارکننده منجر به ساختار هرچه ریزتر نیز شد. شکل ۱ ساختار آمیخته‌های مختلف POM-TPU

درک اولیه پاسخ ماده به بارگذاری استاتیک و چرخه‌ای در پیش‌بینی رفتار آن برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای مهندسی ضروری است. آزمایش‌های کششی، ضربه و خستگی علاوه بر این که داده‌های تحلیلی در اختیار قرار می‌دهند، نشان‌دهنده شکننده بودن مواد نیز هستند. شرایط جایگزین رفتار چقرمگی یا شکننده بودن توسط ترکیب و مورفولوژی ماده قابل کنترل است. در مواد پلیمری، مورفولوژی با گویچه‌های درشت و پیوندهای عرضی از تسلیم پلیمر جلوگیری کرده، رفتار ماده را شکننده می‌کنند. در مقابل، افزودن ذرات لاستیکی به عنوان فاز دوم، دمای کاری بالا، نرخ کرنش کم و حالت تنش دو محوری (به جای سه محوری)، انرژی کرنش اعمال شده را پخش کرده، رفتار ماده را شکننده‌تر می‌کند. پلیمرهای شکل‌پذیر کمتر در معرض واماندگی ناگهانی هستند، باین‌حال، دارای استحکام پایین‌تری هستند.

نگهدارنده سپر، قطعه‌ای از جنس پلی‌استال است که بدنه خودرو را به قسمت جلوبندی خودرو مرتبط می‌سازد. نگهدارنده سپر با ایجاد فاصله میان سپر و بدنه خودرو، منجر به کاهش آسیب بدنه در صورت تصادف‌های سطحی می‌شود. افزایش چقرمگی نگهدارنده باعث افزایش عمر این قطعه شده، از آسیب به جلوبندی در حد زیادی می‌کاهد.

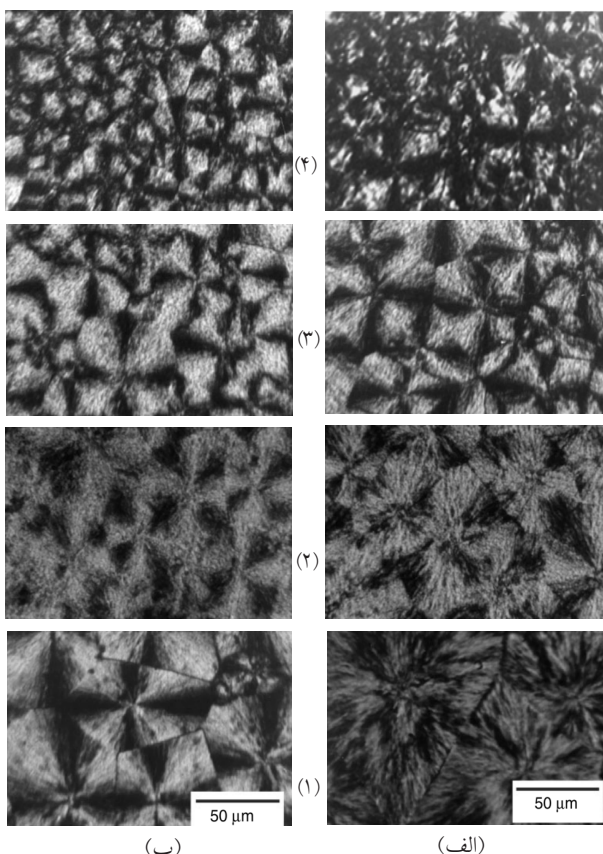
پلی‌استال (POM) از انواع مواد گرمانرم با ساختار بلوری است که به طور وسیعی در تولید سپر استفاده می‌شود. این پلیمر دارای سفتی، استحکام، مقاومت خزشی و مقاومت حرارتی نسبتاً خوب در مقایسه با سایر پلیمرها بوده، در گروه پلیمرهای مهندسی قرار دارد. با این وجود، استحکام ضربه شکاف‌دار نسبتاً پایین و حساسیت به اشعه UV، ضعف‌های عمده پلی‌استال است و اغلب محدودیت‌های زیادی برای کاربردهای این پلیمر ایجاد می‌کند.

افزایش مقاومت به ضربه‌پذیری پلی‌استال برای قطعاتی که در معرض بارهای ناگهانی قرار دارند همچون نگهدارنده سپر خودرو، از جمله چالش‌های صنعتگران است که در ادامه مروری بر پژوهش‌های انجام‌گرفته در این راستا خواهیم کرد.

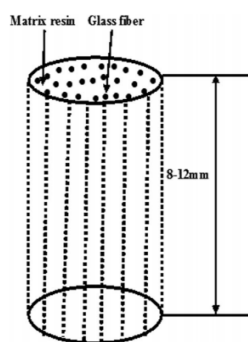
۲ آمیخته پلی‌استال-گرمانرم

۲-۱ بدون تقویت‌کننده

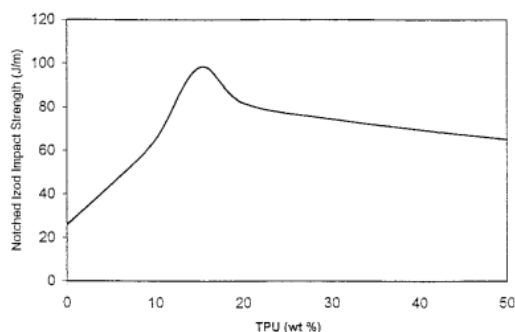
استحکام ضربه‌ای پلی‌استال را می‌توان با ادغام فاز دیگری با مدول کمتر مثل لاستیک در فاز زمینه بهبود بخشید. این جزء با مدول پایین باید به خوبی در فاز زمینه پلی‌استال پخش شود



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی آمیخته‌های POM-TPU الف: بدون سازگارکننده (۱) ۹۰/۱۰، (۲) ۸۵/۱۵، (۳) ۷۰/۳۰ و (۴) ۶۰/۴۰ و ب: سازگارکننده (۱) ۹۰/۱۰، (۲) ۸۵/۱۵، (۳) ۷۰/۳۰ و (۴) ۶۰/۴۰ [۶].



شکل ۴ گویچه حاصل از آمیخته‌سازی [۷].



شکل ۲ اثر افزودن TPU بر چقرمگی POM [۵].

نشان داد که مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای کامپوزیت‌ها با افزایش تقویت‌کننده الیاف شیشه افزایش یافت. علاوه بر این مدول اتلاف با افزودن الیاف شیشه کاهش یافت. افزایش فرکانس نیز بر مدول ذخیره اثر افزایشی داشت.

۲-۳ تقویت‌کننده نانو

در سال‌های اخیر، نانو کامپوزیت‌های پلیمری، به دلیل برخورداری از خواص بهبودیافته خود نسبت به پلیمرهای خالص، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته‌اند [۸]. نانوذرات معدنی در مقایسه با ذرات معدنی میکرونی دارای سطح ویژه بسیار زیادتری است و به کارگیری آن در زمینه‌های پلیمری باعث بهبود سفتی، خواص ضربه‌ای و مقاومت به سایش می‌شود [۹]. به ویژه هنگامی که ذرات به طور یکنواخت در بستر پلیمری پراکنده شوند، بهبودیافتگی خواص به حداکثر خود خواهد رسید [۱۰]. افزودن نانوذرات پرکننده در پلیمرهای نیمه بلوری سبب افزایش جوانه‌های بلوری در هنگام انجماد شده، از این رو علاوه بر کوچک تر شدن اندازه دانه‌های بلوری، موجب افزایش بلورینگی و بهبود یکنواختی در زمینه پلیمری می‌شود [۱۱، ۱۲].

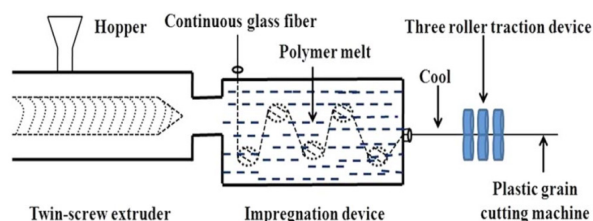
آقنیزکا و همکاران [۱۳]، از نانوذرات خاک رس برای تقویت مکانیکی و حرارتی آمیخته POM-TPU استفاده کردند. نتایج نشان داد، افزودن نانوذرات خاک رس (MMT) منجر به افزایش مقاومت حرارتی شد. علاوه بر این، نانوذرات خاک رس تا ۱ درصد وزنی باعث بهبود چقرمگی آمیخته شد و در مقادیر بیشتر از ۱ درصد وزنی، مقاومت ضربه‌ای آمیخته را کاهش داد. شکل ۵ رفتار چقرمگی نانو کامپوزیت POM-TPU-MMT را نشان می‌دهد.

برخی دیگر از پژوهشگران، با توجه به شکل کروی نانوکربنات کلسیم، اثر آن را بر خواص مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیت‌های پلیمری مورد آزمایش فراد داده‌اند. به کارگیری

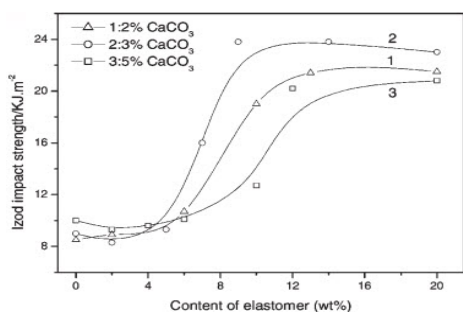
به کار گرفته شده در پژوهش آن‌ها را نشان می‌دهد. محراب‌زاده و همکاران [۵]، با افزودن تا ۱۵ درصد TPU به پلیمر زمینه POM، افزایش مقاومت ضربه‌ای تا حدود ۳۷۷ درصد را مشاهده کردند. به طوری که با افزایش بیشتر TPU، چقرمگی کاهش یافت (شکل ۲). علاوه بر این، آن‌ها بیشترین مقدار افزایش طول تا نقطه پارگی را برای آمیخته (POM-TPU) ۷۰/۳۰ مشاهده کردند. ضمن آن که مدول الاستیک و استحکام با افزودن TPU کاهش پیدا کرد. افزون بر این، آن‌ها با اندازه‌گیری خواص دینامیکی-مکانیکی، دریافتند که با افزودن TPU، مدول ذخیره و بلورینگی کاهش و مدول اتلاف افزایش می‌یابد.

۲-۲ تقویت‌کننده میکرونی

برخی دیگر از پژوهشگران برای افزایش استحکام و مدول آمیخته POM-TPU، از تقویت‌کننده‌ها استفاده کرده‌اند. هی و همکاران [۷]، برای تقویت مکانیکی آمیخته POM-TPU، از تقویت‌کننده‌های الیاف بلند استفاده کردند. آن‌ها آمیخته‌های مبتنی بر زمینه POM-TPU و تقویت‌کننده شیشه طول بلند را با استفاده از دستگاه مخصوص که خودشان طراحی کرده بودند، تهیه کردند. فرایند آمیخته‌سازی و گویچه نهایی برای تهیه نمونه‌ها در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. آن‌ها خواص دینامیکی-مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی را بررسی کردند. نتایج



شکل ۳ فرایند آمیخته‌سازی POM-TPU-LGF [۷].

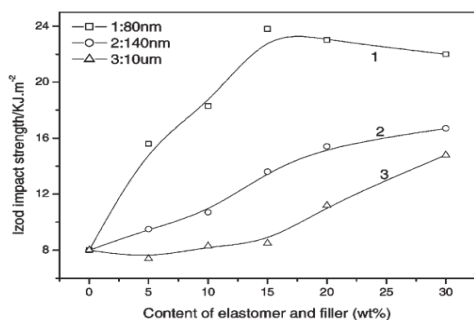


شکل ۷ اثر درصد وزنی نانوذرات کلسیم کربنات بر چقرمگی آمیخته POM-TPU-nano CaCO₃ [۲۰].

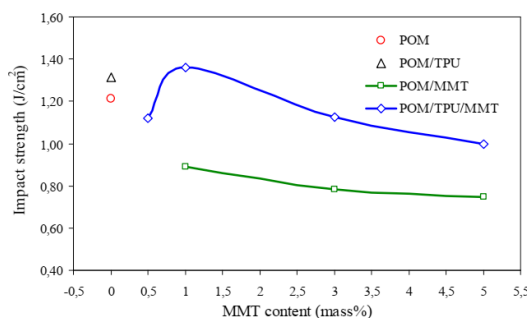
در چقرمگی آمیخته POM-TPU، دریافتند که نانوذرات با اندازه کمتر اثر افزایشی بر مقاومت ضربه‌ای دارد. شکل ۸، رفتار چقرمگی نانوکامپوزیت سه‌فازی POM-TPU-CaCO₃ را در سه اندازه نانوذرات کلسیم کربنات نشان می‌دهد.

۳ نتیجه گیری

نگهدارنده سپر از جنس پلی‌استال است که میان سپر خودرو و بدنه آن قرار می‌گیرد. وظیفه اصلی نگهدارنده این است که با وصل شدن به بدنه خودرو علاوه بر ایجاد فاصله میان سپر و بدنه (در صورت تصادف‌های سطحی نمی‌گذارد آسیبی به بدنه وارد شود) وظیفه نگه‌داری و تحمل وزن سپر را نیز بر عهده دارد و اجازه نمی‌دهد که وزن سپر مستقیماً روی بدنه باشد. TPU از جمله مواد پلیمری مهندسی است که برای افزایش چقرمگی به پلی‌استال و دیگر مواد مهندسی افزوده می‌شود. برای افزایش هم‌زمان چقرمگی و استحکام کامپوزیت، در کنار TPU، می‌توان از تقویت‌کننده استفاده کرد. الیاف شیشه و نانوذرات خاک رس و نانوذرات کلسیم کربنات از جمله تقویت‌کننده‌ها هستند که برای حصول این امر به آمیخته POM-TPU اضافه شده‌اند.

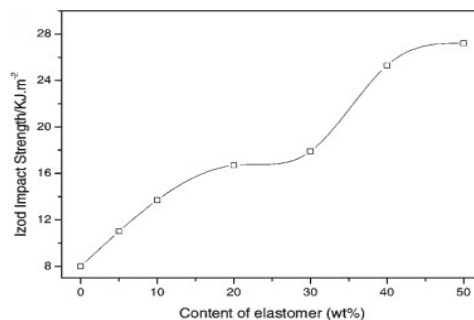


شکل ۸ اثر اندازه نانوذرات کلسیم کربنات بر رفتار چقرمگی آمیخته POM-TPU-nano CaCO₃ [۲۰].



شکل ۵ رفتار چقرمگی آمیخته POM-TPU-MMT [۱۳].

