

Biodegradowalne, przewodzące i elastyczne podłoża dla urządzeń opto-elektronicznych

Streszczenie. Dokonano analizy porównawczej wpływu zawartości poszczególnych składników na wybrane właściwości warstw hybrydowych dwu- i trójskładnikowych na bazie trzech polimerów biodegradowalnych z domieszką jednościennej nanorurek węglowych (SWCN) i ciekłego kryształu 5CB. Pokazano, że najlepsze właściwości dla zastosowań w opto-elektronice jako biodegradowalna elektroda wykazuje kompozyt L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5) o dużej elastyczności oraz dobrej stabilności termicznej.

Abstract. A comparative analysis of the impact of the content of individual components on selected properties of two- and three-component hybrid layers based on three biodegradable polymers with an admixture of single-walled carbon nanotubes (SWCN) and 5CB liquid crystal was carried out. The best one for applications in opto-electronics as a biodegradable electrode turned out to be the L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5) composite with high flexibility and good thermal stability. (**Biodegradable, conductive and flexible substrates for opto-electronic devices**).

Słowa kluczowe: procesy dielektryczne, polimer biodegradowalny, jednościenne nanorurki węglowe, ciekły kryształ, degradacja.

Keywords: dielectric processes, biodegradable polymer, single-walled carbon nanotubes, liquid crystal, degradation.

Wstęp

Obecnie produkcja nowoczesnych urządzeń takich jak magazyny energii, wyświetlacze czy modulatory światła skupia się na wytwarzaniu materiałów o ściśle określonych właściwościach, tzw. materiałów funkcjonalnych. Materiały funkcjonalne można otrzymać różnymi metodami, między innymi poprzez wytwarzanie mieszanin materiałów o dobrze znanych właściwościach i/lub domieszkowanie ich różnymi rodzajami nanomateriałów (nanocząstki, nanodruity, kropki kwantowe). Tego typu metody projektowania nowych materiałów dają bardzo obiecujące efekty – modyfikację parametrów matrycy. W ostatnich kilku latach bardzo popularne stały się hybrydowe materiały organiczne, tj. materiały polimerowe (jako matryca) z domieszką nano-objektów [1-6]. Właściwości fizyczne takich nanokompozytów można modyfikować poprzez dobór matrycy polimerowej, zmianę stężenia komponentów oraz kształt i rozmiar dodawanych nano-objektów. Umożliwia to otrzymanie materiałów o określonych właściwościach, w tym o odpowiedniej elastyczności oraz odporności na czynniki atmosferyczne. Coraz większą uwagę poświęca się także recyklingowi oraz biodegradowalności podczas projektowania nowych materiałów funkcjonalnych. Istotnym jest zatem wytwarzanie i badanie materiałów przyjaznych środowisku. Dlatego też obecnie trwają zakrojone na szeroką skalę badania przewodzących materiałów biodegradowalnych pod kątem ich zastosowań jako elastyczne elektrody w urządzeniach i przyrządach opto-elektronicznych, takich jak ogniwa słoneczne, diody elektroluminescencyjne czy tranzystory [7-18]. Odpowiednie wyeksponowanie wybranych właściwości poszczególnych składników hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych może doprowadzić do konstrukcji innowacyjnej elektrody opartej na unikalnych rozwiązaniach.

Elektrody elastyczne w urządzeniach optoelektrycznych wykorzystywane są do generowania, przenoszenia i/lub wykrywania sygnałów elektrooptycznych. Przykładami takich urządzeń są elastyczne: ekrany dotykowe, panele fotowoltaiczne, diody elektroluminescencyjne, urządzenia biologiczne i biomedyczne. Konkretnie kryteria skwantyfikowane zależą od rodzaju urządzenia i zastosowanych materiałów. Generalnie określa się następujące parametry elektrod elastycznych: transparentność (przezroczystość), konduktywność (wpływa

