

Нанокompозити на основі полібутилентерефталату, синтезованого з циклічних олігомерів бутилентерефталату та мультисітінних вуглецевих нанотрубок

Л.В. Бардаш¹, О.М. Файнлейб¹, О.П. Григор'єва^{1,*}, Ж. Буато²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе 48, 02160 Київ, Україна

² Universite Claude Bernard Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres,
IMP@Lyon 1, CNRS UMR 5223, 69622 Villeurbanne, France

(Одержано 30.09.2014; опубліковано online 25.03.2015)

В даній роботі представлені результати досліджень морфології та електричних властивостей нанокompозитів на основі полібутилентерефталату (цПБТ), який було синтезовано з циклічних олігомерів бутилентерефталату (ЦБТ), та мультисітінних вуглецевих нанотрубок (МСВНТ). ЦБТ було використано для синтезу полімерної матиці, оскільки дані олігомери мають відносно низьку в'язкість розплаву, що є важливим для якісного диспергування МСВНТ. Нанокompозити були отримані з використанням методу реакційної екструзії, а саме шляхом *in-situ* синтезу цПБТ з олігомерів ЦБТ за наявності МСВНТ, диспергування МСВНТ (вміст МСВНТ був 0,01-2,00 мас. %) та синтезу цПБТ вели безпосередньо в двошнековому мініекструдері. Після синтезу зразки нанокompозитів для подальших досліджень формували декількома методами: 1) отримували в вигляді стренг з екструдера; 2) формували плівки методом гарячого пресування екструзійних стренг; 3) отримували пластини методом лиття під тиском. Визначено залежність електропровідності нанокompозитів від методів їх формування та розраховано значення порогу електричної перколяції для ПБТ/МСВНТ нанокompозитів, який становив 0,22 мас. % (0,0022) МСВНТ.

Ключові слова: Полімерні нанокompозити, Вуглецеві нанотрубки, Циклічні олігомери, Поріг перколяції, СЕМ, ТЕМ.

PACS numbers: 61.41. + e, 73.22. – f, 68.37. – d,
72.20. – i

1. ВСТУП

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) широко використовуються в якості наповнювача полімерів внаслідок можливості досягнення таких властивостей як висока термостійкість та механічні показники, електро- та теплопровідність, що пов'язано, перш за все, з особливостями будови ВНТ [1, 2].

Основними способами формування полімерних ВНТ-вмісних нанокompозитів є: диспергування ВНТ у розчині полімеру з наступним видаленням розчинника; диспергування ВНТ у розчині мономеру з наступною полімеризацією останнього, тобто метод *in situ* полімеризації. Обидва методи, зазвичай, вимагають дорогих і токсичних розчинників, а також складного технологічного обладнання.

Однак, для термопластів може бути застосований третій метод, що полягає у використанні розтопу полімеру. Очевидно, що використання розтопу полімеру більш доцільно в промислових умовах, але цей метод менш ефективний на стадії диспергування ВНТ. Альтернативним способом отримання нанокompозитів складу термопласти / ВНТ є використання для синтезу полімерної складової нанокompозиту олігомерів низької в'язкості, наприклад, нещодавно синтезованих алкілфталатних циклічних олігомерів, таких як олігомери циклічного етилентерефталату (ЦЕТ) та олігомерів циклічного бутилентерефталату (ЦБТ) [2-6], які технологічно легко перетворюються на високомолекулярні лінійні термопластичні полімери – поліетилентерефталат (цПЕТ) або полібутилентерефталат (цПБТ). Такі макроциклічні олігоме-

ри мають декілька важливих переваг, зокрема, низьку в'язкість (подібну до води), здатність до швидкої полімеризації з утворенням високомолекулярних полімерів (рис. 1) і здатність формуватися, як термоактивні смоли.

Особливу увагу приділяють ПБТ, що найчастіше

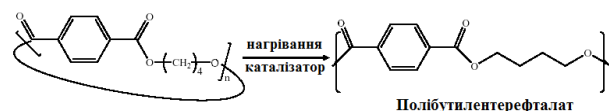


Рис. 1 – Схема полімеризації циклічних олігомерів бутилентерефталату, ЦБТ, та утворення полібутилентерефталату, цПБТ [2].

з відомих термопластичних поліефірних смол використовується як сировина для переробки литтям під тиском виробів, таких як деталі автомобілів, електричних та електронних приладів, що зумовлено легкістю процесу формування, а також відмінними механічними властивостями, термічною та хімічною стійкістю й іншими фізико-хімічними властивостями ПБТ [4].

