

셀룰로오스-유기용매 용액계의 유변학적 특성

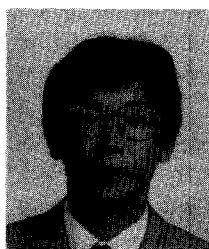
김 병 철

서 론

지구상에서 가장 풍부한 천연자원인 셀룰로오스를 이용한 섬유, 분리막, 필름 등의 제조는 공학자들의 오랫동안의 숙원이었다. 특히 최근 플라스틱 제품의 공해문제가 심각하게 대두되면서 생분해성인 셀룰로오스에 대한 관심이 더욱 고조되고 있다. 그러나 셀룰로오스는 분자쇄의 경직성과 결정성, 그리고 높은 열전이온도로 인하여 열에 의한 용융이 불가능할 뿐만 아니라 이를 녹일 수 있는 유기용매도 거의 없어서 적절한 성형방법을 찾기가 매우 어려웠다. 이와 같은 이유로 셀룰로오스의 가공은 셀룰로오스 acetate나 셀룰로오스 xanthate 등과 같은 유도체 상태에서 용융 또는 용해시켜 성형시킨 후 다시 화학 약품을 사용하여 셀룰로오스로 재생시키는 이른바 viscose rayon 공정에 의해 이루어져 왔다. 그러나 이러한 재생 공정은 공정이 복잡하여 생산원가가 높으며 사용되는 화학약품이 유독성이 크고 공해를 유발할 수 있다. 이를 해소하기 위하여 지난 30여년간 셀룰로오스를 직접 용매에 녹여 가공하려는 시도가 유럽, 미국 등을 중심으로 이루어져 셀룰로오스를 직접 녹일 수 있는 여러 가지 유기용매계가 보고되었다: (1) *N*-methyl morpholine-*N*-oxide (NMMO)/H₂O; (2) calcium thiocyanate(Ca(SCN)₂)/H₂O; (3) *N,N*-dimethyl acetamide(DMAc)/lithium chloride(LiCl); (4) trifluoroacetic acid(TFA)/chlorinated alkane; (5) 액체 ammonia(NH₃)/ammonium thiocyanate(NH₄SCN). 의복용 셀룰로오스 섬유의 경우, 1992년 셀룰로오스를 NMMO/H₂O에 직접 녹여 방사하여 제조한 최초의 리오셀(lyocell) 섬유인 Tencel™이 영국의 Courtaulds사에 의해 상업화된 것을 표시로 Lenzing사의 Lyocell 공정, 한국과학기술연구원의 Cocel 공정, 그리고 TITK사의 Alceru 공정이 현재 공

업화 단계에 있다.

고분자 물질은 분자꼬임(molecular entanglement)이나 기하학적 속박(topological constraint)에 의한 점탄성(viscoelasticity)때문에 성형공정중 가공변수가 물성에 이례적으로 큰 영향을 미친다. 결과적으로 금속이나 세라믹 제품과는 달리 플라스틱 제품의 최종물성은 물질 자체의 특성뿐만 아니라 가공시에 부여되는 고분자쇄의 공간배열에 의해 발현되는 결정이나 배향 등과 같은 가공물성에 의해서도 크게 영향을 받는다. 고분자쇄의 공간배열은 성형공정중에 유변학적 특성을 응용하여 고분자쇄의 기억(memory)을 제어하므로서 최적화할 수 있다. 따라서 최적 물성의 셀룰로오스 제품을 얻기 위해서는 셀룰로오스-유기용매계의 유변학적인 특성을 미리 파악하는 것이 중요하다. 특히 이방상(anisotropic phase)을 형성하는 액정고분자의 경우는 분자쇄의 자발적 배향 때문에 기존의 경험적 가공기술의 적용이 어려워 고분자 물질의 유변학적 해석이 가공기기의 올바른 설계나 최적 공정조건의 설정 및 설계를 위해 필수적으로 선행되어야 한다. 셀룰로오스 유도체의 경우 액정형성에 대한 연구가 상당히 많이 보고되었으나 셀룰로오스 자체에 대한 액정유변학에 대한 연구는 1980년대에 와서야 본격화 되었다.¹⁻⁶



