

Szymon Kugler, Tadeusz Spychaj

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin. E-mail koresp.: tees@zut.edu.pl

Nanostruktury węglowe i filmy lub powłoki polimerowe z ich udziałem.

Część I. Charakterystyka ogólna, funkcjonalizacja oraz metody badań kompozycji z nanorurkami i grafenami.

Streszczenie – Pierwsza część artykułu obejmuje charakterystykę nanostruktur węglowych oraz sposoby ich funkcjonalizacji w celu umożliwienia wykorzystania ich jako napełniaczy w matrycach polimerowych. Opisano również metody badań kompozycji i nanokompozytów zawierających struktury węglowe.

Słowa kluczowe: grafen, nanorurki węglowe, filmy i powłoki polimerowe

Carbon nanostructures and films or coatings with their content.

Part I. General characteristic, functionalization of carbon nanostructures and methods of nanocarbon-based materials evaluation.

Summary – We present a review of the recent studies in polymer films and coatings with carbon nanoparticles. First part of the article contains characteristics of nanocarbons, and achievements in non-covalent and covalent functionalization of carbon nanofillers to be used in polymer matrices. These achievements are set up in tables 1 - 4. Current research methods of compositions and composites with carbon nanofillers are described as well.

Keywords: graphene, carbon nanotubes, polymer films and coatings

1. Nanonapełniacze węglowe

Nanonapełniacze węglowe są postaciami alotropowymi węgla lub produktami ich modyfikacji. Należą do nich następujące materiały:

- o morfologii trójwymiarowej: nanocząstki grafitu oraz tlenku grafitu.
- o morfologii dwuwymiarowej: grafenu oraz tlenek grafenu;
- o morfologii jednowymiarowej: nanorurki i nanowstążki węglowe;

1.1. Napelniacze trójwymiarowe

Nanocząstki grafitu składają się z 10 lub więcej warstewek węgla o hybrydyzacji sp^2 . Są znacznie tańsze od grafenu, wykazują dobre właściwości wzmacniające, elektryczne i termiczne lecz nie są transparentne. Wobec istniejących problemów z należyłą inkorporacją cząstek grafenu do matryc/osnów polimerowych mogą stanowić ich interesującą alternatywę. Hybrydowy napelniacz złożony z nanocząstek grafitu lub innych napelniaczy węglowych może wykazywać efekt synergiczny dla pewnych właściwości, np. elektrycznych. Nanocząstki składające się z mniej niż 10 warstw grafitowych są klasyfikowane jako grafenu wielowarstwowe [1]. Nanocząstki grafitu można otrzymać z ekspandowanego grafitu w procesie proszkowania w młynie kulowym lub metodą sonifikacji [2]. Tlenek grafitu (GrO) jest produktem utleniania grafitu. Zawiera on tlenowe grupy funkcyjne, m. in. karboksylowe, hydroksylowe i epoksydowe. Funkcjonalizacja nadaje mu hydrofilowość, ale pogarsza właściwości elektroprzewodzące.

1.2. Napelniacze dwuwymiarowe

wzór I Grafen (Gn) to pojedyncza warstwa grafitowa, złożona z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 tworząca dwuwymiarową heksagonalną sieć. Grafen wykazuje doskonałe przewodnictwo cieplne, wytrzymałość mechaniczną i bardzo dobre przewodnictwo elektryczne możliwe do regulowania w szerokim zakresie. Dodatkowo ważną cechą grafenu jest jego wysoka transparentność (powyżej 97 %) oraz zakres odkształceń sprężystych do 20 % [3].

wzór II Tlenek grafenu (GnO) jest produktem utleniania grafenu lub eksfoliacji GrO i zawiera grupy funkcyjne: hydroksylowe, karboksylowe i epoksydowe. [4].

1.3. Napelnicze jednowymiarowe

Nanorurki węglowe (CNT) mają kształt cylindryczny o stosunku długości do średnicy (l/d) rzędu 10^6 . Składają się ze zwiniętych jednoatomowych warstw węgla elementarnego o hybrydyzacji sp^2 [5]. Są bardzo wytrzymałe i sztywne. Ich naprężenia niszczące wynoszą kilkadziesiąt GPa, a moduł Younga ok. 1 TPa. Są doskonałymi przewodnikami ciepła, a ich właściwości elektryczne można modyfikować w szerokim zakresie – od przewodników do półprzewodników [6,7]. CNT dzielą się na:

- jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT) złożone z pojedynczej zwiniętej warstwy grafenowej o średnicy 1-4 nm;
- wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT) złożone z kilku warstw grafenowych zwiniętych koncentrycznie w rurkę o średnicy 2-50 nm; posiadają nieco gorsze właściwości od SWCNT, ale są znacznie tańsze;
- nanowstążki węglowe są tworami, które powstają przez rozcięcie powierzchni CNT równoległe do osi symetrii [8].

