

셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 압출가공 조건에 따른 셀룰로오스 분자량과 알파 셀룰로오스 함량 변화에 대한 연구

김동복[†]

단국대학교 광에너지소재연구센터, 고분자시스템공학과
(2012년 12월 5일 접수, 2013년 1월 25일 수정, 2013년 1월 30일 채택)

Study on the Changes of Cellulose Molecular Weight and α -Cellulose Content by the Extrusion Conditions of Cellulose-NMMO Hydrate Solution

Dong-bok Kim[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
#126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received December 5, 2012; Revised January 25, 2013; Accepted January 30, 2013)

초록: 새로운 방법에 의하여 제조된 셀룰로오스-NMMO pre-dope를 이용한 셀룰로오스 섬유 및 필름 제조를 위한 압출가공 시 열분해 및 기계적 분해에 따른 셀룰로오스의 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량 변화에 대하여 고찰하였다. 고속분쇄에 의해 제조된 pre-dope를 압출기에 통과시켜 용액으로 제조할 때 가공온도, 셀룰로오스의 농도 및 체제시간에 따라 셀룰로오스의 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량 변화가 다양하게 나타났다. 셀룰로오스의 분자량과 알파 셀룰로오스 함량은 셀룰로오스의 농도가 낮을수록 온도가 높을수록 감소하였다. 셀룰로오스 농도 15% 및 짧은 체제시간 영역에서 알파 셀룰로오스 함량은 높은 전단으로 인해 온도가 높을수록 가장 큰 변화를 보였다. 다양한 가공조건으로부터 알파 셀룰로오스 함량변화 거동은 분자량 변화와 다른 거동을 보였으며 셀룰로오스 용액 제조를 위한 압출가공조건이 중요 요인임을 알 수 있었다.

Abstract: During extruder processing to manufacture cellulose fiber and film using cellulose-NMMO pre-dope produced by a new method, it seems to occur the changes of molecular weight and α -cellulose content of cellulose upon thermal and mechanical degradation. In an extruder making cellulose solutions from the pre-dope obtained by high-speed mixer, the changes of cellulose molecular weight and α -cellulose content resulted with the variations of processing temperature, concentration of cellulose, and residence time. The molecular weight and α -cellulose content of cellulose decreased with decreasing cellulose concentration and increasing processing temperature. At 15% concentration and short residence time region, the change of α -cellulose content was so high due to high-shear with an increase in temperature. From these processing conditions, the variations of α -cellulose content and molecular weight showed different behaviors, and these processing conditions for making cellulose solution were found to be important factors.

Keywords: cellulose, *N*-methylmorpholine *N*-oxide (NMMO), fiber & film, molecular weight, α -cellulose content.

서 론

셀룰로오스는 자연계에 가장 많이 분포하고 있는 천연고분자 중 하나이며 환경친화성 고분자의 사용요구 및 용도개발에 따라 많은 연구가 진행되어 왔다.^{1,2} 셀룰로오스는 합성고분자가 대두되기 이전부터 섬유 및 필름 재료로 사용되어 왔다.^{3,4} 셀룰로오스를 섬유로 적용하기 위한 조장기 시도는 가공성을 확보하기 위해 용매를 사용한 것이다. 비스코스 공정

이 대표적이며⁵ 이 공정에서는 NaOH 수용액에 의한 가수분해 공정을 도입하여 셀룰로오스의 분자량을 조절하여 방사시킨다. 필름 및 분리막으로 사용하기 위해서는 다양한 셀룰로오스 유도체로 modify하거나 다양한 유기용매를 이용하여 필름으로 제조한다.^{1,5,6} 이러한 과정 중에 셀룰로오스의 분자량 변화가 일어나며 얻어진 섬유 및 필름의 물성은 다양하게 나타난다.⁷⁻⁹

최근들어 *N*-methylmorpholine *N*-oxide(NMMO)가 미국의 Enka사에서¹⁰ 개발된 이후 셀룰로오스에 대한 우수한 용해성과 저독성이라는 장점에 의하여 Lenzing¹¹ 및 Courtaulds사¹² 그리고 한국과학기술연구원에^{13,14} 의하여 비스코스 공정을 대

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: koreakdb@dankook.ac.kr

체하는 새로운 셀룰로오스 섬유 및 분리막을 포함한 필름 제조공정의 용매로서 사용되고 있다. 이 용매는 수화도(hydration number= n)에 따라 액상에서 고상에 이르기까지 다양한 수화물 형태로 존재한다.¹⁵ $n=1$ (13.3 wt%의 물이 결합된 형태, monohydrate)인 수화물은 상온에서 고상이며 78 °C의 용융점을 가지고 있어 그 이상의 온도에서 액상으로 존재한다. 따라서 셀룰로오스를 이 용매에 용해시켜 섬유 또는 필름으로 가공하기 위해서는 다양한 셀룰로오스 용액 제조방법이 사용되고 있다.¹⁶⁻²⁰

Figure 1은 NMMO 용매를 이용하여 셀룰로오스 용액을 제조하기 위한 기존의 방법과 본 연구개발에서 고안한 방법을 도식화한 것이다. 기존의 셀룰로오스-NMMO 용액을 제조하는 방법은¹⁸⁻²⁰ 과량의 수분을 함유한 NMMO 수용액에 셀룰로오스 펄프를 팽윤 및 농축시켜 적절한 셀룰로오스-NMMO 용액을 만드는 공정을 사용하고 있다. 이 공정은 셀룰로오스의 용액화를 위하여 오랜 시간이 소요되고 산화성 분해가 일어나 셀룰로오스 분자량이 급격히 감소되며 이와 동시에 셀룰로오스 섬유의 물성을 크게 좌우하는 알파 셀룰로오스의 함량 역시 급격한 감소를 유발한다. 또다른 방법은 최근에 가장 경제성 있는 방법으로 NMMO 분말과 셀룰로오스 분말을 분쇄기에서 혼합하여 pre-dope를 만든 후 이를 적정온도에서 용액화시킨 연구가 보고된 바 있다.¹⁴ 분말을 혼합하여 제조한 pre-dope는 분쇄기의 가열온도 및 마찰열에 의해 NMMO 입자와 셀룰로오스 입자가 서로 agglomeration 되어 고상으로 존재하며 셀룰로오스의 구조가 cellulose-I에서 cellulose-II로 일부 전환된다.^{21,22} Pre-dope를 가열시켜 원통형의 방사기 및 노즐을 통과시켜 섬유를 제조하거나²³ 압출기 및 다이틀 거쳐 필름을 제조하게 된다.^{24,25} Figure 1에 도시한 방법으로 NMMO 용매를 사용하여 제조된 셀룰로오스 섬유를 리오셀이라 하며 기존의 감압증류 방법으로 제조한 섬유를 TENCEL[®],²⁶ 분말들을 agglomeration시켜 제조한 섬유를 COCEL[®]이라²⁷ 부른다.

일반적으로 고분자 섬유 및 필름을 경제적으로 제조하는 공정에서 가장 많이 사용되는 기기가 압출기이다. 압출기는 feeding, metering 및 melting 과정을 거치면서 분말 입자를 가열시켜 유동성이 있는 고분자 용융물이 되어 다이 및 몰드를 거쳐 섬유 및 필름으로 성형한다. 셀룰로오스-NMMO 수화물 pre-dope의 경우 압출기를 이용하여 짧은 시간 내에 용액화가 가능한 장점이 있다. 그러나 이 과정에서 열분해 및 기계적 마찰에 의해 셀룰로오스 분자사슬이 절단되어 분자량이 저하되어 제조된 섬유 및 필름의 물성에 영향을 미치게 된다. 리오셀 섬유 제조 시 원통형의 가압방사기를 이용한 경우 열분해를 방지하는 첨가제 유무에 따른 셀룰로오스의 분자량 변화에 대한 연구가 시도된 바 있다.^{23,28,29}