김병철

1978 서울대 섬유공학과(학사)
1985 서울대 섬유공학과(박사)
1981 KIST 연구원
1985 KIST 선임연구원
1992~ KIST 책임연구원
현재

Rheological Properties of the Solutions of Cellulose in Organic Solvents

한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터(Byoung Chul Kim, Polymer Hybrid Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea)

셀룰로오스의 경우 극성용매 분자와 셀룰로오스 분자의 극성 에스테르기 사이의 상호작용 때문에 용매의 특성이 셀룰로오스 용액의 유변학적 특성에 영향을 미친다. 본고에서는 지금까지 보고된 셀룰로오스-유기용매계를 중심으로 이들 용액의 유변학적 특성을 고찰한다.

2. 셀룰로오스-NMMO/H₂O 용액

NMMO가 발명된 것은 1939년이었으나 셀룰로오스의 용매로 연구되기 시작한 것은 1970년부터이다. 무수 NMMO는 우수한 셀룰로오스 용매이나 용융온도가 172 °C 이상 이어서 셀룰로오스 용액 제조시 열분해가 심하다. 따라서 용융온도가 낮은 수화 NMMO를 사용하는 공정이 현재 공업화되어 있다. 수화 NMMO의 경우 NMMO와 물이 동비로 결합된 NMMO(1)H₂O(monohydrate)와 2분자의 NMMO에 5분자의 물이 결합된 NMMO(5/2)H₂O 2가지의 결정구조가 있는데 각각의 용융온도는 72 °C 및 39 °C이다. NMMO의 N-O기는 2개의 수소결합이 가능하여 셀룰로오스를 용해시킬 수 있다. 그러나 NMMO에 1.5분자 이상의 물이 수화되면 셀룰로오스에 대한 용해력이 급격히 감소하고 2분자 이상의 물이 수화되면 NMMO가 물과 우선적으로 결합하기 때문에 셀룰로오스를 용해시킬 수 없다. 1분자의 NMMO에 1분자 내지 1.5분자의 물이 수화된 NMMO는 등방상(isotropic phase) 셀룰로오스 용액을 형성하며 1분자 미만의 물이 수화된 경우에만 이방상 셀룰로오스 용액을 형성할 수 있다.^{4,6} 현재까지 셀룰로오스가 유방성 액정상(lyotropic liquid-crystalline phase)을 형성하는데 대한 정확한 원인은 규명되지 못하고 있으나 NMMO에 의한 분자쇄 배좌수(available chain conformations)의 감소와 입체장애(steric hindrance)로 인한 높은 에너지 상태의 유연쇄 형태의 glucose 잔기(residue)의 감소 때문인 것으로 추론되고 있다.

Chanzy 등에⁴ 의하면 셀룰로오스-NMMO-물 용액계는 온도, 고분자 농도, NMMO의 수화도(degree of hydration), 그리고 셀룰로오스의 분자량에 따라 등방상 또는 이방상을 형성한다. 예를 들면, 중합도(degree of polymerization; DP)가 600인 셀룰로오스의 경우, 수화도가 1 이하인 NMMO에 녹이면 90 °C 이하에서 농도 20 wt.%부터 이방상이 형성된다. 이렇게 형성된 이방상을 가열하여 온도가 100 °C가 되면 이방상이 사라지기 시작하여 110 °C 이상이 되면 완전히 등방상이 된다. 셀룰로오스-NMMO-물 용액계에서 이방상을 형성하는 조건이 표 1에 나타나 있다. 이러한 이방상에서는 분자쇄가 쉽게 배향하므로 건습식 방사(dry jet-wet spinning)에 의해 고배향의 고성능 섬유를 제조하는데 유리

표 1. Anisotropic Phase Forming Conditions for Various Celluloses in NMMO/H₂O^a

Cellulose material	Concentration range ^b
Cotton linters(DP 600)	20-35
Dissolving pulp(DP 600)	20-30
Avicell PH 101(DP 600)	25-35
Microcrystalline cellulose from rayon (DP 35)	45-55

^a The mole ratio of H₂O/NMMO was kept below unity and at 0.4 in optimum cases. The temperature of measurements was lower than 90 °C.

^b The upper limit corresponds to the limit of solubility.