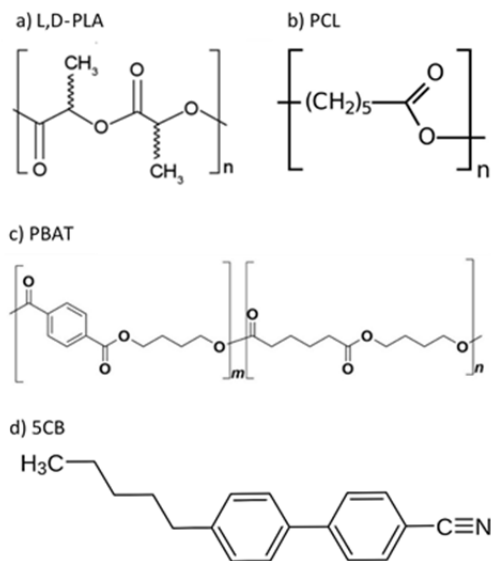
na szybkość przepływu sygnału elektrooptycznego przez urządzenie/przyrząd), elastyczność (wyrażana jako moduł Younga lub jako wytrzymałość na rozciąganie), stabilność chemiczna (określana poprzez czas utrzymania konduktywności w warunkach eksploatacyjnych), współczynnik załamania światła (parametr ważny w urządzeniach optycznych np. w modulatorach światła) i bezpieczeństwo biologiczne (dla zastosowań w urządzeniach biomedycznych).

Różne rodzaje materiałów dwuskładnikowych na bazie polimeru lub ciekłego kryształu z domieszką nanorurek węglowych o zmiennych zawartościach komponentów były już wytwarzane i badane. Natomiast materiały trójskładnikowe stanowią wciąż wyzwanie i mają potencjalne możliwości zastosowań. Prowadzone przez nas w ciągu ostatnich kilku lat badania doprowadziły do wytworzenia nowych materiałów hybrydowych w postaci ciekłych warstw. Materiały te na bazie biodegradowalnych polimerów domieszkowanych jednościeniami nanorurkami węglowymi (SWCN) i związkami ciekłokrystalicznymi (5CB, 4-cyano-4'-pentylobifenyl) zostały przebadane pod kątem możliwości zastosowania jako elastyczna elektroda w urządzeniach opto-elektronicznych [19-23]. Jako matryce polimerowe zastosowano trzy polimery biodegradowalne, których degradacja zachodzi za pomocą mikroorganizmów (bakterii, grzybów i alg). Wybrano polimery o dobrze znanych właściwościach i obecnie szeroko stosowane w nowych rozwiązaniach: polilaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL) i poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy) (PBAT) [7-14]. Wszystkie są wykorzystywane do wytwarzania pojemników i opakowań na żywność, produktów higieny intymnej, a PLA i PCL w implantach i niciach chirurgicznych [24-26].

Właściwości nanorurek węglowych są też już dobrze poznane. Bardzo stabilne chemicznie SWCN wykazują zarówno przewodnictwo elektryczne jak i duże przewodnictwo cieplne i dużą wytrzymałość mechaniczną na rozciąganie. Sprawia to, że są dobrym materiałem do zastosowań w różnego rodzaju przyrządach (np. biosensorach, tranzystorach).

Z kolei ciekły kryształ 5CB to dobrze znany ciekły kryształ nematyczny, który pozostaje w fazie nematycznej w zakresie temperatury pokojowej (22,5 - 35,0°C). Domieszka nanorurek węglowych do ciekłego kryształu 5CB zmienia jego właściwości [27-30].

Budowę chemiczną biodegradowalnych polimerów i ciekłego kryształu 5CB zamieszczono na rysunku 1.

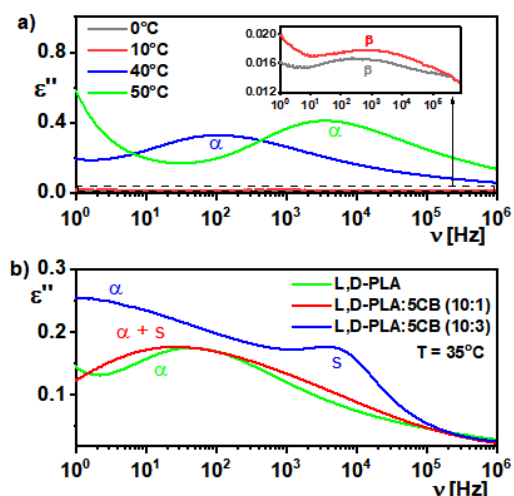


Rys. 1. Budowa chemiczna polimerów biodegradowalnych: L,D-PLA (a), PCL (b), PBAT (c) i ciekłego kryształu 5CB (d)

Celem niniejszej pracy było pokazanie, poprzez analizę porównawczą oraz studium poszczególnych przypadków, wpływu rodzaju polimeru oraz stężenia zarówno ciekłego kryształu 5CB jak i nanorurek węglowych na wybrane właściwości elektryczne, mechaniczne i termiczne warstw hybrydowych. Szczegóły dotyczące metody wytwarzania warstw i zastosowanych technik badawczych znajdują się w naszych poprzednich pracach [19-23] oraz w pracy doktorskiej dr. Patryka Frynia [31].

