

나노피브릴화 셀룰로오스의 제조 및 PVA 복합필름의 성질에 미치는 효과

우현진 · 김준호^{*,†}

영남대학교 대학원 유기신소재공학과, *영남대학교 공과대학 화학공학부
(2017년 6월 22일 접수, 2017년 8월 7일 수정, 2017년 8월 10일 채택)

Preparation of Nanofibrillated Cellulose and Its Effect on the Properties of PVA Composite Film

Hyun Jin Woo and Joon Ho Kim^{*,†}

Department of Advanced Organic Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

*School of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

(Received June 22, 2017; Revised August 7, 2017; Accepted August 10, 2017)

초록: Eucalyptus 크라프트 펄프를 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy(TEMPO)로 처리하여 셀룰로오스를 부분 산화시킨 후, 초미세분쇄기, 고압 균질화기 등의 기계적 처리로 나노피브릴화 셀룰로오스(NFC)를 제조하였다. NFC의 형태, 카복시기 함량, 유변학적 특성 등을 측정하였으며, NFC가 소량 혼합된 PVA 복합필름을 제조하여 광학적 특성과 기계적 성질 등을 평가하였다. 나노피브릴화 셀룰로오스의 섬유직경은 기계적 처리 횟수가 증가함에 따라 감소하였다. PVA/NFC 복합필름의 기계적 특성은 NFC 함량 0.05 wt%에서 가장 우수하였으며, 극소량의 NFC의 첨가라도 필름의 기계적 특성은 상당한 수준으로 향상되었으며, NFC 첨가에도 불구하고 PVA 필름의 광투과도의 손실은 크지 않았다.

Abstract: The fibrillation of cellulose from eucalyptus kraft pulp was obtained by oxidation treatment with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) as chemical pretreatment at pH 10. The chemically-treated cellulose was followed by mechanical treatments such as ultrafine grinding or high-pressure homogenization treatments to yield nanofibrillated cellulose (NFC). The morphology, carboxyl group content, and rheological properties of the prepared NFC were measured. Poly(vinyl alcohol) (PVA) composite films containing small amount of NFC were prepared and the optical and mechanical properties of the films were evaluated. The fiber thickness of NFC decreased with increasing pass number of mechanical treatments. The mechanical properties of the PVA/NFC composite films were the best at 0.05 wt% of NFC content. The film showed small decrease in the optical transmittance with increase in the added amount of NFC.

Keywords: nanofibrillated cellulose, TEMPO-oxidation, ultrafine grinder, high-pressure homogenizer, PVA film.

서 론

셀룰로오스는 자연에서 쉽게 구할 수 있는 풍부한 천연 소재이며, 친환경적이고 재생이 가능하며, 생분해성이 뛰어난 장점을 가지고 있다. 나노피브릴화된 셀룰로오스는 고강도를 갖는 것으로 알려져 있어 최근 식물세포벽으로부터 마이크로 피브릴을 분리하여 복합재의 보강재로 사용하는 연구가^{1,2} 진행되고 있다. 나노피브릴화 셀룰로오스(NFC)는 기계적 처리로 제조된다. 그러나 셀룰로오스 섬유소는 화학 구조상 수소결합에 의해 강하게 연결되어 있어 기계적 처리만으로 셀

룰로오스 피브릴을 제조하는 것은 에너지 소모가 높아 전처리 과정을 통한 후, 후처리로 기계적 처리를 하는 방법이 주로 사용되고 있다. 전처리 과정에서 셀룰로오스의 표면을 개질하여 수산기의 강한 결합을 막음으로써 피브릴화를 유도할 수 있다.¹ 이번 실험에서 화학적 처리 방법으로 사용한 TEMPO는 산화제의 한 종류로서, 물에 잘 용해되며, 일반적으로 온화한 조건에서 처리가 가능하다. TEMPO 산화 처리는 pH 10의 조건에서 니트로실 이온으로 산화되어 NaClO를 첨가함으로써 셀룰로오스의 수산기와 반응하고, 수산기를 카복시기로 치환하여 섬유의 표면에 음전하를 부여한다.² 음이온성의 증가는 섬유간에 반발력을 만들어 쉽게 피브릴화할 수 있어 기계적 에너지 소모를 줄일 수 있다.³ 나노피브릴화 셀룰로오스는 강한 네트워크를 형성하여 복합재료의 보강재로 사용될 경우 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 특히

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: joon@yu.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

수용성 고분자인 poly(vinyl alcohol)(PVA)은 생분해성, 생체 적합성을 가지며, 필름은 광학적 특성과 기계적 성질이 우수하다. 또한 PVA의 화학구조에 존재하는 수산기(-OH)는 셀룰로오스 나노섬유의 표면과의 화학적 친화성 때문에 강한 분자간 결합을 형성하게 되어 기계적 강도의 증가를 유도할 수 있어 셀룰로오스 나노복합재료의 연구에 많이 이용되고 있다.^{4,5}