하다.⁷

2.1 등방상 셀룰로오스-NMMO/H₂O 용액

고분자 농도가 1 wt.% 내지 6 wt.%인 셀룰로오스(DP=600)-NMMO monohydrate 용액은 수화된 물량이 과다하여 등방상이다. 이 용액에 산화 안정제를 첨가하지 않은 경우 점도-온도역수 곡선의 기울기로부터 측정된 전단 유동 활성화 에너지(shear flow activation energy)는 45 kJ/mole인 반면 *n*-propyl gallate와 같은 산화 안정제를 사용한 경우 셀룰로오스의 열분해가 상당히 줄어 들어 같은 고분자 농도에서 점도가 더 높으며 활성화 에너지가 29 kJ/mole이다.⁸ 실제 이 용액을 130 °C에서 10분 방치하거나 90 °C에서 50분간 방치하면 셀룰로오스의 DP가 600에서 200으로 감소한다. 이 용액은 전단응력(τ)-전단속도($\dot{\gamma}$) 곡선(flow curve) 측정시 처음에는 전단이력(hysteresis)이 나타나서 실험결과의 재현성이 없으나 높은 전단속도로 망상구조(network structure)를 파괴시키고 나면 전단이력이 사라져 재현성이 향상된다. 그러나 망상구조가 파괴된 용액을 전단을 가하지 않고 방치하면 시간의 경과와 더불어 다시 망상구조가 서서히 형성된다.

셀룰로오스(DP=600)-NMMO monohydrate 용액 점도의 농도의존성이 그림 1에 나타나 있다. 그림 2와

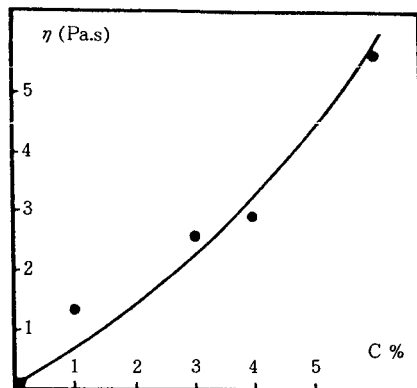


그림 1. Viscosity(η) vs. concentration for solutions of cellulose (DP=600) in NMMO monohydrate at 73 °C.

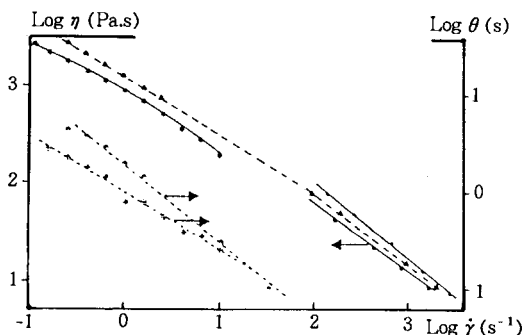


그림 2. Viscosity(η) vs. shear rate($\dot{\gamma}$) for 10 wt.% solution of cellulose(DP=600) in NMMO monohydrate with antioxidant : $\blacksquare$ at 95 °C ; $\star$ at 102 °C ; $\blacktriangle$ at 85 °C ; $\bullet$ at 70 °C. Relaxation time(θ) vs. shear rate($\dot{\gamma}$) for 10 wt.% solution of cellulose(DP=600) in NMMO monohydrate with antioxidant : $\odot$ at 85 °C ; $\oplus$ at 102 °C.

그림 3은 각각 산화 안정제를 사용한 경우 10 wt.% 및 15 wt.% 셀룰로오스(DP=600)-NMMO monohydrate 용액의 여러 온도에서의 점도와 분자이완 시간의 전단속도의 의존성을 보여준다. 측정된 전단속도 범위에서 뉴턴흐름 영역(lower Newtonian flow region)이 관찰되지 않으며 전단속도의 증가와 더불어 점도가 단순 감소하는 의사소성(pseudoplasticity)을 나타낸다. 이 용액을 70 °C에서 95 °C로 가열하면 유동지수(power-law index, m ; $\tau = K\dot{\gamma}^m$)가 0.14에서 0.26으로 증가한다. 이 셀룰로오스 용액의 분자이완 시간은 전단속도나 온도의 증가와 더불어 감소하며 뚜렷한 항복거동(yield behavior)을 보이지 않는다.