본 연구에서는 최근에 많이 이용되는 방법¹⁴ 의한 NMMO-셀룰로오스 수화물 용액의 제조과정에서 가공 온도 및 압출

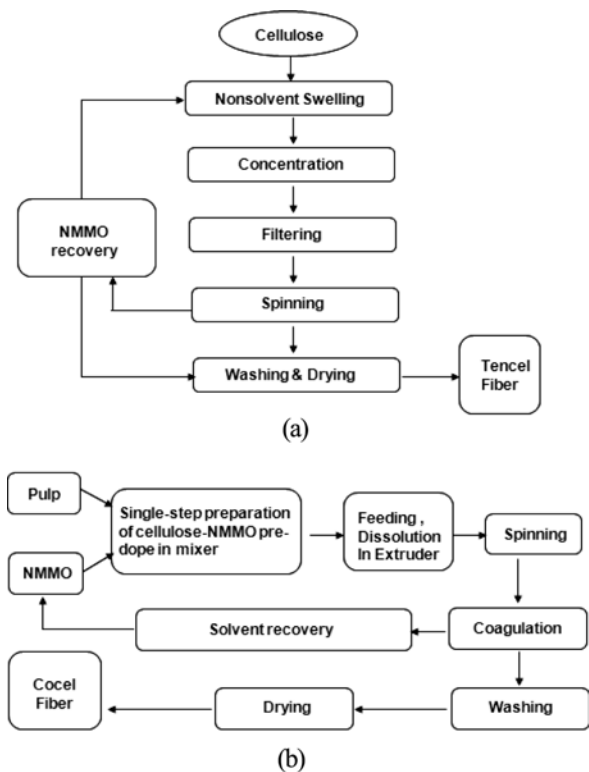


Figure 1. Processes of lyocell fiber production: (a) conventional process; (b) cocel process.

기 내에서의 체제시간 및 전단에 의한 셀룰로오스의 분해에 따른 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량의 변화를 살펴보고자 하였다. 또한 기존에 보고한²³ 원통형 방사기 내에서의 열분해에 따른 분자량 변화 및 알파 셀룰로오스 함량변화와의 결과와 비교하여 다양한 가공조건에 따라 빠른 시간 내에 압출기를 이용할 때 이들의 변화 특성을 고찰하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 사용한 셀룰로오스는 분자량(중합도=Degree of polymerization, DP)이 940이고 알파 셀룰로오스의 함량이 93 wt%인 ITT Rayonier사의 Rayonex-P를 사용하였다. 셀룰로오스의 분자량 측정을 위해 시트 상태(가로×세로=1 cm × 1 cm)의 Rayonex-P를 분쇄하여 분말화시켜 사용하였으며, pre-dope 제조를 위해서는 시트 상태 그대로 사용하였다. 셀룰로오스의 용매로 NMMO를 사용하였으며 Aldrich사의 49.6 wt% NMMO 수용액을 100 °C에서 3시간 이상 감압증류하여 과량의 수분을 제거하여 86.7 wt%의 NMMO(monohydrate, $n=1$) 수화물을 사용하였다. Monohydrate NMMO는 용융점이 78 °C이므로 감압증류 시 액상으로 존재하며 상온보관 및 냉각에 따라 고상화된다. 셀룰로오스-NMMO pre-dope를 제조하기 위해 고상화된 monohydrate NMMO를 드라이박스 내

에서 분말화시켜 사용하였다. 셀룰로오스의 분자량은 1 mole cupriethylene diamine(Cuene) 용액을 사용하였다. 이 용액은 ASTM(D1795-62)의 방법에 따라 제조하였다. 알파 셀룰로오스의 함량은 ASTM(T429 hm-84)에 의한 방법을 사용하였으며 사용된 용매는 17.5 wt% NaOH 용액으로 하였다. 알파 셀룰로오스 함량은 17.5 wt% NaOH 용액에 녹지 않는 셀룰로오스의 양을 말하며 상대적으로 분자량이 큰 셀룰로오스를 의미한다.

셀룰로오스 Pre-dope 및 수화물 용액 제조. 셀룰로오스-NMMO pre-dope는 셀룰로오스와 monohydrate NMMO 분말을 셀룰로오스의 무게 비로 6%, 15% 및 25%로 각각 혼합하여 분쇄기를 이용하여 제조하였다. 가열 자켓이 장착된 회전속도(rpm) 1500 이상인 고속분쇄기를 사용하여 60~70 °C에서 10분 동안 강제 교반시켜 셀룰로오스 분말과 NMMO 분말이 agglomeration 되게끔 하여 압출기에 투입하기 용이한 granule 형태(pre-dope)로 제조하였으며, 유연학적 특성 측정을 위한 샘플은 pre-dope를 기계식 교반봉이 장착된 반응기에 넣고 110 °C, 40분 동안 강제 교반 및 기포를 제거하여 투명한 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액을 만들고 다시 상온에서 냉각시켜 capillary rheometer에 투입시키기 좋은 고형으로 준비하였다.

셀룰로오스 결정구조 분석. 셀룰로오스-monohydrate NMMO pre-dope 제조 및 압출기를 통한 용액화 과정에서 셀룰로오스의 결정구조 변화를 분석하기 위하여 MAC Science사의 MX18 X-ray Diffractometer를 사용하였다. 측정은 45 kV, 250 mA의 조건에서 니켈필터를 통과한 $\text{CuK}\alpha$ 선($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)으로 1 °/min로 scanning하면서 회절패턴을 얻었다.

셀룰로오스 분자량(DP) 측정. 셀룰로오스 분말 및 압출기를 통과한 셀룰로오스-NMMO 용액으로부터 얻어진 셀룰로오스의 분자량은 1 mole Cuene 용액에 셀룰로오스 농도 0.1~0.4 g/dL 조건으로 용해시킨 후 Ubbelohde type 점도계를 사용하여 고유점도를 측정하여 아래의 Mark-Houwink-Sakurada 식으로부터 구하였다.³⁰

$$\eta = 0.98 \times 10^{-2} (\text{DP})^{0.9} \quad (1)$$

고유점도(η)를 측정하기 위한 1 mole Cuene 용액은 ASTM(D1795-62)의 방법에 따라 다음과 같이 제조하였다. 먼저 1 mole(97.56 g)의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 를 1000 mL 메스실린더에 넣고, 총 부피가 866.3 mL가 되도록 증류수를 부은 다음에 2 L의 삼구 둥근바닥 플라스크에 옮겨 담았다. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 분산된 수용액이 담긴 플라스크에 dropping funnel을 장착하고 감압하여 수용액에 잔존된 산소를 제거한 후 질소가스로 플라스크 내부를 충전시킨 후 dropping funnel에 2 mole(120.2 g)의 ethylene diamine을 넣은 후 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 분산된 수용액을 교반하면서 ethylene diamine을 서서히 적가하였다. 적가 후 짙은 보라색 Cuene 용액을 질소 분위기하에서 18시간 동안 실

온에서 방치한 다음 밀봉하여 보관하였다.

알파 셀룰로오스 함량 분석. 셀룰로오스 분말 및 압출기를 통과한 각각의 알파 셀룰로오스 함량 분석은 다음과 같이 진행하였다. 각각의 시료 3 g을 250 mL 비이커에 정량한 후 온도가 $20 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조에 넣고 교반하면서 17.5 wt% NaOH 수용액을 1분 동안에 15 mL, 45초 동안에 10 mL, 15초 동안에 10 mL를 순차적으로 적가한 후 3분 동안 교반하였다. 다시 10 mL의 17.5wt% NaOH 수용액을 한번에 첨가하고 10분 동안 더 교반한 후 150, 300, 450초 간격으로 10 mL씩 30 mL의 17.5 wt% NaOH 수용액을 떨어뜨리고 watching glass로 덮고 30분 이상 교반한 다음에 20 °C의 증류수 100 mL를 가하여 희석하고 다시 30분간 교반 후, sintered glass filter(ASTM C40-60)로 여과하여 NaOH에 녹지 않는 셀룰로오스를 얻었다. 비이커에 남은 잔류물을 8.3% NaOH 수용액 25 mL로 세척하여 얻어진 여과물과 함께 여과한 후, 20 °C 증류수로 50 mL씩 5번 부어 세척하였으며, 다시 450 mL의 증류수로 더 세척한 후 2 N 아세트산 용액을 가하여 충분히 중화시켰다. pH paper로 중성이 될 때까지 증류수로 세척한 후 여과된 잔류물을 $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 무게가 변하지 않을 때까지 건조된 무게로부터 알파 셀룰로오스의 함량을 측정하였다.

셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 유변물성 측정. Instron사의 capillary rheometer(model 3211)를 사용하여 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 apparent viscosity를 측정하였다. 측정 온도는 90~130 °C 영역에서 10 °C 간격으로 하였고, 직경(D)이 3/8 inch인 rheometer barrel 하단부에 D 0.05 inch(L/D 40)인 capillary die를 장착한 후 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액을 각각의 온도에서 5분 동안 투입시키고 추가 5분 동안 안정화시킨 후 load cell이 장착된 plunger를 barrel에 넣고 밀어 내었다. 이때 사용된 plunger cross head speed는 0.06, 0.2, 0.6, 2.0, 6.0, 20.0 cm/min이었다. Plunger 속도에 따라 전단속도를 각각 구하였고 load cell에 감지된 힘으로부터 shear stress를 측정하여 겔보기 점도(apparent viscosity) 값을 얻었다.

셀룰로오스-NMMO Pre-dope의 압출 가공. 고속교반기로부터 6, 15 및 25%로 각각 제조한 granule 타입의 셀룰로오스-NMMO pre-dope를 압출기를 사용하여 가공온도 및 체제 시간에 따라 토출시켰다. 사용한 압출기는 Figure 2에 보였으며 Killion사의 표준형 스크류가 장착된 기기를 사용하였다. Melting 영역의 스크류 직경(D)이 25.4 mm, L/D가 24.4인 스크류의 구체적인 치수는 다음과 같다. 스크류와 barrel의 거리는 1.64 mm, 스크류의 총 길이는 615 mm, flight와 flight 사이의 거리는 21.8 mm, flight의 폭은 2.5 mm, flight가 기울어진 각도는 17.5°이었다.

압출기를 이용하여 셀룰로오스-NMMO pre-dope를 섬유 및 필름으로 가공하기 용이한 용액을 제조하는 과정에서 발생하는 셀룰로오스의 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량 변화를 측

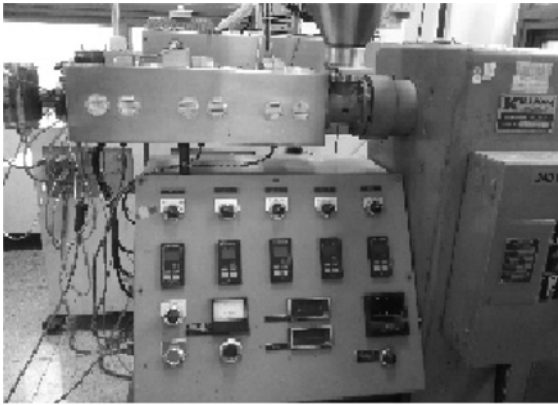


Figure 2. Photograph of Killion extruder with single-screw and barrel.

Table 1. Processing Conditions of Cellulose-NMMO Pre-dope in Extruder

Processing temperature (°C)	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)	Zone 3 (°C)	Die region (°C)
90	50	90	95	105
110	50	110	115	125
130	50	120	140	120

정하기 위해 각각의 온도 및 스크류 rpm에 따른 체제시간과 유량을 측정하였고, 이때 얻은 시료를 분자량 측정 및 알파 셀룰로오스 함량 분석에 사용하였다. 압출기에서의 가공온도 조건은 Table 1과 같이 하였으며 각각의 부위에 설치된 온도 센서에 의해 셋팅된 온도와 실제 온도가 안정적으로 일치되었을 때 시료를 투입하였다. 압출기에서의 체제시간 측정은 호퍼에 시료를 넣기 시작한 시간부터 압출기를 통과하여 다이출구로 토출물이 나오기 시작한 시간으로 하였으며, 유량 측정은 다이출구로 일정한 굵기의 토출물이 안정적으로 나오는 1분 동안의 토출물을 반복적으로 3회 실시하여 평균치로 결정하였다.

다이 출구로부터 나온 압출물은 곧바로 증류수에 담구어 NMMO 용매를 제거한 후 50 °C 진공오븐에서 건조 및 분말화하여 고유점도 및 알파 셀룰로오스 함량 측정을 위한 시료로 사용하였다.

결과 및 토론

셀룰로오스-NMMO Pre-dope 제조 및 구조 변화. 셀룰로오스를 이용한 섬유 및 필름 가공을 위해 본 연구에서는 monohydrate NMMO 용매를 사용하여 pre-dope 및 용액을 제조하였다. 장시간 가열교반에 의한 기존의 농축방법이²⁶ 아닌 가열 자켓이 장착된 고속분쇄기에서 내부 마찰열에 의한

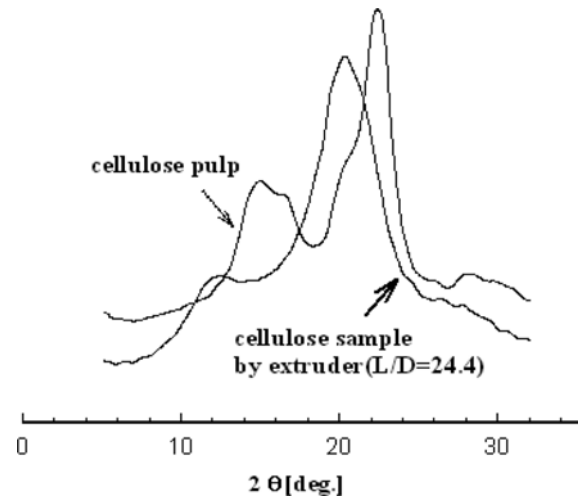


Figure 3. X-ray diffractions of cellulose pulp and cellulose sample obtained from cellulose-NMMO hydrate solution into extruder. Cellulose concentration was 15%, processing temperature was 110 °C, and residence time was below 1 min.

분말들이 서로 agglomeration된 granule을 준비하여 압출기를 통과시키는 방법을¹⁴ 사용하였다. 본 연구에서는 압출가공 조건, 즉 온도 및 체제시간에 따른 셀룰로오스 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량 변화를 고찰하고자 하였다. Figure 1에 제조 방법에 따른 공정을 비교한 바와 같이 기존 방법은 장시간 가열 농축에 의한 것으로 NMMO에 의해 셀룰로오스가 완전히 용해된 용액은 X-ray로 분석하면 셀룰로오스의 결정구조가 cellulose-I에서 cellulose-II로 바뀐다.²¹ Cellulose-I의 결정구조를 갖는 가공하기 전의 천연 셀룰로오스는 X-ray의 2θ scanning에서 15°와 22°에서 회절 피크를 나타내며 특히 15°에서 이중 피크를 나타낸다. Cellulose-II의 회절 피크는 12°와 20°에서 나타나며 20°에서 이중 피크를 나타낸다고 보고된 바 있다.³¹ 이러한 특성은 본 연구자 등에 의해 70 °C에서 다양한 제조조건에 따른 결정구조의 변화를 자세히 보고한 바 있으며,²² 본 연구에서는 기존의 연구와는 달리 가공온도 110 °C에서 L/D가 24.4인 압출기를 이용하여 짧은 체제시간임에도 불구하고 Figure 3에 보인 것과 같이 압출기를 통과하면서 셀룰로오스 셀룰로오스의 결정구조가 cellulose-II로 바뀐을 확인할 수 있었다.

셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 유변학적 특성 변화. 셀룰로오스와 monohydrate NMMO 분말을 분쇄기에서 혼합하여 pre-dope를 만든 후 이를 반응기에 넣고 110 °C에서 40 분간 가열하여 용액화시켰다. 셀룰로오스 용액을 섬유 및 필름으로 가공하기 위해 가공조건을 설정하는데 있어서 우선적으로 고려되어야 할 사항은 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 유변학적 특성이다. Figure 4는 셀룰로오스 농도가 15%인 용액의 유변학적인 성질을 알아보기 위하여 capillary rheometer를 이용하여 shear rate에 따른 셀룰로오스 용액의

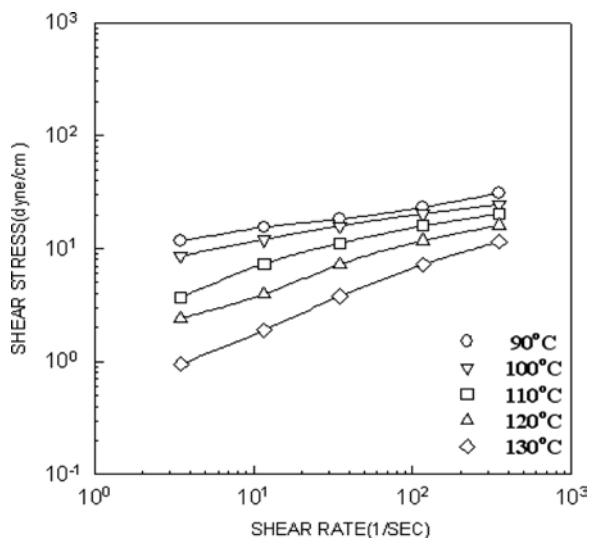


Figure 4. Shear stress *versus* shear rate curves for a 15% cellulose-NMMO hydrate solution at different temperatures.

shear stress를 측정하여 도시한 것이다. 그림을 보면 P. Navard와 J. M. Haudin이^{32,33} 언급한 바와 같이 셀룰로오스 용액은 90과 100 °C 에서 power law의 흐름특성을 갖는다. 110 및 130 °C로 온도 증가에 따라 낮은 shear rate 영역에서 기울기가 점점 증가하므로 셀룰로오스 용액의 Newtonian적 성질이 증가됨을 보여 준다. 이러한 거동은 저분자 용액 및 입자가 분산된 계에서 일반적으로 나타나는 특성으로 분자사슬의 유동성이 증가되거나 입자에 의한 흐름성 증가에 의해 shear rate에 따른 shear stress의 기울기가 1에 근접한 Newtonian 특성을 보인다. 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 경우, 온도가 증가할수록 분자사슬의 유동성이 증가된 결과로 생각된다. Shear rate가 증가하면서 기울기가 감소하며 Newtonian 특성이 사라져 높은 shear에서 shear thinning 특성이 가속되는 것을 알 수 있다. 이것은 용융된 고분자나 농도가 높은 고분자 용액에서 나타나는 특징으로 capillary 벽에서 셀룰로오스 용액의 미끄러짐 현상이 쉽게 일어남을 보여주며³³ 이러한 shear thinning 특성은 shear rate에 따른 점도 곡선으로부터 더욱 구체적으로 고찰할 수 있다.

Figure 5는 셀룰로오스 용액의 온도에 따른 점도의 변화를 농도별(Figure 5(a)~(c))로 나타낸 것이다.

일반적으로 온도가 증가하면 셀룰로오스 분자사슬의 유동성이 증가하고 따라서 점도는 감소하는 경향을 보인다. 또한 앞에서 이미 고찰하였듯이 온도의 증가는 낮은 shear rate 영역에서 Newtonian 거동을 보이거나 shear rate의 증가 및 온도가 낮을수록 전형적인 고분자 용액 및 용융물의 shear thinning 흐름 특성을 보여준다. 농도가 높은 25%의 경우(Figure 5(c)) 온도가 낮아질수록 낮은 shear rate 영역에서 저농도일 때 보다 빨리 Newtonian 특성이 사라지면서 shear thinning 특성이

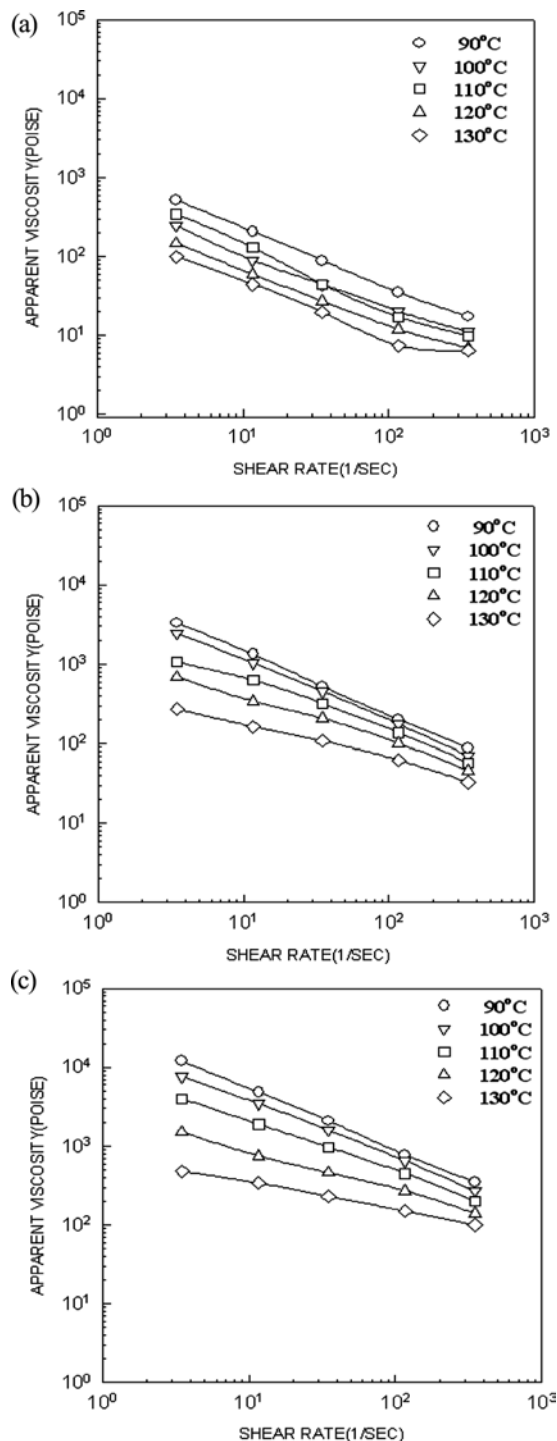


Figure 5. Apparent viscosity of cellulose-NMMO hydrate solution at different temperatures with various concentrations: (a) 6%; (b) 15%; (c) 25%.

증가됨을 알 수 있다. 이러한 증가는 용액 내에 셀룰로오스의 양이 저농도보다 상대적으로 많으므로 분자사슬의 entanglement가 증가한 결과로 유추할 수 있다.

셀룰로오스-NMMO Pre-dope의 압출 가공조건에 따른 고찰. 섬유 및 필름 가공에서 일반적으로 압출기를 많이 사용하는데 그 이유 중 한 가지는 점도가 높은 용융물이나 고농도의 용액을 용이하게 이송하여 성형품으로 제조가 가능하기 때문이다. 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 경우 6%부터 25%로 비교적 높은 농도까지 셀룰로오스-NMMO pre-dope의 주입, 이송, 가열에 의한 용액화가 용이하기에 Table 1과 같이 압출기의 가공온도를 구간별로 설정하고 90, 110 및 130 °C에서 셀룰로오스 용액을 rpm에 따라 각각 압출하였다. Figure 6은 각 농도별로 온도에 따른 셀룰로오스 용액의 residence time과 토출량(mass flow rate)을 나타낸 것이다. 저농도인 6% 셀룰로오스 용액의 경우(Figure 6(a)), 짧은 residence time 영역을 보면 토출량의 변화가 크게 나타나고 농도가 15%(Figure 6(b)) 및 25%(Figure 6(c))로 증가할수록 변화가 적은 것을 알 수 있다. 특히 6%를 보면 Figure 6(a)에 보인 것과 같이 90 °C에서의 점도가 130 °C보다 높음에도 불구하고 Figure 6(a)의 토출량 변화가 더 크게 나타난 것은 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액이 일반적인 고분자 용융체와는 달리 압축성이 더욱 커서 낮은 온도에서, 농도가 낮을수록 큰 변화를 보이는 것으로 생각된다. 이러한 변화는 농도가 25%로 증가할수록 둔화되어 짧은 residence time 영역을 포함한 전 영역에서 토출량이 줄어든 것이다.

Figure 6(a)에서 온도에 따른 구체적인 토출량의 영향을 보면, 90 °C에서 농도에 따른 토출량 변화는 짧은 residence time 일 때 급격한 변화를 보이나 residence time이 4 이상에서 약 10으로 증가함에 따라 안정적인 곡선을 보인 반면 온도가 90에서 110 및 130 °C로 증가하면서 residence time 증가에 따라 완만한 토출량의 변화를 보인다. 이것은 셀룰로오스 용액의 농도가 저농도이기 때문에 고농도보다 압출기 내에서 상대적으로 흐름성이 증가된 것이며 온도가 높을수록 이러한 변화는 온도 증가에 따른 점도가 낮아져 상대적으로 적은 것이다. 한편, 셀룰로오스의 농도가 6에서 15 및 25%로 증가함에 따라(Figure 6(b) 및 Figure 6(c)) 토출량은 점차 줄어들며 25% 용액의 결과를 보면 10 이하의 값으로 현저히 줄어들음을 알 수 있다.

Figure 6(b)의 130 °C에서의 residence time 변화를 보면 초기 residence time 영역에서 토출량이 급격히 줄었고, 이러한 거동은 Figure 6(a)의 90 °C 및 Figure 6(c)의 90 °C 결과와 유사하다. 이것은 15%의 셀룰로오스 용액이 높은 온도임에도 불구하고 용액의 흐름성이 감소하여 압출기 내에서 오랜 시간 체제한 결과인데 셀룰로오스의 흐름성이 저하되면서 압출기 내에서 더욱 압축되어 pre-dope를 압출기 호퍼에 투입한 후 토출될 때까지 그만큼 토출 시간이 길어진 결과이다. 셀룰로오스의 농도 25%의 결과(Figure 6(c))를 보면 토출량이 30 이하로 낮게 나타났으며, residence time은 오히려 12분 이상까지 증가하였는데 이것은 셀룰로오스 뿐만 아니라 전단에

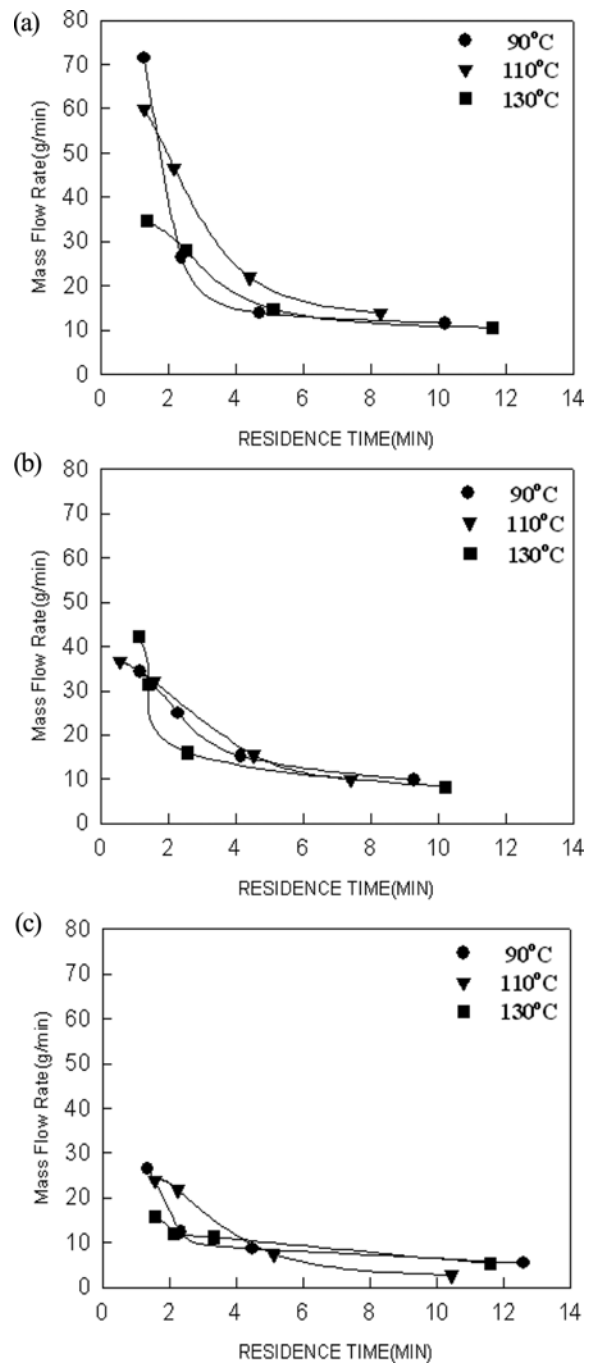


Figure 6. Relationship between mass flow rate and residence time in extruder of cellulose-NMMO hydrate solution at different processing temperatures with various concentrations: (a) 6%; (b) 15%; (c) 25%.

의한 NMMO의 분해로 인해 단위부피당 NMMO와 셀룰로오스의 -OH와의 작용력이 저하되거나¹⁷ free volume의 변화에 기인한 셀룰로오스 용액의 압축성 차이로 생각되며 저농도에서의 결과와 상이하게 나타났다.

셀룰로오스 분자량 변화. 셀룰로오스의 분자량이 각기 다른 샘플들을 이용한 셀룰로오스-NMMO 용액의 점탄성 특성 곡선으로부터 분자량 및 분자량 분포에 대한 상관관계에 대한 연구가 보고되었다.³⁴⁻³⁶ 이들 보고에 의하면 용액의 온도에 따른 점탄성 곡선으로부터 셀룰로오스의 분자량 분포를 얻을 수 있음을 주장하고 있으나 상관관계를 위해 이론적 가정을 토대로 고찰한 것으로써 체제시간 및 가공온도에 따른 용액의 특성이 변화되는, 특히 압출기를 이용하여 가공할 때 용액 내에서 셀룰로오스 분자량 변화에 대한 연구는 보고된 바 없다. 기존의 제조방법은²⁶ 초기부터 물이 많은 NMMO를 사용하므로 가열 및 물을 제거하는 농축과정을 거쳐 셀룰로오스를 팽윤 및 용해시키는 공정으로 오랜 시간 가열로 인한 셀룰로오스의 열분해를 수반하며,^{18-20,26} 또한 고속분쇄기를 이용하여 제조한 pre-dope를 원통가열가압 방사기에 넣고 장시간 방치시키면 온도가 높아질수록 셀룰로오스의 분해가 일어나 분자량 저하가 심하게 일어난다.^{23,32} 본 연구에서는 압출기를 사용하여 셀룰로오스 pre-dope를 짧은 시간 내에 통과시켜 용액을 제조하고자 하였으며 기존에 보고된²⁴ 일정시간 경과 후 capillary 노즐을 통과한 용액의 분자량 저하와 비교하여 볼 때 압출기를 사용한 것이 분자량 저하가 더 적게 일어날 것으로 예측된다. 장시간 농축에 의한 체제시간의 증가는 셀룰로오스의 분자량(DP) 감소를 가속시키는 요인으로 보고되었으며^{23,26} 이러한 문제점을 해결하기 위해서 압출기를 사용하여 가공하면 빠른 시간 내에 셀룰로오스의 용액화가 가능하므로 심각한 DP의 저하를 해소할 수 있게 된다.

Figure 7은 압출기를 통과한 셀룰로오스-NMMO 용액으로부터 NMMO를 제거한 후 건조된 시료를 1 mole의 Cuene 용액을 이용하여 고유점도를 측정하여 나타낸 것이다. 압출기

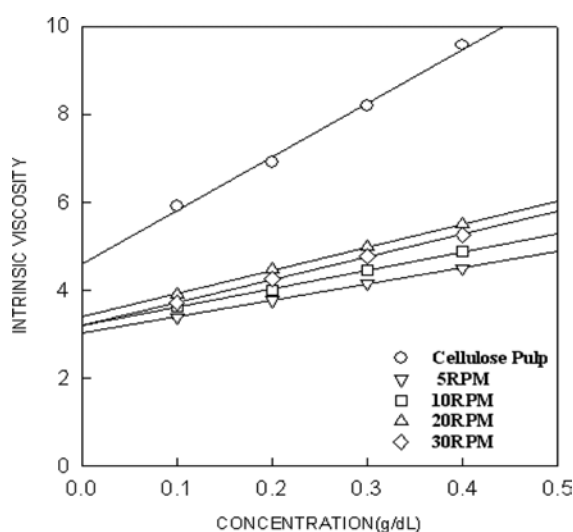


Figure 7. Intrinsic viscosity of cellulose obtained from 6% cellulose-monohydrate NMMO solution with various rpms in extruder at 130 °C.

