

Struktura i właściwości termiczne nanokompozytów ekspandowany grafit(EG)/poli(tereftalan etylenu)(PET)

Sandra PASZKIEWICZ – Instytut Inżynierii Materiałowej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin; Anna SZYMCZYK – Instytut Fizyki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin; Zdenko SPITALSKY – Zakład Teoretycznych i Stosowanych Badań Materiałów Polimerowych, Instytut Polimerów Słowackiej Akademii Nauk, Bratysława; Jaroslav MOSNACEK – Zakład Fotochemii Polimerów, Instytut Polimerów Słowackiej Akademii Nauk, Bratysława; Zbigniew ROSŁANIEC – Instytut Inżynierii Materiałowej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 1, 21-30

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania nanokompozytami polimerowymi, które stanowią stosunkowo nową grupę materiałów [1]. Nanokompozyty polimerowe otrzymywane są w wyniku modyfikacji tradycyjnych tworzyw poprzez zdyspergowanie w osnowie polimerowej napełniaczy o wymiarach kilku nanometrów. Są więc materiałami, które składają się z dwóch lub więcej faz (ciągłej z rozproszonej) o wyraźnych powierzchniach rozdziału, z których przynajmniej jeden składnik rozproszony charakteryzuje się co najmniej jednym wymiarem w skali nanometrycznej (10^{-9} m). [2] Przyjmuje się, że wymiar taki nie może przekraczać 200 nm, a wynosi zwykle znacznie mniej niż 100 nm. Jako nanonapełniacze stosowane są różne materiały, zarówno pod względem charakteru chemicznego (nieorganiczne, organiczne), struktury fizycznej (krystaliczne, amorficzne, wtrącenia gazowe -nanopianki), jak i kształtu cząstek (3D – „proszkowe”, 2D – płytkowe, 1D – liniowe).

Nanokompozyty z nanocząstkami wytwarza się metodą bezpośredniego mieszania w stanie stopionym, mieszania z polimerem w roztworze, mieszania z monomerem oraz polimeryzacji *in situ*. Polimeryzacja *in situ* polega na wprowadzeniu nanocząstek w trakcie wytwarzania nanokompozytu (syntezy polimeru). Nanocząstki dysperguje się w monomerze, który następnie wprowadzania do mieszania reakcyjnej [3]. Zaletą tej metody jest możliwość oddziaływania i tworzenia wiązań fizycznych lub chemicznych pomiędzy grupami funkcyjnymi monomeru, a grupami na powierzchni nanonapełniacza, co zapewnia lepszą dyspergowalność [4]. Zwiększająca się lepkość powstającego polimeru zapewnia tworzenie *in situ* odpowiednich oddziaływań interfazowych i stabilizację dyspersji. Właściwości nanokompozytów polimerowych zależą w istotny sposób nie tylko od rodzaju osnowy polimerowej i charakteru samego nanonapełniacza, ale także od stopnia rozdrobnienia nanocząstek i równomiernej dyspersji [5]. W przypadku osnowy z termoplastów, nanonapełniacz może wpływać na szybkość krystalizacji i stopień krystaliczności oraz charakter fazy krystalicznej [6].

Wprowadzenie do osnowy polimerowej nanonapełniacza, w zależności od jego rodzaju, ma na celu nadanie kompozytom odpowiednich/nowych właściwości mechanicznych, termicznych, elektrycznych, optycznych, barierowych i biologicznych [7 ÷ 9]. Znaczne polepszenie właściwości kompozytów zależy przede wszystkim od: rozmiaru i kształtu cząstek nanonapełniacza [10], powierzchni właściwej, stopnia rozwinięcia powierzchni, energii powierzchniowej oraz od sposobu przestannego rozmieszczenia nanocząstek matrycy polimerowej.

Od czasu odkrycia grafenu przez A. Geima i K. Novoselova w 2004 r., obserwuje się rosnące zainteresowanie wykorzystaniem go jako napełniacza materiałów polimerowych. Grafen jest 2-wymiarową warstwą o grubości jednego atomu złożoną z atomów węgla sp^2

