

## همبستگی رئولوژی انبساطی سطح و فراوری بلورهای مایع مواد دو بعدی: بررسی موردی فازهای مختلف بلور مایع اکسید گرافن

محمدعلی سنجرى شهرضائی<sup>۱</sup>، سید محمدرضا طاهری<sup>۲</sup> و سید حامد ابوطالبی<sup>۱ و ۳</sup>

۱. مؤسسه رهیافت‌های نوآور برتر پاسارگاد، تهران

۲. آزمایشگاه ملی ماده چگال، پژوهشگاه دانش‌های بنیادی، تهران

۳. پژوهشکده علوم نانو، پژوهشگاه دانش‌های بنیادی، تهران

پست الکترونیکی: hamedaboutalebi@ipm.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۶/۲۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۶/۳۱)

### چکیده

نانوشاره‌های حاوی صفحات دو بعدی اکسید گرافن (GO) بر پایه آب به دلیل نسبت منطری بالا، به طور ذاتی امکان تشکیل فاز نماتیک-که یکی از فازهای سامانه‌های بلور مایع است- را دارا هستند. در این مطالعه نشان داده شده است که خواص ویسکوالاستیک منحصر به فرد اکسید گرافن، آن را در دسته‌ای جدید از مواد نرم قرار می‌دهد. بر اساس یافته‌های بنیادی حاصل از این پژوهش، می‌توان راهبردهایی جدید برای توسعه پروتکل‌های ساخت مواد نرم دو بعدی به صورت کاربردی با استفاده از تکنیک‌های فراوری مرسوم تدوین کرد. محدوده‌های غلظتی مربوط به فازهای همسانگرد، دو فازی و ناهمسانگرد (نماتیک) بر اساس نتایج تصویربرداری با نور قطبیده تعیین شد. استفاده از صفحات دو بعدی با نسبت منطری بالا (بالتر از ۳۵۰۰۰) منجر به کاهش غلظت شروع منطقه دوفازی یعنی ۰/۰۵ گرم بر لیتر و منطقه کاملاً نماتیک به غلظت ۰/۲۵ گرم بر لیتر شد. رئولوژی برشی و انبساطی سطح نشان داد که با تشکیل فاز بلور مایع، میزان مدول در نواحی با بسامد کم، جهش چشمگیری داشته و با تشکیل فاز کاملاً نماتیک میزان مدول در این ناحیه مستقل از بسامد بوده که بیان کننده رفتار جامدگونه است. نتایج به دست آمده نشان داد که ترکیب غلظت کم صفحات دو بعدی در محیط پشتیبان به همراه مدول بالا، امکان استفاده از تکنیک‌های مختلف فراوری مانند تریسی، الکترواسپری و چاپگرهای دو بعدی و سه بعدی را برای فرمولاسیون‌های بر پایه اکسید گرافن فراهم می‌سازد.

واژه‌های کلیدی: مواد دو بعدی- بلور مایع- اکسید گرافن- ساخت افزایشی- رئولوژی انبساطی سطح

### ۱. مقدمه

اپتیک و مکانیک کاربردهای وسیعی در زمینه‌هایی همچون

اپتوالکترونیک، فناوری‌های زیستی، حسگرها و ... دارند [۱-۳].

این ویژگی‌ها در برخی موارد سبب دستیابی به خصوصیات

مواد دو بعدی با توجه به مساحت سطح بسیار زیاد و

ویژگی‌های فوق‌العاده نظیر خواص الکتریکی، الکتروشیمیایی،

کاملاً جدید می‌شوند و در بسیاری از موارد موجب افزایش چشمگیر خواص آن ماده نسبت به خصوصیات تثبیت شده آن مواد در حالت سه بعدی می‌شود [۴ و ۵]. تا به امروز روش‌های متفاوتی برای تهیه مواد دو بعدی ارائه شده‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار [۶]، لایه‌برداری مکانیکی [۷]، لایه‌برداری الکتروشیمیایی [۸] و لایه‌برداری در حلال‌ها [۹] اشاره کرد. در این میان، روش‌های شیمیایی تولید مواد دو بعدی و لایه‌برداری در حلال‌ها به دلیل هزینه پایین مناسب تولید در مقیاس صنعتی هستند [۱۰]. اکسید گرافن به دلیل برخورداری از ساختار دو بعدی با نسبت منطری بالا و با توجه به رفتار کلئیدی آن در آب، توانایی تولید فازهای بلور مایع را در حلال‌های مختلف دارد [۱۰ و ۱۱]. به همین دلیل مطالعات بسیار زیادی در مورد رفتار بلور مایع اکسید گرافن در آب در طی دهه اخیر انجام شده است [۱۰، ۱۲ و ۱۳].

یکی از موارد بسیار مهم در تبیین خصوصیات این مواد، بررسی رفتار رئولوژی منحصر به فرد آنهاست [۱۳-۱۵]. این رفتار از ساختار تک لایه‌ای این مواد به صورت نانوصفحات دو بعدی نتیجه می‌شود. شناسایی این رفتار در فرایندهایی مانند ریسندگی، اسپری کردن، چاپ دو بعدی و سه بعدی و ساخت کامپوزیت‌های خود آرایش یافته<sup>۱</sup> با استفاده از اصول اولیه فرایندهای زیست تقلیدی<sup>۲</sup> به منظور دستیابی به ساختارهایی با معماری‌های سه بعدی پیچیده هندسی برای استفاده در کاربردهایی مانند الکترونیک چاپی، ترانزیستورهای اثر میدانی آلای و داربست‌های بیونیک سه بعدی از اهمیت زیادی برخوردار است [۱۴]. علاوه بر این، فازهای ناهمسانگرد بلور مایع قابلیت آرایش‌یافتگی در صورت اعمال میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی را دارند. چنین خصوصیتی در صورت ایجاد ساختار کاملاً آرایش یافته در سیال و تبدیل نهایی آن به الیاف از طریق فرایند ترریسی و یا چاپ سه بعدی، سبب بهبود بسیار زیاد خواص مکانیکی می‌شود. به همین دلیل شناسایی ساختار آرایش یافته ذرات در تمامی فرایندهای ساخت مواد دو بعدی به دست آمده در فاز مایع حائز اهمیت است. به این

منظور بررسی رفتار رئولوژی این فازها به عنوان ابزاری مناسب در جهت ارزیابی عملکرد شکل‌گیری و نیز شناسایی رفتار و ریز ساختارها مورد توجه ویژه قرار می‌گیرد. از جمله ابزارهای مورد استفاده در رئولوژی استفاده از روش‌های رئولوژی انبساطی سطح، به عنوان روشی کمتر شناخته شده، است. رئولوژی انبساطی ابزاری قدرتمند برای بررسی خواص تعادلی و دینامیک لایه‌های سطحی ساده و یا خیلی پیچیده شامل عوامل فعال سطحی<sup>۱</sup>، پروتئین‌ها، پلیمرها یا ذرات با ابعاد میکرومتر و نانومتر است [۱۶]. مدول انبساطی سطح به طور مستقیم از اختلاف فاز تغییرات سطح جانبی و پاسخ آن در کشش سطحی قابل محاسبه است.

