

**Methyl Methacrylate의 서스펜션 중합**  
—Phase Ratio 및 安定劑의 濃度가 生成重合物の 粒徑에 미치는 영향—

沈 貞 燮·張 元 泰·李 鎮 國

서울대학교 工科大学 工業化學科

(1978년 11월 15일 접수)

**The Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate**

**The Effect of Phase Ratio and Stabilizer Concentration  
on Polymer Particle Size**

Jyong Sup Shim, Won Tae Chang, and Jin Kook Lee.

*Dept. of Chemical Technology, Seoul National University Seoul, Korea.*

(Received November 15, 1978)

**要約** : 2, 2'-azobisisobutyronitrile을 開始劑로, poly(vinyl alcohol)을 安定劑로 하는 70°C에서의 methyl methacrylate의 서스펜션중합에서 安定劑의 濃도 및 單位體와 물의 體積比(phase ratio)의 變化가 生成 polymethyl methacrylate 粒子的 粒徑에 미치는 영향, 粒徑과 生成중합물의 분자량의 관계를 고찰하였다. 生成중합물의 平均粒徑은 安定劑의 濃도가 커질수록 작아졌으며, phase ratio가 커질수록 커졌다. 그러나 安定劑의 濃도는 重合速度에는 거의 영향이 없었다. 한편 본 실험에서 얻은 polymethyl methacrylate 들에는 RRS-粒子徑分布式이 잘 적용되며, 同一한 서스펜션중합 조건하에서 생성된 重合物들은 粒子徑의 大小에 관계없이 같은 分子量을 가진다는 것을 알았다.

**Abstract**: The effects of the modification of stabilizer concentration and the phase ratio to monomer and water on the size of polymethyl methacrylate particles, and the relationships between the polymer particle diameter and molecular weight of polymer are evaluated by the suspension polymerization at 70°C with 2, 2'-azobisisobutyronitrile as initiator and polyvinyl alcohol as stabilizer. Average particle sizes of polymer products are diminished as the stabilizer concentrations are increased and are grown up with the increasing phase ratio. But any apparent influence on the particle size with the change of polymerization rate are not observed. It is suggested that RRS-particle size distribution equation is nicely applicable to the result from the present polymerization, and the products polymerized at the same conditions have the quite similar amounts of molecular weight regardless of how big or small the particle sizes are.

### 1. 諸 論

서스펜션 중합은 처음에 polystyrene의 제조를 위하여 開發된 것이나 여러가지 長點 때문에 현 재는 각종 acrylate 및 methacrylate ester, vinyl chloride, vinylidene chloride 그리고 fluorocarbon 과 같은 液狀單位體와 ethylene, propylene, formaldehyde와 같은 氣狀單位體의 중합에도 확대 사용하게 되었으며, 거의 모든 熱可塑性 樹脂는 이 중합방법으로 제조되고 있다.

polymethyl methacrylate (PMMA)의 경우에도 塊狀重合法으로는 不充分한 溫度 제어로 넓은 平均分子量 分布를 얻으므로 서스펜션重合法으로 하여 좁은 分子量分布와 성형에 적합한 流動特性을 갖는 중합물을 만들어 성형 분말로 쓰고 우수한 光學的 透明性을 갖는 렌즈를 만드는 데도 사용하고 있다. 그리고 지금은 많은 量의 PMMA 성형재료가 이 방법으로 제조되고 있다.