tworzącą strukturę warstwową [1]. Układ grafenu charakteryzuje się bardzo dużą ruchliwością elektronów (duże przewodnictwo elektryczne) w temperaturze pokojowej ($2 \cdot 10^5$ cm²/Vs), bardzo dobrą przewodnością cieplną (ok. 5000 W/(m·K) oraz niezwykle wytrzymałością mechaniczną (o module sprężystości Younga do 1TPa i wytrzymałością 130GPa), ok. 100 razy większą niż stal, i jest najbardziej wytrzymałym dotychczas scharakteryzowanym materiałem [11]. Pojedyncza warstwa grafenu odznacza się ponadto bardzo dużą przewodnością elektryczną (do 6000 S/cm) [12], przy czym chiralność nie jest czynnikiem determinującym przewodnictwo, jak ma to miejsce w nanorurkach węglowych. Jest materiałem lekkim, prawie całkowicie przezroczystym (pochłania ok. 2% światła), o niezwykle dużej powierzchni właściwej (teoretycznie: 2630 m²/g) i jest nieprzepuszczalny dla gazów [13]. Grafen nie występuje w stanie wolnym, ze względu na jego nietrwałość i skłonność do tworzenia struktur trójwymiarowych (aglomeracja). Można go otrzymać wieloma metodami podzielonymi wg Kima na metody Top-Down i Bottom-Up [1], m.in.: CVD, wzrost epitaksjalny, termiczna eksfoliacja (ekspandowanie) a następnie redukcji GO (utlenionej formy grafenu), jak również metodami mikro-mechanicznymi [14], na przykład wychodząc z grafitu pirolitycznego można wyizolować struktury o grubości od jednej do kilku warstw grafenowych [14]. Omówione wyżej wyjątkowe właściwości grafenu tłumaczą wielkie zainteresowanie innowacyjnymi materiałami nanokompozytowymi z ich udziałem. Ich bardzo małe wymiary oraz duży współczynnik kształtu mogą prowadzić do polepszenia właściwości wielu użytkowych materiałów polimerowych.

Celem prowadzonych przez nas prac było ustalenie warunków otrzymywania nanokompozytów PET/EG podczas polikondensacji osnowy (*in situ*), opisanej pierwotnie dla kopoliestro-eterów [15] oraz nanokompozytów PBT/CNT [16], oraz zbadanie wpływu zawartości ekspandowanego grafenu na ich strukturę i właściwości termiczne.

Część doświadczalna

Materiały

Do syntezy poli(tereftalanu etylenu) (PET) wykorzystano następujące substraty: tereftalan dimetylu (DMT) (Sigma – Aldrich); etanodiol (ED) (Sigma – Aldrich), katalizatory: Aldrich, octan cynku (katalizator wymiany estrowej) $Zn(CH_3COO)_2$ (Sigma – Aldrich), trójtlenek antymonu – katalizator polikondensacji – Sb_2O_3 (Sigma – Aldrich); stabilizator termiczny Irganox 1010 (Ciba – Geigy, Szwajcaria). Ekspandowany grafit otrzymywano metodą termicznej ekspansji (Instytut Polimerów, Słowacka Akademia Nauk); średnia grubość aglomeratów po ekspandowaniu wynosiła 450-560nm. Wielkość płytek grafenowych wynosiła od 16μm do 46μm (99%). Przed dodaniem nanonapełniacza (ekspandowanego grafenu) do mieszaniny reakcyjnej połączono go z etanodiollem i poddano dyspersji w celu rozbicia aglomeratów i eksfoliacji.

Otrzymywanie nanokompozytów

Nanokompozyty PET/EG uzyskano metodą *in situ* w procesie syntezy PET w reaktorze polikondensacji (Autoclave Engineers, Pensylwania, USA) o pojemności 1000cm³. Proces prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie, w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w zakresie temperatury 160 ÷ 180°C, miała miejsce reakcja transestryfikacji tereftalanu dimetylu (DMT) z dodatkiem nanonapelnacza EG, który wstępnie zdyspergowano w etanodiolu przy użyciu mieszadła wysokoobrotowego (Ultra-Turax T 25) i dyspergatora ultradźwiękowego (Homogenizator HD 2200, Sonoplus). Do wykonywania dyspersji stosowano także myjkę ultradźwiękową (BANDELIN, Sonorex digitec), 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 prowadzonej w temperaturze do 275°C przy obrotach mieszadła 40 obr/min. Postęp reakcji polimeryzacji PET śledzono na podstawie obserwacji zmieniającej się lepkości mieszaniny reakcyjnej (polimeru), która była z kolei monitorowana na podstawie obserwacji zmiany wartości momentu obrotowego mieszadła w trakcie syntezy. Reakcję uważano za zakończoną, gdy lepkość w układzie wzrosła do 14 Pa.s. Otrzymany polimer/nanokompozyt wytłoczono z reaktora pod ciśnieniem azotu w postaci żyłki.

Metody badań

Stabilność termiczną i termooksydacyjną badanych nanokompozytów polimerowych oceniono metodą termogravimetrii (TGA 92-16.18 Setaram) stosując układ do mierzenia symultanicznego TG-DSC. Pomiar przeprowadzono w atmosferze utleniającej, tj. suchego, syntetycznego powietrza (N₂ : O₂ = 80 : 20% obj.) oraz w atmosferze argonu. Badania prowadzono przy szybkości ogrzewania 1°C/min w zakresie temperatur od 20 do 700°C. Pomiar przeprowadzono zgodnie z zasadami zawartymi w normie PN-EN ISO 11358:2004, a energię aktywacji wyznaczono metodą Freemana-Carrolla [17]:

$$\frac{dm}{dt} = k_0 c^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

gdzie: *m* jest rzędem reakcji, *E_a*- energią aktywacji, *c*- koncentracją molową substancji, *k₀*- czynnik przedeksponentialny, *R*- stałą gazową, *T*- temperaturą.

Pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono stosując różnicowy kalorymetr Q-100 (TA Instruments, USA, 2004) w cyklu: ogrzewanie – chłodzenie – ogrzewanie, przy szybkości ogrzewania i chłodzenia 10°C/min w zakresie temperatur 25 do 300°C, wyznaczono temperatury zeszczenia *T_g*, krystalizacji *T_c* i topnienia *T_t* oraz określono stopień krystaliczności badanych układów *X_c*. Stopień krystaliczności określono korzystając ze wzoru:

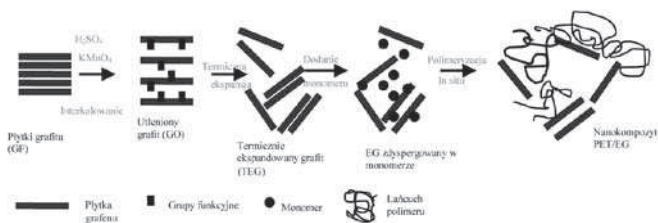
$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} 100\% \quad (2)$$

gdzie: *ΔH_m* – entalpia topnienia próbki materiału, J/g; *ΔH_m⁰* = 140,01 J/g – teoretyczna wartość entalpii dla 100% krystalicznego PET [18].

Strukturę nanocząstek i nanokompozytów obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy JEOL JSM 6100 SEM oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) (JEOL JEM-1200 EX Electron Microscope). Próbkę do badań SEM przygotowano w formie przelomów próbek chłodzonych w ciekłym azocie, następnie napyłono złotem.

Wyniki

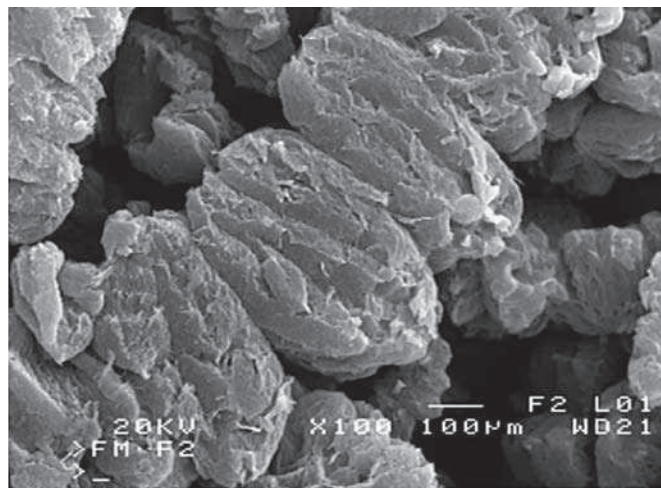
Nanopłytki węglowe (grafeny) uzyskane metodą ekspandowania grafitu i eksfoliacji w etanodiolu (ED) wprowadzono do poli(tereftalanu etyleny)(PET) podczas jego syntezy (*in situ*) w stanie stopionym. Schemat postępowania podano na Rysunku 1.



Rys. 1. Schemat otrzymywania nanokompozytów PET/EG metodą polikondensacji *in situ*

Sporządzone nanokompozyty PET/EG zawierały odpowiednio 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 i 0,4% wag. ekspandowanego grafitu. Dodatkowo, w celu porównania, syntezowano i przebadano PET niemodyfikowany uzyskany w analogiczny sposób jak nanokompozyty.

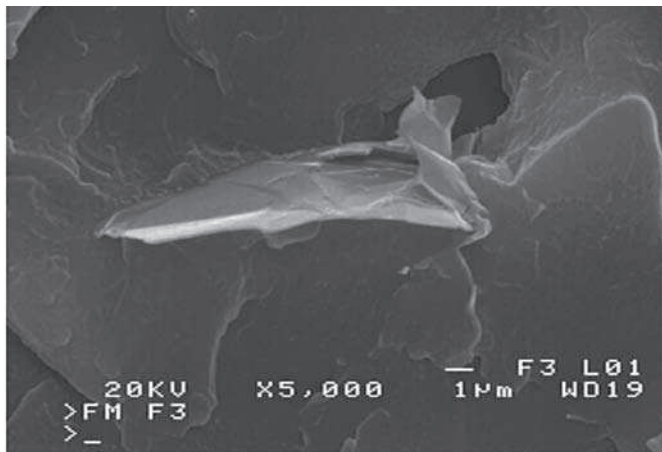
Efektywność ekspandowania grafitu zależy od jego stopnia utlenienia. Zastosowany w tej pracy ekspandowany grafit (EG) uzyskano z niezbyt utlenionego grafitu, stąd też wynikiem ekspandowania są pojedyncze płaszczyzny grafenowe oraz (w większości) paczki luźno związanych grafenów. Takie paczki (aglomeraty pierwotne) mają rozmiary ok. 200µm, co widać wyraźnie na fotografii SEM (Rys. 2).



