



**POLITECHNIKA
BYDGOSKA**
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

RADA NAUKOWA DYSCYPLINY NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

**w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów
naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne**

mgr inż. Sławomir Józef Wilczewski

**Wpływ modyfikowanego grafenu na strukturę i właściwości
nanokompozytów na osnowie poli(chlorku winylu)**

***Effect of modified graphene on the structure and properties of
poly(vinyl chloride) matrix nanocomposites***

DZIEDZINA: Nauki ścisłe i przyrodnicze

DYSCYPLINA: Nauki chemiczne

PROMOTOR PRACY

DR HAB. INŻ. JOLANTA TOMASZEWSKA

POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH

PROMOTOR POMOCNICZY

DR INŻ. KATARZYNA SKÓRCZEWSKA

POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH

Bydgoszcz, 2023

Niniejszą pracę pragnę zadedykować moim wspaniałym Rodzicom **Wiesławie i Janowi Wilczewskim**, dzięki którym miałem możliwość kształcić się i realizować marzenia, którzy zawsze wierzą we mnie dużo bardziej niż ja sam.

Serdeczne podziękowania kieruję do mojej Pani Promotor **dr hab. inż. Jolanty Tomaszewskiej, prof. PBS** oraz Pani Promotor Pomocniczej **dr. inż. Katarzyny Skórczewskiej** za cenne uwagi, poświęcony czas oraz dużą cierpliwość do moich szalonych pomysłów.

Dziękuję również Pracownikom **Zakładu Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych PBS** oraz **Zakładu Teorii Ośrodków Ciągłych i Nanostruktur IPPT PAN** za współpracę i stworzenie przyjaznych warunków do realizacji badań.

Na końcu pragnę podziękować **mojemu Rodzeństwu, Przyjaciołom i Bliskim** – z Wami pokonywanie problemów jest dużo prostsze.

„Teraz, gdy już nauczyliśmy się latać w powietrzu jak ptaki, pływać pod wodą jak ryby, brakuje nam tylko jednego: nauczyć się żyć na ziemi jak ludzie.”
George Bernard Shaw

SPIS TREŚCI

Podziękowania	3
1. Wykaz skrótów i oznaczeń.....	7
2. Wstęp.....	9
2.1. Grafen.....	9
2.1.1. Struktura i właściwości	9
2.1.2. Metody otrzymywania	10
2.1.3. Zastosowanie.....	11
2.1.4. Funkcjonalizacja.....	11
2.2. Poli(chlorek winylu).....	13
2.2.1. Synteza i właściwości.....	13
2.2.2. Zastosowanie.....	14
2.3. Nanokompozyty poli(chloroku winylu) z grafenem	15
2.3.1. Metody otrzymywania nanokompozytów polimerowych.....	15
2.3.2. Nanokompozyty otrzymane metodą wylewania z roztworu.....	16
2.3.3. Nanokompozyty otrzymane metodą mieszania bezpośredniego	17
2.3.4. Nanokompozyty otrzymane metodą polimeryzacji in situ.....	18
2.3.5. Funkcjonalizacja grafenu do zastosowań w nanokompozytach z PVC	18
3. Hipoteza, cele badawcze	21
4. Artykuły naukowe stanowiące cykl publikacji rozprawy.....	22
5. Uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy.....	23
6. Metodyka badań.....	25
7. Opis badań składających się na rozprawę doktorską.....	28
7.1. Badania wstępne.....	28
7.2. Modyfikacja otrzymywania nanokompozytów	31
7.3. Analiza składu ekstraktu z kłącza <i>Curcuma longa</i> L.	32
7.4. Analiza stabilności dyspersji grafenowych	33
7.5. Struktura nanokompozytów	34
7.6. Mechanizm funkcjonalizacji grafenu	38
7.7. Analiza właściwości nanokompozytów	40
7.7.1. Właściwości termiczne i termomechaniczne	40
7.7.2. Odporność na działanie czynników spęczniających	42
7.7.3. Właściwości mechaniczne.....	43
7.7.4. Właściwości elektryczne	44
8. Podsumowanie	46
9. Literatura.....	47
9. Streszczenie	55

10. Abstract	56
11. Dorobek naukowy autora rozprawy	57
11.1. Publikacje naukowe.....	57
11.2. Rozdziały w monografiach naukowych	58
11.3. Patenty, zgłoszenia patentowe	58
11.4. Udział w projektach naukowych i badawczych	58
11.5. Aktywne uczestnictwo w konferencjach naukowych.....	59
11.6. Nagrody i wyróżnienia	60
12. Załączniki.....	61
12.1. Kopie artykułów naukowych stanowiących cykl publikacji rozprawy.....	61
Publikacja [P1] Structure and properties of poly(vinyl chloride)/graphene nanocomposites	61
Publikacja [P2] Manufacturing homogenous PVC/graphene nanocomposites using a novel dispersion agent	71
Publikacja [P3] <i>Curcuma longa</i> L. rhizome extract as a poly(vinyl chloride)/graphene nanocomposite green modifier	84
Publikacja [P4] Graphene modification by curcuminoids as an effective method to improve the dispersion and stability of PVC/graphene nanocomposites	106
12.2. Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej	132
12.3. Oświadczenia Współautorów artykułów naukowych	136

1. WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

- AFM** – mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*)
- ATR** – spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ang. *Attenuated Total Reflectance*)
- BS** – światło wstecznie rozpraszane w analizie turbidymetrycznej (ang. *Backscattered Light*)
- CE** – ekstrakt ze sproszkowanego kłącza *Curcuma longa* L. (ang. *Curcuma longa* L. *Rhizome Extract*)
- CU** – handlowo dostępna mieszanina kurkuminy, demetoksykurkuminy i bisdemetoksykurkuminy (ang. *Mixture of Three Types of Curcuminoids Curcumin, Demethoxycurcumin, and Bisdemethoxycurcumin*)
- CVD** – chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *Chemical Vapor Deposition*)
- DTMA** – dynamiczna analiza termomechaniczna (ang. *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*)
- DTG** – różnicowa analiza termogravimetryczna (ang. *Differential Thermogravimetry*)
- E'** – moduł zachowawczy w analizie DMTA (ang. *Storage Modulus in DMTA Analysis*)
- FT-IR** – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)
- FWHM** – szerokość połówkowa (ang. *Full Width at Half Maximum*)
- FWHM_D** – szerokość połówkowa pasma D w widmie Raman (ang. *Full Width at Half Maximum of D-band in the Raman Spectrum*)
- FWHM_G** – szerokość połówkowa pasma G w widmie Raman (ang. *Full Width at Half Maximum of G-band in the Raman Spectrum*)
- GC-MS** – chromatografia gazowa z detektorem spektrometrii mas (ang. *Gas Chromatography with Mass Spectrometry Detector*)
- GN** – grafen (ang. *Graphene*)
- GN-CE** – grafen modyfikowany ekstraktem ze sproszkowanego kłącza *Curcuma longa* L. (ang. *Graphene Modified by Curcuma longa* L. *Rhizome Extract*)
- GN-CU** – grafen modyfikowany mieszaniną kurkuminoidów (ang. *Graphene Modified by Mixture of Three Types of Curcuminoids*)
- GO** – tlenek grafenu (ang. *Graphene Oxide*)
- HPLC** – wysoko sprawna chromatografia cieczowa (ang. *High-Performance Liquid Chromatography*)
- I_D** – intensywność pasma D w widmie Ramana (ang. *D-band Intensity in the Raman Spectrum*)
- I_G** – intensywność pasma G w widmie Ramana (ang. *G-band Intensity in the Raman Spectrum*)
- LT** – światło przechodzące w analizie turbidymetrycznej (ang. *Transmitted Light*)
- MLG** – grafen wielowarstwowy (ang. *Multilayer Graphene*)
- OA** – kwas oleinowy (ang. *Oleic Acid*)
- P80** – Polisorbat 80 (ang. *Polysorbate 80*)
- PVC** – poli(chlorek winylu) (ang. *poly(vinyl chloride)*)
- PVC/GN** – nanokompozyt poli(chlorek winylu)/grafen (ang. *Poly(vinyl chloride)/Graphene Nanocomposites*)
- PVC/GN+CE** – nanokompozyt poli(chlorek winylu)/grafen z ekstraktem z kurkumy jako pomocniczym środkiem dyspergującym (ang. *Poly(vinyl chloride)/Graphene Nanocomposites with Curcuma Extract as an Auxiliary Dispersing Agent*)
- PVC/GN-CE** – nanokompozyt poli(chlorek winylu) z grafenem modyfikowanym powierzchniowo ekstraktem z kurkumy (ang. *Poly(vinyl chloride) Nanocomposites with Graphene Surface-Modified by a Curcuma Extract*)

PVC/GN-CU – nanokompozyt poli(chlorku winylu) z grafenem modyfikowanym powierzchniowo mieszaniną kurkuminoidów (ang. *Poly(vinyl chloride) Nanocomposites with Graphene Surface-Modified by Three Types Curcuminoids Mixture*)

RGO – zredukowany tlenek grafenu (ang. *Reduced Graphene Oxide*)

S_d – stopień spęcznienia w acetonie (ang. *Swelling Degree in Acetone*)

S_E – spęcznienie równowagowe w acetonie (ang. *Equilibrium Swelling in Acetone*)

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*)

Tan δ – współczynnik stratności w analizie DMTA (ang. *Loss Coefficient in DMTA Analysis*)

THF – tetrahydrofuran (ang. *Tetrahydrofuran*)

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *Transmission Electron Microscopy*)

T_g – temperatura zeszklenia (ang. *Glass Transition Temperature*)

TGA – analiza termogravimetryczna (ang. *Thermogravimetric Analysis*)

TS – wytrzymałość na rozciąganie (ang. *Tensile Strength*)

TSI – współczynnik stabilności dyspersji w analizie turbidymetrycznej (ang. *Turbiscan Stability Index*)

UV-vis – spektroskopia w zakresie nadfioletu oraz światła widzialnego (ang. *Spectroscopy in Ultraviolet, and Visible Light*)

XPS – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

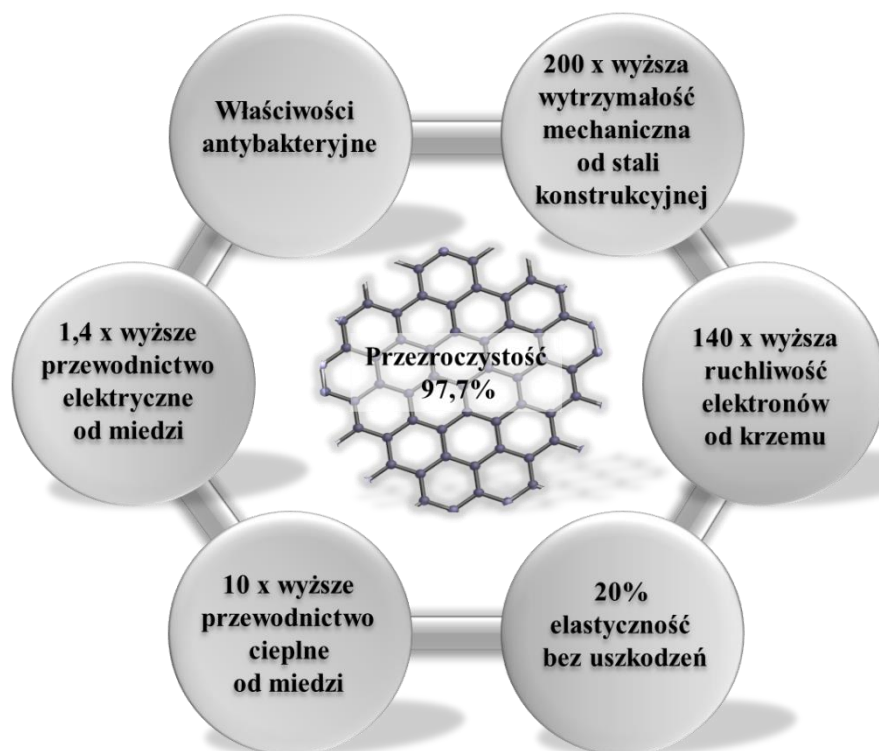
2. WSTĘP

2.1. GRAFEN

Termin grafen został po raz pierwszy zaproponowany w 1986 roku do opisanja pojedynczej warstwy grafitu. Pomimo, że próby jej wyizolowania podejmowano znacznie wcześniej, dopiero A. Geim i K. Novoselov w 2004 roku udowodnili, że możliwe jest otrzymanie grafenu w stabilnej formie. Ich odkrycie, uhonorowane nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w 2010 roku, zapoczątkowało rewolucję w badaniach nad otrzymywaniem, modyfikacją oraz wykorzystaniem nowych dwuwymiarowych struktur węglowych [1–3].

2.1.1. Struktura i właściwości

Grafen jest alotropową odmianą węgla w postaci dwuwymiarowej heksagonalnej sieci o kształcie plastra miodu. Atomy węgla tworzące tę sieć posiadają hybrydyzację sp^2 , w której orbitale $2p_z$ prostopadłe do struktury planarnej tworzą pozapłaszczyznowe wiązania π . Płaszczyznowe wiązania σ są natomiast tworzone przez orbitale $2s$, $2p_x$ i $2p_y$. Kowalencyjne wiązanie σ w strukturze grafenu ma krótką długość międzyatomową, około $1,42\text{\AA}$, co czyni je silniejszym niż wiązania węgiel–węgiel sp^3 diamentu, przyczyniając się do niezwykłych właściwości mechanicznych jednowarstwowego grafenu. Przewodnictwo elektryczne grafenu jest natomiast w większości przypisywane wiązaniu π [4–6]. Właściwości grafenu schematycznie przedstawiono na rys. 1. Warto zauważyć, że prezentowane właściwości dotyczą pojedynczej warstwy grafenu i mogą różnić się w zależności od morfologii i struktury materiałów grafenowych, do których zalicza się również tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu oraz grafen wielowarstwowy. Struktura materiałów grafenowych w dużej mierze determinowana jest metodami produkcji i późniejszymi technikami przetwarzania [7–10].



Rys.1. Właściwości grafenu

Struktura GN wpływa na jego właściwości w zakresie przewodnictwa cieplnego, elektrycznego, wytrzymałości mechanicznej oraz przezroczystości. Grafen jest bardzo lekkim

materiałem o gęstości $0,77 \text{ mgm}^{-3}$ oraz powierzchni właściwej $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, który charakteryzuje bardzo wysoka przezroczystość wynosząca 97,7%. Kolejną interesującą właściwością grafenu jest ruchliwość elektronów wynosząca powyżej $25000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, dzięki której grafen jest najlepiej przewodzącym materiałem w temperaturze pokojowej, o przewodności 10^6 Sm^{-1} i rezystywności powierzchniowej 31Ω . Przewodnictwo cieplne grafenu w temperaturze pokojowej wynosi około $53103 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Właściwości mechaniczne tego materiału wykazują bardzo wysokie wartości; wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości wynoszą odpowiednio 125 GPa i 1,1 TPa. Oprócz tego grafen posiada inne korzystne właściwości, takie jak nietoksyczność, działanie przeciwdrobnoustrojowe oraz stosunkowo wysoka elastyczność.

2.1.2. Metody otrzymywania

Znanych jest wiele chemicznych i fizycznych metod syntezy grafenu, które można podzielić na dwie główne grupy. Pierwsza z nich, tzw. „bottom-up” dotyczy głównie metod chemicznego osadzania z fazy gazowej, gdzie grafen otrzymuje się na różnych podłożach takich jak: nikiel, ruten, miedź oraz metody polegającej na epitaksjalnym wzroście na podłożach SiC. Do drugiej grupy metod tzw. „up to down” należą różne techniki fizycznego lub chemicznego złuszczenia grafitu [1,2].

W literaturze opisano otrzymywanie grafenu w skali laboratoryjnej w procesach fizycznego rozwarstwiania grafitu na cienkie arkusze. W tym celu wykorzystywano taśmę klejącą, mieszanie, ultradźwięki oraz wytrząsanie a nawet rozwarstwianie z wykorzystaniem AFM (metoda „Nano pencil”). GN syntezowano również w procesie termicznego złuszczenia, który polega na rozdzielaniu grafitu pod wpływem ciepła w ośrodku gazowym. Metoda ta opiera się na wytworzeniu ciśnienia między warstwami, co powoduje ich rozdzielenie. Wszystkie te techniki stosowane są do wytwarzania grafenu w skali laboratoryjnej. Produkcja grafenu dobrej jakości na dużą skalę z wykorzystaniem tych metod jest wciąż problematyczna [1,2,11].

Tworzenie zolu z grafitu i jego pochodnych takich jak tlenki, związki interkalacyjne i grafity ekspandowane to kolejna metoda syntezy grafenu. Podczas wytwarzania grafenu z materiału wyjściowego w postaci grafitu otrzymuje się zawiesinę produktu w różnych rozpuszczalnikach. Pozostałości rozpuszczalnika na powierzchni grafenu mogą ograniczać jego zastosowanie, a GN otrzymany tą metodą ma niewielkie rozmiary. W innej metodzie, grafity jest wstępnie utleniane do tlenku grafitu, najczęściej metodą Hummera i Offemana, a następnie przekształcane w tlenek grafenu z wykorzystaniem rozpraszania ultradźwiękowego i odwirowywania. GO jest redukowany do grafenu przez usuwanie tlenowych grup funkcyjnych w wykorzystaniem redukcji chemicznej lub termicznej. Metoda ta jest odpowiednia do otrzymywania grafenu na dużą skalę i z dużą wydajnością, jest jednak czasochłonna a proces redukcji powoduje powstawanie dużej ilości defektów strukturalnych wpływających na właściwości materiału. Utlenianie grafitu oraz proces redukcji tlenku grafenu są również niekorzystne z ekologicznego punktu widzenia, ze względu na wykorzystanie agresywnych reagentów. Należy jednak podkreślić, że metody te są cały czas udoskonalane przez zastosowanie mniej szkodliwych utleniaczy i reduktorów [1,2,11–13].

Technika CVD to kolejna powszechnie stosowana metoda syntezy grafenu. W chemicznym osadzaniu z fazy gazowej, gazy nośne i prekursor na bazie węgla, najczęściej metan, są wtryskiwane do komory reakcyjnej w określonej temperaturze. Następnie prekursor węgla ulega rozkładowi, co prowadzi do powstawania grafenu na arkuszach metalu przejściowego, takich jak nikiel lub miedź. Oprócz eksfoliacji i metody CVD istnieje wiele innych rozwiązań, które można wykorzystać do otrzymywania grafenu, jak np. termiczny rozkład SiC lub metoda CVD wspomagana plazmowo oraz interkalacja elektrochemiczna [10–12]. Dzięki znacznemu postępowi w rozwoju opisanych wyżej metod syntezy, możliwa

stała się masowa produkcja materiałów grafenowych w wyniku chemicznej lub fizycznej obróbki grafitu oraz z wykorzystaniem techniki CVD prowadzącej do jego otrzymywania na arkuszach Cu. Rozwój nowych technologii otrzymywania grafenu w skali masowej wiąże się ze wzrostem praktycznego zastosowania tego materiału [10].

2.1.3. Zastosowanie

Dzięki korzystnym właściwościom mechanicznym, elektrycznym i chemicznym grafen jest materiałem o ogromnym potencjale aplikacyjnym w wielu obszarach. Prowadzone są badania nad jego zastosowaniem do otrzymywania superkondensatorów, akumulatorów litowo-jonowych, akumulatorów litowo-siarkowych, akumulatorów nowej generacji, również w elektrokatalizie i separacji molekularnej. Choć badania nad biomedycznym wykorzystaniem grafenu wymagają dalszego rozwoju, GN wydaje się być również idealnym materiałem do zastosowania w terapii przeciwnowotworowej, stomatologii, bioobrazowaniu, inżynierii tkankowej oraz jako nośnik leków [2,14,15].

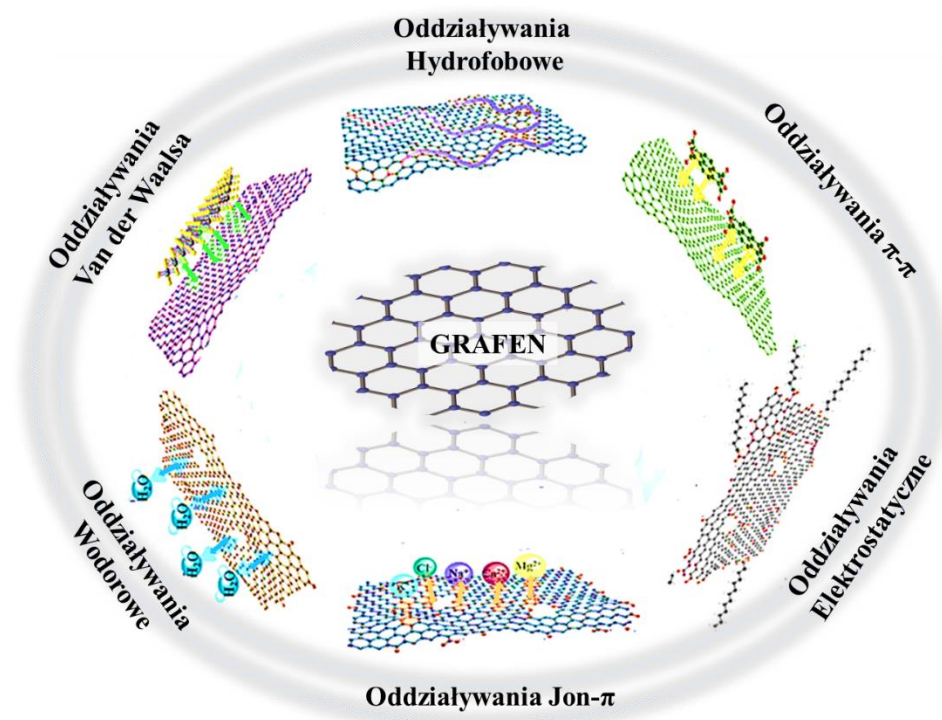
Grafen jest również materiałem stosowanym do opracowania wielofunkcyjnych kompozytów polimerowych o wysokich parametrach mechanicznych. Śmiało można stwierdzić, iż otworzył nową erę w dziedzinie nanokompozytowych materiałów polimerowych. Oczekuje się, że badania w tym obszarze doprowadzą do powstania innowacyjnych nanokompozytów z wykorzystaniem tworzyw termoplastycznych oraz termoutwardzalnych. Przeprowadzone do tej pory badania pokazały, że grafen, oprócz zastosowania do wytwarzania materiałów konstrukcyjnych na bazie tworzyw polimerowych, ma duży potencjał aplikacyjny w obszarze membran polimerowych, które można wykorzystać w opakowalnictwie ze względu na właściwości barierowe dla cząsteczek gazu, do ochrony wrażliwych urządzeń elektronicznych jak również ochrony przed korozją. Polimerowe membrany modyfikowane grafenem nadają się do produkcji ogniw paliwowych, bioczynników i ogniw słonecznych oraz wykazują możliwość zastosowania w oczyszczaniu i odsalaniu wody. Właściwości materiałów membranowych powodują, że mogą być wykorzystane do wytwarzania urządzeń przenośnych o zminiaturyzowanej wielkości. Zintegrowanie takich cech urządzeń z funkcją magazynowania energii związaną z obecnością grafenu jest obiecujące w zakresie monitorowania zdrowia ludzkiego [9,11–13,16,17]. Rozważania na temat potencjalnego zastosowania grafenu do wytwarzania nanokompozytowych materiałów polimerowych wskazują, że chociaż grafen ma ogromny potencjał aplikacyjny w tym obszarze, konieczna jest jego fizyczna i/lub chemiczna funkcjonalizacja w celu zwiększenia oddziaływań na granicy faz polimer-osnowa, co korzystnie wpłynie na właściwości takich materiałów.

2.1.4. Funkcjonalizacja

Funkcjonalizacja grafenu wpływa na poprawę jego dyspergowalności, zwiększenie reaktywności oraz nadanie nowych właściwości. Wyróżnia się dwie podstawowe metody modyfikacji materiałów grafenowych tj. funkcjonalizację kowalencyjną i niekowalencyjną. Pierwsza z nich opiera się na przyłączeniu nowych grup funkcyjnych do powierzchni GN z wykorzystaniem wiązań kowalencyjnych. Ze względu na obecność na powierzchni tlenowych grup funkcyjnych, takich jak grupy epoksydowe, hydroksylowe, karbonylowe i karboksylowe znacznie łatwiej modyfikacji kowalencyjnej ulega tlenek grafenu. Funkcjonalizacja ta prowadzi do zmiany hybrydyzacji atomów węgla z sp^2 na sp^3 , w wyniku czego dochodzi do wytworzenia nowych grup chemicznych na powierzchni materiału. W ostatnich latach opisano wiele metod kowalencyjnej modyfikacji GN, jednak do najczęściej stosowanych należy modyfikacja w wyniku reakcji rodnikowych, cykloaddycji i wprowadzenia pojedynczego atomu. Jednym z najskuteczniejszych modyfikatorów kowalencyjnych wykorzystywanych w reakcjach rodnikowych są sole diazoniowe. W wyniku reakcji cykloaddycji w sieci grafenu powstają

jednocześnie pary wiązań σ oraz atomy węgla o hybrydyzacji sp^3 . Cechą szczególną tej reakcji jest to, że ze względu na degenerację stanów elektronowych w punkcie Diraca, grafen może reagować jako różne syntony, np. dieny lub allil. W reakcjach cykloaddycji do modyfikacji GN wykorzystuje się między innymi dihydronaftalen, pochodne maleimidu, metaliczne ftalocyjaniny, azydek perfluorofenyłu oraz 4-azidoanilinę. Grafen można również modyfikować kowalencyjnie wprowadzając między innymi atomy wodoru, fluoru, chloru i tlenu, wykorzystując w tym celu osadzanie wspomagane plazmowo, chemiczne utlenianie lub fluorowanie oraz modyfikację z wykorzystaniem fotoaktywacji [4,15,18].