한편 methyl methacrylate (MMA)의 서스펜션重합에 있어서 生成 PMMA 粒子的 粒徑에 영향을 미치는 因子로서는 (1) 攪拌機의 廻轉數<sup>1-3</sup> (2) 攪拌機의 형태 및 위치, 反應조의 형태, baffle의 형태 및 위치, (3) 安定劑의 種類, 分子量<sup>4</sup>, 농도, (4) 開始劑의 種類와 농도<sup>5</sup>, (5) 單位體와 물의 體積比 (phase ratio) 등이 생각되나 (5)항의 phase ratio 및 安定劑의 농도가 PMMA의 粒徑에 미치는 영향에 관하여는 상세한 연구가 없으므로 본 연구에서는 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 開始劑로, polyvinyl alcohol (PVA)을 安定劑로 하는 MMA의 서스펜션重합에서 安定劑의 농도와 phase ratio의 變化가 PMMA 粒子的 粒徑에 미치는 영향과 安定劑 濃도가 중합속도에 미치는 영향을 연구 검토하였으며, 아울러 重合時間과 分子量의 관계, 粒徑과 分子量의 관계를 살펴서 보고한다.

### 2. 實 驗

#### 2.1 試藥

Methyl methacrylate

試藥級 MMA를 10% 苛性소다 수용액 이므로 MIA층이 透明하게 될 때까지 세척하고, 증류수

로 中性이 될 때까지 數回세척하여 重合抑制物을 제거한다음 黃酸나트륨으로 건조하여 1g/l 鹽化제 2 구리安定劑를 넣어 실험 直前에 窒素氣流下에서 減壓蒸溜하여 使用하였다 (bp 33~35°C, 60mmHg).

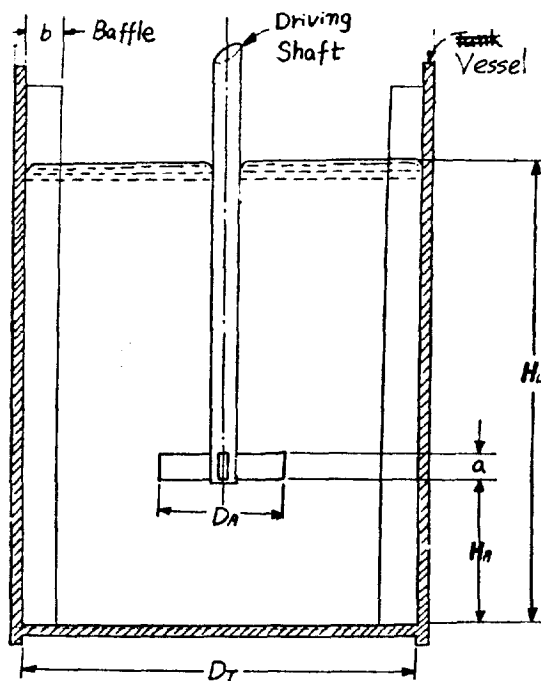
#### 2,2'-Azobisisobutyronitrile

日本 和光純藥社제 특급시약을 40~50°C에서 chloroform에 飽和시킨 다음, 過量의 ether을 加하여 서서히 冷却하면서 再結晶시켜 使用하였다. hydroquinone, polyvinyl alcohol(중합도, 2,300~2,500) 등은 시판 시약 1급을 그대로 사용하였다.

### 2.2 重合

#### 2.2.1 서스펜션重合

攪拌機, 還流冷却機, 온도계 및 窒素가스 導入口를 붙인 standard configuration을 갖는 5구 分離形 重合플라스크 (Figure 1)를 70±0.05°C



- (1) flat blade turbin agitator
- (2)  $D_A = \frac{D_T}{3}$
- (3)  $H_A = \frac{D_T}{3}$
- (4)  $a = \frac{D_T}{5}$
- (5)  $H_L = D_T$
- (6) 4 symmetrical baffles
- (7)  $b = \frac{D_T}{10}$

Figure 1. Standard configuration for polymerization vessel.

Table I. Reaction Conditions for the Suspension Polymerization of MMA.