2. Funkcjonalizacja nanonapelnaczy węglowych

Nanonapelnicze węglowe, a w szczególności grafeny i CNT cechują się znakomitymi właściwościami i mogą poprawiać wiele cech matryc/osnów polimerowych. Aby można je było wykorzystać w produkcji kompozycji polimerowych i żywic powłokotwórczych, często poddaje się je funkcjonalizacji. Dzięki niej można nadać tym napelnaczom powinowactwo do rozpuszczalników organicznych, poprawić dyspergowalność w matrycach polimerowych a także modyfikować inne ich właściwości, np. elektryczne [4]. Niezwykle ważne z punktu widzenia zastosowania nanonapelnaczy węglowych w technologiach przyjaznych środowisku jest nadanie im powinowactwa do wody [9]. Funkcjonalizację można przeprowadzić na drodze niekwalencyjnej lub kowalencyjnej.

2.1. Funkcjonalizacja niekowalencyjna

Niemodyfikowane nanonapełniacze węglowe są dość bierne chemicznie; reakcjom chemicznym ulegają głównie krawędzie cząstek. Poddają się natomiast chętnie funkcjonalizacji niekowalencyjnej odpowiednimi rozpuszczalnikami, surfaktantami, polimerami [10] a także cieczami jonowymi oraz rozpuszczalnikami eutektycznymi w wyniku mieszania, najczęściej metodą sonifikacji.

Ham ze współpr. [11] zaobserwował zależność efektywności dyspergowania SWCNT w rozpuszczalnikach od wartości składowej dyspersyjnej ich parametrów rozpuszczalności. Stwierdzono, że SWCNT tworzą stabilne dyspersje w rozpuszczalnikach o składowej dyspersyjnej δ_d w zakresie ok. 17,0 – 18,0 MPa^{1/2}. Są to rozpuszczalniki zawierające pierścień aromatyczny. Przy wyższych wartościach δ_d SWCNT pęcznią i tworzą aglomeraty, które stopniowo sedymentują w ciągu wielu dni. Natomiast w rozpuszczalnikach o niskich wartościach składowej δ_d SWCNT zazwyczaj sedymentują w ciągu kilku minut. Odnotowano również, że surfaktanty zawierające łańcuch lipofilowy o długości co najmniej 9 atomów węgla umożliwiają dyspergowanie SWCNT w wodzie. Niestety, konieczność użycia dużej ilości surfaktanta (5 – 10-krotny stosunek masowy względem CNT) ogranicza potencjalne zastosowania biologiczne nanonapełniaczy węglowych. W literaturze opisano szereg sposobów funkcjonalizacji niekowalencyjnej nanonapełniaczy węglowych za pomocą surfaktantów lub polimerów, które zestawiono w tabeli 1.

*tabela 1.
oraz wzory
od III do VIII*

Funkcjonalizacja niekowalencyjna nanostruktur węglowych z użyciem cieczy jonowych otwiera ciekawe dodatkowe możliwości dla projektowania nowoczesnych kompozycji polimerowych. Ciecze jonowe bowiem charakteryzują się niską prężnością par, stabilnością termiczną i chemiczną, niepalnością, przewodnością elektryczną, oraz szerokim zakresem lepkości (od 66 do 1100 mPas) oraz polarność. Są uważane za tzw.

zielone rozpuszczalniki. Mają właściwości katalityczne [19], a ponadto mogą być używane jako utwardzacz kompozycji epoksydowych [20,21]. Niektóre ciecze jonowe mimo że są solami nie wykazują właściwości korozyjnych względem metali i mogą być użyte jako środki suszące w powłokach organicznych na podłożach metalicznych [22] oraz w badaniach barierowości tych powłok [23]. Ciecze jonowe mogą solwatować CNT o odpowiednio dużych średnicach zarówno od strony zewnętrznej jak i wewnętrznej [24].

wzór IX Niekowalencyjna funkcjonalizacja SWCNT cieciami jonowymi imidazoliowymi zachodzi na skutek oddziaływań elektronów π cieczy jonowych oraz CNT [25]. SWCNT w cieczach jonowych imidazoliowych tworzą usieciowane fizycznie żele na skutek uporządkowania *wzór X* dzięki oddziaływaniom elektronów π [5]. Niektóre substancje, np. chlorek choliny współtworzą tzw. rozpuszczalniki eutektyczne, czyli mieszaniny tej soli amoniowej z donorami wodoru o temperaturze topnienia znacznie niższej niż każdy ze składników mieszaniny [26,27]. Układy te również określa się terminem cieczy jonowych; stwierdzono ich korzystny wpływ na dyspergowanie MWCNT [28]. W tabeli 2. przedstawiono opublikowane w literaturze przykłady funkcjonalizacji niekowalencyjnej grafenów i CNT *tabela 2.* za pomocą cieczy jonowych.

2.2. Funkcjonalizacja kowalencyjna

Modyfikacja chemiczna nanonapełniaczy węglowych poprawia znacznie powinowactwo do rozpuszczalników i polimerów, ale osłabia ich właściwości mechaniczne i elektryczne samego napełniacza z powodu niszczenia heksagonalnej struktury warstw grafitowych [16]. Na podstawie danych literaturowych można wyróżnić dwa główne trendy w funkcjonalizacji kowalencyjnej:

- wzór XI*
- wprowadzanie grup funkcyjnych do struktury nanonapełniaczy,
 - funkcjonalizacja kowalencyjna za pomocą polimerów.