Niekowalencyjna funkcjonalizacja powierzchni grafenu dotyczy oddziaływań supramolekularnych, które, jak przedstawiono na rysunku 2, obejmują oddziaływania π - π , oddziaływania hydrofobowe, wiązania wodorowe, sił van der Waalsa, wiązania jonowe i efekty elektrostatyczne.



Rys. 2. Niekowalencyjne metody funkcjonalizacji grafenu

W porównaniu z funkcjonalizacją kowalencyjną, ten typ modyfikacji ma wiele istotnych zalet. Pomimo, że efektem funkcjonalizacji niekowalencyjnej grafenu oraz tlenku grafenu jest wprowadzenie nowych grup chemicznych na ich powierzchni, to właściwości elektronowe i struktura mogą pozostać zachowane. Jednocześnie wzrasta dyspergowalność oraz reaktywność tych materiałów. Ponadto, funkcjonalizacja niekowalencyjna daje szerokie możliwości modyfikacji ze względu na to, że nie powoduje powstawania defektów struktury. Wiązania niekowalencyjne są stosunkowo nietrwałe, chociaż wartość całkowitej ich energii jest w niektórych przypadkach porównywalna z energią wiązań kowalencyjnych [15,16].

Warto podkreślić, że możliwość wykorzystania poszczególnych oddziaływań supramolekularnych do niekowalencyjnej modyfikacji materiałów grafenowych zależy od ilości grup funkcyjnych na ich powierzchni. Interakcje π - π i sił van der Waalsa mogą być wykorzystywane zarówno w GO jak i GN, podczas gdy wiązania wodorowe i oddziaływania jonowe występują jedynie na krawędziach i powierzchni tlenku grafenu; ich występowanie nie obserwuje się w przypadku grafenu. Oddziaływania typu π - π (pierścieni aromatycznych) odgrywają jedną z ważniejszych ról w chemii powierzchni grafenu. Odnoszą się do słabych oddziaływań, które często występują między regionami ubogimi i bogatymi w elektrony

w danych cząsteczkach. Powszechnie interakcję π - π dzieli się na dwa główne typy; pierwszy z nich dotyczy równoległego ułożenia dwóch oddziałujących pierścieni aromatycznych, drugi natomiast prostopadłego ułożenia w kształt litery T [15,16,19]. Hydrofobowe właściwości grafenu i zredukowanego tlenku grafenu sprzyjają natomiast jego interakcjom z hydrofobowymi lub częściowo hydrofobowymi cząsteczkami organicznymi modyfikatora, które zwiększają dyspergowalność GN w środowisku organicznym, a także wpływają na poprawę wzajemnych oddziaływań z polimerami. Powierzchniowe grupy funkcyjne w pozostałych materiałach grafenowych wpływają natomiast na ich hydrofilowość oraz odgrywają istotną rolę w oddziaływaniach jonowych, wiązaniach wodorowych lub oddziaływaniach elektrostatycznych z grupami jonowymi stosowanych modyfikatorów. Podsumowując, można stwierdzić, że wielkość oddziaływania powierzchniowego między modyfikatorem a materiałem grafenowym podczas funkcjonalizacji niekowalencyjnej jest związana z obecnością lub nieobecnością grup funkcyjnych zawierających tlen, obecnością defektów struktury oraz środowiskiem, w którym zachodzi modyfikacja. Jednak końcowy efekt funkcjonalizacji jest często wynikiem synergii wszystkich oddziaływań powierzchniowych [4,15,16,19].

2.2. POLI(CHLOREK WINYLU)

Poli(chlorek winylu) należy do najważniejszych pod względem wielkości produkcji polimerów termoplastycznych. Od początku przemysłowej jego syntezy na początku lat trzydziestych XX wieku wielkość jego produkcji stale wzrasta i według prognoz statystycznych jego światowa produkcja do roku 2030 wyniesie 59,7 milionów ton rocznie [20–22].

2.2.1. Synteza i właściwości

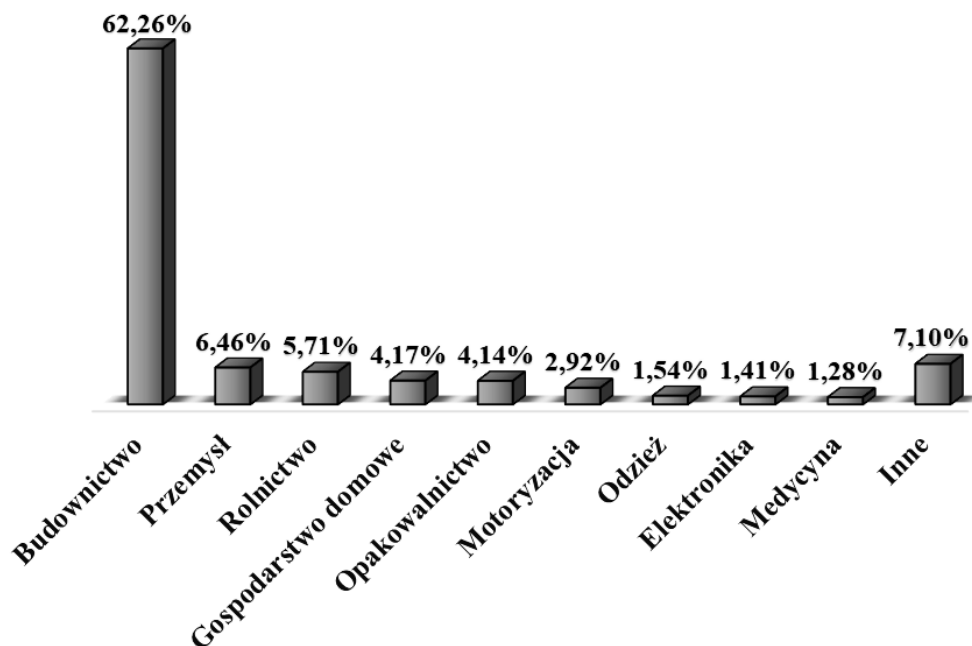
Synteza poli(chloroku winylu) przebiega według mechanizmu polimeryzacji rodnikowej prowadzonej w warunkach przemysłowych metodą suspensyjną, emulsyjną lub blokową. Struktura oraz właściwości polimeru zależą istotnie od metody i warunków prowadzenia syntezy. Emulsyjny PVC jest polimerem o zróżnicowanej średnicy ziaren w zakresie od 1 do 100 mikrometrów, które zawierają również wiele zanieczyszczeń pochodzących ze stabilizatorów emulsji. Ziarna suspensyjnego PVC mają wielkość od 50 do 250 mikrometrów i cechuje je wysoka jednorodność oraz czystość. Materiałem o najwyższej czystości jest poli(chlorek winylu) otrzymywany w procesie polimeryzacji blokowej a wielkość jego ziaren wynosi od 250 do 750 mikrometrów. Najpowszechniejszą metodą produkcji jest polimeryzacja suspensyjna, którą powstaje 80% dostępnego na rynku polimeru [23–27].

W wyniku polimeryzacji suspensyjnej otrzymuje się PVC w postaci białego proszku o temperaturze mięknięcia około 80 °C, wysokiej odporności na działanie kwasów i zasad oraz dobrej rozpuszczalności w wybranych rozpuszczalnikach organicznych. Właściwości przetwórcze i użytkowe otrzymanego materiału są natomiast uzależnione od stopnia polimeryzacji, ciężaru cząsteczkowego oraz morfologii ziaren. W doborze polimeru do odpowiednich technik przetwórstwa i konkretnych zastosowań stosuje się tak zwaną liczbę Fikentschera (liczbę K), która uzależniona jest od wielkość średniego ciężaru cząsteczkowego. Przykładowo PVC, który cechuje liczba K o wartości 57 jest typem materiału o niskiej masie cząsteczkowej (ok. 40 000 g mol⁻¹) i jest używany m.in. do produkcji folii metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami. Natomiast polimer o liczbie K wynoszącej 70–75 ma duży ciężar cząsteczkowy (ok. 72 000 g mol⁻¹), dobre właściwości mechaniczne i jest używany do produkcji rur i profili okiennych metodą wytłaczania [20,28,29]. Obecność silnie spolaryzowanego wiązania C–Cl w strukturze makrocząsteczek PVC oraz rozgałęzień zakłócających regularność łańcuchów powoduje, że jest to polimer wrażliwy na działanie ciepła. Dlatego w procesie przetwórstwa wymagane jest stosowanie stabilizatorów termicznych [28,30].

Niemodyfikowany PVC jest kruchym materiałem o ograniczonym zastosowaniu, dlatego oprócz stabilizatorów termicznych, do modyfikacji pierwotnego polimeru stosuje się modyfikatory właściwości przetwórczych i użytkowych m.in. plastyfikatory, smary, modyfikatory płynięcia, modyfikatory udarności, pigmenty i napełniacze [28,29]. Plastyfikatory (najczęściej ftalany, adypiniany, estry alifatyczne, poliestry, związki epoksydowe) są to dodatki, które zmniejszają sztywność poli(chlorku winylu) wnikając między makrocząsteczki i osłabiając oddziaływania między nimi [27,31]. Ze względu na stosowanie plastyfikatorów, mieszanki PVC dzieli się na twarde (nieplastyfikowane) oraz miękkie (plastyfikowane) [27,32]. Stabilizatory stosowane w modyfikacji poli(chlorku winylu) można podzielić na dwie grupy; pierwsza z nich to stabilizatory termiczne (m.in. sole metali, mydła), druga to stabilizatory UV. Dużą grupę dodatków stanowią również nieorganiczne, nieaktywne napełniacze, których głównym zadaniem jest obniżenie kosztów przetwórstwa, mogą jednak również pełnić funkcję pigmentów lub poprawiać odporność chemiczną. Najpopularniejszymi nieaktywnymi napełniaczami stosowanymi w przetwórstwie PVC są węglan wapnia, dwutlenek tytanu oraz talk [21,29]. Poli(chlorek winylu) wykazuje dużą podatność na fizyczną modyfikację, dlatego często stanowi osnowę kompozytów. Wśród napełniaczy stosowanych do modyfikacji PVC można wymienić włókna naturalne, napełniacze mineralne, mączkę drzewną, odpady pochodzenia roślinnego oraz materiały węglowe. Osobną grupę napełniaczy stanowią również nanonapełniacze takie jak nanometale, nanotlenki metali, nanorurki węglowe, grafen, nanonapełniacze mineralne i wiele innych [33–35].

2.2.2. Zastosowanie

Ze względu na korzystne właściwości mechaniczne, odporność na działanie czynników środowiskowych i chemicznych, odporność na palenie oraz podatność na modyfikację i stosunkowo niską cenę, poli(chlorek winylu) jest wykorzystywany w wielu sektorach gospodarki (rys. 3.). Największy obszar zastosowań stanowi budownictwo, gdzie wykorzystuje się wyprodukowane z PVC profile okienne i drzwiowe, rury wodociągowe i kanalizacyjne, izolacje kabli, rynny, wykładziny podłogowe i membrany dachowe [21,26]. Ponad 25% produktów polimerowych stosowanych w medycynie jest wykonanych z PVC ze względu na jego biokompatybilność, stabilność chemiczną i odporność na sterylizację. Służy on do produkcji elastycznych pojemników na krew, worków stomijnych, worków na mocz, elastycznych rurek, masek do inhalacji, masek tlenowych czy środków ochrony indywidualnej, takich jak rękawiczki i obuwie [21,22]. Ponadto, PVC w postaci dyspersji malarskich lub mat stosuje się do pokrywania podłóg i ścian, zapewniając bezpieczeństwo sanitarne [21]. Poli(chlorek winylu) jest również wykorzystywany w przemyśle opakowaniowym jako materiał do produkcji opakowań do żywności, blistrów do farmaceutyków i opakowań kosmetyków. Plastyfikowany PVC wykorzystuje się do produkcji tkanin powlekanych stosowanych jako plandeki i pokrycia dużych namiotów i hal, wykładzin podłogowych, a przede wszystkim sztucznej skóry, stosowanej w przemyśle odzieżowym, motoryzacyjnym i meblarskim. W przemyśle motoryzacyjnym PVC jest stosowany do produkcji przewodów paliwowych i mat dźwiękochłonnych, izolacji kablowych oraz powłok antykorozyjnych [21,26,27,36].



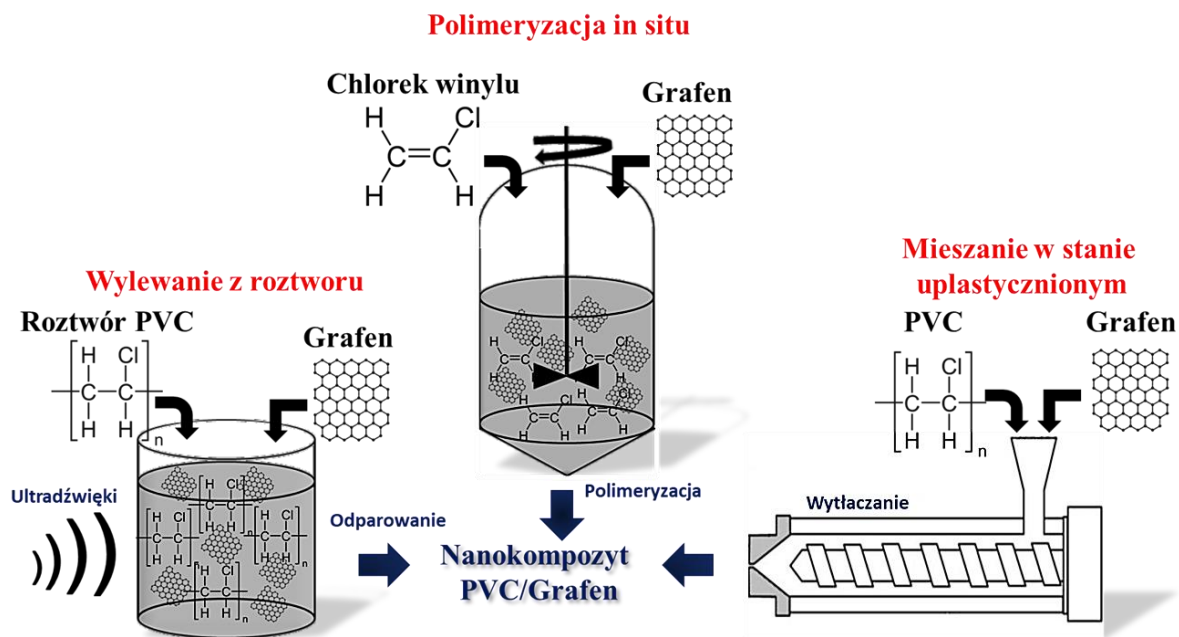
Rys. 3. Wykorzystanie poli(chlorku winylu) w różnych obszarach gospodarki [36]

2.3. NANOKOMPOZYTY POLI(CHLORKU WINYLU) Z GRAFENEM

2.3.1. Metody otrzymywania nanokompozytów polimerowych

Nanokompozyty PVC z grafenem, podobnie jak inne materiały tego typu, wytwarza się trzema głównymi metodami (rys. 4.). Pierwsza z nich tj. metoda wylewania z roztworu bazuje na wykorzystaniu różnego typu rozpuszczalników, w których rozpuszcza się polimer a następnie wprowadza napelniacz z wykorzystaniem mieszania mechanicznego i/lub rozpraszania ultradźwiękowego. Metodę tą można podzielić na kilka technik jak odlewanie/formowanie, elektroprzędzenie i powlekanie. Wylewanie z roztworu jest najczęściej stosowaną techniką wytwarzania nanokompozytów polimerowych w warunkach laboratoryjnych. Wynika to z jej prostoty, możliwości zastosowania do różnych typów tworzyw oraz tego, że nie wymaga specjalistycznego sprzętu. Jej wadą może być trudność w uzyskaniu homogenicznej dyspersji GN w roztworze polimeru, dlatego często poddaje się go funkcjonalizacji w celu poprawy rozproszenia w rozpuszczalnikach organicznych [8,37].

W kolejnej metodzie, polimeryzacji in situ monomer i grafen miesza się razem (w niektórych przypadkach w obecności katalizatora i innych środków pomocniczych), a następnie inicjuje proces polimeryzacji z wykorzystaniem ciepła lub promieniowania UV. Metoda ta nie jest często wykorzystywana ze względu na konieczność posiadania specjalistycznego sprzętu, najczęściej stosuje się ją do otrzymywania nanokompozytów z żywicy epoksydowej. W metodzie mieszania bezpośredniego w stanie uplastycznionym grafen miesza się z osnową polimerową w stanie uplastycznionym, co oznacza, że w tej technice nie jest wymagane stosowanie rozpuszczalników. Zasadniczo, homogeniczną mieszaninę materiałów grafenowych i polimerów uzyskuje się przez mieszanie przy dużych szybkościach ścinających w podwyższonej temperaturze. Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie do otrzymywania kompozytów termoplastycznych. Jest również preferowana w użyciu przemysłowym ze względu na wykorzystanie standardowych technik przetwórczych oraz brak stosowania rozpuszczalników. Jednak uzyskanie dobrej dyspersji GN w nanokompozytach otrzymanych tą metodą jest znacznie trudniejsze niż w przypadku metody rozpuszczalnikowej [8,9,11,37,38].



Rys. 4. Metody otrzymywania nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem

2.3.2. Nanokompozyty otrzymane metodą wylewania z roztworu

Opisane w literaturze nanokompozyty poli(chlorku winylu) z grafenem opierają się na wykorzystaniu wszystkich typów napełniaczy grafenowych (grafen, grafen wielowarstwowy, tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu). W materiałach otrzymanych metodą wylewania z roztworu, PVC rozpuszczano najczęściej w tetrahydrofuranie [39–47], drugim stosowanym rozpuszczalnikiem był dimetyloformamid [48,49]. Zdecydowaną większość nanokompozytów przygotowano metodą odlewania [40–46,49], stosowano również metodę przędzenia [39,48] oraz natryskiwania [47]. Materiały nanokompozytowe, w których napełniaczem był tlenek grafenu charakteryzowała ograniczona dyspergowalność GO w osnowie PVC, co skutkowało niewielką aglomeracją przy wyższych jego stężeniach. Obecność kowalencyjnych grup funkcyjnych na powierzchni napełniacza sprzyjała wysokiej integracji międzyfazowej wpływając na poprawę właściwości mechanicznych nanokompozytów w porównaniu do niemodyfikowanego PVC oraz wzrost hydrofilowości ich powierzchni; wykazano również ich wyższą stabilność termiczną. Obecność GO powodowała powstawanie mikroporowatej struktury nanokompozytów, a wraz ze wzrostem zawartości tlenu grafenu wzrastała również ich chropowatość, co było związane z agregacją napełniacza. Wykazano potencjał zastosowania membran PVC/GO w elektronice ze względu na obniżenie kąta stratności dielektrycznej przy niskich częstotliwościach, membrany te można również wykorzystywać w ekranowaniu magnetycznym oraz do wychwytywania jonów [40,43,45,47,50].

Materiały wykonane z użyciem grafenu lub zredukowanego tlenu grafenu charakteryzowała jednorodność struktury bez wyraźnej granicy faz, co obserwowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Jednak dyspergowalność tych napełniaczy w osnowie PVC była gorsza w stosunku do GO. Znaczną aglomerację GN obserwowano w nanokompozytach zawierających powyżej 2–5% napełniacza, przy czym stężenie, przy którym obserwowano ten efekt zależy od metody otrzymywania i charakterystyki użytego grafenu. W przypadku materiałów z dużą zawartością grafenu obserwowano również występowanie struktury porowatej, która była prawdopodobnie wynikiem wprowadzania defektów w trakcie otrzymywania folii polimerowych. Defektom przypisywano również pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie takich materiałów, mimo wzrostu modułu

sprężystości [41,42,44,46]. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku materiałów zawierających mniejsze udziały grafenu obserwowano znaczną poprawę właściwości mechanicznych.

Właściwości termiczne oraz termomechaniczne nanokompozytów nie zależały od homogeniczności tych materiałów. Zazwyczaj obserwowano poprawę stabilności termicznej, modułu zachowawczego oraz temperatury zeszklenia, a maksymalne ich wartości były charakterystyczne dla materiałów z najwyższą zawartością grafenu [39,44,46,48,51]. Wprowadzenie GN wpłynęło również na zwiększenie przewodności PVC [42,49]. Badania struktury przeprowadzone metodami spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz spektroskopii Ramana jednoznacznie potwierdziły fizyczny charakter oddziaływań na granicy faz napełniacz–polimer [39,44,48].

2.3.3. Nanokompozyty otrzymane metodą mieszania bezpośredniego

Kolejną grupą nanokompozytów PVC/GN są materiały otrzymane metodą mieszania bezpośredniego w stanie uplastycznionym. W metodzie tej jako napełniacze stosowano grafen wielowarstwowy [52–56] oraz zredukowany tlenek grafenu [57,58]. Otrzymane materiały można podzielić na dwie główne grupy pierwszą stanowią nanokompozyty otrzymane z wykorzystaniem nieplastyfikowanego PVC [55,56] w drugim przypadku oprócz stabilizatorów termicznych i smarów zastosowano również plastyfikator [52,53,57,58]. Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe nanokompozytów otrzymanych metodą mieszania bezpośredniego pozwoliły stwierdzić, że ich struktura jest podobna jak w przypadku nanokompozytów otrzymywanych metodą wylewania z roztworu tzn. grafen jest zatopiony w osnowie polimeru. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż uzyskanie dobrego rozproszenia GN tą metodą jest znacznie utrudnione a aglomerację napełniacza obserwowano w materiałach zawierających poniżej 1% grafenu.

W przypadku materiałów otrzymanych z użyciem nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) stwierdzono, że obecność grafenu wielowarstwowego spowodowała zmniejszenie mikrotwardości, materiały te wykazują również znacznie niższy współczynnik tarcia niż niemodyfikowany PVC [56]. Nie wykazano wzrostu wartości wytrzymałości na rozciąganie, jednak niewielka ilość grafenu wielowarstwowego (około 0,4%) znacznie zwiększała wydłużenie przy zerwaniu, obniżała moduł sprężystości i udarność. Tendencja zmian właściwości mechanicznych związana z obecnością MLG jest odmienna w porównaniu do tych, opisanych w pracach na temat nanokompozytów PVC/GN, czego prawdopodobną przyczyną może być wysoka elastyczność użytego napełniacza o charakterystycznej zmiętej morfologii oraz jego wysokie właściwości samosmarujące [55,56]. Badania termomechaniczne nie wykazały istotnego wzrostu modułu zachowawczego, a temperatura zeszklenia wzrosła nieznacznie w materiałach zawierających 2% napełniacza.

Opisane w literaturze nanokompozyty z plastyfikowanym PVC można podzielić na dwie grupy; pierwszą stanowią materiały z grafenem wielowarstwowym, drugą natomiast materiały z napełniaczem w postaci zredukowanego tlenku grafenu. Wyniki opublikowane w pracach [52,53] wskazują, że korzystniejsze właściwości mechaniczne i termomechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, temperatura zeszklenia) charakteryzują materiały zawierające poniżej 1% grafenu wielowarstwowego. Wyższe jego zawartości powodują natomiast obniżenie rezystywności skrośnej i powierzchniowej. Nie bez znaczenia są oddziaływania pomiędzy grafenem wielowarstwowym a polimerem i plastyfikatorem, które w przypadku tego materiału (brak grup funkcyjnych na powierzchni MLG) może obniżać stabilność termiczną nanokompozytów. Zastosowanie jako napełniacza zredukowanego tlenku grafenu [57,58] wpłynęło korzystnie na właściwości mechaniczne; wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu oraz twardości, obserwowano w materiałach zawierających nie więcej niż jedną część wagową nanonapełniacza. Pozostałe właściwości nanokompozytów tj.

moduł sprężystości oraz moduł zachowawczy i temperatura zeszklenia wzrastały wraz z zawartością napełniacza osiągając maksimum przy 5 częściach wagowych RGO. Zastosowanie zredukowanego tlenku grafenu wpłynęło również na poprawę stabilności termicznej, właściwości dielektrycznych oraz zmniejszenie przepuszczalności tlenu.

2.3.4. Nanokompozyty otrzymane metodą polimeryzacji in situ

Ostatni typ nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem stanowią materiały otrzymane metodą polimeryzacji in situ. Opisane w literaturze nanokompozyty otrzymano przez zdyspergowanie wielowarstwowego grafenu w środowisku polimeryzacji suspensyjnej i przeprowadzenie procesu polimeryzacji, po dodaniu monomeru [59]. Materiały otrzymane tą metodą charakteryzują się znacznie korzystniejszymi właściwościami w porównaniu do niemodyfikowanego PVC, przy stosunkowo niewielkim udziale MLG; materiały zawierające 0,3% napełniacza miały wyższą stabilność termiczną, wyższy moduł sprężystości oraz wytrzymałość mechaniczną. Charakteryzowała je również wyższa udarność, wyższy moduł zachowawczy oraz wyższa temperatura zeszklenia.

