



საქართველოს ტექნიკური
უნივერსიტეტი
1922 წლიდან

სოფიო მიქაბერიძე

გრაფენით და მისი წარმოებულებით განმტკიცებული
პოლიმერული ნანოკომპოზიტების სინთეზი და კვლევა

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

სადოქტორო პროგრამა- ქიმია

შიფრი -0531

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი თბილისი, 0160, საქართველო

2024 წ

საავტორო უფლება © 2024 მიქაბერიძე სოფიო

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავცანით **სოფიო მიქაბერიძის** მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: **გრაფენით და მისი წარმოებულებით განმტკიცებული პოლიმერული ნანოკომპოზიტების სინთეზი და კვლევა და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო, ტექნოლოგიური და საბუნებისმეტყველო საუნივერსიტეტო სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.**

სამეცნიერო ხელმძღვანელები: პროფ. მამუკა მაისურაძე

ქიმიის დოქტ. ნათია ჯალაღონია

რეცენზენტი:

რეცენზენტი:

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
2024

ავტორი: სოფიო მიქაბერიძე

დასახელება: გრაფენით და მისი წარმოებულებით განმტკიცებული პოლიმერული ნანოკომპოზიტების სინთეზი და კვლევა

სადოქტორო პროგრამა: ქიმია

მისანიჭებელი კვალიფიკაცია: ქიმიის დოქტორი

სხდომა ჩატარდა: -----

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ ზემომოყვანილი დასახელების ნაშრომის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

ავტორის ხელმოწერა

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცულ მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა იმ მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

რეზიუმე

ახალი ათასწლეულის დასაწყისიდან "3D" კონცეფცია მყარად შემოვიდა ჩვენს ყოველდღიურ ცხოვრებაში. სამგანზომილებიანი ბეჭდვის ტექნოლოგიები გვამღვებს ახალ შესაძლებლობებს შემოქმედებაში, მეცნიერებაში, ტექნოლოგიასა და ყოველ-დღიურ ცხოვრებაში. 3D პრინტერი, ანუ სამგანზომილებიანი საბეჭდი დანადგარი უნიკალური თანამედროვე ხელსაწყოა, რომლის მეშვეობით უმცირესი, ნანოზომის დეტალებიდან დაწყებული, მაკრო და უზარმაზარი მოცულობის საგნების დაბეჭდვაცაა შესაძლებელი. 3D ბეჭდვის ტექნოლოგიაში თავდაპირველად კომპიუტერში იქმნება ობიექტის კონსტრუქციის ციფრული მოდელი, რომელიც დაკავშირებულია პრინტერთან და შესაბამისი ბრძანების მიცემის შედეგად იწყებს ფენა-ფენა პროდუქტის შექმნას. 3D ბეჭდვის უპირატესობები ჩვეულებრივთან შედარებით არის მაღალი სიჩქარე, სიმარტივე და შედარებით დაბალი ღირებულება. 3D პრინტერი აქტიურად გამოყენება სხვადასხვა ინდუსტრიაში: სამშენებლო ინდუსტრია, მედიცინა (მაგ., სხვადასხვა ორგანოების, ახალი თაობის პროთეზების დასამზადებლად), ავეჯის წარმოება (მაგ., სარესტავრაციო ნიმუშების მოდელირება და ზუსტი ანალოგის შექმნა), სათამაშო წარმოება (მაგ., სხვადასხვა ფიგურა და სამაგიდო თამაშები, წარწერები და ორნამენტები), კვების ინდუსტრია (მაგ., ურთულესი ფორმის შოკოლადების წარმოება), ტანსაცმლის და ფეხსაცმლის წარმოება (მაგ., ახალი, უჩვეულო მოდელების შექმნა) და სხვ.

გრაფენი ეს არის ერთი ატომის სისქის sp^2 ნახშირბადის კრისტალი. მისი ორგანოზომილებიანი სტრუქტურა ანიჭებს მას მრავალ უნიკალურ თვისებას, როგორცაა მაღალი იუნგის მოდული ($\sim 1 \text{ TPa}$), დიდი აქტიური ზედაპირის ფართობი (მაქსიმალური თეორიული მნიშვნელობა $\sim 2630 \text{ მ}^2/\text{გ}$), შესანიშნავი თბოგამტარობა ($\sim 3000\text{--}5000 \text{ ვ/მკ}$) და შესანიშნავი ელექტრული გამტარობა (აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის მონოფენებისთვის $\sim 102 \text{ სიმენს/მ}$). გრაფენის ფურცლები წარმატებით არის გამოყენებული შემავსებლად პოლიმერში, რათა გამოკვლეული იქნეს რა გავლენას ახდენს პოლიმერის მექანიკურ სიმტკიცეზე, ცეცხლგამძლეობაზე, ელექტროგამტარობაზე და სხვა თვისებებზე. თუმცა გრაფენი/პოლიმერული კომპოზიტების წინაშე დგება მთავარი პრობლემა ფაზური გაყოფა გრაფენის ფურცლებსა და პოლიმერს შორის სინთეზის პროცესში. სწორედ ფაზური გაყოფის და გრაფენის აგრეგაციის პრობლემის თავიდან აცილების მიზნით ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა გრაფენტან ერთად, გრაფენის ოქსიდი და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი. პოლიმერულ მატრიცად არჩეული იქნა პოლიდიმეთილსილოქსანი.

სადოქტორო ნაშრომში აღწერილია ნახშირბადის ნანოსტრუქტურების გამოყენებით პოლიმერული ნანოკომპოზიტების სინთეზი და კვლევა. პოლიმერულ მატრიცად გამოყენებული იქნა პოლიდიმეთილსილოქსანი, რომელსაც სხვადასხვა (მას.) კონცენტრაციით ემატებოდა გრაფენი, გრაფენის ოქსიდი და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი. ძირითადად გამოყენებული იქნა

ხსნარების შერევის და ნაღვლებების შერევის მეთოდები. მიღებული მასალების სტრუქტურულ-მორფოლოგიური კვლევა განხორციელდა ულტრაისფერი და ინფრაწითელი სპექტრული მეთოდებით, რამან სპექტროსკოპიით, რენდგენით, ელექტრონული მიკროსკოპით. ასევე შესწავლილი იქნა გრაფენი/პოლიმერული კომპოზიტის ელექტრული თვისებები.

Abstract

Since the beginning of the new millennium, the concept of "3D" has firmly entered our daily life. 3D printing technologies open up new possibilities for us in creativity, science, technology and everyday life. A 3D printer, or three-dimensional printing machine, is a unique modern tool with which the smallest ones, starting from parts with nanoparticles, can print macro and objects of a huge volume. In 3D printing technology, a digital model of the structure of an object is initially created in a computer, which interacts with a printer and, as a result of an appropriate command, begins to form a layer-by-layer product. The advantages of 3D printing over conventional printing are high speed, simplicity and relatively low cost. A 3D printer is actively used in various industries: construction, medicine (for example, for the manufacture of various organs, new generation prostheses), furniture manufacturing (for example, furniture), Reconstruction of modeling models and creating accurate analogies), toy manufacturing (for example, Various figurines and board games, inscriptions and decorations), the food industry (for example, the food industry), the production of complex shaped candies), the production of clothes and shoes (for example, carbohydrates), the creation of new, unusual models), etc.

Graphene It is a single atom thick sp² carbon crystal. Its two-dimensional structure gives it many unique properties, such as high Young's modulus (~1 TPa), large active surface area (maximum theoretical value ~2630 m²/g), excellent thermal conductivity (~3000–5000 V/μ), and excellent electrical conductivity (for regenerated graphene oxide monolayers ~102 siemens/m). Graphene sheets have been successfully used as fillers in polymers to investigate how they affect the polymer's mechanical strength, fire resistance, electrical conductivity, and other properties. However, the main problem faced by graphene/polymer composites is phase separation between graphene sheets and polymer during the synthesis process. In order to avoid the problem of phase separation and graphene aggregation, we used graphene oxide and regenerated graphene oxide together with graphene. Polydimethylsiloxane was chosen as the polymer matrix.

The doctoral thesis describes the synthesis and research of polymer nanocomposites using carbon nanostructures. Polydimethylsiloxane was used as a polymer matrix, to which graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide were added in different (mass) concentrations. The methods of mixing solutions and mixing solutions were mainly used. The structural and morphological research of the obtained materials was carried out by ultraviolet and infrared spectral methods, Raman spectroscopy, X-ray, electron microscopy. The electrical properties of the graphene/polymer composite were also studied.

შინაარსი

შესავალი	16
1. ლიტერატურის მიმოხილვა	18
1.1. 3D ბეჭდვის ტექნოლოგია	18
1.2. ნახშირბადის ნანოსტრუქტურები	20
1.2.1. გრაფენი	22
1.2.2. გრაფენის ოქსიდი.....	26
1.2.3. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი.....	31
1.2.4. ნახშირბადის ნანომილები.....	34
1.3. პოლიდიმეთილსილოქსანი	37
1.4. პოლიმერული ნანოკომპოზიტები.....	39
1.4.1. In Situ სინთეზი.....	42
1.4.2. ხსნარების შერევის მეთოდი.....	43
1.4.3. დნობით შერევის მეთოდი	44
2. ექსპერიმენტული ნაწილი.....	45
2.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია.....	45
2.2. ულტრაიისფერი სპექტროსკოპია	46
2.3. რამან სპექტროსკოპია.....	48
2.4. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი	49
2.4.1. ელექტრო-მაგნიტური თვისებების გაზომვის ტექნიკა.....	52
2.4.2. ფხვნილების გრანულაცია	52
2.4.2. დინამიური მექანიკური ანალიზი	53
2.5. მასალათა კვლევა	54
2.5.1. სიმკვრივის განსაზღვრა.....	56
2.5.2. თერმოგრავიმეტრული ანალიზი.....	56
2.5.3. დინამიური მექანიკური ანალიზი	57
2.5.4. ელექტროფიზიკური მახასიათებლების გაზომვა.....	58
3. შედეგები და მათი განსჯა.....	59
3.1. გრაფენის და მისი წარმოებულების სინთეზი	59
3.1.1. მოდიფიცირებული ჰამერსის მეთოდი.....	60
3.1.2. გრაფენის ოქსიდის სინთეზის ინტერკალაციის მეთოდი	62

3.1.3. გრაფენის ოქსიდის გრანულაცია	67
3.1.4. ალდგენილი გრაფენის ოქსიდის სინთეზი	68
3.1.5. გრაფენი/პოლიმერული ძაფების წარმოება.....	72
3.2. პოლიმერული კომპოზიტების სინთეზი.....	74
3.2.1. გრაფენი/PDMS ნანოკომპოზიტის სინთეზი	76
3.3. გრაფენის სტრუქტურების შემცველი პოლიმერული	82
კომპოზიტების ელექტრო-მაგნიტური თვისებები	82
3.4. ბაზრის კვლევა გრაფენის ირგვლივ	90
დასკვნა.....	95
გამოყენებული ლიტერატურა	97

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. გრაფენის სტრუქტურების ფიზიკური თვისებები	75
ცხრილი 2. პოლიმერული ნანოკომპოზიტების თერმული თვისებები.....	80
ცხრილი 3. გრაფენი/PDMS ნანოკომპოზიტების ელექტრული თვისებები	85
ცხრილი 4. გრაფენი/PDMS/ABS ელექტრული თვისებები	87
ცხრილი 5. გრაფენი/ფერიტი/PDMS/ABS ელექტრული თვისებები	88

სურათების ნუსხა

სურათი 1. FDM ტექნოლოგიით დამზადებული ნიმუშები	18
სურათი 2. SLA ტექნოლოგიით დამზადებული ნიმუშები	19
სურათი 3. SLM ტექნოლოგიით დამზადებული ნიმუშების მაგალითები	20
სურათი 4. ნახშირბადის ნანოქაფის მიკროგრაფიული სურათი	21
სურათი 5. გრაფენის ნანოფურცელი	22
სურათი 6. ნახშირბადის ორბიტალები გრაფენში	26
სურათი 7. სიგმა და პი ბმები გრაფენში	26
სურათი 8. გრაფენის ოქსიდის სტრუქტურული მოდელები	28
სურათი 9. გრაფენის ოქსიდის ფორმულები	28
სურათი 10. გრაფენის ოქსიდის დეკანის და შოლც-ბოემის ფორმულა	28
სურათი 11. გრაფენის ოქსიდის ლერფ-კლინოვსკის სტრუქტურა	28
სურათი 12. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი	31
სურათი 13. ნახშირბადის ნანომილაკების მიკროგრაფიული სურათი	36
სურათი 14. პოლიდიმეთილსილოქსანის სტრუქტურა	38
სურათი 15. ინფრაწითელი სპექტროფოტომეტრი	46
სურათი 16. კიუვეტაზე დაფუძნებული UV დიაგრამა	48
სურათი 17. დიფრაქტომეტრი DRON-3M	50
სურათი 18. პოლარიზებული მიკროსკოპი	50
სურათი 19. ელექტრონული მიკროსკოპი	51
სურათი 20. ელ. გამოსხივების შთანთქმის გამზომი მოწყობილობა	52
სურათი 21. ლაბორატორიული გრანულატორი	53
სურათი 22. დინამიური მექანიკური ანალიზატორი	57
სურათი 23. ელექტროფიზიკური მახასიათებლების გამზომი ხელსაწყო	58

სურათი 24. სარეაქციო ნარევი: სინთეზური გრაფიტი- $\text{NaNO}_3\text{-KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$	61
სურათი 25. გრაფენის ოქსიდის რენტგენოგრამა	62
სურათი 26. გრაფენის ოქსიდის რამანის სპექტრი.....	63
სურათი 27. ნანონაწილაკების ზომები ლაზერული ნანომზომით.....	64
სურათი 28. გრაფენის ოქსიდის მიკროგრაფიული სურათი	65
სურათი 29. გრაფენის ოქსიდის EDS	66
სურათი 30. გრაფენის ოქსიდის და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის FTIR	67
სურათი 31. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის მიკროგრაფიული სურათი	68
სურათი 32. გრაფენის ოქსიდის (სუსპენზია).....	69
სურათი 33. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის ულტრაისფერი სპექტრი.....	69
სურათი 34. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის მიკროგრაფიული სურათი	70
სურათი 35. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის EDS	71
სურათი 36. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის რამანი	71
სურათი 37. პოლიმერული ძაფების საწარმოებელი ექსტრუდერი.....	72
სურათი 38. პოლიმერული ძაფები	74
სურათი 39. გამზადებული პოლიმერული ძაფები.....	77
სურათი 40. გრაფენის სტრუქტურების PDMS ნანოკომპოზიტების XRD	78
სურათი 41. პოლიდიმეთილსილოქსანის TGA და DSC.....	79
სურათი 42. პოლიმერული ნანოკომპოზიტის TGA და DSC	79
სურათი 43. გრაფენი/PDMS ნანოკომპოზიტის მიკროგრაფიული სურათი ...	80
სურათი 44. გრაფენი/PDMS ნანოკომპოზიტის მიკროგრაფიული სურათი	81
სურათი 45. დინამური მექანიკური ანალიზი.....	82
სურათი 46. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი/PDMS ნანოკომპოზიტების TGA	82
სურათი 47. გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტის მიკროსურათი	85
სურათი 48. პოლიმერული ნანოკომპოზიტების TGA.....	86

სურათი 49. გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანი კომპოზიტის ელ.გამოსხი 89

სურათი 50. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის ხარისხი 89

სურათი 51. შთანთქმის ხარისხი გრაფენი/ფერიტი/PDMS კომპოზიტის..... 90

სქემების ნუსხა

სქემა 1. გრაფენის სინთეზი ჰამმერსის მეთოდით.....	24
სქემა 2. გრაფენის სინთეზი მოდიფიცირებული ჰამმერსის მეთოდით	24
სქემა 3. ფუნქციური ჯგუფების შემცველი გრაფენის ოქსიდი	27
სქემა 4. გრაფენის ოქსიდის ეპოქსიდური ჯგუფის აღდგენის მექანიზმი	33
სქემა 5. პოლიმერში ნაწილაკების დისპერსიის და განაწილების სქემა	41
სქემა 6. In Situ პოლიმერიზაციის რეაქცია	43
სქემა 7. ხსნარის შერევის სქემატური ილუსტრაცია	43
სქემა 8. დნობის შერევის მეთოდის სქემატური ილუსტრაცია	44
სქემა 9. ულტრაიისფერი სპექტროსკოპის მეთოდის პრინციპი	47
სქემა 10. რამანის მეთოდი	49
სქემა 11. გრაფენის სტრუქტურების სინთეზის მეთოდების სქემა.....	60
სქემა 12. გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტის მომზადების მეთოდი .	76
სქემა 13. გრაფიტის ქიმიური დაჟანგვა.....	91
სქემა 14. გრაფენის გაყიდვების სქემა (აზია).....	91
სქემა 15. გრაფენის გაყიდვების სქემა (ამერიკა,ევროპა)	92
სქემა 16. პოლიდიმეთილსილოქსანის გაყიდვების სქემა	94

გამოყენებული აბრევიატურა

3D – სამგანზომილებიანი

FDM – დნობით მოდელირება

SLM - ლაზერული სტერეოლითოგრაფია

SLM - შერჩევითი ლაზერული ლღობა

FDA - აშშ-ს სურსათისა და წამლების ადმინისტრაცია

PVC - პოლივინილის ქლორიდი

PDMS - პოლიდიმეთილსილოქსანი

XRD -რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

FTIR -ინფრაწითელი სპექტროსკოპია

TGA - თერმოგრავიმეტრიული ანალიზი

EDS - ელექტრო დისპერსიული სპექტროსკოპი

უი -ულტრაიისფერი სპექტროსკოპია

დისტ. - დისტილირებული

მადლიერება

მინდა მადლობა გადავუხადო საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტსა და სოხუმის ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტს, იმისათვის, რომ მომცეს საშუალება ჩემი სადისერტაციო კვლევა ჩამეტარებინა.

ასევე, რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს დაფინანსებული დოქტორანტების კვლევითი გრანტისათვის PHDF – 22-575.

შესავალი

ახალი ათასწლეულის დასაწყისიდან „3D“ კონცეფცია მტკიცედ შემოვიდა ჩვენს ყოველდღიურ ცხოვრებაში. 3D ბეჭდვის ტექნოლოგიები გვიხსნის ახალ შესაძლებლობებს შემოქმედებით, მეცნიერებაში, ტექნოლოგიასა და ყოველდღიურ ცხოვრებაში. 3D პრინტერი, ან სამგანზომილებიანი საბეჭდი მანქანა, უნიკალური თანამედროვე ხელსაწყოა, რომლითაც შეგვიძლია დავბეჭდოთ, როგორც მცირე, ასევე დიდი ზომის ობიექტები. 3D ბეჭდვის ტექნოლოგიაში თავდაპირველად კომპიუტერში იქმნება ობიექტის სტრუქტურის ციფრული მოდელი, რომელიც ურთიერთქმედებს პრინტერთან და შესაბამისი ბრძანების შედეგად იწყებს ფენა-ფენა პროდუქტის ფორმირებას. 3D ბეჭდვის უპირატესობა ჩვეულებრივ ბეჭდვასთან შედარებით არის მაღალი სიჩქარე, სიმარტივე და შედარებით დაბალი ღირებულება [1,2].

3D ბეჭდვაში ყველაზე ხშირად გამოყენებული პოლიმერებია აკრილონიტრილბუტადიენ სტიროლი, პოლილაქტის მჟავა და პოლიურეთანები. მიუხედავად ამისა, აღსანიშნავია, რომ ეს 3D ბეჭდვის ტექნოლოგიაში გამოყენებული პოლიმერების რიცხვი ლიმიტირებულია და ასევე შეზღუდულია დაბეჭდილი ნაწილების მექანიკური თვისებები [3,4].

შესაძლებელია კომპოზიციური მასალების განვითარება მექანიკური თვისებების გაუმჯობესების მიზნით, რისთვისაც ხდება სხვადასხვა ნანოშემავსებლების მცირე რაოდენობით დამატება პოლიმერულ მატრიცაში. შემავსებლად გამოიყენება ისეთი ნანომასალები, როგორებიცაა ნახშირბადის ნანომილები, ნანომავთულები და ნანონაწილაკები [5].

ინფორმაციის საკმაოდ შეზღუდული რაოდენობაა ხელმისაწვდომი ღია სამეცნიერო ლიტერატურაში, სადაც განვითარებულია პოლიდიმეთილსილოქსანის ფუძეზე მიკრო და ნანოკომპოზიტები. აქედან გამომდინარე სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ნახშირბადის ნანოსტრუქტურა/პოლიდიმეთილსილოქსანის კომპოზიტის სინთეზი ხსნარების შერევის

და ნალღობების შერევის (ექსტრუზიის) მეთოდებით. მიზნიდან გამომდინარე სინთეზირებული იქნა შემდეგი მასალები:

- გრაფენის და გრაფენის ოქსიდი. ამ შემთხვევაში გამოყენებული იქნა ჰამმერსის მოდიფიცირებული მეთოდები.
- ალდგენილი გრაფენის ოქსიდი. ჰამმერსის მოდიფიცირებული მეთოდით მიღებული გრაფენის ოქსიდის ალდგენა განხორციელდა ულტრაბგერითი დამუშავებით.
- გრაფენის სტრუქტურების შემცველი პოლიდიმეთილსილოქსანის კომპოზიტი. პოლიმერში გრაფენის სტრუქტურების დამატება ხდებოდა 1-12%.

მიღებული მასალების სტრუქტურების, მორფოლოგიის და ელექტრული თვისებების შესასწავლად გამოყენებული იქნა სხვადასხვა ტექნიკები.

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. 3D ბეჭდვის ტექნოლოგია

სამ-განზომილებიანი (3D) ბეჭდვა ხშირად მიიჩნევა დანამატებით წარმოების სინონიმად. 3D ბეჭდვა იწყება ვირტუალური დიზაინის შექმნით კომპიუტერში სპეციალური პროგრამის გამოყენებით (CAD software) [6]. შემდეგ ეს დიზაინი გარდაიქმნება კომპიუტერში წაკითხვად ფორმატად, სადაც აღწერილია ობიექტის დეტალები. არსებობს 3D ბეჭდვის რამდენიმე სახეობა მაგრამ მათგან ყველაზე მნიშვნელოვანი და გავრცელებული მეთოდებია [7]:

დნობით მოდელირება (FDM) მსოფლიოში ყველაზე გავრცელებული ტექნოლოგიაა 3D ბეჭდვაში (სურათი 1). მისი საშუალებით შესაძლებელია ნაკეთობების გამოზრდა როგორც სახლის უბრალო პრინტერების, ისე დიდი სიზუსტის საწარმოო სისტემებით. მისი პრინციპი მდგომარეობს წინასწარ გამდნარი პლასტიკური ძაფით ნაკეთობის ფენებათ გამოზრდაში. ამ მეთოდით შესაძლოა საუკეთესო მექანიკური თვისებების (სიმტკიცე, ცვეთამდეგობა, მოქნილობა) მქონე დიდი ზომის ნაკეთობების ჩამოსხმა. ხასიათდება შემდეგი უპირატესობებით: ცვეთამდეგობა, დაბალი თვითღირებულება, შემდგომი დამუშავების ფართო შესაძლებლობა [8,9].



სურათი 1. FDM ტექნოლოგიით დამზადებული ნიმუშები

წარმოდგენილია მაღალი სიმტკიცის თერმოპლასტიკური პოლიეთერიმიდის ნიმუშები.

ამჟამად დნობით მოდელირების სისტემის მიერ წარმოებული პროდუქციის 51% არის პოლიმერ-პლასტმასის ტიპის ძაფები. ეს იმიტომ ხდება, რომ ამ მასალებს არა მხოლოდ აქვთ საკმარისი კრიტერიუმები გამოსაყენებლად და შესამუშავებლად, არამედ ხელს უწყობენ პროდუქტების წარმოების FDM პროცესები გახადონ უფრო მართვადი და ოპტიმალური.

ლაზერული სტერეოლითოგრაფია (SLA) 3D ბეჭდვის ტექნოლოგია (სურათი 2), რომელიც ემყარება ლაზერის სხივების მოქმედებით თხევადი მასალის (ფოტოპოლიმერის) ფენებად გამყარებას. ფოტოპოლიმერის გამყარების ხარისხი კი, თავის მხრივ, დამოკიდებულია ულტრაიისფერი ტალღების დიაპაზონსა და დასხივების ხანგრძლივობაზე [10].

ამ მეთოდს გააჩნია მთელი რიგი უპირატესობები: ნებისმიერი სირთულის, თხელკედლიანი დეტალის დამზადება, ზედაპირის მაღალი ხარისხი, დიდი ზომის სამუშაო კამერა სხვა ტიპის პრინტერებთან შედარებით, მასალის ხარჯვის დაბალი პროცენტი და საწარმოო ხმაურის დაბალი დონე. SLA 3D ბეჭდვის ტექნოლოგია ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში, ხელოვნებაში, კვების ინდუსტრიაში და სხვ. [11].



სურათი 2. SLA ტექნოლოგიით დამზადებული თხევადი ეპოქსიდის ნიმუშები

შერჩევითი ლაზერული ლობა (SLM) - ინოვაციური ტექნოლოგიაა (სურათი 3) მეტალური ფხვნილის ლაზერით შეღობის გზით რთული ნაკეთობების დასამზადებლად [12].

მისი დახმარებით ქმნიან არა მარტო მათემატიკურად გათვლილ უზუსტეს დატალეებს, არამედ განურჩეველ კონსტრუქციებს, რომლებიც ექსპლუატაციისას იცვლიან გეომეტრიას. ამ მეთოდს გააჩნია მთელი რიგი უპირატესობები, როგორებიცაა რთული გეომეტრიის, შიდა არხებისა და სივრცის მქონე, მცირე მასის ნაკეთობების დაბეჭდვა და საწარმოო მასალების ეკონომია [13,14].



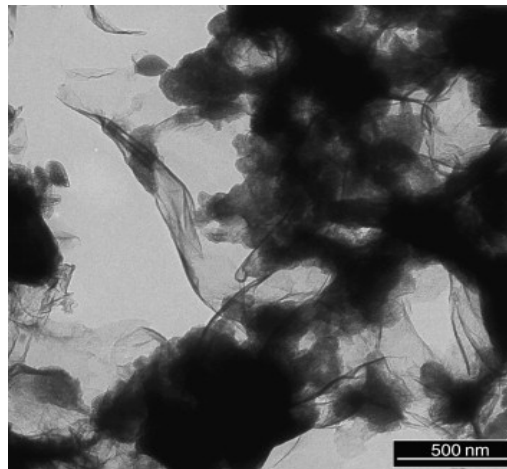
სურათი 3. SLM ტექნოლოგიით დამზადებული თერმოპლასტური პოლიურეთანის ნიმუშების მაგალითები

1.2. ნახშირბადის ნანოსტრუქტურები

ნახშირბადი მეოთხე ყველაზე გავრცელებული ქიმიური ელემენტია სამყაროში მასის მიხედვით წყალბადის, ჰელიუმის და ჟანგბადის შემდეგ. ადრეულ პერიოდში ქიმიკოსებს სჯეროდათ, რომ ნახშირბადის შემცველი ნივთიერებები მხოლოდ ბიოლოგიურმა ორგანიზმებმა უნდა შექმნან. 1828 წელს წარმატებით იქნა სინთეზირებული ლაბორატორიაშიც შარდოვანა, რითაც გაბათილდა ზემოაღნიშნული არგუმენტები. 1828 წლის შემდეგ კი ორგანული ქიმია გამოეყო ტრადიციით განსაზღვრულ სფეროს (მხოლოდ

ბიოლოგიური ორგანიზმების მიერ წარმოებული) და გაფართოვდა ნახშირბადოვანი მასალების ქიმიის სახით. ნახშირბადის ნანოსტრუქტურები აერთიანებს სხვა ქიმიურ ელემენტებს და გვიჩვენებს მათი გამოყენების პოტენციალს მრავალფეროვან სფეროებში. ამჟამად, ნახშირბადის ნანონაწილაკები, როგორც ნანოშემავსებლები, ფართოდ გვხვდება თანამედროვე ტექნოლოგიების კომერციულ პროდუქტებში [15].

გარდა ამისა, მნიშვნელოვანია ნახშირბადის ნანოქაფი (სურათი 4.), რომელმაც შესაძლოა მოახდინოს უზარმაზარი გავლენა ახლო და შორეულ მომავალში მათი უნიკალური ფუნქციური თვისებების გამო (ფიზიკური, მექანიკური და ელექტრული თვისებები და თბოგამტარობა).



სურათი 4. ნახშირბადის ნანოქაფის მიკროგრაფიული სურათი

ნახშირბადის ნანოსტრუქტურების დიდი მოცულობით სინთეზის ერთერთი გავრცელებული მეთოდია ქიმიური ორთქლით დაფენა (CVD). თუმცა, ნახშირბადის ნანოსტრუქტურების წარმოება ამ მეთოდით საკმაოდ ძვირი ჯდება ეს არის ძირითადი მიზეზი, რის გამოც კომერციულ პროდუქტებში ნახშირბადის ნანონაწილაკების გამოყენება ფერხდება; ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ნახშირბადის ნანონაწილაკების სინთეზის უფრო ეფექტური და იაფი პროცესების შემუშავება არის აუცილებელი [16].

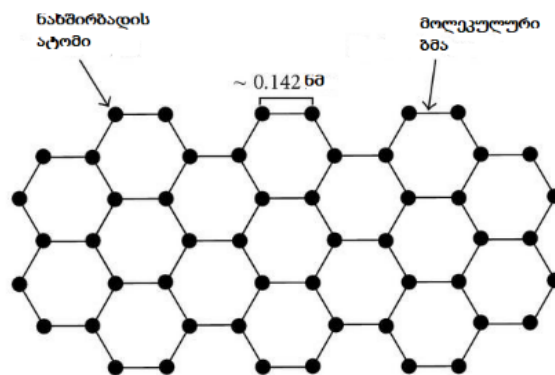
ნახშირბადის ნანონაწილაკების წარმოების მაღალმა ღირებულებამ აიძულა მკვლევრები მთელ მსოფლიოში შეემუშავებინათ უფრო ეფექტური მეთოდები, რომლებიც ასევე შესაფერისია მოცულობითი წარმოებისთვის. ამ

მიზნით შემუშავებულია თერმული კარბონიზაციისა, ჰიდროთერმული და ელექტროქიმიური მეთოდები;

1.2.1. გრაფენი

გრაფენი (სურათი 5) არის ნახშირბადის ალოტროპი, რომელიც შედგება ატომების ერთი ფენისგან განლაგებულ ორგანოზომილებიან ნანოსტრუქტურაში [17].

სახელწოდება მომდინარეობს გრაფიტიდან, გრაფენის სტრუქტურა არც თუ ისეთი რთულია, გრაფენი ძალიან ეფექტურად ატარებს სითბოს და ელექტროენერგიას თავისი სიბრტყის გასწვრივ. მეცნიერები ათწლეულების განმავლობაში აკვირდებოდნენ გრაფენის პოტენციურ არსებობას და წარმოებას.



სურათი 5. გრაფენის ნანოფურცელი

2004 წელს ეს მასალა თავიდან იქნა შესწავლილი მანჩესტერის უნივერსიტეტში ანდრე გეიმისა და კონსტანტინე ნოვოსელოვის მიერ. 2010 წელს მათ მიენიჭათ ნობელის პრემია ფიზიკაში „გრაფენის შესახებ ჩატარებული ინოვაციური ექსპერიმენტებისთვის“. ამის შემდეგ გრაფენი გახდა ღირებული და სასარგებლო ნაწარმსა. მისი ფიზიკური თვისებებიდან აღსანიშნავია: ელექტრული გამტარობა, მაღალი მექანიკური სიმტკიცე და გამჭვირვალობა [18].