나노피브릴화 셀룰로오스는 피브릴을 형성함으로써 점도가 높아지며 젤형 물질로 제조된다. 이는 나노복합재료 제조 시 첨가제로 사용될 때 분산공정에서 문제를 일으킬 수 있다. 따라서 유변학적 특성을 파악할 필요가 있다.^{6,7}

이 연구에서는 목재 펄프로부터 얻은 셀룰로오스 소재를 이용하여 TEMPO 전처리 후 기계적으로 처리하는 방식의 다양한 공정들로 피브릴화하여 마이크로 혹은 나노 크기의 셀룰로오스 섬유를 제조한 다음, 이를 PVA에 첨가하여 복합 필름을 제조하여 그 특성을 평가하였다. 광학용으로 사용되는 PVA 필름의 광투과도 손실을 최소화하면서 기계적 물성을 향상시키는 것을 목적으로 여러 가지 공정인자들을 변경하고 그에 따른 물성의 변화를 분석하여 NFC의 첨가에 따른 효과들을 평가하였다.

실 험

재료 및 시약. 나노셀룰로오스 제조를 위한 원료로 사용한 펄프는 무림 P&P의 eucalyptus kraft never-dried pulp를 사용하였다. 화학적 전처리를 위해 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical(TEMPO)는 Sigma-Aldrich사의 시약을 사용하였으며, sodium hydroxide, sodium bromide 및 sodium hypochlorite는 Duksan사의 시약을 사용하였다. 필름 제조에는 중합도 1700, 탈아세틸화도 98.8%인 PVA(OCI 사) 칩을 사용하였으며, 기계적 처리를 위해 초미세 분쇄기인 Supermass Colloider®(Masukosangyo Co., Japan)와 고압 균질화기인 Microfluidizer®(Microfluidics Co., USA)를 이용하였다.

TEMPO 전처리를 통한 나노피브릴화 셀룰로오스 제조. TEMPO를 이용한 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조는 Saito 등의⁸ 방법에 따라 진행하였는데, TEMPO 산화반응은 sodium hypochlorite 용액을 첨가함으로써 시작된다.^{9,10} 전처리가 끝난 셀룰로오스를 초미세 분쇄기와 고압 균질화기를 이용하여 피브릴화시켰다. 초미세 분쇄기의 운전조건은 1500 rpm에서 스톤간의 간격을 -150 μm 로 고정하여 최대 90회까지 반복하였고, 고압 균질화기는 30000 psi 압력에서 최대 20회까지 처리하였다.¹¹

TEMPO 처리 셀룰로오스의 카복시기 정량. 셀룰로오스의 카복시기 함량을 측정하기 위해 전위차 적정기(Metrohm, 702SM Titrino, Swiss)를 사용하였다. 적정 용액은 Araki 등⁷

의 방법에 따라 제조하고 0.1 N NaOH를 적하하여 당량점을 측정하였다.

PVA/NFC 필름 제조. PVA 복합 필름은 용매 캐스팅법으로 제조하였다. PVA 8 wt%와 글리세린 1%를 80 °C에서 증류수에 용해시킨 후 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스를 0.03 wt%에서 0.5 wt%로 달리하여 PVA 용액에 첨가하였다. PVA/NFC 용액을 필름 형태로 유리판에 캐스팅하여 상온에서 24 시간 이상 건조시켰다.¹²

FE-SEM 및 TEM 관찰. 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스의 표면형태를 관찰하기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 10, 15 kV의 전압 하에서 분석하였다. 분석에 사용된 나노피브릴화 셀룰로오스는 동결건조를 통해 시편을 만든 후 관찰하였다. 또 TEM(transmission electron microscopy, H-7600, Hitachi Co.)을 사용하여 나노피브릴화 셀룰로오스의 형태를 확인하였다.

유변학적 특성 분석. 나노피브릴화 셀룰로오스의 처리 횟수 및 농도에 따른 유변학적 특성을 평가하기 위해 Rheometer (Anton Paar Co., Austria)를 사용하였다. 시료는 농도(1.0-2.0%) 및 기계적 처리 횟수(5-20회)별로 평가하였다. 전단속도의 변화에 따른 점도 변화는 0.01-1000 s^{-1} 범위에서 측정하였고, 변형률(strain)에 따른 점탄성 및 저장탄성률은 0.01-100% 범위에서 측정하였다.¹³

PVA/NFC 복합필름의 기계적 특성 분석. 제조된 PVA/NFC 복합필름의 기계적 특성을 조사하기 위하여 인장시험기(Intron 3345)를 사용하여 필름의 인장강도와 인장변형률을 측정하였다. 시편의 길이와 폭은 60 mm×15 mm로 고정하였으며 인장속도는 50 mm/min로 하여, 15개의 시편을 준비하여 측정하고 그 평균값으로 비교하였다.

