

Nanocompuestos poliméricos semiconductores de PET/MWCNT: preparación y caracterización

V. J. Cruz-Delgado, M. E. Esparza-Juárez, B. L. España-Sánchez, M. T. Rodríguez-Hernández, C. A. Ávila-Orta*
*Centro de Investigación en Química Aplicada,
 Blvd. Enrique Reyna # 140, 25253, Saltillo Coah. México*

F. J. Medellín-Rodríguez
*CIEP/FCQ Universidad Autónoma de San Luis Potosí
 Salvador Nava # 6, Zona Universitaria, 78210, San Luis Potosí, SLP. México*
 (Recibido: 10 de febrero de 2007; Aceptado: 11 de mayo de 2007)

En este trabajo se reporta la preparación y caracterización de un nanocompuesto polimérico semiconductor de Polietileno Tereftalato (PET) conteniendo 1 y 2% en peso de Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWCNT) sin modificar (MWCNT) y modificados mediante plasma de etilenglicol (MWCNT-OH). La presencia del grupo funcional hidroxilo (-OH) enlazado a la superficie del nanotubo por acción del plasma fue determinada por espectroscopía infrarroja. Empleando microscopía electrónica de barrido fue posible observar los MWCNT y MWCNT-OH en la matriz de PET comprobando que la modificación superficial favorece la dispersión y adhesión con el polímero. Por medio de calorimetría diferencial de barrido se determinó que la temperatura de cristalización fue incrementada con la presencia de los MWCNT y sugiere la capacidad de utilizarse como agentes de nucleación. La morfología desarrollada durante la cristalización no-isotérmica de los nanocompuestos fue estudiada mediante un análisis de Ozawa, observándose un crecimiento confinado a 2 dimensiones. Con la incorporación de 2 % de MWCNT el nanocompuesto presenta conductividad eléctrica de 2.48×10^{-4} (S/cm), similar a la de los materiales semiconductores.

Palabras clave: MWCNT; Funcionalización; Plasma; Nanocompuestos

In this report we discuss the preparation and characterization of semi-conducting polymer nanocomposites of polyethylene terephthalate (PET), containing in weight 1% and 2% multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), unmodified (MWCNT) and modified by means of ethylene glycol plasma (MWCNT-OH). We identified by infrared spectroscopy the presence of a functional group of hydroxide (-OH) connected to the surface of the nanotube by action of the plasma. By using scanning electronic microscopy, we observed and verified that the dispersion and adhesion to the polymers MWCNT and MWCNT-OH in the PET matrix was improved by superficial modification.

We determined by means of differential scanning calorimeter that the increase in the temperature of crystallization in presence of MWCNT suggests its capacity to be used as a nucleation agent. The morphology developed during the non-isothermal crystallization of the nanocomposites was studied by means of Ozawa analysis. We observed a confined growth in 2 dimensions and, with the incorporation of MWCNT 2 %, the nanocomposite presents electrical conductivity of 2.48×10^{-4} (S/cm), similar to other semi-conducting materials.

Keywords: MWCNT; Functionalization; Plasma; Nanocomposites

1. Introducción

Los nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes, CNT) están compuestos por átomos de carbono con una hibridación sp^2 y presentan una estructura cilíndrica cuyo diámetro externo oscila entre 1 – 50 nm, la cual puede consistir de una (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNT) o varias capas (Multiple Wall Carbon Nanotubes, MWCNT) tal como fue evidenciado por Iijima en 1991 [1]. A partir de entonces, se han realizado grandes esfuerzos para comprender la naturaleza y propiedades que presentan estas nuevas estructuras unidimensionales. En el área de los materiales, se han empleado con éxito como agentes de reforzamiento en diversas matrices tales como metales, cerámicos y polímeros, donde los materiales obtenidos han sido llamados nanocompuestos. La incorporación de cantidades menores al 5% en peso de CNT ha permitido mejorar diversas propiedades en polímeros, tales como la resistencia mecánica, la resistencia a la degradación

térmica y, por último, los materiales obtenidos han mostrado una menor resistencia al flujo de electricidad y el calor. No obstante, lograr que las propiedades anteriormente señaladas se vean incrementadas en un nanocompuesto polimérico requiere de dos factores clave: la dispersión de los CNT y su integración con la matriz. Para lograr una dispersión homogénea de CNT en diversos polímeros, se ha recurrido a la aplicación de altos esfuerzos de corte durante el mezclado en el fundido así como al empleo de ultrasonido durante el mezclado en solución. Sin embargo, estos procedimientos pueden fragmentar a los CNT reduciendo su potencial como agentes de reforzamiento [2]. Con el fin de incrementar la integración con la matriz, se ha llevado a cabo la modificación superficial de los CNT mediante ácidos concentrados y el