نانوذراتی با ساختاری همسان-گرد، مثل نانوکربنات کلسیم که دارای ساختاری شبه‌کروی است، احتمالاً می‌تواند باعث بهبود مقاومت زمینه پلیمر شود. از مزایای به‌کارگیری نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه پلیمری به مواردی چون روان‌کاری و بهبود خواص سایشی [۱۴-۱۶]، پخش انرژی ضربه [۱۷] و خاصیت جوانه‌زنی [۱۸, ۱۹] می‌توان اشاره کرد. این‌ها مواردی هستند که به‌طور مستقیم بر دوام مواد پلیمری اثر می‌گذارند. گامکاران [۲۰]، برای دستیابی به افزایش هم‌زمان چقرمگی و استحکام زمینه پلیمری پلی‌استال، از لاستیک TPU و نانوذرات کلسیم کربنات استفاده کردند. آن‌ها برای آمیخته‌سازی از روش دومرحله‌ای استفاده کردند. بدین صورت که ابتدا نانوذرات کلسیم کربنات و TPU آمیخته شدند و سپس کامپوزیت حاصل با پلی‌استال به‌صورت ذوبی آمیخته شد. در این حالت نانوذرات آمیخته شده با پلی‌استال از پوشش TPU برخوردار است. آن‌ها، علاوه بر حضور TPU و ذرات کلسیم کربنات، اثر اندازه ذرات کلسیم کربنات در مقاومت ضربه‌ای آمیخته POM-TPU بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن TPU در زمینه POM، چقرمگی را افزایش داد (شکل ۶). علاوه بر این، افزودن نانوذرات کلسیم کربنات تا ۳ درصد وزنی، منجر به افزایش چقرمگی شد (شکل ۷). آن‌ها با بررسی تأثیر اندازه نانوذرات کلسیم کربنات



شکل ۶ اثر افزودن TPU بر رفتار چقرمگی آمیخته POM-TPU [۲۰].

مراجع

- Chiang W.Y. and Huang C.Y., The Effect of the Soft Segment of Polyurethane on Copolymer-type polyacetal/polyurethane Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 951-968, **1989**.
- Palanivelu K., Balakrishnan S., and Rengasamy P., Thermoplastic Polyurethane Toughened Polyacetal Blends, *Polymer Testing*, 19, 1, 75-83, **2000**.
- Uthaman R.N., Pandurangan A., and Majeed V. S.A., Mechanical, Thermal, and Morphological Characteristics of Compatibilized and Dynamically Vulcanized Polyoxymethylene/ethylene Propylene Diene Terpolymer Blends, *Polymer Engineering & Science*, 47, 934-942, **2007**.
- Pielichowski K. and Leszczynska V., Structure-property Relationships in Polyoxymethylene/thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends, *Journal of Polymer Engineering*, 25, 359-373, **2005**.
- Mehrabzadeh M. and Rezaie D., Impact Modification of Polyacetal by Thermoplastic Elastomer Polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2573-2582, **2002**.
- Gao X., Qu C., and Fu Q., Toughening Mechanism in Polyoxymethylene/thermoplastic Polyurethane Blends, *Polymer International*, 53, 1666-1671, **2004**.
- He M., Zhang D., Guo J., Mechanical, Thermal, and Dynamic Mechanical Properties of Long Glass Fiber-reinforced Thermoplastic Polyurethane/polyoxymethylene Composites, *Polymer Composites*, 35, 2067-2073, **2014**.
- Mohsenzadeh R., Majidi H., Soltanzadeh M., Wear and Failure of Polyoxymethylene/calcium Carbonate Nanocomposite Gears, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 234, 811-820, **2019**.
- mohsenzadeh R. and Shelesh-Nezhad K., Experimental Studies on the Durability of PA6-PP-CaCO₃ Nanocomposite Gears, *Journal of Science and Technology of Composites*, 3, 147-156, **2016**.
- Sahebian S., Zebarjad S., and Sajjadi S., The Effect of Temperature and Nano-sized Calcium Carbonate on Tensile Properties of Medium Density Polyethylene, *Polymer Science and Technology*, 21, 133-140, **2008**.
- Bhattacharya S., Kamal M., and Gupta R., Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice, Munich, Germany: Hanser, 383. **2008**.
- Kong X., Chakravarthula S., and Qiao Y., Evolution of Collective Damage in a Polyamide 6-silicate Nanocomposite, *International Journal of Solids and Structures*, 43, 5969-5980, **2006**.
- Leszczyńska A. and Pielichowski K., The Mechanical and Thermal Properties of Polyoxymethylene (POM)/organically Modified Montmorillonite (OMMT) Engineering Nanocomposites Modified with Thermoplastic Polyurethane (TPU) Compatibilizer, *Materials Science Forum*, **2012**.
- Soudmand B. and Shelesh-Nezhad K., Failure and Wear Analysis of Poly (Butylene Terephthalate) Nanocomposite Spur gears, *Tribology International*, 151, 106439, **2020**.
- Mohsenzadeh R., Majidi H., Soltanzadeh M., Wear and Failure of Polyoxymethylene/calcium Carbonate Nanocomposite Gears, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, **2019**. doi.org/10.1177/1350650119867530
- Soudmand B., Shelesh-Nezhad B., and Hassanifard S., Toughness Evaluation of Poly (Butylene Terephthalate) Nanocomposites, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 108, 102662, **2020**.
- Khezri J., Rash-Ahmadi S., and Alizadeh Kaklar J., Effect of the Interphase Properties on the Fracture Energy and Fatigue Behavior of Thermoset Resins Containing Spherical Fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, 51293, **2021**.
- Liendo F., Arduino M., Deorsola F.A., Nucleation and Growth Kinetics of CaCO₃ Crystals in the Presence of Foreign Monovalent Ions, *Journal of Crystal Growth*, 578, 126406, **2022**.
- Al-Samhan M., The Influence of Nano CaCO₃ on Nucleation and Interface of PP Nano Composite: Matrix Processability and Impact Resistance, *Polymers*, 13, 9, 1389, **2021**.
- Gao X., Qu C., Zhang Q., Peng Y., Brittle-ductile Transition and Toughening Mechanism in POM/TPU/CaCO₃ Ternary Composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 1, 41-48, **2004**.

مروری بر غشاهای جدید اسمز معکوس و کاربردهای آن

مهرنوش محمدی^{۱*}، زینب روزبهانی^۲، امیرعلی معصومی زنجانی^۳

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

اسمز معکوس در بین دیگر فرایندهای غشایی محبوبیت بیشتری دارد؛ به طوری که پیش بینی شده است که ارزش بازار جهانی آن تا سال ۲۰۲۶ به ۵ میلیارد دلار برسد. عدم استفاده از مواد شیمیایی، مقاومت مکانیکی بالا، تعمیر، نگهداری و توسعه آسان از ویژگی های غشای اسمز معکوس است. غشای سلولزاستات قدیمی ترین نوع غشای اسمز معکوس است که شامل یک لایه بالایی روی یک لایه متخلخل پشتیبان است که با افزایش درجه استیل دار شدن، انتخاب پذیری و شار عبوری از غشا نیز افزایش پیدا می کند. غشای لایه نازک کامپوزیتی در ترکیب با پلی آمید ضعف های غشای سلولزاستات را کاهش داده است. ساختار غشای لایه نازک کامپوزیتی-پلی آمیدی شامل لایه انتخاب پذیر نازک روی پشتیبان متخلخل است. لایه پشتیبان خواص مکانیکی غشا را افزایش می دهد. استفاده از نانوذرات و نانولوله های کربنی در ساختار غشای لایه نازک می تواند به طور قابل توجهی سبب افزایش شار عبوری از غشا با حفظ میزان حذف املاح شود. نمک زدایی از آب لب شور و دریا، کاهش سختی آب ورودی به دیگ بخار، تصفیه پساب نفتی، حذف فلزات سنگین و... تعدادی از کاربردهای غشای اسمز معکوس است. در این مقاله به جنس، کاربرد و توسعه های اخیر غشاهای اسمز معکوس پرداخته شده است.

واژه های کلیدی:

غشای اسمز معکوس،
سلولزاستات،
لایه نازک کامپوزیتی،
پلی آمید،
نانوذرات

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mehrnoush_mohammadi@yahoo.com

۱ مقدمه

فناوری غشا امروزه به یکی از محبوب‌ترین فناوری‌ها در تصفیه پساب و جداسازی اجزای نامطلوب از جریان مورد نظر به دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی، سادگی در فرایند و مصرف کم انرژی تبدیل شده است [۱، ۲]. غشاها موانع انتخابی هستند که دو فاز مختلف را از هم جدا و فقط اجازه عبور به اجزای خاصی را می‌دهند. فرایندهای غشایی، روشی فیزیکی، معمولاً بدون تغییر فاز و بدون اضافه کردن مواد شیمیایی به جریان خوراک است؛ بنابراین به عنوان روش جایگزین جداسازی یا تصفیه پساب برای فرایندهای معمولی (نظیر تقطیر، لخته شدن، جذب توسط کربن فعال، تبادل یون، تصفیه زیستی و غیره) شناخته می‌شود. دسته‌بندی مختلفی بر اساس سازوکار جداسازی، ساختار، جنس، اندازه تخلخل و اجزای سازنده و نوع نیروی محرکه برای غشاها در نظر گرفته شده است [۱، ۳]. در فرایندهای غشایی، جریان نسبی و میزان انتقال از طریق غشا، کیفیت محصول و نفوذ پذیری غشا و نیروی محرکه فرایند، خصوصیات انتقال املاح از طریق غشا کنترل و تعیین می‌کند. نیروی محرکه باعث عبور ترجیحی برخی مواد از غشاهای نیمه‌تراوا و جابه‌جایی جریان می‌شود. این نیرو می‌تواند اختلاف فشار، غلظت، دما یا پتانسیل الکتریکی بین دو طرف غشا باشد [۱، ۳].

بر اساس انواع سازوکار جداسازی در غشا، آن‌ها به دو دسته غربال مولکولی و نفوذی تقسیم می‌شوند. در غشاهای ریز متخلخل بر اساس صافش مولکولی (غربال مولکولی) از طریق منافذ کوچک با موقعیت و اندازه ثابت اجزای خوراک جدا می‌شوند؛ درحالی‌که در غشاهای متراکم تفاوت در حلالیت و تحرک گونه‌های موجود عامل جداسازی است و ماده غشایی، لایه پلیمری متراکم و فاقد منافذ است. مواد نفوذی در غشا حل شده، سپس به دلیل گرادیان غلظت در میان غشا پخش می‌شوند [۳]. توانایی جداسازی غشا با میزان انتخاب‌پذیری و

جدول ۱ دسته‌بندی غشاها بر مبنای نیروی محرکه [۴].

اختلاف فشار	اختلاف غلظت	اختلاف دما	اختلاف پتانسیل الکتریکی
میکروصافش	جداسازی گاز		
اولتراصافش	تبخیر تراوشی		
نانو صافش	انتقال با واسطه حامل		الکترو دیالیز
اسمز معکوس	دیالیز		
پیرو دیالیز	دیالیز انتشاری		

شار جریان محصول از طریق غشای نیمه‌تراوا (نفوذپذیری) مشخص می‌شود؛ درحالی‌که عملکرد غشا براساس میزان نفوذپذیری، پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی خوب مواد غشایی، حداقل رسوب‌پذیری و سازگاری خوب با محیط و شرایط عملیاتی تعیین می‌شود. انتخاب‌پذیری غشا به طور مستقیم با ماهیت فیزیکی و شیمیایی جنس غشا ارتباط داشته، تفاوت در اندازه و شکل، خواص شیمیایی یا بار الکتریکی از عوامل تعیین‌کننده انتخاب‌پذیری غشا هستند [۳].

از بین فرایندهای غشایی، اسمز معکوس قادر به حذف بیش از ۹۹٪ از نمک‌های نامحلول، کلونیدها، مواد آلی و باکتری‌های بر اساس اندازه و بار آن‌ها از جریان خوراک است و تأثیر چشمگیری در کاهش سختی آب دارد [۵]. مصرف کم انرژی، کاهش تعداد مراحل فرایند، بازده جداسازی، کیفیت بالای محصول نهایی، عدم استفاده از حلال، امکان توسعه سامانه به سادگی و تعویض غشای معیوب بدون توقف کامل سامانه از اصلی‌ترین دلایل محبوبیت اسمز معکوس در مقایسه با سایر روش‌های جداسازی غشایی است [۳، ۴، ۶]. از یک طرف کمبود آب و از طرف دیگر افزایش جمعیت، نیاز روزافزون به تصفیه آب و پساب را بیشتر می‌کند؛ به طوری که پیش‌بینی می‌شود که ارزش بازار جهانی غشای اسمز معکوس تا سال ۲۰۲۶ از ۳/۱ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۱، به ۵ میلیارد دلار برسد [۷].

۲ مبانی اسمز معکوس

اسمز فرایندی طبیعی است که حلال (آب) از طریق ماده مرزی نیمه‌تراوا مانند غشا از سمت رقیق به سمت غلیظ می‌رود و این حرکت تا زمان تعادل ادامه پیدا می‌کند [۸]. در فرایند اسمز معمولی محلول آب و نمک، اختلاف در غلظت منجر به جاری شدن آب به طرف با غلظت بیشتر در غشا می‌شود که باعث ایجاد اختلاف فشار اسمزی می‌شود. در سامانه‌های اسمز معکوس وجود نیروی محرکه مانند فشار، جریان را معکوس می‌کند؛ به طوری که آب از محلول نمک به سمت آب خالص در غشا حرکت می‌کند. فشار وارد شده باید از اختلاف فشار اسمزی بیشتر باشد [۳]. شکل ۱ طرح‌واره اسمز و اسمز معکوس را نشان می‌دهد [۹].

۳ ماژول غشایی اسمز معکوس

برای فرایندهای غشایی در مقیاس بزرگ، مانند کاربردهای صنعتی یا تجاری، سطح غشای بزرگی مورد نیاز است. این سطوح طبق ملاحظات اقتصادی دسته‌بندی می‌شوند که معروف به ماژول هستند. در اصل ماژول یک واحد کامل مهندسی شده است که غشا را مرتب و سطح را افزایش می‌دهد. ماژول، به

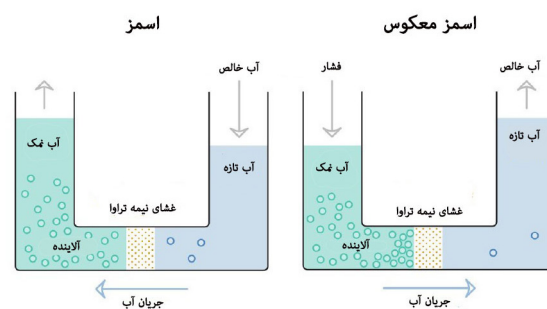
بیشتری نسبت به ماژول الیاف توخالی در فرایندهای غشایی اسمز معکوس دارد. غشای ماریپچ از تعدادی غشا، فاصله‌دهنده‌های مرکزی جریان نفوذی، فاصله‌دهنده‌های جریان خوراک و لوله مرکزی تشکیل شده است. محلول خوراک از طریق فاصله‌دهنده خوراک، به موازات لوله مرکزی جریان می‌یابد. جریان نفوذی نیز از طریق فاصله‌دهنده مربوط به خود، به صورت ماریپچ، عمود بر جهت جریان خوراک، جریان می‌یابد و توسط لوله مرکزی جمع‌آوری می‌شود [۱۰، ۱]. فاصله‌دهنده خوراک که معمولاً از نوع پلی‌پروپیلنی با ضخامت خالص ۰/۶ تا ۰/۹ میلی‌متر دو وظیفه حفظ فاصله بین دو غشا و افزایش اختلاط به منظور ایجاد غلظت یکنواخت را بر عهده دارد. فاصله‌دهنده جریان نفوذی مجرایی فراهم می‌کند که اجازه می‌دهد جریان نفوذی از غشا به سمت لوله جمع‌آوری مرکزی جریان یابد [۱۰].

