



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۱، شماره پیاپی ۳۷، بهار ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 1 Issue No. 37
Spring 2025, Quarterly
صفحه ۱۳-۲۶

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

جدایش فازی گرانروکشسان،
عدم تقارن دینامیکی،
محلول‌های پلیمری،
آلیاژهای پلیمری،
رئولوژی

تبیین جدایش فازی گرانروکشسان در سامانه‌های پلیمری

حمیدرضا حیدرنژاد*

تهران، استادیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

چکیده ...

در راستای درک بهتر جدایش فازی به‌عنوان پدیده‌ای اساسی در ایجاد و تنظیم الگوهای ناهمگن فضایی در سامانه‌های پلیمری، استدلال شد که جدایش فازی در این سامانه‌ها به‌طور کلی از نوع «جدایش فازی گرانروکشسان» است که در آن مورفولوژی سامانه نه تنها تحت تأثیر تعادل مکانیکی نیروی ترمودینامیکی، بلکه از نیروی گرانروکشسان نیز تأثیر می‌پذیرد. منشأ نیروی گرانروکشسان، عدم تقارن دینامیکی بین اجزای مخلوط پلیمری است که می‌تواند ناشی از اختلاف اندازه یا تفاوت در دمای انتقال شیشه‌ای بین اجزا باشد. این عدم تقارن دینامیکی اغلب در محلول‌ها و آلیاژهای پلیمری وجود دارد و به‌طور کلی منجر به حالت جدیدی تحت عنوان حالت ژل گذرا، پس از جدایش فازی می‌شود. ژل گذرا حالتی است که در آن نرخ تغییر شکل مشخصه تولیدشده توسط جدایش فازی سریع‌تر از نرخ آسودگی رئولوژیکی مشخصه است. ویژگی‌های اساسی جدایش فازی گرانروکشسان که از تشکیل ژل گذرا نشئت می‌گیرد، تقریباً در اغلب سیالات «نامتقارن دینامیکی» که اختلاف اندازه زیادی بین اجزای تشکیل‌دهنده مشترک است، مانند محلول‌های پلیمری، به‌علاوه، تکامل الگوی ساختاری در محلول‌های پلیمری و آلیاژهای پلیمری در اصل مشابه بوده و هیچ اختلاف کیفی بین این دو حالت وجود ندارد که این موضوع ماهیتی جامع از جدایش فازی گرانروکشسان در مخلوط‌های نامتقارن دینامیکی صرف نظر از منشأ عدم تقارن را پیشنهاد می‌کند. در پایان، تلاش شد تا مباحث فوق با استفاده از اسناد آزمایشگاهی و مثال‌های عملی تشریح شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

hamidreza.heydarnejad@mut-es.ac.ir

۱ مقدمه

می‌شوند. مرحله آخر این نوع جدایش فازی نیز از رشد خود متشابه و در نتیجه قانون مقیاس‌بندی (Scaling) تبعیت می‌کند؛ که این موضوع با بررسی مشخصه ضریب پخش (q) به‌عنوان معیاری از میزان دوفازی شدن، تأیید می‌شود. در مدل جامد اغلب از وابستگی ضریب انتقال به غلظت (ترکیب درصد) صرف‌نظر می‌شود، اما باید توجه داشت که این وابستگی نقش مهمی در مسئله جدایش فازی تحت فرونشاندن سریع (Quench) یا تحت اثرات میدان‌های بیرونی ایفا می‌کند.

۳ جدایش فازی در مخلوط‌های سیال (مدل سیال)

برای سامانه جامد، تنها متغیر محسوس ترکیب درصد Φ است، درحالی‌که برای سامانه سیال متغیرهای محسوس ترکیب درصد Φ و میدان سرعت V هستند. از این رو، سازوکارهای انتقال برای مدل سیال نفوذ و انتقال هیدرودینامیکی هستند. در این مدل نیز مرحله اول جدایش فازی اساساً شبیه مدل جامد است یعنی: (۱) تجزیه اسپینودال و (۲) هسته‌گذاری و رشد؛ اما باید توجه داشت که میدان سرعت توسط حرکت نسبتاً شدید فصل مشترک القا می‌شود. در نتیجه میدان سرعت در مراحل اولیه جدایش فازی اسپینودال اهمیت ندارد؛ به‌علاوه به علت فاصله زیاد بین هسته‌ها و ضعیف بودن احتمال برخورد هسته‌ها در مراحل اولیه، میدان سرعت نقش مهمی در فرایند هسته‌گذاری و رشد ایفا نمی‌کند. در مدل سیال نیز مرحله آخر جدایش فازی از سازوکار رشد خودمتشابه و قانون مقیاس‌بندی تبعیت می‌کند اما باید توجه داشت که در این مدل میدان سرعت القاشده توسط کشش سطحی بیانگر اثرات هیدرودینامیکی روی زیر شدن (Coarsen-ing) نواحی بعد از تشکیل فصل مشترک تیز بین آن‌ها است. به عبارت دیگر هندسه دامنه‌ها وابسته به سازوکار زیر شدن است.

۴ جدایش فازی گرانروکشان

هم در مدل جامد و هم در مدل سیال فرض بر این است که اجزای مخلوط دینامیک مشابه دارند که به این حالت اصطلاحاً تقارن دینامیکی گفته می‌شود. در این میان رفتار گرانروکشان و در نتیجه اختلاف تحرک اجزا در بعضی سامانه‌ها همچون کوپلیمرها، آلیاژهای پلیمری و نیز محلول‌های پلیمری سبب پیدایش برخی اختلافات در تقارن دینامیکی می‌شود. اگر دینامیک اجزا در مخلوط متفاوت نباشد یا اثر اختلاف دینامیک اجزا تحت فرونشاندن سریع مهم نباشد، مواد گرانروکشان می‌توانند متقارن دینامیکی، که شبیه سیالات ویسکوز رفتار می‌کنند، در نظر گرفته شوند. با این حال فرض تقارن دینامیکی در سیالات پیچیده واقعی مانند محلول‌های پلیمری، تعلیق‌های کلوئیدی، امولسیون‌ها، محلول‌های پروتئینی،

پدیده جدایش فازی به‌طور گسترده در انواع مختلفی از مواد چگال شامل فلزات، نیمه‌رساناها، ابررساناها، مایعات ساده و نیز سیالات پیچیده مانند پلیمرها، مواد فعال سطحی، کلوئیدها، امولسیون‌ها و مواد زیستی رخ می‌دهد [۱]. اینگونه پدیده‌ها نقش کلیدی در تکامل و تحول الگوی ساختاری مخلوط‌های چندجزئی امتزاج‌ناپذیر از این مواد ایفا می‌کنند [۲]. در سه دهه گذشته دینامیک‌های جدایش فازی از لحاظ پایه‌ای و صنعتی به‌شدت مورد مطالعه قرار گرفته است. بر اساس مفهوم جامع دینامیک، پدیده جدایش فازی متداول در مواد چگال در دو دسته طبقه‌بندی شده است: نخست مدل جامد (مدل B) که جدایش فازی در جامدات را بیان می‌کند و دیگری مدل سیال (مدل H) که به توصیف جدایش فازی در سیالات می‌پردازد. برای مدل جامد انتقال مواد و در نتیجه تغییر غلظت موضعی فقط با فرایند نفوذ انجام می‌شود؛ درحالی‌که برای مدل سیال هم نفوذ و هم جریان هیدرودینامیکی در انتقال مواد نقش دارند.

برخلاف باور متداول مبنی بر این‌که جدایش فازی در تمام مواد چگال فقط می‌تواند در دسته مدل جامد یا در دسته مدل سیال قرار گیرد، نوع دیگر و نسبتاً جدیدتری از جدایش فازی نیز وجود دارد که امکان توصیف آن با هیچ‌کدام از دو مدل فوق وجود ندارد. این جدایش فازی نامتعارف عمده‌تاً در محلول‌های پلیمری یا سایر سیالات پیچیده اتفاق می‌افتد و تحت عنوان جدایش فازی گرانروکشان شناخته شده است [۳-۷]. به‌علاوه، مشخص شده است که حالت‌های بحرانی دینامیکی مخلوط‌های نامتقارن از نظر دینامیک مانند محلول‌های پلیمری به‌شدت تحت تأثیر اثرات گرانروکشان هستند [۵، ۸-۱۲]. این مطالعه با مرور و بررسی مطالعات صورت‌گرفته مرتبط، به ارزیابی و تبیین منشأ و سازوکارهای جدایش فازی گرانروکشان و نیز تفاوت‌های آن با جدایش‌های فازی معمولی پرداخته و ویژگی‌های منحصربه‌فرد جدایش فازی گرانروکشان را مرور کرده است. در پایان نیز با استفاده از نتایج تجربی چگونگی کنترل تکامل الگوهای ساختاری در سیالات پیچیده توسط مدل گرانروکشان جدایش فازی شرح داده شده است.