온도 및 셀룰로오스의 농도, residence time별로 각각 얻은 토출물을 증류수에 담구어 용매를 완전히 제거한 후 건조하여 0.1~0.4 g/dL의 농도로 비점성도(specific viscosity)를 측정하여 Figure 7과 같이 도시하여 고유점도를 계산하였고, 식 (1)에 의해 분자량 값을 결정하였다. 최근 연구에³⁷ 의하면 셀룰로오스의 다양한 용매에 따른 고유점도로부터 셀룰로오스의 분자량과의 상관관계를 보고하였는데 셀룰로오스 농도에 따라 Cuene 용매계보다 NMMO 용매계에서 셀룰로오스와의

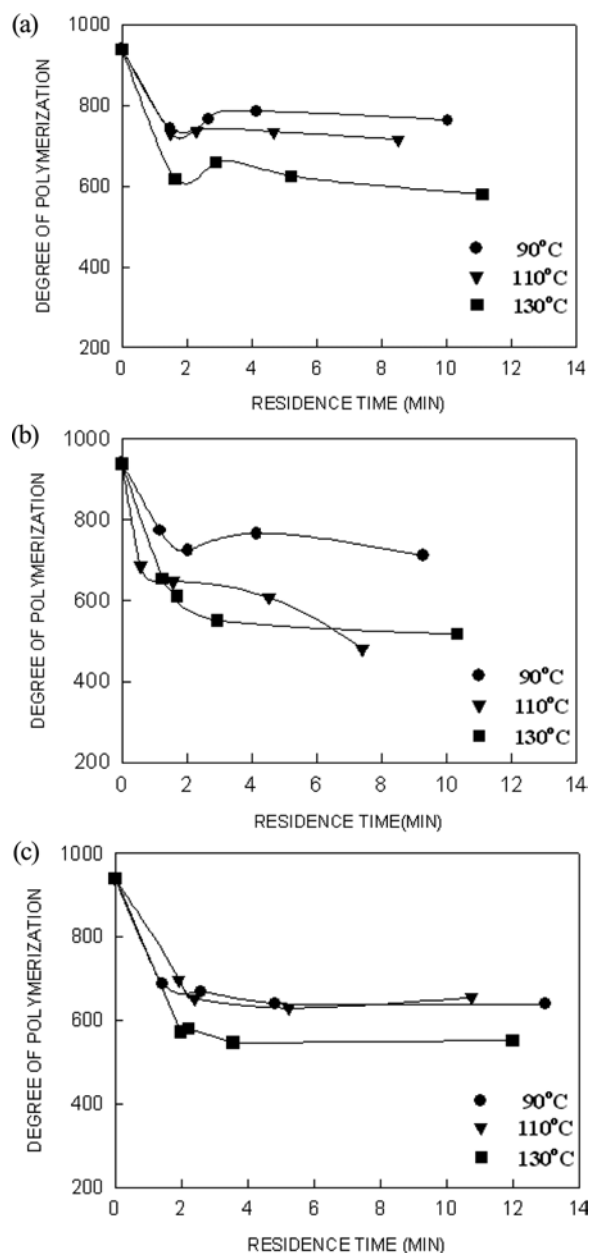


Figure 8. Effects of residence time on degree of polymerization of cellulose obtained from cellulose-NMMO hydrate solution at different temperatures with various concentrations: (a) 6%; (b) 15%; (c) 25%.

interaction이 낮아 저농도에서 더욱 선형적 관계임을 식 (1)을 modify한 Kuhn-Mark-Houwink 식을 사용하여 설명하였다. 본 연구는 가공온도 조건에 따른 분자량 변화거동에 초점을 맞추었으므로 식 (1)에 의한 방법으로도 충분한 고찰이 가능하다. 따라서 셀룰로오스 펄프로부터 분말화시킨 셀룰로오스를 Cuene 용매에 용해시켜 측정된 고유점도 값 4.592 dL/g로부터 셀룰로오스 펄프의 분자량(DP)을 940으로 계산하였으며, 압출기를 통과한 각각의 시료도 동일한 방법으로 하였다.

Figure 8은 각각의 셀룰로오스 농도에서 온도별로 residence time에 따른 셀룰로오스의 분자량 변화를 나타낸 것이다. Figure 8을 보면 공통적으로 온도가 증가할수록 분자량이 낮아짐을 알 수 있다. 분자량 변화값 차이는 비교적 저농도인 6 및 15%에서 온도에 따른 영향이 크며, 25% 농도에서는 온도변화에 따른 분자량 변화폭이 작음을 알 수 있다. 셀룰로오스의 농도가 높을수록 분자량 변화폭은 적지만 전체적으로 저농도에 비해 130 °C에서 분자량 값이 600 이하로 저하됨을 알 수 있다. 특히 농도 15% 110 °C 조건에서는 90 및 130 °C와 다르게 1분 이내의 residence time을 보여주며 셀룰로오스 용액이 압출기 밖으로 토출되는 시간이 단축됨을 보여주는데 이것은 보다 더 빠른 분자량 저하에 의한 용액의 흐름성 증가로 인한 것으로 볼 수 있다. 15% 110 °C에서 이러한 변화는 압출기의 스크류 회전에 따른 전단에 의해 열분해와 함께 기계적 분해가 더 강하게 수반된 것으로 생각된다. 전단에 의한 이러한 기계적 분해는 셀룰로오스의 농도가 낮을수록, residence time이 짧을수록 심하게 나타나며, 특히 6 및 15% 농도의 경우 빠른 residence time 영역에서 분자량이 급격히 줄어들었다가 rpm을 천천히 하면 분자량 값이 다시 높아졌으며 rpm이 느릴수록, 즉 residence time이 길어질수록 열에 의한 셀룰로오스 분자량 저하가 가속화됨을 알 수 있다. 25%의 농도에서는 농도가 높으므로 전단에 의한 기계적 분해가 전 온도 구간에서 심화되어 전체적으로 분자량 값이 낮게 나타났다. 따라서 셀룰로오스-NMMO pre-dope를 압출기를 통과하여 셀룰로오스 섬유 및 필름을 제조할 경우, 열분해 뿐만 아니라 마찰에 의한 기계적 분해도 수반되므로 가공조건이 분자량 변화에 따른 섬유 및 필름의 물성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

알파 셀룰로오스 함량 변화. Figure 9는 압출기를 통과한 셀룰로오스 농도가 6%인 용액의 residence time에 따른 알파 셀룰로오스 함량을 온도별로 나타낸 것이다. Figure 8(a)에서 고찰한 분자량 변화와는 달리 온도변화에 따른 알파 셀룰로오스 함량의 변화는 크지 않음을 보여준다.

Figure 10은 셀룰로오스의 각각의 온도에서 농도에 따른 영향을 고찰하기 위해 도시한 것이다. 15% 농도를 제외한 6 및 25% 용액에서는 residence time이 긴 영역에서 비교적 알파 셀룰로오스 함량 변화가 적은 거동을 보이며, 짧은 residence time 영역에서는 15% 농도를 포함하여 공통적으로 알파 셀

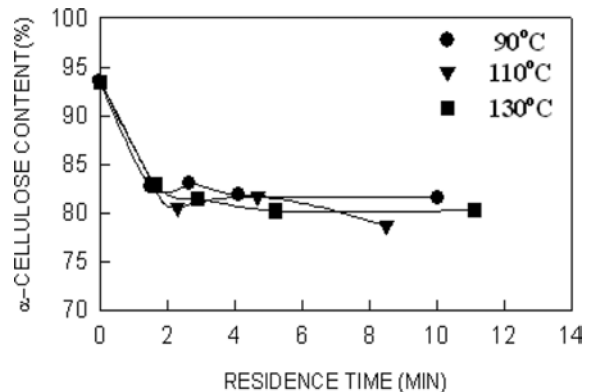


Figure 9. Effects of residence time on α -cellulose content obtained from cellulose-NMMO hydrate solution at 6%.

