

## CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/NANOTUBOS DE CARBONO EN PCL Y EN LA MEZCLA PCL/PLA

ALFREDO BELLO<sup>1</sup>, MARIO GRIMAU<sup>2</sup>, ESTRELLA LAREDO<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar. e-mail: abello@usb.ve, elaredo@usb.ve

<sup>2</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. e-mail: mgrimau@usb.ve

Recibido: noviembre 2012

Recibido en forma final revisado: mayo 2013

### RESUMEN

Las conductividades DC y AC de bionanocompuestos basados en la poli( $\epsilon$ -caprolactona), PCL, o en la mezcla polimérica PCL/PLA (polilactida) con nanotubos de carbono, fueron estudiadas para frecuencias de  $10^{-3}$  Hz a 1 MHz y desde 133 K hasta 323 K. Estas matrices fueron cargadas con nanotubos de carbono multipared, NTC, con concentraciones en peso variando de 0 a 4 %. La PCL en ambos casos resultó ser semi-cristalina. Los grados de cristalinidad fueron determinados: 46 % para la PCL pura y 55 % para la PCL en la mezcla. Las lamelas presentaron una estructura ortorrómbica de grupo espacial  $P2_12_12_1$ . La fase de PLA, que es minoritaria y más viscosa, excluyó los NTC de su interior siendo estos localizados selectivamente en la fase de PCL y en las interfases. La dinámica macromolecular a diferentes escalas, local y segmental, fue estudiada a partir del espectro dieléctrico para concentraciones menores que la concentración crítica. No se encontraron diferencias entre la PCL pura y la mezcla, confirmándose así la inmiscibilidad de la PLA en la PCL. La respuesta dinámica universal se aplicó para describir los resultados en todo el rango de frecuencias. Los parámetros del proceso de percolación fueron determinados para ambos nanocompuestos encontrándose niveles de 1 % en peso para la mezcla y de 0,3 % para la PCL pura. En ambos casos se determinó una importante contribución de conducción por efecto túnel cuántico entre nanotubos antes de que se realizara el contacto físico. Igualmente, existieron diferencias en la validez de curvas universales existiendo para la PCL solamente una superposición tiempo-temperatura-concentración.

*Palabras clave:* Nanocompuestos, Nanotubos de carbono, Percolación, Polímeros cargados, Mezclas de polímeros, Poli( $\epsilon$ -caprolactona), Polilactida.

### ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN POLYMER/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES IN PCL AND PCL/PLA BLENDS

#### ABSTRACT

DC and AC conductivities of bionanocomposites based on a polymer matrix such as Poly( $\epsilon$ -caprolactone), PCL, or on the polymer blend PCL/PLA (Polylactide) with multi-walled carbon nanotubes, CNT, as a nanofiller, have been studied in wide frequency ( $10^{-3}$  Hz to 1 MHz) and temperature (133 to 323 K) ranges. These matrices were loaded with multi-walled carbon nanotubes, CNT, up to a concentration of 4 % in weight. X-Ray diffractograms showed that PCL was always semi-crystalline with an orthorhombic structure, spatial group  $P2_12_12_1$ . The crystallinity degrees were estimated to 46 % for neat PCL and 55 % for PCL in the blend. The minority phase, PLA, due to its higher viscosity, excluded the CNT which were selectively located in the PCL phase and decorating the interphases. The adhesion among the two blend components was drastically improved in the CNT presence. Molecular dynamics at different scales, local or segmental, were studied through the dielectric spectrum obtained for low concentrations, below the percolation threshold. No differences were observed among neat PCL and the blend, thus confirming the blend immiscibility. The Universal Dynamic Response proposed by Jonscher, which explains conductivity behavior, either ionic or electronic, was applied to describe the results in the whole frequency range. The parameters characteristic of the percolation process were determined for both nanocomposites and the threshold values were found to be 1 wt% for the blend and 0.3 % for neat PCL. In both cases an important contribution to the conductivity through carrier tunneling among CNT not yet in physical contact was evidenced. Also, differences in the validity of the universal curves were observed: only in neat PCL time-temperature-concentration superposition existed.

