



University of Białystok  
Faculty of Biology and Chemistry

Mariana Kozłowska

**Noncovalent interactions in the process of carbon nanotubes  
functionalization with diisocyanates and polyethylene glycol  
molecules**

**PhD dissertation**

Supervisor: Dr. Habil. Paweł Rodziewicz

Białystok 2017

---

## Abstract

---

The conditions of our life have been improved significantly comparing to those, characteristic, for our previous generations. The largest increase in the development of industrial technologies and science took place in the XX century and, until now, it is still rising but with lower growth. On the one hand, fast technology development has influenced on the level and style of our life, but, at the same time, has caused additional problems, such as the excess of garbage, plastics and contaminations in the environment. Current generation of scientists wants to find the "golden mean" between benefits of the technology development and conditions of our environment. The level of the development of state of the art and computer technologies nowadays, enables the usage of theoretical algorithms to explain real phenomena and processes performing computer calculations. Therefore, nowadays a lot of scientists use such theoretical approaches to fulfil their scientific research. In the present PhD thesis, the modern quantum chemistry approaches are used to explain and describe fundamental intermolecular and intramolecular interactions, which take place in the carbon materials synthesized and play an important role in the definition of their properties.

Carbon nanotubes, which belong to the systems analyzed in the present PhD thesis, are widely known nanomaterials since 80.-90. of the previous century, when their unique electrical, mechanical, thermal etc. properties caught the attention of scientists. Together with fullerenes, later also with graphene, carbon nanotubes represent a significant part of nanotechnology, which has developed, in the highest extend, with the development of experimental methods able to investigate objects in nanometric scale. Later, carbon nanotubes were reported not to be used effectively in technology or medicine in the non-modified state, because of their low dispersity in material. Carbon nanotubes exist as bundles, so it is a hard task to disperse them in the solvents during chemical synthesis, e.g. hybrid polymers, thus, their unique properties can not be successfully transferred to the polymer material. The achievement of the satisfactory dispersion of carbon nanotubes, without detailed description of interactions in material, is hard and time-consuming task. As a result, their practical usage is still limited. There are plenty of research concerning different modifications of carbon materials: covalent, noncovalent, endo- or exohedral, but the description of chemical processes during these types of functionalization and the prediction of the final result can not be made with experimental studies only. The usage of theoretical calculations, which are able to mimic and to predict the behavior of molecules in the chemical reactions and physical processes, can be helpful.

The addition of carbon nanotubes to polymers induces positive changes of the polymer material, e.g. they can be more durable or elastic, can adsorb different hazardous substances more effectively or can be better conductors. It can cause wider or entirely new applications of such modified materials, called hybrid composites. Novel hybrid composites, based on polyurethane and carbon nanotubes, have paid attention of plenty of scientists and polymer

industry, since they were discovered to possess better properties than the pure polymers. Due to their superb properties, such composites are the prior candidates for the usage as shape memory and interference shielding materials, in tissue engineering scaffolds with nanostructured surface topography or in biomedical devices.

The present PhD thesis focuses on the description of intermolecular and intramolecular non-covalent interactions during two, the most widely used, types of functionalization of carbon nanotubes, namely, noncovalent and covalent, which take place during the synthesis of the composites based on polyurethanes and carbon nanotubes. Both types of polyurethane monomers: aromatic diisocyanates and polyethylene glycol molecules, are used to estimate the nature of the noncovalent interactions with the surface of single-walled carbon nanotubes. Different types of the surface of carbon nanotube, i.e. pristine and defective, are used to estimate the influence of the surface modifications of carbon material on the structural properties of the molecules attached and the electronic properties characteristic to the pristine carbon nanotubes.

In general, composites belong to the huge molecular systems due to long polymer chains with molecular weight even 100 kDa. Therefore, the best approach used in their theoretical investigation is the classical molecular dynamics methods. On the one hand, classical approach enables to treat such huge molecular systems as composites, but on the other hand, this approach is based on the parametrized, specially designed, force fields, which can not be effectively used to analyze such weak noncovalent interactions as van der Waals interactions or hydrogen bonds, taking into account their breaking and formation. It can be fulfilled with the usage of the quantum-chemistry-based approaches. The analysis of such huge systems as composites, using quantum chemistry approaches, is very complicated task, which requires high computational resources and simplified models with the specified number of atoms in the system analyzed. To solve the problem of the noncovalent interactions during different types of functionalization of carbon nanotubes, the theoretical approach, based on quantum chemistry calculations, is used in the present PhD thesis. Among the calculations made, both static and dynamical predictions were performed. The static calculations were made with the usage of density functional theory approach, whereas molecular dynamics simulations were performed according to the Car-Parrinello scheme. The usage of quantum based methods, in order to understand the nature of noncovalent interactions in the systems, limits the molecular systems analyzed to c.a. 200–300 atoms. As a result, several models of the covalent and noncovalent functionalization of carbon nanotubes with diisocyanates and polyethylene glycol, formed on the basis of the experimental results reported, were used and analyzed in detail.