Run No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Phase ratio( $\frac{\text{monomer}}{\text{water}}$ , v/v)	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{20}$
Stabilizer concentration (wt. %)	0.03	0.05	0.08	0.1	0.3	0.05	0.05	0.05	0.05
Total volume (ml)	715	715	715	715	715	725	720	720	714

Temperature :  $70 \pm 0.05^\circ\text{C}$  Initiator concentration : 0.1wt% of monomer rpm :  $600 \pm 10$

로 조절한 恒溫槽內에 設定하고, 여기에 窒素가스의 bubbling을 시작하여 反應系의 온도가  $70^\circ\text{C}$ 에 이르고 安定劑가 물에 충분히 녹았을때 0.1 wt% (단위체에 대한) 開始劑를 녹인 MMA 용액을 加하여 重合시켰으며 重合시작후 5分에서 窒素가스 導入管을 液面上으로 올려 거품이 생기는 것을 防止하였다.

攪拌速度는 phototachometer를 사용하여 600 rpm으로 維持하였고, 反應조건은 Table I 과 같이 하였으며 單位體를 加해준 후부터 처음 2時間은 20分 간격으로 그 이후는 30分 간격으로 소량의 試料를 채취하였다.

### 2.2.2 塊狀重合

稱量한 콕크를 붙인 조인트付試驗管에 0.1wt%의 AIBN을 녹인 MMA 용액 약 5ml를 넣고 무게를 달아 精確한 單位體의 量을 측정하고 窒素로 3回정도 置換하여 完全히 酸素를 除去한 다음  $70 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 의 恒溫槽內에서 一定時間동안 重合시켰다.

## 2.3 重合率의 測定

### 2.3.1 서스펜션重合

채취한 試料는 무게를 아는 稱量병에 넣어 즉시 그 무게를 달고 클로로포름으로 녹인 다음, 두세방울의 鹽酸을 加한 5% 하이드로퀴논메탄을 용액속에 침전시켰다. 數時間 방치하여 上澄液이 투명해지면 침전물을 glass filter로 濾別하고 메탄올로 充分히 씻어서  $50^\circ\text{C}$ 에서 일주야 眞空乾燥하였다.

重合率은 다음 式으로 계산하였다.

$$x = \frac{S}{\phi S_0} \quad (1)$$

여기서  $x$  : 重合率

$S$  : 乾燥된 重合物의 무게

$S_0$  : 試料의 무게

$\phi$  : 單位體의 全體質量에 대한 分率

### 2.3.2 塊狀重合

恒溫槽에서 끄집어 낸 試驗管을 急冷하고 內容物을 클로로포름에 녹인 다음 5% 하이드로퀴논메탄을 溶液에 攪拌하면서 滴下하여 눈같은 形狀으로 沈澱시켰다. 여타는 서스펜션重合의 경우와 같이 하였으며 重合率은 다음 式으로 計算하였다.

$$x = \frac{S_b}{S_{0b}} \quad (2)$$

여기서  $S_b$  : 乾燥된 重合物의 무게

$S_{0b}$  : 試料의 무게

## 2.4 相對粘度的 測定

충분히 건조한 PMMA의 dioxane 용액을 메탄올중에 攪拌하면서 注加하여 雪狀의 순수 PMMA 沈澱을 얻고 이것을 일주야  $50^\circ\text{C}$ 에서 眞空乾燥한 다음 클로로포름에 녹여 0.5g/dl 濃도로 만들고  $20 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 維持한 恒溫槽內에서 Ostwald 粘度計로 그 粘度를 測定하였다. 相對粘度는 다음 式으로 구하였다.

$$\eta_{rel.} = \frac{t}{t_0} \quad (3)$$

여기서  $\eta_{rel.}$  : 相對粘度

$t_0$  : 溶媒가 粘度計의 一定부피를 통과하는 시간

$t$  : 重合體 溶液이 통과하는 시간

## 2.5 粒子分布의 測定

서스펜션重合 開始後 4시간이 경과한 內容物

을 꺼내어 蒸溜水로 수차례 씻고, 생긴 slurry와 포도송이처럼 엉긴 粒子를 제거한 다음 60°C에서 일주야 眞空乾燥하여 Tyler Standard Sieve에 넣어 sieve shaker로 5分동안 쳐서 각체에 걸린 部分의 무게를 달았다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1 重合速度

