



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

КАТЕДРА „ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ”

инж. Димитър Красимиров Димитров

ТЕМА

**“ФУНКЦИОНАЛНИ ТЪНКОСЛОЙНИ ПОКРИТИЯ
С УЧАСТИЕТО НА ГРАФЕНИ”**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научната специалност 5.10. Химични технологии (Технология на силикатите,
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Научен ръководител: проф. д-р инж. Анна Станева

Научно жури:

1. _____ - председател
2. - рецензент
3. - рецензент
4.
5.

София, 2025

Дисертационният труд е написан на страници, съдържа фигури и таблици. Цитирани са източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „.....”, състояло се на

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на от часа в зала, сграда „.....” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

УВОД

Графените и графеновите материали са наноструктури, които съчетават обещаващи електрични, термични, оптични, механични и електронни свойства, които ги правят атрактивен материал едновременно за технически и медицински приложения. Разработването на подходящи състави тънкослойни покрития с тяхно участие дава възможност за получаването на нови материали с възможности за приложение в електрониката, медицината, оптиката, съхранението на енергия и др. Високата електропроводимост, механична якост, топлопроводимост, добри оптични свойства и др. са предпоставка за обещаващи приложения в преносимата електроника и хибридните електрически автомобили, за създаването на ново поколение батерии, суперкондензатори и др. Тяхната биосъвместимост, голямата им специфична повърхност, антимикробна активност и др. обуславят повишен интерес за медицински приложения, като диагностика и лечение на ракови заболявания, доставяне на лекарства, антибактериални и антивирусни средства, биосензори, биоматериали за лечение на рани, както и за тъканното инженерство и др.

Тънкослойните покрития имат богата история и са незаменим компонент от много съвременни материали. На тях се дължи функционирането на практически всеки един съвременен оптичен елемент. Методите на получаването им са неразривно свързани с тези, използвани в електрониката, фотониката, лазерната техника, защита от корозия и др.¹

Тънкослойните покрития с участието на графенови материали са перспективно поле за работа, тъй като много от свойствата на такива композитни материали са непроучени, а ползите и предизвикателствата тепърва предстои да бъдат обследвани.

Резистентността на микроорганизмите към конвенционалните антимикробни препарати (антибиотици) е сериозно предизвикателство в здравеопазването. Графеновият оксид (GO) е доказан като ефективен антимикробен агент срещу резистентни на антибиотици микроорганизми. Има данни за кръстосана резистентност към антимикробни наночастици, но не и между наноструктурирани материали и конвенционални антибиотици. Особен интерес представлява антимикробната активност на графена срещу резистентни щамове и смущаването на процеса по формиране на биофилми.

Това мотивира интереса на колектива към този тип материали и предопредели целта на докторската дисертация.

ЦЕЛ НА ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЯ

Да се получат и охарактеризират функционални тънкослойни покрития с участие на графенови материали с възможности за приложение в оптиката, като защитни и антибактериални покрития.

ЗАДАЧИ:

1. Да се получат и охарактеризират тънкослойни оптични покрития по предварително зададени параметри.
2. Да се проучат и тестват различни материали за включване в тънкослойни покрития.
3. Да се получат и охарактеризират полимерни композити с участието на графенови материали.
4. Да се тества полагането на полимерно покритие от Poly(Bisphenol A- co - epichlorohydrin) върху образци по дип коутинг метод.
5. Да се изследва и оптимизира схема за обработка на подложките.
6. Да се получи RGO по подходящ метод.
7. Да се получат наночастици за включване в композити – ZnO, ZnTiO₃.
8. Да се тестват различни методи на дисперсия на графенови материали в полимерни композити.

Да бъдат избрани и приложени подходящи методи за охарактеризиране на получените покрития.

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

ИЗПОЛЗВАНИ МАТЕРИАЛИ И ОБОРУДВАНЕ

Таблица 6. Използвани материали и оборудване.		
За обработка на подложките		
Химикали	Произход	Оборудване
Метанол	Валерус	Инсталация за ултразвуково почистване и полагане на твърдо полимерно покритие SCL-HPP5
Етанол	Валерус	
Изопропанол	Валерус	
NaOH	Валерус	
ПАВ LC-40	SCL Int.	
Дейонизирана вода	Ивиленс	
Сгъстен изсушен въздух	Ивиленс	
За полагане на епоксидни и тънкослойни покрития		
Bisphenol-a-epicholohyrin (152-72-NT)	SCL Int.	IR-пещ, сушилна пещ.
MgF ₂	Coerent Italy	Вакуум камера MCX – 380
Ti ₃ O ₅	SatisLoh	Молибденови тигли
SiO ₂	SatisLoh	Спектрофотометър SatisMS – 200
ZrO ₂ – сив	SatisLoh	
Кварцов кристал 6MHz	SatisLoh	
Ar – сгъстен газ	Ивиленс	Изчислителен софтуер MCalc
O ₂ – сгъстен газ	Ивиленс	
За получаване на наночастици ZnO		
Цинков ацетат	К „ТС“	Електрически цифрова везна (KERN PCB350-3)
Оцетна киселина	К „ТС“	Стъклени чаши (Различни размери)
Изопропанол	К „ТС“	Мерителни цилиндри
За получаване на наночастици ZnTiO ₃		
Титанов етоксид	К „ТС“	Ледена баня
Етилен гликол	К „БТ“	Центрофуга
Лимонена киселина	К „ТС“	Предметни микроскопски стъкла
Етанол	К „ТС“	Покривни микроскопски стъкла
Цинков ацетат	К „ТС“	
За получаване на GO и RGO		
Графит на прах	К „ТС“	Магнитна бъркалка с MSH-300N
H ₂ SO ₄ - (к. сярна киселина)	К „ТС“	Измервателни пипети (Assistent)
NaNO ₃ (натриев нитрат)	К „ТС“	Ултразвуков реактор GEX 750 W
KMnO ₄ – (калиев пермаганат)	К „ТС“	Кросхач остриета
H ₂ PO ₄ – (фосфорна киселина)	К „ТС“	Изчисл. софтуер Origin
H ₂ O ₂ – (водороден пероксид 30 %)	К „ТС“	Ахатова топкова мелница Fritsch, модел Analisette 3 SPARTAN, Pulverisette
HCl – (1M солна киселина)	К „ТС“	
NaOH – (Натриева основа)	К „ТС“	
NaBH ₄ – (Натриев борхидрид)	К „ТС“	Бюхнерова фуния
Дестилирана вода	К „ТС“	

ГЛАВА 7. ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

7.1. ПОЛУЧАВАНЕ НА ТЪНКОСЛОЙНИ ОПТИЧНИ ПОКРИТИЯ ВЪРХУ ПОЛИМЕРНИ ПОДЛОЖКИ.

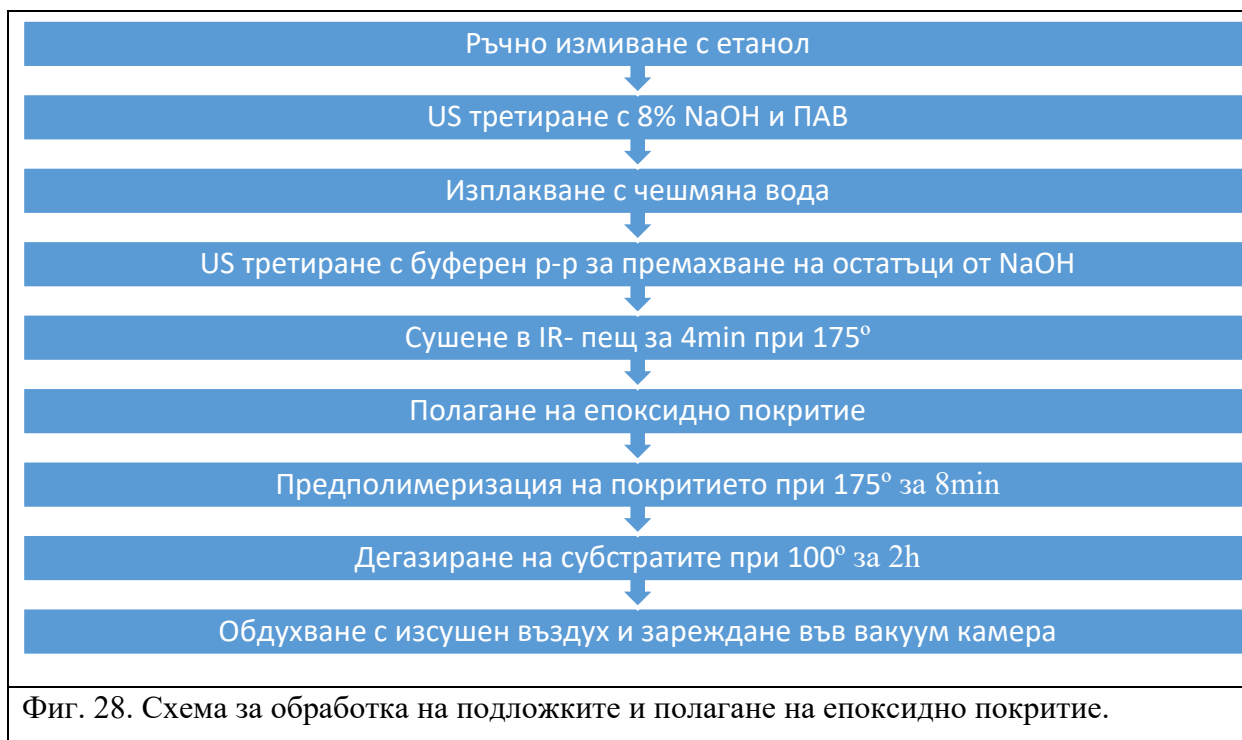
Настоящата разработка следва следната последователност:

- Подбор на материали за съставяне на покритие от тънки слоеве;
- Разработка на рецепта (дизайн) с определено съотношение на дебелините на слоевете, включени в покритието с помощта на изчислителен софтуер и получаване на графика по предварително задание;
- Подготовка на субстратите и синтезиране на покритието във вакуум камера МСХ – 380;
- Изследване на отражателните свойства на покритието с помощта на спектрофотометър.

Подготовка на субстратите.

За синтез на тънки слоеве е от изключителна важност да се работи в чисто помещение с много ниски нива на запрашеност, контролиран въздухопоток, температура и въздушна влажност. Това е необходимо, за да се избегне включването на влага или следи от запрашеност в продукцията.

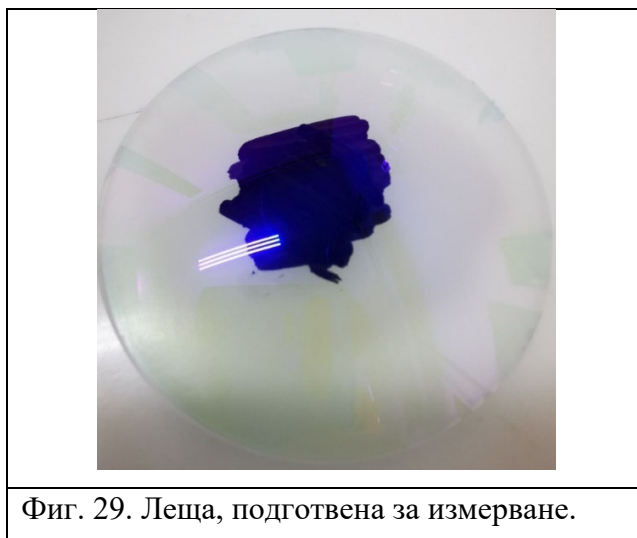
Използваните субстрати от материал CR-39 всъщност притежават показател на пречупване 1.48. По повърхността им има производствени дефекти – следи от полиране, драскотини, включения. Самият материал има лоша изнosoустойчивост и недопустимо лоша адхезия с минерални в-ва. Това е причината за бавното му навлизане на пазара. В днешно време тези проблеми до голяма степен са решени чрез полагане на твърди лакови покрития. Те също се разглеждат като просветляващи, тъй като запълването на микрорукнатините и драскотините по повърхността довеждат до по-добра пропускливост. Лещите стават по-изнosoустойчиви и адхезията с неорганични покрития е многократно подобрена.



В такъв случай пълната подготовка на субстратите е извършена по схема: Така третирани субстрати имат показател на пречупване 1.52 и са готови за нанасяне на покритие във вакуум камера.

Методика на измерването^[80,81]

Използваният спектрофотометър SNP-200 измерва единствено стойностите на отражение. Това довежда до недостатъка при работа с прозрачни субстрати, че в графиката присъства шум от „задната“ страна на лещата. За да се елиминира и да се получи абсолютната стойност на отражение от третираната страна е необходимо другата да бъде затъмнена. Това е постигнато чрез третиране на повърхността на пясъкоструй и последващото ѝ оцветяване (фиг.29)



Както при работата с всеки измервателен уред, необходима е калибрация преди всяко измерване. Това се постига в три стъпки:

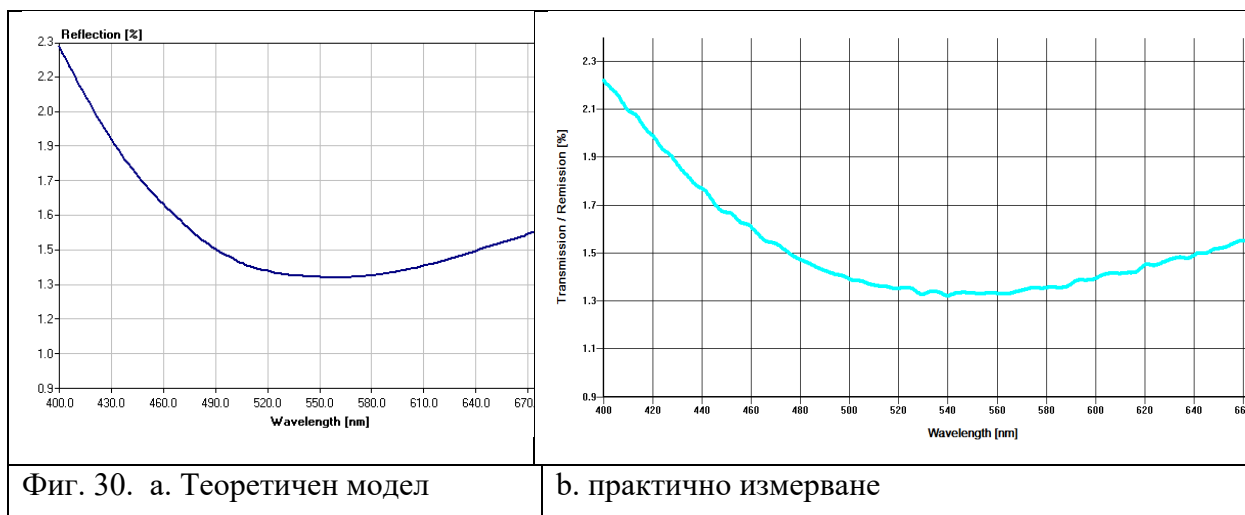
- Замерване „на тъмно“ – спектрофотометърът се насочва към тъмна неотразяваща повърхност;
- Замерване на еталонна повърхност – това е повърхност от същия материал, без покритие, затъмнена по описания начин;
- Замерване на образца.

7.1.1. РАЗРАБОТКА НА ДИЗАЙН ЗА ЕДНОСЛОЙНО AR – ПОКРИТИЕ

За получаване на еднослойно антирефлексно покритие използваме класическия пример за покритие от тънък слой MgF_2 върху оксидно стъкло с $n=1.5$. MgF_2 има много лоша адхезия с полимерните лещи и затова не се използва в промишлеността. Избираме отправна дължина на вълната $\lambda=550\text{nm}$. Тази стъпка е необходима, тъй като показателят на пречупване на материалите зависи от дължината на вълната. В случая за MgF_2 при 550nm , $n=1.379$. Въвеждането на тази стойност в уравнението за коефициент на отражение и очакваме $R=1.3\%$ при 550 nm . Това се потвърждава и от теоретичната крива (фиг.19а). За да изчислим необходимата дебелина на слоя е необходимо да разделим $\frac{1}{4} \lambda$ на показателя на пречупване. Пълната характеристика на покритието е представена в табл. 7:

Таблица 7. Изходни данни за синтез на AR- покритие, състоящо се от един слой MgF_2 върху CR-39		
		Показател на пречупване при 550nm
Субстрат	CR- 39	$n_{\text{суб}}=1.50$
Среда	Въздух	$n_{\text{ср}}=1$
Слой	MgF_2	$n_{\text{сл}}=1.379$
ε	10%	
R	1.3%	
Физична дебелина на слоя	$D=99.717\text{nm}$	

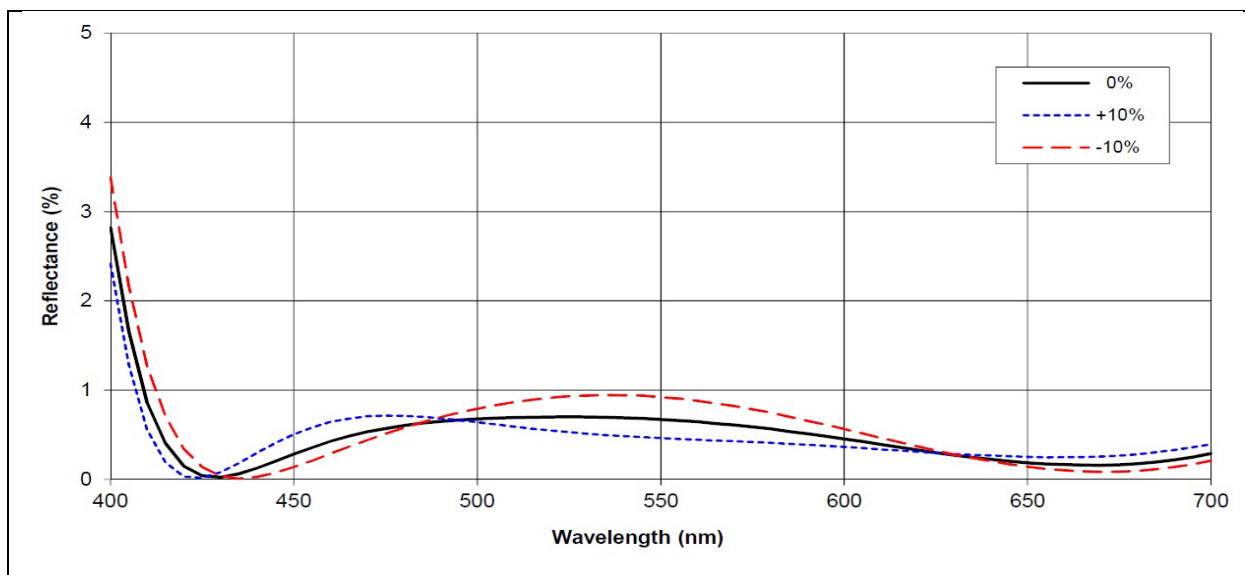
Покритието е успешно положено и отражателните му свойства са показани на фиг 30. в съпоставка с теоретичния модел:



Наблюдава се очакваният минимум при 550 nm със стойност на отражението малко над 1.3%. Въпреки, че покритието постига нива на рефлексия по-ниски, в сравнение с непокрития субстрат, вече лесно се постигат покрития с два или три слоя, при които подобренията далеч надхвърлят сложността на дизайна и синтеза им.

7.1.2. ДИЗАЙН И СИНТЕЗ НА ТРИСЛОЙНО AR- ПОКРИТИЕ.

За справяне с недостатъците на еднослойното AR- покритие от MgF_2 – а именно, неприложимостта му върху полимерни лещи и високата стойност на остатъчно отражение е разработено трислойно AR- покритие, отново базирано на четвъртвълнови слоеве. Използвани са най- популярните в промишлеността материали – SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 . Самото покритие има характерна W- крива с оформен пик от остатъчно отражение при отправната дължина на вълната. Позицията на този пик играе и своеобразен контрол по качеството – ако е изместен спрямо теоретичния модел, то значи или че дебелините на слоевете не са постигнати точно, или че някой от слоевете е с променен показател на пречупване – индикация за нарушени реакционни условия и предпоставка покритието да е неустойчиво^[82]. Чрез обратен инженеринг на оптичната крива на полученото покритие може да се проследи проблемният слой.

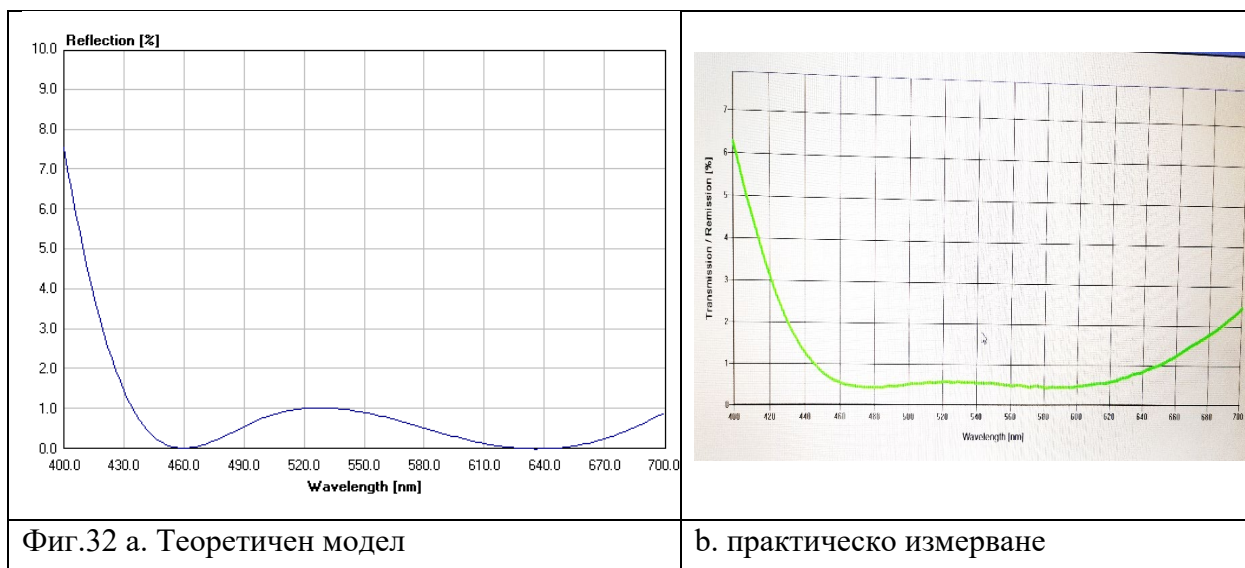


Фиг. 31. Влияние на отклонение в дебелините на един слой от AR- покритие, разработено от SatisLoh.

В таблица 8 са показани характеристиките на разработеното трислойно AR – покритие. Отправната дебелина е 530nm и там се очаква пик на остатъчното отражение $R=1\%$. Това за потребителя означава наличието на отблясък в лещата:

Таблица 8. Рецепта на трислойно AR- покритие		
Материал	Пок. на пречупване ^[101]	Дебелина
CR - 39	1.52	масивен
ZrO ₂	2.07	60.44nm
Ti ₃ O ₅	2.24	55.804nm
SiO ₂	1.48	84.342nm
Въздух	1	масивен

Покритието е успешно синтезирано и резултатите от измерванията със спектрофотометър са съпоставени с теоретичната графика на фиг. 32:

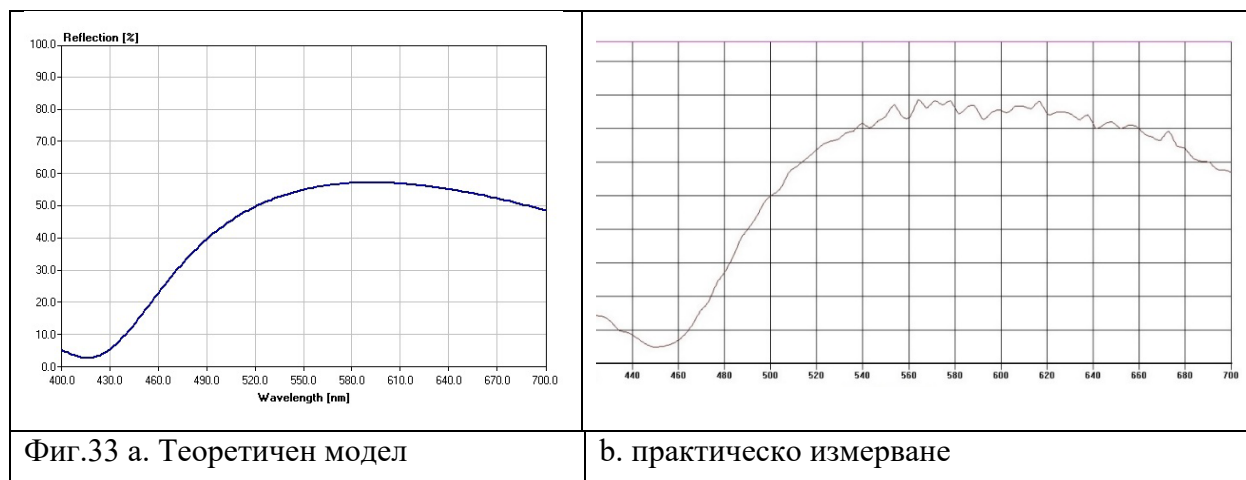


7.1.3. РАЗРАБОТКА НА ОТРАЖАТЕЛНИ ПОКРИТИЯ.