2.2 이방상 셀룰로오스-NMMO/H₂O 용액

여러 가지 전단속도에서의 24 wt.% 셀룰로오스(DP=600)-NMMO-물 용액 점도의 온도의존성이 그림 4에 나타나 있다. 점도거동의 차이로부터 이방상-등방상 전이온도(anisotropic-isotropic transition temperature)가 87~92 °C인 것을 알 수 있으며 두가지 상 사이의 점도차는 전단속도가 증가함에 따라 감소한다. 이방상-등방상 전이온도를 기준으로 두가지 상의 전단유동 활성화 에너지도 달라진다. 전단속도가 증가할수록 전단유동 활성화 에너지가 감소한다. 계산에 의하면 측정된 전단속도 구간에서의 전단열이 0.5 °C 이하이므로 이방상-등방상 전이온도 근처에서의 점도차이는 모세관형 rheometer내에서 발생된 전단열(viscous heat generation) 때문이 아니라는 것을 알 수 있다.⁹ 광학 현미경에 의해 관찰된 이방상-등방상 전이온도도 이와 비슷한 90~92 °C이다.

고분자 농도가 25 wt.% 셀룰로오스(DP=900)-NMMO-물 용액의 이방상-등방상 전이온도는 85 °C이다.⁸ 이 전이온도 이하인 80~82 °C에서 이 용액은 전단 응력-전단속도 곡선상에서 지수법칙을 나타낸다. 그러나 전이온도 이상인 95~96 °C에서는 전단응력-전단속도

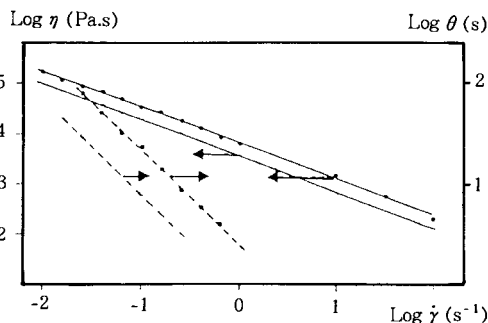


그림 3. Viscosity(η) and relaxation time(θ) vs. shear rate($\dot{\gamma}$) for 15 wt.% solution of cellulose(DP=600) in NMMO monohydrate with antioxidant : $\bullet$ and $\blacksquare$ at 70 °C ; $\circ$ and $\square$ at 96 °C.

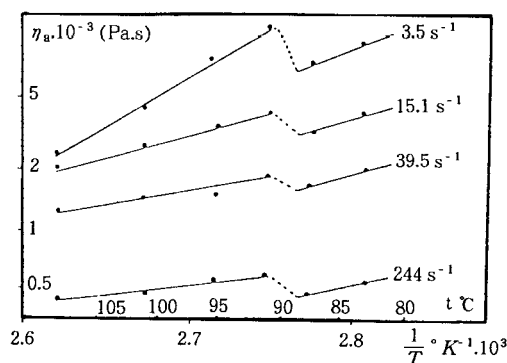


그림 4. Plot of viscosity(η) vs. reciprocal temperature for 24 wt.% solution of cellulose(DP=600) in NMMO/H₂O.

곡선상에서 변형속도 감성 계수(strain rate sensitivity parameter)인 유동지수가 전단응력 의존성을 나타낸다. 전단속도가 증가할수록 전단유동 활성화 에너지는 단순 감소한다.

여러가지 고분자 농도에서의 셀룰로오스(DP=600)-NMMO-물 용액 점도의 온도의존성이 그림 5에 나타나 있다. 24 wt.% 및 30 wt.% 용액의 경우 이방상-등방상 전이온도는 90 °C이나 20 wt.% 용액의 경우 전이현상이 관찰되지 않아 등방상 용액임을 알 수 있다. 이것으로부터 셀룰로오스(DP=600)-NMMO-물 용액의 임계농도(critical concentration)가 20 wt.%~24 wt.%인 것을 알 수 있다. 일반적으로 셀룰로오스 농도가 증가할수록 분자꼬임 밀도가 증가하여 전단유동 활성화 에너지가 증가한다.