۴ جنس غشای اسمز معکوس

جنس غشای اسمز معکوس می‌تواند آلی یا غیرآلی و تابعی از کاربرد آن باشد. غشای اسمز معکوس باید مقاوم در برابر مواد شیمیایی با خواص مکانیکی پایدار در طول زمان و انتخاب‌پذیری بالا باشد [۸]. مقاوم در برابر رسوب، دوام، مقاومت در pH های متفاوت، هزینه کم، مقاوم در برابر کلر از دیگر ویژگی‌های جنس مطلوب برای غشای اسمز معکوس است [۱۳].

۴-۱ غشاهای مبتنی بر سلولز

غشای سلولزاستات، قدیمی‌ترین نوع غشای اسمز معکوس متقارن است. سلولزاستات، استراستات سلولز بوده، ترکیبی آلی است. در سال ۱۹۵۵ غشای سلولزاستات توسط Reid و همکاران تهیه و معرفی شد. با این‌که غشای آن‌ها تا ۸۰٪ نمک را از جریان خوراک حذف کرده بود اما شار عبوری بسیار کمی داشت [۱۴، ۱۵]. Leob و همکاران در سال ۱۹۶۳ اولین غشای اسمز معکوس سلولز دی‌استات را تهیه کردند که نسبت به غشای سلولزاستات شار بالاتری داشت اما در مقابل واکنش‌های



شکل ۱ طرح‌واره اسمز و اسمز معکوس [۹].

اندازه خود غشا، در کارایی غشا تعیین‌کننده است و به‌طور کلی فرایند غشایی، نوع ماژول مناسب را برای کارکرد تعیین می‌کند [۱، ۳]. الیاف توخالی، لوله‌ای، ماریپچ و صفحه و قاب، چهار دسته کلی ماژول‌های غشایی هستند؛ اما دو نوع ماژول الیاف توخالی و ماریپچی در غشاهای اسمز معکوس به‌کار می‌رود [۱۰، ۱]. هر دوی این ماژول‌ها برای افزایش نسبت سطح به حجم طراحی شده‌اند اما ماژول الیاف توخالی نسبت سطح به حجم بیشتری در مقایسه با ماژول ماریپچ دارد [۱۱].

۳-۱ غشای الیاف توخالی

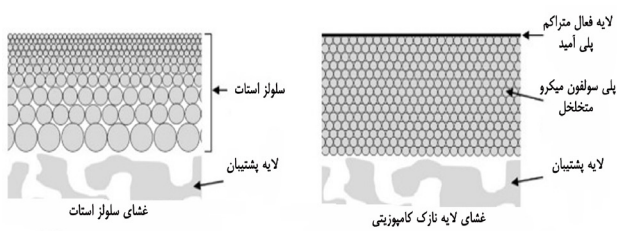
غشاهای الیاف توخالی در دهه ۱۹۶۰ برای کاربردهای اسمز معکوس توسعه یافت و در تصفیه آب، نمک‌زدایی، کشت سلولی و در زمینه‌های پزشکی و دارویی استفاده می‌شوند. این نوع ماژول، دسته‌ای از الیاف توخالی به صورت انتهابسته و باز در مخزنی تحت فشار هستند و از لایه پشتیبانی متخلخل و لایه فعال انتخاب‌پذیر تشکیل شده است. لایه فعال برای مقاومت در برابر فشار هیدرواستاتیک نیاز به لایه پشتیبانی دارد. غشاهای الیاف توخالی به دلیل نیاز کم به انرژی، سادگی کار و سطح زیاد بسیار محبوب هستند [۱۱، ۱۲].

۳-۲ غشای ماریپچ

این ماژول غشایی به دلیل فراهم کردن سطح بیشتر، کاربرد

جدول ۲ مقایسه ماژول الیاف توخالی با ماریپچ [۳].

مشخصات	تراکم	مصرف انرژی	پتانسیل رسوب	تمیزکاری و شستوشو	فناوری تولید	هزینه تولید
الیاف توخالی	زیاد	کم	خیلی زیاد	شستوشوی معکوس	متوسط	کم
ماریپچ	زیاد	متوسط	زیاد	سخت	پیچیده	متوسط



شکل ۲ مقایسه غشای سلولز استات با لایه نازک کامپوزیتی-پلی آمیدی [۱۹].

می کند؛ در حالی که لایه مانع، عملکرد جداسازی یونی را برعهده دارد [۱۵، ۱۸]. پلی اتیلن ترفتالات، سلولز-استات، پلی آمید، پلی پروپیلن، پلی کتون از پلیمرهایی هستند که به عنوان پشتیبان متخلخل کاربرد دارند؛ در بین آن ها پلی سولفون یکی از بهترین پشتیبان های میکرومتخلخل برای غشای TFC با تخلخل هایی از ۱۵-۱/۹ نانومتر است [۱۵].

به منظور افزایش کارایی غشای لایه نازک کامپوزیتی اصلاح سطح غشا انجام می شود [۱۸]. استفاده از مونومر آمین آب دوست، مواد افزودنی برای فاز آبی، خیساندن و لایه نشانی، تعدادی از روش های اصلاح سطح غشای لایه نازک کامپوزیتی است [۱۰].

از سال ۱۹۷۰ تحقیقات گسترده ای پیرامون استفاده از غشای لایه نازک کامپوزیتی با بازده و کارایی بالا انجام شد. از آن زمان شکل جدیدی از غشاها با استفاده از نانو مواد در لایه پلی آمید یکی دیگر از روش های موثر برای ساخت غشاها اسمز معکوس در دست تحقیق و بررسی قرار گرفت که به عنوان غشای لایه نازک نانوکامپوزیتی (Thin Film Nano Composite) شناخته می شود [۱۸، ۲۰]. اختراع غشای TFN برای اولین بار در سال ۲۰۰۷ توسط هوک و همکارانش گزارش شد. آن ها دریافتند که قراردادن نانو مواد معدنی ژئولیت در لایه نازک پلی آمید غشای کامپوزیتی می تواند باعث افزایش قابل توجه جریان آب غشای لایه نازک کامپوزیتی شود؛ در حالی که مقدار رد نمک بدون تغییر باقی می ماند [۲۱]. در مقایسه با غشاها لایه نازک کامپوزیتی، نفوذپذیری آب غشاها لایه نازک نانوکامپوزیتی معمولاً به دلیل مجاری داخلی یا طبیعت آب دوستی نانو مواد تعبیه شده به طور قابل توجهی تسهیل می شود، به طوری که شار آن ۱-۲ برابر (با رد نمک مشابه) در مقایسه با TFC افزایش یافته است [۲۰]. Ma و همکاران [۲۲] رویکرد آسانی برای ساختن غشای اسمز معکوس با عملکرد بالا با تولید نانوحفره در لایه پلی آمید برای تغییر نفوذپذیری آب و انتخاب پذیری غشاها TFC پیشنهاد کردند. با افزودن بی کربنات سدیم غشای حاصل ۵۲٪ نفوذپذیری آب را با رد نمک مشابه نسبت به TFC

زیستی محدودیت داشت [۱۵]. غشاها مبتنی بر سلولز تری استات نوعی از غشاها مبتنی بر سلولز هستند که نسبت به انواع پیشین پایداری حرارتی، مکانیکی و زیستی بهتری دارد [۱۴، ۱۵]. سلولز تری استات ترکیب شیمیایی تولید شده از سلولز با منبع استراسات است که با نام تری استات شناخته می شود [۱۱]. به طور کلی غشای مبتنی بر سلولز شامل لایه بالایی روی لایه متخلخل پشتیبان است و بازده صافش آن وابسته به درجه استیل دار کردن است؛ به طوری که غشای مبتنی بر سلولز استات با ۴۰٪ وزنی استات و ۲/۷ درجه استیل دار شدن ۹۸ الی ۹۹ درصد نمک را حذف می کند. استیل دار کردن بیشتر، انتخاب پذیری را افزایش و شار عبوری را کاهش می دهد [۱۵]. از غشای سلولز استات برای سالیان متوالی به منظور نمک زدایی آب های لب شور و دریا، صاف کردن متانول، اتانول و اوره استفاده می شد. امروزه از غشاها الیاف توخالی سلولز استات همچنان در نمک زدایی آب دریا استفاده می شود [۱۱]. نوع جدیدی از غشاها سلولز استات که حذف نمک بالاتری نسبت به نوع ابتدایی غشای سلولز استات دارد، با قیمت پایین تری در حال توسعه است [۱۱]. Duarte و همکاران [۱۶] ترکیب بهینه درصد های جرمی شامل حلال ها (۴۵/۷۷٪ دی اکسان، ۱۷/۶۱٪ استون، ۸/۴۵٪ استیک اسید)، پلیمرها (۴/۲۲٪ سلولز تری استات و ۹/۸۶٪ سلولز دی استات) و ۱۴/۰۹٪ متانول غیر حلال و ۵٪ الیاف سلولز را برای تهیه غشای سلولز استات اسمز معکوس با قیمت پایین تر و درصد حذف بالاتر پیشنهاد دادند. Silva و همکاران [۱۷] غشای ترکیبی مبتنی بر سلولز استات با نانوذرات نقره و آلومینیوم را برای جلوگیری از رشد ریزاندام واره ها پیشنهاد دادند. همچنین این غشا برای کاهش آلودگی آب با یون فسفات هم کاربرد دارد.

۴-۲ غشای لایه نازک کامپوزیتی TFC

غشای لایه نازک کامپوزیتی توسط Cadotte در سال ۱۹۷۰ اختراع شد؛ ولی از نیمه دوم ۱۹۸۰ به صورت گسترده در صنایع مورد استفاده قرار گرفت [۸، ۱۵]. غشای پلی آمیدی نیز توسط Hoehn و همکاران توسعه یافت که بازده خالص سازی آب خوبی داشت. محدودیت اصلی غشای پلی آمیدی حساسیت به کلر آزاد است. بعد از توسعه غشاها لایه نازک کامپوزیتی، ترکیبی از پلی آمید با TFC حاوی مواد پلی استری که کارایی و مقاومت بهتر به کلر آزاد را داشت، مد نظر قرار گرفت [۱۱، ۱۵]. ساختار لایه نازک کامپوزیتی-پلی آمیدی شامل لایه انتخاب پذیر نازک روی پشتیبان متخلخل است. پشتیبان با ساختاری میکرومتخلخل، مقاومت مکانیکی و شار بالای آب را فراهم

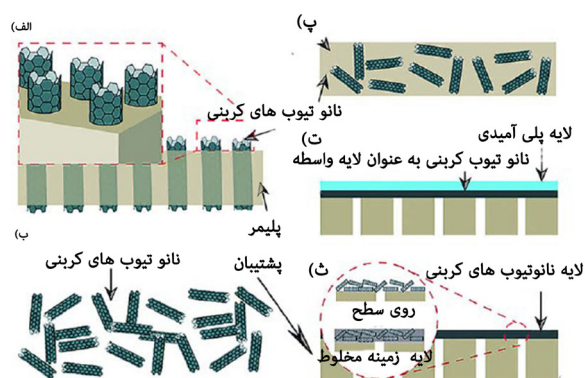
از خواص نانولوله‌های کربنی است. CNTها مولکول‌های استوانه‌ای ترکیبی از ورقه‌های گرافیت پیچیده شده از قطر ۱ نانومتر تا چندین سانتی متر است. براساس تعداد لایه‌های گرافیت، نانولوله‌های کربنی به سه دسته تک، دو و چنددیواره تقسیم می‌شوند. هزینه بالا، انتخاب پذیری کم برای یون‌های مشخص (آرسنات، آرسنیک و سدیم) از محدودیت‌های این غشا است [۱۴، ۱۵]. به‌طور کلی غشاهای حاوی نانولوله کربنی مقاومت شیمیایی و دوام بالاتری را از خود نسبت به غشاهای معمولی نشان می‌دهد [۱۱].

۵ غشاهای توسعه یافته

پیشرفت‌های زیادی در زمینه توسعه غشاهای سلولز و کامپوزیتی پلی‌آمیدی به منظور افزایش شار عبوری و آب‌دوستی، کاهش رسوب‌پذیری و هزینه تمام‌شده غشا انجام شده است [۱۱]. جدول ۳ تعدادی از مطالعات روی غشاهای توسعه یافته و اصلاح شده را به همراه نتایج نشان می‌دهد.

۶ کاربرد غشاهای اسمز معکوس

یکی از متداول‌ترین کاربردهای غشای اسمز معکوس نمک‌زدایی از آب دریا و اقیانوس‌ها با سطح نمک ۳۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و آب‌های لب‌شور حاوی نمک‌های غیرمحلول از ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به مقدار ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (مقدار استاندارد نمک پیشنهاد شده از طرف WHO برای آب قابل شرب) است [۳۱]. استفاده از غشای الیاف توخالی مبتنی بر سلولزتری استات توسعه یافته در نمک‌زدایی آب دریا موفقیت‌آمیز بوده است؛ به‌طوری‌که حذف نمک تا ۹۷/۵٪



شکل ۳ غشای نانولوله کربنی با ساختارهای متفاوت (الف) عمودی (ب) ورقه بسیار نازکی از نانولوله‌های کربنی (پ) زمینه مخلوط (ت) غشاهایی با نانولوله‌های کربنی در لایه میانی (ث) غشاهایی با نانولوله‌های کربنی روی سطح یا لایه پشتیبان [۴].

عادی بهبود بخشید. به همین ترتیب وانگ و همکارانش [۲۳] مفهوم رویکرد الگوسازی را برای تولید نانوحفره‌ها در داخل لایه پس‌زننده پلی‌آمید با پیش‌بارگذاری نانوذرات مس در لایه پلی‌آمید آغاز و سپس آن‌ها را با اسید حکاکی کردند. غشای TFC حاوی نانوحفره‌ها در مقایسه با غشای اصلاح نشده، شار آب بیشتری با رد نمک مشابه نشان داد [۲۳، ۲۴].

۴-۳ غشای پلی‌آمیدی با نانولوله‌های کربنی

غشاهای پلی‌آمید اسمز معکوس همراه با نانولوله‌های کربنی توسط Kim و همکاران با روش پلیمری شدن سطحی تهیه شدند [۱۱]. سطح زیاد، ساختار یکپارچه، پیوندهای اتمی قوی تعدادی

جدول ۳ تعدادی از مطالعات و بررسی‌های انجام شده روی غشاهای توسعه یافته و اصلاح شده.