Krawędzie nanonapełniaczy węglowych są z natury podatne na wprowadzanie grup funkcyjnych. Natomiast substancją wyjściową do funkcjonalizacji powierzchni napełniaczy jest ich postać utleniona, na przykład GnO do otrzymania funkcjonalizowanego grafenu lub utlenione CNT do otrzymania funkcjonalizowanych CNT. Utleniona warstwa grafitowa zawiera tlenowe grupy funkcyjne, które chętnie ulegają reakcjom funkcjonalizacji lub kopolimeryzacji. W tabeli 3. przedstawiono niektóre metody wprowadzania grup funkcyjnych do nanonapełniaczy węglowych: grafenu i CNT.

tabela 3.

Produkty funkcjonalizacji grafenu za pomocą polimerów wykazują dobrą dyspersyjność w matrycach polimerowych i nadają kompozytowi ulepszone właściwości mechaniczne, termiczne, elektryczne i ew. inne. Funkcjonalizacja kowalencyjna nanostruktur węglowych za pomocą polimerów może być przeprowadzona na dwóch drogach:

- inkorporacji funkcjonalizowanych nanostruktur do matryc polimerowych przez reakcję z grupami funkcyjnymi polimerów, na przykład grafenu z PEG, PVC, PVA, PMMA, PS, PA6 lub żywicami epoksydowymi [40],
- kopolimeryzacji szczepionej nanonapełniaczy.

wzór XII

W tabeli 4. zestawiono przeprowadzone reakcje kopolimeryzacji szczepionej grafenów i nanorurek węglowych.

tabela 4.

3. Metody badań kompozycji zawierających nanostruktury węglowe

Spektrofotometria UV-Vis której istotą jest pomiar absorbancji promieniowania UV lub widzialnego jest szeroko stosowana w badaniu nanostruktur węglowych. Umożliwia m. in.

- pomiary transparentności kompozycji polimerowych [9,11,16,17,44,45,46],
- potwierdzenie funkcjonalizacji grafenu cieczą jonową [30,33],
- pomiar stężenia nanonapełniacza w roztworze koloidalnym [34,47] lub suspensji (pomiar mętności) [42,48],

- zbadanie czy zaszła funkcjonalizacja kowalencyjna czy niekowalencyjna grafenu [13], badanie stopnia zdyspergowania MWCNT w polimerze [14],
- kontrolę stabilności wodnych dyspersji nanonapełniaczy w czasie [38].

Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) używana jest do badania składu chemicznego substancji chemicznych dzięki absorpcji charakterystycznych dla danych ugrupowań atomowych pasm promieniowania IR. Metoda ta pozwala na:

- potwierdzenie wystąpienia wiązań chemicznych między grupami funkcyjnymi napełniacza i matrycy polimerowej [35,45],
- wystąpienie funkcjonalizacji niekowalencyjnej nanonapełniaczy, gdyż obecność wiązań wodorowych wpływa na wysokość niektórych pasm [30,49],
- badanie postępu reakcji sieciowania w czasie dzięki rejestracji zaniku niektórych pasm na skutek ubytku pewnych wiązań lub grup reaktywnych [42,47,50],
- ocenę stopnia redukcji GnO do grafenu [48],
- zbadanie, czy zaszła funkcjonalizacja kowalencyjna czy niekowalencyjna nanonapełniacza [51].

Spektroskopia Ramana jest przydatna szczególnie przy badaniu SWCNT i grafenów jednowarstwowych. Może być używana do:

- oceny wpływu obróbki termicznej na jakość kryształów filmu grafenowego [45],
- potwierdzenia obecności defektów sieci krystalicznej grafenu [52],
- potwierdzenia monowarstwowości filmu grafenowego [46],
- odróżnienia węgla o hybrydyzacji sp^3 od węgla o hybrydyzacji sp^2 [2],
- oceny stopnia zdefektowania nanonapełniaczy [30],
- potwierdzenia funkcjonalizacji kowalencyjnej SWCNT [13,42],
- badania stopnia funkcjonalizacji niekowalencyjnej [14],
- identyfikacji różnych typów nanonapełniaczy węglowych [8].

Mikroskopia Elektronowa, zwłaszcza Transmisyjna (TEM) pozwala na obserwację materii o rozmiarach nanometrycznych, co czyni ją szczególnie przydatną przy badaniu nanostruktur węglowych. Obserwacje pozwalają na:

- ocenę morfologii materiałów [16,32,43,53,54],
- zbadanie trójwymiarowej struktury rozmieszczenia napełniaczy w matrycy [2],
- ocenę stopnia zdyspergowania nanonapełniaczy [32,55],
- określenie jakości filmów z SWCNT wykonanych metodą zanurzeniową [56],
- odróżnianie grafenów jednowarstwowych od dwuwarstwowych [2],
- ocenę rozmiarów cząstek nanonapełniaczy [30],
- potwierdzenie zajęcia funkcjonalizacji niekowalencyjnej nanostruktur [12].