2.3.5. Funkcjonalizacja grafenu do zastosowań w nanokompozytach z PVC

Przedstawione powyżej metody wytwarzania nanokompozytów PVC dotyczą zastosowania niemodyfikowanych napełniaczy grafenowych oraz zostały przeprowadzone w sposób typowy dla danej techniki otrzymywania. W tabeli 1 zestawiono opisane w literaturze modyfikacje, które z jednej strony dotyczą funkcjonalizacji samego napełniacza, z drugiej zaś modyfikacji metody otrzymywania nanokompozytów PVC/GN. W celu poprawy kompatybilności GN do osnowy polimerowej stosowano zarówno modyfikację kowalencyjną jak i niekowalencyjną. Wykazano również wpływ modyfikacji podstawowych metod wytwarzania na właściwości nanokompozytów, gdzie ciekawe efekty przyniosło rozpraszenie grafenu w plastyfikatorze oraz zastosowanie segregacji napełniacza.

Na podstawie analizy literatury wykazano, że szerokie zastosowania poli(chlorku winylu), często zbieżne z obszarami potencjalnego wykorzystania materiałów grafenowych, czynią z tego tworzywa wartościowy materiał jako osnowa nanokompozytów PVC/GN. Polimer ten wykazuje dużą podatność na fizyczną modyfikację, co powoduje, że nanokompozyty na jego osnowie z grafenem stanowią interesujący materiał badawczy. Jak wskazywano w przedstawionych źródłach literaturowych jednym z głównych wyzwań związanym z otrzymywaniem nanokompozytów PVC/GN jest zwiększenie dyspergowalności napełniacza w osnowie, co można osiągnąć dzięki jego funkcjonalizacji metodami kowalencyjnymi oraz niekowalencyjnymi. Problem ten dotyczy w szczególności grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu. Opisane w dostępnej literaturze wyniki badań nanokompozytów PVC/GN często dotyczą napełniaczy otrzymanych w skali laboratoryjnej, w związku z tym materiałów o zróżnicowanej morfologii. Ze względu na istotną zależność właściwości nanokompozytów od struktury napełniacza grafenowego, nadal konieczna jest charakterystyka właściwości fizykochemicznych materiałów otrzymanych z jego udziałem. W dostępnej literaturze nie znaleziono również opracowań na temat związków pochodzenia naturalnego jako potencjalnych modyfikatorów wykorzystywanych do funkcjonalizacji grafenu przeznaczonego do wytwarzania nanokompozytów na osnowie PVC. Zastosowanie takich związków, ze względu na zmniejszenie zagrożenia środowiska naturalnego wpisuje się w koncepcję tzw. „zielonej chemii”, której zasady obejmują m.in. stosowanie surowców odnawialnych oraz bezpiecznych rozpuszczalników i substancji pomocniczych. Analizując przedstawione studia literaturowe oraz wynikające z nich nowe problemy badawcze, sformułowano hipotezę i cele badawcze prezentowanej rozprawy doktorskiej.

Tabela 1. Metody funkcjonalizacji napełniaczy grafenowych jako napełniaczy nanokompozytów na osnowie PVC otrzymywanych z zastosowaniem zmodyfikowanych metod

Modyfikator	Napelniacz	Charakter modyfikacji	Metoda otrzymywania	Efekt modyfikacji	Lit.
FUNKCJONALIZACJA NAPEŁNIACZY					
Wodorotlenek sodu	GO	Kowalencyjna	Wylewanie z roztworu	Wzrost stabilności termicznej w stosunku do PVC oraz nanokompozytów z GO	[60]
Żywica melaminowo-tereftaldehydowa	GO	Niekowalencyjna wiązania wodorowe	Wylewanie z roztworu	Wzrost stabilności termicznej oraz odporności chemicznej, temperatury zeszklenia, wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do PVC	[61,62]
Tlenek cynku	RGO	Niekowalencyjna oddziaływania π - π , oddziaływania elektrostatyczne	Wylewanie z roztworu	Wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz temperatury zeszklenia w stosunku do PVC oraz materiałów z napełniaczami wprowadzanymi osobno	[63]
α -fosforan cyrkonu	GO	Niekowalencyjna oddziaływania elektrostatyczne	Mieszanie w stanie uplastycznionym, spienianie	Wzrost wytrzymałości na ściskanie i zginanie, wzrost stabilności termicznej, obniżenie palności oraz dymotwórczości w stosunku do pianek PVC oraz nanokompozytów z GO	[64]
Polianilina	RGO	Niekowalencyjna oddziaływania π - π , wiązania wodorowe	Wylewanie z roztworu	Wzrost przewodności oraz stabilności termicznej w stosunku do PVC	[65]
Hiper-rozgałęziony poliglicerol	GO	Kowalencyjna	Wylewanie z roztworu, plastyfikowany PVC	Poprawa wytrzymałości na rozciąganie, wzrost stabilności termicznej oraz temperatury zeszklenia, obniżenie przepuszczalności gazów	[66]

Poli(metakrylan metylu)	RGO	Kowalencyjna	Wylewanie z roztworu	Wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wzrost temperatury zeszklenia, stabilności termicznej w stosunku do PVC oraz nanokompozytów z GO i RGO	[67]
MODYFIKACJA METODY OTRZYMYWANIA					
Ftalan dioktylu (DOP)	GN	Mechaniczne złuszczenie grafitu w środowisku plastyfikatora	Mieszanie w stanie uplastycznionym, dyspersja grafenu w DOP	Wzrost wytrzymałości na rozciąganie, obniżenie rezystywności skrośnej i powierzchniowej w stosunku do PVC oraz nanokompozytów z grafitem	[68]
Ucieranie mechaniczne	GN	Proszek PVC ucierano mechanicznie wspólnie z DOP i grafenem, aktywacja mechaniczna	Mieszanie w stanie uplastycznionym, ujednolicenie mieszaniny PVC+DOP+GN w procesie prasowania	Wzrost wytrzymałości na rozciąganie, zginanie, obniżenie rezystywności skrośnej i powierzchniowej, wzrost stabilności termicznej i temperatury zeszklenia w stosunku do PVC oraz materiałów bez otrzymanych bez zastosowania aktywacji mechanicznej	[69]
PVC	RGO	Niekowalencyjna, hydrofilowe osadzenie GO na ziarnach PVC przeprowadzenie redukcji tlenku grafenu w kolejnym etapie	Mieszanie w stanie uplastycznionym w procesie prasowania, kompozyty segregowane	Wzrost stabilności termicznej, obniżenie palności, wzrost przewodnictwa elektrycznego i cieplnego, pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie	[70]
PVC aktywowany nadtlakiem kwasu laurynowego	GO	Niekowalencyjna wiązania wodorowe	PVC pokryty tlenkiem grafenu	Wydłużone uwalnianie ciepła, potencjalne zastosowanie GO jako uniepalniacz	[71]

3. HIPOTEZA, CELE BADAWCZE

Hipoteza badawcza:

Struktura oraz właściwości fizykochemiczne nanokompozytów poli(chloroku winylu) z grafenem są w sposób istotny zależne zarówno od modyfikacji nanonapełniacza jak i jego zawartości w mieszaninie z polimerem oraz zastosowanej metodyki wytwarzania nanokompozytów PVC/GN.

Cele naukowe pracy:

1. Analiza wpływu zawartości GN w nanokompozytach na osnowie PVC oraz warunków wytwarzania na strukturę i właściwości fizykochemiczne materiałów nanokompozytowych otrzymanych metodą wylewania z roztworu.
2. Określenie efektywności niekowalencyjnej funkcjonalizacji grafenu, głównie z zastosowaniem modyfikatora pochodzenia naturalnego pozyskanym z kłącza *Curcuma longa* L., w aspekcie jego zastosowania jako napełniacza do wytwarzania nanokompozytów na osnowie PVC.
3. Ocena wpływu funkcjonalizowanego grafenu na jednorodność struktury oraz podstawowe właściwości nanokompozytów na osnowie PVC.

4. ARTYKUŁY NAUKOWE STANOWIĄCE CYKL PUBLIKACJI ROZPRAWY

[P1]. Wilczewski Sławomir, Skórczewska Katarzyna, Tomaszewska Jolanta, Lewandowski Krzysztof., *Structure and properties of poly(vinyl chloride)/graphene nanocomposites*, Polymer Testing (Elsevier), 2020, 81, 106282, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106282.
pkt. MNiSW 100, Impact Factor 4,282

[P2]. Wilczewski Sławomir, Skórczewska Katarzyna, Tomaszewska Jolanta, Lewandowski Krzysztof, Szulc Joanna, Runka Tomasz, *Manufacturing homogenous PVC/graphene nanocomposites using a novel dispersion agent*, Polymer Testing (Elsevier), 2020, 91, 106868, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106868.
pkt. MNiSW 100, Impact Factor 4,282

[P3]. Wilczewski Sławomir, Skórczewska Katarzyna, Tomaszewska Jolanta, Lewandowski Krzysztof, Studziński Waldemar, Osial Magdalena, Jencyk Piotr, Grzywacz Hubert, Domańska Agata., *Curcuma longa L. rhizome extract as a poly(vinyl chloride)/graphene nanocomposite green modifier*, Molecules (MDPI), 2022, 27, 8081, DOI: 10.3390/molecules27228081.
pkt. MNiSW 140, Impact Factor 4,600

[P4]. Wilczewski Sławomir, Skórczewska Katarzyna, Tomaszewska Jolanta, Osial Magdalena, Dąbrowska Agnieszka, Nikoforow Kostiantyn, Jencyk Piotr, Grzywacz Hubert., *Graphene modification by curcuminoids as an effective method to improve the dispersion and stability of PVC/graphene nanocomposites*, Molecules (MDPI), 2023, 28, 3383, DOI: 10.3390/molecules28083383
Pkt. MNiSW 140, Impact Factor 4,600

5. UZASADNIENIE SPÓJNOŚCI TEMATYCZNEJ CYKLU PUBLIKACJI ROZPRAWY

Na rozprawę doktorską pt. *Wpływ modyfikowanego grafenu na strukturę i właściwości nanokompozytów na osnwie poli(chlorku winylu)* składa się cykl czterech artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych z bazy Journal Citation Reports przypisanych do dyscypliny nauki chemiczne. Prezentowany cykl publikacji poświęcony jest badaniom nad modyfikacją fizyczną poli(chlorku winylu) z wykorzystaniem grafenu. Do wytwarzania nanokompozytów metodą wylewania z roztworu stosowano jako osnowę każdorazowo taki sam typ polimeru w postaci popolimeryzacyjnego proszku (bez dodatku środków pomocniczych) a jako napełniacz grafen o powtarzalnej i scharakteryzowanej strukturze.

W publikacji [P1] przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem warunków otrzymywania nanokompozytów PVC/grafen sprzyjających uformowaniu folii o jednorodnej strukturze i korzystnych właściwościach. Nanokompozyty zawierające od 0,01 do 5% wagowych GN w przeliczeniu na masę PVC wytworzono z wykorzystaniem 6% roztworu poli(chlorku winylu) w tetrahydrofuranie, w którym dyspergowano napełniacz metodą mieszania oraz rozpraszania przy pomocy ultradźwięków. W celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika zastosowano agresywne (z punktu widzenia niskiej stabilności termicznej niemodyfikowanego PVC) warunki odparowania i suszenia nanokompozytów tj. odparowanie w temperaturze 65 °C przez 24h oraz suszenie przez 6 tygodni pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60 °C. Przeprowadzone obserwacje struktury wykazały znaczną agregację napełniacza w materiałach nanokompozytowych zawierających powyżej 0,1% GN. Grafen wpłynął na wzrost odporności PVC na pęcznienie w acetonie oraz na obniżenie rezystywności skrośnej i powierzchniowej. Wykazano również, że niemożliwe jest całkowite odparowanie pozostałości rozpuszczalnika z nanokompozytów pomimo zastosowanych warunków temperaturowych, które mogą powodować degradację materiału osnowy.

Celem badań przedstawionych w publikacji [P2] było uzyskanie poprawy stabilności dyspersji grafenu w roztworze PVC oraz zminimalizowanie aglomeracji grafenu w nanokompozytach PVC/GN. Zastosowano pomocnicze środki dyspergujące w postaci kwasu oleinowego, Polisorbatu 80 oraz ekstraktu z *Curcuma longa* L., który otrzymano przez ekstrakowanie metanolem sproszkowanego kłącza rośliny. W celu lepszego wykazania wpływu dyspergatorów na stabilność rozproszenia grafenu obniżono lepkość roztworów poli(chlorku winylu) w THF zmniejszając ich stężenie z 6% do 3%. Stosowanie roztworów o obniżonej lepkości miało umożliwić również usuwanie rozpuszczalnika z folii nanokompozytowych w łagodniejszych warunkach odparowywania i suszenia tj. w niższej temperaturze i w krótszym czasie. Przygotowano dyspersje, a następnie folie nanokompozytowe zawierające odpowiednio 0,01, 0,1, 1% grafenu oraz 1% wagowy dyspergatorów w przeliczeniu na masę PVC. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano znaczną poprawę rozproszenia i wydłużenie czasu stabilności dyspersji w mieszaninach przygotowanych z udziałem CE. Obserwacje struktury ujawniły, że zastosowanie tego ekstraktu wpłynęło również na zwiększenie jednorodności materiałów nanokompozytowych zarówno w skali makro jak i mikroskopowej. Szczególnie istotna w kontekście dalszych prac badawczych była znaczna poprawa rozproszenia grafenu w materiałach zawierających 1% wagowy napełniacza.

W pracy [P3] przedstawiono wyniki badań nad wpływem ekstraktu z kłącza *Curcuma longa* L. na właściwości fizykochemiczne nanokompozytów PVC/grafen z uwzględnieniem pełnej charakterystyki tego ekstraktu roślinnego przeprowadzonej metodami chromatograficznymi i spektroskopowymi. Na podstawie badań wykazano poprawę stabilności termicznej nanokompozytów oznaczonej metodą czerwieni Kongo, wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie i modułu zachowawczego oraz podwyższenie temperatury

zeszklenia i wzrost odporności na pęcznienie w acetonie w porównaniu zarówno do niemodyfikowanego materiału osnowy jak również nanokompozytów z grafenem wytworzonych bez dodatku CE. Nie stwierdzono natomiast obniżenia rezystywności nanokompozytów pomimo znacznie poprawionej dyspersji grafenu w osnowie PVC. Przypisano to oddziaływaniom typu π - π pomiędzy napełniaczem a dyspergatorem, które mogą zaburzać przemieszczanie elektronów po powierzchni grafenu.

W celu scharakteryzowania oddziaływań pomiędzy grafenem a kurkuminoidami zmodyfikowano niekowalencyjnie jego powierzchnię dwoma typami modyfikatorów kurkuminowych [P4]. Zastosowano wcześniej użyty ekstrakt z kłącza *Curcuma longa* L. [P3] oraz handlowo dostępną mieszaninę kurkuminoidów, która zawierała kurkuminę, demetoksykurkuminę oraz bisdemetoksykurkuminę. Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe oraz analiza termogravimetryczna potwierdziły efektywną modyfikację powierzchni grafenu. Wyniki analizy metodami spektroskopowymi potwierdziły niekowalencyjny mechanizm oddziaływań typu π - π pomiędzy grafenem a kurkuminoidami. Przeprowadzona analiza turbidymetryczna dyspersji grafenu w roztworach PVC wykazała wyższą stabilność dyspersji grafenu modyfikowanego ekstraktem z kłącza kurkumy. Większą efektywność tego materiału jako środka dyspergującego w porównaniu do kurkuminoidów potwierdziły również obserwacje mikroskopowe struktury folii nanokompozytowych o znacznie większej jednorodności rozproszenia w osnowie poli(chlorku winylu). Z tego powodu, w dalszej części pracy scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne materiałów PVC/GN otrzymanych jedynie z ekstraktem roślinnym. Na podstawie wyników badań stabilności termicznej oraz odporności na pęcznienie w acetonie stwierdzono, że funkcjonalizacja powierzchni grafenu z zastosowaniem CE korzystnie wpływa na te właściwości.

O spójności dorobku naukowego przedstawionego w załączonych publikacjach świadczy:

1. konsekwentne stosowanie jednakowej osnowy kompozytowej, czyli suspensyjnego poli(chlorku winylu) o takiej samej masie cząsteczkowej i morfologii ziarna,
2. wytwarzanie nanokompozytów metodą wylewania z roztworu oraz prowadzenie badań na materiałach w postaci folii polimerowej,
3. wykorzystanie wyników badań przedstawionych w kolejnych publikacjach do wytypowania warunków modyfikacji i formowania nanokompozytów w kolejnych zadaniach przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Dodatkowo, wykazano praktyczny aspekt badań prezentowanych w publikacjach [P1–P4], o czym świadczy uzyskanie ochrony patentowej na wynalazek „Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(chlorek winylu)/grafen o zwiększonej dyspergowalności nanonapełniacza” (PL 24286).

Udział autora rozprawy w przygotowaniu każdego z artykułów był większościowy i polegał na zaplanowaniu badań, przeprowadzeniu większości prac eksperymentalnych, opracowaniu, analizie i wizualizacji wyników, przygotowaniu publikacji oraz jej redakcji końcowej we współpracy z promotorem oraz promotorem pomocniczym. Stosowne oświadczenia współautorów zostały zamieszczone w załącznikach.

6. METODYKA BADAŃ

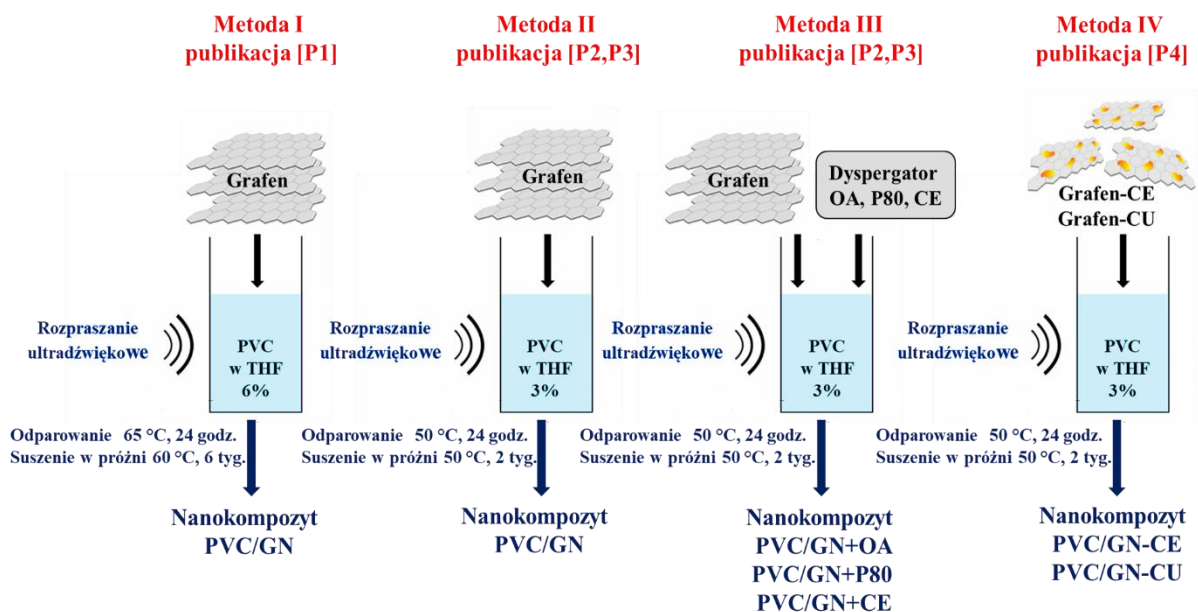
Nanokompozytowe materiały polimerowe opracowane w ramach rozprawy zostały otrzymane metodą wylewania z roztworu. Jako osnowę zastosowano niemodyfikowany suspensyjny poli(chlorek winylu) Neralit-601 (Czechy, Spolana s.r.o. grupa Anwil S.A.). Zgodnie z informacjami producenta, wartość liczby K użytego polimeru mieściła się w zakresie 59–61, co odpowiada liczbowo średniej masie cząsteczkowej na poziomie około 50 000 g mol^{-1} . Jako napełniacz wykorzystano grafen w postaci nanoproszku (USA Graphene Laboratories Inc.). Według danych producenta płatki grafenowe posiadały następującą charakterystykę: grubość płatka 1,6 nm (max. 3 monowarstwy atomowe), długość płatka 10 μm , powierzchnia właściwa 400–800 m^2g^{-1} . Do przygotowania roztworów PVC zastosowano jako rozpuszczalnik tetrahydrofuran (Polska, Chempur).

Nanokompozyty otrzymywano dyspergując grafen przy pomocy ultradźwięków, stosując homogenizator ultradźwiękowy Sonopuls 3200, z sonotrodą prętową WS 70T, (Bandelin). Początkowo, użyto 6% roztworu polimeru w THF (rys.5 metoda I) a następnie, w celu wykazania wpływu zastosowanych funkcjonalizacji grafenu oraz ułatwienia usuwania pozostałości rozpuszczalnika z folii polimerowych, stosowano 3% roztwór polimeru (rys.5 metoda II). W pierwszych etapach prac badawczych nad wytwarzaniem nanokompozytów, po otrzymaniu homogenicznej dyspersji, rozpuszczalnik odparowywano z folii polimerowych w temperaturze 65 °C przez 24h a następnie suszono je w próżni przez 6 tygodni w temperaturze 60 °C. Po analizie wyników badań wstępnych wykazano częściową degradację materiału osnowy, dlatego zmieniono warunki wytwarzania nanokompozytów obniżając temperaturę odparowania rozpuszczalnika oraz suszenia w próżni do 50 °C i skracając czas suszenia do 14 dni.

W kolejnym etapie prac preparatywnych zmodyfikowano metodykę otrzymywania materiałów nanokompozytowych, dodając do polimerowego roztworu pomocnicze środki dyspergujące (1% wagowy w przeliczeniu na masę PVC) (rys.5 metoda III). W tym celu zastosowano kwas oleinowy (Sigma–Aldrich Sp. z o.o.), Polisorbat 80 (Sigma–Aldrich Sp. z o.o.) oraz ekstrakt, który pozyskano ze sproszkowanego kłącza *Curcuma longa* L. (Heuschen & Schrouff, Netherlands). W kolejnej metodzie modyfikacji, do niekowalencyjnej funkcjonalizacji powierzchni grafenu, zastosowano CE oraz mieszaninę kurkuminoidów (kurkumina, demetoksykurkumina oraz bisdemetoksykurkumina) również z *Curcuma longa* L. (Sigma–Aldrich, Sp. z o.o.) (rys.5 metoda IV). Po przeprowadzeniu analizy stabilności dyspersji oraz obserwacji struktury wytworzonych folii polimerowych do dalszych badań właściwości fizykochemicznych nanokompozytów wytypowano materiały funkcjonalizowane ekstraktem.

W prezentowanych wynikach badań wykorzystano różne techniki pomiarowe do obserwacji struktury zarówno grafenu, jak i nanokompozytów oraz scharakteryzowania oddziaływań na granicy faz napełniacz–polimer i określenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Odpowiednie techniki pomiarowe oraz ich zastosowanie przedstawiono w tabeli 2.

Do analizy statystycznej uzyskanych wyników wykorzystano oprogramowanie Origin 8.6 Pro z zaimplementowanymi modułami analizy statystycznej. Do porównania istotności różnicy dla średnich wartości otrzymanych wyników wykorzystano metodę statystyczną ANOVA z testem post-hoc Tukey'a. Rozkład normalny potwierdzono testem Shapiro–Wilka, a jednorodność wariancji testem Levene'a. Wszystkie analizy przeprowadzono przy założeniu poziomu istotności poniżej 0,05.