*Keywords:* Nanocomposites, Carbon nanotubes, Percolation, Loaded polymers, Polymer blends, Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Polylactide.

## INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones de los nanocompuestos, NC, basados en matrices poliméricas cargadas con nanotubos de carbono, aprovechan los grandes cambios que el nanorelleno en concentraciones muy bajas puede inducir. Por ejemplo, la transición del NC del estado aislante a un estado conductor a través de un proceso de percolación de portadores cuando se forma un camino conductor entre electrodos o cluster infinito, es uno de los efectos más notables. Recientemente los biopolímeros como la polilactida, PLA, sintetizada a partir del almidón de maíz, o polímeros biocompatibles y biodegradables como la poli ( $\epsilon$ -caprolactona), PCL, y sus mezclas (Newman *et al.* 2009) han sido objeto de estudios variados de sus propiedades estructurales, mecánicas, térmicas, eléctricas y dieléctricas (Wu *et al.* 2007; Bello *et al.* 2011). La PCL es un poliéster alifático semicristalino de alta flexibilidad que se usa para la liberación controlada de drogas, ingeniería de tejidos, material de empaquetamiento no agresivo con el ambiente y la agricultura (Moniruzzaman & Winey, 2006). Al mezclar la PCL con PLA, que es más fácilmente biodegradable y con mejores propiedades mecánicas como la resistencia tensil, se pueden aplicar estas mezclas a la fijación de fracturas faciales y a implantes quimioterapéuticos. La adición de nanotubos de carbono, NTC, cuyas propiedades mecánicas son extraordinarias (se ha calculado que la resistencia tensil es del orden de 200 GPa y el módulo elástico axial de 1 a 2 TPa) deben afectar las características de estas mezclas ya que se aumenta la adhesión entre los componentes y se mejora sus propiedades mecánicas facilitando así su procesamiento.

En este trabajo presentaremos un estudio comparativo de los NC binarios PCL/NTC, y ternarios PCL/PLA/NTC sobre las propiedades dieléctricas, la conductividad AC y DC y la cristalinidad de la PCL en ambos NC. Al obtener una colocación selectiva de los NTC en la mezcla PCL/PLA, se estudiará el efecto de la exclusión de los NTC de las inclusiones de PLA.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

**Materiales.** La PCL usada en los NC es un producto de Solvay Ltd. (Bélgica) CAPA 6500,  $M_n = 50$  kg/mol., para los NC binarios; los NTC se fabricaron por deposición de carbono en fase gaseosa por Nanocyl SA. El diámetro promedio es de 9,5 nm y el largo promedio de 1,5  $\mu$ m. Se realizó un lote maestro con una concentración de 3 % en peso de NTC multipared en una miniextrusora de doble tornillo a 120 °C por 4 min con velocidad de 30 rpm. Las muestras fueron cortadas de placas moldeadas por compresión a 100 °C y templadas en agua y hielo con concentraciones en peso

de 0 a 3 %.

En el caso de los NC ternarios la PLA fue provista por Nature Works Co., 2002D,  $M_n = 100$  kg/mol y los NTC multipared por Chengdu Organic Chemistry Co. Los NTC fueron funcionalizados con grupos carboxilo –COOH en concentraciones variables de 1 a 6 %. El diámetro externo varió de 10 a 20 nm y el largo de 10 a 30  $\mu$ m, con pureza > 95 %. La composición de la mezcla PCL/PLA fue de 70/30 y la concentración en peso de los NTC,  $p$ , varió de 0 a 4 % (Laredo *et al.* 2010).

**Morfología y Cristalinidad.** Para caracterizar la dispersión y colocación de los NTC en la mezcla PCL/PLA, se usó microscopía electrónica por transmisión sobre secciones de 80 a 100 nm realizadas con microtomo.