MMA의 서스펜션重合에서의 重合速度를 검토하기 위하여 MMA의 塊狀重合과 서스펜션重合에서 시간에 따른 重合率을 重量法에 의해 측정하였다. 이때 AIBN의 濃度는 單位體의 0.1wt%로 일정하게 하였으며, 安定劑의 濃度를 변화시킨 서스펜션重合과 塊狀重合에서 時間에 따른 重合率을 Table II에 나타내고 이들 중 塊狀重合과 安定劑 濃도가 0.05%, 0.1%, 0.3%인 서스펜션重合의 경우를 Figure 2에 표시하였다.

Table II. Conversion Rate for the Polymer prepared as in Case of each run Number in Table I.

Run No Reaction time (min)	CONVERSION					Bulk* polymer
	1	2	3	4	5	
20	5.7	5.3	5.4	5.5	5.4	6.2
40	10.8	11.2	11.5	11.0	11.5	13.0
60	16.7	16.2	16.0	16.5	15.4	18.0
80	22.1	22.0	23.3	23.0	22.5	25.5
100	39.8	41.0	40.2	40.0	40.0	46.5
120	60.1	61.0	61.7	62.0	62.3	72.5
150	76.3	77.8	78.2	78.0	77.6	86.0
180	82.9	83.8	83.6	84.0	83.2	—

\*was prepared by the method of experimental 2.2.2.

여기서 각 경우의 重合反應은 라디칼重合에 特徵적으로 나타나는 Trommsdorff 효과, 卽 自動加速化 현상이 變換率이 20%가 넘으면서부터 나타남을 알 수 있다. 이들 曲線의 傾向으로 보아 塊狀重合에서처럼 서스펜션重合의 경우에도 MMA의 전형적인 重合曲線을 볼 수 있는데 이것은 Hohenstein과 Mark<sup>6</sup>가 밝힌, 서스펜션重合에서 各 液滴은 그 자체로써 하나의 작은 塊狀重合反應器라는 理論과 一致하는 결과라 하겠다. 또한

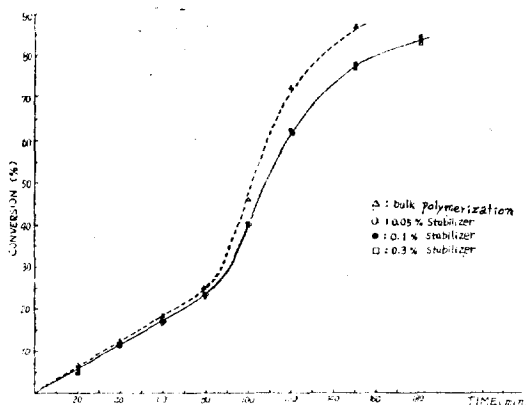


Figure 2. TIME-conversion profile for bulk and Suspension polymerization of MMA with different stabilizer concentration.

Figure 2에서 安定劑의 濃도를 변화시키더라도 다른 모든 條件을 一定하게 하면 서스펜션重合에서의 重合速度는 큰 變化가 없음을 알 수 있다.

한편 Figure 2에서 같은 開始劑 濃도를 갖더라도 塊狀重合의 重合速度가 서스펜션重合에서의 그것보다 빠른것을 알 수 있는데, 이것은 gel effect에 의해 塊狀重合에서는 발생된 重合熱이 外系에 전달되기 어렵게 되므로 反應槽 內部の 온도가 調節된 온도보다 上昇하며, 따라서 물에 重合熱을 放出하여 거의 一定한 온도에서 重合反應을 일으키는 서스펜션重合에서 보다 重合速度가 빠른것으로 생각된다.

#### 3.2 RRS 平均粒子徑

Table I의 조건으로 얻은 重合體들을 Tyler Standard Screen Series를 사용하여 體分別을 한 결과를 Table III에 표시하였다. 여기서 重合百分率은 각체에 남아있는 粒子群의 전체重量에 대한 것이다.