Дотепер опубліковано декілька робіт [7-11], в яких синтезовано та досліджено цПБТ / ВНТ нанокompозити, де ПБТ було синтезовано з ЦБТ та невелика кількість робіт з отримання ПБТ / ВНТ на основі промислового ПБТ [12-19]. У цих роботах було досліджено деякі електричні, теплофізичні та фізико-хімічні властивості отриманих нанокompозитів.

Оскільки на даний час відсутні дані про вивчення електричних властивостей нанокompозитів на основі ЦБТ, а також їх залежності від структури по-

* grigoryevaolga@i.ua

лімерних нанокompозитів, отриманих різними методами, метою даної роботи було встановлення зв'язків структура – електричні властивості.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для синтезу цПБТ в якості вихідних олігомерів використовували олігомери ЦБТ зі ступенем олігомеризації $n = 2-5$, що були надані компанією “Cyclics Corp.” (США) (торгова марка “СВТ 160”). ЦБТ – це білі кристалічні гранули з температурою плавлення ЦБТ ($T_{пл}$) ~ 413 К та в'язкістю (η) ~ 20 мПа·с (за $T_{пл}$). Згідно з інформацією виробника, гранули ЦБТ містили 0,5 мас. % каталізатора дигідроксибутилхлориду олова (торгова марка “Fascat 4101”), який каталізує процес синтезу цПБТ за механізмом координаційно-лігандного обміну. Мультистінні вуглецеві нанотрубки (МСВНТ) торгової марки “С100”, надані компанією “Arkema” (Франція), отримані методом хімічного осадження з газової фази. МСВНТ були використані в цій роботі як нанонаповнювач і представляли собою розсіпчастий порошок чорного кольору. Всі зазначені вище хімічні речовини були використані без додаткового очищення. ЦБТ перед синтезом вакуумували впродовж 12 год за $T \approx 353$ К з метою видалення вологи. Нанокompозити були отримані з використанням методу реакційної екструзії, а саме шляхом *in-situ* синтезу цПБТ з олігомерів ЦБТ за наявності МСВНТ. Диспергування МСВНТ та *in situ* синтез зразків нанокompозитів вели безпосередньо в лабораторному двошнековому мініекструдері марки “DSM 15” (компанія “DSM Research”, Нідерланди) за таких умов: температура становила $T \approx 503$ К, швидкість обертання шнеків – 100 об/хв, час диспергування МСВНТ в ЦБТ та синтезу цПБТ – 10÷15 хв. Після синтезу зразки нанокompозитів для подальших досліджень формували декількома методами: 1) отримували в вигляді стренг з екструдера; 2) формували плівки і пластини, використовуючи відповідно методи гарячого пресування екструзійних стренг або лиття під тиском.

Були синтезовані нанокompозити цПБТ/МСВНТ з вмістом МСВНТ (мас. %): 0,01; 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 1,00 та 2,00.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що електронна мікроскопія є одним з головних методів дослідження наноматеріалів, оскільки дозволяє безпосередньо бачити нанооб'єкти, що досліджуються. Наприклад, відкриття ВНТ стало можливим завдяки застосуванню методу трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) [20]. Методом ТЕМ були досліджені використані в роботі МСВНТ і встановлено, що МСВНТ мають зовнішній діаметр $D \approx 10-17$ нм, внутрішній діаметр $D_v \approx 4-7$ нм, а довжина нанотрубок становить $L \approx 0,1-10$ мкм, отже $L/D \sim 6-1000$ (рис. 2).

Морфологія поверхні та структура отриманих нанокompозитів цПБТ/МСВНТ з різним вмістом нанотрубок була досліджена методами сканувальної та трансмісійної електронної мікроскопії (СЕМ та ТЕМ

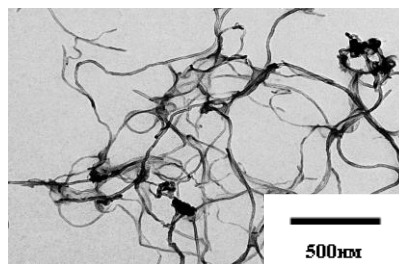


Рис. 2 – ТЕМ мікрофотографія використаних МСВНТ

відповідно). З мікрофотографій (рис. 3 і 4) видно, що в усіх отриманих нанокompозитах МСВНТ ефективно дисперговані, ВНТ розташовані на всій площі зразка (метод СЕМ, рис. 3), при цьому можна бачити як окремі нанотрубки (ниткоподібні світлі включення), так і кінцівки ВНТ (світлі круглі точки), обгорнені шаром полімеру.

