

SZYMON KUGLER, TADEUSZ SPYCHAJ^{*)}

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Instytut Polimerów
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Nanostruktury węglowe i błony lub powłoki polimerowe z ich udziałem

Cz. I. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA, FUNKCJONALIZACJA ORAZ METODY BADAŃ KOMPOZYCJI Z NANORURKAMI LUB GRAFENAMI

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy. Cz. I obejmuje charakterystykę nanostruktur węglowych oraz sposoby ich funkcjonalizacji w celu wykorzystania w charakterze napełniaczy w matrycach polimerowych. Opisano również metody badań kompozycji i nanokompozytów zawierających struktury węglowe.

Słowa kluczowe: grafen, nanorurki węglowe, błony i powłoki polimerowe.

CARBON NANOSTRUCTURES AND FILMS OR COATINGS BASED ON THEM. Part I. GENERAL CHARACTERISTICS, FUNCTIONALIZATION AND METHODS OF RESEARCH OF COMPOSITIONS CONTAINING NANOTUBES OR GRAPHENES

Summary — In this study, we present a literature review on the polymer films and coatings with carbon nanoparticles. The first part of the article describes the characteristics of carbon nanostructures and methods used for their functionalization (noncovalent and covalent) with the aim of using them as fillers in polymeric matrices. The methods used to examine the compositions and nanocomposites with carbon nanostructures are also discussed.

Keywords: graphene, carbon nanotubes, polymer films and coatings.

NANONAPEŁNIACZE WĘGLOWE

Nanonapełniacze węglowe to materiały występujące pod postaciami alotropowymi węgla lub stanowiące produkty ich modyfikacji. Ze względu na typ morfologii można je podzielić na:

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

Napełniacze trójwymiarowe

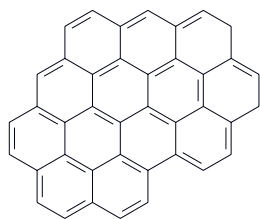
Nanocząstki grafitu składają się z 10 lub więcej warstw węgla w stanie hybrydyzacji sp^2 . Są znacznie tańsze od grafenu, wykazują dobre właściwości wzmacniające, elektryczne i termiczne lecz nie są transparentne. Wobec istniejących problemów z należyтым wprowadze-

niem cząstek grafenu do matryc polimerowych, nanocząstki grafitu mogą stanowić ich interesującą alternatywę. Hybrydowy napełniacz złożony z nanocząstek grafitu lub innych napełniaczy węglowych może wykazywać efekt wzmacniający w odniesieniu do pewnych właściwości, np. elektrycznych. Nanocząstki składające się z mniej niż 10 warstw grafitowych są klasyfikowane jako grafeny 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 tlenowe grupy funkcyjne, m.in. karboksylowe, hydroksylowe i epoksydowe. Funkcjonalizacja nadaje mu hydrofilowość, ale pogarsza właściwości elektroprzewodzące.

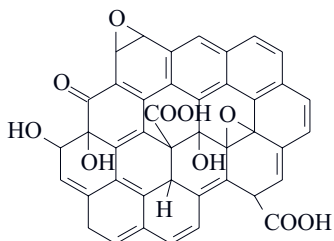
Napełniacze dwuwymiarowe

Grafen [Gn, wzór (I)] to pojedyncza, złożona z atomów węgla w stanie hybrydyzacji sp^2 warstwa grafitowa, tworząca dwuwymiarową heksagonalną sieć. Grafen wykazuje doskonałe przewodnictwo cieplne, wytrzyma-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: Tadeusz.Spychaj@zut.edu.pl



(I)



(II)

łość mechaniczną i bardzo dobre przewodnictwo elektryczne, możliwe do regulowania w szerokim zakresie. Dodatkowo, ważną cechą grafenu jest jego duża transparentność (powyżej 97 %) oraz zakres odkształceń sprężystych do 20 % [3].

