

폴리에스터 중합을 위한 회전 드럼 반응기의 해석

윤 관 한 · 권 무 현 · 박 오 옥

한국과학기술원 화학공학과
(1988년 3월18일 접수)

Analysis of the Rotating Drum Polycondensation Reactor for PET Synthesis

Kwan Han Yoon, Moo Hyun Kwon, and O Ok Park

Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Cheongryang P.O. Box 131, Seoul 136-600, Korea

(Received May 18, 1988)

요 약 : Polyethylene terephthalate(PET) 중합반응은 기본적으로 평형반응으로서 부산물 제거없이 높은 분자량을 얻기가 힘들고, 특히 마지막 단계에서는 반응이 진행됨에 따라 반응 혼합물의 점도가 급격히 증가하여 부산물의 제거가 더욱 어려워지고 결국 우리가 얻고자 하는 높은 분자량을 얻기가 힘들어진다. 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해서 rotating drum 반응기를 개발하였고 그 효율을 알아 보았다. Bis-2-hydroxy ethylterephthalate (BHET) 단량체가 온도 280℃로 유지되고 있는 반응기로 주입되고 반응기 압력이 조절되면 생성된 부산물이 반응 혼합물로부터 연속적으로 제거된다. 촉매로는 Sb_2O_3 를 사용하였고 안정제는 사용하지 않았다. 휘발성 부산물을 제거하는데 가장 유효한 인자로 알려진 film 재생성을 반응기 겉통을 적절히 회전시킴으로서 얻을 수가 있었고 기대했던 대로 film 재생성 주기를 줄임으로서 반응기 효율의 증가를 보였다. 또 반응기 효율에 진공도가 주는 영향을 알아 보았다.

Abstract : Polyethylene terephthalate(PET) with high molecular weight is hard to be obtained due to the backward reaction of the global equilibrium reaction. As the reaction proceeds especially for the final stage of PET synthesis, the tremendous increase in viscosity prevents removal of the byproduct so that it is difficult to reach the high degree of polymerization. Many reactors have been developed to resolve this problem and are presently used in industry, but it is still interesting to see the other types of reactor to enhance the efficiency of the process. In this study to enhance the efficiency of polymerization, Rotating Drum Reactor was developed and its efficiency was tested. Bis-2-hydroxy ethyl terephthalate(BHET) monomer was fed into the reactor, where temperature was kept 280 °C. Then volatile byproduct (EG) is continuously removed from the reaction mixture by controlling the pressure. Catalyst used was Sb_2O_3 and stabilizer was not used. Good result is obtained with proper surface renewal action by rotating the outer cylinder which was found to be the most important factor to remove the volatile byproduct. As expected reactor efficiency increases with decreasing the surface renewal time. The effect of vacuum pressure on the reactor efficiency was also tested.

서 론

Mylar, Dacron 및 Terylene¹의 상품명으로 알려진 poly(ethylene terephthalate) (PET)는 합성 섬유 대종을 이루고 있으며 1966년에 사출성형용PET²가 소개된 이후로 engineering plastics으로서도 그 수요가 증가하고 있어 산업적으로 매우 중요한 합성고분자의 하나이다. PET는 TPA process에 의하여 실제 운전되어서는 큰 문제점없이 생산되고 있지만 고효율 중합을 위한 방법으로서 중합촉매를 개발한다든지, 단량체의 반응성을 높인다든지 또는 중합공정의 수식화 연구를 통하여 중합 효율을 높이려고 많은 연구가 진행되고있고 나아가서 대량생산을 위한 연속공정의 도입을 위하여 단계적인 반응공정의 이해 뿐 아니라 그 설계 및 해석 진전되어야 할 것으로 생각된다. PET생산은 크게 두 단계로 나뉘어 진행된다. (1) Esterification 단계, (2) Polycondensation 단계. 첫번째 단계에서는 terephthalic acid(이하 TPA라 부름)와 ethylene glycol(이하 EG라 부름)이 반응하여 bis-2-hydroxy ethylterephthalate(이하 BHET라 부름)와 물이 생성된다. 이때 생성된 물의 제거는 큰 어려움이 없고 두번째 단계에서는 BHET monomer 또는 oligomer가 서로 반응하여 우리가 얻고자 하는 최종 생산물인 PET와 부산물인 EG가 생성되는데 이 단계에서는 산업적인 규모에서 실행되는 모든 고분자 반응에서 나타나는 열전달, 혼합, 그리고 물질이동(convection)의 문제 이외에도 물질전달(mass transfer)이 특히 문제시 된다.