3. 셀룰로오스-DMAc/LiCl 용액

DMAc/LiCl 용매계가 셀룰로오스를 녹일 수 있다는 것은 1981년 McCormick 등에¹⁰ 의해 발견되었다. 셀룰로오스를 DMAc/LiCl에 녹이기 위해서는 사전 활성화가

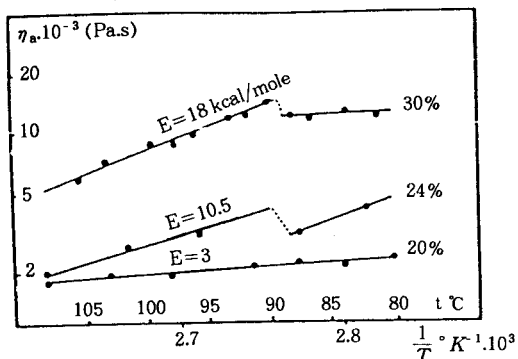


그림 5. Plot of viscosity (η) vs. reciprocal temperature for solutions of cellulose (DP=600) in NMMO/H₂O at the shear rate of 15 sec⁻¹.

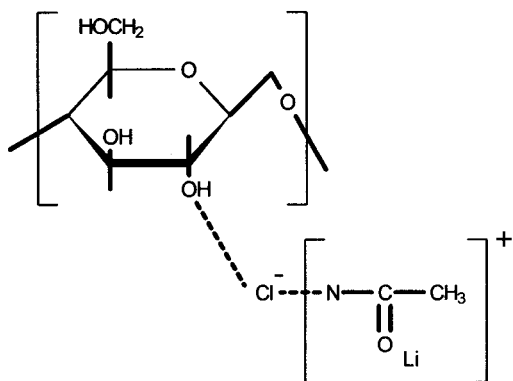


그림 6. Proposed dissolution mechanism of cellulose in DMAc/LiCl.

필요하다. 셀룰로오스가 DMAc/LiCl 용매에 녹는 용해 기구가 그림 6에 제시되어 있다.¹¹ 이 용매계의 장점은 용해시 셀룰로오스를 별로 분해시키지 않는다는 것이다. 셀룰로오스를 0.5 wt.% 녹인 용액의 경우 30 °C에서 30 일이 경과되어도 단지 2~3%의 점도감소만 관찰되는데 이것도 셀룰로오스의 분해 때문이 아니라 분자간 및 분자 내 수소결합의 변화 때문이다.

셀룰로오스-DMAc/LiCl계에 있어서 고유점도 (intrinsic viscosity; $[\eta]$)와 수평균 분자량 (M_w)간의 관계는 다음과 같은 Mark-Huowink-Sakurada식으로 주어진다. 식(1)은 9%의 LiCl을 함유한 DMAc용매계에서 여러가지 셀룰로오스의 30 °C에서의 실험결과를 최소자승법으로 처리하여 얻은 것이다.¹¹

$$[\eta] = (1.278 \times 10^{-4}) M_w^{1.19} \quad (1)$$

셀룰로오스-DMAc-LiCl계의 상그림(phase diagram)이 그림 7에 나타나 있다.¹² Sample A의 DP는 288이고 sample C의 DP는 449이다. 그림 7에서 sample A의

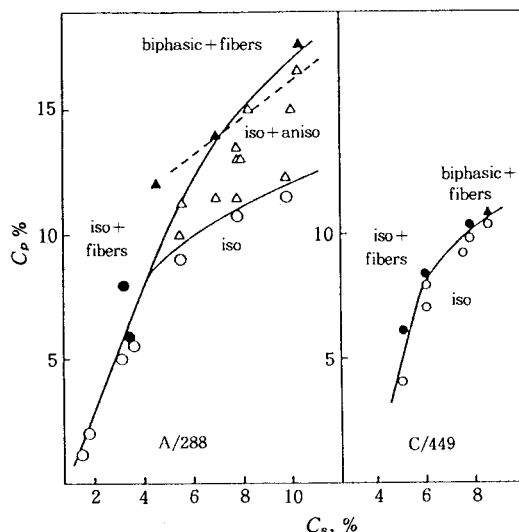


그림 7. Phase diagrams for cellulose, samples A and C, in DMAc with varying LiCl concentration at 20 °C: (○) isotropic solution; (●) isotropic solution+solid; (△) biphasic solution; (▲) biphasic solution+solid. Broken line indicates the upper limit of the biphasic gap of $C_p''/C_p' \sim 1.3$.