Огледалните покрития, базирани на четвъртвълнови слоеве се базират на използването на материали с по- висок показател на пречупване спрямо субстрата^[100]. Друго необходимо условие е правилното подреждане на слоевете – слой с най- висок показател на пречупване трябва да бъде на интерфейса със средата. Разработката на огледално покритие е и удобен случай да се разгледа друго свойство на четвъртвълновите слоеве, а именно- тяхната кратност. Условието за конструктивна интерференция ще бъде изпълнено и при дебелина на слоя $d=k \cdot \lambda/4$ в случаите, когато k е нечетно число^[99]. Колкото по- висока стойност на k използваме обаче, толкова по- тесен пик ще получим при отправната дължина на вълната. Това е полезно при дизайна на покрития с по- строги изисквания към оптичните характеристики. Синтезирането на по- дебели слоеве обаче се сблъсква с повече трудности при тяхното уплътняване и осигуряване на добра адхезия. Във връзка с тези явления, са синтезирани две огледални покрития при отправна дължина $\lambda=600\text{nm}$. Първото с кратност единица, а при второто $k=3$. Въпреки че максимумът на отражение и в двата случая е при 600nm , разликата в широчината на пика довежда до коренно различен визуален резултат.

Таблица 9. Рецепта на трислойно огледално покритие с $k=1$		
Материал	Пок. на пречупване ^[101]	Дебелина
CR - 39	1.52	масивен
Ti ₃ O ₅	2.22	67.72nm
SiO ₂	1.48	101.25nm
Ti ₃ O ₅	2.22	67.72nm
Въздух	1	масивен

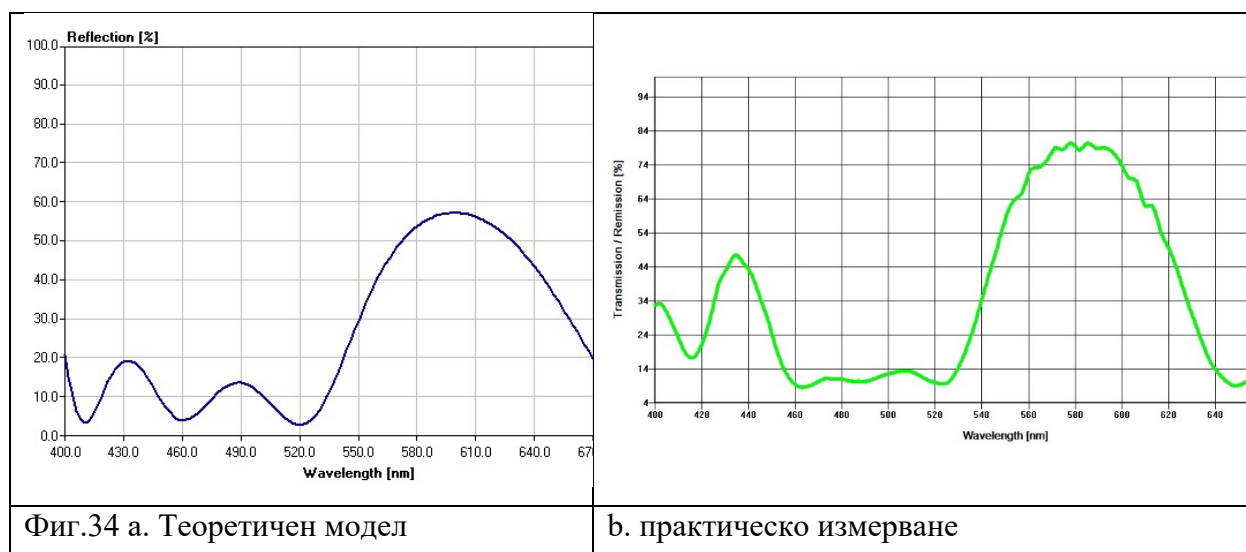
Покритието е успешно получено и измерено. Съпоставка с теоретичния модел е показана на фиг.33.



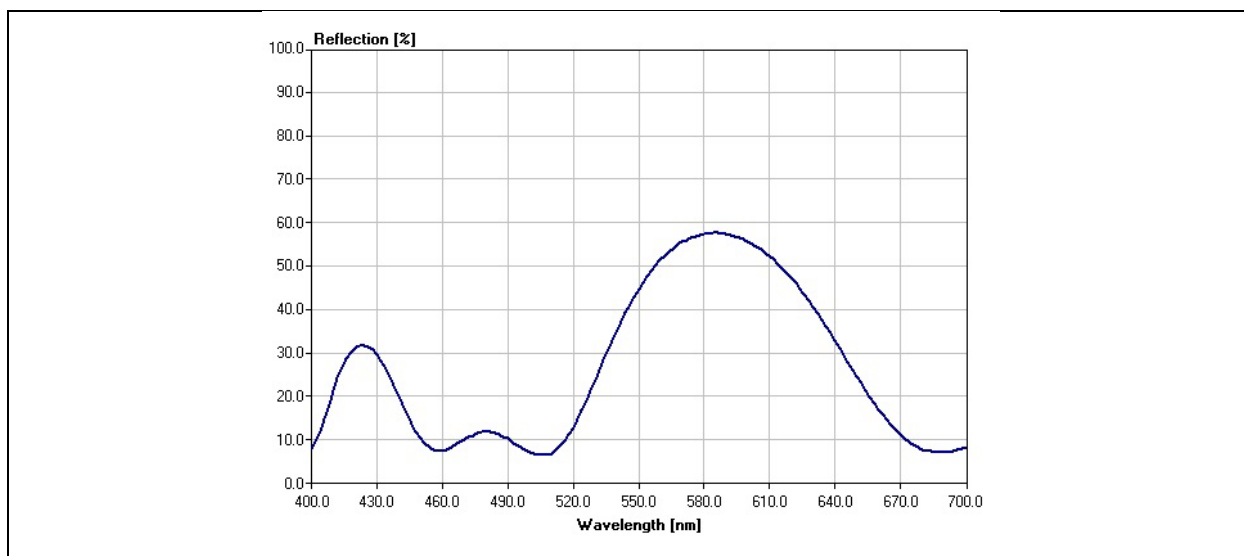
За второто огледално покритие са използвани същите материали в същата последователност. Единствената разлика е, че физичната дебелина е умножена с коефициент 3.

Таблица 10. Рецепта на трислойно огледално покритие с $k=3$		
Материал	Пок. на пречупване ^[101]	Дебелина
CR - 39	1.52	масивен
Ti ₃ O ₅	2.22	203.160nm
SiO ₂	1.48	304.65nm
Ti ₃ O ₅	2.22	203.160nm
Въздух	1	масивен

Покритието е получено и измерено. Съпоставка с теоретичния модел е показана на фиг.34.



Наблюдава се отместване на пика надясно, както и частична деструкция на вторичните пикове. Това се обяснява с недостигане на необходимата дебелина от слой 2 – SiO_2 . Абсолютните стойности на замерването са завишени, поради нетретирането на непокрытата повърхност. Симулирана е крива със занижена дебелина на слой 2 с 3.33% и разрешена симулация на отражение на задната страна. (фиг. 35). Графиката съответства на експерименталната крива.



Фиг. 35 Теоретичен модел, обясняващ отклонението

Въпреки отклонението при синтезирането на покритието с $k=3$, ясно личи стесняване на пика, в сравнение с този при дизайн с $k=1$. Визуално двата субстрата изглеждат коренно различно – фиг.36



Фиг.36 а. Огледално покритие с $k=1$; б. Огледално покритие с $k=3$.

Огледалните покрития са нагледен пример за някои от допълнителните трудности, с които се сблъсква технологията на производството на тънки слоеве:

- Дотук всички изчисления са базирани на ъгъл на падане 0° . Показателят на пречупване обаче е чувствителен и към този параметър. Затова цветът на огледалото се мени при промяна на ъгъла на наблюдение.
- Формата на субстрата оказва влияние върху постигнатата дебелина на слоя. В случая са използвани изпъкнали лещи и дебелината на слоя в центъра съответства на зададената, но в периферията тя намалява. Затова се наблюдава разлика между оптичните свойства на центъра и периферията. Това е недостатък на технологията и може да се избегне чрез използване на плоски субстрати или друг метод на синтез.

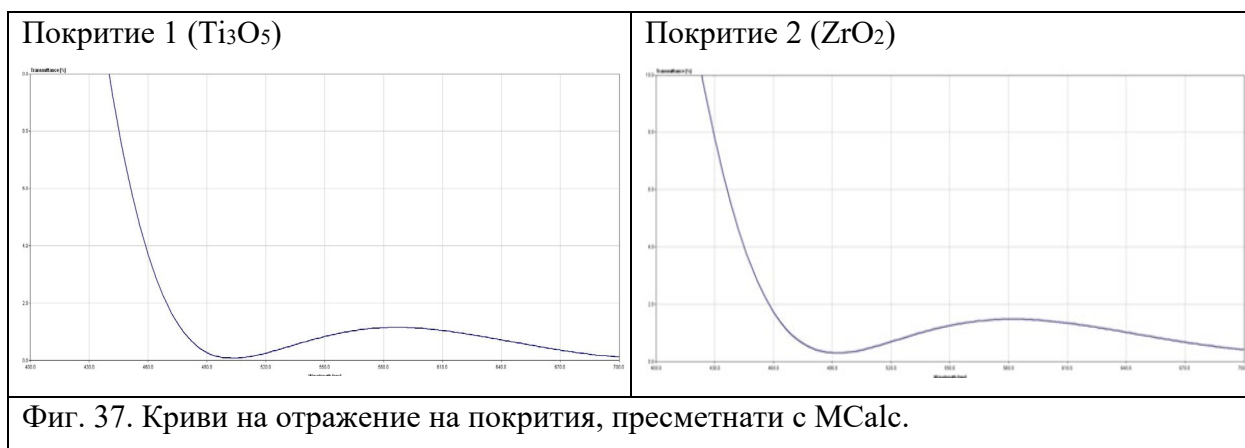
3.1.4. ЗАМЕСТВАНЕ НА Ti_3O_5 С ZrO_2 В ТЪНКОСЛОЙНИ ОПТИЧНИ ПОКРИТИЯ

Основната функция на покритието далеч не е единственото изискване за неговото внедряване. Дори при добри оптични свойства може да се окаже, че механичната издръжливост на покритието не е добра или производственият процес е възпрепятстван по някаква причина. Така например при използването на Ti_3O_5 за получаването на тънкослойни оптични покрития е необходима по-голяма мощност на електронната пушка, което при по-дебели слоеве води до нежелано нагриване на подложките. Самият материал изисква предварително топене и дегазиране в рамките на няколко вакуум процеса с постепенно запълване на молибденовия тигел. Това приготвяне ангажира производствената апаратура. Поради разликите в КТР на Ti_3O_5 и подложката, след изстиване това води до напукване на покритието. Освен това полагането на Ti_3O_5 е съпътствано с подаване на кислород във вакуум камерата, което само по себе си води до допълнителни изисквания и променливи фактори, които могат да повлияят на продукцията.

В настоящата експериментална работа се разглежда заместването на Ti_3O_5 с ZrO_2 . Циркониевият диоксид също се използва в производството на оптични тънкослойни покрития. Неговият показател на пречупване е малко по-нисък от този на титаниевите оксиди, но полагането му не изисква подаване на кислород и предварителна подготовка – използват се таблетки готови за работа.

За целите на изследването са разработени две теоретични покрития със зададени оптични криви – едното базирано на трититаниев пентаоксид (покритие 1), а другото – на циркониев диоксид. Покритията трябва да отговарят на изискването за остатъчен пик на отражателност под 1% и да изглеждат по сходен начин, за да могат да бъдат замествани в

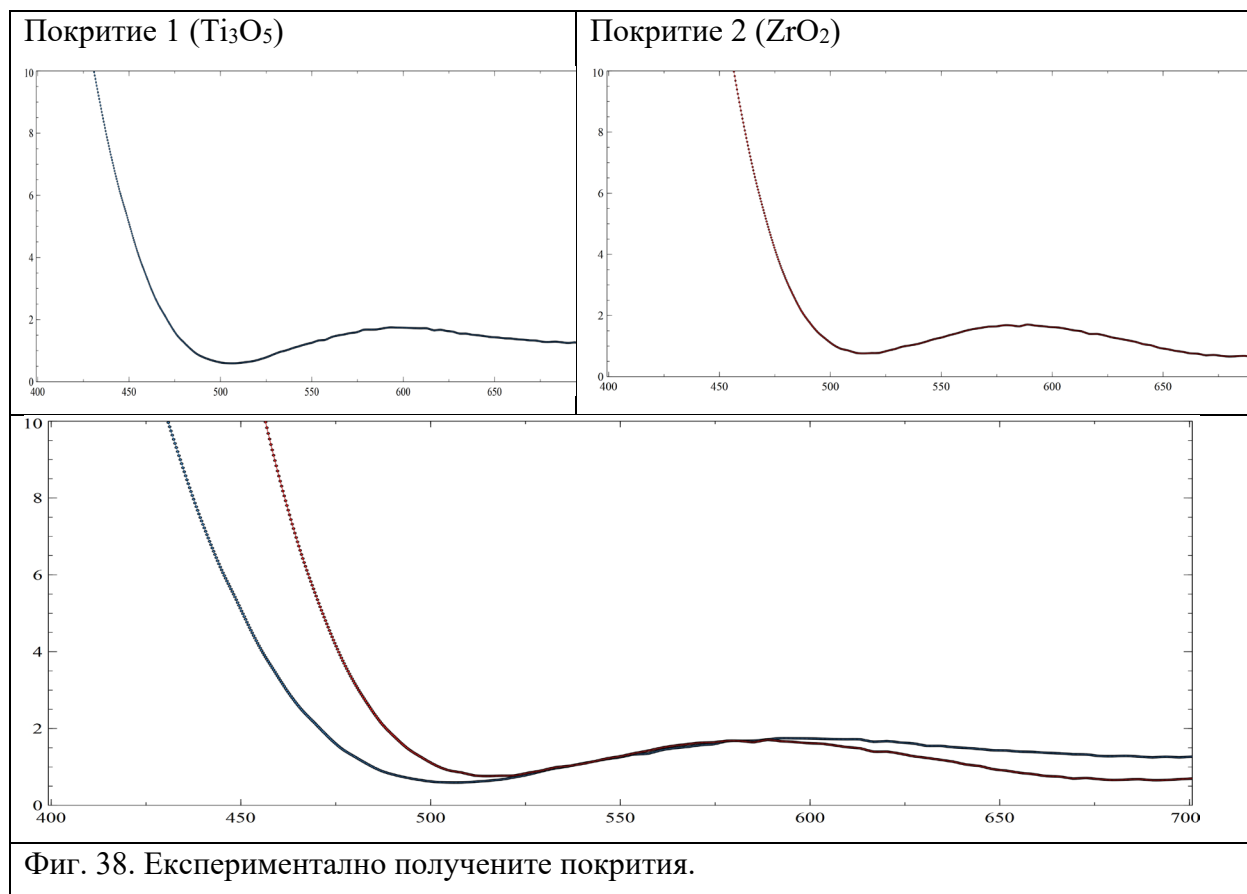
рамките на каталога на производителя – форма на оптичната крива тип “W”, максимум на отражението в областта $\lambda < 490\text{nm}$, минимум при $\lambda = 500\text{nm}$, остатъчен пик при $\lambda = 600\text{nm}$. (фиг. 37).



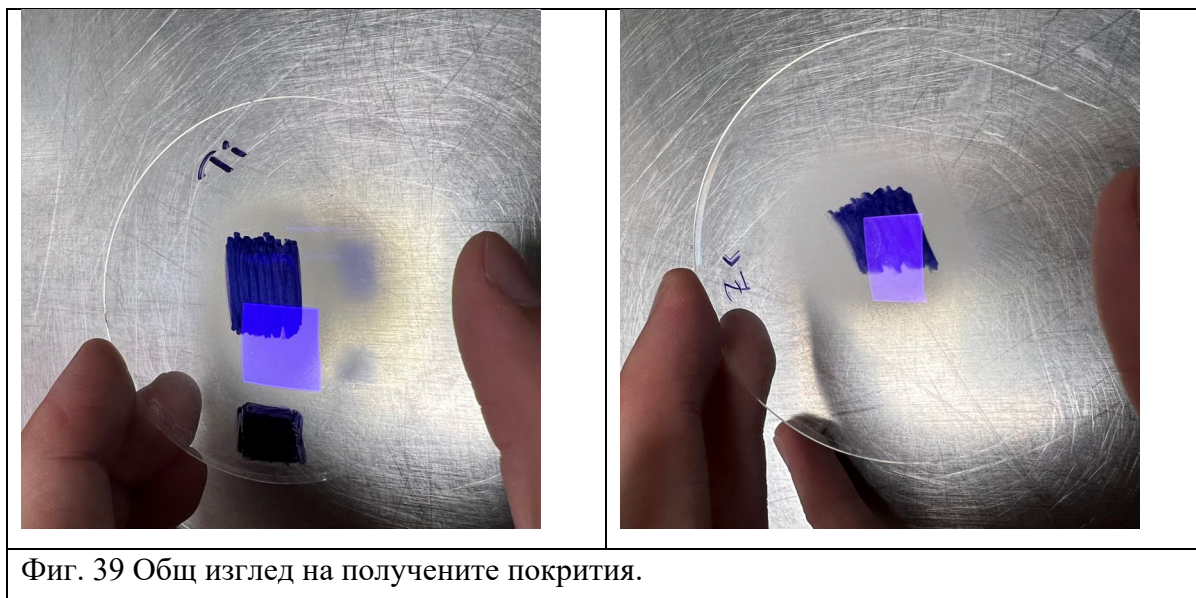
В промишлени условия е добре просветляващите покрития да са съставени от не повече от 6 оптично активни слоеве (вакуум процесът включва още адхезивни, антистатични, хидрофобни слоеве), за да се поддържа добро време за производство. Разработени са рецептури за покрития, изградени от 4 активни слоя, които отговарят на заданието и са представени в таблица. 11.

Таблица 11. Необходими дебелини на слоевете в покритията.			
Покритие 1		Покритие 2	
Мат.	Дебелина [nm]	Мат.	Дебелина [nm]
Ti ₃ O ₅	27.93	ZrO ₂	30.28
SiO ₂	42.29	SiO ₂	42.29
Ti ₃ O ₅	40.63	ZrO ₂	44.04
SiO ₂	120.56	SiO ₂	120.56

Покритията са получени чрез EBPVD метод във фирма „ДИО“ ЕООД – гр. Пловдив и изследвани със спектрофотометър. Оптичните криви на получените покрития са представени на фиг. 38 и съответстват на теоретичните.



При сравнение на измерените криви при двете покрития се наблюдават хоризонтални и вертикални отмествания. Вертикалното отместване е в следствие на разликата в показателите на пречупване между ZnO_2 и Ti_3O_5 . То може да бъде компенсирано чрез фина компютърна настройка на дебелините на покритията. Хоризонталното отместване при покритието с ZrO_2 се дължи на отклонение в дебелината на някой от слоевете. За отстраняването му може да бъде използван подходът от 7.1.3. – симулиране на оптична крива с изчислителен софтуер, която да съдържа отклонението и последваща калибрация на оборудването.



Фиг. 39 Общ изглед на получените покрития.

7.2. ПОЛУЧАВАНЕ НА СИЛИКОНОВИ ПОКРИТИЯ С УЧАСТИЕТО НА RGO И НАНОРАЗМЕРЕН ZnO

7.2.1. ПОЛУЧАВАНЕ НА GO И RGO

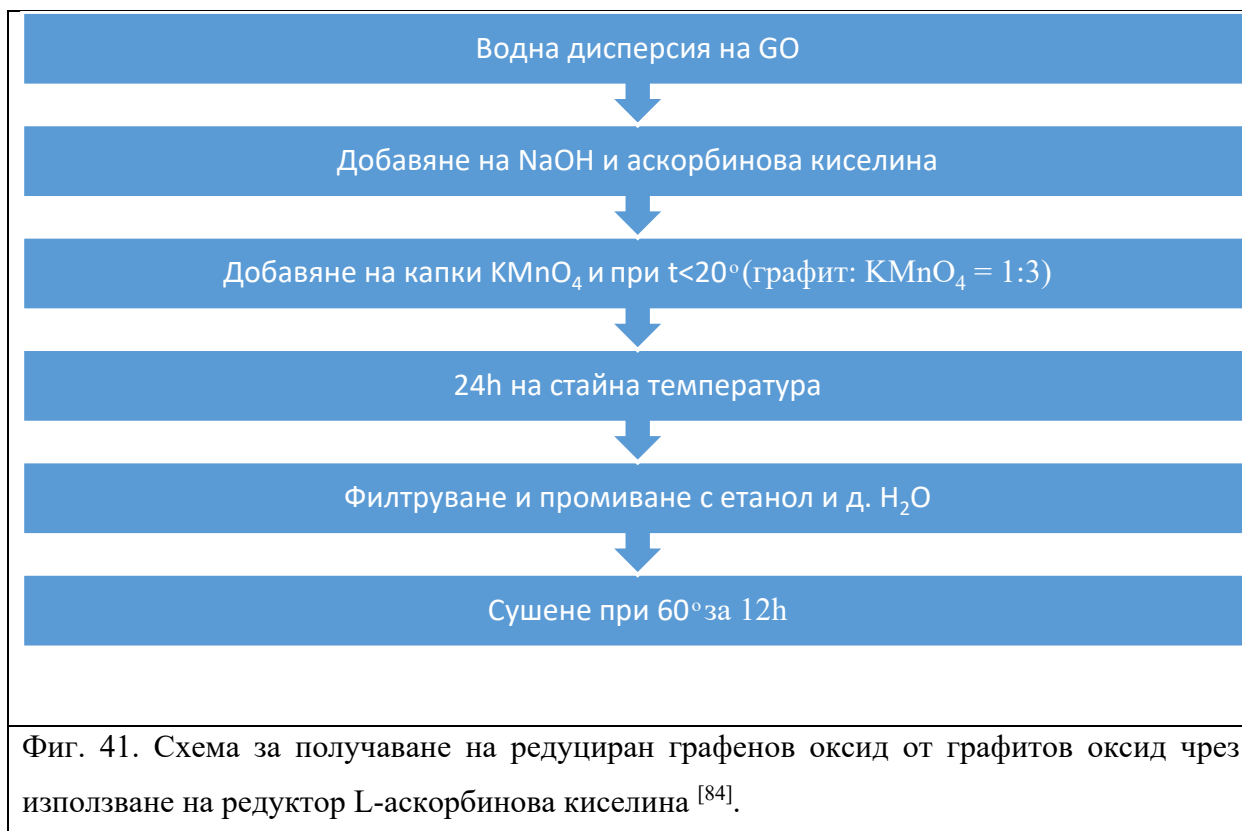
За получаването на GO е приложен комбиниран метод между предложените от Хамърс и Тур. С цел да се подобри окислението на графита, да се увеличи добива на GO и да се подобри степента на окисление на при окислението на графита е използвана смес от концентрирана сярна и фосфорна киселина едновременно, както е в метода на Тур, и NaNO_3 (в метода на Хамърс се внася само концентрирана сярна киселина и NaNO_3). С цел да се подобри разтварянето и по-бързото хомогенизиране на реакционната смес, добавянето на калиевия перманганат беше направено под формата предварително загрят воден разтвор, вместо на прах. Това води до повишаване на добива на графитов оксид и по-добро ексфолиране на графитовите слоеве, което е доказано чрез XRD.