۲ جدایش فازی در مخلوط‌های جامد (مدل جامد)

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، تنها سازوکار انتقال مواد در مدل جامد نفوذ است که به معنی تبادل اتم‌ها در یک شبکه است. مرحله اول جدایش فازی در مدل جامد (مدل B) شامل تجزیه فازی اسپینودال و نیز هسته‌گذاری و رشد است که به‌ترتیب با نظریه‌های Cahn و Lifshitz-Slyozov-Wagner توصیف

مخلوطی که اجزای آن از نظر دینامیکی نامتقارن هستند جامعیت داشته باشد. در نتیجه از لحاظ نظری می‌توان گفت که علاوه بر مدل جامد و مدل سیال نیاز به مدل عمومی سوم برای توصیف جدایش فازی در مواد چگال ضرورت دارد. چنین مدلی، مدل گرانروکشسان نامیده می‌شود که با دانش جدایش فازی معمولی قابل تفسیر نیست و در آن علاوه بر نفوذ و جریان هیدرودینامیکی، اثرات گرانروکشسان نیز در انتقال مواد و در نتیجه جدایش فازی ایفای نقش می‌کنند [۳، ۱۵، ۱۶، ۱۸].

۵ مفهوم عدم تقارن دینامیکی

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، مهم‌ترین منشأ فیزیکی جدایش فازی گرانروکشسان، عدم تقارن دینامیکی بین اجزای مخلوط است و از آن‌جا که در بسیاری از مخلوط‌ها به ویژه سیالات پیچیده بین دینامیک ذاتی اجزا (تحرک اجزا) اختلاف وجود داشته یا وابستگی شدید دینامیک به ترکیب درصد وجود دارد، درک منشأهای عدم تقارن دینامیکی به‌عنوان کلیدی برای فهم اثرات عدم تقارن دینامیکی روی جدایش فازی مطرح است. موارد مختلفی به‌عنوان منشأهای ممکن برای عدم تقارن دینامیکی در مخلوط‌ها در نظر گرفته می‌شود. عدم تقارن دینامیکی ممکن است ناشی از اختلاف اندازه ذاتی بین مولکول‌های اجزای مخلوط باشد. محلول‌های پلیمری، تعلیق‌های کلوئیدی، امولسیون‌ها و محلول‌های پروتئین‌ها در این دسته جای می‌گیرند. از سوی دیگر، عدم تقارن دینامیکی می‌تواند ناشی از وجود انتقال دیگری باشد که موجب پیدایش دینامیک کند در سامانه می‌شود. چنین انتقال‌هایی می‌تواند شامل انتقال شیشه‌ای در مایعات معمولی و پلیمرها، انتقال چرخشی-شیشه‌ای (Spin-glass) در سامانه‌های مغناطیسی و انتقال سل-ژل در سیالات پیچیده باشد. بنابراین عدم تقارن دینامیکی و در نتیجه جدایش فازی گرانروکشسان می‌تواند در اثر اختلاف زیاد بین T_g اجزای مخلوط نیز به وقوع بپیوندد، مانند آنچه در کوپلیمرهای گرمانرم الاستومر مانند پلی‌یورتان‌ها رخ می‌دهد [۱۹، ۲۰].

۶ عدم تقارن دینامیکی از دیدگاه نظری

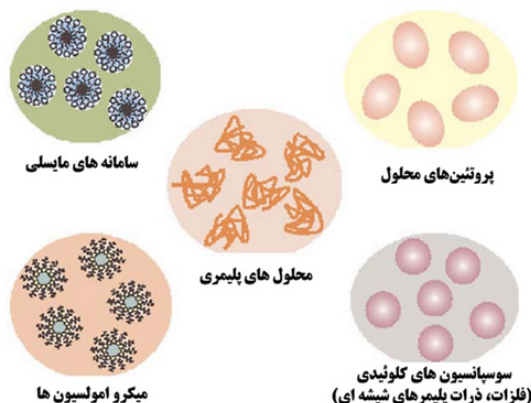
دو نوع نظریه مختلف برای معرفی عدم تقارن دینامیکی در مدل جدایش فازی گرانروکشسان وجود دارد که یکی از آن‌ها مبتنی بر مدل جامد و دیگری مبتنی بر مدل سیال است.

۶-۱ مدل جامد اصلاح شده

عدم تقارن دینامیکی در مدل جامد به‌طور مؤثری با فرض عدم تقارن وابستگی ضریب سینتیکی انتقال به غلظت Φ معرفی می‌شود.

محلول‌های میسللی و همچنین بعضی از کوپلیمرها صادق نیست؛ چرا که دینامیک اجزاء در این مخلوط‌ها متفاوت است و اغلب رفتار رئولوژیکی عجیب از خود نشان می‌دهند. شکل ۱ سامانه‌های دارای عدم تقارن دینامیکی را نشان می‌دهد.

اگرچه مطالعات زیادی روی محلول‌های پلیمری انجام شده است، اما عمده این مطالعات بر جامعیت مدل‌های جامد و سیال تمرکز داشته و کمتر به اثرات عدم تقارن دینامیکی بین اجزای مخلوط پلیمری توجه شده است. با این حال، از حدود سه دهه پیش تا به امروز تاناکا و همکاران [۸، ۱۴-۱۷] با معرفی عدم تقارن دینامیکی ذاتی، که به‌عنوان اختلاف دینامیک بین اجزای مخلوط دوتایی در نظر گرفته می‌شود (یک جزء کند و یک جزء سریع)، توانسته است نوع جدیدی از جدایش فازی به نام جدایش فازی گرانروکشسان را توصیف کند؛ که در محلول‌های پلیمری شامل زنجیرهای پلیمری (جزء کند) و مولکول‌های حلال ساده (جزء سریع) تحت شرایط فرونشاندن سریع مشهود است. در این نوع جدایش فازی به علت عدم تقارن دینامیکی، جزء کند (مثلاً پلیمر) نمی‌تواند با نرخ تغییر شکل جدایش خودش سازگار شود یا به عبارت دیگر به این نرخ برسد، بنابراین شروع به نشان دادن رفتاری شبیه جسم گرانروکشسان می‌کند. بنابراین دینامیک‌های بحرانی مخلوط‌های نامتقارن دینامیکی مانند محلول‌های پلیمری به‌شدت تحت تأثیر خواص گرانروکشسان است. از آن‌جایی که ویسکوالاستیسیته نقش مهمی در این نوع جدید از جدایش فازی ایفا می‌کند به آن جدایش فازی گرانروکشسان می‌گویند. پدیده بسیار مشابه با جدایش فازی گرانروکشسان نیز در آلیاژهای پلیمری و کوپلیمرهای گرمانرم الاستومر که اجزای آن اختلاف زیادی در دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) دارند مشاهده می‌شود. بنابراین محققان معتقدند که جدایش فازی گرانروکشسان باید برای هر



شکل ۱. سامانه‌های نامتقارن دینامیکی در سیالات پیچیده [۱۳].

مشخصه دینامیکی خود را حفظ کرده و در اثر تنش رفتار دوگانه یا چندگانه از خودشان نشان می‌دهند؛ بنابراین حتی وقتی سامانه محلول همگن پلیمری باشد، رفتار اجزای آن یکسان نیست. مدل دوسیالی برای توصیف جدایش فازی گرانووکشسان در محلول‌های پلیمری، بعدها با عنوان مدل جدایش فازی در اثر تنش (یا برش) القاشده (Shear-induced Phase Separation) نیز نامیده شد [۲۸، ۲۹]. چرا که در سیالات پیچیده مانند محلول‌های پلیمری، همواره در داخل سامانه میدان‌های تنش القا می‌شود، حتی اگر هیچ تنش بیرونی به سامانه وارد نشود. در واقع وقتی یک جزء کند در سامانه (پلیمر) در کنار یک جزء سریع (حلال) قرار می‌گیرد، نیروی پसार درون سامانه القا می‌شود که بخشی از آن به‌صورت فشار اسمزی و بخشی دیگر به‌صورت تنش است. به بیان دیگر می‌توان گفت که به علت زمان مشخصه آسودگی رئولوژیکی طولانی برای جزء کندتر (پلیمر)، آسودگی گرانووکشسان فاز کند، نمی‌تواند به نرخ تغییر شکل جدایش فازی خود برسد و موجب تقسیم نامتقارن تنش بین اجزاء و در نتیجه القای تنش درونی در مخلوط می‌شود. اتصال (جفت شدن) تنش و نفوذ نقش مهمی در فرایند جدایش فازی گرانووکشسان ایفا می‌کند و منجر به تشکیل ژل گذرا (Transient Gel) از فاز غنی از جزء کندتر و انقباض حجمی (Volume Shrinkage) سامانه می‌شود. با توجه به زمان مشخصه آسودگی رئولوژیکی مواد (t_f)، مدل گرانووکشسان در کنار مدل‌های جامد و سیال برای توصیف جدایش فازی در مواد مختلف مطرح هستند. جدول ۱ مدل‌های شناخته‌شده برای

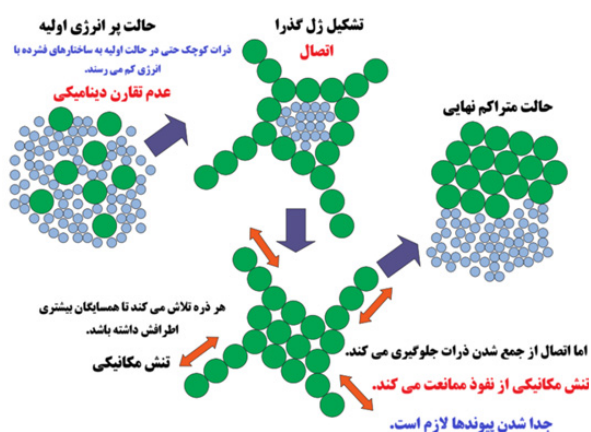
این روش نخستین بار توسط ژاکل و همکارانش [۲۱-۲۴] در بررسی اثر انتقال شیشه‌ای روی جدایش فازی بررسی شد. آن‌ها با در نظر گرفتن وابستگی شدید ضریب نفوذ به غلظت عملاً دینامیک اجزا را وابسته به Φ دانستند. باید توجه داشت که در این نوع مدل جامد گرانووکشسان تنش‌ها نمی‌توانند هیچ نقشی در جدایش فازی بازی کنند، زیرا هیچ میدان سرعتی وجود ندارد.