Próbki na TEM mogą być przygotowane poprzez nanoszenie kropli substancji na miedzianą siateczkę pokrytą węglem [9,11,14,17] lub zatopienie substancji w epoksydzie i krojenie cienkich plastrów za pomocą ultramikrotomu [54]. Wadą TEM jest to, że obserwacjom poddaje się bardzo małe fragmenty próbek.

Mikroskopia Sił Atomowych (AFM) oferuje następujący zakres możliwości badawczych:

- ocenę grubości i gładkości warstwy grafenowej [45],
- obserwację defektów strukturalnych grafenów [2],
- ocenę struktury nanokompozytu [33,34],
- zbadanie czy zaszła funkcjonalizacja kowalencyjna, czy niekowalencyjna nanostruktur [13,39,41],
- ocenę wymiarów szczotek molekularnych [43],
- określenie odległości międzywarstwowych w interkalowanym grafenie [31],
- odróżnianie CNT od nanowstążek węglowych [8],
- ocenę grubości filmów SWCNT [56].

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) jest ważną metodą używaną w badaniu substancji krystalicznych i semikrystalicznych. W badaniu struktur węglowych XRD umożliwia m. in.:

- potwierdzenie zajścia interkalacji lub eksfoliacji grafitu/grafenu [2],
- potwierdzenie utworzenia fizycznej sieci SWCNT w cieczach jonowych [5],
- porównania stopnia interkalacji grafenu w substancjach stanowiących szereg homologiczny [31],
- odróżnienie GnO od grafenu [57].

Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS) jest jedną z najnowocześniejszych metod stosowanych w analizie chemicznej. Umożliwia oznaczanie składu pierwiastkowego substancji i rodzaju wiązań chemicznych. W badaniu nanostruktur znajduje zastosowanie między innymi w:

- badaniu regularności budowy warstwy grafenowej [45],
- badaniu zawartości tlenu w nanonapełniaczach [2,52],
- potwierdzeniu niekowalencyjnej funkcjonalizacji grafenu cieczami jonowymi [30,33],
- badaniu mechanizmu reakcji sieciowania [50],
- potwierdzeniu zajścia funkcjonalizacji kowalencyjnej GnO [39].

Termogravimetria (TGA) polega na badaniu ubytku masy próbki w funkcji temperatury lub czasu. TGA umożliwia:

- zbadanie wpływu nanonapełniaczy na odporność termiczną materiałów [58],
- ocenę zawartości wilgoci i zawartości cieczy jonowej w funkcjonalizowanym grafenie [30],
- zbadanie poprawy termostabilności matryc polimerowych po dodaniu nanonapełniaczy [30],

- ocenę stopnia funkcjonalizacji kowalencyjnej SWCNT [42],
- ocenę stopnia funkcjonalizacji niekowalencyjnej MWCNT [43],
- śledzenie procesu redukcji nanonapełniaczy, np. GnO za pomocą mocznika [57].

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC). Badania kalorymetryczne znajdują zastosowanie w badaniu kompozycji i materiałów polimerowych, także z nanonapełniaczami węglowymi. W literaturze opisano zastosowania DSC do:

- zbadania wpływu nanonapełniaczy na kinetykę procesu sieciowania [44],
- oceny wpływu nanonapełniaczy na temperaturę zeszklenia usieciowanego materiału [2],
- śledzenia reakcji redukcji GnO do grafenu [57]

Badania wytrzymałości mechanicznej materiałów z udziałem nanostruktur węglowych obejmują:

- badania ścieralności [35],
- statyczne testy zginania lub rozciągania [6,46,49,51,55],
- badania dynamiczne rozciągania i zginania (DMA) [6,51].

Badania przewodnictwa elektrycznego obejmują badanie konduktywności lub rezystywności zarówno powierzchniowej, jak i skośnej. Oprócz pomiarów przewodnictwa elektrycznego filmów węglowych i polimerowych pozwalają na określenie stopnia konwersji GnO do grafenu, (struktury aromatyczne lepiej przewodzą prąd elektryczny) [2] oraz wpływu funkcjonalizacji na przewodnictwo elektryczne nanostruktur węglowych [30,33].

Rzadziej stosuje się inne metody badań kompozycji zawierających nanostruktury węglowe. Są to:

Pomiary reologiczne – ocena wpływu nanonapełniaczy na lepkość kompozycji [44].

Chromatografia żelowa (GPC) – badanie kinetyki reakcji polimeryzacji i ocena liczbowo średniej masy molowej produktów polimerowych [43].

Pomiary przewodnictwa cieplnego [54].

Adsorpcja indykatorów przez nanonapełniacze – umożliwia ocenę interkalacji/eksfoliacji nanonapełniaczy. Im większy stopień ekxfoliacji/interkalacji tym większa powierzchnia właściwa i większa adsorpcja indykatora. Indykatorami mogą być np. azot lub błękit metylenowy [2].

Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) [13,14,41].

Badania palności kompozytów polimerowych z nanonapełniaczami węglowymi za pomocą kalorymetru stożkowego [55].

4. Literatura

- [1] Li B., Zhong W. H.: J. Mater. Sci. 2011, 4, 5595
- [2] Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W.: Macromolecules 2010, 43, 6515
- [3] Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. et al.: Carbon 2010, 48, 2127
- [4] Loh K. P., Bao Q., Ang P. K. et al.: J. Mater. Chem. 2010, 20, 2277
- [5] Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y. et al.: Science 2003, 300, 2072
- [6] Zhang H., Wang Z., Zhang Z. et al.: Adv. Mater. 2007, 19, 698
- [7] Aida T., Fukushima T.: Phil. Trans. R. Soc. A 2007, 365, 1539
- [8] Jiao L., Zhang L., Wang X. et al.: Nature 2009, 458, 877
- [9] Xue C. H., Shi M. M., Yan Q. X. et al.: Nanotechnology 2008, 19, 115605
- [10] Terrones M., Martin O., Gonzalez M. et al.: Adv. Mater. 2011, 23, 5302
- [11] Ham H. T., Choi Y. S., Chung I. J. et al.: J. Colloid Interface Sci. 2005, 286, 216
- [12] Dobbins T., Chevious R., Lvov Y. et al.: Polymers, 2011, 3, 942
- [13] Liu A., Honma I., Ichihara M. et al.: Nanotechnology, 2006, 17, 2845
- [14] Zhao W., Liu Y. T., Feng Q. P. et al.: J. Appl. Polym. Sci. 2008, 109, 3525

- [15] Rivadulla F., Mateo-Mateo C. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3751
- [16] Carillo A., Swartz J. A., Gamba J. M. et al.: *Nano lett.* 2003, 3, 1437-1440
- [17] Gao Y., Shi M., Zhou R. et al.: *Nanotechnology* 2009, 20, 135705
- [18] Zhang H., Bao Q., Tang D. et al.: *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95, 141103
- [19] Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D.: *Appl. Catal. A-Gen.* 2010, 373, 1
- [20] Kowalczyk K., Spychaj T.: *Polimery* 2003, 48, 833
- [21] Mąka H., Spychaj T., Pilawka R.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 5197
- [22] Allahar K. N., Hinderliter B. R. et al.: *Progr. org. coat.* 2008, 62, 87
- [23] Hinderliter B. R., Allahar K. N. et al.: *J. Coat. Technol. Res.* 2008, 5, 431
- [24] Shim Y., Kim H. J.: *ACS Nano* 2009, 3, 1693
- [25] Wang J., Chu H., Li Y.: *ACS Nano* 2008, 2, 2540
- [26] Abbot A. P., Harris R. C., Ryder K. S. et al.: *Chem. Commun.* 2003, 1, 70
- [27] Zdanowicz M., Spychaj T.: *Polimery*, 2011, 56, 861
- [28] Gutierrez M. C., Rubio F., del Monte F.: *Chem. Mater.* 2010, 22, 2711
- [29] Kim T. Y., Lee H. W., Kim J. E. et al.: *ACS Nano*, 2010, 4, 1612
- [30] Liu N., Luo F., Wu H. et al.: *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 1518
- [31] Ji Q., Honma I., Paek S. M. et al.: *Angew. Chem.* 2010, 122, 9931
- [32] ul Hasan K., Sandberg M. O., Nur O. et al.: *Nanoscale Res. Lett.* 2011, 6, 493
- [33] Zhou X., Wu T., Ding K. et al.: *Chem. Commun.* 2010, 46, 386
- [34] Nuvoli D., Valentini L., Alzari V. et al.: *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3428
- [35] Song H. J., Zhang Z. Z., Men H. H. et al.: *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 4092
- [36] Jin Z., Lomeda J. R., Price B. K. et al.: *Chem. Mater.* 2009, 21, 3045
- [37] Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G. et al.: *Science* 2009, 323, 610
- [38] Li D., Muller M. B., Gilje S. et al.: *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 101
- [39] Yang H., Shan C., Li F. et al.: *Chem. Commun.* 2009, 26, 3880