粒徑分布의 분석법에는 체분별법, 光學현미경법, 光散亂법, 粒子表面에의 가스흡착법, porosity 측정법등 여러가지 方法이 있으나, 標準체를 사용하는 方法이 粒徑이 75mm와 0.05mm 사이인 粒子에 사용할 수 있고, 여러 종류의 체에 連續적으로 通過하는 粒子의 무게가 累積曲線에

**Table III.** Weight Percent obtained by Sieve Screening for the Polymer prepared as in Case of each Run Number in Table I.

Run No. Sieve No.	Weight Percent								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
24						18.3	1		
28	46.7	19	12.3	7.7	5	59.5	54.3	1	
35	40.7	46.7	24.7	20.2	13.8	18.4	32.6	9.1	
40	9.5	27.1	30.6	22.1	18	3.2	10.5	45	8.1
52	3.1	7.2	27.6	38.6	40.9	0.6	1.6	35.8	47.2
60			3.0	7.8	6.3			4.7	23.5
70			1.0	1.8	8.1			2.6	9.7
80			0.8	1.0	2.7			1.0	5.7
100				0.8	2.1			0.8	2.7
120					3.1				3.1

바로 표시될 수 있기 때문에 가장 간편한 방법이다. 또 서스펜션重合에서는 粒子가 작지 않아 光散亂이나 전자현미경을 使用해야 하는 경우는 거의 없는 것으로 알려져 있다.

이렇게 얻은 累積重量 百分率을 Rosin, Rammler, Sperling 및 Bennet의 RRS-粒子徑 分布式<sup>7</sup>에 의해 분석하였다. Hedden,<sup>8</sup> Herdan<sup>9</sup> 등에 의해서 서스펜션 및 乳化重合에서 生成되는 粒子에 잘 適用되는 것으로 알려져 있는 이 式은 아래와 같은데, 즉

$$D_S = 100 [1 - \exp(- (K/\bar{K}_{RRS})^{n_{RRS}})] \quad (4)$$

여기서  $D_S$ : 累積重量 百分率

$K$ : 粒徑

$\bar{K}_{RRS}$ : RRS-平均粒徑

$n_{RRS}$ : RRS-分布과라미터

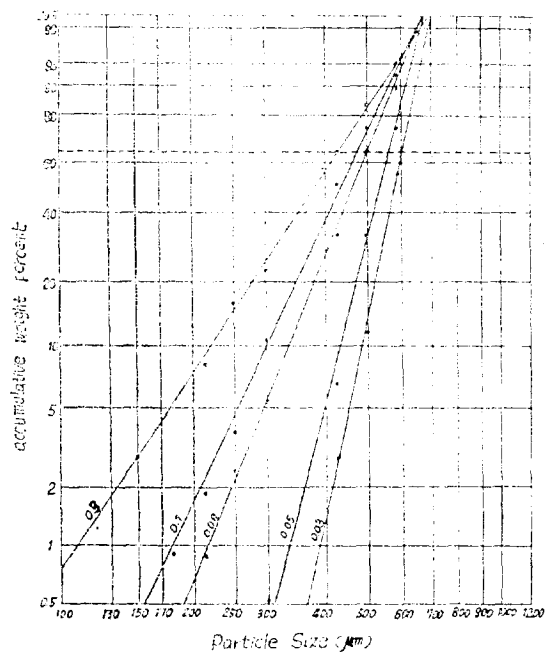
(4)式에 double logarithm을 취하면 아래 式과 같이 된다.

$$\log \ln \frac{100}{100 - D_S} = n_{RRS} \log K - n_{RRS} \log \bar{K}_{RRS} \quad (5)$$

윗 式에 따라 가로座標에  $\log K$ , 세로座標에  $\log \ln \frac{100}{100 - D_S}$  을 잡아 그래프를 그린다. (4)式에서  $K = \bar{K}_{RRS}$  이라면  $D_S = 63.2\%$  가 되어 63.2%인  $K$  값을 읽으면 그 값이 바로 RRS-平均粒徑이다.