Графит на люспи се смилва във високооборотна ахатова топкова мелница Fritsch, модел Analisette 3 SPARTAN, Pulverisette. Така подготвеният графит се смесва с натриев нитрат в съотношение 2:1. Към получената смес се добавят концентрирани сярна и фосфорна киселина (9:1) като смесването на компонентите се извършва на ледена баня и при постоянно интензивно разбъркване с магнитна бъркалка, до пълна хомогенизация в продължение на 30 минути. Към сместа се добавя постепенно чрез накапване воден разтвор на калиев перманганат (съотношението графит/калиев перманганат е 1:3) на ледената баня. Разбъркването продължава още два часа при постепенно нагряване до 60-70°C. Получената смес се оставя да престои 24 часа. След това се добавя бавно на капки в продължение на 1 час 3 % воден разтвор на водороден пероксид (под камина), при постоянно разбъркване.



След накапването сместа продължава да се бърка още 1 час с магнитна бъркалка. Следва филтруване на разтвора с помощта на Бюхнерова фуния и вакуумна помпа. За отстраняване на примеси от метални йони, получената утайка се промива няколкократно с предварително подготвен 1M разтвор на солна киселина. Следва промиване с дестилирана вода до неутрално рН. Следва обработка с ултразвуков реактор за 1ч и филтруване и повторно промиване с етилов алкохол. Полученият графенов оксид се поставя в сушилня за 12 часа, при температура от 60°C.

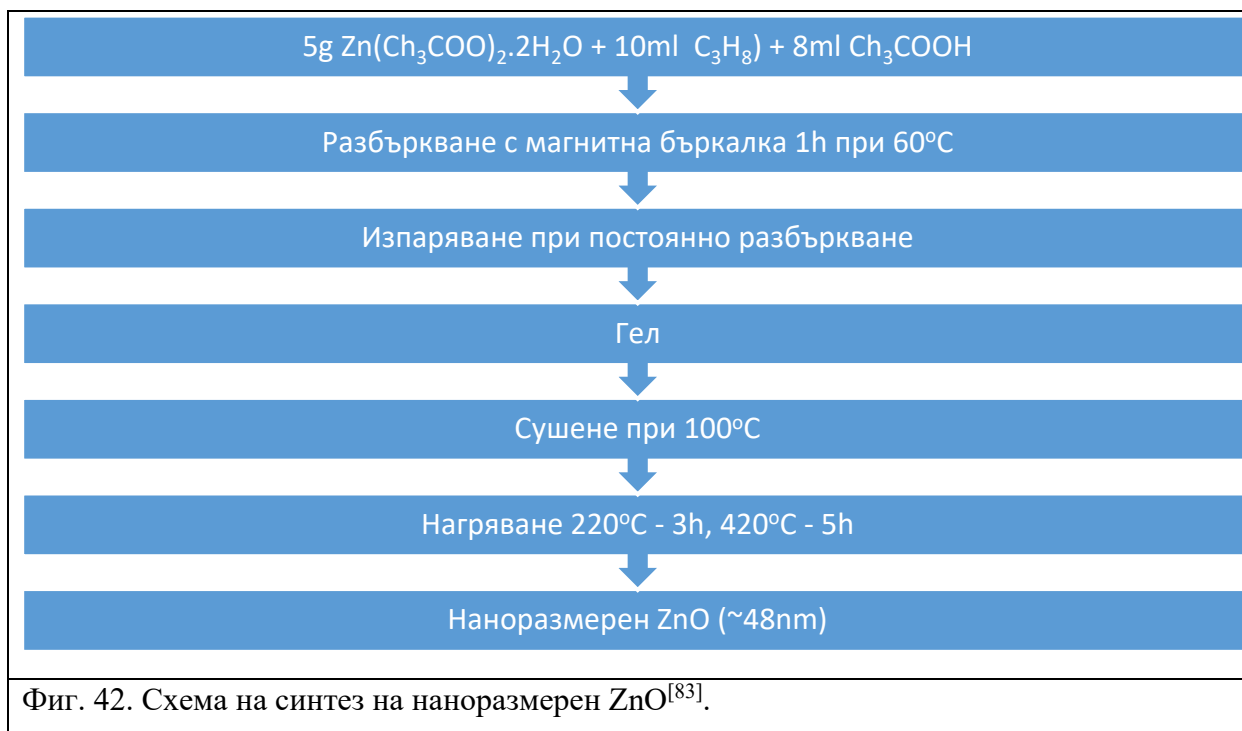
Така полученият графенов оксид беше редуциран с помощта на аскорбинова киселина по вече утвърдена в К“ТС“ схема:



Към вече диспергираната с помощта на ултразвук суспензия на GO, добавяме натриева основа, за да се регулира рН на суспензията и след пълното ѝ разтваряне добавяме разтвор на редуктора L Аскорбинова киселина ($C_6H_8O_6$). Продължава разбъркването, с постепенно нагряване до $80^{\circ}C$ и засичаме 2 ч. След изтичане на времето, разтворът се оставя да престои 24 ч. на стайна температура. Следва филтруване с бюхнерова фуния под вакуум и сушене на получения редуциран графенов оксид (RGO) за 12 ч. при $60^{\circ}C$.

7.2.2. ПОЛУЧАВАНЕ НА НАНОРАЗМЕРЕН ZnO

Необходимото количество цинков ацетат дихидрат се претегля на техническа везна и се стрива с помощта на ахатов хапан за 5 минути. Добавят се 10 мл пропилов алкохол. Получената суспензия се нагрява на водна баня при $60^{\circ}C$ до разтваряне на цинковия ацетат, след което се добавя оцетната киселина. Разбъркването на магнитна бъркалка продължава до формиране на гел, след което температурата постепенно се повишава до $100^{\circ}C$ и неговото изсушаване. Полученото прахообразно вещество се прехвърля в тигел и се нагрява в пещ за три часа при $220^{\circ}C$, а след това при $420^{\circ}C$ за 5ч.



7.2.3. ПОЛУЧАВАНЕ НА СИЛИКОНОВИ НАНОКОМПОЗИТИ

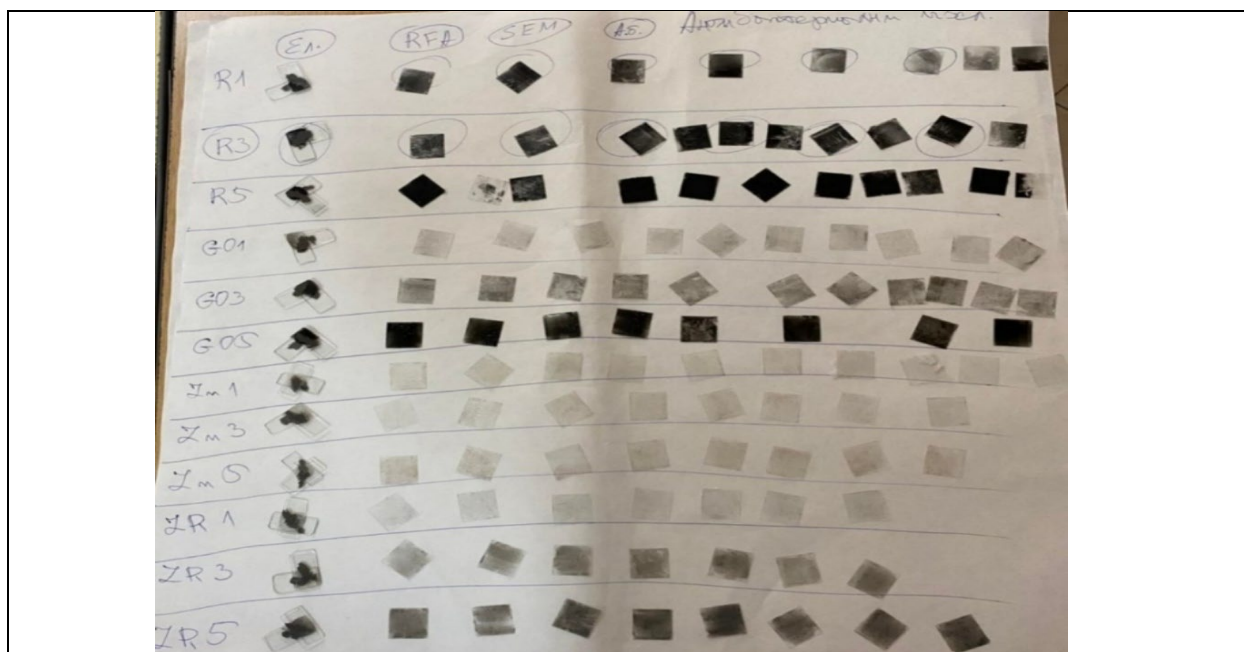
Всички нанокomпозити бяха синтезирани в Катедра „Технология на силикатите” към ХТМУ.

Таблица 12. Състави на силиконовите композити.				
№	Добавки към силиконовата матрица	Процентно съдържание на добавките		
1	RGO	1 mas %	3 mass %	5 mas %
2	GO	1 mas %	3 mass %	5 mas %
3	ZnO	1 mas %	3 mass %	5 mas %
4	ZnO + 5 % RGO	1 mas %	3 mass %	5 mas %

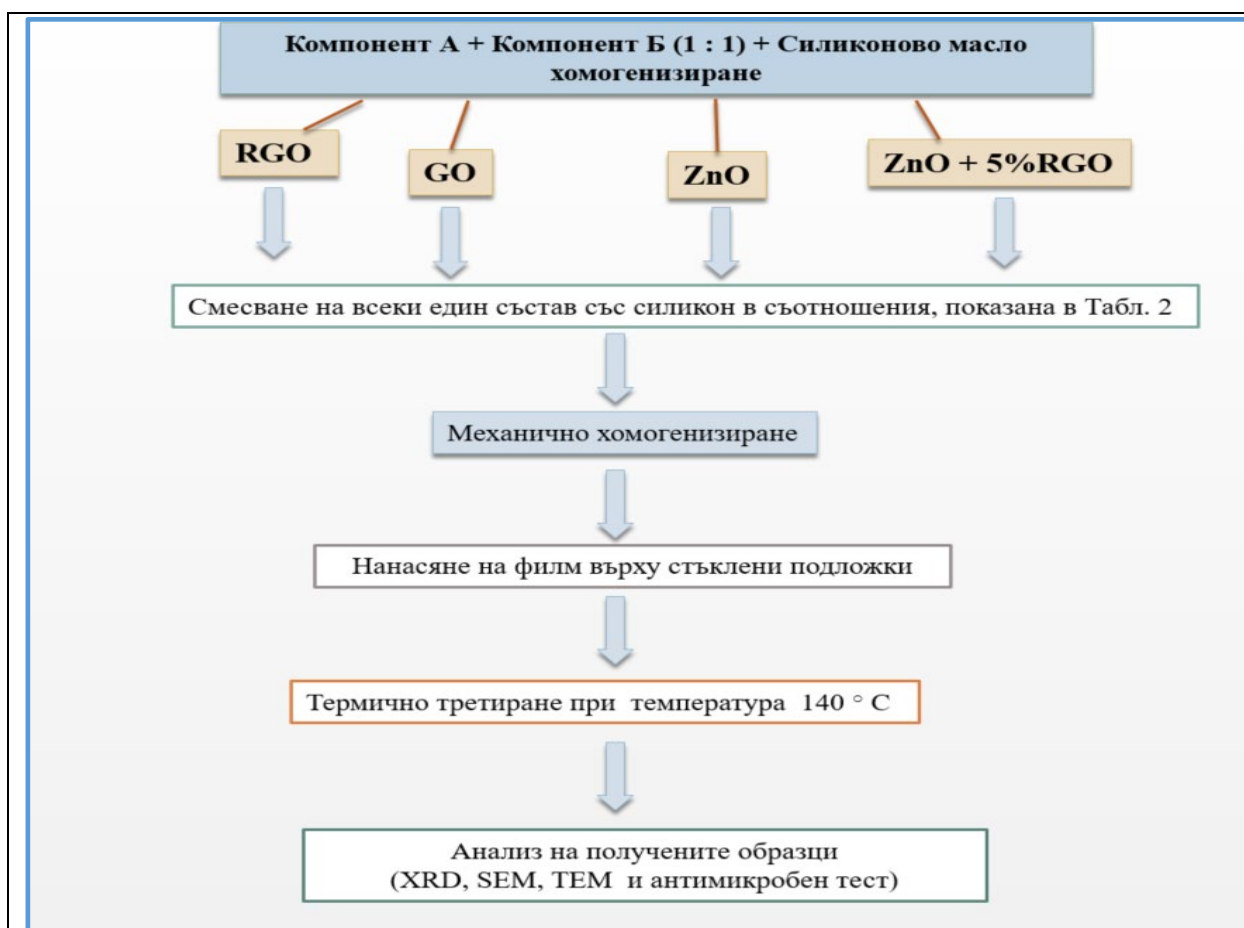
Силиконовият каучук беше закупен от фирмата производител Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. Техническите му характеристики са показани в таблица 13. Предлага се във вид на двукомпонентен гел, който при смесване полимеризира.

Таблица 13. Технически характеристики на силиконовия каучук.					
№	Test items	Unit	Test Result	Specifications	Test Method
1	Appearance A side	*	Translucent	Translucent	Visual
2	Viscosity RV-1 at 23° C Shear rate 0.9 s ⁻¹	Pa.s	1010	700 – 1500	JIS Z 8803
3	Viscosity RV-1 at 23 °C Shear rate 10 s ⁻¹	Pa.s	416	100 - 800	JIS Z 8803
4	Curing Time: T10; MDR at 130 °C	Sec	23	15 – 30	Rotorless Rheometer
5	Curing Time: T90; MDR at 130 °C	sec	47	60 max.	Rotorless Rheometer
6	Density : 23° C	g/cm ³	1.13	1.11 – 1.15	JIS K 6249
7	Hardness ; Type A	*	42	35 – 45	JIS K 6249
8	Tensile Strength	MPa	10.0	7.0 – 14.0	JIS K 6249
9	Elongation at Break	%	720	500 – 1200	JIS K 6249
10	Tear Strength :Crescent	kN/m	40	25 – 60	JIS K 6249
11	Weight loss at 200 C x 4 hrs	%	0.34	0.44 max	Heat loss

Претеглят се по равни количества от силиконовите компоненти А и Б (по 0.500g от всеки), като добавяме силиконово масло (около 5 капки) за по-добро хомогенизиране. Всеки един изходен компонент се претегля спрямо различните състави и се хомогенизира в ахатов хапан. След това се добавя съответното количество от изходния компонент към силикона и се хомогенизира механично до получаване на добро диспергиране на наночастиците в силиконовата матрица. Върху стъклени подложки се нанася слой от всеки един състав, след което се поставят в сушилня при температура 140°C за около 1 минута до постигане на пълна полимеризация на силиконовия каучук. Получените проби се подлагат на структурно и фазово охарактеризиране чрез СЕМ, ТЕМ и Рентгенофазов анализ. Определят се и техните антибактериални свойства.



Фиг. 43. Общ вид на нанесените върху стъклени подложки силиконови композити.



Фиг. 44. Схема на получаване на силиконовите нанокомпозити.

Определяне на антибактериални свойства на получените силиконови композити

Дисково-дифузионното тестване върху агар е разработено през 1940 г. Това е официалният метод, използван в много клинични микробиологични лаборатории за рутинни тестове за антимикробна чувствителност. Въпреки че не всички придирчиви/взискателни бактерии могат да бъдат тествани точно по този метод, стандартизацията е направена за тестване на някои патогени като стрептококи, *Haemophilus influenzae*, *Haemophilus parainfluenzae*, *Neisseria gonorrhoeae* и *Neisseria meningitidis*, като се използват специфични културални среди, различни условия на инкубация и различни подходи за установяване на зони на инхибиране.

При този метод, агарът се инокулира със стандартизиран инокулум на тествания микроорганизъм. След това върху повърхността на агара се поставят дискове от филтърна хартия (при нашия експеримент вместо дискове са квадратни платки с диаметър 5 мм), съдържащи тестваното съединение с желана концентрация. Петритата се инкубират при подходящи условия. Като цяло, антимикробният агент дифундира в агара и инхибира растежа на тествания микроорганизъм. След 24-48 ч се измерват диаметрите на зоните с инхибиране на растежа, ако има такива налични.

Методът на дифузия от диск не е подходящ за определяне на минималната инхибиторна концентрация (MIC), тъй като не е възможно да се определи с точност количеството на антимикробния агент, дифундирал в агаровата среда. Независимо от това, приблизителната стойност може да бъде изчислена за някои микроорганизми и антибиотици чрез сравняване на зоните на инхибиране.

Въпреки това, дисково-дифузионният анализ предлага много предимства пред другите методи: не е необходимо специално оборудване, икономически ефективен, може да тестват огромен брой микроорганизми и антимикробни агенти и лесно се интерпретират получените резултати. Освен това, някои проучвания демонстрират големия успех при пациенти, които страдат от бактериална инфекция и са на антибиотична терапия, базирана на антибиограмата на причинителя. Този факт се дължи на добрата връзка между данните *in vitro* и развитието на заболяването *in vivo*.

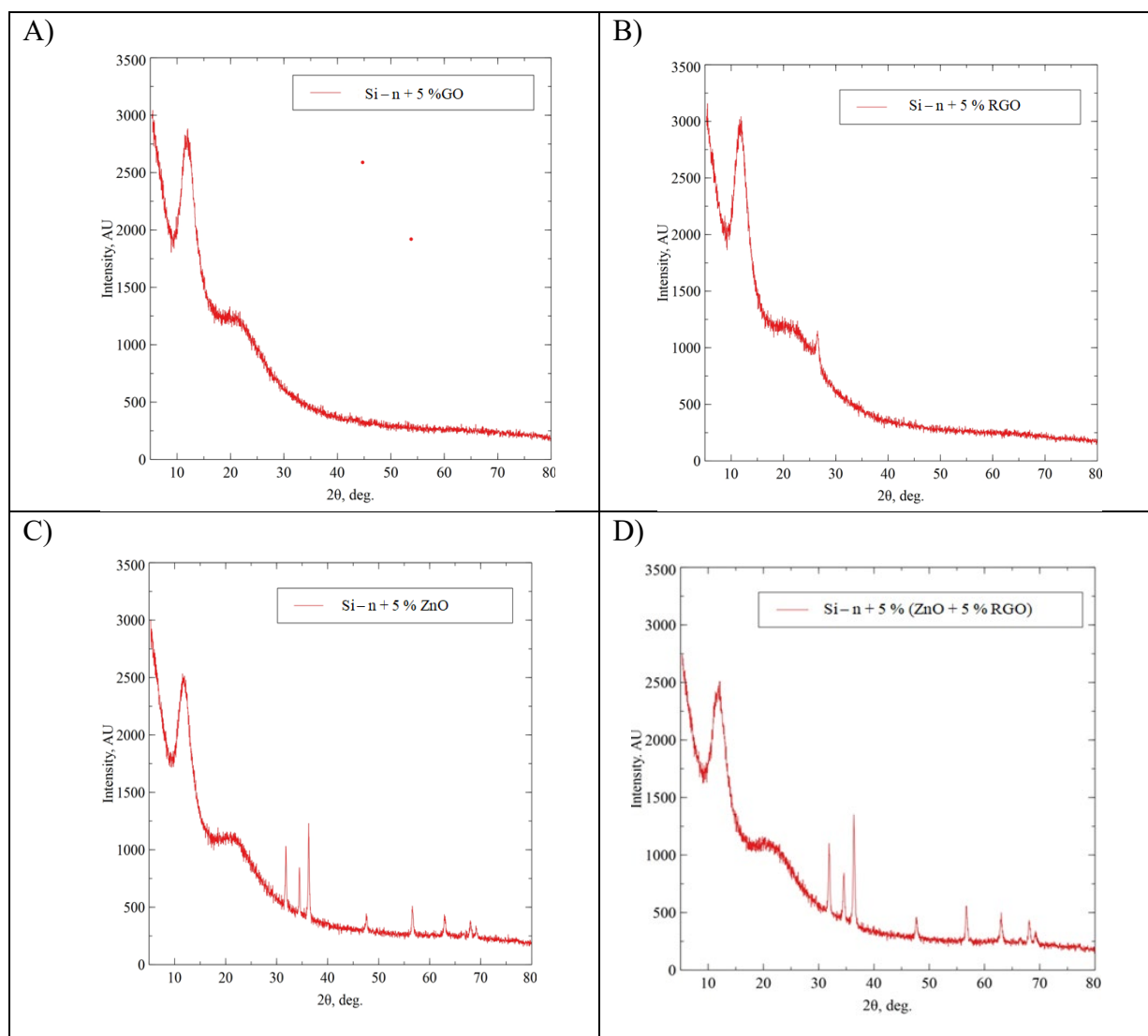
Изследвани са всички получени силиконови композити с участие на графенов оксид, редуциран графенов оксид и цинков оксид, синтезирани по схемата за синтез в Експерименталната част (фиг. 44).

Структурата на получените силиконови композити с участието на GO, RGO, ZnO и ZnO/(5%RGO) и взаимодействието между тях и матрицата от силиконов каучук, бяха анализирани чрез рентгенов фазов анализ Bruker D8 Advance с LynxEye детектор на фирма Bruker с използване на Cu (K α) радиация в ИОНХ към БАН.

Микро хетерогенността, степента на кристалност и размера на кристалитите на синтезираните материали и композити са определени чрез сканираща електронна микроскопия (HR STEM JEOL JEM 2100). Всички СЕМ изображения са получени в лабораторията по СЕМ анализ ИОМТ към БАН.