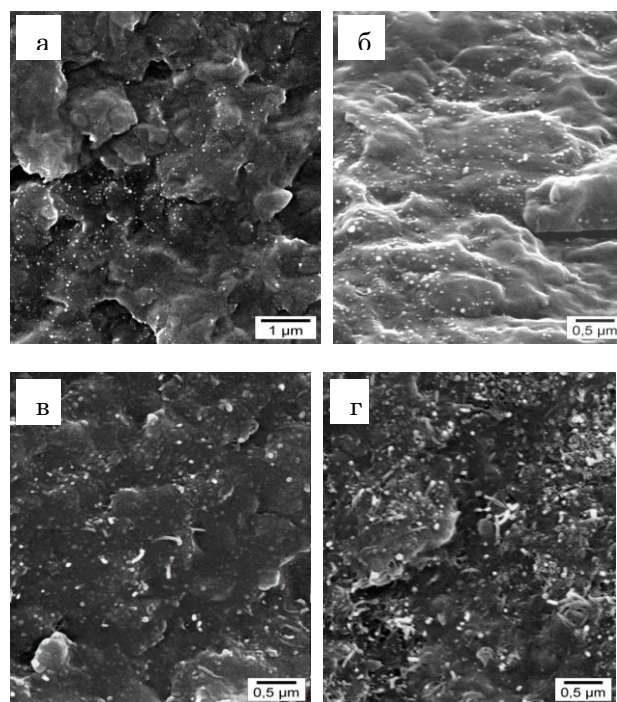


Рис. 3 – СЕМ мікрофотографії нанокompозитів складу цПБТ/МСВНТ (зразки отримані гарячим пресуванням екструзійної стренги) з різним вмістом МСВНТ, мас. %: а – 0,1; б – 0,3; в – 1,0; г – 2,0

Це підтверджують дослідження зовнішнього діаметру нанотрубок в зразках даних нанокompозитів з застосуванням програми “Image J”. Встановлено, що діаметр нанотрубок на $\sim 5-25$ нм є більшим за діаметр вихідних МСВНТ. Це відоме явище “обгортання” полімером вуглецевих нанотрубок, що має місце лише в системах з високою адгезією між полімерною матрицею і ВНТ [21].

На рис. 4 представлені ТЕМ мікрофотографії для зразків нанокompозитів складу цПБТ / МСВНТ з вмістом наповнювача 2 мас. % отриманих різними методами формування. На мікрофотографії зразка екструзійної стренги нанокompозита цПБТ / МСВНТ присутні поодинокі нанотрубки та їх агрегати. Для зразка, отриманого методом гарячого пресування стренги спостерігається найбільша кількість агрегатів

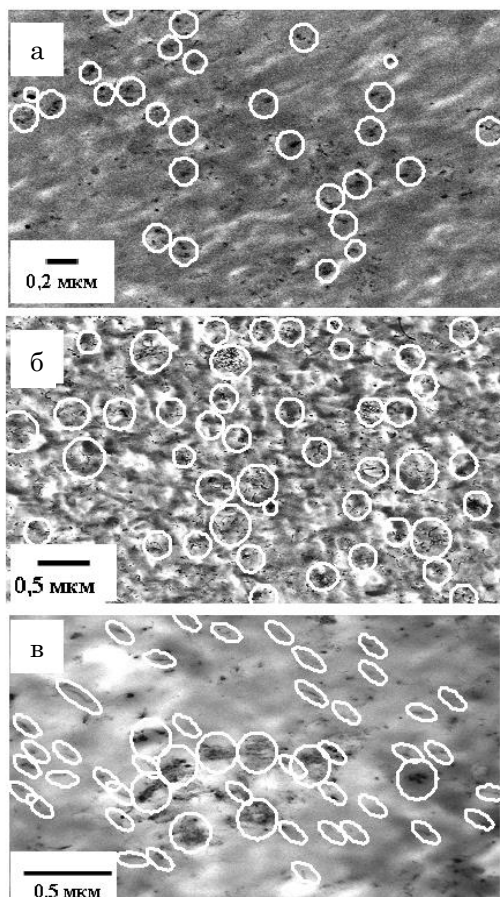


Рис. 4 – ТЕМ мікрофотографії наноконкомпозитів складу цПБТ/МСВНТ (2 мас. % МСВНТ), одержаних різними методами: а – екструзійна стренга; б – гаряче пресування екструзійної стренги; в – лиття під тиском; білими кружками позначено агрегати ВНТ (а, б), білими еліпсами позначено орієнтовані ВНТ (в)