Rys. 5. Modyfikacje metody otrzymywania nanokompozytów poli(chlorek winylu)/grafen

Tabela 2. Techniki pomiarowe stosowane w ramach rozprawy

Metoda pomiaru	Zastosowanie
SEM	Obserwacje morfologii grafenu, obserwacja struktury nanokompozytów
TEM	Obserwacja morfologii grafenu
Mikroskopia optyczna	Obserwacje struktury nanokompozytów
UV-vis	Charakterystyka oddziaływań niekowalencyjnych w funkcjonalizowanym grafenie
XPS	Charakterystyka oddziaływań niekowalencyjnych w funkcjonalizowanym grafenie
TGA	Oszacowanie ilości modyfikatorów na powierzchni funkcjonalizowanego grafenu, analiza stabilności termicznej nanokompozytów
Spektroskopia Ramana	Charakterystyka struktury materiałów grafenowych, określenie oddziaływań na granicy faz PVC-GN
FT-IR	Określenie oddziaływań na granicy faz PVC-GN, analiza składu ekstraktu z kłącza <i>Curcuma longa</i> L.
HPLC	Analiza składu ekstraktu z kłącza <i>Curcuma longa</i> L.
GC-MS	Analiza składu ekstraktu z kłącza <i>Curcuma longa</i> L.
Obserwacje wizualne, fotografia cyfrowa	Analiza stabilności dyspersji grafenowych w roztworach poli(chloroku winylu), obserwacje jednorodności nanokompozytów

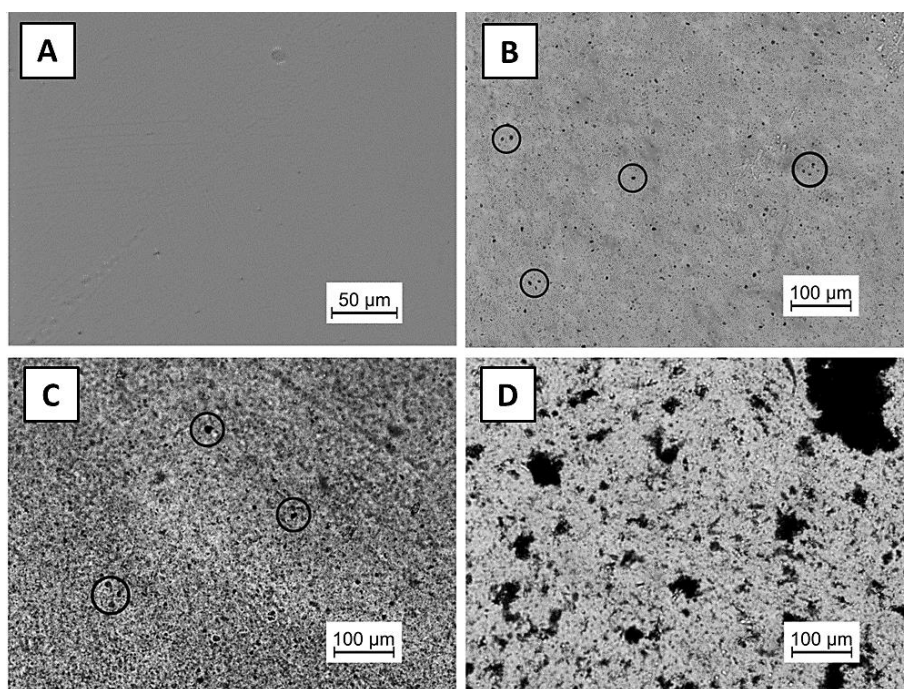
Turbidymetria	Analiza stabilności dyspersji grafenu w roztworach poli(chlorku winylu)
AFM	Określenie jednorodności, chropowatości nanokompozytów
Metoda czerwieni Kongo	Pomiar czasu stabilności termicznej nanokompozytów
Pomiar stopnia spęcznienia w acetonie	Analiza odporności nanokompozytów na działanie czynników spęczniających
Pomiar rezystywności skrośnej i powierzchniowej	Charakterystyka właściwości elektrycznych nanokompozytów
Test rozciągania	Analiza właściwości mechanicznych nanokompozytów przy statycznym rozciąganiu
DTMA	Analiza właściwości termomechanicznych nanokompozytów, wyznaczenie temperatury zeszklenia

7. OPIS BADAŃ SKŁADAJĄCYCH SIĘ NA ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

7.1. BADANIA WSTĘPNE

Pierwszym typem materiałów otrzymanych w ramach prezentowanej rozprawy doktorskiej były nanokompozyty PVC/GN wytworzone metodą I. Celem badań wstępnych przedstawionych w [P1] było określenie zakresu stężeń grafenu oraz warunków otrzymywania nanokompozytów PVC/grafen pozwalających na wytworzenie folii o jednorodnej strukturze i korzystnych właściwościach.

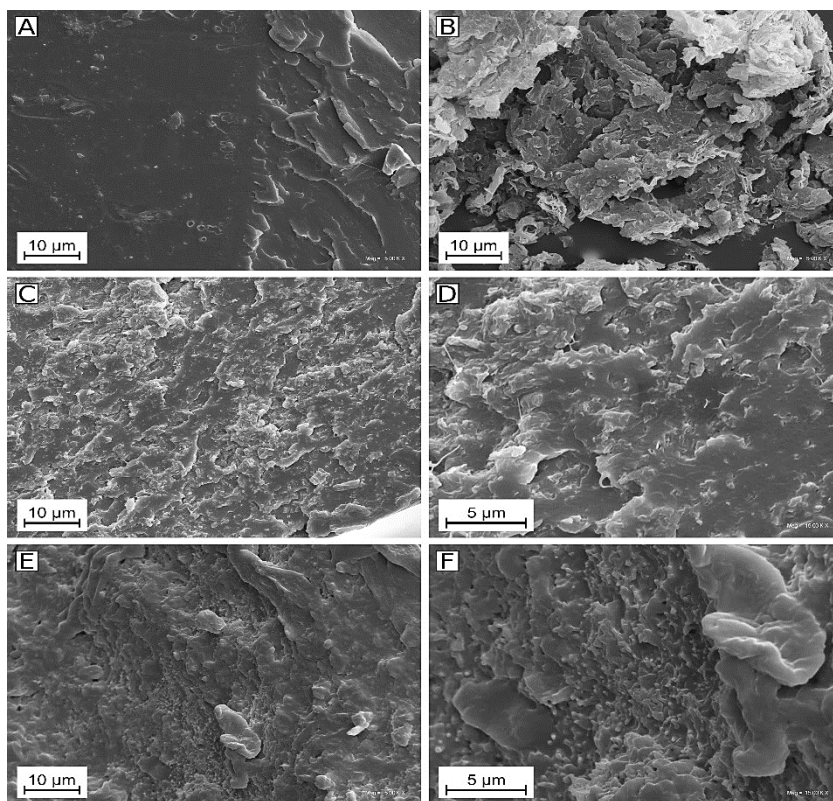
Jak przedstawiono na zdjęciach mikroskopowych próbek w świetle przechodzącym (rys. 6), niemodyfikowana folia poli(chloroku winylu) po odparowaniu rozpuszczalnika tworzyła jednorodny materiał bez widocznych defektów strukturalnych i porów. Podobnie, na obrazie nanokompozytów PVC/GN nie zaobserwowano ww. nieciągłości strukturalnych. Widoczne były natomiast nieliczne agregaty grafenu, których liczba wzrastała wraz ze wzrostem udziału napelnacza w osnowie, przy czym materiał zawierający już 0,5%GN był wyraźnie niejednorodny. Zaobserwowano, że zastosowany grafen wpływał na znaczną niejednorodność struktury nanokompozytów przy niższym udziale niż opisano w literaturze [41,42,44,46], gdzie do aglomeracji GN dochodziło w materiałach zawierających powyżej 2% napelnacza.



Rys. 6. Obraz mikroskopowy A. PVC, B. PVC/0,01%GN, C. PVC/0,1%GN, D. PVC/0,5%GN [P1]

Na rys. 7 przedstawiono obrazy struktury grafenu, PVC oraz nanokompozytów zawierających 1% i 5% napelnacza, uzyskane metodą SEM. Obserwacje te wykazały charakterystyczną dla grafenu strukturę płatkową (rys. 7B), która występuje w postaci warstwowych agregatów o pomarszczonej morfologii. Ten typ morfologii GN mógł wynikać z dużego współczynnika kształtu (grubość 1,6 nm, średnia długość płatków 10 µm) [43,59,72] oraz dużej elastyczności użytego grafenu. Powierzchnia kriogenicznego pęknięcia niemodyfikowanego PVC (rys. 7A) była charakterystyczna dla kruchego złamania tworzyw termoplastycznych. Natomiast struktura powierzchni pęknięć nanokompozytów (rys. 7.C–F) była nierówna i chropowata, co wskazuje na bardziej plastyczny charakter ich pęknięcia. Najprawdopodobniej wynikało to z dużej elastyczności grafenu i stosunkowo silnych

oddziaływań międzyfazowych między napełniaczem a osnową [52,53,55,56]. O dobrych oddziaływaniach międzyfazowych świadczył również brak widocznej granicy międzyfazowej.



Rys. 7. SEM A. PVC, B. GN, C.,D. PVC/1%GN, E.,F. PVC/5%GN [P1]

W kolejnym etapie badań na podstawie przeprowadzonej analizy metodą spektroskopii FT-IR oraz spektroskopii Ramana scharakteryzowano oddziaływania na granicy faz napełniacz-polimer. W przypadku występowania oddziaływań chemicznych między napełniaczem a osnową można oczekiwać, że widma FT-IR nanokompozytów z grafenem będą wykazywały różnice co do zakresu pasm absorpcji [40,45].

Widmo FT-IR [P1] niemodyfikowanego PVC oraz nanokompozytów było typowe dla materiału osnowy. W obrazie spektralnym zaobserwowano pasma przy długości fali 2912 cm^{-1} i 1425 cm^{-1} , które przypisano obecności wiązań C-H w makrocząsteczce PVC [45,51,62]. Pik przy 1252 cm^{-1} odpowiadał drganiom zginającym grupy C-H pochodzącej z $-\text{CHCl}$ [62]. Pasma przy 1099 cm^{-1} oraz 680 cm^{-1} były odpowiednio wynikiem naprężeni rozciągających C-C i C-Cl [45,62]. Wraz ze wzrostem stężenia grafenu w osnowie PVC obserwowano zmniejszenie intensywności pików charakterystycznych dla osnowy polimerowej. Było to wynikiem obecności napełniacza, który tłumił pasma absorpcji w podczerwieni charakterystyczne dla wiązań poli(chlorku winylu). Na podstawie analizy widm oraz opierając się na doniesieniach literaturowych [51,62] stwierdzono, że między grafenem a PVC nie powstają wiązania chemiczne.

Jako uzupełnienie dla spektroskopii FT-IR przeprowadzono analizę metodą spektroskopii Ramana, również ze względu na fakt, iż ta technika jest odpowiednia do charakterystyki materiałów węglowych. W zarejestrowanych widmach PVC oraz nanokompozytów przedstawionych w publikacji [P1] pasma występujące przy około 2900 cm^{-1} przypisano grupom $-\text{CH}_2$ osnowy polimerowej [73]. Widma Ramana grafenu oraz otrzymanych nanokompozytów z jego udziałem charakteryzowały się wysoką intensywnością pasma D, co jest typowe dla grafenu. Dodatkowo, stosunek I_D/I_G był wyższy w przypadku nanokompozytów, zatem zastosowane parametry sonikacji ultradźwiękowej doprowadziły do

rozwarstwienia/eksfoliacji grafenu [62,67]. Szeroki pik dyfrakcyjny 2D zaobserwowany na widmie wyjściowego GN potwierdził wielowarstwowość zastosowanego napełniacza [68]. Na podstawie zależności stosunku intensywności pasm 2D i G (I_{2D}/I_G) oszacowano ilość jego warstw. Z literatury wiadomo, że wartość ta dla grafenu jedno-, dwu-, trzy- i wielowarstwowego wynosi odpowiednio $>1,6$, $\sim 0,8$, $\sim 0,3$, $\sim 0,07$ [74,75]. Wartości I_{2D}/I_G w przypadku otrzymanych nanokompozytów wynosiły około 0,3. Potwierdziło to wyżej prezentowane wyniki, że zastosowane parametry wytwarzania folii nanokompozytowych spowodowały rozwarstwienie wyjściowego grafenu, dla którego wartość ta wynosiła 0,19. Istotną informacją w aspekcie doboru parametrów odparowywania i suszenia folii polimerowych był fakt, iż na widmach Ramana nanokompozytów PVC/1%GN oraz PVC/5%GN zaobserwowano wyraźne pasma występujące przy około 1110 cm^{-1} oraz 1500 cm^{-1} . Świadczyły one o odchlorowodorowaniu materiału osnowy i tworzeniu podwójnych wiązań C=C [73]. Zatem początkowe parametry (odparowywanie w temperaturze $65\text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 godziny, suszenie w próżni 6 tygodni w temperaturze $60\text{ }^\circ\text{C}$) wymagały korekty na dalszych etapach prac. Analiza wyników otrzymanych metodą spektroskopii Ramana również nie wykazała powstawania wiązań chemicznych między osnową a napełniaczem, co potwierdzało fizyczny charakter oddziaływań na granicy faz grafen-PVC w otrzymanych nanokompozytach.

Na kolejnych etapach prac skupiono się na scharakteryzowaniu właściwości fizykochemicznych wytworzonych materiałów. W tym celu przeprowadzono analizę TGA, zbadano odporność na pęcznienie w acetonie oraz zmierzono rezystywność skrośną i powierzchniową. Ważną informacją uzyskaną z analizy termogravimetrycznej był fakt, że na termogramach zaobserwowano występowanie niewielkiego ubytku masy w temperaturze do $170\text{ }^\circ\text{C}$, który przypisano odparowaniu pozostałości THF [39,51]. Warto podkreślić, że rozpuszczalnik był obecny w nanokompozytach, pomimo restrykcyjnych warunków temperaturowych ich otrzymywania. Fakt ten jest o tyle istotny, że pozostałości nieodparowanego rozpuszczalnika mogą znacząco wpływać na właściwości tych materiałów. Informacje te zazwyczaj pomijano w publikacjach na temat badań nanokompozytów PVC/GN otrzymywanych metodą wylewania z roztworu, gdzie wskazywano na całkowite odparowanie THF mimo stosowania znacznie mniej agresywnych warunków odparowania i suszenia. Dalszy rozkład PVC i nanokompozytów przebiegał w typowy dla materiału osnowy dwuetapowy sposób. [39,40,51,53]. Materiały zawierające do 1% GN nie wykazywały istotnej zmiany stabilności termicznej, natomiast nanokompozyty PVC/5%GN charakteryzowała niższa o około $24\text{ }^\circ\text{C}$ temperatura ubytku 5% masy, którą przyjęto jako temperaturę stabilności termicznej ze względu na obecność THF (około 3%). Otrzymane wyniki również odbiegały od opublikowanych wcześniej w literaturze [39,44,46,48,51], gdzie wykazywano stały wzrost stabilności termicznej materiałów wraz ze wzrostem zawartości grafenu w nanokompozytach.

Pomiary rezystywności powierzchniowej pozwoliły na stwierdzenie, że wraz ze wzrostem zawartości grafenu w nanokompozytach wartość rezystywności malała. Istotna zmiana tej właściwości następowała w materiałach zawierających 1% i 5% napełniacza, a jej wartość w przypadku próbek PVC/5% GN wynosiła $4,3 \times 10^6\ \Omega$ (PVC $8,08 \times 10^{16}\ \Omega$). Przyjmując, że rezystywność powierzchniowa materiałów antystatycznych wynosi mniej niż $3 \times 10^8\ \Omega$ [53,76], folie PVC zawierające 1% i 5% grafenu można zaliczyć do tej grupy materiałów. Rezystywność skrośna również zmniejszyła się wraz ze wzrostem udziału GN w osnowie i wynosiła $1,7 \times 10^4\ \Omega\text{m}$ dla PVC/5%GN, co w porównaniu z rezystywnością niemodyfikowanego PVC ($4 \times 10^{13}\ \Omega\text{m}$) jest zmianą o 9 rzędów wielkości. Tak istotne obniżenie rezystywności skrośnej i powierzchniowej badanych materiałów świadczyło, że pomimo dużej skłonności napełniacza do agregacji, jego zdyspergowanie w osnowie PVC było wystarczające do utworzenia ścieżek przewodzenia.

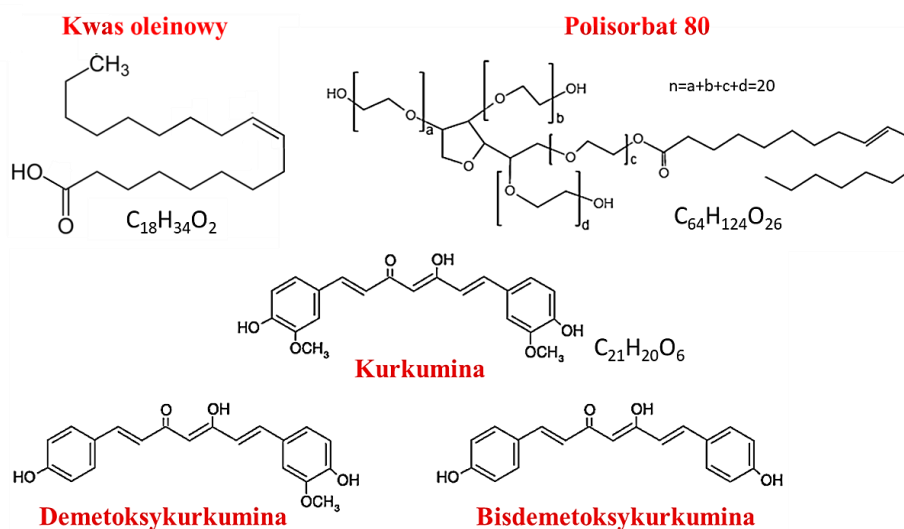
Analiza odporności na pęcznienie w acetonie wykazała, że nanokompozyty PVC/GN, nawet przy najniższym stosowanym udziale napełniacza, charakteryzowały się znacznie niższą

wartością równowagowego stopnia spęcznienia S_E w porównaniu z PVC. Wartość ta dla poli(chlorku winylu) wynosiła 56,9%, zaś w przypadku nanokompozytów zawierających od 0,01% do 1% GN była zbliżona i wynosiła około 40%. Zaobserwowany równowagowy stopień spęcznienia PVC/5%GN był niższy o 53% w porównaniu do niemodyfikowanego materiału osnowy.

Przeprowadzone obserwacje struktury, wyniki analizy spektroskopowej oraz charakterystyka właściwości otrzymanych nanokompozytów przedstawione w publikacji [P1] pozwoliły na weryfikację wstępnych założeń. Otrzymane wyniki, ze względu na występowanie degradacji materiału osnowy, wskazywały na konieczność modyfikacji parametrów otrzymywania materiałów nanokompozytowych w zakresie czasu i temperatury usuwania THF z próbek. Na podstawie otrzymanych wyników ustalono, że zawartość grafenu w nanokompozytach nie powinna przekraczać 1% ze względu na niższą stabilność termiczną materiałów z 5% zawartością GN oraz ich znaczną kruchość, która utrudniała przygotowanie odpowiednich próbek do badań. W dalszych pracach konieczne było również zwiększenie stopnia rozproszenia grafenu w nanokompozytach zawierających powyżej 0,1% GN.

7.2. MODYFIKACJA OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW

W celu poprawy zdyspergowania grafenu w nanokompozytach z jednoczesnym zminimalizowaniem niekorzystnych zmian jego struktury zaproponowano zastosowanie funkcjonalizacji niekowalencyjnej. Do otrzymywania dyspersji z grafenem stosowano 3% roztwór PVC (metoda II). Zaproponowano dwa podejścia; pierwsze przedstawione w publikacjach [P2, P3] (metoda III) polegało na wprowadzeniu pomocniczych środków dyspergujących (1% w przeliczeniu na masę PVC) do osnowy. W drugim przypadku, przedstawionym w publikacji [P4] najpierw sfunkcjonalizowano powierzchnię grafenu, a następnie wytworzono nanokompozyty z jego udziałem (metoda IV). Na rysunku 8 przedstawiono struktury związków użytych jako dyspergatory. Były to handlowo dostępne stabilizatory dyspersji jak kwas oleinowy i Polisorbat 80 oraz ekstrakt z kłącza *Curcuma longa* L., który pozyskano laboratoryjnie. Natomiast do funkcjonalizacji powierzchni GN wykorzystano mieszaninę trzech typów kurkuminy (rys. 8) oraz ekstrakt [P4]. Na podstawie badań metodą TGA potwierdzono, że na powierzchni grafenu osadziło się 11,4% CU i 6,9% CE w stosunku do masy GN (przy 1% udziale grafenu w nanokompozycie/dyspersji stanowi to odpowiednio 0,114% oraz 0,069% masy polimeru).

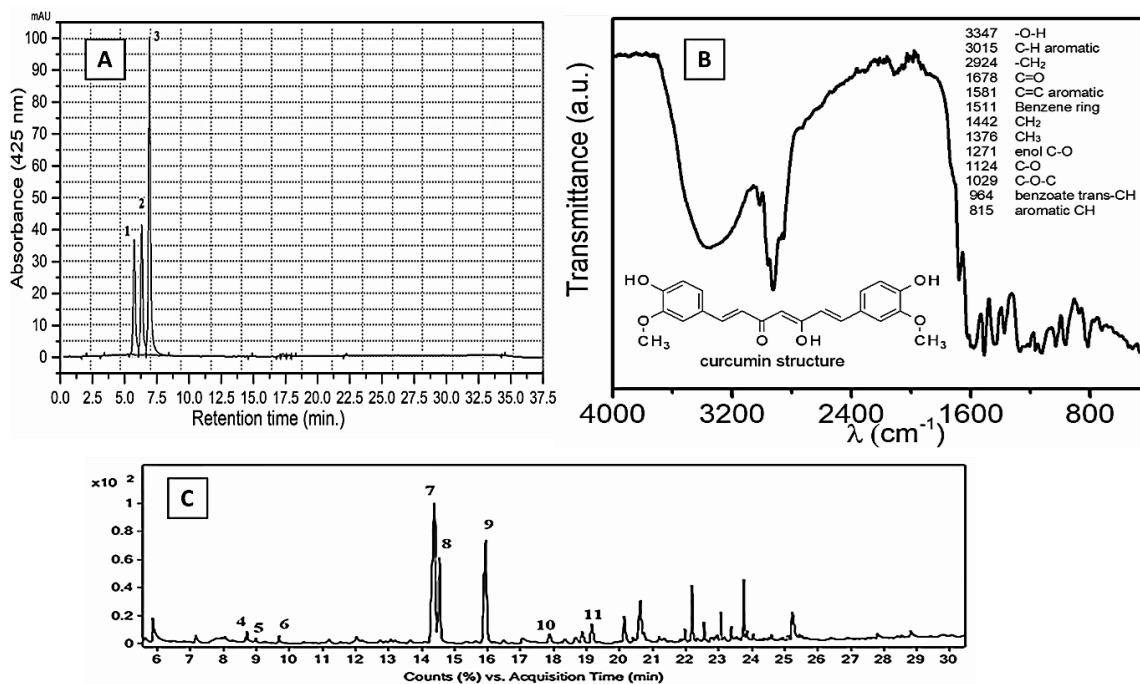


Rys. 8. Struktury związków wykorzystanych do modyfikacji otrzymywania nanokompozytów PVC/GN

7.3. ANALIZA SKŁADU EKSTRAKTU Z KŁĄCZA *CURCUMA LONGA* L.

Analizę składu otrzymanego ekstraktu, przedstawioną na rysunku 9, przeprowadzono przy pomocy spektroskopii FT-IR oraz metodami chromatografii gazowej i cieczowej. Głównymi związkami wpływającymi na aktywność chemiczną kurkumy są kurkuminoidy, w tym kurkumina (kurkumina I), demetoksykurkumina (kurkumina II), bisdemetoksykurkumina (kurkumina III). W zależności od pochodzenia rośliny i warunków glebowych, w jakich jest uprawiana, kłącze *Curcuma longa* L. zawiera od 2% do 9% kurkuminoidów, z czego kurkumina I stanowi ok. 77% [77-79]. Wymienione powyżej związki fenolowe są również składnikami aktywnymi ekstraktów otrzymywanych w wyniku ekstrakcji alkoholowej kłącza *Curcuma longa* L. Na widmie FT-IR CE (rysunek 9B) przeważają pasma pochodzące od grup funkcyjnych kurkuminoidów [77,80,81], co potwierdza, że ekstrakcja została przeprowadzona prawidłowo a ww. związki były głównymi składnikami użytego ekstraktu.

Składnikami aktywnymi kurkumy, oprócz kurkuminoidów, są także olejki eteryczne [82]. W prezentowanych badaniach do oznaczenia poszczególnych składników CE wykorzystano HPLC i GC-MS. Metody te były najczęściej stosowane i opisywane w literaturze [83] jako odpowiednie do analizy ekstraktów kurkumy. Trzy analizy wykazały dobrą liniowość ($R^2 \geq 0,999$) w zakresie stężeń 2-80 μgml^{-1} a rozrzuty wyników wyniosły 1,48%. Chromatogram HPLC ekstraktu (rys. 9A) wykazał piki 1, 2 i 3 na widmie UV-vis, które są charakterystyczne dla kurkuminoidów przy długości fali $\lambda=425$ nm. Piki te zidentyfikowano odpowiednio jako bisdemetoksykurkuminę (1), demetoksykurkuminę (2) i kurkuminę (3). Na podstawie czasów retencji, w porównaniu z czasami retencji związków odniesienia, obliczono że suma zawartości 3 kurkuminoidów w ekstrakcie wynosi 150 mgg^{-1} z czego zawartość kurkuminy wynosiła 84 mgg^{-1} . Na podstawie analizy GC-MS (rys. 9C) zidentyfikowano również związki lotne w ekstrakcie z kurkumy, łącznie zidentyfikowano 8 pików, które na podstawie danych z bazy NIST i danych literaturowych [84,85] przypisano do następujących związków: Ar-kurkumen (4), (-)-zingiberen (5), β -sesqui-felandren (6), Ar-turmeron (7), α -turmeron (8), β -turmeron (9), (6R,7R)-bisabolen (10), (E)-atlanton (11). Widma masowe związków pokazano w materiałach uzupełniających [P3]. Analizy chromatograficzne uzyskanego ekstraktu z kłącza *Curcuma longa* L. również potwierdziły skuteczność ekstrakcji. Wykazano, że kurkuminoidy są głównymi składnikami aktywnymi pozyskanego CE, który oprócz kurkuminy I, II i III zawierał olejki eteryczne.



Rys. 9. Analiza ekstraktu z *Curcuma longa* L. A. Chromatografia cieczowa, B. FT-IR, C. Chromatografia gazowa [P3]

7.4. ANALIZA STABILNOŚCI DYSPERSJI GRAFENOWYCH

Celem prac badawczych realizowanych w kolejnym etapie było określenie wpływu zastosowanych modyfikatorów na stabilność dyspersji grafenu w roztworze PVC. Założono, że znaczna poprawa stabilności rozproszenia GN w roztworze polimeru jest kluczowa dla otrzymania jednorodnych nanokompozytów metodą wylewania z roztworu. Badania stabilności dyspersji metodą wielokrotnego rozpraszania światła prowadzono zatem w czasie 24 godzin, który jest wystarczający do uzyskania folii polimerowej z roztworu PVC w temperaturze pokojowej.