반응이 진행될수록 점도가 증가하고 혼합이 어려워지며 상대적으로 부산물인 EG의 diffusivity가 감소하여 반응물내에 EG농도가 증가하게 된다. 높은 부산물 EG의 농도는 평형반응에서 역반응속도를 증가시키게되어 최종 생산물 PET의 분자량이 기대되는 정도까지 도달하지 못 할 수가 있다. 이러한 어려운 문제들을 해결하기 위해 PET 생산 공정의 마지막 단계에서 여러가지 반응기

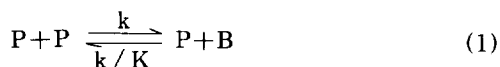
들이 개발, 사용되어왔고 그 반응기들의 운전조건 및 특성을 크게 3가지 형태로 분류하여 본지 총설³에 언급한 바 있다.

본 연구에서는 이러한 어려운 문제들을 효과적으로 해결하고 PET 고효율 중합을 위해 먼저 단순한 batch reactor의 modeling을 하고 이러한 modeling 결과로부터 얻은 지식을 가지고 새로운 batch reactor를 개발하여 반응기 효율 실험을 하고 그 결과와 modeling결과를 비교하여 새로운 반응기의 성능을 알아보고자 하며 나아가서는 연속공정의 반응기로 개량하여 PET 중합의 효율을 높이하고자한다.

모델의 개발

물질수지식의 유도

PET중합시 주 반응이외에 여러가지 부반응이 일어나고 이러한 부반응은 최종 생성물의 성질에 영향을 줄 수 있지만 식(1)과 같은 간단한 균질고분자 축합반응과 반응식^{4,5}을 고려하여 반응변수(반응시간, surface renewal time, 진공도)에 따라 중합도를 알아보고 이 결과로 부터 얻은 지식을 가지고 반응기 설계에 도움이 되고자 한다.



$$R(P,B)=kP^2-k/K PB \quad (2)$$

여기서 P는 여러가지 분자량을 가지는 고분자 농도를 나타내고 B는 휘발성 부산물 농도를 나타내며 k,K는 각각 반응속도 상수 및 평형상수를 나타낸다. 위 식에서 Flory의 등반응 원리가 적용되었고, 위 반응이 일어나는 실제 반응기는 내부구조가 휘발성 부산물의 확산이 일어나는 film 계 및 반응 혼합물의 교반이 일어나는 Bulk계의 2계로 이루어 졌다고 생각하고 이들 각계에 대한 물질 수지식을 세우고자한다.

수식전개를 위해 단순화 시킨 반응기의 열개를 Fig. 1에 나타내었다. 혼합물이 반응기내에 30% 정도 채워지고 원통이 회전한다. Film은 진공이 걸린 gas phase에 노출된 원통의 표면에 생긴다. 이상과 같은 반응기의 설정에는 아래의 중요한

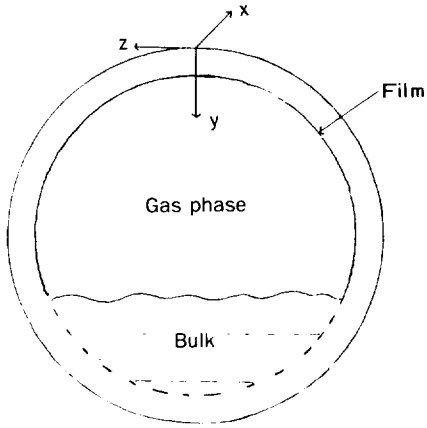


Fig. 1. Differential element of reactor for axial mass balance.