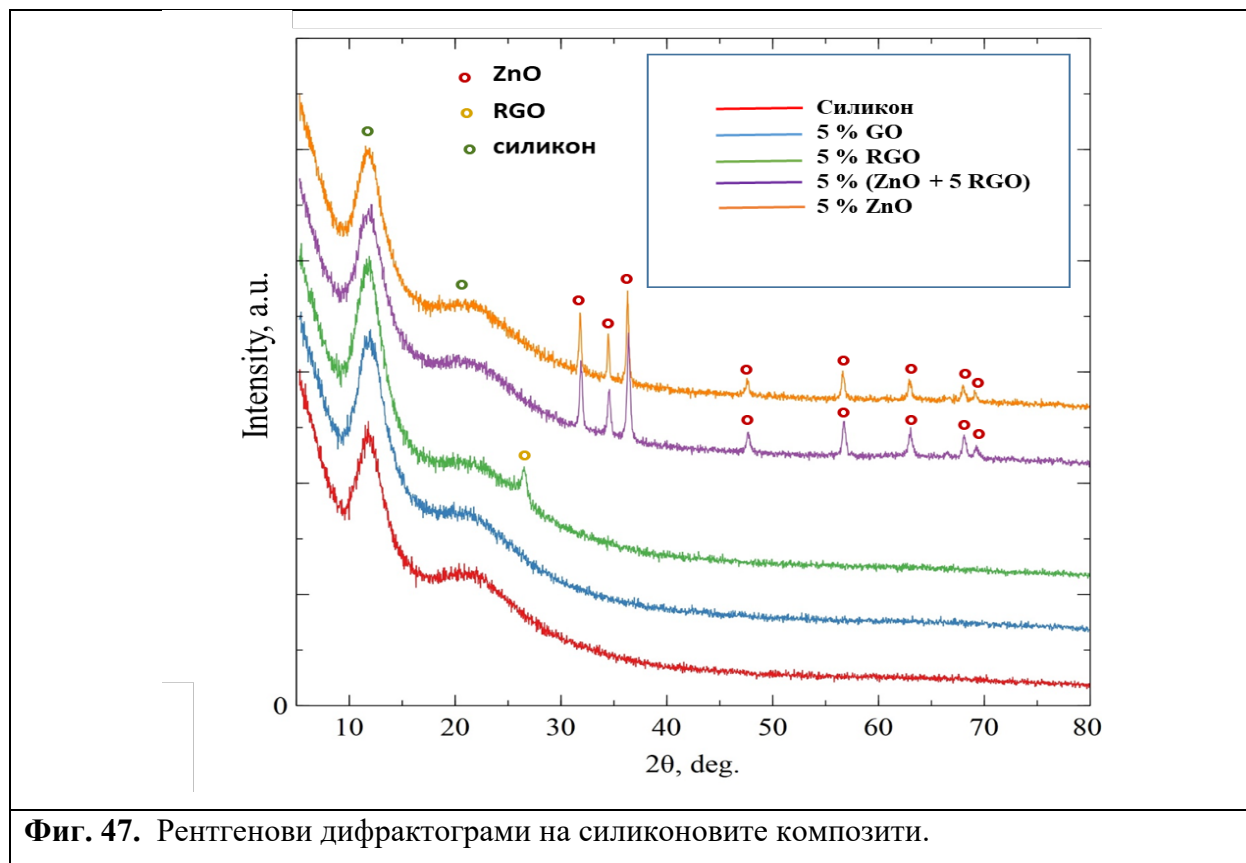
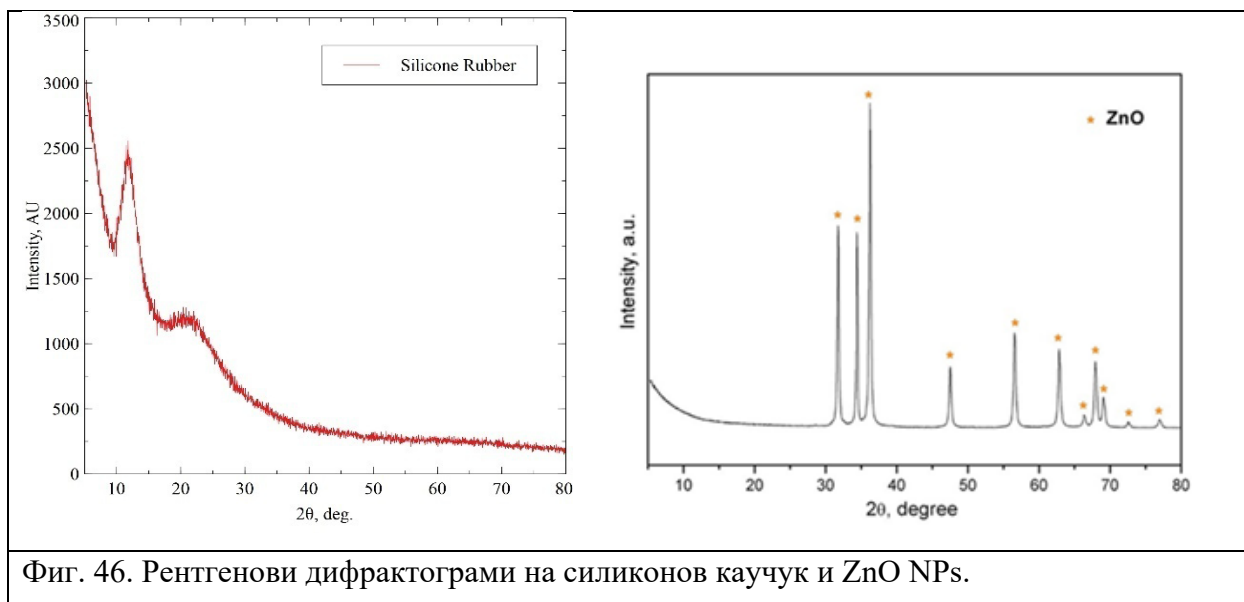
ТЕМ анализът на получените графенови структури и композити е направен на апарат HR STEM JEOL JEM 2100 в ИОМТ към БАН.

Рентгенофазов анализ

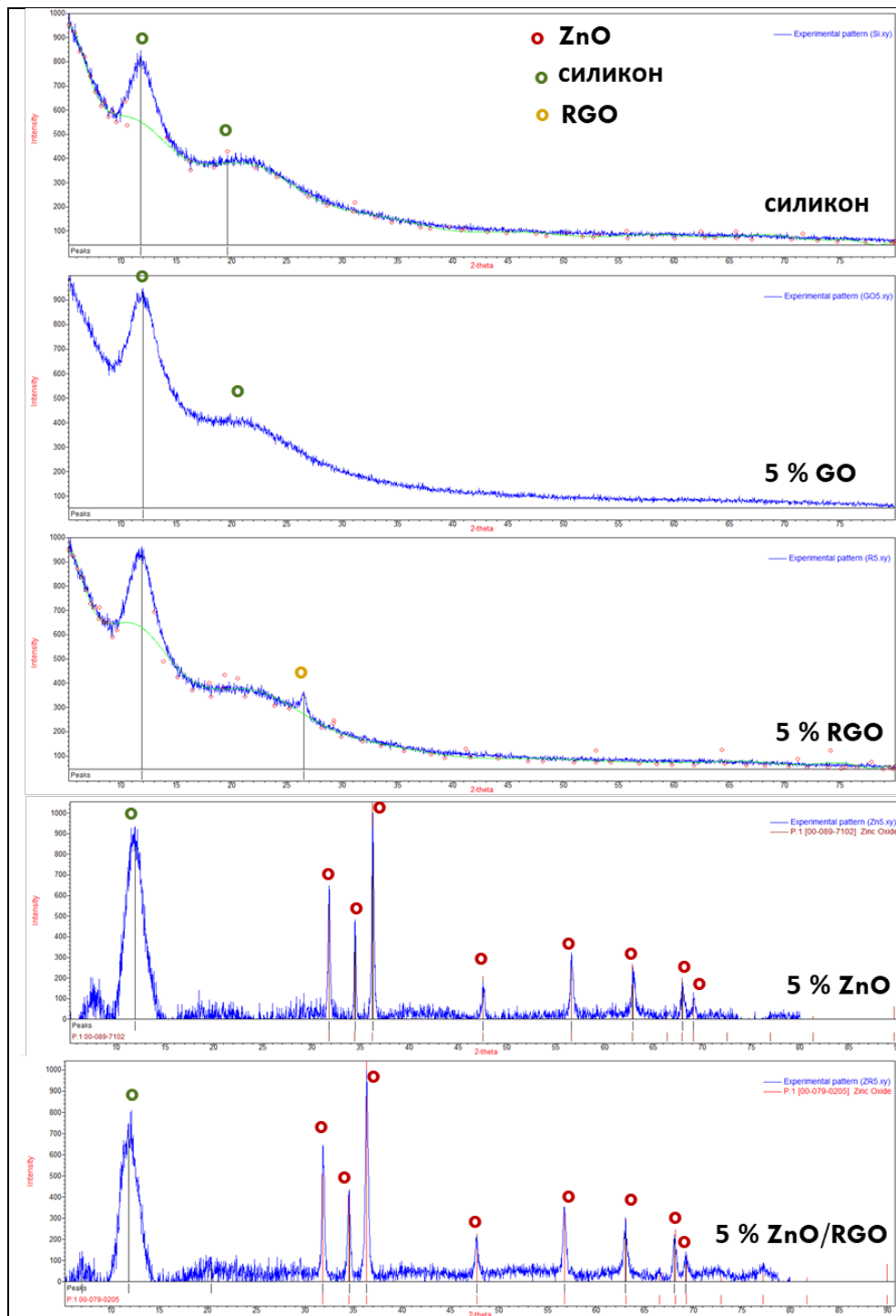


Фиг. 45. Рентгенови дифрактограми на силиконовите композити.

На Фиг.45 са представени рентгенограмите на всички получени силиконови композити. Вижда се, че във всички образци присъства силиконовият каучук с характеристични пикове при около 12 и 19 degree 2θ (Фиг. 12) ^[95]. Всички рентгенограми са обработени допълнително с програмата *QualX2.0* ^[85]. След разчитане на пиковите и сравняване с рентгенографска база данни е доказано присъствието на съответните фази в различните състави композити (Фиг. 46).



На Фиг. 47 са представени рентгенограмите на изходния силиконов каучук и синтезираните от нас ZnO наночастици, които са използвани за получаване на силиконовите композити. От представената рентгенограма на ZnO се вижда, че има пълно съвпадение на дифракционните максимуми с литературните данни от рентгенографска картичка No [00-036-1451]. Доказано е получаването на монофазен продукт от ZnO.



Фиг. 48. Рентгенови дифрактограми на всички силиконови композити, обработени с програма QualX2.0.

На Фиг. 48 са представени всички рентгенограми на силиконовите композити, обработени и нормализирани с програма *QualX* (Altomare et al., 2015). Това е програма за качествен фазов анализ чрез данни от прахова дифракция^[96]. QualX е в състояние да извърши фазовата идентификация чрез запитване в база данни PDF-2 и със свободен достъп: POW_COD. POW_COD е разработен от авторите на QualX програма и е създадена с помощта на информацията за структурата, съдържаща се в Crystallography Open Database (COD). PDF базата данни се поддържа и актуализира непрекъснато от Международен център за дифракционни данни (ICDD) (ICDD, 2003). Основната новост на QualX, по отношение на неговата по-рано разпространена версия е възможността за управление на POW_COD база данни.

С помощта на тази програма е определен и осреднен размерът на ZnO наночастиците, които присъстват в силиконовите композити ZR5 и Zn5, по всички пикове от порядъка на 18-28 nm.

ZR5 - силиконов композит с 5 % [ZnO/(5 %)RGO]

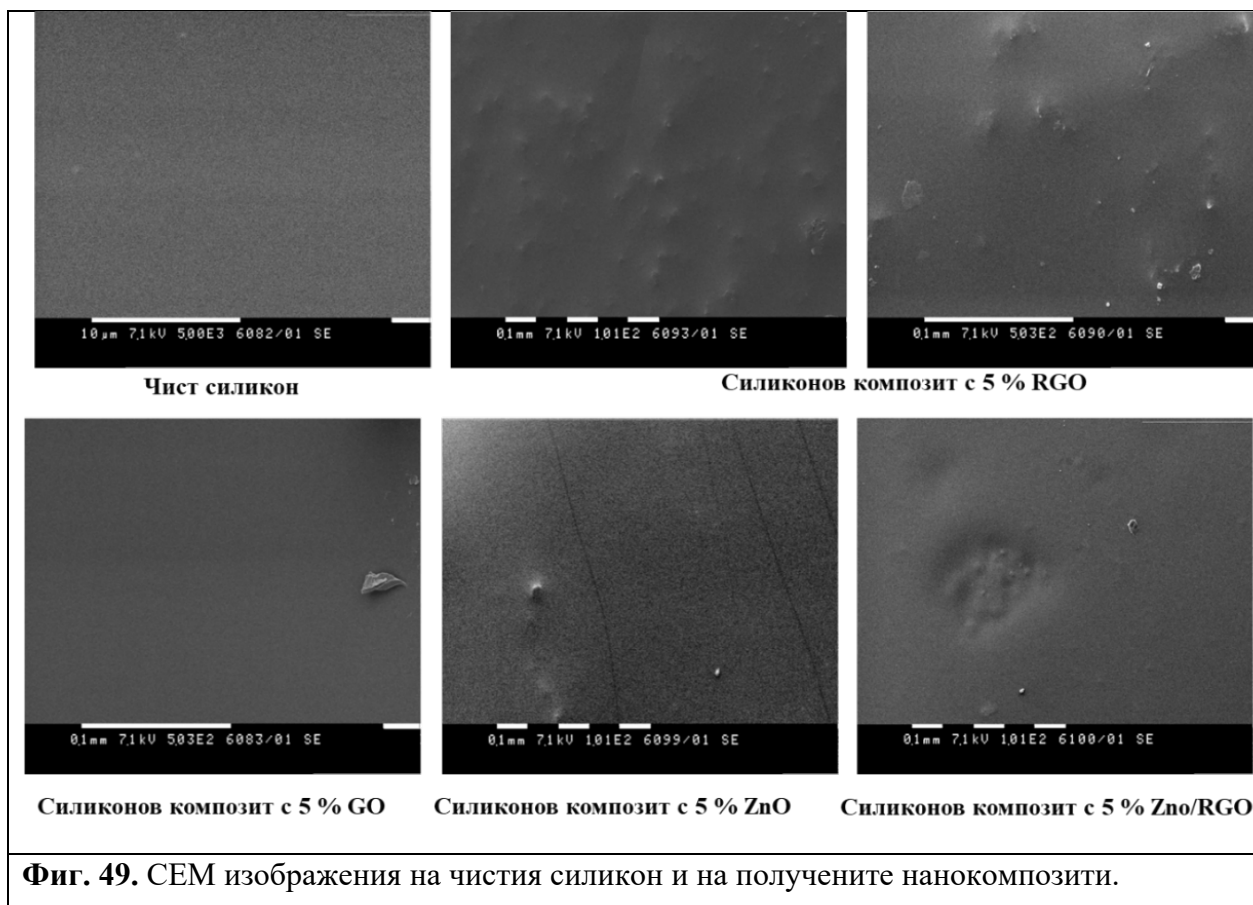
В равнината 101 ($2\theta=36.3$) – 28 nm, (това е по 100% характеристичен пик). По другата равнина - 100 ($2\theta=31.8$) размерът е 30 nm. По 002 ($2\theta=34.5$) и по 110 ($2\theta=56.6$) излиза 27 nm. Тоест за размера на ZnO в тази проба средният размер по всички пикове е 28nm.

Zn5 - силиконов композит с 5 % ZnO

В равнината 101 ($2\theta=36.3$) – 18nm, (това е по 100% характеристичен пик). По другата - 100 ($2\theta=31.8$) размерът е 19nm. По 002 ($2\theta=34.5$) и по 110 ($2\theta=56.6$) се получава 18 nm. Тоест за размера на ZnO в тази проба средният размер по всички пикове е около 18nm.

СЕМ анализ

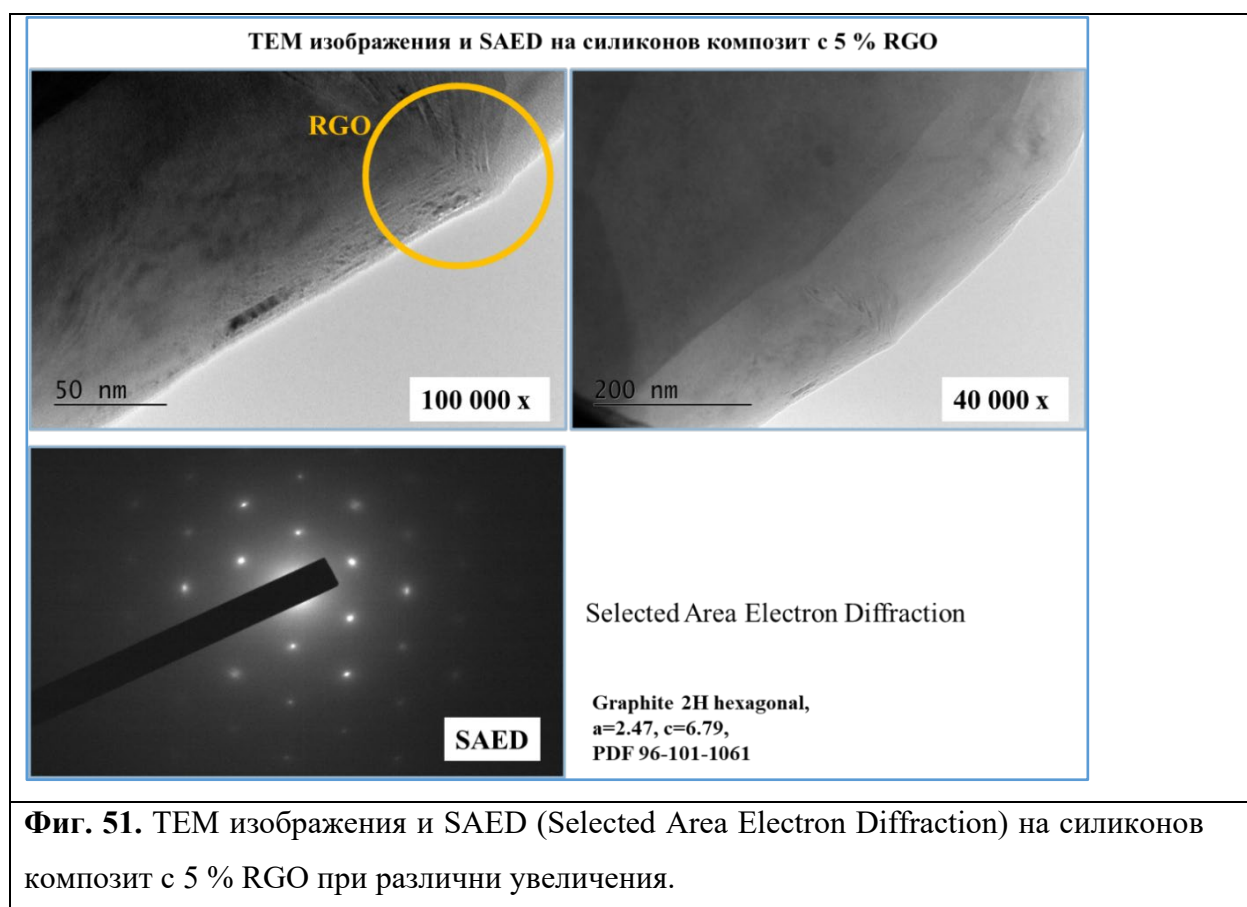
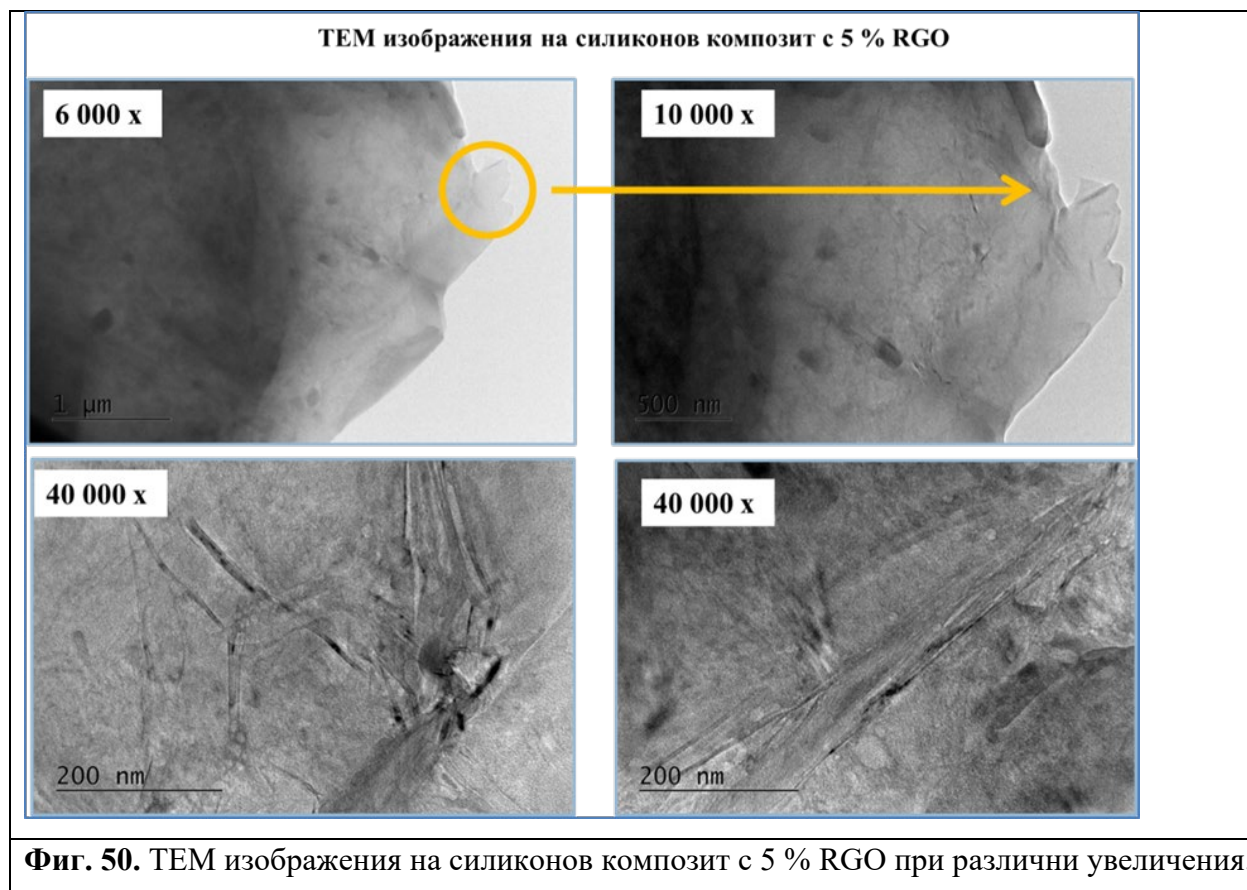
На Фиг. 49 са представени СЕМ изображения на получените силиконови композити. От изображенията на СЕМ беше възможно да се направят някои заключения относно цялостното включване и разпределение на графеновите структури в силиконовата матрица. Наблюдават се агломерати от ZnO и RGO, разпределени върху компактната структура на силикона. Тези изображения не дават ясна представа за микроструктурата и разпределението на ZnO наночастиците в силиконовата матрица, тъй като се наблюдава предимно гладката силиконова повърхност.



Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ)

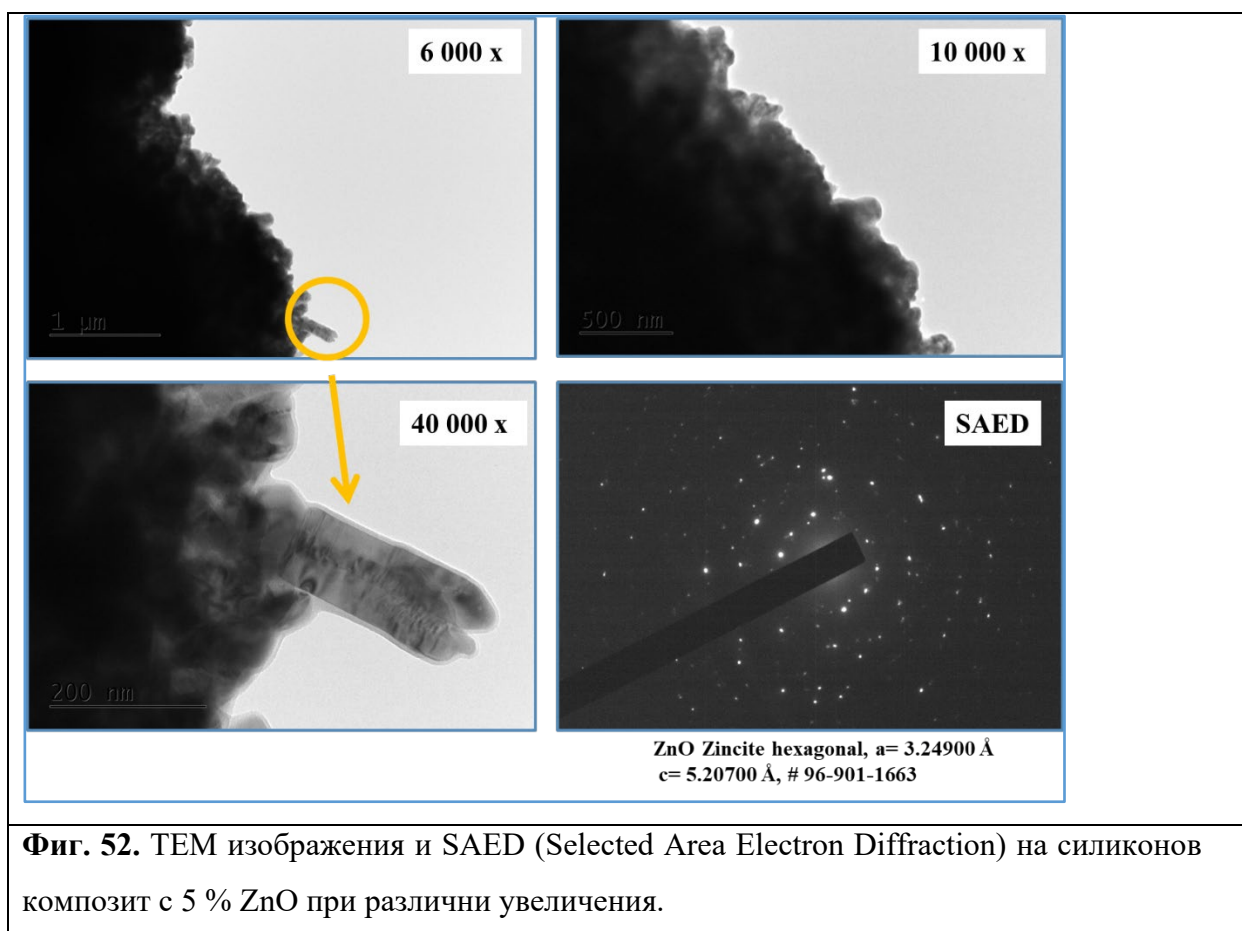
С цел да се наблюдава по-ясно разпределението и микроструктурата на получените силиконови композити, беше проведен ТЕМ анализ.