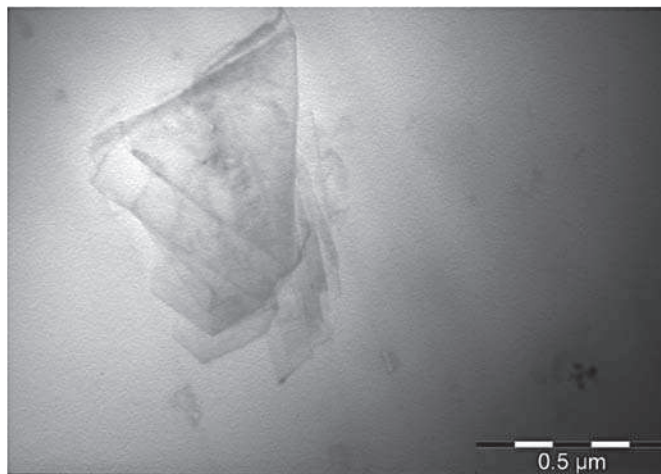
Rys. 2. Obraz SEM ekspandowanego grafitu

Są one jednak dość luźno powiązane ze sobą, co widać na fotografiach SEM (Rys. 3 i 4). Podczas dyspergowania EG w etanodiolu następuje ich dalsza eksfoliacja, jednak jej efektywność zależy od sposobu i czasu prowadzenia procesu. Wykorzystanie w tym celu sonikatora miało za zadanie rozbicie istniejących aglomeratów nanopłytek ekspandowanego grafitu, a siły ścinające mieszadła szybkoobrotowego – dystrybucję nanocząstek w całej objętości etanodiolu. W wyniku intensywnego mieszania następował wzrost temperatury układu, co obniżało jego lepkość i w efekcie ułatwiał dystrybucję. Czas mieszania ustalany był doświadczeniowo. Prowadzenie dyspergowania na przemian wysokoobrotowym mieszadłem ścinającym i sonikatorem palcowym o dużej mocy przez 30 min., jak we wcześniejszych pracach w odniesieniu do nanorurek węglowych [3, 16], nie było efektywne. W nanokompozycie występują wówczas agregaty o średnicy 100-400nm (Rys. 5). Dalsze dyspergowanie prowadzone w urządzeniu ultradźwiękowym małej mocy, ale przez 10-12 godz., prowadzi do znacznie lepszej eksfoliacji (Rys. 6). Rzadko występują wówczas w nanokompozycie paczki 2-3 grafenowe (Rys. 7).

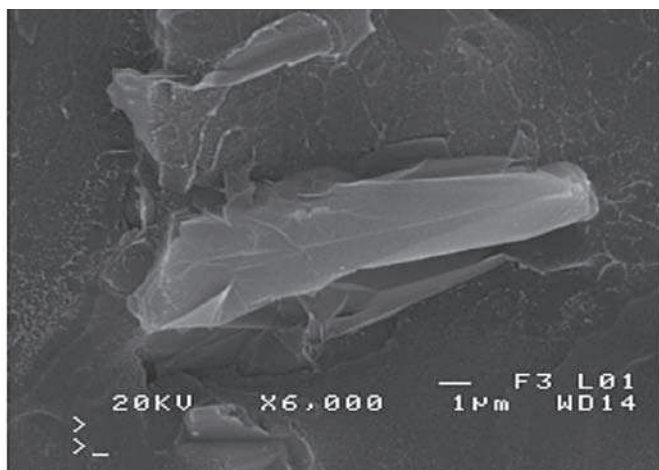
Proces syntezy polimeru prowadzony był w dwu etapach. Obecność w mieszaninie reakcyjnej ekspandowanego grafitu nie wpływała zasadniczo na przebieg wymiany estrowej, widoczny był natomiast wpływ na proces polikondensacji. Reakcja polikondensacji z udziałem GE była coraz wolniejsza, co stwierdzono na podstawie wolniejszego przyrostu lepkości układu (momentu obrotowego mieszadła) w ostatniej fazie syntezy.



