

〔苏〕B. П. 布托夫 等著

聚合过程的传热与传质

烃加工出版社

6.3

聚合过程的传热与传质

[苏]B.П.布托夫 等著

魏 同 成 译

江苏工业学院图书馆
藏书章

烃加工出版社

内 容 提 要

本书系统地论述了制备所需结构和性能的聚合物的过程中传热与传质的计算,并提出了许多计算公式和根据与聚合物溶液、熔体和悬浮液的浓度、分子量和其他特性有关的传热和传质参数所确定的数学模型。

本书由二篇组成,每篇各六章。第一篇重点论述聚合过程中传热和传质的物理化学原理,着重阐明理论概念、模型和有关聚合物溶液、熔体和悬浮液的物理化学性质和热力学特性常数的计算。第二篇主要介绍聚合过程的对流传热与传质。其中包括复杂流于设备内,管和槽中,带机械搅拌的设备中的传热与传质,以及气体通过液体鼓泡,溶剂从聚合物溶液中蒸发,聚合物溶解等过程的质交换和热交换的模型化与计算。同时,根据近似理论分析,提出了传热和传质强化的原则。本书还附有计算实例可供读者借鉴。

本书可供从事高分子材料合成的生产、设计和科研部门的工程技术人员参考,也可供高等学校高分子专业及化学工程专业的师生和研究生阅读与参考。

В.П.Бутов В.В.Консетов

Тепломассоперенос в полимеризационных процессах

Ленинград, «Химия», 1983, 第1版

聚合过程的传热与传质

〔苏〕В.П.布托夫 等著

魏 同 成 译

烃加工出版社出版

振南印刷厂排版

仰山印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 12¹/₂印张 316千字 印1—1430

1989年12月北京第1版 1990年1月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-073-1/TQ·055 定价: 5.50元

基 本 符 号

- A ——库恩 (Kuhn) 链段
- A_2 ——第二维利系数
- a ——链的持续长度, 温度传导系数
- B ——捷季特 (Тейт) 系数
- c ——热容
- c_p 和 c_v ——恒压和恒容热容
- C ——浓度
- c_f ——阻力 (摩擦) 系数
- D ——扩散系数
- D_s ——相互扩散系数
- D, d ——几何尺寸
- E ——粘流活化能, 相互作用的平均能
- F ——摩擦力, 塔横截面积
- F_M ——相际表面
- f ——大分子摩擦系数
- f_i —— i 组分的自由体积分数
- G ——系统的吉布斯 (Gibbs) 自由能, 总生产能力
- g ——自由落体加速度
- g_0 ——吉布斯自由能密度
- g_s ——单位生产能力
- H ——热焓, 活化能, 液面高度
- h ——大分子末端间的距离
- I ——物流
- K ——体积模数, 传热系数, 流变常数, 波尔兹曼 (Boltzman) 常数, 哈金斯 (Huggins) 常数
- K_N ——功率准数
- K_Q ——流量数
- K_H ——压头系数
- L ——外廓长度
- l ——毛细管长度、键长, 脉动尺度
- M ——分子量
- M_{ax} ——轴向转矩
- M_c ——阻力矩
- m ——组分的摩尔体积比, 气孔率, 指数流变定律的指数, 单体链节的分子量
- N ——库恩链段数, 波动网络的节点数, 消耗功率

