



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Redukált grafén-oxid tartalmú hidrogélek

Tudományos Diákköri Dolgozat

Készítette:

Sós László Filemon

IV. éves vegyészmérnök hallgató

Témavezető:

László Krisztina

egyetemi tanár

Konzulens:

Berke Barbara

PhD hallgató

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

2015

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, László Krisztinának, hogy lehetővé tette TDK dolgozatom elkészítését, munkám során nyújtott szakmai segítségéért, támogatásáért és gyakorlati tanácsaiért.

Szeretném megköszönni konzulensemnek, Berke Barbarának segítségét, biztatását és mindenekelőtt köszönöm a dolgozatom elkészülése érdekében rám fordított idejét.

Köszönettel tartozom Bosznai Györgynek, Nagy Balázsnak és a Felületkémia Csoportnak a kísérleti munkával és a kiértékelésekkel kapcsolatos segítségükért és tanácsokért.

Köszönetet mondok Dobos Gábornak az Atomfizika Tanszéken végzett röntgen-gerjesztéses fotoelektron spektroszkópiás elemzésekért, Farkas Attilának és Dr. Marosi György professzor úrnak a Szerves Kémia és Technológia Tanszéken végzett Raman spektroszkópiás mérésekért és segítségükért, Dr. Madarász Jánosnak a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken végzett röntgen diffrakciós mérésekért, továbbá Higashi Toshiakinak és Toru Maekawanak a Toyo Egyetem Bio-Nano Kutató Intézetében végzett atomerő mikroszkópiás mérésekkel kapcsolatos segítségükért.

Köszönet jár továbbá mindazoknak, akik segítettek, biztattak munkám során.

A Tudományos Diákköri dolgozat az OTKA K101861 és az ENSOR (PIRSES-GA-2010-269267 FD) pályázatok támogatásával készült. A dolgozat szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002).

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	5
2. Irodalmi előzmények	6
2.1. A grafén	6
2.1.1. Tulajdonságok	6
2.1.2. Előállítás	7
2.2. A grafén-oxid (GO)	8
2.2.1. Szerkezet, tulajdonságok	8
2.2.2. Előállítás	9
2.3. A GO redukálásának lehetőségei	10
2.3.1. Termikus redukció	10
2.3.2. Kémiai redukció	10
2.3.3. Egyéb redukációs eljárások	11
2.3.4. A redukció vizsgálata	11
2.4. Reszponzív hidrogélek	12
2.4.1. A hőmérséklet-érzékeny hidrogélek	12
2.4.2. A poli(N-izopropil akrilamid) hidrogél	14
2.4.3. Alkalmazások	15
2.5. Kompozit hidrogélek	15
2.5.1. GO és rGO tartalmú hidrogélek	16
3. Célkitűzés	19
4. Kísérleti rész	20
4.1. Grafén-oxid	20
4.1.1. Felhasznált anyagok	20
4.1.2. A grafit oxidációja	20
4.1.3. A GO szuszpenzió tisztítása	20
4.1.4. GO monolitok előállítása	21
4.1.5. A GO monolitok termikus redukciója	21
4.1.6. A GO szuszpenzió kémiai redukciója	21
4.2. Poli(N-izopropil akrilamid) gél	21
4.2.1. Felhasznált anyagok	21
4.2.2. Szintézis	22
4.3. Kompozit PNIPA gélek	22
4.3.1. GO tartalmú PNIPA gélek	22
4.3.2. rGO tartalmú PNIPA gélek	23

4.3.3.	rGO tartalmú PNIPA gélek GO tartalmú PNIPA gélek utólagos redukciójával	23
5.	Vizsgálati módszerek	24
5.1.	GO és rGO jellemzése	24
5.1.1.	Atomierő mikroszkópia (AFM)	24
5.1.2.	Termogravimetria (TGA)	24
5.1.3.	Raman spektroszkópia	24
5.1.4.	Röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópia (XPS)	24
5.1.5.	UV-Vis spektroszkópia	25
5.2.	Kompozit gélek jellemzése	25
5.2.1.	Duzzadásfok	25
5.2.2.	Rugalmassági modulus	25
5.2.3.	A hőmérséklet indukált zsugorodás kinetikája	26
5.2.4.	Termogravimetria	26
5.2.5.	Raman spektroszkópia	26
5.2.6.	Röntgendiffrakció	26
5.2.7.	UV-Vis spektroszkópia	26
6.	Eredmények	27
6.1.	GO és rGO előállítása és jellemzése	27
6.1.1.	Morfológia	28
6.1.2.	Termikus tulajdonságok	28
6.1.3.	Kémiai szerkezet	30
6.2.	Kompozit gélek jellemzése	35
6.2.1.	Vizuális megfigyelések	35
6.2.2.	Makroszkopikus jellemzés	36
6.2.3.	Termikus tulajdonságok	37
6.2.4.	Szerkezet	38
6.2.5.	Reszponzív viselkedés	40
6.3.	Az utólagos redukció leírása	41
6.3.1.	A redukció kvalitatív jellemzése	41
6.3.2.	Makroszkopikus jellemzés	43
6.3.3.	Termikus tulajdonságok	44
6.3.4.	Szerkezet	45
6.3.5.	Reszponzív viselkedés	46
7.	Összefoglalás	48
8.	Irodalomjegyzék	50

1. Bevezetés

A modern, lágy anyagokat igénylő orvosbiológiai alkalmazásokkal, szenzorok és aktuátorok fejlesztésével kapcsolatos kutatásokban egyre nagyobb szerep jut a hidrogéleknek. Számos előnyös tulajdonságuk mellett (pl. rezponzivitás, biokompatibilitás, rugalmasság) komoly hátrányuk, hogy mechanikailag gyengék, hidrofób anyagok megkötésére és szállítására kevésbé alkalmasak, valamint az egyes paraméterek javítása csak egy másik rovására érhető el. Ezen korlátozó tényezőkön való felülemelkedést teheti lehetővé kompozit rendszerek kialakítása.

Napjaink egyre elterjedtebben használt töltőanyagai a különböző szén nanorészecskék. Közülük is kiemelkedik a grafén, mivel rendkívüli mechanikai tulajdonsága miatt kiváló erősítő fázisként szolgálhat, jó hővezetése és speciális szerkezete révén alakíthatóságot és újabb érzékenységet kölcsönözhet a rezponzív gélrendszereknek. Hátránya, hogy vízben nehezen diszpergálható, így nem alkalmas homogén hidrogél nanokompozitok készítésére, származéka a grafén-oxid (GO), amelyből amfifil jellegének köszönhetően könnyen előállítható stabil vizes szuszpenzió.

A GO számos tulajdonsága rosszabb, mint a graféné, a nagy oxigéntartalom és a tökéletes hexagonális szerkezet megbontása miatt. A GO-ból azonban közel grafén-szerkezetű redukált grafén-oxidot (rGO) kaphatunk a rendelkezésre álló redukációs lehetőségek kihasználásával. Amellett, hogy ez az eljárás az adott célra jóval olcsóbb és termelékenyebb lehet más grafén előállítási módszereknél, az rGO megfelelően helyettesítheti a grafént hidrogél nanokompozitokban. Oldhatósági/redukáltsági fokának változtatása a kompozit tulajdonságainak finomhangolására is alkalmas lehet.

2. Irodalmi előzmények

2.1. A grafén

A szén legrégebben ismert allotróp módosulatai, a grafit és a gyémánt mellett az utóbbi évtizedekben felfedezett fullerének, szén nanocsövek és a grafén széleskörű érdeklődésre tartanak számot. Közülük is kiemelkedő az egyre intenzívebben kutatott grafén. E hexagonális elrendezésű, sp^2 állapotú szénatomokból álló grafit monoréteg felfedezése és izolálása csak a közelmúltban történt, rövid történelme ellenére azonban jelentős mennyiségű fizikai újdonságot és alkalmazási lehetőséget hozott. Az anyagok egy fogalmilag új osztályának, az egy atom vastagságú, önhordó nanoszerkezeteknek a megismerését tette lehetővé.

Ahogy a kétdimenziós kristályrácsokat, a grafént is sokáig termodinamikailag instabilnak vélték és bár stabil változata 1940 körül még csak elméleti szinten létezett, az 1960-as években már megpróbálták szintetizálni grafit és grafit-oxid kémiai módosításával¹. Az ezt követő évtizedekben számos eljárással próbálkoztak, áttörést azonban csak 2004-ben értek el: *Geim* és *Novoselov* sikeresen választott le grafitból egyetlen atom vastagságú réteget². Munkásságukért 2010-ben Nobel díjat kaptak.

2.1.1. Tulajdonságok

A grafén iránti érdeklődés folyamatos növekedése kiváló tulajdonságaival magyarázható. Rendkívül jó hővezetése és egyedi elektromos viselkedése speciális szerkezetének és töltéshordozói különleges jellegének köszönhető. Méhsejtszerű szerkezetében minden szénatom kovalens kötéssel kapcsolódik három másikhoz, így minden atomra jut egy, a grafénsíkon szabadon mozgó elektron. Ezek delokalizált π elektronrendszert alkotnak, ez felelős az egyes rétegek közötti kölcsönhatásokért és az elektromos tulajdonságokért².

Amíg fémekben és félvezetőkben a Schrödinger egyenlet, addig grafénben a relativisztikus kvantummechanika alapegyenlete, a Dirac egyenlet írja le az elektronok energiáját. Eszerint a vezetési és vegyértéksáv találkozási pontjainak közelében az elektron energiája lineárisan függ az impulzusától a hagyományos vezetőkben fennálló parabolikus függés helyett². Ennek következtében nevezhető a grafén nulla tiltott sávú félvezetőnek, az elektronok mozgása akadálymentes. Ez rendkívül jó vezetőképességet eredményez. A másik jellegzetes tulajdonság, az anomális kvantum-Hall effektus, melyet kísérletileg *Geim* kutatócsoportja mért meg. Grafén lemezt helyeztek annak síkjára merőleges mágneses térbe és elektromos áramot vezettek rajta keresztül². A mintába vezetett áram és az ennek hatására a mágneses tér függvényében kialakuló feszültség hányadosa a Hall-ellenállás, amely grafénben a hagyományos vezetőktől és félvezetőktől lényegesen eltérő érték.

A hővezetés kapcsán észlelhető különleges viselkedés a szabályos szerkezettel hozható összefüggésbe. Az anyag kétdimenziós voltának és a benne található merev kémiai kötéseknek köszönhető, mely utóbbiak biztosítják, hogy a hő keltette vibrációk (fononok) minimális szóródás mellett terjedjenek tovább. Fourier törvénye szerint a hővezetési tényező anyagi állandó, és mint ilyen független attól, hogy mekkora vagy milyen formájú mintáról van szó. A grafén esetében azonban ez nem igaz: számítógépes modellek és kísérletek tanúsága szerint³ a lapok hővezetési tényezője méretükkel logaritmikusan növekszik, legalábbis amíg a mikrométeres mérettartományban maradunk. Ennek eredményeként a grafén rendkívül jó hővezető, ami nagyon fontos lehet mikro- és nanoelektronikában való alkalmazásánál. Ilyen kis méreteken ugyanis a termelődő hő óriási problémát jelent, amelyre a grafén kiváló megoldást kínál.

A felhasználhatóság szempontjából kiemelendő, hogy a grafén monoréteg majdnem átlátszó, a rajta átbocsátott fény mindössze 2-3%-át nyeli el⁴, így például kapacitív érintőpanelek alapanyaga is lehet.

Szintén az alkalmazhatóság miatt fontosak a grafén kiemelkedő mechanikai tulajdonságai. Kísérleti adatok szerint egy teljesen hibahely mentes grafén lemez Young modulusa az 1 TPa nagyságrendbe esik, így több, mint százszor erősebb az acélnál⁵. A rugalmasságon kívül merevsége is kiemelkedő, ilyen tekintetben a gyémántot is felülmúlja. Ezenkívül rendkívül könnyű és kémiaiilag ellenálló.

2.1.2. Előállítás

Az ígéretes alkalmazhatóság miatt számos eljárást dolgoztak ki grafén előállítására. Ez lehetséges grafitból valamilyen fizikai vagy kémiai módszerrel („top down” technológia) vagy egy megfelelő hordozóra atomokból felépítő módszerrel („bottom up” technológia). Az előállított grafén szerkezetét és tisztaságát a rétegek és a szerkezeti hibák száma, a lemezek laterális mérete, és a heteroatom tartalom jellemzi⁶.

A legegyszerűbb, egyúttal a legjobb minőségű grafént biztosító eljárás a mikromechanikai exfoliálás. Ennek során tiszta grafitkristályból monoréteggé választják le a grafént mechanikai úton, a rétegek közötti van der Waals erők leküzdésével⁶.

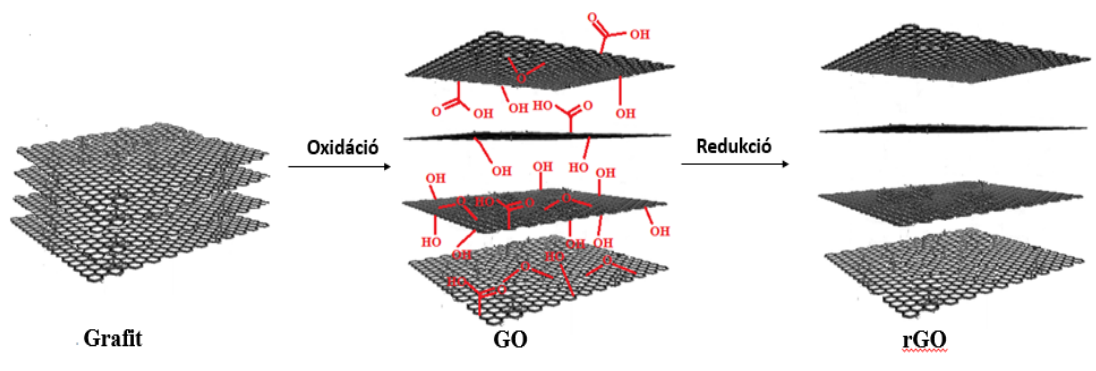
Egy másik megoldás a folyadék fázisú exfoliálás, ahol a grafitot ultrahanggal megfelelő szerves oldószerben – például N-metil-pirrolidonban⁷ – bontják rétegeire. A megmaradt aggregátumokat centrifugálással eltávolítják így individuális grafénlemezek szuszpenzióját kapják.

Kiemelendő még az epitaxiális kristálynövesztés és a kémiai gőzleválasztás módszere. Előbbinél megfelelő egykristályos hordozón alakítanak ki annak szerkezetét követő grafén réteget⁸. Utóbbinál a szubsztrátot plazmaállapotú, szénttartalmú gáznak teszik ki, majd inert (pl. Ar) atmoszférában lehűtik a rendszert. Ennek hatására megindul a grafén sík növekedése⁶.

Az említett módszerek bár jó minőségű grafént szolgáltatnak, hátrányokkal is rendelkeznek. A mikromechanikai exfoliálással leválasztott lemezek laterális mérete nem kontrollálható, a nanométeres nagyságrendtől a mikrométeresig változhat. A folyadék fázisú exfoliálás esetében a tiszta grafén szuszpenzióból való kinyerése körülményes. A kémiai gőzleválasztással vagy epitaxiális kristálynövesztéssel létrehozott grafén méretének határt szab a szubsztrát mérete. Mivel a kristálynövekedés legtöbbször egyszerre több helyen indul meg, a keletkező termék inhomogén lehet⁶.

2.2. A grafén-oxid (GO)

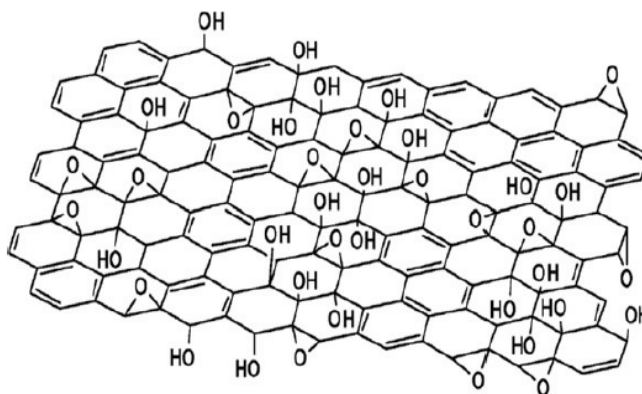
A fenti eljárások közös jellemzője, hogy igen költségesek és időigényesek, ipari termelésre nehezen alkalmazhatók. Alternatív megoldás a GO-ból kiinduló előállítás, mely manapság az egyik legelterjedtebben használt módszer (1. ábra). A grafitból erélyes oxidálószerrel alkalmazásával előállítható GO a módszer típusától függően 1-10 rétegű egységeket tartalmaz, amelyből redukcióval különböző szerkezetű grafén-származékokat nyerhetünk. Legnagyobb előnye, hogy nyersanyagként a kiváló minőségű, pirolitikus grafit helyett megfelelő az olcsó, természetes grafit. A GO redukciós módszerei gazdaságosak és az oxidáció mértékétől függően termelékenyebbek is lehetnek, így magukban hordozzák a tömeggyártás lehetőségét.



1. ábra. A grafén grafit oxidációján keresztül történő előállításának sematikus rajza

2.2.1. Szerkezet, tulajdonságok

A GO szerkezetére vonatkozóan számos elmélet született⁹. A legszemléletesebb és máig legelterjedtebb modellt *Lerf* és *Klinowski* adta (2. ábra), akik szilárd fázisú mágneses magrezonancia spektroszkópiával jellemezték a GO szerkezetét¹⁰.



2. ábra A grafén-oxid Lerf-Klinowski modellje¹⁰

A GO nem sztöchiometrikus összetételű, szerkezete inhomogén. A lemezek szélein karboxilcsoportok, a síkon epoxi-és hidroxilcsoportok találhatóak. A kiindulási grafit minőségétől függő mennyiségben a síkon öt és hat tagú laktol gyűrűk is vannak¹¹. A kémiai szerkezet a fizikai tulajdonságokra is hatással van. A felületen elhelyezkedő oxigén tartalmú csoportok gyengítik a lemezek közti vonzó kölcsönhatást, a különböző alkoholok és karbonsavak pedig lehetővé teszik hidrogén-kötés kialakítását. Mindkét tulajdonság elősegíti a stabil vizes alapú szuszpenziók létrehozását, amely kiindulási anyaga lehet a GO illetve rGO tartalmú makroszkopikus struktúráknak¹².

Ahogy a hidrofilitás mértékét, úgy a vezetőképesség csökkenését is az oxidáltsági fok határozza meg, ez pedig alapvetően függ a kiindulási anyagtól és az eljárástól. A funkcionális csoportok megbontják a grafén szabályos aromás szerkezetét és sp^2 szénatomjain létrejövő konjugált elektron-rendszert. Ez gyengíti a rendszert, növeli a fononok szóródási centrumainak számát és akadályozza a töltéshordozók szabad vándorlását. Így a GO mechanikai tulajdonságai, hő-és elektromos vezetőképessége gyengülnek a grafénhez képest¹².

2.2.2. Előállítás

A GO előállítását először Brodie publikálta 1859-ben¹³. A grafitot $KClO_3$ -tal és füstölő HNO_3 -val reagáltatta. Staudenmeier a salétromsav két-harmadának kénsavra cserélésével és a $KClO_3$ több lépésben adagolásával egyszerűsítette az eljárást, amely azonban továbbra is több, mint négy napot igényelt¹⁴.

A sokáig legelterjedtebben használt eljárást Hummers fejlesztette ki 1958-ban az eddigiék nyomán. $NaNO_3$ használatával elkerülte a savas köd kialakulását, a kálium-klorát kálium-permanganátra cserélésével pedig a robbanékony ClO_2 keletkezését¹⁵. A módszer legnagyobb előnye hatékonysága és biztonságossága mellett, hogy mindössze néhány órát igényel. Hátránya, hogy az oxidáció során toxikus NO_2 és N_2O_4 gázok szabadulnak fel, és a vízben maradó, Na^+ és NO_3^- ionokat nehéz eltávolítani.