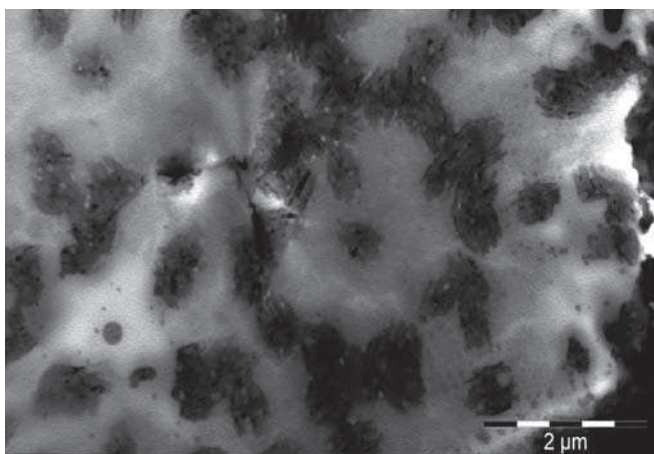
Rys. 3. Obraz SEM nanokompozytu PET/EG 0,05% wag.



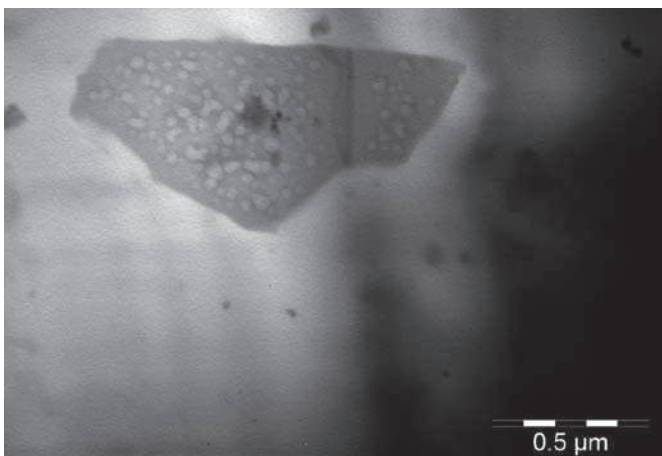
Rys. 7. Obraz TEM nanokompozytu PET/EG 0,1% wag.



Rys. 4. Obraz SEM nanokompozytu PET/EG 0,2% wag.

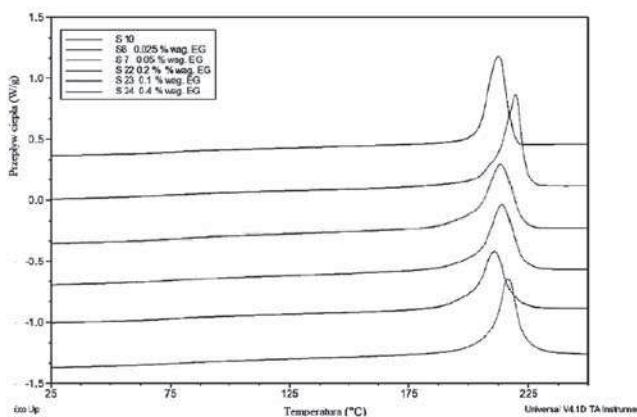


Rys. 5. Obraz TEM nanokompozytu PET/EG 0,2% wag.

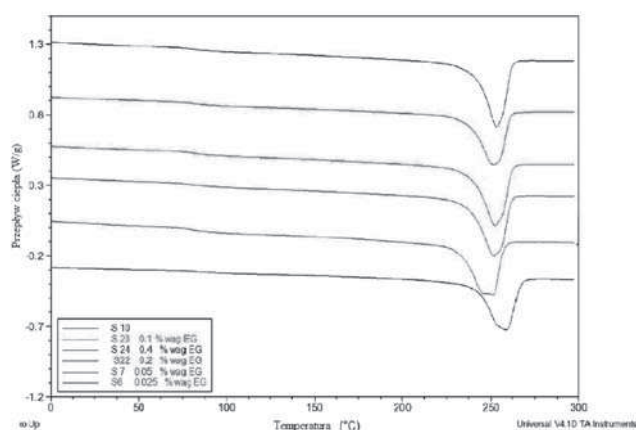


Rys. 6. Obraz TEM nanokompozytu PET/EG 0,05% wag.

Nanonapełniacze wpływają zazwyczaj na zdolność do krystalizacji polimerów semikrystalicznych [19÷23]. Rozłożone w osnowie polimerowej nanocząstki wspomagają zarodkowanie i wzrost krystalitów. W przypadku badanego tutaj układu nie stwierdzono wyraźnego wpływu nanocząstek na przemiany fizyczne w PET, lub są one bardzo małe. Tylko dla najwyższej zawartości EG w badanych nanokompozytach na osnowie PET można stwierdzić powtarzający się wzrost temperatury krystalizacji (T_c) i temperatury topnienia (T_m) (Rys. 8 i 9); zawartość EG nie wpływa istotnie na stopień krystaliczności PET, który mieści się w przedziale 34,4-36,1 (Tab. I). Wynika to być może z faktu, iż rozmiary pojedynczych nanopłytek ekspandowanego grafitu są poniżej wielkości krytycznej zarodków krystalizacji, w rezultacie czego nie mogą stanowić aktywnych centrów wzrostu krystalitów. To uzasadnia również brak zmian temperatury zeszczenia (T_g) semikrystalicznego PET, bez względu na zawartość ED.