عنوان	غشای اصلاح شده	کاربرد/خواص	مرجع
سلولزی	ترکیب پلی‌استر و دی‌استات سلولز	بهبود خواص مکانیکی مخلوط غشا، حذف نمک تا ۹۹٪	[۲۵]
	سلولزاستات، روش شبیه‌سازی	حذف بیش تر از ۹۸٪ یون آمونیوم از محلول آبی	[۲۶]
لایه نازک کامپوزیتی-پلی‌آمید	کاهش ضخامت لایه انتخاب‌پذیری	افزایش نفوذ آب	[۲۷]
	پلی‌آمید-نانولوله کربن	حذف نمک به میزان ۹۷/۶۹٪ و افزایش دوبرابری شار عبوری از غشا نسبت به حالت بدون نانولوله کربنی	[۲۸]
	نانولوله کربنی چنددیواره با پلی‌آمید آروماتیک	بهبود عملکرد غشا از نظر جریان و رسوب‌پذیری، عدم تجزیه کلر در این غشا	[۲۹]
	سیلیکون دی‌اکسید-پلی‌آمید	افزایش آب‌دوستی سطح غشا، افزایش شار به تدریج در سطوح پایین تر نانوذرات	[۳۰]

که پوشش PVA لایه کیک کمتر و ذرات جذب شده کمتری در تصفیه پساب PRW ایجاد می‌کند. ونزکه و همکاران [۳۷] تأثیر سامانه ترکیبی الکترودیالیز معکوس و اسمز معکوس را با استفاده از غشای ماریچ پیلی آمیدی بر روی پساب پتروشیمی جنوب برزیل به منظور دستیابی به آب استاندارد برای استفاده مجدد در برج‌های خنک کننده بررسی کردند. نتایج بیانگر حذف COD به میزان ۹۷/۶۴٪، کدورت به میزان ۹۹/۶۶٪، TSS به میزان ۹۵/۸۲٪ و حذف ذرات به میزان بیش از ۹۵٪ درصد بود. نتایج نشان داد که فرآیند EDR-RO می‌تواند روش مناسبی برای تولید آب مورد نیاز برج‌های خنک کننده باشد. قذک و همکاران [۳۸] به منظور حذف فلزات سمی و خطرناک مانند جیوه که به طور طبیعی در ترکیبات نفت و گاز استحصال می‌شود وجود دارد، مطالعه آزمایشگاهی تصفیه پساب پالایشگاه با مقدار جیوه حدوداً ۲ میلی‌گرم بر لیتر را با استفاده از غشای لایه نازک کامپوزیتی-پلی‌آمید اسمز معکوس به ثبت رساندند. نتایج بیانگر بازده حذف جیوه برابر ۹۷/۵٪، COD ۹۹/۷۵٪ و کل جامدات محلول ۹۳/۲۹٪ و عملکرد قابل قبول برای این سامانه تصفیه بود. یکی دیگر از کاربردهای غشای اسمز معکوس در تصفیه و جداسازی مخلوط گازهاست. انتشار SO_2 و CO_2 از نیروگاه‌های زغال سنگ و حاصل از سوختن گازهای سوختنی مانند متان و گاز طبیعی و کنترل، جداسازی و بازیافت آن‌ها پس از احتراق، پیش از احتراق و احتراق با اکسیژن خالص بسیار حائز اهمیت است. CO_2 بازیافتی را می‌توان برای تولید آمونیاک، اوره، کپسول‌های اطفای حریق و همچنین بهبود بازیابی نفت در مخازن نفت/گاز استفاده کرد [۳۹ و ۴۰]. جینگ سون و همکاران [۳۹] در مطالعه‌ای اثر غشاهای پلی‌آمیدی اسمز معکوس اصلاح شده را بر روی جداسازی CO_2 بررسی کردند. از پلی‌اتیلن ایمین (PEI) به عنوان پلی‌کاتیون برای آماده‌سازی غشا استفاده شد. در نتیجه مشخص شد که این سامانه توانایی نفوذ CO_2 به میزان ۷۷ GPU و انتخاب پذیری N_2/CO_2 در حدود ۶۳ را دارد. کیم و همکاران [۳۲] با پوشاندن PEI HF با پلی (وینیل کلرید)-گرافت پلی (اکسی اتیلن-متاکریلات (PVC-g-POEM)) غشایی کامپوزیتی با الیاف توخالی تهیه کرد. قطر داخلی و خارجی HFM به ترتیب ۲۶۱ و ۴۲۹ میکرومتر بود و لایه پوشش انتخابی در سطح بیرونی حدود ۰/۱ میلی‌متر بود. این غشا از نظر نفوذ گازهای خالص (CO_2 ، SO_2 و N_2) در شرایط مختلف عملکرد آزمایش شد. گزارش شده است که میزان نفوذ SO_2 ، ۲۷۰۵-۱۰۵ GPU و انتخاب پذیری SO_2/CO_2 ، ۶/۹-۱۷۵/۳ بود. از آزمایش جداسازی گاز مخلوط، حداکثر بازده حذف SO_2 به ۸۴/۵٪ رسید.

انجام شده است. این نوع از غشای توسعه یافته در اصل غشای نامتقارن دارای لایه نگهدارنده متخلخل متراکم و همگن تر نسبت به غشای الیاف توخالی مبتنی بر سلولز استات معمولی است [۳۲]. قاسمی نژاد و همکاران [۳۳] با بهبود مقاومت مکانیکی، پایداری حرارتی غشای اسمز معکوس سلولز استات با اضافه کردن اکسیدگرافن به منظور نمک زدایی آب دریا به حذف ۹۰٪ نمک و شار آب به میزان ۶۵ ($L/m^2.h$) در غلظت ppm ۲۵۰۰۰ نمک رسیدند. یکی دیگر از کاربردهای غشای اسمز معکوس در کاهش سختی آب است. استفاده از آب با سختی بالا در دیگ‌های بخار و خنک‌کننده‌های صنعتی باعث مشکلاتی مانند جامدشدن نمک‌های غیرآلی نامحلول در خوراک، کاهش انتقال حرارت، افزایش زمان تمیزکاری، کاهش عمر مفید تجهیزات می‌شود [۳۱]. بهترین راه برای حذف آلاینده‌ها از آب خوراک دیگ بخار غشای اسمز معکوس سلولز استات یا لایه نازک کامپوزیتی است [۳۴]. از طرف دیگر غشای اسمز معکوس توانایی جداسازی تا ۹۹ درصد جامدات معلق، BOD، COD، را دارد. از این رو در تصفیه پساب پالایشگاه نفت که حاوی غلظت‌های بالایی از مواد آلی، غیرآلی و ترکیبات فنولی و آمونیاک است، کارآمد است. پساب پالایشگاه نفت (PRW) برای محیط زیست، به ویژه برای سلامت انسان مضر است و تصفیه نادرست آن می‌تواند مشکلات جدی ایجاد کند [۳۵]. صالحی و همکاران [۳۶] در پژوهش خود از غشای اسمز معکوس لایه نازک کامپوزیتی-پلی‌آمیدی در اندازه آزمایشگاهی برای خالص سازی تصفیه پساب نفتی پالایشگاه تهران به صورت ترکیبی با روش تصفیه زیستی استفاده کردند. جریان خوراک حاوی اجزای آلی (نفت، گریس، صابون و...) و اجزای غیرآلی (کلسیم، منیزیم، سولفات و...) بوده است. نتایج به دست آمده حاکی از کارایی و بازدهی بالای سامانه ترکیبی اسمز معکوس و تصفیه زیستی و همچنین کاهش کل جامدات معلق، COD و BOD است. توتوک و همکاران [۳۵] از غشای نانوهیبرید PSF به عنوان غشای پشتیبانی استفاده کردند و لایه پلی‌وینیل‌الکل (PVA) برای بهبود خواص سطح غشا به آن اضافه کردند. PVA پلیمری ارزان قیمت است که دارای پایداری شیمیایی و مکانیکی خوب و آب دوستی عالی است که به طور گسترده‌ای به عنوان مواد پوششی استفاده می‌شود. استفاده از PVA بر روی غشای PSF به منظور افزایش کارایی حذف فنول و آمونیاک در فاضلاب نفت و بهبود خواص مکانیکی غشا و همچنین به حداقل رساندن رسوب غشا در طول عملیات بود. غشا میزان بازدهی حذف فنول و آمونیاک را به ترتیب تا ۸۲/۶۸ و ۹۲/۴۲ درصد نشان داد و همچنین ارزیابی رسوب گذاری نیز نشان داد

۷ نتیجه گیری

۱. در بین فناوری های غشایی اسمز معکوس قادر به حذف ۹۹٪ اجزای نامطلوب، باکتری ها، کل جامدات نامحلول و کاهش سختی آب با مصرف کم انرژی، تعمیر و نگه داری آسان و عدم استفاده از مواد شیمیایی است.
۲. مقاومت در برابر مواد شیمیایی، خواص مکانیکی پایدار در طول زمان، انتخاب پذیری مطلوب، هزینه کم از ویژگی های ماده مناسب برای تهیه غشای اسمز معکوس از آن است.
۳. غشاهای سلولزاستات (قدیمی ترین غشای اسمز معکوس تهیه شده) تحت تأثیر درجه استیل دار شدن است و با افزایش این درجه، مقدار حذف نمک و سایر اجزای نامطلوب افزایش می یابد. همچنین ترکیبات بهینه ای از سلولزاستات با دیگر حلال ها و پلیمرها برای کاهش قیمت تمام شده غشا و افزایش کارایی آن پیشنهاد شده یا در حال توسعه است.
۴. ترکیبی از پلی آمید حاوی مواد پلی استری با غشای لایه نازک کامپوزیتی توانسته مقاومت غشای اسمز معکوس را در مقابل کلر آزاد افزایش بدهد.
۵. مطالعات نشان داده است که قرار دادن نانوذرات داخل

ساختار غشای لایه نازک کامپوزیتی اسمز معکوس، مقدار عبور جریان را در مقدار ثابت حذف نمک (یا سایر آلاینده ها) افزایش می دهد.

۶. استفاده از نانولوله های کربنی به عنوان پرکننده در غشاهای پلی آمیدی مقاومت شیمیایی و دوام غشا را افزایش داده است.
۷. نمک زدایی از آب دریا و لب شور، نرم کردن آب خوراک دیگ های بخار، تصفیه پساب نفتی، حذف فلزات و ... تعدادی از کاربردهای غشای اسمز معکوس پلیمری یا کامپوزیتی است.

۸ پیشنهادها

بررسی سامانه های بازیابی انرژی به منظور بازیابی و به حداقل رساندن انرژی مصرف شده در واحد غشایی اسمز معکوس، اصلاح سطح غشا به کمک نانوذرات به منظور افزایش بازدهی و کاهش زبری و افزایش آب دوستی آن به منظور جلوگیری از رسوب گذاری، بررسی و پیشنهاد ترکیبات یا ساختارهای بهینه از پلیمر و کامپوزیت ها به منظور افزایش حذف اجزای نامطلوب و از طرف دیگر افزایش شار عبوری از غشا از موضوعاتی هستند که برای تحقیقات آتی پیشنهاد می شود.

مراجع

1. Ezugbe E.O., Rathilal S., Membrane Technologies in Wastewater Treatment :A Review, *Membranes*, 10, 89, **2020**.
2. Zioui D., Tigrine Z., Aburideh H., Hout S., Abbas M., Merzouk N.K., Membrane Technology for Water Treatment Applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 153-157, **2015**.
3. Zirehpour A., Rahimpour A., Membranes for Wastewater Treatment, *Nanostructured Polymer Membranes; John Wiley & Sons Ltd.: London, UK*, 2, 159-207, **2016**.
4. Takht Ravanchi M., Kaghazchi T., Kargari A., Application of Membrane Separation Process in Petrochemical Industry: A Review, *Desalination*, 235, 199-244, **2009**.
5. Jafarinejad S.h., A Comprehensive Study on the Application of Reverse Osmosis Technology for the Petroleum Industry Wastewater Treatment, *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2, 243-264, **2017**.
6. Garud R.M., Kore S.V., Kullarani G.S., A Short Review on Process and Applications of Reverse Osmosis, *Universal Journal of Environmental Research & Technology*, 1, 233-238, **2011**.
7. Reverse Osmosis Membrane Market by Type, End-Use Industry, Filter Module, Application and Region - Global Forecast To 2026 - Researchandmarkets.Com, <https://www.businesswire.com/news/home/20210817005723/en/Reverse-Osmosis-Membrane-Market-by-Type-End-use-Industry-Filter-Module-Application-and-Region---Global-Forecast-to-2026---ResearchAndMarkets.com> (<https://www.businesswire.com/news/home/20210817005723/en/Reverse-Osmosis-Membrane-Market-by-Type-End-use-Industry-Filter-Module-Application-and-Region---Global-Forecast-to-2026---ResearchAndMarkets.com>).htm available in **2021**.
8. Ghernaout D., Ei-Wakil A., Short Communication: Requiring Reverse Osmosis Membranes Modifications- An Overview, *American Journal of Chemical Engineering*, 5, 81-88, **2017**.
9. What is Reverse Osmosis?, <https://puretecwater.com/reverse-osmosis/what-is-reverse-osmosis> (<https://puretecwater.com/reverse-osmosis/what-is-reverse-osmosis>).htm available in 2021.
10. Ismail A.F., Khulbe K.C, and Matsuura T., Reverse Osmosis, 1st Edition, USA, *Elsevier*, **2018**.
11. Khulbe K.C., Matsuura T., Recent Progress in Preparation and Characterization of RO Membranes, *Journal of Membrane Science*, 3, 174-186, **2017**.
12. Khulbe K.C., Matsuura T., Thin Film Composite and/ or Thin Film Nanocomposite Hollow Fiber Membrane for Water Treatment, Pervaporation, and Gas/Vapor Separation, *Polymers*, 10, 1051, **2018**.
13. Warsinger D.M., Chakraborty S., Tow E.W., Plumlee M.H., Bellona C., Loutatidou S., Karimi L., And et al., A Review of Polymeric Membranes and Processes for Potable Water Reuse, *Progress in Polymer Science*, 81, 209-237, **2018**.
14. Peng Lee K., Arnot T.C., Mattia D., A Review of Reverse Osmosis Membrane Material for Desalination Development to Date and Future Potential, *Journal of Membrane Science*, 370, 1-22, **2011**.
15. Yang Z., Zhou Y., Feng Z., Rui X., Zhang T., Zhang Z., A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification, *Polymers*, 11, 1252, **2019**.
16. Duarte A.P., Cidade M.T., Bordado J.C., Cellulose Acetate Reverse Osmosis Membranes: Optimization of the Composition, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 4052-4058, **2007**.
17. Silva J., Abreu A.S., Oliveira M., Machado A.V., Development of Cellulose Acetate Membranes Containing Nanoparticles for Water Applications, *Materials*, 21-23, **2015**.
18. Mayyahi A.A., Important Approaches to Enhance Reverse Osmosis Thin Film Composite Membrane Performance, *Membranes*, 8, 68, **2018**.
19. Wiles L., Peirtsegele E., Reverse Osmosis: A History and Explanation of the Technology and How It Become So Important for Desalination, *IWC*, 18, 49, **2018**.
20. Li W.X., Yang Z., Liu W.L., Huang Z.H., Zhang H., Li M.P., Ma X.H., Polyamide Reverse Osmosis Membranes Containing 1D Nanochannels for Enhanced Water Purification, *Journal of Membrane Science*, 618, 118681, **2021**.
21. Ng Z.C., Lau W.J., Matsuura T., Ismail A.F., Thin Film Nanocomposite RO Membranes: Review on Fabrication Techniques and Impacts of Nanofiller Characteristics on Membrane Properties, *Chemical Engineering Research and Design*, 165, 81-105, **2020**.
22. Ma X.H., Yao Z., Yang Z., Guo H., Xu Z., Tang C.Y., Elimelech M., Nanofoaming of Polyamide Desalination Membranes to Tune Permeability and Selectivity, *Environmental Science & Technology Letters*, 5, 123-130, **2018**.
23. Wang R., Chen D., Wang Q., Ying Y., Geo W., Xie L., Recent Advances in Applications of Carbon Nanotubes for