Un difractor automático Panalytical, X'pert-Pro,  $\theta$ - $\theta$ , de eje horizontal y con adquisición rápida de datos, fue utilizado para la identificación de la estructura cristalina de las lamelas. El equipo cuenta con una cámara de temperatura variable 140 K <  $T$  < 500 K. La radiación utilizada es  $\lambda$ CuK $\alpha = 1,54178$  Å. El grado de cristalinidad,  $X_c$ , fue determinado computacionalmente evaluando la contribución de las zonas amorfas,  $I_{am}$  (halo amorfo) a la intensidad total, en términos de área bajo la curva; el perfil del halo amorfo se obtiene del registro de la PCL, a una temperatura en la cual los cristales han fundido,  $T \sim 330$ K y así poderlo restar de la intensidad total para obtener la contribución al espectro de las zonas cristalinas,  $I_{sc}$ .

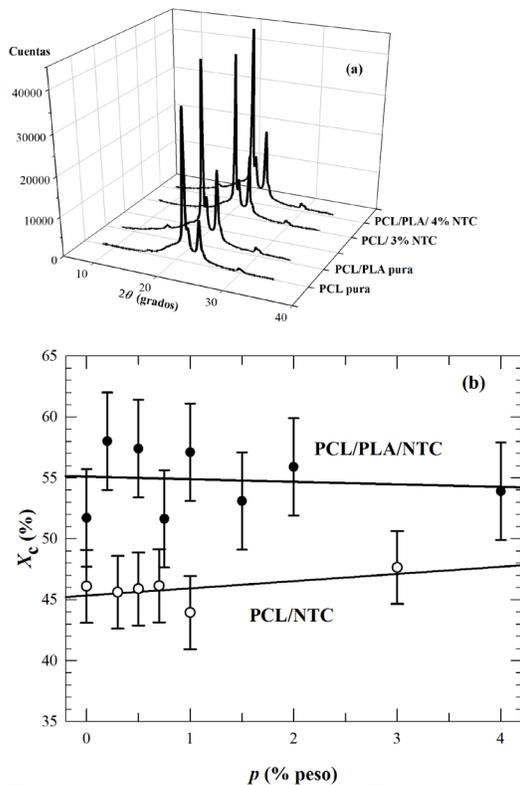
**Espectroscopía Dieléctrica de Banda Ancha** Una estación Alpha de Novocontrol se usó para recolectar la respuesta del NC, en el dominio de la constante dieléctrica  $\epsilon^*(\omega, T, p) = \epsilon'(\omega, T, p) - i\epsilon''(\omega, T, p)$  y en el dominio de la conductividad eléctrica compleja  $\sigma^*(\omega, T, p) = \sigma'(\omega, T, p) - i\sigma''(\omega, T, p)$ , a una perturbación (1 V<sub>rms</sub>) a frecuencias entre 10<sup>-3</sup> Hz y 1 MHz en un amplio rango de temperatura de 133 a 313 K en escalones de 5 K. La estabilidad en temperatura de 0,1 K durante cada isoterma se obtuvo con un flujo de nitrógeno gas, seco, a la temperatura deseada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Morfología de los nanocompuestos.** En los NC ternarios PCL/PLA/NTC, las micrografías por transmisión mostraron una estructura mar-isla típica de mezclas inmiscibles. La PLA minoritaria (30 %) forma inclusiones discretas dispersadas en la matriz del compuesto mayoritario, aquí la PCL (70 %). Se observó que cuando aumenta la concentración de los NTC el tamaño de las inclusiones

disminuye de 22 a 6  $\mu\text{m}$  (Wu *et al.* 2009).