Rys. 8. Termogramy DSC dla próbek PET i nanokompozytu PET/EG w trakcie chłodzenia



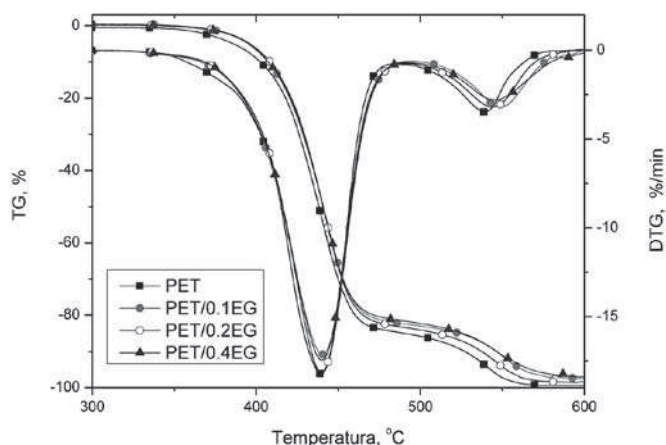
Rys. 9. Termogramy DSC dla próbek PET i nanokompozytu PET/EG w trakcie grzania

Tablica 1

Temperatury przemian fizycznych i stopień krystaliczności PET i nanokompozytów PET/EG

Symbol	T _g , °C	T _m , °C	T _c , °C	X _c , %
PET	85	257	214	36,1
PET/EG-0.025wt%	83	251	207	35,3
PET/EG-0.05wt%	83	253	210	36,1
PET/EG 0.1wt%	83	252	214	36,0
PET/EG 0.2wt%	83	252	217	34,4
PET/EG 0.4wt%	83	253	217	35,8

W istniejących publikacjach [24÷26] stwierdzono, że dodatek ekspandowanego grafitu do osnowy polimerowej (PVC, PLA) wpływa na poprawę stabilności termicznej, zarówno w atmosferze utleniającej, jak i w atmosferze obojętnej. Badania wpływu grafenu na właściwości termiczne PET wykazały, że już udział 0,025% grafenu wpływa na podwyższenie odporności termo-oksydacyjnej nanokompozytów (Rys. 10). Oczywiście w atmosferze obojętnej proces degradacji zachodził w temperaturze o ok. 20°C wyższej niż w atmosferze utleniającej. Najwyższą temperaturę 2% ubytku masy w atmosferze obojętnej charakteryzował się nanokompozyt o zawartości 0,1% wag. grafenu. Jednak różnice pomiędzy temperaturami odpowiadającym 2, 10 i 50% ubytku masy i temperatury maksimum szybkości ubytku masy dla otrzymanych nanokompozytów PET/EG oraz niemodyfikowanego PET na poziomie 3-5°C, mieszczą się w granicy błędów pomiarowych. Wartość energii aktywacji (E_a) dla nanokompozytów PET/EG wzrastała wraz ze zwiększającym się udziałem ekspandowanego grafitu, zarówno gdy pomiar przeprowadzony był w atmosferze utleniającej, jak i w argonie. Wartości E_a dla pomiaru przeprowadzonego w powietrzu wahały się w przedziale 247-268 kJ/mol, natomiast dla pomiaru przeprowadzonego w argonie, wartości te były z przedziału 304-318 kJ/mol. Wyniki badań przeprowadzonych w atmosferze utleniającej oraz w argonie zostały przedstawione w Tablicy 2.



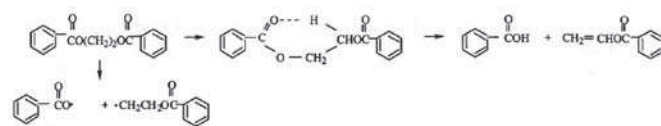
Rys. 10. Ubytek masy i pochodna ubytku masy w funkcji temperatury dla nanokompozytów PET/EG w powietrzu przy szybkości ogrzewania 10°C/min

Tablica 2

Temperatury odpowiadające 2, 10 i 50% ubytku masy, energia aktywacji oraz temperatura maksimum szybkości ubytku masy dla otrzymanych nanokompozytów w atmosferze utleniającej i w argonie

Symbol	T _{2%} , °C	T _{10%} , °C	T _{50%} , °C	E _a , kJ/mol	T _{DTG1} , °C	T _{DTG2} , °C
Pomiar przeprowadzony w atmosferze utleniającej						
PET	366	402	438	257,07	440	539
PET/EG 0.1	382	408	441	247,02	440	545
PET/EG 0.2	381	407	441	255,25	441	549
PET/EG 0.4	381	407	441	268,34	441	545
Pomiar przeprowadzony w argonie						
PET	387	413	442	313,53	441	-
PET/EG 0.1	400	418	444	304,30	442	-
PET/EG 0.2	395	415	443	316,36	441	-
PET/EG 0.4	389	389	414	318,32	441	-