Rezultaty badań

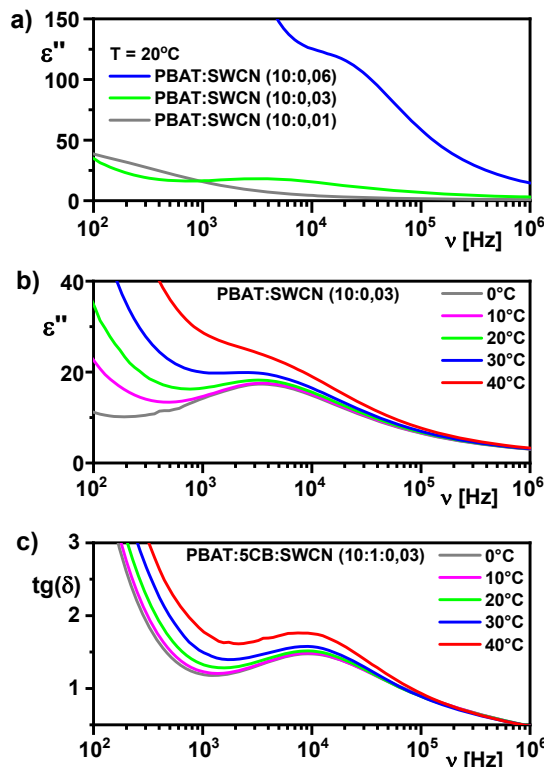
Zastosowanie metody spektroskopii dielektrycznej pozwoliło na określenie właściwości dielektrycznych wytworzonych warstw oraz zinterpretowanie pojawiających się procesów relaksacyjnych. Badania prowadzono w funkcji temperatury na próbkach w postaci krążków o grubościach od 50 do 350 μm i średnicy 20 lub 10 mm umieszczonych między dwoma elektrodami miedzianymi tworząc kondensator płaski.



Rys. 2. Absorpcja dielektryczna polimeru L,D-PLA dla wybranych temperatur (a) oraz wpływ ciekłego kryształu 5CB na absorpcję dielektryczną L,D-PLA (b)

Dla niedomieszkowanego polimeru PCL nie zaobserwowano żadnych procesów relaksacyjnych,

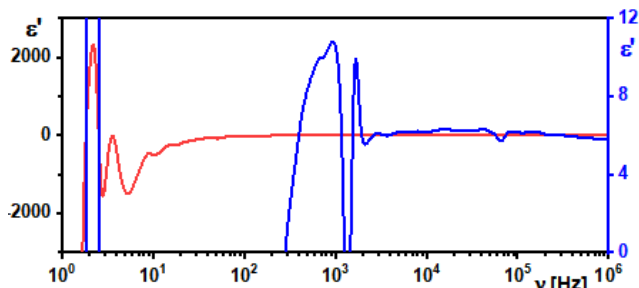
natomiast dla polimerów L,D-PLA i PBAT zarejestrowano dwa charakterystyczne dla polimerów procesy relaksacyjne - procesy α i β . Oba procesy zmieniają się z temperaturą. Proces α , występujący w zakresie wyższych temperatur, odpowiada za lokalne mikro ruchy Browna głównych łańcuchów polimerowych. Z kolei proces β , występujący w zakresie niższych temperatur, za ruchy segmentów bocznych łańcuchów polimerowych. Przykładowe krzywe absorpcji dielektrycznej zarejestrowane dla polimeru L,D-PLA dla wybranych temperatur z zaznaczonymi procesami α i β są zaprezentowane na rysunku 2a. Domieszka ciekłego kryształu 5CB zwiększa dyspersję i absorpcję dielektryczną każdego rodzaju matrycy polimerowej. Powoduje także pojawienie się dodatkowego procesu relaksacji w zakresie wysokich częstotliwości. Proces ten związany jest z reorientacją molekuł ciekłokrystalicznych wokół osi krótkich. Wpływ ciekłego kryształu 5CB na absorpcję dielektryczną matrycy polimerowej jest jako przykład przedstawiony dla polimeru L,D-PLA na rysunku 2b. Widocznym jest, że niewielka domieszka ciekłego kryształu 5CB (10:1) powoduje poszerzenie charakterystycznego dla polimeru procesu α . Z kolei, wraz ze zwiększeniem stężenia 5CB w matrycy, proces pochodzący od reorientacji molekuł ciekłokrystalicznych wyodrębnia się (10:3), przy jednoczesnym wzroście absorpcji.