МСВНТ в порівнянні зі зразком, отриманим литтям під тиском або зразком екструзійної стренги. Це свідчить про реакрацію нанотрубок в процесі пресування внаслідок дії Ван-дер-Ваальсових сил між нанотрубками, підвищеної температури та тиску. Подібне явище зафіксовано також за допомогою методу мікроскопії Alig з співавторами [22] для систем полікарбонат / нанотруки при їх витримці при температурах вище плавлення полімерної матриці (тобто фактично в процесі їх відпалу), внаслідок чого відбуваються процеси зворотнього агрегації. В зразках, сформованих методом лиття під тиском спостерігається орієнтування поодиноких МСВНТ або їх агрегатів (білі еліпси), очевидно, в напрямку течії розтопу цПБТ / МСВНТ. Таким чином, можна зробити висновок про те, що обираючи спосіб формування зразків можна контролювано регулювати їх морфологію.

До останнього часу вважалось, що для того, щоб досягти максимальних переваг при використанні ВНТ як ефективного нанонаповнювача для високотехнологічних наноконкомпозитів, нанотрубки повинні бути добре диспергованими і не утворювати агрегати [23]. Безумовно, це спрацює в разі, коли необхідно підсилити механічні властивості ВНТ-вмісних нано-

композитів. Однак, як було відмічено вище, в роботах останніх років [22, 24] визначено, що вторинна агрегація (реагрегація) диспергованих в полімері ВНТ, яка виникає в результаті дії на зразок високих температур при синтезі, або під час формування полімерних матеріалів, веде до посилення електропровідності композита.

Для наноконкомпозитів цПБТ / МСВНТ, отриманих різними методами формування, була визначена їх електропровідність, відповідні дані представлено в табл. 1. Встановлено, що найбільшу електропровідність мають зразки, сформовані методом гарячого пресування ($\sigma \sim 6,97 \cdot 10^{-3}$), що пояснюється утворенням трьовимірної перколяційної провідної сітки за рахунок реакрації вуглецевих нанотрубок в процесі гарячого пресування під дією високих температур і тиску.

Як видно з даних табл. 1, зразки, сформовані методом лиття під тиском зовсім не проводять електричний струм ($\sigma \sim 2,04 \cdot 10^{-8}$), що є дуже незвичним для наноконкомпозитів з таким високим вмістом ВНТ (2 мас. %). Цей факт можна пояснити орієнтацією вуглецевих нанотрубок в процесі лиття в напрямку течії розтопу цПБТ / МСВНТ, що підтверджено даними ТЕМ мікроскопії (рис. 4в). Очевидно, що орієнтація нанотрубок перешкоджає формуванню трьовимірної перколяційної провідної сітки, як результат дані зразки не здатні проводити електричний струм.

Таблиця 1 – Вплив МСВНТ на електропровідність наноконкомпозитів складу цПБТ / МСВНТ (вміст ВНТ 2 мас. %), отриманих різними способами

Метод формування зразка	σ , См/см
Гаряче пресування	$6,97 \cdot 10^{-3}$
Екструзійна стренга	$3,02 \cdot 10^{-4}$
Лиття під тиском	$2,04 \cdot 10^{-8}$

Електричні властивості серії зразків, отриманих методом гарячого пресування, були проаналізовані згідно теорії перколяції [25], за якою при низькому вмісті наповнювача електропровідність матеріалу визначається полімерною матрицею [26], при певній критичній об'ємній долі електропровідного наповнювача досягається поріг перколяції, p_c , внаслідок чого величина провідності раптово і стрімко зростає на багато порядків, навіть при дуже незначному збільшенні вмісту наповнювача. За вмісту нанонаповнювача нижче, ніж величина p_c , в системі немає так званих провідних каналів (тобто не утворюється просторовий перколяційний кластер), однак коли вміст наповнювача є більшим за p_c , формується велика кількість неперервних каналів провідності, в результаті чого утворюється просторовий перколяційний кластер і композит набуває електропровідних властивостей. Класична теорія перколяції передбачає, що провідність (σ) повинна описуватись експоненційним законом в діапазоні концентрацій вищих за p_c [25]:

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t \tag{1}$$

де σ_0 – масштабний фактор, p_c – величина порогу перколяції, t – універсальна експонента, яка залежить лише від розмірності і топології системи

($t = 1,33$ для двовимірної системи, $t = 2,0$ для тривимірної системи [27]).