- Desalination: A Review, *Nanomaterials*, , 10, 1203, **2020**.
24. Yang Z., Huang X., Ma X.H., Zhou Z.W., , Guo H., Yao Z., Feng S.P., Fabrication of a Novel and Green Thin-Film Composite Membrane Containing Nanovoids for Water Purification, *Journal of Membrane Science*, 570, 314-321, **2019**.
25. Ali S.S., Abdallah H., Development of PES/CA Blend RO Membrane for Water Desalination, *International Review of Chemical Engineering*, 4, 316-323, **2012**.
26. Bodalo, A., Gomez, J. L., Gomez, E., Leon, G., Tejera, M., Ammonium Removal From Aqueous Solutions by Reverse Osmosis Using Cellulose Acetate Membranes, *Desalination*, 184, 149-155, **2005**.
27. Khorshidi B., Thundat T., Fleck B.A., Sadrzadeh M., A Novel Approach Toward Fabrication of High Performance Thin Film Composite Polyamide Membranes, *Scientific Reports*, 6, 1-10, **2016**.
28. Kim H.J., Choi K., Baek Y., Kim D.G., Shim J., Yoon J., Lee J.C., High-Performance Reverse Osmosis CNT/Polyamide Nanocomposite Membrane By Controlled Interfacial Interactions, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 2819-2829, **2014**.
29. Inukai S., Cruz-Silva R., Ortiz-Medina J., Morelos-Gomez A., Takeuchi K., Hayashi T., Tanioka A., and et al, High-Performance Multi-Functional Reverse Osmosis Membranes Obtained by Carbon Nanotube/Polyamide Nanocomposite, *Scientific Reports*, 5, 1-10, **2015**.
30. Peyki A., Rahimpour A., Jahanshahi M., Preparation and Characterization of Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes Incorporated With Hydrophilic SiO₂ Nanoparticles, *Desalination*, 368, 152-158, **2015**.
31. Reverse Osmosis (RO): Know About Its Industrial Applications, <https://www.intec-america.com/blog/reverse-osmosis-ro-industrial-applications/> (<https://www.intec-america.com/blog/reverse-osmosis-ro-industrial-applications/>).htm, available in **2021**.
32. Kim K.H., Hong S., Kim J., Lee H., Preparation and Performance Evaluation of Composite Hollow Fiber Membrane for SO₂ Separation, *AIChE Journal*, 60, 2298-2306, **2014**.
33. Ghaseminezhad S.m., Barikani M., Salehirad M., Development of Graphene Oxide-Cellulose Acetate Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane for Seawater Desalination, *Composites Part B: Engineering*, 161, 320-327, **2019**.
34. Ranaraja C.D., Devasurendra J.W., Maduwantha M., Madhuwantha G., Hansa R., Optimization of an Industrial Boiler Operation, *Journal of Research Technology And Engineering*, 1, 126-134, **2020**.
35. Kusworo T.D., Kumoro A.N., Utomo D.P., Phenol and Ammonia Removal in Petroleum Refinery Wastewater Using A Poly(Vinyl) Alcohol Coated Polysulfone Nanohybrid Membrane, *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101718, **2021**.
36. Salehi A., Mohammadi T., Nikbakht M., Golshenas M., Noshadi I., Purification of Biologically Treated Tehran Refinery Oily Wastewater Using Reverse Osmosis, *Desalination Water Treatment.*, 48, 27-37, **2012**.
37. Venzke C.D., Giacobbo A., Bernardes A.M., Rodrigues M., Petrochemical Industry: Wastewater Treatment for Water Reuse, *Proceedings of 15th International Conference on Environmental Science and Technology-CEST2017, Global NEST, Rhodes, Grece*, **2017**.
38. Ghadak P., Fardi G.R., Mirbagheri S.A., Application of Reverse Osmosis Membranes for Mercury Removal from Refinery Wastewater, *Modares Civil Engineering Journal*, 15, 91-101, **2015**.
39. Sun J., Yi Z., Zhao X., Zhou Y., Gao C., CO₂ Separation Membranes with High Permeability and CO₂/N₂ Selectivity Prepared by Electrostatic Self-Assembly of Polyethylenimine on Reverse Osmosis Membranes, *RSC Advances*, 7, 14678-14687, **2017**.

تاملی در برنامه درسی کارشناسی مهندسی بسیار در نظام آموزش عالی ایران: بهره‌گیری از رویکرد CDIO در تربیت مهندس

علی عباسیان^{*}، بیتا کاظمی نژاد

۱ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات تهران، استادیار گروه نفت و مهندسی شیمی

۲ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات تهران، دانش‌آموخته رشته مهندسی پلیمر

چکیده ...

شکل‌گیری رشته مهندسی بسیار (پلیمر) در دنیا، از یک سو خاستگاه‌های صنعتی داشته و از سوی دیگر به واسطه تلاش‌های پژوهشگران دانشگاهی این حوزه بوده است. اما مسئله اصلی این است که به دلیل همین پراکندگی و فصل مشترکی که حوزه بسیار با سایر حوزه‌ها داشته، برنامه‌های آموزشی ارائه شده در دانشگاه‌ها در این حوزه عموماً به صورت گرایشی از علوم دیگر بوده و تنها در چند دهه اخیر بوده است که این رشته به صورت مستقل در دانشگاه‌های دنیا ارائه شده است. همزمان مباحث دیگری نیز برای بازاندیشی رشته‌های مهندسی توسط ابتکاراتی مانند CDIO (کوت‌نوشت concieve (درک)، Design (طراحی)، Implement (پیاده‌سازی) و Operation (اجرا)) مطرح شده است که تمرکز را از پژوهش محوری به عملی شدن منتقل کرده است تا به این ترتیب شرایط تربیت نیروی انسانی متخصص برای صنایع فراهم شود. این مطالعه ابتدا با بررسی تاریخچه شکل‌گیری رشته مهندسی بسیار در دانشگاه‌های دنیا، حوزه‌های گوناگون آن را شفاف کرده و با بهینه‌کاوای ۶۱ برنامه آموزش مهندسی بسیار یا گرایش‌های آن از دانشگاه‌های سراسر دنیا حوزه‌های فعلی آموزش بسیارها و همچنین اهداف یادگیری مهندسی بسیار را مشخص کرده است. سپس با انجام یک پیمایش میدانی در میان اساتید دانشکده‌های مهندسی پلیمر، شیمی و مواد دانشگاه‌های ایران، اهداف آموزش بسیار در ایران به لحاظ مطلوبیت (در نیازمندی‌های صنعت) و انطباق (با سرفصل‌های آموزشی فعلی) گردآوری شده است. در نهایت با توجه به نتایج این بررسی‌ها، پیشنهادهای لازم برای بهبود برنامه درسی یکپارچه آموزش مهندسی پلیمر در ایران، از دو منظر ساختار و گرایش‌ها و همچنین انطباق محتوا با اهداف آموزشی ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی:

آموزش بسیار،
علوم و مهندسی بسیار،
اهداف یادگیری مهندسی
بسیار،
ابتکار CDIO،
برنامه درسی یکپارچه.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

abbasian.a@srbiau.ac.ir

۱ مقدمه

علوم بسیاری نسبت به علوم دیگر تاریخچه کوتاه تری دارند اما به سبب کاربردهای گسترده در حوزه‌های مختلف، سرعت رشد این علوم نسبت به علوم دیگر قابل توجه بوده است. هر چند خاستگاه اصلی بسیاری از صناعت بوده، اما می‌توان گفت عمده رشد و گسترش مفاهیم آن در دانشگاه‌ها و انجمن‌های علمی شکل گرفته است.

آموزش بسیار در بسیاری از دانشگاه‌ها ابتدا به صورت واحدهای درسی محدود با محتوای بسیار بوده (و هست) و سپس بخش بیشتری از برنامه درسی دانشگاهی به بسیاری اختصاص یافت که البته هم‌راستا با نیازهای صنعت توسعه یافته است؛ برای نمونه در آلمان به دلیل دانش ناکافی دانش‌آموختگان شیمی در حوزه بسیاری از آن‌ها، در حالی که تقریباً یک سوم از آن‌ها در حوزه بسیاری مشغول به کار می‌شوند، یک برنامه دو ساله کارشناسی ارشد علوم بسیار با همکاری میان چهار دانشگاه آلمانی طراحی شده است (Theato, P, 2015). در همین راستا، مسئله‌ای که در دهه‌های اخیر در آموزش مهندسی به صورت عمومی مورد توجه قرار گرفته، نظری شدن بیش از اندازه آن بوده که سبب می‌شود دانش‌آموختگان رشته‌های مهندسی، مهارت‌ها و توانایی‌های عملی کافی را برای پیشبرد نیازهای صنعت کسب نکنند. از این رو چارچوب‌های جدیدی مانند CDIO برای بازطراحی برنامه‌های آموزش مهندسی مطرح شده‌اند که قابل انطباق با همه رشته‌های مهندسی هستند (Crawley, Edward, et al, 2007). این امر در کنار نوپا بودن رشته‌ی مستقل مهندسی بسیار که در دنیا از دل دانشکده‌های مختلف مهندسی شیمی، نساجی، مواد و بعضاً مکانیک یا رشته‌های پایه‌ای مثل شیمی و فیزیک و زیست‌شناسی رشد کرده است، فضایی فراهم کرده که گفتگو در مورد طراحی رشته مهندسی بسیار نیز در کنار تبیین دقیق حوزه‌های آن و مطرح شدن آن به عنوان یک رشته دانشگاهی مستقل را باز کند.

این مقاله در کنار بهینه‌کاو گستره و اهداف یادگیری رشته مهندسی/علوم بسیار در کشورهای مختلف در مقطع کارشناسی و با نگاهی به اصول CDIO برای طراحی یک رشته مهندسی با توجه به اصل دروس تخصصی این حوزه برای تربیت هدف‌دار مهندسان بسیار سعی دارد پیشنهادی در جهت ایجاد زیرساختی مناسب برای رشته مهندسی بسیار در ایران فراهم کند.

۲ شکل‌گیری رشته مهندسی بسیار در دنیا

حوزه علوم بسیار حوزه‌ای میان‌رشته‌ای است که شکل‌گیری، رشد و گسترش آن در قرن گذشته قابل توجه بوده است. به

همین ترتیب افرادی که در حوزه بسیاری فعالیت می‌کنند طیف گسترده‌ای از دانشگرها، مهندس‌ها، فناوران و صنعت‌گران بسیار را شامل می‌شوند. پیش از مطرح شدن بسیاری در دانشگاه‌ها، این مواد در صنعت کاربردهای فراوانی داشتند. به همین جهت نخستین پایه‌های ایجاد رشته علوم و مهندسی بسیار در دانشگاه‌ها به واسطه تلاش‌های اولیه در صنعت شکل گرفته است و خاستگاه بسیاری از رشته‌های دانشگاهی مهندسی بسیار در امریکا در شهرهایی بوده که به عنوان قطب صنعتی شناخته شده‌اند؛ مانند شکل‌گیری رشته مهندسی مکانیک بسیار در دانشگاه اکرون حول صنعت تایر، شکل‌گیری رشته علوم بسیار دانشگاه میسی‌سی‌پی جنوبی حول صنعت نفت و آموزش بسیار در کره جنوبی که بر حوزه‌های مشخصی در تولید مواد اولیه پلاستیکی و لاستیکی متمرکز بوده است (Theato, 2015). در برزیل نیز وضعیتی مشابه در خصوص هم‌جواری عمده دانشگاه‌ها با پتروشیمی‌ها وجود دارد (dos Santos et al, 2015). با این حال ممکن است در معدود مواردی مانند استرالیا تمرکز بر آموزش بسیار مبتنی بر پژوهش باشد (Fellows, 2015).

شکل‌گیری علوم بسیارها به صورت رسمی با فعالیت‌های انجمن فارادی، انجمن پیشروی شیمی فیزیک در اوایل قرن بیستم آغاز شد (Patterson, 2012). در اواخر دهه ۱۹۲۰ و اوایل دهه ۱۹۳۰، دانشگاه‌هایی بودند که تنها تعدادی واحد درسی در حوزه بسیارها ارائه می‌دادند. دهه ۵۰ شاهد توسعه برنامه‌های بسیار در دانشگاه‌های اکرون، کیس وسترن و ماساچوست لوول و تشکیل گروه‌های تخصصی‌تری در دانشگاه‌های میسی‌سی‌پی جنوبی، کارولینای شمالی، MIT و استیونز حول ارتباط با صنعت بوده است. تلاش‌های دیگری هم در دانشگاه‌های پرینستون، ویسکانسین و بسیاری دانشگاه دیگر در دانشکده‌های شیمی برای توسعه بسیارها در واحدهای درسی شده است (Salamone, 1973).

رشد بعد دانشگاهی بسیارها تا حد زیادی با تلاش‌های هرمن مارک آغاز شد و ادامه یافت. مارک در دهه ۱۹۴۰ به بروکلین نیویورک آمد و فوراً یک برنامه برای آموزش شیمی بسیارها تدوین کرد. افزون بر تدریس یک واحد درسی پایه برای معرفی شیمی بسیارها، مارک گردهمایی‌های علمی هفتگی را ترتیب داد که در آن از دانشمندان پیشرو برای سخنرانی دعوت می‌کرد. با گسترش فعالیت‌های مارک در حوزه بسیارها، در سال ۱۹۴۶ سرانجام بخشی تحت عنوان پژوهشکده بسیار در موسسه پلی‌تکنیک بروکلین تأسیس شد که به قطب آموزش و پژوهش بسیار تبدیل شد و دانشمندان بسیاری جذب این پژوهشکده شدند (Carraher et al, 2008).

برنامه درسی خلاءهایی وجود دارد و پرداختن به معضلات جهانی در قالب برنامه درسی می‌تواند به همگام‌سازی دانشگاه با پژوهش‌های به‌روز دنیا کمک کند (مقدس و همکاران، ۲۰۱۹). همچنین برای بهبود برنامه آموزشی مهندسی شیمی در ایران، ارائه راهکارهایی درباره افزودن واحدهای درسی جدید، پروژه‌های طراحی و تحقیق پژوهش به منظور رفع نیازهای صنعت و عملی شدن ماهیت رشته مهندسی شیمی پیشنهاد شده است (گودرزی و همکاران، ۲۰۱۱).