가정들이 수반된다. (1) 반응 혼합물의 교반은 완전하고, (2) 전체 계는 등온이며, (3) film의 유량은 비록 적은 양이지만 그 두께는 확산에 비해 충분히 두껍다.

Fig. 1에서 보여지는 반응기의 미분 편린에 대해 부산물 및 고분자의 물질 수지식⁶을 세운다.

$$\frac{\partial(B)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2(B)}{\partial x^2} + R \quad (3)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -R \quad (4)$$

여기서 P 는 생성물 고분자의 농도를 나타내고 x 는 접촉면으로부터의 film두께를 나타내며 D_B 는 부산물의 확산계수이고 R 은 식(2)에 의해 표시된 반응속도이다. 각각에 대한 boundary condition은 식(5), (6)에 의해 나타내어진다.

$$P = P_0, B = B_0 \quad t=0, 0 \leq x \leq L \quad (5)$$

$$B = B_i \quad x=0, t>0$$

$$\frac{\partial(B)}{\partial x} = 0 \quad x=L, t>0 \quad (6)$$

여기서 B_i 는 계면에서의 부산물의 농도를 나타내고 P_0 와 B_0 는 각각 고분자와 부산물의 초기농도를 나타낸다. L 이 film두께일때 부산물의 평균농도는 식(7)에 의해 얻어지고

$$\bar{B}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L B(t,x) dx \quad (7)$$

$\bar{P}$ 를 고분자의 평균농도라 하면 시간에 따른 평균중합도 $P_n(t)$ 는 식(8)에 의해 얻어진다.

$$P_n(t) = 1 + \frac{2\bar{P}}{B} \quad (8)$$

계면농도의 계산

반응이 진행됨에 따라 DP 가 증가하고 계면에서의 부산물의 농도가 연속적으로 변한다. 그래서 반응에 의한 생성된 몰수를 평형에서 혼합물 내에 있는 부산물의 농도와 계면에서의 system을 빠져 나오는 부산물의 농도의 합으로 간주하면 다음과 같은 물질 수지식을 얻을 수 있다.

$$f = d + b \quad (9)$$

$$fx_B = dy_B + Bi \quad (10)$$

여기서 f, d, b 는 각각 계면에서 반응에 의해 생성된 전체 몰수, 혼합물을 빠져나오는 몰수, 혼합물 내에 남아 있는 몰수를 나타내고 x_B, y_B 는 각각 액체상에서 부산물의 몰 분율과 기체상의 부산물의 몰 분율을 나타낸다.

계면에서 물리적 평형을 가정하면 부산물 B 의 기체상 조성은 Flory-Huggins⁷이론에 의해 계산될 수 있다.

$$y_B = - \frac{P_g}{P_T} \frac{B_i M_B}{M} e + \chi \quad (11)$$

여기서 χ 는 고분자와 용매의 interaction parameter

를 나타내고 e 는 자연대수를 나타내며 P_g , P_T 는 각각 부산물의 증기압과 반응기내의 압력을 나타내고 M_B , M 은 각각 부산물과 반복단위의 분자량을 나타낸다. 부산물 B의 vapor pressure⁸는 다음과 같이 구한다.

$$\log P_g = 23.73483 - 3.729 / (T + 273) - 4.042 \log (T + 273) \quad (12)$$

이상에서 modeling에 필요한 물질 수지식을 세웠고 계산에 필요한 parameters들의 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타나 있는 값들은 실험에 의해 측정된 값들이 아니고 본 장치의 modeling 결과와 비교하기 위하여 문헌치에 나와있는 값들과 본 장치의 실 크기를 자료로 사용하였다.