۶-۲ مدل دوسیالی

جفت شدن نفوذ همراه با تحول تنشی نخستین بار توسط دی ژن و بروچارد مورد توجه قرار گرفت [۲۵-۲۷]، وقتی که آن‌ها دینامیک نوسانات غلظت در محلول‌های پلیمری را در نظر گرفتند. شکل اولیه مدل دوسیالی با در نظر گرفتن ملاحظات فیزیکی استخراج شد. بدین صورت که آن‌ها پارامتری به نام طول گرانووکشسان معرفی کردند که متناسب با زمان مشخصه آسودگی رئولوژیکی (t_f) است. برای مقیاس‌های طولی بزرگ‌تر از طول گرانووکشسان نوسانات غلظت با نفوذ بیان می‌شوند؛ درحالی‌که برای مقیاس‌های طولی کوچک‌تر، اثرات گرانووکشسان غالب هستند. ایده کلیدی مدل دوسیالی در نظر گرفتن دو سرعت در سامانه برای توصیف صحیح اثرات پساگرانرو و ماهیت گرانووکشسان زنجیرهای پلیمری است؛ که یکی از این دو سرعت، سرعت زنجیرهای پلیمر و دیگری سرعت مولکول‌های حلال است. این ایده موجب می‌شود که سامانه به‌صورت سیال ایزوتروپ در نظر گرفته نشود، بلکه به‌صورت دو سیال در نظر گرفته شود که با هم جدایش فازی انجام می‌دهند؛ چرا که اجزای سامانه

جدول ۱ مدل‌های جدایش فازی برای مواد مختلف.

مدل جدایش فازی	مواد
مدل سیال $T_t \ll T_d$ • • نفوذ + جریان	سیالات $T_t \ll T_0$ •
مدل سیال ویسکوز $T_t \ll T_d$ • • نفوذ + جریان	مواد گرانووکشسان - متقارن دینامیکی $T_t \sim T_d$ •
مدل گرانووکشسان $T_{ts} > T_d$ • در مراحل میانی • نفوذ + جریان + آسودگی گرانووکشسان	مواد گرانووکشسان - نامتقارن دینامیکی $T_{ts} > T_f \sim T_0$ •
مدل جامد • فاقد تغییر شکل یا $T_t \gg T_0$ ، شکست ترد • نفوذ (+ اثرات الاستیک)	جامدات $T_t \gg T_0$ •



شکل ۲ طرح‌واره جدایش فازی گرانروکشسان در اثر عدم تقارن دینامیکی در یک مخلوط.

یکدیگر باشند؛ چرا که ممکن است پیوندها در ژل گذرا در اثر تغییر شکل برشی، قابلیت اتصال مجدد داشته باشند، درحالی‌که برای تغییر شکل حجمی (توده) اینگونه نیست. به علاوه از دست رفتن اتصالات، ژل گذرا را به سیال گرانروکشسان عادی تبدیل می‌کند. چنین ویژگی‌هایی برای ژل‌های دائمی فیزیکی و شیمیایی وجود ندارد. بنابراین الگوهای متنوع در حین جدایش فازی گرانروکشسان، بسته به بزرگی مدول برشی و توده و مشخصه‌های آسودگی آن‌ها می‌توانند شکل بگیرند.

۸ معادله ساختاری مدل گرانروکشسان: همبستگی جدایش فازی و رئولوژی

همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد، در سیالات پیچیده حتی اگر هیچ تنش بیرونی به سامانه اعمال نشود، به‌علت تفاوت دینامیک اجزا تنش درون سامانه القا می‌شود. چنین تنش‌ی یا به عبارت بهتر نیروی مؤثر بر هر جزء در سامانه (F_i)، بر اساس خواص رئولوژیکی مخلوط تعیین می‌شود. بنابراین فرایندهای جدایش فازی مستقیماً تحت تأثیر دینامیک درون خود مواد قرار دارند. این موضوع باعث پیدایش تفاوت آشکار بین جدایش فازی گرانروکشسان و جدایش فازی معمولی می‌شود. به‌منظور درک این تفاوت‌ها لازم است که رابطه بین تنش و کرنش یا همان معادله ساختاری که به نوعی مشخصه مواد است را برای مواد گرانروکشسان به‌دست آوریم. معادله ساختاری یا اصطلاحاً معادله مشخصه در واقع تبیین‌کننده منشأ ذاتی ماهیت غیرجامع جدایش فازی گرانروکشسان است.

برای به دست آوردن شکل صریح و روشن از نیروی F_i درک چگونگی تقسیم تنش بین دو جزء ضروری است. به عبارت

تفسیر جدایش فازی در مواد با حالات مختلف را خلاصه کرده است؛ به‌طوری‌که در آن τ_g زمان رئولوژیکی مشخصه، τ_0 زمان مشاهده، τ_d زمان مشخصه تغییر شکل ناحیه، τ_s زمان رئولوژیکی مشخصه فاز کند و نهایتاً τ_{ff} زمان رئولوژیکی مشخصه فاز سریع تعریف شده است.

۷ تشکیل ژل گذرا

برای مخلوط نامتقارن دینامیکی با تمایز اندازه ذاتی اجزا، جدایش فازی گرانروکشسان اغلب منجر به تشکیل شبکه برهم‌کنشی طولانی عمر شامل مولکول‌های جزء کندتر (مانند پلیمر) می‌شود، به شرطی که برهم‌کنش‌های بین آن‌ها به اندازه کافی قوی و غلظت آن‌ها به اندازه کافی بالا باشد. این شبکه بسیار پایدار بوده و به آن شبکه ژل گذرا می‌گویند. در این حالت ابتدا قطرات غنی از جزء سریع‌تر به‌صورت انتخابی در ژل گذرا به شکل هسته تشکیل شده و سپس این قطرات با گذشت زمان رشد می‌کنند. این موضوع با مشاهدات متداول پیشین تفاوت دارد. در واقع در جدایش فازی‌های معمولی مشاهده می‌شود که وقتی سامانه وارد منطقه دوفازی شده و اجزای مخلوط از یکدیگر جدا می‌شوند، یک جزء به‌صورت قطره درآمده و دیگری تشکیل فاز ماتریس را می‌دهد یا سامانه باهم-پیوسته (Co-continuous) می‌شود؛ اما اینکه کدام جزء فاز متفرق (قطره) و کدام فاز ماتریس را تشکیل می‌دهد، به این امر وابسته است که کدام جزء در سامانه اقلیت باشد. برخلاف باور عمومی مبتنی بر تشکیل قطرات از فاز اقلیت در سامانه، در جدایش فازی گرانروکشسان فاز اقلیت حتی می‌تواند تشکیل ساختار شبه‌شبکه‌ای دهد. به عبارت کلی‌تر در جدایش فازی گرانروکشسان، همواره جزء کندتر فاز پیوسته است حتی اگر در سامانه فاز اقلیت باشد. شکل نواحی جداشده در اثر این رژیم با شرایط تعادلی نیروهای الاستیک تعیین می‌شود. چنانچه بعداً نیز مفصلاً توضیح داده خواهد شد، شکل نواحی جداشده پس از جدایش فازی گرانروکشسان با توجه به شرایط تعادل نیروهای الاستیک در مرحله تشکیل ژل گذرا (مرحله میانی) تعیین می‌شود. در واقع تجمع تنش‌های درونی در ژل گذرا نقش مهمی در فرایند زبر شدن جدایش فازی و در نتیجه تکامل الگوی ساختاری ایفا می‌کند. شکل ۲ طرح‌واره فرایند جدایش فازی در مخلوط نامتقارن دینامیکی مانند تعلیق‌های کلونیدی را نشان می‌دهد.