Відомо [27], що експериментальні величини t , описані для ВНТ-наповнених полімерних нанокомпозитів, лежать у межах $t = 0,7 \div 7,5$. Слід відмітити, що оскільки густину вуглецевих нанотрубок можна визначити лише приблизно (за даними роботи [28] $\rho(\text{ВНТ}) \approx 1,4\text{--}1,9 \text{ г/см}^3$, а в роботі [29] $\rho(\text{ВНТ}) \approx 2,045 \text{ г/см}^3$), то доцільно в розрахунках використовувати масову частку (замість об'ємної) МСВНТ в композиті.

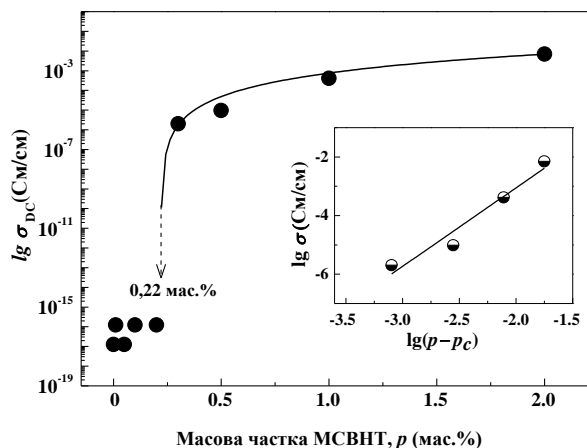


Рис. 5 – Залежність електропровідності σ (постійного струму) цПБТ/МСВНТ нанокомпозитів від вмісту МСВНТ; точки – це експериментальні дані; лінії – це теоретичні дані (згідно рівняння 1); у вставці наведено графік залежності $\lg \sigma = f(p - p_c)$ для $p > p_c$; зразки сформовано методом горячого пресування

З рис. 5, де наведено залежності провідності σ (постійного струму) нанокомпозитів цПБТ/МСВНТ від вмісту МСВНТ видно, що електропровідність σ проявляє перколяційну поведінку, а саме в області малих концентрацій МСВНТ, від 0 до $\sim 0,2$ мас. %, величина σ практично не змінюється і становить $\sigma \sim 10^{-16}$ См/см. При збільшенні в композитах концентрації МСВНТ електропровідність σ стрибком зростає на 10 десяткових порядків в вузькій області концентрацій $\sim 0,2 \div 0,3$ мас. %. Подальше підвищення концентрації МСВНТ обумовлює повільне зростання величини σ на ~ 3 десяткових порядків в інтервалі концентрацій $\sim 0,3 \div 2,0$ мас. %.

Експериментальні залежності $\sigma = f(\text{МСВНТ})$ (рис. 5) були теоретично апроксимовані з використанням рівняння 1, для цього були побудовані залежності $\lg \sigma = f \lg(p - p_c)$ і змінюючи величину p_c , було знайдено найкращу лінійну апроксимацію вказаних експериментальних даних. Видно (рис. 5), що теоретичні і експериментальні дані величини електропровідності добре узгоджуються між собою, величина розрахованого порогу перколяції p_c і величина критичної експоненти t наведено в табл. 2.

Таким чином, можна виділити області перколяції для систем цПБТ/МСВНТ в інтервалі концентрацій МСВНТ $0,2 \div 0,3$ мас. % і, отже, перколяційну поведінку даної системи можна охарактеризувати двома значеннями критичної концентрації: $p_c \approx 0,22$ мас.%, коли починає формуватись провідний кластер, і $p_c^* \approx 0,3$ мас. %, що відповідає завершенню формування кластера.

Значення критичної експоненти t дещо більші, ніж теоретично передбачені ($t = 2,00$), очевидно це пов'язане з тим, що статистична теорія перколяції описує ідеальні системи, які містять гомогенно дисперговані ідентичні електропровідні частинки. Через розкид у характеристиках ВНТ (різні розміри, хіральність, заплутаність, агрегування, наявність дефектів тощо) реальні нанокомпозити не можуть вважатися системами з ідеальним наповнювачем (у літературі наводяться значення t в інтервалі від $0,7 \div 7,5$ [27]).