Z analizy wyników przedstawionych w publikacjach [P2 i P4] wynika, że destabilizacja i rozwarstwienie dyspersji grafenu następuje na skutek ponownej aglomeracji i sedymentacji nanonapełniacza [86,87]. Analiza LT i BS [P2, P4] wykazała, że niezmodyfikowany grafen nie tworzył stabilnych dyspersji w roztworze PVC w czasie potrzebnym do otrzymania nanokompozytu [86,88]. W celu precyzyjnego porównania kinetyki destabilizacji przygotowanych układów wyznaczono parametr TSI (specyficzny parametr Turbiscan Lab), który pozwala na szybkie porównywanie między sobą kilku układów dyspersyjnych, przy czym im wyższa jego wartość, tym mniej stabilna dyspersja [89,90]. Wyniki przedstawione w tabeli 3 wskazują, że dyspersja GN jest stabilna w krótkim czasie, natomiast wprowadzenie związków dyspergujących do osnowy [P2] oraz modyfikacja powierzchni [P4] grafenu spowodowała wydłużenie tego czasu do 24h. W przypadku analizy TSI materiałów GN modyfikowanych powierzchniowo, wykazano że układ zawierający CE był znacznie bardziej stabilny. Wskazuje to, że duże znaczenie w poprawie stabilności miały nie tylko kurkuminoidy ale również pozostałe składniki ekstraktu.

Badania stabilności dyspersji metodą turbidymetryczną prowadzono w stałych warunkach temperaturowych (23 °C) w szczelnie zamkniętych celkach pomiarowych. Jednak dla otrzymania jednorodnych nanokompozytów PVC/GN kluczowe jest wprowadzenie modyfikatora, który poprawi dyspersję grafenu w PVC w zmiennych warunkach w trakcie odparowywania THF w temperaturze 50 °C, którą ustalono jako optymalną dla przygotowania tych materiałów. Jak wykazano w publikacji [P2] kryterium to spełniał jedynie ekstrakt

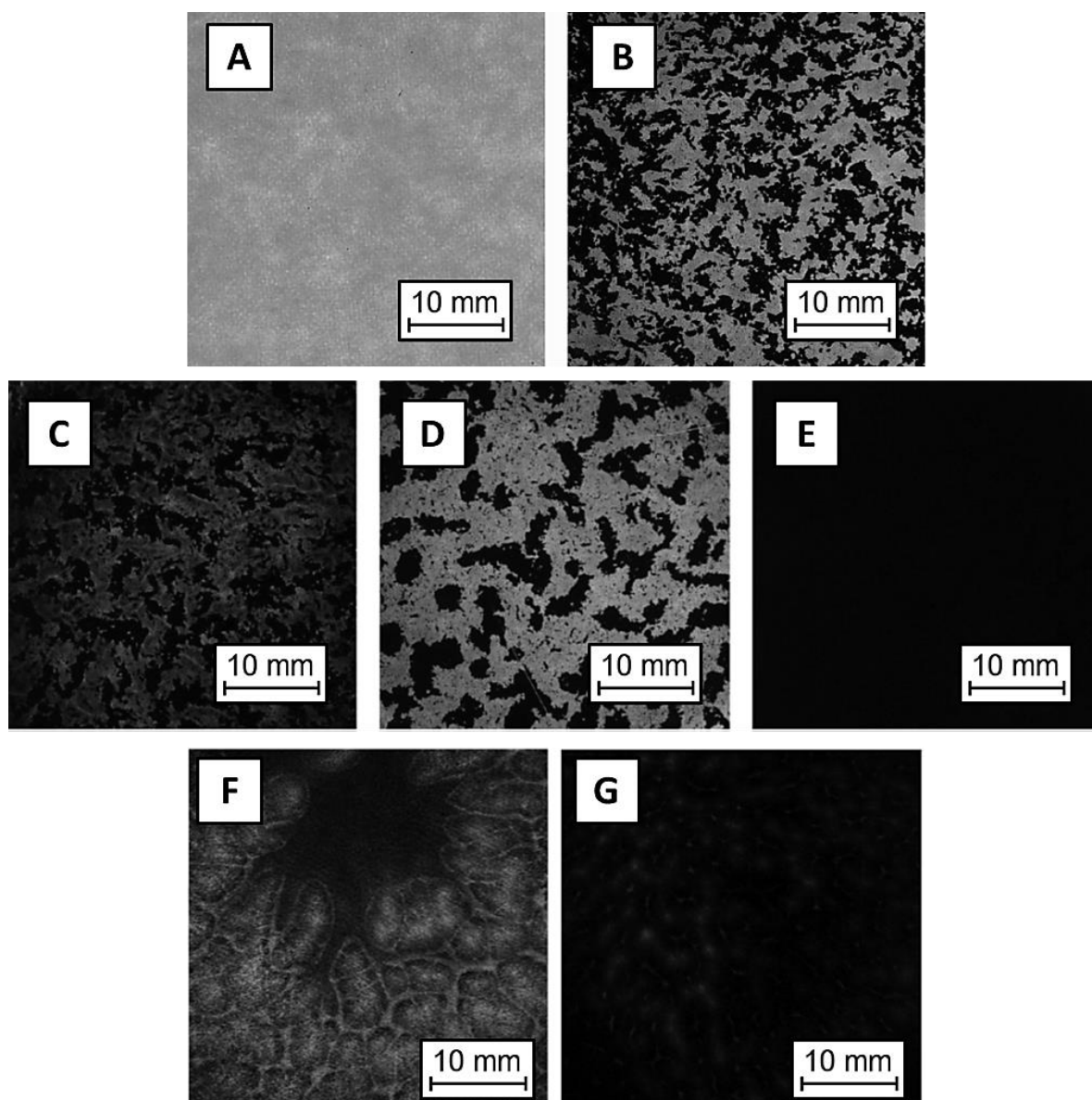
z kurkumy. Przeprowadzona obserwacja wizualna z wykorzystaniem fotografii cyfrowej potwierdziła, że dyspersja PVC/1%GN+CE była stabilna przez 40 dni. Również zastosowanie CE do modyfikacji powierzchni grafenu spełniło ww. kryterium.

Tabela 3. Wartość TSI dyspersji grafenu w roztworach PVC zawierających 1% napęlniacza

Dyspersja	TSI po 1 godzinie	TSI po 12 godzinach	TSI po 24 godzinach	Publikacja
PVC/1%GN	1,153	13,682	32,134	[P4]
PVC/1%GN+P80	0,018	0,023	0,023	[P2]
PVC/1%GN+OA	0,017	0,021	0,022	[P2]
PVC/1%GN+CE	0,007	0,008	0,012	[P2]
PVC/1%GN-CU	0,021	0,253	0,821	[P4]
PVC/1%GN-CE	0,002	0,026	0,043	[P4]

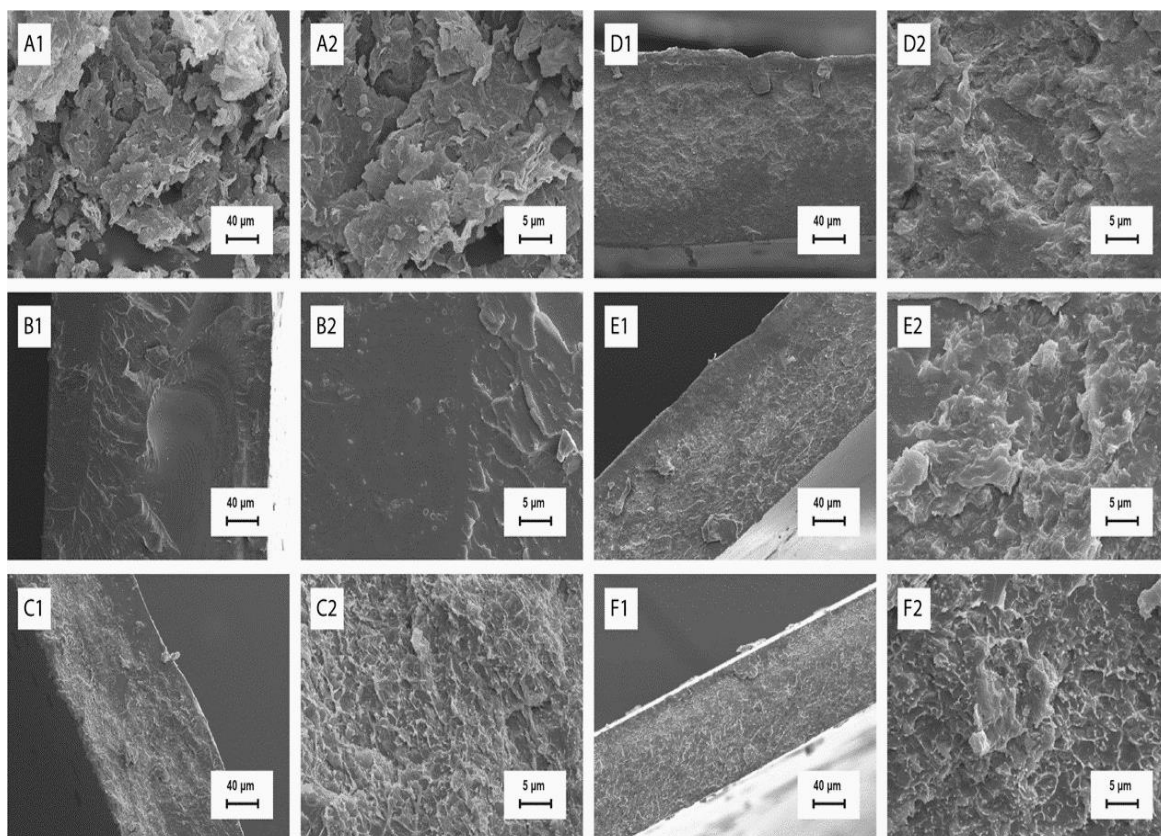
7.5. STRUKTURA NANOKOMPOZYTÓW

W celu oceny wpływu stabilności dyspersji grafenu na jednorodność struktury wytworzonych z ich udziałem nanokompozytów oceniono wizualnie jakość otrzymanych folii nanokompozytowych. Na rysunku 10 zestawiono zdjęcia cyfrowe folii polimerowych zawierających 1% GN otrzymanych z odpowiadających im dyspersji grafenowych, przez odparowywanie rozpuszczalnika w temperaturze 50 °C przez 24 h. Zdjęcia 10 A,B prezentują odpowiednio folię PVC oraz nanokompozyt z nie funkcjonalizowanym GN. Obrazy 10 C,D,E dotyczą nanokompozytów wytworzonych z dodatkiem środków stabilizujących odpowiednio OA, P80 oraz CE a 10 F,G przedstawiają folie nanokompozytowe z udziałem grafenu modyfikowanego powierzchniowo za pomocą CU (rys. 10F) oraz CE (rys. 10G). Przeprowadzone obserwacje jednoznacznie wykazały, że jednorodne, bez obecności aglomeratów napęlniacza folie nanokompozytowe otrzymano jedynie wówczas, gdy do ich wytwarzania zastosowano dyspersję grafenu o powierzchni uprzednio modyfikowanej ekstraktem CE lub wówczas, gdy ekstrakt ten zastosowano do wytwarzania dyspersji.

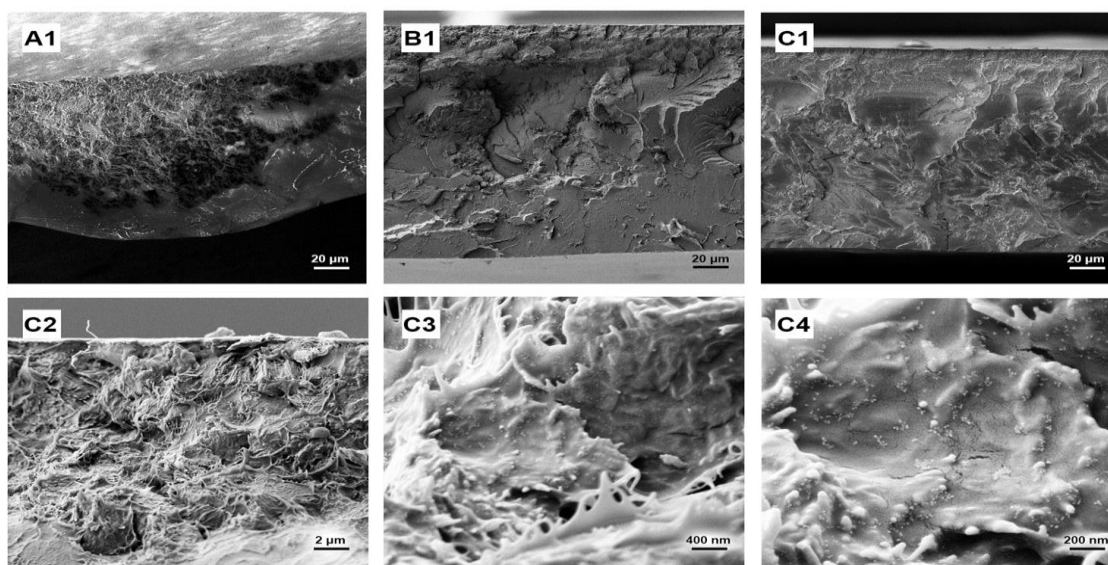


Rys. 10. Zdjęcia cyfrowe nanokompozytowych filmów polimerowych A. PVC, B. PVC/1%GN, C. PVC/1%GN+OA, D. PVC/1%GN+P80, E. PVC/1%GN+CE [P2], F. PVC/1%GN-CU, G. PVC/1%GN-CE [P4]

Obserwacje wizualne zostały potwierdzone z zastosowaniem SEM (rys. 11,12). Na powierzchni kriogenicznego przełomu próbki PVC/1%GN widoczny jest aglomerat grafenu otoczony matrycą polimerową (rys. 12A1). Choć nanokompozyty PVC/1%GN+OA (rys. 11E1) oraz PVC/1%GN-CU (rys. 12B1) charakteryzują się znacznie lepszym rozproszeniem grafenu w osnowie PVC, to na powierzchni ich przełomów zaobserwowano obszary bez nanonapełniacza. Jedynie powierzchnia przełomów nanokompozytów PVC/1%+CE oraz PVC/1% GN-CE (rys. 11F, 12C1) była w całości jednorodna, nie zaobserwowano miejsc pozbawionych cząstek nanonapełniacza, co wskazywało na najlepsze rozproszenie grafenu [55,59,70].



Rys. 11. Obrazy SEM A. GN, B. PVC, C. PVC/1%GN, D. PVC/1%GN+P80, E. PVC/1%GN+OA
F. PVC/1%GN+CE [P2]



Rys. 12. Obrazy SEM A. PVC/1%GN, B. PVC/1%GN-CU, C. PVC/1%GN-CE [P4]

Struktura nanokompozytów wytworzonych z udziałem zmodyfikowanego powierzchniowo grafenu znacznie różniła się od struktury poli(chlorku winylu), podobny efekt zmiany struktury osnowy na skutek wprowadzenia grafenu stwierdzono w [P1]. Obraz przełomu PVC/1%GN-CE widoczny na rysunku 12 C2 może przypominać kłęбки wełny. Przy większym powiększeniu (rys. 12C3, 12C4) widoczne jest dokładne pokrycie płatków GN przez osnowę, co świadczy o dobrej interakcji międzyfazowej napełniacz-polimer. Jednocześnie można zauważyć, że modyfikator w postaci CE w przypadku osadzenia go na płatkach GN,

pozostaje na nich i nie przechodzi do PVC w znaczących ilościach. Rys. 12C4 przedstawia cząstki kurkuminoidów o kulistym kształcie [91,92] na powierzchni płatków, których nie obserwowano w wyciągniętych końcach polimeru widocznych na rys. 12C3, 12C4. Postrzępione obrazy przełamów PVC/GN-CE potwierdzają, że dobra dyspersja napełniacza dodatkowo wpływa na bardziej plastyczny charakter pęknięcia modyfikowanego PVC opisany już w [P1]. Prezentowane obserwacje potwierdzono również metodą AFM [P3,P4], gdzie obrazowanie topografii struktury otrzymanych folii polimerowych przeprowadzono na powierzchni, która nie miała kontaktu z podłożem w czasie odparowywania rozpuszczalnika. Mapowanie prowadzono w trybie kontaktowym. Zastosowanie AFM pozwoliło na bezpośrednią ocenę dyspersji grafenu w osnowie PVC oraz określenie chropowatości powierzchni nanokompozytów [47,93]. Topografia ich powierzchni wykazała pewne pofałdowanie na skutek odparowania rozpuszczalnika podczas tworzenia się folii polimerowych. Obserwacje AFM próbki PVC/1%GN wykazały ekstremalną niejednorodność tego materiału. W nanokompozytach, w których zastosowano CE zaobserwowano wzrost jednorodności materiałów, jednocześnie znacznie wzrosła chropowatość całego nanokompozytu, co jest zjawiskiem normalnym w materiałach zawierających duże ilości rozproszonego napełniacza [45,47,58].

W celu oceny charakteru oddziaływań na graficy faz napełniacz-polimer ponownie wykorzystano spektroskopię Ramana oraz FT-IR. Na widmach ramanowskich nanokompozytów [P1,P2] zaobserwowano pasma D i G typowe dla grafenu oraz piki pochodzące z poli(chlorku winylu). Sygnały przypisano następującym grupom chemicznym: pasmo przy około 360 cm^{-1} do C-Cl w konfiguracji trans polimeru [71] 635 i 695 cm^{-1} do drgań rozciągających C-Cl [47,71] pasmo przy około 1113 cm^{-1} do C-C [71] pasmo przy rozciąganiu symetrycznym ~ 1430 i 1498 cm^{-1} do C-H w grupie $-\text{CH}_2$ [21] oraz pasmo przy około 2916 cm^{-1} do C-H drgań asymetrycznych w grupie $-\text{CH}_2$ [71]. Ponadto w materiałach zawierających CU lub CE obserwowano pasma przy około 1185 cm^{-1} , które przypisywano wiązaniami C-O kurkuminoidów [94]. Badanie nie potwierdziło występowania nowych wiązań chemicznych w PVC, co wskazuje na fizyczny charakter oddziaływań napełniacz-polimer, a wprowadzone modyfikatory nie spowodowały zmiany struktury chemicznej poli(chlorku winylu). Analiza pasm pochodzących od grafenu wykazała zmiany w jego strukturze w efekcie dyspergowania w osnowie PVC. Jak wykazano w [P4], stosunek I_D/I_G maleje w nanokompozytach, co wskazuje na korzystniejsze uporządkowanie strukturalne. Ponadto, sam wzrost intensywności pasma pochodzącego z PVC (2916 cm^{-1}) w materiałach z funkcjonalizowanym grafenem wskazywał na lepsze jego rozproszenie w matrycy polimerowej [71] (widmo było zbierane z polimeru, a nie z aglomeratu na powierzchni cienkiej folii polimerowej).

Natomiast analiza FWHM pików D i G przedstawiona w publikacji [P2] wykazała korzystniejsze rozproszenie GN w nanokompozytach po wprowadzeniu CE do osnowy; zaobserwowano znaczny wzrost stosunku $\text{FWHM}_D/\text{FWHM}_G$, w porównaniu do materiałów bez stabilizatorów dyspersji czy OA i P80 [95]. W pracy [74] zwrócono uwagę na fakt, że położenie piku pasma G dla GN przesuwają się w kierunku niższej liczby falowej, gdy analizowany materiał cechuje wielowarstwowość płaszczyzn i agregacja. W przypadku PVC/1%GN oraz materiałów z P80 i OA położenie pasma G było przesunięte o 2 cm^{-1} w kierunku wyższych liczb falowych w porównaniu z GN. W nanokompozytach PVC/1%GN+CE pozycja piku G była przesunięta w wyższym kierunku o 5 cm^{-1} w stosunku do PVC/1%GN. Wskazywało to na skuteczną dyspersję (dezagregację i rozwarstwienie) napełniacza w matrycy PVC za pomocą ultradźwięków a jego rozprowadzanie było najbardziej jednorodne przy zastosowaniu CE.

W celu oceny wpływu pomocniczych środków dyspergujących na strukturę chemiczną poli(chlorku winylu) zarejestrowano również widma FT-IR. Wyniki przedstawione w [P2] wskazywały na występowanie takich samych pasm absorpcji, pochodzących od grup

chemicznych polimeru, które opisano w publikacji [P1]. Pasma te były również obecne w widmach próbek nanokompozytów z OA, P80 oraz CE. Brak zmian w pasmach absorpcji w podczerwieni w widmach tych materiałów wskazywał, że ani GN, ani środki pomocnicze (P80, CE) nie zmieniają struktury chemicznej PVC. W widmie PVC/0,1%GN+OA zaobserwowano natomiast pasmo grupy karbonylowej przy 1710 cm^{-1} , typowe dla kwasu oleinowego [96,97]. Stosunkowo intensywne pasmo grupy C=O, w porównaniu z zawartością kwasu oleinowego w nanokompozycie (1%), może świadczyć o tym, że OA, podobnie jak niektóre plastyfikatory, migrował na powierzchnię polimeru [98,99]. Jednak, podobnie jak w przypadku wspomnianych wyżej środków dyspergujących, w analizie FT-IR nie stwierdzono jego wpływu na strukturę chemiczną PVC. Przeprowadzone analizy spektroskopowe nie wykazały degradacji materiału osnowy co świadczyło o tym, że wprowadzona korekta parametrów odparowywania i suszenia folii nanokompozytowych (odparowywanie $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 godziny, suszenie w próżni $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 tygodnie), była korzystna z punktu widzenia stabilności PVC.

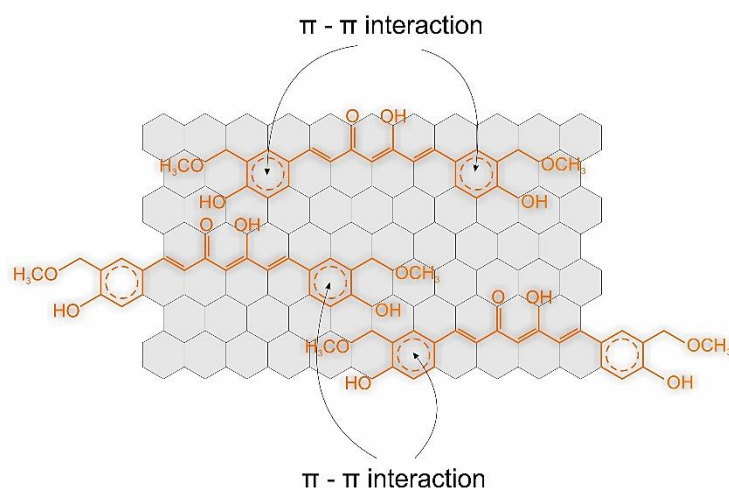
7.6. MECHANIZM FUNKCJONALIZACJI GRAFENU

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji struktury oraz analizy metodą spektroskopii Ramana wykazano wzrost homogeniczności nanokompozytów z grafenem po zastosowaniu jako modyfikatora ekstraktu z kurkumy. Dlatego w dalszej części badań skupiono się na ustaleniu charakteru oddziaływań pomiędzy CE a grafenem. W tym celu wykorzystano spektroskopię UV-vis oraz XPS. Osadzenie kurkuminoidów na powierzchni grafenu potwierdzono również w obserwacjach mikroskopowych SEM i TEM. W publikacji [P2] w celu zbadania oddziaływań pomiędzy GN a CE przeprowadzono badania UV-vis dyspersji zawierających 0,01% GN i CE w 3% roztworze PVC w THF. Na widmach przedstawionych w [P2] GN charakteryzował się jednym pikiem absorpcji przy 264 nm, który przypisano przejściu $\pi-\pi^*$ wiązań C=C [100,101]. Widmo CE wykazywało dwa pasma absorpcji: pierwsze z maksimum przy 247 nm, które przypisano przejściu $\pi-\pi^*$ wiązań C=C oraz drugie z maksimum przy 425 nm, które odpowiadało przejściu $n-\pi^*$ wiązań C=O [74,100]. Próbką GN+CE wykazała dwa maksima absorpcji przy 240 i 410 nm. W publikacji [P4] opisano widma (funkcjonalizowanego powierzchniowo grafenu) UV-vis dla dyspersji GN, GN-CU oraz GN-CE w metanolu, o stężeniu $0,03\text{ mgcm}^{-3}$. Analiza wykazała, że maksimum absorpcji dla grafenu odpowiadające przejściom $\pi-\pi^*$ wiązań C=C zaobserwowano przy 272 nm [100,102]. W widmie kurkuminy zaobserwowano dwa pasma absorpcji; odpowiednio przy 263 nm, które dotyczyło przejścia $\pi-\pi^*$ C=C i przy 422 nm, co odpowiadało przejściu $n-\pi^*$ wiązań C=O [100,103]. W widmie ekstraktu kurkumy opisane przejścia obserwowano odpowiednio przy 233 nm i 422 nm. Przesunięcie maksimum absorpcji (233 nm) w kierunku ultrafioletu wynika z obecności innych składników CE. Maksymalna długość fali 233 nm jest charakterystyczna dla Ar-turmeronu [104,105]. Na widmach GN-CU i GN-CE zaobserwowano dwa pasma absorpcji, odpowiednio, przy 269 nm i 414 nm, które przypisywano przejściom $\pi-\pi^*$ wiązań C=C i $n-\pi^*$ wiązań C=O.

