

비상용성 PC/ABS 블렌드의 물성에 미치는 ABS 함량과 GO의 영향

신경민 · 박주영 · 김연철[†]

공주대학교 신소재 공학부 고분자공학전공

(2015년 12월 14일 접수, 2016년 3월 17일 수정, 2016년 3월 23일 채택)

Effect of ABS Content and GO on the Physical Properties of Immiscible PC/ABS Blend

Kyung Min Shin, Ju Young Park, and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, 275 Budae-Dong, Cheonan 31080, Korea

(Received December 14, 2015; Revised March 17, 2016; Accepted March 23, 2016)

초록: 본 연구에서는 비상용성 폴리카보네이트(polycarbonate, PC)/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)의 ABS 함량에 따른 분산상의 변화와 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)의 첨가에 따른 물성 변화를 고찰하였다. ABS 함량을 30, 50, 70 wt%로 변화시켜 PC-GO/ABS 복합체를 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 다음과 같이 2단계로 제조하였다. 1단계에서 PC/GO 예비 복합체를 260 °C 압출온도로 제조한 후, 2단계에서 GO의 함량이 0.5 wt%가 되도록 1단계에서 제조한 PC/GO 예비 복합체를 이용하여 PC-GO/ABS 복합체를 압출온도 240 °C에서 제조하였다. ABS 함량에 따른 PC-GO/ABS 복합체 내의 ABS 상의 구조가 ABS 함량에 따라 sea-island, co-continuous, 그리고 역 sea-island 구조로 변화는 것을 SEM과 TEM 사진을 통해 확인하였다. PC-GO/ABS 복합체의 충격강도는 ABS 함량이 30 wt%와 50 wt%일 때 증가하였으며, 이는 GO의 계면에서의 상용화 효과와 ABS 상에서의 보강효과에 의한 것으로 해석할 수 있고, GO의 위치는 TEM을 이용하여 확인하였다. 또한 PC-GO/ABS 복합체의 전단박화 현상과 탄성특성 변화로부터 GO의 위치를 간접적으로 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study the effects of adding GO and the change of ABS phase content on the physical properties of immiscible polycarbonate (PC)/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) blends were discussed. The PC-GO/ABS composites were fabricated by using a twin screw extruder as two steps. PC/ABS blends were set at the weight ratios of 70/30, 50/50, and 30/70. First of all PC/GO composite was fabricated at 260 °C. And then the PC-GO/ABS composites were manufactured by using an extruder at 240 °C. The GO of 0.5 wt% was inserted by PC/GO composite for all samples. It was confirmed by SEM and TEM that the ABS phase structures were changed from sea-island to inverse sea-island with increasing ABS content. The izod impact strength increased with adding GO when the contents of ABS were 30 and 50 wt%. It is interpreted by the reinforced ABS phase and compatibilizing effect of GO at the interface between PC and ABS. In the TEM images, most GO were located in the interface and ABS phase. GO location was checked indirectly by shear thinning effect and storage modulus of PC-GO/ABS composites.

Keywords: polycarbonate, acrylonitrile-butadiene-styrene, graphene oxide, phase.

서 론

고분자의 물성을 개선할 목적으로 두 종류 이상의 고분자를 혼합하여 새로운 물성을 나타내는 고분자 블렌드(polymer blend)에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다.^{1,2} 상업화된 많은 고분자 블렌드 중에서 폴리카보네이트(polycarbonate, PC)/아

크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS) 블렌드는 내열성, 내마모성 및 성형성 등으로 자동차용 부품소재 또는 전기전자용 부품소재용으로 널리 사용되고 있다.³

상업적으로 응용되고 있는 PC/ABS 블렌드의 경우 보통 상용화제를 사용하지 않고 있는데, 이는 PC와 ABS 사이에서 ABS에 포함된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(styrene-acrylonitrile, SAN)가 블렌드 계면에서 열역학적으로 완전한 상용성을 갖진 않지만 비교적 양호한 친화성이 존재하여 외부에서 응력이 가해질 경우 효과적인 응력전달에 필요한 계

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: younkim@kongju.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