순수 이방상의 조성을 나타내는 점선은 C_p'' (이방상 농도; 14.7 wt.%) / C_p' (등방상 농도; 11 wt.%) = 1.33이라는 가정하에 그려진 것이다. Sample A의 경우 LiCl의 농도 (C_s) = 5%에서는 액정을 형성하는 임계농도가 약 9.2 wt.%, Flory식 (2)에 의해 결정되는 임계부피 분율 (critical volume fraction; v)과 축비 (axial ratio; x)가 각각 0.0058 및 137이다.

$$v = 8/x(1 - 2/x) \quad (2)$$

$C_s = 7.8\%$ 에서는 임계농도가 약 11 wt.%, 임계부피 분율이 0.079이고 축비가 99다.

DMAc/LiCl용매계에서는 C_s 가 증가할수록 용매의 셀룰로오스 용해성이 증가하여 고분자의 농도 (C_p)가 증가한다. McCormick 등에¹¹ 의하면 DMAc내의 C_s 가 3% 미만이면 미용해된 셀룰로오스 입자 (undissolved cellulose particle)가 존재하고 C_s 가 증가함에 따라 겔입자 (cellulose gel particle)가 점차적으로 용해되어 DMAc내의 C_s 가 6% 이상이 되면 셀룰로오스가 완전 용해된다. C_s 가 증가할수록 분자량 차이에 의한 용해도 차이도 감소함을 알 수 있다. $C_s = 5\%$ 에서는 sample A와 sample C의 용해도 차이가 약 100%이나 $C_s = 8\%$ 에서는 약 50%이다.

셀룰로오스-DMAc/LiCl 용액계의 임계농도 곡선 (critical concentration curve)이 그림 8 나타나 있다.¹³ 농도에 따른 점도변화가 전형적인 액정고분자 거동을 나타내는 것을 알 수 있다. 약 7 wt.%의 고분자 농도에서 점

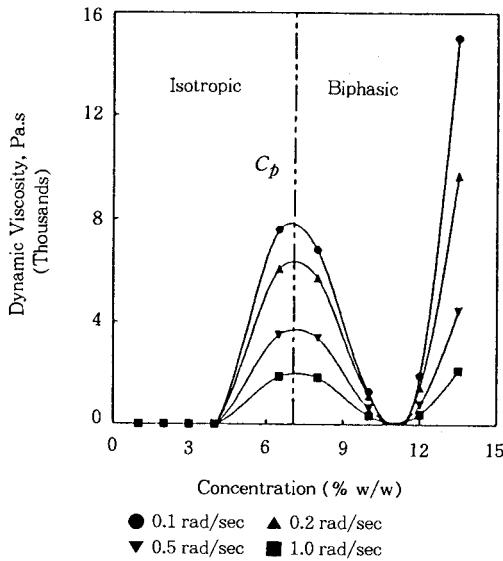


그림 8. Dynamic viscosity vs. concentration of cellulose solutions in DMAc/LiCl.

도 감소가 나타나는 것은 셀룰로오스 용액의 액정거동이 시작됨을 의미한다. 임계농도가 7 wt.%인 것을 이용하여 임계부피 분율을 구하면 0.044가 되는데 이 값은 Flory의 이론에 의해 계산된 값인 0.17보다는 작다. 또한 임계농도가 전단속도에 관계없이 항상 일정한 데 이것은 전단이 이방상의 열역학적 전이에 영향을 미치지 않음을 시사한다.

셀룰로오스-DMAc/LiCl 용액계의 저장탄성률 및 손실탄성률이 농도에 대해 그림 9 및 그림 10에 각각 도시되어 있다.¹³ 두 탄성률 모두 점도와 같은 농도 의존성을 보여 준다. 다른 점탄성체와 같이 저장탄성률은 진동수(frequency)의 증가와 더불어 증가한다. 손실탄성률은 진동수와 더불어 증가하며 액정상태에서도 감소하지 않는다. 이것은 액정상의 damping 특성이 등방상보다 높다는 것을 의미한다.