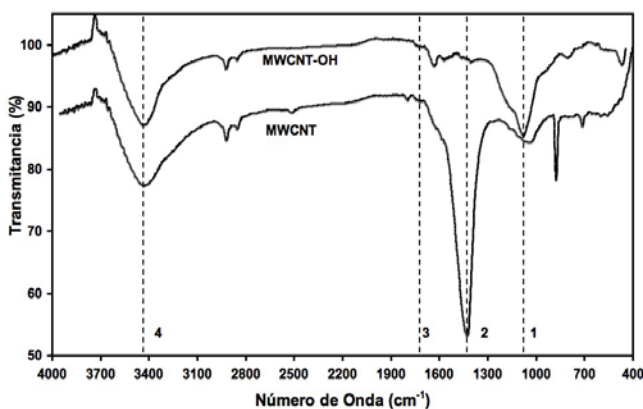


Figura 1. Espectro de FTIR para las muestras de MWCNT antes y después del tratamiento con plasma de etilén glicol.

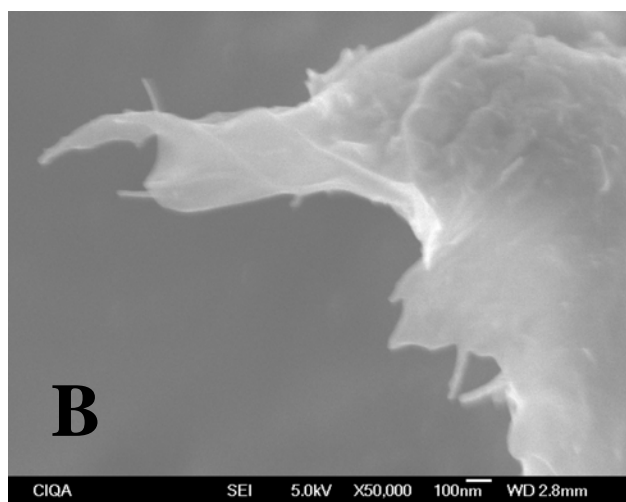
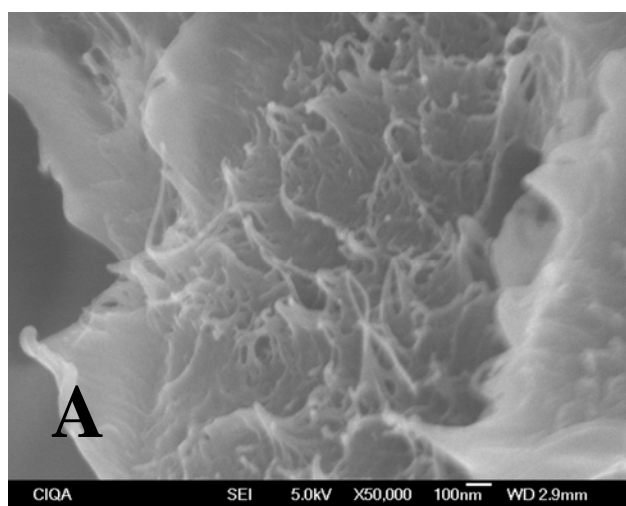


Figura 2. Micrografías de SEM correspondientes a las muestras de PET con 2% en peso de MWCNT (A) y MWCNT-OH (B).

uso de agentes oxidantes fuertes como el HNO_3 , KMnO_4 o RuO_4 . Estos tratamientos generalmente conducen a la reducción de tamaño de las nanoestructuras y en el caso extremo a la destrucción de éstas [3] sin que se pueda tener un control adecuado sobre el tipo de grupo funcional que se enlaza de manera covalente o no-covalente en la superficie [4]. Recientemente, se ha propuesto el empleo de métodos menos severos para la incorporación de grupos funcionales en la superficie de CNT, donde uno de los métodos más prometedores es el empleo de plasma [5,6]. Este procedimiento ha demostrado ser efectivo para modificar superficialmente diversas nanoestructuras además de ser una técnica versátil ya que se puede tener control del grupo funcional que se enlazará en la superficie del nanotubo.