Różnice w maksimach absorpcji tych samych materiałów (CE oraz funkcyjonalizowanego grafenu) wynikały z innych środowisk, w których rejestrowano widma UV-vis. Jednak zmiany szerokości i przesunięcia maksymalnej absorpcji pików dyspersji w stosunku do widma UV-vis ekstraktu oraz grafenu wskazywały na interakcje $\pi-\pi$ GN i kurkuminoidów [74,100,106]. Dodatkowo, w przypadku modyfikacji powierzchni GN, obecność pasma przy 414 nm charakterystycznego dla kurkuminy potwierdzała skuteczną funkcjonalizację grafenu [100,107]. Na podstawie wyników uzyskanych w pracach [108-110] stwierdzono, że stabilizacja dyspersji nanocząstek GN za pomocą niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, takich jak kwas oleinowy i Polisorbat 80, zachodzi dzięki efektom hydrofilowym. Tymczasem autorzy [74,111] wykazali, że wzrost dyspergowalności GN przez zastosowanie

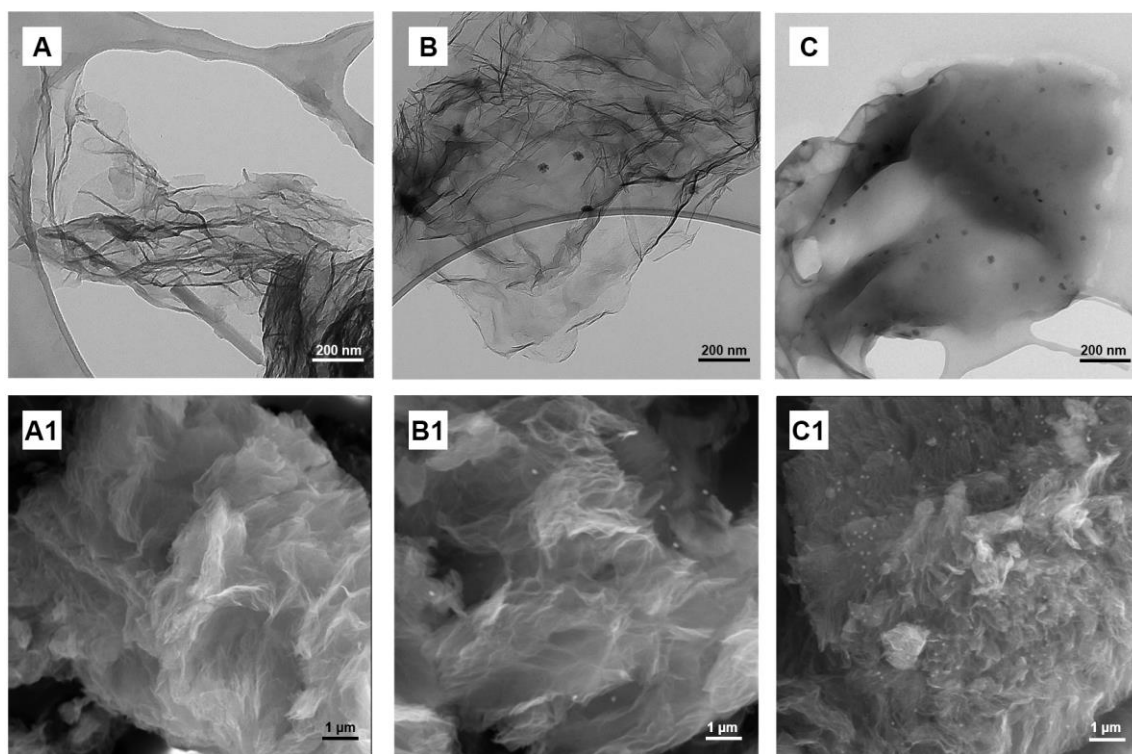
kurkuminoidów następuje dzięki oddziaływaniom π - π . Znając skład użytego ekstraktu, który zawierał olejki eteryczne o działaniu niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, możliwy jest synergizm działania tych dwóch mechanizmów jak stwierdzono w pracach [4,15,16,19]. Na podstawie wyników, które uzyskano dla różnego typu modyfikatorów należy wskazywać oddziaływania π - π jako kluczowy mechanizm stabilizacji z istotnym wpływem oddziaływań hydrofilowych, o czym świadczą różnice w rozproszeniu materiałów zawierających mieszaninę kurkuminoidów oraz ekstrakt.

W publikacji [P4] opisano wyniki analizy XPS grafenu po modyfikacji jego powierzchni kurkuminoidami. Na widmach obserwowano wzrost intensywności pasma O1s w materiałach po modyfikacji, co wskazywało na skuteczne osadzanie się kurkuminoidów (zawierających tlenowe grupy funkcyjne) na powierzchni grafenu [112,113]. Ze względu na wykorzystanie grafenu oczekiwano głównie hybrydyzacji sp^2 . Niestety, nie było możliwe dopasowanie pików do hybrydyzacji sp^2 , więc wykorzystano dodatkowy pik hybrydyzacji sp^3 . Fakt ten mógł wynikać z częściowego zdefektowania użytego grafenu i jego częściowego utlenienia (wg producenta zawartość tlenu wynosiła ok. 2,5%) [74,76,112]. Odległość między C sp^2 a C sp^3 wynosząca 0,8 eV, zwłaszcza dla próbki GN, pozostawała w zgodzie z danymi literaturowymi dotyczącymi odległości pików dla cienkich warstw węglowych, które wynoszą odpowiednio: 0,7 eV dla GO i RGO [114] oraz 0,8 eV dla warstw węglowych diamentopodobnych [115,116] i 0,9 eV dla materiałów grafitowych i grafitopodobnych [117–119]. Położenie pików C sp^2 w okolicy 284,5 eV było również charakterystyczne dla tego typu materiału [117] i generalnie odpowiadało wartościom spotykanym w literaturze (284,25–285 eV), w tym również dla materiałów grafenowych [74,113,114,120]. Pozostałe mniej intensywne piki węglowe GN, związane z grupami funkcyjnymi, charakteryzowały się oczekiwanym położeniem w stosunku do pików głównego C sp^2 [121], biorąc pod uwagę związki chemiczne kurkumy składające się z grup węgiel-tlen. Uzyskane widma dla próbek z CU i CE potwierdziły wzrost udziału grup tlenowych (O1s), który wyniósł 0,6% dla GN oraz 5,3 i 3,3 % odpowiednio dla GN-CU i GN-CE, co świadczy o osadzaniu się kurkuminoidów na powierzchni grafenu. Natomiast zmiany w procentowym udziale elektronów π w funkcjonalizowanych napelniaczach (GN 4,6%, GN-CU 4,2%, GN-CE 2% widma C1s) wskazywały na fizyczny charakter oddziaływań w wyniku niekwalencyjnej funkcjonalizacji typu π - π [116,122] w GN-CU i GN-CE. Na podstawie analizy wyników UV-vis oraz XPS zaproponowano główny mechanizm stabilizacji grafenu z wykorzystaniem ekstraktu, który przedstawiono na rysunku 13.



Rys.13. Mechanizm stabilizacji grafenu z wykorzystaniem CE [P2]

Osadzanie kurkuminoidów na powierzchni grafenu omówione w publikacji [P4] zostało potwierdzone obrazowaniem TEM i SEM próbek GN-CU oraz GN-CE. Obrazy przedstawione na rysunku 14 pokazały, że modyfikator w postaci ekstraktu został znacznie lepiej rozproszony na całej powierzchni płatka grafenowego niż kurkuminoidy handlowe (CE charakteryzowała mniejsza wielkość domen) mimo, że analiza TGA wykazała większy udział masowy CU osadzonego na grafenie.



Rys. 14. TEM próbek GN, GN-CU, GN-CE (A,B,C), SEM próbek GN, GN-CU, GN-CE (A1,B1,C1) [P4]

7.7. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW

Przeprowadzone obserwacje struktury nanokompozytów oraz analiza stabilności dyspersji pozwoliły na wytypowanie ekstraktu z kurkumy jako najbardziej efektywnego modyfikatora w procesie otrzymywania nanokompozytów PVC/GN. Dlatego celem określenia wpływu zastosowanej funkcjonalizacji grafenu ekstraktem na właściwości otrzymanych nanokompozytów, dokonano porównania właściwości tych materiałów z udziałem grafenu funkcjonalizowanego dwiema metodami z materiałami z niefunkcjonalizowanym GN [P3, P4]. Dodatkowo porównanie wyników dla materiałów otrzymanych metodami III i IV pozwoliło na wytypowanie najlepszej metody wprowadzania ekstraktu.

7.7.1. Właściwości termiczne i termomechaniczne

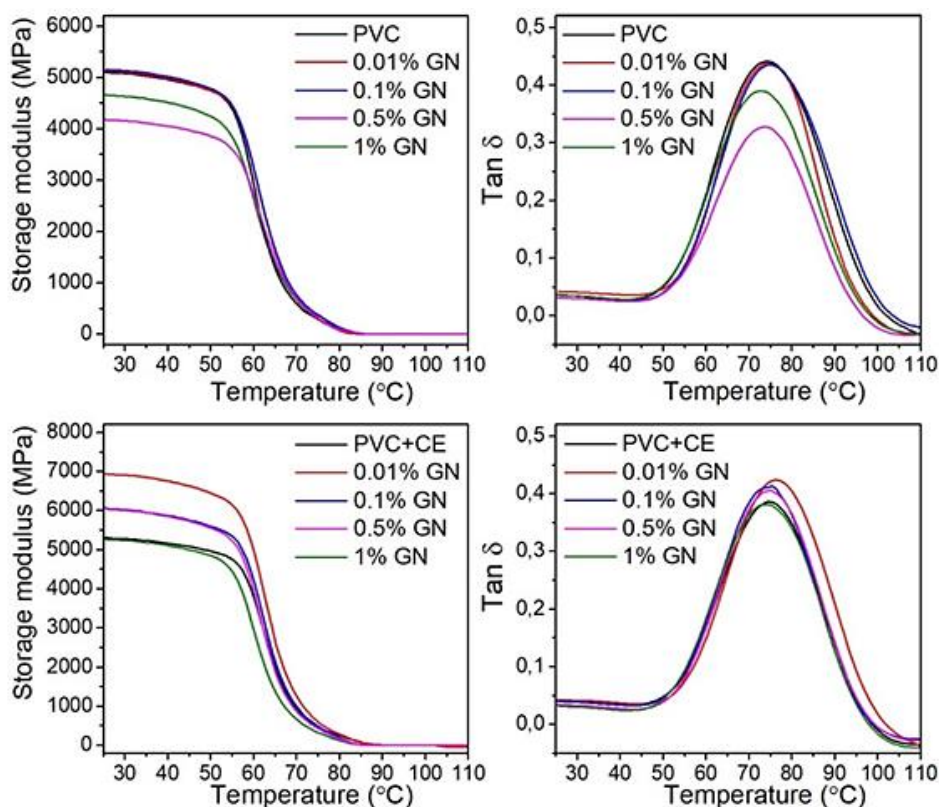
Właściwości termiczne określono metodą termogravimetryczną oraz czerwieni Kongo, za pomocą której zmierzono czas stabilności termicznej. Analiza przedstawionych w publikacjach [P3, P4] termogramów TGA ponownie wykazała ubytek masy w temperaturze do 170 °C, co jak wspomniano wcześniej, związane było z odparowywaniem resztkowego THF. Zawartość rozpuszczalnika w próbkach wynosiła około 6%, co wynikało z modyfikacji metody otrzymywania przedstawionej w [P1], zwłaszcza zmiany czasu odparowywania i suszenia. Postanowiono przyjąć ww. zawartość THF jako w przybliżeniu stałą dla wszystkich materiałów

kompozytowych. Jak wykazano w publikacji [P1] dalsze wydłużanie czasu suszenia próżniowego mogło powodować degradację materiału osnowy. Z drugiej jednak strony nie powodowało całkowitego usunięcia rozpuszczalnika. Podobnie jak w publikacji [P1], termiczna degradacja PVC i jego nanokompozytów zachodziła w dwóch etapach. Nie zaobserwowano dodatkowego etapu rozkładu związanego z modyfikatorem. Ze względu na resztkową zawartość THF, stabilność termiczną wyznaczono na podstawie analizy maksimum wartości DTG pierwszego etapu rozkładu [44,46] oraz masy resztkowej. W przypadku nanokompozytów PVC/GN otrzymanych według metody III przeprowadzona analiza termogravimetryczna nie wykazała istotnych statystycznie zmian stabilności termicznej otrzymanych materiałów nanokompozytowych w porównaniu z niemodyfikowanym PVC [P3]. Dodatek CE do osnowy również nie wpłynął na zmianę stabilności termicznej nanokompozytów w stosunku do materiałów otrzymanych zgodnie z metodą II, czyli bez pomocniczych środków dyspergujących. Niestabilizowany poli(chlorek winylu) w procesie przetwarzania w stanie uplastycznionym ulega termomechanicznym procesom degradacji w wyniku postępującego odchlorowodorowania, które może zachodzić według różnych mechanizmów [123]. Dlatego określenie czasu stabilności termicznej PVC jest niezwykle istotne ze względu na właściwy dobór parametrów przetwórczych. W tym celu wykorzystuje się test czerwieni Kongo. Zastosowano go również do określenia czasu stabilności termicznej otrzymanych nanokompozytów. Wyniki przedstawione w [P3] wykazały, że wprowadzenie grafenu w ilości powyżej 0,5% powodowało nieznaczną poprawę stabilności termicznej niemodyfikowanej osnowy. Z drugiej strony niewielkie stężenie grafenu w osnowie PVC przyspieszało proces odchlorowodorowania. Autorzy [44] wskazali, że niższa stabilność kompozytów PVC/GN może wynikać z faktu, że nanopłatki GN pełnią rolę napełniacza, który przyspiesza zerwanie wiązań C–Cl. Dodatek ekstraktu *Curcuma longa* L. znacznie wydłużył czas stabilności termicznej nanokompozytów poli(chloroku winylu), niezależnie od zawartości GN. Poprawę stabilności termicznej przypisywano właściwościom przeciwutleniającym kurkuminoidów zawierających fenolową grupę OH, skutecznie neutralizującą wolne rodniki [124]. Zastosowanie przeciwutleniaczy w celu poprawy stabilności termicznej PVC jest opisane w literaturze [125].

Analiza maksimum DTG pierwszego etapu rozkładu (DTG I) nanokompozytów przedstawiona w publikacji [P4] wskazała na wzrost stabilności termicznej nanokompozytów zawierających funkcjonalizowany powierzchniowo GN–CE. Najwyższą temperaturę maksymalnego ubytku masy stwierdzono w przypadku próbki PVC/0,5%GN–CE; temperatura ta była wyższa o 8,5 °C w porównaniu do poli(chloroku winylu). Wprowadzenie GN–CE do osnowy w większym stężeniu nie powodowało dalszej istotnej zmiany stabilności. Modyfikacja powierzchni grafenu nie wpłynęła natomiast na wydłużenie czasu stabilności termicznej mierzonego metodą czerwieni Kongo. Jak wspomniano, analiza TGA modyfikowanych napełniaczy wykazała, że zawartość CE na płatkach grafenowych wynosiła 6,9%. Prawdopodobnie, jego ilość w całym nanokompozycie była zbyt mała do wyłapywania rodników chlorowych powstających w procesie degradacji PVC. Przeprowadzone analizy masy resztkowej po procesie termicznego rozkładu w atmosferze obojętnej wykazały te same zależności, co analiza maksimum DTG przedstawiona w publikacjach [P3] i [P4].

W celu oceny wpływu GN na ruchliwość segmentów makrocząsteczek PVC podczas przejścia szklistego [P3] zbadano dynamiczne właściwości mechaniczne nanokompozytów. Na rysunku 15 przedstawiono zmiany modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności otrzymanych materiałów w funkcji temperatury. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wartości E' kompozytów bez CE zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości napełniacza w PVC, co może być związane ze specyficzną „pogniecioną” morfologią zastosowanego GN, a przede wszystkim z jego niejednorodną dyspersją [67,69]. Zastosowanie ekstraktu spowodowało wzrost modułu zachowawczego (w nanokompozytach zawierających

do 0,5% grafenu) poniżej temperatury zeszklenia, zarówno w porównaniu do próbek PVC jak i materiałów PVC/GN bez CE. W przypadku zastosowania ekstraktu, wzrost E' świadczy zarówno o silnych oddziaływaniach międzyfazowych GN i PVC, jak również o ograniczeniu ruchliwości segmentów łańcucha polimeru przez dobrze zdyspergowany napełniacz [53,58,66]. Wartości temperatury zeszklenia nanokompozytów oraz PVC wyznaczono na podstawie zależności $\tan \delta$ w funkcji temperatury. Ekstrakt z *Curcuma longa* L. praktycznie nie wpływa na wartość T_g niemodyfikowanego PVC. Jednak zastosowanie dyspergatora wpłynęło na wzrost T_g nanokompozytów PVC/GN+CE, zarówno w stosunku do PVC, jak i PVC/GN, przy czym najwyższą wartość tej temperatury zaobserwowano w przypadku próbki PVC/0,01%GN+CE (wzrost o 2 °C w porównaniu z wartością T_g materiału osnowy). Wzrost temperatury zeszklenia oraz wzrost modułu zachowawczego materiałów zawierających CE wskazują, że dobrze zdyspergowany grafen wpływa na dynamikę molekularną makrocząsteczek PVC, ograniczając ruch segmentowy łańcuchów PVC w nanokompozytach.



Rys. 15. Analiza DTMA nanokompozytów PVC z grafenem [P3]

7.7.2. Odporność na działanie czynników spęczniających

Otrzymane nanokompozyty zbadano również pod kątem ich odporności na działanie czynnika spęczniającego w postaci acetonu. Liczne zastosowania PVC wynikają z jego odporność chemicznej na różnego rodzaju związki [40,126,127]. Jednak poli(chlorek winylu) może pęcznieć lub nawet rozpuszczać się w kontakcie z ketonami, eterami oraz węglowodorami aromatycznymi lub chlorowanymi [62]. PVC całkowicie rozpuszcza się w THF i cykloheksanonie, a w kontakcie z acetonem pęcznieje w ograniczonym stopniu. Wyniki przedstawione w tabeli 4 pokazują, że dodatek nawet małej ilości grafenu (0,01%) do PVC zwiększa jego odporność na pęcznienie. Natomiast wartości S_E dla materiałów PVC/GN modyfikowanych ekstraktem były najmniejsze przy najwyższym udziale napełniacza tj. 1%. Wynosiły one odpowiednio 30,1% oraz 27,3% dla PVC/1%GN+CE i PVC/1%GN-CE, dla porównania wartość ta dla PVC wynosiła około 50%. Warto zwrócić uwagę, że wyniki niemodyfikowanego poli(chloroku winylu) oraz kompozytów bez CE przedstawione

w publikacjach [P3] i [P4] różnią się nieznacznie, co może wynikać z samej metody otrzymywania (wylewanie z roztworu) folii, gdzie duże znaczenie ma odparowywanie rozpuszczalnika, a jego pozostałości mogą wpływać na rezultaty badań. Należy jednak podkreślić, że niezależnie od ww. różnic nanokompozyty z ekstraktem *Curcuma longa* L. charakteryzowały się zawsze niższą wartością S_E w porównaniu z odpowiednimi materiałami bez CE, co bezpośrednio wynikało z poprawy rozproszenia napełniacza w matrycy polimerowej. W literaturze [126] wskazywano, że podwyższona, dzięki zastosowaniu napełniaczy węglowych, odporność chemiczna PVC, jest wynikiem zwiększenia jego sztywności i zmniejszenia objętości swobodnej oraz wydłużenia drogi migracji rozpuszczalnika do polimeru poprzez homogenicznie rozproszony napełniacz. W konsekwencji prowadzi to do mniejszego dostępu rozpuszczalnika do łańcuchów polimeru. Ze względu na poprawę dyspersji GN w osnowie w prezentowanych materiałach mechanizm ten był bardzo prawdopodobny.

Tabela 4. Wartość równowagowego stopnia spęcznienia w acetonie oraz wytrzymałości na rozciąganie nanokompozytów modyfikowanych ekstraktem z kurkumy

Publikacja [P3]			Publikacja [P4]		
Material	S_E , %	TS, MPa	Material	S_E , %	TS, MPa
PVC	53,3 (0,5)	16,8 (0,7)	PVC	48,2 (0,3)	17,8 (1,3)
PVC/0,01%GN	41,4 (0,6)	18,5 (0,8)	PVC/0,01%GN	43,8 (0,4)	18,2 (2,4)
PVC/0,1%GN	36,3 (0,4)	21,8 (1,0)	PVC/0,1%GN	43,9 (0,4)	16,2 (2,3)
PVC/0,5%GN	40,4 (0,5)	21,5 (1,4)	PVC/0,5%GN	49,5 (0,2)	16,2 (2,9)
PVC/1%GN	37,4 (0,5)	21,2 (0,9)	PVC/1%GN	43,5 (0,1)	16,0 (2,9)
PVC+CE	48,6 (0,4)	19,0 (0,8)			
PVC/0,01%GN+CE	38,4 (0,7)	25,1 (1,0)	PVC/0,01%GN-CE	42,9 (0,3)	17,9 (1,6)
PVC/0,1%GN+CE	34,2 (0,4)	23,6 (1,0)	PVC/0,1%GN-CE	42,1 (0,2)	17,8 (1,7)
PVC/0,5%GN+CE	34,4 (0,4)	22,4 (1,2)	PVC/0,5%GN-CE	32,1 (0,3)	17,0 (1,5)
PVC/1%GN+CE	30,1 (0,7)	22,7 (0,3)	PVC/1%GN-CE	27,3 (0,3)	16,8 (1,5)

*w nawiasach odchylenie standardowe

7.7.3. Właściwości mechaniczne

W kolejnym etapie prac oceniono wpływ grafenu oraz zastosowanych modyfikacji na wytrzymałość na rozciąganie nanokompozytowych folii polimerowych. Wyniki przedstawione w tabeli 4 wykazały, że niezależnie od składu nanokompozytów, wprowadzenie grafenu do osnowy PVC spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie [P3]. Największy wzrost TS zaobserwowano dla próbek PVC/0,01%GN+CE (o 49,4% w stosunku do PVC i o 32,1% w porównaniu PVC+CE). Poprawa właściwości mechanicznych nanokompozytów PVC/GN zależy od jednorodnej dyspersji grafenu w matrycy polimerowej oraz struktury napełniacza. Brak defektów na powierzchni GN skutkuje jego wysoką integralnością i dobrymi właściwościami mechanicznymi, co bezpośrednio warunkuje poprawę właściwości mechanicznych nanokompozytów [42,49,69]. Z drugiej strony gęsta sieć GN ogranicza

penetrację makrocząsteczek poli(chlorku winylu) pomiędzy jego warstwami, co powoduje, że osnowa jest nieciągła [42,49,56]. Tłumaczyć to może brak istotnej poprawy wytrzymałości mechanicznej materiałów z GN–CE pomimo znacznie poprawionej dyspersji modyfikowanych materiałów [P4]. Obecność progu perkolacji, poza którym nie obserwuje się istotnego wzrostu właściwości mechanicznych lub nawet ich pogorszenie, jest zjawiskiem znanym w przypadku nanokompozytów polimerowych z grafenem. Jednak występowanie maksymalnej wartości TS w przypadku materiałów zawierających jedynie 0,01% GN, w których ekstrakt w stężeniu 1% w stosunku do PVC dodano do osnowy nanokompozytu [P3] pokazuje, że potrzebne są dalsze badania w celu określenia odpowiedniej zawartości CE w stosunku do GN. Optymalna zawartość środka dyspergującego w postaci CE powinna spowodować wystarczający wzrost oddziaływań fizycznych napełniacz–polimer w materiałach z wyższym udziałem grafenu, a w konsekwencji poprawę ich właściwości mechanicznych.

7.7.4. Właściwości elektryczne

Jak wykazano w publikacji [P1] możliwa jest modyfikacja właściwości elektrycznych poli(chlorku winylu) za pomocą grafenu. Wpływ GN na rezystywność nanokompozytów PVC/GN jest istotnie związany z dyspersją napełniacza w matrycy polimerowej.

Przedstawiona w publikacji [P3] rezystywność powierzchniowa poli(chlorku winylu) wynosiła $7,5 \times 10^{15} \Omega$ natomiast w publikacji [P4] $4,7 \times 10^{14} \Omega$. Wprowadzenie do polimeru 1% niefunkcjonalizowanego GN powodowało obniżenie jej wartości do $1,5 \times 10^7 \Omega$ [P3] oraz $1,4 \times 10^7 \Omega$ [P4]. Podobne zależności obserwowano w przypadku rezystywności skrośnej, gdzie jej wartość zmniejszyła się z $7,7 \times 10^{14} \Omega\text{m}$ (PVC) do $3,9 \times 10^5 \Omega\text{m}$ (PVC/1%GN) [P3] oraz z $1,7 \times 10^{14} \Omega\text{m}$ do $9,8 \times 10^5 \Omega\text{m}$ dla materiałów z tą samą zawartością grafenu [P4]. Tak duża zmiana rezystywności nanokompozytów z niemodyfikowanym grafenem wskazywała, że ścieżki przewodzenia mogą występować w materiałach z dużą aglomeracją napełniacza, efekt ten obserwowano również w [P1].

W materiałach funkcjonalizowanych CE nie obserwowano dużej zmiany rezystywności [P3, P4], pomimo znacznej poprawy dyspersji GN. Przyczyną braku zmniejszenia rezystywności mogą być oddziaływania π – π między grafenem a kurkumoidami. W publikacji [108] opisano znaczne pogorszenie właściwości elektrycznych grafenu wskazując na zaburzenia przemieszczania elektronów na jego powierzchni, w przypadku niekowalencyjnych oddziaływań typu π – π .