IUPAC რეკომენდაციას უწევს სახელწოდების „გრაფიტის“ გამოყენებას სამგანზომილებიანი მასალისთვის და „გრაფენის“ მხოლოდ მაშინ, როდესაც

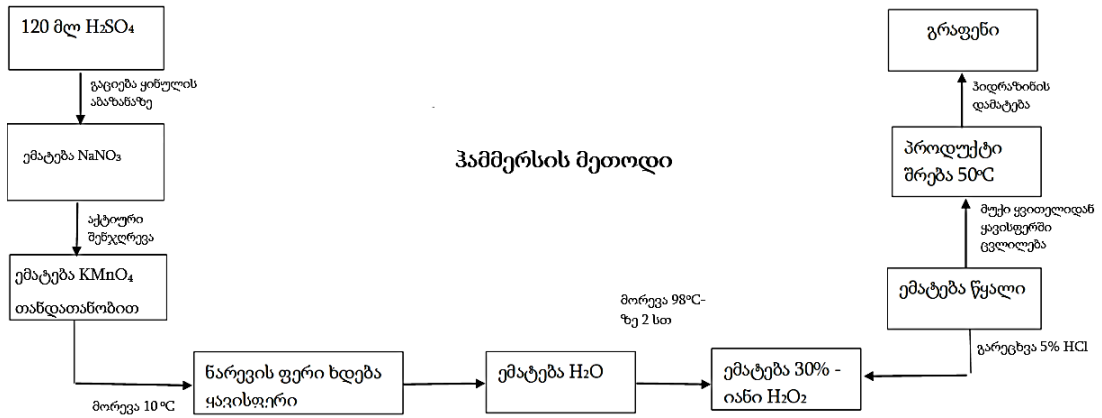
განიხილება ცალკეული ფენების რეაქციები, სტრუქტურული ურთიერთობები ან სხვა თვისებები. არსებობს რამდენიმე კომპანია, რომლებიც აწარმოებს გრაფენით განმტკიცებულ 3D ბეჭდვის მასალებს, მათ შორისაა Angstrom Materials და Graphene 3D Labs.

გრაფენის სინთეზი- გრაფენის სინთეზში გამოიყენება რამდენიმე მეთოდი. მეთოდები მოიცავს მექანიკურ აქერცვლას (Huang et al. 2011), ქიმიურ აქერცვლას (Stankovich et al. 2007), თერმულ აქერცვლას (McAllister et al. 2007; Schniepp et al. 2006), ელექტროსტატიკური დაფენა (Sidorov et al.) ქიმიური ორთქლით დაშლა (Kim et al. 2009; Reina et al. 2009), თერმული დაშლა ლითონის ზედაპირზე (Huc et al. 2008) და დაჟანგვით აქერცვლა (Brodie 1859; Hummers and Offeman 1958).

გრაფენის ნანოფურცლები პირველად იქნა მიღებული მექანიკური აქერცლიდან, მაგრამ ამ მეთოდში ხშირია გარკვეული სირთულეები, როგორცაა წერტილოვანი დეფექტის ფორმირება. ამ მეთოდით მიღებული გრაფენი არასოდეს დევს ერთ სიბრტყეში. აქერცვლა არის გრაფენის ფურცლების სინთეზის ერთ-ერთი გზა უფრო დიდი მოცულობით წარმოებისთვის. ამ ტექნიკის ყველაზე გავრცელებული ნაკლი არის გვერდითი პროდუქტების წარმოება, რომლებიც აბინძურებენ გრაფენის ფენებს. ასევე რთულია ბაზალური სიბრტყის დეფექტების თავიდან აცილება. სხვადასხვა ორგანული გამხსნელები იქნა შესწავლილი გრაფენის ოქსიდის გასასუფთავებლად, რასაც მოჰყვება თერმული აღდგენა. ამ ტექნიკამ შესაძლოა გამოიწვიოს ფართომასშტაბიანი წარმოების განვითარება რთული ერთსაფეხურიანი პროცესით [19].

დაჟანგვით აქერცვლის მეთოდი პირველად შემოთავაზებული იქნა სტაუნდმაიერის, ბროდის და ჰამმერსის მიერ. ჰამმერსის მეთოდში გრაფიტის დაჟანგვა მიიღწევა როგორც სურათზე ნაჩვენები. ჰიდრაზინის გამოყენებით კი ხდებოდა გრაფენის ოქსიდის აღდგენა გრაფენამდე. ჰამმერსის მეთოდს გააჩნია შემდეგი უპირატესობები: სინთეზის მეთოდი არის შედარებით

უსაფრთხო, სახიფათო $KClO_3$ -ის ნაცვლად გამოყენებულია $KMnO_4$, ხოლო მჟავური ორთქლის წარმომქნელი HNO_3 ჩანაცვლებულია $NaNO_3$ -ით [20].



სქემა 1. გრაფენის სინთეზი ჰამმერსის მეთოდით

ამის შემდეგ შემუშავებულია ბევრი ახალი მეთოდი, რომელიც მოხსენიებულია როგორც ჰამმერსის მოდიფიცირებული მეთოდი [21].

ერთ-ერთი გულისხმობს ჰამმერსის მეთოდის გაუმჯობესებას $NaNO_3$ -ის გამორიცხვით და გამოყენებული $KMnO_4$ -ის რაოდენობის გაზრდით.



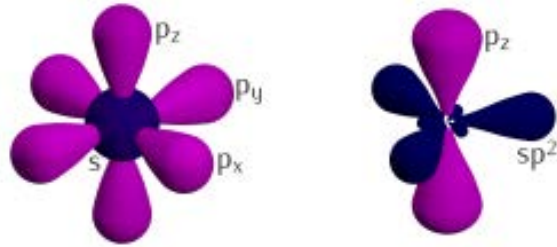
სქემა 2. გრაფენის სინთეზის სქემა მოდიფიცირებული ჰამმერსის მეთოდით

გრაფენის ქიმიური თვისებები- გრაფენს აქვს მაღალი აქტიური ზედაპირის ფართობი - 2630 მ²/გ. ეს ბევრად აღემატება ნახშირბადს (როგორც წესი, 900 მ²/გ-ზე ნაკლები). გრაფენი არის ნახშირბადის (ან მყარი მასალის)

ერთადერთი ფორმა, რომელშიც ყველა ატომი ხელმისაწვდომია ქიმიური რეაქციისთვის ორი მხრიდან (2D სტრუქტურის გამო). გრაფენის ფურცლის კიდეებზე მდებარე ატომებს აქვთ განსაკუთრებული ქიმიური აქტიურობა. გრაფენი იწვის ძალიან დაბალ ტემპერატურაზე (მაგ., 350 °C (620 K)). გრაფენი ჩვეულებრივ მოდიფიცირებულია ჟანგბადის და აზოტის შემცველი ფუნქციური ჯგუფებით და ანალიზდება ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით და რენტგენის ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპიით. 2013 წელს სტენფორდის უნივერსიტეტის ფიზიკოსებმა განაცხადეს, რომ ერთშრიანი გრაფენი ასჯერ უფრო ქიმიურად აქტიურია ვიდრე სქელი მრავალშრიანი ფურცლები.

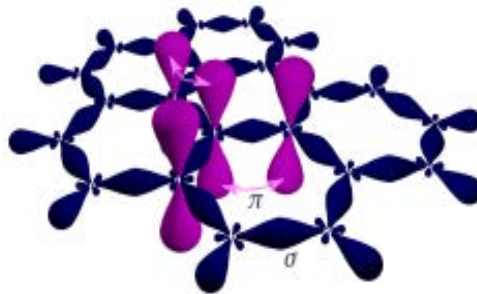
გრაფენის ქიმიური მოდიფიკაცია- გრაფენის ხსნადი ფრაგმენტები შეიძლება დამზადდეს ლაბორატორიაში მისი ქიმიური მოდიფიკაციის გზით. პირველ რიგში მიკროკრისტალური გრაფიტი მუშავდება გოგირდმჟავას და აზოტმჟავას ნარევით, შედეგად წარმოიქმნება კარბოქსილის ჯგუფები მათ კიდეებზე. ისინი გარდაიქმნება მჟავა ქლორიდის ჯგუფებად თიონილ ქლორიდით დამუშავებით; ამის შემდეგ მოხდება გარდაქმნა შესაბამის გრაფენ ამიდში ოქტადეცილამინით დამუშავების გზით. მიღებული მასალა (5,3 Å ან $5,3 \times 10^{-10}$ მ სისქის წრიული გრაფენის ფენები) ხსნადია ტეტრაჰიდროფურანში, ტეტრაქლორმეთანში და დიქლორეთანში.

ნახშირბადის ორბიტალები გრაფენში- ნახშირბადის ორბიტალები ქმნიან ჰიბრიდულ ორბიტალ sp^2 -ს სამი ძირითადი წილით 120° -ზე. დარჩენილი ორბიტალი სცილდება გრაფენის სიბრტყეს. გრაფენის ფურცელში თითოეული ატომის ოთხი გარე გარსის ელექტრონიდან სამი იკავებს სამ sp^2 ჰიბრიდულ ორბიტალს - s, px და py ორბიტალების ერთობლიობას (სურათი 6), რომლებიც გაზიარებულია სამ უახლოეს ატომთან და ქმნიან σ -კავშირებს. ამ ბმების სიგრძე დაახლოებით 0,142 ნანომეტრია.



სურათი 6. ნახშირბადის ორბიტალები გრაფენში

გარე გარსის დარჩენილი ელექტრონი იკავებს pz ორბიტალს, რომელიც ორიენტირებულია სიბრტყეზე პერპენდიკულარულად. ეს ორბიტალები ერთმანეთთან ჰიბრიდიზაციას ახდენენ და ქმნიან თავისუფლად მოძრავი ელექტრონების ორ ნახევრად შევსებულ ზოლს, π და π^* , რომლებიც პასუხისმგებელი არიან გრაფენის მნიშვნელოვან ელექტრონულ თვისებებზე.



სურათი 7. სიგმა და პი ბმები გრაფენში

სიგმა ბმები წარმოიქმნება sp^2 ჰიბრიდული ორბიტალების გადახურვის შედეგად, ხოლო p ბმები წარმოიქმნება გვირაბის გაჩენის შედეგად გამოსულ pz ორბიტალებს შორის (სურათი 7).

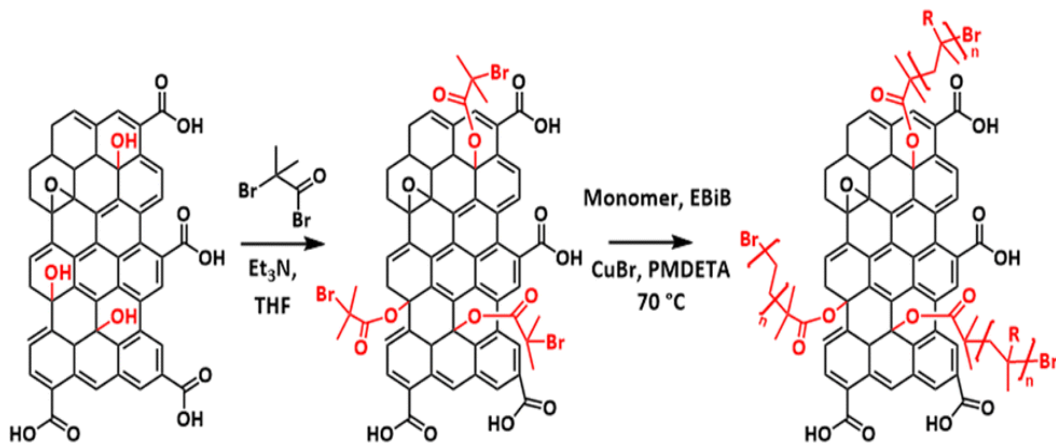
1.2.2. გრაფენის ოქსიდი

ტერმინ გრაფენის ოქსიდის ქვეშ იგულისხმება გრაფენის ნაწილაკები, რომლებსაც განაპირას ან ნახშირბადის ჯაჭვში მიერთებული აქვს მოლეკულები ან ფუნქციური ჯგუფები, როგორცაა: ჰიდროქსილის, ფენოლის, კარბოქსილის, კარბონილის, არილური, ეთერული, ფოსფორ-

შემცველი და სხვა. გრაფენისაგან განსხვავებით, გრაფენის ოქსიდში ნახშირბადი იმყოფება sp^3 ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში და შეიცავს დიდი რაოდენობის ჟანგბადშემცველ ჯგუფებს, რაც მისი ფუნქციონალიზაციის საშუალებას იძლევა [22].

გრაფენის ოქსიდი, როგორც წესი, წარმოიქმნება გრაფიტის ქიმიური ექსფოლიაციის გზით. მისი მიღების ცნობილი ტექნიკაა გაუმჯობესებული ჰამმერსის მეთოდი.

გრაფენის ოქსიდის (სურათი 8) ქიმიური თვისება დაკავშირებულია გრაფენის ფურცლებზე დამაგრებულ ფუნქციურ ჯგუფებთან. მათ შეუძლიათ შეცვალონ პოლიმერიზაციის ხარისხი და მსგავსი ქიმიური პროცესები [23]. პოლიმერებში გრაფენის ოქსიდის ფანტელები აჩვენებენ გაძლიერებულ ფოტოგამტარ თვისებებს. გრაფენი, როგორც წესი, ჰიდროფობურია და გაუვალაა ყველა აირისა და სითხის მიმართ (ვაკუუმ-მჭიდროდ).



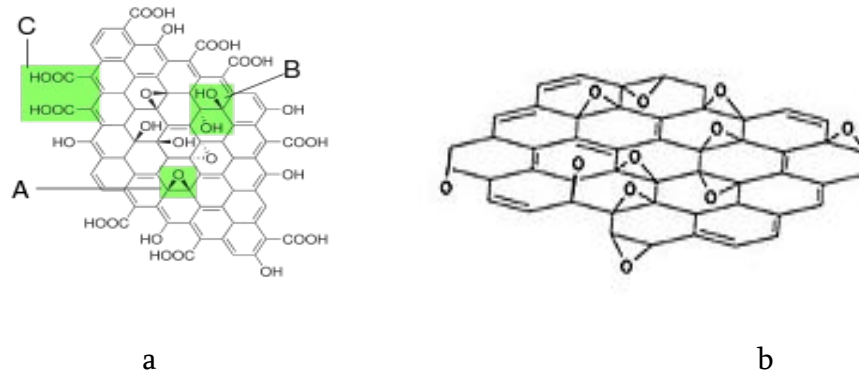
სქემა 3. ფუნქციური ჯგუფების შემცველი გრაფენის ოქსიდი

გრაფენის ოქსიდი, შესაძლოა წარმოვიდგინოთ, როგორც 2D პოლიმერი, რომელიც შედგება კოვალენტურად შეკრული ნახშირბადის ატომებისგან.

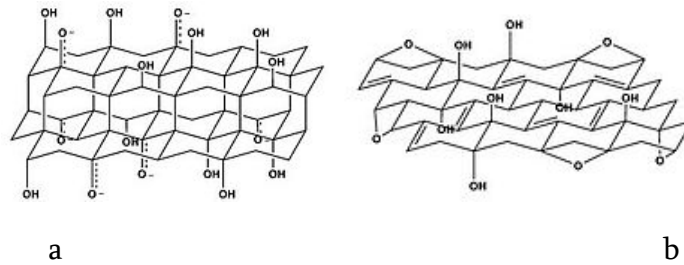
გრაფენის ოქსიდის გავრცელებული სტრუქტურული მოდელი აჩვენებს, რომ მისი ფურცლის კიდეები ძირითადად შედგება იონიზირებადი კარბოქსილის მჟავის ჯგუფებისგან, რომლებიც ჰიდროფილურია. იმავდროულად, ბაზალური სიბრტყე შედგება როგორც ჰიდროფილური ჟანგბადის

შემცველი ფუნქციური ჯგუფებისგან, ასევე ჰიდროფობიური არომატული დომენებისგან [24].

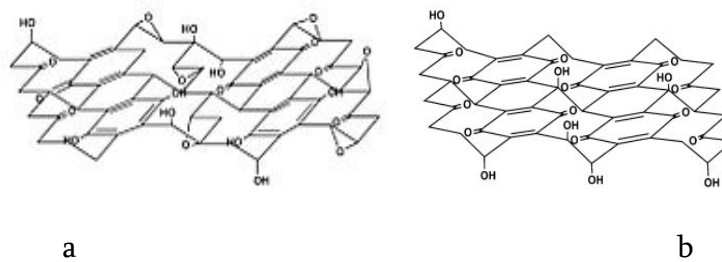
არსებობს გრაფენის ოქსიდის რამდენიმე სტრუქტურული მოდელი (სურათი 8,9,10,11):



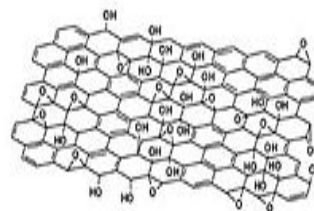
სურათი 8. გრაფენის ოქსიდის 1998 წელს შემოთავაზებული სტრუქტურული მოდელი(a) და ჰოფმანის სტრუქტურული მოდელი (b)



სურათი 9. გრაფენის ოქსიდის ნაკაძიმა-მიცუოს (a) და რესის ფორმულა (b)



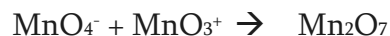
სურათი 10. გრაფენის ოქსიდის დეკანის (a) და შოლც-ბოემის ფორმულა (b)



სურათი 11. გრაფენის ოქსიდის ლერფ-კლინოვსკის სტრუქტურა

ჰამმერსის მოდიფიცირებული მეთოდი- გრაფენის ოქსიდის მიღების სხვადასხვა მეთოდები არსებობს, თავდაპირველად გრაფენის ოქსიდი მომზადებული იქნა ჰამმერსის მოდიფიცირებული მეთოდით, რომელიც მდგომარეობს შემდეგში: 4 გ ნატურალური გრაფიტის ფირფიტებს ემატება 12 მლ H_2SO_4 და 8 გ P_2O_5 . ნარევის ურევინ მაგნიტურ მომრევეზე 6 სთ-ის განმავლობაში. 12 მლ H_2SO_4 ისევ ემატება 8 გ $K_2S_2O_8$ ერთად. ნარევის ისევ ურევინ 6 სთ, შემდეგ განაზავებენ 300 მლ დისტილირებული წყლით. მიღებულ სუსპენზია იფილტრება და შრება $60^{\circ}C$ -ზე 2 სთ. ასეთი გზით წინასწარ დაჟანგული გრაფიტის ფხვნილიდან იღებენ 2 გ და უმატებენ 92 მლ H_2SO_4 და 12 გ $KMnO_4$ ნარევის მუდმივი მორევის პირობებში წყლის აბაზანაზე. 15 წთ-ის შემდეგ ემატება 2 გ $NaNO_3$. ამის შემდეგ ნარევის ურევინ 2 სთ ოთახის ტემპერატურაზე. მოგვიანებით ემატება 200 მლ დისტილირებული წყალი და ნარევის კიდევ ურევინ 15 წთ. შემდეგ ნარევი იფილტრება და ფილტრატი ირეცხება HCl -ით (10%). მიღებული ყავისფერი სუსპენზია შრება 30 წთ $60^{\circ}C$ -ზე. საბოლოოდ ფილტრატი შრება ჰაერზე და ემატება H_2O_2 . მოყვითალო-ყავისფერი ფხვნილი ირეცხება თბილი წყლით 3 ჯერ, რათამოცილდეს არასასურველი მინარევები. მშრალი გრაფენის ოქსიდის ფხვნილი მიიღება ფილტრატის გაშრობით $60^{\circ}C$ -ზე 4 სთ-ის განმავლობაში.

გრაფიტის დაჟანგვის პროცესი $C-H_2SO_4-[O]$ სისტემებში ($[O] = KMnO_4$) შეიძლება აღწერილი იყოს შემდეგი ფორმულით:



სადაც C_{24s} წარმოადგენს გრაფიტს და $C_{24s}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ გრაფიტის ბისულფატურ ფორმაში.

ბროდის მეთოდი- ბროდი იყო პირველი, ვინც გამოიყენა $KClO_3$ მძიმე, მბოლავ HNO_3 -ი ახალი ქიმიკატის სინთეზისთვის, რომელიც შეიცავს ნახშირბადს, ჟანგბადს და წყალბადს. ამ პიონერულმა სამუშაომ განაპირობა

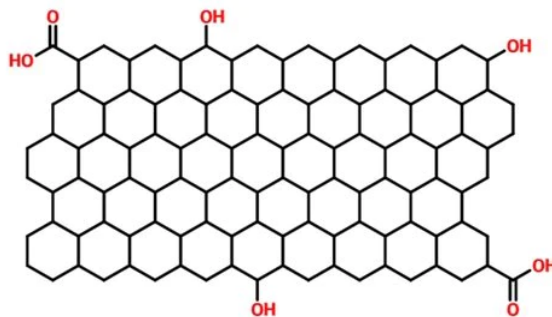
გრაფიტის ფანტელის ხარისხის ზრდა. მან გარეცხა პარტია პროცესის დროს წარმოქმნილი მარილების მოსაშორებლად, წყალი ააორთქლა სრულად $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე და შემდგომ დააბრუნა ჟანგვის გარემოში. ამ პროცესის სამჯერ გამეორების შემდეგ წარმოიქმნა მასალა „ღია ყვითელი ფერის“, რომელიც არ იცვლებოდა შემდგომი ჟანგვის დამუშავებით. აღნიშნული პროდუქტის ელემენტარული ანალიზის მიხედვით, მან შემოგვთავაზა დაჟანგული გრაფიტის საბოლოო მოლეკულური ფორმულა, როგორც $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$. გარდა ამისა, მან დაადგინა, რომ ქიმიკატი დისპერგირდებოდა ტუტეში ან სუფთა წყალში, მაგრამ ილექებოდა მჟავე გარემოში. საბოლოოდ მიღებული ნივთიერების $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე გაცხელების შედეგად ნახშირმჟავას და ნახშირბადის ოქსიდის აღდგენამ გამოიწვია მასალის C:H:O შემადგენლობის ცვლილება 80,13:0,58:19,29-მდე. თუმცა, მიუხედავად იმისა, რომ ამ ტექნიკას შეუძლია გრაფიტის დაჟანგვა, მისი გამოყენება შეზღუდულია რეაქციის ხანგრძლივი დროისა და საშიში გაზების გამოყოფის გამო.

სტაუნდმაირის მეთოდი- ბროდის ტექნიკის გასაუმჯობესებლად, სტაუნდმაირმა დაამატა გოგირდის მჟავის დიდი რაოდენობა და დამჟანგავი აგენტების ჭარბი რაოდენობა. კონცენტრირებული გოგირდის მჟავას (H_2SO_4) მრავალი ალიქვოტი დაემატა და ბროდის KClO_3 -მბოლავი HNO_3 ფორმულის დაჟანგვის უნარის ასამაღლებლად, კალიუმის ქლორატის ხსნარი შეჰყავდა რეაქციის ნარევეში მთელი მეთოდის განმავლობაში. ამ ცვლილებებმა შესაძლებელი გახადა ძლიერად დაჟანგული გრაფენის ოქსიდის შექმნა ერთ სარეაქციო ჭურჭელში, რამაც მნიშვნელოვნად გაამარტივა გრაფენის ოქსიდის სინთეზის ტექნიკა. თუმცა, სტაუნდმაირის მეთოდის გაუმჯობესებამ არ აღმოფხვრა ბროდის მეთოდის ხარვეზები; დაჟანგვის პროცედურა კვლავ შრომატევადი და სარისკო იყო. კალიუმის ქლორატის დამატება შეიძლება გაგრძელდეს ერთ კვირაზე მეტ ხანს და შეიძლება მოხდეს უწყვეტი საშიში გაზის აფეთქებები, როდესაც სცილდება ქლორის დიოქსიდი ინერტული გაზიდან. ამ შემთხვევაში საჭიროა ამ ჟანგვის მეთოდის მეტი მოდიფიკაცია ან განვითარება, სანამ მას ფართოდ გამოიყენებენ.

ჰოფმანის მეთოდი- იმის გათვალისწინებით, რომ მბოლავი HNO_3 მჟავა უკიდურესად შხამიანი და საშიშია, ჰოფმანმა და სხვ. გამოიყენეს კონცენტრირებული გოგირდის მჟავა კომბინაციაში კონცენტრირებულ აზოტის მჟავასთან. როგორც მთავარი მჟანგავი, KClO_3 -ს ავლენს მაღალი დაჟანგვის უნარს და ჩვეულებრივ ემსახურება მჟავა ხსნარებიდან ჟანგბადის მოცილებას. ჯერჯერობით, რამდენიმე კვლევითმა ჯგუფმა წარმატებით მოახდინა გრაფენის ოქსიდის სინთეზი ამ მეთოდის გამოყენებით.

1.2.3. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი

აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი (სურათი 12) მიიღება სხვადასხვა მეთოდებით გრაფენის ოქსიდის აღდგენით: ქიმიური (ჰიდრაზინი, ნატრიუმის ბორჰიდრიდი, ორგანული აღმდგენები), ელექტროქიმიური, ინერტულ ატმოსფეროში გამოწვა, ლაზერული აღდგენა და სხვა. აღდგენილ გრაფენის ოქსიდში, ფუნქციური ჯგუფების რაოდენობა დამოკიდებულია აღდგენის მეთოდზე და მათი ვარიანტების შესაძლებლობას იძლევა. მაგ: ელექტროქიმიური გზით აღდგენისას C:O ტოლია 23,9:1. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი წარმოადგენს კარგ რეაგენტს ჟანგბადშემცველი ფუნქციური ჯგუფების ჩასანაცვლებელ რეაქციებში. ქიმიური გზით აღდგენისას, დროსა და აღმდგენის ბუნებაზე დამოკიდებულებით, მიიღება როგორც ნაწილობრივ, ისე თითქმის სრულად აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი [25,26].



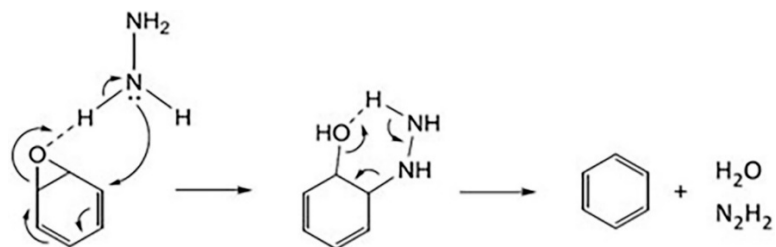
სურათი 12. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი

აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის სინთეზის ყველაზე გავრცელებული მეთოდებია: ქიმიური აღდგენა, ჰიდროთერმული და მიკროტალღური დასხივება [27].

მიკროტალღური დასხივება- გრაფენის ოქსიდს 0.15 გ რაოდენობით დისპერგირდება 50 მლ დისტ. წყალში. სუსპენზია თავსდება ულტრაბგერით აბაზანზე 1 სთ-ის განმავლობაში და შემდეგ ემატება NH_3 -ს რათა pH-მა მიაღწიოს დაახლოებით 11-ს. ამის შემდეგ სუსპენზია თავსდება მიკროტალღურ ღუმელში 8 წთ-ით 1000 ვტ-ზე. მიღებული ხსნარი იფილტრება და ირეცხება ეთილის სპირტში. ნარჩენი ისევ შრება ღუმელში 6 სთ-ის განმავლობაში 110°C -ზე.

ჰიდროთერმული აღდგენა- 1 გ გრაფენის ოქსიდს ემატება 100 მლ ეთილის სპირტი და ერევა 30 წთ. ხსნარი თავსდება აუტოკლავის ტეფლონის ჯამზე და ცხელდება 10 სთ-ის განმავლობაში 200°C -ზე. შემდეგ ხსნარი იფილტრება და ირეცხება დისტ. წყლით. მიღებული ნარჩენი შრება ღუმელში 6 სთ-ის განმავლობაში 70°C -ზე. მყარ მასას ემატება ქლოროფორმი და თავსდება ულტრაბგერით აბაზანზე 30 წთ, შემდეგ კი ხდება ხსნარის ცენტრიფუგირება 5 წთ 4000 ბრუნვის სიხშირით.

ქიმიური აღდგენა- ჩვეულებრივ, გრაფენის ოქსიდის ქიმიური აღდგენა ხდება დაბალ ტემპერატურაზე, რის შედეგადაც მიღებული აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი მსგავსია გრაფენისა, მაგრამ შეიცავს ნარჩენ ჟანგბადს, სხვა ჰეტეროატომებს და სტრუქტურულ დეფექტებს. აღდგენის პროცესის დროს ადგილი აქვს გრაფენის ოქსიდიან ჟანგბადის ჯგუფების უმეტესობის მოცილებას. ჰიდრაზინის მონოჰიდრატი (N_2H_4) არის ფართოდ გამოყენებული აღდგენი აგენტი, როგორც პირველად მოხსენებული იყო სტანკოვიჩის და სხვების მიერ [სქემა 4]. მისი ერთ-ერთი მთავარი უპირატესობაა წყლისადმი გამძლეობა, რომელიც გამოიყენება როგორც სადისპერსიო გამხსნელი გრაფენის ოქსიდის აღდგენის პროცესებში.



სქემა 4. გრაფენის ოქსიდის ეპოქსიდური ჯგუფის ჰიდრაზინით აღდგენის მექანიზმი

ელექტროქიმიური აღდგენა- გრაფენის ოქსიდის ჟანგბადის შემცველი ფუნქციური ჯგუფების ელექტროქიმიური ელიმინაცია განსხვავებული მიდგომაა. გრაფენის ოქსიდის ფურცლები ან ფირები შეიძლება ელექტროქიმიურად აღდგეს ოთახის ტემპერატურაზე ბუფერული წყალხსნარის გამოყენებით ჩვეულებრივ ელექტროქიმიურ აპარატში. ქიმიური აღდგენისაგან განსხვავებით, ელექტროქიმიური აღდგენა ხშირად არ საჭიროებს კონკრეტულ ქიმიურ აგენტს; ამის ნაცვლად, შემცირება ხდება ელექტროდების გაცვლით ელექტროდებსა და გრაფენის ოქსიდს შორის. ამ სიტუაციაში შესაძლებელია თავიდან იქნას აცილებული მავნე რეაგენტების გამოყენება, როგორცაა ჰიდრაზინი.

ფოტოქიმიური აღდგენა- გარდა ზემოთ აღნიშნული მეთოდებისა, გრაფენის ოქსიდის აღდგენა შეიძლება ფოტოქიმიური პროცესების გამოყენებით ფოტოკატალიზატორის თანაობით. პეის და სხვ. ავტორების მიერ მიმოხილვითი სტატიაში აღწერილია ისეთი ფოტოკატალიზატორის გამოყენება, როგორცაა TiO_2 , შესაძლებელია მისი დაკავშირება გრაფენის ოქსიდის ზედაპირებზე არსებულ ფუნქციურ ჯგუფებთან. უილიამსმა და კამატმა ასევე აღწერეს, თუ როგორ უწყობდა ხელს TiO_2 -ის ნაწილაკები გრაფენის ოქსიდის აღდგენას კოლოიდურ მდგომარეობაში ულტრაიისფერი (UV) სხივის ზემოქმედების დროს. მათ აჩვენეს, რომ ფერის ცვლა ღია ყავისფერიდან მუქ ყავისფერამდე და საბოლოოდ შავზე გადასვლა შეიძლება გამოყენებულ იქნას გრაფენის ოქსიდის აღდგენის ხარისხის დასადგენად. კოლოიდური ფორმით გრაფენის ოქსიდის აღდგენა TiO_2 ნანონაწილაკების

დახმარებით ულტრაისფერი დასხივების ქვეშ აღწერა კამატმა. როდესაც გრაფენის ოქსიდი ეთილის სპირტში დადისპერგირებულია ის შთანთქმავს ელექტრონებს TiO_2 ნანონაწილაკების საშუალებით ულტრაისფერი დასხივების დროს. როგორც ჩანს, გრაფენის ოქსიდის აღდგენა TiO_2 -ის გარდა შესაძლებელია ფოტოკატალიტიკურად აქტიური მასალების გამოყენებით, როგორცაა ZnO და BiVO_4 .

აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის დეფექტების შემცირების მეთოდი-მიუხედავად იმისა, გრაფენის ოქსიდის აღდგენის დროს ადგილი აქვს ჟანგბადის შემცველი ფუნქციური ჯგუფების შემცირებას, ამავდროულად უხვად წარმოიქმნება დეფექტები. ე.წ არაჰექსაგონალური რგოლი, ვაკანსიები, კიდები და სხვ. ბაგრის და სხვების მიერ გამოტანილი დასკვნების მიხედვით, აღდგენა შეიძლება განხორციელდეს აღდგენის მეთოდების არჩევით, თუ არ არის გისოსების ხარვეზები და მხოლოდ ფუნქციური ჯგუფებით გამოწვეული დეფექტებია, რომლებიც ფარავს გრაფენის ოქსიდის ნახშირბადის სიბრტყეს. აღდგენის შემდეგ, ნახშირბადის სიბრტყეში გისოსების დეფექტები უფრო წარმოიქმნება ჟანგვის პროცესში. ეს ხარვეზები არახელსაყრელია, რადგან მათ შეუძლიათ მნიშვნელოვნად შეამცირონ გრაფენის ხარისხი, მათ შორის მისი მექანიკური სიმტკიცე და ელექტროგამტარობა. აქედან გამომდინარე, აუცილებელია აღდგენილი გრაფენის ოქსიდში დეფექტების შემცირება მისი ხარისხის გასაუმჯობესებლად. ბოლო მონაცემების თანახმად, აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის დეფექტების შემცირების ძირითადი მეთოდები მოიცავს აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის დეფექტების პირდაპირ აღმოფხვრას და ძლიერად აღდგენადი გრაფენის ოქსიდის სინთეზს.

1.2.4. ნახშირბადის ნანომილები

ნახშირბადის ნანომილები არის ცილინდრის ფორმის ნახშირბადის ალო-ტროპული ფორმები, რომლებიც ყველაზე ფართოდ წარმოიქმნება ქიმიური ორთქლით დაფენის დროს. მათ აქვთ გასაოცარი ქიმიური, ელექტრონული, მექანიკური და ოპტიკური თვისებები [28].

მრავალკედლიანი ნახშირბადის ნანომილები შედგება ბუდობრივი ერთკედლიანი ნახშირბადის ნანომილებისაგან, რომლებიც სუსტად არიან შეკრული ვან დერ ვაალსის ძალებით.

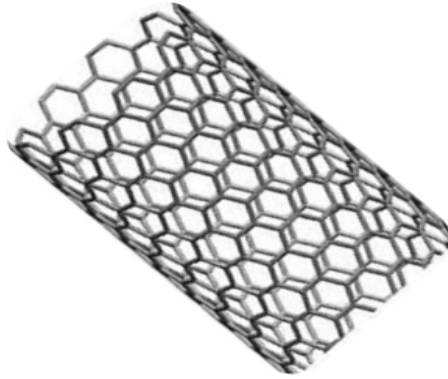
ნახშირბადის ნანომილები (სურათი 13) ასევე შეიძლება ჰგავდეს მილებს, რომელთაც აქვთ გაურკვეველი ნახშირბადის კედლის სტრუქტურა და 100 ნანომეტრზე ნაკლები დიამეტრი. ასეთი მილები აღმოაჩინეს 1952 წელს რადუშკევიჩმა და ლუკიანოვიჩმა.

ჩვეულებრივი წარმოების მეთოდებით წარმოებული ნახშირბადის ნანომილის სიგრძე როგორც წესი, მის დიამეტრზე გაცილებით დიდია. ამრიგად, მრავალი მიზნისთვის, საბოლოო ეფექტები უგულებელყოფილია და ნახშირბადის ნანომილების სიგრძე უსასრულოდ ითვლება.

ნახშირბადის ნანომილებს შეუძლიათ გამოავლინონ შესანიშნავი ელექტრული გამტარობა, ხოლო სხვები არიან ნახევარგამტარები. მათ ასევე აქვთ განსაკუთრებული დაჭიმვის სიმძლიერე. გარდა ამისა, მათი ქიმიურად მოდიფიცირება შესაძლებელია. მოსალოდნელია, რომ ეს თვისებები ღირებული იქნება ტექნოლოგიის ბევრ სფეროში, როგორცაა ელექტრონიკა, ოპტიკა, კომპოზიტური მასალები (ნახშირბადის ბოჭკოების ჩანაცვლება ან შევსება), ნანოტექნოლოგია და მასალების მეცნიერების სხვა გამოყენება [29].

მექანიკური თვისებები- ნახშირბადის ნანომილები არის ყველაზე ძლიერი და ხისტი მასალა, რომელიც ჯერ კიდევ აღმოჩენილია დაჭიმვის სიმტკიცისა და ელასტიურობის მოდულის თვალსაზრისით. ეს სიმძლიერე გამოწვეულია ნახშირბადის ცალკეულ ატომებს შორის წარმოქმნილი კოვალენტური sp^2 ბმებიდან.

2000 წელს, მრავალკედლიანი ნახშირბადის ნანომილაკი გამოსცადეს 63 გიგაპასკალის დაჭიმვის სიმტკიცეზე. შემდგომმა კვლევებმა, როგორცაა 2008 წელს ჩატარებული ექსპერიმენტი, გამოავლინა, რომ ცალკეულ ნახშირბადის ნანომილებს აქვთ ≈ 100 გიგაპასკალამდე, რაც შეესაბამება კვანტურ/ატომისტურ მოდელებს [30,31].



სურათი 13. ნახშირბადის ნანომილაკების მიკროგრაფიული სურათი

ელექტრული თვისებები- 2021 წელს მაიკლ სტრანომ, Carbon P. Dubbs-ის ქიმიური ინჟინერიის პროფესორმა MIT-ში გამოაქვეყნა დეპარტამენტის დასკვნები ნახშირბადის ნანომილების გამოყენების შესახებ ელექტრული დენის შესაქმნელად. სტრუქტურების ორგანულ გამხსნელში ჩაძირვით სითხემ ელექტრონები გამოიყვანა ნახშირბადის ნაწილაკებიდან [32].

სტრანოს სიტყვები იყო ციტირებული: „ეს საშუალებას გაძლევთ გააკეთოთ ელექტროქიმია, მაგრამ მავთულის გარეშე“ და წარმოადგენს მნიშვნელოვან მიღწევას ტექნოლოგიაში. მომავალი აპლიკაციები მოიცავს მიკრო ან ნანომასშტაბიანი რობოტების მომარაგებას, ასევე ალკოჰოლის დაჟანგვის რეაქციების მართვას, რაც მნიშვნელოვანია ქიმიურ ინდუსტრიაში.

სინთეზი- შემუშავებულია ტექნიკა დიდი რაოდენობით ნანომილების წარმოებისთვის, მათ შორის ლაზერული აბლაცია, ქიმიური ორთქლის დეპონირება (CVD) და ა.შ. ამ პროცესების უმეტესობა მიმდინარეობს ვაკუუმში. CVD ზრდის მეთოდი პოპულარულია, რადგან ის იძლევა მაღალ რაოდენობას და აქვს გარკვეული კონტროლი დიამეტრზე, სიგრძეზე და მორფოლოგიაზე. შესაბამისი კატალიზატორების გამოყენებით, ნანომილების დიდი რაოდენობით სინთეზირება შესაძლებელია ამ მეთოდებით, მაგრამ განმეორებადობის მიღწევა CVD ზრდის მთავარ პრობლემად იქცევა. ვერტიკალურად გასწორებული ნახშირბადის ნანომილაკები იზრდება თერმული ქიმიური ორთქლის დეპონირებით. სუბსტრატი (კვარცი, სილიციუმი, უჟანგავი ფოლადი და ა.შ.) დაფარულია კატალიზური ლითონის (Fe, Co, Ni)

ფენით. როგორც წესი, ეს ფენა არის რკინა და დეპონირდება 1-5 ნმ სისქემდე დაფენვის გზით. ამ მეთოდით მომზადებულ ნახშირბადის ნანომილებს ყოველთვის აქვთ მინარევები, როგორცაა ნახშირბადის სხვა ფორმები (ამორფული ნახშირბადი, ფულერენი და ა.შ.) და არანახშირბადოვანი მინარევები (ლითონი გამოიყენება კატალიზატორისთვის). ეს მინარევები უნდა მოშორდეს ნახშირბადის ნანომილების გამოყენებისთვის [33-35].

1.3. პოლიდიმეთილსილოქსანი

პოლიმერები არის მასალების დიდი კლასი, რომლებიც ფართოდ გამოიყენება და მრავალი სამრეწველო საქონლის საფუძველია. ისინი წარმოიქმნება უფრო მცირე მოლეკულების (მონომერების) ქიმიური შეერთების შედეგად და ამ შეკავშირებული მოლეკულების რაოდენობისა და მახასიათებლების მიხედვით, შესაძლებელია მათი თვისებების ცვლილება [36].

ბუნებრივი პოლიმერები ან ბიოპოლიმერები არის ბუნებიდან მიღებული, მაგალითად, პოლისაქარიდები და ცილები. სინთეზური ან ხელოვნური პოლიმერები იწარმოება ლაბორატორიებში და ძირითადად მიიღება ნავთობისგან, მაგალითად, აკრილი, პოლივინილ ქლორიდი (PVC), პოლიეთილენი და პოლიპროპილენი [37].

პოლიმერებს შორის არის ელასტომერები, რომლებსაც აქვთ ბლანტი და ელასტიური თვისებები. პოლიდიმეთილსილოქსანი (სურათი 14), საყოველთაოდ ცნობილი როგორც PDMS, არის კომპონენტი, რომელიც მიეკუთვნება ორგანოსილოქსანების ჯგუფს. PDMS არის ყველაზე ფართოდ გამოყენებული ორგანოსილოქსანური ელასტომერი, რომელიც წარმოადგენს გამჭვირვალე, მოქნილ ნაერთს ბიოთავსებადობის თვისებებით [37].

ისინი ხშირად გვხვდება ყოველდღიური გამოყენების პროდუქტებში, როგორცაა სინთეზური ბოჭკოები, პლასტიკური ჩანთები, საღებავები, ლინზები, წებოები და ბიოსამედიცინო მოწყობილობები. გარდა ამისა,

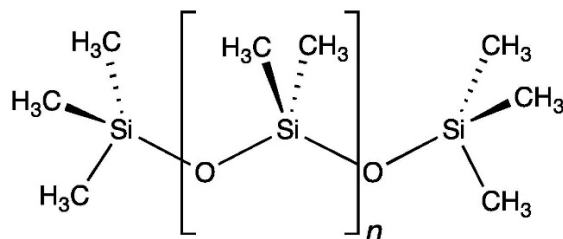
პოლიმერული ინდუსტრია სწრაფად გაიზარდა და დღესდღეობით ერთ-ერთი უდიდესი ინდუსტრიაა [39,40].

როგორც აღვნიშნეთ, ერთ-ერთი ყველაზე პერსპექტიული ელასტომერი არის პოლიდიმეთილსილოქსანი. ის ხასიათდება კარგი ქიმიური და თერმული სტაბილურობით, ბიოთავსებადობით, კოროზიის მიმართ წინააღმდეგობით, მოქნილობით, დაბალი ღირებულებით, გამოყენების სიმარტივით, ქიმიურად ინერტულობით და სხვ.

PDMS-ის სინთეზი ჩვეულებრივ იწყება დიქლოროსილანების ჰიდროლიზით და კონდენსაციის რეაქციით, რა დროსაც მიიღება ციკლური და ხაზოვანი პოლიმერები [41].

სინთეზის ამ მეთოდით ვერ ხდება წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური მასის კონტროლი, ამიტომ მიიღება დაბალი თვისებების პოლიმერი, რომელსაც პრაქტიკული მნიშვნელობა არ გააჩნია. აქედან გამომდინარე, მოკლეულოვანი პარამეტრების გასაუმჯობესებლად ზემოთ აღნიშნული მეთოდი ჩანაცვლებული იქნა ციკლური სილოქსანების ჯაჭვის გახსნით მიმდინარე პოლიმერიზაციის რეაქციებით [42].

ქიმიური სტრუქტურა შედგება (Si-O) ჩონჩხისაგან და განმეორებადი (Si(CH₃)₂O) ერთეულებისაგან, რომელიც შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად CH₃[Si(CH₃)₂O]_nSi(CH₃)₃, სადაც n - არის განმეორებადი ერთეულების რიცხვი. ეს განმეორებები განსაზღვრავს მასალების მოლეკულურ წონას, რაც, შესაბამისად, განსაზღვრავს ისეთ თვისებებს, როგორცაა ვისკოელასტიურობა. გარდა ამისა, (CH₃) წარმოადგენს მეთილის ჯგუფს და (Si-O) წარმოადგენს სილოქსანის ბმების სიძლიერეს, რაც ამ მასალას ქიმიურად და თერმულად სტაბილურს ხდის [43,45].



სურათი 14. პოლიდიმეთილსილოქსანის სტრუქტურა

რაც შეეხება მექანიკურ თვისებებს, სუფთა PDMS ჩვეულებრივ აჩვენებს ელასტიურობის მოდულს 1.32-დან 2.97 მპა-მდე და დაჭიმვის სიმტკიცეს 3.51-დან 5.13 მპა-მდე. ეს მნიშვნელობები ცვალებადია და დამოკიდებულია დამზადების პროცესში გამამყარებელი აგენტის თანაფარდობასა და გამაგრების ტემპერატურაზე. დაჭიმვის სიმტკიცის მნიშვნელობები იზრდება ტემპერატურის მატებასთან ერთად, სანამ არ მიაღწევს 125°C-ს; ამ მნიშვნელობის ზემოთ ტემპერატურა ამცირებს დაჭიმვის სიმტკიცეს, მაგრამ იანგის მოდული აგრძელებს ზრდას და წარმოადგენს წრფივ კავშირს ტემპერატურასთან [46,47].

სუფთა ელასტომერების დიდი დეფორმაციის უნარის მიუხედავად, შემავსებლები ან გამამაგრებელი აგენტები ხშირად გამოიყენება პოლი-დიმეთილსილოქსანის ფუძეზე კომპოზიტების შესაქმნელად, რომლებიც ჩვეულებრივ აჩვენებენ გაზრდილი სიხისტის მოდულს, სიმტკიცეს გადატეხვაზე, სიმტკიცეს დაჭიმვისას და სხვ.

1.4. პოლიმერული ნანოკომპოზიტები

პოლიმერული ნანოკომპოზიტები არის კომპოზიციური მასალების ახალი კლასი, რომელიც შეიცავს არაორგანულ ნანონაწილაკებს, რომლებიც განაწილებულია ორგანულ პოლიმერულ მატრიცაში მისი თვისებების გასაუმჯობესებლად. პოლიმერული ნანოკომპოზიტები შედგება ძირითადად ორი კომპონენტისგან: პოლიმერი და ნანო შემავსებლები. ნანო შემავსებლების დამატება პოლიმერულ მატრიცაში აერთიანებს ორივე მასალისათვის დამახასიათებელ თვისებებს. პოლიმერული ნანოკომპოზიტების დამზადება შესაძლებელია მრავალი მეთოდით, მაგრამ ყველაზე გავრცელებული მეთოდებია ხსნარის დისპერსია, პოლიმერიზაცია და დნობა (ექსტრუზია). პოლიმერული ნანოკომპოზიტები აჩვენებენ ისეთ შესანიშნავ თვისებებს,

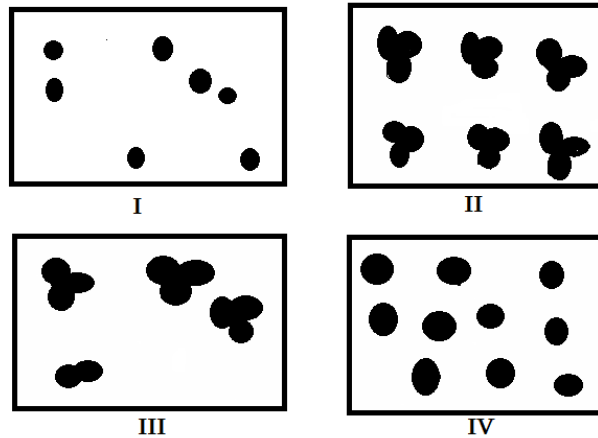
როგორცაა მაგნიტური ეფექტურობა, ელექტრული თვისებები და ბარიერის მიმართ წინააღმდეგობა [49,50].

პოლიმერული ნანოკომპოზიტები მნიშვნელოვანი მასალებია როგორც სამრეწველო, ასევე კვლევითი მიზნებისთვის და ფართოდ გამოიყენება უსაფრთხოებაში, ტრანსპორტირებაში, ელექტრომაგნიტური გამოსხივებისაგან დაცვაში, თავდაცვის სისტემებში, სენსორებსა და საინფორმაციო ინდუსტრიაში. პოლიმერულ ნანოკომპოზიტებს შეუძლიათ გადაჭრან რამდენიმე პრობლემა და რეალური სამყაროს ყოველდღიური გამოწვევები, რაც ამ მასალებს დიდ მომავალს ანიჭებს [51].

პოლიმერული ნანოკომპოზიტები არის ჰიბრიდული მასალები, რომლებიც შედგება პოლიმერებისგან, როგორც მატრიცა და ნანომასალები, როგორც ნანომემავსებლები. ეს მასალები ავლენენ შეუდარებელ ფუნქციებს მრავალკომპონენტების ინტეგრირებულ თავსებად სტრუქტურაში ჩართვის გამო, რაც საშუალებას აძლევს პოლიმერულ მასალებს გამოიყენონ სხვადასხვა ელექტრონულ, მაგნიტურ და ოპტიკურ მოწყობილობებში. ზოგადად არსებობს ორი სახის პოლიმერი - ბუნებრივი და სინთეზური. ბუნებრივი პოლიმერები არის ისინი, გვხვდება ბუნებაში, საიდანაც შესაძლებელია მათი მოპოვება სხვადასხვა სფეროში გამოსაყენებლად. ბუნებრივი პოლიმერები ხშირად წყალზე დაფუძნებული, როგორცაა აბრეშუმი, მატყლი, დნმ, ცელულოზა და ცილები [52].

სინთეზური პოლიმერები, თავის მხრივ, მოიცავს ისეთებს, რომლებიც მზადდება სინთეზურად, როგორცაა ნეილონი, პოლიეთილენი, პოლიესტერი, ტეფლონი და ეპოქსიდი და სხვ. სხვადასხვა არაორგანული ნანომემავსებლები, მათ შორის ნანოთიხა, მეტალ-ოქსიდის ნანონაწილაკები, ნახშირბადის ნანომასალები და ლითონის ნანონაწილაკები, შეიძლება ჩართული იყოს პოლიმერულ მატრიცაში, რათა მომზადდეს პოლიმერული ნანოკომპოზიტები კონკრეტული დანიშნულებით, სპეციფიკური გაუმჯობესებული თვისებებით [53-56].

გაძლიერებული თვისებების მქონე პოლიმერული ნანოკომპოზიტები არის პოლიმერული მატრიცის ნანომემავსებლების ერთგვაროვანი განაწილების შედეგი (სქემა 5).



სქემა 5. პოლიმერში ნაწილაკების დისპერსიის და განაწილების სქემა: I - კარგი დისპერსია, ცუდი განაწილება, II - ცუდი დისპერსია, კარგი განაწილება, III - ცუდი დისპერსია, ცუდი განაწილება, IV - კარგი დისპერსია, კარგი განაწილება

ნანომემავსებლების ზედაპირის ფუნქციონალიზაცია შეიძლება მიღწეული იყოს ორგანული საფარის დამზადებით ფიზიკური ან ქიმიური რეაქციის მეშვეობით[57-59].

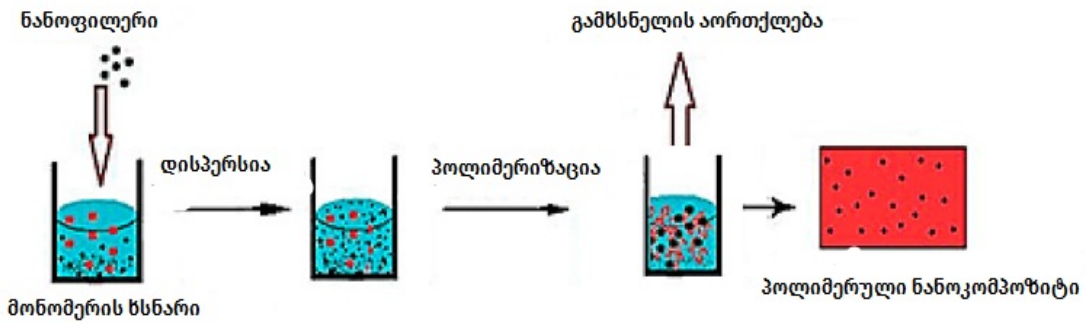
რამდენიმე წინადადებაა დაფიქსირებული ასეთი პოლიმერული ნანოკომპოზიტებისთვის სხვადასხვა სფეროში. მათ შორისაა: ჭკვიანი პოლიმერები, როგორც ამას ალტერნატიულად მოიხსენიებენ, რომლებიც ავლენენ შესანიშნავ ცვლილებებს თავიანთ თვისებებში, გარემო პირობების უმცირეს ცვლილებებზეც კი რეაგირების თვალსაზრისით. ეს პოლიმერები მგრძნობიარეა გარემო პირობების მიმართ, მათ შორის ტემპერატურის, სინათლის, ელექტრული ველის, მაგნიტური ველის და ქიმიკატების ცვლილებების მიმართ [60,64].

3D ბეჭდვაში გამოყენებული პოლიმერული მასალებისათვის მნიშვნელოვანი მახასიათებლებია გამინების ტემპერატურა, ღღობის ტემპერატურა, თერმული დამუშავების შესაძლებლობა და სხვ.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ არსებობს პოლიმერული ნანოკომპოზიტების მომზადების რამდენიმე მეთოდი, ესენია ხსნარის **In Situ სინთეზი, დისპერსია, პოლიმერიზაცია და დნობა (ექსტრუზია).**

1.4.1. In Situ სინთეზი

პოლიმერული მასალების in situ სინთეზი, (ეკოლოგიურად უსაფრთხო) მოიცავს რამდენიმე საფეხურს. პირველი ნაბიჯი არის ნანომასალის სინთეზი პოლიმერის თანდასწრებით. მეორე ნაბიჯი არის პოლიმერული მასალების სინთეზი მონომერების პოლიმერიზაციის გზით სინთეზირებული ნანომასალის თანაობით. მესამე ნაბიჯი არის როგორც პოლიმერის, ასევე ნანომასალის ერთდროული სინთეზი. პოლიმერული ნანოკომპოზიტების in situ სინთეზის (სქემა 6) მთავარი უპირატესობა ის არის, რომ ის იძლევა ნანოშემავსებლების მაღალი ერთგვაროვანი დისპერსიის მიღწევის საშუალებას პოლიმერული მატრიცის მასშტაბით, რაც აუმჯობესებს თავსებადობას. სხვადასხვა მახასიათებლების მქონე პოლიმერული ნანოკომპოზიტების რამდენიმე ტიპი შეიძლება დამზადდეს სწორედ ეკოლოგიურად სუფთა მასალის გამოყენებით. მიღებული მასალის მახასიათებლები დამოკიდებული იქნება ნანონაწილაკების და გამოყენებული პოლიმერის ბუნებაზე. მაღალი ხარისხის პოლიმერული ნანოკომპოზიტების მომზადებისას ძირითადად წარმოიშობა ორი გამოწვევა: ნანონაწილაკების დისპერსია პოლიმერული მატრიცაში და ურთიერთქმედება პოლიმერსა და ნანონაწილაკებს შორის. ამ გამოწვევების დაძლევა შესაძლებელია რამდენიმე ფაქტორის კონტროლით, როგორცაა შესაფერისი გამხსნელის გამოყენება, შესაბამისი ფუნქციონალიზაციის მეთოდი და შერჩევითი დისპერსიის ტექნიკა [65-66].

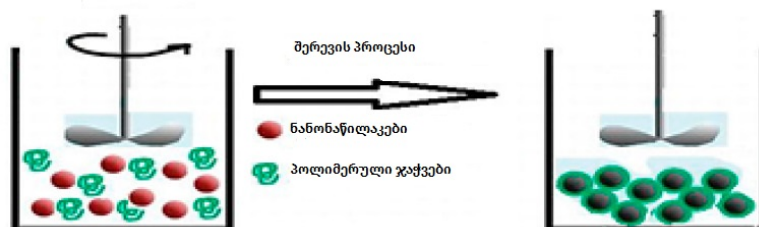


სქემა 6. In Situ პოლიმერიზაციის რეაქცია

1.4.2. ხსნარების შერევის მეთოდი

პოლიმერული მასალების მოსამზადებლად ხსნარის შერევის მეთოდი ეყრდნობა გამხსნელის აორთქლებას ხსნარიდან (სქემა 7). პოლიმერი ჯერ იხსნება აქროლად გამხსნელში, რის შემდეგაც ნანომასალები გადანაწილდება პოლიმერულ ხსნარში. ამის შემდეგ, პოლიმერული ნანოკომპოზიტი წარმოიქმნება გამხსნელების სწრაფი აორთქლებით. ხსნარის შერევის მეთოდი არის მარტივი და ეკონომიკური მიდგომა,

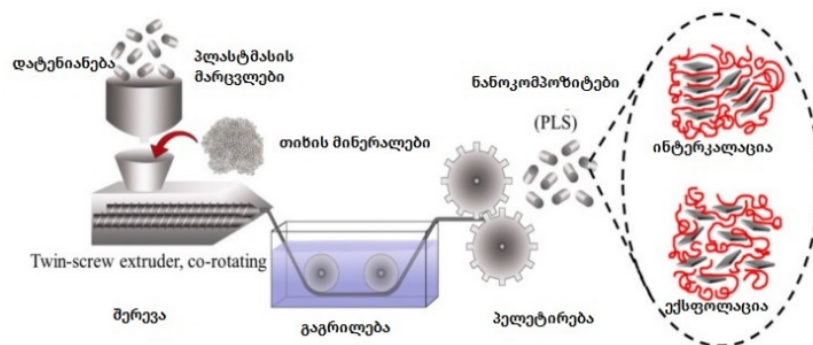
რომელიც არ საჭიროებს კომპლექსურ დიზაინს ან ქიმიკატების დიდ რაოდენობას. უფრო მეტიც, არ არსებობს დამატებითი მოთხოვნები და პოლიმერული ნანოკომპოზიტების დიდი რაოდენობა იწარმოება მოკლე დროში. საინტერესოა ის ფაქტი, რომ ხსნარის შერევის მეთოდი ასევე გამოიყენება სახამებლის ნანოკომპოზიტური ფენების მოსამზადებლად თიხის ნანოფენებით, რომლებიც აჩვენებდნენ გაძლიერებულ ანტიბაქტერიულ აქტივობას *S. aureus*-ისა და *E. coli*-ის მიმართ [67].



სქემა 7. ხსნარის შერევის სქემატური ილუსტრაცია

1.4.3. დნობით შერევის მეთოდი

პოლიმერული მასალების მომზადების დნობის შერევის მეთოდი მოიცავს პოლიმერის დნობას, რასაც მოჰყვება ნანომასალების წვეთ-წვეთად დამატება (სქემა 8). ფაქტორები, რომლებიც გავლენას ახდენენ დნობის შერევის პროცესზე, მოიცავს გამოყენებული პოლიმერის და ნანონაწილაკების ტიპს, პროცესის ტემპერატურას და პროცესის ხანგრძლივობას. პოლიმერული მასალების დნობით შერევა შესაძლოა მოხდეს მიქსერებით ან ექსტრუდერებით. ასეთი მასალების წარმოებისთვის დნობის შერევას აქვს უპირატესობა, სხვა მეთოდებთან შედარებით, რადგან ეს მეთოდი არ გულისხმობს ორგანული გამხსნელების გამოყენებას. დნობის შერევა თავსებადია არსებულ სამრეწველო პროცესებთან, როგორცაა ექსტრუზია და ინექციური ჩამოსხმა. ეს პროცესი იძლევა ნედლეულის უწყვეტ, სწრაფ და მარტივ ტრანსფორმაციას სასურველ პროდუქტად. თუმცა, დნობით შერევის პროცესში მაღალმა ტემპერატურამ შეიძლება გამოიწვიოს გამოყენებული პოლიმერების თერმული დეგრადაცია. აქედან გამომდინარე, მნიშვნელოვანია ტემპერატურული რეჟიმის შერჩევა პოლიმერული ნანოკომპოზიტების წარმოებისთვის, სასურველი თვისებების მქონე საბოლოო პროდუქტების მისაღებად [68,69].



სქემა 8. დნობის შერევის მეთოდის სქემატური ილუსტრაცია

2. ექსპერიმენტული ნაწილი

ნივთიერებათა კვლევის ოპტიკურ-სპექტრული მეთოდები

სპექტროსკოპია გამოიყენება ნიმუშის მოლეკულური ან/და სტრუქტურული შემადგენლობის გამოსავლენად. თითოეული ტიპის მოლეკულა და ატომი აირეკლავს, შთანთქავს და გამოყოფს ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას მისთვის დამახასიათებელი გზით. სპექტროსკოპია არის ფართო სფერო, რომელიც მოიცავს რამდენიმე სხვადასხვა ქვედისციპლინას და ტექნიკის ფართო სპექტრს, რომელთაგან თითოეული იყენებს მაღალ სპეციალიზებულ აღჭურვილობას.

სპექტროსკოპიის ყველაზე გავრცელებული მეთოდებია:

- ინფრაწითელი სპექტროსკოპია
- ულტრაიისფერი (ხილული) სპექტროსკოპია
- რამან სპექტროსკოპია

2.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია

არის მარტივი და საიმედო ტექნიკა, რომელიც ფართოდ გამოიყენება როგორც ორგანულ, ასევე არაორგანულ ქიმიაში, კვლევებსა და ინდუსტრიაში. კატალიზურ კვლევაში ეს არის ძალიან სასარგებლო ინსტრუმენტი (სურათი 25) კატალიზატორის დასახასიათებლად, აგრეთვე შუალედური ნივთიერებების და პროდუქტების გამოსავლენად კატალიზური რეაქციის დროს. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია ასევე სასარგებლოა პოლიმერიზაციის ხარისხის გასაზომად პოლიმერების წარმოებაში. კონკრეტული ბმის ხასიათის ან რაოდენობის ცვლილებები ფასდება დროთა განმავლობაში კონკრეტული სიხშირით გაზომვით. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი გამოყენება კვების მრეწველობაშია სხვადასხვა საკვები პროდუქტების სხვადასხვა ნაერთების კონცენტრაციის გასაზომად.