Noncovalent interactions are relatively weak type of interactions, but they influence on the functionalization of carbon nanotubes and their dispersion in the polymer. Among the systems, analyzed in the present PhD thesis, are fragments of single-walled carbon nanotubes (defect-free and defective), covalently and noncovalently modified with diisocyanates: MDI (1,1'-methylenebis(4-isocyanatobenzene)), and TDI (2,4-diisocyanato-1-methylbenzene), and polyethylene glycol – PEG. The MDI and TDI molecules were chosen, because they are the most frequently used in the polyurethane synthesis, while polyethylene glycol was considered due to the fact that it is a popular polyol with high biocompatibility.

To accomplish the aims of the studies, formulated after the deep analysis of the existing literature data, density functional theory calculations and Car-Parrinello molecular dynamics simulations at finite temperature are utilized either to estimate the conformational space and structural properties of the isolated molecules (MDI, TDI and PEG), which serve as monomers for polyurethane production, or understand their inter- and intramolecular interactions with the carbon nanotubes during their covalent and noncovalent attachment to the surface.

---

Different noncovalent interactions were obtained in the present research. Among them are hydrogen bonds of various strength and nature, i.e. strong O-H $\cdots$ O and weak C-H $\cdots$ O, C-H $\cdots\pi$ ;  $\pi - \pi$  interactions, differing in their strength as a result of the additional substituent effects in the aromatic rings; van der Waals interactions, mainly of the weak dispersion nature, i.e. London dispersion interactions; and others. They were investigated with the usage of the additional tools, based on the analysis of the electron density and its derivatives, i.e. Quantum Theory of Atoms in Molecules and noncovalent interaction index (NCI index).

The results obtained confirmed the importance of the noncovalent interactions during the process of covalent and noncovalent functionalization of carbon nanotubes, especially by the aromatic diisocyanates, which are very reactive chemical species with the high physisorption on the surface of the carbon nanotubes. The influence of noncovalent interactions is clearly seen from the comparative studies of the covalent attachment of diisocyanates to different types of the carbon nanotube surface, where the additional interactions with the defective regions impact the structural properties of the TDI-, MDI-modified surface.

---

## Streszczenie

---

### **"Oddziaływania niekowalencyjne w procesie funkcjonalizacji nanorurek węglowych cząsteczkami diizocyanianów i poli(tlenku etylenu)"**

Warunki naszego życia zostały znacząco ulepszone w stosunku do tych, które panowały stulecie temu. Największy wzrost rozwoju przemysłu i nauki nastąpił właśnie w XX stuleciu i jest w mniejszym stopniu kontynuowany do dziś. Z jednej strony, taki szybki rozwój technologiczny pozytywnie wpłynął na poziom i styl naszego życia, ale, jednocześnie, spowodował dodatkowe problemy w postaci nadmiaru śmieci, plastiku, zwiększenia zanieczyszczeń w środowisku. Teraźniejsze pokolenie naukowców pragnie znaleźć "złoty środek" pomiędzy korzyściami, które płyną z rozwoju technologicznego, a stanem naszego środowiska. W związku z szybkim rozwojem stanu wiedzy teoretycznej i technologii komputerowych w ostatnich dekadach, coraz częściej naukowcy korzystają z teorii i algorytmów chemii teoretycznej i obliczeniowej w celu uzupełnienia ich badań naukowych i wyjaśnienia rzeczywistych zjawisk i procesów, wykonując obliczenia i symulacje komputerowe. W niniejszej pracy doktorskiej nowoczesne narzędzia chemii kwantowej są wykorzystywane w celu wyjaśnienia i dokonania opisu podstawowych oddziaływań międzycząsteczkowych oraz wewnątrzcząsteczkowych, które istnieją w syntezowanych materiałach węglowych i odgrywają ogromną rolę w definiowaniu ich właściwości.

