

Magdalena Kwiatkowska<sup>1</sup>

Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

Georg Broza<sup>2</sup>

Technical University Hamburg-Harburg, Polymer Composites, Denickestrasse 15, D-21 071 Hamburg, Germany

Joanna Męćfel<sup>3</sup>, Tomasz Sterzyński<sup>4</sup>

Akademia Techniczno-Rolnicza, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Zbigniew Roslaniec<sup>5</sup>

Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

## OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH PBT/NANORURKI WĘGLOWE

Celem tej pracy jest zbadanie możliwości wykorzystania metody *in situ* otrzymywania nanokompozytów PBT/CNT oraz zbadanie wpływu nanorurek węglowych (CNT) na zmianę właściwości fizycznych poli(tereftalanu butylenu). Badane nanokompozyty zostały otrzymane przez wprowadzenie nanonapełniacza w polimer w trakcie jego syntezy. Zastosowano trzy rodzaje nanorurek węglowych: wielościenne i wielościenne aminowane oraz jednościenne oksydowane. Do zbadania wpływu dodatku CNT wykonano analizę termiczną z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termicznej analizy dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA). Zmianę właściwości mechanicznych określono na podstawie prób statycznego rozciągania. Strukturę badanych nanokompozytów zbadano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Słowa kluczowe: poli(tereftalan butylenu), nanorurki węglowe, nanokompozyty polimerowe

## PREPARATION AND CHARACTERISATION OF PBT/CARBON NANOTUBES POLYMER NANOCOMPOSITES

The objective of this report is to evaluate the effect of carbon nanotubes (CNT) on the properties of polybutylene terephthalate (PBT) thermoplastic matrix. Three different kind of CNT were used: multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), multiwalled carbon nanotubes with amine groups (MWCNT-NH<sub>2</sub>) and oxidized single walled carbon nanotubes (oSWCNT). The nanocomposites were obtained by introducing CNT into the reaction mixture during the synthesis of PBT (the *in situ* method) (Fig. 1). In order to ensure the uniform distribution of CNT in polymer system the nanofillers were dispersed in 1,4-butanediol just before starting the synthesis. Scanning electron microscopy (SEM) confirms good dispersion of CNT, but the presence of agglomerates is also identified (Fig. 4). The thermal analysis (DSC) indicates that the incorporation of every kind of CNT improves a crystallization ability of PBT and MWCNT accelerate crystal growth mechanisms (Fig. 2, Tab. 1). An addition of CNT changes the dynamic - mechanical properties of PBT as show DMTA measurements (Fig. 3). Slight increase of mechanical properties has been also observed for the additive of MWCNT and MWCNT-NH<sub>2</sub>. However in a case of oSWCNT a significant increase of elasticity modulus has been demonstrated (Fig. 5). No distinct differences in changes of PBT properties have been observed in connection with using multi walled carbon nanotubes and multi walled carbon nanotubes with amine groups.

Key words: poli(butylene terephthalate), carbon nanotubes, polymer nanocomposites

### WSTĘP

Nanorurki węglowe (ang. carbon nanotubes, CNT), łącząc w sobie nadzwyczajne właściwości wytrzymałościowe, elektryczne i cieplne, stały się obiecującą nową klasą materiałów do szczególnych zastosowań [1-3]. Ich obecność w polimerze mogłaby znacząco wpłynąć na zmianę właściwości fizycznych materiału oraz nadać mu cechy polimeru przewodzącego już przy bardzo małych koncentracjach [4, 5]. Aby jednak uzyskać maksymalny efekt wzmocnienia w kompozycie, ważne jest: (i) aby siły oddziaływań między fazą rozproszoną

a osnową polimerową były jak największe, (ii) dobra zwilżalność napełniacza polimerem i (iii) jego jednorodny rozkład w materiale [6]. W przypadku nanorurek węglowych spełnienie tych warunków nie jest proste, bowiem oddziaływania Van der Waalsa między poszczególnymi nanocząstkami powodują łatwe tworzenie agregatów i aglomeratów, co bardzo ogranicza powierzchnię kontaktu między nanorurką. Konieczna wydaje się być zatem modyfikacja powierzchni nanonapełniacza

<sup>1,3</sup> mgr inż., <sup>2</sup> dr inż., <sup>4,5</sup> prof. dr hab. inż.

przez np. przyłączenie grup funkcyjnych (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, itd.), zdolnych do chemicznego lub fizycznego wiązania się z osnową, co pozwoliłoby na zwiększenie oddziaływań na granicy faz.