### 3.2.1 安定劑濃도에 따른 平均粒徑의 변화

위의 理論에 따라 安定劑의 농도변화에 따른 RRS 그래프를 그리면 Figure 3과 같다. 여기서 安定劑의 濃도가 높아지면 生成된 粒子가 작아



**Figure 3.** RRS graph with different stabilizer concentration.

짐을 알 수 있는데 이것은 前述한 Winslow와 Mareyek에 의해 제안된 서스펜션重合 機構에서 豫測한 것과 같은 結果이다. 즉 Figure 4에서 單位體에 加해진 기계적 攪拌과 에너지 소비의 差異는 單位體에 viscous drag를 일으켜 실같은 형태로 만들며, 이것은 界面張力에 의해 작은 粒子들로 나뉘지는데, 이 과정에서는 可逆의으로 다시 合着할 수 있다. 그런데 여기에 安定劑를 加하면 安定劑가 單位體界面에서 選擇的으로 保護皮膜을 形成한다. 이와같이 하여 加역反應을 줄여 單位體의 合着을 防止한다. 이 理論에서 볼 때 安定劑의 濃度가 進해질 수록 保護皮膜이 두터워져 可逆反應이 일어날 確率이 적어져 粒子가 작아진다고 생각할 때 이것은 本 實驗結果와 一致하게 된다.

3.2.2 phase ratio에 따른 平均粒徑의 변화

phase ratio를 變化시킨 경우에는 Figure 4에서 보는바와 같이 phase ratio가 작아질수록 (물의 量에 대한 單位體의 量이 적을수록), 粒子가 작아짐을 알 수 있다. 이와 같은 現象을 說明할 理論은 아직 充分히 確立된 것이 없어 앞으로 더 많은 研究 檢討가 必要할 것으로 생각된다.

위에서 구한 安定劑의 濃도와 phase ratio의 變化에 따른 RRS 平均粒子粒徑을 Table IV에 표시하였다. 본 실험과정에서 Table I에서 보인 것과 같이 總容量을 거의 一定하게 한것은 Lešek과 Sytař<sup>8-9</sup>에 의하면 RRS 平均粒徑은 다음式과 같이 表示되며 反應器에서의 內容物의 높이가 變함에 따라 만들어진 粒子의 粒徑도 變하므로 그 효과를 없애기 위해서 었다.

$$\bar{K}_{RRS} = kN^{-0.95} \left(\frac{d}{D}\right)^{4.75} \left(\frac{H}{D}\right)^{1.58} n_R^{-2.14} \quad (6)$$

Table IV.  $\bar{K}_{RRS}$  Values for the Polymer prepared as in Case of each Run Number in Table I.

Run No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Phase ratio $\left(\frac{\text{monomer}}{\text{water}}, v/v\right)$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{20}$
Stabilizer concentration (wt %)	0.03	0.05	0.08	0.1	0.3	0.05	0.05	0.05	0.05
$\bar{K}_{RRS}$	611.2	548.3	511.5	463.7	423.9	644.7	614.1	432.7	322.6