반응기 설계

앞에 장에서 PET생산에 사용되는 Finisher들의 동작원리와 특성을 고려하였고 여기서 얻은

지식과 단순한 modeling에서 얻은 결과를 가지고 반응기를 설계 하였다. 반응기 설계를 하는데 있어서 가장 중요한 인자는 부산물인 EG의 제거라고 할수 있고 그 인자들을 고려해보면 다음과 같다. 1) Film surface area, 2) Surface renewal action, 3) High shear rate

먼저 film surface area가 크면 클수록 부산물

Table 1. Physical Parameters.

feed의 EG농도	EGo	0.5Po	mol / cm
feed의 수평균중합도	Xno	2	
단량체의 초기농도	Po	0.005	mol / cm
film에서의EG 확산계수	D	10	cm ² / sec
반응기 내부길이	L	30	cm
반응기 내부단면적	A	78.54	cm ²
feed의 유량	O	100	cm ³ / sec
film 노출시간	T	1	sec
film의 전 표면적	S	300	cm ²
반응속도상수	k	200	cm / mol sec
평형반응속도	K	1	

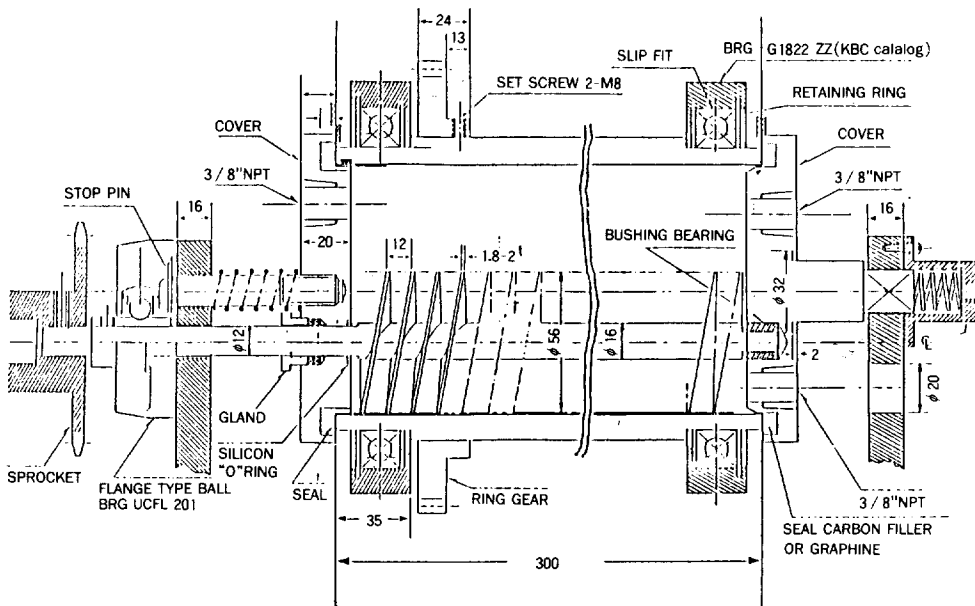


Fig. 2. Cutting face of reactor.

이 빠져 나올수 있는 area가 크기 때문에 가능한 film surface area를 크게 해주는게 중요하고 surface renewal action을 주어 film을 통해 부산물인 EG가 빠져 나올수 있는 기회를 많이 부여해야 하고 높은 shear rate를 주어 동력을 줄이고 mixing효과에 의한 EG가 빠져 나올수 있는 기회를 많이 주어야 한다. 이와같은 것을 고려하여 반응기를 제작하였고 Fig. 2에 반응기의 단면도를 나타내었다.

먼저 surface area를 크게 해주기 위해 cylinder형 반응기를 설정하여 내부벽에 film이 형성하게 하였고 surface renewal action을 주기 위하여 이 원통형 반응기를 회전 시켰으며 높은 shear rate를 주기 위하여 반응기 내부의 screw와 원통을 반대방향으로 회전 시켰다.