면 접착력을 제공하기 때문인 것으로 알려져 있다.^{4,5} 하지만, 기본적으로 PC와 ABS는 비상용계로 상분리 현상이 발생하며 특정 조건에서는 상분리 정도가 매우 심하며, 분산상의 합체 현상이 심화되어 분산상의 크기 증가 및 전체적인 상구조의 재편성과 더불어 기계적인 성질이 저하되는 등 상당히 불안정한 상구조를 나타낸다고 보고된 바 있다.⁶

PC/ABS 블렌드의 상용성을 개선하는 방법으로 ABS에 그래프트된 ABS-g-MAH의 적용에 대한 연구가 많이 진행되었다. ABS-g-MAH의 경우 충격강도와 같은 기계적 물성에 개선 효과를 보이지만,⁷ ABS-g-MAH에 포함된 ABS의 고유한 냄새로 부품소재로의 사용에 일부 제한을 받고 있는 실정이다. 고분자의 물성을 개선하기 위한 또 다른 방법으로 고분자에 나노필러(nano-filler)를 혼합하는 방식인 고분자 나노복합체(nano composite)가 있다. 고분자 나노 복합체의 경우 나노필러를 소량 첨가하여도 열적 특성, 기계적 특성에 큰 폭의 개선효과를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 최근에는 탄소섬유, 탄소나노 튜브(carbon nano tube), 그래핀(graphene) 등 탄소계 나노필러를 이용한 고분자 탄소나노 복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰ 탄소계 필러 중 그래핀은 무수히 많은 벤젠고리의 집합체로써 이미 잘 알려진 탄소나노튜브와 마찬가지로 뛰어난 열전도성, 전기 전도성, 그리고 기계적 물성을 나타내는데, 그래핀을 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시켜 기계적 물성, 열전도도, 전기전도도 등 물리화학적 특성들을 향상시키기 위해서는 그래핀의 고분자 내 분산성이 매우 중요하다. 하지만, 그래핀의 경우 반데르발스 힘 때문에 응집되는 성질이 있으며 안정된 화학 구조를 이루고 있어 고분자 수지와 용매에 분산이 어렵고, 복합재료에서는 이런 특성에 의해 발생된 응집 현상은 복합재료 내부에 기공 형성 및 균열 등을 발생시켜 재료의 기계적 물성을 크게 감소시킨다.¹¹

기존의 연구결과에¹²⁻¹⁴ 의하면 그래핀보다는 그래핀으로 환원되기 전단계인 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)의 경우 표면에 산소 작용기들을 가지고 있어 PC, ABS와 같은 극성 고분자들과의 혼화성이 높아 분산에 유리한 것으로 알려져 있다. PC/ABS와 같은 비상용성 고분자 블렌드에 탄소계의 무기 필러를 혼합하게 되면 필러는 열역학적으로 안정한 쪽으로 가려는 경향이 나타나고, 특히 GO의 경우 계면에 존재할 때 상용화제의 역할도 가능함을 기존의 비상용성 PA/PPO 블렌드 연구결과에서 보고되었다.¹⁵ PC/ABS 블렌드에 탄소계열의 필러가 첨가될 때 전기적 특성이 증가하는 연구

들은 많이 진행된 반면, PC/ABS 블렌드에서 ABS 함량에 따른 GO의 위치 변화와 이에 따른 기계적 물성 변화에 대한 체계적인 연구는 상당히 미흡한 수준이다.

따라서 본 연구에서는 비상용성 고분자 블렌드인 PC/ABS 블렌드에서 ABS 함량에 따른 분산상, 연속상 그리고 GO 분산상의 위치변화와 물성과의 상관관계를 규명하기 위해 열적, 기계적, 형태학적 특성 및 유변학적 특성을 고찰하고자 하였다.

실 험

재료. GO는 IDT International의 GO-4401을 사용하였으며, PC는 삼양사의 TRIREX® 3025(MI 9 g/10 min)를 이용하였고, ABS는 제일모직의 BC-0140H(MI 10.5 g/10 min)가 사용되었다.