Rys. 3. Wpływ stężenia nanorurek węglowych na absorpcję dielektryczną PBAT:SWCN (a) oraz wpływ temperatury na relaksację przewodnictwa nanorurek węglowych w materiale dwuskładnikowym PBAT:SWCN (10:0,03) (b) i trójskładnikowym PBAT:5CB:SWCN (10:1:0,03) (c)

Natomiast po domieszkowaniu nanorurkami węglowymi warstwy polimerów L,D-PLA i PCL stają się przewodzące. Inaczej zachowuje się warstwa PBAT, która nawet dla stężeń domieszki SWCN 10:0,06 zachowuje właściwości dielektryczne (rys. 3a). Proces dielektryczny widoczny dla PBAT domieszkowanego SWCN jest najprawdopodobniej związany z relaksacją przewodnictwa nanorurek, jak to obserwowano dla kompozytu PANI:MWCN [32]. W matrycy PBAT:SWCN proces ten jest niezależny od temperatury i

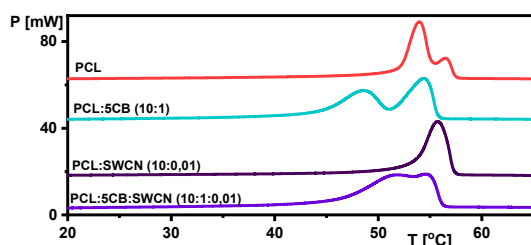
ma dużą intensywność. Powoduje to, że nawet dla małych stężeń SWCN przesłania słabe procesy α i β widoczne dla niedomieszkowanej matrycy PBAT (rys. 3b). Co ciekawe, w matrycy trójskładnikowej PBAT:5CB:SWCN (10:1:0,03) proces ten jest przesunięty w kierunku wysokich częstotliwości i na krzywej absorpcji dielektrycznej nie jest widoczny. Jednak jest widoczny na krzywej tangensa strat dielektrycznych i jego zachowanie z temperaturą jest takie samo jak w materiale dwuskładnikowym (rys. 3c). Natomiast relaksacje charakterystyczne dla polimeru (α i β) oraz dla ciekłego kryształu (reorientacja wokół osi krótkiej) w materiale trójskładnikowym PBAT:5CB:SWCN są przesunięte w kierunku niższych częstotliwości i przesłonięte przez przewodnictwo jonowe ciekłego kryształu 5CB. Zachowanie charakteru dielektrycznego warstwy PBAT:SWCN związane jest najprawdopodobniej z powlekaniami nanorurek przez polimer w matrycy [20].



Rys. 4. Dyspersja dielektryczna dla materiału dwuskładnikowego L,D-PLA:SWCN (10:0,01), temperatura 20°C

Biorąc pod uwagę, że warstwy polimerów L,D-PLA i PCL stają się przewodzące nawet dla niewielkiego stężenia nanorurek węglowych to oba materiały są obiecujące jako elektrody organiczne. Przewodnictwo obu materiałów objawia się jako silne niestabilności na krzywej dyspersji dielektrycznej, jak to przedstawiono przykładowo dla materiału L,D-PLA:SWCN (10:0,01) na rysunku 4.