Таким чином, новий підхід до синтезу ВНТ-вмісних нанокомпозитів з низьков'язких циклічних олігомерів бутилентерефталату дозволяє отримувати нанокомпозити з низьким порогом перколяції ($p_c \sim 0,22$ мас. %, або $0,0022$) і, отже, покращеними електричними властивостями. Такі низькі значення порогу перколяції в даних нанокомпозитах забезпечуються специфічними характеристиками вуглецевих нанотрубок (розвинена активна поверхня зовнішніх стінок) і формуванням тривимірної провідної перколяційної сітки.

В табл. 2 наведені перколяційні параметри досліджуваних композитів на основі цПБТ. Раніше [30] нами були синтезовані композити на основі цПБТ і вуглецевих волокон (ВВ) з діаметром ~ 7 мкм та відношенням $L/D \sim 900$. Якщо порівняти пороги перколяції для нанокомпозитів цПБТ/МСВНТ і композитів складу цПБТ/ВВ (табл. 2), то можна зробити висновок, що поріг перколяції в нанокомпозитах є більш ніж в 10 разів нижчим порівняно з композитом, де було використано звичайний провідний наповнювач – вуглецеві волокна, ВВ. Без сумніву, при виготовленні полімерних матеріалів спеціального призначення, наприклад з властивостями провідника електричного струму, використання вуглецевих нанотрубок як електропровідного наповнювача є більш перспективним і економічно вигідним порівняно з традиційними електропровідними наповнювачами (наприклад, ВВ).

Таблиця 2 – Поріг перколяції p_c і критична експонента t для композитів складу цПБТ/МСВНТ і цПБТ/ВВ

Перколяційні параметри	цПБТ / МСВНТ	цПБТ / ВВ
p_c	0,0022	0,0254
t	2,68	2,51

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, в даній роботі встановлено, що вибір методу формування нанокомпозитів цПБТ/МСВНТ чинить значний вплив на їх структуру та електропровідність: визначено, що при формуванні зразків методом лиття під тиском орієнтація ВНТ перешкоджає формуванню провідного кластера; при формуванні зразків методом горячого пресування в полімерній матриці відбувається вторинне агрегування ВНТ, яке суттєво поліпшує здатність проводити електричний струм. Поріг електричної перколяції для нанокомпозитів, отриманих методом горячого пресування складає $p_c \sim 0,22$ мас. % (МСВНТ), що свідчить про утворення тривимірної перколяційної провідної

сітки на основі МСВНТ. Отже, в підсумку, в роботі були оптимізовані методи диспергування ВНТ, синтезу цПБТ з олігомерів ЦБТ за наявності МСВНТ і формування полімерних цПБТ/МСВНТ наноматеріалів та детально обговорено електричні властивості отриманих наноккомпозитів.

ПОДЯКА

Робота частково профінансована в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 рр, напрямок «Нанохімія» (договір № 6.22.3.31).

Наноккомпозиты на основе полибутилентерефталата, синтезированного з циклических олигомеров бутилентерефталата, и мультистенных углеродных нанотрубок

Л.В. Бардаш¹, А.М. Файнлейб¹, О.П. Григорьева¹, Ж. Буато²

¹ *Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе 48, 02160 Киев, Украина*

² *Universite Claude Bernard Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres, IMP@Lyon 1, CNRS UMR 5223, 69622 Villeurbanne, France*

В данной работе представлены результаты исследований структуры и электрических свойств наноккомпозитов на основе полибутилентерефталата (ПБТ) наполненного мультистенными углеродными нанотрубками (МСУНТ). Для синтеза ПБТ / МСУНТ использовали циклические олигомеры бутилентерефталата (ЦБТ) с низкой вязкостью расплава, что является важным для качественного диспергирования МСУНТ. Определена зависимость электропроводности наноккомпозитов от их методов формования и рассчитано значение порога электрической перколяции для наноккомпозитов ПБТ / МСУНТ, который составил 0,22 мас. % МСУНТ.

Ключевые слова: Полимерные наноккомпозиты, Углеродные нанотрубки, Циклические олигомеры, Порог перколяции, СЭМ, ТЭМ.