در اینجا ذکر این نکته لازم است که برخلاف حالت ژل دائمی (یا شیمیایی) که در آن مدول برشی و توده (Bulk) مستقل از یکدیگرند، در ژل‌هایی که به واسطه عدم تقارن دینامیکی تشکیل می‌شوند (ژل‌های گذرا) این دو مدول می‌توانند مستقل از

$$G_j(\phi, t) = G_j(\phi) \exp(-t/\tau_j(\phi)) \quad (4)$$

که در آن τ_j زمان آسودگی تنش بوده و شاخص j می‌تواند به صورت S برای برش B برای توده تعریف شود. $G_j(\phi(r))$ و نیز مدول ترازه در r است. بنابراین σ از معادله Upper-convective Maxwell-type به صورت زیر تبعیت می‌کند:

$$\frac{\partial \sigma^j}{\partial t} + (v \cdot \nabla) \sigma^j = D \cdot \sigma^j + \sigma^j \cdot D^T - \frac{\sigma^j}{\tau_j(\phi)} + G_j(\phi)(D + D^T) \quad (5)$$

که در آن $D = \nabla v$ تنش گرازیان سرعت مربوط به تغییر شکل رئولوژیکی (v_r) است. نهایتاً می‌توان تنش برشی و تنش توده را به صورت زیر تعریف کرد:

$$\sigma^B = \frac{1}{d} \text{Tr}(\sigma^B) I \quad \sigma^S = \sigma^S - \frac{1}{d} \text{Tr}(\sigma^S) \quad (6)$$

اگر از انتقال و چرخش تنش σ صرف نظر کنیم، به یک عبارت کلی به فرم زیر دست پیدا می‌کنیم:

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^t dt' [G_S(t-t') \kappa_r^{ij}(t') + G_B(t-t') (\nabla \cdot v_r(t')) \delta_{ij}] \quad (7)$$

که در اینجا $G_S(t)$ و $G_B(t)$ توابع موادی به ترتیب تحت عنوان مدول برشی و مدول توده بوده و نیز داریم:

$$\kappa_r^{ij} = \frac{\partial v_r^j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_r^i}{\partial x_j} - \frac{2}{d} (\nabla \cdot v_r) \delta_{ij} \quad (8)$$

به علاوه، می‌توان گرانروی را از رابطه زیر به دست آورد:

$$\eta = \int_0^\infty G_S(t) dt \quad (9)$$

از آنجایی که فاز پیوسته در حین تکامل مورفولوژی تغییر می‌کند، مدول و زمان آسودگی برشی تابع غلظت است. این امر با استفاده از قوانین مقیاس‌بندی بیان می‌شود:

$$G_S \propto \phi^\gamma, \quad \tau_S \propto \phi^\alpha \quad (10)$$

با این حال پیش‌بینی شکل دقیق تنش‌های توده در جدایش فازی گرانروکشسان دشوار است. از مشاهدات تجربی و ملاحظات فیزیکی استدلال شده است که محلول پلیمری بعد از فرونشاندن دمایی به صورت ژل گذرا رفتار می‌کند؛ از این رو تشکیل و آسودگی این ژل گذرا با استفاده از تابع پله‌ای θ به صورت زیر

دیگر باید تنش مواد را با بیان میکروسکوپی به دست آوریم. بر این اساس برای سامانه دوجزئی می‌توان نوشت:

$$F = \nabla \cdot \sigma = F_1 + F_2 \quad (1)$$

که در آن σ تنش گرانروکشسان است که فقط توسط پلیمرها تأمین می‌شود و نه مولکول‌های حلال. به عبارت دیگر در سامانه پلیمر-حلال، تنش اعمالی روی سامانه، عمدتاً روی زنجیرهای پلیمری (جزء کند) متمرکز می‌شود، نه روی مولکول‌های حلال (جزء سریع). بنابراین تغییر شکل مربوط می‌تواند با بردار سرعت پلیمر که تابع مکان است (V_p) بیان شود؛ یعنی از سرعت حلال در برابر سرعت پلیمر صرف نظر می‌کنیم.

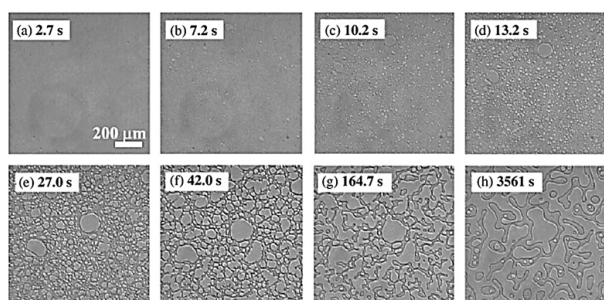
$$\bar{v}_p(\vec{r}) = \frac{(1 - \phi(\vec{r}))^2}{\phi} \nabla \cdot \{-\Pi(\vec{r}) + \sigma(\vec{r})\} + \int d\vec{r}' T(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \nabla \cdot \{-\Pi(\vec{r}') + \sigma(\vec{r}')\}. \quad (2)$$

همان‌طور که قبلاً اشاره شد و در معادله فوق نیز مشخص است، بخشی از نیروی پसार القاشده در سامانه به صورت فشار اسمزی و بخش دیگر آن به صورت تنش است. در واقع در کنار تنش Π نیز به عنوان تنش اسمزی تعریف می‌شود.

اگرچه در ابتدا فقط بخش برشی تنش گرانروکشسان به عنوان منشأ مدل دوسیالی برای محلول‌های پلیمری در نظر گرفته می‌شد [۳۰]، با این حال بعدها تنش‌های توده (Bulk) نیز با آن جمع شد و ثابت شد که بخش توده تنش گرانروکشسان نیز نقش مهمی در فرایند جدایش فازی بازی می‌کند [۱۵، ۱۶]. در واقع، وقتی سامانه به ژل تبدیل می‌شود و ساختار شبه شبکه‌ای داریم تنش‌های توده نیز به وجود می‌آیند؛ بنابراین در نظر گرفتن این تنش‌ها در کنار تنش‌های برشی مدل‌سازی را دقیق‌تر می‌کند. از این رو کل تنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sigma = \sigma^S + \sigma^B \quad (3)$$

که در آن S و B به ترتیب بیانگر برشی و توده هستند. باید توجه داشت که ریشه تنش‌های توده حرکت خود پلیمرهاست؛ بنابراین σ^B ذاتاً ریشه مکانیکی دارد و نمی‌تواند شامل Π باشد. برای سادگی، فرض می‌شود که آسودگی گرانروکشسان هر تنش آسودگی منفرد است یا به عبارت دیگر همگی یک زمان آسودگی دارند که اصطلاحاً به آن نوع دبای (Debye-type) گفته می‌شود. همچنین فرض می‌شود که هم برای مدول برشی و هم برای مدول توده آسودگی نوع ماکسول برقرار است یعنی:



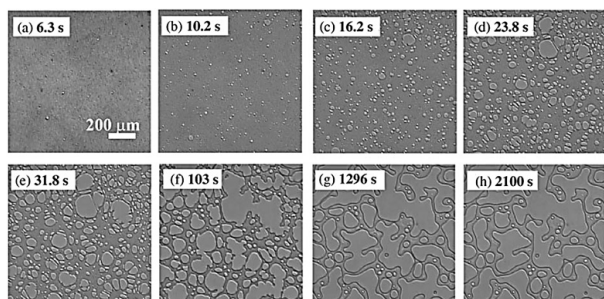
شکل ۳ فرایند جدایش فازی مشاهده شده با میکروسکوپ در محلول

پلیمری از PS (وزن مولکولی $10^5 \times 3/55$ g/mol) در حلال DEM (PS ۶/۷۸ wt%) در $9/3^\circ\text{C}$ که $7/2^\circ\text{C}$ زیر دمای جدایش فازی $16/5^\circ\text{C}$ است. عدد روی هر شکل بیانگر زمان جدایش فازی است [۱۴].

که در عمده مطالعات تجربی با تمرکز بر تکامل الگوی ساختاری و نیز تغییر حجم هرکدام از فازها بررسی شده‌اند. از سوی دیگر، ارزیابی دینامیک زبر شدن (Coarsening Dynamics) به عنوان راهکاری برای سنجش سرعت جدایش فازی در چنین سامانه‌های پیچیده‌ای مطرح است.

۹-۱ مخلوط‌هایی که اندازه ذاتی اجزای آن‌ها خیلی متفاوت است

در سامانه‌های پلیمر-حلال PS و DEM که پلیمر PS فاز اقلیت و حلال DEM فاز اکثریت است، انتظار می‌رود که حلال فاز پیوسته و قطرات PS فاز متفرق را تشکیل دهند. با این حال، ارزیابی الگوی ساختاری این سامانه‌ها در حین جدایش فازی از طریق میکروسکوپی نشان می‌دهد که جدایش فازی به شکل دیگری رخ می‌دهد، شکل‌های ۳ و ۴. در واقع، فاز غنی از PS تشکیل فاز اکثریت یا همان زمینه را داده و قطرات غنی از حلال فاز اقلیت را می‌سازند. در ادامه فرایند جدایش فازی، حفرات حلال رشد کرده و موجب کشیده شدن فاز غنی از PS می‌شود



شکل ۴ فرایند جدایش فازی مشاهده شده با میکروسکوپ در محلول

پلیمری از PS (وزن مولکولی $10^5 \times 1/90$ g/mol) در حلال DEM (PS ۸/۵۳ wt%) در 0°C که $11/6^\circ\text{C}$ زیر دمای جدایش فازی $11/6^\circ\text{C}$ است. عدد روی هر شکل بیانگر زمان جدایش فازی است [۱۴].