E nehézségeket hivatott kiküszöbölni a továbbfejlesztett Hummers eljárás, H_2SO_4 és H_3PO_4 valamint nagyobb mennyiségű KMnO_4 felhasználásával és a NaNO_3 kiiktatásával. Az erős ásványi sav anionja beépül a grafit rétegei közé, grafit-biszulfát interkalációs vegyületet képezve. Ez lehetővé teszi a rétegek közötti tér expanzióját, utat nyitva a KMnO_4 -nak, amely a már monorétegszerű grafén lemezeket könnyedén oxidálja^{16,17}. A harmadik komponens, a H_3PO_4 szerepe, hogy használatával a keletkező redukált GO lemezek a delokalizáció kevésbé sérül¹⁶.

2.3. A GO redukálásának lehetőségei

A GO szerkezeti hibáinak helyreállításával elviekben megkaphatjuk a majdnem tökéletes grafén szerkezetet, amelyben az elektromos- és hővezető, valamint a mechanikai is javulnak. Ezt a GO redukálásával érhetjük el, melyre több megoldás létezik.

2.3.1. Termikus redukció

A GO inert közegben történő termikus kezelése során a rajta található oxigén tartalmú funkcionális csoportokból CO és CO_2 gázok valamint vízgőz keletkezik. Ezek a megmaradt grafit rétegek között a hő hatására kiterjednek, további exfoliációt előidézve¹². 300 °C-on az expanziós nyomás 40 MPa, 1000 °C-on pedig 130 MPa. Mivel az összetapadt rétegek szétválasztásához 2,5 MPa már elegendő, a módszer igen hatékony¹².

A termikus kezelés tehát nemcsak redukálja GO-t, hanem egyúttal szét is választja többrétegű egységeket. A keletkező grafén lemezek azonban kisméretűek, és a kitermelés igen csekély. Emiatt romlanak az ideális tulajdonságok, valamint nagy az energiaigény, ezt azonban ellensúlyozza az eljárás egyszerűsége.

A hőkezelés körülményei, így a hőmérséklet és az atmoszféra jelentősen befolyásolja a keletkező termék elektromos tulajdonságait és C/O arányát. A redukciót inert atmoszférában vagy vákuumban végzik. Az eltávozó oxigén megkötésére H_2 atmoszféra is használatos¹².

A folyamathoz szükséges energiát nemcsak közvetlen hő befektetéssel lehet biztosítani. Mikrohullám esetén a besugárzás melegíti fel a redukálandó GO-t, fotoredukciónál pedig a fény energiáját hasznosítjuk¹⁸.

2.3.2. Kémiai redukció

Előnye a termikus redukcióval szemben, hogy kisebb technikai felkészültség is elegendő, és kisebb az energia igény. A reakció során keletkező melléktermékek és a maradék redukálószer azonban környezetszennyező hatásúak lehetnek.

A legelterjedtebben használt redukálószer a hidrazin. A redukció könnyen elvégezhető a hidrazin GO-szuszpenzióhoz adagolásával, az eljárás közben azonban nő a hidrofobicitás, ezért a keletkező grafén lemezek aggregálódnak¹². Stabil szuszpenzió létrehozásához felületaktív anyagokat adagolhatnak.

A másik gyakran használt redukálószer a HI, amely azonban csak töményen hatékony. Az így redukált GO filmek viszont rugalmasak, és nagy szakítószilárdsággal bírnak a hidrazinnal kezeltékhez képest, amelyek rideggé válnak a redukció során¹². Legnagyobb hátránya, hogy igen bomlékony és drága.

A szerves kémiában gyakran használt redukáló szer a NaBH₄, mely ellentétben egyéb fém-hidridekkel, nem lép heves reakcióba a vízzel, így alkalmazható vizes GO szuszpenziók esetében. Azonban leginkább karbonilcsoportok eltávolítására korlátozódik, a karboxil- és epoxicsoportokból a kezelés után alkoholos hidroxilcsoportok maradnak vissza a GO síkon¹².

A C-vitamin az egyik legígéretesebb redukálószer: amellet, hogy környezetbarát és olcsó, hatékonysága összemérhető a hidrazinéval¹⁹. Ezenkívül vízben igen jól oldódik és mivel csak hidrogén, szén és oxigén atomokból áll, nem áll fenn további heteroatom beépülésének a veszélye.

2.3.3. Egyéb redukációs eljárások

Az egyszerű kémiai reakción alapuló módszereken kívül különleges eljárásokat is vizsgáltak. A fotokémiai redukció során valamilyen fotokatalizátor (pl. TiO₂, ZnO, BiVO₄) és UV-besugárzás segítségével redukálják a GO-t¹⁸. A hidrotermális redukciónál a vízben szuszpendált GO-t jóval az oldószer forráspontja feletti hőmérsékletre melegítik egy erre alkalmas reaktorban. A nagy nyomás miatt kialakuló szuperkritikus állapotú víz a redukáló ágens, amely egyúttal helyreállítja a grafén sík aromás szerkezetét is²⁰.

Az egyes módszerek továbbfejleszthetők, és kombinálhatók. Például termikus redukció előtti hidrazinos kezeléssel csökkenthető a kezelés hőmérséklete, amely fontos szempont, ha polimer hordozóra felvitt GO réteget kívánunk utólagosan redukálni¹².

2.3.4. A redukció vizsgálata

A redukció hatását számos vizsgálattal ellenőrizhetjük. A legszembetűnőbb a színváltozás: az áttetsző, sárgásbarna GO-hoz képest az rGO fémes csillogású, szuszpenzióban fekete. Ez azonban csak kvalitatív jellemzést ad. Pontosabban nyomon követhetjük UV-Vis spektroszkópiával, a GO-ra jellemző csúcs vörös-eltolódása révén¹⁹.

A legfontosabb a C/O arány megváltozása, amely a GO funkcionizáltságától függően 4:1–2:1 között mozog. Redukció után akár 15 körülire is nőhet (1. táblázat), melyet például

röntgengerjesztéses fotoelektron spektroszkópiával vagy elemanalízissel mérhetünk meg²¹. A GO-n elhelyezkedő funkciós csoportok minőségét és mennyiségét, különböző IR vagy Raman-spektroszkópiás módszerekkel vizsgálhatunk²². A rétegek távolsága szintén függ a lemezeken maradt funkciós csoportok számától, amelyről röntgendiffrakcióval nyerhetünk információt²³.

1. táblázat. Különböző redukciós módszerek összehasonlítása¹²

Redukciós eljárás	C/O arány
Termikus kezelés (900°C, vákuum)	14,1
Hidrazin	12,5
NaBH ₄	8,6
HI	14,9
C-vitamin	12,5

2.4. Reszponzív hidrogélek

Intelligens anyagok azok a multifunkcionális anyagok, amelyek közvetlen környezetük állapotának megváltoztatására markáns választ adnak. Emiatt alkalmasak többek között a környezetből jövő ingerek érzékelésére képes mikro- és nanoeszközök készítésére. Az intelligens vagy más néven rezponzív anyagok lehetnek kemény anyagok: fémek, kerámiák, polimerek, illetve lágy anyagok: pl. folyadékok és polimergélek.

A gélek egyik nagy csoportját a hidrogélek képezik, melyeknél a polimer vázszerkezetben víz található. Átmenetet képeznek a folyadékok és szilárd anyagok között, így mind a két halmazállapotra jellemző tulajdonságokkal rendelkeznek. A gél egészére kiterjedő háromdimenziós, összefüggő vázszerkezet alaktartóságot és deformálhatóságot kölcsönöz, valamint biztosítja, hogy a benne található víz spontán ne folyhasson ki. A jelentős mennyiségű folyadék az oldatokéhoz hasonló fizikai tulajdonságokat ad (gél feletti egyensúlyi gőznyomás, átjárhatóság, vezetőképesség). A láncokat a gélen belül fizikai vagy kémiai térhálópontok rögzítik.

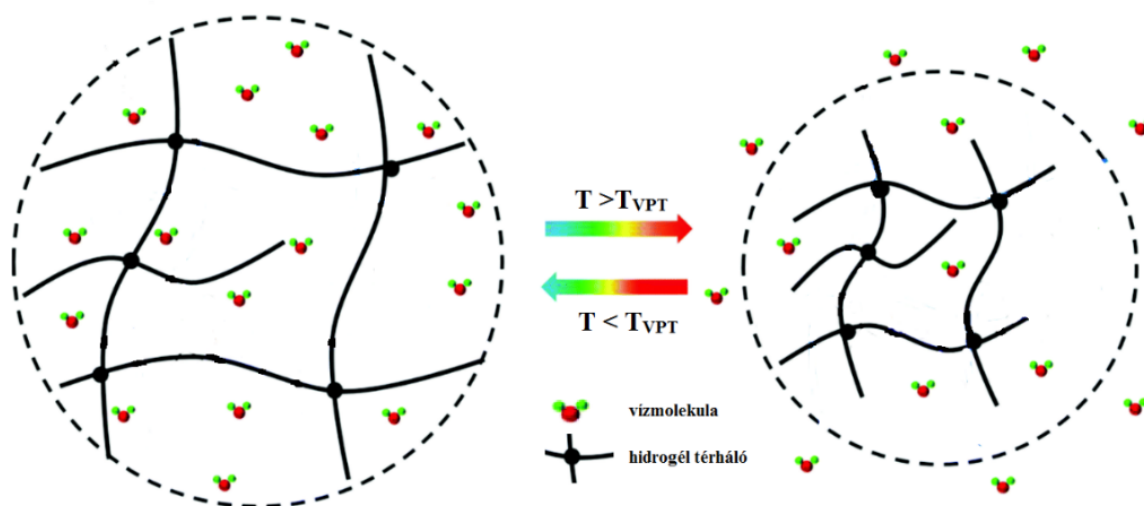
2.4.1. A hőmérséklet-érzékeny hidrogélek

A hidrogélek fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságait a felépítő térháló szerkezete és a polimer-folyadék kölcsönhatás határozza meg. Legfontosabb jellemzőjük a környezetükkel való kapcsolat és egyensúly kialakítása. A gél térfogata a folyadékmolekulák duzzasztó, ozmotikus hatásának és a térháló alaktartóságának függvénye.

Egyensúlyban a két hatás kompenzálja egymást. A gélek rezponzivitása abban nyilvánul meg, hogy ez az egyensúly környezeti paraméterek változásával eltolhatjuk, és ez maga után

vonja a gél egyensúlyi térfogatának és a térfogattól függő tulajdonságainak (optikai, mechanikai és transzport) megváltozását. A környezeti hatástól függően beszélhetünk termoreszponzív²⁴, fotoreszponzív²⁵, pH-reszponzív²⁶, illetve elektro- és magnetoreszponzív gélekről²⁷.

Hőmérséklet-érzékeny gélek esetében az alkotó láncmolekulák duzzasztószerrel történő kölcsönhatásának erőssége a hőmérséklettel széles határok között változtatható. A fázisátmenet hőmérsékletén (T_{VPT} , volume phase transition temperature) a hidrogélt alkotó polimer-láncok hidrofíl kölcsönhatásaihoz képest a hidrofób kölcsönhatások kerülnek többségbe, azaz a polimer-polimer kölcsönhatás erősebbé válik a polimer-oldószer kölcsönhatásnál. A T_{VPT} alatt a víz hidrogénhidakat alakít ki a polimer molekulák poláris csoportjaival, a vázszerkezetben nagy mennyiségű víz kötődik meg, ami miatt a hidrogél törésmutatója megegyezik a vízzel. A T_{VPT} felett a hidrogénhidak felbomlanak, a gél kipurósul a vizet és összezsugorodik (gélkollapszus, 3. ábra), és a gél kifehéredik. Ez utóbbi a zárványként visszamaradó vízklaszterek méretével magyarázható.



3. ábra. A gélkollapszus

Termodinamikailag a hidrogél polimer-láncok és a vázszerkezetben található víz elegye. A T_{VPT} alatt a hidrogél duzzadt állapotban van, a polimer-láncok elegyednek a vízzel, a folyamatban az elegyedési szabadentalpia változás (ΔG) negatív:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Ebben az állapotban a polimer-lánc hidrofíl csoportjai és a vízmolekulák közötti erős hidrogénhidak szerkezetből adódó entalpianyereség ($\Delta H < 0$) dominál a hidrofób kölcsönhatással szemben.

A hidrogénhidak kialakulása maga után vonja a vízmolekulák orientációját, amely csökkenti az elegyedési entrópiát ($\Delta S < 0$). További entrópia-csökkenést jelent az, hogy a víznek hidratálnia kell a gél kevésbé hidrophil részeit is.

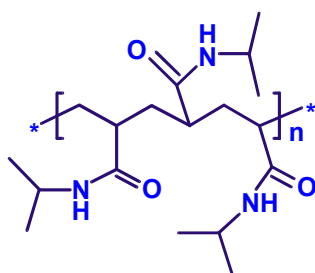
A hőmérséklet emelésével azonban a $T\Delta S$ tag növekszik egészen addig, míg túl nem kompenzálja a ΔH tagot. Ekkor a rendszer szabadentalpiája pozitívvá válik. Bekövetkezik tehát a polimer-láncok és a hidrogélben lévő víz szételegyedése, vagyis a hidrogél kollapszusa.

2.4.2. A poli(N-izopropil akrilamid) hidrogél

A poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPA) az egyik legtöbbet kutatott hőmérséklet-érzékeny hidrogél. Jelentősége biokompatibilitása, melyet a nagy víztartalom mellett fizikai-kémiai tulajdonságainak az extracelluláris mátrixhoz való hasonlatossága adja²⁴, valamint az, hogy kritikus szételegyedési hőmérséklete tiszta vízben az emberi test hőmérsékletéhez közel, 34 °C-on következik be.

A PNIPA szerkezetét és fázisátalakulását a benne kialakuló kölcsönhatások versengése határozza meg. Ezt a különböző modellek a hidrogénhidak szerkezetek kialakulásával, illetve megszűnésével és a hidrofób kölcsönhatással magyarázzák²⁸. A PNIPA és a víz korlátolt elegyedése a polimer kettős, amfifil természetének köszönhető²⁹. A hidrophil (karbonil- és amid-csoport, és hidrofób (izopropil-csoport és a polimer szénváz) egységekből felépülő polimer (4. ábra) poláris csoportjai hidrogénhid kötések alakíthatnak ki a vízmolekulákkal, valamint a polimerláncok hidrophil csoportjaival. Hidrofób kölcsönhatás a polimerlánc hidrofób részeinek vízmolekulák általi solvatációja révén, illetve a polimerláncok hidrofób részei között jöhet létre.

A PNIPA fázisdiagramja még ma sem ismert. A fázisátalakulás tényleges mechanizmusa nem tisztázott, ahogyan az sem, hogy a hidrofób csoportok körül rendeződött víz szerkezet megbomlása hogyan járul hozzá folyamathoz. A PNIPA gél kollapszusa, vagyis a PNIPA-víz elegy fázisátalakulása a korábbiakban leírtak alapján entrópia vezérelt folyamat. A hidrogél víztartalma a kollapszus után is mintegy 50%-os, tehát a poláris csoportok még a fázisátalakulás után is erősen hidratáltak, de a lánc menti stabilizáló vízmolekulák nélkül a polimerláncok aggregálódnak³⁰.



4. ábra. A poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA) kémiai szerkezete

2.4.3. Alkalmazások

A hidrogélek, felsorolt tulajdonságaiknak köszönhetően az élővilág egyik legelterjedtebb anyagai. Az emlősökben a csonton, fogakon, körmön és a hámrétegen kívül az összes szövet proteinekéből és poliszacharidokból álló vizes alapú polimergél, azaz hidrogél. A speciális szerkezet lehetővé teszi különböző ionok és molekulák transzportját a szövetek szilárdságának megtartása mellett³¹.

Az rezponzív hidrogélek alkalmazása széleskörű. Lágy természetükből adódóan a szövetekkel érintkezve minimálisra csökkenthetők a mechanikai és súrlódás eredetű irritáló hatások, emiatt elsősorban a bioanyagokkal foglalkozó területeken előnyösek. Kis határfelületi feszültségük hozzájárul a könnyű fehérje adszorpcióhoz és a sejtadhézióhoz. Duzzadási tulajdonságuk nagy áteresztőképességet, szabad diffúziót eredményez a kis molekulásúlyú gyógyszer-molekulák és metabolitok számára, ami lehetővé teszi gyógyszeripari alkalmazásukat. Számos publikáció jelent meg gyógyszer-hatóanyag felvevő és leadó tulajdonságukról^{24,26,27}. A polimer hidrogél duzzadt állapotban nagy mennyiségű hatóanyagot vagy egyéb molekulát tartalmazó oldatot képes magába zárni, amelyet kollapszuskor lead. E tulajdonságuk jól alkalmazható az elválasztás-technikában is³².

Reverzibilis alakváltozásukat kihasználva szenzorként és aktuátorként is alkalmazhatóak. Intelligens mikroszelepek készíthetők belőlük mikrofluidikai eszközökhöz. Működésük az inger hatására (pH, hőmérséklet stb.) bekövetkező térfogatváltozásukon alapul. Zsugorodásukkal utat nyithatnak az alkalmazott folyadéknak, az inger megszűnésével pedig megduzzadnak, elzárva ezzel a csatornát. Egyéb orvosi célokra, így például katéterek³³ és kontaktlencsék³⁴ alapanyagaként is alkalmasak. Ezenkívül az élelmiszeriparban³⁵, valamint a víztisztításban³⁶ is jelentősek lehetnek.

2.5. Kompozit hidrogélek

A hidrogélek felsorolt kiváló tulajdonságaik ellenére a felhasználhatóság szempontjából számos leküzdendő akadállyal rendelkeznek. Gyenge mechanikai tulajdonságaik határt szabnak tartósságuknak és teherbíró rendszerként való alkalmazásuknak. A felvett gyógyszer-hatóanyag mennyisége és homogenitása ugyancsak korlátozott lehet, különösen hidrofób molekulák esetében. Leadásuk általában diffúziókontrollált, profiljukat pedig a készített gél-mátrix szerkezete határozza meg³⁷.

A kompozit hidrogélek a fenti nehézségeket hivatottak áthidalni. Szén, szervesetlen ásványi- és fém-nano-részecskéket valamint ezek különböző kombinációját alkalmazhatják töltőanyagként. A kevert rendszer létrehozásával a hidrogél mikro- és makrotulajdonságai (elektromos, termikus és mechanikai) jelentősen javíthatók a töltőanyagok szinergikus

kölcsönhatása és a polimer mátrixban kialakuló töltőanyag-hálózat eredményeképp³⁸. A töltőanyag mennyiségével és minőségével befolyásolható a leadási profil³⁷. A kompozitban jelenlévő nanorészecskék befolyásolhatják az összehúzódsági tulajdonságokat is, amely például mikroszelepek esetén fontos.

A nanokompozitok tulajdonságai szoros összefüggésben állnak a bevitt részecskék fizikai- és kémiai szerkezetével, geometriájával, az egymással és a hidrogél mátrixával kialakított kölcsönhatások típusával és erősségével, a gélen belüli koncentrációjukkal valamint a hibrid gél elkészítésének módjával³⁸. A nano-töltőanyagok nagy fajlagos felületének köszönhetően nagy felületen tudnak érintkezni és ezáltal erősebb kölcsönhatást képesek kialakítani a polimer mátrixszal³⁸. Ez maga után vonhatja a hidrogél termikus stabilitásának javulását, mechanikai, optikai, mágneses és egyéb tulajdonságainak a javulását, valamint rezszonivitásának módosítását, esetenként további külső paraméterekre válhat érzékennyé a kompozit.