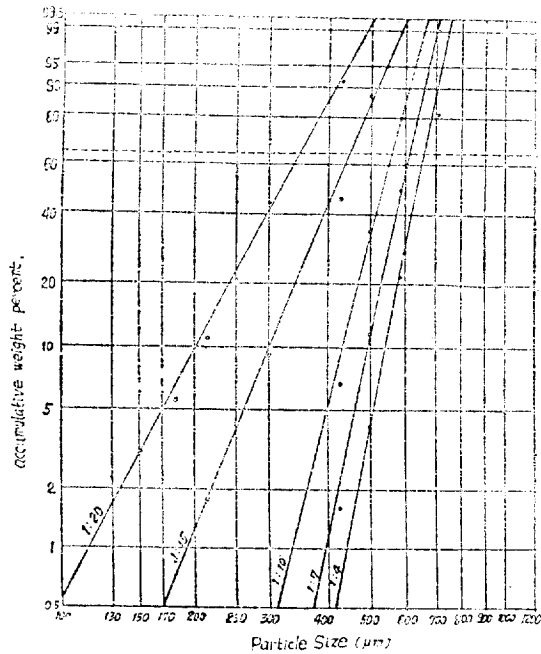


Figure 4. RRS graph with different phase ratio.

여기서  $k$ : 常數

$N$ : 効率

$d$ : 反應槽 直徑

$D$ : 反應槽 內部直徑

$H$ : 內容物 높이

$n_R$ : 回轉速度

3.3 分子量

PMMA의 相對粘度를 측정하여 分子量을 구하였다.

Billmeyer<sup>10</sup>에 의하면 PMMA의 경우에는 0.5 g/dl의 濃度에서 測定한 inherent viscosity는 in trinsic viscosity와 거의 一致한다고 하므로 절대적 分子量은 必要하지 않고 相互 比較만이 重

要한 本 實驗에서는 對數粘度를 求하여 그것을 固有粘度로 使用하여 分子量을 求하였다. 卽

$$\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/c \approx [\eta] \quad (7)$$

여기서  $\eta_{inh}$  : 對數粘度

$\eta_{rel}$  : 相對粘度

$[\eta]$  : 固有粘度

위에서 求한 固有粘度를 Mark-Houwink-Sakurada式 (8)을 使用하여 分子量을 計算하였다.

$$[\eta] = kM^a \quad (8)$$

여기서  $[\eta]$  : 固有粘度

$M$  : 分子量

$k, a$  : Mark-Houwink-Sakurada 상수

이때 常數  $k$  및  $a$ 의 값은 文獻值<sup>11</sup>  $k=0.6 \times 10^{-4}$ ,  $a=0.79$ 를 使用하였다.

### 3.3.1 重合時間과 分子量과의 관계

Run No. 3의 重合時間, 變化率과 (8)式에서 求한 分子量의 關係를 Figure 5에 나타내었다. 여기서 變化率이 自動加速化 되는 領域에서 부터 分子量이 加速的으로 增加하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Trommsdorff 효과에 基因하는 것으로 생각된다. 즉 重合이 進행됨에 따라 系의 粘度가 增加하고 cage effect에 의해 連鎖停止速度가 감소한다. 이 効果는 連鎖성장도 妨害하지만 連鎖停止速度가 連鎖성장속도보다  $10^4 \sim 10^5$ 배 정도 적기 때문에, 連鎖成長速度는 連鎖停止速度보다 훨씬 적게 影響을 받는다. 그런데 連鎖停止는 2個의 큰 高分子 라디칼의 反應이고, 連鎖成長은 큰 高分子 라디칼과 작은 單位體의 反應이므로 높은 粘度는 前者에 미치는 影響이 더 크다. 따라서  $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ 의 값은 增加하고 (9)式과 (10)式에서 變換率이 커지고 分子量도 커짐을 알 수 있다.

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} \quad (10)$$

여기서  $R_p$  : 重合速度

$k_p$  : 連鎖成長 속도정수

$R_i$  : 開始速度

$k_t$  : 連鎖停止 속도정수

$\nu$  : kinetic chain length

$R_t$  : 連鎖停止速度

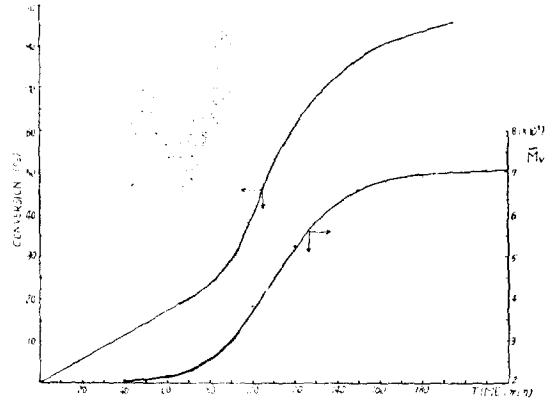


Figure 5. Relation between time, conversion and molecular weight the for polymer prepared as in cae of run number 3.