- [40] Salavagione H. J., Martinez G., Ellis G.: *Macromol. Rapid Comm.* 2011, 32, 1771
- [41] Zhao B., Hu H., Haddon R. C.: *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 71
- [42] Kitano H., Tachimoto K. et al: *Macromol. Chem. Physics* 2006, 207, 812
- [43] Kan L., Xu Z., Gao C.: *Macromolecules* 2011, 44, 444
- [44] Ha H., Kim S. C.: *Macromol. Res.* 2010, 18, 674
- [45] Wang S. J., Geng Y., Zheng Q. et al.: *Carbon* 2010, 48, 1815
- [46] Verma V. P., Das S., Lahiri I. et al.: *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 203108
- [47] Sangermano M., Marchi S. et al.: *Macromol. Mater. Eng.* 2011, 296, 401
- [48] Wang Y., Shi Z. X., Yin J. et al.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 1127
- [49] Jung Y. C., Kim J. H., Hayashi T. et al.: *Macromol. Rapid Commun.* 2012, 33, 628
- [50] Hong K., Kim S. H., Yang C. et al.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 74
- [51] Liu L., Zheng Z., Gu C. et al.: *Compos. Sci. Technol.* 2010, 70, 1697
- [52] De S., King P. J., Lotya M. et al.: *Small*, 2010, 6, 458
- [53] Jiang K., Eitan A., Schadler L. S. et al.: *Nano Lett.* 2003, 3, 275
- [54] Tian L., Anilkumar P., Cao L. et al.: *ACS Nano* 2011, 5, 3052
- [55] Hui Q.: Ph. D. thesis, City University of Hong Kong, 2009
- [56] Andrew Ng M. H., Hartadi L. T., Tan H. et al.: *Nanotechnology* 2008, 19, 205703
- [57] Wakeland S., Martinez R., Grey J. K. et al. *Carbon* 2010, 48, 3463
- [58] Rahman A., Ali I., Al Zaharani S. M. et al.: *Nano*, 2011, 6, 185

Tabela 1. Funkcjonalizacja niekowalencyjna nanostruktur węglowych za pomocą polimerów i surfaktantów

Table 1. Non-covalent functionalization of carbon nanostructures using polymers and surfactants

Napełniacz	Związek użyty do funkcjonalizacji	Efekt funkcjonalizacji
SWCNT	dodecylobenzenosulfonian sodu (surfaktant) (wzór III)	Pozwala na tworzenie dyspersji wodnych o stężeniu 20 mg/ml [9]
	sól sodowa kwasu poli(styrenosulfonowego) (wzór IV)	Pozwala na tworzenie dyspersji wodnych o stężeniu 0,1 mg/ml [12]
MWCNT	poli(kwas akrylowy)	Pozwala na tworzenie dyspersji wodnych o stężeniu 1 mg/ml [13]
	polistyren	Pozwala na tworzenie stabilnych dyspersji w rozpuszczalnikach organicznych [14]
	chlorowodorek polialiloaminy (wzór V) oraz sól sodowa kwasu poli(styrenosulfonowego)	Substancje użyte następczo; pozwalają na tworzenie dyspersji wodnych o stężeniu 1,36 mg/ml oraz łączy MWCNT w fizyczne sieci, co polepsza ich właściwości elektroprzewodzące [15]
	kopolimer styren-co-bezwodnik maleinowy (SMA) (wzór VI)	Pozwala na tworzenie dyspersji wodnych o stężeniu 29 mg/ml [9]; umożliwia przyłączenie innych nanostruktur, np. ligandów [16]
	kopolimer styren-co-bezwodnik maleinowy-g-piren	Pozwala na tworzenie dyspersji w wodzie, dimetyloformamidzie oraz nadaje właściwość zależnej od rozpuszczalnika fluorescencji [17]
grafen	4-pirenomaślan N-sukcynoimidylu (surfaktant) (wzór VII)	Nadaje powinowactwo do etanolu, acetonu i poli(fluorku winylidenu) [18]
	sulfonowana polianilina (wzór VIII)	Zwiększenie dyspergowalności w wodzie i poprawa właściwości elektroprzewodzących [4]
	kopolimery blokowe na bazie tlenku etylenu	Poprawa dyspergowalności w wodzie, tworzenie żeli [4]

Tabela 2. Funkcjonalizacja niekowalencyjna nanostruktur węglowych za pomocą cieczy jonowych

Table 2. Non-covalent functionalization of carbon nanostructures using ionic liquids

Napełniacz	Ciecz jonowa	Efekt funkcjonalizacji
MWCNT	chlorek 1-allylo-3-metyloimidazoliowy	Umożliwia dyspergowanie w płynie przewodzącym w procesie formowania włókien celulozowych [6]
	chlorek choliny/glikol etylenowy	Umożliwia dyspergowanie MWCNT jako napełniacza podczas procesu polikondensacji formaldehydu z rezorcyną [28]
grafen	poli(bromek 1-winylo-3-etyloimidazoliowy)	Stabilizacja dyspersji wodnych, zastosowanie w katalizie przeniesienia fazowego [29]
	heksafluorofosforan 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	Poprawa dyspergowalności w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych [30]
	tetrafluoroborany imidazoliowe	Interkalacja grafenu, stopień interkalacji zależny od długości podstawnika alkilowego w kationie imidazoliowym [31]
	kopolimer chlorku imidazoliowego i imidazolu	Poprawa stabilności dyspersji wodnych [32]
tlenek grafenu	poli(chlorek 1-winylo-3-butyloimidazoliowy)	Pozwala na dyspergowanie GnO w heksafluorofosforanie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym nie pogarszając przy tym możliwości redukcji GnO do grafenu [33]
grafit	heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	Wspomaga fizyczną eksfoliację grafitu do grafenu [34]