2.5.1. GO és rGO tartalmú hidrogélek

A sokat tanulmányozott agyag³⁹, hidroxipatit⁴⁰ és fénoxid-nanorészecskék⁴¹ mellett az utóbbi években egyre népszerűbb töltőanyagok a különböző szén nanorészecskék jó vezető- és mechanikai tulajdonságaik miatt. Sokáig a legáltalánosabb szén nano-töltőanyag a korom volt. Malkoch és társai munkája alapján a korommal társított polietilén-glikol hidrogél rugalmassági modulusa 20 m/m% korom koncentrációnál lényegesen növekszik, a szakadási nyúlás kismértékű csökkenése mellett⁴². A grafit szintén hosszú ideje elterjedten vizsgált töltőanyag, amellyel a hibrid rendszerek elektromos és termikus vezetését próbálták javítani³⁸. Napjainkra a szén nanocsövek és grafén-származékok kerültek az érdeklődés középpontjába, mert speciális szerkezetük miatt kiváló erősítő fázisként szolgálnak²⁵.

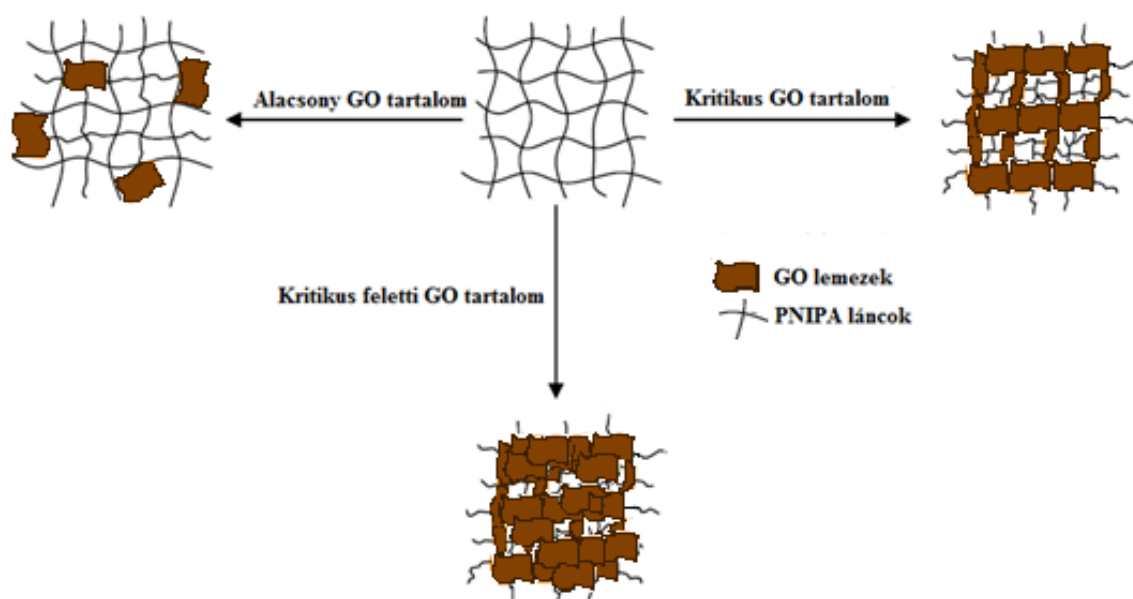
Orvosbiológiai alkalmazások esetén azonban az esetleges toxikus hatásokra kiemelten figyelni kell. Míg a nanocsövek esetleges toxicitása nem tisztázott, addig a GO és egyéb grafén származékok eddigi tudásunk szerint teljes mértékben biokompatibilisak⁴³.

A grafént korábban részletezett kimagasló tulajdonságai mellett ideális nano-töltőanyaggá teszi, hogy minden eddig felsorolt nanorészecskénél nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, így nagyobb mértékű nanorészecske-polimer mátrix kölcsönhatás alakulhat ki. A hidrogél ab- és adszorpciós tulajdonságai jelentősen javulnak, amely nagy előny többek között gyógyszerhatóanyag felvétel során és elválasztás-technikában⁴⁴.

A fő probléma a grafénnel kapcsolatban, hogy vízben nehezen diszpergálható, és a polimerek nagy részével nem kompatibilis⁴⁵. A GO ezzel szemben, amfifil jellegének köszönhetően – H-kötések kialakítása révén – könnyen diszpergálódik vízben, így alkalmas homogén hidrogél nanokompozitok készítésére. A GO a hidrogélen belül keresztkötőként

viselkedhet, így növelheti a térhálósűrűséget, ezáltal is befolyásolja a hidrogél mechanikai és duzzadási tulajdonságait.

Ma és kutatócsoportjának vizsgálatai szerint a GO tartalom növelésével (0,5-7,5 m/m%) a PNIPA nyomószilárdsága minimum, majd maximum görbe szerint változik⁴⁴. Ennek lehetséges oka, hogy kis koncentrációnál a GO részecskék individuálisan helyezkednek el a gélben. Gyengébb a GO-fázis kölcsönhatása a PNIPA fázissal így nem tud érvényesülni terheléstovábbító szerepük. A GO tartalom növekedése növeli a nyomószilárdságot. Egy kritikus pont elérése után ismét nem tud érvényesülni a GO erősítő tulajdonsága (5. ábra), mivel a lemezek aggregálódnak, inhomogén rendszer alakul ki.



5. ábra. A GO és PNIPA kapcsolata a GO tartalom függvényében⁴⁴

Li és Shen sziláncsoportokkal módosított GO-val PNIPA kopolimereket állított elő. A T_{VPT} magasabb hőmérséklet felé tolódott el, valamint növekvő töltőanyagtartalom mellett (2-10 m/m%) a nyomószilárdság telítésbe hajló növekedését tapasztalták⁴⁶. Duzzadásfokuk csökkent a töltőanyagmentes PNIPA gélhez képest, mivel a GO-n és a sziláncsoportok található karboxilcsoportok kötéseket alakítottak ki a polimerláncokkal, kevesebb helyet hagyva ezzel a vízmolekuláknak.

A GO hibrid hidrogélekben a mechanikai és duzzadási tulajdonságok javulása mellett a rezponzív tulajdonságok is javíthatók, a nanorészecskék esetleg újabb érzékenységet kölcsönözhetnek a rendszernek. Lo és Jiang glicidil-metakriláttal módosított GO-val hozott létre PNIPA kopolimereket. Amellett, hogy a T_{VPT} ezúttal kisebb hőmérséklet irányába tolódott el, a bevitt nanorészecskék közeli infravörös fényre való érzékenységet kölcsönöztek a kompozit rendszernek.

Megállapították, hogy a GO jelenléte miatt a gél belülről meglegszik fel, ami által jóval gyorsabban képes összehúzódni, mint külső melegítés hatására⁴⁷. Zhu és kutatócsoportja ugyanezt tapasztalta az általuk létrehozott – nem módosított – GO tartalmú PNIPA géleken. Azt találták, hogy a fény hatására bekövetkező zsugorodás teljesen irreverzibilis, így alkalmasak lehetnek mikroszelepek anyagaként²⁵.

A fenti előnyök ellenére a redukált GO nano-töltőanyagként való alkalmazása a grafénhoz közelebb álló tulajdonságai miatt ígéretesebb a GO-nál. Az rGO tartalmú hidrogélekkel csak a közelmúltban kezdtek el foglalkozni, készítésükre többféle módszer kínálkozik. A termikusan vagy kémiai redukált GO kellő stabilitású vizes szuszpenziója a hidrogél monomer elegyéhez adagolható. Adhikari és kutatócsoportja rGO@poliamin hidrogélt állított elő úgy, hogy a GO szuszpenziót redukálta C-vitamin oldattal majd ezt adagolta a monomer elegyhez⁴⁸. A másik lehetőség, ha a monomer elegyhez GO-t adagolunk és in-situ redukáljuk a polimerizáció közben. Jiao és társai ezt a módszert alkalmazták víztisztításra használható rGO és ezüst nanorészecske tartalmú polietilén-imin hidrogél készítésénél⁴⁹. A tapasztalatok szerint a nanorészecske gyenge diszpergálhatósága miatti inhomogén eloszlás és aggregáció következtében nem érvényesül a várt mechanikai erősítő hatás.

Olyan új módszerek kidolgozására van szükség, melyek során megelőzhető az rGO lemezek összetapadása, és lehetővé válik az individuális nanorészecskék tulajdonságainak kiaknázása.

TDK munkám során azt kívántam vizsgálni, hogy lehetséges-e a hidrofil GO@PNIPA gérendszer utólagos redukciós átalakításával kiküszöbölni ezt a hátrányt. Az irodalmi rész összeállításakor talákoztam az eddigi első, 2015 szeptemberi keltezésű közleménnyel, mely ugyanerre az ötletre épül. Kim és kutatócsoportja hidrofil GO-ot vitt be homogén eloszlással alginát hidrogélbe, majd a már elosztatott nanorészecskéket redukálták utólagosan⁵⁰.

A publikáció bár kiterjed a redukció követésére és a kompozit gél makroszkopikus jellemzésére, nem vizsgálja a töltőanyag koncentrációjának hatását. Az általuk fellhasznált alginát nem rezponzív hidrogél, így a nanorészecskék rezponzivitást befolyásoló tulajdonságait sem vizsgálhatták.

3. Célkitűzés

A termoreszpozív poli(N-izopropil-akrilamid) hidrogél sokoldalú felhasználhatóságának és biokompatibilitásának köszönhetően széleskörű vizsgálatok tárgya. Többek között lágysága, kis határfelületi feszültsége és nagy áteresztőképessége lehetővé teszi többek közt szabályozott gyógyszerhatóanyag-leadó rendszerként való felhasználását. Kiváló duzzadási tulajdonságait és reverzibilis alakváltozását kihasználva szenzorként és aktuátorként is alkalmazható. Gyakorlati elterjedésének azonban határt szab gyenge mechanikai tulajdonsága, amelyet különféle erősítő fázisokkal, töltőanyagokkal javíthatunk. Ilyen lehet a GO és rGO, amelyek várhatóan újabb érzékenységet is kölcsönöznek a kompozit gélrendszernek.

Céлом redukált grafén-oxid tartalmú rezszpozív PNIPA hidrogélek (rGO@PNIPA) előállítási lehetőségeinek vizsgálata. Kísérleteimhez a grafit kémiai exfoliációjával általam előállított és jellemzett nanorészecskéket használok. Kétfajta, egy fizikai (termikus) és egy kéméletes kémiai (L-aszkorbinsavas redukció) módszert vizsgálok. Össze kívánom hasonlítani a termikusan és L-aszkorbinsavas redukcióval előállított rGO-ból nyert rGO@PNIPA géلكompozitokat. Ehhez a már redukált GO-t homogenizálom a polimerizáció előtt a PNIPA gél prekursorait tartalmazó vizes oldatban. Kísérletet teszek egy, az irodalomból még nem ismert újfajta eljárás kidolgozására. A GO szuszpenziót adom a prekursor oldathoz, majd kéméletes körülmények között, a GO bevitele után, utólagosan redukálom a kompozit hidrogéleket. Vizsgálom a GO és rGO koncentrációjának a kompozitok tulajdonságaira gyakorolt hatását.

4. Kísérleti rész

4.1. Grafén-oxid

4.1.1. Felhasznált anyagok

- természetes grafit, származási hely: Madagaszkár
- koncentrált kénsav (95-97%), szállító: Merck
- koncentrált foszforsav (85%), szállító: Reanal
- kálium permanganát, szállító: Merck
- hidrogén-peroxid (30%), szállító: Merck

4.1.2. A grafit oxidációja

A grafit-porból továbbfejlesztett Hummers-eljárással állítottam elő GO-t¹⁶. Ehhez egy főzőpohárban 5 g tiszta grafitporhoz 200 ml tömény kénsavat, majd 5 perces kevertetés után 25 ml tömény foszforsavat, majd folyamatos kevertetés mellett 25 g elporított kálium-permanganátot adagoltam. A 3 órás reakció alatt a $40 \pm 0,5$ °C hőmérsékletet szabályozott hőmérsékletű vízfürdővel biztosítottam. Ennek lejátszódása után a szuszpenzióba jeges hűtés mellett 500 ml desztillált vizet adagoltam fokozatosan, ügyelve, hogy a hőmérséklet ne emelkedjen 45 °C fölé. Végül 20 ml tömény (30 %-os) hidrogén-peroxid oldatot adagoltam a rendszerhez a feleslegben maradt kálium-permanganát elreagáltatásához.

4.1.3. A GO szuszpenzió tisztítása

A szuszpenzióban maradt elreagálatlan savmaradékok illetve egyéb szennyezők eltávolítása céljából több lépéses mosás-centrifugálás ciklust hajtottam végre (Jouan BR4i Multifunction Centrifuge).

A szuszpenziót részletekben 7000 g-vel 5 percre centrifugáltam, a felülúszó leöntése után az iszapokat egyesítettem. A keletkező sók eltávolítására 1 M koncentrációjú sósavat adtam a szuszpenzióhoz, majd homogenizáltam és az előző lépéshez hasonlóan centrifugáltam. A savas felülúszót leöntöttem, és újra feltöltöttem a csöveket. Ezt összesen ötször ismételttem meg. A tisztításhoz használt sósavat és az oxidálatlan grafit részecskéket vizes mosással távolítottam el, a sósavas mosáshoz hasonlóan, ezúttal desztillált vízzel. A felülúszót leöntöttem, a középső, sötétbarna részt elválasztottam az alsó fázisban maradó oxidálatlan részecskéktől, és egy főzőpohárban egyesítettem. A vizes mosást követő centrifugálást (15100 g) először 30 percre, majd hatszor 60 percre végül a szuszpenzió töményítése céljából újabb 120 percre végeztem. A GO-t szuszpenzióként tároltam a további felhasználáshoz. Amennyiben valamelyik kísérlethez száraz mintát használtam fel, ezt a megfelelő résznél jelzem.

4.1.4. GO monolitok előállítása

A stabil, vizes GO szuszpenzióból fagyasztva szárítással (liofilizálás) GO-monolitokat készítettem. A szuszpenziót folyékony nitrogénben megfagyasztottam, majd liofilizáló berendezésbe helyeztem 72 órára (hőmérséklet: -35 °C, nyomás: 1 Pa). A GO-monolitokat exsikkátorban tároltam.

4.1.5. A GO monolitok termikus redukciója

A GO-monolitokat Carbolite TZF 12/65/550 típusú csökemencében hevítettem inert atmoszférában. Az egyes mintákat a következő hőkezelési programmal redukáltam: 4 l/h oxigén- és vízmentesített Ar áramban, 300 °C alatt 1,5 °C/perc; felette 600 °C-ig illetve 900 °C-ig 10 °C/perc felfűtési sebességgel. A lehűlés szintén Ar atmoszférában történt, a hőkezelés végétével exsikkátorban tároltam a mintákat.

4.1.6. A GO szuszpenzió kémiai redukciója

A GO szuszpenziót C-vitamin (L-askorbinsav, AA) oldattal redukáltam. A rendszer GO-tartalma 2 mg/ml, a C-vitamin koncentráció 20 mM volt. Az elegyet tömény ammóniaoldattal ~14-es pH-ra lúgosítottam. A szuszpenziót egy hétig 20 ± 2 °C-on termosztáltam, majd ismételt vizes mosás-centrifugálás (15100 g, 60 perc) lépésekkel semlegesre mostam. A mintát levegőn, majd a légszáras mintát kénsavas exsikkátorban szárítottam. A további kísérletek során felhasznált nanorészecskéket az 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat Felhasznált nanorészecskék

Jelölés	Nanorészecske	Kezelés
GO	grafén-oxid	utókezelés nélkül
trGO-300	termikusan redukált grafén-oxid	300 °C/Ar atmoszféra
crGO	kémiaailag redukált grafén-oxid	20 °C/20 mM C-vitamin

4.2. Poli(N-izopropil akrilamid) gél

4.2.1. Felhasznált anyagok

A gélszintézishez felhasznált vegyületeket az 3. táblázatban foglaltam össze. A NIPA-t hexán-toluol elegyből átkristályosítottam felhasználás előtt, míg a többi vegyszert további tisztítás nélkül alkalmaztam. A kísérletekhez kétszer desztillált vizet használtam.

3. táblázat. A gélszintézishez felhasznált vegyületek

Vegyület	Szállító	Összegképlet	M (g/mol)	Rövidítés
N-izopropil-akrilamid	TCI	C ₆ H ₁₁ NO	113,2	NIPA
N,N'-metilén-bisz(akrilamid)	Sigma-Aldrich	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂	154,0	BA
ammónium-perszulfát	Sigma-Aldrich	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,2	APS
N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamin	Fluka	C ₆ H ₁₆ N ₂	116,2	TEMED

4.2.2. Szintézis

A PNIPA gél szintézise NIPA monomer és BA térhálósító (keresztkötő) gyökös polimerizációja révén valósul meg. A vizes közegben végrehajtott reakció katalizátoraként a TEMED, iniciátoraként az APS szolgál. Az általam készített névlegesen 150-es [NIPA]/[BA] mólarányú PNIPA gél receptje az alábbi. 10 ml reakcióelegyhez szükséges:

- 7,5 ml 1 M NIPA oldat, amelynek készítéséhez a monomert folyamatos kevertetés és nitrogén átbuborékoltatása mellett oldjuk fel a szükséges mennyiségű vízben
- 0,49 ml 0,1 M BA oldat
- 1,96 ml kétszer desztillált víz
- 10 µl TEMED, amely közvetlenül felhasználható vegyszer
- 50 µl ammónium-perszulfát APS oldat, amely felhasználás előtt frissen készítendő el

A megfelelő mennyiségű NIPA, BA, TEMED oldatot és desztillált vizet tartalmazó, jeges vízzel hűtött szintéziselegyhez kevertetés mellett hozzáadtam az APS oldatot. 30 másodperc elteltével 80x80x2 mm-es film, és 10 mm átmérőjű izometrikus hengerformákba öntöttem a még folyékony gélt. A polimerizáció 24 órán át tartott, ezalatt a géleket tartalmazó formákat 20 ± 2 °C-on tároltam. A géleket kiszedés után a maradék monomer tartalomtól dialízissel tisztítottam meg. Ehhez a kétszer desztillált vizet legalább egy héten át naponta cseréltem rajtuk. További felhasználásig kétszer desztillált vízben tároltam a géleket.

4.3. Kompozit PNIPA gélek

4.3.1. GO tartalmú PNIPA gélek

A PNIPA gél készítéséhez a 4.2.2. pontban leírt receptet használtam. A minták jelölését a 4. táblázat tartalmazza. A szükséges GO-mennyiségeket a szuszpenzióként tárolt mintából adtam a rendszerhez. Az össztérfogat állandó értéken tartásához ennek térfogatával csökkentettem a hozzáadott víz mennyiségét. Bevezetve a gélek GO koncentrációját jellemző $\frac{mg [nanorészecske]}{g [monomer]}$ értéket, a készült GO-tartalmú gélek 5,2 mg/g, 10,3 mg/g és 25,5 mg/g koncentrációjúak.

Jelölésüket a 4. táblázat tartalmazza. A legnagyobb koncentráció esetében az állandó ösztérfogat megőrzéséhez porként kellett bemérnem a NIPA és BA reagenst a GO szuszpenzióhoz folyamatos kevertetés mellett.

4.3.2. rGO tartalmú PNIPA gélek

A hőkezeléssel redukált rGO-ból 0,5 mg/ml koncentrációjú szuszpenziót készítettem, majd 15 percig ultrahangoztam felhasználás előtt (Branson 1200 ultrahangos fürdő berendezés, B1200R- 4 modell, 40 kHz). A kémiai redukcióval előállított rGO-ból 1,2 mg/ml koncentrációjú szuszpenziót készítettem, amelyet szintén 15 percig ultrahangoztam felhasználás előtt. A gélek szintézisénel a 4.3.1 pontban leírtakat alkalmaztam, ezúttal a GO szuszpenzió helyett a készített rGO szuszpenziók hozzáadásával. A termikusan redukáltból 12,3 mg/g rGO tartalmú gélt készítettem, a kémiailag redukáltból pedig 3,7 mg/g és 11,1 mg/g koncentrációjút. A minták jelölését a 4. táblázat tartalmazza.