ABS 함량비에 따른 PC-GO/ABS 복합체 제조. 복합체 제조에 앞서 주재료인 PC와 ABS는 진공오븐을 이용하여 70 °C에서 12시간 건조시킨 후, 1단계에서 PC/GO 예비 복합체를 이축압출기(BauTeck, D=11 mm, L/D=40)로 이용하여, 250/260/260/260/260/200 °C에서 150 rpm으로 제조하였다. 1 단계에서 제조된 예비 복합체는 100 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후, 2단계에서 PC/ABS의 비가 30/70, 50/50, 70/30인 블렌드에 1단계에서 제조한 PC/GO를 이용하여 GO의 함량이 0.5 wt%이 되도록 PC-GO/ABS복합체를 230/240/240/240/240/180 °C에서, 스크류 속도 150 rpm에서 이축압출기를 이용하여 제조하였다. Figure 1에 이축압출기의 스크류 configuration을 나타내었다.

분석 및 측정. 냉각장치가 부착된 시차주사열량분석기(differential scanning calorimetry, DSC, TA Instruments Q20)를 이용하여 0에서 300 °C까지 승온 및 냉각 속도를 10 °C/min으로 하여 유리전이 온도를 측정하였으며, 열중량분석기(TGA, TA Instruments Q50)를 이용하여 승온 속도 10 °C/min으로 상온에서 800 °C까지 분해거동을 측정하였다. 직경 25 mm의 parallel plate가 장착된 동적유변측정기(Anton Paar MCR 301, ARES, USA)를 이용하여 주파수 100~0.01 Hz, gap size 0.9 mm, 240 °C에서 복소점도(complex viscosity)와 저장탄성률(storage modulus)을 측정하였다. 변형(strain sweep) 실험결과 30% 이상까지 선형이 유지되어 변형은 4%로 고정하였다. 측정에 사용된 시편은 240 °C의 가열프레스를 이용하여 제조하였다. 복합체내의 GO의 분산성을 알아보기 위해 시료

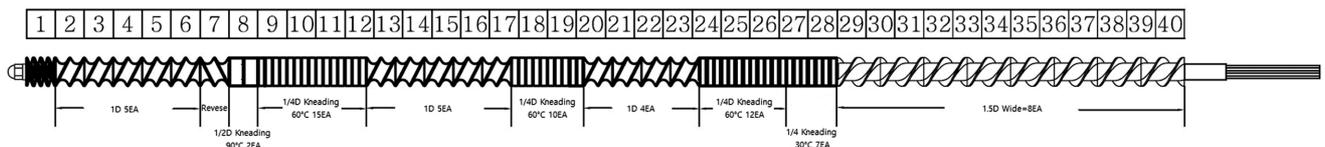


Figure 1. Screw configuration of the extruder.

의 절단면을 금박(gold sputter coating)하여 주사전자현미경(SEM, Tescan Mira3)과 투사전자현미경(FE-TEM, AE02)을 이용하였고, 분산상과 GO 위치에 따른 PC-GO/ABS의 충격강도 변화를 고찰하기 위해 Izod 충격시험기(Izod impact tester, 대영 C&T)를 이용하였다.

결과 및 토론

열적특성 분석. ABS의 함량비를 달리한 70/30, 50/50, 30/70 PC/ABS 블렌드와 GO가 0.5 wt% 첨가된 PC-GO/ABS 복합체 3종에 대한 유리전이온도를 DSC로 측정하여 Table 1에 나타내었다. 70/30 PC-GO/ABS 복합체의 경우 GO가 포함되지 않은 70/30 PC/ABS 블렌드에 비해 ABS 부분의 유리전이온도는 다소 낮으나, PC 부분의 유리전이온도는 크게 나타나는 것을 확인하였다. 이는 70/30 PC/ABS의 경우 PC-GO의 형태로 PC 상에 투입된 GO가 PC 매트릭스 상에 존재하여 PC의 분자운동을 방해하기 때문이다. 반면에, ABS 함량이 높은 30/70 PC-GO/ABS 복합체의 경우 PC와 ABS의 유리전이온도가 유사해지는 특성을 보이고 있는데, 이는 ABS 함량이 증가함에 따라 GO가 열역학적으로 안정한 상인 ABS 상으로 이동하여 나타나는 현상이다.

