ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 3, с. 424–427

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542.87+543.422.3-74

О МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПЛЕНКИ ОКСИДА ГРАФЕНА, ДОПИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ

© 2019 г. Б. А. Комаров[a], С. А. Баскаков[a,*], Ю. В. Баскакова[a], В.А. Лесничая[a], Е. Н. Кабачков[a,b], Ю. М. Шульга[a,c]

[a] Российская академия наук, Институт проблем химической физики, 142432, Черноголовка, Московская область, Россия

[b] Российская академия наук, Научный центр, Черноголовка, 142432, Московская область, Россия

[c] Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049, Москва, Россия

*e-mail: sabaskakov@gmail.com

Поступила в редакцию 30.05.2018 г.

Методом низкотемпературного испарения стабильной смеси водных суспензий получены пленки оксида графена, содержащие 3 мас. % хитозана. Полученные пленки охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено также, что введение добавки существенно увеличивает механическую прочность и пластичность пленки: предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве для композитной пленки равны 85.8 МПа и 2.53% соответственно – значения выше, чем для чистой пленки оксида графена (55.1 МПа и 0.83% соответственно).

Ключевые слова: оксид графена, хитозан, композиционные материалы, пленки, элементный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044453719030105

Известно, что оксид графена (ОГ) – диэлектрик [1–10]. Пленки ОГ, высушенные в атмосфере Ar, служат изоляторами с проводимостью менее 10^{-7} См/см (см., например, работы [11, 12]). Известно также, что молекулы воды легко диффундируют в пленках оксида графена. Так, в работе [13] показано, что H_2O проникает через мембраны из оксида графена быстрее, по крайней мере, в 10^{10} раз, чем He. В [14] установлено, что влажные пленки оксида графена обладают протонной проводимостью. Эти обстоятельства позволили предложить использовать пленки ОГ в качестве сепараторов в суперконденсаторах [14, 15]. Практическое использование пленок ОГ в качестве сепараторов суперконденсаторов ограничивается их механическими свойствами. Дело в том, что сухие пленки ОГ достаточно хрупкие.

В связи с этим возникает задача увеличения пластичности пленок ОГ при сохранении их электрических свойств. Такая задача в принципе может быть решена путем допирования, т.е. введения в пленку ОГ малых концентраций веществ-пластификаторов, таких, например, как политетрафторэтилен (ПТФЭ), который широко используется в этом качестве при формировании электродной массы суперконденсаторов на основе активированных углей. К сожалению, равномерному распределению глобул ПТФЭ в матрице ОГ будет препятствовать высокая гидрофобность допанта. По этой причине поиск допанта следует вести среди веществ, которые образуют устойчивые водные дисперсии.

В настоящей работе в роли допанта мы используем хитозан, который может образовывать устойчивые дисперсии в кислых водных средах, но в чистом виде не является пластичным веществом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ОГ

Оксид графита получали модифицированным методом Хаммерса [16]. Суспензию оксида графена получали путем микромеханической эксфолиации оксида графита в ультразвуковом поле в воде.

Получение суспензии хитозана

Образец хитозана в виде чешуек со средне-весовой молекулярной массой (*M*) 180 кДа был предоставлен ФГБНУ ВНИТИБП. Далее в результате проведенной гетерогенной окислительной деструкции в мягких условиях по методике [17] значение *M* уменьшали до 108 кДа. Отметим,

Таблица 1. Элементный состав, мас. %

Образец	C	H	N	S	O
Пленка ОГ (исх)	48.58	2.57	0.00	0.98	47.87
Пленка композит	48.87	2.69	0.22	0.85	47.37
Порошок хитозана	41.00	7.02	7.34	0.04	44.60

Примечание. Содержание кислорода оценивали по формуле $[O] = 100 - \Sigma_i[C_i]$, где $[C_i]$ – содержание i-го элемента из таблицы.

что после проведенной деструкции образец был полностью растворим в дистиллированной воде, содержащей 2% уксусной кислоты. Дальнейшие работы выполняли с хитозаном в деструктированной форме.