4.3.3. rGO tartalmú PNIPA gélek GO tartalmú PNIPA gélek utólagos redukációjával

Az GO tartalmú gélek egy részét utólagosan redukáltam C-vitaminnal. Ehhez a redukálható géleket tömegállandóságig szárítottam kénsavas exszikkátorban. 20 mM-os – ammónioldattal lúgosított (pH ~14) – L-askorbinsav oldatot mértem a száraz gélekre állandó 0,012-es szilárd/folyadék tömegarány mellett, majd a rendszert egy hétig 20 ± 2 °C-on tároltam. A redukció idejének letelte után a géleket kétszer desztillált vízzel semlegesre mostam. A minták jelölését a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat. A készített gélek adatai

Jelölés	Nanorészecske koncentráció (mg nanorészecske/g monomer)	Utólagos redukció
PNIPA	-	-
GO5@PNIPA	5,2 GO	-
GO10@PNIPA	10,3 GO	-
GO25@PNIPA	25,5 GO	-
trGO12@PNIPA	12,3 trGO-300	-
crGO3@PNIPA	3,7 crGO	-
crGO11@PNIPA	11,1 crGO	-
(PNIPA)cr	-	20 mM AA
(GO5@PNIPA)cr	5,2 GO	20 mM AA
(GO10@PNIPA)cr	10,3 GO	20 mM AA
(GO25@PNIPA)cr	25,5 GO	20 mM AA

5. Vizsgálati módszerek

5.1. GO és rGO jellemzése

5.1.1. Atomi erő mikroszkópia (AFM)

A GO rétegek morfológiájáról AFM-mel nyertünk információt. A felvételeket a Toyo University Bio-Nano Research Center (Kawagoe, Japán) Oxford Instrument (ASYLUM Research Cypher) készüléken készítettük AC módban, 4,88 Hz-en Micro Cantilever (Omega Lever OMCL-AC55TS-R3) tűvel. A felvételekhez kiszárított, majd etanolban visszaszuszpendált mintát cseppentettük csillámpala hordozóra.

5.1.2. Termogravimetria (TGA)

A termikus viselkedést (hőstabilitás) és a redukció során bekövetkezett változásokat termogravimetriás analízissel vizsgáltam (Perkin Elmer STA 6000) exszikkátorban szárított mintákon. Hőfok-program: 1,5 °C/perc felfűtési sebesség 300 °C-ig, majd 10 °C/perc 900 °C-ig, nitrogén áram.

5.1.3. Raman spektroszkópia

Az exszikkátorban szárított minták kémiai szerkezetét a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszékén található Horiba Yobin-Yvon gyártmányú LabRam Raman-mikroszkóppal vizsgáltam. A mintákat 532 nm hullámhosszú, Nd-YAG lézerrel sugároztam be, 0,3-as intenzitásszűrő használata mellett, a minták degradációjának elkerülésére. A mérési tartomány 250-3400 cm^{-1} , az expozíciós idő 90 s volt, mintánként 2 felvételt átlagolt a program. Egyéb paraméterek: konfokális lyuk átmérője: 1000 μm ; optikai rács: 1800 vonás/mm. Az adatokat LabSpec 5.41.15 programmal értékeltem ki.

5.1.4. Röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópia (XPS)

A felületi összetételt röntgen fotoelektron-spektroszkópiával határoztam meg szintén exszikkátorban szárított minták felhasználásával. A méréseket a BME Atomfizika Tanszék XR3E2 (VG Microtech) ikeranódos, CLAM2 (VG Microtech) típusú félgömb alakú elektronenergia-analizátorral ellátott készülékén végeztem Dobos Gábor segítségével. A mérőcella nyomása $2 \cdot 10^{-7}$ Pa volt, ami a mérések során mintától függően $5 \cdot 10^{-6}$ Pa-ig emelkedett. A gerjesztés Mg $K\alpha$ (1253,6 eV) sugárzással történt. A spektrumokat 20 eV-ra beállított elektron energia mellett vettem fel, a kiértékeléshez a CasaXPS 2.3.15. programot használtam.

5.1.5. UV-Vis spektroszkópia

A GO és rGO nanorészecskék spektrumában történő vöröseltolódást UV-Vis spektroszkópiával vizsgáltam. A gélek készítésénél felhasználandó vizes GO és rGO szuszpenziókat megfelelő hígítás után SPECORD 200 típusú, Analytik Jena UV-Vis spektrofotométerrel mértem meg. A spektrumokat 10 nm/min pásztázási sebességgel, 190 nm és 400 nm között vettem fel.

5.2. Kompozit gélek jellemzése

5.2.1. Duzzadásfok

A gél filmeket 7 mm átmérőjű korongokra szaggattam, majd levegőn és kénsavas exszikkátorban tömegállandóságig szárítottam. A száraz gélkorongok tömege: $\sim 0,006$ g, átmérője: ~ 3 mm, vastagsága: ~ 1 mm volt. Állandó, 0,012 szilárd/folyadék tömegarány mellett kétszer desztillált vízben egy hétig $20 \pm 0,2$ °C-on egyensúlyig duzzasztottam a géleket. A száraz és duzzadt gélkorongok tömegéből a tömegduzzadás-fokát az alábbi képlettel számítottam:

$$q_m = \frac{m_{\text{gél}}}{m_{\text{száraz gél}}}$$

5.2.2. Rugalmassági modulus

A G rugalmassági moduluszt *Horkay* és *Zrínyi* módszerével határoztam meg. A méréshez a kiáztatott, duzzadt gélhengereket használtam. Megmértem magasságukat és átmérőjüket, majd INSTRON 5543 típusú, egykaros mechanikai tesztlőn meghatároztam a *Young-modulusukat*. A mintákat a magasságuk 10 %-áig nyomtam össze. A mérés során 300 N-os küszöberőt alkalmaztam, az összenyomás 0,1 mm-enként történt, 4x4 s-os relaxációs időkkel. A mérésekből a nominális feszültség a $\sigma_N = \frac{F_x}{A_0}$ képlettel számolható, ahol F az x irányú erő, A_0 a deformálatlan minta felülete. A méretváltozást a λ_x deformáció-aránnyal jellemeztem: $\lambda_x = \frac{h_x}{h_0}$ ahol h_0 a deformálatlan minta magassága, h_x a deformálté. A $\frac{\sigma_N}{D} = C_1 + C_2 \lambda_x^{-1}$ *Mooney-Rivlin* egyenletnek megfelelően (ahol C_1 és C_2 anyagi állandók, $D = \lambda_x - \lambda_x^{-2}$) a mérési eredmények λ_x^{-1} függvényében való ábrázolása egyenest ad, melynek paramétereiből a rugalmassági modulus $G = C_1 + C_2$ -ként számítható. Ha a duzzadásfok elegendően nagy, akkor a kísérleti tapasztalatok szerint $C_2 = 0$. Ekkor G a mérési pontok σ_N vs D ún. neo-Hook reprezentációjára illesztett egyenes meredekségéből adódik.

5.2.3. A hőmérséklet indukált zsugorodás kinetikája

Ezzel a méréssel vizsgáltam a gélek hirtelen hőmérséklet-változásra (hősokk) adott válaszát. A duzzadt gélfilmből 3 db, egyenként 1,7 mm átmérőjű korongot szaggattam, és két napon keresztül $20 \pm 0,2$ °C-on termosztáltam. Ezután 50 °C-os vízbe helyeztem a korongokat és meghatározott időközönként fényképeket készítettem. A kiértékelést JMicroVision 1.2.7 programmal végeztem.

5.2.4. Termogravimetria

Az exsikkátorban tömegállandóságig szárított géلكorongokat az alábbi hőfok-programmal mértem: 1 percig 30 °C, 10 °C/perc felfűtési sebesség 600 °C-ig, 1 perc hőtartás, majd kontrollálatlan lehűtés 30 °C-ig nitrogén áramban, Perkin Elmer STA 6000 készülékben.

5.2.5. Raman spektroszkópia

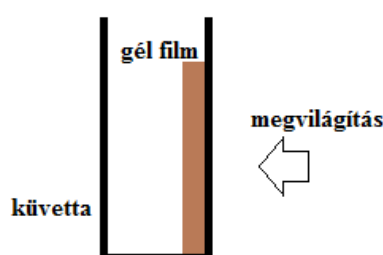
Az exsikkátorban tömegállandóságig szárított gélfilm mintákat mértem meg az rGO és GO minták méréséhez használt készüléken, ugyanolyan paraméterek mellett.

5.2.6. Röntgendiffrakció

Szintén exsikkátorban tömegállandóságig szárított gélfilm mintákat használtam. A mérést a BME Szervetlen Kémia és Analitika Tanszék X'Pert PRO Multipurpose Diffractometer (gyártó PANalytical) CuK α anódú röntgensóvel, Ni monokromátorral és X'Celerator 1 dimenziós detektorral ellátott készülékén végeztem. A diffraktogramot 4-44° szögterületben vettem fel 40 kV, 30 mA elektronnyalábbal.

5.2.7. UV-Vis spektroszkópia

A dializált, duzzadt filmeket az GO és rGO mérésénél használt paraméterekkel mértem. A gélfilmeket a kvarcküvetta egyik falához simítva mértem, referenciaként PNIPA gélfilmet használtam 6. ábra.

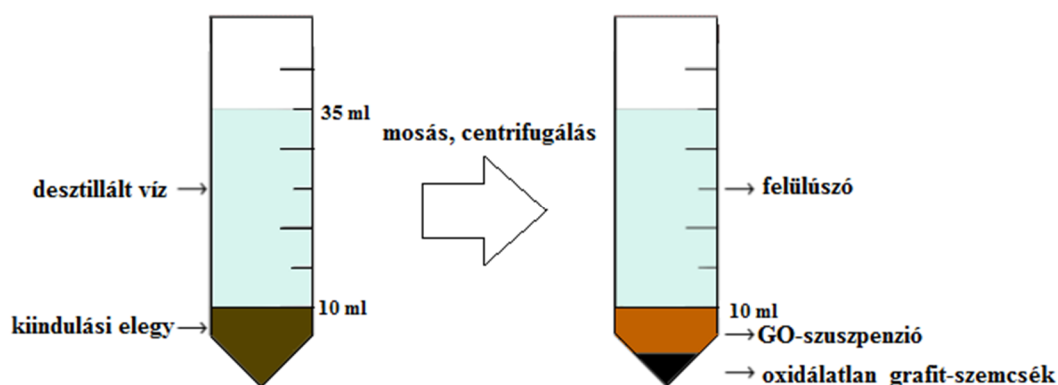


6. ábra. A minta elhelyezése

6. Eredmények

6.1. GO és rGO előállítása és jellemzése

A kiindulási szürke grafitból készített szuszpenzió feketés, a hidrogén-peroxid adagolását követően zöldes-sárga lett. A grafit oxidációja utáni vizes mosás során megnőtt a szuszpenzió viszkozitása. Ennek oka, hogy a GO savas jellegű oxigén tartalmú funkciós csoportjai a pH növekedése miatt deprotonálódnak. Az azonos töltések taszítása elősegíti a GO rétegek egymástól való eltávolodását, az exfoliációt. A centrifugálás után háromfázisú rendszert kaptam (7. ábra). A GO fázis elkülönítés utáni pH-ja 2 és 3 közé esett.



7. ábra. A tisztítás során kialakuló háromfázisú rendszer

A liofilizálással készített GO monolitok világosbarnák, igen könnyűek és pamutszerű tapintásúak. Felületükön szabad szemmel is megfigyelhetők nagyobb rések, pórusok. A termikus redukció során színük feketére változott. A kezelési hőmérséklet növelésével a kitermelés csökken (5. táblázat).

A kémiai redukció során a barnás szuszpenzió szintén fekete, száradás után fémes csillogású lett. A redukciós elegy pH-ja 13-14 körüli volt. A kitermelés a 300 °C-on hőkezelt mintáéval (trGO-300) megközelítőleg azonos (5. táblázat).

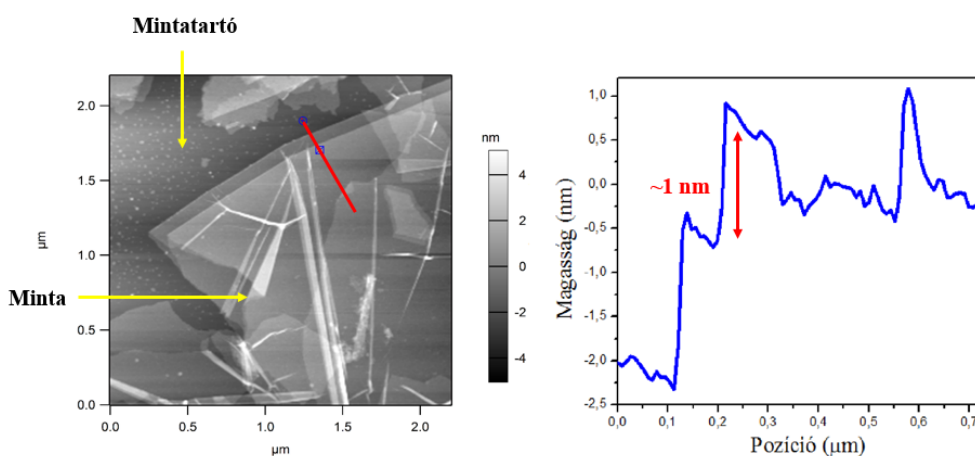
A GO és rGO szuszpenziók levegőn történő szárításával gyűrődésmentes, önhordó film kapható.

5. táblázat. Az rGO kitermelése az egyes mintáknál

Minta	Kitermelés (%)
trGO-300	50
trGO-600	39
trGO-900	20
crGO	47

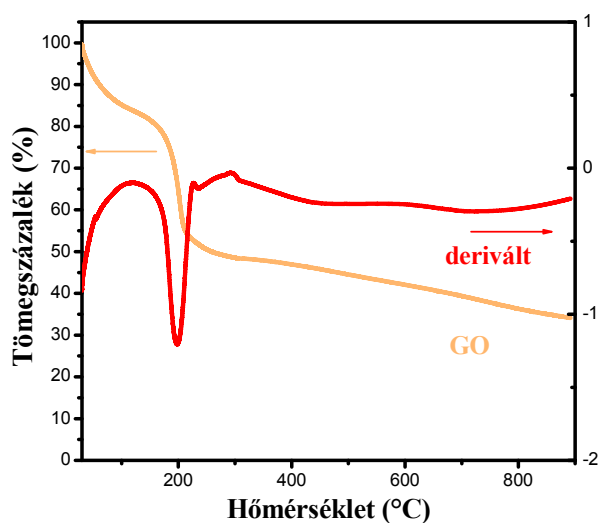
6.1.1. Morfológia

Az AFM felvételek alapján (8. ábra) megállapítható, hogy az általam előállított GO az irodalomból is ismert¹⁶ lemezes szerkezettel rendelkezik. Jól látható gyűrődések (fehérnek látszó vonalak) figyelhetők meg rajta, melynek oka az etanolból történő gyors száradás lehet. Solis-Fernandez és munkatársai azt tapasztalták, hogy a hordozó és a GO réteg kölcsönhatása nagy mértékben befolyásolhatja a mért rétegvastagságot. Ezért csak réteg-réteg kölcsönhatással rendelkező GO domének vastagságát vizsgáltam^{16,51}. Az irodalmi értékekkel megegyező 1 nm körüli vastagságot, tehát egyedi rétegeket találtam¹⁶. A lemezek laterális mérete széles tartományban változik, a felvételek alapján 10-50 μm között.



8. ábra. A grafén-oxidról készült AFM felvétel

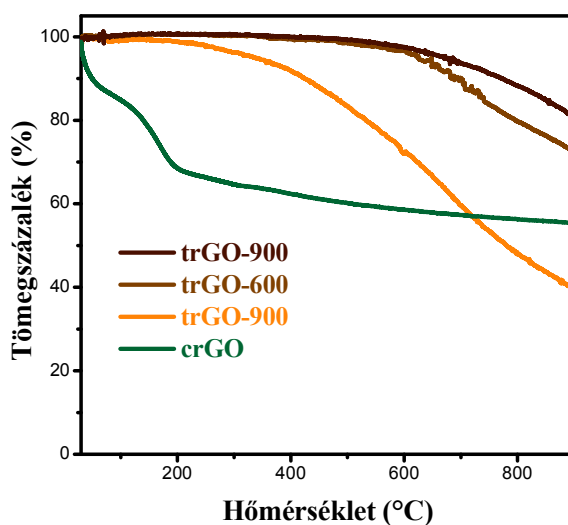
6.1.2. Termikus tulajdonságok



9. ábra. A GO termogramja és annak deriváltja

A funkciós csoportok intenzív bomlása miatt fokozott gázképződés jelentkezik kb. 300 °C-ig, így az alkalmazottnál gyorsabb felfűtés robbanáshoz is vezethet. Magasabb hőmérséklettartományban a tömegcsökkenés kisebb mértékű, így ott már magasabb fűtési sebesség használható

A 9. ábrán látható termodiagram alapján a GO tömegében 100 °C környékén ~20 % csökkenés figyelhető meg, mely a vízvesztésnek tulajdonítható. A hirtelen tömegcsökkenéssel járó termikus bomlás, amely az oxigén tartamú funkciós csoportok eltávozásával köthető össze, 132-257 °C tartományban játszódik le. A minta ezután folyamatosan veszít tömegéből, 900 °C-on a maradék tömeg 34 %. A derivált görbe csúcsmaximuma 202 °C-on van, amely egybevág az irodalmi adatokkal¹⁶



10. ábra. A redukált GO minták termogramjai

A hőkezelt minták tömege a redukció hőmérsékletétől függően ~300 ill. ~500 °C-ig állandó, majd monoton csökken (10. ábra). A hőkezelés hőmérsékletének emelkedésével nő a visszamaradó tömeg, mivel a funkciós csoportok nagy része már a termikus redukció során eltávozott (6. táblázat). Ezzel összhangban áll az is, hogy a nem hőkezelt minta esetén tapasztalható a legnagyobb tömegveszteség (~66%, 9. ábra).

6. táblázat. A redukált minták tömegcsökkenése termikus analízis és a redukció során

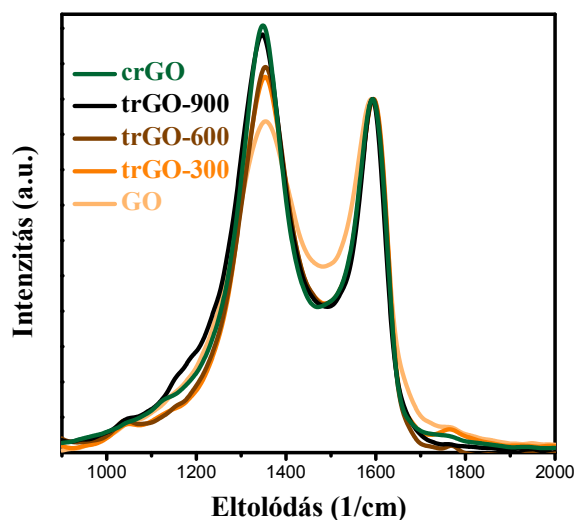
Minta	Tömegcsökkenés (%)	
	Termogravimetria	Redukció
GO	66	-
trGO-300	38	50
trGO-600	27,3	61
trGO-900	18,8	80
crGO	45	53

A crGO minta tömege csökken a legnagyobb mértékben (6. táblázat), amellett, hogy a redukció kitermelése a 300 °C-on hőkezelt mintáéval közel azonos. Így feltételezhető, hogy a kémiai kezelés során másfajta funkciós csoportok alakulnak ki, mint a termikus redukciónál és/vagy kevesebb funkciós csoport távozik.

