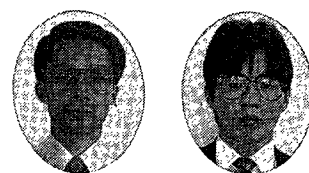


<新製品>

高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」

(特許出願中)

Thin Film Evaporator "EXEVA" for High Viscous Products



(化)技術部 設計第2課
山崎 忠 成
Tadashige Yamasaki
(化)技術部 製品開発課
半田 裕 利
Hirotohi Handa

Recently there are the increased demands for efficient machines to treat high viscous products in the high quality and functional polymer field.

Shinko-Pfaudler has developed the thin film evaporator "EXEVA" for high viscous products up to 100 000 P (10 000 Pa·s) to meet these demands.

This EXEVA is particularly effective for the concentration of polymer solutions and the removal of solvent or monomer from polymers up to very low residual monomer contents. The followings are some of typical characteristics.

- 1) Operating in the viscosity range of 10 to 100 000 P. (10 000 Pa·s).
- 2) High heat transfer rates.
- 3) The highest product quality resulting from short residence time and narrow residence time distribution.
- 4) Easy assembly, cleaning and dismantling.

Besides them, the greatest feature is the bottom screw mechanism which covers the weak-points of conventional bottom bearing type.

まえがき

近年、高分子化学工業界では、ポリマーの高品質化、高性能化、高機能化に対応してポリマー製造プロセスで高粘度液用の装置に種々のより高度な要請が生じてきている。処理物質の一層の高粘度化、高温化、機器の耐食性と耐摩耗性の向上、コンタミの防止、高度の分散性能、温度と滞留時間の規制力の向上などの要求である。

このようなユーザーニーズに応じて、当社ではこのたび粘度 100 000 P (10 000 Pa·s) の高粘度液の脱モノマー、脱揮が可能な高粘度液用薄膜蒸発機「EXEVA」を開発したので紹介する。

1. 概要

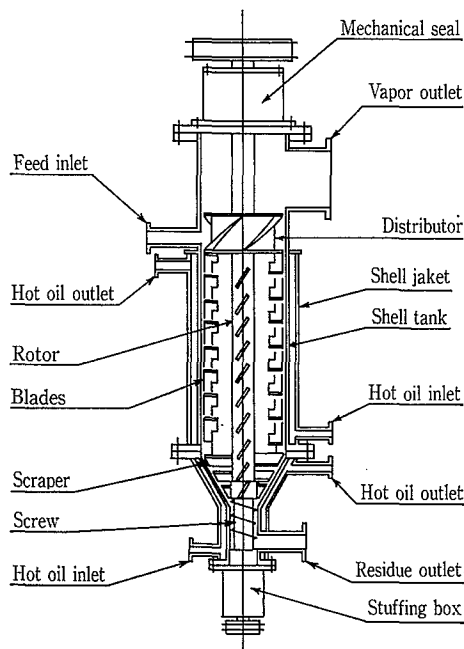
ポリマー製造プロセスには、ポリマー溶液の濃縮、ポリマー中に含まれるモノマーおよび溶剤を除去する脱モノマー、脱揮が広範囲に含まれている。これらのプロセスでは、従来、フラッシュ缶、流下膜式蒸発機、強制循環蒸発機、薄膜蒸発機などが適用機種として選択されてきた。しかし、これらの蒸発装置は、最終処理液が自然落下できる低粘度のものにしか適用することができない。従って、高粘度液になると、脱揮機構を装備した高価なエクストルダを使わざるを得ないのが現状である。

EXEVA は、100 000 P (10 000 Pa·s) の高粘度物質でも、機械的強制力によって缶内壁面に一様に薄膜化して、高効率な脱揮、脱モノマーを達成することができる。本機器は、ポリマー製造プロセスの脱揮工程における省エネルギー化、プロセスの簡略化に適した装置であり、経済性に優れている。

2. 機構

エクセバは、第1図に示すように、原料供給口より流入した高粘度液を缶体内壁面に一様分散させるディストリビュータ、分散された液を薄膜化させると同時に強制的に薄膜を下方へ移送させる攪拌翼および、濃縮脱揮された高粘