Wiele rodzajów polimerów, zarówno termo-, jak i duroplastów, wykorzystywanych jest do otrzymania nanokompozytów napełnionych nanorurkami węglowymi. W przypadku duroplastów nanorurki węglowe są zazwyczaj wprowadzane bezpośrednio do żywicy o małej lepkości (z dodatkiem rozpuszczalnika) i mechanicznie mieszane, po czym następuje utwardzanie żywicy (np. epoksydy) [4, 7, 8]. Z uwagi na łatwość przetworstwa oraz dość dobre właściwości fizyczne wzrasta zainteresowanie stosowaniem jako osnowy kompozytu tworzyw termoplastycznych. Prowadzonych jest wiele badań z wykorzystaniem termoplastów, głównie PMMA, PC, PP, PA itd., przy czym większość z nich opiera się na metodzie wprowadzenia CNT w polimer w stanie stopionym i mechanicznego mieszania [9-12]. Alternatywą dla tychże metod może być otrzymywanie nanokompozytu poprzez wprowadzenie CNT do polimeru w trakcie jego syntezy (tzw. metoda *in situ*) [13]. Wykonanie dyspersji nanorurek w ciekłym substracie, a następnie poddanie układu ciągiem mieszaniu w środowisku reakcji wydaje się sposobem na uzyskanie dobrego rozkładu napełniacza w całej objętości syntezowanego polimeru.

Celem pracy jest zbadanie metody otrzymywania nanokompozytów PBT/CNT podczas polikondensacji osnowy (*in situ*), opisaną pierwotnie w [14] dla poli(estro-eterów), oraz badanie wpływu zawartości nanorurek węglowych na właściwości fizyczne materiału.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Surowce

Do badań wykorzystano następujące rodzaje nanonapełniaczy:

- 1) wielościennie nanorurki węglowe (ang. multi walled carbon nanotubes, MWCNT) dostarczone przez Nanocyl S.A., Belgia o wymiarach: średnica  $d \approx 10$  nm, długość  $l$  do 50  $\mu\text{m}$ , czystość > 95% wag.,
- 2) aminowane wielościennie nanorurki węglowe (ang. multi walled carbon nanotubes with amine groups, MWCNT-NH<sub>2</sub>) o tych samych parametrach, modyfikowane i dostarczone przez producenta jw.,
- 3) oksydowane jednościennie nanorurki węglowe (ang. oxidised single walled carbon nanotubes, oSWCNT) dostarczone przez CNI Technology Co., Texas, USA o średnicy 0,7÷1,2 nm, i długości kilku mikrometrów.

Substraty wykorzystane do syntezy poli(tereftalanu butylenu) (PBT) zostały dostarczone: tereftalan dimetylu (DMT) - Elana S.A. Toruń; 1,4-butanodiol (BD) - BASF, Niemcy; katalizator butoksytytan - Sigma-

Aldrich,  
Polska.