Feed가 반응기 volume의 30%의 정도 채우게 되면 윗부분에 gas phase가 존재하고 screw와 원통 회전에 의해 screw 윗부분과 반응기 내부벽에 film이 형성되고 이 film을 통하여 빠져나온 EG를 진공으로 빨아들여 냉각기로 응축하고 product를 떨어 낼수 있도록 screw를 output쪽으로 경사를 주었다.

반응기 설계시 가장 중요한 부분은 sealing 부분으로 양쪽 뚜껑은 고정되었고 겔통만 돌기 때문에 진공을 거는데 상당한 문제가 발생한다. 그래서 이와같은 것을 해결하기 위하여 양쪽 뚜껑 내부 즉, 겔통과 맞물려 회전하는 부분에 carbon을 입혀 high vacuum은 안되더라도 실험에 필요한 진공범위로 떨어지도록 하였다.

또 중요한 문제는 반응기 내부의 온도 gradient를 최소화 해야 하는데 반응기의 온도를 높이는 외부열원이 Fig. 2에서 보이고 있는 것과같이 반응기 전체를 고루 가열하지 못하고 겔통만을 가열하기 때문에 양쪽 뚜껑을 통해 열손실이 많이 있을 것으로 생각되어 양쪽뚜껑의 보온이 매우 중요하다. 그 이외에 반응기 자체의 열팽창 문제 때문에 반응기 겔통의 회전에 영향을 주지 않도록 해야한다.

실 험

실험 재료

본 연구에서 사용한 반응물은 BHET monomer로써 NISSO에서 구입하여 사용하였고 용매는 polyester의 용매로서 가장 널리 사용되고 있는 phenol과 tetrachloroethane의 volume비가 60/40인 것을 사용하였다. 또 촉매로서 Sb_2O_3 를 사용하였고 안정제로서 보통 Triphenyl Phosphate를 사용하나 본 실험에서는 안정제를 사용하지 않았다.

실험방법 및 장치

먼저 반응기를 실험온도 280 ℃가 되게 미리 온도를 올리고 일정시간동안 그 온도를 유지해 둔다. 그다음 BHET monomer를 Fig. 3에서 보이고 있는 feed tank내에서 liquid 상태로 만들어 반응기 내로 약 30% 정도 채워지도록 feed line을 통해 집어 넣은 다음 gas가 새지않게 valve를 꼭 잠근다. 이때 반응기내의 screw와 반응기 겔통을 동시에 반대방향으로 회전시키고 반응기내의 진공을 150 torr로 유지하며 1시간동안 반응시켜 부산물로 빠져나오는 EG를 냉각기로 응축한 다음 그 양을 잰다. 이후 1시간 동안은 반응기내의 진공을 80 torr로 떨어 뜨리고 똑같은 방법으로 EG의 양을 잰다. 이후 1시간 동안은 반응기내의 진공을 60 torr 또는 20 torr로 떨어뜨리며 같은 방법으로 실험한다. 이렇게 해서 생성된 생성물은 급냉하여 sampling을 하고 phenol과 tetra-

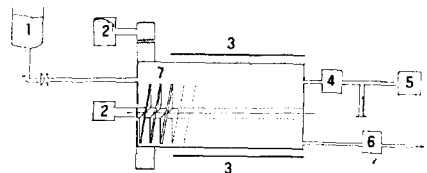


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

- 1. pre-reactor 2. motor
- 3. furnace 4. condenser
- 5. vacuum pump 6. pump
- 7. screw

chloroethane의 혼합용매로서 녹인다음 점도를 측정한다. 이와 같은 방법을 반응기 곁통의 회전 속도와 진공도를 달리하여 반복 실험한다.

점도측정

생성물의 점도를 측정하기 위해 capillary viscometer를 사용하였고 그 방법은 다음과 같다. 먼저 sample을 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 g 채취하여 phenol과 tetrachloroethane 부피비가 60/40인 용매 100 ml에 각각 120 ℃로 2시간 정도 녹이고 viscometer에서의 상승시간을 측정한다.