En este trabajo se propone modificar la superficie de MWCNT enlazando grupos hidroxilo (-OH) mediante plasma de etilén glicol, donde el producto de este procedimiento se denominará MWCNT-OH. Lo anterior con el fin de incrementar la compatibilidad de los nanotubos con una matriz de Polietilén tereftalato (polyethylene terephthalate, PET). Además, de estudiar como afecta la presencia de nanotubos con y sin modificación durante la cristalización no-isotérmica, el modo de nucleación, dispersión y propiedades eléctricas de un nanocompuesto con 1 y 2% en peso de MWCNT.

2. Desarrollo Experimental

Los MWCNT empleados en este trabajo fueron obtenidos mediante la técnica de depositación química de vapor (Chemical Vapor Deposition CVD) y comprados a NanoLab Inc., USA, poseen un diámetro externo promedio de 30 nm, una longitud de 1-5 μm y pureza del 95 %, según datos del proveedor. El etilén glicol fue comprado a Sigma-Aldrich, [Cat. 107-21-1] con una pureza de 99.8%, el PET fue proporcionado por AKRA-Polyester de México y posee un peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) de 50 000 g/g-mol y una polidispersidad de 2.6.

2.1 Funcionalización

La modificación superficial de los MWCNT fue llevada a cabo en un reactor de plasma acoplado con un generador de radiofrecuencia de 13.56 MHz. Las condiciones para modificar las nanoestructuras fueron las siguientes: 10 W de potencia, 60 minutos de exposición, presión de operación de 0.02 mBar, se empleó agitación neumática para homogeneizar la muestra a la exposición del plasma [7]. Las muestras obtenidas mediante este procedimiento son denominadas como MWCNT-OH y aquellas que no recibieron este tratamiento son denominadas MWCNT de aquí en adelante.

2.2 Preparación del Nanocompuesto

El procedimiento consistió en el secado de los materiales en una estufa de vacío a una temperatura de 100 °C durante 3 horas. Las cantidades correspondientes de PET/MWCNT

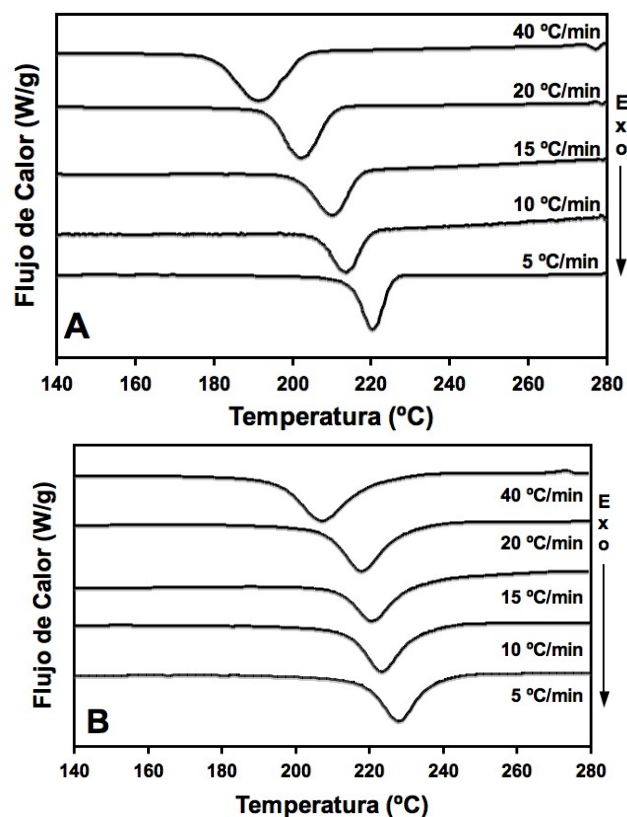


Figura 3. Curvas de enfriamiento a diferentes velocidades para PET homopolímero (A) y PET con 2% en peso de MWCNT-OH (B).

y PET/MWCNT-OH se colocaron en un tubo de ensaye de 50 ml, se agitaron vigorosamente para obtener una mezcla uniforme la cual fue alimentada a un mini extrusor de laboratorio Dynisco modelo LME-120 operado a una temperatura de 280 °C en la cámara de mezclado y de 270 °C en el dado, con un tiempo de residencia de 45 segundos y una velocidad de 30 rpm. Para fines de comparación, una muestra de homopolímero de PET sin nanotubos fue procesada y caracterizada bajo las mismas condiciones.