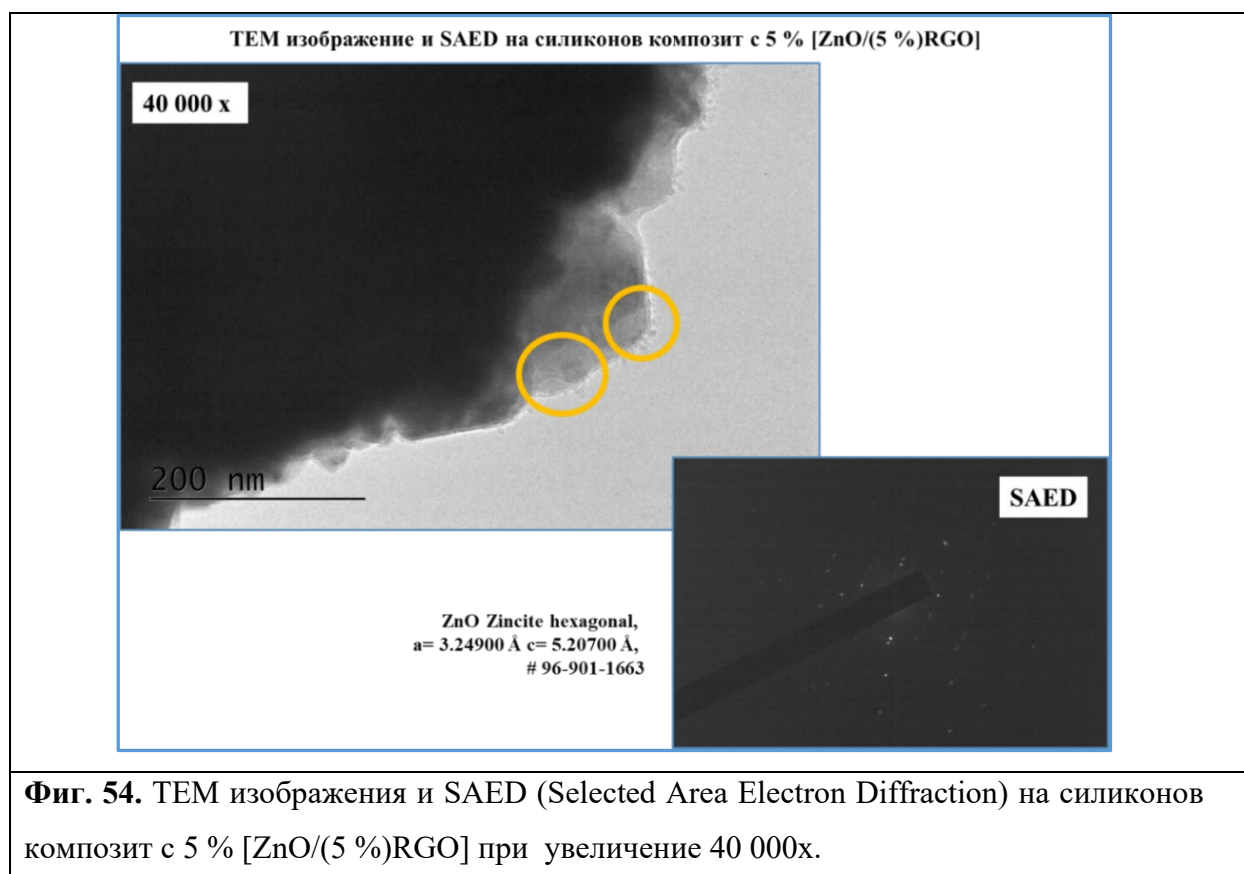
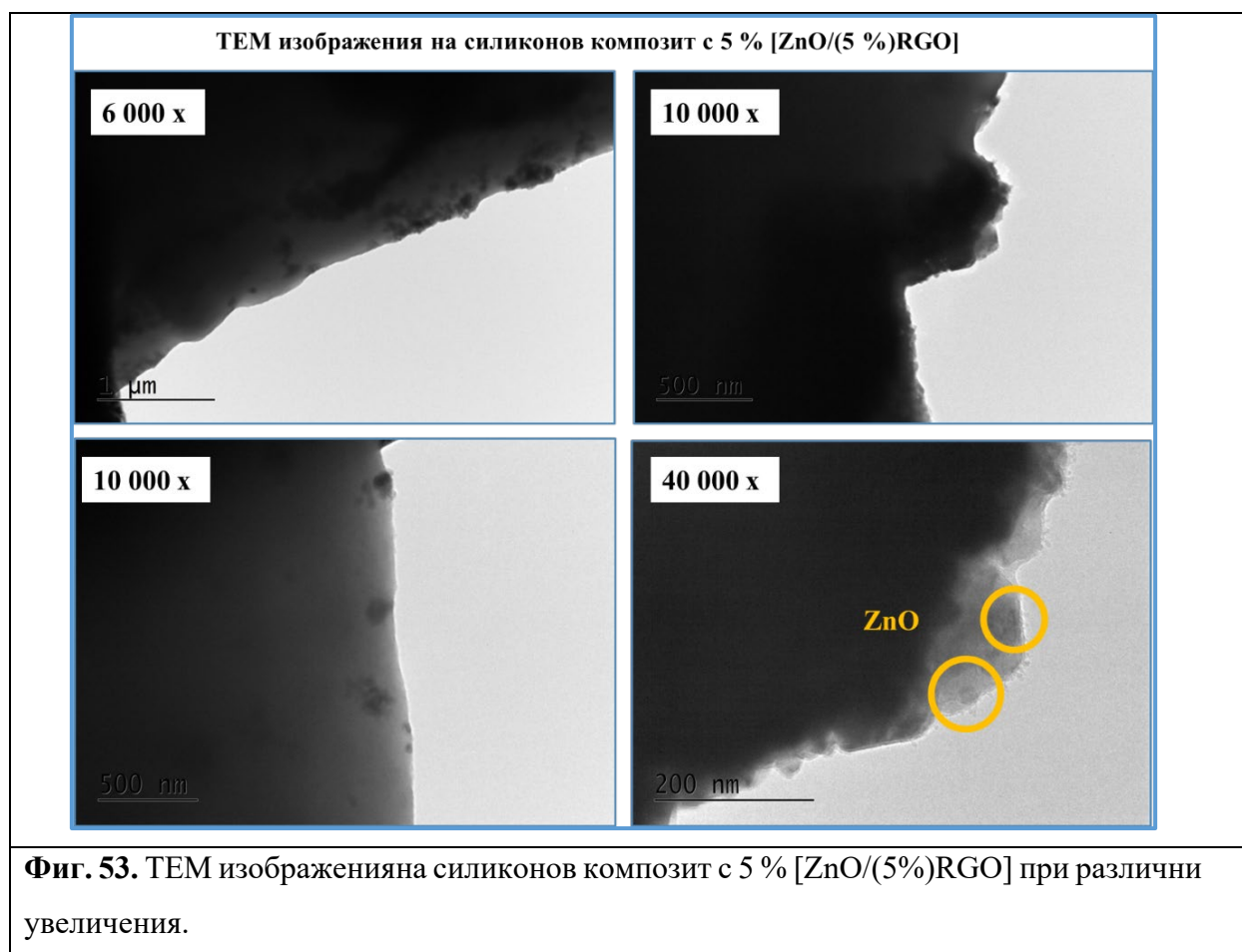
Получените ТЕМ изображения силиконов композит с 5 % RGO при различни увеличения са представени на Фиг. 50. При увеличение 6 000 x и 10 000 x ясно се наблюдават тънки, копринообразни, прозрачни образувания, характерни за графеновите структури. При увеличение 40 000 x се виждат нагънати въглеродни листови разположени в силиконовата матрица.



На Фиг. 51 при увеличение 100 000 х се наблюдават добре разделените въглеродни слоеве на RGO в силиконовата матрица. От проведеното дифракционно изследване в режим на електронна дифракция от избрана област (SAED) на силиконов композит с 5 % RGO е направено заключение за структурата на въглеродния единичен слой и са определени параметрите на кристалната решетка Graphite 2H hexagonal, $a=2.47$, $c=6.79$, PDF 96-101-1061.

На Фиг. 52 при увеличение 40 000 х се наблюдават удължени ZnO нанокристалчета, разположени в силиконовата матрица. От проведеното изследване чрез електронна дифракция от избрана област (SAED) на силиконов композит с 5 % ZnO е направено заключение за структурата на нанокристалитите от ZnO и са определени параметрите на кристалната решетка (Zincite hexagonal, $a= 3.24900 \text{ \AA}$, $c= 5.20700 \text{ \AA}$, # 96-901-1663).





На Фиг. 53 и 54 при увеличения 10 000 и 40 000 пъти се наблюдават добре оформени ZnO нанокристалчета, разположени в силиконовата матрица.

От проведеното изследване чрез електронна дифракция от избрана област (SAED) на силиконов композит с 5 % [ZnO/(5 %)RGO] е направено заключение за структурата на нанокристалитите от ZnO и параметрите на кристалната решетка (Zincite hexagonal, $a = 3.24900 \text{ \AA}$, $c = 5.20700 \text{ \AA}$, # 96-901-1663).

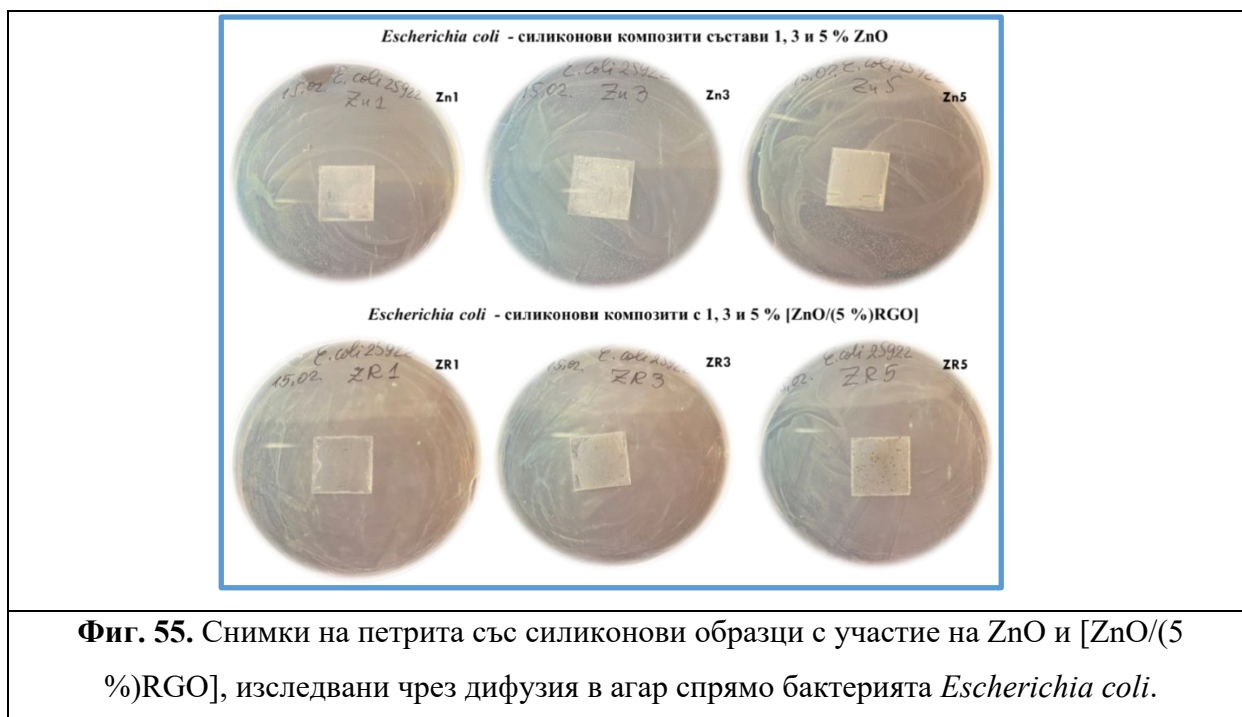
Определяне на антибактериалния ефект на получените нанокомпозити

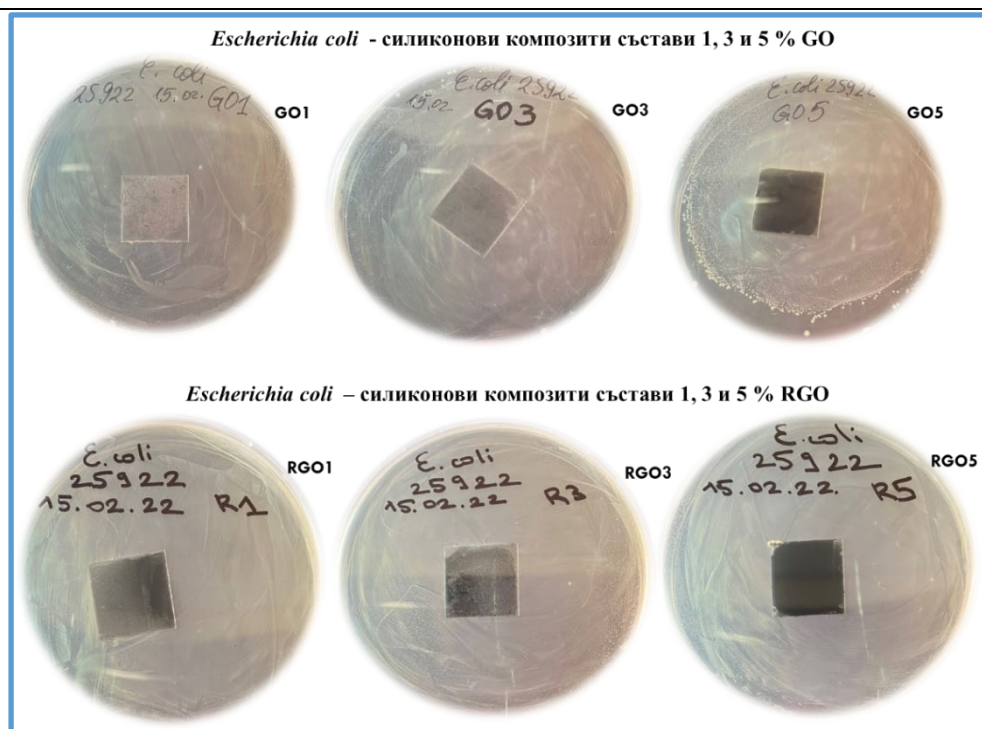
Таблица 14. Данни от проведените антибактериални изследвания спрямо бактериите <i>Escherichia coli</i> и <i>Staphylococcus aureus</i> .			
№	Състав на нанокомпозитите, %	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
1	1 mass % GO + Si – n (GO1)	Няма стерилни зони	Няма стерилни зони
2	3 mass % GO + Si – n (GO3)	Няма стерилни зони	Има наличие на контактно инхибиране
3	5 mass % GO + Si – n (GO5)	Няма стерилни зони	Няма стерилни зони
4	1 mass % RGO + Si – n (R1)	Няма стерилни зони	Няма стерилни зони
5	3 mass % RGO + Si – n (R3)	Няма стерилни зони	Няма стерилни зони
6	5 mass % RGO + Si – n (R5)	Няма стерилни зони	Няма стерилни зони
7	1 mass % ZnO + Si – n (Zn1)	Няма стерилни зони	Има контактно убиване
8	3 mass % ZnO + Si – n (Zn3)	Няма стерилни зони	Няма стерилни зони
9	5 mass % ZnO + Si – n (Zn5)	Няма стерилни зони	Няма стерилни зони
10	1 mass % ZnO/5 %RGO + Si – n (ZR1)	Няма стерилни зони	Има наличие на контактно убиване
11	3 mass % ZnO/5 %RGO + Si – n (ZR3)	Няма стерилни зони	Има наличие на контактно убиване
12	5 mass % ZnO/5 %RGO + Si – n (ZR5)	Няма стерилни зони	Няма стерилни зони
13	Si (A+B)	Има наличие на контактно инхибиране	Има наличие на контактно убиване

В Таблица 14 са представени данни от проведените изследвания на антибактериалната активност на получените силиконови композити спрямо бактериите *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

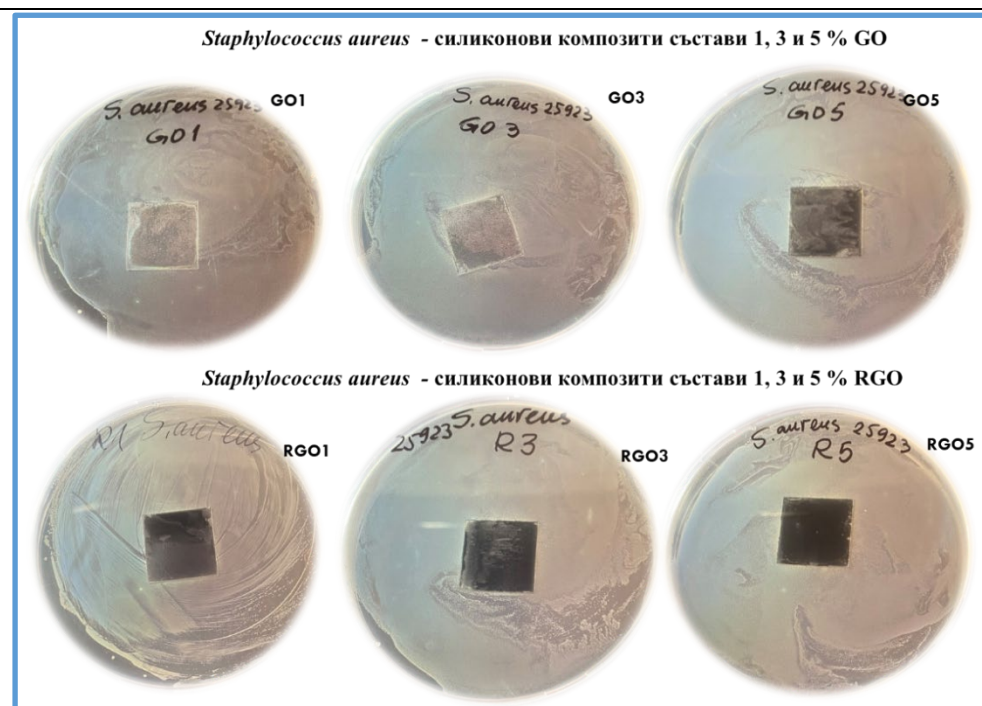
При използвания от нас метод на дифузия в агар за определяне на антибактериалната активност на получените силиконови композити, агарът се инокулира със стандартизиран инокулум на тествания микроорганизъм. След това върху повърхността на агара се поставят квадратни стъклени подложки с нанесения силиконов композит с размер 5x5 мм. Петритата се инкубират при подходящи условия. Изследваният агент дифундира в агара и въздейства върху растежа на тествания микроорганизъм в продължение на 24 ч и след това се измерват диаметрите на зоните с инхибиране на растежа, ако има такива налични. При този метод материалът се оставя да дифундира върху твърда, инокулирана хранителна среда. Ако веществото, което се анализира, е с бактериостатичен или бактерициден ефект, се отчита зона на инхибиране. Размерът на зоната на инхибиране е функция от концентрацията и определени физико-химични свойства на веществото, което се анализира.

При по-голямата част от изследваните образци не се наблюдава стерилна зона (Фиг. 20-22), причина за което е използваният метод и видът на пробите, които са твърди и няма как да дифундират в агара. При силиконов композит със състав 3% GO (GO3) се наблюдава наличие на контактно инхибиране спрямо бактерията *Staphylococcus aureus* (Фиг. 57). А контактно убиване спрямо бактерията *Staphylococcus aureus* се установява при силиконовите композити със състав 1 mass % ZnO (Zn1), 1 mass % ZnO/5 %RGO (ZR1), 3 mass % ZnO/5 %RGO (ZR3).

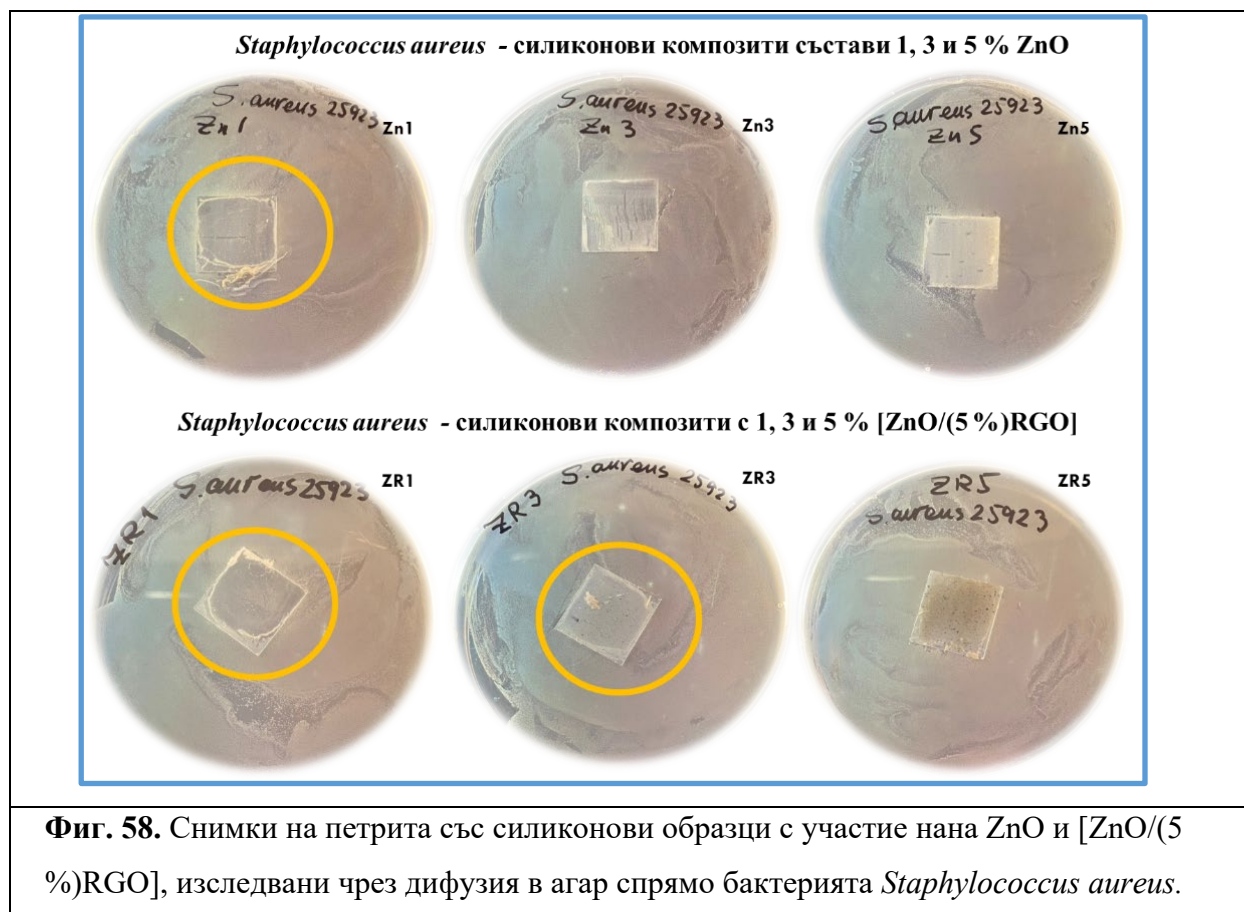




Фиг. 56. Снимки на петрита със силиконови образци с участие на GO и RGO, изследвани чрез дифузия в агар спрямо бактерията *Escherichia coli*.