### Otrzymywanie nanokompozytów PBT/CNT

Przeznaczone do badań nanokompozyty PBT/CNT otrzymywane były metodą polikondensacji w stanie stopionym. W pierwszej fazie procesu odpowiednia ilość nanorurek węglowych była dyspergowana w glikolu butylenowym przy naprzemiennym użyciu mieszadeł: ultradźwiękowego (Homogenisator HD 2200, Sonoplus) i wysokoobrotowego (Ultra-Turrax T 25). Otrzymana dyspersja wraz z pozostałymi substratami wprowadzana była do reaktora polikondensacji, gdzie prowadzony był dwuetapowy proces syntezy PBT. Wykorzystany reaktor polikondensacji (Autoclave Eng. Inc., USA) wykonany był ze stali kwasoodpornej i wyposażony w mieszadło kotwicowe, kontrolowany system grzania, pomiar momentu obrotowego mieszadła oraz pompę próżniową. Po zakończeniu syntezy gotowy materiał wytłaczany był w postaci żyłki z reaktora przez ogrzewaną głowicę spustową wprost do kąpielii chłodzącej. Otrzymane materiały poddawane były procesowi granulacji i suszeniu, a następnie przetwarzane na próbki do badań zgodnie z PN-EN ISO 3167:2004. W prezentowanych badaniach wykorzystano nanokompozyty zawierające 0,2% wag. MWCNT, MWCNT-NH<sub>2</sub> oraz oSWCNT. Dla porównania zsyntezowano również PBT niezawierający dodatku nanonapełniaczy.

### Metodyka badań

Próbki do badań mechanicznych zostały wykonane metodą wtryskiwania zgodnie z PN-EN ISO 527-1:1998. Próbę statycznego rozciągania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1474 (Zwick GmbH, Niemcy) z prędkością 20 mm/min. Do analizy termicznej nanokompozytów wykorzystano różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) (Seico Instruments, Japonia) (z prędkością grzania 10°/min) oraz termiczną analizę dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) (Rheometrics Sci. Inc., USA). Z badań DSC określono stopień krystaliczności badanych materiałów, korzystając ze wzoru

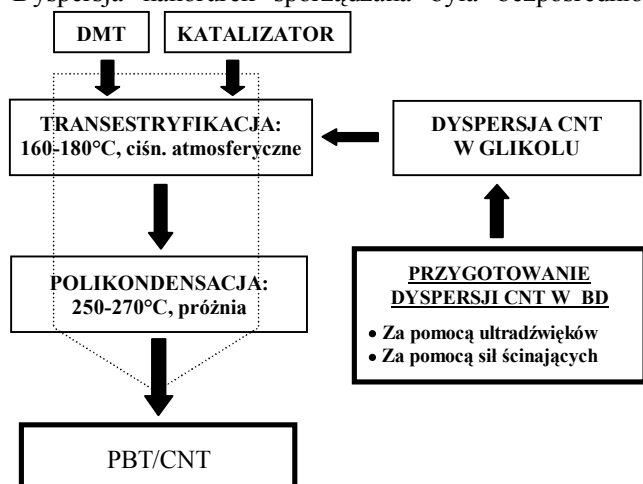
$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} 100\% \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta H_m$  - entalpia topnienia próbki materiału, J/g;  $\Delta H_m^0 = 140$  J/g - teoretyczna wartość entalpii dla 100% krystalicznego homopolimeru PBT [15].

Badania morfologiczne próbek nanokompozytów przeprowadzono, wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (SEM) (SEM FEG LEO 1530, Leo Electron Microscopy Ltd., Wlk. Brytania).

## WYNIKI I Dyskusja

W procesie przygotowania nanokompozytu metodą polikondensacji *in situ* zasadniczy wpływ na uzyskanie jednorodnego rozkładu nanonapełniacza ma przygotowanie dyspersji w ciekłym substracie. W przypadku PBT/CNT nanorurki poddane były mieszaniu w 1,4-butanodiolu. Wykorzystanie w tym celu drgań mieszadła o częstotliwości ultradźwięków miało za zadanie rozbić istniejących aglomeratów nanorurek, a siły ściągające mieszadła szybkoobrotowego dystrybucję nanocząstek w całej objętości układu. W wyniku intensywnego mieszania następował wzrost temperatury układu, co obniżało jego lepkość i w efekcie ułatwiało dystrybucję. Długość czasu mieszania ustalana była doświadczalnie. Dyspersja nanorurek sporządzana była bezpośrednio



przed syntezą, aby uniknąć sedimentacji fazy rozproszonej.