Методика приготовления пленок

Водные суспензии оксида графена и деструктированного хитозана (далее хитозан) хорошо смешиваются, и образующаяся смесь достаточно стабильна при комнатной температуре. Смесь ОГ и хитозана для отлива пленок готовили следующим образом. В суспензию ОГ (750 мг ОГ в 150 мл H_2O) добавляли 500 мг хитозана и перемешивали в течение 24 ч. Нерастворенный хитозан отфильтровывали через фильтр с порами 100 мкм. Полученную суспензию выливали в форму размером 200 × 100 мм и выравнивали по уровню для недопущения перепадов толщины пленки по периметру. По истечении 3 суток высушенную пленку отделяли от формы. Пленку чистого ОГ готовили аналогично без добавления хитозана.

Экспериментальное оборудование

Элементный анализ образцов проводили на CHNS/O анализаторе “Vario Micro cube” Elementar GmbH. ИК-спектры получали на ИК-фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100, снабженном приставкой МНПВО в диапазоне 4000–675 см$^{-1}$. Спектры РФЭС получали, используя электронный спектрометр Specs PHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом ($h\nu$ = 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3×10^{-10} Торр. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.03 эВ.

Механические испытания

Зависимость напряжение (σ) – деформация (ε) получали на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z010 в соответствии со стандартом ASTM 882 Standart Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Все образцы были прямоугольной формы размером 100 мм × 10 мм × × 0.023 мм. Длина между двумя захватами равна 50 мм. Удлинения при разрыве (ε_b), максимальное напряжения растяжения (σ_{max}) и стандартные отклонения этих величин оценивали из данных по 10 испытуемым образцам для каждой из пленок.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Элементный анализ

Результаты элементного анализа для пленок оксида графена и оксида графена, допированного хитозаном, представлены в таблице 1. Там же приведены данные для порошка хитозана, который использовали для получения композитной пленки. Данные элементного анализа использовали для определения содержания хитозана в составе композитной пленки. Действительно, поскольку содержание азота в формуле полимерного звена хитозана постоянно (1 атом N на звено), то из данных о содержании азота в пленке легко рассчитать содержание хитозана в исследуемой пленке (~3 мас. %). Отметим, что сера является технологической примесью при получении оксида графита методом Хаммерса.

ИК-спектры

ИК-спектры ОГ (рис. 1, кривая *1*) достаточно хорошо известны. Согласно [18–20], широкую полосу поглощения в диапазоне 3000–3700 см$^{-1}$ с максимумом при 3380 см$^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связей O–H. Полоса при 1729 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбонильных групп C=O и/или кетонов. Полоса поглощения при 1625 см$^{-1}$, скорее всего, – суперпозиция вкладов от колебаний двойных связей C=C [21] и деформационных колебаний молекул воды. Полоса при 1052 см$^{-1}$ относится к колебанию связей C–O в эпокси- и алкоксигруппах. В спектре хитозана доминирует двойной пик с максимумами при 1035 и 1068 см$^{-1}$ (рис. 1, кривая *2*). Эта полоса поглощения соответствуют деформационным колебаниям NH_2-групп [22]. Однако в спектре композита (рис. 1, кривая *3*) даже эту полосу хитозана трудно выделить, вследствие малого содержания хитозана в композите и частичного перекрывания этой полосы хитозана с интенсивной полосой поглощения эпокси- и алкоксигрупп оксида графена.

Возвращаемся к изучению ИК-спектра хитозана. В последнее время ИК-спектроскопия активно используется для оценки степени ацетилирования хитозана. Действительно, полоса поглощения при 1320 см$^{-1}$ присутствует в спектре N-ацетил D-глюкозамина и отсутствует в спектре D-глюкозамина

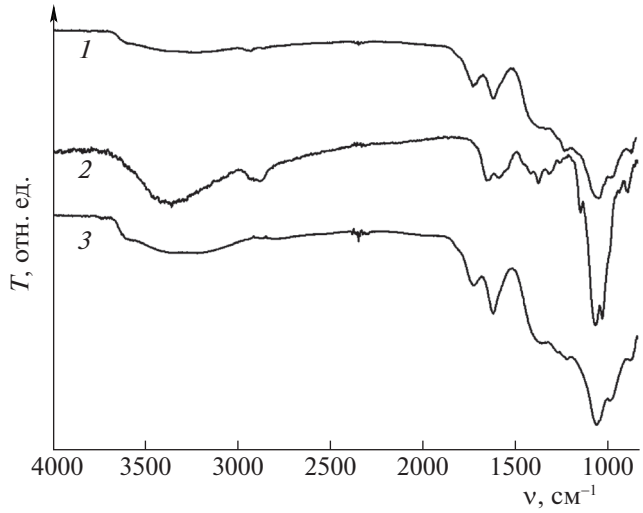

Рис. 1. ИК-спектры оксида графена (*1*), хитозана (*2*) и пленки оксида графена, допированного хитозаном (*3*).