2.3. Caracterización

La presencia de grupos funcionales en los MWCNT antes y después del tratamiento con plasma de etilen glicol fue analizada mediante un espectrómetro de infrarrojo (Fourier Transform Infra Red, FTIR) marca Nicolet modelo 550 con una resolución de 4 cm^{-1} y 30 barridos para cada muestra, las muestras fueron analizadas en pastilla de KBr. La dispersión de los MWCNT y MWCNT-OH en la matriz de PET, fue analizada empleando un microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) marca JEOL modelo JSM-7401F con una aceleración de voltaje de 5 kV y una magnificación de 50,000X, las muestras fueron fracturadas criogénicamente y recubiertas con Au/Pd. La morfología de crecimiento cristalino y la velocidad de cristalización no-isotérmica fue determinada

mediante un análisis de Ozawa (ver Sección 2.4) en curvas de cristalización no-isotérmica. Estas fueron obtenidas mediante calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry, DSC) en un calorímetro Perkin-Elmer modelo DSC-7. Las velocidades de enfriamiento utilizadas fueron de 5, 10, 15, 20 y 40 °C/min. El calorímetro fue calibrado previamente con estándares de Indio y Plomo, y se emplearon aproximadamente 7.5 mg de muestra para cada análisis. Las mediciones de resistividad eléctrica volumétrica (R_v) en dos puntos fueron llevadas a cabo de acuerdo con el método de Cabot (ASTM D-4496) empleando un electrómetro Keithley modelo 2400, se realizaron 4 mediciones para cada muestra y se reporta el valor promedio. Finalmente, las mediciones de resistividad volumétrica posteriormente fueron convertidas a conductividad eléctrica mediante la relación $\sigma = 1/R_v$.

2.4 Análisis de Morfología (Ozawa)

La cristalización de un polímero a una velocidad de enfriamiento constante, es originada a partir de núcleos que crecen en tres dimensiones (esferas) con una velocidad de crecimiento radial constante a una temperatura dada. A partir de estas consideraciones, Ozawa [8] derivó una ecuación para la cristalización no-isotérmica en la masa dada por la siguiente ecuación:

$$\theta(T) = 1 - \exp\left[\frac{-K(T)}{|\phi|^n}\right] \quad (1)$$

donde n es el exponente de Avrami [9], el cual proporciona información sobre la morfología de crecimiento cristalino, $K(T)$ es la constante de velocidad de cristalización para cualquier velocidad de enfriamiento, $\theta(T)$ es la fracción cristalina a una determinada temperatura y ϕ es la velocidad de enfriamiento. La ecuación 1, permite determinar el exponente de Avrami en términos de la velocidad de enfriamiento y la fracción de material cristalizado. La forma lineal de la ecuación 1 está dada por:

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \theta(T))] = \text{Ln}\left[K(T) + n \text{Ln}\left[\frac{1}{\phi}\right]\right] \quad (2)$$

el empleo de esta ecuación requiere valores de cristalinidad relativa comprendidos entre 5 y 95% a una temperatura dada, para diferentes velocidades de enfriamiento. El valor de n se obtiene de la pendiente mientras que $K(T)$ se obtiene de la intercepción con la ordenada en un gráfico de $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \theta(T))]$ vs $\text{Ln}[1/\phi]$.