PVA/NFC 복합필름의 광투과도 분석. PVA/NFC 필름의 광투과도를 측정하기 위해 UV-Vis spectrophotometer(Agilent, Cary 5000, USA)를 사용하였다. 이때 필름의 두께는 35-40 μm 로 가시광선 전영역에서 광투과율을 측정하였다.¹⁴

결과 및 토론

TEMPO-산화 셀룰로오스의 카복시기 함량 변화. Figure 1은 보조 산화제로서 첨가된 sodium hypochlorite의 양에 따른 TEMPO 처리 셀룰로오스의 카복시기 함량 변화를 나타내었다. TEMPO와 sodium bromide의 양은 고정시키고, sodium hypochlorite의 첨가량을 각각 1, 2, 5, 8 mmol/g으로 달리하였을 때 첨가량의 증가에 따라 카복시기의 함량은 0.76에서 1.02 mmol/g으로 증가하였다. 이는 TEMPO 산화반응 시 카복시기는 sodium hypochlorite의 첨가량에 직접적으로 영향을 받으며, TEMPO 산화반응을 통하여 셀룰로오스 표면의 음이온성을 증가시킬 수 있음을 보여주는 것이다.^{15,16}

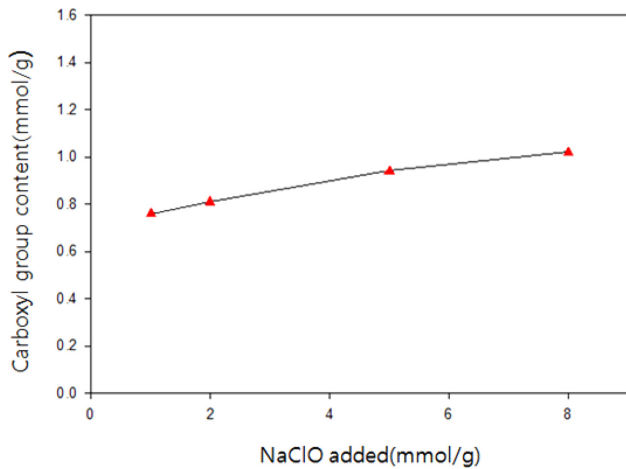


Figure 1. Carboxyl group content of TEMPO-treated cellulose with amount of added sodium hypochlorite.

나노피브릴화 셀룰로오스의 형태. 피브릴화 조건을 달리 하여 각각 제조한 나노피브릴화 셀룰로오스의 표면 형태를 관찰하였다. Figure 2는 TEMPO 처리한 펄프를 초미세 분쇄기를 사용하여 10~90회 분쇄하여 제조한 나노피브릴화 셀룰로오스의 형태를 관찰한 사진이다. 피브릴의 직경은 분쇄 횟수를 늘일수록 수백~수십 나노미터로 감소하였으나, 균일한 나노피브릴이 만들어지기 어려움을 확인하였다. Figure 3에는 고압균질화기를 사용하여 분쇄한 셀룰로오스 피브릴의 SEM 사진을 나타내었다. 초미세분쇄기 처리와 마찬가지로 처리 횟수를 늘릴수록 피브릴화 정도가 증가하였으며 섬유 직경이 감소하였다. Figure 4는 고압균질화기로 20회 처리하여 제조한 NFC의 TEM 사진으로 나노피브릴의 가지 구조가 선명하게 보인다. Figure 5에는 고압균질화기를 통해 제조된 셀룰로오스 피브릴의 섬유 직경에 따른 분포도를 나타내었다. 10회 처리한 셀룰로오스의 직경은 수십 나노미터 크기로 분포가 줄었음을 확인하였다. Figure 6은 초미세분쇄기와 고압균질화기를 통해 제조된 피브릴의 처리횟수에 따른 섬유 직경의 변화를 나타낸 것이다. 초미세 분쇄기를 사용하였을 때보다 고압 균질화기를 사용하였을 때 섬유의 평균 직경이 훨씬 더 빠르게 감소하였다.

나노피브릴화 셀룰로오스의 유변학적 특성. 나노피브릴화 셀룰로오스의 유변학적 특성을 Figure 7~9에 나타내었다. Figure 7은 NFC의 농도에 따른 전단속도에 대한 점도변화를 나타낸 결과로서, NFC의 농도가 증가함에 따라 점도는 높게 나왔다. 이는 나노피브릴간의 결합이 진행되어 네트워크가 형성되었기 때문인 것으로 판단된다.⁸ 또한 전단속도의 증가에 따라 점도는 감소하여 shear-thinning 거동을 보였다. 분산액에 공통적인 현상으로 전단력 하에서 피브릴은 고분자의 거동과 비슷한 형태로 점성이 감소하였다. Figure 8은 처리 횟수에 따른 점도 변화를 나타내었다. 고압균질화기 처리