Фиг. 57. Снимки на петрита със силиконови образци с участие на GO и RGO, изследвани чрез дифузия в агар спрямо бактерията *Staphylococcus aureus*.



Трябва да се отбележи, че при чистия силиконов каучук се установява контактно убиване и съответно контактно инхибиране спрямо двете бактерии *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* (Фиг. 59).

Удобството на използвания от нас метод на дифузия в агар се състои в бързите резултати, които позволяват да се използва като скринингов метод за наличие или липса на антибактериален ефект на изследваните наноматериали. Предстоят допълнителни изследвания, включително в динамика.

7.3. ПОЛУЧАВАНЕ НА ЕПОКСИДНИ ПОКРИТИЯ С УЧАСТИЕТО НА GPL. ВЛИЯНИЕ НА ВИСКОЗИТЕТА НА ПОЛИМЕРНАТА МАТРИЦА ВЪРХУ ДИСПЕРСИЯТА И ДЕЛАМИНАЦИЯТА НА GPL СЛОЕВЕТЕ

Дисперсията и деламинацията на GPL слоевете остава ключово предизвикателство пред получаването на изотропни свойства на покритията. Използвайки по-висока или по-ниска концентрация на прекурсорите ВРА и ЕСН може да бъде повлиян вискозитетът на суспензията. С увеличаването му се очаква по-ограничена седиментация и по-голяма концентрация на GPL частиците в суспензията.

За целите на изследването са приготвени суспензии на GPL в метанол чрез соникация. Така получените суспензии са добавени към BADGE-прекурсор с различно количество изпарител и нанесени като покрития чрез дип коутинг. Поради летливостта на разтворителите при всяко приготвяне на разтвори за полагане на покрития е изчислено количеството суха маса след полимеризация на епоксида по формулата:

$$M\% = \frac{M_c}{M_m} \cdot 100\%$$

Където:

$M\%$ - изчислено количество сухо в-во (полимеризирала епоксидна смола)

M_c – тегло на пробата след полимеризация и сушене

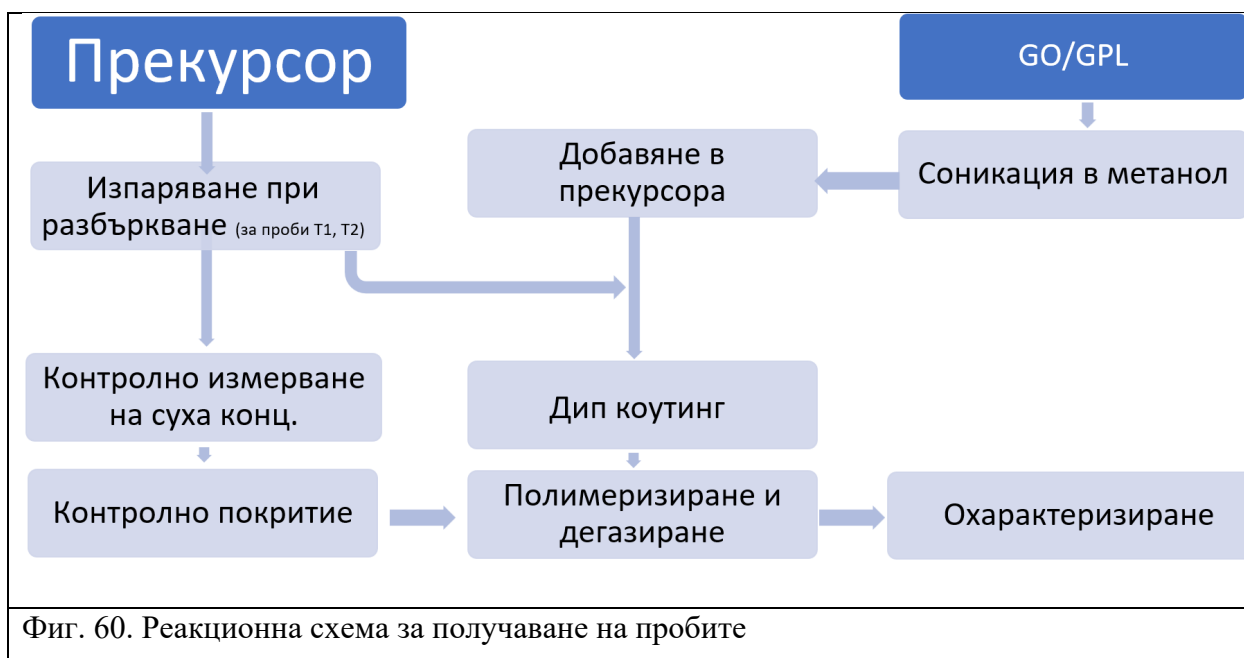
M_m – тегло на пробата преди полимеризация и сушене

Таблица 15. Масови проценти концентрация на сухо в-во след полимеризация.	
Проба	Mass. %
Контрола	31.6 %
T0	32.3 %
T1	34.5 %
T2	36.7 %

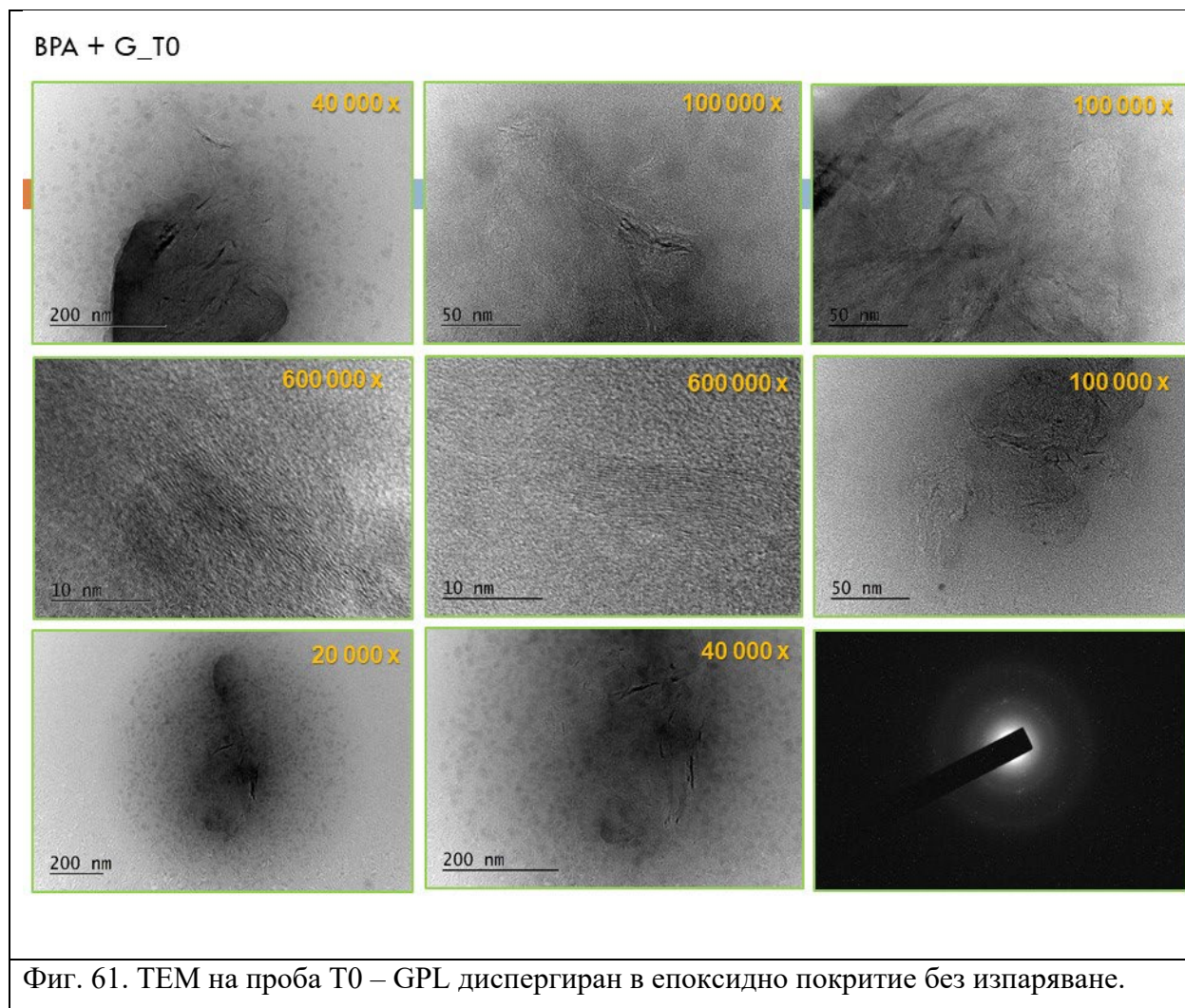
Контролната проба съдържа фабрично приготвеният прекурсор и не търпи допълнителна модификация и прибавянето на добавки. В проба T0 полимерната матрица е немодифицирана, но е добавена суспензията GPL. T1 и T2 са подложени на разбъркване с

нагреване до 40°C съответно за 8 и 16h за отстраняване на част от летливата фракция като по този начин нараства вискозитетът и сухата концентрация.

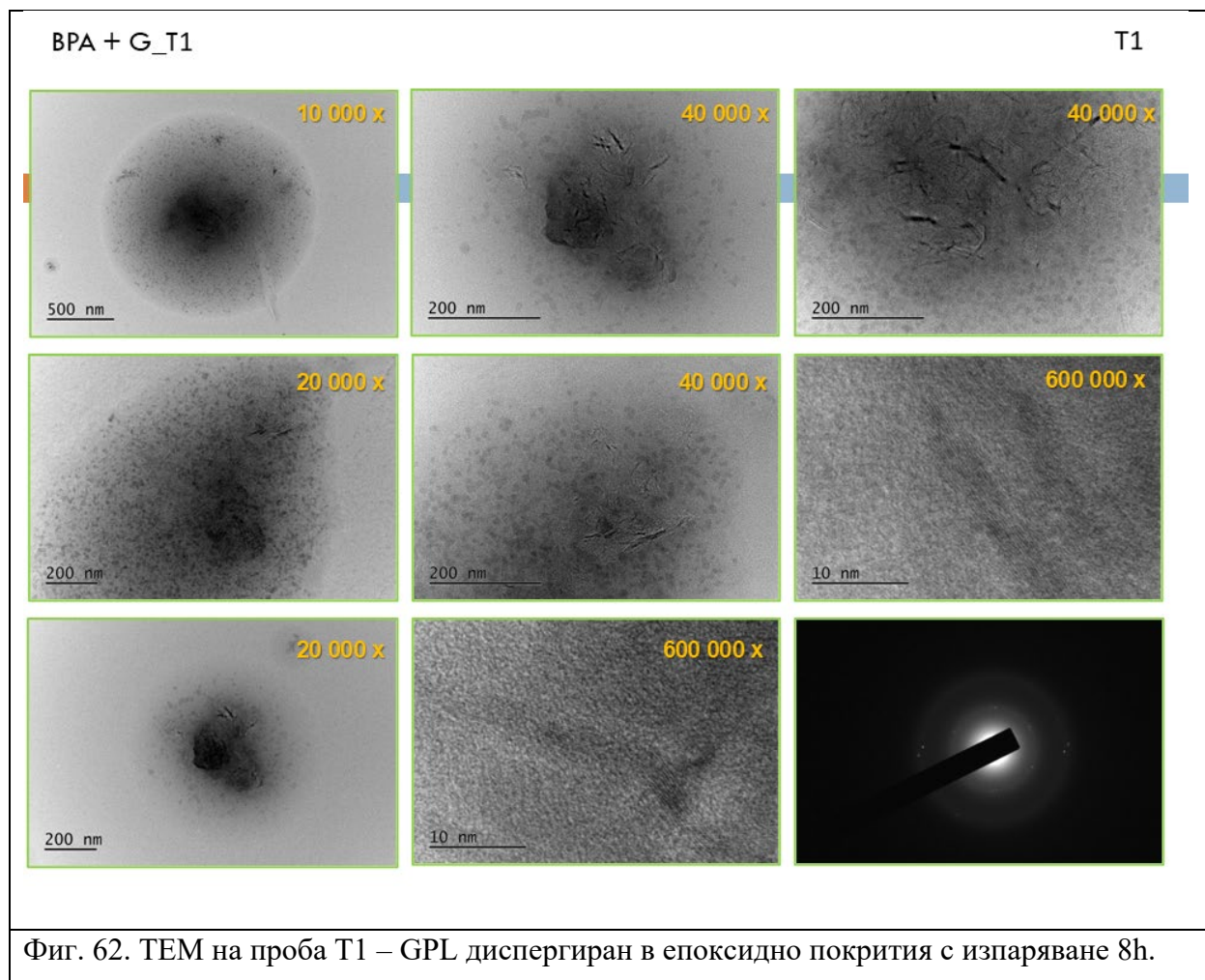
В бехерова чаша е приготвена работна суспензия на 0.128g GPL в 50ml метанол. Суспензията е сонизирана за 15min при амплитуда 30%, максимална допустима температура на сондата 70°C. 3ml от работната суспензия е прибавена към проби 1., 2., и 3. под постоянно разбъркване с магнитна бъркалка. Извършено е полагане на покритията чрез дип коутинг върху стъклени подложки, които са подложени на полимеризиране при 100°C за 1 час. Работната схема на получаването на пробите е показана на фиг. 60.



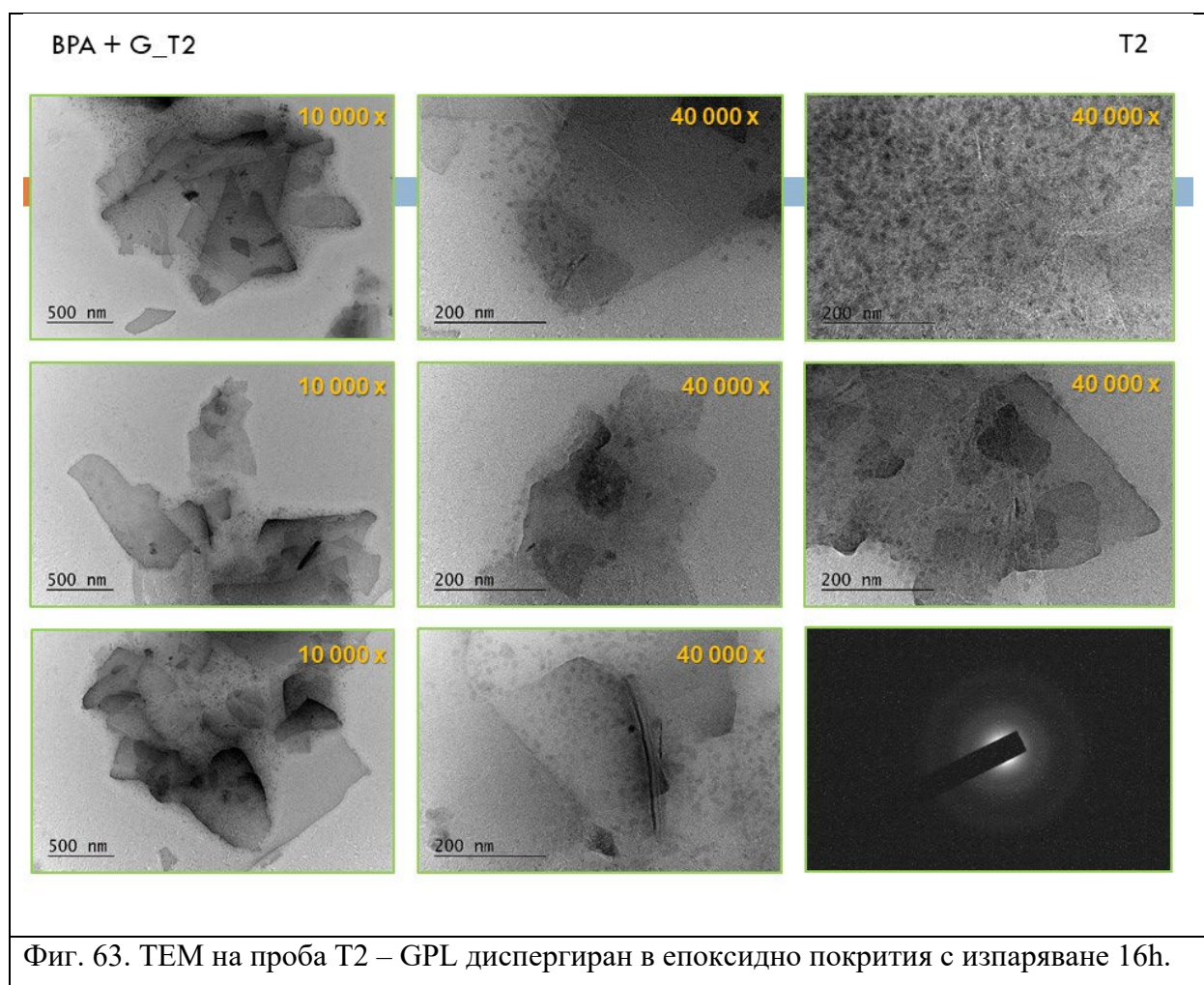
За да се получи информация за морфологията и дисперсията на GPL в състава на полимерните композити проби T0, T1 и T2 са изследвани с ТЕМ. Направена е също електронна дифракция в избрана област (SAED) за охарактеризиране на кристалографските структурни данни.



На фиг. 61. Наблюдаваме частично запазване на деламинацията на графеновите листове в състава на GPL. Наблюдава се агломериране на слоевете в макроструктури, но цялостта на слоевете е добре запазена. От SAED освен аморфно хало наблюдаваме и слаби рефлексии, които насочват към графитова структура – деламинирането е непълно. Необходими са допълнително обследване на литературата и допълнителни експерименти.



Проба T1 показва нагънати листове с инициирано раздробяване и висока степен на асоциация между наночастиците като има известна степен на стабилизирането им на определена дистанция. SAED показва слаби рефлексии, насочващи към хексагонална структура, но сигналът е твърде слаб.



От фиг. 63. се вижда, че в състава на полимера с най-висока концентрация на прекурсорите T2, ламинацията на графеновите слоеве е най-добра. Наблюдават се еднозначно деламинирани единични слоеве, за сметка на нарушаване целостта на листовите. Амorfното хало в SAED не показва никакви рефлексии, което е в съответствие с очакванията при наличието на добре деламинирани графенови слоеве.

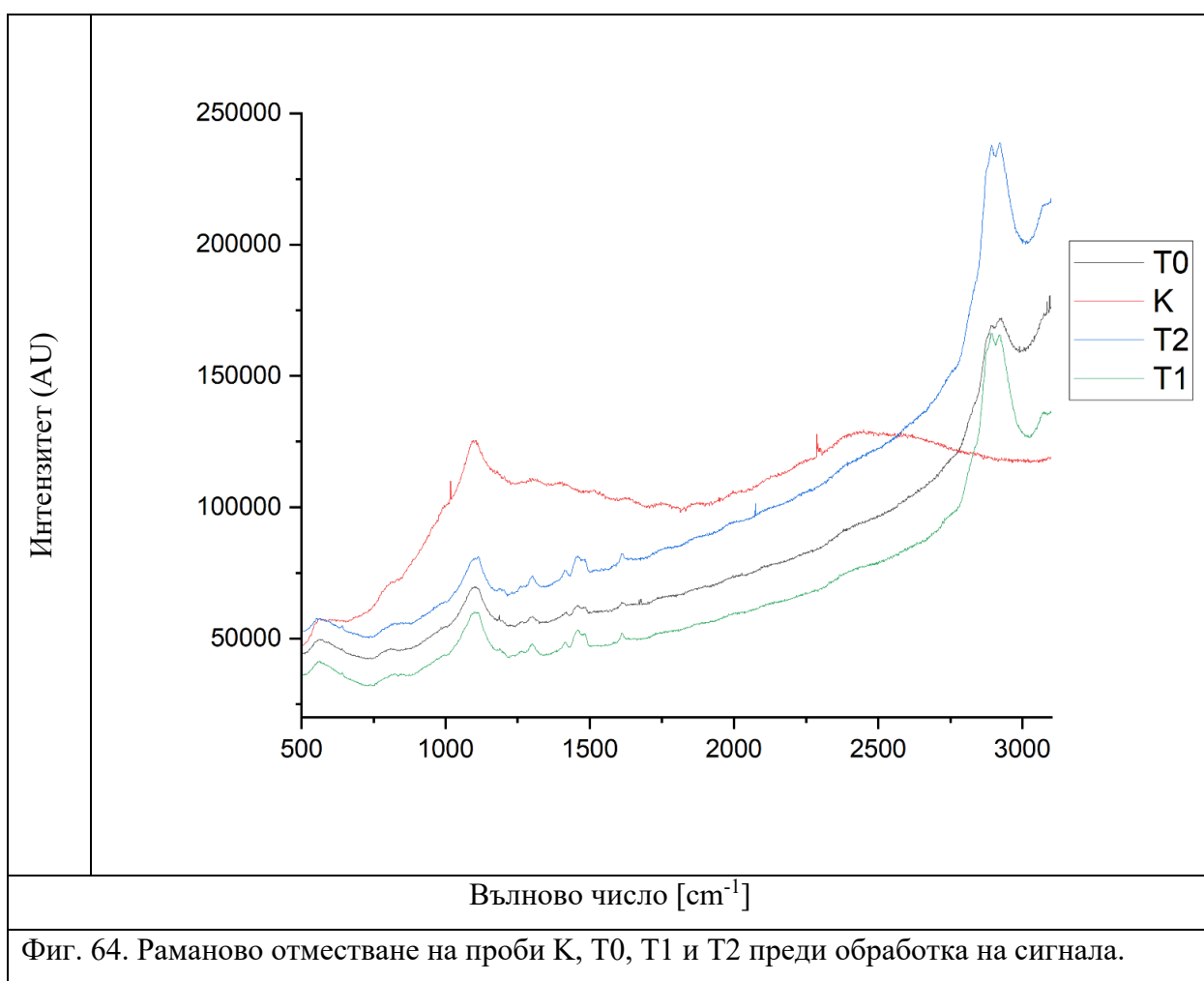
Резултатите потвърждават работната хипотеза, че по-високият вискозитет на полимерната матрица спомага за стабилизиране на графеновите слоеве и предотвратява тяхното агрегиране.