ინფრაწითელი სპექტროსკოპია ეფუძნება ფაქტს, რომ მოლეკულები შთანთქავენ მათი სტრუქტურისთვის დამახასიათებელ სიხშირეებს. ეს შთანთქმები ხდება რეზონანსულ სიხშირეებზე, ანუ შთანთქმის გამოსხივების სიხშირე ემთხვევა ვიბრაციის სიხშირეს. ენერგიებზე გავლენას ახდენს მოლეკულური პოტენციური ენერჯის ზედაპირების ფორმა, ატომების მასები და მათი ვიბრაციული შეერთება. მოლეკულას შეუძლია ვიბრაცია მრავალი გზით და თითოეულ გზას ვიბრაციული რეჟიმი ეწოდება. ნიმუშის ინფრაწითელი სპექტრი იწერება ნიმუშში ინფრაწითელი სინათლის სხივის გავლის გზით. როდესაც, ინფრაწითელის სიხშირე იგივეა, რაც ბმის ვიბრაციების სიხშირე, ხდება შთანთქმა. სპექტროსკოპიას ქიმიაში დიდი გამოყენება აქვს, მისი საშუალებით შესაძლოა მოლეკულური ან/და სტრუქტურული შემადგენლობის გამოვლენა და დადგენა. იმის გამო, რომ თითოეული მოლეკულა აირეკლავს, შთანთქავს, ან გამოყოფს ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას ამ ყველაფერს სჭირდება ქიმიური დახასიათება რაც სწორედ სპექტროსკოპიითაა შესაძლებელი.



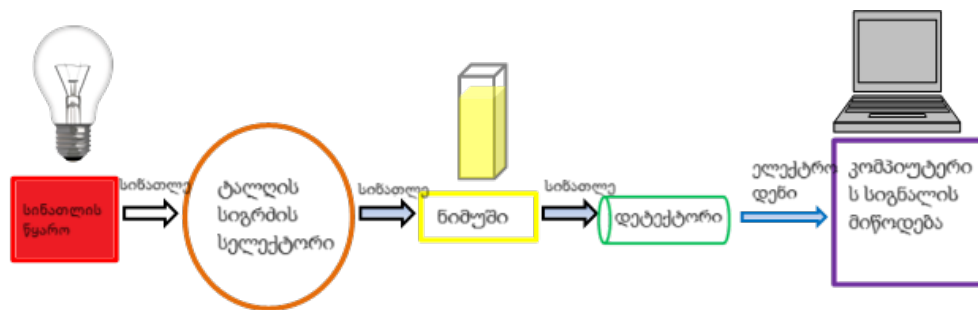
სურათი 15. ინფრაწითელი სპექტროფოტომეტრი

2.2. ულტრაიისფერი სპექტროსკოპია

არის ტექნიკა, რომელიც ზომავს ულტრაიისფერი ან ხილული სინათლის ტალღის სიგრძის რაოდენობას, რომელიც შეიწოვება ან გადაიცემა ნიმუშის საშუალებით. ამ თვისებაზე გავლენას ახდენს ნიმუშის შემადგენლობა, რადგან პოტენციურად შეიძლება გავიგოთ რა არის ნიმუშში.

სპექტროსკოპიის ეს ტექნიკა ეყრდნობა სინათლის გამოყენებას. განვიხილოთ სინათლის თვისებები: სინათლეს აქვს გარკვეული რაოდენობის ენერგია, რომელიც უკუპროპორციულია მის ტალღის სიგრძეზე. ამრიგად სინათლის მოკლე ტალღის სიგრძე მეტ ენერგიას ატარებს, ხოლო უფრო გრძელი ტალღის სიგრძე- ნაკლებ ენერგიას. საჭიროა ენერგიის სპეციფიკური რაოდენობა იმისთვის, რომ ნივთიერებაში ელექტრონები უფრო მაღალ ენერგეტიკულ მდგომარეობამდე მივიდეს და შემდეგ მოხდეს შთანთქმა. ნივთიერებების სხვადასხვა შემაკავშირებელ გარემოში ელექტრონები საჭიროებენ ენერგიის განსხვავებულ სპეციფიკურ რაოდენობას, ამიტომ სინათლის შთანთქმა ხდება სხვადასხვა ტალღის სიგრძით სხვადასხვა ნივთიერებებში.

განვიხილოთ, როგორ მუშაობს ულტრაისფერი სპექტროსკოპია (სქემა 9):



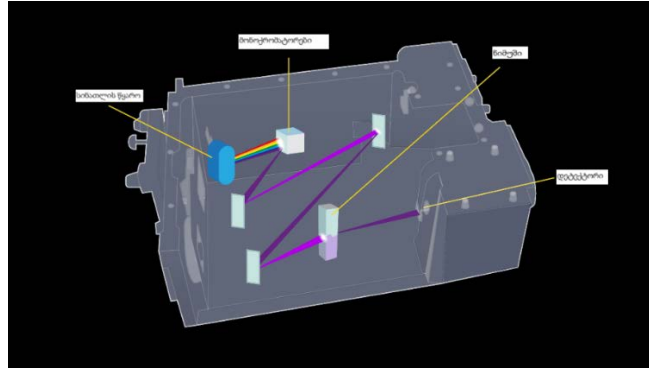
სქემა 9. ულტრაისფერი სპექტროსკოპის მეთოდის პრინციპი

როგორც სინათლეზე დაფუძნებული ტექნიკა, აუცილებელია მუდმივი წყარო, რომელსაც შეუძლია ასხივოს შუქი ტალღების სიგრძის ფართო დიაპაზონში. ერთი ქსენონის ნათურა ჩვეულებრივ გამოიყენება როგორც მაღალი ინტენსივობის სინათლის წყარო და ასევე ხილული დიაპაზონისთვის. თუმცა, ქსენონის ნათურები დაკავშირებულია მაღალ ხარჯებთან და ნაკლებად სტაბილურია ვოლფრამის და ჰალოგენურ ნათურებთან შედარებით.

ნიმუშის ანალიზი - ყველა ანალიზისთვის აუცილებელია ე.წ ცარიელი ნიმუშის აღება. ამ პროცედურის მერე კი საჭიროა ანალიზის მსვლელობის გაგრძელება. მთავარი რაც უნდა ვიცოდეთ ულტრაისფერი ანალიზისთვის,

არის რა სახის კიუვეტებს ვიყენებთ. პლასტმასის კიუვეტები შეუსაბამოა ულტრაიისფერი შთანთქმნის კვლევისთვის. საუკეთესო ვარიანტია კვარცის კიუვეტა.

წარმოგიდგინო ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიის მარტივ მაგალითს (სურათი 16):



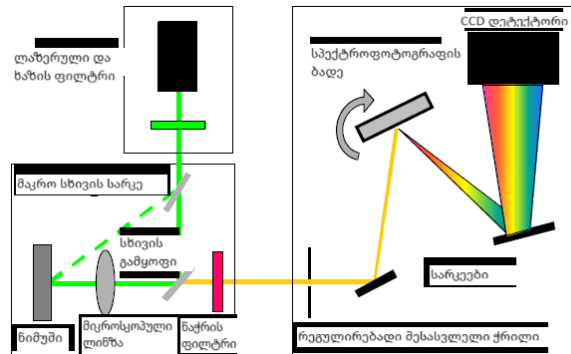
სურათი 16. კიუვეტაზე დაფუძნებული UV სპექტროსკოპიის სქემატური დიაგრამა

2.3. რამან სპექტროსკოპია

რამანის სპექტროსკოპია (სქემა 10) არის არადესტრუქციული ქიმიური ანალიზის ტექნიკა, რომელიც იძლევა დეტალურ ინფორმაციას ქიმიური სტრუქტურის, კრისტალოგრაფიის და მოლეკულური ურთიერთქმედების შესახებ. იგი ემყარება სინათლის ურთიერთქმედებას მასალაში არსებულ ქიმიურ ბმებთან.

რამანის ეფექტის სიდიდე კორელირებს მოლეკულაში ელექტრონების პოლარიზაციასთან. ეს არის სინათლის არაელასტიური გაფანტვის ფორმა, სადაც ფოტონი ურთიერთქმედებს ნიმუშზე. მსგავსი ქმედება მოლეკულას აყენებს ვირტუალურ ენერგეტიკულ მდგომარეობაში ფოტონის გამოყოფამდე მცირე ხნით. იმისათვის, რომ სისტემის ჯამური ენერგია დარჩეს მუდმივი, მას შემდეგ რაც მოლეკულა გადავა ახალ (ბრუნვით-ვიბრაციულ-ელექტრონულ) მდგომარეობაში, გაფანტული ფოტონი გადადის სხვა ენერგიაზე და სხვა სიხშირეზე. ეს ენერგეტიკული განსხვავება უდრის მოლეკულის საწყის და საბოლოო მდგომარეობას.

რამანის სპექტრები შეიძლება შეგროვდეს ძალიან მცირე მოცულობიდან. ეს სპექტრები იძლევა ამ მოცულობაში არსებული სახეობების იდენტიფიკაციის საშუალებას.



სქემა 10. რამანის მეთოდი

2.4. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

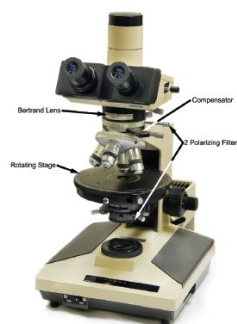
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის (სურათი 17) არსი მდგომარეობს შემდეგში: საკვლევი მასალის ექსპერიმენტალურად განსაზღვრული სიბრტყეთა შორის მანძილების და ინტენსივობების შედარება ხდება ეტალონურ დიფრაქტოგრამებთან. თუ საკვლევი მასალის რომელიმე რეფლექსი და ინტენსივობები დაემთხვა ეტალონის იგივე პარამეტრებს, თვლიან, რომ ამ უკანასკნელის შესაბამის ნაერთს შეიცავს საკვლევი მასალა. დიფრაქტოგრამის მიღების შემდეგ ფაზების ამოცნობა იწყება კუთხის პოვნით და მისი შესაბამისი სიბრტყეთა შორის მანძილების (d) სიდიდეების მიხედვით, აგრეთვე თითოეული ხაზის ინტენსივობის მიხედვით. ანალიზისათვის არჩევენ საკვლევი მასალის დიფრაქტოგრამაზე ყველაზე ინტენსიურ ხაზს (რამდენიმე თანაბარი ინტენსიურობის ხაზის არსებობის შემთხვევაში ვარჩევთ მცირე d -ს მქონეს), საცნობარო ეტალონურ რენტგენოგრამაზე შეარჩევენ ნაერთებს, რომლებსაც აქვთ ინტენსიურობის ხაზების ანალოგიური d -ს მნიშვნელობები, შემდეგ შეარჩევენ მე-2 და მე-3 ინტენსიურ ხაზებს და იმ შემთხვევაში თუ მათაც შეესაბამება ეტალონური დიფრაქტოგრამის რეფლექსები, ადარებენ ყველა რეფლექსს.



სურათი 17. დიფრაქტომეტრი DRON-3M

თუ ყველა მნიშვნელოვანი რეფლექსი დაემთხვა, მაშინ ნაერთი შეიძლება ნაპოვნად ჩაითვალოს. დიფრაქტოგრამაზე დანარჩენი ხაზებიდან შეარჩევენ შედარებით ინტენსიურს და ოპერაციას იმეორებენ.

პოლარიზებული სინათლის მიკროსკოპის (PLM) - ქიმიაში (სურათი 18), მიკროსკოპული მეთოდი არის პოლარიზებული სინათლის მიკროსკოპის (PLM) კომბინაცია, ხარისხობრივი მიკრომასშტაბიანი ტექნიკით, არის უაღრესად მძლავრი და მრავალმხრივი ინსტრუმენტი, რომელსაც შეუძლია ნაწილაკების იდენტიფიკაცია და მათი დაბინძურების აღმოჩენა, ძალიან კარგი მეთოდია, მასალების ანალიზის პრობლემების გადასაჭრელად. მიკროსკოპული მეთოდების ჩატარების დროს, როგორც წესი, ხდება შესამოწმებელ მასალაზე წყლის წვეთის, ან სპეციალურის ხსნარის დაწვეთება შუშაზე, რომლის მიხედვითაც მიკროსკოპში ხდება შედეგების იდენტიფიკაცია.



სურათი 18. პოლარიზებული მიკროსკოპი

ამ მიკროსკოპმა ბოლო ორი საუკუნის განმავლობაში, მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანა ქიმიაში, იგი არის უნიკალური ხელსაწყო, თუმცა ტექნიკის განვითარებასთან ერთად თანამედროვე ქიმიურ ლაბორატორიებში უკვე იშვიათად გხვდება იგი.

სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპი - სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპი (სურათი 19) არის ელექტრონული მიკროსკოპის ტიპი, სადაც ფოკუსირებული ელექტრონული სხივი სკანირებულია ნიმუშის გასწვრივ x-y მიმართულებით. ამ მეთოდში საკვლევი ნიმუში უნდა იყოს თხელი, რადგან ზომები შეზღუდულია საანალიზო კამერის გამო. არსებობს კონდენსატორის ლინზების სერია, რომლებიც ხელს უწყობენ სხივის ფორმირებას და სხივის დენის რეგულირებას, რომელიც საბოლოოდ დაარტყამს ნიმუშს. სკანირების კოჭები რასტრირებს სხივს ნიმუშზე მომხმარებლის მიერ არჩეულ ზომებში გადიდების შერჩევის გზით, ხოლო არჩეული სიგნალი აღმოჩენილია რასტერთან სინქრონულად. ობიექტური ლინზა ამახვილებს სხივს მაქსიმალურ დიამეტრზე. რაც უფრო მცირეა სხივის დიამეტრი, მით უფრო დახვეწილია ნიმუშის მახასიათებლები.



სურათი 19. ელექტრონული მიკროსკოპი

2.4.1. ელექტრო-მაგნიტური თვისებების გაზომვის

ტექნიკა

მოწყობილობა (სურათი 20) შედგება ორი (52მმ დიამეტრის და 20მმ სისქის, 15მმ ნახვრეტით) დისკისაგან, რომლებიც ერთმანეთთან შეერთებულია 8 ცალი M4 ხრახნით სასურველია ჯერ გაიხვრიტოს მთლიანი დიურალის ცილინდრი „ნამზადი“ 15მმ ბურღით ცენტრში, ამით ზუსტი თანხვედრა გვექნება ცენტრების და ნახვრეტის დიამეტრის. ასევე სასურველია ჯერ გაიხვრიტოს 8 ცალი 3,5მმ ნახვრეტი M4 ხრახნებისათვის და მერე ჩამოიჭრას 20მმ-იანი სისქის დისკები. მოჭრის შემდეგ პირველ დისკში ნახვრეტებს გავაფართოვებთ 4მმ დიამეტრამდე, ხოლო მეორე დისკში მოჭრით M4 ვინტებს. ორივე დისკზე მაგრდება N კონექტორები 4 ცალი M3 ხრახნით. დისკი 1 და დისკი 2 მზადდება დიურალის ან თითბერის ცილინდრისაგან $D=55-60$ მმ.



სურათი 20. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის ეფექტურობის გამზომი მოწყობილობა

2.4.2. ფხვნილების გრანულაცია

გრანულაცია, აგლომერაციით ნაწილაკების ზომაში გაზრდის ტექნიკა, არის ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი მეთოდი. გრანულაციის პროცესის დროს, მცირე წვრილი ან უხეში ნაწილაკები გარდაიქმნება დიდ აგლომერატებად, რომელსაც გრანულები ეწოდება. ზოგადად, გრანულაცია იწყება ფხვნილის აუცილებელი ინგრედიენტების პირველადი მშრალი

შერევის შემდეგ ისე, რომ მიიღწევა თითოეული ინგრედიენტის ერთგვაროვანი განაწილება ფხვნილის ნარევეში.



სურათი 21. ლაბორატორიული გრანულატორი

2.4.2. დინამიური მექანიკური ანალიზი

დინამიური მექანიკური ანალიზი არის ტექნიკა, რომელიც გამოიყენება მასალების შესასწავლად და დასახასიათებლად. ძალიან სასარგებლოა პოლიმერების ვისკოელასტიური ქცევის შესასწავლად. ანალიზის დროს ნიმუშზე ციკლური სტრესი გამოიყენება და მასალაში დამაბუა იზომება, რაც საშუალებას იძლევა განისაზღვროს რთული მოდული. ნიმუშის პასუხები სტრესზე, ტემპერატურაზე, სიხშირეზე, დროს, ატმოსფეროზე და სხვა მნიშვნელობებზე ხშირად ცვალებადია, რაც იწვევს რთული მოდულის ცვლილებას. ეს მიდგომა გამოიყენება მასალის შუშის გარდამავალი ტემპერატურის დასადგენად და სხვა მოლეკულური მოძრაობების შესაბამისი გადასვლების დასადგენად.

თერმომექანიკური ანალიზი მიმართავს მუდმივ სტატიკურ ძალას მასალაზე და აკონტროლებს მასალის ცვლილებას და აცნობებს განზომილების ცვლილებებს ტემპერატურის ან დროის ცვლილებისას. ამასთან, დინამიური მექანიკური ანალიზი იყენებს რხევის ძალას ნიმუშზე გარკვეული სიხშირით და აცნობებს სიხისტისა და აორთქლების ცვლილებებს. ორივე აღმოაჩენს გადასვლებს, მაგრამ დინამიური მექანიკური ანალიზი ბევრად უფრო მგრძნობიარეა.

2.5. მასალათა კვლევა

სტრუქტურული კვლევა

სტრუქტურული კვლევა მიმდინარეობდა გერმანული Zeiss წარმოების სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის Sigma 300-ის საშუალებით. ის მაღალი გარჩევადობის მიკროსკოპი, რომელიც იძლევა საშუალებას შევისწავლოთ ნაწილაკები, ზედაპირები და ნანოსტრუქტურები. ამაჩქარებელი ძაბვა კვლევისას 15 კვ შეადგენდა. კვლევა მიმდინარეობდა ძირითადად მეორად და არეკვლილ ელექტრონებში. დგუშის საშუალებით ხდებოდა ობიექტის უხეში ზედაპირის რეგულირება. ანალიზის დროს განსაკუთრებული ყურადღება ექცეოდა იმას, ნივთიერებების ზედაპირების სისუფთავეს. ასევე ნიმუშების ელემენტური ანალიზი ხორციელდებოდა ელექტროდისპერსიული სპექტროსკოპის (EDS) საშუალებით, რომლითაც აღჭურვილია ელექტრონული მიკროსკოპი.

ფურიე იწ. სპექტრომეტრ VARIAN 660-IR-ის მეშვეობით. სპექტრომეტრი აღჭურვილია მაიკელსონის 60 გრადუსიანი ინტერფერომეტრით, გადაწყობადია ულტრისფერიდან შორეულ ინფრაწითელ არემდე. გააჩნია მძლავრი გამომსხივებელი ჰაერის გაცივებით და გაცხელების მართვადი ტემპერატურული ბლოკით. შესაძლებლობა გააჩნია მიესადაგოს იწ მიკროსკოპი, რამანის ბლოკი, მატრიცული დეტექტორების სისტემები და სხვა. კიუვეტის ნაკვეთურის გაუწყლოვნება ხორციელდება სილიკაგელის (750 გ) მეშვეობით, რის მეშვეობითაც მინიმუმამდეა დაყვანილი წყლის ორთქლის გავლენა იწ სპექტრზე. თხევადი ნიმუშები თავსდებოდა კალიუმის ქლორიდის ლინზებს შორის, ხოლო ფხვნილის სახით ნიმუში კალიუმის ბრომიდის ფხვნილთან ერთად იწნებებოდა და მზადდებოდა ტაბლეტის სახით.

სინთეზირებულ ნივთიერებათა იდენტიფიკაცია და კვლევა წარმოებდა თანამედროვე კომპანია RENISHAW-ის (მწარმ. დიდი ბრიტანეთი) რამან

სპექტრომეტრით (inVia Raman Microscope), რომელიც მოცემულია რამანის მიკროსკოპი დაკომლექტებულია 514 ნმ, 633 ნმ და 785 ნმ ტალღის სიგრძის მქონე ალგმზნები გამოსხივების ლაზერული წყაროებით და შესაბამისი პროგრამული უზრუნველყოფით მათი ავტომატურ რეჟიმში გადართვისათვის. კვლევები ტარდებოდა სალერნოს (იტალია) უნივერსტიტეტის ინდუსტრიული ინჟინერიის დეპარამენტში.

რენდგენოსტრუქტურული კვლევა მიმდინარეობდა დიფრაქტომეტრ DPOH-3M მეშვეობით. $\text{CuK}\alpha$ გამოსხივებით ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$); გამოყენებულ იყო სპილენძის ანოდის რენტგენული მილაკი BCB – 28; სკანირების სიჩქარე შეადგენდა 4° - ს წუთში, ხოლო დროის მუდმივა - 1 წმ-ს. მასიური ნიმუშები პლასტელინის საშუალებით მაგრდებოდა სპეციალურ დამჭერში და მიკროწნების საშუალებით ხდებოდა ნიმუშის ამრეკლი ზედაპირის დამჭერის ფუძის პარალელურად დაყენება. ფხვნილოვანი ნიმუშების მომზადება ხორციელდებოდა სპეციალური ორგანული მინის კიუვეტების გამოყენებით. ვაკუუმური ზეთის წვეთის მასზე დატანისას ხდებოდა ფხვნილის დაყრა და მინის ფირფიტის საშუალებით დატკეპვნა, რათა ფხვნილის ზედაპირი მოხვედრილიყო რენტგენის სხივების ამრეკლ სიბრტყეში. კვლევისას ძირითადად გამოიყენებოდა სპილენძის ანოდის მქონე რენტგენულ მილაკები.

დიფრაქციული პროფილის ანალიზის შედეგად შესაძლებელია მარცვლის ზომების თეორიული გაანგარიშება, დიფრაქციული მაქსიმუმების გაგანიერების მიხედვით. შერერის ფორმულის მიხედვით კრისტალის ზომა (L) შესაძლებელია გაზომილ იქნეს შემდეგი გამოსახულებით:

$$L_{cr} = K\lambda / FWHM \cos\Theta$$

სადაც; K - მუდმივაა, რომელიც კუბური კრისტალებისთვის 0.94-ის ტოლია;

λ - გამოყენებული რენტგენის ტალღის სიგრძე (0.154 ნმ);

FWHM - დიფრაქციული მაქსიმუმის გაგანიერება პიკის ნახევარ სიმაღლეზე გაზომილი რადიანებში;

Θ - დიფრაქციული მაქსიმუმის ბრეგის კუთხე.

ფორმულაში არ არის გათვალისწინებული ინსტრუმენტული და კრისტალური მესერის დამაბულობისაგან გამოწვეული გაგანიერება. შესაბამისად, მიღებული შედეგი ვერ ასახავს კრისტალის ზუსტ ზომებს, თუმცა ის გვაძლევს შესაძლებლობას ვისაუბროთ მიღებული ფხვნილის მარცვლის დაახლოებით ზომებზე.

2.5.1. სიმკვრივის განსაზღვრა

სიმკვრივის განსაზღვრა ხდებოდა მულტიფუნქციურ სიმკვრივის საზომ მოწყობილობის საშუალებით. ის წარმოადგენს ელექტროსასწორს, სადაც მოთავსებული იყო მინის ჭურჭელი დისტილირებული წყლისთვის და საწონი ნიმუშების დასადებად. წინასწარ გასუფთავებული ნიმუში იწონებოდა ჯერ ჰაერზე და შემდეგ დისტილირებულ წყალში. გაზომვის პროცესში ვაკვირდებოდით, რომ ნიმუშებზე არ წარმოქნილიყო ჰაერის ბუშტუკები. გამოთვლა ხდება შემდეგი ფორმულის მიხედვით:

$$\rho = m_1 / (m_1 - m_2) * \rho_{\text{წყ}}$$

სადაც, m_1 - ნიმუშის მასაა; m_2 - ნიმუშის მასა წყალში. აღნიშნული მეთოდით განსაზღვრისას ფარდობითი ცდომილება არ აღემატებოდა 0.2% და ნიმუშების სიმკვრივე საკმარისია ვიანგარიშით 0.01 გ/სმ³ სიზუსტით.

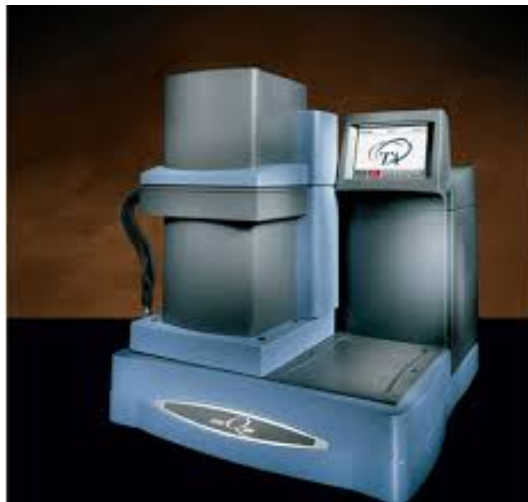
2.5.2. თერმოგრაფიმეტრული ანალიზი

თერმოგრაფიმეტრული ანალიზი (TGA) არის ცნობილი მეთოდი პოლიმერებისა და პოლიმერების კომპოზიტების თერმული სტაბილურობისა და თერმული დეგრადაციის შესასწავლად. ჩვენს შემთხვევაში ნანონაწილაკების დამატების ეფექტი კომპოზიტების თერმულ მდგრადობაზე, ისევე როგორც პოლიმერ-შემავსებლის ურთიერთქმედების ხარისხი შეფასებულია TA Instruments-ის მიერ წარმოებული Q50 TGA შემდეგ

პირობებში: 25 °C-დან 750 °C-მდე 10 °C/წთ. აზოტის ატმოსფეროს ქვეშ. TG/DTG დიაგრამები საშუალებას იძლევა განისაზღვროს პოლიმერული მასალების თერმული სტაბილურობა და თერმული დეგრადაცია. ტემპერატურა, რომელიც შეესაბამება საწყისი მასის დაკარგვას, ასოცირდება თერმული სტაბილურობასთან. თერმული დეგრადაცია შეიძლება განისაზღვროს DTG გრაფიკის პიკური მაქსიმუმიდან (TG მრუდის პირველი წარმოებული).

2.5.3. დინამიური მექანიკური ანალიზი

დინამიური მექანიკური ანალიზის მეთოდი გამოიყენება სხვადასხვა პოლიმერული მასალის გასაზომად დეფორმაციის სხვადასხვა რეჟიმის გამოყენებით. ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა დინამიურ მექანიკური ანალიზატორი AR-G2 Rheometer & DMTA. ტემპერატურული რეჟიმი: -80°C-დან 20°C-მდე აზოტის ატმოსფეროში, დატვირთვა - 1N ; სიხშირე = 1 ჰც. კვლევები ტარდებოდა სოფიაში (ბულგარეთ) მექანიკის ინსტიტუტში.



სურათი 22. დინამიური მექანიკური ანალიზატორი

დინამიური მექანიკური ანალიზის მეთოდით ნიმუშზე ციკლური დეფორმაცია გამოიყენება და ნიმუში ექვემდებარება კონტროლირებად სტრესს. ცნობილი სტრესისთვის, ნიმუში დეფორმირდება გარკვეული რაოდენობით. რამდენად დეფორმირდება ნიმუში, დაკავშირებულია მის

სიმტკიცესთან. ძალის ძრავა გამოიყენება ციკლური ტალღის შესაქმნელად და ის ნიმუშზე გადადის წამყვანი ლილვის მეშვეობით. ნიმუშის სიხისტე და აორთქლება იზომება სწორედ ამ მეთოდით.

2.5.4. ელექტროფიზიკური მახასიათებლების გაზომვა

ელექტროფიზიკური მახასიათებლები განისაზღვრა “ECipia HMS-3000” - სისტემის დანადგარზე ოთახის ტემპერატურის პირობებში ვან-დერ პაუს მეთოდით. ჰოლი ეფექტით გაზომვა წარმოებდა 0.5 ტესლა ინდუქციის მუდმივ მაგნიტურ ველში. მეთოდიკით განსაზღვრულ პოზიციებში არის განთავსებული საკონტაქტო ზონდები, რომელიც ელექტრულად დაკავშირებულია სპეციალური მეტალური წებოთი. კომპიუტერული პროგრამით ექსპერიმენტულად იზომება ზედაპირული კუთრი ელექტრული წინააღმდეგობა, დენის მატარებლების კონცენტრაცია და ძვრადობა.



სურათი 23. ელექტროფიზიკური მახასიათებლების გამოზომი ხელსაწყო

3. შედეგები და მათი განსჯა

3.1. გრაფენის და მისი წარმოებულების სინთეზი

ცნებები: „ნანოტექნოლოგიები“, „ნანოობიექტები“, „ნანონაწილაკები“, მეცნიერებაში არც ისე დიდი ხნის წინ, მეოცე საუკუნის დასასრულს გამოჩნდა, მანამდე ტერმინი „ნანო“ მხოლოდ მასშტაბს აღნიშნავდა. დღეისათვის კი ეს თავსართი გვაუწყებს ტექნოლოგიების ახალ ერას, რომელსაც, სრულიად სამართლიანად, მეოთხე რევოლუციასაც უწოდებენ. 1931წ ელექტრონული მიკროსკოპი, 1981წ-მასკანირებელი მიკროსკოპი, რომელიც არა მარტო ატომებზე დაკვირვების, არამედ მათი მანიპულირების საშუალებასაც იძლევა, 1981წ ამერიკელმა მეცნიერმა გლეიტერმა პირველად გამოიყენა ტერმინი „ნანოკრისტალური“ და განავითარა ნაშრომთა სერიაში 1981-1986 წლებში, სადაც ძირითადი ყურადღება ექცეოდა ნანონაწილაკებს, როგორც მყარი მასალების თვისებების შემცვლელს [89,90].

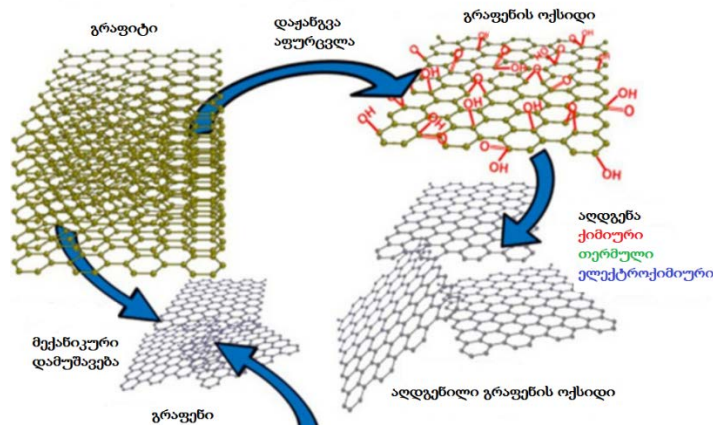
ახალი საუკუნის დაწყებასთან ერთად, ნანოტექნოლოგიების განვითარება მეცნიერული კვლევების გადამწყვეტ ამოცანად იქცა, ხოლო ნახშირბადი აღმოჩნდა ამ კონცეფციის ერთერთი ძირითადი მიმართულება, მისი ატომების უნიკალური თვისების გამო- შეუერთდნენ ერთმანეთს გრძელი ჯაჭვის სახით და ამასთან ჩაინაცვლონ სხვა ატომები და ატომთა ჯგუფები.