Figure 2는 ABS 함량과 GO 투입 여부에 따른 6종의 시편에 대한 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 분해온도는 무게 감소율이 5% 되었을 때를 측정한 값으로, PC와 ABS의 함량비가 70/30, 50/50, 30/70인 PC/ABS 블렌드의 경우 각각 392, 379, 372 °C로 나타났고, GO를 첨가한 PC-GO/ABS 복합체의 경우 분해온도가 각각 399, 390, 378 °C로 증가함을 확인하였다. PC/ABS 함량이 50/50인 경우에 GO 첨가에 따른 분해온도 증가폭이 가장 크게 나타나고 있는데, 이는 50/50일 경우 co-continuous 구조로 GO가 PC와 ABS 상에 고르게 분포될 가능성이 크기 때문이며, PC/ABS의 함량에 따른 GO의

Table 1. Thermal Properties of PC/ABS and PC-GO/ABS

Sample	Pure PC/ABS			PC-GO/ABS		
	$T_{g,ABS}^a$ (°C)	$T_{g,PC}^b$ (°C)	$T_{d,5\%}^c$ (°C)	$T_{g,ABS}^a$ (°C)	$T_{g,PC}^b$ (°C)	$T_{d,5\%}^c$ (°C)
70/30	116.4	137.8	392	114.8	140.3	399
50/50	106.5	131.7	379	105.9	133.4	390
30/70	105.1	122.7	372	105.3	123.3	378

^a $T_{g,ABS}$: ABS of glass transition temperature. ^b $T_{g,PC}$: PC of glass transition temperature. ^c $T_{d,5\%}$: Degradation temperature at 5 wt% loss.

위치는 뒤에서 전자현미경을 이용하여 확인하였다. Table 1에 유리전이온도, 분해온도 결과를 요약하였다.

충격특성 및 형태학적 특성. Figure 3은 아이조드 충격시험기를 사용하여 측정한 PC/ABS 블렌드와 PC-GO/ABS 복합체의 충격강도를 나타낸 것이다. ABS 함량이 증가할수록 PC/ABS 블렌드의 충격강도가 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 PC가 스티렌계 수지와 비교할 때, 고분자 사슬의 잠재적 연성(inherent ductility)의 척도가 되는 특성화비가 이론치의 두 배에 가까워 충격특성이 뛰어나기 때문으로 알려져 있다.¹⁶ Table 2는 충격강도 값과 GO 적용전후의 충격강도 변화율을 나타낸 것이다. 전체적으로 PC의 함량이 높을수록 높은 충격특성을 나타내며, GO를 첨가한 PC-GO/ABS 복합체의 경우 ABS 함량이 50%까지는 증가하는 경향을 보이지만 70% 첨가된 경우는 변화가 없었다. Table 2에 표시한 GO 첨가에 의한 충격강도 변화율은 50/50 PC/ABS 경우 202%로 가장 큰 값을 보이고 있는데, 이는 50/50 PC/ABS일 때 ABS 상의 구조가 sea-island에서 co-continuous 구조로 변화되어 GO들이 상대적으로 ABS 상에 고르게 분산되기 때문으로 예상된다. 70/30 PC-GO/ABS의 경우는 GO가 PC와 ABS 계면 부근에 존재하여 앞에서 언급한 PA/PPO와 같이

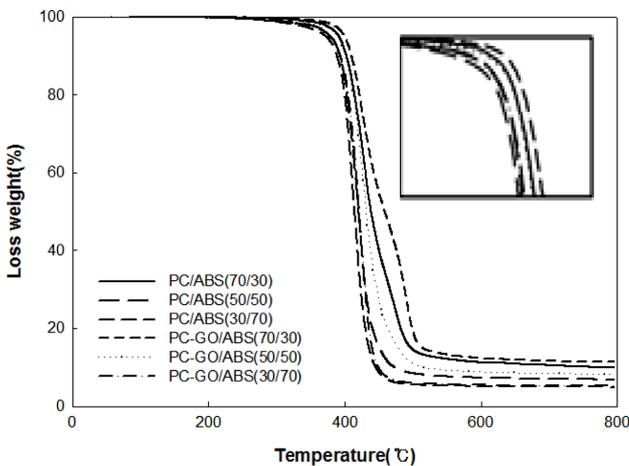


Figure 2. TGA thermograms of PC/ABS and PC-GO/ABS.