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

Napełniacze 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 w stanie hybrydyzacji sp^2 [5]. Są bardzo wytrzymałe i sztywne. Naprężenia niszczące CNT wynoszą kilkadziesiąt GPa, a moduł Younga ok. 1 TPa. Nanorurki węglowe są doskonałymi przewodnikami ciepła, a ich właściwości elektryczne można modyfikować w szerokim zakresie – od przewodników do półprzewodników [6, 7]. CNT dzieli się na:

- jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT) o średnicy 1–4 nm, złożone z pojedynczej, zwiniętej warstwy grafenowej;
- wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT), złożone z kilku warstw grafenowych zwiniętych koncentrycznie w rurkę o średnicy 2–50 nm; wykazują nieco gorsze właściwości niż SWCNT, ale są znacznie tańsze;
- nanowstążki węglowe – twory powstałe w wyniku rozcięcia powierzchni CNT, równoległe do osi symetrii [8].

FUNKCJONALIZACJA NANONAPEŁNIACZY WĘGLOWYCH

Nanonapełniacze węglowe, w szczególności grafeny i CNT, wykazują znakomite właściwości i mogą wpływać na poprawę wielu cech matryc polimerowych. Aby można je było wykorzystać do otrzymania kompozycji polimerowych, w tym również żywic powłokotwórczych, często poddaje się je funkcjonalizacji. Dzięki niej można

nadać tym napełniaczom powinowactwo do rozpuszczalników organicznych, poprawić dyspergowalność w matrycach polimerowych a także modyfikować inne ich właściwości, np. elektryczne [4]. Niezwykle ważne z punktu widzenia zastosowania nanonapełniaczy węglowych w technologiach przyjaznych środowisku, jest nadanie im powinowactwa do wody [9]. Funkcjonalizację można przeprowadzić metodą niekowalencyjną lub kowalencyjną.

Funkcjonalizacja niekowalencyjna

Niemodyfikowane nanonapełniacze węglowe są dość bierne chemicznie, reakcjom chemicznym ulegają głównie krawędzie cząstek. Łatwo natomiast poddają się funkcjonalizacji niekowalencyjnej na drodze mieszania, najczęściej sonifikacji, przy użyciu odpowiednich rozpuszczalników, surfaktantów, polimerów [10], a także cieczy jonowych oraz rozpuszczalników eutektycznych.

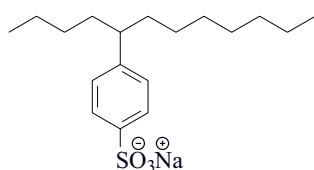
Ham i współpr. [11] zaobserwowali zależność efektywności dyspergowania SWCNT w rozpuszczalnikach, od wartości składowej dyspersyjnej ich parametrów rozpuszczalności. Stwierdzono, że SWCNT tworzą stabilne dyspersje w rozpuszczalnikach o składowej dyspersyjnej δ_d w zakresie 17,0–18,0 MPa. Są to rozpuszczalniki zawierające pierścień aromatyczny. Przy większych wartościach δ_d , SWCNT pęcznieją i tworzą aglomeraty, które sedimentują stopniowo w ciągu wielu dni. W rozpuszczalnikach zaś o małych wartościach składowej δ_d SWCNT sedimentują zazwyczaj 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 razy więcej niż masa CNT) ogranicza potencjalne zastosowania biologiczne tych nanonapełniaczy węglowych. W literaturze opisano szereg sposobów funkcjonalizacji niekowalencyjnej nanonapełniaczy węglowych za pomocą surfaktantów lub polimerów (tabela 1).

Funkcjonalizacja niekowalencyjna nanostruktur węglowych przy użyciu cieczy jonowych stwarza interesujące, dodatkowe możliwości projektowania nowoczesnych kompozycji polimerowych. Ciecze jonowe charakteryzują się bowiem małą prężnością par, dużą stabilnością termiczną i chemiczną, niepalnością, przewodnością elektryczną, szerokim zakresem lepkości (66–1100 mPas) oraz polarności. Są uważane za, tzw. „zielone” rozpuszczalniki. Mają właściwości katalityczne [19], a ponadto mogą być używane w charakterze utwardzaczy 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], bądź w badaniach barierowości takich powłok [23]. Ciecze jonowe mogą solwatować CNT o odpowiednio dużych średnicach zarówno od strony zewnętrznej, jak i wewnętrznej [24]. Niekowalencyjna funk-