Podsumowując przedstawioną powyżej charakterystykę właściwości fizykochemicznych folii nanokompozytowych PVC/GN otrzymywanych z zastosowaniem pomocniczych środków dyspergujących można stwierdzić, że na właściwości te istotnie wpływała metoda wprowadzania ekstraktu z kłącza *Curcuma longa* L. Zastosowanie CE jako trzeciego składnika nanokompozytów (metoda III) PVC/GN powodowała wydłużenie czasu stabilności termicznej, wzrost modułu zachowawczego i temperatury zeszklenia oraz poprawę wytrzymałości na rozciąganie. Natomiast modyfikacja powierzchni grafenu z pomocą CE (metoda IV) wpłynęła na poprawę stabilności termicznej nanokompozytów ocenionej metodą TGA. Wzrost odporności nanokompozytów PVC z funkcjonalizowanym grafenem na działanie acetonu stwierdzono niezależnie od metody wprowadzenia ekstraktu. Niekowalencyjna funkcjonalizacja GN powodowała pogorszenie właściwości elektrycznych napełniacza, co skutkowało brakiem zmiany rezystywności nanokompozytów z jego udziałem. Biorąc pod uwagę powyższe, wprowadzanie CE do osnowy jest bardziej praktyczne, gdyż nie wymaga wstępnej modyfikacji powierzchni GN. Dodatkowo, metoda wykorzystująca modyfikację powierzchni ma ograniczenia związane z zapewnieniem powtarzalnej ilości modyfikatora na powierzchni napełniacza. Jedyny pozytywny wpływ funkcjonalizacji powierzchni GN na właściwości nanokompozytów z jego udziałem, którego nie osiągnięto przez wprowadzenie

ekstraktu do osnowy, to wzrost stabilności termicznej o 8,5 °C. Jednak efekt ten nie ma istotnego znaczenia technologicznego jest bowiem ekonomicznie nieopłacalny biorąc pod uwagę cenę samego grafenu.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że postawiona hipoteza badawcza „*Struktura oraz właściwości fizykochemiczne nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem są w sposób istotny zależne zarówno od modyfikacji nanonapełniacza jak i jego zawartości w mieszaninie z polimerem oraz zastosowanej metodyki wytwarzania nanokompozytów PVC/GN*” została potwierdzona. Przedstawione badania wykazały, że różne warunki wytwarzania nanokompozytów metodą wylewania z roztworu takie jak: stężenie roztworów PVC, temperatura i czas odparowania, temperatura i czas suszenia próżniowego oraz przede wszystkim zawartość grafenu wpływa istotnie na właściwości otrzymanych materiałów. Zastosowanie modyfikatorów poprawia jakość dyspersji GN w roztworach polimeru na drodze oddziaływań niekowalencyjnych, jednak jedynie wybrane związki mogą powodować zwiększenie jednorodności nanokompozytów PVC/GN. Ponadto, możliwe jest zastosowanie związków pochodzenia naturalnego do funkcjonalizacji grafenu, gdzie obiecujące wyniki dało zastosowanie ekstraktu z kłącza *Curcuma longa* L. Istotne znaczenie dla właściwości nanokompozytów PVC/GN modyfikowanych CE ma również metoda wprowadzania tego czynnika funkcjonalizującego.

8. PODSUMOWANIE

W ramach rozprawy doktorskiej przedstawiono cykl publikacji poświęcony otrzymywaniu nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem metodą wylewania z roztworu. Osnowę nanokompozytów stanowił niemodyfikowany suspensyjny poli(chlurek winylu), natomiast napełniaczem był grafen o scharakteryzowanych parametrach struktury.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych rozprawy doktorskiej należy zaliczyć:

- ustalenie optymalnych warunków otrzymywania nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem warunkujących wytworzenie jednorodnych materiałów bez degradacji osnowy, przy jednoczesnym uwzględnieniu wpływu pozostałości rozpuszczalnika,
- charakterystykę oddziaływań na granicy faz napełniacz–polimer,
- charakterystykę stabilności dyspersji grafenu w roztworach poli(chlorku winylu) oraz wykazanie istotnego wpływu funkcjonalizacji niekowalencyjnej na jej poprawę,
- wykazanie wpływu stabilności dyspersji grafenu w roztworach PVC na homogeniczność struktury nanokompozytów PVC/GN,
- zaproponowanie ekstraktu z kłącza *Curcuma longa* L. jako naturalnego modyfikatora niekowalencyjnego do zastosowań w nanokompozytach poli(chlorku winylu) z grafenem, który warunkuje homogeniczność struktury tych materiałów,
- wykazanie wpływu ekstraktu z kłącza *Curcuma longa* L. ze szczególnym uwzględnieniem metody jego wprowadzania do nanokompozytów PVC/GN na ich właściwości fizykochemiczne,
- wykazanie oddziaływań π - π jako głównego mechanizmu funkcjonalizacji grafenu z zastosowaniem kurkuminoidów jako modyfikatorów.

Oprócz naukowego wpływu prezentowanej rozprawy, wykazano praktyczny aspekt zastosowania ekstraktu z kurkumy jako dyspergatora grafenu w dyspersjach i nanokompozytach z poli(chlorkiem winylu), o czym świadczy uzyskanie ochrony patentowej nr **PL 242861** na wynalazek „*Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(chlurek winylu) /grafen o zwiększonej dyspergowalności nanonapełniacza*”.

Podsumowując, badania przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej dostarczyły istotnych informacji zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia na temat modyfikacji właściwości PVC przez zastosowanie GN. Warto podkreślić, że przedstawione w niniejszej rozprawie badania prowadzono z wykorzystaniem napełniacza grafenowego otrzymanego komercyjnie, o powtarzalnych parametrach strukturalnych. Opisane w dostępnych źródłach literaturowych badania nanokompozytów PVC/GN otrzymanych metodą wylewania z roztworu były prowadzone z wykorzystaniem materiałów grafenowych syntezowanych laboratoryjnie w różnych warunkach a zatem o różnej strukturze.

Przedstawione w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej badania będą kontynuowane, a dalsze prace badawcze dotyczyć będą zastosowania CE do otrzymywania nanokompozytów metodą mieszania w stanie uplastycznionym, charakterystyki wpływu poszczególnych składników ekstraktu na stabilność rozproszenia GN oraz syntezy modyfikatora na bazie kurkuminoidów, który będzie zawierał składniki niezbędne do osiągnięcia homogeniczności nanokompozytów PVC/GN (odwzorowanie idealnego składu zawartości kurkuminy oraz olejków eterycznych). Tematyka naukowa obejmująca nanokompozyty poli(chlorku winylu) z grafenem, wymaga uzupełnienia o zagadnienia związane z wpływem GN na właściwości przetwórcze PVC. Istotnym poznawczo kierunkiem badań jest również recykling takich materiałów z uwzględnieniem odzyskiwania nanocząstek napełniacza.

9. LITERATURA

- [1] G.F. Smaisim, A.M. Abed, H. Al-Madhhachi, S.K. Hadrawi, H.M.M. Al-Khateeb, E. Kianfar, Graphene-Based Important Carbon Structures and Nanomaterials for Energy Storage Applications as Chemical Capacitors and Supercapacitor Electrodes: a Review, *Bionanoscience* 13 (2023) 219–248.
- [2] R. Verma, S. Kumar Gupta, N.P. Lamba, B.K. Singh, S. Singh, V. Bahadur, M.S. Chauhan, Graphene and Graphene Based Nanocomposites for Bio-Medical and Bio-safety Applications, *ChemistrySelect*. 8 (2023) e202204337.
- [3] C. Tang, Y. Wang, Y. Li, S. Zeng, L. Kong, L. Li, J. Sun, M. Zhu, T. Deng, A review of graphene-based temperature sensors, *Microelectron. Eng.* 278 (2023) 112015.
- [4] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review, *RSC Adv.* 10 (2020) 15328–15345.
- [5] G. Yang, L. Li, W.B. Lee, M.C. Ng, Structure of graphene and its disorders: a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 613–648.
- [6] Z. Zhen, H. Zhu, Structure and properties of graphene, in: H. Zhu, Z. Xu, D. Xie, Y. Fang (Eds.), *Graphene Fabr. Charact. Prop. Appl.*, Elsevier Inc., 2018: str. 1–12.
- [7] P. Zhang, M. Wang, X. Han, Y. Zheng, A review on properties of cement-based composites doped with graphene, *J. Build. Eng.* 70 (2023) 106367.
- [8] A. Tarhini, A.R. Tehrani-Bagha, Advances in Preparation Methods and Conductivity Properties of Graphene-based Polymer Composites, *Appl. Compos. Mater.* (2023) 10145.
- [9] A. Kausar, Applications of polymer/graphene nanocomposite membranes: A review, *Mater. Res. Innov.* 23 (2019) 276–287.
- [10] Y. Zhu, H. Ji, H.M. Cheng, R.S. Ruoff, Mass production and industrial applications of graphene materials, *Natl. Sci. Rev.* 5 (2018) 90–101.
- [11] A. Razaq, F. Bibi, X. Zheng, R. Papadakis, S.H.M. Jafri, H. Li, Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications, *Materials* (Basel) 15 (2022) 10112.
- [12] G. Shi, S. Araby, C.T. Gibson, Q. Meng, S. Zhu, J. Ma, Graphene Platelets and Their Polymer Composites: Fabrication, Structure, Properties, and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1706705.
- [13] A.T. Smith, A.M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, L. Sun, Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites, *Nano Mater. Sci.* 1 (2019) 31–47.
- [14] K. Tadyszak, J.K. Wychowanec, J. Litowczenko, Biomedical applications of graphene-based structures, *Nanomaterials* 8 (2018) 944.
- [15] H. Huang, H. Shi, P. Das, J. Qin, Y. Li, X. Wang, F. Su, P. Wen, S. Li, P. Lu, F. Liu, Y. Li, Y. Zhang, Y. Wang, Z.S. Wu, H.M. Cheng, The Chemistry and Promising Applications of Graphene and Porous Graphene Materials, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 2205563.
- [16] A. Kumar, K. Sharma, A.R. Dixit, A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene, *Carbon Lett.* 31 (2021) 149–165.
- [17] A.T. Lawal, Graphene-based nano composites and their applications. A review, *Biosens. Bioelectron.* 141 (2019) 111384.
- [18] C. Wetzl, A. Silvestri, M. Garrido, H.L. Hou, A. Criado, M. Prato, The Covalent Functionalization of Surface-Supported Graphene: An Update, *Angew. Chemie – Int. Ed.* 62 (2023) e202212857.
- [19] J. Zhan, Z. Lei, Y. Zhang, Non-covalent interactions of graphene surface: Mechanisms

- and applications, *Chem* 8 (2022) 947–979.
- [20] P. Lieberzeit, D. Bekchanov, M. Mukhamediev, Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications: Review, *Polym. Adv. Technol.* 33 (2022) 1809–1820.
- [21] K. Lewandowski, K. Skórczewska, A Brief Review of Poly(vinyl chloride) (PVC) Recycling, *Polymers* (Basel) 14 (2022) 3035.
- [22] Z. Zhang, P.P. Jiang, D. Liu, S. Feng, P. Zhang, Y. Wang, J. Fu, H. Agus, Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chloride), *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 10155–10182.
- [23] K. Endo, Synthesis and structure of poly(vinyl chloride), *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 2021–2054.
- [24] M. Oblój-Muza, M. Zielecka, J. Kozakiewicz, A. Abramowicz, A. Szulc, W. Domanowski, Polymerization of vinyl chloride in the presence of nanofillers –effects on the shape and morphology of PVC grains, *Polimery* 51 (2006) 133–137.
- [25] M. Safarpour, A. Safikhani, V. Vatanpour, Polyvinyl chloride-based membranes: A review on fabrication techniques, applications and future perspectives, *Sep. Purif. Technol.* 279 (2021) 119678.
- [26] S. Kumar, Recent Developments of Biobased Plasticizers and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl chloride): A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 11659–11672.
- [27] Y. Ma, S. Liao, Q. Li, Q. Guan, P. Jia, Y. Zhou, Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration—Still on the run, *React. Funct. Polym.* 147 (2020) 104458.
- [28] K. Piszczek, Żelowanie suspensyjnego, nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu), Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, Bydgoszcz, 2009.
- [29] A. Elgharbawy, Poly Vinyl Chloride Additives and Applications—A Review, *J. Risk Anal. Cris. Response.* 12 (2022) 143–151.
- [30] J.D. Swann, Y. Ding, S.I. Stoliarov, Characterization of pyrolysis and combustion of rigid poly(vinyl chloride) using two-dimensional modeling, *Int. J. Heat Mass Transf.* 132 (2019) 347–361.
- [31] K. Piszczek, J. Tomaszewska, K. Skórczewska, K. Lewandowski, Badania odporności handlowych plastyfikatorów PVC na czynniki spęczniające, *Przetwórstwo Tworzyw* 163 (2015) 33–37.
- [32] A. Borowska, T. Sterzyński, K. Piszczek, Ocena degradacji PVC–U poddanego przyspieszonemu starzeniu fotooksydacyjnemu, *Polimery* 55 (2010) 306–313.
- [33] J. Tomaszewska, M. Wieczorek, K. Skórczewska, I. Kłapiszewska, K. Lewandowski, Ł. Kłapiszewski, Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials, *Materials* (Basel) 15 (2022) 4336.
- [34] J. Tomaszewska, T. Sterzyński, A. Woźniak–Braszak, M. Banaszak, Review of recent developments of glass transition in PVC nanocomposites, *Polymers* (Basel) 13 (2021) 8102.
- [35] K. Lewandowski, K. Skórczewska, K. Piszczek, W. Urbaniak, Recycled glass fibres from wind turbines as a filler for poly(vinyl chloride), *Adv. Polym. Technol.* 2019 (2019) 8960503.
- [36] X. Jiang, B. Zhu, M. Zhu, An Overview on Recycling of Waste Poly(Vinyl Chloride), *Green Chem.* 12 (2023) 1–104.
- [37] J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Mater. Sci. Eng. B Solid–State Mater. Adv. Technol.* 215 (2017) 9–28.

- [38] B. Sreenivasulu, B.R. Ramji, M. Nagaral, A Review on Graphene Reinforced Polymer Matrix Composites, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 2419–2428.
- [39] M. Hasan, A.N. Banerjee, M. Lee, Enhanced thermo–optical performance and high BET surface area of graphene@PVC nanocomposite fibers prepared by simple facile deposition technique: N₂ adsorption study, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 828–834.
- [40] K. Deshmukh, G.M. Joshi, Thermo–mechanical properties of poly (vinyl chloride)/graphene oxide as high performance nanocomposites, *Polym. Test.* 34 (2014) 211–219.
- [41] K. Nawaz, M. Ayub, N. Ul–Haq, M.B. Khan, M.B.K. Niazi, A. Hussain, The Effect of Graphene Nanosheets on the Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride), *Polym. Compos.* 37 (2016) 1572–1576.
- [42] R.M. Ahmed, A.A. Ibrahim, A.S. El–Bayoumi, M.M. Atta, Structural, mechanical, and dielectric properties of polyvinylchloride/graphene nano platelets composites, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 26 (2021) 68–83.
- [43] G.M. Joshi, K. Deshmukh, Optimized quality factor of graphene oxide–reinforced PVC nanocomposite, *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 1161–1165.
- [44] F. Mindivan, M. Göktaş, A.S. Dike, Mechanical, thermal, and micro– and nanostructural properties of polyvinyl chloride/graphene nanoplatelets nanocomposites, *Polym. Compos.* (2020) 3707–3716.
- [45] K. Deshmukh, S.M. Khatake, G.M. Joshi, Surface properties of graphene oxide reinforced polyvinyl chloride nanocomposites, *J. Polym. Res.* 20 (2013) 286.
- [46] F. Mindivan, M. Göktaş, Preparation of new PVC composite using green reduced graphene oxide and its effects in thermal and mechanical properties, *Polym. Bull.* 77 (2020) 1929–1949.
- [47] A. Godínez–García, D.D. Vallejo–Arenas, E. Salinas–Rodríguez, S.A. Gómez–Torres, J.C. Ruíz, Spraying synthesis and ion permeation in polyvinyl chloride/graphene oxide membranes, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 962–975.
- [48] Y. Xiao, B. Xin, Z. Chen, L. Lin, Y. Liu, Z. Hu, Enhanced thermal properties of graphene–based poly(vinyl chloride) composites, *J. Ind. Text.* 48 (2019) 1348–1363.
- [49] S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, S. Valiyaveetil, Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 198–205.
- [50] A.F. Elerian, M.A. Abu–Saied, G.H. Abd–Elnaim, E.M. Elnaggar, Development of polymer electrolyte membrane based on poly(vinyl chloride)/graphene oxide modified with zirconium phosphate for fuel cell applications, *J. Polym. Res.* 30 (2023) 1–19.
- [51] M. Hasan, M. Lee, Enhancement of the thermo–mechanical properties and efficacy of mixing technique in the preparation of graphene/PVC nanocomposites compared to carbon nanotubes/PVC, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24 (2014) 579–587.
- [52] H. Wang, G. Xie, Z. Ying, Y. Tong, Y. Zeng, Enhanced mechanical properties of multi–layer graphene filled poly(vinyl chloride) composite films, *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 340–344.
- [53] H. Wang, G. Xie, M. Fang, Z. Ying, Y. Tong, Y. Zeng, Electrical and mechanical properties of antistatic PVC films containing multi–layer graphene, *Compos. Part B Eng.* 79 (2015) 444–450.
- [54] Z. Asgarzadeh, G. Naderi, Morphology and properties of unvulcanized and dynamically vulcanized PVC/NBR blend reinforced by graphene nanoplatelets, *Int. Polym. Process.* 33 (2018) 497–505.
- [55] H. Wang, G. Xie, C. Yang, Y. Zheng, Z. Ying, W. Ren, Y. Zeng, Enhanced Toughness of Multilayer Graphene–Filled Poly(vinyl chloride) Composites Prepared Using Melt–Mixing Method, *Polym. Compos.* 38 (2017) 138–146.

- [56] H. Wang, G. Xie, Z. Zhu, Z. Ying, Y. Zeng, Enhanced tribological performance of the multi-layer graphene filled poly(vinyl chloride) composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 67 (2014) 268–273.
- [57] H. Akhina, P. Mohammed Arif, M.R. Gopinathan Nair, K. Nandakumar, S. Thomas, Development of plasticized poly (vinyl chloride)/reduced graphene oxide nanocomposites for energy storage applications, *Polym. Test.* 73 (2019) 250–257.
- [58] H. Akhina, M.R. Gopinathan Nair, N. Kalarikkal, K.P. Pramoda, T. Hui Ru, L. Kailas, S. Thomas, Plasticized PVC graphene nanocomposites: Morphology, mechanical, and dynamic mechanical properties, *Polym. Eng. Sci.* 58 (2018) 104–113.
- [59] H. Wang, G. Xie, M. Fang, Z. Ying, Y. Tong, Y. Zeng, Mechanical reinforcement of graphene/poly(vinyl chloride) composites prepared by combining the in-situ suspension polymerization and melt-mixing methods, *Compos. Part B Eng.* 113 (2017) 278–284.
- [60] Y.B. Hao, P. Hou, G.X. Li, P. Li, F. Qiu, H. He, J.B. Zeng, M. Wang, Effect of base-deposited graphene oxide on the thermal stabilization of poly(vinyl chloride), *Polym. Int.* 65 (2016) 125–132.
- [61] M. Khaleghi, K. Didehban, M. Shabanian, Effect of new melamine-terephthaldehyde resin modified graphene oxide on thermal and mechanical properties of PVC, *Polym. Test.* 63 (2017) 382–391.
- [62] M. Khaleghi, K. Didehban, M. Shabanian, Simple and fast preparation of graphene oxide@melamine terephthaldehyde and its PVC nanocomposite via ultrasonic irradiation: Chemical and thermal resistance study, *Ultrason. Sonochem.* 43 (2018) 275–284.
- [63] P. Li, X. Chen, J.B. Zeng, L. Gan, M. Wang, Enhancement of Interfacial Interaction between Poly(vinyl chloride) and Zinc Oxide Modified Reduced Graphene Oxide, *RSC Adv.* 6 (2016) 5784–5791.
- [64] Z. Wang, Z. Huang, X. Li, J. an Zhou, A nano graphene oxide/ α -zirconium phosphate hybrid for rigid poly(vinyl chloride) foams with simultaneously improved mechanical strengths, smoke suppression, flame retardancy and thermal stability, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 121 (2019) 180–188.
- [65] F. Ma, N. Yuan, J. Ding, The conductive network made up by the reduced graphene nanosheet/polyaniline/polyvinyl chloride, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 3870–3875.
- [66] K.W. Lee, J.W. Chung, S.Y. Kwak, Flexible Poly(vinyl chloride) Nanocomposites Reinforced with Hyperbranched Polyglycerol-Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Gas Barrier Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 33149–33158.
- [67] J. Hu, X. Jia, C. Li, Z. Ma, G. Zhang, W. Sheng, X. Zhang, Z. Wei, Effect of interfacial interaction between graphene oxide derivatives and poly(vinyl chloride) upon the mechanical properties of their nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 2943–2951.
- [68] Z.B. Wei, Y. Zhao, C. Wang, S. Kuga, Y. Huang, M. Wu, Antistatic PVC-graphene Composite through Plasticizer-mediated Exfoliation of Graphite, *Chinese J. Polym. Sci.* 36 (2018) 1361–1367.
- [69] Q. Li, F. Shen, Y. Zhang, Z. Huang, Y. Muhammad, H. Hu, Y. Zhu, C. Yu, Y. Qin, Graphene incorporated poly(vinyl chloride) composites prepared by mechanical activation with enhanced electrical and thermo-mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48375.
- [70] L. Wang, X. Wei, G. Wang, S. Zhao, J. Cui, A. Gao, G. Zhang, Y. Yan, A facile and industrially feasible one-pot approach to prepare graphene-decorated PVC particles and their application in multifunctional PVC/graphene composites with segregated structure, *Compos. Part B Eng.* 185 (2020) 107775.