4. 셀룰로오스-NH₃/NH₄SCN 용액

액체 NH₃/NH₄SCN 용매계는 용해시 셀룰로오스를 별로 분해시키지 않고 비교적 무독성이라는 장점이 있다. DP가 210인 셀룰로오스를 NH₃/NH₄SCN (24.5/75.5 w/w) 용매에 3.5 wt.%를 녹이면 cholesteric 상을 형성하고 8~16 wt.%를 녹이면 25 °C에서 nematic 상을 형성한다. 셀룰로오스-NH₃/NH₄SCN 용액계에 있어서 용매계의 조성이 이방상 형성에 미치는 영향이 그림 11에 나타나 있다.¹⁴ NH₃/NH₄SCN 용매에서 NH₄SCN이 75.5%일 때 이방상을 형성할 수 있는 셀룰로오스의 최소농도가 최

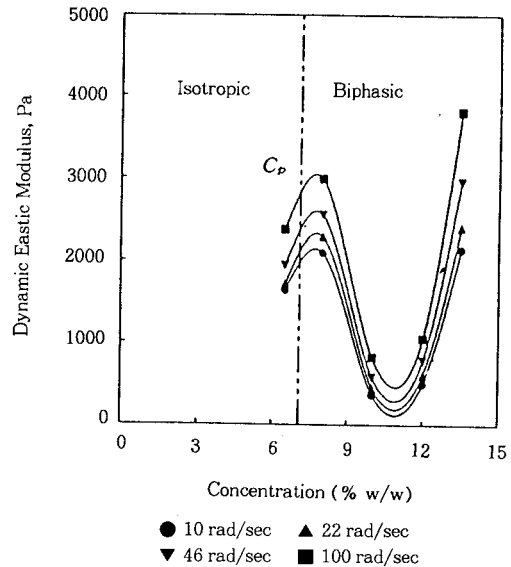


그림 9. Dynamic elastic modulus vs. concentration of cellulose solutions in DMAc/LiCl.

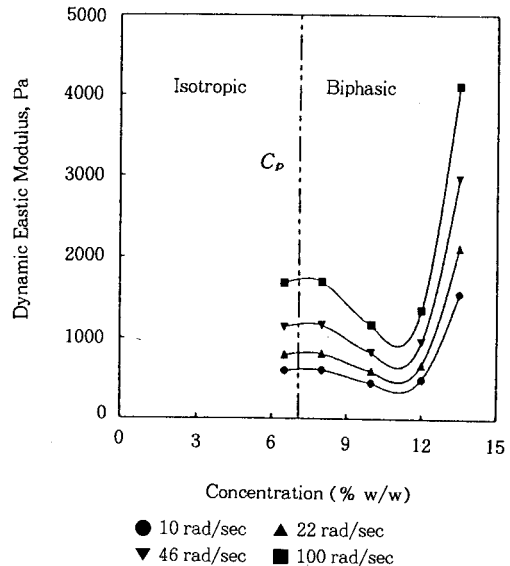


그림 10. Dynamic loss modulus vs. concentration of cellulose solutions in DMAc/LiCl.

대치를 나타낸다.

셀룰로오스(DP=210)-NH₃/NH₄SCN 용액계의 nematic 상으로부터 견습식 방사법으로 제조된 섬유는 인장탄성률이 44 g/d, 인장강도가 0.98 g/d이다. DP가 765인 셀룰로오스를 NH₃/NH₄SCN 용매에 녹여 nematic 상으로부터 견습식 방사법으로 제조된 섬유는 인장탄성률이 167 g/d, 인장강도가 3.4 g/d이다.¹⁴ Cholesteric 상보다 nematic 상으로부터 제조된 섬유가 훨씬 더 높

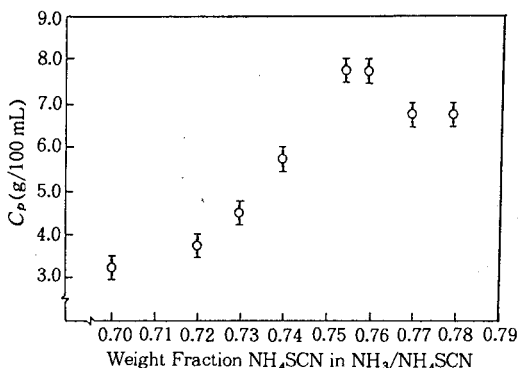


그림 11. Minimum cellulose concentration for mesophase formation as determined by composition of $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$: DP=210; stored at 25 °C for 30 days.