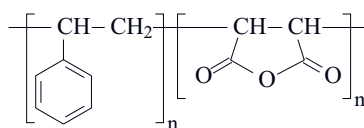
Tabela 1. Funkcjonalizacja niekowalencyjna nanostruktur węglowych za pomocą polimerów i surfaktantów

T a b l e 1. Noncovalent functionalization of carbon nanostructures using polymers and surfactants

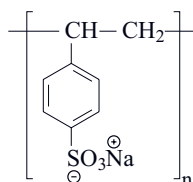
Napełniacz	Związek użyty do funkcjonalizacji	Efekt funkcjonalizacji
SWCNT	dodecylobenzenosulfonian sodu (surfaktant) [wzór (III)] sól sodowa kwasu poli(styrenosulfonowego) [wzór (IV)]	możliwość tworzenia dyspersji wodnych o stężeniu 20 mg/cm ³ [9] możliwość tworzenia dyspersji wodnych o stężeniu 0,1 mg/cm ³ [12]
MWCNT	poli(kwas akrylowy) polistyren chlorowodorek polialiloaminy [wzór (V)] oraz sól sodowa kwasu poli(styrenosulfonowego); substancje użyte następnie kopolimer styren-co-bezwodnik maleinowy (SMA) [wzór (VI)] kopolimer styren-co-bezwodnik maleinowy-g-piren	możliwość tworzenia dyspersji wodnych o stężeniu 1 mg/cm ³ [13] możliwość tworzenia stabilnych dyspersji w rozpuszczalnikach organicznych [14] możliwość tworzenia dyspersji wodnych o stężeniu 1,36 mg/cm ³ , połączenie MWCNT w fizyczne sieci poprawiające właściwości elektroprzewodzące nanorurek [15] możliwość tworzenia dyspersji wodnych o stężeniu 29 mg/cm ³ [9] oraz przyłączania innych nanostruktur, np. ligandów [16] możliwość tworzenia dyspersji w wodzie i w dimetyloformamidzie, uzyskanie, zależnej od rozpuszczalnika, fluorescencji [17]
Grafen	4-pirenomaślan <i>N</i> -sukcynoimidylu (surfaktant) [wzór (VII)] sulfonowana polianilina [wzór (VIII)] kopolimery blokowe na bazie tlenku etylenu	uzyskanie powinowactwa do etanolu, acetonu i poli(fluorku winylidenu) [18] zwiększenie dyspergowalności w wodzie i poprawa właściwości elektroprzewodzących [4] poprawa dyspergowalności w wodzie, tworzenie żeli [4]



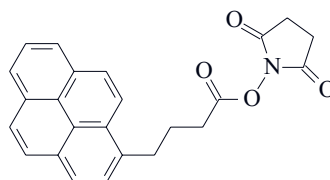
(III)



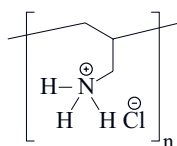
(VI)



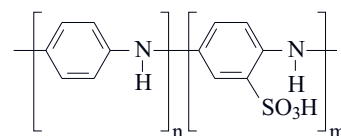
(IV)



(VII)

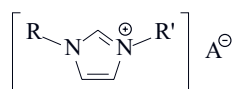


(V)

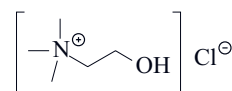


(VIII)

cjonalizacja SWCNT jonowymi cieczami imidazoliowymi [wzór (IX)] zachodzi na skutek oddziaływań elektronów π cieczy jonowych z CNT [25]. SWCNT w imidazoliowych cieczach jonowych tworzą żele usieciowane fizycznie na skutek uporządkowania, dzięki oddziaływaniom elektronów π [5]. Niektóre substancje, np. chlorek cholicy [wzór (X)] współtworzą, tzw. rozpuszczalniki



(IX)



(X)

eutektyczne, czyli mieszaniny tej soli amoniowej z donorami wodoru, o temperaturze topnienia znacznie niższej niż temperatura topnienia każdego ze składników mieszaniny [26, 27]. Układy takie 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 za pomocą cieczy jonowych.