度液を排出作用により排出するスクリュ排出機で構成されている。ディストリビュータおよび攪拌翼は、缶体内壁面と狭いクリアランスを有し、缶体上部のモータによって駆動し回転することによって、常に強制的に薄膜化させる機構をそなえている。一方、スクリュ排出機は、缶体下部のモータによって駆動し、真空操作においても、ある一定の吐出圧で排出する作用がある。攪拌軸下部軸端は、スクリュ軸内部に挿入されており、スクリュ軸が攪拌翼の軸受作用をなす特殊構造を装備している。



第1図 エクセバ
Fig. 1 EXEVA

3. 特長

エクセバは、従来の機種には類をみない特殊機構を装備しており、その主な特長を次に示す。

(1) 超高粘度物質の処理が可能

本機器内に供給された物質は、濃縮脱揮されて缶外に排出されるまで、ディストリビュータ、攪拌翼およびスクリュ排出機によって、常に機械的強制力を受けて移送される。本機器内部には、高粘度液の流れを阻害する部分はもちろんのこと、全く重力自然流下領域がないので、100 000 P (10 000 Pa·s) の超高粘度物質も処理が可能である。

(2) 伝熱係数が大きい。

多段の特殊傾斜翼が蒸発面全体に均一な液膜を形成することによって、拡散抵抗を少なくし、又、薄膜表面を強制的に更新することによって、液量に対する液表面積の比が大きくなり、熱移動、物質移動の効率を高めるので、大きな伝熱係数が得られる。

(3) 滞留時間が短い。

高粘度液は、ディストリビュータおよび多段特殊攪拌翼によって薄膜化されるため、ホールドアップ量が少なく、更に薄膜流体を下方へ強制的に押出す作用があるので、滞留時間が短くなる。

(4) コンタミの防止

下部軸受サポートが缶体内壁面に取付けられていると、壁面を流下してきた高粘度液は、軸受サポートに付着して、熱により劣化し、製品へのコンタミの原因となる。本機器には、物質の流れを阻外する缶体内壁面からの突起物がなく、高粘度液の付着が起こらないので、コンタミを防止することができる。

(5) 省エネルギーである。

本機器は、缶内に供給された超高粘度物質をディストリビュータおよび攪拌翼部で強制的に薄膜化しており、動力はディストリビュータのフィン先端部、攪拌翼先端部のみでしか消費されないため、消費動力は非常に少ない。

(6) 分解、点検が容易である。

缶内のディストリビュータおよび攪拌翼軸を上方に抜き出すことができると同様に、下部軸受、スクリュ翼を下方に抜き出すことができる。従来、下部軸受の分解には、下部コーン部を取り除くことが必要で、残留液配管とコーン部のジャケット配管などを取り除かねばならなかったが、

本機器は、スクリュ排出機のみを下に抜くことができ、下部軸受の分解、点検が容易である。

(7) 広い粘度域での処理が可能

本機器への供給液粘度は 10 P (1 Pa·s) から 50 000 P (5 000 Pa·s) まで、処理液の残留液粘度は 100 000 P (10 000 Pa·s) まで可能であることがテストによって確認されている。

4. 装置の特性および性能

4.1 攪拌動力特性

薄膜蒸発機の攪拌所要動力は、低粘度域で理論式が提案されており、渡辺ら²⁾によって実験式が示されている。しかし、高粘度域に関しては、村上ら³⁾の1枚羽根での実験式とモデルによる理論解析がなされているのみである。

本機器のように多段で傾斜している攪拌翼の攪拌動力に関しては、研究がなされていない。

4.1.1 攪拌所要動力の実験装置

測定装置の概略を第2図に示す。攪拌所要動力の測定は攪拌軸上部の検出軸に貼付したトルクゲージの抵抗変化をスリップリングを介して、ホイートストーンブリッジに入力し、動歪計からの出力信号をA/D変換後、データメモリに取り込み、コンピュータによりオンライン処理した。