Nanorurki węglowe, które należą do badanych obiektów w pracy doktorskiej, znane są od lat 80.-90.tych poprzedniego stulecia, kiedy zwróciły uwagę naukowców dzięki swoim unikalnym właściwościom elektrycznym, mechanicznym, termicznym i wielu innym. Razem z fulerenami, a później i grafenem, nanorurki stanowią znaczącą część dziedziny nanotechnologii, która rozwinęła się, w największym stopniu, wraz z rozwojem nowych metod badawczych, pozwalających na badania obiektów w skali nanometrycznej. Kilka lat później okazało się, że nanorurki węglowe nie mogą być efektywnie stosowane w technice czy medycynie bez wstępnej modyfikacji, umożliwiającej maksymalną ich dyspergowalność w materiale. Nanorurki węglowe istnieją w postaci zbitych kłębków: ciężko jest rozproszyć (dyspergować) je w rozpuszczalnikach podczas syntezy, np. polimerów hybrydowych, a zatem ich unikalne właściwości nie mogą być skutecznie przeniesione do materiału polimerowego. W związku z tym, ich praktyczne zastosowanie jest wciąż ograniczone. Powstało wiele prac na temat różnych modyfikacji materiałów węglowych: kowalencyjna, niekowalencyjna, endo- czy egzohedralna, ale osiągnięcie zadowalającej dyspergowalności nanorurek węglowych metodami eksperymentalnymi, bez szczegółowego opisu oddziaływań w materiale, jest trudnym i czasochłonnym zadaniem. Nie zawsze procesy, zachodzące podczas takich funkcjonalizacji, lub wynik reakcji chemicznej, można opisać wyłącznie za pomocą badań eksperymentalnych. Pomocą mogą służyć obliczenia teoretyczne, dzięki którym można z pewną dokładnością przewidzieć zachowanie się cząsteczek w reakcjach chemicznych i procesach fizycznych.

Dodatek nanorurek węglowych do różnych polimerów powoduje zmianę ich właściwości, na przykład, są bardziej wytrzymałe lub elastyczne, mogą więcej adsorbować substancji niebezpiecznych lub lepiej przewodzić prąd. Dlatego nanorurki węglowe są szeroko stosowane w syntezie materiałów na bazie żywic epoksydowych, polipropylenu, polipirołu, polistyrenu i polianiliny. Takie modyfikowane kompozyty są interesującym materiałem dla współczesnego przemysłu, ponieważ posiadają niską gęstość, wysoką odporność na korozję oraz są łatwiejsze w obróbce. Wśród materiałów, które są modyfikowane nanorurkami węglowymi, są polimery poliuretanowe, które mają szeroką gamę zastosowań w zależności od tego, z jakich surowców i w jakich ich proporcjach są syntezowane. Kompozyty polimerowe na bazie polimerów poliuretanowych i nanorurek węglowych mogą być stosowane jako materiały z pamięcią kształtu lub do ekranowania zakłóceń elektromagnetycznych, a także w inżynierii tkankowej i w urządzeniach biomedycznych.

Niniejsza praca badawcza, wykonywana w ramach rozprawy doktorskiej, skupia się na opisie niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych oraz wewnątrzcząsteczkowych podczas dwóch, najczęściej wykorzystywanych, typów funkcjonalizacji nanorurek węglowych, a mianowicie, niekowalencyjnej i kowalencyjnej, które zachodzą podczas syntezy kompozytów na bazie poliuretanów i nanorurek węglowych. Oba rodzaje monomerów, stosowanych w syntezie polimerów poliuretanowych: aromatyczne diizocyjaniany i poli(tlenek etylenu), są wykorzystywane w pracy doktorskiej w celu oszacowania natury oddziaływań niekowalencyjnych na powierzchni jednościennych nanorurek węglowych. Różne rodzaje powierzchni nanorurek węglowych, w tym surowa (z ang. "pristine") i zdefektowane, są wykorzystywane do oszacowania wpływu modyfikacji powierzchniowych w materiale węglowym na właściwości strukturalne dołączonych cząsteczek oraz na właściwości elektroniczne wyjściowych nanorurek węglowych.

Kompozyty są dużymi układami badawczymi, zawierającymi długie łańcuchy polimerów, których masa cząsteczkowa wynosi nawet 100 kDa. Zatem, najlepszą metodą ich badania teoretycznego jest klasyczna dynamika molekularna. Z jednej strony, podejście klasyczne umożliwia analizę takich dużych systemów molekularnych, ale z drugiej strony, podejście to korzysta z wielu uproszczeń i sparametryzowanych, specjalnie stworzonych, pól siłowych, które nie mogą być efektywnie wykorzystane do analizy słabych oddziaływań niekowalencyjnych, takich jak oddziaływanie van der Waalsa czy wiązania wodorowe, z jednoczesnym wyznaczeniem czasu życia wiązań, analizy ich powstawania i zrywania, a także właściwości elektrycznych badanych układów. Fundamentalne oddziaływania niekowalencyjne można przeanalizować poprzez wykonanie symulacji kwantową dynamiką molekularną. Dynamika ta pozwala na symulacje układów, składających się z dziesiątek atomów. Efektywnym odpowiednikiem takiej dynamiki molekularnej jest dynamika molekularna według Car i Parrinello. Dzięki zastosowaniu takiej dynamiki molekularnej, z wykorzystaniem periodycznych warunków brzegowych i fal płaskich, jako funkcji bazy, obliczenia te potrafią opisać niekowalencyjne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe w rzeczywistym czasie życia cząsteczek. Takie podejście umożliwia prawidłowy opis właściwości nanorurek węglowych, pochodzących z ich natury periodycznej, oraz może służyć do wstępnej analizy oddziaływań między matrycą polimerową a jednościenymi nanorurkami węglowymi w celu ich późniejszej modyfikacji.