점도와 중합도와의 관계

Phenol과 tetrachloroethane의 부피비가 60/40이고 25 ℃에서 Jabarin⁹에 의한 실험식을 사용하였다.

$$[\eta] = 4.68 \times 10^{-4} M_w^{0.68} \quad (13)$$

Polyester의 경우 생성물의 polydispersity는 2-2.3 정도이다. 그래서 본 실험에서는 2를 가지고

중합도를 측정했다.

$$M_w / M_n = 2 \quad (14)$$

repeating unit의 분자량=192

결론 및 토론

Surface Renewal Time에 따른 중합도

실제로 surface renewal action을 주었을 때와 주지 않았을 때의 반응기 효율(중합도)이 어느정도 차이가 나는지 알아보려고 surface renewal time (T)이 ∞, 1.0, 0.5초일 때를 비교하여 Fig. 4에 나타내었고 반응온도는 280 ℃로 유지하였으며 진공도를 조절하여 1시간까지는 150 torr로 2시간까지는 80torr로 조절하였고 3시간까지는 20 torr로 진공을 유지하였다. T가 ∞일때 체류시간을 5시간으로 반응한것이 T가 1초일때 3시간 반응한 것과 그 효율이 비슷하였고 T를 더 감소시켰을때

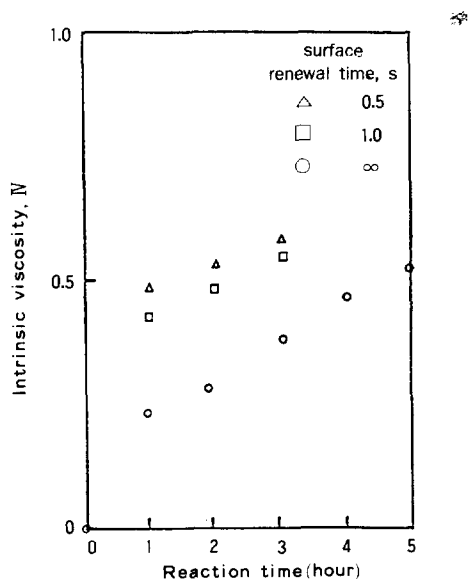


Fig. 4. Experimental plot of intrinsic viscosity versus reaction time : (△) T=0.5 sec, (□) T=1.0 sec, and (○) T → ∞ sec with reaction temp.=280 ℃

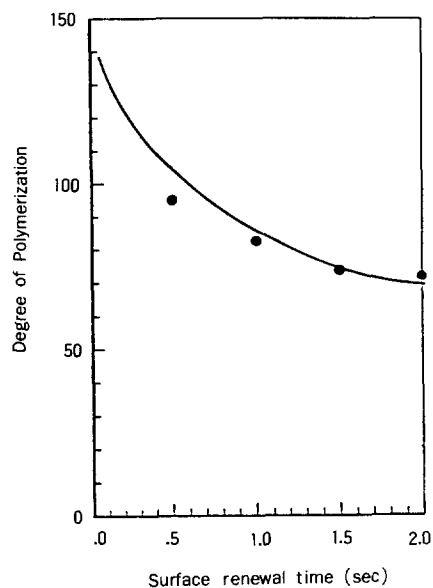


Fig. 5. Comparison of modeling(solid line) and experimental results(point) for the relationship between DP and surface renewal time at temp.=280 ℃.

상당한 반응기 효율의 증가를 보였다.

또 실험결과와 modeling 결과를 비교하기 위하여 중합도와 T의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Modeling 결과를 보면 T를 0.5초 이하로 떨어뜨렸을 경우 상당한 반응기 효율이 증가하는 것을 볼 수 있고 이와같이 반응기 효율이 증가하는 것은 식(1)과 같은 단순한 반응을 가정하여 부반응을 고려하지 않았고 생성된 부산물이 이러한 film surface를 따라 빠져나올때 T가 감소함에 따라 부산물이 빠져나올 기회가 많이 부여되기 때문이다.