También con la adición de NTC se observó por microscopía electrónica de barrido, una mejora significativa de la adhesión entre los dos componentes de la mezcla. La dispersión de los NTC en los NC ternarios fue selectiva en la fase de PCL, la menos viscosa comparada con la PLA, y en la interfase con la PLA; es decir, que los NTC fueron excluidos de los dominios discretos de PLA (ver Figura 1 en Laredo *et al.* 2010 y Figuras 1, 2 y 3 en Wu *et al.* 2009). Este resultado implica que la concentración efectiva de NTC en la PCL debiera ser mayor que la concentración nominal,  $p$ , del NC.



**Figura 1.** (a) Espectros de Rayos X de los NC PCL/NTC y PCL/PLA/NTC; (b) Variación de la cristalinidad porcentual en los dos tipos de NC

Los difractogramas de los NC con 0 % y la concentración máxima disponible de NTC para ambas series de NC, están graficadas en la Figura 1 (a). En ella se observa, para la PCL, el espectro característico de un sólido semicristalino, con un halo amorfo o pico muy ancho y débil y las reflexiones de Bragg estrechas e intensas características de la estructura ortorrómbica de la PCL. La PCL cristaliza en el Grupo Espacial P 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> con  $a = 7,496 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,974 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,297 \text{ \AA}$  y todos los picos observados en los distintos NC son debidos a la PCL (Bittiger *et al.* 1970). La PLA en

los compuestos ternarios es 100 % amorfa, y el halo amorfo ahora es atribuible a las zonas amorfas de la PCL y a toda la PLA. En la Figura 1 (b) se observa la variación de la cristalinidad de ambas series de NC y se evidencia que el grado de ordenamiento de las cadenas macromoleculares de PCL es significativamente mayor en el caso de los NC ternarios en los cuales la concentración real es mayor que la nominal, lo que indicaría un efecto nucleante de los NTC; también el aumento de la temperatura de cristalización con la carga de NTC registrado en los NC PCL/NTC es el resultado del efecto nucleante de los nanotubos (Bello *et al.* 2011).

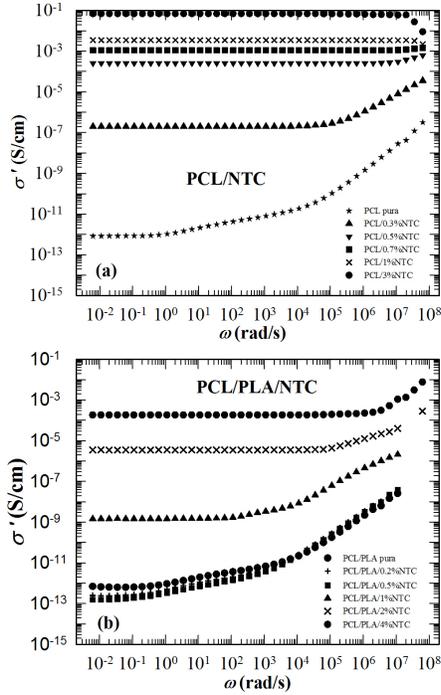
### Conductividad eléctrica AC de los nanocompuestos.

En la Figura 2 se ha representado la dependencia en frecuencia angular,  $\omega$ , de la parte real de la conductividad,  $\sigma'$ , para las dos series de NC. Para ambas se observa la transición del estado aislante al estado conductor con un salto de varios órdenes de magnitud para  $p = 0,3 \%$  en PCL/NTC y  $p = 1 \%$  en PCL/PLA/NTC. A bajas concentraciones, las trazas observadas son típicas de sistemas aislantes en los cuales la parte real de la conductividad crece con la frecuencia, suavemente y luego más fuertemente cuando la frecuencia aumenta. Cuando el sistema es desordenado, a partir de ciertas concentraciones, en este caso de NTC, la conductividad es independiente de la frecuencia durante un intervalo grande de ésta, limitado por una frecuencia característica,  $\omega_c$ , a partir de la cual el crecimiento de la conductividad con  $\omega$  es potencial.