Funkcjonalizacja kowalencyjna

Modyfikacja chemiczna nanonapełniaczy węglowych znacznie poprawia powinowactwo do rozpuszczalni-

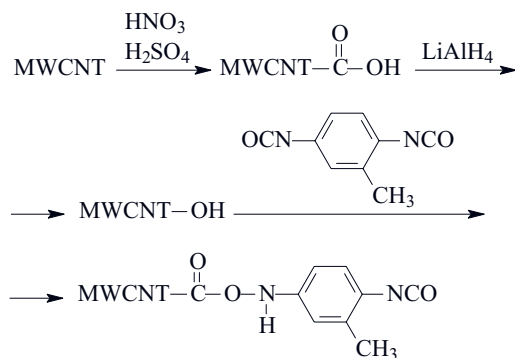
Tabela 2. Funkcjonalizacja niekowalencyjna nanostruktur węglowych za pomocą cieczy jonowych

T a b l e 2. Noncovalent functionalization of carbon nanostructures using ionic liquids

Napełniacz	Ciecz jonowa	Efekt funkcjonalizacji
MWCNT	chlerek 1-allylo-3-metyloimidazoliowy chlerek choliny/glikol etylenowy	możliwość dyspergowania w płynie przewodzącym w procesie formowania włókien celulozowych [6] możliwość dyspergowania MWCNT jako napełniacza podczas procesu polikondensacji formaldehydu z rezorcyną [28]
Grafen	poli(bromek 1-winylo-3-etyloimidazoliowy) heksafluorofosforan 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy tetrafluoroborany imidazoliowe kopolimer chlorku imidazoliowego i imidazolu	stabilizacja dyspersji wodnych, zastosowanie w katalizie przeniesienia fazowego [29] poprawa dyspergowalności w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych [30] interkalacja grafenu, stopień interkalacji zależy od długości podstawnika alkilowego w kationie imidazoliowym [31] poprawa stabilności dyspersji wodnych [32]
Tlenek grafenu	poli(chlerek 1-winylo-3-butyloimidazoliowy)	możliwość dyspergowania GnO w heksafluorofosforanie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym bez ograniczenia możliwości redukcji GnO do grafenu [33]
Grafit	heksafluorofosforan 1-hektylo-3-metyloimidazoliowy	wspomożenie fizycznej eksfoliacji grafitu do grafenu [34]

ków i polimerów, pogarsza jednak właściwości mechaniczne i elektryczne samego napełniacza z powodu niszczenia heksagonalnej struktury warstw grafitowych [16]. Na podstawie danych literaturowych można wyróżnić dwa główne kierunki funkcjonalizacji kowalencyjnej:

- wprowadzanie grup funkcyjnych do struktury nanonapełniacza (schemat A),
- funkcjonalizacja kowalencyjna za pomocą polimerów.



Schemat A. Przykład funkcjonalizacji kowalencyjnej nanonapełniacza w wyniku wprowadzenia grup funkcyjnych: funkcjonalizacja kowalencyjna MWCNT diizocyjanianem
Scheme A. An example of covalent functionalization of the nanofiller by introduction of functional groups: functionalization of MWCNT with diisocyanate

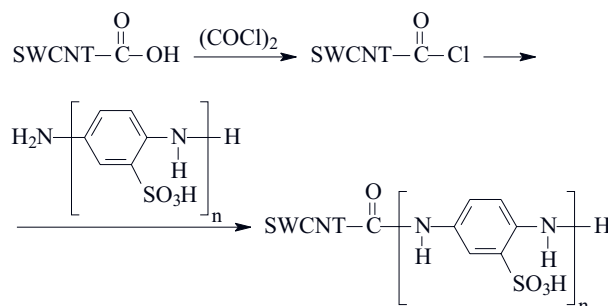
Krawędzie nanonapełniaczy węglowych są z natury podatne na wprowadzanie grup funkcyjnych. Substancją wyjściową do funkcjonalizacji powierzchni napełniacza jest natomiast ich postać utleniona, na przykład GnO do otrzymania funkcjonalizowanego grafenu lub utlenione CNT do otrzymania funkcjonalizowanych 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 grafenu i CNT.