Figueiredo és munkatársai megállapították, hogy a bomlás jellemző hőmérséklete összeköthető az eltávozó funkciós csoport jellegével⁵², *Pei* pedig a tömegcsökkenés mértékét a funkciós csoportok minőségével és elhelyezkedésével hozza összefüggésbe¹². Feltételezése szerint a lemezek belsejében és határain önmagukban található hidroxilcsoportok könnyen eltávoznak a szerkezet roncsolása, szénatom kiszakítása nélkül. A magasabb kötési energiájú karboxil- és epoxics csoportok mindenképpen kiszakítanak szénatomokat eltávozásukkor. Ha viszont a hidroxilcsoport szomszédos ezekkel, akkor a köztük lévő kölcsönhatásnak köszönhetően mindkettő könnyebben távozik a felszínről, szénatom eltávozása mellett. A GO-n található nagy mennyiségű funkciós csoport jelenléte tehát nem teszi lehetővé a kémiai szerkezet jellemzését csupán termikus elemzés útján, kiegészítő analitikai módszerek alkalmazása nélkül.

6.1.3. Kémiai szerkezet

A kémia szerkezet jellemzéséhez XPS-t, UV-Vis és Raman spektroszkópiát használtam.



11. ábra. A különböző GO és rGO minták Raman spektruma

A szénmintáknál, így a grafén és GO Raman-spektrumában is megjelenik a G-csúcs ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) és a D csúcs ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$). Előbbi a hatszöges grafitos szerkezetre, vagyis az sp^2 szénatomok számára utal. Utóbbit az sp^3 szénatomok mennyisége, tehát a grafén-lemezek hibahelyei (funkciós csoportok vagy szerkezeti hiba) és éleinek száma, azaz a domének laterális mérete befolyásolja⁵³. E két csúcs aránya jellemzi a grafén szerkezet tökéletességét.

A nehéz dekonvolúció miatt területük helyett, az irodalomban elterjedt módszer szerint, intenzitásukat használtam fel¹². A mintákról készült Raman spektrumokat a GO spektrumának G csúcsára normáltam. Mindegyiken megjelenik a várt D és G csúcs (11. ábra). Ezek pozícióit, a hozzájuk tartozó intenzitásokat és azok arányát (I_D/I_G) a 7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat. A különböző redukáltsági fokkal rendelkező GO minták D és G csúcsának adatai

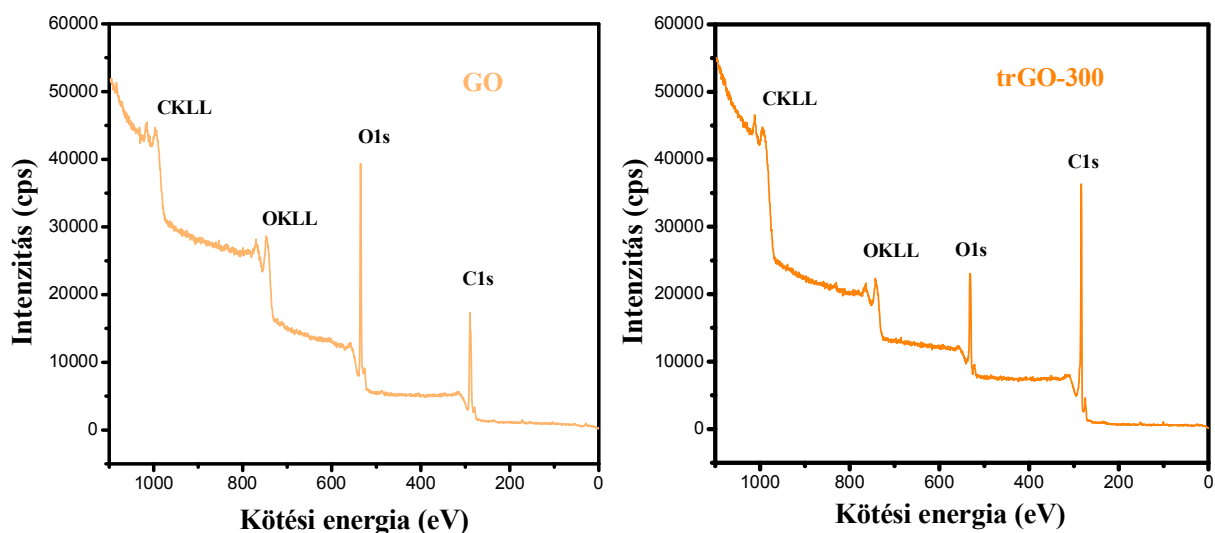
Minta	Eltolódás (1/cm)		I_D/I_G
	D csúcs	G csúcs	
GO	1355	1591	0,94
trGO-300	1353	1595	1,06
trGO-600	1354	1595	1,09
trGO-900	1346	1592	1,18
crGO	1348	1596	1,21

Meglepőnek tűnhet, hogy az I_D/I_G a termikus kezelés hőmérsékletének emelkedésével nő, hiszen a funkciós csoportok eltávozása miatt ennek ellenkezőjét várnánk. Feltételezhető azonban, hogy hőkezelés során az sp^3 szénatomok száma növekszik az sp^2 szénatomok számának rovására. A hőmérséklet növelésével a távozó funkciós csoportok mennyisége ugyanis növekszik, ami a grafén-lemezek egyre nagyobb mértékű tördelődését eredményezheti. A szabályos grafit szerkezet helyett létrejövő amorf szén-hálón a lemezek belsejében lévő sp^2 szénatomok egyre nagyobb hányadából lesz a széleken elhelyezkedő sp^3 szénatom⁵⁴.

Az XPS mérésnél a mintákat először áttekintő spektrummal vizsgáltam (12. ábra), amelyet a GO és a trGO-300 minta példáján szemléltetek. Ezeken láthatóak a szén- és az oxigénatom 1s elektronvonalához tartozó C1s és O1s, valamint a megfelelő Auger átmenetekhez tartozó CKLL és OKLL csúcsok. A C/O arányokat a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat. A kezeletlen, hőkezelt és kémiailag redukált GO minták C/O aránya

Minta	C/O arány (atom%/atom%)
GO	1,8
trGO-300	4,6
trGO-600	5,4
trGO-900	7,4
crGO	3,6



12. ábra. A GO és a 300 °C-on hőkezelt minta áttekintő spektruma

A C/O arány mindkét fajta redukció során nőtt a GO-hoz képest. Termikus redukció esetén a hőmérséklet emelésével nő, a trGO-900 mintánál az eredeti érték több mint háromszorosára. A kémiai redukció eredménye elmarad ezektől, de így is kétszeresre nő a C/O arány. A kémiai redukció során az XPS spektrumok későbbiekben bemutatott csúcsfelbontása alapján (13. ábra) nitrogénatom is épül be a szerkezetbe, valószínűleg a redukáló elegy ammóniatartalma miatt.

A crGO minta esetén a nitrogéntartalmat C/N aránnyal, az oxigén-és nitrogéntartalmat együttesen a C/heteroatom aránnyal jellemezhetjük, melyek értéke rendre 24,0 és 3,2. A C/O arány értelmezésénél leírt tendenciát a nitrogén jelenléte nem befolyásolja, viszont a kémiai szerkezetre biztosan nagy hatással van. Bertóti és kutatócsoportja GO-t kezelt nitrogén plazmával és azt találták, hogy a nitrogén atomok jellemzően nem az oxigén tartalmú funkciós csoportok helyére épülnek be, hanem a szénfelületet támadják, ily módon befolyásolják a hibahelyek számát⁵⁵. Bár az általam vizsgált rendszerben egészen más körülmények uralkodnak, nem zárható ki hasonló jellegű folyamat lehetősége.

A spektrumok 13. ábrán látható C1s csúcsainak részletesebb vizsgálata alapján a szén kötésiállapotairól nyertem információkat. A spektrumrészlet alakja mintánként igen különböző. A későbbiekben leírt bizonytalanságok miatt a felbontások csak tájékoztató jellegűek, ezért mennyiségi kiértékelést nem végeztem.

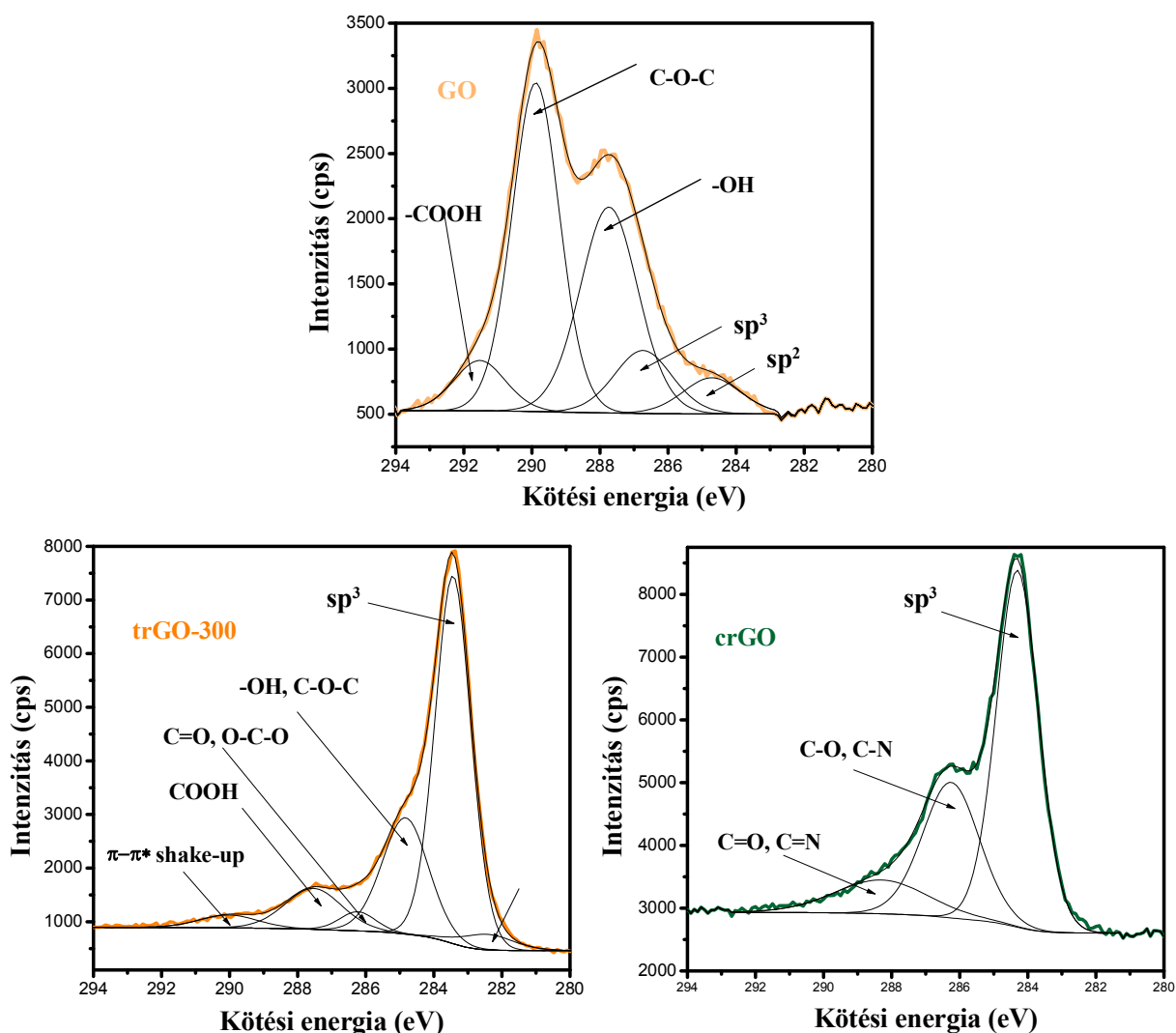
A GO spektruma a nagyfokú oxidáltság miatt nagyobb kötési energiáknál jelenik meg, mint a másik két mintáé. A spektrumnak csak kis hányada tartozik sp^2 és sp^3 állapotú szénatomokhoz. Az irodalom e két csúcs helyzetével kapcsolatban ellentmondásos, mert a mért kötési energiák értéke függ a gerjesztési körülményektől is. Az általunk használt Mg K α esetében jellemzően 284,4-284,8 eV tartományban jelenik meg a funkciós csoport nélküli szén jele⁵⁵. Az sp^3 csúcs jelét az sp^2 csúcsnál kb. 0,9 eV-tal magasabb kötési energia érték körül várjuk⁵⁶.

Más szerzők nem különböztetik meg a kétféle szerkezetet, csak a C=C kötést azonosítják⁵⁷. Munkám során 284 eV-nál az sp^2 , míg 284,8 eV-nál az sp^3 szerkezetet azonosítottam.

A GO C1s tartományaiban látható legjellemzőbb funkciós csoportok az epoxi és hidroxilcsoport, ami jól egyezik a *Lerf-Klinowski* modellel¹⁰. A redukált mintáknál ehhez képest láthatóan csökken az oxigén tartalmú funkciós csoportok száma. A magasabb hőmérsékleten kezelt minták C1s spektruma hasonló jellegű, mint a trGO-300 mintáé, de a funkciós csoportok mennyisége arányosan kisebb.

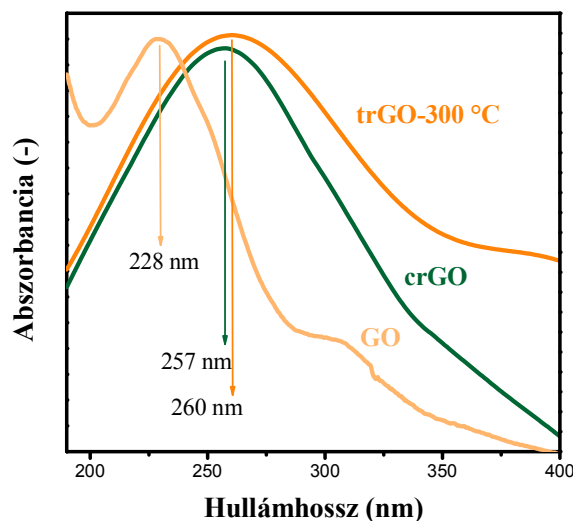
A crGO minta esetében ahol nitrogén és oxigén is jelen van, a csúcs felbontása bizonytalan, mert a két heteroatom által okozott kémiai eltolódások igen közel esnek egymáshoz. Így ebben az esetben a felbontás csak tájékoztató jellegű.

Összefoglalóan megállapítható, hogy a három mintában a heteroatom(ok)hoz kapcsolódó szénatomok mennyisége és a kötések fajtája jelentősen eltér egymástól.



13. ábra. A GO, a trGO-300 és a crGO minta C1s csúcsának felbontása

Az UV-Vis mérésnél a redukció következményeként az irodalom alapján vöröseltolódást vártam az rGO és GO minták között¹⁹. Valóban, a GO abszorbanca maximuma 228 nm hullámhossznál, míg a redukált mintáké ~260 nm-nél található (14. ábra). A hőkezelt minta nagyobb mértékű eltolódása egybevág az XPS mérésnél tapasztalt C/O arányokkal.



14. ábra. A nanorészecskék UV-Vis spektruma

Az összetétellel kapcsolatos mérési eredményeket összefoglalva elmondható, hogy hőkezelt minták között a C/O és I_D/I_G arány tekintetében viszonylag kismértékű, de monoton változás figyelhető meg. A hőkezelés hőmérsékletének emelésével magasabb C/O arány érhető el. A kitermelés drasztikusan csökken. A redukció eredményességére következtethetünk a C/O arányból, azonban az I_D/I_G arány, azaz a hibahelyek arányának növekedése összetett folyamatra utal. A kémiailag redukált minta a hőkezelttekhez képest kisebb C/O és nagyobb I_D/I_G aránnyal rendelkezik, amiből a GO-tól és a hőkezelt mintáktól is eltérő kémiai szerkezetre következtethetünk. A Raman-spektrumon látható D csúcs intenzitása nemcsak a funkciós csoportok mennyiségétől, hanem az egyéb szerkezeti hibáktól is függ. A funkciós csoportok eltávovása, amely a C/O arány növekedése alapján egyértelmű, a hőkezelés esetében vélhetően lemeztördelődést, a kíméletesebb körülmények között zajló kémiai redukciónál jellemzően szerkezeti hibahelyeket generál.

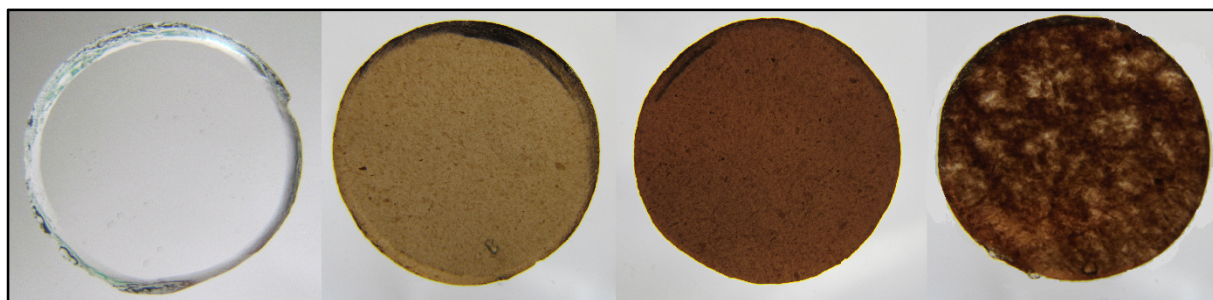
A termikusan redukált minták közül további kísérleteimhez a trGO-300-at használtam fel.

6.2. Kompozit gélek jellemzése

6.2.1. Vizuális megfigyelések

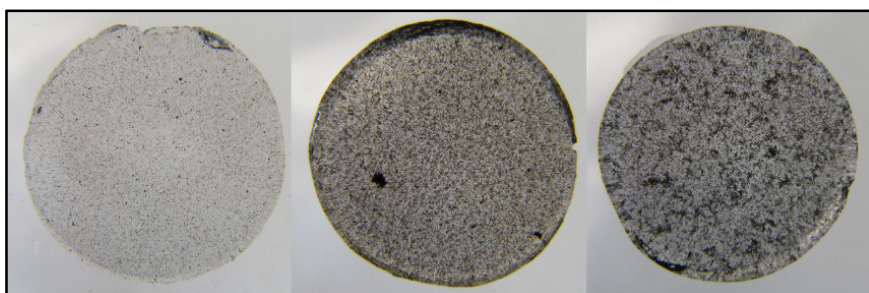
A töltőanyagot nem tartalmazó PNIPA gélek átlátszók. Könnyen töredeznek, a hőmérséklet növekedésének hatására összezsugorodnak, kifehérednek

A GO@PNIPA gélek könnyebben kezelhetők, rugalmasabbak, ellenállóbbak. A bevitt GO mennyiség növelésével sötétülő barna színűek és szabad szemmel is láthatóan kevésbé homogénné válik a nanorészecskék eloszlása.



15. ábra. A PNIPA, GO5@PNIPA, GO10@PNIPA és GO25@PNIPA korongok balról jobbra

A trGO szemcsék már kis koncentrációk esetén is csak nehezen oszthatók el a vizes prekursor elegyben. Kompozitjaik mechanikailag jóval gyengébbek, mint a töltőanyag nélküli, és a GO-tartalmú gélek. A crGO tartalmú gélek külső megjelenése hasonlít a trGO gélre, de könnyebben kezelhetők. Az rGO tartalmú gélek színe – amely a bevitt rGO mennyiségével sötétülő szürke – homogénebb, azonban kisebb aggregátumok fedezhetők fel bennük. Egyik kompozit rendszerben sem figyeltem meg ülepedést a gélesítés során.