El modelo de Respuesta Dinámica Universal fue propuesto por Jonscher y se aplica a una variedad de sólidos desordenados para todo tipo de portadores de carga, *i.e.* electrónicos o iónicos (Jonscher, 1977). Los dos primeros términos de la ecuación (1) corresponden a este modelo:

$$\sigma'(\omega, p) = \sigma_{dc} + B\omega^s + \frac{\omega \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\omega \tau)^\alpha \sin(\pi \alpha / 2)}{1 + 2(\omega \tau)^\alpha \cos(\pi \alpha / 2) + (\omega \tau)^{2\alpha}} \quad (1)$$

Para las más bajas concentraciones, en el estado aislante, es posible observar la presencia de una relajación dieléctrica que corresponde a la manifestación de la transición vidrio-caucho de la PCL ( $T_{gPCL} = 207 \text{ K}$ ) que a temperatura ambiente ocurre dentro de la ventana de frecuencias explorada. Esta relajación segmental descrita por el tercer término de la ecuación (1), es un fenómeno cooperativo que ocurre alrededor de la  $T_g$  del polímero a bajas frecuencias. La expresión proviene de la aplicación del modelo de Cole-Cole para simular el perfil de la distribución de tiempos de relajación. Este modelo se aplica en el caso de polímeros semi-cristalinos ya que los modos de relajación presentan un perfil simétrico (Bello *et al.* 1999).



**Figura 2.** Conductividad eléctrica a temperatura ambiente en función de la frecuencia angular: (a) PCL/NTC; (b) PCL/PLA/NTC

En la mezcla la relajación segmental de la PLA no aparece pues  $T_{g,PLA} = 315$  K, temperatura que no se alcanzó para no fundir los cristales existentes en la fase de PCL. Los parámetros que describen la conductividad (ec. 1) fueron determinados por análisis computacional suponiendo que la distribución de tiempos de relajación es de tipo Cole-Cole como es usual en polímeros semicristalinos. Un resultado importante a partir del análisis detallado de las relajaciones dieléctricas es que las matrices de PCL o PCL/PLA presentan resultados idénticos para la dinámica molecular tanto a escala local como a escala segmental; esto evidencia que la mezcla PCL/PLA es inmisible ya que la dinámica molecular de la PCL no se ve afectada por las inclusiones de PLA. El ajuste de las curvas  $\sigma'(\omega, p)$  a la ecuación (1) permitió determinar los valores de los exponentes  $s$  igual a 0,8 para PCL/NTC y 0,62 para PCL/PLA/NTC lo que demuestra para ambos nanocompuestos un acuerdo con las predicciones del modelo de Jonscher que sitúa el valor de  $s$  entre 0,5 y 0,9 para procesos extrínsecos (Jonscher, 1977). Los parámetros característicos de la relajación a temperatura ambiente fueron  $\tau_{cc} = 4,3 \times 10^{-7}$  s, con un ancho de distribución de 0,42 y una intensidad dieléctrica  $\Delta\epsilon = 42$ . Como conclusión se puede decir que la presencia de la PLA que mejora ciertos aspectos de la PCL pura, como la biodegradabilidad o la resistencia tensil, no afecta la dinámica molecular de la PCL cuando se mezcla en proporciones 70/30.

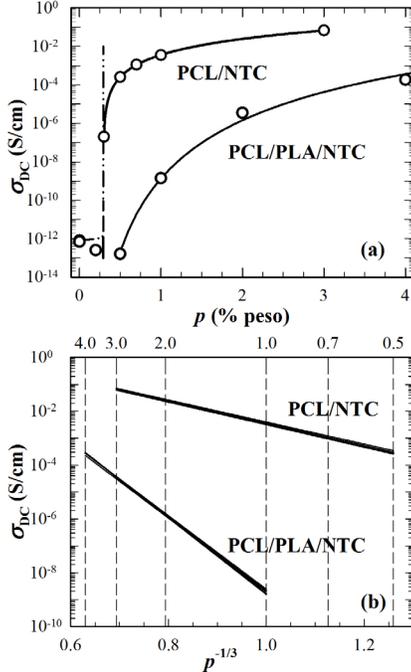
**Conductividad eléctrica DC de los nanocompuestos.** En la Figura 3(a) la conductividad DC que se escoge como el valor medido para la frecuencia más baja usada en este estudio, 10 mHz, se graficó en función de la concentración nominal en peso de NTC. El proceso de percolación que ocurre cuando existe un camino conductor en el material que produce la transición aislador-conductor, es claramente visible por el salto en los valores de la conductividad de varios órdenes de magnitud para concentraciones denominadas umbrales de percolación,  $p_c$ . El cálculo preciso de los umbrales de percolación se hace mediante el ajuste de  $\sigma'(p)$  a la ley de escalamiento descrita en la ecuación (2)