Badanie takich układów, jak kompozyty polimerowe, metodami chemii kwantowej jest bardzo skomplikowane i wymaga dużej mocy obliczeniowej komputera i zasobów czasowych, oraz uproszczonych modeli teoretycznych z odpowiednią ilością atomów w analizowanym układzie. W celu rozwiązania problemu oddziaływań niekowalencyjnych podczas funkcjonalizacji nanorurek węglowych, zostały wykonane obliczenia statyczne w oparciu o teorię funkcjonalu gęstości. Dodatkowo, dynamika molekularna według Car i Parrinello została użyta do symulacji układów w realnym czasie życia cząsteczek i w określonej temperaturze. Wyko-

rzystanie danych metod chemii kwantowych ogranicza wielkość badanego układu do ilości atomów ok. 200-300, zatem, w niniejszej pracy doktorskiej, zostały zbadane kilka modeli kowalencyjnej i niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanorurek węglowych za pomocą diizocyjanianów i poli(tlenku etylenu), stworzonych na podstawie wyników eksperymentalnych.

Oddziaływania niekowalencyjne należą do stosunkowo słabych, ale mają wpływ na funkcjonalizację nanorurek węglowych i ich dyspergowalność w matrycy polimerowej. Wśród układów badanych w niniejszej pracy doktorskiej, są fragmenty jednościennych nanorurek węglowych, które zostały zmodyfikowane kowalencyjnie i niekowalencyjnie diizocyjanianami (MDI, metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanian, i TDI, 2,4-toluilenodiizocyjanian) oraz poli(tlenkiem etylenu) – PEG, które są wykorzystywane do syntezy polimerów poliuretanowych. Cząsteczki MDI i TDI są badane ze względu na ich najczęstsze wykorzystanie w syntezie polimerów poliuretanowych. Poli(tlenek etylenu) został wybrany w związku z jego udowodnionymi właściwościami biokompatybilnymi, wykorzystywanymi w syntezie polimerów do zastosowania w medycynie.

W celu systematycznego opisu oddziaływań niekowalencyjnych pomiędzy nanorurkami węglowymi a monomerami poliuretanów zostały wykonane obliczenia, dotyczące pojedynczych cząsteczek MDI, TDI i PEG oraz zaadsorbowanych na powierzchni materiału węglowego, jak i kowalencyjnie dołączonych do powierzchni nanorurek węglowych z defektami i bez defektów powierzchniowych. Zostały zbadane różne oddziaływania niekowalencyjne: wiązania wodorowe o różnej sile i pochodzeniu, w tym silne  $O-H \cdots O$  i słabe  $C-H \cdots O$  i  $C-H \cdots \pi$ ; oddziaływania poprzez  $\pi - \pi$  nakładanie, różniące się siłą w zależności od wpływu podstawnika w pierścieniu aromatycznym; oddziaływania van der Waalsa, bazujące się w większości na słabych oddziaływaniach dyspersyjnych; i inne. Dokładna analiza oddziaływań niekowalencyjnych została przeprowadzona za pomocą metody Bader'a pt. "Atomów w Cząsteczce" (Quantum Theory of Atoms in Molecules) oraz indeksu oddziaływań niekowalencyjnych (NCI index), które opierają się na analizie gęstości elektronowej i jej pochodnych.

Otrzymane wyniki badań potwierdziły znaczenie oddziaływań niekowalencyjnych podczas kowalencyjnej i niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanorurek węglowych, a szczególnie podczas modyfikacji aromatycznymi diizocyjanianami, które są bardzo reaktywne i posiadają możliwość adsorpcji fizycznej na powierzchni badanych nanorurek. Wpływ oddziaływań niekowalencyjnych jest dobrze widoczny w wyniku analizy porównawczej kowalencyjnego dołączania cząsteczek diizocyjanianów do różnych powierzchni nanorurek węglowych, gdzie dodatkowe oddziaływania z powierzchnią defektu wpływają na właściwości strukturalne powierzchni modyfikowanej cząsteczkami TDI i MDI.

Białystok, 19.06.2017 r.

Maniana Kozłowska  
Kozłowska