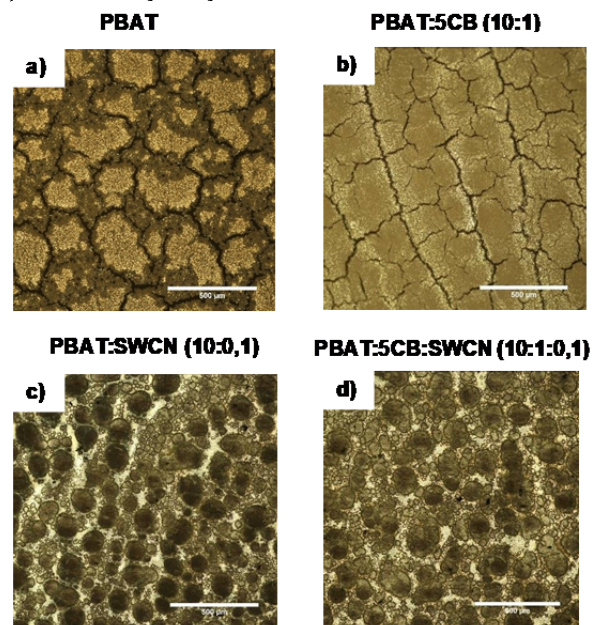
Badania stabilności termicznej wytworzonych materiałów hybrydowych i jego komponentów wykonano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Przykładowy wpływ ciekłego kryształu 5CB i nanorurek węglowych na właściwości termiczne polimeru PCL przedstawia rysunek 5. Badania metodą DSC materiałów na bazie wszystkich trzech wybranych polimerów pokazały, że domieszka ciekłego kryształu 5CB do matrycy polimerowej przesuwają temperaturę zeszczenia i mięknięcia polimeru. Natomiast nanorurki węglowe mają niewielki wpływ na właściwości termiczne matrycy polimerowej i zależy on od rodzaju polimeru.



Rys. 5. Wpływ domieszek na właściwości termiczne polimeru PCL

Obserwacja wytworzonych warstw pod mikroskopem polaryzacyjnym pokazała, że warstwy polimerów PBAT i PCL są dwójłomne a warstwa L,D-PLA nie jest. Domieszka ciekłego kryształu 5CB do warstwy polimerowej nieco zmienia teksturę warstw polimerów PBAT oraz PCL, natomiast warstwa L,D-PLA:5CB stała się dwójłomna. Dla wszystkich polimerów domieszka nanorurek węglowych

zmniejsza transmisję warstwy. Wpływ domieszek ciekłego kryształu 5CB i nanorurek węglowych na teksturę warstwy polimerowej na przykładzie polimeru PBAT jest zaprezentowany na rysunku 6.



Rys. 6. Tekstury materiałów kompozytowych na bazie PBAT

Badania właściwości trójskładnikowych kompozytów na bazie L,D-PLA o różnych proporcjach ciekłego kryształu 5CB i nanorurek węglowych pokazały, że domieszkowanie matrycy L,D-PLA ciekłym kryształem 5CB w proporcji 10:1 (w/w) zwiększa elastyczność warstwy. Elastyczność warstwy hybrydowej L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5) jest zaprezentowana na rysunku 7. Z kolei domieszka SWCN powoduje, że kompozyt LD-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5) wykazuje najniższą rezystancję (41Ω) i stabilność termiczną w powietrzu [21]. Zbadano także stabilność tej warstwy kompozytowej w środowisku kwaśnym (0,1 molowy roztwór wodny HCl), zasadowym (0,1 molowy roztwór wodny NaOH), wodzie destylowanej. Pokazano, że najszybciej degradacja zachodzi w środowisku zasadowym (po 30 dniach) i dotyczy degradacji matrycy polimerowej L,D-PLA [23].



Rys. 7. Zdjęcie warstwy kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5)

W oparciu o zaprezentowane rezultaty badań oraz inne badania [19-23,31] wytworzono elektrodę z kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN, która charakteryzowała się transparentnością ok. 15%, konduktywnością $1,22 \cdot 10^{-4}$ S/cm, wytrzymałością na rozciąganie rzędu 44-47 MPa, wydłużeniem ok. 15% oraz stabilnością w środowisku kwaśnym ponad miesiąc.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wytworzonych materiałów trójskładnikowych na bazie biodegradowalnych polimerów pokazują, że domieszka jednościennej nanorurek

węglowych nie wpływa na temperatury przejść fazowych wytworzonych warstw. SWCN powodują natomiast, że warstwy na bazie polimerów L,D-PLA i PCL stają się przewodzące w przeciwieństwie do warstwy na bazie polimeru PBAT (która pozostaje dielektryczna). Z kolei domieszka ciekłego kryształu zwiększa wartość dyspersji dielektrycznej wszystkich zastosowanych matryc polimerowych. Podsumowując, biorąc pod uwagę elastyczność, wartość dyspersji dielektrycznej i przewodnictwo trójskładnikowej warstwy na bazie L,D-PLA, można stwierdzić, że jest ona najbardziej obiecująca jako materiał na elastyczne podłoże przewodzące.