W atmosferze utleniającej i obojętnej w procesie termicznej degradacji, nanokompozyty PET/EG wykazywały poprawę stabilności termicznej. W atmosferze obojętnej proces degradacji nie zależał od udziału EG. Można zatem przyjąć, że mechanizm stabilizacji termo-oksydacyjnej PET przez grafeny związany jest z anihilacją wolnych rodników przez płaszczyzny węglowe. Prawdopodobny mechanizm termicznej degradacji PET jest reakcją wolnorodnikową. Udowodniono to wcześniej [27÷29] analizując proces na związkach modelowych (Rys. 11). Zjawisko poprawy stabilności zostało również zaobserwowane dla kompozytów z nanorurkami węglowymi. A więc można przyjąć, że mechanizm zwiększenia stabilności PET wynika z przeniesienia wolnych rodników na płaszczyzny węglowe i ich dezaktywacji. Ekspandowany grafit spełnia zatem rolę przeciwutleniacza działającego w podwyższonych temperaturach.



Rys. 11. Mechanizm termicznej degradacji PET [28]

To właśnie dlatego temperatura 2% ubytku masy nanokompozytów z zawartością ekspandowanego grafitu 0,1; 0,2 i 0,4% wag. była wyraźnie wyższa niż dla PET bez nanocząstek węglowych.

Wnioski

Przedmiotem badań były nanokompozyty polimerowe, w których osnowę stanowił poli(tereftalan etylenu), a nanonapełniaczem

cząstki ekspandowanego grafitu. Metoda dyspergowania EG w etanodiolu, a następnie utrzymanie tej dyspersji podczas syntezy PET, to dobry sposób uzyskiwania nanokompozytów PET/EG. Badane materiały zostały przygotowane metodą *in situ* przez wprowadzenie nanonapełniacza do polimeru w trakcie syntezy. Badania struktury potwierdzają skuteczność zastosowanej metody z punktu widzenia jednorodności rozkładu fazy rozproszonej, jednak aby wyeliminować obserwowane aglomeraty nanonapełniaczy, należałoby prowadzić dalsze badania nad sposobem dyspergowania ekspandowanego grafitu w glikolu.

Badania DSC wykazują, że dodatek ekspandowanego grafitu nie ma wpływu na temperaturę topnienia ani na temperaturę zeszklenia PET. Temperatury te dla wszystkich próbek były bardzo zbliżone. Ponadto stwierdzono, że dodatek nanonapełniacza nie wpływa na temperaturę krystalizacji, ani na stopień krystaliczności PET. W atmosferze utleniającej i obojętnej w procesie termicznej degradacji, nanokompozyty PET/EG wykazywały poprawę stabilności termicznej. Mechanizm stabilizacji PET przez grafeny związany jest z przeniesieniem wolnych rodników na płaszczyzny węglowe. Dla 2% ubytku masy nanokompozytu z zawartością ekspandowanego grafitu już powyżej 0,1% wag. charakteryzowały się większą stabilnością termo-oksydacyjną.

Praca realizowana w ramach Projektu badawczego własnego nr NCN N N507 218340.