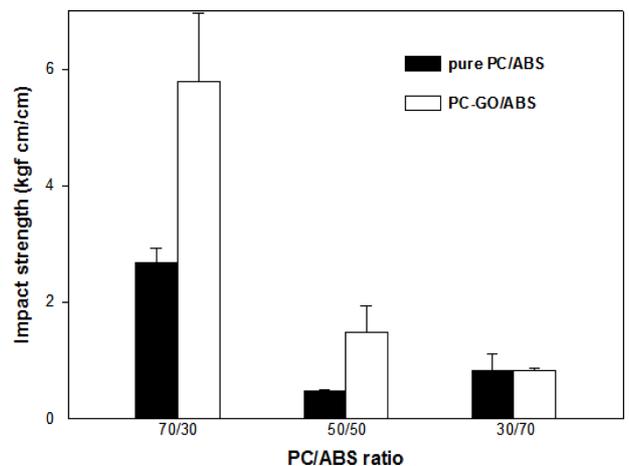
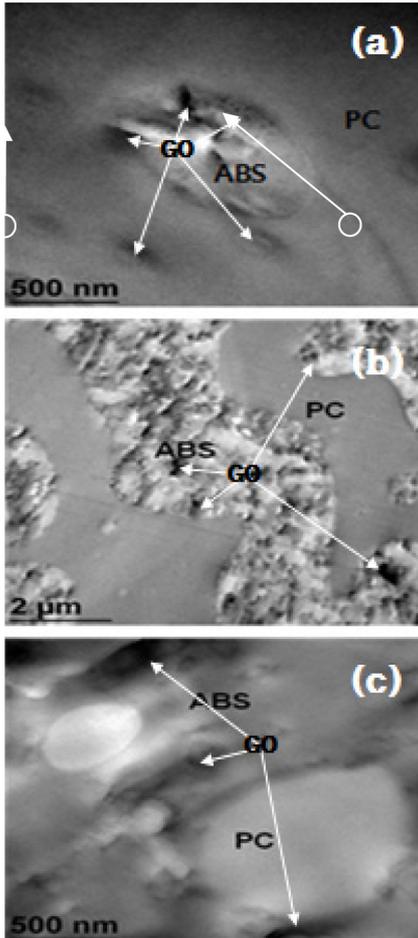


Figure 3. Izod impact strength of PC/ABS and PC-GO/ABS composites.

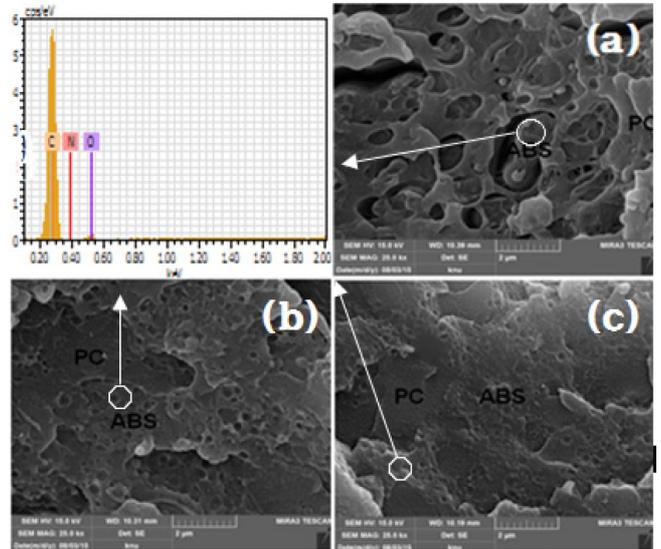
Table 2. Izod Impact Strength of PC/ABS and PC-GO/ABS

Sample	PC/ABS	PC-GO/ABS	Increase %
	kg·cm/cm		
70/30	2.67	5.80	117
50/50	0.49	1.48	202
30/70	0.84	0.84	0

**Figure 4.** TEM images of PC-GO/ABS composites: (a) 70/30; (b) 50/50; (c) 30/70.

상용성을 개선하여 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 즉 GO의 산소 작용기들은 PC와 결합되고, GO의 탄소구조에 ABS 부분이 흡착되는 구조로 계면에서의 상용성을 증가시키기 때문이다.