3. Resultados y Discusión

3.1 Funcionalización

Con la finalidad de evidenciar los grupos funcionales presentes en los MWCNT antes y después del tratamiento con plasma de etilen glicol, las muestras fueron analizadas mediante FTIR. En la Figura 1 se muestra el espectro de FTIR para la muestra de MWCNT, en donde se analizan cuatro bandas principales. La banda (1) ubicada en los 1010 cm^{-1} ha sido asociada con el estiramiento C-O para un

alcohol primario, la banda (2) ubicada en los 1440 cm^{-1} ha sido asociada con impurezas (carbón amorfo) y fragmentos de hidrocarburos como los empleados durante la síntesis, los cuales se considera que están fisisorbidos a la estructura del CNT [12]. Por otro lado, la banda (3) localizada en 1725 cm^{-1} ha sido asociada con el estiramiento del grupo funcional carbonilo C=O y la banda (4) ubicada en los 3450 cm^{-1} está asociada con el estiramiento O-H para un alcohol primario. Después del tratamiento con plasma de etilen glicol los MWCNT-OH muestran un ligero desplazamiento para la banda (1) ubicada ahora en los 1080 cm^{-1} así como un notable incremento de la intensidad de la señal asociada con el grupo funcional hidroxilo, también puede apreciarse una banda no resuelta (hombro) en los 1170 cm^{-1} la cual ha sido asociada con el estiramiento C-C del grupo funcional hidroxilo [10]. Para la banda (2), se observa una disminución casi total, lo cual sugiere que el plasma fue capaz de remover impurezas de la superficie del MWCNT mediante un proceso de remoción-erosión [11]. La banda (3) no sufre alguna modificación por acción del plasma y lo mismo sucede con la banda (4). Una interpretación similar ha sido propuesta para la funcionalización de MWCNT con ácidos carboxílicos [2, 3, 12] y grupos alcohólicos [10].

3.2 Dispersión

La dispersión de los MWCNT y MWCNT-OH en la matriz de PET fue observada mediante SEM. En la Figura 2 se muestran las micrografías correspondientes a las muestras de PET con 2% en peso de MWCNT (A) y MWCNT-OH (B). De acuerdo con estos resultados, cuando los MWCNT no poseen ningún tratamiento superficial la dispersión dentro de la matriz de PET es baja, por lo que es posible observar una zona con gran contenido de CNT lo cual revela la falta de afinidad entre éstos y la matriz polimérica. En el caso de los MWCNT-OH se puede observar que se mejoró la dispersión dentro del polímero debido principalmente a la presencia de grupos funcionales de tipo hidroxilo (-OH) que se encuentran distribuidos en la superficie de los CNT ya que estos grupos polares previenen la aglomeración de los nanotubos durante el mezclado en el fundido además de incrementar la adhesión con el polímero. Se considera que estos grupos funcionales son compatibles con la matriz de PET y que pueden interactuar con los grupos éster e hidroxilo que presenta el polímero en toda su estructura. Lo cual indica que la incorporación de CNT con grupos funcionales similares a los que posee el polímero, conduce a una mejor dispersión y que además se puede conseguir la unión covalente entre ellos permitiendo obtener un nanocompuesto polimérico híbrido [13].

3.3 Cristalización no-isotérmica

La cristalización no-isotérmica involucra una transformación de fase entre el estado líquido y el sólido, presente en el procesamiento de plásticos como moldeo por

inyección, extrusión, hilado, soplado, etc. Para analizar la cinética de cristalización en la masa se han propuesto diversas metodologías, una de las más aceptadas implica el seguimiento de las exotermas de cristalización como función de la velocidad de enfriamiento constante mediante DSC [8,9]. En la Figura 3 se muestran las curvas de enfriamiento a diferentes velocidades para PET (A) y PET/MWCNT-OH 2% (B). En ambos casos, conforme la velocidad de enfriamiento se incrementa la temperatura de cristalización se desplaza hacia temperaturas más bajas. Por otro lado, en el caso del homopolímero (Figura 3a) puede apreciarse que la curva de cristalización se ensancha como consecuencia del incremento en la velocidad, este fenómeno ha sido atribuido al crecimiento de estructuras cristalinas/amorfos desordenadas mientras que, cuando la velocidad de enfriamiento es baja, el material tiene oportunidad de acomodarse ordenadamente y formar estructuras con un perfeccionamiento cristalino mayor [9]. Sin embargo, este no es el caso del PET/MWCNT-OH 2% (Figura 3b), en donde la curva de cristalización no se ensancha. Además, al comparar el comportamiento en la cristalización de ambas muestras a una misma velocidad de enfriamiento, se puede observar que la presencia de los MWCNT provoca que la cristalización se presente en temperaturas más altas lo cual ha sido asociado con la habilidad que tienen los CNT de actuar como sitios de nucleación debido a la gran área superficial que presentan [14].