Produkty funkcjonalizacji grafenu za pomocą polimerów wykazują dobrą dyspergowalność w matrycach polimerowych i nadają kompozytowi lepsze właściwości mechaniczne, termiczne, elektryczne i inne. Funkcjonalizacja kowalencyjna nanostruktur węglowych przy użyciu polimerów może być przeprowadzona dwiema metodami:

- wprowadzania funkcjonalizowanych nanostruktur do matryc polimerowych w reakcji z grupami funkcyjnymi polimerów, np. grafenu z PEG, PVC, PVA, PMMA, PS, PA 6 lub żywicami epoksydowymi [40],
- kopolimeryzacji szczepionej nanonapełniaczy (schemat B).

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



Schemat B. Przykład funkcjonalizacji kowalencyjnej nanonapełniacza na drodze kopolimeryzacji szczepionej: kopolimeryzacja SWCNT z poli(kwasem m-aminobenzenosulfonowym)
Scheme B. An example of covalent functionalization of the nanofiller by graft copolymerization of SWCNT and poly(amino-benzenesulphonic acid)

Tabela 3. Funkcjonalizacja kowalencyjna nanostruktur węglowych – wprowadzanie grup funkcyjnych**Tabelle 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 sfunkcjonalizowane grupami izocyjanianowymi [35]
Grafen	związki arylo Diazowe diizocyjanian fluor plazma wodorowa	grafen sfunkcjonalizowany grupami aryłowymi [4], reakcja możliwa do przeprowadzenia w cieczy jonowej – tetrafluoroboranie 1-oktylo-3-metyloimidazoliowym [36] grafen sfunkcjonalizowany ugrupowaniami amidowymi i mocznikowymi [4] sfluoryzowana powierzchnia grafenu [10] grafen uwodorniony do silnie pofałdowanego grafenu zbudowanego z węgla w stanie hybrydyzacji sp ³ [37]
Tlenek grafenu	1. NaN ₃ 2. LiAlH ₄ N ₂ H ₄ aminy pierwszorzędowe bromek 1-(3-aminopropyl-3-metyloimidazoliowy)	grafen sfunkcjonalizowany grupami aminowymi [4] grafen sfunkcjonalizowany grupami karboksylowymi [38] grafen sfunkcjonalizowany ugrupowaniami amidowymi [4] grafen sfunkcjonalizowany kowalencyjnie cieczą jonową [39]

Tabela 4. Funkcjonalizacja kowalencyjna nanostruktur węglowych na drodze kopolimeryzacji szczepionej**Tabelle 4. Covalent functionalization of carbon nanostructures by graft copolymerization**

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

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, 44–46],
- potwierdzenie funkcjonalizacji grafenu cieczą jonową [30, 33],
- pomiar stężenia nanonapełniacza w roztworze koloidalnym [34, 47] lub suspensji (pomiar mętności) [42, 48],
- ocenę przebiegu funkcjonalizacji kowalencyjnej lub niekowalencyjnej grafenu [13] oraz stopnia zdyspergowania MWCNT w polimerze [14],
- kontrolę stabilności wodnych dyspersji nanonapełniaczy w czasie [38].

Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) jest używana do określenia składu substancji chemicznych, dzięki absorpcji charakterystycz-

nych dla danych ugrupowań atomowych pasm promieniowania IR. Metoda FT-IR pozwala na:

- potwierdzenie obecności wiązań chemicznych między grupami funkcyjnymi napełniacza i matrycy polimerowej [35, 45],
- potwierdzenie funkcjonalizacji niekowalencyjnej nanonapełniaczy, obecność wiązań wodorowych wpływa bowiem na wysokość niektórych pasm [30, 49],
- badanie postępu reakcji sieciowania w czasie, dzięki rejestracji zaniku niektórych pasm na skutek nieobecności pewnych wiązań lub grup reaktywnych [42, 47, 50],
- ocenę stopnia redukcji GnO do grafenu [48],
- potwierdzenie skuteczności funkcjonalizacji kowalencyjnej lub niekowalencyjnej nanonapełniacza [51].