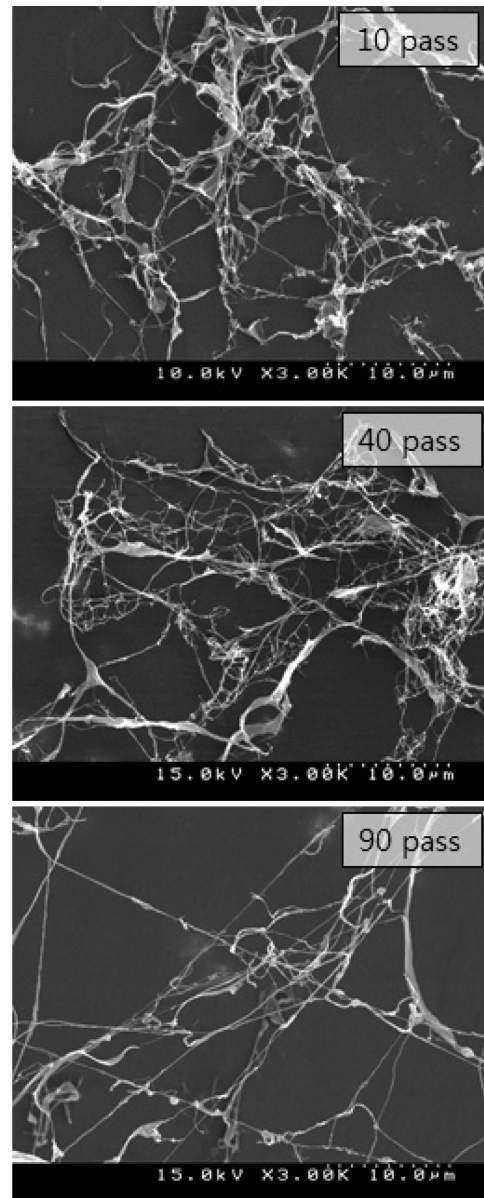


Figure 2. SEM images of nanofibrillated cellulose by ultrafine grinder treatments with different pass number.

횟수에 따른 점도는 전단 속도에 따라 shear-thinning 효과를 보이며, 점도는 처리 횟수에 따라 감소하였다. 이는 셀룰로오스의 섬유직경 뿐만 아니라, 길이가 점점 감소함에 따라 점도가 떨어진 것으로 판단된다. Figure 9는 NFC 분산액의 농도별로 변형률에 따른 저장 탄성률의 변화를 나타낸 것으로서, 저장 탄성률은 NFC 농도가 높을수록 큰 값을 보였으며, NFC의 함량 증가로 인해 나노피브릴간 물리적 결합의 진행으로 네트워크가 형성되어 특정 변형률까지는 저장탄성률이 일정하게 유지되다가 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다.¹⁷⁻²⁰

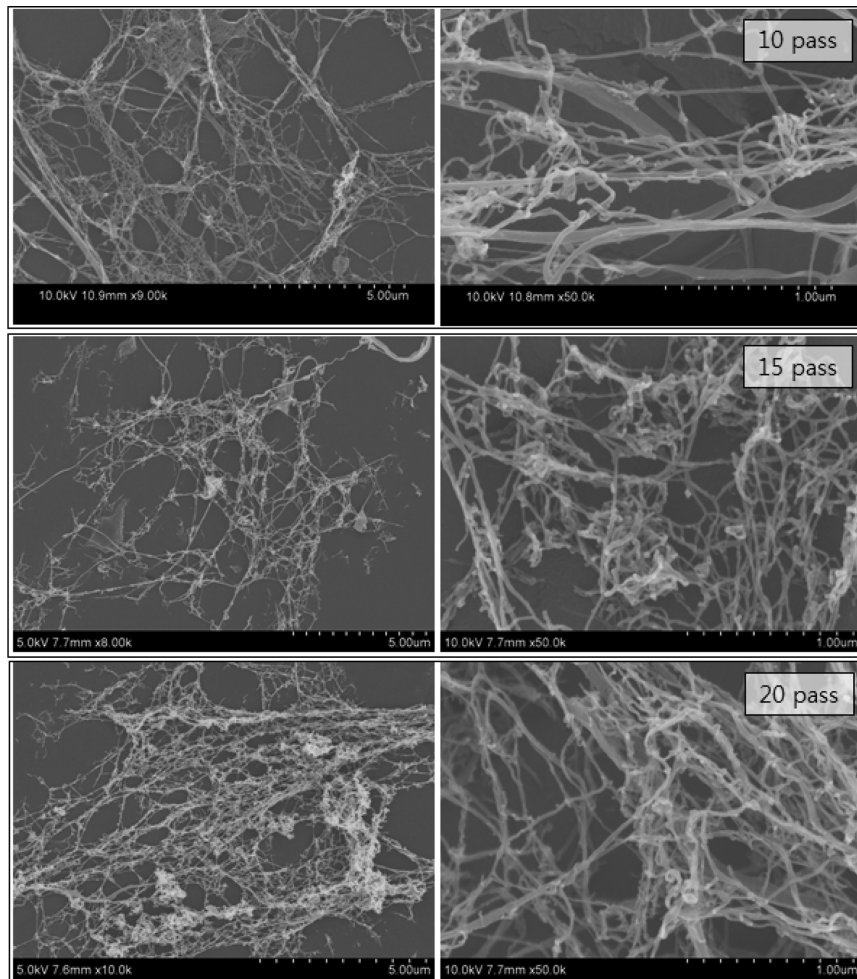


Figure 3. SEM images of nanofibrillated cellulose by high-pressure homogenizer treatments with different pass number.