Nanocomposites Based on Polybutylene Terephthalate Synthesized from Cyclic Oligomers of Butylene Terephthalate and Multiwalled Carbon Nanotubes

L.V. Bardash¹, A.M. Fainleib¹, O.P. Grigoryeva¹, G. Boiteux²

¹ *The Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shose, 02160 Kyiv, Ukraine*

² *Universite Claude Bernard Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres, IMP@Lyon 1, CNRS UMR 5223, 69622 Villeurbanne, France*

The paper describes structure and electric properties of nanocomposites based on polybutylene terephthalate (PBT) filled by multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). Cyclic butylene terephthalate oligomers with low melt viscosity were used for PBT/MWCNTs nanocomposites synthesis to reach better dispersion of MWCNTs. The dependence of electric conductivity of nanocomposites on processing methods was established as well as electrical percolation threshold for PBT/MWCNTs was determined as 0.22 wt. % of MWCNTs.

Keywords: Polymer nanocomposites, Carbon nanotubes, Cyclic oligomers, Percolation threshold, SEM, TEM.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- J. Jordan, K. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasuik, *Mater. Sci. Eng. A* **393**, 1 (2005).
- H. Fischer, *Mater. Sci. Eng. C* **23**, 763 (2003).
- G.L. Warner, P.R. Wilson, J.E. Bradt. Pat. US 5434244, USA, publ. 07.18.1995.
- D.J. Brunelle, J.E. Bradt, J. Serth-Guzzo, T. Takekoshi, T.L. Evans, E.J. Pearce, P.R. Wilson, *Macromol.* **31**, 4782 (1998).
- D.J. Brunelle, *J. Polym. Sci. A* **46**, 1151 (2008).
- J.J.L. Bryant, J.A. Semlyen, *Polymer* **38**, 4531 (1997).
- J. Baets, A. Godara, J. Devaux, I. Verpoest, *Compos. A* **39**, 1756 (2008).
- J. Baets, A. Godara, J. Devaux, I. Verpoest, *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 346 (2010).
- F. Wu, G. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **118**, 2929 (2010).
- F. Wu, G. Yang, *Polym. Adv. Technol.* **22**, 1466 (2011).
- Z. Antar, J.F. Feller, H. Noel, P. Glouanec, K. Elleuch, *Mater. Lett.* **67**, 210 (2012).
- J.Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 2589 (2009).
- G. Broza, M. Kwiatkowska, Z. Roslaniec, K. Schulte, *Polymer* **46**, 5860 (2005).
- M.C. Garcia-Gutierrez, A. Nogales, D.R. Rueda, C. Domingo, J.V. García-Ramos, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, R.J. Davies, T.A. Ezquerra, *Polymer* **47**, 341 (2006).
- D. Wu, L. Wu, G. Yu, B. Xu, M. Zhang, *Polym. Eng. Sci.* **48**, 1057 (2008).
- A. Nogales, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, I. Sics, B.S. Hsiao, T.A. Ezquerra, *Macromol.* **37**, 7669 (2004).
- F. Ania, G. Broza, M.F. Mina, K. Schulte, Z. Roslaniec, F.J. Balta-Calleja, *Compos. Interface.* **13**, 33 (2006).
- M. Kwiatkowska, G. Broza, K. Schulte, Z. Roslaniec, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **12**, 154 (2006).
- G. Broza, J.P. Hong, J.M. Rhee, H.S. Lee, C. Nah, *Polym. Test* **24**, 712 (2008).

20. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
21. V. Mittal, *Polymer Nanotube nanocomposites: synthesis, properties, and applications* (New Jersey: Wiley: 2010).
22. I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, P. Pötschke, *Polymer* **49**, 3524 (2008).
23. J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon* **44**, 1624 (2006).
24. T. Skipa, D. Lellinger, W. Böhm, M. Saphiannikova, I. Alig, *Polymer* **51**, 201 (2010).
25. M. Sahimi, *Applications of percolation theory* (London: Taylor & Francis editor: 1994).
26. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory* (London: Taylor & Francis: 1992).
27. W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *Comp. Sci. Tech.* **69**, 1486 (2009).
28. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Z. Wang, *Polymer* **47**, 480 (2006).
29. M.O. Lisunova, Y.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk, *Eur. Polym. J.* **43**, 949 (2007).
30. L. Bardash, G. Boiteux, G. Seytre, C. Hakme, N. Dargère, A. Rybak, F. Melis, *E-Polymers* **155**, 1 (2008).