Spektroskopia Ramana jest przydatna zwłaszcza w badaniach SWCNT i grafenów jednowarstwowych. Może być wykorzystywana do:

- oceny wpływu obróbki termicznej na jakość kryształów błony grafenowej [45],
- potwierdzenia obecności defektów sieci krystalicznej grafenu [52],

- potwierdzenia monowarstwowości błony grafenowej [46],
- odróżnienia węgla w stanie hybrydyzacji sp^3 od węgla w stanie 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) umożliwia obserwację materii o wymiarach nanometrycznych, jest zatem szczególnie przydatna do badania 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 wykonanych metodą zanurzeniową błon z SWCNT [56],
- odróżnianie grafenów jednowarstwowych od dwuwarstwowych [2],
- ocenę wymiarów cząstek nanonapełniaczy [30],
- potwierdzenie przebiegu niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanostruktur [12].

Próbki do badań TEM mogą być otrzymane w wyniku nanoszenia kropli substancji na miedzianą siateczkę pokrytą węglem [9, 11, 14, 17] lub zatopienia substancji w epoksydzie i krojenia cienkich plastrów za pomocą ultramikrotomu [54]. Wadą TEM jest bardzo mały rozmiar fragmentów próbek poddawanych obserwacjom.

Mikroskopia sił atomowych (AFM) umożliwia:

- ocenę grubości i gładkości warstwy grafenowej [45],
- obserwację defektów strukturalnych grafenów [2],
- ocenę struktury nanokompozytu [33, 34],
- potwierdzenie przebiegu funkcjonalizacji kowalencyjnej lub niekowalencyjnej nanostruktur [13, 39, 41],
- ocenę wymiarów szczotek molekularnych [43],
- określenie odległości międzywarstwowych w interkalowanym grafenie [31],
- odróżnianie CNT od nanowstążek węglowych [8],
- ocenę grubości błon SWCNT [56].

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

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

Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS) jest jedną z najnowocześniejszych metod analizy chemicznej. Umożliwia oznaczanie składu pierwiastkowego substancji i rodzaju wiązań chemicznych. W badaniu nanostruktur znajduje zastosowanie, m.in. do:

- oceny regularności budowy warstwy grafenowej [45],
- wyznaczenia zawartości tlenu w nanonapełniaczach [2, 52],
- potwierdzenia niekowalencyjnej funkcjonalizacji grafenu cieczami jonowymi [30, 33],
- określenia mechanizmu reakcji sieciowania [50],
- potwierdzenia przebiegu 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 cieczy jonowej w funkcjonalizowanym grafenie [30],
- zbadanie zmiany 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. Wykorzystując DSC można określić:

- wpływ nanonapełniaczy na kinetykę procesu sieciowania [44],
- wpływ nanonapełniaczy na temperaturę zeszklenia usieciowanego materiału [2],
- przebieg reakcji redukcji GnO do grafenu [57].

Badania wytrzymałości mechanicznej materiałów z udziałem nanostruktur węglowych obejmują:

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

Wyznaczenie przewodnictwa elektrycznego obejmuje:

- badanie konduktywności lub rezystywności zarówno powierzchniowej, jak i skrośnej błon węglowych i polimerowych,
- określenie stopnia konwersji GnO do grafenu (struktury aromatyczne lepiej przewodzą prąd elektryczny) [2] oraz
- ocenę wpływu funkcjonalizacji na przewodnictwo elektryczne nanostruktur węglowych [30, 33].

Do oceny kompozycji zawierających nanostruktury węglowe rzadziej stosuje się inne metody badań, takie jak:

- pomiary reologiczne, pozwalające na określenie wpływu nanonapełniaczy na lepkość kompozycji [44];
- chromatografię żelową (GPC) do badania kinetyki reakcji polimeryzacji i oceny liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego polimerowych produktów [43];
- pomiary przewodnictwa cieplnego [54];
- adsorpcję indykatorów przez nanonapełniacze, umożliwiającą ocenę interkalacji/eksfoliacji nanonapełniaczy. Im większy stopień eksfoliacji/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 przy użyciu kalorymetru stożkowego [55].

Opracowanie w ramach projektu FP 7-285908 „Development of film and coating products to replace conventional high volatile organic content and heavy metal field formulations for specialty electrically conductive coatings market” finansowanego przez Unię Europejską.