در این پژوهش با بررسی فازهای متفاوت اکسید گرافن در آب، روند تحولات رفتار رئولوژی برشی و انبساطی سطح مورد مطالعه قرار می‌گیرد و با استفاده از این داده‌ها، محدوده‌های لازم به منظور فراوری این مواد تبیین می‌شود.

## ۲. مواد و آزمون‌ها

### ۲.۱. تهیه اکسید گرافن

اکسید گرافن مورد استفاده در این مطالعه به روش هامرز بهبود یافته که در مقالات قبلی گروه به صورت کامل توضیح داده شده است، تهیه شد [۱۰، ۱۷ و ۱۸].

### ۲.۲. آزمون‌ها

آزمون‌های رئومتری توسط دستگاه (Anton Paar) MCR ۳۰۱ با مختصات مخروط و صفحه با قطر مخروط ۷۵ میلی‌متر و زاویه یک درجه انجام شد. کشش سطحی با دستگاه OCA ۱۰۰ (dataphysics) در هوا اندازه‌گیری شد. آزمون‌های رئولوژی انبساطی با کمک تجهیز جانبی ODG<sup>۲</sup> از همین شرکت انجام شد. تصاویر میکروسکوپ نوری با استفاده از میکروسکوپ نوری پولاریزان DM۶ M (Leica) در دو مد میکروسکوپی میدان روشن و قطبیده گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی با استفاده از دستگاه MFP-۳D (Asylum Research) و در

۱. Surfactant

۲. Oscillating drop generation

عبوری در نتیجه  $\left(\frac{l}{d}\right)$  دو شکستی<sup>۲</sup> ایجاد خواهد شد که در نتیجه آن نور تابیده شده می‌تواند از نمونه خارج شود و نمونه روشن‌تر دیده شود. در شکل ۱ چیدمان استفاده شده برای تصویر برداری از فاز بلور مایع به صورت طرحواره و تصاویر نور قطبیده شده برای نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت نشان داده شده است. در غلظت ۰/۰۱ گرم بر لیتر، یکنواختی تصویر و تصویر تاریک به دست آمده از میکروسکوپ نوری در حالت قطبیده بیانگر عدم تشکیل نواحی بلور مایع است (شکل ۱. ب). این فاز را اصطلاحاً ایزوتروپیا همسانگرد می‌نامند. در این فاز دو شکستی وجود ندارد و در نتیجه نور قطبیده شده ورودی نمی‌تواند از قطبش گر خطی دوم عمود بر قطبش گر خطی اول عبور کند. با افزایش غلظت به ۰/۰۵ گرم بر لیتر، در قسمت‌هایی از نمونه هاله‌هایی تشکیل می‌شود در حالی که در قسمت‌های دیگر دستگاه هاله‌ها دیده نمی‌شوند (شکل ۱. ج). این هاله‌ها همان نواحی بلور مایع است که به دلیل ایجاد نظم باعث ایجاد تغییرات در قطبش نور قطبیده شده اولیه می‌شود و در نتیجه آن نواحی بلور مایع قابل مشاهده می‌شوند. غلظت‌های میانی حالت نماتیک و همسانگرد که دارای هر دو فاز ایزوتروپ و بلور مایع هستند را ناحیه دو فازی می‌نامند. با افزایش غلظت به ۰/۲۵ گرم بر لیتر شاهد نواحی تاریک و روشن در نمونه هستیم. این نواحی، همان بافت شلیرن<sup>۳</sup> است که سبب دیده شدن و تشخیص ساختار بلور مایع نماتیک می‌شود (شکل ۱. د). در این غلظت، فاز نماتیک به صورت کامل تشکیل شده است. در شکل تأثیر میدان الکتریکی بر نواحی بلور مایع نشان داده شده است. در غلظت ۰/۰۱ گرم بر لیتر با اعمال میدان، شاهد تشکیل مقدار بسیار کمی فاز نماتیک هستیم. علت این پدیده آن است که با اعمال میدان الکتریکی، تنش برشی در دستگاه ایجاد شده که سبب جهت‌گیری مزوژن‌ها در راستای عمود بر میدان می‌شود. با افزایش غلظت به ۰/۰۵ گرم بر لیتر و ورود به ناحیه دو فازی شاهد تشکیل مزوژن‌های نماتیک به میزان بیشتر و آرایش‌یافتگی بیشتر این

مد غیر تماسی و در شرایط محیطی گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه (JEOL) JSM-۷۵۰۰FA ثبت شد. به منظور بررسی مقدار همسانگردی نمونه، از چیدمان آورده شده در شکل ۱. الف استفاده شده است. در این چیدمان، نمونه در بین دو قطبشگر خطی عمود بر هم قرار گرفته است. در صورتی که نمونه کاملاً همسانگرد باشد، با توجه به عمود بودن قطبش گرها، باید کاملاً تاریک دیده شود. اما هر مقدار ناهمسانگردی در نمونه، باعث تغییر قطبش نور عبوری خواهد شد که در نتیجه نمونه روشن‌تر دیده خواهد شد.

چاپ دو بعدی فاز بلور مایع اکسید گرافن روی کاغذ و شیشه توسط دستگاه اختصاصی سازی شده Pixdro LP۵۰ (Roth & Rau) و با استفاده از هد چاپگر S-class SL-۱۲۸AA (Dimatix) صورت گرفت. فرایند ترریسی با استفاده از دستگاه دست‌ساز تولید الیاف انجام پذیرفت. چاپ سه بعدی فاز بلور مایع اکسید گرافن با دستگاه EnvisionTec انجام شد.