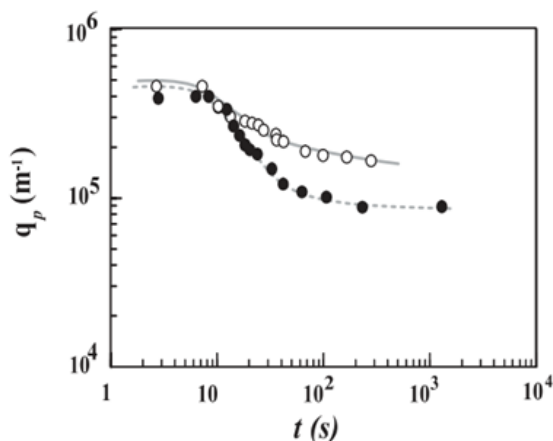
بیان می‌شود:

$$G_B \propto \theta(\phi - \phi_0), \quad \tau_B \propto \phi^2 \quad (11)$$

یعنی تا وقتی که شبکه ژل وجود دارد θ برابر یک است و وقتی اتصالات از بین روند θ صفر شده و تنش توده از بین می‌رود؛ لذا می‌توان نتیجه گرفت که در جدایش فازی گرانروکشسان اگر تنش‌های توده در نظر گرفته نشوند، مدل نادرست خواهد شد و برهم‌کنش‌های شبکه و همراه شدن مدول برشی و توده عوامل فیزیکی کلیدی برای فهم جدایش فازی گرانروکشسان هستند. با توجه به موارد فوق در اینجا نیز جدایش فازی گرانروکشسان در دو دسته طبقه‌بندی می‌شود که منشأ هر دو عدم تقارن دینامیکی است. در نوع اول عدم تقارن دینامیکی ناشی از اختلاف زیاد بین اندازه ذاتی اجزا است. مثلاً وقتی که مولکول‌های کوچک حلال با درشت‌مولکول‌های پلیمری مخلوط می‌شوند. در این حالت فقط جزء کند (پلیمر) می‌تواند تنش الاستیک را تحمل کند، در حالی که جزء سریع (مایع) قادر نیست. به عبارت دیگر تقسیم تنش کامل انتظار می‌رود. در نوع دوم تقسیم تنش نامتقارن است، اما هر دو جزء می‌تواند تنش مکانیکی را تحمل کند. نوع دوم برای مخلوط‌هایی متداول است که تحرک اجزای آن‌ها تابع ترکیب درصد است؛ مانند مخلوط زنجیرهای پلیمری بلند و کوتاه یا مخلوط دو سیال پلیمری که T_g آن‌ها خیلی اختلاف داشته باشند. وقتی تا عمق کمی وارد منطقه دوفازی می‌شویم، ترکیب درصد دو فاز خیلی به هم نزدیک است، اما با افزایش عمق فرونشاندن، ترکیب درصد دو فاز از هم دور شده و از آنجایی که تحرک اجزا تابع غلظت است، تمایز ناشی از تحرک اجزا نیز بیشتر می‌شود.

۹ جدایش فازی گرانروکشسان از منظر مطالعات آزمایشگاهی

در ادامه برخی اسناد و گزارش‌های آزمایشگاهی انجام شده در زمینه جدایش فازی گرانروکشسان بررسی خواهد شد. بدین منظور چگونگی رخداد جدایش فازی گرانروکشسان به وسیله تکامل الگوی ساختاری مطالعه شده در دو مخلوط نامتقارن دینامیکی دنبال می‌شود. این دو مخلوط عبارتند از: محلول‌های پلیمری از پلی‌استایرن (PS) در دی‌اتیل مالونات (DEM) که در آن تمایز اندازه اجزا منشأ عدم تقارن دینامیکی است [۱۴]؛ و دیگری مخلوط PS در پلی‌(وینیل‌متیل‌اتر) (PVME) که منشأ عدم تقارن در آن تمایز زیاد بین T_g اجزای آن است [۳]. این عدم تقارن‌های دینامیکی موجب پیچیده شدن جدایش فازی می‌شود



شکل ۵ تغییرات وابسته به زمان در q_p برای مخلوطی از PS (وزن مولکولی $3/55 \times 10^5$ g/mol در حلال DEM (۶/۷۸ wt% PS) فرونشسته در $9/3^\circ\text{C}$ (دایره‌های توخالی) و برای مخلوطی از PS (وزن مولکولی $8/53 \times 10^5$ g/mol در حلال DEM (۸/۵۳ wt% PS) فرونشسته در $9/3^\circ\text{C}$ (دایره‌های توپر) [۱۴].

جدایش فازی گرانووکشسان همواره قابل مشاهده بوده و به‌عنوان ویژگی منحصربه‌فرد در جدایش فازی گرانووکشسان مطرح است.

از سوی دیگر، به‌منظور تعیین سرعت جدایش فازی، دینامیک زبرشدن از طریق تحلیل تصاویر دیجیتال (DIA) دنبال شد. در این راستا، شکل ۵ تغییرات زمانی در قله عدد موجی q_p ساختاری $S(q)$ را نشان می‌دهد. وارون q_p بیانگر مقیاس اندازه یعنی بعد طول است؛ بنابراین اگر q_p با زمان دنبال شود، دینامیک زبر شدن یا همان سرعت جدایش فازی مشخص می‌شود.

در آغاز که دامنه نوسان غلظت کم است (منطقه ترازه) سامانه تازه وارد منطقه دوفازی شده است (شکل‌های ۳ و ۴ قسمت a)، بنابراین پخش در سامانه کم بوده و q_p با زمان تغییر نمی‌کند چون سامانه در حال آماده‌شدن برای تغییر است. با گذشت زمان و افزایش نوسانات غلظتی قطرات رشد کرده، شدت پخش بالا رفته و q_p که در آن پخش رخ می‌دهد کاهش می‌یابد، چون وارون آن (اندازه نواحی جدا شده) بالا می‌رود. در پایان نیز بعد از وارونگی فازی، مجدداً q_p ترازه نشان می‌دهد زیرا اندازه نواحی و در نتیجه q_p تغییر محسوسی ندارد. باید توجه داشت که افت q_p در زمان بالاتر (یا با شیب کمتر) به معنی کندتر بودن تکامل الگوی ساختاری و یا دینامیک زبرشدن است. از شکل ۵ نیز به وضوح مشخص است که با افزایش وزن مولکولی پلیمر شیب منحنی زبرشدن کمتر و در نتیجه دینامیک زبرشدن برای آن کندتر است.

تا این‌که نهایتاً نواحی غنی از PS پاره شوند. در این حالت سامانه به همان انتظار اولیه رسیده است. واضح است که این فرایند جدایش فازی وقتی که وزن مولکولی PS کمتر است (به وزن مولکولی حلال نزدیک‌تر است) سریع‌تر است.

به‌طور دقیق‌تر می‌توان گفت که در واقع هر دو نمونه بلافاصله بعد از فرونشاندن فقط ابری (Cloudy) هستند. منظور از ابری بودن، دو فازی بودن نیست، بلکه یعنی سامانه تک‌فاز به نظر می‌رسد و هنوز جدایش فازی در آن احساس نمی‌شود چون تازه وارد منطقه دو فازی شده است ولی اگر به آن زمان دهیم جدایش فازی کم‌کم نمایان می‌شود. سپس با گذشت زمان رشد و هسته‌سازی حفره‌های کوچک حلال شروع به نمایان‌شدن می‌کند. باید توجه کرد که این حفرات در واقع پر هستند و فقط مانند حفره عمل می‌کنند. با گذشت زمان تعداد و اندازه حفرات حلال افزایش می‌یابند (شکل‌های b تا d). با رشد این حفرات، فاز غنی از پلیمر به‌صورت شبکه درآمده و کشیده می‌شود تا همچنان پیوسته باقی بماند تا این‌که قسمت‌های نازک آن پاره شوند (شکل e و f). در این مرحله الگوی ساختاری بر اساس شرایط توازن نیروی الاستیک حکم‌فرما می‌شود. در واقع از یک سو نواحی غنی از حلال تمایل به افزایش اندازه دارند که لازمه این امر این است که فاز غنی از پلیمر بتواند شکل شبکه‌ای خود را حفظ کند و به همین علت کشیده می‌شود. از سوی دیگر زنجیرهای پلیمری در حالت عادی تمایل به کشیده شدن ندارند چون باید به حالت غیرکلاف درآمده و آنتروپی خود را کاهش دهند؛ بنابراین نیروی افزایش‌دهنده اندازه حفرات حلال، تا جایی عمل خواهد کرد که بتواند آنتروپی را تعدیل کند. در مرحله نهایی ساختار شبکه‌مانند به ساختاری حاوی اشکال گرد (دارای لبه‌های منحنی شکل) مستهلک می‌شود و شکل نواحی از طریق کشش سطحی به‌عنوان جدایش فازی سیال-سیال متداول شروع به حاکم‌شدن می‌کند. در واقع وقتی نواحی نازک شبکه کشیده و پاره شدند، شروع به آسودگی می‌کنند و وارونگی فازی رخ می‌دهد و سامانه به آنچه از ابتدا انتظار می‌رفت می‌رسد. به عبارت دیگر، فاز غنی از PS که اقلیت بود فاز متفرق و فاز غنی از حلال ماتریس را تشکیل می‌دهد. در این حالت کشش سطحی تنظیم‌کننده تکامل ساختاری است (شکل g و h). درحالی‌که تا قبل از مرحله g شرایط توازن نیروی الاستیک تنظیم‌کننده تکامل ساختاری بود. در حین دوره b تا f (جایی که کشسانی سامانه تکامل ساختار را تنظیم می‌کند) با گذشت زمان هم حجم فاز غنی از پلیمر کاهش می‌یابد و هم به علت تغلیظ‌شدن و انتقال حلال از فاز غنی از PS به فاز غنی از حلال، وضوح آن تیره و تیره‌تر می‌شود. وارونگی فازی را در طول