16. ábra. A crGO3@PNIPA, crGO11@PNIPA és trGO12@PNIPA minták

A gélek készítésénél minden esetben azonos rGO szuszpenzióból szerettem volna kiindulni, azonban a redukált nanorészecskék szuszpendálhatósága különböző volt. Mindkét esetben a lehető legtöményebb stabil szuszpenzióval dolgoztam (trGO: 0,5 mg/ml; crGO: 1,2 mg/ml).

6.2.2. Makroszkopikus jellemzés

A 9. táblázatban a GO és redukált grafén oxid tartalmú gélek tömegduzzadás-fokát ($q_m = \frac{m_{gél}}{m_{száraz\ gél}}$) és rugalmassági modulusát foglaltam össze.

9. táblázat. A különböző gélek duzzadásfoka és modulusa

Minta	Duzzadásfok (-)	Modulus (kPa)
PNIPA	28,6±0,6	2,7±0,5
GO5@PNIPA	21,8±1,1	6,1±0,6
GO10@PNIPA	20,9±0,3	6,2±1,2
GO25@PNIPA	21,8±0,8	6,0±0,8
trGO12@PNIPA	38,7±4,2	1,7±0,02
crGO3@PNIPA	31,5±0,5	1,7±0,4
crGO11@PNIPA	31,2±2,2	2,4±0,3

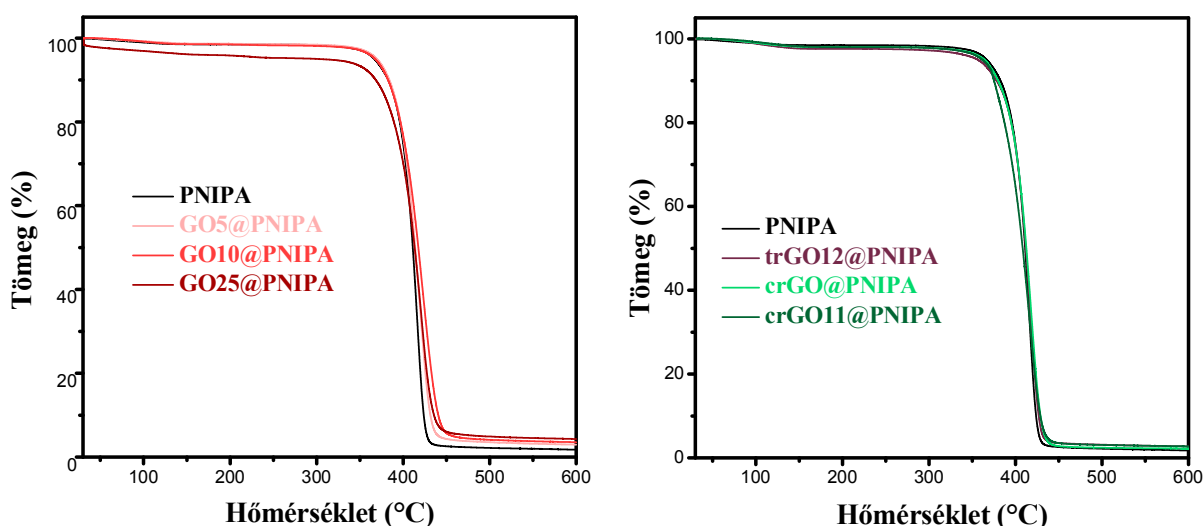
A GO tartalmú gélek duzzadásfoka csökken a PNIPA gélhez képest. Ennek lehetséges oka, hogy a lemezek gélmátrixba való részben fizikai, részben kémiai beékelődésükkel megváltoztathatják annak szerkezetét, a hidrofil/hidrofób részek arányát és kevesebb, a víz számára hozzáférhető térfogatot hagynak. A csökkenés mértéke nem arányos a töltőanyag-tartalommal. *Ma* és társai GO@PNIPA kompozit rendszereken az általunk is vizsgált GO koncentráció-tartományban növekedést tapasztaltak, majd nagyobb koncentrációk esetén kismértékű csökkenést figyeltek meg⁴⁴. Feltételezték, hogy a GO tartalom egy bizonyos ponton túli növelésével a lemezek eloszlása a gélen belül egyre kevésbé homogén, aggregátumok alakulnak ki (5. ábra). Tapasztalataik szerint a PNIPA hidrofil részei a víz helyett mindinkább a GO szemcsék hidrofil részeivel kerülnek kölcsönhatásba. Magas töltőanyag-tartalom esetén azonban a GO aggregátumokat képez, így a víz-PNIPA kölcsönhatás újra előtérbe kerülhet, azaz nő a duzzadásfok. Az általam vizsgált gélek jóval kisebb térhálósűrűséggel (~150) rendelkeznek, mint a *Ma* csoportja által készítették (~35), így a leírt hatások vélhetően más nanorészecske-tartalomnál lesznek jellemzőek, ez magyarázhatja az ellentétes trendet.

Az rGO tartalmú gélek mindegyikének nőtt a duzzadásfoka az eredeti PNIPA és a GO-tartalmú gélekhez képest. A két crGO tartalmú minta között nincs szignifikáns különbség. A 8. táblázat adatai alapján, a redukció során a funkciós csoportok mennyisége jelentősen csökkent a GO-hoz képest és megváltozik a reakcióképességük is gyökös polimerizációs viszonyok között. Összességében csökkenhet a térhálópontok sűrűsége. A trGO12@PNIPA kiemelkedően nagy duzzadásfoka is erősíti ezt a megállapítást, hiszen kevesebb funkciós csoport marad rajta a redukció után, mint a crGO-n (8. táblázat). Az rGO befoghatja a gyökök egy részét, csökkentve a gyökös polimerizáció hatásosságát.

A modulus értékek a GO bevitelével növekednek, amely alátámasztja a fizikailag és kémiai is beépülő nanorészecskék erősítő hatását (23. ábra). A mért értékek telítésbe hajlanak, a koncentráció növelésével itt sem tapasztalható jelentős változás. Az rGO ezzel szemben a modulus csökkenését eredményezte a töltőanyagmentes PNIPA-hoz képest. Ez összefügg a duzzadásfoknál tapasztaltakkal: a kevesebb kölcsönhatás miatt valószínűleg nem tud érvényesülni az erősítő hatás, a lemezek beékelődése után kialakuló lazább szerkezet pedig szintén gyengítheti a kompozit mechanikai tulajdonságait. A redukált részecskék csökkent hidrofilitásuk miatt aggregálódhatnak, így nem tudják individuálisan kifejteni erősítő hatásukat.

A GO tartalomnak és a nanorészecske-mentes PNIPA esetén a keresztkötő-sűrűségnek a duzzadásfok és modulus értékekre gyakorolt hatása hasonló²⁸. Tapasztalataink alapján azonban a GO önmagában az alkalmazott körülmények között nem alakít ki elegendő kémiai keresztkötést a NIPA-val, a gélképzéshez mindenképpen szükség van a BA-ra.

6.2.3. Termikus tulajdonságok



17. ábra. A GO (bal oldal) és rGO (jobb oldal) tartalmú gélek TGA görbői

A gérendszerokről felvett TG görbék lefutása minden esetben a PNIPA-hoz hasonló (17. ábra), tehát a kompozitok termikus viselkedését a „többségi” gélmátrix határozza meg. A GO tartalomtól függően a kompozitok tömege 310-330 °C-ig állandó, ekkor indul meg a hirtelen tömegcsökkenés, és jellemzően ~440 °C-ig tart. A termikus stabilitás jóval elmarad a GO-hoz képest (9. ábra, 6. táblázat) a maradó tömeg minden esetben 6 % alatt van (10. táblázat).

A gélek összetételét valamint a PNIPA (1,76 m/m%, 17. ábra) és a kiindulási GO minta 600 °C-ig tartó hőkezelés után visszamaradó tömegét (42 m/m%, 9. ábra) felhasználva kiszámítható az elméleti visszamaradó tömeg az egyes mintákra (10. táblázat). Ugyanez

kiszámítható a 10. ábra alapján a trGO (72,5 m/m%) és crGO (58 m/m%) nanorészecskék tömegcsökkenésének felhasználásával a trGO-PNIPA és crGO-PNIPA gélekre is.

10. táblázat. A TGA során megmaradó tömegek a különböző mintákból

Minta	Nanorészecske tartalom (mg/g)	Visszamaradó tömeg (%)		Eltérés (%)
		elméleti	valós	
PNIPA	0	1,76	1,76	0
GO5@PNIPA	5,2	1,97	2,95	0,98
GO10@PNIPA	10,3	2,17	3,53	1,36
GO25@PNIPA	25,5	2,76	4,30	1,54
trGO12@PNIPA	12,3	2,62	2,75	0,13
crGO3@PNIPA	3,7	1,96	2,10	0,14
crGO11@PNIPA	11,1	2,37	2,75	0,38

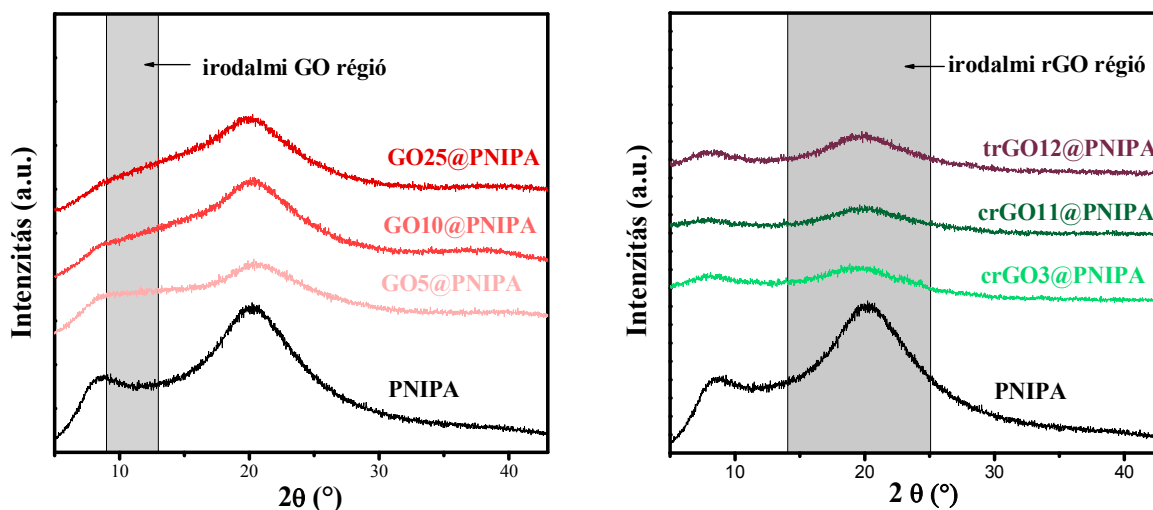
Az elméleti és valós visszamaradó tömeg közti eltérés növekszik a GO tartalom növekedésével. Feltételezhető, hogy a GO lemezek és a gél mátrix között hidrogénhidakon kívül kémiai kötések is kialakulnak, így a mérés során eltávozó funkciós csoportok mennyisége csökken. A visszamaradó tömeg eltérése a számítotthoz képest a bevitt GO függvényében nem lineárisan nő. A GO részecskék nagyobb koncentrációnál feltehetően mindinkább egymással kerülnek kölcsönhatásba, így a fenti hatás egyre kevésbé érvényesül.

Az rGO tartalmú géleknél az eltérés a GO-tartalmúakénál tapasztaltaknál jóval kisebb. Ennek oka lehet, hogy a redukció következményeként lecsökkent funkciós csoport-mennyiség miatt a lemezek hajlamosak aggregálódni, ami a GO-nál leírtakhoz hasonló hatással bír.

6.2.4. Szerkezet

A géلكompozitok szerkezetének vizsgálatához Raman spektroszkópiát és röntgendiffrakciót használtam.

A PNIPA amorf hátteret ad az XRD diffraktogramon, két diffúz „csúccsal”. Ezek maximuma 10 és 20°-nál található (18. ábra). A kompozitok görbéin ugyanezen szögeknél látszanak maximumok, jóval kisebb intenzitással. Az irodalom szerint a GO ebben a tartományban éles csúcsot ad¹⁶. Mivel a vizsgált mintákban ilyen jelet nem tapasztaltam, feltételezhető, hogy a GO lemezek nem képeznek párhuzamos (grafitszerű) aggregátumot, hanem rendezetlenül, individuálisan helyezkednek el a gélmátrixban. Az rGO tartalmú géleknél 10°-nál nagyobb 2θ értéknél várnánk éles csúcsot¹², azonban ez szintén elmarad (18. ábra).



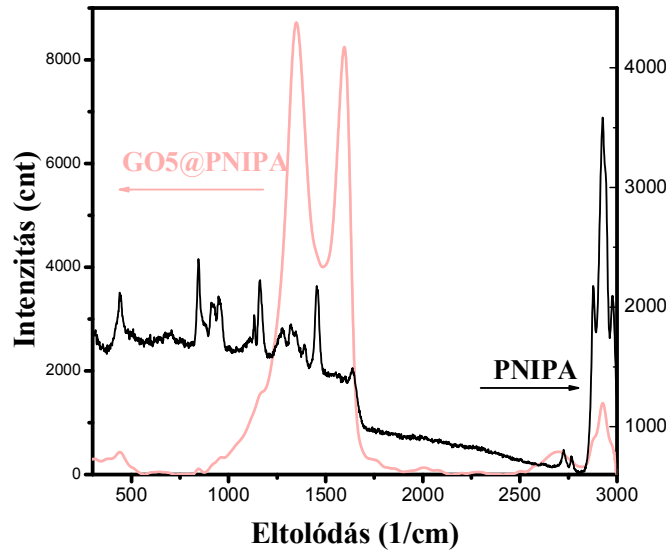
18. ábra. A GO (bal) és rGO (jobb) tartalmú gélek XRD diffraktogramja

A Raman spektrumokon a kompozitokban lévő GO részecskék jele dominál a PNIPA mátrixhoz képest. Szemléltetésképpen a GO5-PNIPA és a töltőanyagmentes PNIPA spektrumát mutatom be (19. ábra). A D és G csúcsok pozíciójára nincs hatással a gélmátrix, azok megegyeznek a nanorészecskék felvételein tapasztaltakkal (11. ábra).

11. táblázat. A vizsgált minták Raman spektrumainak adatai

Minta		Eltolódás (1/cm)		I _D /I _G
		D-csúcs	G-csúcs	
Részecske	GO	1354,6	1591,1	0,94
Gél	GO5@PNIPA	1349,4	1596,7	1,06
	GO10@PNIPA	1348,1	1599,3	1,07
	GO25@PNIPA	1353,4	1590,0	0,99
Részecske	crGO	1348,1	1596,2	1,21
Gél	crGO3@PNIPA	1338,7	1610,0	1,29
	crGO11@PNIPA	1346,7	1600,7	1,23
Részecske	trGO-300	1353,3	1595,0	1,06
	trGO12@PNIPA	1350,7	1599,3	1,12

Az intenzitásarány a crGO3-PNIPA és crGO11-PNIPA gél esetében közel megegyezik a crGO, a GO tartalmú géleknél pedig kismértékben változik nanorészecskénél mérthez képest. Nincs tendencia a nanorészecske koncentráció és az I_D/I_G változása között (11. táblázat). Ebből arra következtethetünk, hogy a GO és rGO lemezek jelenléte és a gélmátrixszal esetlegesen létrejött kölcsönhatások nem változtatták meg a nanorészecskék kémiai szerkezetét.

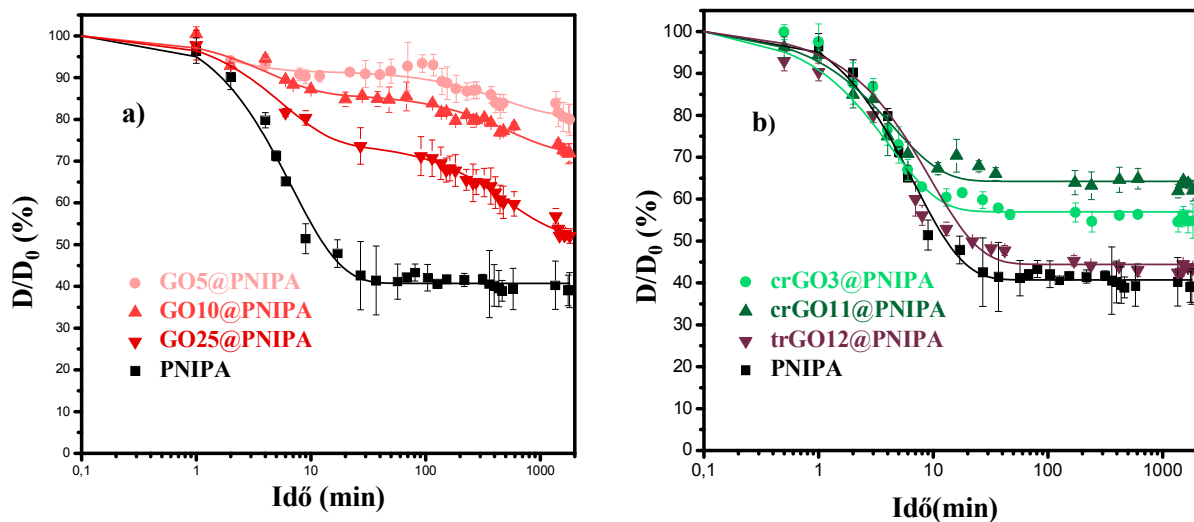


19. ábra. A GO-PNIPA Raman spektruma a PNIPA-hoz képest

6.2.5. Reszponzív viselkedés

A gélek rezponzív viselkedésének megismeréséhez vizsgáltam a hőmérséklet indukált zsugorodás kinetikáját.

A PNIPA és rGO-PNIPA rendszerekre exponenciális csökkenő függvényt illesztettem, melynek alakja: $y = y_0 + A_1 * e^{-x/t_1}$ ⁵⁸ A GO-PNIPA kompozitok esetén két inflexió jelentkezik a görbén, így ezek esetében $y = y_0 + A_1 * e^{-x/t_1} + A_2 * e^{-x/t_2}$ függvényt illesztettem. Ahol y_0 a zsugorodási kísérlet végén elért méret, t_1 és t_2 illesztett időállandók, A_1 és A_2 pedig illesztési konstansok. Az illesztési paramétereket a 12. táblázatban foglaltam össze.