### ۳. نتایج

#### ۳.۱. فازهای بلور مایع

در سیال‌های حاوی ذرات غیر متقارن، با افزایش غلظت، به دلیل محدودیت فضایی ایجاد شده، ذرات می‌توانند به صورت نسبتاً منظم در یک راستا ولی بدون داشتن نظم موضعی قرار گیرند. این نواحی را به اصطلاح نواحی بلور مایع می‌نامند. تشکیل این نواحی با افزایش نسبت منظری ذرات  $\left(\frac{l}{d}\right)$  در غلظت‌های پایین‌تر انجام می‌پذیرد. در این رابطه  $l$  طول یا بزرگ‌ترین بعد ذره و  $d$  قطر یا ضخامت ذره است. در این چیدمان نمونه در بین دو قطبش گر<sup>۱</sup> خطی عمود بر هم قرار گرفته است. در صورتی که نمونه کاملاً همسانگرد باشد، با توجه به عمود بودن قطبش گرها، نمونه کاملاً تاریک دیده می‌شود. اما با ایجاد ناهمسانگردی در نمونه، تغییر قطبش نور

۲. Birefringence

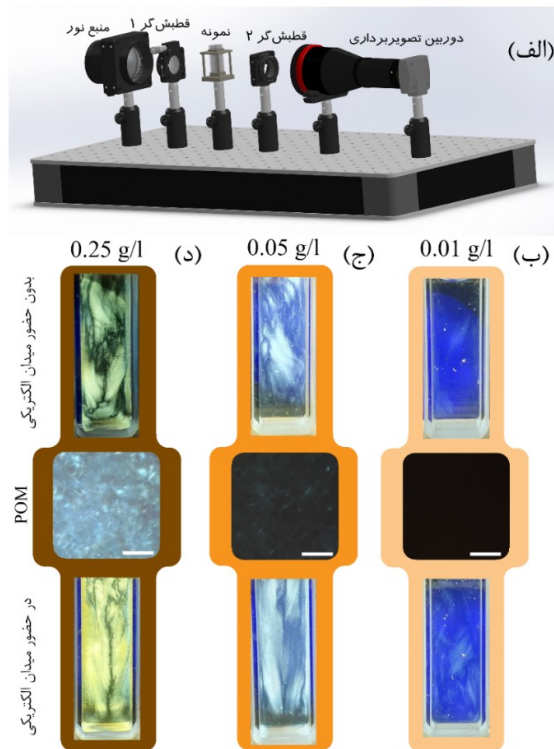
۳. Schlieren texture

۱. Polarizer

میکروسکوپ نیروی اتمی (۲.ب) لایه‌ها گرفته شد و با استفاده از نرم افزار با دسترسی آزاد Fiji بر پایه Imagej [۱۹] تعداد بیش از ۲۰۰ صفحه اکسید گرافن مورد بررسی قرار گرفتند و نسبت منظری آنها مورد محاسبه قرار گرفت (۲.ج). چنین منظری محاسبه شده  $36887 \pm 23265$  به دست آمد. چنین نسبت منظر بالایی سبب ایجاد مزوژن‌های نماتیک در غلظت‌های بسیار پایین می‌شود که در ادامه، در صورت وجود استحکام کافی، موجب توانایی استفاده از این دستگاه‌ها به عنوان جوهر چاپی در چاپگرهای سه بعدی و جوهر افشان می‌شود. به منظور بررسی استحکام ساختار و نحوه شارش بلور مایع به دست آمده، مطالعات رئولوژی برای این ساختارها انجام شد.

### ۲.۳. رئولوژی انبساطی نوسانی و محاسبه مدول انبساطی سطح

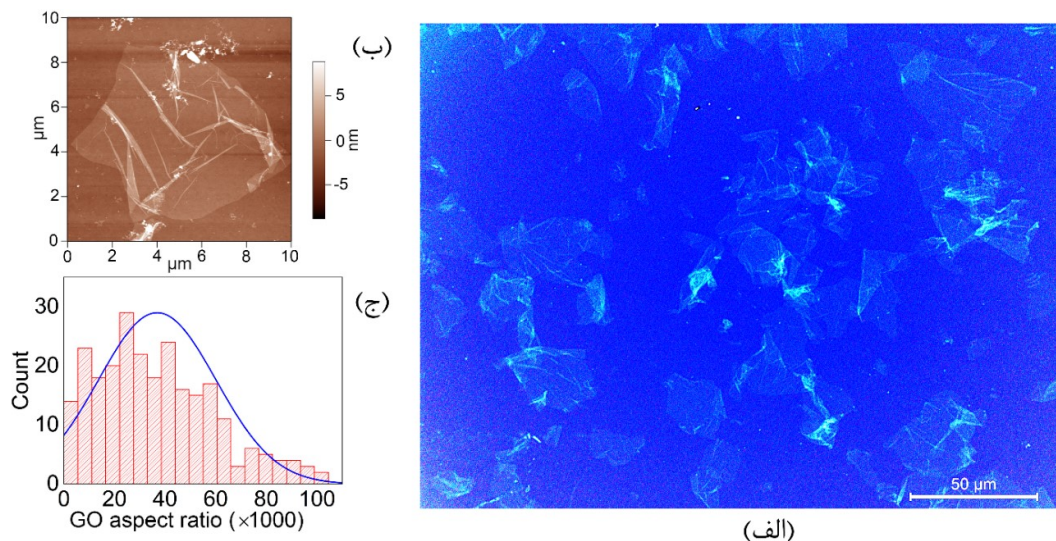
در فرایندهای ساخت افزایشی نظیر چاپ سه بعدی، خواص واکنش بین سطحی<sup>۱</sup> و شارش بین سطحی نقش بسیار مهمی ایفا می‌کنند [۱۶]. در مواردی که مولکول‌ها و یا ساختارهای قرار گرفته بر روی سطح، بخش‌های آب‌دوست و آب‌گریز داشته باشند، چنین نقشی اهمیت بسیار بیشتری می‌یابد؛ چرا که پایداری قطره به شدت به برهم‌کنش‌های سطحی وابسته است. با این حال و با وجود چنین اهمیتی، اندازه‌گیری‌های رئولوژی انبساطی سطحی در بسیاری از موارد نادیده باقی مانده‌اند. در اندازه‌گیری رئولوژی انبساطی که بر روی یک قطره از شاره انجام می‌شود، شکل ۳.الف، حجم قطره به صورت نوسانی تغییر می‌کند. این کار با محدود کردن حجم و ایجاد نوسان در دیافراگمی که در مسیرشاره تعبیه شده انجام می‌شود. همزمان با تغییرات حجم، توسط یک دوربین از قطره تصویر برداری شده و مقدار سطح تصویر قطره با توجه به حجم آن محاسبه می‌شود. در نهایت با تحلیل تصاویر، تغییرات مربوط به سطح تصویر قطره و واکنش بین سطحی بر حسب تعداد دفعات رسم می‌شود (شکل ۳). این نمودارها برای نمونه کاملاً نماتیک