룰로오스 함량이 급격히 줄어들음을 알 수 있다. 셀룰로오스 농도 15%의 모든 온도 조건에서, residence time이 긴 영역에서 이러한 분해 거동이 뚜렷한 것은 NMMO 용매의 함량에 따른 free volume의 차이 및 NMMO 용매의 용해력 차이에 의한 것으로 보인다. 즉 6% 농도에서는 상대적으로 저농도여서 free volume이 크고 점도가 낮으므로 압출기 내에서 전단력을 적게 받아 변화가 적은 것이고, 고농도인 25% 셀룰로오스 용액의 경우는 free volume에 의한 영향보다는 NMMO의 함량이 적으므로 압출기의 비교적 짧은 용해과정에서 NMMO가 충분히 용제의 역할을 수행하지 못한 것으로 추측된다. 따라서 15% 농도에서 이러한 특성이 공통적으로 적용되어 분자사슬의 절단이 가속된 것이며 압출기를 통과할 때 셀룰로오스 pre-dope 입자내에서 NMMO가 충분히 용제의 역할을 하여 residence time도 약 10분 내외로 6% 및 25%보다 더 짧게 나타난 것이다. 이러한 결과로부터 압출기를 이용하여 셀룰로오스-NMMO pre-dope를 균일하게 용액화시키기 위해서는 셀룰로오스의 농도가 높을수록 충분히 긴 체재시간이 필요함을 알 수 있다.

Figure 10에서 전체적으로 초기 residence time 영역에서 알파 셀룰로오스 함량이 급격히 줄었다가 residence time 증가와 함께 알파 셀룰로오스 함량이 약간 증가되는 거동을 보이는데 이러한 급격한 저하는 셀룰로오스 분자사슬의 절단에 기인한 분자량 변화와 일치되는 것으로 생각된다. 그러나 긴 residence time 영역에서 알파 셀룰로오스 함량 변화는 온도에 관계없이 큰 변화를 보여주는데 이것은 압출기 내에서 높은 전단 힘을 받게 되면 기계적 마찰로 인해 1차적으로 셀룰로오스의 긴 분자사슬을 분해시키고 지속적으로 분해된 짧은 분자사슬들 뿐만 아니라 분해되지 않은 긴 분자사슬의 연속적인 분해가 일어난 것으로 보인다. 즉, 알파 셀룰로오스의 정의가 17.5 wt% NaOH에 녹지 않는 것이므로 상대적으로 긴 셀룰로오스 분자사슬까지 많이 분해되어 알파 셀룰로오스 함량 변화가 분자량 변화보다 더욱 큰 것이다. 따라서 셀룰

로오스의 분자량 변화는 분해된 짧은 분자사슬의 연속적인 분해와 관계되며 알파 셀룰로오스 함량 변화는 전단에 의한 긴 분자사슬까지 분해된 것으로 분해 메커니즘이 서로 상이함을 의미한다. 이미 보고된 체제시간에 따른 셀룰로오스의 열분해에 의한 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량 변화 거동은²² 전단력이 적용되지 않은 체제시간에만 의존된 것이며 본 연구에서 압출기의 높은 전단에 의한 알파 셀룰로오스 함량

변화는 더욱 클 것으로 예측된다.

Figure 10에서 셀룰로오스 농도 6과 25%를 보면 25% 농도로부터 얻은 셀룰로오스의 알파 셀룰로오스 함량이 가장 높은 것을 알 수 있다. 셀룰로오스의 농도 및 가공온도에 따른 분자량 변화는 셀룰로오스의 농도가 높을수록 온도가 높을수록 분자량이 낮았으며 반면에 알파 셀룰로오스 함량 변화는 온도에 따른 영향은 거의 없으며 농도가 높은 25%에서 가장 적은 변화를 보였다. 이것은 25% 농도에서는 6% 농도보다 고농도이므로 압출기내에서 높은 전단을 받지만 앞 절에서 고찰하였듯이 NMMO의 양이 상대적으로 적으므로 용해력이 낮아 압출기의 짧은 체제시간 동안 용해된 셀룰로오스 분자사슬의 분해가 주로 일어나며 완전히 용해되지 않은 셀룰로오스 분자사슬의 분해가 아닌 이미 잘려진 분자사슬에만 전단에 의한 영향을 받아 알파 셀룰로오스 함량이 저농도보다 높게 나타난 결과이다.

셀룰로오스 분자량과 알파 셀룰로오스 함량과의 관계.

Figure 11은 압출기를 통과한 셀룰로오스-NMMO 용액으로부터 얻은 셀룰로오스의 분자량과 알파 셀룰로오스 함량과의 관계를 나타낸 그림이다. 또한 기존에 보고된²² 원통가압방사기 내에서 전단을 가하지 않은 열분해에 의한 알파 셀룰로오스 함량과 분자량(DP)과의 관계를 함께 도시하였다. 열분해에 의한 것보다 압출기에 의한 결과에서 셀룰로오스의 분자량 저하가 미미하였으며, 오히려 알파 셀룰로오스 함량 변화가 더욱 크게 나타났다. 이것은 열분해의 경우 온도와 농도에 따라서 셀룰로오스 분자사슬의 주사슬이 잘리는 곳이 다르지만 압출기의 경우에는 전단에 의한 기계적 분해에 의하여 17.5 wt% NaOH에 녹지 않는 크기의 셀룰로오스가 지속적으로 분해되어 원통가압방사기로부터 얻은 변화보다 더 큰

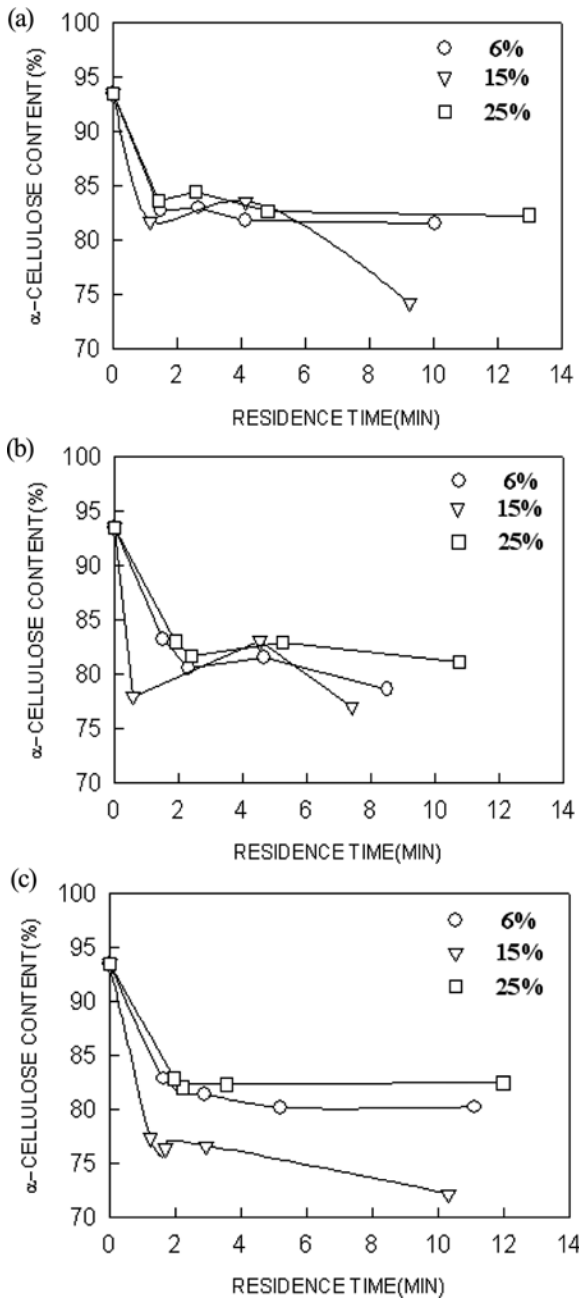


Figure 10. Effects of residence time on α -cellulose content obtained from various cellulose-NMMO hydrate solutions at different temperatures: (a) 90 °C; (b) 110 °C; (c) 130 °C.

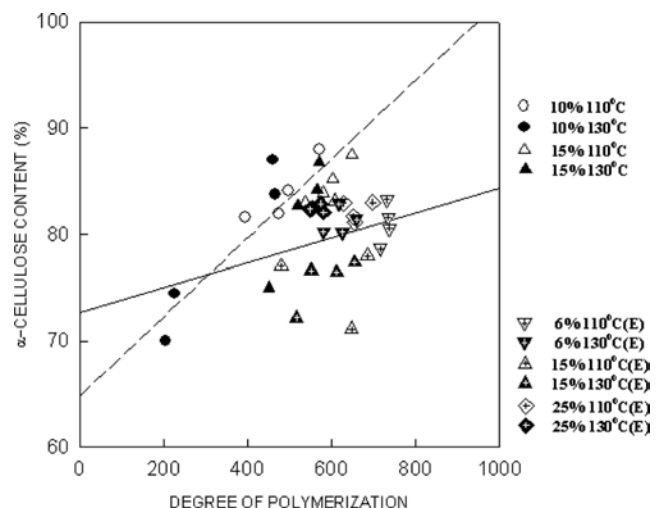


Figure 11. Relationship between degree of polymerization and α -cellulose content of cellulose obtained from various cellulose-NMMO hydrate solutions at different temperatures: Pumping type equipment(dash line) and extruder(real line).