이와같은 modeling결과를 실험으로 확인하고자 T의 변화에 따라 최종 생성물의 중합도를 측정한 결과 modeling 결과와 증가경향이 일치하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 T를 감소시키는데 동력이나 기계적인 문제점 등에 의해 한계가 있어 T가 0.5초 이하로 떨어지는 영역은 측정하지 못했고 증가 경향으로 보아 modeling 결과와 마찬가지로 반응기 효율이 상당히 증가할 것으로 생각한다.

이상의 결과를 보아 film의 재형성 시간을 단축하는게 PET중합의 마지막 단계 finisher로서

효율을 높일 수 있다고 생각하고 이와같은 결과는 Ravindranath^{6,10~15}와 Seckor^{16,17}에 의한 연속공정 및 batch modeling결과와도 일치하고 있어 finisher에서 부산물을 제거하는데 가장 중요한 인자로 surface renewal time(T)을 들 수 있다.

부산물 EG의 양

Fig. 6은 반응시간에 따른 부산물 EG의 양을 측정한 것인데 surface renewal time이 없을때 부산물이 빠져나오는 양과 1초일때 빠져나오는 양을 비교하면 거의 두배의 시간을 단축할 수 있었고 Fig. 4에 나타나 있는 결과와 거의 일치하는 것을 볼 수 있다. 또 surface renewal time을 두배로 감소 시켰을때도 이와 같은 현상이 일어나고 surface renewal time이 1초일때 부산물이 거의 빠져나온 양이 270cc 정도라고하면 surface renewal time이 2초일때 280 cc 정도의 양이 나왔다. 이와 같은 것을 볼때 마지막 10cc 정도의 차이가 중합도에서 거의 10이상의 차이를 보이고 있어 실제로 finisher에서의 부산물 제거가 얼마나 중요한지를 단적으로 보여주고 있다.

진공도에 따른 중합도

PET 중합시간을 3시간으로 잡고 surface renewal

Table 2. IV with Reaction Time(Reaction Temp. 280 °C, Surface Renewal Time T=1 sec).

시간	1시간	2시간	3시간
실험			
실험 I	0.43	0.48	0.50
II	0.43	0.48	0.51
III	0.43	0.48	0.54

실험 I, II, III에서의 pressure programming

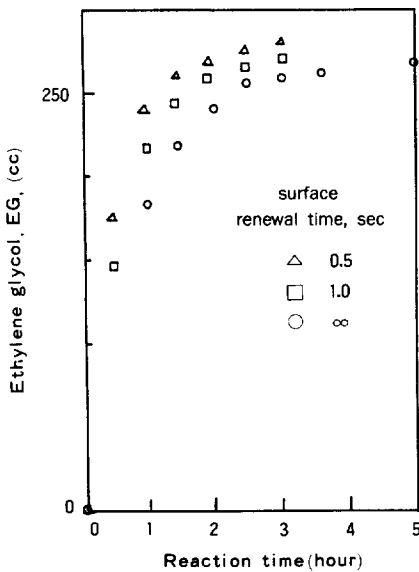
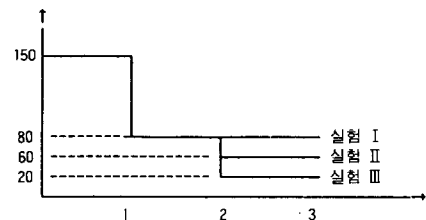


Fig. 6. Experimental curves of EG versus reaction time : (Δ) $T=0.5$ sec, ($\square$) $T=1.0$ sec, and ($\circ$) $T \rightarrow \infty$ sec with reaction temp.=280 °C

time(T)을 1초로 고정하여 반응기 내의 진공을 1시간 단위로 조절하면서 실험을 했고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

2시간까지는 같은 진공도를 유지하고 2시간 이후부터 진공을 떨어뜨려 본 결과 높은 영역에서는 확실히 중합도가 떨어지고 어느정도 진공이 걸려있을때 우리가 얻고자 하는 최종 생성물을 얻을 수 있었다. 진공정도에 따라 중합도의 차이가 어느정도이고 그 경향을 알아보기 위하여 최종 생성물의 중합도를 측정하고 modeling결과를 비교하여 Fig. 7에 나타내었다.