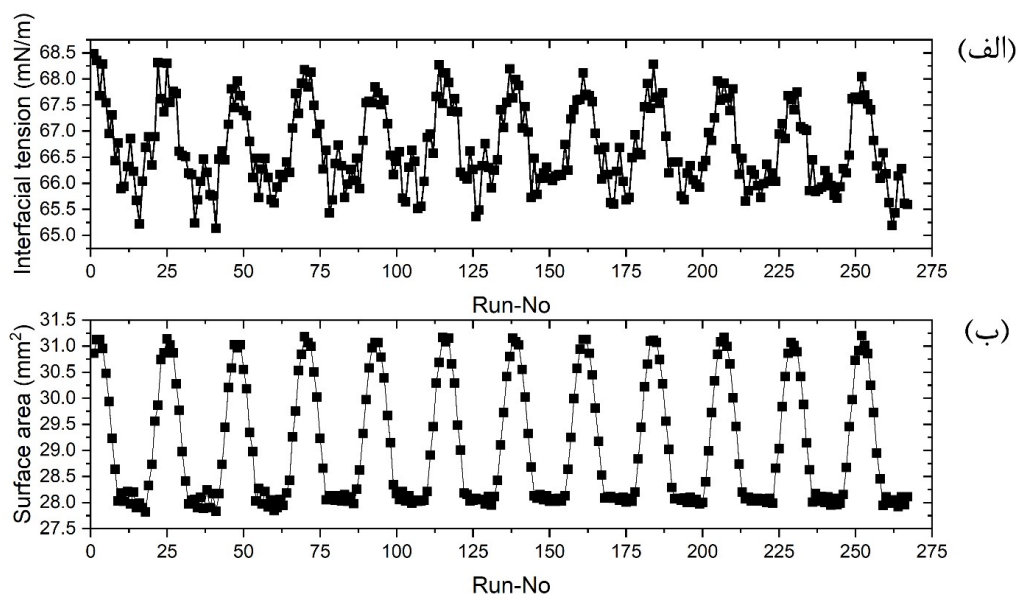
شکل ۱. (الف) چیدمان استفاده شده برای تصویربرداری از فاز بلور مایع به صورت طرحواره و تصاویر نور قطبیده شده برای نمونه اکسید گرافن در غلظت‌های (ب) ۰/۰۱، (ج) ۰/۰۵ و (د) ۰/۲۵ گرم بر لیتر.

نواحی هستیم. با ورود به ناحیه نماتیک در غلظت ۰/۲۵ گرم بر لیتر، نواحی نماتیک سمت دو الکتروود مرتب شده‌اند. همان گونه که گفته شد، این رفتار شبیه پدیده ایجاد مزوژن‌های نماتیک در میدان برشی است که در قسمت بعدی به صورت مفصل به آن پرداخته می‌شود. شایان توجه است که چنین غلظتی، پایین‌ترین غلظت گزارش شده برای تشکیل هر نوع بلور مایعی است. دلیل تشکیل فاز نماتیک در چنین غلظتی، نسبت منظری بسیار بالای صفحات اکسید گرافن (بالا تر از ۳۵۰۰۰ است) (شکل ۲). برای محاسبه نسبت منظری، صفحات دو بعدی تولید شده اکسید گرافن با استفاده از دستورالعمل داده شده در مقاله‌های پیشین روی زیرلایه‌های اکسید سیلیکون قرار داده شد. سپس تصاویر میکروسکوپ نوری (۲.الف) و

۱. Interfacial tension



شکل ۲. (الف) تصویر میکروسکوپ نوری صفحات دو بعدی اکسید گرافن، (ب) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی یک تک صفحه دو بعدی اکسید گرافن و (ج) نمودار توزیع نسبت منظری صفحات اکسید گرافن اندازه گیری شده برای بیش از ۲۰۰ نمونه و توزیع نرمال برازش شده.



شکل ۳. تغییرات (الف) سطح تصویر قطره و (ب) واکنش بین سطحی در میدان نوسانی انبساطی برای نمونه اکسید گرافن ۰/۲۵ گرم بر لیتر.

$$A = A_0 + \tilde{A} \sin(\omega t + \varphi_A), \quad (1)$$

$$\gamma = \gamma_0 + \tilde{\gamma} \sin(\omega t + \varphi_\gamma). \quad (2)$$

اکسید گرافن در غلظت ۰/۲۵ گرم بر لیتر آورده شده است. در ادامه می‌بایست این تغییرات را با استفاده از یک معادله سینوسی برازش کرد. برای هر کدام از تغییرات معادلاتی همانند معادله ۱ و ۲ خواهیم داشت.

که  $A$  و  $\gamma$  به ترتیب مساحت تصویر قطره و واکنش بین سطحی قطره،  $A_0$  و  $\gamma_0$  مقدار اولیه از مساحت تصویر قطره و

واکشی بین سطحی،  $\tilde{A}$  و  $\tilde{\gamma}$  به ترتیب مقدار دامنه نوسانات مساحت تصویر قطره و واکشی بین سطحی،  $\omega$  بسامد تغییرات  $\phi_i$  و اختلاف فاز است.