3.4 Análisis de Morfología (Ozawa)

El análisis morfológico de los nanocompuestos y del homopolímero fue llevado a cabo mediante el procedimiento descrito por Ozawa [8]. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Se puede observar que a una temperatura determinada en este caso $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, el índice de Avrami [9] n para el homopolímero es mayor a 3 lo que indica que el material tiene posibilidad de crecimiento en 3 dimensiones (como en el caso de una esfera) debido a que no tiene impedimento para el crecimiento libre y presenta además un modo de nucleación heterogéneo con una constante de nucleación alta, mientras que para los nanocompuestos a una temperatura de $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ el valor del índice oscila entre uno (crecimiento en una dimensión) y dos (crecimiento en dos dimensiones como un disco). Por ejemplo, para el PET/MWCNT la adición de 1% de MWCNT confina el crecimiento a dos dimensiones, con un modo de crecimiento similar al de un disco, mientras que la adición de 2% de MWCNT limita aún más el crecimiento, provocando que la geometría de crecimiento sea intermedia entre discos y cilindros, lo anterior concuerda con los resultados obtenidos para la constante de nucleación $K(T)$ cuyo valor disminuye conforme se incrementa el contenido de CNT. Este crecimiento confinado se debe a la gran cantidad de CNT presentes en la muestra y que compiten por material cristalizabile ya que como se indicó anteriormente pueden actuar como agentes de nucleación. Li et al [14], argumentan que la disminución en el índice n

Tabla 1. Parámetros del análisis de Ozawa y conductividad eléctrica (σ) de los nanocompuestos.

Muestra	T (°C)	Índice de Ozawa (n)	K(T) min ⁻¹	σ (S/cm)*
PET	210	3.42	7.08	1 x 10 ⁻¹⁸
PET/MWCNT 1%	225	1.94	3.26	1 x 10 ⁻¹⁸
PET/MWCNT 2%	225	1.34	2.25	2.48 x 10 ⁻⁴
PET/MWCNT-OH 1%	225	1.32	2.05	1.42 x 10 ⁻¹²
PET/MWCNT-OH 2%	225	1.25	2.08	2.72 x 10 ⁻⁴

* Mediciones realizadas a temperatura ambiente.

obedece a que los CNT proporcionan sitios para la nucleación heterogénea y sirven como patrones de crecimiento de discos.

3.5 Conductividad Eléctrica

Los materiales pueden clasificarse en base a su capacidad para conducir la corriente eléctrica en conductores, semiconductores y aislantes. Es sabido que un conductor eléctrico es cualquier material que ofrezca poca resistencia al flujo de corriente eléctrica (conductividad mayor a 10² S/cm). En el otro extremo, un aislante es un material que ofrece una resistencia muy elevada al flujo de corriente eléctrica (conductividad menor a 10⁻¹² S/cm). En estos términos, se puede considerar que un semiconductor es un material sólido o líquido capaz de conducir la electricidad, pero en menor medida que un conductor [17]. Se ha reportado que los MWCNT tienen una conductividad eléctrica de 10⁴ S/cm [18] por lo que pueden considerarse conductores por si solos, mientras que los poliésteres como el PET tienen una conductividad eléctrica de 10⁻¹⁸ S/cm [19] por lo que se pueden considerar aislantes.

Con el fin de clasificar los nanocompuestos de PET/MWCNT obtenidos en base a su resistencia eléctrica se procedió a determinar esta propiedad en términos de la conductividad eléctrica volumétrica, σ , la cual se presenta en la Tabla 1. Como puede observarse, la muestra con 1% de MWCNT no conduce la corriente eléctrica, lo cual puede deberse a una pobre dispersión dentro de la matriz, como ha sido evidenciado mediante SEM. No obstante, la muestra con 2% presenta un valor de conductividad eléctrica de 2.48 x 10⁻⁴ S/cm lo cual representa un incremento de 14 órdenes de magnitud respecto del homopolímero de PET. La muestra con 1% de MWCNT-OH presenta una reducción de 6 órdenes de magnitud respecto del homopolímero mientras que la muestra con 2% de MWCNT-OH presenta un valor de conductividad ligeramente mayor al de la muestra con 2% de MWCNT, lo cual sugiere que la modificación con plasma favorece la dispersión de los CNT y disminuye la resistencia para conducir la corriente eléctrica. Lo anterior concuerda con los resultados de SEM en donde se hizo evidente que existe una buena dispersión en la matriz de PET. Diversos reportes señalan que la disminución en la resistencia para conducir la corriente eléctrica en un nanocompuesto polimérico con nanotubos de carbono se logra solo cuando