Rys. 1. Schemat otrzymywania nanokompozytów metodą *in situ*

Fig. 1. The scheme of the *in situ* nanocomposite preparation

Proces syntezy polimeru prowadzony był w dwu etapach zgodnie ze schematem na rysunku 1. W pierwszym etapie, w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w zakresie temperatury 160÷180°C, miała miejsce reakcja transestryfikacji tereftalanu dimetylu z 1,4-butanodiolem, w wyniku której następowało wydzielanie metanolu. Kiedy wydzielona ilość alkoholu była bliska ilości teoretycznej, stopniowo obniżano ciśnienie do ok. 0,1 hPa i przechodzono do drugiego etapu - reakcji polikondensacji. Proces ten prowadzony był w zakresie temperatury 250÷270°C, a postęp reakcji określano na podstawie wzrostu momentu obrotowego mieszadła. W ten sposób syntezowano zarówno homopolimer PBT, jak i nanokompozyty PBT/CNT. Obecność w mieszaninie reakcyjnej nanorurek węglowych nie wpływała za-

sadniczo na przebieg wymiany estrowej, widoczny był natomiast wpływ na proces polikondensacji. Reakcja wzrostu łańcuchów polimerowych była wolniejsza, co stwierdzono na podstawie wolniejszego wzrostu lepkości układu (momentu obrotowego mieszadła), przy czym nie było istotnych różnic z punktu widzenia rodzaju zastosowanych nanorurek węglowych w mieszaninie.

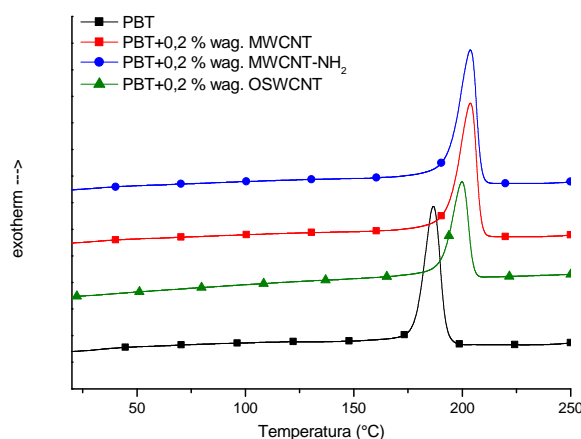
Na podstawie analizy kalorymetrycznej otrzymanych materiałów można określić, w jaki sposób dodatek CNT do polimeru wpływa na temperaturę topnienia oraz zdolność do krystalizacji osnowy kompozytu.

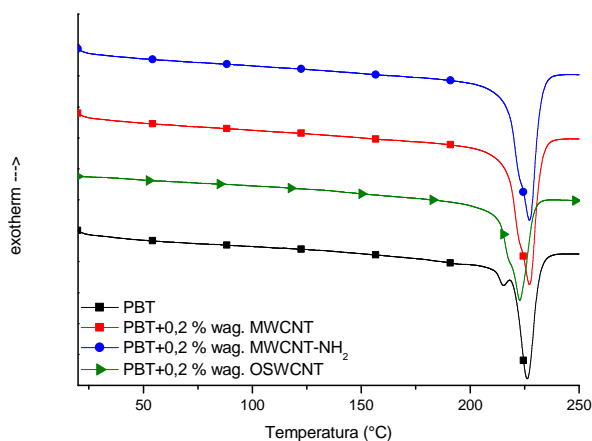
Jak wynika z licznych publikacji [9, 16, 17], obecność nanorurek węglowych w polimerze ma istotny wpływ na jego zdolność do tworzenia fazy krystalicznej. Rozłożone w osnowie polimerowej nanocząstki wspomagają zarodkowanie i wzrost krystalitów. Podobne zjawisko ma miejsce w przypadku nanokompozytów PBT/CNT. Na podstawie wykresów DSC i DMTA w tabeli 1 zebrano wartości temperatury zeszczenia  $T_g$ , temperatury topnienia  $T_m$ , temperatury krystalizacji  $T_c$ , entalpii topnienia  $\Delta H_m$  oraz stopnia krystaliczności  $X_c$ .