20. ábra Hőmérséklet indukált zsugorodás kinetikája GO@PNIPA (a) és rGO@PNIPA (b) kompozitokon

12. táblázat A töltőanyagmentes, GO és rGO tartalmú PNIPA gélek hőmérséklet indukált zsugorodás kinetikájára illesztett paraméterek

Minta	y_0 (%)	A_1	t_1 (min)	A_2	t_2 (min)	R^2
PNIPA	40,7	62,9	6,8	-	-	0,987
GO5@PNIPA	80,6	11,0	2,0	6,9	475,9	0,8980
GO10@PNIPA	71,8	14,3	4,3	13,9	543,4	0,9992
GO25@PNIPA	49,3	27,5	6,0	24,0	854,7	0,9926
trGO12@PNIPA	44,4	55,6	9,4	-	-	0,9999
crGO3@PNIPA	57,0	43,0	4,2	-	-	0,9981
crGO11@PNIPA	64,3	35,7	4,4	-	-	0,9981

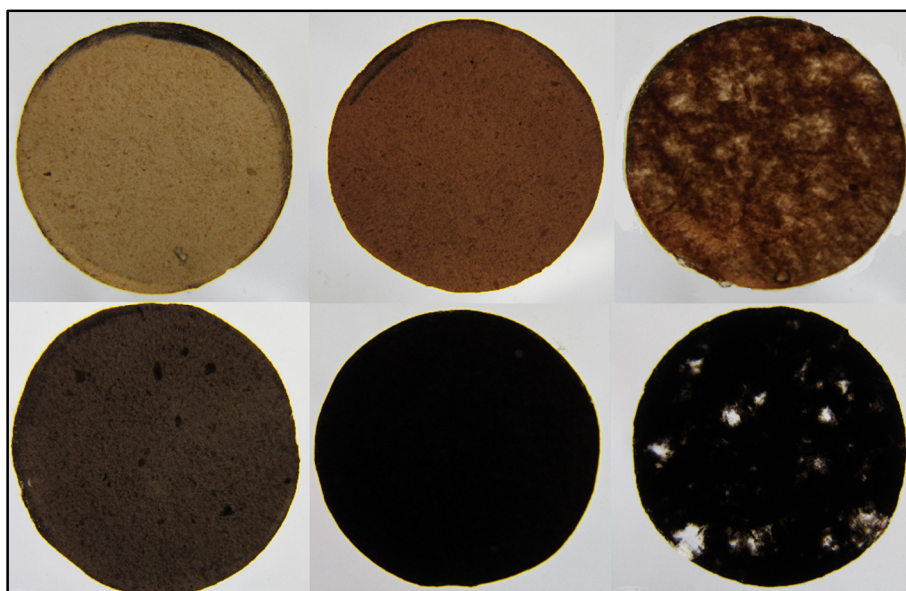
A 20. ábra alapján elmondható, hogy míg a GO-tartalmú gélek hősokk által indukált zsugorodása igen eltérő, az rGO tartalmú gélek rezponzív viselkedése nagyon hasonlít a töltőanyagmentes PNIPA-n tapasztaltakra. A PNIPA esetében egyetlen lépcső figyelhető meg. Ennek időállandója a gélrendszer fázisátalakulására jellemző. A GO tartalmú géleknél felvett görbe lefutása kétlépcsős, így valószínűleg kétféle folyamat is jelen van a relaxáció során. A nagyjából szabadon mozgó gélmátrix zsugorodásához rendelhető kisebb időállandó közel esik a töltőanyagmentes PNIPA-éhoz. A hosszabb időállandó a GO illetve a GO-hoz esetleg kapcsolódó láncok, illetve a fizikailag beékelődött nanorészecskék átrendeződésének lassabb mozgását jellemezheti. Ez utóbbi a GO tartalommal arányosan nő.

Az rGO@PNIPA kompozitoknál ugyancsak egy lépcső látható. Az időállandók nagyon közel esnek a PNIPA-nál meghatározotthoz. Fontos különbség azonban, hogy míg y_0 értékét a trGO érdemben nem változtatja meg, addig a crGO tartalmú géleknél y_0 értéke nő a töltőanyag-tartalom növekedésével, azaz a zsugorodás mértéke csökken.

6.3. Az utólagos redukció leírása

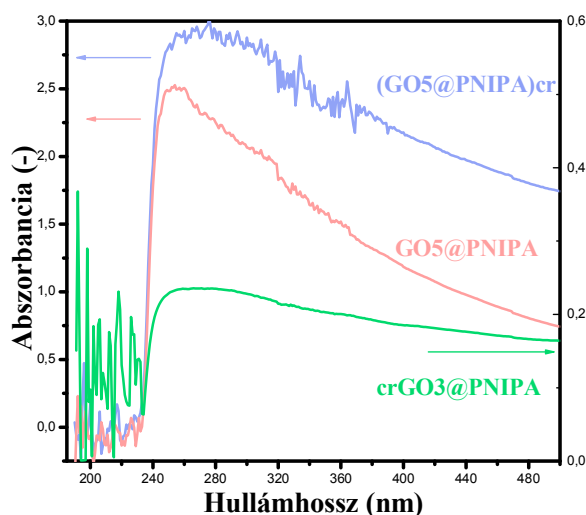
6.3.1. A redukció kvalitatív jellemzése

A redukálószerrel kezelt PNIPA, GO5@PNIPA, GO10@PNIPA és GO25@PNIPA gélek közül a PNIPA színében nem látható változás, így ezt nem mutatom be a 21. ábra. A többi minta színe sötétül. A C-vitamin tehát nem okozott szemmel látható változást a PNIPA szerkezetében, a GO tartalmat azonban egyértelműen redukálta. A gélek kezelhetősége, rugalmassága nem változott. Feltételezhető, hogy a lúgos redukáló közegben a GO deprotonált funkciócsoportjainak elektrosztatikus taszítása elősegíti az összetapadó GO rétegek szeparációját és jobb hozzáférhetőséget biztosít a redukálószernek^{59,60} Emiatt az aggregátumokat is tartalmazó, nagyobb GO tartalmú géleknél is lejátszódhat a redukció.



21. ábra. A $GO5@PNIPA$, $GO10@PNIPA$ és $GO25@PNIPA$ gélek a C-vitaminos kezelés előtt (felső sor) és után (alsó sor). Jól látható a kezdeti barnás helyetti feketés szín megjelenése

A jelenséget UV-Vis spektroszkópiával is vizsgáltam. A spektrumokat $PNIPA$ referencia mellett vettem fel, így azok a nanorészecskéket jellemzik. Az önállóan mért nanorészecskék esetében már tapasztalt (14. ábra) vöröseltolódást itt is megjelent. A 22. ábrán a $GO5@PNIPA$ és az ennek utólagos redukciójával nyert ($GO5@PNIPA$)_{cr} minták spektrumát vetem össze a hasonló összetételű, de előre redukált rGO-ból készült $crGO3@PNIPA$ gélével. Mivel GO jele kis koncentrációk esetén is nagyon intenzív, így szemléltetésképpen csak a $GO5@PNIPA$ és ($GO5@PNIPA$)_{cr} minták spektrumát mutatom be (22. ábra).



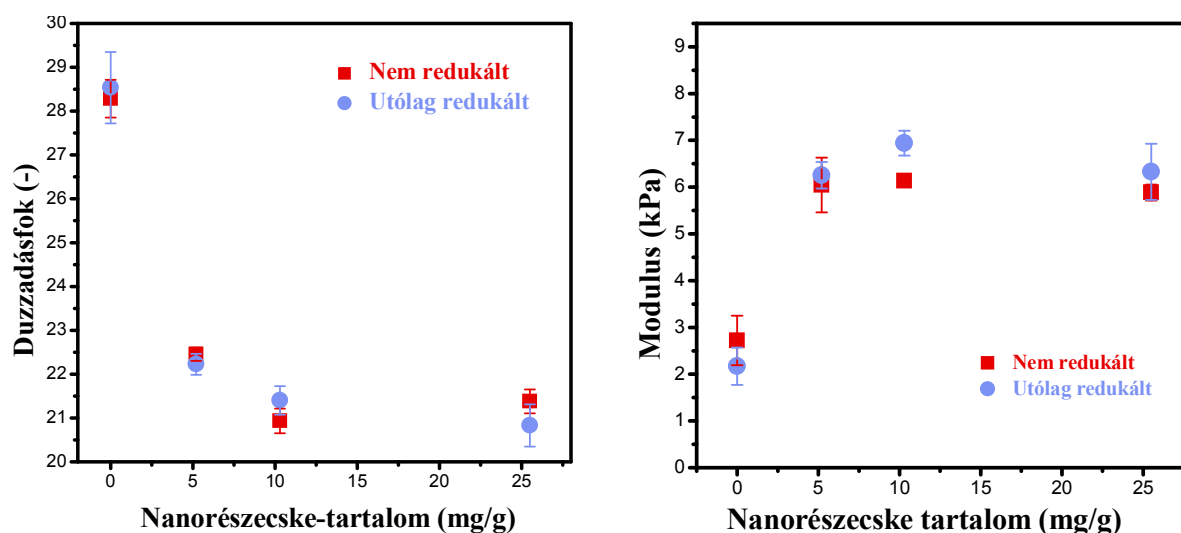
22. ábra. A $GO5@PNIPA$ és ($GO5@PNIPA$)_{cr} UV-Vis spektruma

A GO5@PNIPA minta esetében 254 nm-nél látható csúcs aszimmetrikus. A (GO5@PNIPA)cr gélnél a csúcspozíció pontosan már nem olvasható le, mivel az abszorbancia nagymértékben megnő, a csúcs kiszélesedik. Ez utalhat arra, hogy a redukció során megszűnnek aggregátumok, így a készülék több egyedi nanorészecskét észlel. Ugyanezt a hatást váltaná ki a lemezek tördelődése, ami azonban a redukció enyhe körülményei miatt kevésbé valószínű.

A spektrumok lecsengő szakasza párhuzamos, így a csúcspozíció vélhetően nem változott érdemben a C vitamínos kezelés alatt.

A hasonló nanorészecske tartalmú, rGO-val készített crGO3@PNIPA minta abszorbanciája jóval kisebb a (GO5@PNIPA)cr-énál. A nanorészecskék aszkorbinsavas kezelése tehát más hatással jár az önálló és a gélen belüli, utólagos redukció során.

6.3.2. Makroszkopikus jellemzés

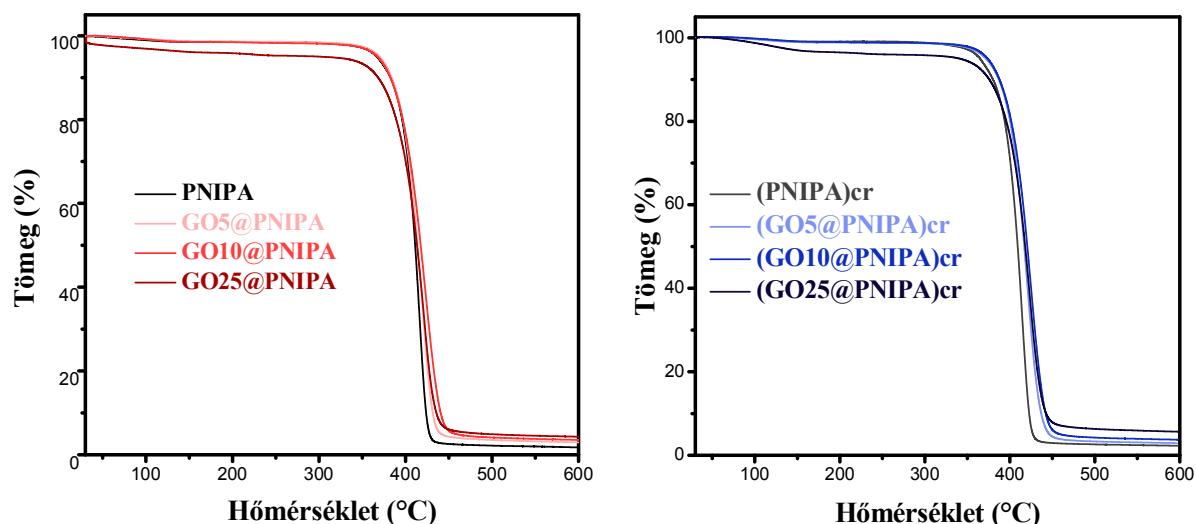


23. ábra. Az utólagosan redukált gélek duzzadásfokának és modulusának összevetése a nem redukált gélekkel

Az utólagosan redukált gélek duzzadásfoka hasonló tendencia szerint változik a nanorészecske tartalom függvényében, mint az eredeti géleké (23. ábra). Kismértékű eltérések tapasztalhatóak, azonban ezek nem szignifikánsak.

A modulus a töltőanyagmentes gél kivételével minden esetben kismértékben növekszik. 5,2 mg/g és 25,5 mg/g GO tartalom mellett ez a változás nem szignifikáns, 10,3 mg/g esetében viszont igen. A kémiai kezelés tehát nem rontja a kompozit rendszerek makroszkopikus tulajdonságait, a köztes koncentráció-tartományban (10,3 mg/g) kismértékben javítja is

6.3.3. Termikus tulajdonságok



24. ábra. A nem redukált (bal) és utólagosan redukált (jobb) GO tartalmú gélek termogramjai

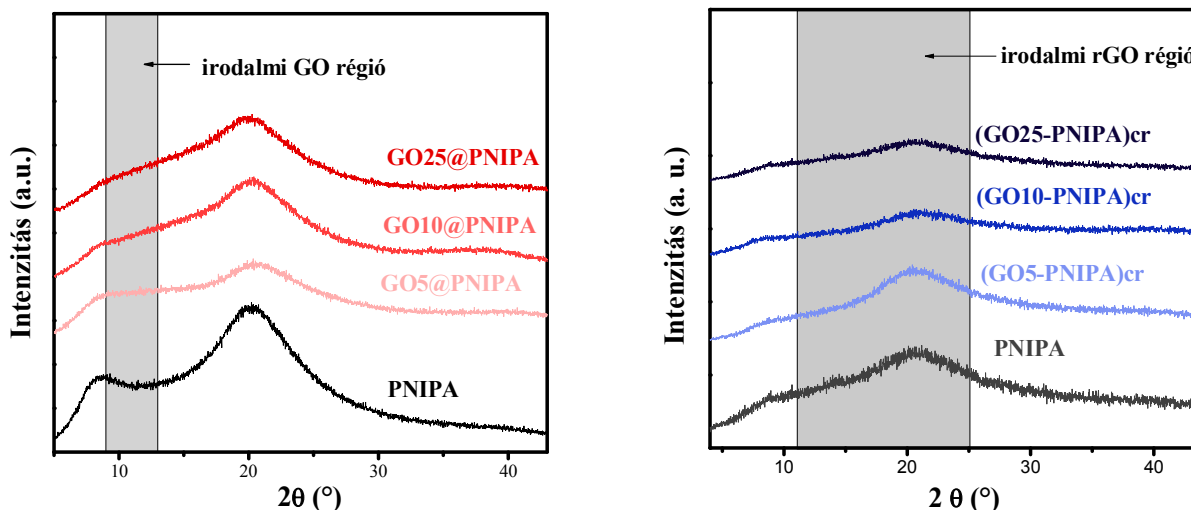
A termikus bomlás ugyanolyan lefutású, mint az eredeti géleknél, tehát a termikus viselkedést az utólagos redukció után is a gélmátrix határozza meg. A gélszerkezetek hirtelen tömegcsökkenése kicsivel magasabb hőmérsékleten, jellemzően ~350 °C-450 °C között zajlik (24. ábra). A visszamaradó tömegek kisebbek, körülbelül 1 %-kal. Ezek lehetséges oka, hogy a C-vitamin hatással van a PNIPA szerkezetére. Karpushkin a PNIPA-hoz hasonlóan BA-val keresztkötött 2-akrilamido-2-metilpropánszulfonát hidrogél degradációját vizsgálta C-vitamin oldatban. Azt találta, hogy a redukálószer BA-val való reakciója következtében roncsolja a gél szerkezetét, ami a duzzadásfok növekedéséhez vezethet, 9-es pH-jú közegben viszont már nem jelentkezik a szerkezet eróziója⁶¹. Az általam használt lúgos közegben nem tartom valószínűnek a roncsolódást, de nem zárható ki teljesen, mivel a pH hatását nem vizsgáltam. A 6.1.2. pontban leírtakhoz hasonlóan itt is kiszámítható a kompozitok elméleti visszamaradó tömege.

13. táblázat. A TGA során megmaradó tömegek a különböző mintákból

Minta	Nanorészecske tartalom (mg/g)	Visszamaradó tömeg (%)		Eltérés (%)
		elméleti	valós	
GO5@PNIPA	5,2	1,97	2,95	0,98
GO10@PNIPA	10,3	2,17	3,53	1,36
GO25@PNIPA	25,5	2,76	4,30	1,54
cr(GO5@PNIPA)	5,2	1,97	2,95	0,98
cr(GO10@PNIPA)	10,3	2,05	2,91	0,86
cr(GO25@PNIPA)	25,5	2,17	3,53	1,36

Az utólagos redukció hatására a kompozit gélek elméleti és valós visszamaradó tömeg közötti eltérés csökkent (13. táblázat). Ez szintén a C-vitamin és a PNIPA esetleges reakciójával hozható összefüggésbe. Ezenkívül a GO lemezek a kezelés után kevesebb funkciós csoporttal rendelkeznek, így a mérés során eltávozó csoportok mennyisége csökken.

6.3.4. Szerkezet



25. ábra. Az utólagosan redukált és nem redukált gélek XRD diffraktogramja

Az XRD diffraktogramok lefutását a nem redukált gélekhez hasonlóan itt is a PNIPA amorf háttere határozza meg (25. ábra). A PNIPA esetében előzőleg tapasztalt 10° környéki „csúcs” nem látható a redukált minták esetében, az itt is megjelenő 20° -os mellett. Ez szintén a PNIPA és a redukálószer kölcsönhatásával hozható összefüggésbe. A kompozit gélekhez tartozó görbék maximumának helyzete nem változott, így megállapítható, hogy a redukció során sem alakult ki a nanorészecskék rendezettsége a gél-mátrixon belül, a crGO lemezek nem aggregálódtak.

A D és G csúcs pozíciókat és az intenzitásarányokat a 14. táblázatban foglalom össze.

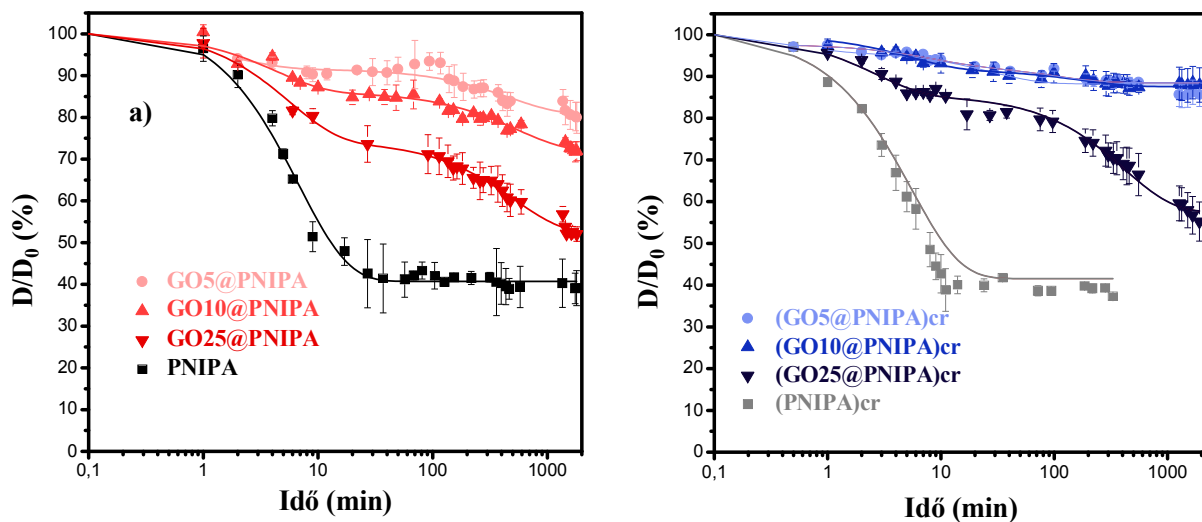
14. táblázat. Az utólagosan redukált és a nem redukált gélek Raman adatainak összehasonlítása

Minta	Eltolódás (1/cm)		I _D /I _G
	D csúcs	G csúcs	
GO5@PNIPA	1349,4	1596,7	1,06
GO10@PNIPA	1348,1	1599,3	1,07
GO25@PNIPA	1353,4	1590,0	0,99
(GO5@PNIPA)cr	1344,1	1600,7	1,17
(GO10@PNIPA)cr	1344,1	1598,0	1,10
(GO25@PNIPA)cr	1344,1	1598,0	1,76

Az I_D/I_G arány a (GO5@PNIPA)cr esetén kismértékben növekszik a GO5@PNIPA-hoz képest, a (GO10@PNIPA)cr és GO10@PNIPA-nál megközelítőleg azonosak, míg a (GO25@PNIPA)cr esetén az I_D/I_G nagyobb. A növekedés tehát nem szisztematikus, így feltételezhető, hogy többféle folyamat párhuzamos lejátszódása okozza. A kimagasló I_D/I_G oka lehet, hogy nagyobb nanorészecske tartalom statisztikailag nagyobb „támadási felületet” jelent a Raman spektrométer lézernyalábja számára. Ugyancsak a magas töltőanyag-tartalom következtében a lemezek egymásra torlódhatnak, így „gyűrődések” keletkeznek rajtuk, amelyek az élekhez hasonlóan, hibahelyként funkcionálnak. Hibahelyeket hozhatnak létre a redukáló közegben jelenlévő ammóniából beépülő nitrogén atomok is.