از جمله گام‌های موثر دیگر در آموزش مهندسی بسیار، تشکیل کمیته برنامه‌ریزی آموزش مهندسی بسیار در آمریکا (PolyEd) بود که در نشست پاییز انجمن شیمی آمریکا در سپتامبر ۱۹۷۴ انجام شد (Salamone, 1973) و همچنین فراخوان رئیس انجمن شیمی آمریکا در سال ۱۹۷۵ که توجه جامعه علمی را به کمبود واحدهای درسی بسیار جلب کرد که در نهایت سبب تشکیل رشته مهندسی بسیار به صورت مستقل در دانشگاه‌ها شد (Carraher et al, 2008).

۱-۲ آموزش مهندسی بسیار در ایران

رشته مهندسی بسیار در ایران برای اولین بار در دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه پلی تکنیک در سال ۱۳۵۴ در مقطع کارشناسی ارشد به نام مهندسی نساجی و پلیمر شکل گرفت. پس از آن از سال ۱۳۵۸ به صورت یک گروه مستقل مهندسی پلیمر در مقطع کارشناسی و کارشناسی ارشد درون دانشکده مهندسی شیمی رشد کرد و از ۱۳۶۸ به صورت یک دانشکده مجزا به نام مهندسی پلیمر در دانشگاه صنعتی امیرکبیر ادامه مسیر داد و بعداً در سایر دانشگاه‌های ایران تکثیر شد. البته این رشته به صورت یک گرایش از مهندسی شیمی (دانشگاه صنعتی اصفهان و تهران) یا مهندسی مواد (دانشگاه صنعتی شریف) و نیز در گرایش شیمی نساجی حیات فعال داشته است. اما به‌رغم این استقلال سرفصل‌های آموزشی مهندسی بسیار در ایران تا حدود زیادی حداقل تا سال ۱۳۹۴ متأثر از رشته مهندسی شیمی بوده است و گرچه پس از آن در بازنگری‌ها تا حدودی اصلاح شده اما جای بهبود فراوان دارد.

مطالعاتی که بیشتر بر روی برنامه درسی رشته مهندسی شیمی در ایران انجام شده نیز نشان می‌دهد میان نیازهای صنعت و

۲-۲ بهینه‌کاوای سرفصل‌ها و محتوای آموزشی رشته‌های مهندسی بسیار

این بهینه‌کاوای به منظور شفاف شدن حوزه‌های گوناگون بسیار در دانشگاه‌های دنیا انجام شده است که در آن ۶۱ برنامه آموزشی از دانشگاه‌های سراسر دنیا در حوزه بسیارها مورد بررسی قرار گرفتند. به این منظور ابتدا دانشگاه‌ها در سه دسته تفکیک شدند:

الف) رشته‌های مهندسی بسیار

ب) رشته‌های علوم بسیار

پ) رشته‌های مهندسی یا علوم با گرایش بسیار

اطلاعات این دانشگاه‌ها به تفصیل در پیوست ۱ آمده است.

بر اساس نتایج این بهینه‌کاوای، آن چه ابتدا توجه را جلب می‌کند، تعداد زیاد رشته کارشناسی مهندسی بسیار در آمریکا است. پس از آمریکا بیشترین رشته‌های حوزه بسیارها در مقطع کارشناسی مربوط به آسیا و پس از آن نیز به ترتیب اروپا و استرالیاست (نک. جدول ۱). در واقع می‌توان گفت عمده دانشگاه‌های اروپایی با درجه علوم و در مقطع کارشناسی ارشد به حوزه بسیارها ورود کرده‌اند. رویکرد دانشگاه‌های آسیایی، مانند نمونه کره جنوبی، در طراحی رشته‌ها عمدتاً در نظر گرفتن

جدول ۱ تعداد برنامه‌های آموزشی دانشگاه در حوزه مهندسی بسیار، علوم بسیار و گرایش بسیار در مقطع کارشناسی*.

مجموع	رشته‌های با گرایش بسیار**	رشته‌های علوم بسیار	رشته‌های مهندسی بسیار	قاره
۲۷	۱۵	۵	۷	امریکا
۷	۳	۳	۱	اروپا
۲۳	۰	۰	۲۳	آسیا
۴	۴	۰	۰	استرالیا
۶۱	۲۲	۸	۳۱	مجموع

* رشته‌های بررسی شده در جدول فوق بر اساس اطلاعات در دسترس در اینترنت گردآوری شده است. هم‌چنین لازم به ذکر است به‌رغم وجود دانشگاه‌های (دولتی و آزاد) بسیاری که در ایران رشته مهندسی بسیار را در مقطع کارشناسی ارائه می‌کنند، از آن‌جایی که برنامه درسی آن‌ها واحد است و به صورت متمرکز از جانب وزارت علوم تدوین شده است، در این آمار برنامه آموزش دانشگاه حوزه بسیار در ایران را تنها یک مورد در نظر گرفته‌ایم. ** رشته‌های با گرایش بسیار شامل رشته‌های حوزه‌های نزدیک به بسیار (مانند شیمی، مواد و ...) است که تعداد قابل توجهی واحد درسی در حوزه بسیار دارند. در همین رابطه در چین دانشگاه‌های بسیاری بین ۳ تا ۶ واحد درسی حوزه بسیار در برنامه‌های بسیاری ارائه کرده‌اند که این موارد نیز در آمار فوق در نظر گرفته نشدند.

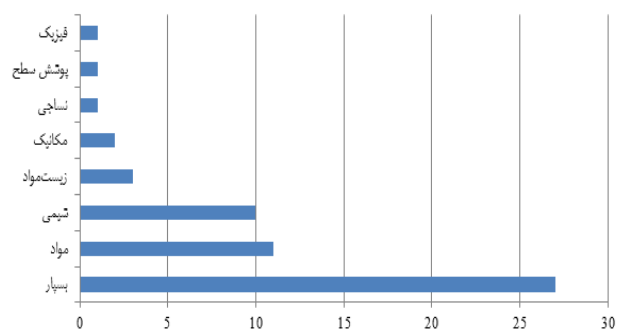
اهداف سپس می‌توانند به صورت خاص برای هر رشته مهندسی به برون‌داد یادگیری تفسیر شوند. موسسه اعتباربخشی آموزش مهندسی-ABET در آمریکا از معتبرترین موسسات اعتباربخشی برنامه‌های آموزش مهندسی در دنیاست که بسیاری از دانشگاه‌ها از آن پیروی می‌کنند و اهداف آموزش مهندسی را تعریف کرده است (ABET, 2017). موسسات مشابه دیگری نیز مانند موسسه IOM3 با مجوز شورای مهندسی در اروپا، ارزیابی برنامه‌های آموزش مهندسی، در این مورد خاص برنامه‌های آموزش مهندسی مواد، را برعهده دارند و به صورت مشابه اهداف آموزش مهندسی را تعریف کرده‌اند (IOM3, 2019).

۳-۲ بهینه‌کاوای اهداف آموزش مهندسی بسیار در دنیا

اهداف ارائه شده توسط دانشگاه‌هایی که رشته‌های مهندسی بسیار را در مقطع کارشناسی ارائه کرده‌اند بهینه‌کاوای شده‌اند تا به این ترتیب اهداف آموزش بسیار در دانشگاه‌های دنیا شفاف شود. در این بررسی، چهار دانشگاه که رشته‌های مهندسی در مقطع کارشناسی بسیارها ارائه می‌کنند، از آمریکا، اتریش و هند بر اساس اهمیت دانشگاه و دسترسی به اطلاعات انتخاب شدند (نک. جدول ۲).

ابتدا با توجه به قلمرو بحث در این مقاله آن دسته از اهداف یادگیری ABET که مربوط به یادگیری دانش و مهارت بودند انتخاب و خلاصه شدند (با حذف موارد مهارت‌های شخصی و میان‌شخصی) و سپس میزان انطباق برون‌دادهای یادگیری در هر یک از چهار دانشگاه ذکر شده با اهداف ABET ارزیابی شد (نک. جدول ۳).

همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است، اهداف یادگیری در تمام دانشگاه‌ها، انطباق خوبی با اهداف یادگیری دارند. همه این دانشگاه‌ها اهمیت توانایی به‌کارگیری دانش را در سه



نمودار ۱. پراکندگی گرایش‌های ارائه شده در رشته‌های مقطع کارشناسی حوزه بسیارها.

نیازهای صنعت بوده است و بیش‌ترین تعداد رشته‌های مهندسی بسیار را در آسیا مشاهده می‌کنیم که عمده آن‌ها در کشورهای کره، هند و مالزی ارائه شدند که صنایع وابسته به مواد بسیاری دارند. بررسی دانشکده‌های ارائه‌دهنده رشته‌های مهندسی بسیار، علوم بسیار و رشته‌های علوم یا مهندسی با گرایش‌های بسیار نشان می‌دهد که دانشکده‌های خاستگاه رشته مهندسی بسیار به ترتیب دانشکده‌های علوم و مهندسی مواد و دانشکده‌های شیمی یا مهندسی شیمی و پس از آن حوزه‌های زیست‌مواد، مکانیک، نساجی، پوشش سطح و فیزیک بوده‌اند (نک. نمودار ۱).

۳ اهداف یادگیری در آموزش مهندسی بسیار

۳-۱ اهداف عمومی آموزش مهندسی بسیار

اهداف یادگیری مهندسی به صورت عمومی توسط موسسات ارزیابی آموزشی که مسئولیت اعتباربخشی به برنامه‌های آموزش مهندسی در دانشگاه‌ها را برعهده دارند، تدوین شده‌اند. این

جدول ۲ دانشگاه‌های مورد بررسی در بهینه‌کاوای اهداف آموزش مهندسی.

دانشگاه	کشور	رشته
دانشگاه ایالتی پنسیلوانیا (Pennsylvania University, n.d.)	امریکا	کارشناسی مهندسی بسیار و پلاستیک
دانشگاه اکرون (Akron University, n.d.)	امریکا	کارشناسی مهندسی مکانیک بسیار
دانشگاه مونتان (Montan Universitat, n.d.)	اتریش	کارشناسی فناوری پلاستیک
دانشگاه صلح جهانی MIT (MIT WP University, n.d.)	هند	کارشناسی مهندسی بسیار (۴ گرایش)

جدول ۳ انطباق اهداف آموزش مهندسی ABET و اهداف دانشگاه‌های مورد بررسی.

اهداف یادگیری ABET	مهارت به کارگیری ابزار و روش‌ها	دانش فنی به روز	دانش میان‌رشته‌ای	طراحی سامانه / فرایند	تحلیل و ارزیابی و تغییر داده‌ها	دانش پایه و فنی به کارگیری	اهداف یادگیری ABET												
							دانشگاه ایالتی پنسیلوانیا	دانشگاه اکرون	دانشگاه مونتان	دانشگاه MITWP									

حوزه علوم پایه، ریاضیات و مهندسی در اهداف یادگیری خود در نظر گرفته‌اند و توانایی به کارگیری ابزار و روش‌ها، طراحی سامانه، فرایند و هم‌چنین آزمایش‌ها به همراه توانایی تحلیل و تفسیر داده‌ها را در اولویت قرار دادند. نکته جالب دیگر عدم در نظر گرفتن مسئله به روز بودن دانش فنی در دو دانشگاه مونتان و پنسیلوانیا (به معنای در نظر گرفتن واحدهای درسی با موضوعات خاص و به روز) است.

در میان این چهار دانشگاه، دانشگاه MITWP هند و دانشگاه اکرون آمریکا بیشترین میزان انطباق اهداف را دارند. در حالی که دانشگاه پنسیلوانیا صرفاً به انطباق سطحی اهداف ABET در حوزه بسپارها اکتفا کرده است (مثلاً: طراحی سامانه، اجزا و فرایندها برای مسائل حوزه پلاستیک و بسپار)، سه دانشگاه دیگر اهداف را با جزئیات خاص‌تری متناسب با رشته بسپار تعریف کرده‌اند (مثلاً: توانایی طراحی روش‌هایی جهت توسعه مواد و کاربردهای جدید از طریق به کارگیری دانش بسپارها، بسپارها، سینتیک واکنش‌ها، ارتباط ساختار و خواص، روش‌های آزمون و شناسایی به همراه اصول شارش‌شناسی (رئولوژی) بسپارها، فرآوری، طراحی محصول و ابزار با در نظر گرفتن الزامات ایمنی و زیست‌محیطی).

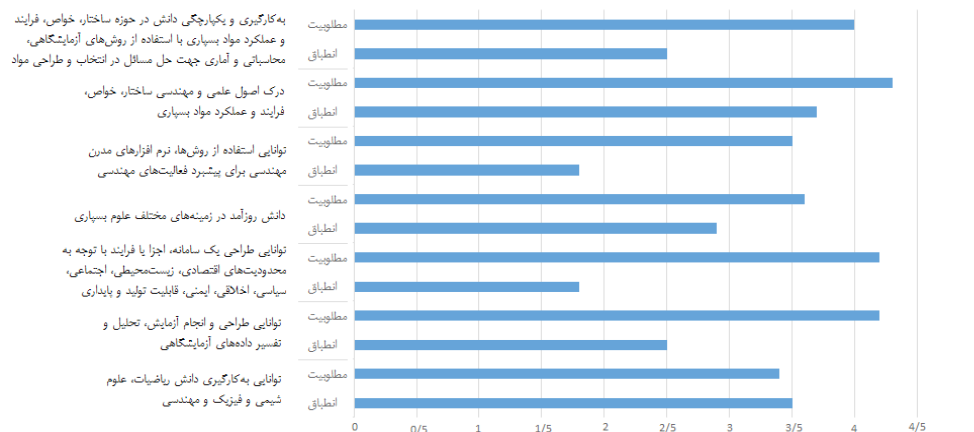
۳-۳ اهداف یادگیری مهندسی بسپار در ایران

برنامه‌های آموزشی دانشگاه‌ها در ایران توسط وزارت علوم، تحقیقات و فناوری تدوین می‌شوند و بنابراین دانشگاه‌ها نمی‌توانند به صورت مستقیم نقشی تعیین‌کننده در تعیین اهداف آموزشی خود داشته باشند. از طرفی لزوم تفویض اختیار برای بازنگری و عدم تمرکز در این فرایند به‌عنوان عامل مهمی در ارتقای کیفیت برنامه‌های آموزش مهندسی در ایران مطرح

شده است (معماریان، ۲۰۱۳). در وضعیت فعلی آموزش عالی ایران، بیانیه‌ای برای تعیین اهداف آموزشی از سوی کارگروه برنامه‌ریزی درسی مدون نشده است و از سویی برنامه‌ریزی متمرکز و عدم وجود آزادی عمل دانشگاه‌ها در تغییر چارچوب برنامه آموزشی، نسبت به برنامه سراسری تنظیم شده از سوی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، سبب شده است دانشگاه‌ها نتوانند به تنهایی متناسب با نیاز منطقه یا کشور تغییراتی در برنامه ایجاد کنند و الزام هماهنگی از سرعت تغییرات برنامه‌ها متناسب با تحولات بیرونی کاسته است.