۹-۲ مخلوط‌هایی که T_g اجزای آن‌ها خیلی متفاوت است

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مطالعات آزمایشگاهی روی مخلوط PS در PVME به‌عنوان دیگر سامانه نامتقارن دینامیکی مد نظر قرار گرفت. از آنجایی که T_g برای PS در حدود 100°C و برای PVME در حدود -26°C است، زمان آسودگی برای PS طولانی‌تر بوده و در نتیجه دینامیک آن کندتر از PVME است. توجه شود که برخلاف سامانه قبل در اینجا نمودار فازی از نوع LCST بوده و فرونشاندن با افزایش دما صورت می‌گیرد. جدایش فازی این مخلوط برای فرونشاندن کم‌عمق که در آن تفاوت در خواص رئولوژیکی بین دو فاز به علت تفاوت ناچیز در غلظت دو فاز کم است، می‌تواند از مدل سیال تبعیت کند. با این حال با افزایش عمق فرونشاندن خواص رئولوژیکی دو فاز از هم فاصله بیشتری گرفته و جدایش فازی گرانبه‌تر رخ می‌دهد؛ چرا که اگر فرونشاندن عمیق رخ دهد، زمان مشخصه رئولوژیکی τ_p و ضریب نفوذ D فاز با جزء ϕ_{PS} به‌صورت نمایی و با رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\exp\left(-\frac{A}{T - T_g(\phi_{PS})}\right) \quad (12)$$

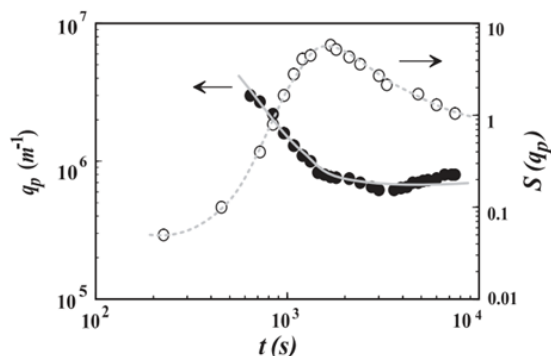
که در آن A ثابت و T دما است. علاوه بر این T_g برای PS تابع غلظت است و تغییرات آن با افزایش عمق فرونشاندن و در نتیجه افزایش تغییرات غلظت زیاد می‌شود.

شکل ۶ فرایند تکامل الگوی ساختاری در حین جدایش فازی مخلوط PS-PVME را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که فرایند تکامل الگوی ساختاری برای این مخلوط پلیمری مشابه محلول‌های پلیمری قبل است. یعنی در ابتدا سامانه ابری است و هیچ اثری از دامنه‌ها و زبرشدن نیست. به عبارت دیگر، سامانه همسان‌گرد داریم. بعد از گذشت حدود ۸۰۰ ثانیه (که اصطلاحاً دوره انجماد نام دارد) فاز غنی از لاستیک که سریع‌تر است تشکیل می‌شود. در واقع، هسته‌گذاری توسط فاز سریع‌تر رخ داده حتی اگر در سامانه فاز اقلیت باشد. فاز کندتر نیز فاز پیوسته

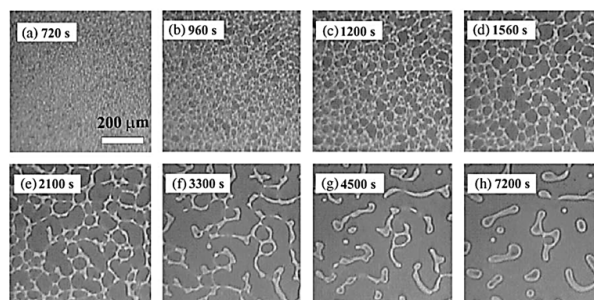
را تشکیل می‌دهد. در ادامه، فاز سریع‌تر که هسته‌ها را تشکیل داده (یعنی PVME) با گذشت زمان رشد کرده و بزرگ‌تر می‌شود؛ این پدیده فقط به شرطی رخ می‌دهد که فاز پیوسته (فاز غنی از جزء کندتر یا همان PS) کشیده و نازک‌تر شده و به الگوی اسفنج‌مانند تبدیل شود. به عبارت دیگر برای رشد حفرات غنی از PVME، آن‌ها باید از سد انرژی کشسان که همان کشسانی سامانه (که حفرات را احاطه کرده) است، عبور کنند. بنابراین کشیدگی فاز غنی از PS تا جایی رخ می‌دهد که کشسانی PS برابر با نیروی وارده ناشی از رشد فاز غنی از PVME شود و پس از آن قسمت‌های نازک فاز غنی از PS پاره شده و وارونگی فازی رخ می‌دهد. در واقع در اواخر جدایش فازی ($t > 2000$) سامانه به حالت تعادلی نزدیک شده و نرخ تغییر شکل دامنه‌ها کند می‌شود که منجر به تضعیف میدان‌های تنش می‌شود. بنابراین فاز غنی از PS نهایتاً شبیه سیال رفتار کرده و نواحی به یک شکل با کمترین انرژی سطحی (کره مانند) منتقل می‌شود و به جدایش فازی که از ابتدا انتظار داشتیم می‌رسیم.

ساختار اسفنج‌مانند در غیاب میدان‌های تنش ناپایدار می‌شوند و بنابراین اتصالات درونی از بین می‌روند که اصطلاحاً به آن بی‌ثباتی هیدروپنایمیک لوله گفته می‌شود؛ بدین مفهوم که اختلاف ضخامت در طول یک لوله از فاز غنی از PS منجر به تولید اختلاف فشار داخلی و جریان هیدروپنایمیک می‌شود و به همین علت بخش‌های نازک، نازک‌تر و نهایتاً شکسته می‌شوند، درحالی‌که بخش‌های ضخیم، ضخیم‌تر شده و نهایتاً تشکیل قطرات منفرد را می‌دهند.

از سوی دیگر، به‌منظور بررسی دینامیک زبر شدن و در نتیجه تعیین سرعت جدایش فازی در مخلوط PS-PVME، تغییرات زمانی در قله عدد موجی q_p و عامل ساختاری $S(q)$ را برای این مخلوط رسم شد، شکل ۷. وقتی فاز سریع‌تر هسته‌گذاری و سپس رشد می‌کند، مقیاس جدایش فازی یا همان اندازه نواحی



شکل ۷ تغییرات زمانی q_p (دایره‌های توپر) و $S(q)$ (دایره‌های توخالی) برای مخلوط PS-PVME [۳].



شکل ۶ فرایند تکامل الگوی ساختاری در جدایش فازی مخلوط PS-PVME. زمان روی تصاویر نشان داده شده است [۳].

اختلاط f را می توان با رابطه زیر به دست آورد:

$$f(\phi, t) = \frac{1}{N_A(t)} \phi \ln \phi + \frac{1}{N_B} (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) \quad (13)$$

در برخی موارد مخلوط در نهایت ناپایدار می شود و حتی برای دمای ثابت شروع به جدا شدن فاز می کند، زیرا سهم آنتروپی اختلاط با افزایش N_A کاهش می یابد. واضح است که جدایش فاز ناشی از پلیمری شدن اغلب منجر به ساختارهای شبکه مانند یا اسفنجی فاز پلیمری شده اقلیت می شود. شناخته شده ترین مورد مربوط به فیلم های بلوری مایع پراکنده در پلیمر است [۳۸].

چنین پدیده هایی را می توان به طور کاملاً طبیعی با جدایش فازي گرانروکشان توضیح داد [۱۵]. در واقع، در طول جدایش فازي، یکی از اجزا پلیمری شده و بنابراین این رشد نامتقارن اندازه مولکولی منجر به عدم تقارن دینامیکی قوی بین دو جزء می شود. در این جدایش فازي القاشده با پلیمری شدن، تکامل الگو به شدت تحت تأثیر اثرات گرانروکشان قرار گرفته و از آن جایی که در مثال های فوق، سامانه دارای جزء سیال است، شرایط موازنه نیرو منجر به پیدایش مورفولوژی هایی متفاوت از آنچه از مدل جامد الاستیک به دست می آید، می شود. تکامل الگوی جدایش فازي ناشی از پلیمری شدن ابتدا به شدت تحت تأثیر رشد اولیه عدم تقارن دینامیکی و در نتیجه جدایش فازي گرانروکشان است. سپس اگر یک واکنش اتصال عرضی همزمان با پلیمری شدن خطی انجام شود، ساختار منجمد می شود. بنابراین، به نظر می رسد که اثرات گرانروکشان بر تکامل الگو غالب است و پیش بینی می شود که فاز گرانروکشان تر، یعنی فاز پلیمری شده، در طول جدایش فازي ناشی از پلیمری شدن، الگوی شبکه ای یا اسفنجی شکل می دهد [۱۵]. در واقع، چنین مورفولوژی معمولاً در جدایش فازي ناشی از پلیمری شدن مشاهده می شود. در مورد بلورهای مایع پراکنده در پلیمر، انرژی کشسان فرانک (Frank Elastic Energy) بلور مایع نیز ممکن است به تشکیل ساختار شبکه مانند فاز پلیمری کمک کند [۳۸].