se forma una red conectiva entre éstos, la cual se genera mediante una deformación mecánica o por altos contenidos de CNT [15, 16]. En nuestro caso, se considera que este comportamiento se logró debido a la buena dispersión de los MWCNT-OH en la matriz de PET a través de la modificación superficial y la morfología desarrollada por el nanocompuesto. Finalmente, de acuerdo a los valores de conductividad eléctrica reportados para los nanocompuestos con 2% de MWCNT y MWCNT-OH, estos materiales tienen la capacidad de ser empleados como plásticos semiconductores de electricidad.

5. Conclusiones

Con la modificación superficial de MWCNT con grupos hidroxilo mediante plasma de etilen glicol y su posterior incorporación en una matriz de PET, se comprobó que la modificación superficial juega un papel fundamental en la dispersión y adhesión de los MWCNT-OH con el polímero tal como lo demuestran los resultados de SEM. El análisis de Ozawa y la disminución en el índice n permitió evidenciar que la presencia de MWCNT y MWCNT-OH modifica el modo de cristalización en los nanocompuestos debido a la competencia por material cristizable conforme la concentración de nanotubos se incrementa. Finalmente, la incorporación de 1 y 2% de MWCNT-OH disminuye la resistencia para conducir la corriente eléctrica en los nanocompuestos, obteniéndose valores de conductividad eléctrica en el intervalo de los semiconductores.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo otorgado por el CONACYT a través del Proyecto J-49551-Y, así como la beca 171125 asignada a V. J. Cruz-Delgado. Se agradece también el apoyo del Personal Técnico de CIQA (G. Méndez-Padilla, M. L. López-Quintanilla y J. L. de la Peña Solís).

Referencias

- [1] S. Iijima, Nature **354**, 56(1991).
- [2] D. Ho Shin, K. Han Yoon, O. Hyeong Kwon, B. Ghyl Min and C. Ik Hwang, J. Appl. Polym. Sci. **99**, 900(2006).
- [3] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, Science **282**, 95(1998).
- [4] A. Rasheed, J. Y. Howe, M. D. Dadmun and P. F. Britt,

- Carbon **45**, 1072(2007).
- [5] A. Felten, C. Bittencourt, J. J. Pireaux, G. van Lier and J. C. Charlier, *J. Appl. Phys.* **98**, 074308(2005).
- [6] D. Shi and P. He, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **7**,97(2004).
- [7] L. F. Ramos de Valle, M. G. Neira-Velázquez and E. Hernández-Hernández *J. Appl. Polym. Sci.* (en prensa).
- [8] T. Ozawa, *Polymer* **12**, 150(1971).
- [9] J. M. Schultz, *Polymer Crystallization*, (Oxford University Press, Washington, 2001).
- [10] S. Chen, G. Wu and D. Chen, *Nanotechnology* **17**, 2368(2006).
- [11] K. Morishita and T. Takarada, *J. Mater. Sci.* **34**, 1169(1999).
- [12] T. G. Ros, A. J. van Pillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* **8**, 1151(2002).
- [13] J. Gao, B. Zhao, M. E. Itkis, E. Bekyarova, H. Hu, V. Kranak, A. Yu and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7492(2006).
- [14] L. Li, C. Y. Li, C. Ni, L. Rong and B. S. Hsiao, *Polymer* **48**, 3452 (2007).
- [15] G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang and Z.G. Wang, *Polymer* **47**, 480(2006).
- [16] K. Anoop Anand, U. S. Agarwal, A. Nisal and R. Joseph, *Eur. Polym. J.* **43**, 2279(2007).
- [17] M. Ohring, *Engineering Materials Science*, (Academia Press, San Diego, 1995).
- [18] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science* **273**, 483(1996).
- [19] E. L. Lawton and E. L. Ringwald, in: *Polymer Handbook*, Vol. 4, Eds. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe and D. R. Bloch, (John Wiley & Sons, USA, 1999) p. V/103.