ნანოტექნოლოგიების ისტორიაში უმნიშვნელოვანესი იყო XX საუკუნის ბოლოს ნახშირბადის ნანოსტრუქტურების: ფულერენებისა და ნახშირბადის ნანომილების და XXI საუკუნეში გრაფენის მიღების მეთოდის აღმოჩენა, რომელიც თანამედროვე მკვლევარებისათვის იგივეა, რაც ფილოსოფიური ქვა ალქიმიკოსებისათვის.

გრაფენი - მთელ მსოფლიოში ყველაზე თხელი მასალა, წარმოადგენს ორგანოზომილებიან მესერს, რომელიც წვეროებზე ნახშირბადატომების მქონე ექვსკუთხეებისაგან შედგება. აღმოჩენის მომენტიდან, მრავალი კვლევა ამ მასალის მისაღები ახალი გზების, მისი ფიზიკური და ქიმიური თვისებების

შესწავლასა და გრაფენის ფუძეზე ახალი ნანოომასალების შექმნის მიზანს ეფუძნება [91,93].

თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ იდეალური სტრუქტურის გრაფენის სინთეზი საკმაოდ რთული და ძვირადღირებული პროცესია (სქემა 11), ამიტომაც მას ანაცვლებენ გრაფენის ოქსიდით და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის სტრუქტურებით.



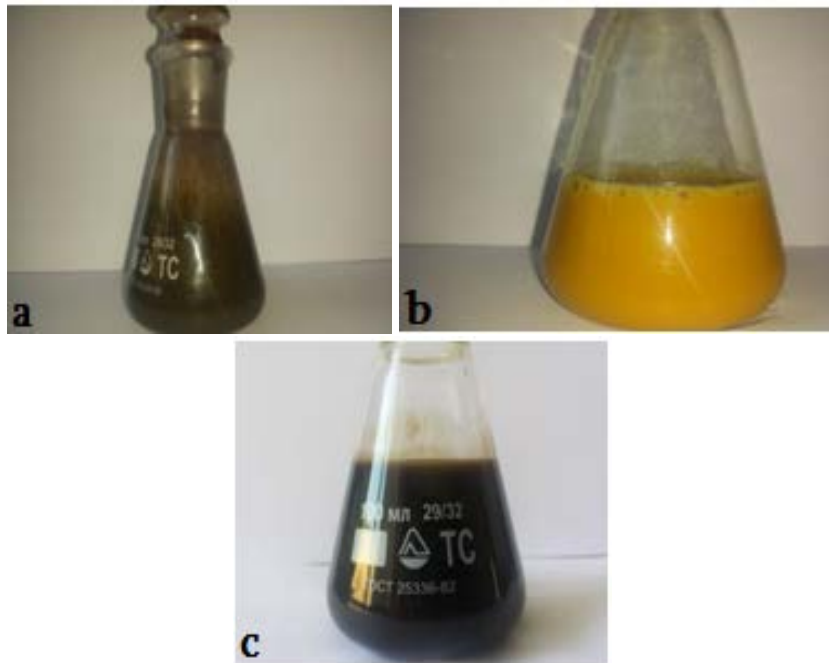
სქემა 11. გრაფენის სტრუქტურების სინთეზის მეთოდების სქემა

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა გრაფენის ოქსიდის მიღება დღეისათვის ყველაზე გავრცელებული - ჰამერსის მოდიფიცირებული მეთოდით, რომელიც შემოთავაზებულია ლიტერატურაში და შემდგომ მის აღდგენას ფიზიკური და ქიმიური მეთოდებით. აქვე აღვნიშნავთ, რომ სხვადასხვა მეთოდით მიღებულ გრაფენის ოქსიდებს გააჩნიათ განსხვავებული C:O თანაფარდობა და სტრუქტურა.

3.1.1. მოდიფიცირებული ჰამერსის მეთოდი

გრაფენის ოქსიდის სინთეზი (სურათი 36) განხორციელდა სინთეზური გრაფიტიდან ჰამერსის მოდიფიცირებული მეთოდით. სამყელა კოლბაში, რომელიც მოთავსებული იყო ყინულიან აბაზანაში, ჩავყარეთ 3გ გააქტივებული გრაფიტი, დავამატეთ 120 მლ კონც. გოგირდმჟავა (98%) და შემდეგ მცირე ულუფებად 15 გ $KMnO_4$ ისე, რომ ნარევის

ტემპერატურა არ ასცდა 20°C. კალიუმის პერმანგანატის სრულად დამატების შემდეგ საერეაქციო ნარევი გავაცხელეთ 35°C-მდე და მოვურიეთ 3 სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ დავუმატეთ 250 მლ დიტს. წყალი, კვლავ მოვურიეთ ~2 სთ, დავამატეთ 500 მლ დიტს. წყალი და 20 მლ H₂O₂. წყალბადის ზეჟანგის დამატებით ნარევი გადადის მოყვითალო ოქროსფერში, ხოლო გაფილტვრის და ცენტრიფუგაში გარეცხვის შემდეგ ვღებულობთ გრაფენის ოქსიდის ყავისფერ 6%-იან სუსპენზიას.

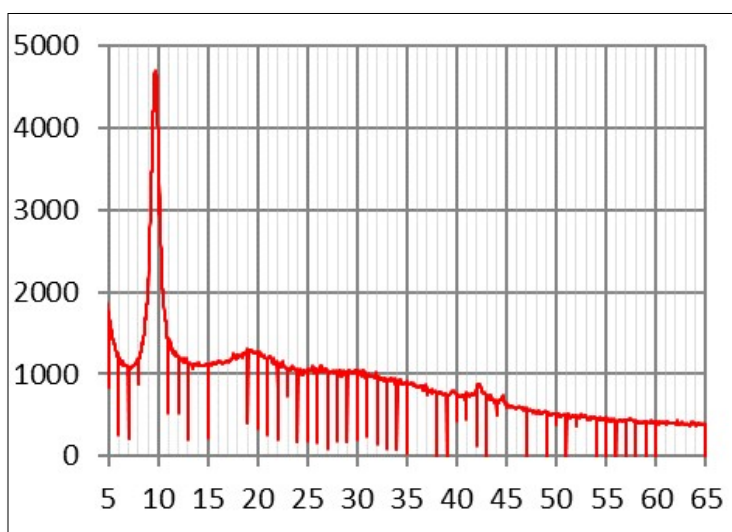


სურათი 24. საერეაქციო ნარევი: სინთეზური გრაფიტი-NaNO₃-KMnO₄-H₂SO₄ (a); გრაფიტის ოქსიდის სუსპენზია (b); გრაფიტის ოქსიდის სონიფიკაციით მიღებული გრაფენის ოქსიდის გელი (c)

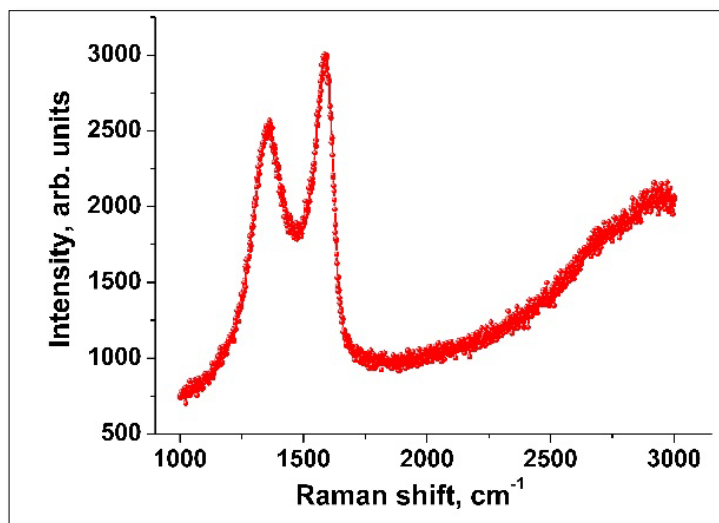
სუსპენზია გავფილტრეთ ნეილონის ფილტრზე და გავაშრეთ ვაკუუმში. გაშრობა წარმოებს დაბალ (50-70°C) ტემპერატურაზე. განხორციელდა მიღებული გრაფენის ოქსიდის მორფოლოგიურ-სტრუქტურული.

3.1.2. გრაფენის ოქსიდის სინთეზის ინტერკალაციის მეთოდი

სინთეზისათვის აღებულ 6 გ გრაფიტს(წინასწარ გააქტივებული ან პიროლიზური), ემატება 50 მლ კონც. გოგირდმჟავა და წყლის აბაზანაზე, ($t=27-35^{\circ}\text{C}$) მექანიკური მორევის პირობებში ხდება კალიუმის პერმანგანატის დამატება მცირე ულუფებით 1 სთ-ის განმავლობაში. წყლის აბაზანაში ტემპერატურის 70°C -მდე აწევის შემდეგ, 30 წთ-ის მანძილზე ემატება 100მლ დისტ. წყალი და კიდევ 100მლ მომრევიდან გადმოდგმიდან 30 წთ-ის მერე. მიღებულ ნარევი 20 მლ წყალბადის ზეჟანგის დამატებით გადადის მოყვითალო ოქროსფერში, ხოლო გაფილტვრის და ცენტრიფუგაში გარეცხვის შემდეგ ვლებულობთ GO -ს ყავისფერ 6%-იან სუსპენზიას. გაშრობა წარმოებს დაბალ ($50-70^{\circ}\text{C}$) ტემპერატურაზე.



სურათი 25. გრაფენის ოქსიდის რენტგენოგრამა



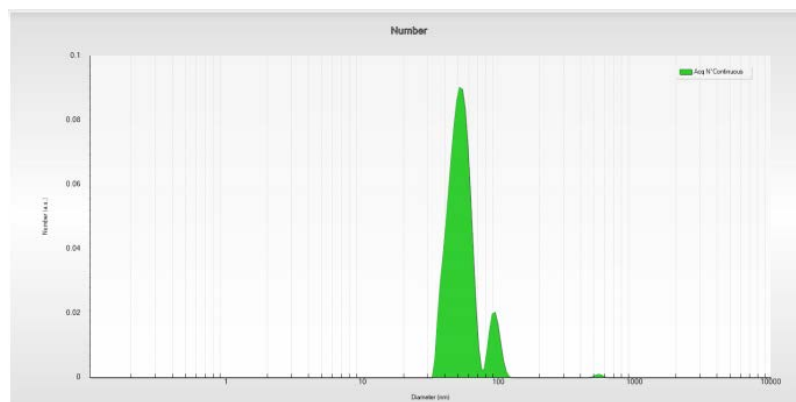
სურათი 26. გრაფენის ოქსიდის რამანის სპექტრი

რამანის სპექტროსკოპია არის გაფანტვის ტექნიკა, რომელიც ეყრდნობა ფოტონების არაელასტიურ გაფანტვას. როდესაც მონოქრომატული შუქი ურთიერთქმედებს ნიმუშთან, ის ურთიერთქმედებს მოლეკულებთან ან ატომებთან და ახდენს ელექტრონების ღრუბლების პოლარიზაციას ბირთვების გარშემო, რათა შექმნას "ვირტუალური მდგომარეობა". რამან სპექტროსკოპული კვლევა ჩატარდა გრაფენის ოქსიდის ფანტელებისთვის, რათა შევავსოთ იქნება თუ არა ქიმიურ სტრუქტურაში განსხვავება გრაფენის ოქსიდსა და ადდგენილ გრაფენის ოქსიდს შორის. შესაბამისად, სურათი 38-ზე ნათლად შეინიშნება გრაფენის ოქსიდის G- და D- კავშირები 1595 cm^{-1} და 1347 cm^{-1} შთანთქმის ზოლში. გრაფენის ოქსიდი როგორც წესი, შედგება მაღალი კონცენტრაციის დეფექტების რეგიონებისგან და sp^2 -ის რეგიონებისგან, ვიდრე ჰომოგენურად გაფანტული დეფექტებისგან. ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდა ამ დეფექტურ რეგიონებში და ზომის შემცირების გამო კიდეების მდგომარეობების ზრდა, შეიძლება აიხსნას D პიკის ცვლილებით G პიკის შესაბამისი დარღვევის გარეშე.

რენდგენოსტრუქტურული ანალიზი არის ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი არა-დესტრუქციული ტექნიკა, რომელიც იძლევა დეტალურ ინფორმაციას მასალების კრისტალოგრაფიული სტრუქტურის, ქიმიური

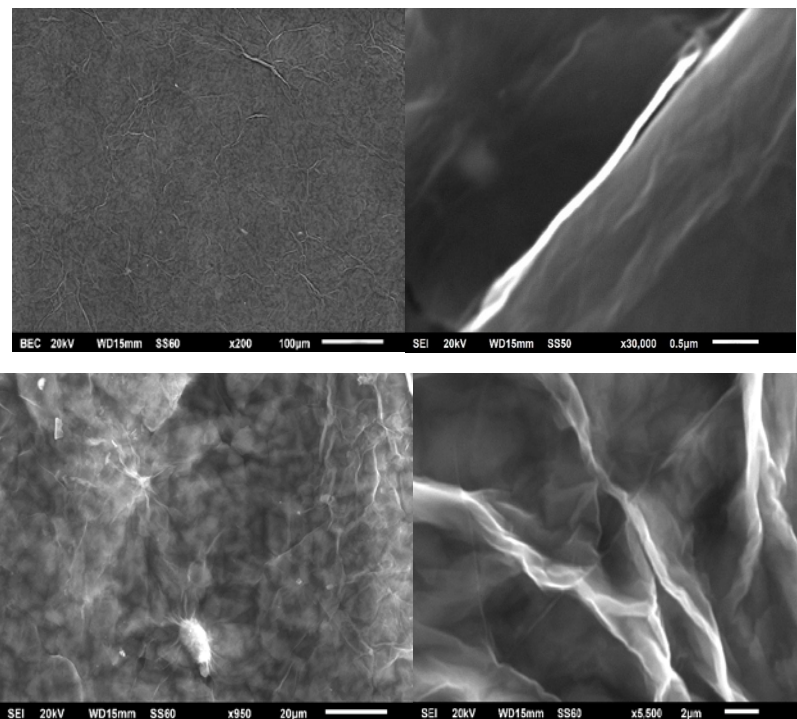
შემადგენლობისა და ფიზიკური თვისებების შესახებ. დიფრაქცია არის ფიზიკური ფენომენი, რომელიც ხდება მაშინ, როდესაც ელექტრომაგნიტური გამოსხივება ურთიერთქმედებს შესადარებელ ობიექტთან. ამ მეთოდით შესაძლებელია კრისტალის ან მარცვლის ორიენტაციის ან ზომის დადგენა. წარმოდგენილ სურათ 26-ზე შეინიშნება პიკი 10^0 , რაც ახასიათებს გრაფენის ოქსიდს.

რაც შეეხება გრაფენის ოქსიდის ნაწილაკის ზომებს, ის განსაზღვრული იქნა ლაზერული ნანომზომით. ლაზერული დიფრაქცია ზომავს ნაწილაკების ზომის განაწილებას გაბნეული სინათლის ინტენსივობის კუთხური ცვალებადობის გაზომვით, როდესაც ლაზერის სხივი გადის გაფანტულ ნაწილაკების ნიმუშში. დიდი ნაწილაკები ავრცელებენ სინათლეს მცირე კუთხით ლაზერის სხივთან შედარებით, ხოლო მცირე ნაწილაკები ავრცელებენ სინათლეს დიდი კუთხით. ამ შემთხვევაში უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ნაწილაკების ზომების განაწილება შეიძლება მნიშვნელოვნად განსხვავდებოდეს ტესტირების ჩატარების პირობების მიხედვით, ამიტომ აუცილებელია სხვადასხვა მეთოდების კომპლექსურად გამოყენება. დადგენდა, რომ სინთეზირებული გრაფენის ოქსიდის ნაწილაკების ზომა 10-250 ნმ-ს ფარგლებშია (სურათი 27). ასევე ნაწილაკების ზომების გათვლებისთვის გამოყენებული იქნა შერერის ფორმულა. შერერის ფორმულას იყენებენ როდესაც ნაწილაკების ზომები არ აღემატება 150-200 ნმ-ს.



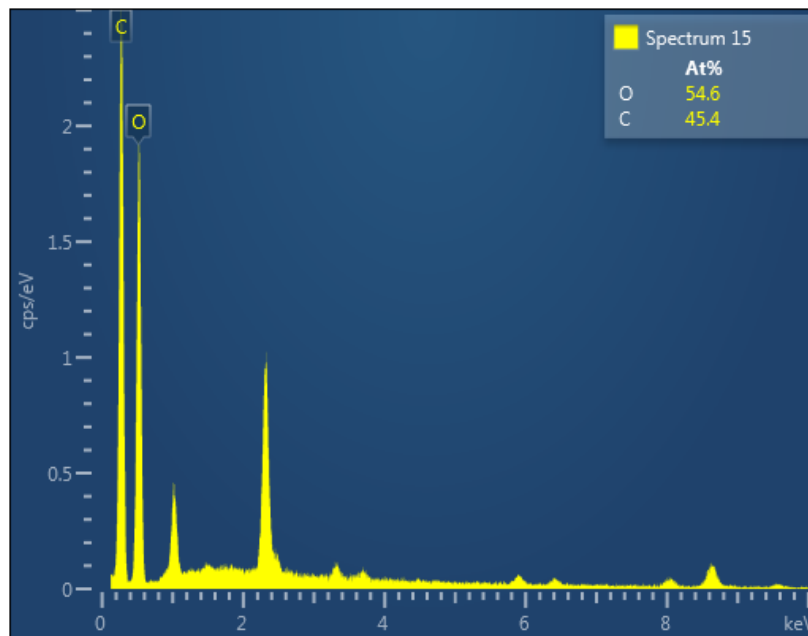
სურათი 27. ნანონაწილაკების ზომების განსაზღვრა ლაზერული ნანომზომით

სინთეზირებული მასალები შესწავლილი იქნა სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის საშუალებით. სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპი არის ელექტრონული მიკროსკოპის ტიპი, რომელიც აწარმოებს ნიმუშის სურათებს ზედაპირის სკანირებით ელექტრონების ფოკუსირებული სხივის გამოყენებით. ელექტრონები ურთიერთქმედებენ ნიმუშის ატომებთან, წარმოქმნიან სხვადასხვა სიგნალებს, რომლებიც შეიცავს ინფორმაციას ზედაპირის ტოპოგრაფიისა და ნიმუშის შემადგენლობის შესახებ. სწორედ ამიტომ შევისწავლეთ გრაფენის ოქსიდის მორფოლოგია, ფენების სისქე და ზომა შევისწავლეთ. წარმოდგენილ სურათ 28-ზე შეინიშნება მცირე ფენიანი, ზოგ ადგილებში ნაოჭიანი გრაფენის ოქსიდის დასტები. სხვადასხვა დროს გამოქვეყნებული სტატიების მიხედვით, დაქუცმაცებული გრაფენის ოქსიდის ფურცლების ღია ზედაპირები ხელს უწყობს ეფექტურ ადსორბციას [89-90]. გრაფენის ოქსიდის ნაოჭიანი და ფენიანი სტრუქტურები წარმოიქმნება ჟანგბადის შემცველ ფუნქციურ ჯგუფებს შორის ურთიერთქმედების გამო.



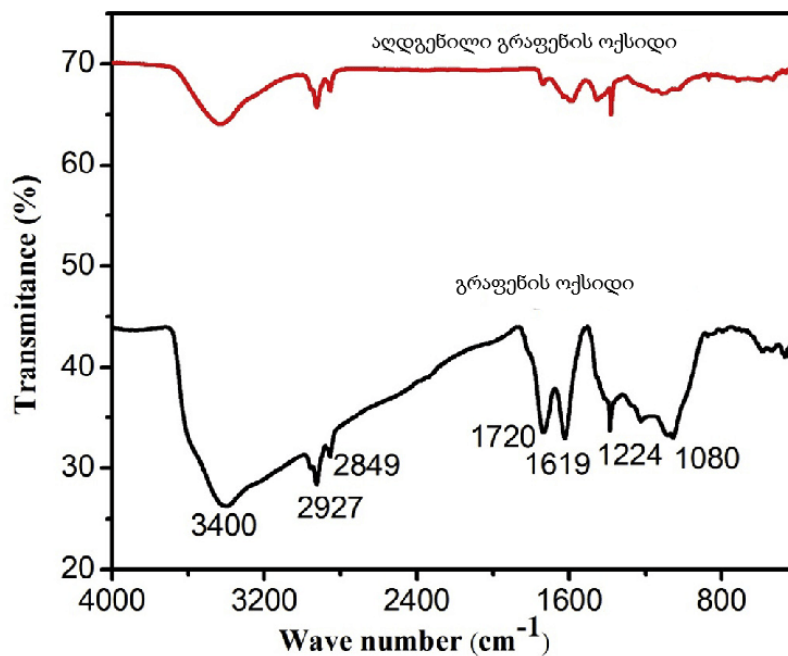
სურათი 28. გრაფენის ოქსიდის მიკროგრაფიული სურათი

სინთეზირებული გრაფენის სტრუქტურების ხარისხი და ელემენტური შედგენილობა შეფასებულია EDS-ით. ეს ტექნიკა იძლევა საშუალებას მოახდინოს ელემენტების დეტექტირება Be-დან U-მდე 1-10% კონცენტრაციით არსებობის შემთხვევაში. თუ ელემენტის შემცველობა არ აღემატება 0.01%-ს, მას არ შეუძლია ელემენტის აღმოჩენა კვალის სახით. სურათ 29-ზე შეინიშნება ნახშირბადის (45.4%) და ჟანგბადის (54.6%) არსებობა, რაც მიუთითებს წარმოქმნილი მასალის მაღალ ხარისხზე.



სურათი 29. გრაფენის ოქსიდის EDS

სინთეზირებული გრაფენის ოქსიდის და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის კვლევა ასევე განხორციელდა ინფრაწითელი სპექტროსკოპული მეთოდით. იგი გამოიყენება მოლეკულის მოლეკულური შემადგენლობისა და სტრუქტურის დასადგენად, ვიბრაციული გადასვლების გამოვლენის გზით. ასევე გრაფენის ოქსიდის ზედაპირზე არსებული ფუნქციური ჯგუფები გამოკვლეული იყო FTIR ანალიზით (სურათი 30). 1224 cm^{-1} -ზე და 1619 cm^{-1} -ზე მიღებული დამახასიათებელი პიკები მიუთითებენ C=C და C-O ბმის გაჭიმვაზე შესაბამისად. უფრო მეტიც, 2927 cm^{-1} და 3400 cm^{-1} დაფიქსირებული პიკები მიუთითებენ C-H ბმის ალკილის გაჭიმვაზე და C=C კავშირის შესაბამისად ახლად მომზადებულ GO-ში [94-95].



სურათი 30. გრაფენის ოქსიდის და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის FTIR

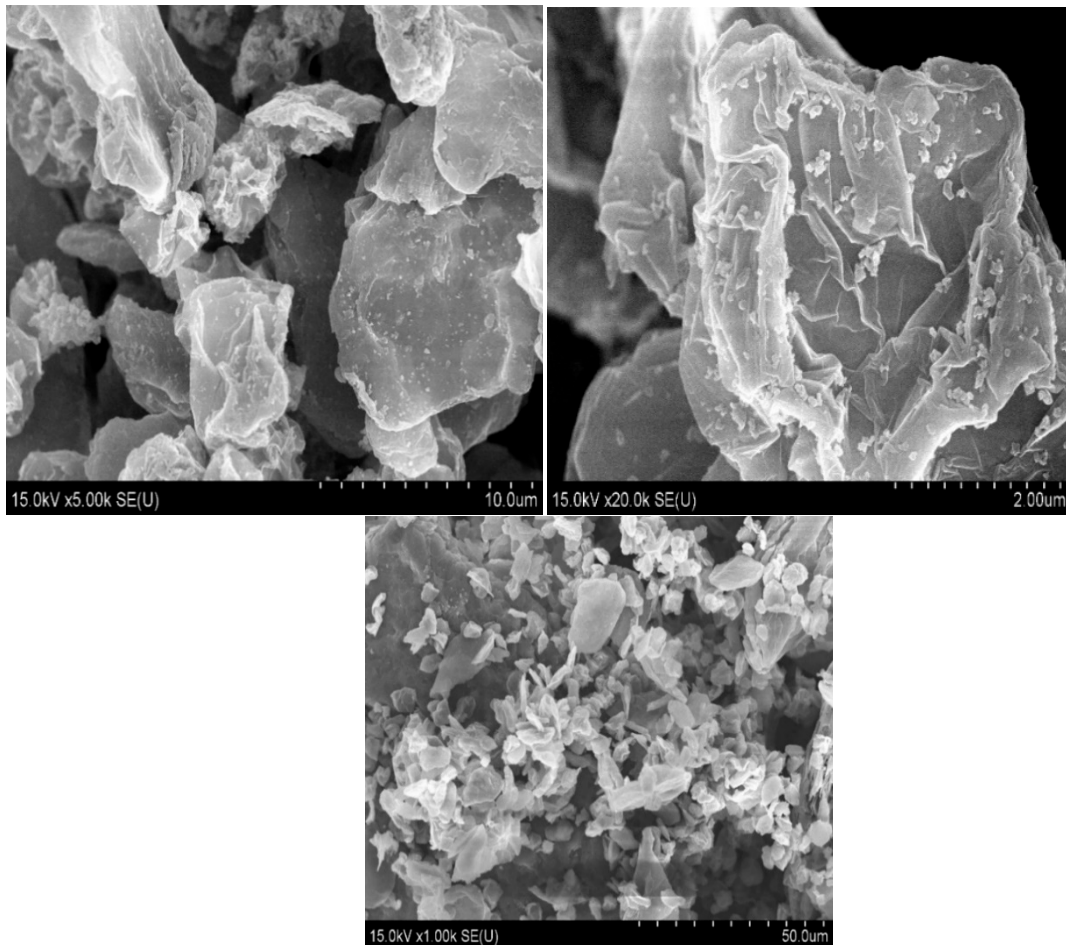
3.1.3. გრაფენის ოქსიდის გრანულაცია

ფხვილოვანი კომპოზიტების გრანულაციისთვის ჩვენს მიერ გამოყენებულ იქნა გრანულატორი (SD-1000). გრანულაცია ჩატარდა შემდეგნაირად: საწყის ეტაპზე 1ლ წყალში იხსნება 30 გ პოლივინილის სპირტი 80°C მუდმივი მორევის პირობებში. ამ ხსნარში შეაქვთ 300გ ფხვილოვანი კომპოზიტი და 3გ დისპერსანტი - მოდიფიცირებული პოლიაკრილის მჟავა (Sokalan-CP 10S). მიღებულ სუსპენზიას ურევენ მაგნიტურ სარეველაზე და პერისტალტიკური ტუმბოთი მიაწვდიან გრანულაციის ზონას სიჩქარით 10-20 მლ/წთ. გრანულაციის ზონის ტემპერატურა რეგულირდება 40-150°C-მდე. სუსპენზიის გაფრქვევა ხდება 3 ატმ-მდე შეკუმშული ჰაერით. მიღებული გრანულეები გროვდება მიმღებში და საჭიროების შემთხვევაში დამატებით აშრობენ საშრობ კარადაში. გრაფენის ოქსიდის გრანულეების მორფოლოგია შესწავლილი იქნა ელექტრონული მიკროსკოპის საშუალებით. სურათზე

შეინიშნება ალგენილი გრაფენის ოქსიდის გოლფირებული სტრუქტურები (სურათი 31).

3.1.4. ალგენილი გრაფენის ოქსიდის სინთეზი

გრაფენის ოქსიდის (სურათი 32a) ალდგენას ვახდენდით შემდეგნაირად ასკორბინის მჟავით. გრაფენის ოქსიდის მდგრად სუსპენზიას მოცულობით 200მლ (გრაფენის ოქსიდი - 0,1 მგ/მლ), ნელნელა ვამატებდით ასკორბინის-მჟავას - 0.5 მგ/მლ, ნატრიუმის ტუტე - 0.4 მგ/მლ. შემდეგ სუსპენზიას ვამუშავებდით ულტრაბგერით აბაზანით (40 kHz, 600w), ნახევარი საათის მანძილზე, ვაყოვნებდით 80°C-ზე 24სთ-ით და ისევ ვამუშავებდით ულტრაბგერით 1



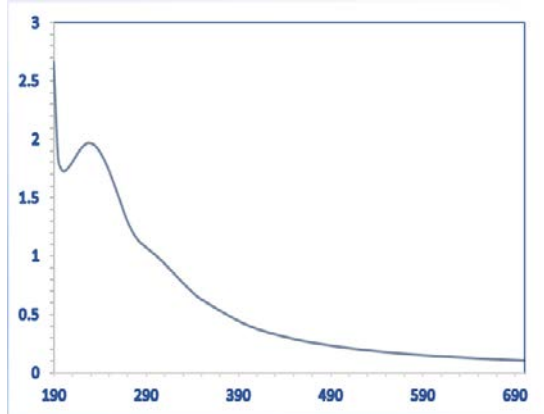
სურათი 31. ალდგენილი გრაფენის ოქსიდის მიკროგრაფიული სურათი

საათის განმავლობაში. ამ ექსპერიმენტის ჩასატარებლად გამოყენებული იქნა TF-1000N ულტრაბგერითი ჰომოგენიზატორი (სურათი 32b).



სურათი 32. გრაფენის ოქსიდის სუსპენზია (a) და მისი დამუშავება ულტრაბგერით ჰომოგენიზატორში (b)

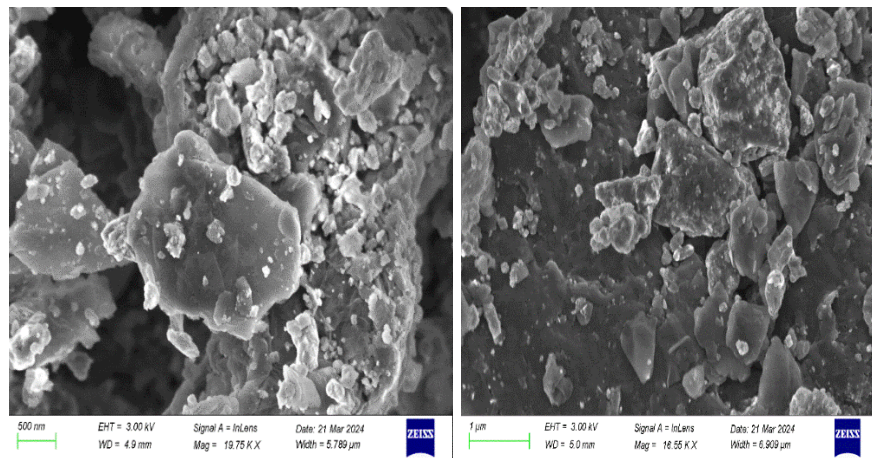
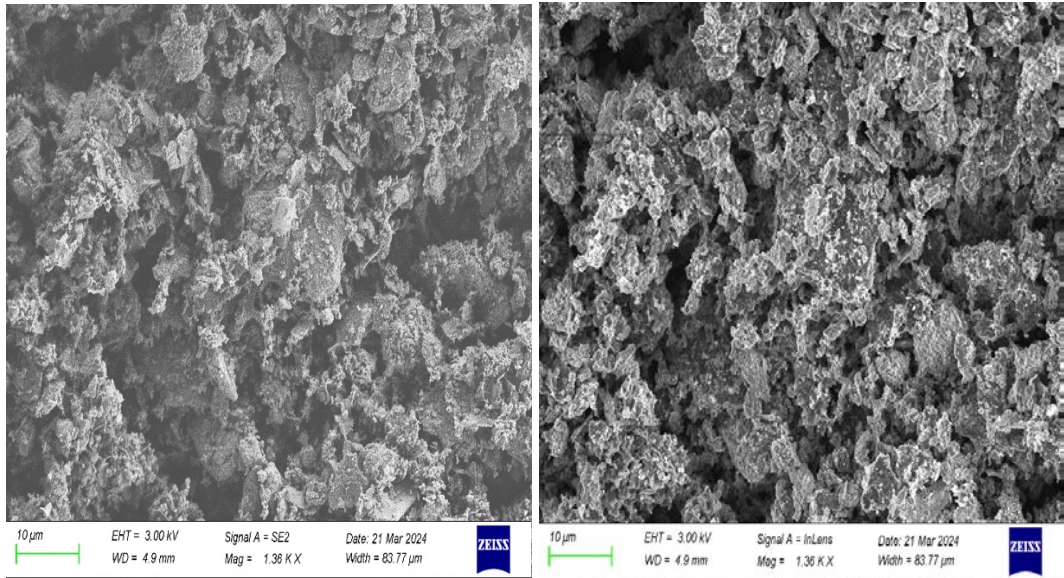
მიღებული აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის შესწავლილი იქნა ულტრა-ისფერი და ელექტრონული მიკროსკოპული მეთოდით.