진공도가 높은 영역에서는 진공도에 따라 중합도가 상당히 차이가 나는 것을 볼수 있지만 어느정도 낮은 영역에서는 중합도의 차이가 별로 없는 것으로 보아 진공도를 더 떨어뜨릴 필요가 없다고 생각되고 그정도 영역의 진공도에서도 우리가 얻고자 하는 정도의 생성물을 얻을 수 있다고 생각한다.

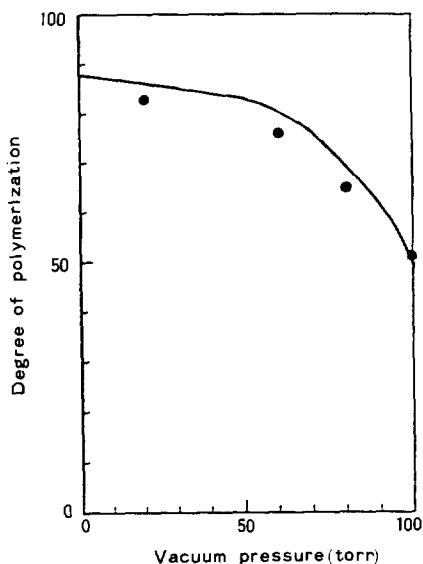


Fig. 7. Comparison of modeling(solid line) and experimental results(point) for the relationship between DP and vacuum pressure. (reaction temp.=280°C and surface renewal time T=1.0 sec).

이상의 결과를 실험으로 확인한 결과 modeling결과와 매우 잘 일치하였고 PET중합시 보통 batch반응기로 실험할 경우 1 torr정도까지 진공을 떨어뜨려 실험하고 있는데 surface renewal action을 주면 그 이상의 진공도, 예를 들면 본 실험에서 약 20 torr 정도이면 충분히 그 효과를 얻을 수 있다고 생각하고 surface renewal time을 감소시키면 그 이상의 진공도에서도 어느정도의 효율을 얻을 수 있다고 생각한다.

결론

본 연구의 PET 고효율 중합을 위한 반응기 개발과 그 실험결과는 다음과 같다.

Surface renewal time을 가능한한 감소 시키는 게 좋지만 여러가지 문제점을 고려하여 1초에 두 번정도의 film 재 생성이면 좋다.

Surface renewal action이 없다면 높은 진공하에서 우리가 얻고자 하는 높은 중합도의 polyester를 얻을 수 있지만 surface renewal action이 있는 상태에서는 약 10-20 torr 정도의 영역이면 충분하다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술처와 한국화섬연구조합의 공동 연구과제(87. 12 - 88. 12)인 "PET 고효율 중합"의 부분 과제로서 수행된 것으로 이에 그 재정적 지원에 대하여 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. G. Odian, "Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, 105, (1981).
2. D. B. G. Jaquiss, W. F. H. Borman, and R. W. Campbell "Polyesters, Thermoplastics" in "Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology" Vol. 18, John-Wiley & Sons (1982).
3. K. W. Yoon and O. O. Park, *Polymer(Korea)*,

- 11, October(1987).
4. A. Kumar, *Macromolecules*, **20**, 220(1987).
5. J. W. Ault and D. A. Mellichamp, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 2219(1982).
6. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *AIChE*, **30**, 415(1984).
7. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 514, Cornell University Press, New York (1953).
8. C. M. Fontana, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 2343(1968).
9. S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 376(1984).
10. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 628(1982).
11. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3179(1981).
12. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 610(1982).
13. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 619(1982).
14. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2625(1982).
15. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 471(1982).
16. R. M. Secor, *AIChE*, **15**, 861, (1969).
17. R. M. Secor, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, (1986).