### 3.3.2 粒子的 크기와 分子量의 關係

Run No. 5와 Run No. 8에서 얻은 粒子的 크기에 따라 分子量을 測定한 結果를 다음 Figure 6에 표시하였다. 여기서 보면 같은 反應條件 下에서 얻은 粒子的 경우에서는 粒子的 크기에 관계없이 같은 分子量을 가짐을 알 수 있는데 이것으로 서스펜션重合은 各各의 粒子的가 하나의 塊狀重合 反應器로서 塊狀重合과 같은 反應機構를 가짐을 확인할 수 있다.

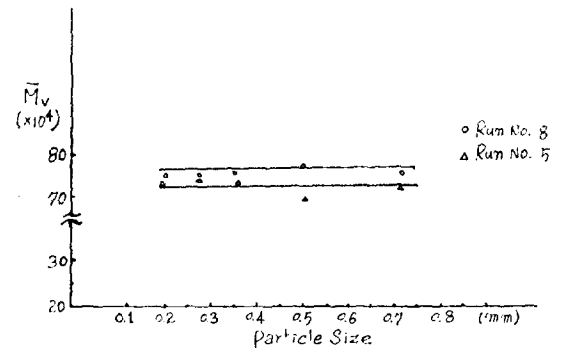


Figure 6. Relation between particle size and molecular weight.

## 4. 結 論

MMA의 서스펜션重合에 관한 本 實驗의 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. MMA의 서스펜션중합의 反應速度는 塊狀重合時의 그것보다 느리다.

2. 安定劑의 濃度가 커질수록 生成重合物의 平均粒徑은 작아진다.

3. 單位體와 물의 體積比 (phase ratio)가 커질수록 生成重合物의 平均粒徑은 커진다.

4. 同一한 서스펜션중합 조건하에서 生成된 重合物은 粒子徑의 大小에 關係없이 같은 分子量을 가진다.

5. 安定劑의 濃度는 重合速度에 거의 影響이 없다.

6. 本 實驗에서 얻은 重合物들에는 RRS-粒子徑分布式이 잘 適用되었다.

本 實驗에 있어서 많은 協調를 아끼지 않은 서울工大 工業化學科의 金宗洙 · 河基龍兩氏에게 感謝드립니다.

#### 引 用 文 獻

1. W. Bauer and H. Lauth, *Ger. Pat.* 656, 134 (1938).
2. J. M. Church and R. Shinnar, *Industrial*

- and Engineering Chemistry*, **53**, 479 (1961).
3. D. M. Sullivan and E. E. Lindsey, *Industrial and Engineering Chemistry fundamentals.*, **1**, 87 (1962).
4. F. H. Winslow and W. Matreyek, *Industrial and Engineering Chemistry.*, **43**, 1108 (1951).
5. H. Hopff, H. Luessi, and P. Gerspocher, *Makromol. Chem.*, **78**, 24 (1964).
6. W. P. Hohenstein and H. Mark, *J. Polymer Sci.*, **1**, 127 (1946).
7. Grassmann, *Physical Principles of Chemical Engineering*, Pergamon Press., p301 (1971).
8. H. Hedden, *Chemie-Ing-Techn.*, **42**, Jahrg., 457 (1970).
9. G. Herdan, *Small Particle Statistics*, 2nd ed. Butterworths, London (1960).
10. Fred W. Billmeyer, Jr. *J. Polymer Sci.*, **4**, 83 (1949).
11. *Polymer Handbook*, Interscience Div., John Wiley and Sons, New York (1966).