სურათი 33. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის ულტრაისფერი სპექტრი

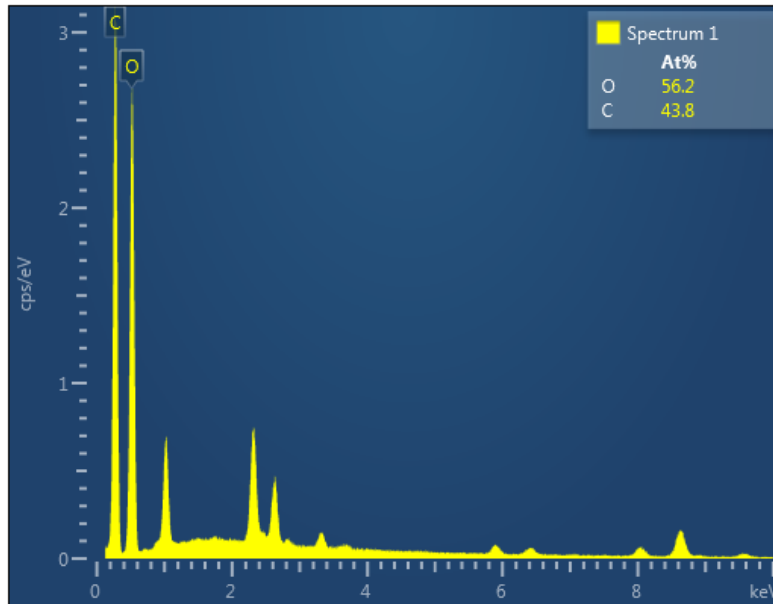
ულტრაისფერ სპექტრზე (სურათი 33), შეინიშნება მთავარი პიკი 230 ნმ-ზე და მცირე პიკი დაახლოებით 300 ნმ-ზე, რაც დამახასიათებელია C=C ბმების $\pi-\pi^*$ - გადანაცვლებისთვის და C=O ბმების $n-\pi^*$ გადანაცვლებისთვის აღდგენილი გრაფენის ოქსიდში. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის მორფოლოგიისა და სტრუქტურის კვლევისთვის გამოყენებული იქნა

ელექტრონული მიკროსკოპი (სურათი 34). კვლევამ აჩვენა, რომ აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის ფენები დაახლოებით $\approx 20\text{-}40$ ნმ -ის ტოლია.



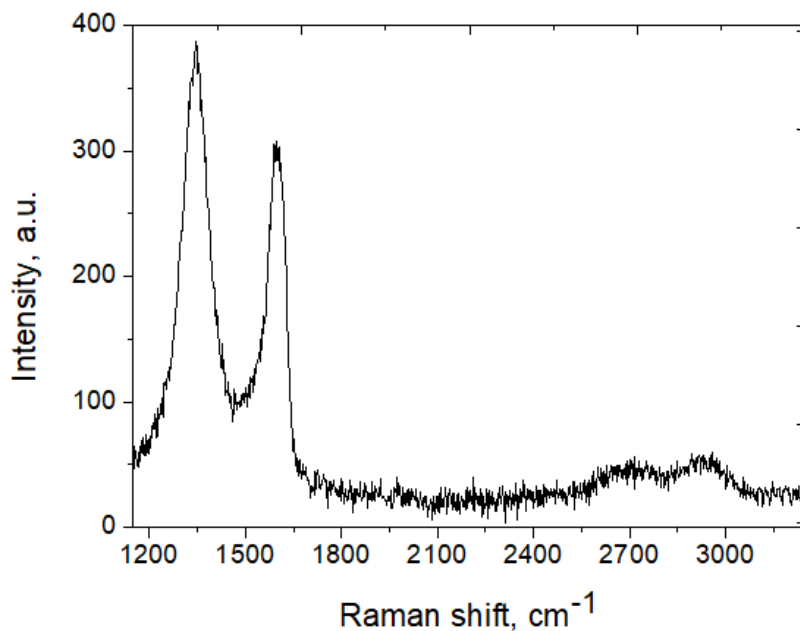
სურათი 34. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის მიკროგრაფიული სურათი

ელემენტის შემადგენლობა, როგორც შეფასებულია EDS-ის მიერ და ასევე წარმოდგენილია სურათ 35-ზე. მან გამოავლინა ნახშირბადის (43.8%) და ჟანგბადის (56.2%) არსებობა, რაც მიუთითებს წარმოქმნილი მასალის მაღალ ხარისხზე.



სურათი 35. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის EDS

რამან სპექტრზე (სურათი 36) ნათლად შეინიშნება გრაფენის ოქსიდის G- და D- კავშირები 1350 cm^{-1} და 1640 cm^{-1} შთანთქმის ზოლში. როგორც ვაკვირდებით G-ბმის პიკი მაღალია და D-ბმის პიკზე, რაც ადასტურებს აღდგენილი გრაფენის სტრუქტურას. აღსანიშნავია, რომ ზოგადად, D პიკი გრაფენის მონოფენაში არ ჩანს კრისტალური სიმეტრიის გამო და მიუთითებს დეფექტებზე და კიდეებზე.



სურათი 36. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის რამანი

3.1.5. გრაფენი/პოლიმერული ძაფების წარმოება

სამომხმარებლო 3D პრინტერები შესანიშნავია სხვადასხვა ნაწილებისა და ხელსაწყოების შესაქმნელად, მაგრამ ამ პროცესს შეუძლია ბევრი ნარჩენი წარმოქმნას წარუმატებელი ანაბეჭდებიდან, საყრდენებიდან და ჯოხებიდან. ამ მასალების გადამუშავება კი შეიძლება იყოს ძალიან ეფექტური ბეჭდვის ხარჯების შესამცირებლად. გაზრდილი დაფინანსება გრანტების სახით იყო მთავარი მამომრავებელი ძალა პოლიმერული ძაფების წარმოებაში ისეთი პროდუქტებით, როგორცაა Filastruder (filastruder.com) და Filabot (filabot.com) ექსტრუდერებისა და აქსესუარების ასორტიმენტი.



სურათი 37. პოლიმერული ძაფების საწარმოებელი ექსტრუდერი

გრაფენით განმტკიცებულ 3D ბეჭდვის პოლიმერულ ძაფებს აქვთ ძლიერი, გამტარ კომპოზიტების წარმოების პროცესის განვითარების პოტენციალი.

არსებობს ამ ნახშირბადის ნანოსტრუქტურული დანამატების მრავალი გამოყენება 3D პრინტერის ძაფებში, მათ შორის სენსორებში, ელექტრომაგნიტური და რადიოსიხშირული გამოსხივებისაგან დამცავ მოწყობილობებში [70,71].

ნახშირბადის ნანოსტრუქტურებიდან იზრდება გრაფენის პოპულარობა, რადგან მას აქვს მრავალი საინტერესო თვისება, როგორცაა დაბალი წინაღობა, შესანიშნავი ელექტრო და თბოგამტარობა, ოპტიკური გამჭვირვალობა და ელექტრონების მაღალი მობილურობა [72].

მსოფლიოში არსებობს მხოლოდ რამდენიმე კომპანია, რომლებიც აწარმოებენ გრაფენით გაძლიერებულ 3D ბეჭდვის მასალებს, მათ შორისაა Angstrom Materials და Graphene 3D Labs [73,74].

გრაფენის აქტიურად გამოყენება 3D ბეჭდვაში დაიწყო კანადურ კომპანია Grafoid-მა, რის შედეგადაც გამოვიდა პროდუქტი MesoGraf, რომელიც მზადდება ნედლი, დაუმუშავებელი გრაფიტის მადნიდან ერთსაფეხურიანი პროცესით [75,80].

აღსანიშნავია, რომ არსებობს გარკვეული შეზღუდვები 3D ბეჭდვის ამჟამინდელ ტექნოლოგიასთან, განსაკუთრებით მაშინ, როდესაც საქმე ეხება ძაფების წარმოებას, სადაც გამოყენებულია სხვადასხვა დანამატები, როგორცაა ლითონთა ფხვნილები, ნახშირბადის ნანოსტრუქტურები და სხვ. პრობლემები შეიძლება დაკავშირებული იყოს ნაწილაკების ზომასთან და კომპონენტების ტემპერატურულ ცვალებადობასთან პოლიმერული მატრიცის შიგნით. აქედან გამომდინარე, ჯერ კიდევ მიმდინარეობს კვლევები ფუნქციონალური 3D ბეჭდვის მასალების წარმოებაში [81-84]. მაგალითად, დოქტორ აკვაპის კვლევითი ჯგუფი ფლორიდის სახელმწიფო უნივერსიტეტში, იყენებს გრაფენით და ნახშირბადის ნანომილებით გაძლიერებულ 3D ბეჭდვის მასალების კომბინაციას საბოლოო პროდუქტის თვისებების რეგულირებისთვის. ეს კვლევები ძირითადად ფოკუსირებულია პოლიმერების მოდიფიცირებაზე გრაფენით. მიუხედავად იმისა, რომ გრაფენს მოიხსენიებენ, როგორც შესანიშნავ მასალას, გრაფენისა და პოლიმერების ერთგვაროვანი ნარევი აუცილებელია უნიკალური თვისებების გამოსაყენებლად. ვეი და სხვ. განაცხადეს, რომ გრაფენის კომპოზიტების მთავარი პრობლემა იყო გრაფენის ფურცლებს შორის ფაზის გამოყოფა. მათ ეს პრობლემა გადაჭრეს გრაფენის ოქსიდის გამოყენებით ნაცვლად გრაფენისა. გრაფენის ოქსიდი შეიცავს ჟანგბადით გაჯერებულ ფუნქციურ ჯგუფებს მის სიბრტყეებზე, რაც

ხელს უწყობს გრაფენის სტრუქტურების დისპერსიას პოლიმერულ ფაზებში [84-88].



სურათი 38. პოლიმერული ძაფები

3.2. გრაფენის სტრუქტურების შემცველი პოლიმერული კომპოზიტების სინთეზი

პოლიმერულ მატრიცად გამოყენებული იქნა პოლიდიმეთილსილოქსანი, რადგან იგი ავლენს უამრავ არაჩვეულებრივ თვისებას, მათ შორისაა შედარებით დაბალი ფასი, სირბილე, გამჭვირვალობა, გამორჩეული ფიზიკური თვისებები, ქიმიური სტაბილურობისა და გაზგამტარიანობის ჩათვლით. გარდა ამისა, პოლიდიმეთილსილოქსანს აქვს შესანიშნავი ბიოთავსებადობა და უკვე დამტკიცებულია აშშ-ს სურსათისა და წამლების ადმინისტრაციის (FDA) მიერ სამედიცინო პროდუქტებში გამოსაყენებლად. თუმცა პოლიდიმეთილსილოქსანის შედარებით სუსტი მექანიკური თვისებების გამო ძალზედ აუცილებელია სხვადასხვა შემავსებლების დამატება.

პოლიდიმეთილსილოქსანის ფუძეზე კომპოზიტებში ნანშემავსებლების დამატება ახდენს გავლენას მის მექანიკურ და ელექტრულ თვისებებზე, მაგრამ აქ მნიშვნელოვანია შემავსებლის და მატრიცის თანაფარდობების კონტროლი.

გრაფენი, რომელიც არის ერთი ატომის სისქის 2 განზომილებიანი სტრუქტურა, შეიძლება სრულიად შეცვალოს პოლიდიმეთილსილოქსანის

ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები. ვინაიდან იდეალური სტრუქტურის გრაფენის მიღება მოითხოვს დიდ დროს, სახიფათო ქიმიური რეაქტივების გამოყენებას და სხვ. აქტიურად ხდება მისი ჩანაცვლება გრაფენის ოქსიდითა და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდით. მომზადების სხვადასხვა მეთოდი გამოიყენება გრაფენის სტრუქტურებით გამაგრებული პოლიმერული ნანოკომპოზიტების სინთეზისთვის. კერძოდ, დნობით შერევას, ხსნარების შერევა და in situ პოლიმიზაცია. გარდა ამ სამი ტრადიციული პოლიმერული კომპოზიტის მომზადების მეთოდისა, ასევე გამოიყენება მრავალი სხვა მეთოდი მასალის დამზადებისთვის. ჩვენს მიერ ძირითადად გამოყენებული იყო დნობით შერევის და ხსნარების შერევის მეთოდები.

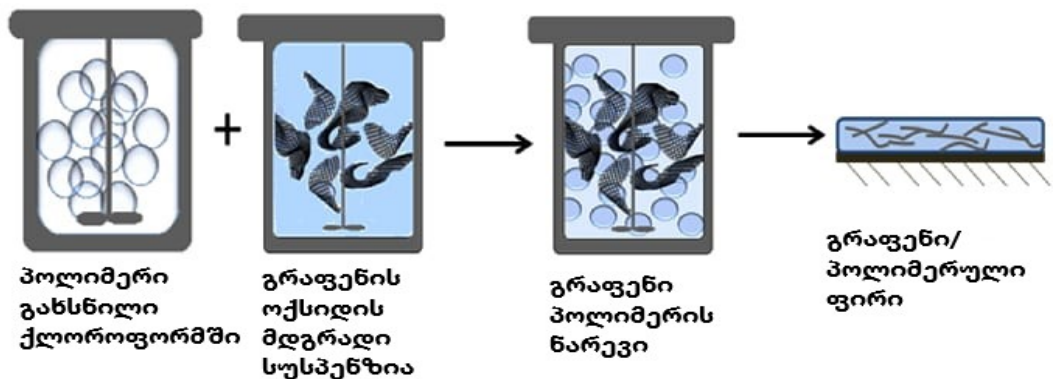
ცხრილი 1-ში მოცემულია გრაფენის, გრაფენის ოქსიდისა და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდის თვისებები:

ცხრილი 1. გრაფენის სტრუქტურების ფიზიკური თვისებები

თვისებები	გრაფენი	გრაფენის ოქსიდი	აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი
ელექტრონების მოძრაობა ოთახის ტემპერატურაზე	≈200 000 -250 000 სმ ² ვ ⁻¹ S ⁻¹	0.1-10 სმ ² ვ ⁻¹ S ⁻¹	2 – 200 სმ ² ვ ⁻¹ S ⁻¹
აქტიური ზედაპირის ფართობი	2630 მ ² გ ⁻¹	736.6 მ ² გ ⁻¹	466 – 758 მ ² გ ⁻¹
თერმული გამტარობა	≈ 5000 ვტ მ ⁻¹ K ⁻¹	0.5 – 18 ვტ მ ⁻¹ K ⁻¹	1390 – 2275 ვტ მ ⁻¹ K ⁻¹
ელექტრული გამტარობა	≈ 6 X 10 ⁸ სიმ. მ ⁻¹	≈5.7 X 10 ⁻⁶ სიმ. მ ⁻¹	10 ² -10 ⁵ სიმ. მ ⁻¹

3.2.1. გრაფენი/PDMS ნანოკომპოზიტის სინთეზი

ავიღეთ 9,5გ პოლიდიმეთილსილოქსანის გრანულები, (GENIOPLAST(R) PELLET S siloxane gum content 65%) მოვათავსეთ ქიმიურ ჭიქაში, დავასხით ქლოროფორმი და მოვურიეთ მაგნიტურ მოძრევაში სრულ გახსნამდე. დავამატეთ 0,5გ გრაფენის სტრუქტურები და მიღებული მასა კარგად მორევის შემდეგ ჩამოვასხით თხელ ფენად შემდგომი კვლევებისთვის. გამშრალი დავაქუცმაცეთ ექსტრუდირებისთვის. აქვე აღვიშნავთ, გრაფენის სტრუქტურების ზომები უნდა იყოს საკმარისად მცირე ზომის, რათა კარგად გადანაწილდეს პოლიმერულ სივრცეში, ამასთან ერთად დიდი ზომისაც, ისე რომ ადგილი არ ჰქონდეს ფაზების განცალკევებას. ხოლო ერთგვაროვანი სტრუქტურის მისაღებად მნიშვნელოვანია ვიფიქროთ: შესაძლო ურთიერთქმედების შესახებ პოლიმერული სფეროებსა და შემავსებელს შორის, ასევე შემავსებლის ნაწილაკების ზომებსა და ფორმაზე.



სქემა 12. გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტის მომზადების მეთოდი

ჰომოგენიზაციის თვალსაზრისით საუკეთესო შედეგები მიიღება მაშინ, როდესაც გრაფენის სტრუქტურების კონცენტრაცია არის საკმარისად მაღალი, რომ მიაღწიოს გაჯერების ზღვარს. ამ დროს შესაძლებელია შევამჩნიოთ სხვადასხვა ურთიერთქმედება პოლიმერსა და გრაფენის სტრუქტურებს შორის, მათ შორის ძლიერი კონტრასტის გამო.

გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტებისათვის მნიშვნელოვანია, რომ მივაღწიოთ სისტემის საუკეთესო ელექტრულ და მექანიკური თვისებებს

შემავესებლის რაოდენობის მინიმუმამდე დაყვანით. კომპოზიტების კომერციალიზაციისთვის ეს შეიძლება სასარგებლო იყოს მრეწველობასთან შესაძლო ურთიერთკავშირისთვის.

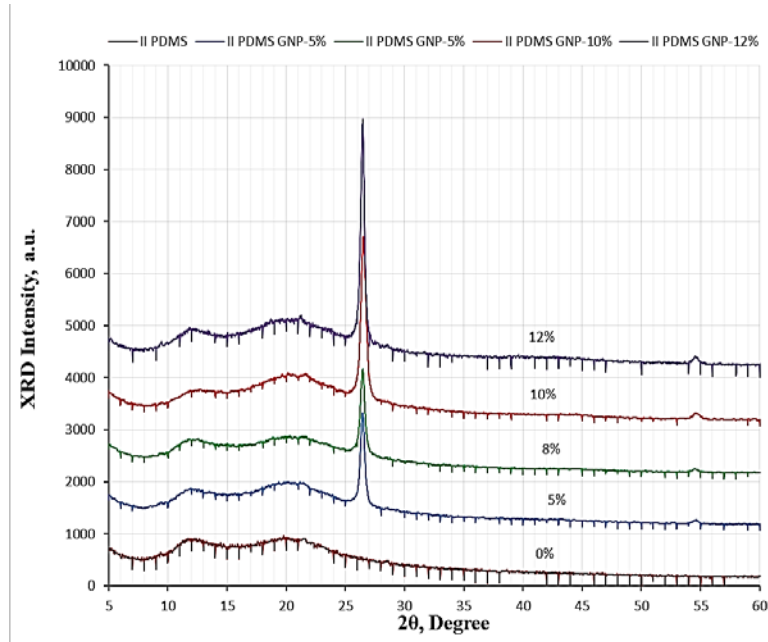
პოლიმერული ძაფები შემავესებლის სხვადასხვა კონცენტრაციებით მიღებული იქნა 140°C-ზე ამერიკული წარმოების Filabot-ის ექსტრუდერში



სურათი 39. გამზადებული პოლიმერული ძაფები

გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანის ნანოკომპოზიტი დამზადდა შემავესებლის სხვადასხვა კონცენტრაციით (0.5%, 1%, 5%, 10%, 12%, 15% მას.). შესწავლილი იქნა გრაფენის სტრუქტურების შემცველი PDMS ნანოკომ-

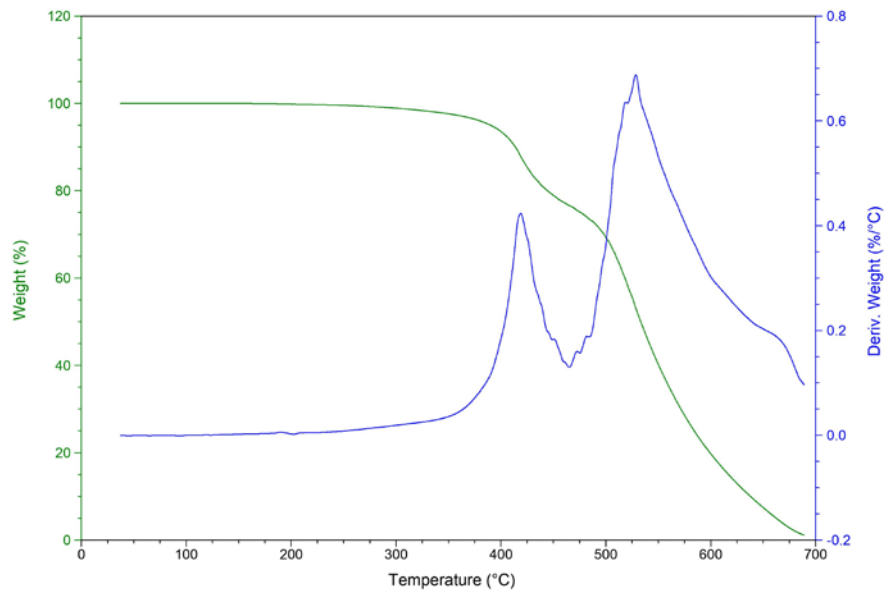
პოზიტების რენდგენოსტრუქტურული ანალიზი, სადაც დასტურდება პოლიმერის ამორფული სტრუქტურა, რომელსაც შედეგადად ოთხი განსხვავებული ელემენტისაგან: სილიციუმი, ნახშირბადი, წყალბადი, ჟანგბადი.



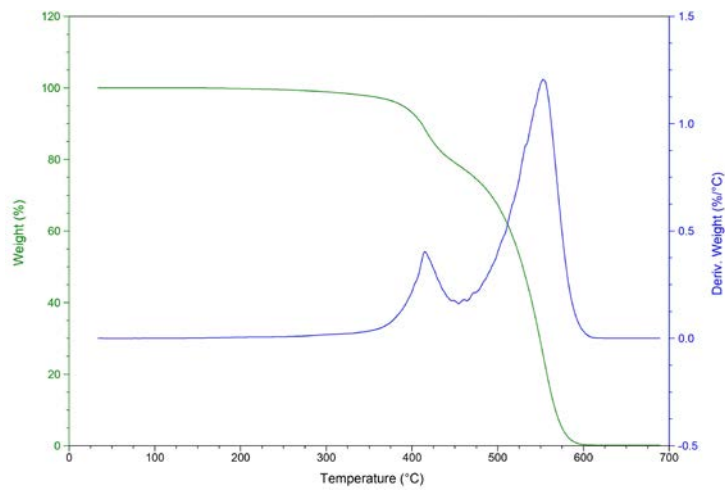
სურათი 40. გრაფენის სტრუქტურების შემცველი PDMS ნანოკომპოზიტების XRD

შესწავლილი იქნა პოლიმერული ნანოკომპოზიტების თერმული სტაბილურობა თერმოგრაფიმეტრული ანალიზატორით. ეს ტექნიკა გამოიყენება ნივთიერების ფიზიკური და ქიმიური თვისებების დასადგენად ტემპერატურისა და დროის მიხედვით. ასევე ამ მეთოდით შესაძლებელია კომპოზიციურ მასალებში განისაზღვროს გამხსნელის ნარჩენის დონე, ტენიანობა და შემავსებლის რაოდენობა. კვლევამ აჩვენა, რომ ნანოკომპოზიტების მასის დაკარგვა იწყება $\approx 150^{\circ}\text{C}$ -ზე და სრულად იწვიან $\approx 650^{\circ}\text{C}$ -ზე (ცხრილი 2).

ასევე შესწავლილი იქნა გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანის პოლიმერული ნანოკომპოზიტის თერმული სტაბილურობა (სურათი 40):



სურათი 41. პოლიდიმეთილსილოქსანის TGA და DSC

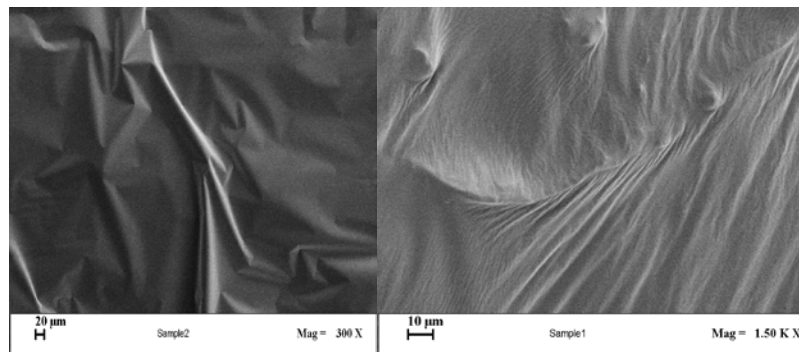


სურათი 42. გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანის პოლიმერული ნანოკომპოზიტის TGA და DSC

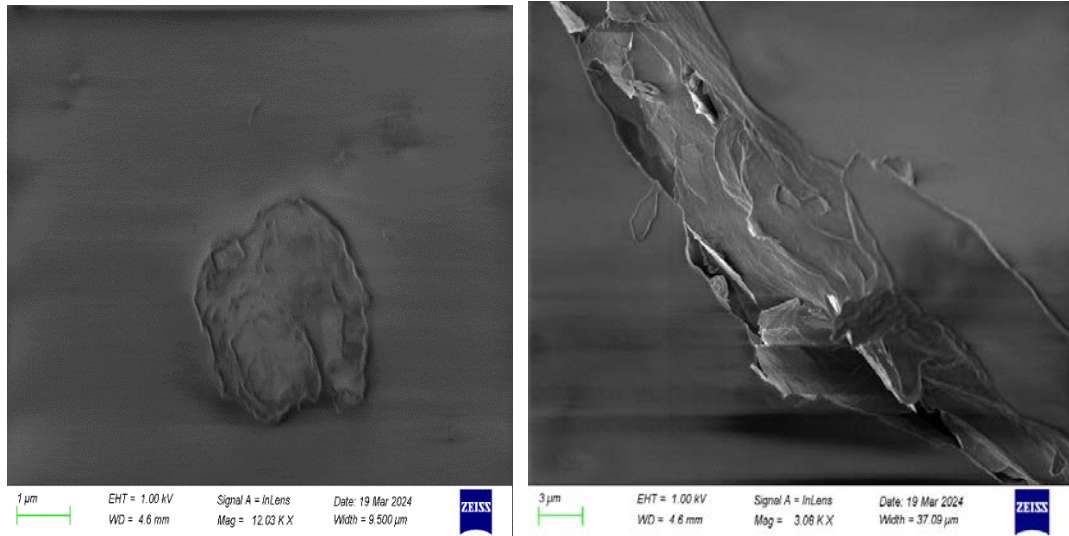
ცხრილი 2. პოლიმერული ნანოკომპოზიტების თერმული თვისებები

№	პოლიმერული ნანოკომპოზიტები	შემავსებელი გრაფენის სტრუქტურა %	წონის დაკარგვა %	შემადგენელი კომპონენტის წონა, %/°C
1	PDMS	0.5	99.69	521.74
2	PDMS	1	99.18	522.65
3	PDMS	5	99.06	517.18
4	PDMS	10	99.26	511.22
5	PDMS	12	99.72	530.35
6	PDMS	15	99.67	533.94

ასევე განხორციელდა მასალის მორფოლოგიის კვლევა ელექტრონული მიკროსკოპით. მიკროგრაფიულ სურათზე (სურათი 54,55) შეინიშნება გრაფენის ნანონაწილაკების აგლომირებული მორფოლოგია.



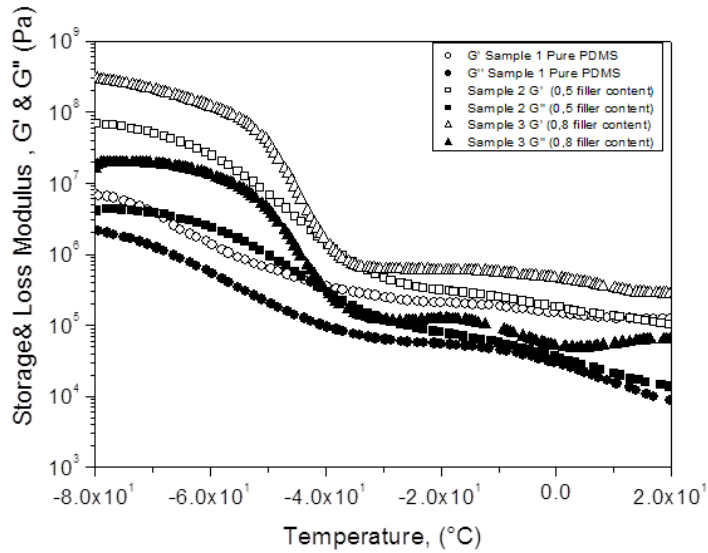
სურათი 43. სუფთა PDMS და გრაფენი/PDMS ნანოკომპოზიტის მიკროგრაფიული სურათი



სურათი 44. გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანის ნანოკომპოზიტის მიკროგრაფიული სურათი

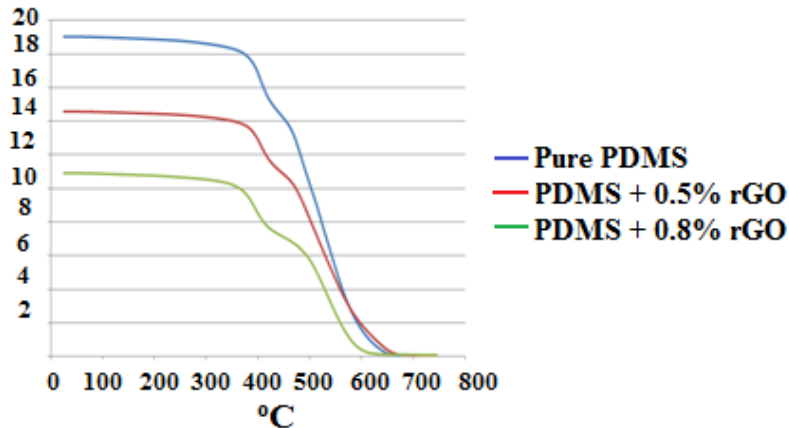
აღსანიშნავია, რომ გრაფენის სტრუქტურების შეყვანა პოლიმერულ მატრიცაში მნიშვნელოვნად აძლიერებს საწყისი პოლიმერის თვისებები, მათ შორის დრეკადობის მოდულს, სიმტკიცე დაჭიმვისას, ადჰეზიის უნარს და ასე შემდეგ. შესაბამისად უზარმაზარი კვლევებია ფოკუსირებული გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტების მექანიკური თვისებების კვლევაზე. მექანიკურ თვისებებზე შეიძლება გავლენა იქონიოს რამდენიმე პარამეტრმა, როგორცაა პოლიმერული ნანოკომპოზიტების მომზადების მეთოდი, გრაფენის სტრუქტურა, შემავსებლის დისპერსია მატრიცაში, შემავსებლის ორიენტაცია და ბოლოს, ამ უკანასკნელის ურთიერთქმედება მატრიცასთან.