$$\sigma_{dc}(p) = \sigma_0(p - p_c)^t \quad \text{para } p > p_c \quad (2)$$

donde:  $t$  es el exponente crítico (Stauffer & Aharony, 2003). Los resultados obtenidos fueron: para PCL/NTC,  $p_c = 0,3\%$  en peso (0,15 % en volumen),  $t = 2,17$  y para PCL/PLA/NTC  $p_c = 1\%$  en peso (0,5 % en volumen),  $t = 2,2$ . Es importante resaltar aquí que en la PCL la dimensionalidad del cluster infinito en 3D que se forma es independiente de la exclusión de los NTC del 30 % de la muestra (que es el peso de la PLA en la muestra). Del valor del umbral de percolación fraccional en volumen para los nanocompuestos ternarios,  $\phi_c = 0,005$ , podríamos estimar la razón de aspecto, promedio, de los aglomerados de nanotubos. Para ello usaremos la expresión que se obtiene al relacionar  $\phi_c$  al volumen promedio excluido por cada agregado:  $\phi_c L/R = 3$  (Balberg *et al.* 1984). En nuestro caso la razón de aspecto de los agregados de NTC se estima en  $L/R \sim 550$ .

A pesar de tener buena parte de los NTC decorando las interfases de las inclusiones de PLA la formación del camino conductor con los NTC dispersos en las regiones amorfas de la PCL es análoga en los dos tipos de NC. Estos valores de  $p_c$  son bastante más favorables para las aplicaciones que otros que han sido publicados anteriormente que variaban de 1,5 al 4% para NTC multipared (Saaed & Park, 2007).

Sin embargo usando NTC de pared única se ha reportado un valor de 0,08 % en peso para los nanocompuestos basados en PCL (Mitchell & Krishnamoorti, 2007). El efecto cuántico que describe como en presencia de una barrera de espesor  $d$ , los portadores de carga pueden franquearla con una cierta probabilidad que decrece exponencialmente con  $d$ , puede tener un rol determinante para permitir el túnelo de portadores entre NTC que aún no está en contacto físico (Kilbride *et al.* 2002). En primera aproximación  $d$  se puede estimar a partir de la concentración en volumen  $\phi_c$ , como:



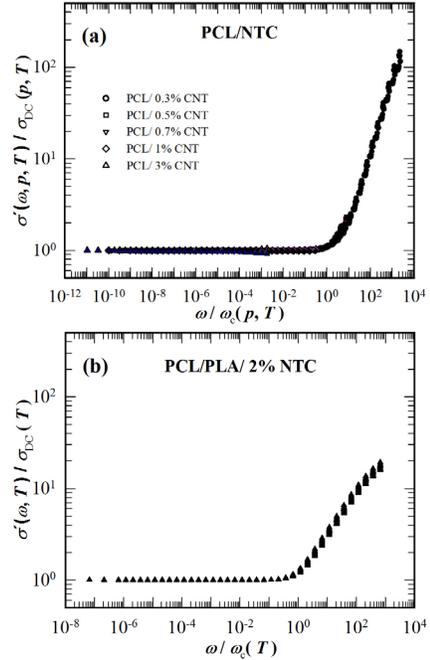
**Figura 3.** Conductividad DC de los NC PCL/NTC y PCL/PLA/NTC en función: (a) de la concentración de NTC a  $T$  ambiente; (b) de  $p^{-1/3}$ , para todas las temperaturas. Las líneas son los mejores ajustes a los modelos señalados

$$d \propto \phi_c^{-1/3} \propto p^{-1/3} \rightarrow \log(\sigma_{DC}) \propto p^{-1/3} \quad (3)$$