Tabela 3. Funkcjonalizacja kowalencyjna nanostruktur węglowych - wprowadzanie grup funkcyjnych

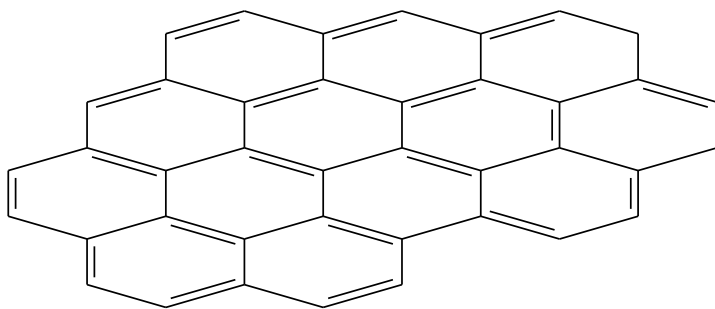
Table 3. Covalent functionalization of carbon nanostructures by incorporation of functional groups

Napełniacz	Reagent użyty do funkcjonalizacji	Efekt funkcjonalizacji
MWCNT	1. H ₂ SO ₄ /HNO ₃ 2. LiAlH ₄ 3. diizocyjanian	MWCNT funkcjonalizowane grupami izocyjanianowymi [35]
grafen	związki aryldiazowe	Grafen funkcjonalizowany grupami aryłowymi [4], reakcja możliwa do przeprowadzenia w cieczy jonowej – tetrafluoroboranie 1-oktylo-3-metyloimidazoliowym [36]
	diizocyjanian	Grafen funkcjonalizowany ugrupowaniami amidowymi i mocznikowymi [4]
	fluor	Fluoryzacja powierzchni grafenu [10]
	plazma wodorowa	uwodornienie do silnie połałdowanego grafenu zbudowanego z węgla o hybrydyzacji sp ³ [37]
tlenek grafenu	1. NaN ₃ 2. LiAlH ₄	Grafen funkcjonalizowany grupami aminowymi [4]
	N ₂ H ₄	Grafen funkcjonalizowany grupami karboksylowymi [38]
	aminy pierwszorzędowe	Grafen funkcjonalizowany ugrupowaniami amidowymi [4]
	bromek 1-(3-aminopropylo-3-metyloimidazoliowy)	Grafen funkcjonalizowany kowalencyjnie cieczą jonową [39]

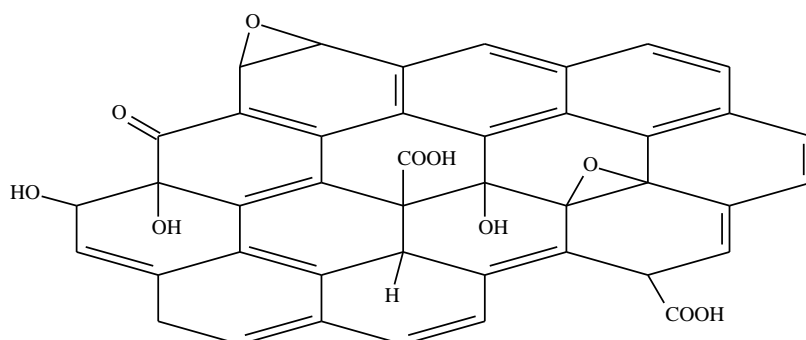
Tabela 4. Funkcjonalizacja kowalencyjna nanostruktur węglowych przez kopolimeryzację szczepioną

Table 4. Covalent functionalization of carbon nanostructures by graft copolymerization

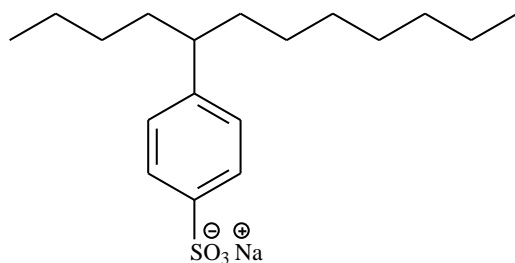
Napełniacz	Reagent użyty do funkcjonalizacji	Efekt funkcjonalizacji
SWCNT	poli(kwas m-amidobenzenosulfonowy) (PABS)	Wzrost dyspergowalności w wodzie i polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych; poprawa przewodnictwa elektrycznego w porównaniu do czystego PABS [41]
	dekstran, kwas akrylowy, glikol etylenowy lub N-winylopirolidon	Poprawa jakości i stabilności dyspersji wodnych [42]
tlenek grafenu	styren, metakrylan metylu, propylen lub reaktywny oligouretan	Nadanie powinowactwa do rozpuszczalników lub matryc polimerowych [40]
	monomery winylowe lub akrylowe	Otrzymywanie tzw. szczotek molekularnych – nadanie powinowactwa do matryc polimerowych i in. [43]