در این پژوهش برای بررسی وضعیت موجود به لحاظ میزان انطباق سرفصل‌های درسی فعلی رشته مهندسی بسپار، یک پیمایش میدانی برای گردآوری اطلاعات مبتنی بر مصاحبه با متخصصان با استفاده از پرسشنامه انجام شد که جامعه آماری در نظر گرفته شده برای این پژوهش، با توجه به بهینه‌کاوی صورت گرفته در بخش ۲، از میان طیف متنوعی از استادان دانشکده‌های پلیمر، مهندسی شیمی و مواد در ایران انتخاب شدند؛ به دو دلیل عمده: (۱) آشنایی با نظام آموزش عالی در ایران و تسلط بر مفاهیم پایه رشته مهندسی بسپار/و یا در ارتباط با این رشته، (۲) آشنایی با الزامات بازار کار در ایران و نیازمندی‌های تربیت مهندس بسپار. به این منظور پرسشنامه‌ای با توجه به اهداف عمومی آموزش مهندسی ABET و هم‌چنین با استفاده از خروجی بهینه‌کاوی اهداف آموزش مهندسی بسپار در دانشگاه‌های دنیا (در بخش ۳-۲) طراحی شد که یازده هدف آموزش مهندسی بسپار را فهرست کرده است (نک. پیوست ۳) و اساتید دانشگاه در دو سطح میزان مطلوبیت هدف نسبت به نیازمندی‌های صنعت و بازار کار و انطباق هدف با سرفصل‌های فعلی برنامه آموزش مهندسی در ایران اهداف را رتبه‌بندی کردند. هم‌چنین این امکان نیز برای پاسخ‌دهنده فراهم بوده است که در صورت لزوم اهداف دیگری به این فهرست اضافه کند.

در این پیمایش پرسشنامه از طریق رایانامه برای ۲۰ نفر از اساتید گروه مهندسی پلیمر، مهندسی شیمی و مواد ارسال شد که از این میان ۱۵ پرسشنامه به صورت کامل پر شد. نتایج حاصل از این بررسی در نمودار ۲ و ۳ مشخص شده است. همان‌طور که مشخص است بیشترین اختلاف در انطباق مربوط به هدف «ایجاد توانایی طراحی یک سامانه، اجزا یا فرایند با توجه به محدودیت‌های اقتصادی، زیست‌محیطی، اجتماعی، سیاسی، اخلاقی، ایمنی، قابلیت تولید و پایداری» است. از منظر بیشتر اساتید ایجاد چنین توانایی مطلوب‌ترین نیازمندی در بازار کار است که در عین حال کمترین انطباق را با سرفصل‌های درسی فعلی دارد. در رتبه بعدی بیشترین اختلاف میان وضعیت



نمودار ۲ نتایج پیمایش نظرسنجی اساتید پیرامون اهداف عمومی ABET در آموزش کارشناسی مهندسی بسیار در ایران.

دارند شامل توانایی به کارگیری دانش ریاضیات، علوم شیمی و فیزیک و مهندسی، توانایی طراحی آمیزه‌های بسیاری و درک اصول علمی و مهندسی ساختار، خواص، فرایند و عملکرد مواد بسیاری است.

البته در این پرسشنامه نکته‌ای در نظر گرفته نشده است و آن این که اگر قرار باشد تمام این اهداف مطلوب را جزو برنامه درسی رشته مهندسی بسیار در ایران قرار دهیم آیا ساختار ۱۴۰ واحدی امکان تامین این اهداف را فراهم می‌کند؟ طبیعی است که در این مورد باید در مجالی عملی به هنگام برنامه‌ریزی دروس در کارگروه‌های برنامه‌ریزی تصمیم گرفته شود، عجلالتا می‌توان گفت که روی چه اهدافی توافق بین استادان وجود دارد و در هنگام برنامه‌ریزی شاید بتوان برخی را در مقطع کارشناسی ارشد و برخی را در مقطع کارشناسی تامین کرد، ولی ارزیابی این که هر هدف با چه ساختاری باید تامین شود در تعیین ریشه‌های درسی هر هدف باید دیده شود که در بخش بعدی به آن پرداخته می‌شود.

۴ رویکرد CDIO در طراحی رشته کارشناسی مهندسی بسیار: برنامه درسی یکپارچه

علت این که برون‌داد برنامه‌های آموزش مهندسی امروز پاسخ‌گوی نیازهای صنعت نیست، نه اصول مهندسی، بلکه نظری شدن ماهیت آموزش مهندسی است که خلأ میان نیازمندی‌های صنعت و خروجی دانشگاه ایجاد کرده است. بنابراین برای تدوین برنامه‌های آموزش مهندسی در چارچوب جدید نیازمند ابزارهای نوین هستیم. رویکرد CDIO مبتنی بر همین استدلال، چارچوبی جامع برای طراحی برنامه آموزش مهندسی به دست می‌دهد که قابل انطباق بر اهداف آموزش مهندسی است. هر

موجود و مطلوب به ترتیب اهداف زیر قرار دارند:

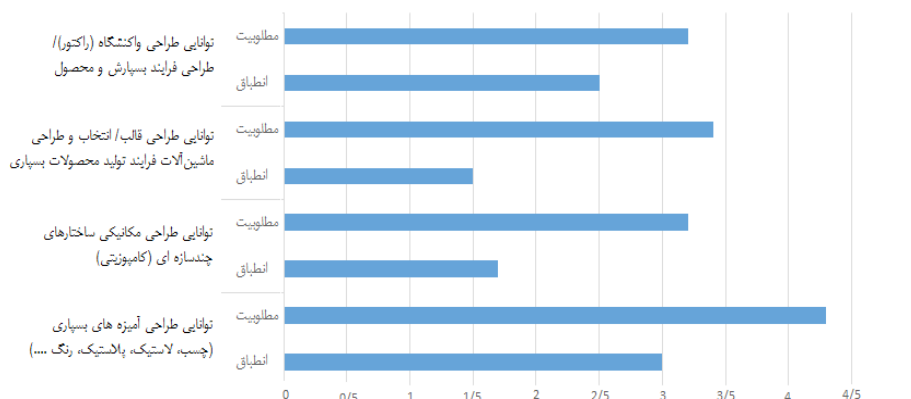
- توانایی طراحی قالب و انتخاب ماشین‌آلات فرایند تولید محصولات بسیاری؛

- توانایی استفاده از روش‌ها و نرم‌افزارهای مدرن مهندسی برای پیشبرد فعالیت‌های مهندسی؛

- توانایی طراحی و انجام آزمایش و تفسیر و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی؛

- توانایی طراحی مکانیکی ساختارهای چندسازه‌ای (کامپوزیتی).

از سوی دیگر همان‌طور که در نمودار ۲ مشخص است، اهداف «توانایی طراحی آمیزه‌های بسیاری (چسب، لاستیک، پلاستیک، رنگ» و «درک اصول علمی و مهندسی ساختار، خواص، فرایند و عملکرد مواد بسیاری» بیشترین مطلوبیت را نسبت به نیازمندی‌های بازار کار دارند. به نسبت اهمیت این دو هدف از منظر اساتید، ایجاد توانایی طراحی آمیزه کمتر در سرفصل‌های درسی پوشش داده شده است اما هدف درک اصول علمی و مهندسی ساختار و خواص و عملکرد بسیار به لحاظ انطباق با سرفصل‌ها در وضعیت نسبتاً خوبی قرار دارد. در عین حال به نظر تمام اهداف ذکرشده در پرسشنامه از منظر اساتید مطلوبیتی بیش از میانگین داشته‌اند و این در حالی است که در مورد انطباق سرفصل‌ها چنین وضعیتی وجود ندارد و چهار مورد از یازده مورد به لحاظ انطباق رتبه ۲.۵ یا کمتر از آن را کسب کرده‌اند. به بیان دیگر عدم انطباق سرفصل‌های درسی کارشناسی مهندسی بسیار دست کم در اهداف ذکر شده (که از منظر اساتید دانشگاه مطلوبیت بالایی برای ایران دارند) بسیار زیاد است. اهدافی که بیشترین انطباق را با سرفصل‌های درسی



نمودار ۳ نتایج پیمایش نظرسنجی اساتید پیرامون اهداف طراحی در آموزش کارشناسی مهندسی بسیار در ایران.

علوم و مهندسی بسیار با علوم پایه گوناگونی در ارتباط است، بنابراین جهت گیری های این رشته بسیار متنوع است. برای برآورده شدن الزامات طراحی ۴ هدف اصلی طراحی موجود (شامل طراحی واکتگاه و فرایند سپارش، طراحی آمیزه بسیاری، طراحی قالب و انتخاب ماشین، طراحی مکانیکی چندسازه ها) نیازمند دروس علوم پایه هستیم که به نسبتی باید تامین شوند. یکی از دلایلی که رشته مهندسی بسیار در دانشکده های مختلفی رشد کرده همین تنوع کاربردها است که طراحی رشته را کمی پیچیده می کند. در نمودار ۱ تنوع رشته ها و دانشکده ها کم و بیش نشان داده شد. برای جمع بندی این موارد در شکل ۱ رشته های تخصصی اصلی مهندسی بسیار در یک هسته درونی نمایش داده شده است و دروس علوم پایه (به غیر از ریاضی که طبیعتاً پایه همه مهندسی ها است) در پوسته بیرونی نشان داده شده اند که نشان می دهد برخی

چند رویکرد CDIO به مباحث گسترده ای در حوزه طراحی برنامه آموزشی مهندسی پرداخته (Crawley, Edward, et al, 2007) اما ما در اینجا متناسب با موضوع مقاله، تنها از یکی از ایده های اصلی آن یعنی «برنامه درسی یکپارچه» بهره برده ایم. در طراحی دروس تخصصی CDIO بر لزوم ارتباط و یکپارچگی میان واحدهای درسی در یک برنامه آموزشی تأکید می شود تا یک ریشه مفهومی منطقی و یکپارچه یک یا چند هدف یادگیری را محقق کند (منظور از ریشه درسی، توالی چند درس مختلف در طول ترم های دانشگاهی است که در نهایت سرجمع منجر به ایجاد توانایی طراحی یا اجرای یک هدف در برنامه درسی را فراهم کند). به این منظور CDIO ابزارها و الگوهایی را در اختیار ما قرار می دهد که برای طراحی برنامه آموزشی، پروژه های عملی در بستری از دانش نظری قرار می گیرند (Crawley, Edward, et al, 2007).

اگر فرض کنیم که ریشه های درسی باید منجر به یادگیری اهداف آموزش مهندسی بسیار شوند، بر اساس نتایج بررسی انجام شده در بخش ۳-۳ (نک. نمودار ۲ و ۳) باید این گونه برنامه ریزی کنیم که یکی یا تعدادی بیشتری از ۴ هدف اصلی مندرج در نمودار ۳ (هدف مطلوب از دید استادان) مینا قرار بگیرند و برای آن ها ریشه هایی طراحی شود که اهداف نمودار ۲ را نیز در بر بگیرد. یعنی ضمن این که مهندسان به اهداف نمودار ۳ (در توانایی طراحی) دست می یابند، بتوانند اصول علمی و مهندسی علوم پایه مرتبط را نیز بفهمند و امکان تحلیل نتایج آزمایشگاهی مرتبط را نیز داشته باشند. از این رو ابتدا روی این اهداف و ریشه های آن ها بحث می شود که آیا امکان درج همه آنها در یک مقطع کارشناسی وجود دارد یا خیر و پس از آن ریشه های مرتبط با توجه به بهینه کاوی های موجود بررسی می شود.



شکل ۱ زمینه های شکل گیری جهت گیری های رشته مهندسی بسیار در دانشگاه ها.

سال اول	سال دوم	سال سوم	سال چهارم
مقدمه‌ای بر علوم و مهندسی مواد	اصول و کاربرد مواد	پدیده‌های انتقال	پروژه طراحی مهندسی ۱
	شناسایی مواد	شارش‌شناسی (رئولوژی)	پروژه طراحی مهندسی ۲
	تغییرات ساختاری فلزات، سرامیک و پسیارها	فراوری بسیار و الیاف	علوم و مهندسی بسیار/خواص و ساختار فیزیک بسیارها تولید محصول با الیاف زیست‌مواد و نانو مواد انتخاب طراحی مواد رفتار مکانیکی کامپوزیتها مواد و فراوری کامپوزیتها

نیم‌سال هشتم	نیم‌سال هفتم	نیم‌سال ششم	نیم‌سال پنجم	نیم‌سال چهارم	نیم‌سال سوم
ساختار/خواص بسیارها	خواص فیزیکی بسیارها	فراوری پلاستیک‌های مهندسی ۲	جریان سیالات		مواد بسیاری ۱
پروژه طراحی ۲	پروژه طراحی واحد انتخابی (مواد)	علوم بسیار برای مهندسان	فراوری پلاستیک‌های مهندسی ۱	مواد بسیاری ۲	مقدمه‌ای بر شیمی آبی و شیمی بسیارها
طراحی و محصول فرایند	واحد انتخابی (مواد)	مهندسی قالب‌گیری پلاستیک‌ها	روش‌های تحلیل آزمایشگاهی		مقدمه‌ای بر طراحی پلاستیک مکانیک مهندسی

شکل ۴. توسعه مفهوم و توانایی بسیارها با گرایش الیاف - برنامه مهندسی مواد/ مواد بسیار و الیاف، دانشگاه جورجیا تک.

شکل ۲ توسعه مفهوم و توانایی طراحی مواد بسیاری - برنامه مهندسی پلاستیک، دانشگاه ماساچوست لول.

معادل گرایش زیست‌مواد از مهندسی بسیار دانشگاه‌های آمریکا است (Case Western Reserve University, n.d). یا گرایش علوم الیاف مهندسی نساجی ایران که نزدیکی زیادی با مهندسی بسیار در دانشگاه جورجیا تک آمریکا (Georgia Tech University, n.d) دارد.

برای مقایسه، چند نمونه از ریشه‌های رشته مهندسی بسیار دانشگاه‌های دنیا و ایران (ریشه‌های درسی مصوب سال ۱۳۶۸ و ۱۳۹۶) در شکل ۲ تا ۸ آمده‌است که براساس آن‌ها ریشه‌های پیشنهادی مهندسی بسیار با اهدافی که ذکر شد تحلیل خواهد شد. از مقایسه این ریشه‌ها با یکدیگر مشخص می‌شود که در ایران عملاً مفهوم ریشه به جهت مهندس شدن برای یک منظور خاص هنوز شفاف نشده‌است. گرچه ریشه مصوب سال ۹۶ نسبت به سال ۶۸ تغییراتی داشته‌است؛ در ریشه‌های سال ۶۸ به طور مشخص دو گرایش طراحی فرایند بسیار و طراحی آمیزه به صورت ناقص دیده می‌شود که همان طور که از نظر سنجی استادان نیز برمی‌آید نیازهای صنعت را برآورده نمی‌کند و دروس آن مطلوب نیست. ولی در ریشه‌های سال ۹۶ نیز هدف رشته به وضوح مشخص نیست. با قراردادن برخی واحدهای درسی

اهداف طراحی نیازمند دروس زیست‌شناسی، شیمی و برخی نیز دروس فیزیک هستند. بنابراین برای دستیابی به این اهداف باید فرض شود همزمان حضور هر چهار هدف طراحی در یک برنامه درسی ۱۴۰ واحدی ممکن نیست و باید گرایش‌های مجزایی از مهندسی بسیار طراحی شوند، یا برخی در مقطع کارشناسی ارشد دیده شوند.