სულთა PDMS-სა და ალდგენილი გრაფენის ოქსიდის 0.5 და 0.8 მას.% შემცველობით დამზადებული ნანოკომპოზიტის ფირები შესწავლილი იქნა მექანიკური თვისებები დინამიურ მექანიკური ანალიზატორით, რომელმაც გვიჩვენა, რომ შემავსებლის კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება რელაქსაციის დრო.



სურათი 45. დინამიური მექანიკური ანალიზი

აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი/PDMS ნანოკომპოზიტების თერმული სტაბილურობა თერმოგრაფიმეტრული (სურათი 46) ანალიზატორით.



სურათი 46. აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი/PDMS ნანოკომპოზიტების TGA

3.3. გრაფენის სტრუქტურების შემცველი პოლიმერული კომპოზიტების ელექტრო-მაგნიტური თვისებები

გრაფენი/პოლიმერული ზოგადად გამტარ პოლიმერულ კომპოზიტებში გამტარი ქსელის ფორმირება შეიძლება განისაზღვროს და პროგნოზირდეს

სხვადასხვა გეომეტრიული, თერმოდინამიკური და სტატისტიკური მოდელებით. დიდი ძალისხმევა დაეთმო პოლიმერული მატრიცის ელექტრული თვისებების გაუმჯობესებასა და გაძლიერებას გამტარ შემავსებლებთან კომბინაციით, როგორცაა გრაფენი, ნახშირბადის ნანომილები და ა.შ. ბევრი პოლიმერული კომპოზიტებისათვის გამტარი შემავსებლის კრიტიკული კონცენტრაცია არის დაახლოებით 15% (მოცულობით). შემავსებლის მაღალმა კონცენტრაციამ შეიძლება გამოიწვიოს გარკვეული სირთულეები დამუშავებისას და ასევე სისტემის მექანიკური თვისებების დაკარგვა.

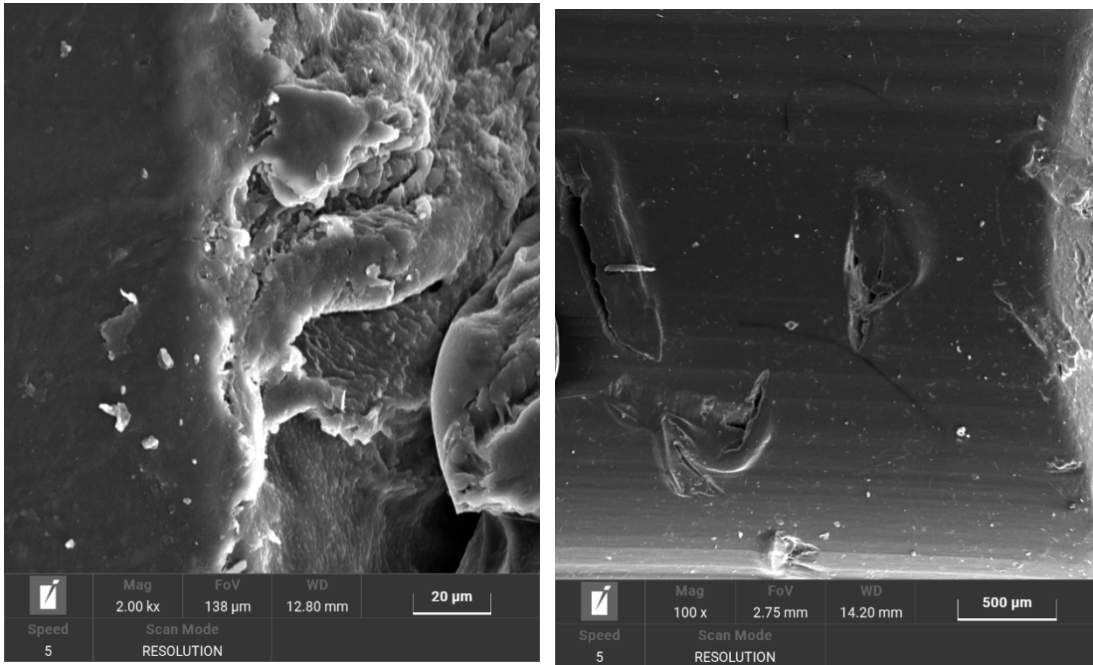
მაღალი ელექტრული გამტარობა გრაფენის ყველაზე მნიშვნელოვანი თვისებაა. როდესაც გრაფენის სტრუქტურებით ხდება შევსება არაგამტარი პოლიმერული მატრიცის, შედეგად პოლიმერი ხდება გამტარი. პოლიდიმეთილსილოქსანი და აკრილონიტრილბუტადიენ სტიროლი გამოიყენებოდა მატრიცებად ელექტროგამტარ გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტების მოსამზადებლად. ასეთი კომპოზიციური მასალები, როგორც წესი, ავლენენ ელექტრული გამტარობის არაწრფივ ზრდას, როგორც შემავსებლის კონცენტრაციის ფუნქცია.

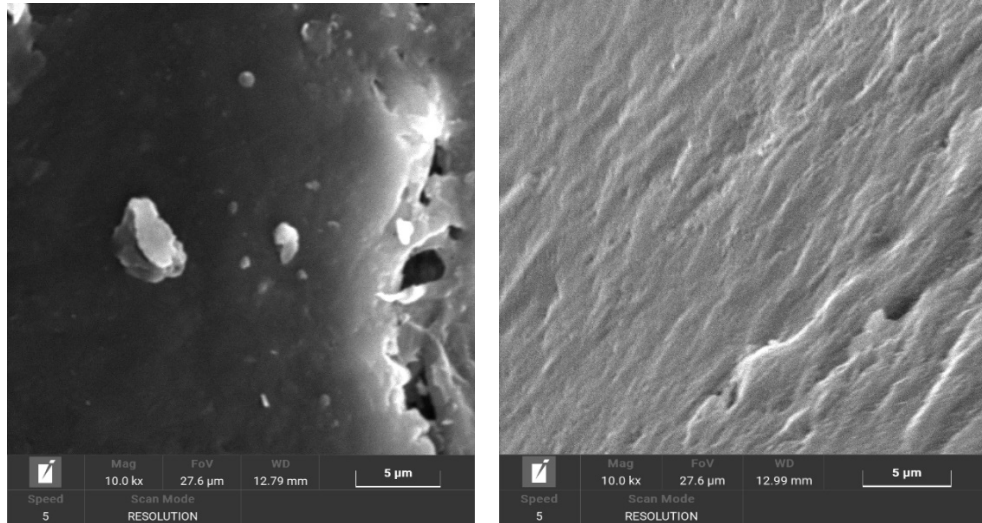
მკვლევარების მიერ ჩატარებული თეორიული კვლევების თანახმად გამოითქვა მოსაზრება, რომ გრაფენი უფრო ეფექტურია გამტარობის გასაუმჯობესებლად, ვიდრე კონკურენტი ნანოშემავსებლები, როგორცაა ნახშირბადის ნანომილები, მათი დიდი სპეციფიური ზედაპირის გამო. ელექტრულად გამტარ გრაფენი/პოლიმერის ნანოკომპოზიტს, სავარაუდოდ, ექნება დაბალი პერკოლაციის ბარიერი და მაღალი გამტარობა გრაფენის დაბალი შემცველობისას, რაც არამარტო შეამცირებს შემავსებლის ღირებულებას, არამედ შეინარჩუნებს კომპოზიტის დამუშავებისუნარიანობას.

გრაფენის სტრუქტურებით შევსებული კომპოზიტების სინთეზის პირობები გავლენას ახდენს შემავსებლის განაწილებაზე პოლიმერული მატრიცის შიგნით და ამით არეგულირებს ელექტროგამტარობას. მკვლევარების მიერ მოხსენებულია, რომ ელექტრული გამტარობა უფრო მაღალია *in situ* პოლიმერიზებული და გამხსნელით შერეული ნიმუშებისთვის, ვიდრე

დნობით შერეული იმავე შემავსებლის მოცულობითი ფრაქციაში. ეს მიუთითებს უკეთეს დისპერსიაზე გამხსნელებზე დაფუძნებული სტრატეგიებიდან. თუმცა გამტარობა, რომელიც შეინიშნება დნობით დამუშავებულ ნიმუშებზე, განპირობებულია დუღილით, რომელიც მოხდა პროცესის დროს, რომლის დროსაც ნაწილაკები დეზორიენტაციას ახდენენ და აღადგენენ კონტაქტებს ერთმანეთს შორის.

ელექტრული თვისებების შესწავლის მიზნით მომზადებული იქნა ≈ 1 მმ-მდე სისქის გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტების ფირები. პოლიმერული ნანოკომპოზიტები მომზადდა ხსნარების შერევის მეთოდით, რათა შემავსებელი მაქსიმალურად თანაბრად ყოფილიყო განაწილებული, შემდეგ მოვაცილეთ გამხსნელი ბოლომდე და ფირების სახით ჩამოვასხით ისე, რომ არ წარმოქნილიყო ჰაერის ბუშტუკები. თავდაპირველად შევისწავლეთ მიღებული ფირების მორფოლოგია და დავაკვირდით შემავსებლის განაწილების ხარისხს ელექტრონული მიკროსკოპის საშუალოებით:





სურათი 47. გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტის მიკროგრაფიული სურათი

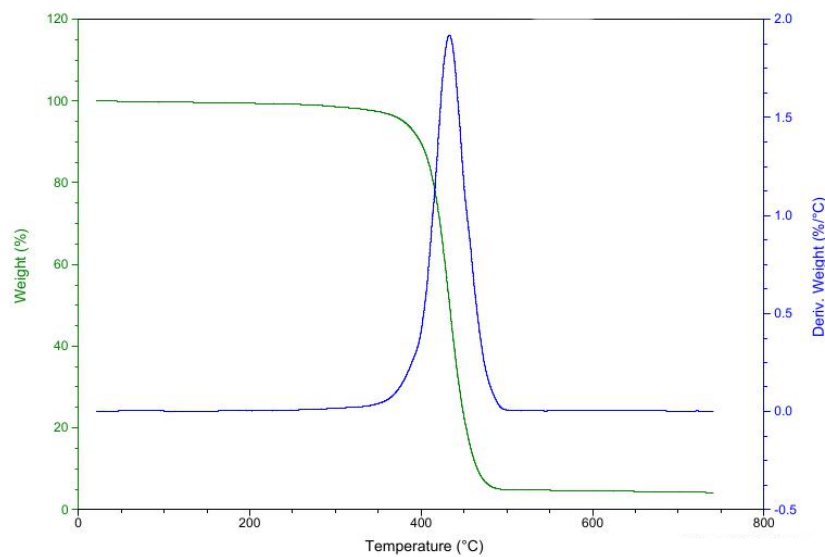
გრაფენი/პოლიმერული ნანოკომპოზიტებისათვის შესწავლილი იქნა ელექტრული თვისებები ე.წ. „ჰოლის ეფექტით“. გაზომვები ტარდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე. კვლევამ აჩვენა, რომ გრაფენის სტრუქტურის კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება მისი ელექტრული თვისებებიც (ცხრილი 3).

ცხრილი 3. გრაფენი/PDMS ნანოკომპოზიტების ელექტრული თვისებები

№	დასახელება	მუხტის მატარებლების კონცენტრაცია სმ^{-3}	ძვრადობა $M \text{ სმ}^2 \cdot \text{წმ}^{-1} \cdot \text{ვ}^{-1}$	კუთრი ელ წინაღობა $\rho \text{ ომი, სმ}$	გამტარებლობა $\sigma \text{ ომი}^{-1}, \sim \sim \text{სმ}^{-1}$	სისქე მკმ
1	PDMS	5.6×10^8	1.5×10^{-1}	1.05×10^{11}	9.4×10^{-12}	600
2	გრაფენის ოქსიდი	3.11×10^{11}	2.2×10^2	9.1×10^4	1.09×10^{-5}	200
3	PDMS გრაფენი 0.5%	8.6×10^8	4.5×10^2	1.6×10^8	6.25×10^{-9}	800
4	PDMS გრაფენი 1%	1.3×10^9	1.64×10^2	2.89×10^7	3.46×10^{-8}	800
5	PDMS გრაფენი 5%	1.9×10^9	2.6×10^2	1.2×10^7	8.4×10^{-8}	740
6	PDMS გრაფენი 10%	1.5×10^9	1.2×10^2	3.3×10^7	3.01×10^{-8}	640
7	PDMS გრაფენი 12%	2.1×10^9	2.8×10^2	1.1×10^7	9×10^{-8}	500

იქედან გამომდინარე, რომ პოლიდიმეთილსილოქსანი არის ელასტიური პოლიმერი სუსტი მექანიკური თვისებებით, გადავწყვიტეთ დავგვემატებინა უფრო მტკიცე პოლიმერი - აკრილონიტრილბუტადიენ სტიროლი (ABS). სამკომპონენტიანი პოლიმერული ნანოკომპოზიტების მომზადების მიზნით აკრილონიტრილბუტადიენ სტიროლი და პოლიდიმეთილსილოქსანი გავხსენით ქლოროფორმში, კარგად გადავურიეთ მაგნიტურ მოძრევეზე და დავამატეთ გრაფენის სტრუქტურები სხვადასხვა კონცენტრაციით. 2 სთ-იანი მორევის შემდეგ დავამატეთ გრაფენის სტრუქტურები და გავაგრძელეთ მორევა კიდევ 1 სთ, შემდეგ გავაცხელეთ გამხსნელის აორთქლების მიზნით, როდესაც გამხსნელი მთლიანად მოშორდა მიღებული მასა გავაშრეთ თხელ ფირფიტებად, რათა შეგვესწავლა ელექტრული თვისებები ოთახის ტემპერატურაზე.

შესწავლილია აკრილონიტრილბუტადიენ სტიროლი/პოლიდიმეთილსილოქსანის პოლიმერული ნანოკომპოზიტების თერმული სტაბილურობა:



სურათი 48. აკრილონიტრილბუტადიენ სტიროლი/პოლიდიმეთილსილოქსანის პოლიმერული ნანოკომპოზიტების TGA

ცხრილი 4. გრაფენი/PDMS/ABS ნანოკომპოზიტების ელექტრული თვისებები

№	დასახელება	მუხტის მატარებლების კონცენტრაცია სმ ⁻³	ძვრადობა M სმ ² .წმ ⁻¹ . ვ ⁻¹	კუთრი ელ წინაღობა ρ ომი, სმ	გამტარებლობა σ ომი ⁻¹ , ~ სმ ⁻¹	სისქე მკმ
1	ABS PDMS გრაფენი 5%	3.2 X 10 ¹⁰	4.2 X 10 ²	4.6 X 10 ⁶	2.18 X 10 ⁻⁷	300
2	ABS PDMS გრაფენი 8%	2.6 X 10 ¹⁵	9.07 X 10 ⁰	2.67 X 10 ²	3.7 X 10 ⁻³	380
3	ABS PDMS გრაფენი 10%	8.6X 10 ¹⁶	1.06 X 10 ⁰ ანუ 1.06	6.8 X 10 ¹ ანუ 6.8	1.4 X 10 ⁻²	500
4	ABS PDMS გრაფენი 12%	5.1 X 10 ¹⁷	4.55 X 10 ⁻¹	2.68 X 10 ¹ ანუ 2.68	3.77 X 10 ⁻²	160
5	ABS PDMS გრაფენი 15%	1.1 X 10 ¹⁶	5.4 X 10 ¹	1.05 X 10 ¹	9.5 X 10 ⁻²	900

გამტარ შემავსებლის შემცველ ნანოკომპოზიტებში გამტარობა ხდება „ხვრელების“ მეშვეობით, რომელიც წარმოიქმნება შემავსებლის ნაწილაკების მიმდებარე თხელ პოლიმერულ ფენებს შორის და ნათქვამია, რომ ამ „ხვრელების“ წინააღმდეგობა არის შემზღუდველი ფაქტორი პოლიმერული კომპოზიტების გამტარობისთვის. ასე რომ, ნანოკომპოზიტში დენის ნაკადის მისაღებად, შემავსებელსა და პოლიმერს შორის პირდაპირი კონტაქტი არ არის საჭირო. თუმცა შემავსებლის ნაწილაკების პერკოლაცია ხდება და ეს აძლიერებს ელექტროგამტარობას. შემავსებლის კონცენტრაცია პერკოლაციის ზღურბლის შესაქმნელად განსხვავდება პოლიმერიდან პოლიმერამდე.

მკვლევარების მიერ გამოქვეყნებული შრომებიდან ცნობილია, რომ პერსპექტიულია სამკომპონენტური ნანოკომპოზიტების გამოყენება, რომლებიც შეიცავენ პოლიმერებს, მაგნიტურ ლითონთა ნაერთების ნანონაწილაკებს და ნახშირბადის ნანომასალებს. სამკომპონენტური ნანოკომპოზიტების ძირითადი უპირატესობაა, კომპონენტებს შორის სინერგიული ეფექტი, რის შედეგადაც მათ გააჩნიათ შესანიშნავი ელექტრული, ოპტიკური, სენსორული,

კატალიზური, მექანიკური და მაგნიტური თვისებები, თერმული სტაბილურობა. ყოველივე აქედან, გამომდინარე მომზადდა აკრილონიტრილბუტადიენ სტიროლის და პოლიდიმეთილსილოქსანის ნარევი, სადაც დავამტეთ ასევე მაგნიტური თვისებების მქონე შემავსებელი - ფერიტი გრაფენის სტრუქტურებთან კომბინაციაში, რათა შეგვეფასებინა რა გავლენას მოახდენდა საბოლოო პროდუქტის ელექტრულ თვისებებზე.

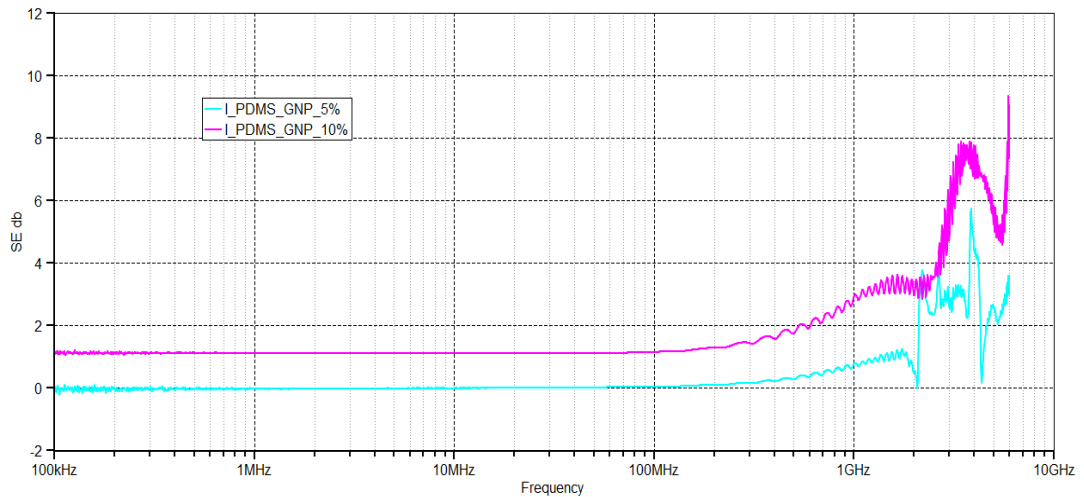
ცხრილი 5. გრაფენი/ფერიტი/PDMS/ABS ნანოკომპოზიტების ელექტრული თვისებები

№	დასახელება	მუხტის მატარებლების კონცენტრაცია სმ^{-3}	ძვრადობა M $\text{სმ}^2 \cdot \text{წმ}^{-1} \cdot \text{ვ}^{-1}$	კუთრი ელ წინაღობა ρ ომი, სმ	გამტარებლობა σ $\text{ომი}^{-1}, \sim$ $\sim \text{სმ}^{-1}$	სისქე მკმ
1	ABS PDMS გრაფენი-ფერიტი 5%	1.9×10^9	2.46×10^2	1.3×10^7	7.6×10^{-8}	400
2	ABS PDMS გრაფენი-ფერიტი 10%	6.8×10^8	8.5×10	1.07×10^8	9.31×10^{-9}	450
3	ABS PDMS გრაფენი-ფერიტი 15%	6.8×10^{15}	3.14×10^0	2.9×10^2	3.4×10^{-3}	1000

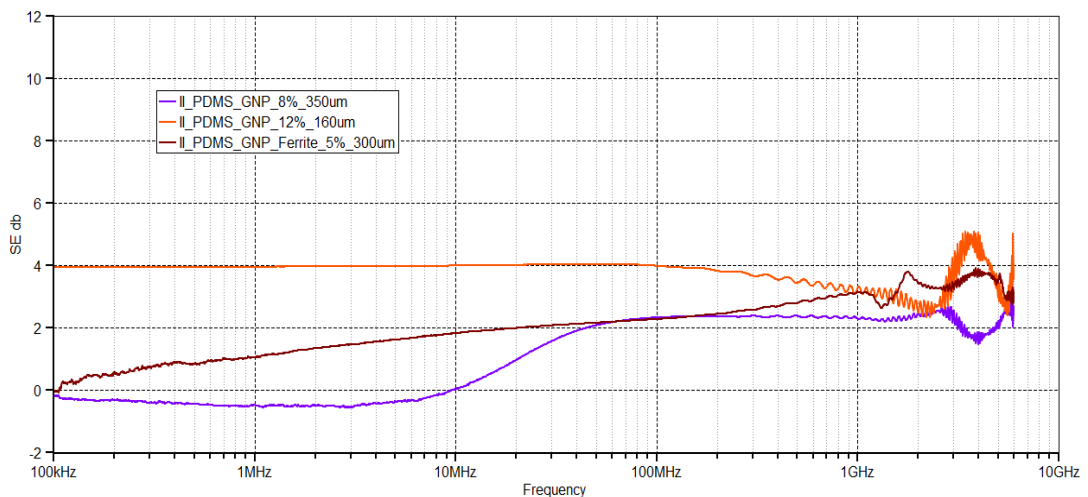
როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ფართოდ არის შესწავლილი გამტარი პოლიმერები გრაფიტით, გრაფენით და მისი წარმოებულებით, ნახშირბადის ნანომილებით, მეტალებით ან მეტალთა ოქსიდებით, მათი ჩვეულებრივი ელექტრული და მექანიკური თვისებებიდან გამომდინარე. ზოგადად ნანომასალის და პოლიმერის კომბინაცია არის შესანიშნავი, რადგან ავლენენ მორფოლოგიის მოდიფიკაციის ხარჯზე ახალ ელექტრულ თვისებებს, ან ორ კომპონენტს შორის ელექტრული ურთიერთკავშირის გამო. ელექტრული და მაგნიტური ნაწილაკების შემცველი პოლიმერულ ნანოკომპოზიტებს ახასიათებთ

ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის/არეკვლის უნარი და ამ უნარების გაძლიერება შესაძლებელია ოპტიმალური შემავსებლის შერჩევის გზით.

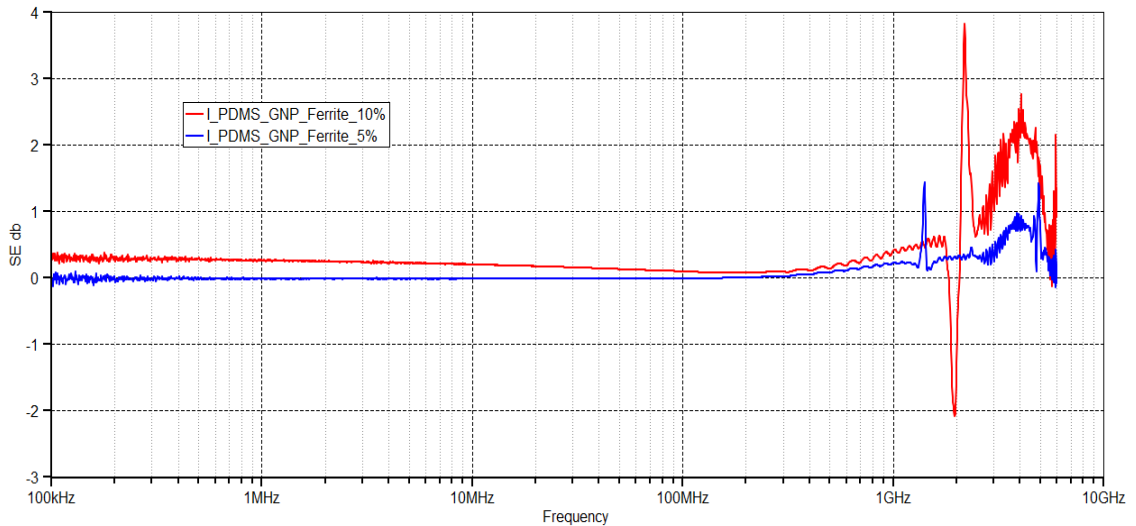
შესაბამისად, გრაფენი/პოლიმერული ნიმუშებისათვის გაზომილი იქნა S11 პარამეტრები, სტანდარტული ASTM D4935 (Standard test methods for measuring the electromagnetic shielding effectiveness of planar materials) მეთოდით. გაზომვები ტარდებოდა 10 კჰ-დან 6 გჰ-მდე დაიაპაზონში (სურათი 49,50).



სურათი 49. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის ხარისხი გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანი კომპოზიტისათვის



სურათი 50. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის ხარისხი გრაფენი/ფერიტი/პოლიდიმეთილსილოქსანი კომპოზიტისათვის



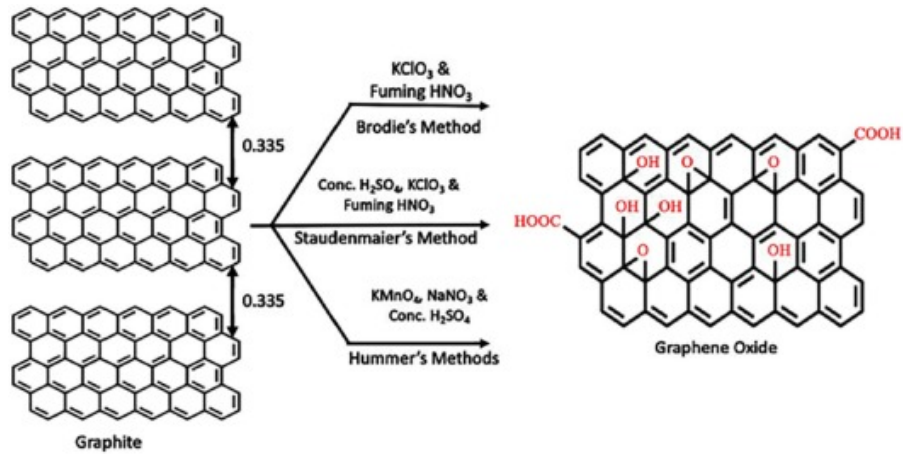
სურათი 51. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის ხარისხი გრაფენი/ფერიტი/პოლიდიმეთილსილოქსანი კომპოზიტისათვის

ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა გვიჩვენა, რომ პოლიმერულ კომპოზიტებში, სადაც შემავსებელი გრაფენის ოქსიდის სტრუქტურა 10% შეადგენს ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმას აღწევს 90%-ს 10 კჰ-დან 6 გჰ-მდე დიაპაზონში.

3.4. ბაზრის კვლევა გრაფენის ირგვლივ

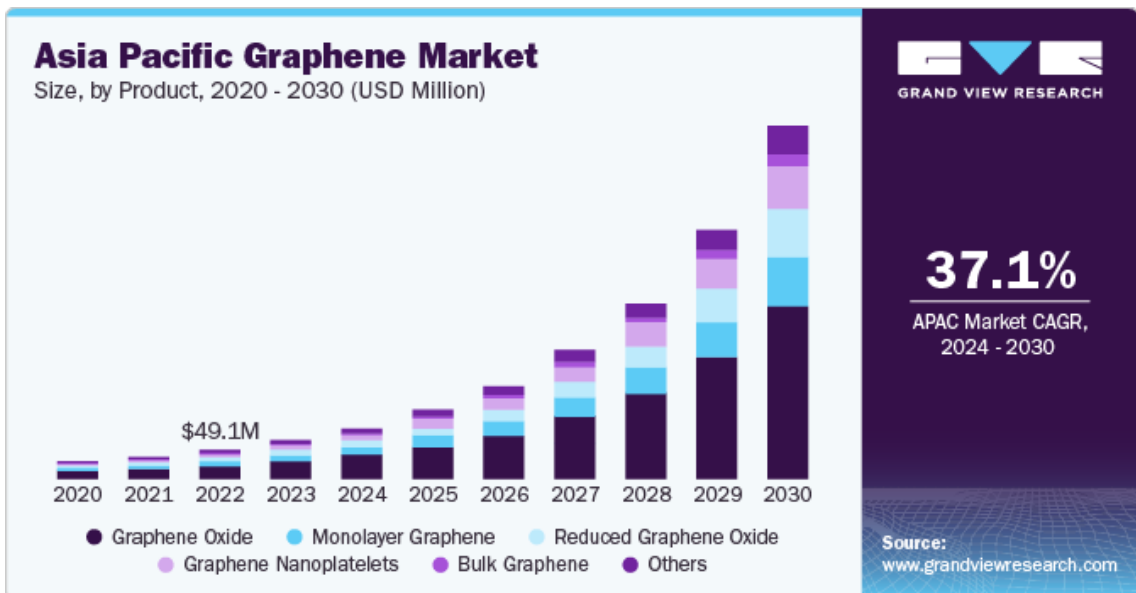
პირველ რიგში, აღვნიშნავ იმ ფაქტს, რომ გრაფენსა და გრაფენის ოქსიდს შორის ფასთა სხვაობა დღესდღეობით საკმაოდ დიდია: გრაფენი, როგორც 21-ე საუკუნის გასაოცარი მასალა ძვირი რჩება. გრაფენის ფასების სფეციფიკური მონაცემების მოპოვება რთულია, თუმცა საშუალოდ, უახლესი შეფასებით, 1გ გრაფენი 100\$-დან 400\$-მდე მერყეობს, ფასთა განსხვავება გამომდინარეობს ხარისხიდან, გარდა ამისა ყველა აპლიკაცია არ მოითხოვს საუკეთესო ხარისხის გრაფენს. იმის გამო, რომ გრაფენზე მუშაობა საკმაოდ ხარჯიანია, შესაბამისად მისი სინთეზიც არ არის მომგებიანი და მცირე რაოდენობას კომერციულად ვერ გამოვიყენებთ, საუკეთესო ვარიანტია მისი ჩანაცვლება გრაფენის ოქსიდით. გრაფენის ოქსიდის სინთეზი საკმაოდ იაფი

ჯდება, რადგან ძირითადად მიმდინარეობს გრაფიტის ქიმიურად დაჟანგვის გზით.