4.1.2 攪拌動力

テスト機で試料流体シリコンオイル (Dow Corning 製 200/600 000, 粘度 6 000 P at 1 s⁻¹) を用いて、攪拌翼 A, B, C の各々について攪拌動力を測定した結果を第3図に示す。村上らは、試料流体としてニュートン流体である水飴水溶液を用いて攪拌動力を測定し、1枚羽根の攪拌動力計算式を報告している³⁾。

非ニュートン流体であるシリコンオイルを用いてのテストであるが、村上らと同様の次式で相関することができた。

$$N_P = A(R_{eM})^a (R_{eL})^b (\delta/d)^c \quad (1)$$

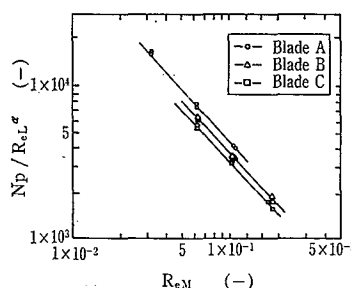
ここで、動力数 N_P 、攪拌レイノルズ数 R_{eM} 、液膜レイノルズ数 R_{eL} の各々の無次元数は次式で定義される。

$$N_P = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5 \cdot \delta \cdot L}$$

$$R_{eM} = \frac{\rho \cdot n \cdot d \cdot \delta}{\mu}$$

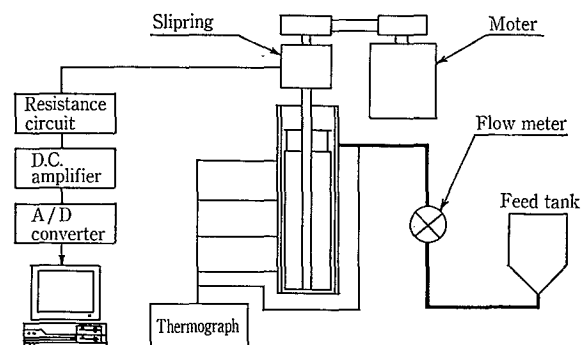
$$R_{eL} = \frac{4\Gamma}{\mu}$$

ここに、P：攪拌動力 (kW)



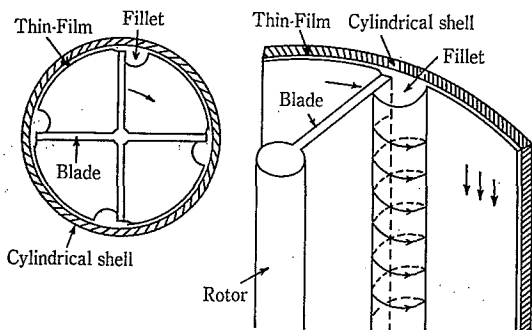
第3図 各種翼型における所要動力の関係

Fig. 3 Power consumption for various blades



第2図 攪拌動力測定装置

Fig. 2 Experimental apparatus and measuring system of power consumption



第4図 攪拌式薄膜蒸発機内での液流動模式図
Fig. 4 Schematic diagrams of flow field in an agitated thin-film evaporator

- ρ : 密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- μ : 粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
- n : 回転数 (s^{-1})
- d : 翼スパン (m)
- δ : 胴内壁面と翼先端のクリアランス (m)
- L : 翼等影長さ (m)
- Γ : 単位浸辺長当りの流量 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

高粘度液用薄膜蒸発機に適用される動力数 N_P は、液膜レイノルズ数 Re_L と攪拌レイノルズ数 Re_M の両者が関係しており複雑である。しかし、上式の概略計算から、次のようにまとめることができる。

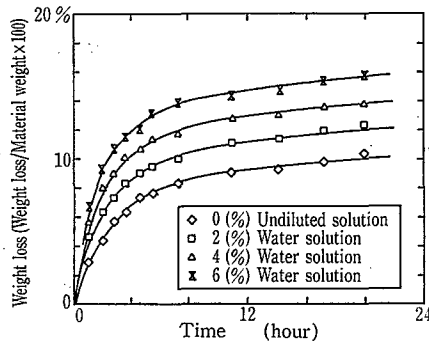
$$P \propto \mu \cdot n^2 \cdot d^2 \cdot L \cdot \delta^{-1} \quad (2)$$