En la Figura 3(b) se muestra el excelente ajuste que se obtiene a la ecuación (3) en ambos casos, lo que indica la contribución de la conducción por efecto túnel. Las distintas líneas para un mismo NC en la Figura 3 (b), corresponden a diferentes isotermas y están, casi confundidas, lo que demuestra que este efecto túnel es independiente de temperatura y no requiere de modelos más sofisticados en los cuales las barreras de potencial son variables con la temperatura. (Dyre, 1998)

Por último, se quiso probar la universalidad de la dependencia prevista para sistemas de la conductividad normalizada con la variación de la frecuencia normalizada. Para ello se traza  $\log(\sigma'(w, T, p) / \sigma_{DC}(T, p))$  vs.  $\log(\omega / \omega_c(p))$ , donde:  $\omega_c$  es la frecuencia característica para la cual  $\sigma(\omega_c) \approx 1,1\sigma_{DC}$ .

La superposición tiempo–concentración ha sido demostrada en varios sistemas percolativos desordenados para  $p \geq p_c$ . En la Figura 4(a) se trazó, para PCL/NTC, las curvas de conductividad normalizadas para todas las temperaturas y concentraciones. Las isotermas de conductividad en función de la frecuencia fueron normalizadas con respecto a  $\omega_c(p)$ , para todas las concentraciones y con escalones de 20 K desde 133 K hasta 314 K.



**Figura 4.** Curva maestra de la conductividad normalizada vs. la frecuencia normalizada para NC: (a) PCL/NTC para todas las temperaturas y concentraciones de NTC,  $p \geq p_c$ ; (b) PCL/PLA/2 % NTC a todas las temperaturas

En este caso existe una excelente superposición tiempo-temperatura-concentración, que como se observa extiende el rango de frecuencia por 14 órdenes de magnitud. Esta universalidad con superposición independiente de la concentración y del tiempo a todas las temperaturas no está presente en los NC ternarios. Para estos se observa en la Figura 4(b) una superposición tiempo-temperatura para una concentración  $p = 2\%$ . Esta universalidad AC ha sido encontrada en una gran variedad de sólidos desordenados y es una prueba de una contribución dominante de conducción por percolación. Es de hacer notar que en nuestros NC esta universalidad persiste en los estados vídrio y fundido.

## CONCLUSIONES

La caracterización de NC binarios y ternarios PCL/NTC, y PCL/PLA/NTC en los cuales los NTC están dispersados en la fase de PCL se llevó a cabo por conductividad eléctrica a temperaturas y frecuencias variables. Se observaron varias similitudes en el desempeño de los NC. En ambos la formación del cluster infinito resultó en una red conductora tridimensional pero con diferencias notables en cuanto a la concentración umbral de NTC necesaria para iniciar la percolación de los portadores de carga, 0,3 % en peso para PCL y 1 % en peso para PCL/PLA. En ambos casos los NTC se dispersaron en la fase de PCL, puesto que en la mezcla fueron excluidos de la fase minoritaria de PLA.

Este resultado muestra la importancia de la dispersión de los NTC pues al ser localizados en las interfases de los componentes de la mezcla no contribuyen en su totalidad a la formación de la red conductora. Sin embargo, este efecto está contrarrestado por el mayor largo promedio de los NTC en los nanocompuestos ternarios.