۱-۲ صافی های غشایی

تشکیل صافی های غشایی به دلیل کاربردهای گسترده آن برای مدت طولانی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. در بسیاری از موارد [۴، ۳۹، ۴۰]، الگوهای جدایش فازي یافته نهایی تهیه شده به عنوان غشا، مورفولوژی مخصوص به مرحله میانی جدایش فازي گرانروکشان نشان می دهند. تکامل الگوی مشاهده شده در فرایند تشکیل غشا-صافی را می توان به طور

افزایش یافته بنابراین عکس آن یعنی q_p کاهش می یابد. به همین صورت شدت پخش سامانه با دوفازی شدن (تیزتر شدن فصل مشترک) به تدرج افزایش می یابد و به بیشینه می رسد تا این که وارونگی فازي رخ داده و شدت پخش مجدداً کم شود. در واقع شدت پخش در مراحل اولیه جدایش فازي افزایش و در مراحل پایانی مجدداً کاهش می یابد. این ویژگی غیر معمول تا حدودی به دلیل انقباض حجمی نواحی غنی از فاز PS است. در این راستا، می توان نتیجه گرفت که در جدایش فازي گرانروکشان دو عامل مؤثر بر شدت پخش وجود دارد که با هم رقابت می کنند: (۱) افزایش دامنه نوسانات غلظت و (۲) کاهش جزء حجمی دامنه ها. در واقع وقتی فاز متفرق شکل می گیرد برخلاف انتظار، جزء اکثریت هسته گذاری و پس از آن رشد می کند، بنابراین دامنه نوسانات غلظت بیشتر می شود؛ اما در مقابل جزء حجمی نواحی کم می شود، بنابراین این موارد با یکدیگر در رقابت بوده و یکدیگر را متعادل می کنند. همین امر منجر به عبور شدت پخش از بیشینه می شود.

با در نظر گرفتن نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی بر دو سامانه فوق، می توان گفت که تکامل الگوی ساختاری در محلول های پلیمری و آلیاژهای پلیمری در اصل شبیه به هم هستند و هیچ اختلاف کیفی بین این دو حالت وجود ندارد. این موضوع ماهیت جامعی از جدایش فازي گرانروکشان در مخلوهای نامتقارن دینامیکی را صرف نظر از منشأ عدم تقارن پیشنهاد می کند.

۱۰ مثال های بیشتر از جدایش فازي گرانروکشان

در بخش پایانی این مقاله مروری، بهره گیری از پدیده جدایش فازي گرانروکشان در طراحی سامانه های پلیمری به منظور استفاده در کاربردهای مختلف بیان شده است.

۱۰-۱ جدایش فازي القاشده با پلیمری شدن

اخیراً جدایش فازي ناشی از پلیمری شدن توجه فزاینده ای را از دیدگاه بنیادی و صنعتی به ویژه در حوزه چاپ سه بعدی و همچنین تهیه آلیاژهای رزین اپوکسی با گرمانرم ها یا لاستیک ها به خود جلب کرده است [۷، ۳۱-۳۷]. منشأ این پدیده بسیار ساده است: فرض کنید مخلوطی همگن از دو مایع وجود دارد. اگر پلیمری شدن یکی از اجزا با استفاده از نور یا گرما آغاز شود، سهم آنتروپی اختلاط به طور قابل توجهی با ادامه پلیمری شدن کاهش می یابد. اثرات پلیمری شدن را می توان به عنوان تغییر زمانی در درجه پلیمری شدن N_A جزء پلیمری شدن A در نظریه گنجانده. طبق نظریه میدان میانگین فلوری-هاگینز، انرژی آزاد

که اندامک‌های فاقد غشا در سیتوپلاسم و هسته را تشکیل می‌دهد از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. اگرچه میعانات شبه‌مایع اغلب به‌صورت قطرات کروی ایجاد می‌شوند، اخیراً میعانات مختلف با مورفولوژی‌های شبکه‌مانند، از جمله دانه‌های پروتئین، اجسام موضعی‌سازی و مجموعه‌های سانتروزوم در سلول‌ها کشف شده‌اند. بنابراین، آنچه مورفولوژی جدایش فازی زیستی را تنظیم می‌کند، موضوع مهمی بوده که همچنان مبهم باقی مانده است. در این راستا اخیراً تاناکا [۴۳] بر اساس دانش جدایش فازی گرانروکشن در فیزیک مواد نرم، پیشنهاد کرده که تفاوت در دینامیک مولکولی بین دو فاز زیستی، مورفولوژی میعانات را تنظیم می‌کند؛ بدین صورت که تفاوت‌های حرکتی کوچک و بزرگ بین دو فاز می‌تواند به‌ترتیب منجر به مورفولوژی‌های قطره‌مانند و شبکه‌مانند فاز اقلیت شده و انتخاب آن توسط عدم تقارن دینامیکی بین دو فاز تعیین می‌شود. همچنین نشان داده شد که تقسیم نامتقارن پلیمرهای بدون ساختار با وزن مولکولی بالا (به عنوان مثال، RNA پیام‌رسان) بین دو فاز، عدم تقارن دینامیکی بین فازها را افزایش می‌دهد تا الگوی شبکه‌مانندی از فاز کندتر تشکیل شود که ممکن است از طریق اتصال بین پلیمری تثبیت شود. در واقع تنها زمانی که عدم تقارن دینامیکی بین دو فاز به اندازه کافی قوی باشد، می‌توان ساختار شبکه فاز اقلیت را تشکیل داد. نتایج تجربی جدایش فاز تشکیل‌دهنده شبکه در سلول‌های زیستی نیز نشان داد که اجزای پلیمری بدون ساختار مانند mRNA و DNA نقش مهمی در جدایش فاز تشکیل‌دهنده شبکه ایفا می‌کنند. بر این اساس، ارتباط این نوع جدایش فازی در سلول‌های زیستی با جدایش فازی گرانروکشن موضوع جالب و بسیاری نوبنی برای مطالعات دقیق بیشتر روی تأثیر گرانروکشنی و عدم تقارن دینامیکی بر جدایش فازی زیستی به نظر می‌رسد.

نتیجه‌گیری

جدایش فازی گرانروکشن نوع نسبتاً جدیدی از جدایش فازی است که ممکن است برای هر مخلوط نامتقارن دینامیکی شامل اجزای سریع یا کند جامعیت داشته باشد. عدم تقارن دینامیکی ممکن است در دو حالت حاصل شود: (۱) اختلاف زیاد بین اندازه ذاتی اجزای مخلوط و (۲) اختلاف زیاد بین دمای انتقال شیشه‌ای اجزاء. حالت اول عمدتاً در سیالات پیچیده مانند محلول‌های پلیمری رخ می‌دهد و حالت دوم در تمام مواد مانند پلیمرها، اکسیدها، فلزات و غیره. برای حالت نخست، جدایش فازی عموماً منجر به تشکیل شبکه‌های برهم‌کنشی عمر-بلند (ژل گذرا) از اجزای کند سامانه می‌شود، به شرطی که

طبیعی با جدایش فازی گرانروکشن توضیح داد [۳، ۱۵]. غشاهای پلیمری در بیشتر موارد از محلول‌های پلیمری و از طریق جدایش فازی تشکیل می‌شوند. در این فرایند، جدایش فازی محلول‌های پلیمری با تبخیر حلال یا جایگزینی حلال خوب با حلال ضعیف (فرایند مرطوب) القا می‌شود. فرایند دوم در تولید الیاف گرانرو استفاده می‌شود. هنگامی که جدایش فازی آغاز می‌شود، اثرات گرانروکشن وارد شده و منجر به تشکیل ساختارهای شبکه‌مانند یا اسفنج‌مانند فاز غنی از پلیمر می‌شود که به‌عنوان صافی مناسب هستند. سپس سازه‌های حاصل را می‌توان با روش‌های زیر دائمی کرد:

- تبخیر هم‌زمان حلال برای محلول پلیمری در طول جدایش فازی، که منجر به تبلور یا شیشه‌ای شدن پلیمرها می‌شود؛
- فرونشاندن بیشتر سامانه زیر T_g یا نقطه ذوب؛
- ترکیبی از فرایندهای دیگر مانند واکنش‌های اتصال عرضی.

۱۰-۳ اسفنج‌های پلاستیکی

اسفنج‌های پلاستیکی ساختاری اسفنجی (یا سلول مانند) دارد. فرایند تشکیل اسفنج پلاستیکی به این صورت است که ابتدا پلیمر جاذب حلال با نقطه جوش پایین تهیه شده و سپس دمای آن به بالاتر از نقطه جوش حلال افزایش می‌یابد که باعث ایجاد حباب در ماتریس پلیمری می‌شود. این حباب‌ها هسته‌گذاری کرده و اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد، زیرا حلال بیشتری از طریق ماتریس پلیمری تأمین می‌شود. در این فرایند، به دلیل انتقال مایع - گاز حلال حجم کل نمونه منبسط شده و همچون جدایش فاز گرانروکشن، الگو توسط شرایط توازن نیروی کشسان حاکم می‌شود [۴۱، ۴۲]. در واقع این پدیده به دلیل تقسیم تنش نامتقارن شدید است، زیرا حباب‌های گاز نمی‌توانند هیچ تنشی را تحمل کنند و فقط فاز پلیمری قادر به تحمل تنش مکانیکی است و بدین ترتیب الگوی سلول مانند شکل می‌گیرد. باید توجه داشته باشید که برهم‌کنش‌های کشسان ممکن است منجر به ساختار نسبتاً منظم شود، اما اسفنج‌های پلاستیکی با ساختار نامنظم معمولاً مانند جدایش فاز گرانروکشن تشکیل می‌شوند. این روند کمی پیچیده است، اما فیزیک اساسی پشت این فرایند تشکیل اسفنج پلاستیکی، اساساً همان فیزیک پشت رخداد جدایش فازی گرانروکشن است.