TABELA 1. Charakterystyczne właściwości fizyczne PBT i nanokompozytów PBT/CNT

TABLE 1. Characteristic physical properties of PBT and PBT/CNT nanocomposites

Próbka	$T_g$ °C	$T_c$ °C	$T_m$ °C	$\Delta H_m$ J/g	$X_c$ %
PBT	69,6	186,8	226,1	49,4	35,3
PBT+0,20%wag. MWCNT	69,7	204,0	227,1	56,4	40,3
PBT+0,20%wag. MWCNT-NH <sub>2</sub>	69,1	202,2	226,6	62,5	44,6
PBT+0,20%wag. oSWCNT	65,7	199,8	223,0	49,3	35,2

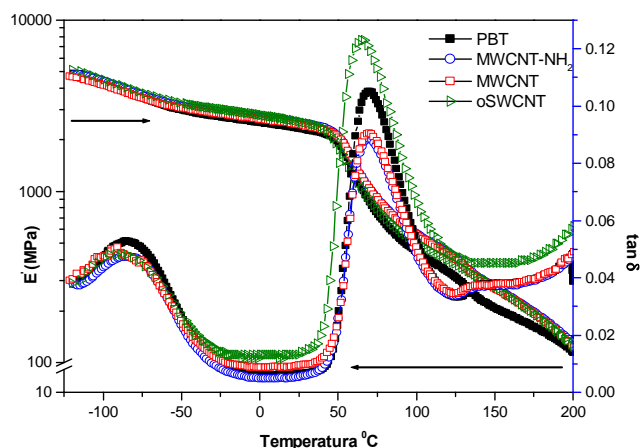




Rys. 2. Krzywe DSC: a) chłodzenie (krystalizacja), b) ogrzewanie (topnienie)

Fig. 2. DSC curves: a) cooling (crystalization), b) heating (melting)

Na rysunku 2 przedstawiono termogramy krystalizacji (podczas chłodzenia) i topnienia (podczas ogrzewania) dla próbek zawierających MWCNT, MWCNT-NH<sub>2</sub> oraz oSWCNT. Na krzywych chłodzenia obserwuje się wyraźne przesunięcie efektów egzotermicznych (w zakresie od 12,1 do 17,2°C) w kierunku wyższych wartości temperatury, przy czym zależność ta jest prawdziwa dla wszystkich polimerów zawierających dodatek nanorurek. Takie zjawisko może sugerować zachodzenie wzajemnych oddziaływań między nanonapełniaczem a matrycą. Termogramy topnienia próbek materiałów wykazują brak większego wpływu zawartości nanonapełniacza na temperaturę topnienia  $T_m$ , a występujące różnice  $1\div 3^\circ\text{C}$  mieszczą się w granicach błędów pomiarowych. Istotne różnice występują natomiast w szerokości efektów cieplnych związanych z topnieniem fazy krystalicznej nanokompozytów w porównaniu z topnieniem homopolimeru. Ma to odzwierciedlenie w wartościach entalpii topnienia  $\Delta H_m$  (tab. 1), które w przypadku MWCNT wzrastają przy udziale nanonapełniacza, a najwyższe wartości osiągają w przypadku obecności nanorurek aminowanych. Bezpośrednią przyczyną tego zjawiska jest wzrost ilości fazy krystalicznej w nanokompozytach, o czym świadczą obliczone wartości stopnia krystaliczności, przy czym struktura krystalitów jest bardziej zdefektowana lub rozrzut ich wielkości jest szerszy niż w przypadku nienapełnionego PBT. Podobnych zależności nie obserwujemy dla dodatku oSWCNT. Wynika to być może z faktu, iż rozmiary pojedynczych nanorurek są poniżej wielkości krytycznej zarodków krystalizacji, w rezultacie czego nie mogą stanowić aktywnych centrów wzrostu krystalitów.