Autorzy: prof. dr hab. Monika Marzec, Uniwersytet Jagielloński, Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, E-mail: monika.marzec@uj.edu.pl; dr Patryk Fryń, Uniwersytet Jagielloński, Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, E-mail: patrykfryn@gmail.com; dr Sebastian Lalik, Uniwersytet Jagielloński, Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, E-mail: sebastian.lalik@uj.edu.pl; dr Krzysztof Bogdanowicz, Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, E-mail: bogdanowicz@witi.wroc.pl; prof. dr hab. Agnieszka Iwan, Akademia Wojsk Lądowych imienia generała Tadeusza Kościuszki, Wydział Nauk o Bezpieczeństwie, ul. Czajkowskiego 109, 51-147 Wrocław, E-mail: agnieszka.iwan@awl.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Büyüktanir, E.A.; Gheorghiu, N.; West, J.L.; Mitrokhin, M.; Holter, B.; Glushchenko, A. Field-induced polymer wall formation in a bistable smectic-A liquid crystal display. *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), 031101.
- [2] Stephenson, S.W.; Johnson, D.M.; Kilburn, J.I.; Mi, X.-D.; Rankin, C.M.; Capurso, R.G. 16.3: Development of a Flexible Electronic Display Using Photographic Technology. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* 35 (2004), 774.
- [3] Koncar, V. Optical Fiber Fabric Displays. *Opt. Photonics News* 16 (2005), 40–44.
- [4] Yase, K.; Suzuki, K.; Hiroshima, M.; Mimura, A.; Shuu, Y.M.; Toda, S.; Koaizawa, H. 64.5L: Late-News Paper: Large Area Flexible Display of Fiber OLED. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* 37 (2006), 1870–1873.
- [5] Mucha, M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals. *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003), 837–873.
- [6] Soule, E.R.; Rey, A.D. Modelling complex liquid crystal mixtures: From polymer dispersed mesophase to nematic nanocolloids. *Mol. Simul.* 38 (2012), 735–750.
- [7] Li, R.; Wang, L.; Kong, D.; Yin, L. Recent progress on biodegradable materials and transient electronics. *Bioact. Mater.* 3 (2018), 322–333.
- [8] Feig, V.R.; Tran, H.; Bao, Z. Biodegradable Polymeric Materials in Degradable Electronic Devices. *ACS Cent. Sci.* 4 (2018), 337–348.
- [9] Chen, L.; Pang, X. The Assembly of C60 in Semicrystalline PLLA Matrix. *Nano-Micro Lett.* 4 (2012), 30–33.
- [10] Liang, B.; Zhang, Z.; Chen, W.; Lu, D.; Yang, L.; Yang, R.; Zhu, H.; Tang, Z.; Gui, X. Direct Patterning of Carbon Nanotube via Stamp Contact Printing Process for Stretchable and Sensitive Sensing Devices. *Nano-Micro Lett.* 11 (2019), 92.
- [11] Slabov, V.; Kopyl, S.; Dos Santos, M.P.S.; Kholkin, A.L. Natural and Eco-Friendly Materials for Triboelectric Energy Harvesting. *Nano-Micro Lett.* 12 (2020), 1–18.
- [12] Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Perspective on Poly(lactic acid) (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016), 2899–2916.
- [13] Mallegni, N.; Phuong, T.V.; Coltelli, M.-B.; Cinelli, P.; Lazzeri, A. Poly(lactic acid) (PLA) Based Tear Resistant and Biodegradable Flexible Films by Blown Film Extrusion. *Materials* 2018, 11, 148.
- [14] Zeng, J.-B.; Li, K.-A.; Du, A.-K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. *RSC Adv.* 5 (2015), 32546–32565.
- [15] Iwan, A.; Caballero-Briones, F.; Bogdanowicz, K.A.; Barceinas-Sánchez, J.D.O.; Przybyl, W.; Januszko, A.; Barón-Miranda, J.A.; Espinosa-Ramirez, A.P.; Guerrero-Contreras, J. Optical and electrical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide films deposited onto glass and Ecoflex® substrates towards organic solar cells. *Adv. Mater. Lett.* 9 (2018), 58–65.
- [16] Liu, S.; Wu, G.; Chen, X.; Zhang, X.; Yu, J.; Liu, M.; Zhang, Y.; Wang, P. Degradation Behavior In Vitro of Carbon Nanotubes (CNTs)/Poly(lactic acid) (PLA) Composite Suture. *Polymers* 11 (2019), 1015.