برای محاسبه مدول انبساطی سطح می‌توان از رابطه زیر استفاده کرد [۱۶].

$$E = \frac{d\gamma}{d\ln A}, \quad (3)$$

که  $\gamma$  واکشی بین سطحی و  $A$  مساحت تصویر قطره است. در دستگاه‌های نوسانی، مدول انبساطی سطحی یک مقدار مختلط است که از دو جزء حقیقی ( $E'$ ) که بیان کننده مدول ذخیره و جزء موهومی ( $E''$ ) که بیان کننده مدول اتلاف است تشکیل شده است.

$$E^* = E' + iE''. \quad (4)$$

اندازه  $E$  را می‌توان از رابطه ۵ به دست آورد.

$$|E| = A_s \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{A}}. \quad (5)$$

در شکل ۴ تغییرات مدول انبساطی بر حسب بسامد برای نمونه‌های اکسید گرافن در آب نشان داده شده است. باید در نظر گرفت که برای دستگاه‌های مایع و همسانگرد در محدوده بسامدهای بزرگ، میزان مدول ذخیره بیشتر از مدول اتلاف است. با کاهش بسامد مقدار مدول اتلاف و ذخیره برابر شده و در ادامه مقادیر مدول اتلاف بیشتر از مدول ذخیره می‌شود. این روند از مدول ذخیره و مدول اتلاف نشان دهنده رفتار مایع گونه است. هر چقدر شیب تغییرات مدول ذخیره در نواحی با بسامد پایین نزدیک‌تر به ۲ (حد رفتار ماکسول) باشد، رفتار دستگاه به رفتار مایعات کامل شبیه‌تر می‌شود و در ادامه با دور شدن از شیب ۲ و نزدیک‌تر شدن هر چه بیشتر به صفر، رفتار سیستمی به رفتار جامدات نزدیک‌تر می‌شود و دستگاه خصوصیات جامدگونه از خود نشان می‌دهد. برای نمونه اکسید گرافن با غلظت ۰/۰۱ گرم بر لیتر (شکل ۴. الف) در محدوده بسامد ۰/۷۵ هرتز شاهد تلاقی مدول ذخیره و اتلاف بوده و از طرف دیگر شیب تغییرات مدول ذخیره در بسامدهای پایین به ۱/۸۳ تقلیل یافته است. این موضوع نشان دهنده این است که به طور خاص در این نمونه با سطح بالایی از کنترل، به راحتی

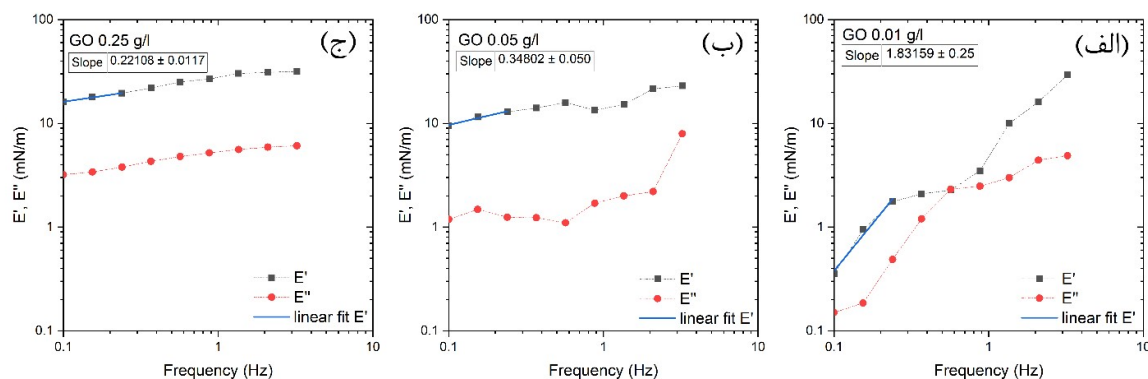
قادر به افشانه کردن و پوشش سطوح به دلیل جلوگیری از اغتشاشات رانشی که معمولاً در سیالات گرانرو مشاهده می‌شود، خواهیم بود. معمولاً در شاره‌های گرانرو بدون داشتن مؤلفه الاستیک، امکان افشانه کردن به دلیل از بین رفتن ساختار وجود ندارد. با افزایش غلظت اکسید گرافن شیب تغییرات مدول ذخیره و اتلاف در بسامدهای پایین کاهش می‌یابد که بیان کننده رفتار جامد گونه ماده است. همان طور که اشاره شد تشکیل ساختار ذرات اکسید گرافن حتی در مقادیر پایین منجر به نمایان شدن رفتار جامد گونه است. این نوع رفتار از نسبت منطقی بالای این ذرات نتیجه می‌شود.

همان طور که مشاهده می‌شود میزان مدول در بسامدهای پایین در کمترین مقادیر از اکسید گرافن نیز دستخوش تغییر شده است. این رفتار در مقادیر بالاتر از اکسید گرافن به گونه‌ای است که میزان این مدول در بسامدهای پایین مستقل از بسامد بوده و این بیان کننده رفتار جامد گونه از این نمونه است.

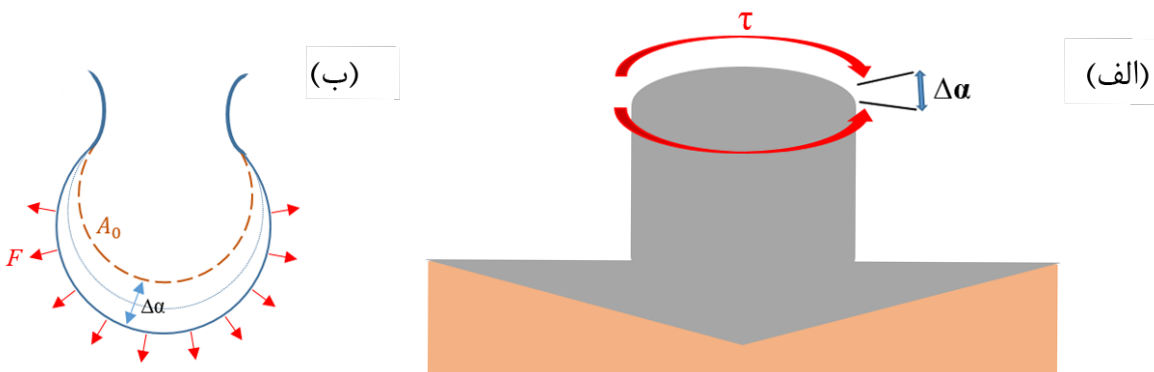
در ادامه به بررسی رئولوژی برشی این نمونه‌ها می‌پردازیم. در شکل ۵ طرحواره‌ای از نوع و جهت نیروهای اعمال شده بر نمونه طی آزمون‌های رئولوژی برشی (شکل ۵. الف) و رئولوژی انبساطی (شکل ۵. ب) نشان داده شده است. در آزمون رئولوژی برشی تنش‌ها به صورت برشی ( $\tau$ ) اعمال شده و نمونه در راستای اعمال تنش به مقدار  $\Delta\alpha$  دچار تغییر شکل می‌شوند. در نتیجه این اندازه‌گیری مقادیر گزارش شده برای نسبت تنش به کرنش، مدول برشی ( $G$ ) خواهد بود. در صورتی که، در آزمون رئولوژی انبساطی جهت نیرو به طور عمود ( $F$ ) بر سطح شاره بوده و تغییر شکل اعمال شده برابر تغییرات مساحت تصویر قطره باشد که خود متأثر از تغییر حجم قطره است. به همین خاطر نوع مدول محاسبه شده در این آزمون مدول کششی ( $E$ ) است.