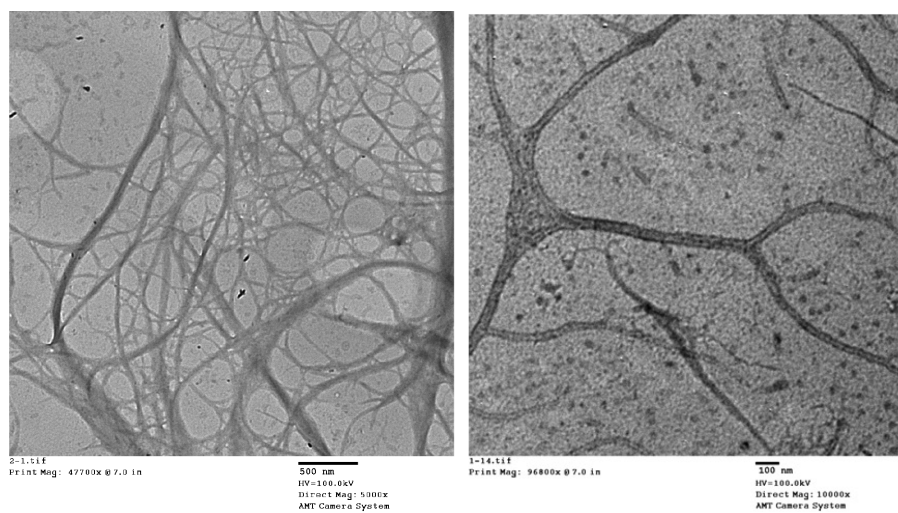


Figure 4. TEM images of nanofibrillated cellulose by high-pressure homogenizer treatment (pass number: 20).

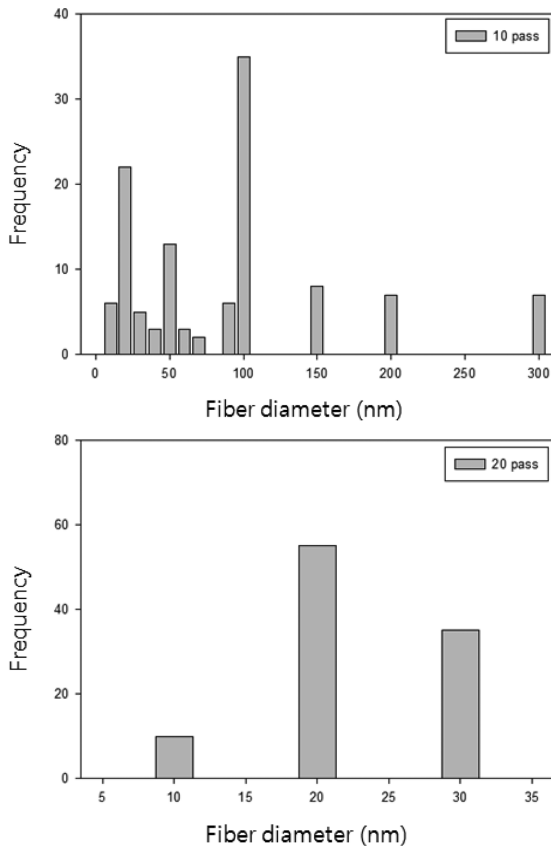


Figure 5. Fiber diameter distributions in NCF by high-pressure homogenizer treatment with pass number 10 and 20.

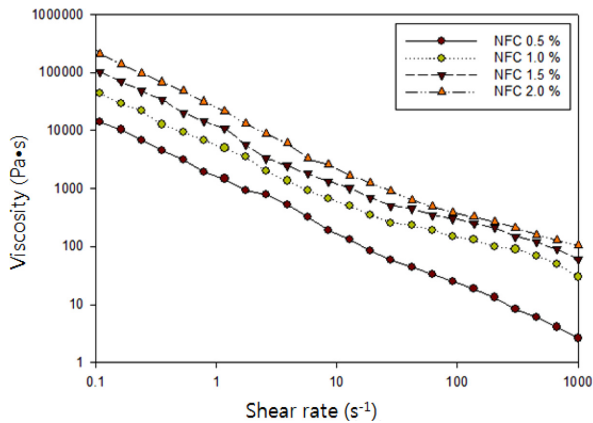


Figure 7. Viscosity of NFC suspension with various concentration according to shear rate (NFC: high-pressure homogenizer, 20 pass).