- [17] Li, M.-Q.; Wu, J.-M.; Song, F.; Li, D.-D.; Wang, X.-L.; Chen, L.; Wang, Y.-Z. Flexible and electro-induced shape memory Poly(Lactic Acid)-based material constructed by inserting a main-chain liquid crystalline and selective localization of carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 173 (2019), 1–6.
- [18] Fortunati, E.; D'Angelo, F.; Martino, S.; Orlicchio, A.; Kenny, J.M.; Armentano, I. Carbon nanotubes and silver nanoparticles for multifunctional conductive biopolymer composites. *Carbon* 49 (2011), 2370–2379.
- [19] Fryń, P.; Lalik, S.; Górska, N.; Iwan, A.; Marzec, M. Comparison of the Dielectric Properties of Ecoflex® with L,D-Poly(Lactic Acid) or Polycaprolactone in the Presence of SWCN or 5CB. *Materials* 14 (2021), 1719.
- [20] Fryń, P.; Jewłozewicz, B.; Bogdanowicz, K.A.; Przybyl, W.; Gonciarz, A.; Pich, R.; Marzec, M.; Iwan, A. Research of Binary and Ternary Composites Based on Selected Aliphatic or Aliphatic-Aromatic Polymers, 5CB or SWCN Toward Biodegradable Electrodes. *Materials* 13 (2020), 2480.
- [21] Fryń, P.; Bogdanowicz, K.A.; Krysiak, P.; Marzec, M.; Iwan, A.; Januszko, A. Dielectric, Thermal and Mechanical Properties of L,D-Poly(Lactic Acid) Modified by 40-Pentyl-4-Biphenylcarbonitrile and Single-Walled Carbon Nanotube. *Polymers* 11 (2019), 1867.
- [22] Fryń, P.; Bogdanowicz, K.A.; Górska, N.; Rysz, J.; Krysiak, P.; Marzec, M.M.; Marzec, M.; Iwan, A.; Januszko, A. Hybrid Materials Based on L,D-Poly(lactic acid) and Single-Walled Carbon Nanotubes as Flexible Substrate for Organic Devices. *Polymers* 10 (2018), 1271.
- [23] Fryń, P.; Lalik, S.; Bogdanowicz, K.A.; Górska, N.; Iwan, A.; Marzec, M. Degradation of hybrid material L,D-PLA:5CB:SWCN under the influence of neutral, acidic and alkaline environment. *RSC Advances* 13 (2023), 3792 – 3806.
- [24] Singh, S.; Ray, S.S. Polylactide based nanostructured biomaterials and their applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007), 2596–2615.
- [25] Obuchi, S.; Ogawa, S. Packaging and Other Commercial Applications. In *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*; Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuji, H., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2010; str. 457–467.
- [26] Mochizuki, M. Textile Applications. In *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*; Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuji, H., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2010; str. 469–476.
- [27] Peterson, M.S.E.; Georgiev, G.; Atherton, T.J.; Cebe, P. Dielectric analysis of the interaction of nematic liquid crystals with carbon nanotubes. *Liq. Cryst.* 45 (2018), 450–458.
- [28] Ponevchinsky, V. V.; Goncharuk, A.I.; Vasil'ev, V.I.; Lebovka, N.I.; Soskin, M.S. Self-organized composites of multiwalled carbon nanotubes and nematic liquid crystal 5CB: optical singularities and percolation behavior in electrical conductivity. *Proceedings of the Ninth International Conference on Correlation Optics*; 2009; Vol. 7388, str. 738802.
- [29] Minenko, S.S.; Lisetski, L.N.; Goncharuk, A.I.; Lebovka, N.I.; Ponevchinsky, V. V.; Soskin, M.S. Aggregates of multiwalled carbon nanotubes in nematic liquid crystal dispersions: Experimental evidence and a physical picture. *Funct. Mater.* 17 (2010), 454–459.
- [30] Petrescu, E.; Cirtoaje, C. Dynamic behavior of a nematic liquid crystal with added carbon nanotubes in an electric field. *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018), 233–241.
- [31] Fryń, P. Praca doktorska pt. Wybrane właściwości materiałów hybrydowych na bazie polimerów biodegradowalnych, ciekłego kryształu i nanorurek węglowych, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, 2022.
- [32] Farrag, E.A.M. Dielectric relaxation behavior of three-phase MWCNTs-PANI polystyrene nanocomposites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 32 (2019), 884–894.