علت این برآورد ساده این است که اکنون که در ایران ریشه زیست‌مواد یا طراحی مکانیکی در گرایش مهندسی بسیار فعلی مهم نیست، عملاً رشته با دو هدف طراحی فرایند بسیار و طراحی آمیزه و محصول درس بندی شده‌است. از منظر استادان مشخص است که دروس موجود برای طراحی کافی نیست و درس‌ها باید تغییر کنند تا بتوان اهداف طراحی مد نظر را محقق کرد. در صورت تغییر نیز ممکن است لازم باشد برخی از این دروس در رشته کارشناسی دیگر یا در کارشناسی ارشد مطالعه شوند که دانش‌آموخته این رشته، آموخته‌های مناسبی برای کار در صنعت داشته باشد. نکته دیگر این که رشته‌هایی موازی در ایران هستند که به صورت جزئی از مهندسی بسیار تعریف می‌شوند، مثلاً گرایش زیست‌مواد مهندسی پزشکی ایران

سال اول	سال دوم	سال سوم	سال چهارم
شیمی مواد	مقدمه‌ای بر علوم و مهندسی بسیار	شیمی فیزیک مهندسی	نانوبیوشیمی
	خواص و طراحی بسیارها فیزیک‌رئولوژی - زیست‌فیزیک ۱	فیزیک بسیارها	کاربرد بسیارها در پزشکی شیمی بسیارها
	فیزیک‌رئولوژی - زیست‌فیزیک ۲	مقدمه‌ای بر زیست‌مواد پزشکی	اصول مکانیکی سیالات غیرنیوتنی و شارش-شناسی بسیارها
		زیست‌مواد برای سامانه دارورسانی	فراوری بسیارها
			طراحی محصول بسیاری
			پروژه علوم و مهندسی بسیار

نیم‌سال هشتم	نیم‌سال هفتم	نیم‌سال ششم	نیم‌سال پنجم	نیم‌سال چهارم
پروژه طراحی مهندسی بسیار	مفاهیم طراحی بسیارها	طراحی اجزای مکانیکی	تحلیل مهندسی ۲	مکانیک جامدات
		خواص مهندسی بسیارها	ریخت‌شناسی بسیار برای مهندسان	دینامیک
		آمیزه‌سازی	تحلیل اجزای مکانیکی	علوم بسیار برای مهندسان
				تحلیل مهندسی ۱
طراحی قالب	سامانه‌های گرمایی فراوری بسیارها سامانه‌های کنترل	انتقال حرارت سیالات بسیاری	مکانیک سیالات ترمودینامیک	

شکل ۵ توسعه مفهوم و توانایی بسیارها با گرایش زیست‌مواد - برنامه علوم و مهندسی مواد/زیست‌مواد، دانشگاه کیس وسترن ریزرو.

شکل ۳ توسعه مفهوم و توانایی طراحی مکانیک بسیارها - برنامه مکانیک بسیارها، دانشگاه اکرون.

سال سوم	سال چهارم
شیمی آلی ۱	علوم بسیار کاربردی
شیمی آلی ۲	علوم مواد پوشش سطح
	زیست‌بسیارها و زیست‌کامپوزیت‌ها
	محیط زیست و صنایع شیمیایی
	پرساخت (سنتر) بسیارها
	خوردگی و مواد
	مطالعات فردی (پژوهش)

شکل ۶ توسعه مفهوم و توانایی بسیارها با گرایش پوشش وسط-برنامه مهندسی پوشش و مواد بسپاری، دانشگاه داکوتای شمالی.

نیم‌سال هشتم	نیم‌سال هفتم	نیم‌سال ششم	نیم‌سال پنجم	نیم‌سال چهارم
پروژه پایانی	اصول مهندسی پلیمریزاسیون	مهندسی واکنش‌های شیمیایی	انتقال حرارت	شیمی و سینتیک پلیمرها
		طراحی و انتگراسیون فرایندها	انتقال جرم	
			مکانیک سیالات	
پروژه پایانی	مهندسی پلاستیک	خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها	شیمی فیزیک پلیمرها	شیمی و سینتیک پلیمرها
	مهندسی الاستومر	رئولوژی پلیمرها	انتقال حرارت	
	مهندسی کامپوزیت	مدل‌سازی مولکولی پلیمرها	انتقال جرم	
	مهندسی الیاف	پلیمرها در سامانه‌های کلونیدی	مکانیک سیالات	
	چسب، رزین و اسفنج	کنترل فرایندهای پلیمری	مدل‌سازی سیستم‌های پلیمری	
	طراحی محصول پلیمری		طراحی و انتگراسیون فرایندها	

شکل ۸ توسعه مفهوم و توانایی طراحی بسیارها (مصوب سال ۱۳۹۶) - سیلا توسعه مفهوم بسپارش، پایین توسعه مفهوم طراحی آمیزه.

که مفاهیم زیادی را می‌آموزد ولی در نهایت در هیچ یک توان طراحی کسب نمی‌کند. هم‌اکنون نیز که دانشجو خیلی از این دروس را نمی‌گذراند توان طراحی محدودی دارد که منطبق با نیازهای صنعت نیست (همان‌طور که نظرسنجی نشان داد)، از این رو مشخص است که افزایش دروس کمکی به تربیت یک مهندس طراح نمی‌کند.

۵ نتیجه‌گیری

رویکرد جوامع مختلف نسبت به توسعه علوم بسیار متفاوت بوده است. همان‌طور که نتایج بهینه‌کاوی در این پژوهش نشان می‌دهد بسیاری از دانشگاه‌های امریکایی رشته‌های مهندسی بسیار را در سطح کارشناسی ارائه کرده‌اند؛ چه به صورت مستقل و چه به صورت گرایشی از سایر رشته‌ها. وضعیت مشابهی در آسیا در خصوص توسعه رشته‌های مهندسی بسیار در دانشگاه‌ها وجود دارد با این حال به نظر می‌رسد عمده دانشگاه‌های اروپایی در مقطع کارشناسی ارشد به این رشته ورود کرده‌اند. در نهایت می‌توان ارتباط میان صنعت و دانشگاه و پر کردن خلأ نیازمندی‌های صنعت را در امریکا و آسیا، علت اصلی رشد این حوزه دانست.

به‌رغم ارتباط نزدیک میان صنعت و دانشگاه در حوزه بسیارها، به نظر می‌رسد هنوز کاستی‌هایی در این زمینه به ویژه در حوزه ساختار و محتوای برنامه آموزشی وجود دارد. با بررسی ریشه‌های درسی در دانشگاه‌هایی که رشته مهندسی بسیار را ارائه می‌کنند، عدم انسجام و یکپارچگی که در چارچوب CDIO به عنوان اساس دستیابی به اهداف آموزش مهندسی شمرده شده‌اند، بیش از پیش مشخص می‌شود. هم‌چنین نظرسنجی از استادان نشان

مانند «طراحی و انتگراسیون فرایندها»، «مدل‌سازی سیستم‌های پلیمری»، «کنترل فرایندهای پلیمری» و «چسب، رزین و اسفنج» گرایش مواد تقویت شده و برخی شاخه‌های مواد اضافه و برخی دروس گرایش طراحی بسپارش مانند «عملیات واحد» و «طراحی راکتور» حذف شده‌اند. اما از سوی دیگر مفهوم ریشه دچار خدشه شده‌است و گاهی علی‌رغم وجود درس طراحی در آنها، دروس پایه‌ای که شکل‌دهنده ریشه هستند، وجود ندارند. از سوی دیگر برخی از این واحدهای درسی اضافه شده عملاً در هیچ یک از ریشه‌ها جا نمی‌گیرند و انسجامی در برنامه درسی بازبینی شده آموزش مهندسی بسیار ایجاد نکرده‌اند. ضمن این که هنوز ریشه‌ای که منجر به طراحی قالب بشود (مکمل ریشه طراحی آمیزه و مواد) وجود ندارد و کاربرد نهایی مهندسی مواد شفاف نیست که چگونه برای دانشجو تامین می‌شود. همچنین مشخص نیست اضافه کردن دروس بسیاری مانند چسب و رزین و اسفنج در کنار درس‌های لاستیک و پلاستیک و کامپوزیت که قبلاً بوده‌اند، چگونه دانشجو را در طراحی یک محصول توانا تر می‌کند. این مسائل بیشتر باعث سردرگمی دانشجویی می‌شود

نیم‌سال هشتم	نیم‌سال هفتم	نیم‌سال ششم	نیم‌سال پنجم	نیم‌سال چهارم
پروژه پایانی	اصول مهندسی پلیمریزاسیون	طراحی راکتور	شیمی فیزیک پلیمرها	شیمی و سینتیک پلیمرها
		عملیات واحد	انتقال حرارت	
			انتقال جرم	
			مکانیک سیالات	
پروژه پایانی	مهندسی پلاستیک	خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها	شیمی فیزیک پلیمرها	شیمی و سینتیک پلیمرها
	مهندسی الاستومر	رئولوژی پلیمرها		
	مهندسی کامپوزیت			
	مهندسی الیاف			

شکل ۷ توسعه مفاهیم بسیارها-برنامه درسی مهندسی بسیار، مصوب وزارت علوم ایران (سال ۱۳۶۸).

درسی عملی/پروژه است که محتوای طراحی دارد. توانایی طراحی از این جهت اهمیت دارد که از یک سو یکی از اهداف آموزش مهندسی بسیار است و از سوی دیگر اساس چارچوب CDIO را برای تربیت مهندس برای قرن ۲۱ تشکیل می‌دهد. در واقع مفاهیم بسیاری که در ریشه درسی توسعه داده می‌شوند، متعددند و لازم است به تناسب واحدهای درسی طراحی برای هر ریشه در نظر گرفته شود.

تقدیر و تشکر

در تهیه این مقاله از دیدگاه‌های ارزشمند اساتید گرانقدر، سرکار خانم‌ها دکتر فاضلی، قاسمی‌راد و گوهرپی و آقایان دکتر پیرچراغی، جان‌نثاری، جهانمردی، رستگار، رضوی، شریف، عباسی، قاسمی، نجفی، واشقانی‌فراهانی و هاشمی‌مطلق بهره برده شده است و بدین وسیله از ایشان تشکر و قدردانی می‌شود.

می‌دهد که ریشه‌های درسی فعلی به لحاظ انطباق با نیازهای صنعت و اهداف آموزش مهندسی بسیار کمبودهایی دارد. به‌رغم این مسئله بسیاری قابلیت توسعه مستقل در حوزه‌ی مهندسی مواد را دارند و می‌توان ریشه‌های درسی متناسب برای تربیت یک مهندس بسیار با هدف مشخص را در این حوزه به ویژه در مقطع کارشناسی ارائه داد. به همین ترتیب در حوزه‌ی مهندسی شیمی و یا مهندسی مکانیک تاکنون ریشه درسی مستقلی وجود نداشته است اما امکان توسعه رشته بسیار در گرایش مهندسی مکانیک و بسپارش به صورت مستقل با اهداف مشخص به ویژه در مقطع کارشناسی ارشد وجود دارد و همان‌طور که پیشتر در بخش توسعه دانشگاهی رشته مهندسی بسیار مرور کردیم، مفاهیم آن در ابتدا به صورت تک درس‌هایی در دانشگاه‌ها ارائه می‌شده است و به تدریج توسعه یافته است.

یکی از مواردی که کمبود آن در ریشه درسی دانشگاه‌های ایران نسبت به سایر دانشگاه‌ها دیده می‌شود، تعدد در واحدهای

مراجع

۱. معصومی گودرزی ساغر، ستوده قره باغ رحمت، گرجی کندی، ارائه راهکارهایی برای بهبود برنامه آموزشی رشته مهندسی شیمی در ایران، فصلنامه آموزش مهندسی ایران، ۱۳، ۷۵-۹۹، ۲۰۱۱.
۲. معماریان، بازنگری برنامه‌های آموزش مهندسی، فصلنامه آموزش مهندسی ایران، ۱۵، ۸۵-۱، ۲۰۱۳.
۳. مقدس جعفرصادق، یشربى نعیمه، شجاع الساداتی و تقوی، بررسی و مقایسه برنامه درسی و شیوه آموزش رشته مهندسی شیمی در دانشگاه‌های آمریکا و ایران، فصلنامه آموزش مهندسی ایران، ۲۱، ۲۵-۴۵، ۲۰۱۹.
4. ABET Criteria for Accrediting Engineering Programs, Retrieved from: <https://www.abet.org/accreditation/accreditation-criteria/criteria-for-accrediting-engineering-programs>, 2016-2017
5. ABET Engineering Accreditation, College of Engineering, University of Akron, Retrieved from: <https://www.uakron.edu/engineering/about-us/accreditation>
6. Bachelor of Science in Material Science and Engineering (Online Catalog) Polymer and Fiber Material, (Georgia Tech University, Retrieved from: <http://www.catalog.gatech.edu/programs/materials-science-engineering-polymer-fiber-materials/>
7. Carraher Jr C.E., Droske J.P., PolyEd and IPEC: ACS and Intersociety Efforts to Promote Polymer Education in the US, *Polymer Reviews*, 48, 585-595, 2008.
8. Crawley E., Malmqvist J., Ostlund S., Brodeur D., Edstrom K., Rethinking engineering education, *Department of Macromolecular Science and Engineering Bulletin (Biomaterial Track)*, Case Western Reserve University, 2007.
9. Do C.H., Theato P., Update on Polymer Education in Korea, *In Macromolecular Symposia*, 355, 68-74, 2015.
10. Dos Santos C.G., Dias M.L., Canevarolo S.V., Polymer Education in Brazil: Present Situation, *In Macromolecular Symposia*, 355, 111-118, 2015.
11. Fellows C.M., Polymer Education in Australia, *In Macromolecular Symposia*, 355, 104-110, 2015.
12. IOM Criteria for Academic and Professional Accreditation, 2019. Retrieved from: <https://www.iom3.org/accreditation>
13. Patterson G., A P-rehistory of Polymer Science, *Springer*; 2012.
14. Plastic and Polymer Engineering Technology Program Educational Objectives, Pennsylvania College of Technology, Retrieved from: <https://www.pct.edu/academics/icet/plastics-polymer-engineering-technology/objectives-and-outcomes>
15. Plastic Technology (BSC) Program, Montan Universitat Leoben, Retrieved from: <https://www.unileoben.ac.at/de/2892/>
16. Polymer Engineering Syllabus, MIT World-Peace University, Retrieved from: <https://mitwpu.edu.in/wp-content/uploads/2018/07/BTech-Polymer-Engineering-4yrs-structure-SYBTech-syllabus-modified-Final-copy-2018-07-18-1.pdf>
17. Salamone J.C., Deanin R.D., Young M.G., Polymer Science and Engineering Education in the United States. *Journal of Chemical Engineering*, 50, 768 – 771, 1973.
18. Theato P., Polymer Education in Germany, *In Macromolecular Symposia*, 355, 119-125, 2015.