6.3.5. Reszponzív viselkedés

Az utólagos redukálás nem befolyásolja a gélek hőmérséklet indukált zsugorodásának jellegét (26. ábra). A PNIPA esetében a kezelés után is nagyon hasonló maradt a görbe lefutása, az illesztett paraméterekben sincs szignifikáns változás. Azt utólagosan redukált gélekre is a 6.2.5. pontban ismertetett függvényt illesztettem, az illesztési paramétereket a 15. táblázatban mutatom be.

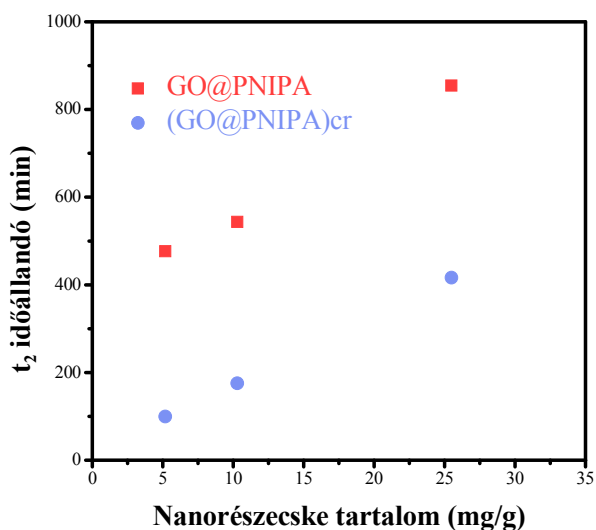


26. ábra. Hőmérséklet indukált zsugorodás kinetikája GO@PNIPA és rGO@PNIPA kompozitokon

15. táblázat. A töltőanyagmentes, GO tartalmú és utólagosan redukált PNIPA gélek hőmérséklet indukált zsugorodás kinetikájára illesztett paraméterek

Minta	y ₀ (%)	A ₁	t ₁ (min)	A ₂	t ₂ (min)	R ²
PNIPA	40,7	62,9	6,8	-	-	0,9870
GO5@PNIPA	80,6	11,0	2,0	6,9	475,9	0,8980
GO10@PNIPA	71,8	14,3	4,3	13,9	543,4	0,9992
GO25@PNIPA	49,3	27,5	6,0	24,0	854,7	0,9926
(PNIPA)cr	41,6	58,4	5,6	-	-	0,9999
(GO5@PNIPA)cr	88,5	4,8	7,8	4,5	99,2	0,9871
(GO10@PNIPA)cr	87,5	8,3	5,3	4,2	175,3	0,9945
(GO25@PNIPA) cr	57,5	14,5	2,6	28,0	416,0	0,9921

Az utólagos redukció hatására minden esetben csökken a zsugorodás mértéke, azonban a nanorészecske koncentrációjától való függés nem változik (27. ábra).



27. ábra. A t₂ időállandók függése a nanorészecske tartalomtól

Az utólagos redukció hatására jelentősen csökkent a kompozit rendszerek t₂ időállandója (27. ábra), a relaxáció gyorsabb. A kémiai kezelés során eltávolított funkciós csoportok miatt a GO lapokhoz feltehetően kevesebb ponton tudnak kapcsolódni a polimerláncok, a mozgás felgyorsul. Mindkét esetben megközelítőleg egyenesen arányosan növekszik a hosszabb időállandó a nanorészecske tartalommal.

7. Összefoglalás

A termoreszponzív poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPA) pl. a szabályozott gyógyszerhatóanyag-leadásra vagy szenzorikai célokra történő alkalmazását előnyös tulajdonságai (pl. rezszponzivitás, biokompatibilitás, rugalmasság) ellenére korlátozzák gyenge mechanikai tulajdonságai. A megoldást kompozit rendszerek jelenthetik. Napjaink elterjedten vizsgált töltőanyagai a különböző szén nanorészecskék. Közülük is kiemelkedik a grafén, mivel rendkívüli mechanikai és hővezető tulajdonsága és speciális kémiai szerkezete révén a rezszponzív tulajdonságok skáláját is bővítheti. Hátránya, hogy vízben nehezen diszpergálható, ellentétben a grafén-oxiddal (GO), amelyből könnyen állítható elő stabil vizes szuszpenzió. Számos redukációs lehetőség áll rendelkezésre, melyek során a GO-ból közel grafén-szerkezetű redukált grafén-oxidot (rGO) kapunk.

Dolgozatomban a redukált grafén-oxid tartalmú rezszponzív PNIPA hidrogélek (rGO@PNIPA) előállítási lehetőségeit vizsgáltam. Kísérleteimhez a grafit kémiai exfoliációjával általam előállított és jellemzett nanorészecskéket használtam. Fizikai (termikus) és egy kéméletes kémiai (L-aszkorbinsavas) redukációs módszert vizsgáltam. XPS és Raman spektroszkópiás vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a két módszer eltérő tulajdonságú rGO-t eredményez és mindkét eljárás a nanorészecskék aprózódását eredményezi. A termikus eljárás kitermelése kisebb, és a kapott termék vízben nehezebben diszpergálható.

XRD, termogravimetriás, UV-Vis, és Raman spektrometriás mérések alapján összehasonlítottam a termikus és kémiai úton nyert rGO-val készült rGO@PNIPA géلكompozitok kémiai tulajdonságait. Vizsgáltam az rGO koncentráció hatását a rugalmas és a duzzadási viselkedésre (Young-modulus, tömegduzzadás-fok).

Megállapítottam, hogy a nanorészecskék az rGO@PNIPA hidrogél kompozitokban rendezetlenül helyezkednek el. A kísérleti eredmények arra utalnak, hogy míg GO esetén csak a koncentráció növelésével képződnek aggregátumok, a crGO és trGO már a kis koncentrációnál is aggregátumokként épül a szerkezetbe, rontva a makroszkopikus tulajdonságokat. Az XRD eredmények szerint grafityszerű rendezettség egyik esetben sem alakul ki. A tömegduzzadás-fokot növelte, a rugalmassági modulust kis mértékben csökkentette az rGO tartalom. Az UV-Vis- és Raman-spektrumok valamint a termogravimetriás görbék a nanorészecske és a polimer között kialakuló kölcsönhatás(ok)ra utalnak. Ezek jellegét és mértékét további vizsgálatokban kívánom felderíteni.

Új módszert dolgoztam ki rGO@PNIPA kompozitok előállítására. Kihhasználva a GO vizes szuszpenziójának stabilitását, a GO@PNIPA géلكompozitot utólagosan redukáltam lúgos közegben az L-aszkorbinsavval. Az utólagos redukció eredményes volt, melyet a vizuális megfigyelésen kívül termogravimetriás, UV-Vis és Raman-spektroszkópiás mérésekkel is

igazoltam. A kezelés a szabad állapotú kémiai redukciótól eltérően módosította a nanorészecske kémiai tulajdonságait, a gélmátrix szerkezete azonban gyakorlatilag nem változott. A rugalmassági modulus és a duzzadási tulajdonságok gyakorlatilag a redukálatlan GO-val azonosak maradtak.

Vizsgáltam a kompozitok termoreszponzivitását. A hőmérsékletindukált zsugorodás kinetikájának vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a különböző nanorészecskék eltérő hatással vannak a gélek külső ingerre adott válaszára. A töltőanyagmentes PNIPA relaxációja egyetlen időállandóval leírható. A GO@PNIPA kompozitok zsugorodása két lépcsőben zajlik és a második lépcsőhöz tartozó időállandó arányos a bevitt nanorészecske mennyiségével. Míg az rGO@PNIPA rendszerek a PNIPA-hoz, az utólagosan redukált kompozitok a GO@PNIPA gélekhez hasonlóan egy illetve kétlépcsős zsugorodást mutatnak. Az utólagos redukció csökkentette a második lépcső időállandóját. Ezek szerint a GO mennyiségének és kémiai szerkezetének (redukció) változtatásával széles tartományban tudjuk befolyásolni a kompozitok reszponzív tulajdonságait.

8. Irodalomjegyzék

1. **Dreyer, D. R., Ruoff, R. S., Bielawski, C. W.** From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49, 9336–9344 (2010)
2. **Geim, A. K., Novoselov, K. S.** The rise of graphene. *Nat. Mater.* 6, 183–191 (2007).
3. **Xu, X., Pereira L. F. C., Wang Y., Wu J., Zhang K., Zhao X., Bae S., Bui C. T., Xie R., Thong J. T. L., Hong B. H., Loh K. P., Donadio D., Li B., Özyilmaz B.** Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nat. Commun.* 5, 1–6 (2014).
4. **Avouris, P., Xia, F.** Graphene applications in electronics and photonics. *MRS Bull.* 37, 1225–1234 (2012).
5. **Lee, C., Wei, X., Kysar, J., Hone, J.** Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (80)*. 321, 385–388 (2008).
6. **Whitener, K. E., Sheehan, P. E.** Diamond & Related Materials Graphene synthesis. *Diam. Relat. Mater.* 46, 25–34 (2014).
7. **Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya M., Blighe F. M., Sun, Z., De S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N.** High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature* 3, 563–568 (2008).
8. **Tetlow, H., de Boer, J. P., Ford, I. J., Vvedensky, D. D., Coraux, J., Kantorovich, L.** Growth of epitaxial graphene : Theory and experiment. *Phys. Rep.* 542, 195–295 (2014).
9. **Szabó, T., Berkesi O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dékány, I.** Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* 18, 2740–2749 (2006).
10. **He, H., Klinowski, J., Forster, M., Lerf, A.** A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* 287, 98–101 (1998).
11. **Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, W., Ruoff, R. S.** The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 228–240 (2010).
12. **Pei, S., Cheng, H.-M.** The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* 50, 3210–3228 (2012).
13. **Brodie, B. C.** *On the Atomic Weight of Graphite.* (1859).
14. **Staudenmaier, L.** Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* 1481–1487 (1898).
15. **Hummers, W. S., Offeman, R. E.** *Preparation of Graphitic Oxide.* 208, (1957).
16. **Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. B., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J. M.** Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 4, 4806–4814 (2010).
17. **Szabó, T.** A grafit-oxid kémiai és nanoszerkezete (2006).
18. **Zhang, Y., Guo, L., Xia, H., Chen, Q.-D., Feng, J., Sun, H.-B.** Photoreduction of Graphene Oxides : Methods , Properties , and Applications. *Adv. Opt. Mater.* 10, 1–19 (2013)
19. **Guardia, L., Paredes, J. I., Soli, P., Tascon, J. M. D.** Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *J. Phys. Chem.* 114, 6426–6432 (2010).
20. **Wang, H., Robinson, J. T., Li, X., Dai, H.** Solvothermal ai Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 9910–9911 (2009).
21. **Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R. D., Stankovich, S., Jung, I., Field, D. A., Ventrice C. A., Ruoff, R. S.** Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. 7, 1–8 (2008).

22. **Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S.** Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* 473, 51–87 (2009).
23. **Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B.** Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 195, 145–154 (2014).
24. **Ward, M. A., Georgiou, T. K.** Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers (Basel)*. 3, 1215–1242 (2011).
25. **Zhu, C., Lu, Y., Peng, J., Chen, J., Yu, S.** Photothermally Sensitive Poly (N - isopropylacrylamide) / Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogels as Remote Light-Controlled Liquid Microvalves. *Adv. Funct. Mater.* 22, 4017–4022 (2012).
26. **Gupta, P., Vermani, K., Garg, S.** Hydrogels : from controlled release to pH-responsive drug delivery. 7, 569–579 (2002).
27. **Murdan, S.** Electro-responsive drug delivery from hydrogels. *J. Control. Release* 92, 1–17 (2003).
28. **László, K., Kosik, K., Geissler, E.** High-Sensitivity Isothermal and Scanning Microcalorimetry in PNIPAA Hydrogels around the Volume Phase Transition. *Macromol.* 37 10067–10072 (2004).
29. **Dhara, D., Chatterji, P. R.** Swelling and deswelling pathways in non-ionic poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels in presence of additives &. *Polymer (Guildf)*. 41, 6133–6143 (2000).
30. **Shibayama, M.** Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels. *Macromol. Chem. Phys.* 199, 1–30 (1998).
31. **Osada, B. Y., Gong, J.** Soft and Wet Materials : Polymer Gels. 827–837 (1998).
32. **Kim, J. J., Park, K., Lafayette, W.** Smart hydrogels for bioseparation. *Bioseparation* 7, 177–184 (1999).
33. **Erickson, B. A., Navai, N., Patil, M., Chang, A., Gonzalez, C. M.** A Prospective, Randomized Trial Evaluating the Use of Hydrogel Coated Latex Versus All Silicone Urethral Catheters After Urethral Reconstructive Surgery. *J. Urol.* 179, 203–206 (2008).
34. **Sorbara, L., Jones, L.** Contact Lens & Anterior Eye Contact lens induced papillary conjunctivitis with silicone hydrogel lenses. *Contact Lens Anterior Eye* 32, 93–96 (2009).
35. **Santipanichwong, R., Suphantharika, M., Weiss, J., Julian, D.** Adsorption of protein-coated lipid droplets onto gellan gum hydrogel surfaces. *Food Res. Int.* 41, 237–246 (2008)
36. **Hoch, G., Chauhan, A., Radke, C. J.** Permeability and diffusivity for water transport through hydrogel membranes. *J. Memb. Sci.* 214, 199–209 (2003).
37. **Song, F., Li, X., Wang, Q., Liao, L., Zhang, C.** Nanocomposite Hydrogels and Their Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. 10, 1–13 (2014).
38. **Szeluga, U., Kumanek, B., Trzebicka, B.** Synergy in hybrid polymer / nanocarbon composites . A review. *Compos. PART A* 73, 204–231 (2015).
39. **Haraguchi, K., Takehisa, T., Fan, S.** Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay. *Macromolecules* 35, 10162–10171 (2002).
40. **Chang, J. H., Park, M. E., Shin, Y., Exarhos, G. J., Kim, K. J., Lee, S. C., Oh, K. S.** Functional scaffolds of bicontinuous, thermoresponsive L3 -phase silica / hydroxyapatite nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 17, 238–242 (2007).
41. **Rubio-Retama, J., Zaferiropoulos, N. E., Serafinelli, C., Rojas-Reyna, R., Voit, B., Cabarcos, E. L., Stamm, M.** Synthesis and Characterization of Thermosensitive PNIPAM Microgels Covered with Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ Nanoparticles. *Langmuir* 10280–10285 (2007).
42. **Malkoch, M., Vestberg, R., Gupta, N., Mespouille, L., Dubois, P., Mason, A. F.** Synthesis of well-defined hydrogel networks using Click chemistry. *ChemComm* 2774–2776 (2006).

43. **Cirillo, G., Hampel, S., Spizzirri, U. G., Parisi, O. I., Picci, N., Iemma, F.** Carbon Nanotubes Hybrid Hydrogels in Drug Delivery : A Perspective Review. *Hindawi Publ. Corp.* (2014).
44. **Ma, X., Li, Y., Wang, W., Ji, Q., Xia, Y.** Temperature-sensitive poly (N-isopropylacrylamide)/ graphene oxide nanocomposite hydrogels by in situ polymerization with improved swelling capability and mechanical behavior. *Eur. Polym. J.* 49, 389–396 (2013).
45. **Kim, H., Abdala, A. A., Macosko, C. W.** Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* 43, 6515–6530 (2010).
46. **Li, Z., Shen, J., Ma, H., Lu, X., Shi, M., Li, N., Ye, M.** Preparation and characterization of pH- and temperature-responsive hydrogels with surface-functionalized graphene oxide as the crosslinker †. *Soft Matter* 8, 3139–3145 (2012).
47. **Lo, C.-W., Zhu, D., Jiang, H.** An infrared-light responsive graphene-oxide incorporated poly(N-isopropylacrilamide) hydrogel nanocomposite. *Soft Matter* 7, 5604–5609 (2011).
48. **Adhikari, B., Biswas, A., Banerjee, A.** Graphene Oxide-Based Hydrogels to Make Metal Nanoparticle- Containing Reduced Graphene Oxide-Based Functional Hybrid Hydrogels. *Appl. Mater. Interfaces* 4, 5472–5482 (2012).
49. **Jiao, T., Guo, H., Zhang, Q., Peng, Q., Tang, Y., Yan, X., Li, B.** Reduced Graphene Oxide-Based Silver Nanoparticle-Containing Composite Hydrogel as Highly Efficient Dye Catalysts for Wastewater Treatment. *Nat. Publ. Gr.* 1–12 (2015).
50. **Kim, S., Yoo, Y., Kim, H., Lee, E. & Lee, J. Y.** Reduction of graphene oxide / alginate composite hydrogels for enhanced adsorption of hydrophobic compounds. *Nanotechnology* 26, 1-9 (2015).
51. **Solís-Fernández, P., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D.** Determining the thickness of chemically modified graphenes by scanning probe microscopy. *Carbon N. Y.* 48, 2657–2660 (2010).
52. **Figueiredo, J., Pereira, M. F., Freitas, M. M., Órfão, J. J.** Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N. Y.* 37, 1379–1389 (1999).
53. **Das, A., Chakraborty, B. & Sood, A. K.** Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bull. Mater. Sci.* 31, 579–584 (2008).
54. **Jahanshahi, M., Rashidi, A. M., Ghoreyshi, A. A.** Synthesis and Characterization of Thermally-Reduced Graphene 1. *Iran. J. Energy Environ.* 4, 53–59 (2013).
55. **Bertóti, I., László, K., Mohai, M.** Surface modification of graphene and graphite by nitrogen plasma : Determination of chemical state alterations and assignments by quantitative X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon N. Y.* 84, 185–196 (2014).
56. **Lesiak, B., Stobinski, L., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Kövér, L., Tóth, J.** Preparation of graphene oxide and characterisation using electron spectroscopy. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 193, 92–99 (2014).
57. **Ham, H., Khai, T. Van, Park, N., So, D. S.** Freeze-drying-induced changes in the properties of graphene oxides. *Nanotechnology* 25, 235601–235609 (2014).
58. **László, K., Fluerasu, A., Moussaid, A. & Geissler, E.** Deswelling kinetics of PNIPA gels. *Soft Matter* 6, 4335–4338 (2010).
59. **Whitby, R. L. D., Korobeinyk, A., Gun'ko, V. M., Busquets, R., Cundy, A., László, K., Skubiszewska-Zięba, J., Leboda, R., Tombácz, E., Tóth, I. Y., Kovács, K., Mikhalovsky, S. V.** pH-driven physicochemical conformational changes of single-layer graphene oxide. *Chem. Commun.* 47, 9645 (2011).
60. **Raymond L. D. Whitby, Vladimir M. Gun'ko, Korobeinyk A., Busquets R., László K., Skubiszewsk J., Leboda R., Tombácz E., Tóth I. Y., Kovács K., Mikhalovsky, S. V.** Driving Forces of Conformational Changes in Single-Layer Graphene Oxide. *ACS Nano* 5, 3967–3973 (2012).
61. **Karpushkin, E. A.** Anionic Polymer Hydrogel Degradation by Ascorbic Acid. *Zhurnal Obs. Khimii* 83, 1515–1518 (2013).