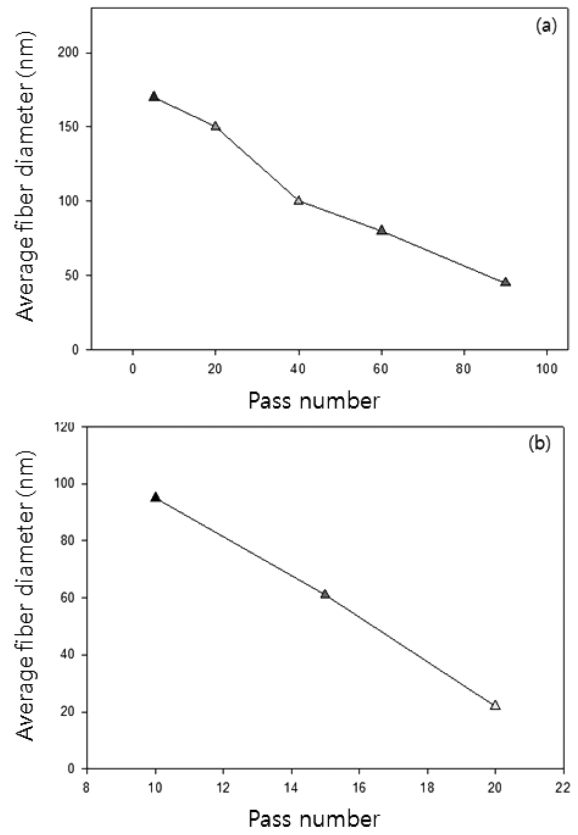


Figure 6. Average fiber diameter change of NCF with different pass number: (a) ultrafine grinder, (b) high-pressure homogenizer.

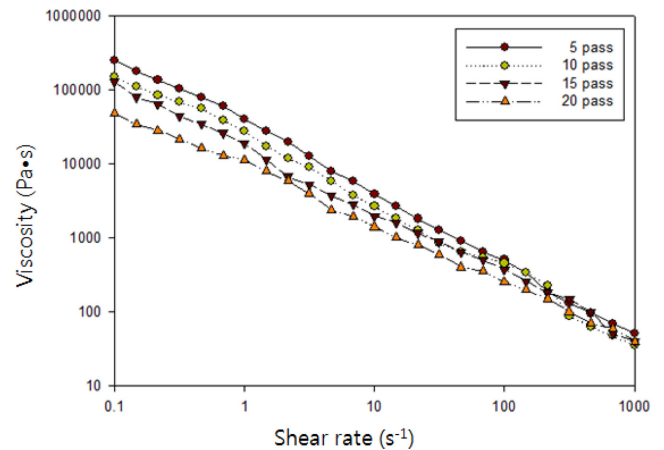


Figure 8. Viscosity of NFC suspension with different pass number in high-pressure homogenizer according to shear rate.

PVA/NFC 필름의 기계적 특성. Figure 10과 Figure 11은 PVA/NFC 복합필름의 인장강도와 인장변형률 시험결과를 나타낸 것이다. Figure 10은 나노셀룰로오스의 첨가량을 0.05-0.5 wt%로 달리 한 것이며, Figure 11은 0.03-0.1 wt%로 첨가범위를 달리 하였다. 무첨가 PVA 필름보다 PVA/NFC 필

름의 인장강도가 더 높았고, 0.05 wt%에서 인장강도는 가장 크게 증가하였으나 0.1wt% 이상 첨가 시 다소 감소하는 경향을 확인하였다. 인장강도가 증가한 것은 셀룰로오스와 PVA의 화학구조에 있는 수산기나 또는 카복시기와 수산기간의 강한 수소결합과 나노 크기의 셀룰로오스의 표면적 증가에

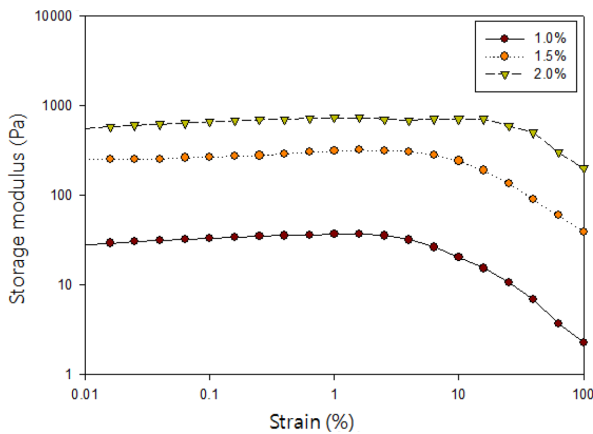


Figure 9. Storage modulus of NFC suspension with different concentration according to strain (NFC: high-pressure homogenizer, 20 pass).

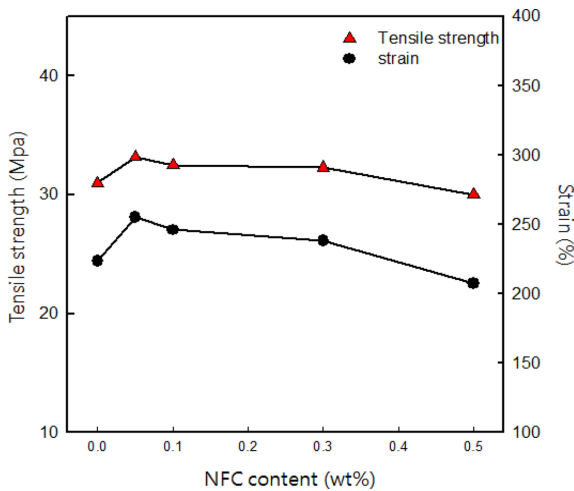


Figure 10. Tensile strength and strain of PVA/NFC film according to NFC content (NFC: high-pressure homogenizer, 20 pass).