### ۳.۳. رئولوژی برشی خطی و غیرخطی

مدول برشی مختلط بر حسب بسامد برای غلظت‌های متفاوت اکسید گرافن بیان کننده تحولاتی در ریز ساختار این ماده است (شکل ۶. الف). با افزایش غلظت به ۰/۰۵ گرم بر لیتر تغییر



شکل ۴. تغییرات مدول ذخیره و اتلاف بر حسب بسامد برای نانو سیال اکسید گرافن در آب در غلظت‌های متفاوت (نتایج حاصل از رئولوژی انبساطی سطح).

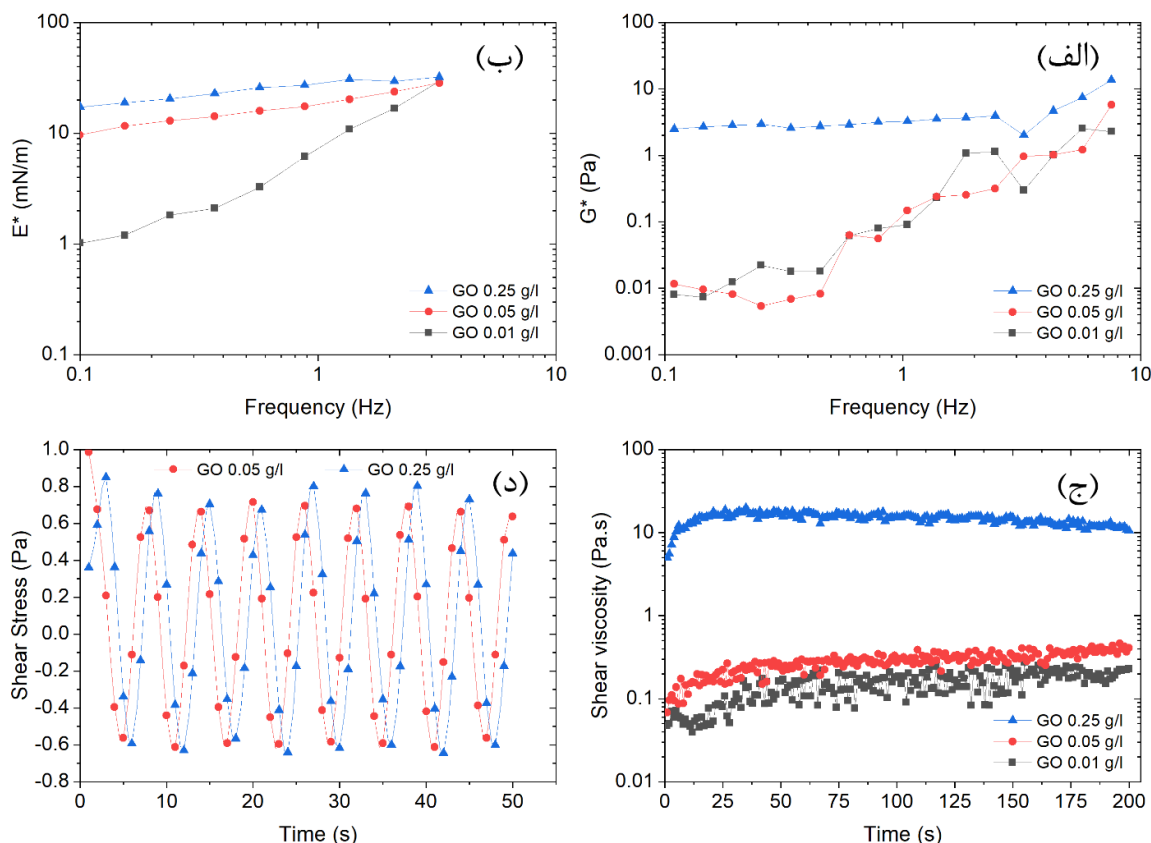


شکل ۵. نوع و جهت نیروها و کرنش اعمال شده بر نمونه در آزمون‌های رئولوژی (الف) برشی و (ب) انبساطی.

### ۳.۳. رئولوژی برشی خطی و غیرخطی

مدول برشی مختلط بر حسب بسامد برای غلظت‌های متفاوت اکسید گرافن بیان‌کننده تحولاتی در ریز ساختار این ماده است (شکل ۶. الف). با افزایش غلظت به ۰/۰۵ گرم بر لیتر تغییر ملموسی در مدول برشی مشاهده نمی‌شود اما افزایش غلظت به ۰/۲۵ گرم بر لیتر منجر به افزایش مدول در بسامدهای پایین شده و تغییرات آن تقریباً مستقل از بسامد است. این گونه رفتار ناشی از تشکیل شبکه ذرات در سیستم و رفتار ژل گونه است. با توجه به تصاویر نور قطبیده شده، تشکیل فاز نماتیک موجب پدیدار شدن این رفتار شده است. این رفتار نشان دهنده ازدحام ذرات و در نتیجه ژل شدن دستگاه، به دلیل برهم‌کنش‌های دافعه‌ای، است که توسط صفحات اکسید گرافن که در

همسایگی یکدیگر قرار گرفته اند تجربه می‌شود. در این منطقه رفتار جامدگونه (ژل ضعیف) توسط دستگاه در تمامی ثابت‌های زمانی مشاهده می‌شود که نشان از کند بودن بازآرایی دستگاه، در نتیجه وجود مدول الاستیک قابل توجه، است. در نتیجه این مرحله را می‌توان مرحله آستانه ورود به ناحیه مناسب برای فرایند ترریسی و سایر فرایندهای مناسب برای فراوری ژل‌های ضعیف دانست. با این حال داده‌های به دست آمده از رئولوژی برشی به تنهایی برای توضیح این موضوع کافی نیستند. برای به دست آوردن تصویری بهتر از نحوه شکل‌گیری فاز نماتیک، مدول انبساطی سطح مختلط اندازه‌گیری شد (شکل ۶. ب). باید توجه داشت که اندازه‌گیری این مدول با اندازه‌گیری پاسخ نیروی اعمالی در سطح مشترک مایع و هوا انجام می‌پذیرد و در