ABS 함량에 따라 제조한 PC-GO/ABS 복합체의 형태학적 구조변화와 이에 따른 GO의 위치를 고찰하기 위해 TEM을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 70/30 PC/ABS (a)는 연속상인 PC에 분산상인 ABS가 위치하고 있는 sea-island 구조를 보이고, 50/50 PC/ABS (b)는 각 상끼리 이

**Figure 5.** SEM images of PC-GO/ABS composites: (a) 70/30; (b) 50/50; (c) 30/70.

어져 있는 co-continuous 구조를 보이며, 30/70 PC/ABS (c)는 ABS가 연속상 PC가 분산상으로 이루어진 inverse sea-island 구조를 보임을 확인하였고 이는 기존의 PC/ABS 블렌드 연구결과와 일치하는 것이다.¹⁷ TEM 분석결과 70/30 PC-GO/ABS 복합체의 경우 GO가 PC와 ABS의 계면에 분산하고 있으며, 50/50 PC-GO/ABS 복합체는 co-continuous 구조로 GO가 대부분 ABS 상에 고르게 분산되어 있는 것을 확인하였고, 30/70 PC-GO/ABS 복합체의 경우 또한 ABS 연속상에 GO가 위치하고 있음을 확인하였다. 충격특성과 비교할 때 ABS가 분산상으로 존재하는 PC/ABS 블렌드에서 GO가 ABS 상에 존재할 때 충격특성이 크게 개선되고, ABS가 매트릭스를 이루는 경우에는 GO가 ABS 상에 분포되어도 충격특성에는 큰 영향을 주지 않았다. 즉, PC/ABS에 GO가 첨가될 때 충격특성 개선을 위해서는 ABS가 분산상인지 연속상인지 여부가 매우 중요하게 고려되어야 한다.

ABS 함량에 따른 PC-GO/ABS 복합체의 ABS 상변화를 추가적으로 확인하기 위해 SEM을 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 70/30 PC-GO/ABS (a)에서 ABS가 분산상으로 구성되어 있음을 EDS 자료의 질소 성분을 통해 확인하였다. 또한 50/50 PC-GO/ABS 복합체인 (b)의 경우 co-continuous 구조를 이루며, 30/70 PC-GO/ABS의 경우 SEM 사진으로는 분산상이 확인이 구분되지 않지만 ABS가 연속상으로 구성되어 있음을 EDS 자료로부터 확인하였다.

유변학적 특성 분석. GO 같은 무기필러가 고분자에 복합화될 때 전단유동화(shear thinning), 저장탄성률 등과 같은 유변학적 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.¹⁵ Figure 6(a)는 PC/ABS 블렌드의 주파수에 따른 복소점도를 나타낸 것이다. 순수 PC의 경우 거의 뉴턴유체에 가까운 거동을 보이