Резултати от Раманова спектроскопия

Анализът е проведен с Раманов спектрометър RENISHAW inVia Raman microscope с микроскоп модел: inVia Qontor Microscope с Leica обективи, и CCD детектор при работна температура на помещението от 21°C. Апаратът се калибрира със силиконов стандарт и е получен пик при 521 cm⁻¹. Всяка проба е поставена върху стъклена подложка (2mm), сканирана за 30 s, при 5 повторения, ползвайки софтуер Wire 5.6. За възбуждане е

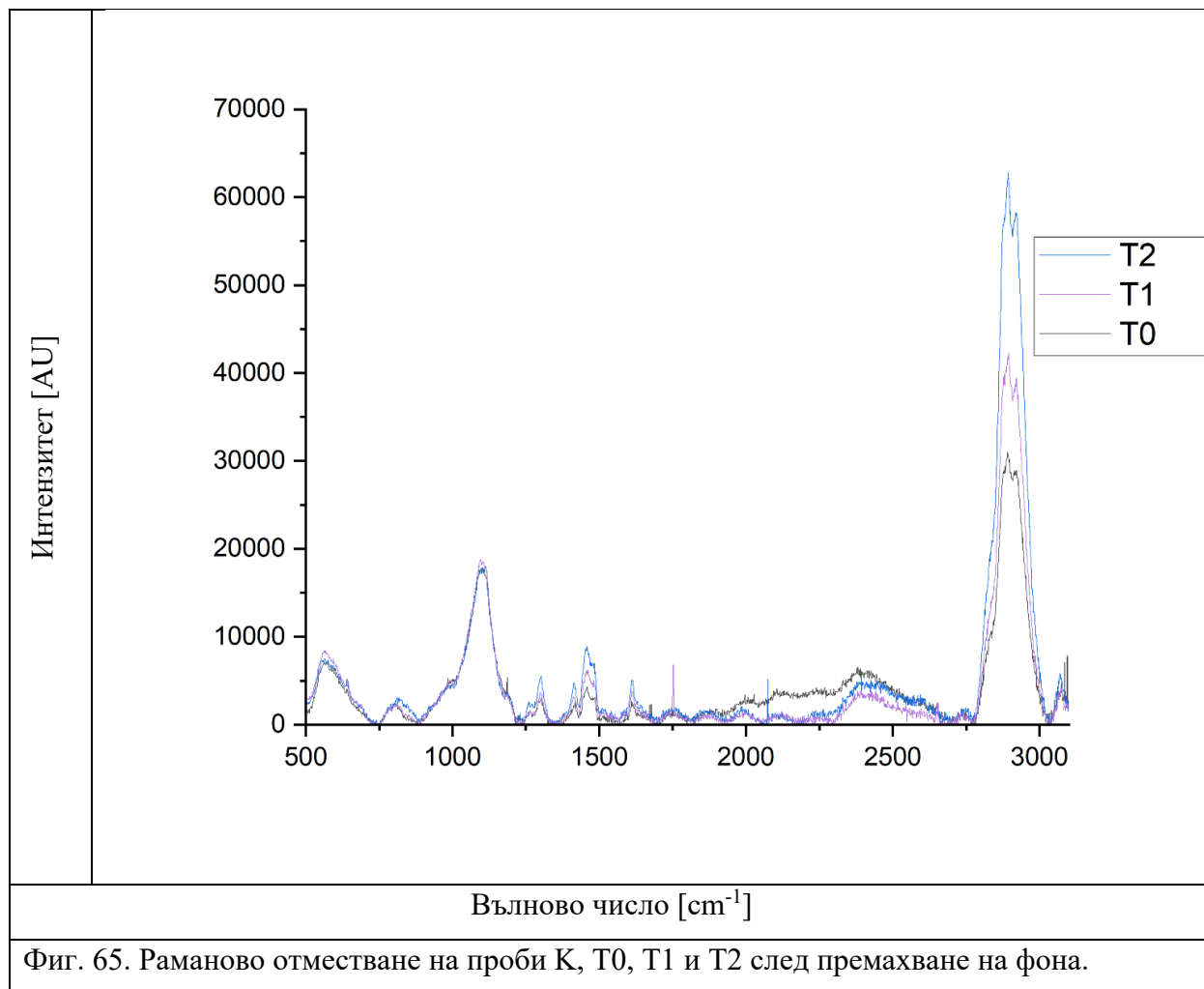
използван лазер с дължина на вълната 532 nm и изходяща мощност 50 mW. Номиналната използвана мощност при анализа е 5 mW в съответствие от концентрацията в изследвания образец. За да се фокусира лазерният лъч и да се събере разсеяната светлина в конфигурация на обратно разсейване е работено с обектив X50. Диаметъра на осветеното петно на повърхността на образца е около 1 μm . Изследваният спектрален диапазон е 10.00 cm^{-1} – 3500.00 cm^{-1} .

Получените данни са обработени с Origin 2024. На фиг. ... са показани плотираните първоначалните данни. Дори на пръв поглед, по формата на кривите се вижда, че не се наблюдават отмествания, но има разлики в интензитетите и съотношението между интензитетите на получените пикове.



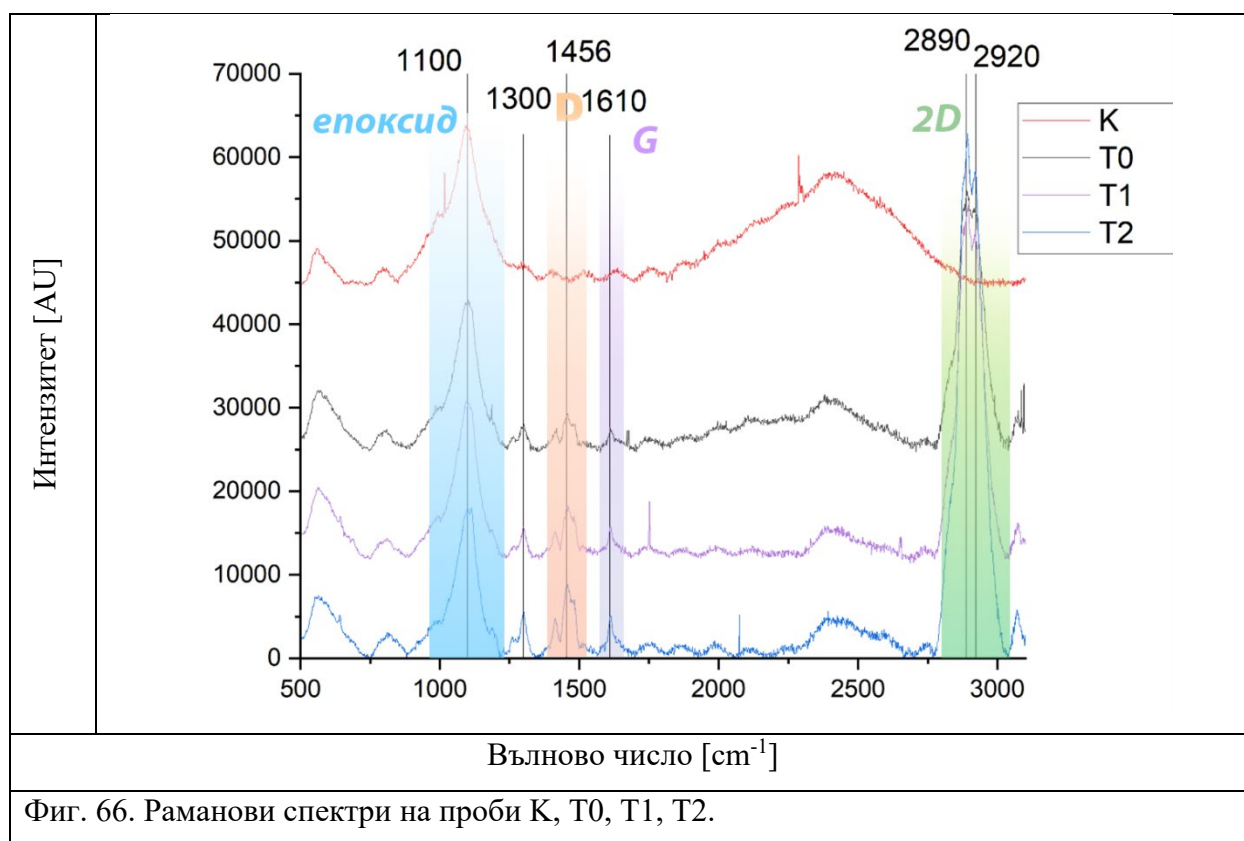
Контролната проба както и останалите проби показват пик при 1100 cm^{-1} , който отдаваме на полимерната матрица. При пробите с добавки на GPL се появяват пикове при около 1300 , 1456 , 1600 и 2900 cm^{-1} , които представляват интерес за измерването.

При следващия етап от анализа е приложен метод на най-малките квадрати за премахване на фоновия шум. Обработваните данни са положителни, така че за фактор на асиметрия е зададен 0. Получената функция е извадена от експерименталните данни и е получена поизравнена крива – минимумите са отнесени към една и съща стойност. Тъй като интензитетът е в относителни единици, неговата абсолютна стойност не ни носи аналитична информация – факторираме графиките към базова нула фиг. 65.



В този си вид данните показват закономерно увеличаване на интензитета както на 2D, така и на G ивиците с поредността на пробата. Въпреки че съотношението между 2D/G ивицата също се увеличава, би било прибързано да се направи заключение за промяна на броя на слоевете в пробата. Предложената хипотеза е за нарастване на концентрацията на неутасения GPL в суспензията, който е останал свързан в покритието.

За по-голяма прегледност данните са съпоставени заедно на фиг. 66.



Потвърждава се категорично както липсата на отмествания, така и идентитетът на формите на ивиците. Това спестява необходимостта от деконволуция и допълнителен математически анализ.

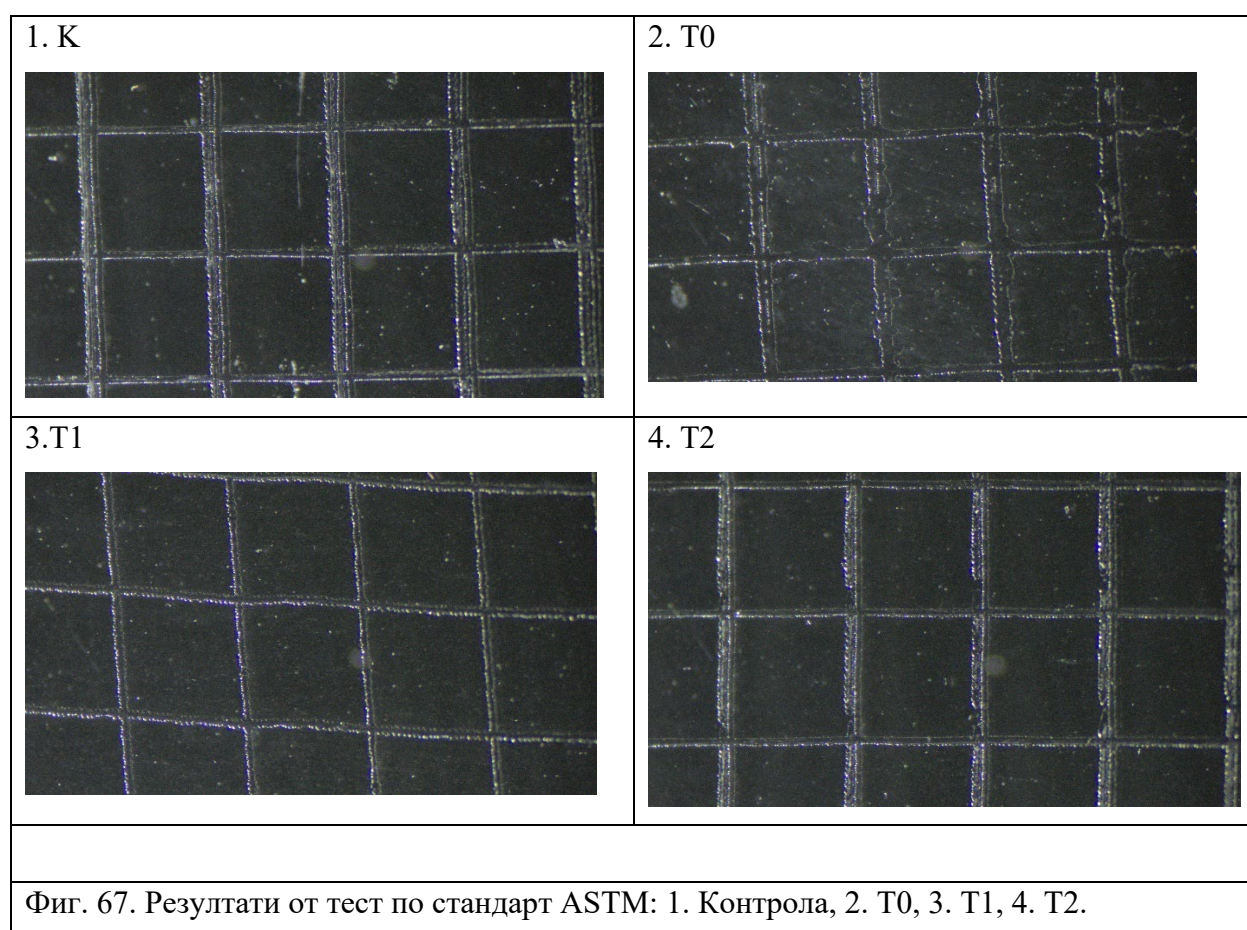
Основни изводи от проведеното изследване с раманова спектроскопия:

- Полученият сигнал съответства по форма на очаквания на база литературната справка.
- Липсата на отмествания между пробите говори за незначително влияние на структурата и броя на слоевете на GPL.
- Промяната в интензитетите най-вероятно се дължи на по-висока концентрация на стабилната фракция в суспензията, което има значителни импликации за по-нататъчни проучвания.
- Важно е да се отбележи, че течните проби не дадоха достатъчно добър сигнал за обработка.
- Въпреки че са използвани концентрации на GPL, съизмерими по порядък с други изследвания, би било от полза те да бъдат завишени, за да бъде сигналът по-отчетлив.

Резултати от тест за деламиниране.

Добавянето на допълнителни компоненти в покритието носи опасност от възпрепятстване на полимеризирането и на адхезията с подложката. В допълнение, една от целите на изследването е да се оползотвори полимер, отпаднал от производството, и да се предотврати неговото бракуване като се намерят алтернативни приложения. За целта е необходимо да бъдат изследвани механичните свойства на покритието и в частност – адхезията и устойчивостта на деламиниране.

Едно от основните опасения при избрания метод за изследване е операторския подход. Изследването в случая е направено от автора след многогодишен опит при прилагане на метода в производствени условия. Важно е да се отбележи, че в практиката покритието се прилага върху полимерни изделия, докато настоящото изследване е върху стъклени подложки. От най-голямо значение в такъв случай ще бъде съпоставката между контролната проба К, която представлява покритието върху стъклена подложка без добавки от GPL от една страна, и пробата Т0 която представлява покритието с добавен GPL. Отделно трябва да бъдат съпоставени пробите Т0, Т1 и Т2 помежду си, тъй като при тях има промяна в концентрацията на сухо вещество полимер в покритието.



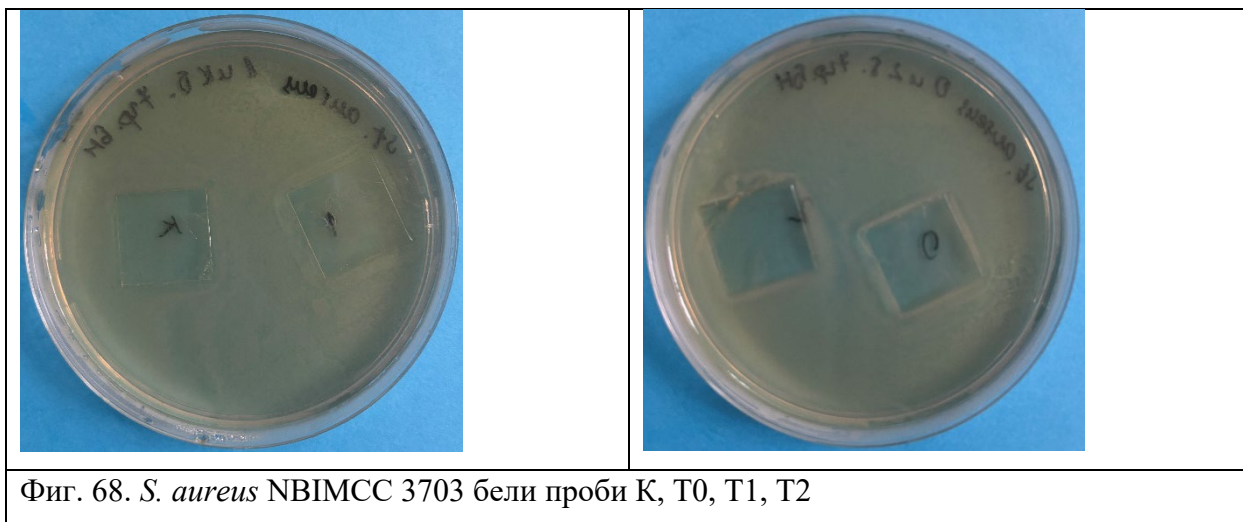
От теста за ламинация могат да се направят следните изводи:

1. Всички покрития с изключение на образец T0 могат са бъдат категоризирани като ниво 5 или 4.
2. Покритие T0 показва деламинация успоредна на нарезите с дължина над 1.6mm, поради което попада в ниво 2.
3. Резултатите не показват корелативно поведение спрямо варираните фактори:
 - a. Сравнявайки контролния образец K с образци T0, T1 и T2 не може да се твърди, че добавянето на GPL подобрява или влошава механичната устойчивост на покритието.
 - b. Сравнявайки трите образца с участие на GPL помежду им – T0, T1 и T2, не може да се твърди с увереност дали варирането на концентрацията на сухото вещество води до влошаване на механичната устойчивост на покритието.

Тест за антимикробна активност по метода на дифузия в агар.

Изследванията са направени в катедра „Биотехнологии“ в ХТМУ. Не се наблюдават класически зони на инхибиране. Резултатите поставят валидната хипотеза, че GPL-листове са здраво омрежени в полимерната матрица и обездвижени, поради което не дифундират в агара. От една страна това обезсилва антимикробните свойства, но от друга поставя предимството, че активните добавки в покритието няма да попаднат в околната среда. С оглед тези резултати се очертават два потенциални подхода:

1. Провеждане на изследвания за микробоустойчивост по друг метод – например чрез имерсия във водна среда за проучване на устойчивостта на обрастване от едноклетъчни и многоклетъчни водорасли, цианобактерии и други биофилмообразуващи организми. Такива покрития могат да намерят приложения в корабоплаването.
2. Изследване на стабилизиращата роля на GPL в епоксидни покрития за предотвратяването на лийчинг на активни компоненти в околната среда.



Фиг. 68. *S. aureus* NBIMCC 3703 бели проби К, Т0, Т1, Т2

На фиг. 68 наблюдаваме резултатите от антимикробното изследване. Отбелязваме липсата на зони на инхибиране и частично обрастване на проби К и Т1.

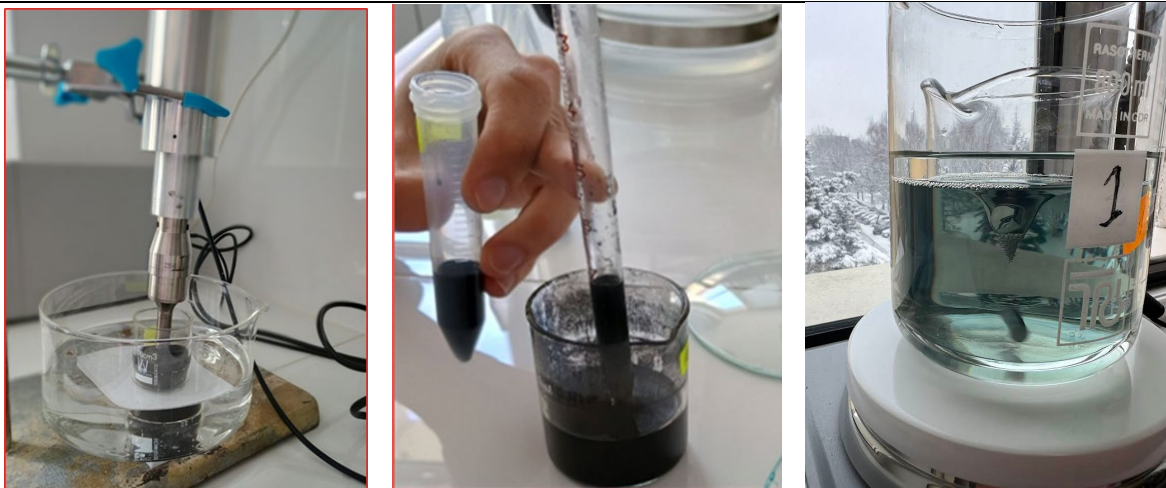
7.4. ПОЛУЧАВАНЕ НА ЕПОКСИДНИ ПОКРИТИЯ С УЧАСТИЕТО НА GO, GPL И $ZnTiO_3$

С оглед обещаващите предварителни резултати на антимикробна активност на цинков титанат, той беше избран за следващата серия покрития с потенциално противообрастващо действие. Основна цел на изследването е да се определи морфологията на композитите между графеновите материали (GO, GPL) и цинковия титанат – как се разпределят различните частици и могат ли да се получат достатъчно стабилни дисперсии за включването в полимерни покрития. Поради наличието на по-голям брой нередуцирани функционални групи по повърхността на графеновите слоеве в GO в сравнение с GPL, очакваме добавените частици от $ZnTiO_3$ да проявяват различно поведение при прикрепването си на повърхността. За избор на материала, който води до намалена агрегация на наноразмерните частици цинков титанат, е разработена серия от състави, които съпоставят GO и GPL, които да бъдат охарактеризирани чрез TEM.

Таблица 16. Състави на изследваните покрития представени в масови съотношения.				
Проба	Епоксид	$ZnTiO_3$	GPL	GO
1.	10	0	0	0
2.	9	1	0	0
3.	9	0	1	0
4.	9	0	0	1
5.	9	1	1	0
6.	8	1	0	1

Избраните добавки – GO, GPL, ZnTiO_3 първоначално се соникират в метанол до получаване на суспензия. За отделяне на стабилната фракция пробите се подлагат на центрофугиране за 15 min при 4000 rpm. Внимателно се отдекантират пробите и се добавят към разтвора на ВРА-ЕСН в съотношения в табл. 4. Разбърква се с магнитна бъркалка в продължение на 2 min. като се следи да не се образуват въздушни мехурчета на повърхността. Остава се разтворът да „почине“ 1min или до изчезване на мехурчетата. Чрез дип коутинг се нанасят покрития върху стъклени подложки. От съществено значение за дебелината и еднородността на покритието е скоростта на изваждане. За целите на тези предварителни проучвания нанасянето е направено ръчно, но взимайки предвид широкото приложение на метода и използваната епоксидна смола, използването на промишлена апаратура е много достъпно. След нанасяне образците се поставят в предварително загрята сушилна пещ при 100°C за 1ч. Получените образци са охарактеризирани чрез СЕМ и ТЕМ. Реакционната схема е показана на фиг. 22. като трябва да се вземе предвид и предварителната обработка на субстратите по методика подобна на описаната във фиг. 17.



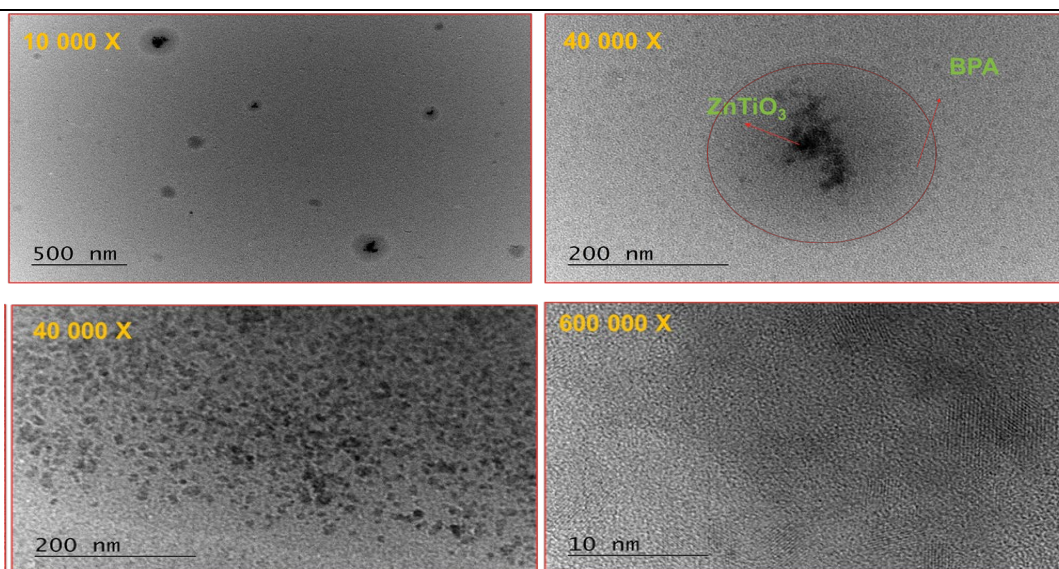


Фиг. 70. Снимки от експеримента.