의한 접촉 계면적 증가에 따라 기계적 강도가 증가된 것이다. 다른 연구들에서는²¹⁻²⁷ 대체로 1~10 wt%까지 많은 양의 NFC 또는 셀룰로오스 나노크리스탈(NCC)을 첨가하여 그 효과를 평가하였으나, 이 연구에서는 PVA 필름의 광학적 성질의 손실을 최소화하고자 0.1 wt% 이하의 극소량 첨가로 제한하였다. 앞선 연구의 결과를 살펴보면, 첨가되는 셀룰로오스의 형태나 크기에 따라 그 효과가 크게 달라짐을 알 수 있다. 다량의 NCC를^{21,22} 첨가하였을 경우, 인장강도의 향상 폭은 28~65%, NFC는²³⁻²⁷ 약 10~90% 등으로 다양하였다. 이러한 결과는 셀룰로오스 나노크리스탈보다는 나노피브릴의 보강효과가 훨씬 크고, 나노피브릴의 경우 섬유직경이 작을수록 더욱 효과적임을 잘 보여주는 것이다. 이 연구에서 사용한 NFC의 경우 극소량 첨가에도 상당한 인장강도 향상 효과를 보이는 것은 피브릴의 평균직경이 상대적으로 작을

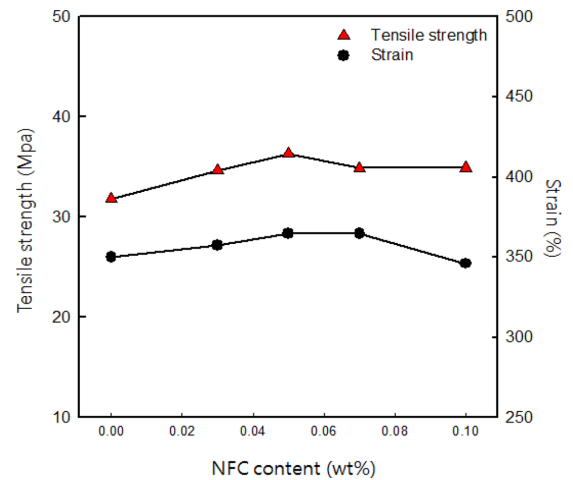


Figure 11. Tensile strength and strain of PVA/NFC film according to NFC content below 0.1wt% (NFC: high-pressure homogenizer, 20 pass).

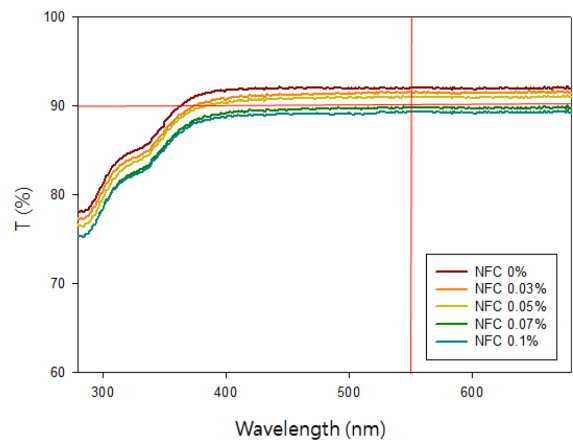


Figure 12. Optical transmittance of PVA films with different amount of NFC (NFC: high-pressure homogenizer, 20 pass).

뿐만 아니라, 나노피브릴들이 단일섬유 형태로 완전히 분리되지 않고 많은 가지 구조를 갖고 있기 때문인 것으로 판단된다.

PVA/NFC 필름의 광투과도. Figure 12에 NFC 첨가량에 따른 PVA 복합필름의 광투과도 변화를 나타내었다. 무첨가 PVA 필름에 비해 NFC를 첨가하였을 때 투과율은 낮아졌고 첨가량에 비례하여 투과율이 점점 감소하였다. 그러나 전체적으로 500 nm 파장부터 88% 이상의 투과율을 나타내며, NFC 첨가량 0.07 wt%까지는 90% 이상의 가시광선 투과율을 유지하고 있다. 특히 첨가량 0.05 wt%까지는 91% 이상의 가시광선 투과율을 유지하고 있어서, 섬유 직경이 작고 단일 섬유로 분리되지 않은 나노피브릴화 셀룰로오스를 첨가제로 이용할 경우 광학적 성질의 큰 손실 없이 기계적 성질의 현저한 향상이 가능함을 잘 보여준다.