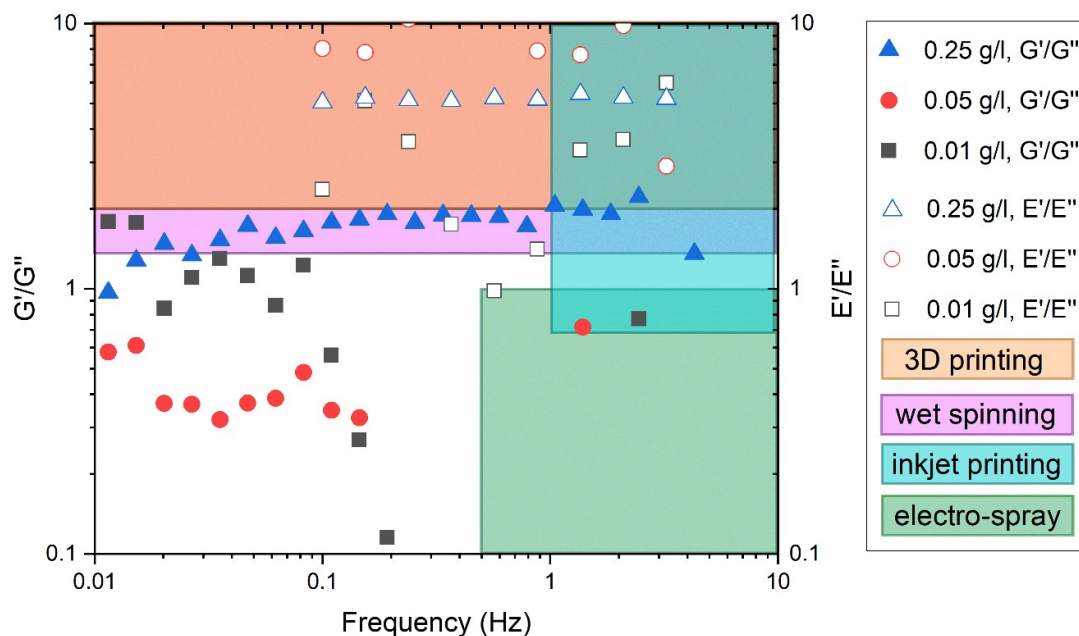
**شکل ۶.** (الف) تغییرات مدول مختلط با بسامد برای اکسید گرافن با غلظت‌های متفاوت، (ب) تغییرات مدول انبساطی مختلط در بسامدهای مختلف برای اکسید گرافن با غلظت‌های متفاوت، (ج) تغییرات و کشسانی برشی با زمان در سرعت برش ۰/۰۵ بر ثانیه برای اکسید گرافن با غلظت‌های متفاوت و (د) تغییرات گرانروی برشی بر حسب زمان در سرعت برش ۱۰ بر ثانیه.

نتیجه تصویر بهتری از چگونگی رفتار در فراوری این دستگاه‌ها به دست می‌آید. داده‌های به دست آمده از مدول انبساطی نشان دهنده استحکام بالاتر در فصل مشترک هوا-مایع حتی در غلظت پایین شروع ناحیه دو فاز (۰/۰۵ گرم بر لیتر) است. نکته جالب اینجاست که حتی در ناحیه همسانگرد، در بسامدهای بالا مدول به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. این موضوع نشان دهنده توانایی فراوری این ماده در بسامدهای بالاست.

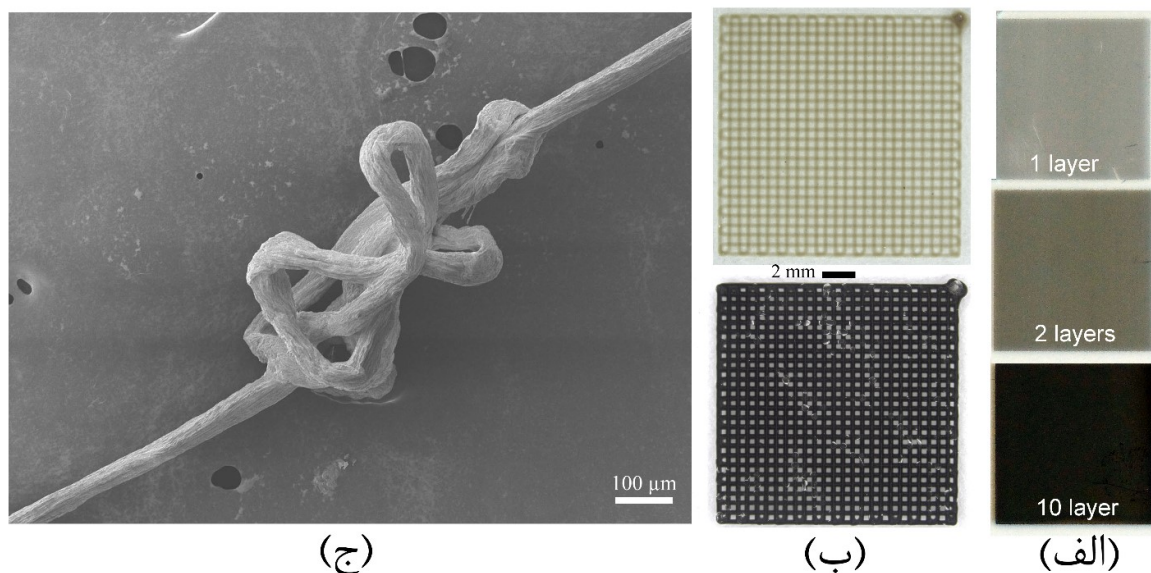
رفتار فازهای اکسید گرافن در غلظت‌های مختلف میدان‌های برشی گذرا بسیار جالب توجه است (شکل ۶ ج). این رفتار نیز متأثر از نوع ساختار ذرات است. همچنین ساختار

تعلیق در طی اعمال برش تغییر می‌کند. روند تغییرات گرانروی برشی با زمان در سرعت‌های برش بسیار پایین (۰/۰۵ بر ثانیه) در شکل ۶ ج آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود روند تغییرات گرانروی با زمان به غلظت وابسته است. به طور کلی، در دستگاه‌های حاوی ذرات نامتقارن، تحت میدان‌های برشی شاهد آرایش یافتگی ذرات هستیم. در صورتی که ماده قابلیت تشکیل فازهای بلور مایع را داشته باشد، در زمان‌های ابتدایی از اعمال برش، اندازه فازهای بلور مایع بزرگ‌تر شده و همگی در راستای جریان آرایش می‌یابند. این موضوع منجر به مقاومت شاره در جهت برش و افزایش گرانروی می‌شود. این روند افزایشی در غلظت‌های پایین نیز قابل مشاهده است و





شکل ۷. نمودار نسبت مدول‌های ذخیره به اتلاف بر حسب بسامد همراه با نواحی مناسب برای کاربردهای مختلف.