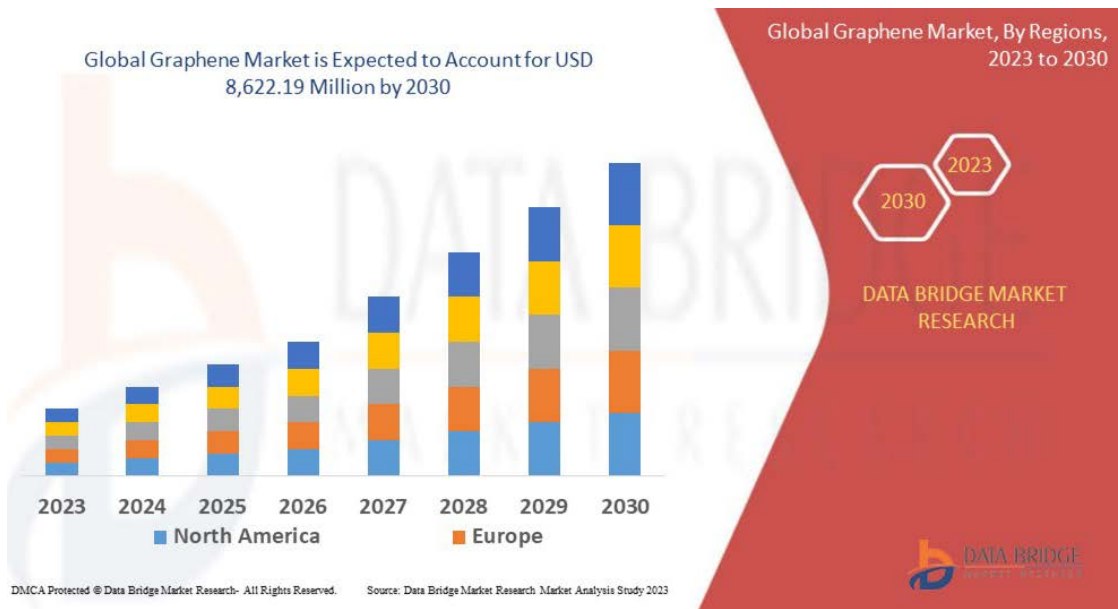


სქემა 13. გრაფიტის ქიმიური დაჟანგვა

იმის გამო, რომ გრაფენმა და გრაფენის ოქსიდმა კომპანიებს დიდი მოგება მოუტანა, იქმნება წინასწარი სტატისტიკები, რომელიც გვიჩვენებს წლიურად რა თანხის გამოიმუშავებას შეძლებენ ინდუსტრიაში.



სქემა 14. გრაფენის გაყიდვების სქემა (აზია)



სქემა 15. გრაფენის გაყიდვების სქემა (ამერიკა, ევროპა)

დღევანდელი მონაცემებით ამერიკასა და ევროპაში ტარდება კვლევა, რომლის მიხედვითაც ელოდებიან 8 მილიონზე მეტ შემოსავალს, ცხადია, არა მხოლოდ მეცნიერებისთვის ხდება საინტერესო გრაფენი და მისი ოქსიდი, არამედ ბაზრის მკვლევრებისთვის, სხვადასხვა კომპანიების დამფუძნებლებისთვის და ა.შ აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ ჩინეთის მთავრობამ წამოაყენა ძლიერი პოლიტიკა კვლევისა და განვითარების მხარდაჭერის უზრუნველსაყოფად რაც მნიშვნელოვნად შეცვლის და კიდევ უფრო განავითარებს მსგავსი ტიპის კვლევებს. აღსანიშნავია ის ფაქტიც, რომ 2023 წლის ყველაზე წარმატებულ კომპანიას წარმოადგენს “NanoXplore”, რომლის მოგებამ 426.7 მილიონი დოლარი შეადგინა. სასიხარულოა ის ფაქტიც, რომ 2024 წლის მონაცემებით გრაფენის სტარტაპერი 162 კომპანია არსებობს, რაც ნათლად გვიჩვენებს რომ მეცნიერებას ამ კუთხით ნამდვილად აქვს განვითარების უდიდესი შანსი.

წარმოგიდგენთ ტოპ 10 წამყვან კომპანიას გრაფენზე მუშაობის მიმართულებით:

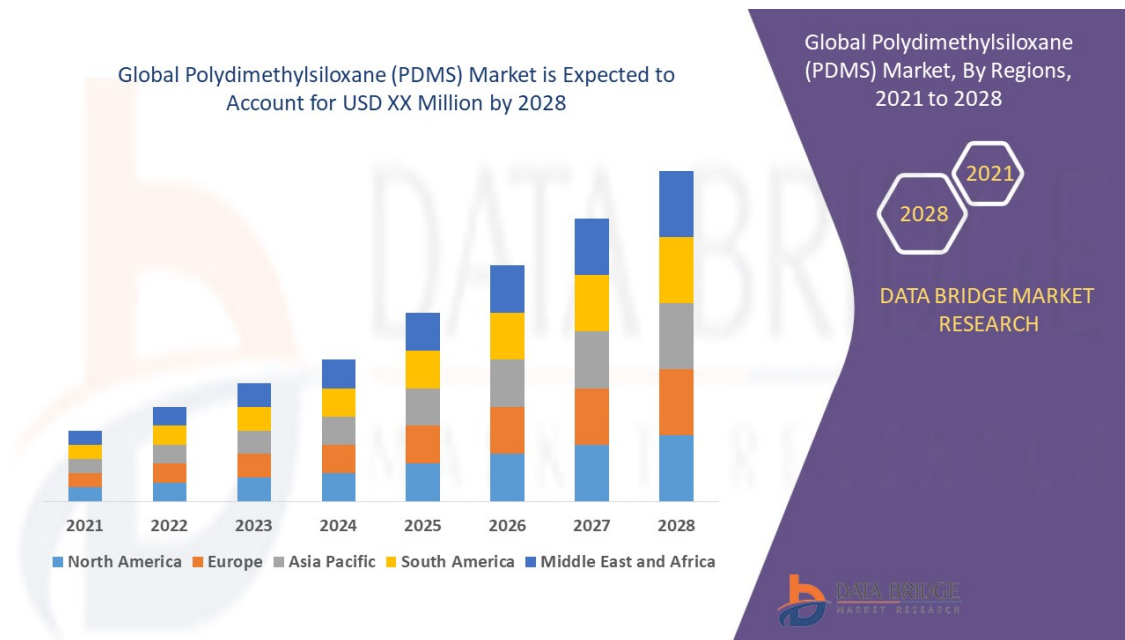
1. Haydale Graphene Industries plc
2. Versarien plc
3. Directa Plus S.p.A
4. Graphenea SA
5. Nanoxplore Inc
6. XG Sciences, Inc
7. Cambridge Nanosystems Ltd.
8. Thomas Swan&Co.Ltd
9. Graphmatech AB
10. Grolltex Inc

გრაფენისგან განსხვავებით, ნაკლებად ცნობილია და შესაბამისად ნაკლებად გამოყენებადია პოლიდიმეთილსილოქსანი. თუმცა წარმოგიდგენთ წამყვანი კომპანიების სიას, რომლებიც მუშაობენ პოლიდიმეთილსილოქსანზე.

□ Wacker Chemie AG
□ Dow
□ Evonik Industries AG
□ DuPont
□ Elkem ASA

სხვადასხვა კომპანიების მონაცემები პოლიდიმეთილსილოქსანის ფასთან დაკავშირებით განსხვავდება, გასაკვირია მაგრამ მისი 1 გრამის ფასი შესაძლოა მერყეობდეს 6\$-დან 9\$-ის ფარგლებში. PDMS-ზე აქტიური მუშაობა დაიწყო 1998 წელს, აღსანიშნავია რომ დღესდღეობით საკმაოდ აქტიური ნივთიერებაა როგორც ინდუსტრიისთვის, ასევე საინტერესო მასალაა

სამეცნიერო კვლევებისთვის, თუმცა გრაფიკით შედარებით PDMS-ის წინასწარი სტატისტიკური კვლევის წარმოება მეტ რესურსს მოითხოვს. წარმოდგენთ DATA BRIDGE MARKET-ის კვლევას, რომლის მიხედვითაც 2028 წლისთვის პოლიდიმეთილსილოქსანის წარმოება და გაყიდვა 2024 წელთან შედარებით თითქმის 2-ჯერ გაიზრდება.



სქემა 16. პოლიდიმეთილსილოქსანის გაყიდვების სქემა

დასკვნა

1. დამუშავებული იქნა ჰამმერსის და ჰამმერსის მოდიფიცირებული მეთოდით გრაფენისა და გრაფენის ოქსიდის სინთეზის მეთოდები და დადგენილი იქნა სინთეზის ოპტიმალური პარამეტრები.
2. დადგენილი იქნა, რომ ჰამმერსის მოდიფიცირებული მეთოდით მიღებული გრაფენის ოქსიდში C : O თანაფარდობა 2.1-2.9 ზღვრებშია, ხოლო გრაფენის ოქსიდის ფენები >15-ზე.
3. შესწავლილი იქნა მიღებული მასალები სტრუქტურა და მორფოლოგია რენდგენით, ულტრაიისფერი, ინფრაწითელი და რამან სპექტროსკოპული მეთოდებით, სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით.
4. გრაფენის ოქსიდის აღდგენა ანუ ჯანგაბდშემცველი ფუნქციური ჯგუფების მოცილება განხორციელდა როგორც ქიმიური რეაგენტებით (ასკორბინის მჟავა, ჰიდრაზინის მონოჰიდტარი), ასევე მიკროტალღური და ულტრაბგერითი დამუშავებით.
5. გრაფენის ოქსიდისათვის შერჩეული იქნა ორგანული გამხსნელი (ქლოროფორმი CCl_4), რომელშიც ის სრულად დისპერგირდა.
6. სინთეზირებული იქნა გრაფენის ოქსიდის გოლფირებული სტრუქტურები ერთდროული გაფრქვევა-გაშრობის მეთოდით, დადგენილი იქნა ზომები და $\approx 20 - 40$ მიკრონის ფარგლებშია.
7. „ხსნარების შერევის“ მეთოდით მომზადებული იქნა გრაფენის სტრუქტურის შემცველი (0.5%, 1%, 5%, 10%, 12%, 15% მას.) პოლიდიმეთილსილოქსანის ფუძეზე პოლიმერული ნანოკომპოზიტები.
8. შესწავლილი იქნა „ხსნარების შერევის“ მეთოდით მომზადებული გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანის ნანოკომპოზიტების სტრუქტურა და მორფოლოგია რენდგენით, ულტრაიისფერი, ინფრაწითელი და რამან სპექტროსკოპული მეთოდებით, სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით.

9. „ნაღობების შერევის“ მეთოდით მომზადებული იქნა გრაფენის სტრუქტურის შემცველი (0.5%, 1%, 5%, 10%, 12%, 15% მას.) პოლიდიმეთილსილოქსანის ფუძეზე პოლიმერული ნანოკომპოზიტები.
10. შესწავლილი იქნა „ნაღობების შერევის“ მეთოდით მომზადებული გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანის კომპოზიტების სტრუქტურა და მორფოლოგია რენდგენით, ულტრაიისფერი, ინფრაწითელი და რამან სპექტროსკოპული მეთოდებით, სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით.
11. შესწავლილი იქნა ოპტიმალური შედგენილობის გრაფენი/პოლიდიმეთილსილოქსანის ნანოკომპოზიტის თერმული მდგრადობა, ფიზიკურ-მექანიკური და ელექტროფიზიკური მახასიათებლები.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Al-Hariri, Lara A.; Leonhardt, Branden; Nowotarski, Mesopotamia; Magi, James; Chambliss, Kaelynn; Venzel, Thaís; Delekar, Sagar; and Acquah, Steve, “Carbon Nanotubes and Graphene as Additives in 3D Printing” (2016). Carbon Nanotubes – Current Progress of their Polymer Composites. 1448;
2. Gross BC, Erkal JL, Lockwood SY, Chen CP, Spence DM. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Anal Chem.* 2014;86(7): 3240–53;
3. K.V. Wong and A. Hernandez, A review of additive manufacturing, *ISRN Mechanical Engineering*, 2012. 2012(1): p. 1-10;
4. O. Ivanova, C. Williams, and T. Campbell, Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges, *Rapid Prototyping Journal*, 2013. 19(5): p. 353-364;
5. H. Nevin and H. Mehrdad, Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate, *Rapid Prototyping Journal*, 2014. 20(3): p. 221-227;
6. Joseph, T.M., Kallingal, A., Suresh, A.M. *et al.* 3D printing of polylactic acid: recent advances and opportunities. *Int J Adv Manuf Technol* **125**, 1015–1035 (2023).
7. Regina F, Lavecchia F, Galantucci LM (2018) Preliminary study for a full colour low cost open source 3D printer, based on the combination of fused deposition modelling (FDM) or fused filament fabrication (FFF) and inkjet printing. *Int J Interact Des Manuf IJIDeM* 12:979–993.
8. Raj Moran R, Venkatraman R, Raghuraman S (2021) Experimental analysis on density, micro-hardness, surface roughness and processing time of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) through fused deposition modeling (FDM) using Box Behnken design (BBD). *Mater Today Commun* 27:102353.
9. Kristiawan RB, Imaduddin F, Ariawan D, Ubaidillah, Arifin Z (2021) A review on the fused deposition modeling (FDM) 3DP: filament processing, materials, and printing parameters. *Open Eng* 11:639–649.
10. Shebeeb, C.M., Afif, M.B., Jacob, L., Choi, D., & Butt, H. (2023). Vat photopolymerisation 3D printing of graphene-based materials. *Virtual and Physical Prototyping*, 18.

11. Lin D, Jin S, Zhang F, Wang C, Wang Y, Zhou C, et al. 3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures. *Nanotechnology*. 2015;26(43): 434003;
12. Bai JM, Goodridge RD, Yuan SQ, Zhou K, Chua CK, Wei J. Thermal influence of CNT on the polyamide 12 nanocomposite for selective laser sintering. *Molecules*. 2015;20(10):19041–50;
13. Athreya, S.R.; Kalaitzidou, K.; Das, S. Mechanical and microstructural properties of Nylon-12/carbon black composites: Selective laser sintering *versus* melt compounding and injection molding. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 506–510.
14. Shallan AI, Smejkal P, Corban M, Guijt RM, Breadmore MC. Cost-effective threedimensional printing of visibly transparent microchips within minutes. *Anal Chem*. 2014;86(6):3124–30;
15. Dresselhaus M.S, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* 1981, 30 (2), 139-326;
16. A. Aqel, K.M.M.A. El-Nour, R.A.A. Ammar, and A. Al-Warthan, Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012. 5(1): p. 1-23.
17. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M., Morozov S.V. Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S., Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science* 2009, 323 (5914), 610-3, <https://doi.org/10.1126/science.1167130>;
18. K. S. Novoselov, a. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and a. a. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” vol. 306, no. October, pp. 666–669, 2004.
19. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 2008. 321(5887): p. 385-388.
20. N.I. Zaaba, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, Wei-Wen Liu, C.H. Voon, Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering*, Volume 184, 2017, Pages 469-477, ISSN 1877-7058.
21. Olumurewa, K. , Olofinjana, B. , Fasakin, O. , Eleruja, M. and Ajayi, E. (2017) Characterization of High Yield Graphene Oxide Synthesized by Simplified Hummers Method. *Graphene*, **6**, 85-98.

22. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
23. O. Moradi, V. K. Gupta, S. Agarwal, I. Tyagi, M. Asif, A. S. H. Makhlof, H. Sadegh, and R. Shahryari-ghoshekandi, "Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dyes from liquids: Kinetic and Thermodynamic study," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 294–301, 2015.
24. Huang, N.M., Lim, H.N., Chia, C.H., Yarmo, M.A. and Muhamad, M.R. (2011) Simple Room-Temperature of High Yield Large Area Graphene Oxide. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 3443-3448.
25. Eluyemi, M.S., Eleruja, M.A., Adedeji, A.V., Olofinjana, B., Fasakin, O., Akinwunmi, O.O., Ilori, O.O., Famojuro, A.T., Ayinde, S.A. and Ajayi, E.O.B. (2016) Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. *Graphene*, 5, 143-154.
26. Vorrada, L., Krit, T., Passakorn, E., Wanchai, B. and Achanai, B. (2013) Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. *Advances in Material Science and Engineering*, 2013, Article ID: 923403.
27. S Setiadji, B W Nuryadin, H Ramadhan, C D D Sundari, T Sudiarti, A Supriadin and A L Ivansyah. Preparation of reduced Graphene Oxide (rGO) assisted by microwave irradiation and hydrothermal for reduction methods. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 434 (2018) 012079.
28. J. Li, P.-S. Wong, and J.-K. Kim, Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets, *Materials Science and Engineering: A*, 2008. 483-484(1): p. 660-663.
29. Furtado C.A., Gutierrez H.R., Pan L, Dickey E.C., Eklund. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 6095-6105;
30. L.J. Love, V. Kunc, O. Rios, C.E. Duty, A.M. Elliott, B.K. Post, et al., The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing, *Journal of Materials Research*, 2014. 29(17): p. 1893-1898;
31. Giordani S., Bergin S. D., Nicolosi V., Lebedkin S., Kappes M. M., Blau W. J. and Coleman J. N. Debundling of single-walled nanotubes by dilution: observation of large populations of individual nanotubes in amide solvent dispersions *J. Phys. Chem.* 2006, B 110, 15708-15718;

32. X.-L. Xie, Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2005. 49(4): p. 89-112.
33. J. Jyoti, S. Basu, B.P. Singh, and S.R. Dhakate, Superior mechanical and electrical properties of multiwall carbon nanotube reinforced acrylonitrile butadiene styrene high performance composites, *Composites Part B: Engineering*, 2015. 83(1): p. 58-65.
34. Land. B.J. i , Ruf H.J., Worman J.J., Raffaele R.P., Effects of alkyl amide solvents on the dispersion of single-wall carbon nanotubes. *J. Phys. Chem.* 2004, B 108, 17089-17095;
35. Bonaccorso F., Hasan T. , Tan P. H., Sciascia C., Privitera G. , Di Marco G., Gucciardi P. G., and Ferrari A. C. We present a simple method to stabilize single-wall carbon nanotube (SWNT) dispersions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone *J. Phys. Chem.* 2007, 111 (34), 12594-12602;
36. Gad, S.E. *Polymers, Encyclopedia of Toxicology*, 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; pp. 1045–1050.
37. Adiguzel, Z.; Sagnic, S.A.; Aroguz, A.Z. Preparation and characterization of polymers based on PDMS and PEG-DMA as potential scaffold for cell growth. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *78*, 942–948
38. Fanse, S.; Bao, Q.; Zou, Y.; Wang, Y.; Burgess, D.J. Effect of crosslinking on the physicochemical properties of polydimethylsiloxane-based levonorgestrel intrauterine systems. *Int. J. Pharm.* **2021**, *609*, 121192
39. Damodara, S.; George, D.; Sen, A. Single step fabrication and characterization of PDMS micro lens and its use in optocapillary flow manipulation. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *227*, 383–392.
40. Cruz-Félix, A.S.; Santiago-Alvarado, A.; Márquez-García, J.; González-García, J. PDMS samples characterization with variations of synthesis parameters for tunable optics applications. *Heliyon* **2019**, *5*, e03064.
41. Anderson, D. *A of SJW& S Analysis of Silicones*, Lee, S., Ed.; Wiley: New York, NY, USA, 1974.
42. Ninago, M.; Satti, A.; Ressia, J.; Ciolino, A.; Valles, E.; Villar, M. Well-Defined Synthesis of Poly(dimethylsiloxane) Homopolymers. *Chem. Eng. Trans.* **2009**, *17*, 1729–1734.

43. Wolf, M.P.; Salieb-Beugelaar, G.B.; Hunziker, P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *83*, 97–134.
44. Amjadi, M.; Pichitpajongkit, A.; Lee, S.; Ryu, S.; Park, I. Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire–Elastomer Nanocomposite. *ACS Nano* **2014**, *8*, 5154–5163.
45. Yun, Y.J.; Ju, J.; Lee, J.H.; Moon, S.-H.; Park, S.-J.; Kim, Y.H.; Hong, W.G.; Ha, D.H.; Jang, H.; Lee, G.H.; et al. Highly Elastic Graphene-Based Electronics Toward Electronic Skin. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701513.
46. Zhang, G.; Sun, Y.; Qian, B.; Gao, H.; Zuo, D. Experimental study on mechanical performance of polydimethylsiloxane (PDMS) at various temperatures. *Polym. Test.* **2020**, *90*, 106670.
47. Johnston, I.; McCluskey, D.; Tan, C.K.L.; Tracey, M. Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *J. Micromech. Microeng.* **2014**, *24*, 035017.
48. Sun X., Huang C., Wang L., Liang L., Cheng Y., Fei W., Li Y. Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites. *Adv. Mater.* 2021;33:2001105. doi: 10.1002/adma.202001105.
49. H.L. Tekinalp, V. Kunc, G.M. Velez-Garcia, C.E. Duty, L.J. Love, A.K. Naskar, et al., Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing, *Composites Science and Technology*, 2014. 105(0): p. 144- 150.
50. Chow W.S., Ishak Z.A.M. Smart polymer nanocomposites: A review. *Express Polym. Lett.* 2020; 14:416–435. doi: 10.3144/expresspolymlett.2020.35.
51. Luo H., Zhou X., Ellingford C., Zhang Y., Chen S., Zhou K., Zhang D., Bowen C.R., Wan C. Interface design for high energy density polymer nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 2019;48:4424–4465. doi: 10.1039/C9CS00043G.
52. Yuan M., Hu M., Dai F., Fan Y., Deng Z., Deng H., Cheng Y. Application of synthetic and natural polymers in surgical mesh for pelvic floor reconstruction. *Mater. Des.* 2021;209:109984. doi: 10.1016/j.matdes.2021.109984.
53. R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A.K. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 2011. 36(5): p. 638-670.
54. M. Mehrali, S.T. Latibari, M. Mehrali, T.M. Indra Mahlia, H.S. Cornelis Metselaar, M.S. Naghavi, et al., Preparation and characterization of palmitic acid/graphene

- nanoplatelets composite with remarkable thermal conductivity as a novel shape-stabilized phase change material, *Applied Thermal Engineering*, 2013. 61(2): p. 633-640.
55. Vera M., Mella C., Urbano B.F. Smart Polymer Nanocomposites: Recent Advances and Perspectives. *J. Chil. Chem. Soc.* 2020;65:4973–4981. doi: 10.4067/S0717-97072020000404973.
 56. S. Dul, L. Fambri, and A. Pegoretti, Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016. 85(1): p. 181-191.
 57. J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, et al., Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites, *Advanced Functional Materials*, 2009. 19(14): p. 2297-2302.
 58. Talaat A., Suraj M., Byerly K., Wang A., Wang Y., Lee J., Ohodnicki P. Review on soft magnetic metal and inorganic oxide nanocomposites for power applications. *J. Alloy Compd.* 2021;870:159500. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159500.
 59. D. Pedrazzoli and A. Pegoretti, Expanded graphite nanoplatelets as coupling agents in glass fiber reinforced polypropylene composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014. 66(1): p. 25-34.
 60. J.A. King, D.R. Klimek, I. Miskioglu, and G.M. Odegard, Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, 2015. 49(6): p. 659-668.
 61. P. Noorunnisa Khanam, M.A. AlMaadeed, M. Ouederni, E. Harkin-Jones, B. Mayoral, A. Hamilton, et al., Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites, *Vacuum*, 2016. 130(1): p. 63-71.
 62. J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, 2011. 52(1): p. 5-25.
 63. D.-X. Yan, H. Pang, B. Li, R. Vajtai, L. Xu, P.-G. Ren, et al., Structured reduced graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding, *Advanced Functional Materials*, 2015. 25(4): p. 559-566.
 64. V. Panwar and K. Pal, An optimal reduction technique for rGO/ABS composites having high-end dynamic properties based on Cole-Cole plot, degree of entanglement and C-factor, *Composites Part B: Engineering*, 2017. 114(1): p. 46-57.

65. Porel S., Venkatram N., Rao D.N., Radhakrishnan T.P. In situ synthesis of metal nanoparticles in polymer matrix and their optical limiting applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007;7:1887–1892. doi: 10.1166/jnn.2007.736.
66. Kashihara K., Uto Y., Nakajima T. Rapid in situ synthesis of polymer-metal nanocomposite films in several seconds using a CO₂ laser. *Sci. Rep.* 2018;8:14719. doi: 10.1038/s41598-018-33006-9.
67. Cheng S., Grest G.S. Dispersing Nanoparticles in a Polymer Film via Solvent Evaporation. *ACS Macro Lett.* 2016;5:694–698. doi: 10.1021/acsmacrolett.6b00263.
68. Di Y., Iannace S., Di Maio E., Nicolais L. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2003;41:670–678. doi: 10.1002/polb.10420.
69. Maniruzzaman M., Boateng J.S., Snowden M.J., Douroumis D. A Review of Hot-Melt Extrusion: Process Technology to Pharmaceutical Products. *ISRN Pharm.* 2012;2012:436763. doi: 10.5402/2012/436763.
70. Kotsilkov S., Ivanov E. & Vitanov N.K. (2018): Release of Graphene and Carbon Nanotubes from Biodegradable Poly(Lactic Acid) Films during Degradation and Combustion: Risk Associated with the End-of-Life of Nanocomposites Food Packaging Materials. *Materials* 11, 2346.
71. A.K. Pandey, R. Kumar, V.S. Kachhavah, and K.K. Kar, Mechanical and thermal behaviours of graphite flake-reinforced acrylonitrile-butadienestyrene composites and their correlation with entanglement density, adhesion, reinforcement and C factor, *RSC Advances*, 2016. 6(56): p. 50559- 50571.
72. Adiguzel, Z.; Sagnic, S.A.; Aroguz, A.Z. Preparation and characterization of polymers based on PDMS and PEG-DMA as potential scaffold for cell growth. *Mater. Sci. Eng. C* 2017, 78, 942–948
73. Maia, I.; Rocha, C.; Pontes, P.; Cardoso, V.; Miranda, J.M.; Moita, A.S.; Minas, G.; Moreira, A.L.; Lima, R. Heat Transfer and Fluid Flow Investigations in PDMS Microchannel Heat Sinks Fabricated by Means of a Low-Cost 3D Printer. In *Advances in Microfluidic Technologies for Energy and Environmental Applications*; IntechOpen: London, UK, 2020.
74. Fanse, S.; Bao, Q.; Zou, Y.; Wang, Y.; Burgess, D.J. Effect of crosslinking on the physicochemical properties of polydimethylsiloxane-based levonorgestrel intrauterine systems. *Int. J. Pharm.*

75. Roya Lotfi, Niloofar Eslahi, Morvarid Koohkhezri, Hesam Moghadasi. (2022): 3D printing of graphene polymer composites. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. 247-281.
76. Saeideh Kholghi Eshkalak, Elaheh Kowsari, Seeram Ramakrishna. (2022): 3D printing of graphene-based composites and their applications in medicine and health care. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. 463-485.
77. Kukhta A.V, Jalagonia N., Kuchukhidze T., Archuadze T., Sanaia E., Bokuchava G, Mikelashvili V. Synthesis and Properties of RGO-Fe₃O₄ Based Hybrid Nanomaterial and its ABS Polymer Composite. Journal of Nanoscience (World Scientific Publishing Company) v.18, No 3-4, 1940076, 201;
78. Adrija Ghosh, Jonathan Tersur Orasugh, Suprakas Sinha Ray and Dipankar Chattopadhyay. (2023): Integration of 3D Printing–Coelectrospinning: Concept Shifting in Biomedical Applications. ACS Omega 8, 31, 28002–28025.
79. Starosolski, Z. A.; Kan, J. H.; Rosenfeld, S. D.; Krishnamurthy, R.; Annapragada, A. (2014): Application of 3-D printing (rapid prototyping) for creating physical models of pediatric orthopedic disorders. *Pediatr. Radiol.* 44 (2), 216– 221.
80. Saptarshi, S. M.; Zhou, C. (2014): Basics of 3D printing: Engineering aspects. In *3D Printing in Orthopaedic Surgery*; Elsevier; pp 17– 30.
81. Qian, W.; Hu, X.; He, W.; Zhan, R.; Liu, M.; Zhou, D.; Huang, Y.; Wang, Z.; Fei, G.; Wu, J.; et al. Polydimethylsiloxane incorporated with reduced graphene oxide (rGO) sheets for wound dressing application: Preparation and characterization. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2018**, 166, 61–71
82. Yamamoto, Y.; Harada, S.; Yamamoto, D.; Honda, W.; Arie, T.; Akita, S.; Takei, K. Printed multifunctional flexible device with an integrated motion sensor for health care monitoring. *Sci. Adv.* **2016**, 2, e1601473.
83. Souza, R.R.; Gonçalves, I.M.; Rodrigues, R.O.; Minas, G.; Miranda, J.M.; Moreira, A.L.N.; Lima, R.; Coutinho, G.; Pereira, J.E.; Moita, A.S. Recent advances on the thermal properties and applications of nanofluids: From nanomedicine to renewable energies. *Appl. Therm. Eng.* **2022**, 201, 117725.
84. Souza, A.; Marques, E.; Balsa, C.; Ribeiro, J. Characterization of Shear Strain on PDMS: Numerical and Experimental Approaches. *Appl. Sci.* **2020**, 10, 3322
85. Souza, A.; Souza, M.; Pinho, D.; Agujetas, R.; Ferrera, C.; Lima, R.; Puga, H.; Ribeiro, J. 3D manufacturing of intracranial aneurysm biomodels for flow visualizations: Low cost fabrication processes. *Mech. Res. Commun.* **2020**, 107, 103535.

86. López, M.; Rubio, M.; Sadek, S.; Vega, E. A simple emulsification technique for the production of micro-sized flexible powder of polydimethylsiloxane (PDMS). *Powder Technol.* **2020**, *366*, 610–616.
87. Musil, J.; Kunc, F.; Zeman, H.; Poláková, H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *154*, 304–313.
88. Sales, F.; Souza, A.; Ariati, R.; Noronha, V.; Giovanetti, E.; Lima, R.; Ribeiro, J. Composite Material of PDMS with Interchangeable Transmittance: Study of Optical, Mechanical Properties and Wettability. *J. Compos. Sci.* **2021**, *5*, 110.
89. M. Mukherjee, S. Goswami, P. Banerjee, S. Sengupta, P. Das, P.K. Banerjee, P.K.S. Datta, Ultrasonic assisted graphene oxide nanosheet for the removal of phenol containing solution, *Envi-ron. Technol. Innov.*, (2017)
90. S. Goswami, P. Banerjee, S. Datta, A. Muk hopadhyay, A.P. D as, Graphene oxide nanoplatelets synthesized with carbonized agro-waste biomass as green precursor and its application for the treatment of dye rich wastewater, *Proc. Saf. Environ Prot*, 106 (2017) 163–172.
91. Singh S., Anil A.G., Khasnabis S., Kumar V., Nath B., Adiga V., Naik T.S.S.K., Subramanian S., Kumare V., Singh J., et al. Sustainable removal of Cr (VI) using graphene oxide-zinc oxide nanohybrid: Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics. *Environ. Res.* 2022;203:111891.
92. Yan Y., Chu Y., Khan M.A., Xia M., Shi M., Zhu S., Lei W., Wang F. Facile immobilization of ethylenediamine tetramethylene-phosphonic acid into UiO-66 for toxic divalent heavy metal ions removal: An experimental and theoretical exploration. *Sci. Total Environ.* 2021;806:150652.
93. Çiplak, Z., Yildiz, N., & Çalimli, A. (2015). Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(4), 361–370.
94. Aziz, Madzlan & Halim, Farah & Jaafar, Juhana. (2014). Preparation and Characterization of Graphene Membrane Electrode Assembly. *Jurnal Teknologi*. 69. 10.11113/jt.v69.3388.
95. Xavier Díez-Betriu, Susana Álvarez-García, Cristina Botas, Patricia Álvarez, Jorge Sánchez-Marcos, Carlos Prieto, Rosa Menéndez and Alicia de Andrés. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,1, **6905–6912**