결과이다. 특히 15%의 농도에서 가장 큰 알파 셀룰로오스 함량 변화를 보인 것은 이러한 기계적 분해가 가속화되어 나타난 것으로 보여진다. 반면에, 6% 농도에서는 상대적으로 농도가 낮으므로 용액내 NMMO 용매가 많음으로 인한 free volume이 커서 압출기를 통과할 때 전단의 영향을 적게 받은 것으로 생각된다.

이러한 결과로부터 압출기를 이용한 용액의 가공조건에서 저농도(6%)의 경우 알파 셀룰로오스의 함량 감소는 온도 변화에 따른 영향이 적으며, 15% 농도는 가공온도가 110 °C에서 130 °C로 높아짐에 따라 원통형 방사기의 결과와 유사한 분자량 저하 및 알파 셀룰로오스 함량 변화 거동을 따르는 것으로 보인다. 즉 온도의 증가는 분자량분포를 분자량이 낮은 쪽으로 broad하게 만들며(17.5 wt% NaOH에 녹은 셀룰로오스의 분해 가속), 농도의 감소는 전체적으로 분포를 broad하게 만드는 거동과 일치하는 것이다. 반면에, 25% 농도에서는 셀룰로오스 함량이 많으므로 점도가 높음에도 불구하고 15% 농도와는 다르게 분자량 저하 및 알파 셀룰로오스 함량 변화가 적게 나타났는데 NaOH에 녹지 않는 셀룰로오스보다 작은 크기의 셀룰로오스가 주로 분해되어 15%보다 상대적으로 낮은 전단을 받은 것으로 생각된다.

결 론

본 연구는 새로운 방법으로 제조된 셀룰로오스-NMMO pre-dope를 압출기에 통과시켜 셀룰로오스 섬유 및 필름 제조를 위한 용액화 및 이송에 따른 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량 변화와의 상관관계 및 셀룰로오스의 농도, 가공온도, 압출기에서의 체제시간에 따른 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 압출기 내에서의 체제시간에 따른 토출량은 농도가 높을수록 변화가 적었으며 저농도인 6% 용액의 130 °C에서 가장 높은 변화를 보였고 이로부터 셀룰로오스 용액이 더 압축되어 체제시간이 그만큼 길어지므로 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량 변화에 영향이 있음을 알 수 있었다.
2. 분자량 변화는 온도가 증가할수록 낮아졌으며, 저농도일수록 분자량 변화 폭이 컸고 15% 용액의 110 °C는 90 및 130 °C와는 다르게 토출시간이 단축되었으나 분자량 변화가 가장 크게 나타났으며 이로부터 15% 농도에서 높은 전단에 의한 기계적 분해가 현저함을 알 수 있었다.
3. 알파 셀룰로오스의 함량 변화는 분자량 변화 거동과 다르게 온도 변화에 따라 미미한 변화를 보였으며, 고농도인 25%에서 체제시간 전 영역에 걸쳐 높았으며 이것으로부터 농도가 높을수록 전단에 의해 17.5 wt% NaOH에 녹은 길이가 짧은 셀룰로오스 분자사슬의 분해가 주로 일어난 결과임을 알 수 있었다.
4. 압출기의 가공온도 증가는 분자량 분포를 분자량이 낮

은 쪽으로 broad하게 만들며, 6% 농도의 경우 전단의 영향을 적게 받아 전체적인 분자량 분포가 broad해졌으며 원통형 방사기에 의한 분자량 및 알파 셀룰로오스 변화 거동과²³ 유사하였다.

5. 원통형 방사기와 압출기를 이용한 분자량 및 알파 셀룰로오스 함량 변화와의 비교로부터 압출기에서 전단에 의한 기계적 분해가 알파 셀룰로오스 함량 변화에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터(GRRC) 사업의 일환으로 수행하였으므로 이에 감사드립니다[GRRC단국 2011-C02].

참 고 문 헌

1. A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, and H. L. Hergert, *CHEMTECH*, 51 (1980).
2. A. S. Chegolya, D. D. Grinshpan, and E. Z. Burd, *Textile Research J.*, **59**, 501 (1989).
3. G. Audemars, Br. Patent 283 (1855).
4. H. B. Chardonnet, Fr. Patent 165,349 (1884).
5. C. F. Cross, E. J. Bevan, and C. Beadle, Br. Patent 8,700 (1892).
6. L. H. Despaissis, Fr. Patent 203,741 (1890).
7. M. Nicholson and D. C. Johnson, U.S. Patent 4,097,666 (1978).
8. R. B. Hammer, A. F. Turbak, R. E. Davies, and N. A. Portnoy, U.S. Patent 4,022,631 (1977).
9. D. C. Johnson, *Cellulose Chemistry and Its Application*, Northwood, N.Y., 1985.
10. D. L. Johnson, U.S. Patent 3,447,939 (1969).
11. D. Cole and A. Jones, *Lenzinger Berichte*, **69**, 73 (1990).
12. S. Davies, *Textile Horizons*, **Feb.**, 62 (1989).
13. S. W. Chun, W. S. Lee, S. M. Jo, and J. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 44 (1992).
14. W. S. Lee, S. M. Jo, H. J. Kang, D. B. Kim, and J. S. Park, U.S. Patent 5,584,919 (1996).
15. H. Chanzy, S. Nawrot, A. Peguy, and P. Smith, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1909 (1982).
16. H. Chanzy and A. Peguy, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **17**, 219 (1979).
17. E. Maia, and S. Perez, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 849 (1982).
18. C. C. McCorsley III and J. K. Varga U.S. Patent 4,211,574 (1980).
19. C. C. McCorsley III and J. K. Varga U.S. Patent 4,142,913 (1979).
20. C. C. McCorsley III, U.S. Patent 4,144,080 (1979).
21. H. Chanzy, P. Noe, M. Paillet, and P. Smith, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **37**, 239 (1983).
22. D. B. Kim, S. M. Jo, W. S. Lee, and J. J. Pak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1687 (2004).

23. D. B. Kim, W. S. Lee, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **22**, 770 (1998).
24. W. S. Lee, B. C. Kim, S. M. Jo, J. S. Park, S. J. Lee, Y. G. Park, S. L. Lee, and Y. S. Oh, U.S. Patent 6,153,003 (2000).
25. S. H. Park, Y. H. Jeong, W. S. Lee, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **22**, 779 (1998).
26. G. Raven, *International Fiber J.*, **6**, 10 (1993).
27. W. S. Lee and S. M. Jo, *Chem. Fibers Int.*, **49**, 46 (1999).
28. D. B. Kim, W. S. Lee, B. C. Kim, S. M. Jo, J. S. Park, and Y. M. Lee, *Polymer(Korea)*, **22**, 231 (1998).
29. L. D. Loubinoux, *Lenzinger Berichte*, **59**, 105 (1985).
30. M. Mark, *Macromol. Chem.*, **16**, 157 (1955).
31. O. Conner, "X-ray Diffraction", in *Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose*, Dekker, N. Y., Chap. 6, p 339 (1972).
32. P. Navard and J. M. Haudin, *Brit. Polym. J.*, **12**, 174 (1980).
33. W. S. Lee, S. M. Jo, D. B. Kim, Y. M. Lee, and B. C. Kim, *Korean J. Rheol.*, **10**, 44 (1998).
34. J. F. Blachot, N. Brunet, P. Navard, and J. Y. Cavaille, *Rheol. Acta*, **37**, 107 (1998).
35. H. Zhang, Y. Zhang, H. Shao, and X. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 598 (2004).
36. H. Zhang, X. Liu, D. Li, and R. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 554 (2009).
37. J. Eckelt, A. Knopf, T. Röder, H. K. Weber, H. Sixta, and B. A. Wolf, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 670 (2011).