شکل ۸. تصاویر ساختارهای به دست آمده از (الف) چاپ دو بعدی، (ب) چاپ سه بعدی و (ج) تریسی اکسید گرافن.

پس از رسیدن به مقداری بیشینه، میزان گرانیوی روند کاهش می‌یابد. برای فازهای بلور مایع، با اعمال برش، ساختار به تنش تسلیم رسیده و نواحی بلور مایع فرو می‌پاشد. این اتفاق همانند

با افزایش غلظت شدت آن افزایش می‌یابد. مشابه این رفتار در دستگاه‌های بلور مایع مشاهده شده که تحت جریان برشی آرایش‌یافتگی در آنها زیاد می‌شود. در غلظت ۰/۲۵ گرم بر لیتر

(شکل ۷) و بر اساس آن ساختارهای دو فاز و بلور مایع اکسید گرافن با روش‌های مختلف صنعتی نظیر چاپ جوهر افشان، چاپ سه بعدی و ترریسی فراوری شدند (شکل ۸).

#### ۴. نتیجه‌گیری

طبق مطالعه انجام شده برای غلظت ۰/۰۱ گرم بر لیتر، دستگاه به صورت همسانگرد است که در صورت اعمال میدان الکتریکی نواحی کوچکی از فازهای بلور مایع در نمونه ایجاد می‌شود. با افزایش غلظت دستگاه به غلظت ۰/۰۵ گرم بر لیتر وارد ناحیه دو فاز (همسانگرد به همراه غیر همسانگرد) می‌شویم. در این نوع از ساختار مدول در نواحی با بسامد پایین افزایش قابل توجهی دارد که همین موضوع امکان استفاده از این دستگاه برای بعضی دستگاه‌های فراوری صنعتی را فراهم می‌کند. در غلظت ۰/۲۵ گرم بر لیتر تغییر فاز به فاز کامل بلور مایع به وجود می‌آید و مدول در نواحی با بسامد پایین تقریباً مستقل از بسامد (شیب خط مماس  $\sim 0/22$ ) است. در این ناحیه، امکان استفاده از روش‌های ساخت افزایشی نظیر ترریسی و چاپ سه بعدی برای اکسید گرافن وجود دارد.

فرایندی است که در اختلاط یک دستگاه تحت برش اتفاق می‌افتد. این پدیده از برهم‌کنش و تماس متقابل بین فازهای بلور مایع در حالت نمائیک نشأت می‌گیرد. در ادامه روند تغییرات گرانیوی برشی با زمان در سرعت برش بالا (۱۰ بر ثانیه) مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۶. د). تغییرات میزان گرانیوی در این سرعت برش برای همه غلظت‌ها (به دلیل تداخل منحنی‌ها فقط برای دو غلظت آورده شده است) به صورت نوسانی است. همان طور که اشاره شد، نواحی بلور مایع در میدان‌های برشی دچار تسلیم شده و میزان گرانیوی کاهش می‌یابد. با ادامه تنش، دستگاه به سمت بی‌نظمی (اختلاط ذرات و یکنواخت شدن) می‌رود. به نظر می‌رسد که این فرایند به دلیل میزان تنش منفی، به صورت خود به خودی انجام می‌شود. با ادامه برش، نواحی بلور مایع بار دیگر تشکیل شده و این امر منجر به افزایش گرانیوی می‌شود. این رفتار در فرایند ترریسی بسیار اهمیت دارد. در طراحی و ساخت رشته‌ساز می‌بایست طول و قطر رشته‌ساز را به گونه‌ای انتخاب کرد که رشته‌ها در حالتی که بیشترین آرایش‌یافتگی (نقطه بیشینه از گرانیوی) دارد منعقد و ریز ساختار آنها در حالت کاملاً آرایش یافته، تثبیت شود. با استفاده از این داده‌ها، محدوده‌های مورد نیاز به منظور استفاده از روش‌های مختلف ساخت تبیین شد.

#### مراجع

1. S H Aboutalebi, et al., *ACS Nano* **8**, 3 (2014) 2456.
2. Expanding our 2D vision. *Nature Reviews Materials* **1**, 11 (2016) 16089.
3. X Liu, et al., *Nature Nanotechnology* **15**, 4 (2020) 307.
4. X Liu and M C Hersam, *Nature Reviews Materials* **4**, 10 (2019) 669.
5. S H Aboutalebi, Processing graphene oxide and carbon nanotubes: routes to self-assembly of designed architectures for energy storage applications (2014).
6. Y Zhang, L Zhang, and C Zhou, *Accounts of Chemical Research* **46**, 10 (2013) 2329.
7. K S Novoselov, et al., *Science* **306**, 5696 (2004) 666.
8. S Yang, et al., *Advanced Materials* **32**, 10 (2020) 1907857.
9. J N Coleman, et al., *Science* **331**, 6017 (2011) 568.
10. S H Aboutalebi, et al., *Advanced Functional Materials*, **21**, 15 (2011) 2978.
11. M M Gudarzi, S H Aboutalebi, and F Sharif, "Graphene oxide-based composite materials", Wiley (2016) 314.
12. S Padmajan Sasikala, et al., *Chemical Society Reviews* **47**, 16 (2018) 6013.
13. M J Abedin, et al., *ACS Nano* **13**, 8 (2019) 8957.
14. S Naficy, et al., *Materials Horizons* **1**, 3 (2014) 326.
15. R Jalili, et al., *Advanced Functional Materials* **23**, 43 (2013) 5345.
16. F Ravera, G. Loglio, and V I Kovalchuk, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **15**, 4 (2010) 217.
17. S H Aboutalebi, et al., *Energy & Environmental Science* **4**, 5 (2011) 1855.
18. S H Aboutalebi, et al., *Advanced Energy Materials* **2**, 12 (2012) 1439.
19. J Schindelin, et al., *Nature Methods* **9**, 7 (2012) 676.