En ambos NC se demostró la contribución importante del efecto túnel convencional (independiente de temperatura) para el transporte de los portadores. Finalmente la universalidad demostrada con la superposición tiempo-temperatura-concentración en PCL/NTC es bastante excepcional y junto con el bajo nivel de percolación hace de estos NC más usables en aplicaciones donde se requiera un carácter conductor con materiales de bajo peso y en los cuales la concentración de NTC sea lo más baja posible para disminuir costos.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado gracias a las muestras provistas por el Profesor Philippe Dubois de la Universidad de Mons en Bélgica (PCL/NTC). Las placas fueron moldeadas en el Laboratorio de Polímeros de la USB (Profesores María Luisa Arnal y Alejandro Müller). Las muestras PCL/PLA/NTC fueron fabricadas y moldeadas en el laboratorio del Dr. Defeng Wu de la Universidad de Yangzhou en China. A todos ellos, nuestro más sincero agradecimiento.

## REFERENCIAS

BALBERG, L., ANDERSON, C.H., ALEXANDER, S., WAGNER, N. (1984). Excluded volume and its relation to the onset of percolation. *Phys. Rev. B*, 30; pp. 3933-3943.

BELLO, A., LAREDO, E., GRIMAU, M. (1999). Distribution of relaxation times from dielectric spectroscopy using Monte Carlo simulated annealing: Application to PVDF. *Phys. Rev. B*, 60; pp. 12764-12774.

BELLO, A., LAREDO, E., MARVAL, J. R., GRIMAU, M., ARNAL, M. L., MÜLLER, A. J., RUELLE, B., DUBOIS, PH. (2011). Universality and percolation on biodegradable poly( $\epsilon$ -caprolactone) multiwalled carbon nanotube nanocomposites from broad band alternating and direct current conductivity at various temperatures. *Macromolecules*, 44; pp. 2819-2828.

BITTIGER, H., MARCHESAULT, R.H., NIEGISH, W.D. (1970). Crystal structure of poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Acta Crystallogr. B*, 26; pp. 1923-1927.

DYRE, J. (1988). The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. *J. Appl. Phys.*, 64; pp. 2456-2468.

JONSCHEER, A. K. (1977). The "Universal" dielectric response. *Nature*, 267; pp. 673-679.

KILBRIDE, B.E., COLEMAN, J. N., FRAYSSE, J., FOURNET, P., CADEK, M., DRURY, A., HUTZLER, S. (2002). Experimental observation of scaling laws for alternating and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. *J. Appl. Phys.*, 92; pp. 4024-4030.

LAREDO, E., GRIMAU, M., BELLO, A., WU, D. F., ZHANG, Y. S., LIN, D. P. (2010). AC conductivity of selectively located carbon nanotubes in poly( $\epsilon$ -caprolactone)/polylactide blend nanocomposites. *Biomacromolecules*, 11; pp. 1339-1347.

MITCHELL, A. & KRISHNAMOORTI, R. (2007). Dispersion of single-walled carbon nanotubes in poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Macromolecules*, 40; pp. 1538-1545.

MONIRUZZAMAN, M. & WINEY, K. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39; pp. 5194-5205.

NEWMAN, D., LAREDO, E., BELLO, A., GRILLO, A., FEJOO, J. L., MÜLLER, A. J. (2009). Molecular mobilities in biodegradable poly (DL-lactide) /poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends. *Macromolecules*, 42; pp. 5219-5225.

SAAED, K. & PARK, S-Y. (2007). Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube /polycaprolactone nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 104; pp. 1957-1963.

STAUFFER, D. & AHARONY, A. (2003). *Introduction to Percolation Theory*. London, UK, Taylor & Francis.

WU, D., WU, L., YURONG, S., ZHANG, M. (2007). Rheological properties and crystallization behavior of multi-walled carbon nanotube composites. *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys*, 45; pp. 3137-3147.

WU, D., ZHANG, Y., ZHANG, M., YU, W. (2009). Selective location of multiwalled carbon nanotubes in poly( $\epsilon$ -caprolactone/polylactide) blend. *Biomacromolecules*, 10; pp. 417-424.