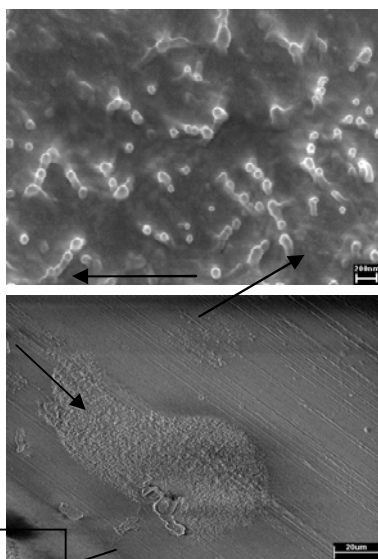
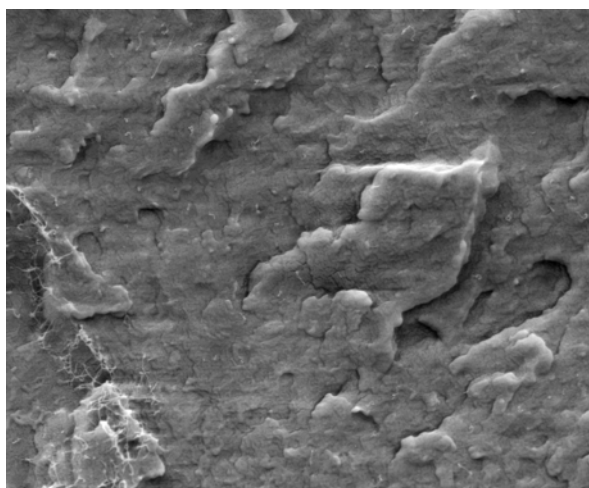
Rys. 3. Krzywe DMTA: moduł zachowawczy  $E'$ , tangens  $\delta$

Fig. 3. DMTA curves: dynamic modulus  $E'$ ,  $\tan \delta$

Dodatek CNT do polimeru ma również wpływ na jego właściwości dynamiczno-mechaniczne. Potwierdzają to badania DMTA (rys. 3). Obecność zarówno jedno-, jak i wielościennych nanorurek węglowych powoduje wzrost dynamicznego modułu sprężystości  $E'$  w niewielkim stopniu poniżej temperatury zeszklenia i wyraźniej powyżej  $T_g$ . Wynika to najpewniej ze zmiany ruchliwości molekularnej łańcuchów PBT w związku z obecnością nanonapełniacza. Z przebiegu krzywej tangensa  $\delta$  nie obserwuje się natomiast istotnego wpływu dodatków na wartość  $T_g$ .

Badania mikroskopowe nanokompozytów PBT/CNT wykazują dość jednorodny rozkład nanorurek węglowych w osnowie polimerowej (rys. 4). Można zaobserwować pojedyncze nanowłókienka wyciągnięte z materiału

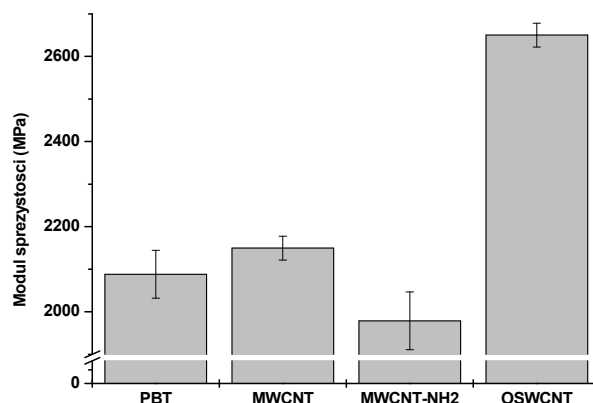
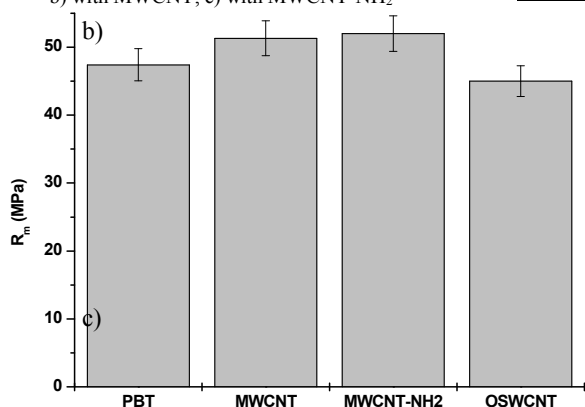
w trakcie wykonywania przełomu. Zdarza się jednak dostrzec miejsca o dużym stopniu splątania (aglomeracji) nanonapełniacza. Obecność takich skłębionych skupisk, tworzących swego rodzaju sieć, ma niebagatelne znaczenie z punktu widzenia tworzenia ścieżek przewodzenia. Z drugiej jednak strony istnieje obawa, iż takie splątane aglomeraty mogą, w procesie przygotowywania dyspersji CNT w butanodiolu, zamykać w sobie pewne ilości glikolu, który w trakcie syntezy nie przyreaguje z innymi substratami. W konsekwencji miejsca takie powodowałyby osłabianie materiału i obniżenie jego właściwości użytkowych.