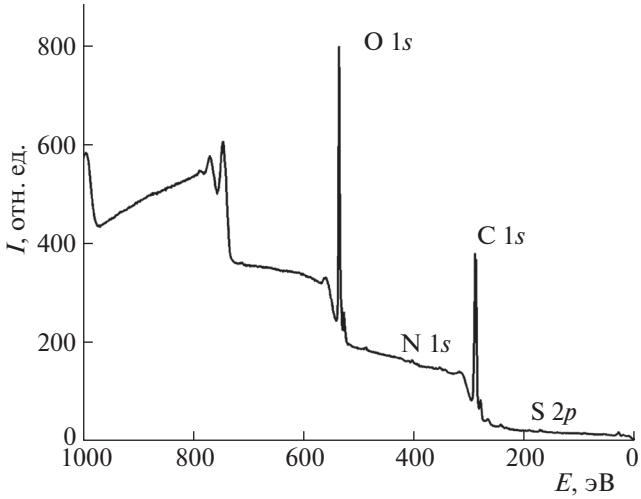

Рис. 2. Обзорный РФЭС пленки оксида графена, допированного хитозаном, *E* – энергия связи.

[23]. Нами было измерено отношение величин поглощения A_{1320}/A_{1420} по методике, описанной в [23], которое оказалось равным 0.75. Согласно корреляции, приведенной в [23], этому отношению соответствует степень ацетилирования 15%. Следовательно, оценку содержания хитозана в композите, проведенную выше на основании измеренного содержания азота, следует считать корректной.

РФЭС

На рис. 2 приведен обзорный спектр пленки оксида графена, допированного хитозаном. Химическая брутто-формула состава приповерхностного слоя, рассчитанная из измеренных интегральных интенсивностей аналитических фотоэлектронных линий с учетом соответствующих сечений ионизаций [24], может быть записана как $C_{0.723}O_{0.271}N_{0.003}S_{0.004}$. Расчет содержания хитозана в композите, проведенный на основе этой формулы, дает значение между 3 и 4 мас. %. Расчет проводили без учета поправок на содержание водорода. Полученное значение для тонкого поверхностного слоя пленки (~1–3 нм [25]) довольно близко к определенному для объема пленки из данных элементного анализа. Это означает, что распределение частиц хитозана по пленке близко к гомогенному.

Механические испытания

На рис. 3 представлены характерные зависимости $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ для сравниваемых пленок. Видно, что введение добавки (допирование) существенно увеличивает механическую прочность и пластичность пленки: предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве для композитной пленки равны 85.8 ± 6 МПа и 2.53 ± 0.27% соответственно. Эти значения выше, чем для чистой пленки оксида графена (55.1 ± ± 5.7 МПа и 0.83 ± 0.17% соответственно).

Известны работы, в которых добавки оксида графена (восстановленного оксида графена) использовали для того, чтобы улучшить механические свойства пленок хитозана [26–29]. В работе [26] было показано, что прочность на растяжение пленки хитазана увеличивается от 40.1 до 89.2 МПа с увеличением содержания ОГ от 0 до 1 мас. %. Пленка, содержащая 6 мас. % ВОГ, становится электропроводной с проводимостью 1.2 См/м [27], а ее прочность на растяжение и относитель-

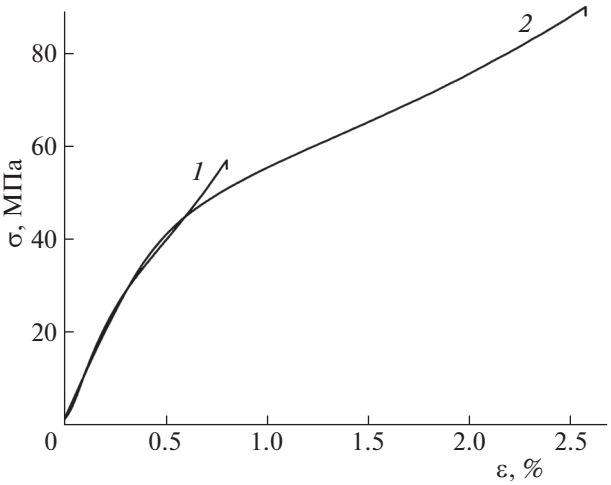

Рис. 3. Характерные зависимости напряжения растяжения (σ) от удлинения (ε) для пленки чистого оксида графена (*1*) и композитной пленки (*2*).