- [71] M. Baibarac, L. Stingsescu, M. Stroe, C. Negrila, E. Matei, L.C. Cotet, I. Anghel, I.E. Șofran, L. Baia, Poly(vinyl chloride) spheres coated with graphene oxide sheets: From synthesis to optical properties and their applications as flame-retardant agents, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 565.
- [72] J. Kim, L.J. Cote, J. Huang, Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 1356–1364.
- [73] V.S. Solodovnichenko, V.A. Polyboyarov, A.A. Zhdanok, A.B. Arbuzov, E.S. Zapevalova, Y.G. Kryazhev, V.A. Likholobov, Synthesis of Carbon Materials by the Short-term Mechanochemical Activation of Polyvinyl Chloride, *Procedia Eng.* 152 (2016) 747–752.
- [74] S. Hatamie, O. Akhavan, S.K. Sadrnezhad, M.M. Ahadian, M.M. Shirolkar, H.Q. Wang, Curcumin-reduced graphene oxide sheets and their effects on human breast cancer cells, *Mater. Sci. Eng. C* 55 (2015) 482–489.
- [75] Q. Wang, T. Chen, B. Zhang, M. Li, Y. Lu, K.P. Chen, All-fiber passively mode-locked thulium-doped fiber ring laser using optically deposited graphene saturable absorbers, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 131117.
- [76] C. Fu, G. Zhao, H. Zhang, S. Li, Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 6269–6280.
- [77] A. Rohman, D. Sudjadi, D. Ramadhani, A. Nugroho, Analysis of curcumin in curcuma longa and Curcuma xanthorrhiza using FTIR spectroscopy and chemometrics, *Res. J. Med. Plant.* 9 (2015) 179–186.
- [78] A. Bagchi, Extraction of Curcumin, *IOSR J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.* 1 (2012) 1–16.
- [79] K.I. Priyadarsini, The chemistry of curcumin: From extraction to therapeutic agent, *Molecules* 19 (2014) 20091–20112.
- [80] P.R.K. Mohan, G. Sreelakshmi, C. V. Muraleedharan, R. Joseph, Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: Characterization by FT-Raman spectroscopy, *Vib. Spectrosc.* 62 (2012) 77–84.
- [81] N. Sofyan, F.W. Situmorang, A. Ridhova, A.H. Yuwono, A. Udhiarto, Visible light absorption and photosensitizing characteristics of natural yellow 3 extracted from Curcuma Longa L. for Dye-Sensitized solar cell, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 105 (2018) 012073.
- [82] X.G. He, L.Z. Lin, L.Z. Lian, M. Lindenmaier, Liquid chromatography-electrospray mass spectrometric analysis of curcuminoids and sesquiterpenoids in turmeric (Curcuma longa), *J. Chromatogr. A* 818 (1998) 127–132.
- [83] L. Rui, X. Cheng, Z. Xing, G. De-An, Y. Min, Chemical Analysis of the Chinese Herbal Medicine Turmeric (Curcuma longa L.), *Curr. Pharm. Anal.* 6 (2010) 256–268.
- [84] R. Li, C. Xiang, X. Zhang, D.-An Guo, M. Ye, Chemical Analysis of the Chinese Herbal Medicine Turmeric (Curcuma longa L.), *Curr. Pharm. Anal.* 6 (2010) 256–268.
- [85] L. Lu Xu, Z. Peng Shang, Y. Ying Lu, P. Li, L. Sun, Q. Lei Guo, T. Bo, Z. Yong Le, Z. Li Bai, X. li Zhang, X. Qiao, M. Ye, Analysis of curcuminoids and volatile components in 160 batches of turmeric samples in China by high-performance liquid chromatography and gas chromatography mass spectrometry, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 188 (2020) 113465.
- [86] L. Delforce, E. Hofmann, V. Nardello-Rataj, J.M. Aubry, TiO₂ nanoparticle dispersions in water and nonaqueous solvents studied by gravitational sedimentation analysis: Complementarity of Hansen Parameters and DLVO interpretations, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 628 (2021).
- [87] P. Navarrete-Segado, M. Tourbin, C. Frances, D. Grossin, Masked stereolithography

- of hydroxyapatite bioceramic scaffolds: From powder tailoring to evaluation of 3D printed parts properties, *Open Ceram.* 9 (2022) 100235.
- [88] M. Yue, M. Huang, Z. Zhu, T. Huang, M. Huang, Effect of ultrasound assisted emulsification in the production of Pickering emulsion formulated with chitosan self-assembled particles: Stability, macro, and micro rheological properties, *Lwt.* 154 (2022) 112595.
- [89] J. Santos, L.A. Trujillo–Cayado, F. Carrillo, M.L. López–Castejón, M.C. Alfaro–Rodríguez, Relation between Droplet Size Distributions and Physical Stability for Zein Microfluidized Emulsions, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 2195.
- [90] K. Pascaud, M. Mercé, A. Roucher, M. Destribats, R. Backov, V. Schmitt, R. Sescousse, F. Brouillet, S. Sarda, M.I. Ré, Pickering emulsion as template for porous bioceramics in the perspective of bone regeneration, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 643 (2022) 128748.
- [91] X. Huang, X. Huang, Y. Gong, H. Xiao, D.J. McClements, K. Hu, Enhancement of curcumin water dispersibility and antioxidant activity using core–shell protein–polysaccharide nanoparticles, *Food Res. Int.* 87 (2016) 1–9.
- [92] O.M. Meabed, A. Shamaa, I.Y. Abdelrahman, G.S. El–Sayyed, S.S. Mohammed, The Effect of Nano–chitosan and Nano–curcumin on Radiated Parotid Glands of Albino Rats: Comparative Study, *J. Clust. Sci.* (2022) 977–989.
- [93] S. Kugler, T. Spychaj, Nanostruktury węglowe i błony lub powłoki polimerowe z ich udziałem: Cz. II. Błony i powłoki polimerowe z udziałem nanostruktur węglowych, *Polimery* 58 (2013) 177–180.
- [94] S. Dhakal, K. Chao, W. Schmidt, J. Qin, M. Kim, D. Chan, Evaluation of Turmeric Powder Adulterated with Metanil Yellow Using FT–Raman and FT–IR Spectroscopy, *Foods* 5 (2016) 36.
- [95] N. Ferralis, Probing mechanical properties of graphene with Raman spectroscopy, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5135–5149.
- [96] N.S. Labidi, A. Iddou, Adsorption of Oleic Acid on Quartz /Water Interface, *J. Saudi Chem. Soc.* 11 (2007) 221–234.
- [97] W.A.P.J. Premaratne, W.M.G.I. Priyadarshana, S.H.P. Gunawardena, A.A.P. De Alwis, Synthesis of Nanosilica from Paddy Husk Ash and Their Surface Functionalization, *J. Sci. Univ. Kelaniya Sri Lanka.* 8 (2014) 33–48.
- [98] F. Münch, C. Höllner, A. Klapproth, E. Eckert, A. Ruffer, R. Cesnjevar, T. Göen, Effect of phospholipid coating on the migration of plasticizers from PVC tubes, *Chemosphere* 202 (2018) 742–749.
- [99] A. Marcilla, S. García, J.C. García–Quesada, Study of the migration of PVC plasticizers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71 (2004) 457–463.
- [100] Z.M. Marković, D.P. Kepić, D.M. Matijašević, V.B. Pavlović, S.P. Jovanović, N.K. Stanković, D.D. Milivojević, Z. Spitalsky, I.D. Holclajtner–Antunović, D. V. Bajuk–Bogdanović, M.P. Nikšić, B.M. Todorović Marković, Ambient light induced antibacterial action of curcumin/graphene nanomesh hybrids, *RSC Adv.* 7 (2017) 36081–36092.
- [101] H. Saleem, M. Haneef, H.Y. Abbasi, Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide, *Mater. Chem. Phys.* 204 (2018) 1–7.
- [102] F.T. Thema, M.J. Moloto, E.D. Dikio, N.N. Nyangiwe, L. Kotsedi, M. Maaza, M. Khenfouch, Synthesis and characterization of graphene thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide, *J. Chem.* 3 (2013) 150536.
- [103] S. Barua, N. Karak, P. Chattopadhyay, J. Islam, M.M. Phukan, B.K. Konwar, Biocompatible hyperbranched epoxy/silver–reduced graphene oxide–curcumin

- nanocomposite as an advanced antimicrobial material, *RSC Adv.* 4 (2014) 47797–47805.
- [104] S.G. Husein, S. Hamdani, K. Rinaldi, Optimization of ar–Turmerone Isolation Method from Turmeric Oleoresin using Silica Gel Adsorbent, *Lett. Appl. NanoBioScience.* 12 (2023) 53.
- [105] P. V Kadam, K.N. Yadav, C.L. Bhingare, M.J. Patil, Standardization and quantification of curcumin from *Curcuma longa* extract using UV visible spectroscopy and HPLC, *J. Pharmacogn. Phytochem.* 7 (2018) 1913–1918.
- [106] M. Deka, D. Chowdhury, Tuning Electrical Properties of Graphene with Different π –Stacking Organic Molecules, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 4121–4129.
- [107] M. Pourhajibagher, S. Parker, N. Chiniforush, A. Bahador, Photoexcitation triggering via semiconductor Graphene Quantum Dots by photochemical doping with Curcumin versus perio–pathogens mixed biofilms, *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* 28 (2019) 125–131.
- [108] E.E. Tkalya, M. Ghislandi, G. De With, C.E. Koning, The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 17 (2012) 225–232.
- [109] D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman, A manufacturing perspective on graphene dispersions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 367–382.
- [110] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1061–1105.
- [111] R. Navik, Y. Gai, W. Wang, Y. Zhao, Curcumin–assisted ultrasound exfoliation of graphite to graphene in ethanol, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 96–102.
- [112] S. Hatamie, M.M. Ahadian, A. Irajizad, O. Akhavan, E. Jokar, Photoluminescence and electrochemical investigation of curcumin–reduced graphene oxide sheets, *J. Iran. Chem. Soc.* 15 (2018) 351–357.
- [113] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka–Morańska, M. Setkiewicz, Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors, *Sensors (Switzerland)* 16 (2016) 103.
- [114] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 195 (2014) 145–154.
- [115] A.E. Henderson, A.G. Fitzgerald, D.S. Rickerby, B.E. Starey, Electron spectroscopy and electron microscopy of a–C:H films, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 52 (1990) 475–483.
- [116] A. Mezzi, S. Kaciulis, Surface investigation of carbon films: From diamond to graphite, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 1082–1084.
- [117] S.T. Jackson, R.G. Nuzzo, Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope, *Appl. Surf. Sci.* 90 (1995) 195–203.
- [118] J. Díaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, F. Comin, Separation of the sp^3 and sp^2 components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films, *Phys. Rev. B–Condens. Matter Mater. Phys.* 54 (1996) 8064–8069.
- [119] R. Haerle, E. Riedo, A. Pasquarello, A. Baldereschi, sp^2/sp^3 hybridization ratio in amorphous carbon from C 1s core–level shifts: X–ray photoelectron spectroscopy and first–principles calculation, *Phys. Rev. B–Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2001) 045101.
- [120] A. Fujimoto, Y. Yamada, M. Koinuma, S. Sato, Origins of sp^3 C peaks in C1s X–ray Photoelectron Spectra of Carbon Materials, *Anal. Chem.* 88 (2016) 6110–6114.
- [121] Y. V. Butenko, S. Krishnamurthy, A.K. Chakraborty, V.L. Kuznetsov, V.R. Dhanak,

- M.R.C. Hunt, L. Šiller, Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds, *Phys. Rev. B–Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 075420.
- [122] S. Qu, M. Li, L. Xie, X. Huang, J. Yang, N. Wang, S. Yang, Noncovalent functionalization of graphene attaching [6,6]–phenyl–C61–butyric acid methyl ester (PCBM) and application as electron extraction layer of polymer solar cells, *ACS Nano*. 7 (2013) 4070–4081.
- [123] Ł. Klapiszewski, J. Tomaszewska, K. Skórczewska, T. Jesionowski, Preparation and characterization of eco–friendly Mg(OH)₂/lignin hybrid material and its use as a functional filler for poly(vinyl chloride), *Polymers (Basel)* 9 (2017) 258.
- [124] T. Ak, I. Gülçin, Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin, *Chem. Biol. Interact.* 174 (2008) 27–37.
- [125] W. Brostow, N. Hnatchuk, T. Kim, Preventing thermal degradation of PVC insulation by mixtures of cross–linking agents and antioxidants, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48816.
- [126] G. Broza, K. Piszczek, K. Schulte, T. Sterzynski, Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT), *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 890–894.
- [127] W. Brostow, H.E. Hagg Lobland, *Materials: Introduction and Applications*, John Wiley & Sons, 2017.

9. STRESZCZENIE

Otrzymanie grafenu w stabilnej formie przez A. Geima i K. Novoselova w 2004 roku zapoczątkowało rewolucję w badaniach nad otrzymywaniem, modyfikacją oraz jego zastosowaniami. Dzięki korzystnym właściwościom mechanicznym, elektrycznym i chemicznym grafen jest materiałem o ogromnym potencjale aplikacyjnym w wielu obszarach, w tym jako napełniacz tworzyw polimerowych. W celu zwiększenia oddziaływań na granicy faz polimer–napełniacz konieczna jest jednak fizyczna i/lub chemiczna funkcjonalizacja grafenu, która korzystnie wpływa na właściwości wytworzonych nanokompozytów.

Nanokompozytom polimerowym z grafenem poświęcono wiele badań, jednak materiały z wykorzystaniem poli(chlorku winylu) jako osnowy są nadal stosunkowo słabo poznane. Podatność tego polimeru na fizyczną modyfikację sprawia, że jest nadal interesującym materiałem badawczym mimo, że należy do grupy najczęściej wykorzystywanych przemysłowo termoplastycznych tworzyw polimerowych.

W prezentowanej rozprawie doktorskiej nieplastyfikowany poli(chlorek winylu) zastosowano jako osnowę nanokompozytów z grafenem wytworzonych metodą wylewania z roztworu. Badania wykazały, że niemodyfikowany napełniacz ma ograniczoną dyspergowalność w osnowie polimeru, co wpływa na brak homogeniczności struktury nanokompozytów, a w konsekwencji na ich właściwości. Zastosowanie dyspergatorów wpłynęło na wzrost stabilności dyspersji napełniacza w roztworach polimeru. Szczególnie obiecujące okazało się wykorzystanie ekstraktu uzyskanego z kłącza *Curcuma longa L.*, który wpłynął na stabilizację dyspersji grafenowych oraz wzrost jednorodności nanokompozytów PVC/GN. Wykazano, iż stabilizacja napełniacza zachodzi głównie według mechanizmu oddziaływań π - π , a sposób wprowadzania czynnika funkcjonalizującego wpływa istotnie na właściwości materiałów polimerowych.

Wprowadzenie ekstraktu do roztworu PVC na etapie tworzenia dyspersji z grafenem powodowało wydłużenie czasu stabilności termicznej, wzrost modułu zachowawczego, temperatury zeszklenia oraz poprawę wytrzymałości na rozciąganie foli nanokompozytowych PVC/GN. Natomiast modyfikacja powierzchni grafenu z wykorzystaniem CE powodowała wzrost stabilności termicznej mierzonej metodą TGA. Poprawę odporności na działanie czynnika spęczniającego stwierdzono w przypadku obu metod wprowadzenia ekstraktu. Niekowalencyjna funkcjonalizacja GN spowodowała jednak pogorszenie właściwości elektrycznych napełniacza, a w konsekwencji brak zmniejszenia rezystywności PVC. Przeprowadzone badania potwierdziły hipotezę badawczą, że **„Struktura oraz właściwości fizykochemiczne nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem są w sposób istotny zależne zarówno od modyfikacji nanonapełniacza jak i jego zawartości w kompozycji oraz zastosowanej metodyki wytwarzania nanokompozytów PVC/GN”**.

10. ABSTRACT

The obtaining of graphene in a stable form by A. Geim and K. Novoselov in 2004 sparked a revolution in research into its preparation, modification and applications. Thanks to its favorable mechanical, electrical and chemical properties, graphene is a material with great application potential in many fields, including being used as a filler for polymeric materials. However, in order to enhance the interaction between the polymer and the filler, physical and/or chemical functionalization of graphene, which favorably influence the properties of the nanocomposites produced.

A lot of research has been devoted to polymer nanocomposites with graphene, but materials using poly(vinyl chloride) as a matrix are still relatively poorly understood. The susceptibility of this polymer to physical modification makes it still an interesting research material, despite the fact that it belongs to the group of the most widely used industrial thermoplastic polymers.

In the dissertation presented here, unplasticized poly(vinyl chloride) was used as a matrix for graphene nanocomposites produced by solvent casting method. The study showed that the unmodified filler has limited dispersibility in the polymer matrix, which affects the lack of homogeneity of the nanocomposites structure and, consequently, their properties. The use of auxiliary dispersing agents increased the stability of filler dispersion in polymer solutions. Particularly promising was the use of an extract obtained from the rhizome of *Curcuma longa* L., which affected the stabilization of graphene dispersions and increased the homogeneity of PVC/GN nanocomposites. It was shown that the stabilization of the filler occurs mainly according to the mechanism of π - π interactions, and the way of introducing the functionalizing agent significantly affects the properties of polymeric materials.

The introduction of the extract into the PVC solution at the stage of dispersion formation with graphene resulted in the increase of thermal stability time, the storage modulus, glass transition temperature and improvement in the tensile strength of PVC/GN nanocomposite films. On the other hand, surface modification of graphene with CE resulted the increase of thermal stability as measured by TGA. Improvements in swelling factor resistance were found for both modification methods. Non-covalent functionalization of GN, however, resulted in a deterioration of the electrical properties of the filler and, consequently, no reduction in the resistivity of PVC. The study confirmed the research hypothesis that ***"The structure and physicochemical properties of poly(vinyl chloride) nanocomposites with graphene are significantly dependent on both the modification of the nanofiller and its content in the composition, as well as on the PVC/GN nanocomposite preparation method used."***

11. DOROBEK NAUKOWY AUTORA ROZPRAWY

11.1. PUBLIKACJE NAUKOWE

- Phuong N. T., **Wilczewski S.**, Lewandowski J., Majkowska–Pilip A., Żelechowska–Matysiak K., Nieciecka D., Studziński W., Olusegun S. J., Syczewski M., Giersig M., Thanh Dinh T. M., Krysiński P., Osial M., *5–fluorouracil and curcuminoids extract from Curcuma longa L. loaded into nanohydroxyapatite as a drug delivery carrier for SKOV–3 and HepG2 cancer cells treatment*, Ceramics International, 2023, DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.05.123. **pkt. MNiSW 100, Impact Factor 5,200**
- Pietrzyk P., Borowska E. I., Hejduk P., Camargo B. C., Warczak M., Nguyen T. P., Pregowska A., Gniadek M., Szczytko J., **Wilczewski S.**, Osial M., *Green composites based on volcanic red algae Cyanidiales, cellulose, and coffee waste biomass modified with magnetic nanoparticles for the removal of methylene blue*, Environmental Science and Pollution Research, DOI: 10.1007/s11356–023–26425–3. **pkt. MNiSW 100, Impact Factor 5,800**
- Skórczewska K., Szulc J., Lewandowski K., Ligocka A., **Wilczewski S.**, *Modification of Poly(vinyl chloride) with Bio–Based Cassia Oil to Improve Thermo–Mechanical and Antimicrobial Properties*, Materials, 2023, 16, 1–17, DOI: 10.3390/ma16072698. **pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,400**
- Abramowicz M., Osial M., Urbańska W., Walicki M., **Wilczewski S.**, Pregowska A., Skórczewska K., Jencyk P., Warczak M., Pisarek M., Giersig M., *Upcycling of Acid–Leaching Solutions from Li–Ion Battery Waste Treatment through the Facile Synthesis of Magnetorheological Fluid*, Molecules, 2023, 28, 2558, DOI: 10.3390/molecules28062558. **pkt. MNiSW 140, Impact Factor 4,600**
- Urbańska W., Osial M., **Wilczewski S.**, *Application of the Chemical Leaching Method for the Recovery of Li and Co Contained in Spent Li–Ion Batteries*, Environmental Sciences Proceedings, 2022, 18, 1–4, DOI: 10.3390/environsciproc2022018012. **pkt. MNiSW 5**
- Skórczewska K., Lewandowski K., **Wilczewski S.**, *Novel Composites of Poly(vinyl chloride) with Carbon Fibre/Carbon Nanotube Hybrid Filler*, Materials, 2022, 15, 5625, DOI: 10.3390/ma15165625. **pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,400**
- Lewandowski K., Piszczek K., Skórczewska K., Mirowski J., Zajchowski S., **Wilczewski S.**, *Rheological properties of wood polymer composites at high shear rates – Evaluation of additional pressure losses as a result of inlet effects*, Composites Part A, 2022, 154, 106804, DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.106804. **pkt. MNiSW 140, Impact Factor 8,700**
- Skórczewska K., Lewandowski K., Szewczykowski P., **Wilczewski S.**, Szulc J., Stopa P., Nowakowska P., *Waste Eggshells as a Natural Filler for the Poly(Vinyl Chloride) Composites*, Polymers, 2022, 14, 4372, DOI: 10.3390/polym14204372. **pkt. MNiSW 100, Impact Factor 5,000**
- Osial M., Pregowska A., **Wilczewski S.**, Urbańska W., Giersig M., *Waste Management for Green Concrete Solutions: A Concise Critical Review*, Recycling, 2022, 7, 7030037, DOI: 10.3390/recycling7030037. **pkt. MNiSW 20, Impact Factor 4,300**

11.2. ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH NAUKOWYCH

- Urbańska W., Osial M., **Wilczewski S.**, *Acid leaching for the recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries*, Rozdział w książce: Innovations–Sustainability–Modernity–Openness: Modern Solutions In Engineering. tom 44, Politechnika Białostocka 2022, str. 176–187, e–ISBN: 978–83–67185–50–9, DOI: 10.24427/978–83–67185–50–9.
- Pobiedziński R., **Wilczewski S.**, Skórczewska K., Tomaszewska J., *Badania wpływu nanorurek węglowych na właściwości kompozytów na osnowie plastyfikowanego PVC*, Rozdział w książce: Kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw polimerowych. XXIII Warsztaty Profesorskie, Poznań: Divisia 2020, str. 51–52, p–ISBN: 978–83–942150–4–0.
- **Wilczewski S.**, *Modification of poly(vinyl chloride) with graphene fillers – literature review*, Rozdział w książce: Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce Chemia, Poznań: Młodzi Naukowcy, 2019, str. 89–96, p–ISBN: 978–83–66139–81–7.
- **Wilczewski S.**, *Graphene as a filler of composites based on poly(vinyl chloride) – literature review*, Rozdział w książce: Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2018. Część II Nauki techniczne i ścisłe, Idea Knowledge Future, Świebodzice 2018, str. 181–192, ISBN 978–83–951445–2–3.

11.3. PATENTY, ZGŁOSZENIA PATENTOWE

- **Wilczewski S.**, Skórczewska K., Lewandowski K., Szulc J., Tomaszewska J., Patent nr PL 242861, *Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(chlorek winylu)/grafen o zwiększonej dyspergowalności nanonapełniacza*.
- **Wilczewski S.**, Skórczewska K., Lewandowski K., Tomaszewska J., Zgłoszenie nr P.431108, *Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(chlorek winylu) /poli(octan winylu)–nanonapełniacz węglowy*.
- Giersig M., **Wilczewski S.**, Pokorska–Służalec I., Osial M., Zgłoszenie nr P.443206, *Nanowypełniacz do zaczynów cementowych i betonu na bazie wielowymiarowych nanostruktur węglowych, sposób jego wytwarzania, nanokompozyt, konstrukcja, kompozycja zaczynu zawierająca nanowypełniacz oraz sposób ich wytwarzania i ich zastosowania*, Zgłoszony przez IPPT PAN.
- Osial M., Pietrzyk P., Giersig M., Pręgowska A., **Wilczewski S.**, Zgłoszenie nr P.443177, *Sposób wytwarzania cieczy magnetoreologicznej i wytworzona nim ciecz magnetoreologiczna*, Zgłoszony przez IPPT PAN.
- **Wilczewski S.**, Giersig M., Michalczyk J., Kempa K., Zgłoszenie US Provisional Patent Application No 63/377060, *A method for enhancing mechanical strength of resin, and other materials functionalized with carbon-based nanomaterials*, Zgłoszony przez Boston Collage.

11.4. UDZIAŁ W PROJEKTACH NAUKOWYCH I BADAWCZYCH

- LIDER/25/0148/L–8/16/NCBR/2017 *Opracowanie technologii wytwarzania hybrydowych kompozytów biodegradowalnych dla branży motoryzacyjnej*, rola: członek zespołu badawczego
- Pasjopolis Master II grant program *Badania wpływu grafenu na właściwości i strukturę kompozytów na osnowie PVC*, rola: kierownik projektu
- POIR.01.01.01–00–0045/17 *Development of a significantly improved product–an innovative smooth feed pipe for feeding systems*, rola: członek zespołu badawczego

11.5. AKTYWNE UCZESTNICTWO W KONFERENCJACH NAUKOWYCH

- XXIII Warsztaty Profesorskie Kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw polimerowych, *Badania wpływu nanorurek węglowych na właściwości kompozytów na osnowie plastyfikowanego PVC.*
- XVIII Konferencja Naukowo–Techniczna Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, *Struktura i wybrane właściwości nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem.*
- XXII Profesorskie Warsztaty Naukowe Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, *Badania struktury i właściwości nanokompozytów PVC/grafen.*
- VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nauka niejedno ma imię..., *Wpływ kwasu oleinowego na stabilność dyspersji grafenu w roztworze PVC.*
- I Poznańskie Mikrosymposium Grafenowe, *Struktura kompozytów na osnowie PVC z napelniaczem grafenowym.*
- VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nauka niejedno ma imię..., *Wpływ metody wytwarzania na właściwości termiczne i elektryczne nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem.*
- XXI Profesorskie Warsztaty Naukowe Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, *Nanokompozyty poli(chlorku winylu) modyfikowane nanonapelniaczem węglowym.*
- Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, *Modyfikacja poli(chlorku winylu) grafenem.*
- Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nanotechnologia wobec oczekiwań XXI w., *Wytwarzanie i ocena właściwości nanokompozytów poli(chlorku winylu) z nanonapelniaczami węglowymi.*
- XIII Konferencja Naukowo–Techniczna. Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych, *Nanokompozyty PVC z napelniaczami węglowymi.*
- Ogólnopolska Konferencja Naukowa Kierunek NANO–badania i osiągnięcia z obszaru nanotechnologii, *Stabilność dyspersji grafenu w roztworze poli(chlorku winylu) a struktura nanokompozytów PVC/grafen otrzymanych metodą odparowania rozpuszczalnika.*
- V Konferencja Naukowa EUREKA, *Zastosowanie tlenku grafenu do modyfikacji właściwości poli(chlorku winylu).*
- XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2019, *Kompozyty poli(chlorku winylu) z tlenkiem grafenu.*
- III Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna EUREKA, *Grafen jako atrakcyjny napelniacz kompozytów polimerowych na osnowie poli(chlorku winylu).*
- Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, *Nanokompozyty poli(chlorku winylu) z grafenem – struktura i właściwości.*
- X Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2018, *Nanokompozyty poli(chlorku winylu) z napelniaczami węglowymi wytwarzane metodą rozpuszczalnikową.*
- II Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna EUREKA, *Badania właściwości kompozytów PVC z nanonapelniaczami węglowymi.*
- XI International Scientific–Technical Conference Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry, *Curcuma longa L. Rhizome Extract as a Dispersion Agent in PVC/Graphene Nanocomposites.*
- The International Conference Simulations of Functional Materials (SFM 22), *Effect of graphene on physicochemical properties of poly(vinyl chloride) nanocomposite materials, Manufacturing and structure of poly(vinyl chloride) composites with a hybrid carbon filler carbon fibers/ carbon nanotubes.*

- The 10th Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials, *Processing and mechanical characterization of nanosilica/linseed modified poly(vinyl chloride)*.

11.6. NAGRODY I WYRÓŻNIENIA

- Złoty medal za zgłoszenie patentowe: *Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(chlorek winylu) grafen o zwiększonej dyspergowalności nanonapełniacza*, E–NNOVATE 2022, International Innovation Show,
- Złoty medal za zgłoszenie patentowe oraz Nagroda Prezesa Urzędu Patentowego RP: *Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(chlorek winylu)/poli(octan winylu)–nanonapełniacz węglowy*, XIV edycja Międzynarodowych Targów Konkursu Wynalazków i Innowacji–INTARG®2021 w branży: Środowisko/Chemia /Biotechnologia/Nanotechnologia,
- Platynowy medal, Nagroda Prezesa Urzędu Patentowego RP oraz Dyplom Ministra Funduszy Rozwoju i Polityki Regionalnej za zgłoszenie patentowe: *Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(chlorek winylu) grafen o zwiększonej dyspergowalności nanonapełniacza*, XIII edycja Międzynarodowych Targów Konkursu Wynalazków i Innowacji–INTARG®2020 Online „Innowacje motorem gospodarki”– w branży: Środowisko/Chemia/Biotechnologia /Nanotechnologia
- Drugie miejsce w prezentacji porterowej za *Badania struktury i właściwości nanokompozytów PVC/grafen*, XXII Profesorskie Warsztaty Naukowe Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych