

懸濁重合에 의한 폴리스티렌 粒子的 크기

김 학 령 · 김 호 기

韓國科學院

(접수 1976. 10. 27)

Particle Size of Suspension Polymerized Polystyrene Beads

Harkryeung Kim and Hoagy Kim

Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received October 27, 1976)

要 約

스티렌의懸濁重合을 위한 回分式攪拌槽內에서懸濁系의物性이나機械的攪拌이重合體의크기와粒度分布에 주는 영향에 관해實驗的으로考察하였다. Polyvinyl Alcohol (PVA)를懸濁安定劑로, Benzoyl Peroxide (BPO)를開始劑로使用하여常壓, 90°C의條件下에서重合反應을시켰을 때 다음과 같은結論을 얻었다.

- (1) 平均粒度는攪拌速度가 증가함에 따라 다음 식에 의하여 감소하는 것이 나타났다. (터빈형 임펠라의 경우) $\log d = -0.00070 (ND) + 0.97$
- (2) 프로펠라형 임펠라를 사용했을 때가 터빈형의 것을 사용했을 때보다 넓은粒度分布를 나타낸다.

Abstract

The effects of the stirring rate and the stabilizer concentration on the particle size of the suspension polymerized polystyrene were experimentally investigated. The reaction was carried out in an unbaffled mixing vessel with benzoyl peroxide as the initiator and polyvinyl alcohol as the stabilizer. The measurement of the product particle size by standard sieves showed that: (1) The average particle size decreased with the increase in stirring rate according to the following relationship, $\log d = -0.00070 (ND) + 0.97$ and (2) The propeller type impeller produced the products with broader size distributions than the turbine type impeller of the same dimension.

序 論

懸濁重合法은 중합열을 제거하기 쉽고 高分子物質이 粒子모양으로 얻어져 쉽게, 濾過, 洗滌, 乾燥, 包裝하여 제품화할 수 있는 長點을 지니며 특히 비닐계열물질의 重合에 많이 쓰인다.

우선 單量體와 重合體가 不溶性인 媒體에 單量體를 分散시키고 이 分散狀態를 유지하면서 重合反應을 進行시키어 製品을 얻어낸다. 이때 水中에서 單量體 방울이 分散되어 각각이 작은 反應器 역할을 하고 生成되는 反應熱은 連續相의 媒體에 의하여 效果의으로 제거된다. 懸濁重合에 있어서 留意하여야 할 점은 수용액 相에 單量體 방울을 일정한 크기로 分散시키는 것과 重合反應 도중에 이 방울들이 달라붙는 것을 방지하는 것이다. 특히 分散의 性質에 대해서는 일찍부터 논의된 바 있으나¹⁾, 粒子크기에 대한 攪拌의 效果에 대해서는 1960년대에 들어서 많이 研究되고 있다.^{2,3)}

典型的인 비수용성 유기물 單量體는 물보다 작은 표면장력을 갖고 있다. 그러한 單量體가 물에서 攪拌되면 不安定한 分散이 形成되고 單量體 방울의 分離와 엉김이 계속적으로 일어난다. 이때 攪拌을 중단하면 單量體—물系는 각각 서로 다른 相으로 分離된다. 重合反應 도중에 單量體방울은 꽤 安定된 分散을 이루며 反應이 進行됨에 따라 점차 끈적끈적해져서 서로가 충돌하여 달라 붙는다. 連續相의 媒體에 있어서 액체방울을 安定하게 分散시키기에 必要한 條件은 다음과 같다.³⁾ ① 單量體방울과 물이 즉시 달라 붙지 못하도록 하는 보호皮膜이 存在해야 한다; ② 서로 달라붙은 방울들을 分離하기에 充分한 攪拌이 必要하다; ③ 일단 安定된 狀態에 도달하면 攪拌에 의해서 방울이 파괴되어서는 안 된다. 즉 定해진 反應槽에 대해서 생기는 安定된 방울의 크기는 교반속도와 流體의 성질에 의해 決定된다; ④ 두 相間의 比重 차이로 分散狀態가 파괴됨을 막을 수 있을 정도의 攪拌이 必要하다.

이러한 여러가지 점들을 근거로 하여 Shinnar

와 Church³⁾는 平均에너지放出速度 (average energy dissipation rates)와 平均 방울크기에 對한 關係式을 誘導하였고, Sullivan과 Lindsey²⁾는 分散에 있어서의 방울크기 分布曲線은 攪拌槽內의 에너지放出速度分布와 관련이 있음을 밝혔다. 또 攪拌槽內에서의 流型에 대해서는 장애판이 없는 攪拌槽에서는 장애판이 설치된 경우와 서로 다르고 따라서 粒子의 生成樣相이 다를 것이 예상된다. 실제로 물 장애판이 없는 경우는 원둘레 方向의 속도成分이 支配的이고 또 임펠라부분은 강제運動을 하는 강제渦流(forced vortex)이고, 임펠라와 攪拌槽벽사이에는 자유渦流(free vortex)인 혼합渦流(combined vortex)^{4,5)}의 運動을 보이는 것이 알려져 있다. 그러나 이러한 研究들은 粒子크기를 決定하는 現象들을 완벽하게 說明해 주지는 못하고 있다.

본 實驗에서는 스티렌 單量體를 懸濁重合하는데 있어서 機械的 攪拌, 反應槽內의 流體의 性質, 安定劑의 농도등이 形成되는 粒子크기에 주는 影響과 粒度分布를 좁히는 方法등에 대해 考察하였다.

實驗方法 및 裝置

1. 實驗 裝置

本 實驗에 사용한 重合裝置는 回分式攪拌槽로서 反應槽, 수욕, 전열기, 전동기, 회전속도계, 변압기, 냉각기, 온도계로써 구성했다.

反應槽는 1ℓ 및 3ℓ 容量의 비이커를 Fig. 1과 같이 가공하고 뚜껑부분은 2mm 알루미늄판을 가공하여 epoxy 접착제를 침적시킨 유리섬유로 結合했고, 냉각기는 40cm 사관냉각기를 써서 용량이 충분히 커서 反應槽와 대기가 同壓이 되도록 했고, 反應槽의 축봉(shaft sealing)은 진공펌프용 윤활유를 使用하였다. 임펠라는 알루미늄판을 가공하여 만들고 (Fig. 2) 실험에서 제조된 폴리스티렌으로 그 表面을 매끄럽게 처리했다. 회전속도계는 소형 직류전동기에 전압계를 연결하고 stroboscope로 200에서 1,200rpm까지 교정할 수 있게 했다. 이때 定速에서 25rpm 정도의 요동이 重合도중에 있었다.

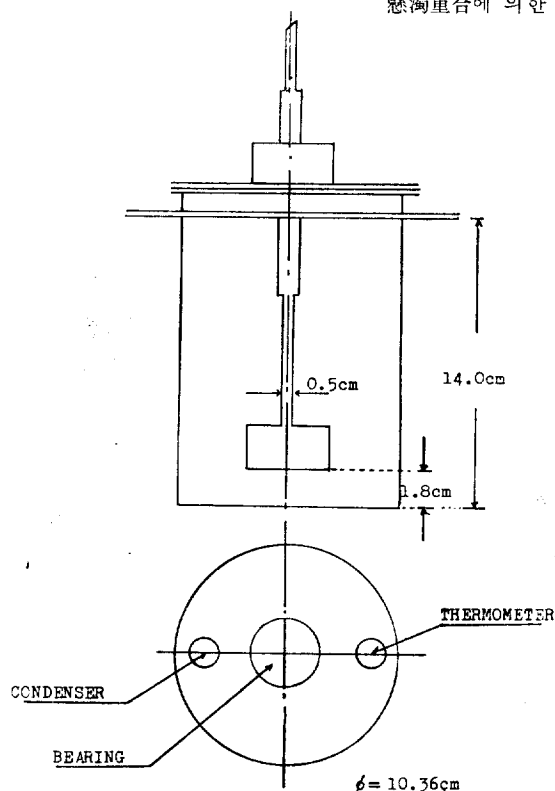


Fig. 1. Reactor geometry.

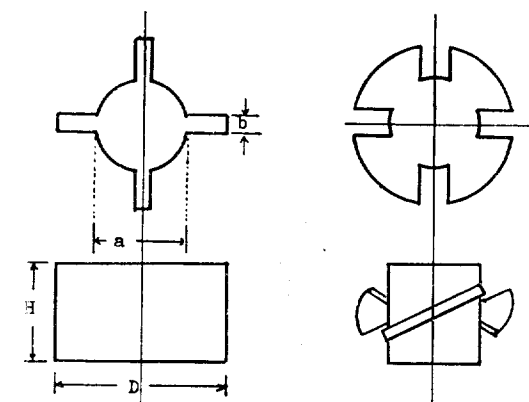


Fig. 2. Impeller geometry.

2. 實驗 方法

먼저 1l 용량의 원통형 攪拌槽에서 直徑 3.8cm

의 터빈형 임펠라로 교반하여 重合을 시행하였다. 40ml의 스티렌단량체를 메스실린드에 채우고 0.4g Benzoyl Peroxide를 開始劑로 용해시켜 놓고 反應槽에는 증류수 400ml와 0.4g PVA를 현탁안정제로 가하여 90°C에서 30분간 교반하여 充分히 용해시킨 후 常壓에서 90°C를 유지하고 준비한 스티렌단량체를 反應槽에 붓는다. 교반速度를 一定하게 유지하며 100분간 重合하여 단단한 粒子가 생긴것을 確認한 후 교반을 중지하고 反應物中 乳濁液을 따르고 찬물로 製品을 씻는다. 이를 濾過한 후 室內에 3일까지 7일간 방치하여 乾燥시킨다. 이와같이 PVA의 농도를 증류수에 대해 0.001分率인 조건에서 300rpm에서 800rpm까지 100rpm 간격으로 실험했다. 다음에 다른 조건은 같게 두고 安定劑 농도가 0.01일때 300, 400rpm에 대해 실험하고 0.04분율에 대해서도 실험했다. 또 5cm 터빈형 임펠라, 3.8cm 프로펠라형 임펠라, 3cm 터빈형 임펠라등에 대해서도 실험하였으며, 끝으로 3l 교반조에서 5cm 터빈형 임펠라로 2번 실험했다. PVA 용액의 농도에 대해 모세관 粘度計와 초시계로 粘度를 측정했고, 製品의 分子量은 粘度法으로 측정했다.

얻어진 製品의 成分分析을 위해서는 미국 표준 체를 사용했는데 實際 分析에는 4 mesh에서 325 mesh 사이의 일련의 체를 사용했다.

實驗結果 및 考察

1. 代表粒度和 임펠라剪斷力과의 관계

重合 結果 얻어진 製品은 여과지를 통과하는 乳濁液으로부터 0.8cm까지의 크기를 갖는 分布를 보였다. (分子量; 30,000 정도) 重合物의 形狀은 球形度가 좋은 分布를 보이는 것, 球形의 粒子가 달라붙어 포도송이 같은 것, 粒子가 微細하여 임펠라에 한대어리로 된 것, 불규칙적인 形狀의 것등으로 크게 나눌 수 있었다. 그중 球形度가 特히 좋은 分布를 보이는 것을 成分分析 (Sieve Analysis)하였다. (Tables 1, 2, 3)

Table 1. Sieve analysis. 1-liter reactor; 40/400 (Monomer/water);
Turbine impeller diameter, 3.8cm; 0.001 PVA.

mesh	rpm mm	300	400	500	600	700	800	300	300
6	3.26								
7	2.83								
8	2.38							0.08	0.08
10	2.00	0.13	0.33					1.27	2.02
12	1.68	0.49	0.98	0.63				4.06	7.21
14	1.41	3.63	2.86	1.65				6.35	8.34
16	1.19	8.26	4.36	3.50				5.18	4.25
18	1.00	0.88	0.90	1.14				0.90	
20	0.84	2.21	2.53	3.20				1.93	2.08
25	0.71	1.62	2.53	1.40				1.10	0.81
30	0.59	2.01	3.02	2.93				1.84	1.32
35	0.50	0.66	1.06	1.26				0.85	0.59
40	0.42	1.28	1.67	1.53				0.97	0.62
45	0.35	0.35	0.06	0.30	1.06	0.06		0.01	0.29
50	0.297	0.18	0.33	0.64		0.36		0.15	
60	0.250	0.49	1.12	1.63	0.53	1.12		0.31	
80	0.177	0.11	0.32	0.83	0.60	1.24	0.19		
120	0.125		0.05	0.62	8.16	2.45	1.54		
140	0.105	0.05	0.02		0.64	0.12	0.66		
170	0.888				4.57	1.53	2.38		
200	0.074				1.28	1.33	1.08		
270	0.053				0.50	1.11	2.48		
325	0.044				0.01	0.09			
Sum(gr)		22.4	22.1	21.3	17.3	9.41	8.33	25.1	27.6

Table 2. Sieve analysis and Reaction conditions.

mesh	rpm mm	300	400	200	500	500	300	400
7	2.83			0.95				
8	2.38			0.85				
10	2.00	0.17		4.32				
12	1.68	0.26		4.57			1.25	
14	1.41	0.66		4.68			1.52	
16	1.19	1.00		2.82			1.42	
18	1.00	0.25	0.83	0.49		1.12	0.35	
20	0.84	0.73	0.24	0.87			0.62	
25	0.71	0.58	0.19	0.76		0.39	0.42	
30	0.59	0.68	0.31	1.16		0.67	1.52	
35	0.50	0.38	0.24	0.59		0.61	2.86	
40	0.42	0.60		0.82		1.30	18.46	
45	0.35	0.22		0.03	0.62	0.04	0.19	
50	0.297	0.66	0.76	0.15	0.16	0.38	3.83	

60	0.250	5.40	1.68	0.40	0.23	1.67	15.80	1.63
80	0.177	1.99	3.86	0.13	1.13	1.02	4.97	3.78
120	0.125	1.17	6.44	0.11	3.86	15.22	4.55	5.27
140	0.105	0.04	0.15		0.33	1.04	0.17	0.11
170	0.088		1.37		9.25	14.07	1.10	1.11
200	0.074				3.22	6.63	0.62	0.59
270	0.053				1.35	1.62	0.27	0.40
325	0.044				0.18	0.20		
Sum(gr)		14.8	16.1	24.0	20.3	45.9	60.0	13.0
Reactor Volume (liter)		1.0		1.0	1.0	3.0	3.0	1.0
PVA Mole Fraction		0.01		0.001			0.001	0.04
Monomer Water ratio		40/400		40/400	40/400	100/1000	100/1000	40/400
Impeller Diameter (cm)		Turbine 3.8		Turbine 5.0			Turb. 5.0	Prop. 3.8
Table Number		(a)		(b)			(c)	(d)

Table 3. Sieve analysis and reaction conditions. reactor volume; 1 liter, 0.001 PVA.

Mesh	mm	rpm	500	500	400	300	600
4	4.76					9.54	
5	4.00					8.90	
6	3.26					4.34	
7	2.83				0.19	1.63	
8	2.38				0.14	0.40	
10	2.00				0.22	1.36	
12	1.68		0.04		0.68	0.45	
14	1.41		0.24	0.32	4.24	0.13	
16	1.19		3.50	4.72	11.46	0.01	
18	1.00		2.86	2.31	2.28	0.06	1.79
20	0.84		8.03	5.10	4.16		2.00
25	0.71		6.06	3.96	1.88		3.03
30	0.59		7.48	5.62	1.78		1.96
35	0.50		2.32	2.04	0.57		3.43
40	0.42		1.50	1.91	0.62		0.15
45	0.35		0.01	0.04	0.01		1.25
50	0.297		0.49	0.25	0.16		0.30
60	0.250				0.31		3.76
80	0.177			0.56	0.09		1.29
120	0.125			0.09	0.09		1.30
140	0.105						0.10
170	0.088						0.22
200	0.074						0.15
270	0.053						0.11
325	0.044						
Sum. gr.			32.5	26.9	28.9	26.8	20.8
Monomer/Water Ratio			50/500			40/400	

Impeller Diameter(cm)	Turbine 3.0	Propeller 3.8
	(a)	(b)

이 체분석 결과 얻어진 粒度分布의 代表値로 최빈수(mode)를 택하고, 보조로 중위수(median)를 택해 資料를 해석하였다. (체분석은 粒度가 작은 쪽으로 치우친 분석방법이라고 생각할 수 있다. 따라서 粒度分布가 상당히 인접한 범위에서 거의 비슷한 두개의 peak를 가질 때는 그 代表値로 median을 취했다. 그 예로는 Table 2(c)의 경우와 Table 3(a)의 500 rpm의 경우를

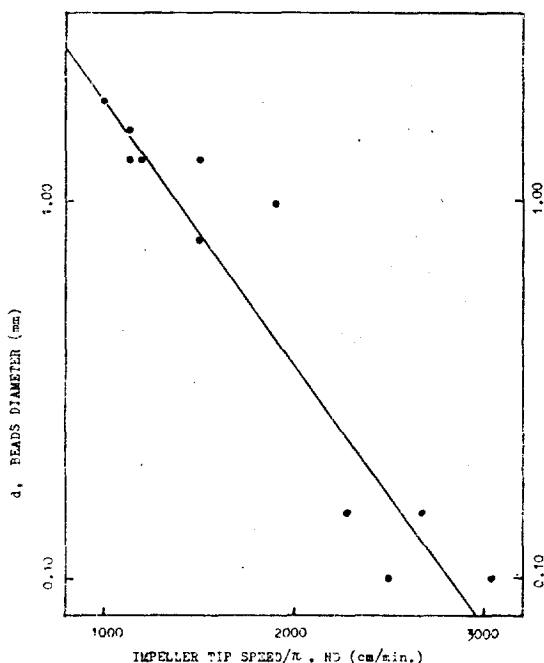


Fig. 3. The relation of particle diameter with the impeller tip speed for turbine impeller; 0.001 PVA.

들 수 있다.)

체분석에 의하여 粒度를 決定하는 데 있어서는 몇가지의 문제점이 있게 된다. 그 一例로써 Table 1의 800 rpm의 경우, 120 mesh에 해당되는 量이 1.54g이라는 것은 80 mesh 통과, 120 mesh 걸림이라는 것을 뜻한다. 따라서 80 mesh, 120 mesh 각각에 대한 size 0.177, 0.125 mm의 산술평균인 0.151mm가 1.54g에 대한 平均粒子가 되는 것으로 해석하였다. 이런 방법으로 1l 반응조에서 안정제농도 0.001 분율일때를 터빈형 임펠라의 경우에 적용하여 각 회전수에 대하여 代表粒度를 구하여 表로 만든 것이 Table 4.이며 이로부터 代表粒度를 종축으로 하고, 교반속도와 임펠라직경의 곱, 즉 임펠라 침단속도를 횡축으로 하여 plot한 것이 Fig 3.이다. 이 그래프로 부터 linear regression에 의하여 1次的 관계식을 구하면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\log d = -0.00070(ND) + 0.97 \quad (1)$$

이 경우, 다른 條件은 모두 같게 두고, 안정제농도를 0.01分率로 하면 (1)식의 기울기가 -0.000682가 되고, 또 반응조를 3l의 것을 쓸 경우는 -0.000602가 된다. 이러한 사실로부터 반응조의 용량이 3l인 경우가 1l의 경우보다, 또 안정제농도가 더 높은 경우가 임펠라 침단속도의 증가에 따른 代表粒度의 감소가 훨씬 더 완만해 짐을 볼 수 있다.

Table 4. Representative particle diameters for turbine type impeller obtained from sieve analysis data. (0.001 PVA, 1 liter reactor)

D(cm)	5.0	3.8	3.8	3.0	3.8	3.0	3.0	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	5.0	3.8
N(rpm)	200	300	300	400	300	500	500	400	500	600	600	700	500	800
d(mm)	1.84	1.30	1.55	1.30	1.55	0.78	0.78	1.30	0.92	0.15	0.15	0.15	0.10	0.10

2. 收率과 粒度分布

Table 1에서 교반속도가 입자 크기에 영향을

주며 粒度가 球形粒子의 收率에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 즉 300 rpm일때 수율은 대략 70%정도이고 800 rpm일때는 25%인데 이것은

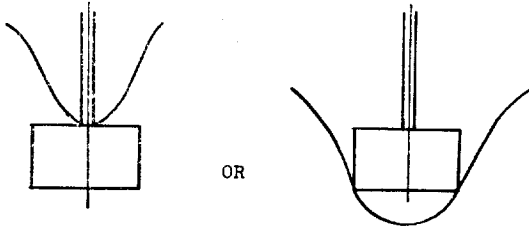


Fig. 4. Schematic diagram of vortex level at which narrower particle size distributions were obtained.

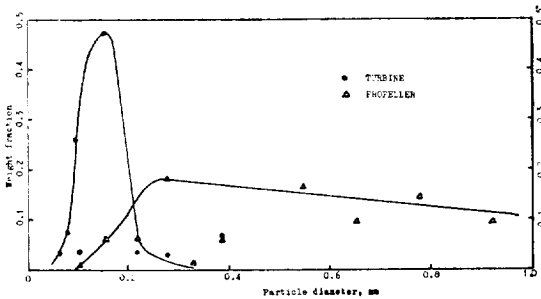


Fig. 5. Particle size distribution; weight fraction 0.001 PVA; 40/400 Monomer/water; D=3.8cm; 600 rpm.

안정한 현탁계를 만들어도 교반속도가 빨라서 粒度가 너무 작으면 주어진 설비에서回收가 어려워져서 문제가 될 수 있다는 것을 보여주고 있다.

또 Table 1에서 300 rpm과 600 rpm에서 粒度分布의 초점이 특히 뚜렷한 데 이 때의 反應槽 水面을 관찰하면 Fig. 4와 같다. 攪拌槽 容量과 임펠라를 다른 치수로 바꾸더라도 Fig. 4와 같은 形態의 水面을 유지하면 粒度分布가 좁아지는 것을 알 수 있는 데 이것은 重合初期에 있어서 임펠라 주위의 剪斷力에 의해 分散되며 粒度가 決定되기 때문이다.

Fig. 5에서는 터빈형 임펠라와 프로펠라형 임펠라를 안정제농도 0.001 분율, 임펠라직경 3.8 cm인 경우에 600 rpm으로 실험하여 平均粒度를 전체에 대한 比率(weight fraction)로써 比較하였는데, 터빈형의 임펠라인 경우가, 보다 粒度가 작고 粒度分布가 좁은 것을 알 수 있다. 그 이유는 프로펠라형의 임펠라는 그 流型이 대류에의 기여도가 크고 임펠라주위의 剪斷力의 기여가 터빈형의 것보다 작을 것이기 때문에 터

빈형 임펠라의 경우 剪斷力의 作用이 分散에 크게 기여한 것으로 생각된다.

3. 粒子크기와 裝置設計에의 應用

粒子크기는 Table 1에서 보면 攪拌速度가 클수록, 또 Table 2의 (a)와 (b)를 比較해보면 安定劑농도가 클수록 작아짐을 알 수 있다.

이것을 Taylor의 식과 관련지워 생각해 보자.^{7,8)}

$$\mu_c \frac{\partial u}{\partial r} \cdot \frac{d}{\sigma} = \phi \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right) \quad (2)$$

안정제농도가 커지면 PVA의 경우, 連續相의 粘度가 커지고 표면장력이 감소하므로 安定劑농도가 증가함에 따라 連續相의 粘度가 증가하고 界面장력이 감소하여 상승效果로 粒子크기는 작아질 것이다.

특히 安定劑농도가 0.01 분율일 때 500 rpm 이상의 攪拌速度에서 粒度가 微細하여 임펠라에 덩어리지는 現象이 나타난다. 이때 덩어리진 모양은 渦流(vortex)의 아랫부분의 모양을 띤다. 이로부터 流型이 粒度에 영향을 준다는 암시를 얻었고 安定劑농도 0.01 분율일 때 프로펠라를 써서 500 rpm에서 실험한 結果 渦流의 윗부분의 모양을 한 덩어리가 얻어졌다. 그러나 0.04 분율의 安定劑농도로 400 rpm에서 프로펠라형 임펠라를 사용해도 球形도가 좋은 粒度分布를 얻을 수 있다. (Table 2(d))

이로부터 剪斷力은 連續相의 粘度보다 임펠라의 速度變化에 의한 速度구배에 더 큰 影響을 받음을 알 수 있다.

위와 같이 빠른 교반속도에서 입자가 微細해졌을 때 덩어리짐이 일어났지만 낮은 교반속도에서 生成된 粒子가 비교적 큰 경우에도 二次로 덩어리져서 포도송이들과 같이 된 경우를 생각해 보면, 重合初期에 임펠라 주위의 剪斷力에 의해 生成된 粒子가 重合이 進行된 후에 重合反應物의 密度가 충분히 커졌을 때 임펠라주변의 剪斷力效果가 작아지고 反應槽 전체의 亂流의 세력이 一次로 生成된 粒子를 安定化하기에 充分하지 못했을 때 일어난 것으로 생각된다.

또 反應槽容量面에서 볼 때, Table 2의 (b)와 (c)에서 보듯이 낮은 攪拌速度 즉 200 혹은 300

rpm 정도에서는 3I 反應槽에서 생긴 粒度가 1I 反應槽에서 생긴 粒度보다 훨씬 작고, 비교적 빠른 速度인 500 rpm에서는 2I 反應槽의 경우가 조금 큰 代表粒度를 나타내는 데 이것 역시 낮은 速度에서는 單量體인 分散相의 量이 粒子形成에 支配的 役割을 하고 빠른 速度에서는 회전수가 支配的 役割을 한다고 보아 교반조內에서 임펠라 주변의 剪斷力의 作用으로 分散이 일어난 것으로 해석할 수 있다. 왜냐하면 회전속도가 충분히 크면 低速일 때에 비해서 分散相도 遠心力에 의해 임펠라주변에서 떨어질 것이기 때문이다.

임계웨버數(critical weber number)인 함수는 교반조容量과 分散相의 量에 관계하는 데 懸濁重合系에 이 Taylor 모형을 적용하기 위해서는 ϕ 에 대한 광범위한 研究가 必要하다.

4. 粒度分布의 應用

懸濁重合에 의해서 粒度分布가 상당히 좁아지는 것이 알려져 있는데 이것은 아마도 임펠라 주변의 剪斷力의 作用으로 생각된다. 즉 주어진 裝置에서 一定한 攪拌速度를 유지하고 連續相의 粘度를 변화시킴으로써 Fig. 4와 같은 水面을 만들 수 있기 때문이다.⁶⁾

보다 정확한 設計와 擇作에 의해서 粒度分布는 장애판없는 攪拌槽에서 임펠라주위의 剪斷力을 利用하여 粒度分布는 더욱 좁힐 수 있을 듯하다.

실제 應用으로 靜電氣學, rheology의 研究에 있어, 유동성 구형분말로 使用하거나¹⁾, 이온교환수지의 제조, 계면重合에 의한 制御放出(controlled release) 등 물질전달 제어에 利用할 수 있다.¹⁾

원래 懸濁重合은 열전달 문제를 해결하여 反應裝置의 온도조절을 容易하게 한 것이었지만 粒度를 均一하게 하는 方法은 열의 出入을 수반하지 않는 分野에도 널리 適用할 수 있을 것이다.

結 論

懸濁重合에 의해 만들어진 폴리스티렌의 粒子 크기를 分析하고 이들의 粒度分布를 조사하여 다음의 結果를 얻었다.

1. 各 粒度分布에 있어서 代表粒度의 對數와 임펠라 침단速度간에는 다음과 같은 線形관계가 있다. (터빈형 임펠라의 경우)

$$\log d = -0.00070(ND) + 0.97$$

2. 粒子의 크기는 重合初期에 決定되고 剪斷力에 의해 分散된 방울은 充分한 세기의 난류에 의해 安定되어야 한다.

3. 장애판이 없는 攪拌槽에서 一定한 流體의 흐름을 유도하여 Fig. 4와 같은 水面을 형성하여 이를 利用하여 粒度分布를 좁힐 수 있다. 따라서 임펠라 주위의 剪斷力을 利用하면 粒度分布를 더욱 더 좁힐 수 있다.

Nomenclature

- d diameter of droplet or particle (mm)
- D diameter of impeller (cm)
- N revolution per minute (rpm)
- r radius of droplet or particle (cm)
- u velocity of flow (cm/sec)
- μ viscosity (gr/cm²·sec)
- σ interfacial tension (dyne/cm)
- ϕ a function which is to be a critical Weber number

Subscript

- c continuous phase
- d dispersed phase

References

1. F. Winslow and W. Matreyek, *Ind. Eng. Chem.*, **43** (1951), 1108-1112.
2. D. Sullivan and E. Lindsey, *Ind. Eng.*

- Chem. Funda.*, **1** (1962), 87-93.
3. J. Church and R. Shinnar, *Ind. Eng. Chem.*, **53** (1961), 479-484.
4. J. Sachs and J. Rushton, *Chem. Eng. Prog.*, **50** (1954), 597-603.
5. S. Aiba, *AIChE J.*, **1** (1958), 485-489.
6. R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena," John Wiley and Sons, Inc., 1960.
7. F. Sprow, *Chem. Eng. Sci.*, **22** (1967), 435-442.
8. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A 146** (1934), 501.