a)

Rys. 4. Mikrografie SEM przełomów nanokompozytów PBT/CNT: a) z dodatkiem oSWCNT, b) z dodatkiem MWCNT, c) z dodatkiem MWCNT-NH<sub>2</sub>

Fig. 4. SEM micrographs of PBT/CNT nanocomposites: a) with oSWCNT, b) with MWCNT, c) with MWCNT-NH<sub>2</sub>



Rys. 5. Parametry wytrzymałościowe PBT i nanokompozytów PBT/CNT zawierających 0,2% wag. MWCNT, MWCNT-NH<sub>2</sub> i oSWCNT

Fig. 5. Mechanical properties of PBT and PBT/CNT nanocomposites containing 0.2% wt. MWCNT, MWCNT-NH<sub>2</sub> and oSWCNT

Właściwości mechaniczne nanokompozytów przy znacznym rozciąganiu zostały przedstawione na rysunku 5. W przypadku kompozytów zawierających MWCNT i MWCNT-NH<sub>2</sub> można stwierdzić, że nie ma w zasadzie zmian modułów sprężystości, wyraźnie natomiast obserwuje się wzrost modułu przy jednoczesnym spadku wytrzymałości na rozciąganie w przypadku dodatku oSWCNT. Aby próbować wytłumaczyć to zjawisko, należy zaznaczyć, iż proces polimerizacji kondensacyjnej wszystkich badanych nanokompozytów prowadzony był do osiągnięcia zakładanej lepkości układu (w określonej temperaturze), ocenianej na podstawie momentu obrotowego mieszadła. Jednościenne nanorurki węglowe ze względu na swoje rozmiary charakteryzują się bardziej rozwiniętą powierzchnią w stosunku do nanorurek wielościennych. Zatem powierzchnia graniczna między osnową polimerową a fazą rozproszoną jest większa, stąd wynikać może wzrost modułu. Z drugiej jednak strony to samo zjawisko powoduje wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej, a zatem w momencie zakończenia reakcji polimer zawierający oSWCNT mógł mieć niższy ciężar cząsteczkowy niż w przypadku dodatku MWCNT. Stąd wynikać może obniżenie wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do homopolimeru PBT.

## PODSUMOWANIE

Przedmiotem badań były nanokompozyty polimerowe, w których matrycę stanowił poli(tereftalan butylen), zawierający dodatki nanorurek węglowych: MWCNT, MWCNT-NH<sub>2</sub>, oSWCNT. Badane materiały zostały otrzymane metodą *in situ* przez wprowadzenie nanonapełniacza w polimer w trakcie jego syntezy. Badania struktury potwierdzają skuteczność zastosowanej metody z punktu widzenia jednorodności rozkładu fazy rozproszonej, należałoby jednak prowadzić dalsze badania nad metodą dyspergowania CNT w glikolu (być mo-

że przez wydłużenie czasu mieszania), aby wyeliminować obserwowane skłębienia nanonapełniacza. Badania DSC potwierdziły, iż dodatek wszystkich zastosowanych

typów CNT polepsza zdolność PBT do krystalizacji, a MWCNT wpływają na zwiększenie ilości fazy krystalicznej. Dodatek CNT wpływa również na wzrost dynamicznego modułu sprężystości, przy czym nie zaobserwowano zmiany temperatury zeszklenia w stosunku do nienapełnionego PBT. Badania wytrzymałości na rozciąganie wykazały niewielki wzrost naprężeń maksymalnych w przypadku dodatku wielościennych nanorurek i w zasadzie brak wpływu na zmianę modułu sprężystości. Wprowadzenie natomiast oSWCNT spowodowało istotny wzrost modułu.

Stosując w doświadczeniu dwa rodzaje nanorurek wielościennych (MWCNT i aminowane MWCNT), spodziewano się wyraźnych różnic w zmianach właściwości zeszytowanych materiałów, wynikających z obecności grup reaktywnych. Wyniki badań dla obydwu rodzajów CNT są jednak bardzo do siebie zbliżone. Nie ma też jednoznacznej oceny producenta co do stężenia grup aminowych w dostarczonym nanomateriale. Można zatem przypuszczać, iż stopień modyfikacji był niewystarczający, aby zwiększyć siłę oddziaływań na granicy osnowa-nanonapełniacz.

*Praca realizowana w ramach działalności Europejskiej Sieci Tematycznej „Carbon Nanotubes for Future Industrial Composites (CNT-NET)” i finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Informatyzacji na lata 2003-2005.*

## LITERATURA

- [1] Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Comp. Sci. Techn.* 2001, 60, 1899-1912.
- [2] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (eds.), *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application*, Topics Appl. Phys. 2001, 80.
- [3] Huczko A., *Nanorurki węglowe, czarne diamenty XXI wieku*, Wyd. BEL Studio, Warszawa 2004.
- [4] Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H., Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube epoxy composites, *Polymer* 2003, 44 (19), 5893.
- [5] Nogales, Broza G., Roslaniec Z., Schulte K., Sics I., Hsiao B.S., Sanz A., Garcia-Gutierrez M.C., Rueda D.R., Domingo C., Ezquerro T.A., Low percolation threshold in nanocomposites based on oxidized single wall carbon nanotubes and poly(butylenes terephthalate), *Macromolecules* 2004, 37, 7669-7672.
- [6] Królikowski W., Roslaniec Z., *Nanokompozyty polimerowe*, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 9, 3-15.
- [7] Lau K.T. et al., Micro-mechanical properties and morphological observation on fracture surfaces of carbon nanotube composites pre-treated at different temperatures, *Comp. Sci. Techn.* 2003, 63, 1161.
- [8] Gojny F.H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., Schulte K., *Chem. Phys. Lett.* 2003, 370, 820.
- [9] Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., Santucci S., Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites, *Comp. Sci. Techn.* 2003, 63, 1149.
- [10] Cooper et al., Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix, *Comp. Sci. Techn.* 2002, 62, 1105.
- [11] Poetschke P. et al., Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer* 2004, 45, 8863.
- [12] Meincke O. et al., Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene, *Polymer* 2004, 45, 739.
- [13] Jia Z. et al., Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites, *Mat. Sci. Eng.* 1999, A271, 395-400.
- [14] Roslaniec Z., Broza G., Schulte K., Nanocomposites based on multiblock polyester elastomers (PEE) and carbon nanotubes (CNT), *Comp. Inter.* 2003, 10, 195.
- [15] Cheng S.Z.D., Pan R., Wunderlich B., Thermal analysis of poly(butylene terephthalate) for heat capacity, rigid- amorphous content, and transition behaviour, *Macromol. Chem.* 1988, 189, 2443-2458.
- [16] Sandler J.K.W. et al., A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres, *Polymer* 2004, 45, 2001.
- [17] Lozano K., Barrera E.V., Nanofiber-reinforced thermoplastic composites I. Thermoanalytical and mechanical analyses, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 79(1), 125.

Recenzent  
Józef Koszkul