ное удлинение при разрыве оказались равными 206 МПа и 6.5% соответственно. Эти значения превышают таковые для перламутра (σ_{max} = 140–170 МПа и ε_b < 1%)). В [28] было показано, что прочность на разрыв пленки хитозан/оксид графена (5 : 1, мас./мас.) в сухом состоянии в 1.7 раза выше, чем у чистой пленки хитозана, в то время как в мокром состоянии она в 3 раза выше! В [29] сравнивали три пленки: чистый хитозан, хитозан с добавкой 10 мас. % ОГ (смесевой композит) и хитозан с добавкой 9.95 мас. % ОГ (химический композит). Предел прочности (σ_{max}, МПа) в этом ряду растет более чем в 2 раза (33 → 44 → 82). Химический композит готовили путем пришивки хитозановых цепей к краям нанолистов оксида графена, а смесевой – путем смешивания водных суспензий (как в нашей работе).

Возникает вопрос, почему присутствуют работы по упрочнению пленок хитозана и отсутствуют работы по упрочнению пленок оксида графена? Ответ на этот вопрос достаточно прост. Пленку оксида графена только недавно стали рассматривать как перспективный материал [15], тогда как хитин (поли-N-ацетил-D-глюкозамин) – широко распространенный в природе биополимер. Получаемый из хитина хитозан вследствие его хорошей биосовместимости, способности к биологическому разложению и множеству функциональных групп практически уже нашел применение в таких областях как очистка воды, пищевая упаковка, тканевая инженерия и доставка лекарств [30].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 17-43-500093 р_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gomez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner et al.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3499.
2. *Wu X.S., Li X.B., Song Z.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 136801.
3. *Gilje S., Han S., Wang M. et al.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3394.
4. *McAllister M.J., LiO J.L., Adamson D.H. et al.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4396.
5. *Eda G., Fanchini G., Chhowalla M.* // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 270.
6. *Becerril H.A., Mao J., Liu Z. et al.* // ACS Nano. 2008. V. 2. P. 463.
7. *Wu X.S., Sprinkle M., Li X.B. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 026801.
8. *Li D., Muller M.B., Gilje S. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 101.
9. *Wang X., Zhi L.J., Mullen K.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 323.
10. *Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 10697.
11. *Gómez-Navarro Cristina, Weitz R. Thomas, Bittner Alexander M. et al.* // Nano Lett. 2007. V. 7(11). P. 3499.
12. *Robinson J.T., Perkin F.K., Snow E.S. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8(10). P. 3137.
13. *Nair R.R., Wu H.A., Jayaram P.N. et al.* // Sci. 2012. V. 335. № 6067 P. 442.
14. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A. et al.* // Journal of Power Sources. 2014. V. 245. P. 33.
15. *Eftekhari Ali, Shulga Y.M., Baskakov S.A. et al.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 2307.
16. *Hummers W.S., Offman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
17. *Комаров Б.А., Албулов А.И.* // Патент РФ № 2215749 от 14.06.2001.
18. *Si Y., Samulski E.T.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 1679.
19. *Jeong H.K., Lee Y.P., Jin M.H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 470. P. 255.
20. *Cote L.J., Cruz-Silva R., Huang J.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 11027.
21. *Karthika P., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S.* // Soft Nanosci. Lett. 2012. V. 2. P. 59.
22. *Lee W.C., Lim C.H.Y.X., Shi H.* // ACS Nano. 2011. V. 5. P. 7334.
23. *Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M. et al.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 3569.
24. *Walton J., Carrick A.* // Acolyte Science. 2009.
25. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. by *D. Briggs and M.P. Seach*. John Wiley & Sons, 1983.
26. *Xiaoming Yang, Yingfeng Tu, Liang L. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 6. P. 1707.
27. *Xiluan Wang, Hua Bai, Zhiyi Yao* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 9032
28. *Donglin Han, Lifeng Yan, Wufeng Chenc et al.* // Carbohydrate Polymers. 2011. V. 83. P. 653.
29. *Ping-Ping Zuo, Hua-Feng Feng, Zhi-Zhen Xu* // Chemistry Central Journal. 2013. V. 7. P. 39.
30. *Kumar M.* // React. Funct. Polym. 2000. V. 46. P. 1.