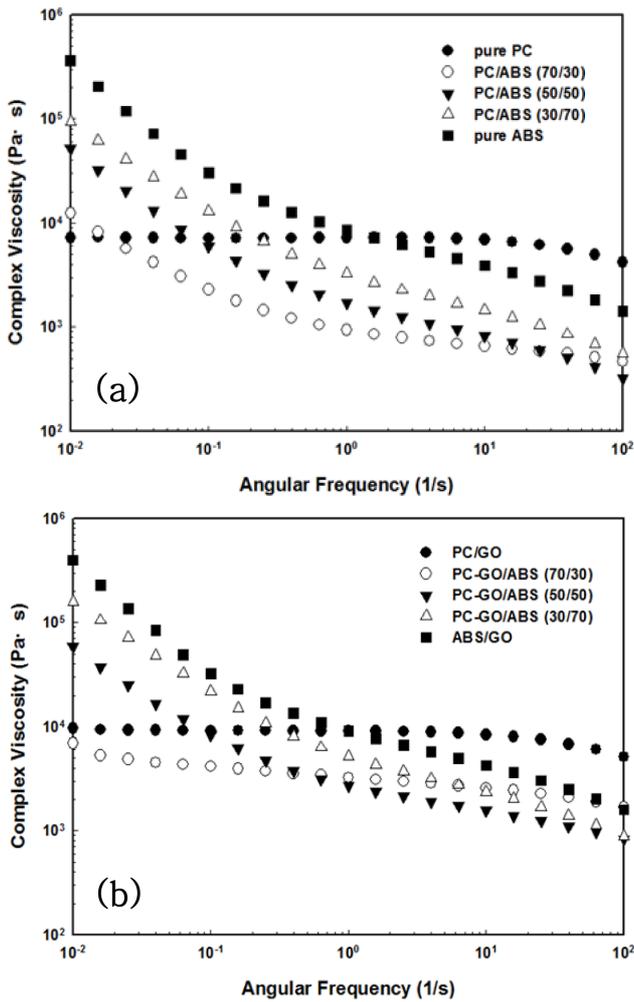


Figure 6. Complex viscosity of the PC/ABS (a); PC-GO/ABS (b).

는 반면 ABS 함량에 관계없이 PC/ABS 블렌드의 복소점도는 ABS와 유사한 전단유동화 현상을 보이고 있다. 하지만, Figure 6(b)에 나타난 PC-GO/ABS 복합체의 경우 70/30 PC-GO/ABS는 PC/GO와 유사한 복소점도 거동을 보이는 반면, ABS 함량이 50 이상인 경우에는 ABS/GO와 유사한 거동을 나타내고 있는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 ABS 함량이 30인 경우 PC와 ABS 계면에 GO가 존재하여 상용성이 개선되지만, 50 이상의 함량에서는 GO가 ABS 상에 존재하기 때문에 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. Figure 7(a)는 PC/ABS 블렌드, Figure 7(b)는 PC-GO/ABS 복합체의 손실 탄성률(loss modulus, G'')에 따른 저장탄성률(storage modulus, G')을 나타낸 것이다. 복소점도 거동과 마찬가지로 ABS 함량이 30일 때 PC-GO/ABS 복합체의 경우 PC/GO 쪽에 가까운 거동을 보임을 확인할 수 있었다. 이들 결과들을 종합할 때 ABS 함량이 상대적으로 낮아 분산상을 이룰 때는 PC-GO 형태로 투입된 GO가 대부분 PC와 ABS의 계면에 존재하여