Literatura

- Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W.: *Macromolecules* 2010, **43**, 6515-6530.
- Królikowski W., Roslaniec Z.: *Composites* 2004, **4**, 3-16.
- Roslaniec Z., Broza G., Schulze K.: *Composite Interfaces* 2003, **10**, 95-102.
- Skórczewska K., Chmielewska D., Piszczek K., Tomaszewska J., Sterzyński T., *CHEMIK* 2011, **65**, 4, 337-342.
- Janik J., Piesowicz E., Roslaniec Z., Jesionowski T., Bula K.: *Przemysł Chemiczny* 90/10 (2011).
- Wang Y., Shen C., Chen J.: *Polimer* 2003, **35**, 884.
- Huang J.: *C. Adv. Polym. Technol.* 2002, **21**, 299-313.
- Monitruzzaman M., Winey K.I.: *Macromolecules* 2006, **39**, 5194-5205.
- Okamoto M.: *Polymer/Clay Nanocomposites*; American Scientific Publisher: Stevenson Ranch. CA. 2004; vol.4.
- Geim A.K.: *Nanosci. Lett.* 2007, **6**, 183-191.
- Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J.: *J. Science* 2008, **321**, 385-388.
- Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E.: *Nature Nanotechnol.* 2008, **3**, 902-907.
- Bunch J.S., Verbridge S.S., Alden J.S.: *Nano Lett.* 2008, **8**, 2458-2462.
- Geim A.K., Novoselov K.S., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Firsov A., *Science* 2004, **306**, 666-669.
- Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N.: *Nature Nanotechnol.* 2008, **3**, 563-568.
- Kwiatkowska M., Broza G., Męćfel J., Sterzyński T., Roslaniec Z.: *Composites* 2005, **5**, 2 99-104.
- Freeman E.S., Carroll B.: *J. Phys. Chem.* 1958, **62**, 4, 394-397.
- Wunderlich B.: *Macromolecular Physics. Vol. 3. Crystal Melting.* Academic Press. New York. NY. 1980.
- Krikorian V., Kochan D.J.: *Macromolecules* 2005, **38**, 6520-6527.
- Hu X., An H., Li Z., Yang L.: *Macromolecules* 2009, **42**, 3215-3218.
- Zhang J., Tsuji H., Noda I., Ozaki Y.: *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 11514-11520.
- Zhang J., Tsuji H., Noda I., Ozaki Y.: *Macromolecules* 2004, **37**, 6433-6439.
- Zhang J., Duan Y., Sato H., Tsuji H., Noda I., Yan S.K., Ozaki Y.: *Macromolecules* 2005, **38**, 8012-8021.
- Abdala M., Dean D., Robinson P., Nyairo E.: *Polimer* 2008, **49**, 3310 H.
- Zhao, Man Yao Q. Chen, D. Wang, L. Wan: *Surface Science* 2010, **604**, 23-24, Pages 2091-2097.
- Vadukumpully S., Jinu P., Narahari M., Suresh V.: *Carbon* **49**, 1, 198-205.
- X. Tang, W. Li, Z. Yu, M. A. Rafiee, J. Rafiee, F. Yavari, N. Koratkar: *Carbon* 2011, **49**, 4, 1258-1265.
- Botelho G. et al: *Polymer Degrad. And Stability* 2001, **74**, 39-48.
- Yuan X et al.: *Polymer Degrad. And Stability* 2008, **93**, 466-475.
- Holland B.J., Haj J.N.: *Polymer* 2002, **43**, 1835-1847.

Mgr inż. Sandra PASZKIEWICZ w 2009 r. ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, a w 2010 r. ukończyła drugi kierunek na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Od 2009 r. jest doktorantką w Zakładzie Tworzyw Polimerowych, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, ZUT. Tematyka naukowa: nanokompozyty polimerowe zawierających nanorurki węglowe i grafeny oraz hybrydowe nanokompozyty polimerowe. Autor do korespondencji: e-mail: sandra.paszkievicz@zut.edu.pl

Dr inż. Anna SZYMCZYK w 1994 r. ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, obecnie Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Od 2002 r. jest zatrudniona na stanowisku adiunkta w Instytucie Fizyki, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, ZUT. Tytuł doktora nauk technicznych otrzymała w 1999 r. na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Specjalność – chemia i technologia polimerów.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew ROSŁANIEC w 1969 r. ukończył studia na Politechnice Szczecińskiej, obecnie Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Jest kierownikiem Zakładu Tworzyw Polimerowych w Instytucie Inżynierii Materiałowej i dyrektorem tego Instytutu na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki. Specjalność: badania reaktywnych układów polimerowych, elastomerów termoplastycznych i nanokompozytów polimerowych zawierających nanorurki węglowe i grafeny.

PhD Zdenko SPITALSKY w 1998 r. ukończył studia na Comenius University, na Wydziale Nauk Przyrodniczych, Katedrze Chemii Organicznej o specjalności chemia organiczna. Otrzymał tytuł doktora nauk technicznych w zakresie chemii makromolekularnej w 2002 r. w Instytucie Polimerów Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie. Zainteresowania naukowe: modelowanie molekularne (np.: mechanika molekularna, analiza konformacyjna, rozciąganie łańcuchów w amorficznej interlamelarniej fazie), chemiczna modyfikacja i degradacja biopolimerów, właściwości mechaniczne polimerów semikrystalicznych, biopolimery.

Dr inż. Jaroslav MOSNACEK w 1998 r. ukończył studia na Comenius University, na Wydziale Nauk Przyrodniczych, Katedrze Chemii Organicznej o specjalności chemia organiczna. Otrzymał tytuł doktora nauk technicznych w zakresie chemii makromolekularnej w 2002 r. w Instytucie Polimerów Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie. Był laureatem nagrody w 2004 r. za „Przygotowanie związków fotoreaktywnych, monomerów i polimerów, oraz modyfikacje i stabilizacje polimerów”. Jego obecne zainteresowania naukowe koncentrują się na syntezie związków organicznych w chemii i fizyce polimerów, jak i syntezie, modyfikacji i stabilizacji polimerów. Prowadzi również badania nad fotostabilnością i fotomodyfikacją polimerów (fotodegradacja, photografting, fotochemii powierzchni) przy użyciu światłoczułych związków. Jest autorem i współautorem 16 publikacji w recenzowanych czasopismach oraz posiada 1 zgłoszenie patentowe w Słowacji.