この関係は、各々のファクタが関与している程度を知るのに便利である。また、この関係は、攪拌翼からニュートン流体の液膜に与えられるせん断力の関係式から求めることもできる。この式をポリマーなどの非ニュートン流体に適用する場合、粘度 μ が速度勾配に大きく依存していることに注意する必要がある。

4.2 蒸発特性

薄膜蒸発機で、攪拌翼近傍の高粘度液の流れを模式的に示したのが第4図である⁴⁾。

薄膜蒸発機は、ディストリビュータによって缶体内壁面に一様に分散された液を高速で回転する攪拌翼で掻き取っていくことにより、缶体内壁面に薄膜 (Film) を形成し、また、翼先端前面部の掻き取られた液 (Fillet) に遠心力を与えることにより、内壁面に押しつける作用をしている。



第5図 乾燥時間と減量率の関係
Fig. 5 Relation between drying time and weight loss

低粘度液では、Film 部と Fillet 部が乱流であるため両者はよく混合され、均一な蒸発が行われる。しかし、高粘度液になると、Film 部と Fillet 部が十分混合されず、第4図に示すように Fillet 部が攪拌翼前面を渦巻状態で降下していき、ショートパスをおこす。そのため、Fillet 部を降下した高粘度液は、蒸発が十分行われない。また、Film 部と Fillet 部を通過した液の蒸発状態が異なるため、製品が不均一になる。

本機器は、攪拌翼を多段にすることによって、翼前面を落下する Fillet が、翼1段ごとに Film 上に展ばされて、Fillet が製品出口までショートパスするのを防いでいる。更に、多段翼の各翼のエッジ部で Film 部を乱し、Fillet 部と Film 部の混合と、Film 部内の混合を促進している。このため、液膜の表面更新が十分なされ高粘度液の均一な蒸発が行われる。

本機器の蒸発テストを伝熱面積 0.2 m^2 のテスト機で各種攪拌翼について行ったので、その一部を報告する。

試料流体として水飴水溶液 (以下略して水飴とする) を用いて、蒸発前の水飴中の含水量と、蒸発後の残留水飴中の含水量の差を蒸発水分量とした。

水飴中の含水量は、次の方法によって求めた。

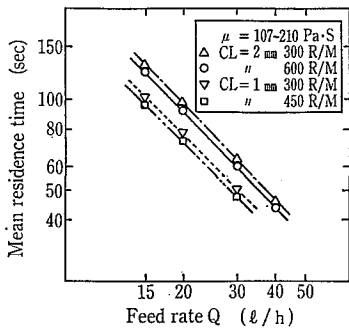
市販の水飴原液にそれぞれ数%の水を添加して、恒温室 (102°C) に放置し、各経過時間での減量率 (減量/初期重量 $\times 100$) を測定した結果を第5図に示す。第5図より水飴は、恒温室内で20時間以上経過すれば、減量がなくなることから、20時間後の減量を水飴中の含水量とみなした。

各種攪拌翼で、水飴中水分の蒸発量を測定して、総括伝熱係数を求めたものを第1表に示す。

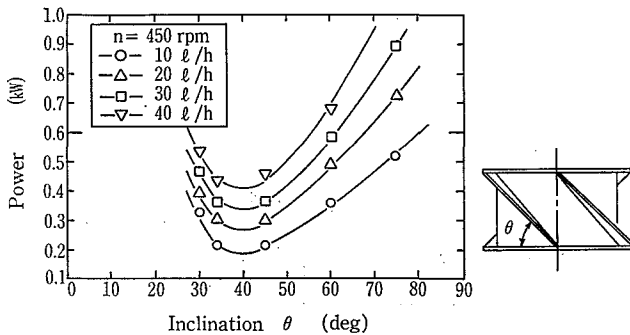
攪拌翼 A, B, C は、各々傾斜多段翼であるが、段ピッチ、取付位置の違いによって、蒸発性能は大きく異なっている。

第1表 各種攪拌翼における総括伝熱係数
Table 1 Over-all heat-transfer coefficients versus various blades

Blade type	Operating condition				Operating temperature				Result				
	Feed rate (kg/h)	Moisture rate (%)	Liquid viscosity at 30°C (P)	Pressure (Torr)	Feed ($^\circ\text{C}$)	Distillate ($^\circ\text{C}$)	Residue ($^\circ\text{C}$)	Jacket ($^\circ\text{C}$)	Residue rate (kg/h)	Moisture rate (%)	Liquid viscosity at 30°C (P)	Distillate quantity (kg/h)	Overall coefficient of heat transfer ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^\circ\text{C}$)
Blade A	67.0	16.7	70	50	29.5	45.0	56.5	85.6	60.9	7.57	5000	6.1	522
Blade B	67.0	16.7	70	50	29.0	39.0	53.0	88.7	62.4	9.83	1700	4.6	325
Blade C	67.0	16.7	70	50	31.0	46.5	56.0	87.3	61.4	8.29	2500	5.6	460



第6図 供給量と平均滞留時間の関係
Fig. 6 Relation between feed rate and mean residence time



第7図 ディストリビュータのフィン角度と攪拌所要動力の関係
Fig. 7 Relation between power consumption and pitched fins

4.3 滞留時間と液膜流下速度

本機器は、缶内全てで薄膜を形成しており液ホールドアップ量が少ないので、平均滞留時間は非常に短くなる。また、常に高粘度液を強制的に移送しており、デッドスペースがないので、滞留時間分布の時間幅が狭い。

滞留時間分布は、トレーサパルス法で水飴中の電気電導度を測定し、パソコンのCRT上に連続波形を描きオンライン処理した。しかし、水飴中の水分量が少ないため、水分中の食塩濃度と電気電導度の線形関係が成立する範囲内で測定することが困難であった。

平均滞留時間は、高粘度液を流通して供給口と排出口を同時にシャットダウンして、缶内ホールドアップ量を測定して求めた結果を第6図に示す。これより高粘度液の場合の平均滞留時間は、供給量、クリアランスの影響が大きく、回転数の影響は小さいといえる。又、供給量と平均滞留時間が反比例していることから、缶内ホールドアップは、供給量に依存せず一定であることがわかる。

本機器の胴部を透明のアクリルで製作して、シリコンオイル(Dow Corning製)にベアリング鋼球(NTN製、φ1.0 mm)を投入して、液膜部を流れる鋼球の軌跡から、液膜部の流動状況を観察した。鋼球は、缶体胴壁を螺旋状に移動しており、又、アクリル槽壁面から消えたり途中から現われたりしていることから、液膜部(Film)とすみ肉部(Fillet)の間を往来していることがわかる。これは、先に述べた多段攪拌翼の優れた効果を示していると考えられる。

各種攪拌翼で鋼球の垂直方向速度と流速を測定した結果を第2表に示す。この表より、流速、垂直方向速度共に回

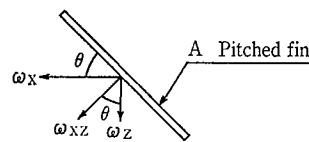
第2表 鋼球の流速

Rotation speed	450 (rpm)			600 (rpm)		
	ω_x	ω_z	ω_z/ω_x	ω_x	ω_z	ω_z/ω_x
Blade A	4.72	0.77	0.16	5.97	1.05	0.18
Blade B	4.32	0.44	0.10	6.92	0.64	0.09
Blade C	4.52	0.61	0.13	5.19	0.72	0.14

Feed rate=20 l/h

ω_x : Velocity

ω_z : Velocity component in the vertical direction



第8図 傾斜フィンによる速度成分
Fig. 8 Velocity component of liquid forced by a pitched fin

転数の影響が大きく、流速に対する垂直方向速度は、各種翼で異なっているが、攪拌翼Aが最大で18%である。

液膜部の垂直方向速度が、回転数による影響が大きいため、液膜部の平均滞留時間は、回転数に大きく影響されると考えられる。先に述べた様に缶内の平均滞留時間が、回転数の影響をあまりうけていないことから、缶内の流れは、液膜部以外の流れ(Fillet流れ)が大きく寄与していると考えられる。

4.4 ディストリビュータの特性

本機器の高粘度液用ディストリビュータは、供給口から流入した液を円筒の外面に取付けた傾斜フィンによって、流体を下方へ強制移送すると同時に薄膜化して、円筒下端のディスクと缶体内壁面とのクリアランスで圧力損失をもうけることによって、液膜を一定高さに保持して缶体内壁面への一様分散を行う機構である。この部分での高粘度液の薄膜化は、ディストリビュータでの消費動力を非常に少なくしている。

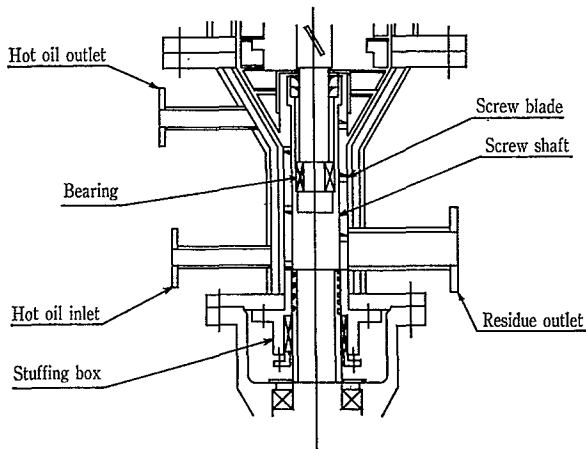
試料シリコンオイルで、フィンの傾斜角度に対するディストリビュータの消費動力を測定した結果を第7図に示す。傾斜角度θのフィンを角速度 $\omega_x=2\pi n$ で回転した時、高粘度液の液膜に与える速度成分を第8図に示す。垂直方向速度成分 ω_z は

$$\omega_{xz} = \omega_x \sin\theta = 2\pi n \sin\theta \text{ より}$$

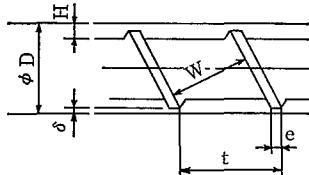
$$\omega_z = \omega_{xz} \cos\theta = 2\pi n \sin\theta \cos\theta = \pi n \sin 2\theta$$

となる。 $\theta=45^\circ$ の時、 ω_z は最大値をとる。そのため $\theta=45^\circ$ で、液膜のホールドアップ高さが最も低くなり、ディストリビュータでの消費動力も最も少なくなると考えられる。

従ってディストリビュータは、消費動力並びに分散性能を考慮に入れて、フィンの最適な傾斜角度とディスクによる最適なクリアランスを選定する必要がある。



第9図 スクリュ排出機と下部軸受
Fig. 9 Screw extruder and bottom bearing



第10図
スクリュ
Fig. 10
Screw

4.5 スクリュ排出機の吐出性能

従来の薄膜蒸発機の排出部には、真空用のギャポンプを取付けていることが多いが、本機器は、押出機の原理を適用したスクリュ排出機を内蔵させた構造になっている。そして、このスクリュ軸の内部に搅拌軸用の下部軸受を設けることによって、本薄膜蒸発機には下部軸受がないのと同じ効果を得ることができる。(第9図)

このスクリュ排出機は、1軸押出機と同じ原理であるが、上部吸込口が開放であり、高粘度液が満たされていないので、十分な吐出性能を出すには種々の工夫がいる。

1軸押出機(第10図)の吐出流量は次式で与えられる⁵⁾。

$$Q = \alpha^* N - \beta^* \frac{1}{\mu} \left(\frac{dp}{dz} \right) - \gamma^* \frac{1}{\mu} \left(\frac{dp}{dz} \right) \quad (3)$$

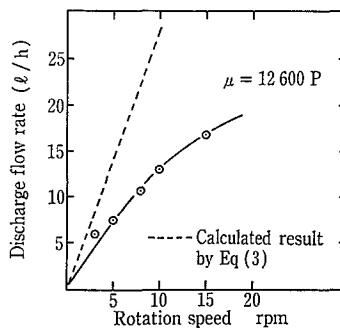
$$\alpha^* = \frac{\pi D H (t - e) \cos^2 \alpha}{2} \quad \text{： 推進流定数}$$

$$\beta^* = \frac{H^3 (t - e) \cos \alpha \sin \alpha}{12} \quad \text{： 圧力流定数}$$