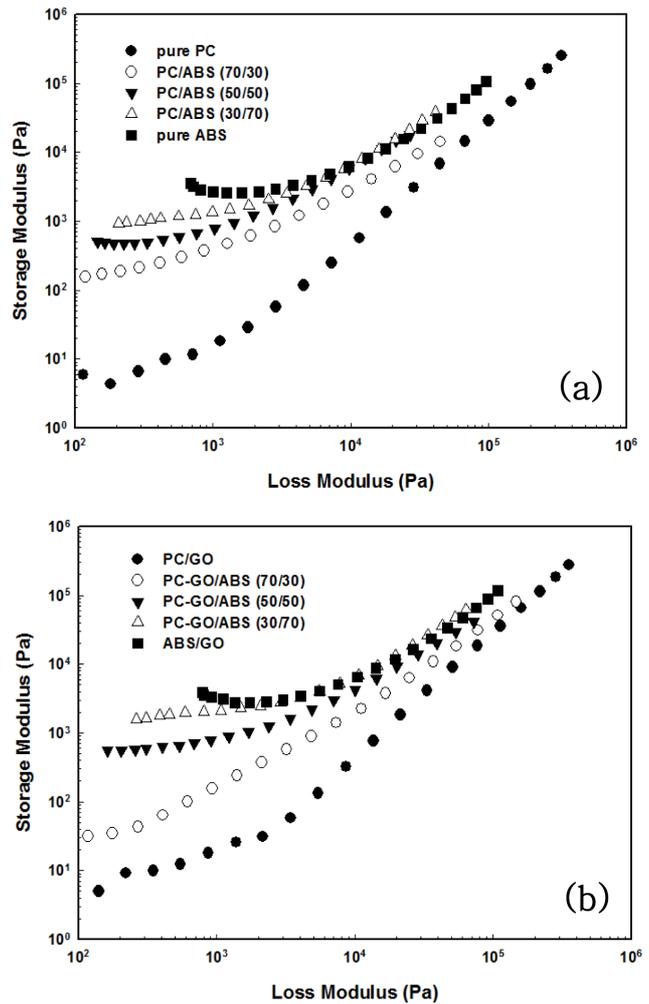


Figure 7. Plots for storage versus loss modulus of the PC/ABS (a); PC-GO/ABS (b).

상용성 개선으로 충격특성을 큰 폭으로 개선하고, co-continuous 구조를 이루는 50/50의 경우에는 계면과 ABS 상에 존재하여 ABS의 보강효과로 충격특성 개선효과가 가장 크게 나타나는 것으로 해석할 수 있다. ABS 함량이 70으로 높아지면 PC가 분산상을 이루워 충격특성 자체도 낮고, ABS가 대부분의 상을 구성하여 GO에 의한 개선효과도 거의 나타나지 않는 것으로 해석할 수 있다.

결론

ABS 함량에 따라 PC-GO/ABS 복합체와 PC/ABS 블렌드의 PC 부분에 대한 유리전이온도 차이가 점차 감소하는 경향을 보이는데, 이는 PC 상의 GO가 점차 ABS 상에 존재하는 비율이 높아지기 때문이며 TEM 사진을 통해 확인하였다. 충격특성의 경우 ABS가 분산상으로 존재하는 70/30 PC-GO/ABS일 때 가장 큰 값을 나타내었고, co-continuous 구조인

50/50 PC/ABS의 GO에 의한 충격특성 개선 정도가 가장 우수하였다. PC가 분산상으로 존재하는 30/70 PC/ABS의 GO에 의한 충격특성 개선 효과는 나타나지 않았다. ABS의 함량에 따른 분산성과 연속상의 변화는 SEM과 TEM을 이용하여 확인하였으며, 연속상의 변화에 따라 PC-GO/ABS 복합체의 복소점도에 대한 전단유동화 현상과 탄성률이 변화함을 확인할 수 있었고, 이는 GO의 위치와 연관지어 설명할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업이며(No.: 2012R1A1A2003989), 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20154030200940)입니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, Academic, New York, USA, Vol 2 (1978).
2. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
3. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 2 (1995).
4. J. D. Keith, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
5. V. K. Stokes and S. Y. Hobbs, *Polymer*, **34**, 1222 (1993).
6. D. Quitens, G. Groenickx, M. Guest, and L. Aerts, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1474 (1990).
7. P. M. Hosseinpour, J. Morshedian, M. Barikani, H. Azizi, and A. S. Pakdaman, *J. Vinyl Additive Technology*, **16**, 127 (2010).
8. C. Lee, W. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
9. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and P. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
10. Z. Aimin and L. Chao, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1291 (2003).
11. A. Yasmin, J-J. Luo, and I. M. Daniel, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1182 (2006).
12. S. T. Kim and H. J. Choi, *Appl. Chem.*, **9**, 13 (2005).
13. P. Ding, S. Su, N. Song, S. Tang, Y. Liu, and L. Shi, *Carbon*, **66**, 576 (2014).
14. R. H. Pour, A. Hassan, M. Soheilmoghaddam, and H. C. Bidsorkhi, *Polym. Compos.*, **37**, 1633 (2016).
15. Y. Cao, J. Zhang, J. Feng, and P. Wu, *ACS Nano*, **5**, 5920 (2011).
16. L. Shichoon, K. Hyungsu, H. Inkwon, and Y. Yongsoo, *Korean J. Rheol.*, **9**, 133 (1997).
17. D. F. Wu, Y. S. Zhang, M. Zhang, and W. Yu, *Biomacromolecules*, **10**, 417 (2009).