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. i inni: *Carbon* 2010, **48**, 2127. [4] Loh K. P., Bao Q., Ang P. K. i inni: *J. Mater. Chem.* 2010, **20**, 2277. [5] Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y. i inni: *Science* 2003, **300**, 2072. [6] Zhang H., Wang Z., Zhang Z. i inni: *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. i inni: *Nature* 2009, **458**, 877. [9] Xue C. H., Shi M. M., Yan Q. X. i inni: *Nanotechnology* 2008, **19**, 115 605. [10] Terrones M., Martin O., Gonzalez M. i inni: *Adv. Mater.* 2011, **23**, 5302.
- [11] Ham H. T., Choi Y. S., Chung I. J. i inni: *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **286**, 216. [12] Dobbins T., Chevious R., Lvov Y. i inni: *Polymers* 2011, **3**, 942. [13] Liu A., Honma I., Ichihara M. i inni: *Nanotechnology* 2006, **17**, 2845. [14] Zhao W., Liu Y. T., Feng Q. P. i inni: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **109**, 3525. [15] Rivadulla F., Mateo-Mateo C. i inni: *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 3751. [16] Carrillo A., Swartz J. A., Gamba J. M. i inni: *Nano Lett.* 2003, **3**, 1437. [17] Gao Y., Shi M., Zhou R. i inni: *Nanotechnology* 2009, **20**, 135 705. [18] Zhang H., Bao Q., Tang D. i inni: *Appl. Phys. Lett.* 2009, **95**, 141 103. [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. i inni: *Progr. Org. Coat.* 2008, **62**, 87. [23] Hinderliter B. R., Allahar K. N. i inni: *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] Abbott A. P., Harris R. C., Ryder K. S. i inni: *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. i inni: *ACS Nano* 2010, **4**, 1612. [30] Liu N., Luo F., Wu H. i inni: *Adv. Funct. Mater.* 2008, **18**, 1518.
- [31] Ji Q., Honma I., Paek S. M. i inni: *Angew. Chem.* 2010, **122**, 9931. [32] Ul Hasan K., Sandberg M. O., Nur O. i inni: *Nanoscale Res. Lett.* 2011, **6**, 493. [33] Zhou X., Wu T., Ding K. i inni: *Chem. Commun.* 2010, **46**, 386. [34] Nuvoli D., Valentini L., Alzari V. i inni: *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 3428. [35] Song H. J., Zhang Z. Z., Men H. H. i inni: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 4092. [36] Jin Z., Lomeda J. R., Price B. K. i inni: *Chem. Mater.* 2009, **21**, 3045. [37] Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G. i inni: *Science* 2009, **323**, 610. [38] Li D., Muller M. B., Gilje S. i inni: *Nat. Nanotechnol.* 2008, **3**, 101. [39] Yang H., Shan C., Li F. i inni: *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. i inni: *Macromol. Chem. Phys.* 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. i inni: *Carbon* 2010, **48**, 1815. [46] Verma V. P., Das S., Lahiri I. i inni: *Appl. Phys. Lett.* 2010, **96**, 203 108. [47] Sangermano M., Marchi S. i inni: *Macromol. Mater. Eng.* 2011, **296**, 401. [48] Wang Y., Shi Z. X., Yin J. i inni: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, **3**, 1127. [49] Jung Y. C., Kim J. H., Hayashi T. i inni: *Macromol. Rapid Commun.* 2012, **33**, 628. [50] Hong K., Kim S. H., Yang C. i inni: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, **3**, 74.
- [51] Liu L., Zheng Z., Gu C. i inni: *Compos. Sci. Technol.* 2010, **70**, 1697. [52] De S., King P. J., Lotya M. i inni: *Small* 2010, **6**, 458. [53] Jiang K., Eitan A., Schadler L. S. i inni: *Nano Lett.* 2003, **3**, 275. [54] Tian L., Anilkumar P., Cao L. i inni: *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. i inni: *Nanotechnology* 2008, **19**, 205 703. [57] Wakeland S., Martinez R., Grey J. K. i inni: *Carbon* 2010, **48**, 3463. [58] Rahman A., Ali I., Al Zaharani S. M. i inni: *Nano* 2011, **6**, 185.

Otrzymano 26 VI 2012 r.