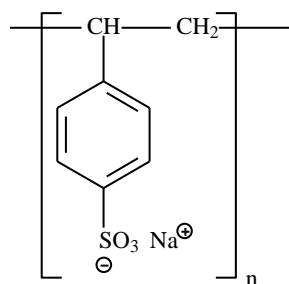
Wzór I: Fragment cząsteczki grafenu



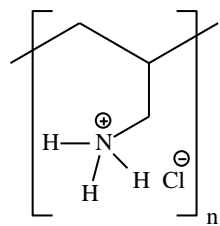
Wzór II: Fragment cząsteczki tlenku grafenu



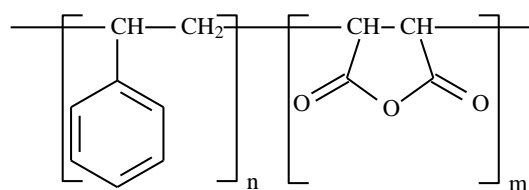
Wzór III: Dodecylobenzenosulfonian sodu (jeden z izomerów)



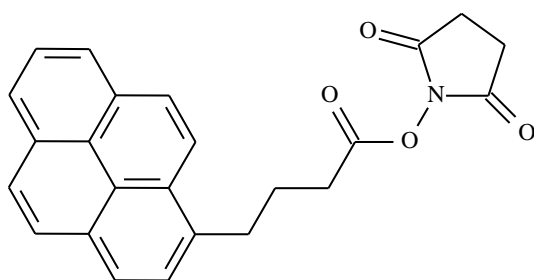
Wzór IV: Sól sodowa kwasu poli(4-styrenosulfonowego)



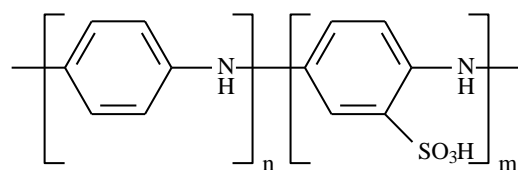
Wzór V: Chlorowodorek polialiloaminy



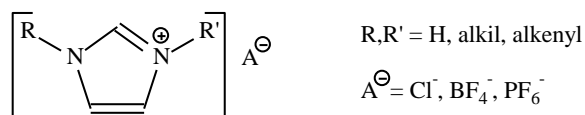
Wzór VI: Kopolimer styren-co-bezwodnik maleinowy



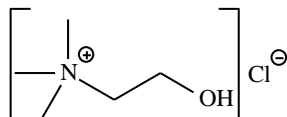
Wzór VII: 4-pirenomaślan N-sukcynoimidylu



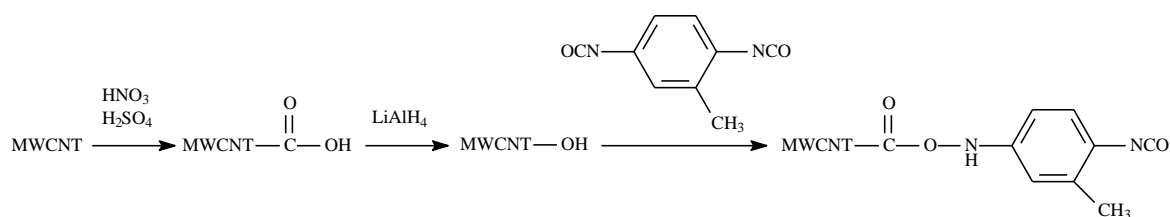
Wzór VIII: Sulfonowana polianilina



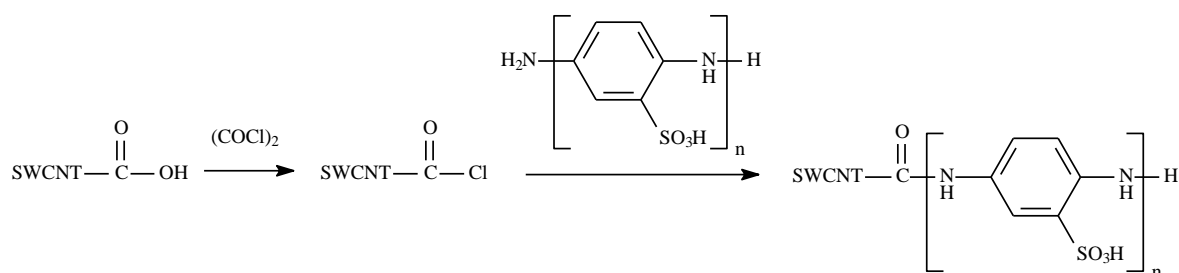
Wzór IX: Wzór ogólny ciecchy jonowych imidazoliowych stosowanych w funkcjonalizacji nanostruktur węglowych



Wzór X: Chlorek choliny



Wzór XI: Przykład funkcjonalizacji kowalencyjnej nanonapełniacza przez wprowadzenie grup funkcyjnych: funkcjonalizacja kowalencyjna MWCNT diizocyjanianem



Wzór XII: Przykład funkcjonalizacji kowalencyjnej nanonapełniacza na drodze kopolimeryzacji szczepionej: kopolimeryzacja SWCNT poli(kwasem m-aminobenzosulfonowym)