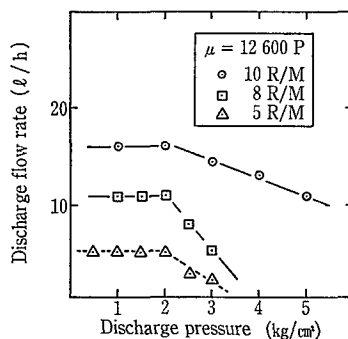
$$\gamma^* = \frac{\pi^2 D^2 \delta^3 \tan \alpha}{10e} \quad \text{： 漏洩流定数}$$

水飴(粘度 12600 P)をスクリュ排出機の上部に供給し、スクリュの回転数に対する吐出流量を測定し、その結果を第11図に示す。第11図中の破線は(3)式の計算値を示す。いま、(3)式で粘度 μ が高く、圧力勾配 (dp/dz) が小さい時、第2項、第3項は省略できて、吐出流量 Q は、回転数 N に比例する。

第11図より、スクリュ排出機の吐出流量が、(3)式の計算値より少なく、スクリュの回転数に比例していないのは、スクリュ吸入部への高粘度液の供給が十分なされていない



第11図
回転数と吐出量の関係
Fig. 11
Relation between rotation speed and discharge flow rate



第12図
吐出量と吐出圧の関係
Fig. 12
Relation between discharge pressure and discharge flow rate

のが原因と考えられる。このように、スクリュ上部での高粘度液の吸込み性能が、スクリュ排出機の吐出性能に大きく影響を及ぼしているため、スクリュの吸込性能をよくする必要があります。

また、スクリュの吸込性能に影響を与える因子として高粘度液の流動状態が考えられる。上部搅拌翼によって旋回流を与えられた高粘度液が、スクリュと伴回り現象を起すとスクリュの吸込性能が悪くなり、吐出性能の低下をきたす。そのため、スクリュの回転方向は、搅拌翼の回転方向と逆にすることによって、スクリュによる高粘度液の吸込状態をよくしている。

スクリュ排出機の出口側にバルブを設けて、そのバルブの開度調節により出口側に圧力を発生させて、排出機の吐出圧と吐出量の関係を求めた。その結果を第12図に示す。第12図より、スクリュ排出機は、一定の吐出圧までは、吐出量が律速になる。一定の吐出圧を越えると吐出圧と吐出量が反比例し、(3)式の関係が成立する。

5. ポリマーの脱揮テスト

前章までのテストデータは、試料として水飴またはシリコンオイルを用いたものであるが、本章でポリマーからの脱モノマー、脱揮テストの一部を報告する。

テスト装置を第13図および写真1に示す。

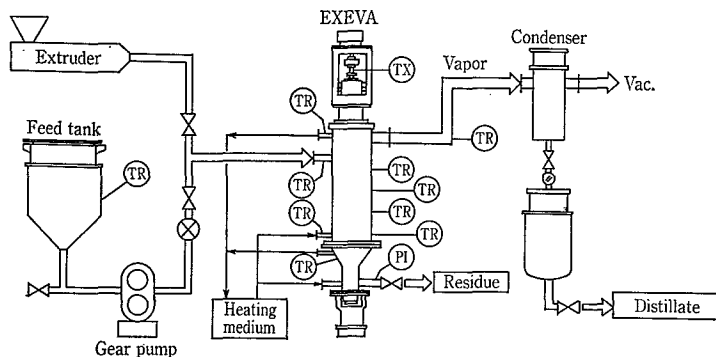
5.1 テスト機の仕様

(1) エクセバ

材 質 : SUS 316 伝熱面積 : 0.2 m²
 搅拌機動力 : 7.5 kW 回転数 : 200~1750 rpm
 排出機動力 : 0.75 kW : 1~160 rpm

(2) 原料槽

材 質 : SUS 316 容 量 : 30 l



第13図 テスト装置

Fig. 13 Experimental apparatus for the concentration of polymer solutions and the removal of solvent or monomer from polymers