결 론

셀룰로오스 펄프를 사용하여 TEMPO 전처리 후 기계적인 처리를 통하여 나노피브릴화 셀룰로오스를 제조하였으며, 제조된 나노피브릴화 셀룰로오스를 PVA 필름에 첨가하여 여러 가지 공정인자에 따른 필름의 특성을 평가하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

초미세분쇄기에 비해 고압 균질화기에 의한 셀룰로오스 펄프의 나노피브릴화 정도가 우수하였으며 처리 횟수가 증가함에 따라 섬유의 직경은 감소하였다. 처리 횟수가 증가할수록 피브릴화 셀룰로오스 현탁액의 점도는 감소하였으며, 일반적으로 shear-thinning 현상을 나타내었다. TEMPO 처리 셀룰로오스의 카복시기의 함량은 sodium hypochlorite 첨가량에 비례하여 증가하였다. PVA/NFC 복합필름의 인장강도와 변형률은 NFC 0.05 wt%까지는 첨가량에 비례하여 증가하였으나, NFC 함량이 계속 증가할 경우에는 증가 폭이 오히려 감소하였다. PVA/NFC 복합필름의 광투과도는 NFC의 첨가량에 따라 감소하지만, 그 폭은 매우 작았다. PVA 필름에 극소량의 NFC를 첨가함으로써 가시광선 영역에서의 광투과도 손실이 거의 없으면서도 기계적 성질을 상당한 수준으로 향상시킬 수 있었다.

감사의 글: 이 연구는 2015년도 영남대학교 학술연구조성비와 산업통상자원부 산업소재핵심기술개발사업(과제번호: 10050456)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, and A. Isogai, *Biomacromolecules*, **8**, 2485 (2007).
2. A. Isogai and Y. Kato, *Cellulose*, **5**, 153 (1998).
3. K. J. Sim, H. J. Youn, and Y. H. Jo, *J. Korea TAPPI*, **47**, 42 (2015).
4. A. N. Nakagaito and H. Yano, *Appl. Phys.*, **80**, 155 (2005).
5. S. Fujisawa, Y. Odita, H. Fukuzumi, T. Satio, and A. Isogai, *Carbohydr. Polym.*, **84**, 579 (2011).
6. S. Y. Lee, S. J. Chun, G. H. Doh, S. Lee, B. H. Kim, K. S. Min, S. C. Kim, and Y. S. Huh, *Mokchae Konghak*, **36**, 197 (2011).
8. T. Satio, S. Kimura, Y. Nishiyama, and A. Isogai, *Biomacromolecules*, **8**, 2485 (2007).
7. M. Hietala, P. Rollo, K. Kekalainen, and K. Oksman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39981 (2014).
8. J. Araki, M. Wada, and S. Kuga, *Langmuir*, **17**, 21 (2001).
9. T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Pataux, M. Vigonon, and A. Isogai, *Biomacromolecules*, **7**, 1687 (2006).
10. M. Hietala, P. Rollo, K. Kekalainen, and K. Oksman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39981 (2014).
11. K. J. Sim, J. H. Ryu, and H. Y. Youn, *J. Korea TAPPI*, **45**, 35 (2013).
12. E. H. Qua, P. R. Hornsby, H. S. S. Sharma, G. Lyons, and R. D. McCall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2238 (2009).
13. V. S. Rudraraju and C. M. Wyandt, *J. Pharmaceutics*, **292**, 63 (2005).
14. N. Ali, L. Tom, and S. Jonas, *Cellulose*, **21**, 1561 (2014).
15. T. Satio and A. Isogai, *Biomacromolecules*, **5**, 1983 (2004).
16. K. J. Sim, H. J. Youn, and Y. H. Jo, *J. Korea TAPPI*, **47**, 42 (2015).
17. H. J. Youn, J. H. Ryu, D. J. Seo, J. Y. Yang, and J. B. Ryu, *Proceedings of KTAPPI Spring Conference*, 151 (2011).
18. M. Iotti, Ø. W. Gregersen, S. Moe, and M. Lenes, *Polymer*, **19**, 137 (2011).
19. E. Loranger, A. O. Piche, and C. Daneault, *Nanomaterials*, **2**, 286 (2012).
20. K. Dimic-Misic, A. Puisto, P. Gane, K. Nieminen, M. Alava, J. Paltakari, and T. Maloney, *Cellulose*, **20**, 2847 (2013).
21. M. Cho and B. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 36 (2011).
22. J. A. Sirvio, S. Honkaniemi, M. Visanko, and H. Liimatainen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 19691 (2015).
23. Y. M. Zhou, S. Y. Fu, L. M. Zheng, and H. Y. Zhan, *EXPRESS Polym. Lett.*, **6**, 794 (2012).
24. D. Lieu, X. Sun, H. Tian, S. Maiti, and Z. Ma, *Cellulose*, **20**, 2981 (2013).
25. W. Li, X. Zhao, Z. Huang, and S. Liu, *J. Polym. Res.*, **20**, 210 (2013).
26. T. Zimmermann, E. Pohler, and T. Geiger, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 754 (2004).
27. J. Lu, T. Wang, and L. T. Drzal, *Composites: Part A*, **39**, 738 (2008).