은 배향도와 더 뚜렷한 퍼브릴 구조(fibrillar texture)를 발현시키고 제조된 섬유가 더 강인하여 초기 탄성률이 13,100~14,750 mN/tex로서 Fortisan과 비슷하다.¹⁵

5. 셀룰로오스-기타 유기용매 용액

5.1 셀룰로오스-TFA/Chlorinated Alkanes 용액

TFA와 1,2-dichloroethane(DCE), dichloromethane 또는 trichloromethane 혼합물은 상온에서 셀룰로오스를 녹일 수 있다. Patel과 Gilbert에⁶ 의하면 셀룰로오스가 혼합용매내에서 20 wt.% 정도 녹이면 유방성 액정상을 나타내는 광학적 복굴절(optical birefringence)이 관찰되고 10~15 wt.%에서는 등방성 용액을 형성한다. 셀룰로오스를 TFA/DCE(70/30 v/v)에 녹이면 4 wt.%에서 이방상을 형성하며 이로 인한 점도감소가 나타난다.¹⁶

5.2 셀룰로오스- $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 용액

$\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 와 물의 혼합물이 셀룰로오스를 녹일 수 있다는 것은 이미 1905년에 알려졌다.¹⁷ 용매의 조성은 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 가 34.4~68.3 wt.%, 물이 17.5~54.6 wt.%이고, 셀룰로오스 농도는 통상 10~30 wt.%이다. 그러나 완전 용해가 어렵고 용해시 120~140 °C 정도의 가열이 필요하여 셀룰로오스의 DP 감소가 40%에 이른다. 이 용액은 80 °C에서 가역적으로 용융하는 투명한 겔을

형성한다고 알려져 있으나 용해시 셀룰로오스의 분해 등의 문제로 유변학적 특성은 잘 알려져 있지 않다.

참 고 문 헌

1. R. S. Werbowyj and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34**, 97 (1976).
2. S. M. Aharoni, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 495 (1981).
3. B. C. Kim and S. S. Hwang, PPS-Gothenburg, *Prepr.*, **4**: 4 (1997).
4. H. Chanzy, A. Peguy, S. Chaunis, and P. Monzie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1137 (1980).
5. B. C. Kim, W. S. Lee, S. M. Jo, C. S. Park, D. B. Kim, and Y. M. Lee, ACS-Las Vegas, *PMSE Prepr.*, **77**, 475 (1997).
6. D. L. Patel and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1231 (1981).
7. I. Quenin, H. Chanzy, M. Paillet, and A. Peguy, in "Integration of Fundamental Polym. Sci. and Tech.", eds. by L. A. Kleintjes and P. J. Lemstra, p. 57, Elsevier, 1986.
8. P. Navard and J. M. Haudin, in "Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis", eds. by R. A. Young and R. H. Rowell, p. 247, John Wiley & Sons, New York, 1986.
9. S. Middleman, "The Flow of High Polymers", p. 32, Wiley, New York, 1968.
10. C. L. McCormick, U. S. Pat. 4, 278, 790 (1981).
11. C. L. McCormick, P. A. Callais, and B. H. Hutchinson, Jr., *Macromolecules*, **18**, 2394 (1985).
12. E. Bianchi, A. Ciferri, G. Conio, A. Cosani, and M. Terbojevich, *Macromolecules*, **18**, 646 (1985).
13. V. Dave and W. G. Glasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 683 (1993).
14. K. S. Yang, M. H. Theil, and J. A. Cuculo, in "Polymer Association Structures", ed. by M. A. El-Nokaly, ACS Symposium Series 384, p. 156, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
15. K. S. Yang, M. H. Theil, Y. S. Chen, and J. A. Cuculo, *Polymer*, **33**, 170 (1992).
16. Y. K. Hong, D. E. Hawkinson, E. Kohout, A. Garrard, R. E. Fornes, and R. D. Gilbert, in "Polymer Association Structures", ed. by M. A. El-Nokaly, ACS Symposium Series 384, p. 184, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
17. J. Dubose, *Bull. Rouen*, **33**, 318 (1905).