СТРУКТУРНО ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПОЛУЧЕНИТЕ ПОКРИТИЯ

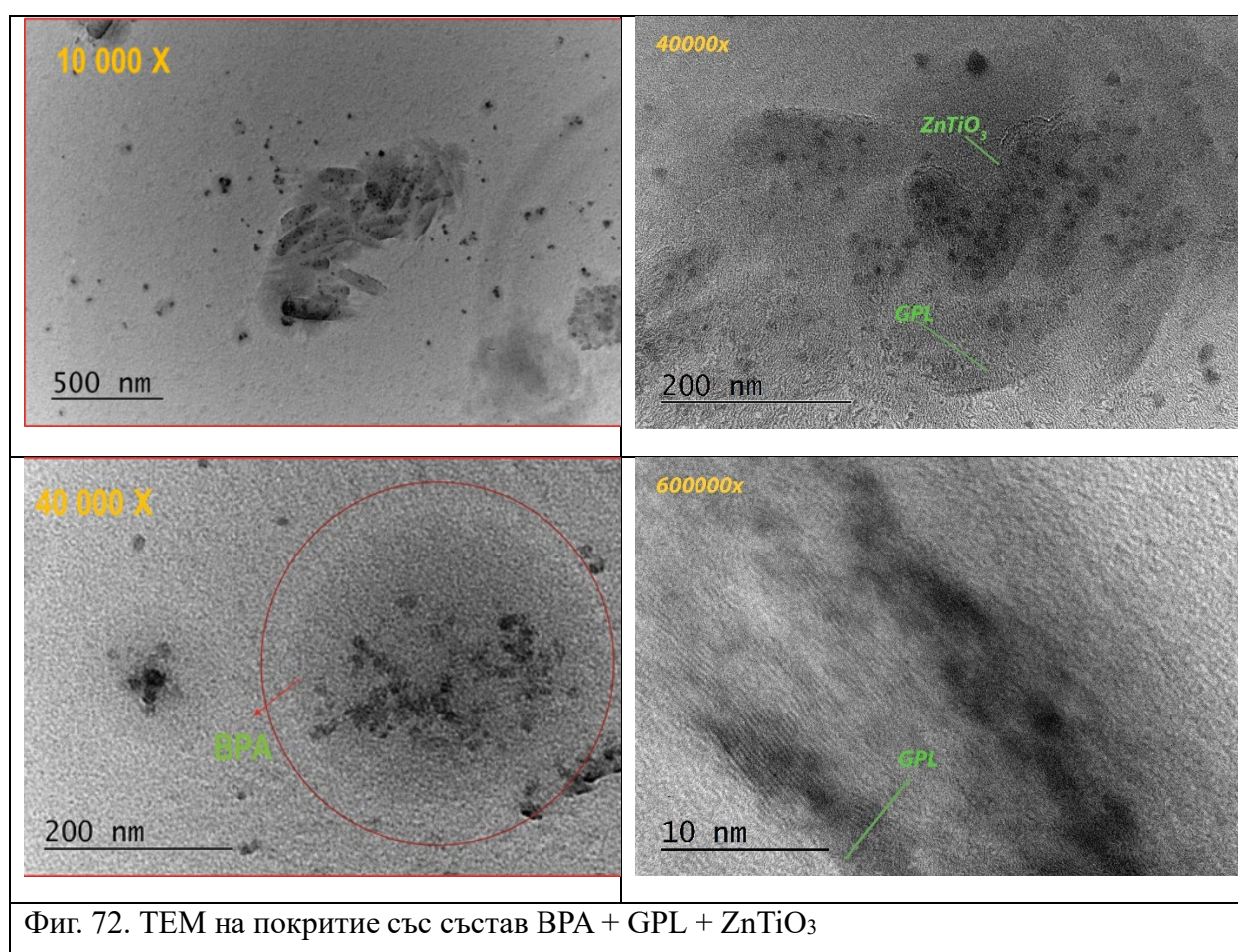
РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗСЛЕДВАНЕТО ЧРЕЗ ТЕМ НА ПОКРИТИЯ С УЧАСТИЕ НА БИСФЕНОЛ А (BPA), GO, RGO И ZnTiO_3 .

От анализа на резултатите от ТЕМ (Фиг. 71 и 72) беше направено заключение за равномерното разпределение на ZnTiO_3 наночастиците в полимерната матрица и беше доказано присъствието на графенови наноструктури. Чрез ТЕМ е доказано, че при съставите с участие на GO са запазени размерите на ZnTiO_3 наночастиците от порядъка на 10 nm. Доказано е, че ZnTiO_3 наночастиците са стабилни, равномерно разпределени в полимерната матрица на епоксидното покритие и се прикрепват към повърхността GO и GPL нанослоеве.



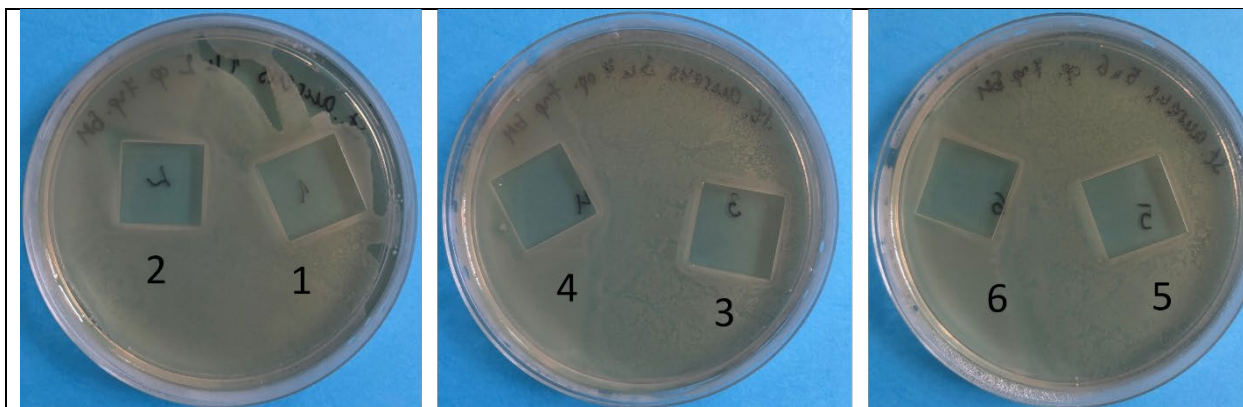
Фиг. 71. ТЕМ на покритие със състав BPA + GO + ZnTiO_3

На фиг. 71 са представени покритията с участие на GO. Наблюдават се сферични клъстери от GO частиси с различни размери, вариращи в порядъка между 10 и 100nm. Частиците ZnTiO_3 преимуществено се разполагат по повърхността на графеновите слоеве. Може да се направи заключение, че GO-слоевите влияят върху дисперсията на оксидните наночастици и могат да се използват за пространствено функционализиране на покритията – при достатъчно добро диспергиране може да се постигне хомогенизация. Концентрациите на добавките са ниски, но въпреки това се наблюдава известна степен на агломерация на GO-слоевите. Предложеният подход от т. 7.3. за повишаване на вискозитета на епоксидната смола може да бъде приложен и за композитните състави, за да се подобри тяхната дисперсия и по този начин да се подобрят свойствата на покритието.

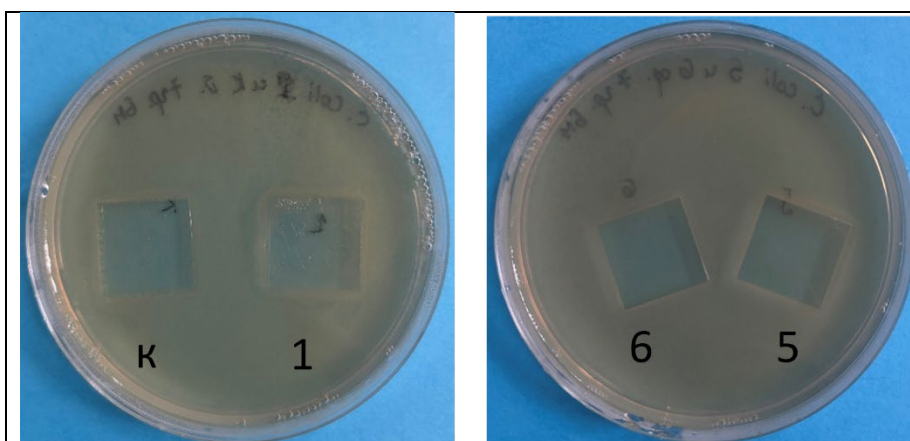


На фиг. 72 са представени съставите с участие на GPL. Отново се наблюдава насочване на частиците ZnTiO_3 към зоните с присъствие на графенови материали като в случая агрегацията им е предотвратена в по-голяма степен и се наблюдават равномерно отдалечени едни от други наночастици. Адсорбцията по повърхността на GPL-слоевите решава проблемът с агломерацията на наноразмерните частици ZnTiO_3 като отново ключовото предизвикателство остава дисперсията на графеновите материали в състава на композитите.

Получените покрития отново бяха подложени на изследване за активност срещу *S. aureus* и *E. coli* в катедра „Биотехнологии“ на ХТМУ.



Фиг. 73. *S. aureus* NBIMCC 3703 оранжеви проби 1,2,3,4,5,6



Фиг. 74. *E. coli* NBIMCC 8785 к,1-бели, 5,6-оранжеви

Не се наблюдават зони на инхибиция. Този резултат води до интерпретацията, че наноразмерните частици цинков титанат и графеновите нанопласти са здраво свързани и интеркалирани в полимерната матрица и не проявяват достатъчно подвижност, за да дифундират в средата. Възможни са допълнителни изследвания на подобни образци в течна среда, за да бъде оценено обрастването им от биофилмообразуващи микроорганизми, едноклетъчни и многоклетъчни водорасли. Друг възможен подход е декорирането на наноразмерните добавки върху положеното покритие преди полимеризация, за да бъде осигурена свободна активна повърхност. Трета възможност е повишаване на концентрацията на добавките за оценка капацитета на епоксида да обездвижи частиците.

ИЗВОДИ

1. Получени са оригинални състави тънкослойни оптични покрития чрез използване на Електронно-Лъчево Физично Парово Отлагане (EBPVD) метод.
 - 1.1. Доказано е, че чрез Електронно-Лъчево Физично Парово Отлагане (EBPVD) могат да бъдат получени тънки слоеве с участие на SiO_2 , Ti_3O_5 и ZrO_2 с дебелини от порядъка на десетки нанометри като дебелината може да бъде контролирана до порядъка ± 1 nm.
 - 1.2. Доказано е, че чрез използването на редове от така получените тънки слоеве могат да бъдат получени тънкослойни оптични покрития с предварително зададено оптично поведение – пропускливост и отражателност при определени дължини на вълната във видимия спектър $\lambda \in 400\div 700$ nm.
 - 1.3. Установено е, че използването на четвъртвълнови дебелини е достъпен начин за пресмятане на необходимите дебелини на тънките слоеве, които се включват в покритията.
 - 1.4. Получени са оригинални състави оптични тънкослойни покрития с участието на SiO_2 , Ti_3O_5 и ZrO_2 , чиито оптични свойства съответстват на предварително зададени и на теоретичните очаквания. Това е доказано при сравняването на експерименталните криви, получени със спектрофотометър, с теоретично пресметнатите.
 - 1.5. Доказана е възможността за заместване на Ti_3O_5 с ZrO_2 в състава на тънкослойни оптични покрития при запазването на зададените оптични свойства.
2. Получени са нови състави силиконови покрития с участие на графенови материали
 - 2.1. Получени са нови състави силиконови композити с участие на 1, 3 и 5 % добавки от GO, RGO, ZnO и ZnO/(5 %) RGO под формата на покрития върху стъклени подложки.
 - 2.2. Посредством XRD е доказано присъствието на силиконов каучук във всички образци, както и на RGO и ZnO в съответните състави композити. Чрез компютърна програма QualX е определен е размерът на ZnO наночестиците в композитите, които ги съдържат (силиконов композит с 5 % ZnO – 18 nm и силиконов композит с 5 % [ZnO/(5 %)RGO] – 28 nm).
 - 2.3. Силиконовите композити с участие на 5 % добавка са изследвани с помощта на СЕМ и са направени заключения относно дисперсията на графеновите структури в силиконовата матрица. Наблюдават се агломерати от ZnO и RGO, разпределени върху компактната структура на силиконовата матрица.

- 2.4. Посредством ТЕМ анализ е наблюдавана микроструктурата на добре разделените въглеродни слоеве на RGO и удължени ZnO нанокристали, равномерно разположени в силиконовата матрица.
- 2.5. От проведеното изследване чрез SAED на силиконов композит с 5 % ZnO и 5 % ZnO/(5 %) RGO е направено заключение за структурата на ZnO нанокристалитите и са определени типа и параметрите на кристалната решетка (Zincite hexagonal, $a = 3.24900 \text{ \AA}$, $c = 5.20700 \text{ \AA}$, #96-901-1663).
- 2.6. Посредством метод на дифузия в агар е изследвана антибактериалната активност на получените силиконови композити спрямо бактериите *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. При силиконов композит внесен 3 % GO (GO3) в силиконовата матрица се наблюдава наличие на контактно инхибиране спрямо бактерията *Staphylococcus aureus*. А контактно убиване спрямо същата бактерия се установява при силиконовите композити със състав 1 mass % ZnO (Zn1), 1 и 3 mass % ZnO/5 %RGO (ZR1 и ZR3).
Предстоят допълнителни изследвания на антибактериалните свойства чрез използване на други методи.
3. Получени са епоксидни покрития с участието на GPL и е изследвано влиянието на вискозитета на полимерната матрица върху дисперсията и деламинацията на GPL слоевете
- 3.1. При вариране на концентрацията на епоксидната смола, вискозитетът се променя, което повлиява диспергираните графенови материали.
- 3.2. По-добро запазване на деламирираните слоеве получаваме при по-висока концентрация на смолата, а ТЕМ показва стабилизирано разделени единични графенови слоеве.
4. Получени са епоксидни покрития с участието на GO, GPL и ZnTiO₃.
- 4.1. Разработена е подходяща схема за получаване на оригинални състави епоксидни покрития с участието на GO, GPL и ZnTiO₃.
- 4.2. Посредством ТЕМ се наблюдава микроструктурата на добре разделените въглеродни нанослоеви на GO и GPL, декорирани с наноразмерен ZnTiO₃.
- 4.3. Доказано е, че ZnTiO₃ наночастиците са стабилни, равномерно разпределени и се прикрепват към повърхността на графеновите листове.
- 4.4. Установено е, че GO и GPL успешно предотвратяват агломерирането на наноразмерните частици ZnTiO₃.

НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Предложена е методика за получаване на оптични покрития със зададени оптични свойства – висока пропускливост, отражателни свойства – позиция, интензитет и ширина на пика на отражение чрез използване на Електронно-Лъчево Физично Парово Отлагане (EBPVD) метод. Усъвършенствана е схема за обработка на подложките преди нанасяне на тънкослойни оптични покрития.
2. Предложена е процедура по заместване на Ti_3O_5 с ZrO_2 – в състава на многослойни оптични покрития при запазване на оптичните свойства в рамките на заданието и са предложени методи за компенсация на възникващите различия в оптичното поведение на покритията.
3. Получени са оригинални състави нанокompозити на основата на силиконов каучук с участието на RGO и наноразмерен ZnO в различни съотношения. Изследвани са антимикробните свойства на всички състави и са определени най-активните от тях - GO3, Zn1, ZR1, ZR3.
4. Сравнени са свойствата на GO и GPL за асоциация с наноразмерни частици ZnTiO_3 и е доказано, че в присъствието на GPL наночастиците са по-стабилни и устойчиви на агрегиране.
5. Оценено е влиянието на вискозитета на полимерната матрица върху деламинация на графеновите слоеве и стабилността на суспензията.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТИКАТА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

- Staneva AD, **Dimitrov DK**, Gospodinova DN, Vladkova TG. Antibiofouling Activity of Graphene Materials and Graphene-Based Antimicrobial Coatings, Microorganisms. 2021;9. <https://www.mdpi.com/2076-2607/9/9/1839>
- B. L. Martinov, T. E. Vlahov, A. D. Staneva, S. Slavov, **Dimitar Dimitrov**, Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, Synthesis and characterization of nanosized ZnTiO_3 doped with of reduced graphene oxide (RGO), Journal of Physics: Conference Series 1762 (2021) 012031 doi:10.1088/1742-596/1762/1/012031 - SJR 0.227
- Boris Martinov, Stanislav Slavov, Anna Staneva, **Dimitar Dimitrov**, Janna Mateeva, Electric properties of new composites materials based on RGO, nanosized ZnO and Cu nanoparticles, Journal of Physics: Conference Series, 1762 (2021) 012029 doi:10.1088/1742-6596/1762/1/012029 - SJR 0.227

- **D. Dimitrov, A. Staneva, Effects of epoxy matrix viscosity on the dispersion of GPL graphene layer separation for coatings applications, Journal of Chemical Tehcnology and Metallurgy, in Press**

Цитати – 33 бр.:

Цитирана статия: Anna D. Staneva, Dimitar K. Dimitrov, Dilyana N. Gospodinova, Todorka G. Vladkova, Antibiofouling Activity of Graphene Materials and Graphene-Based Antimicrobial Coatings, Microorganisms, Sep. 2021, 9(9), 1839; 1-20.
<https://doi.org/10.3390/microorganisms9091839> ISSN: 2076-2607
<https://www.scopus.com/results/results.uri?s=ref%282-s2.0-85113989556%29&sot=cite&sdt=a&origin=AuthorProfile&src=s&sort=plf-f&limit=10&sessionSearchId=a32363b2173328813830e901db72129b>

УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ

1. **Dimitar Dimitrov**, Anna Staneva, Tina Tasheva, SYNTHESIS AND APPLICATION OF THIN FILMS IN OPTICS, XVIII Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, Химикотехнологичен и металургичен университет, София, 25 юни, 2021, Сборник с резюмета, стр. 91
2. **Димитър Димитров**, Мария Пенева, Борис Мартинов, Анна Станева, СИЛИКОНОВИ КОМПОЗИТИ С УЧАСТИЕ НА RGO И НАНОРАЗМЕРЕН ЦИНКОВ ОКСИД, XIX Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, Химикотехнологичен и металургичен университет, София, 17 юни, 2022, Сборник с резюмета, стр. 74.
https://mmu2.uctm.edu/poster_sessions/XIX/sites/default/files/XIX_Poster_Session_BookOfAbstracts_1.pdf
3. **Д. Димитров**, Заместване на ZnO_2 с Ti_3O_5 в тънкослойни оптични покрития; IX Научна ePoster сесия за студенти и млади учени по случай Деня на металурга;
4. Anna Staneva, Boris Martinov, Janna Mateeva, **Dimitar Dimitrov**, One step synthesis and characterization of RGO/Au NPs nanocomposites, Poster Presentation, NanoSpain2023, April 25-28, 2023 Tarragona (Spain),
https://phantomsfoundation.com/NANOSPAINCONF/2023/Abstracts/2023_Staneva_Anna_7.pdf
5. Boris Martinov, **Dimitar Dimitrov**, Anna Staneva, SILICONE COMPOSITES WITH RGO AND NANOSIZED ZINC OXIDE, Poster Presentation, nanoSpain 2023, April 25-28, 2023 Tarragona (Spain),
https://phantomsfoundation.com/NANOSPAINCONF/2023/Abstracts/2023_Martinov_Boris_8.pdf
6. Таня Робертова, Борис Мартинов, Жанна Матеева, **Димитър Димитров**, Анна Станева, Едноетапен синтез и охарактеризиране на RGO/Au NPs нанокompозити, One step synthesis and characterization of RGO/Au NPs nanocomposites, XX Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, Химикотехнологичен и

металургичен университет, София, 23 юни, 2023, стр. 74

https://mmu2.uctm.edu/poster_sessions/XX/sites/default/files/XX_Poster_Session_BookOfAbstracts.pdf

7. **Dimithar Dimitrov**, Boris Martinov, Iliana Ivanova, Anna Staneva, ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF SILICONE COMPOSITES WITH RGO AND NANOSIZED ZnO, Eighth Balkan conference on Glass Science and Technology; 20th Conference on Glass and Ceramics, 25.09 – 27.09 2023, Nessebar, BULGARIA, p. 67

8. **Димитър Димитров**, Борис Мартинов, Виктор Петров, Анна Станева, ДИСПЕРГИРАНЕ НА ГРАФЕНОВ ОКСИД, РЕДУЦИРАН ГРАФЕНОВ ОКСИД И ЦИНКОВ ТИТАНАТ В BISPHENOL-A ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО НА ПОКРИТИЯ С ПОДОБРЕНА УСТОЙЧИВОСТ НА МИКРОБНО ОБРАСТВАНЕ, XXI НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ, ДОКТОРАНТИ И СТУДЕНТИ, ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ, СОФИЯ, 21 ЮНИ, 2024 г., СБОРНИК С РЕЗЮМЕТА, ISSN 3033-0769, СТР. 58, [HTTPS://MMU2.UCTM.EDU/POSTER_SESSIONS/XXI/SITES/DEFAULT/FILES/XXI_POSTER_SESSION_BOOKOFABSTRACTS.PDF](https://mmu2.uctm.edu/poster_sessions/xxi/sites/default/files/xxi_poster_session_bookofabstracts.pdf)

9. **Димитър Димитров**, Радостина Щеринска, Виктор Петров, Борис Мартинов, Анна Станева, XI-та ePoster научна сесия за студенти, докторанти и млади учени, Химикотехнологичен и металургичен университет, София, 08.11.2024, ПОЛУЧАВАНЕ НА ПОКРИТИЯ ЧРЕЗ ДИСПЕРГИРАНЕ НА ГРАФЕНОВ ОКСИД, РЕДУЦИРАН ГРАФЕНОВ ОКСИД И ЦИНКОВ ТИТАНАТ В BISPHENOL-A

10. **Dimitar Dimitrov**, Boris Martinov, Anna Staneva, PREPARATION OF COATINGS BY DISPERSING GRAPHENE OXIDE, REDUCED GRAPHENE OXIDE AND ZINC TITANATE IN BISPHENOL-A, International Conference on Bioactive, Organic and Inorganic Advanced Materials and Clean Technologies (Sofia, Bulgaria 24-28 March 2025)

11. B. Martinov, A. Staneva, **D. Dimitrov**, A. Kostadinova, I. Ivanova, TS. Foteva, V. Nemskа, STRUCTURAL CHARACTERIZATION, CITOTOXITY AND ANTITUMOR ACTIVITY OF ONE STEP SYNTHESIZED RGO/Au NPS NANOCOMPOSITES, International Conference on Bioactive, Organic and Inorganic Advanced Materials and Clean Technologies (Sofia, Bulgaria 24-28 March 2025)

12. Boris Martinov, **Dimithar Dimitrov**, Tanya Robertova, Anna Staneva, STABILIZATION OF Au NPS AND RGO/Au NPS NANOCOMPOSITES FOR APPLICATION IN BIOMEDICINE, International Conference on Bioactive, Organic and Inorganic Advanced Materials and Clean Technologies (Sofia, Bulgaria 24-28 March 2025)

КОНСУЛТАНТСКА ДЕЙНОСТ ПО ДИПЛОМНИ РАБОТИ:

1. Мария Пенева: „Силиконови композити с участие на графенови материали и наноразмерен цинков оксид“, магистър, ХТМУ, Катедра „Технология на силикатите“, № ММ 0628, Март, 2022 г.
2. Мария-Габриела Желева – “Проблеми възникващи при електроннолъчево физическо парофазово отлагане на тънкослойни оптични покрития”, бакалавър, Пловдивски Университет „Паисий Хилендарски“, Катедра „Инженерна физика“
3. Виктор Петров – „Полимерни покрития с участието на графенов оксид, редуциран графенов оксид, метални и оксидни наночастици“, магистър, ХТМУ, Катедра „Технология на силикатите“, фак.№ ММ0755, Март, 2025 г.