۱۰-۴ سلول‌های زیستی

شاید بتوان جدیدترین کاربرد جدایش فازی گرانروکشن را استفاده از آن در تشخیص عوامل تنظیم‌کننده مورفولوژی جدایش فازی زیستی معرفی کرد. در واقع، جدایش فاز زیستی

غلظت به اندازه کافی بالا باشد و برهم کنش های جاذب بین آنها به اندازه کافی قوی باشد. این نوع از جدایش فازی برخلاف دیگر سازوکارهای معمولی جدایش فازی، این امکان را می دهد تا ساختار شبکه ای از فاز غنی از جزء کند تشکیل شود. این موضوع تأثیر فنی قابل توجهی بر تنظیم مورفولوژی در مواد چند فازی دارد. بر اساس شبیه سازی های عددی برای جدایش فازی

گرانروکشسان مشخص شده است که تنش مکانیکی بالک، نشست گرفته از اتصال اجزای کند مخلوط، نقش بسیار مهمی در تکامل الگوی جدایش فازی ایفا می کند. به علاوه مشخص شد که با استفاده از تحلیل تصاویر دیجیتال می توان مورفولوژی جدایش فازی را حین تکامل الگو ارزیابی و کنترل کرد.

مراجع

1. Onuki A., Phase Transition Dynamics, Cambridge University Press, U.K., **2002**.
2. Utracki L., Favis B., Polymer Alloys and Blends, Marcel Dekker: New York, **1989**.
3. Tanaka H., Universality of Viscoelastic Phase Separation in Dynamically Asymmetric Fluid Mixtures, *Physical Review Letters*, 76, 787, **1996**.
4. Yoshimoto K., Taniguchi T., Viscoelastic Phase Separation Model for Ternary Polymer Solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 154, **2021**.
5. Brunk A., Dünweg B., Egger H., Habrich O., Lukáčová-Medvid'ová M., Spiller D., Analysis of a Viscoelastic Phase Separation Model, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33, 234002, **2021**.
6. Ge S., Samanta S., Li B., Carden G.P., Cao P.F., Sokolov A.P., Unravelling the Mechanism of Viscoelasticity in Polymers With Phase-Separated Dynamic Bonds, *ACS Nano*, 16, 4746-4755, **2022**.
7. Surendran A., Joy J., Parameswaranpillai J., Anas S., Thomas S., An Overview of Viscoelastic Phase Separation in Epoxy Based Blends, *Soft Matter*, 16, 3363-3377, **2020**.
8. Tanaka H., Critical Dynamics and Phase Separation Kinetics in Dynamically Asymmetric Binary Fluids: New Dynamic Universality Class for Polymer Mixtures or Dynamic Crossover?, *The Journal of Chemical Physics*, 100, 5323-5337, **1994**.
9. Tanaka H., Nakanishi Y., Takubo N., Nonuniversal Nature of Dynamic Critical Anomaly in Polymer Solutions, *Physical Review E*, 65, 021802, **2002**.
10. Kostko A., Anisimov M., Sengers J., Dynamic Crossover to Tricriticality and Anomalous Slowdown of Critical Fluctuations by Entanglements in Polymer Solutions, *Physical Review E*, 66, 020803, **2002**.
11. Furukawa A., Viscoelastic Effect on Hydrodynamic Relaxation in Polymer Solutions, *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 209-212, **2003**.
12. Furukawa A., Dynamic Critical Phenomena of Polymer Solutions, *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 1436-1445, **2003**.
13. Tanaka H., Araki T., Viscoelastic Phase Separation in Soft Matter: Numerical-Simulation Study On Its Physical Mechanism, *Chemical Engineering Science*, 61, 2108-2141, **2006**.
14. Tanaka H., Unusual Phase Separation in a Polymer Solution Caused by Asymmetric Molecular Dynamics, *Physical Review Letters*, 71, 3158, **1993**.
15. Tanaka H., Viscoelastic Model of Phase Separation, *Physical Review E*, 56, 4451, **1997**.
16. Tanaka H., Viscoelastic Phase Separation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, R207, **2000**.
17. Tanaka H., Viscoelastic Phase Separation in Soft Matter and Foods, *Faraday Discussions*, 158, 371-406, **2012**.
18. Tanaka H., Viscoelastic Model of Phase Separation in Colloidal Suspensions and Emulsions, *Physical Review E*, 59, 6842, **1999**.
19. Heydarnezhad H.R., Mohammadi N., Arbe A., Alegria A., How Does Microstructural Design Affect The Dynamics and Rheology of Segmented Polyurethanes?, *Macromolecules*, 53, 5381-5398, **2020**.
20. Heydarnezhad H.R., Mohammadi N., Alegria A., Non-Einstein Rheology in Segmented Polyurethane Nanocomposites, *Macromolecules*, 54, 2783-2796, **2021**.
21. Jackle J., Pieroth M., Theory of Structural Evolution in Viscoelastic Binary Liquid Mixtures After a Temperature Jump, *Zeitschrift Physik B Condensed Matter*, 72, 25-39, **1988**.
22. Sappelt D., Jackle J., Spinodal Decomposition with Formation of a Glassy Phase, *EPL (Europhysics Letters)*, 37, 13, **1997**.
23. Sappelt D., Jackle J., Computer Simulation Study of Phase Separation in a Binary Mixture with a Glass-Forming Component, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 240, 453-479, **1997**.
24. Sappelt D., Jackle J., Percolation Inversion in Spinodal Decomposition of Mixtures With Strong Kinetic Asymmetry, *Polymer*, 39, 5253-5256, **1998**.
25. De Gennes P., Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model, *Macromolecules*, 9, 587-593, **1976**.
26. De Gennes P., Dynamics of Entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic Interactions, *Macromolecules*, 9, 594-598, **1976**.
27. Brochard F., De Gennes P., Dynamical Scaling for Polymers in Theta Solvents, *Macromolecules*, 10, 1157-1161, **1977**.
28. Onuki A., Elastic Effects in the Phase Transition of Polymer Solutions Under Shear Flow, *Physical Review Letters*, 62, 2472, **1989**.
29. Onuki A., Phase Transitions of Fluids in Shear Flow, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 6119, **1997**.
30. Doi M., Onuki A., Dynamic Coupling Between Stress and Composition in Polymer Solutions and Blends, *Journal de Physique II*, 2, 1631-1656, **1992**.
31. Sicher A., Ganz R., Menzel A., Messmer D., Panzarasa G., Feofilova M., Prum R.O., Style R.W., Saranathan V., Rossi

- R.M., Structural Color From Solid-State Polymerization-Induced Phase Separation, *Soft Matter*, 17, 5772-5779, **2021**.
32. Dong Z., Cui H., Zhang H., Wang F., Zhan X., Mayer F., Nestler B., Wegener M., Levkin P.A., 3D Printing of Inherently Nanoporous Polymers via Polymerization-Induced Phase Separation, *Nature Communications*, 12, 247, **2021**.
33. Deore B., Sampson K.L., Lacelle T., Kredentser N., Lefebvre J., Young L.S., Hyland J., Amaya, J. Tanha R.E., Malenfant P.R., Direct Printing of Functional 3D Objects Using Polymerization-Induced Phase Separation, *Nature Communications*, 12, 55, **2021**.
34. Johnson R.M., Smaldone R.A., It's Not Just a Phase: Shaping the Future of 3D Photoprinted Polymers With Polymerization-Induced Phase Separation, *Polymer International*, **2024**.
35. Brosch S., Belardo S., Mertens A.K., Linkhorst J., Wessling M., In Situ Visualization of Polymerization-Induced Phase Separation for 3D-Printing of Porous Architectures, *Macromolecules*, 57, 1220-1228, **2024**.
36. Leguizamon S.C., Powers J., Ahn J., Dickens S., Lee S., Jones B.H., Polymerization-induced Phase Separation in Rubber-Toughened Amine-Cured Epoxy Resins: Tuning Morphology from the Nano-To Macro-Scale, *Macromolecules*, 54, 7796-7807, **2021**.
37. Reghunadhan A., Datta J., Kalarikkal N., Thomas S., Development of Nanoscale Morphology and Role of Viscoelastic Phase Separation on the Properties of Epoxy/Recycled Polyurethane Blends, *Polymer*, 117 96-106, **2017**.
38. Agarwal S., Srivastava S., Joshi S., Tripathi S., Singh B.P., Pandey K.K., Manohar R., A Comprehensive Review on Polymer-Dispersed Liquid Crystals: Mechanisms, Materials, and Applications, *ACS Materials Au*, 5, 88-114, **2024**.
39. Tsurusawa H., Russo J., Leocmach M., Tanaka H., Formation of Porous Crystals via Viscoelastic Phase Separation, *Nature materials*, 16, 1022-1028, **2017**.
40. Hairch Y., El Afif A., Mesoscopic Modeling of Mass Transport in Viscoelastic Phase-Separated Polymeric Membranes Embedding Complex Deformable Interfaces, *Journal of Membrane Science*, 596 117589, **2020**.
41. Guidolin C., Mac Intyre J., Rio E., Puisto A., Salonen A., Viscoelastic Coarsening of Quasi-2D Foam, *Nature Communications*, 14, 1125, **2023**.
42. Yi X., Kong L., Dong X., Zuo X., Kuang X., Feng Z., Wang D., Polymerization Induced Viscoelastic Phase Separation of Porous Phenolic Resin From Solution, *Polymer International*, 65, 1031-1038, **2016**.
43. Tanaka H., Viscoelastic Phase Separation in Biological Cells, *Communications Physics*, 5, 167, **2022**.