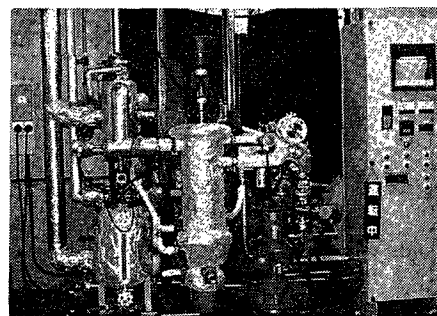


写真1 テスト装置

Photo 1 Experimental apparatus

(3) コンデンサー

材質: SUS 316 伝熱面積: 0.3 m²

(4) 受器

材質: SUS 316 容量: 10 ℓ

(5) 加熱熱媒

4 kg/cm²G スチームおよび最高 300 °C 熱媒油

(6) 系内圧力

0.3 Torr~大気圧

テスト試料が液体の場合は、原料槽からギヤポンプにて供給するが、揮発分の少ないペレットの場合は、1軸押出機にて溶融して供給する。

本テスト装置を使用してのテスト結果を第3表に示す。

本表の No. 1 は、65% の溶剤を含有するポリマーを常温で供給し、本機器で脱揮して、ポリマー中の溶剤濃度を1.4% 以下にすることができた。本機器は、高濃度の溶剤を含む低粘度液を脱揮して、超高粘度液 (100 000 P) の処理ができることを示している。No. 2~4 は、揮発分の少ない高粘度液を脱モノマー、又は脱揮し、残留モノマー量、および残留溶剤量を数 100 ppm 以下にすることができた。No. 2~4 で、供給液粘度に比較して製品粘度が低くなっている理由は、脱揮、脱モノマー過程で、攪拌翼による機械的せん断エネルギーによりポリマーの温度が上昇したためである。ジャケットからの加熱温度は、供給温度より低く、保温の役目ははたしているにすぎない。

本表のテスト結果より、本機器は、薄膜蒸発機が従来から多く適用されている低粘度液での高効率な蒸発性能を利用して、残留液が超高粘度液まで処理できることがわかる。更に、従来エクストルーダが多く適用されている供給液の揮発分が少なく、粘度が数万 P の高粘度液の脱モノマー、脱揮で本機器は、エクストルーダより優れた脱揮性能を示している。

本テストでの攪拌動力は max 2.1 kW で、処理量当りの動力は 0.1 kW/kg 以下で、非常に小さい消費動力となっている。

第3表 脱揮テストデータ

Table 3 Test results of volatile removal

No.	Feed			Discharge			Operating date	
	Rate kg/h	Polymer %	Viscosity P	Rate kg/h	Residual solvent content % monomer	Viscosity P	Pressure Torr	Heating temperature °C
1	30	35	750	12	1.4	100 000	200	260
2	25	99.6	40 000	25	0.01	9 000	30	195
3	30	97.9	6 000	29	0.04	2 300	10	190
4	25	99.2	35 000	25	0.03	6 000	10	230

むすび

高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」について、その機構、特長を紹介するとともに 0.2 m² のテスト機を用いて行った実験のうちからそのいくつかを紹介した。高粘度液の脱揮操作に携わっておられる方々に、少しでも参考となれば幸いである。

エクセバは独自の機構のゆえに、超高粘度液の処理が可能であり、ポリマー製造プロセスにおける脱モノマー、脱揮で威力を発揮することを願っている。

ユーザ各位で高粘度液の濃縮脱揮プロセスがありましたら、当社の高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」でのテストを御検討下さい。

最後に、本開発に関して有益な御助言を頂きました九州大学工学部化学機械工学科 村上泰弘教授に深く感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) Kern, D. Q. and H. G. Karakas: Chem. Eng. Pro., 55, 141 (1959)
- 2) 中村克孝, 渡辺孝: 日本機械学会論文集, 44, 2449 (1978)
- 3) Komori, S., K. Takata and Y. Murakami: Chem. Eng. Japan, Vol. 21, No. 6, (1988)
- 4) 高田: 九州大学工学部化学機械工学科, 博士論文 (1988)
- 5) James M. Mckelvey: Polymer processing 高分子加工学, 丸善