n ——键数, 系统中的摩尔数, 流变常数, 转速
 p ——压力
 P ——分压, 聚合度
 Q ——热量, 构象积分
 q ——热流
 q_v ——内热源强度
 q_c ——“滴点”内的链节数量
 R ——半径, 惯性半径, 气体常数
 r ——距离, 蒸汽的生成热
 r_n ——聚合热
 S ——熵, 相际表面
 s ——间距, 链段中分子链节数量
 t ——时间, 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
 Δt ——温度差
 T ——运动张量, 热力学温度 (K)
 T_c ——玻璃化温度
 U ——物体的内能
 u ——脉动速度
 V ——体积
 v ——速度
 $\bar{v}$ ——体积分率
 v_f ——自由体积
 v_0 ——分子的固有体积
 N_h ——大分子末端距的分布函数
 w ——速度
 x ——混合物中的聚合物含量, 分子的空间位移
 Δx ——湿含量
 y ——坐标轴
 Z ——已占容积参数
 z ——桨叶数量, 蜗杆数
 α ——大分子的溶胀系数, 给热系数
 α_i ——热膨胀系数
 β ——自由体积理论的参数, 考虑微粒孔隙率的体积浓度, 体积膨胀系数, 传质系数
 β_m ——决定波动尺寸的参数
 γ ——分子间热力学相互作用参数
 $\dot{\gamma}$ ——剪切速率
 Δ ——波动的对比平方
 δ ——界面层厚度
 δ_i ——溶解度参数

- ε ——耗散能密度, 能量耗散, 已占容积参数
 ζ ——阻力(摩擦)系数
 η ——系统的动力粘度, 气体的相对湿度, 距器壁的非因次距离
 $[\eta]$ ——特性粘度
 θ ——单体链节中的键间夹角, 弗洛里(Flory)温度, 温度, 时间
 κ ——系统同理想状态偏差的特征参数, 弗洛里-哈金斯(Flory-Huggins)参数
 λ ——摩擦系数, 导热系数
 μ ——动力粘度
 μ_i ——组分的化学位
 ν ——运动粘度, 交联数
 ξ ——对比长度, 雏晶长度, 非因次坐标, 对比参数
 π ——渗透压
 ρ ——密度
 $\bar{\rho}$ ——溶液中大分子链节的平均密度
 ρ_n ——溶液中大分子链节的局部密度
 σ ——统计柔性链特征值, 表面张力
 τ ——时间, 剪切应力, 切向应力
 τ_k —— k 方式的松弛时间
 Φ ——弗洛里(Flory)常数
 φ ——内旋转角, 气含量, 重量分数, 摩尔分数, 体积分数
 χ ——弗洛里-哈金斯(Flory-Huggins)热力学参数
 χ_s ——热力学参数的熵值部分
 ψ ——键间夹角
 ψ_1 ——熵参数
 ω ——角速度
 ω_i ——组分的质量分数

准 数

$$Gr = \frac{d g l^3 \beta \Delta t}{\nu^2} \text{——格拉斯霍夫(Grashof)准数}$$

$$Nu = \frac{\alpha D}{\lambda} \text{——努塞尔(Nusselt)准数}$$

$$Pr = \frac{\nu}{a} \text{——普朗特(Prandtl)准数}$$

$$Re = \frac{n d_m^3}{\nu} \text{——搅拌装置的雷诺(Reynolds)准数}$$

$$Re = \frac{u d}{\nu} \text{——雷诺准数}$$

$$Pe = Re \cdot Pr \text{——贝克来(Peclet)准数}$$

聚合物缩写名称

АБС-пластик — ABS树脂

ВМС — 高分子化合物

ДФАЦ — 纤维素二苯基醋酸酯

КМЦ — 羧甲基纤维素

НК — 天然橡胶

ПАА — 聚丙烯酰胺

ПАК — 聚丙烯酸

ПВБ — 聚乙烯醇缩丁醛

ПВХ — 聚氯乙烯

ПДМС — 聚二甲基硅氧烷

ПИБ — 聚异丁烯

ПИБМА — 聚甲基丙烯酸异丁酯

ПК — 聚碳酸酯

ПМАК — 聚甲基丙烯酸

ПММА — 聚甲基丙烯酸甲酯

ПМС — 聚 α -甲基苯乙烯

ПП — 聚丙烯

ПС — 聚苯乙烯

ПТФЭ — 聚四氟乙烯

ПЦГМА — 聚环己基丙烯酸甲酯

ПЭ — 聚乙烯

ПЭВП — 高密度聚乙烯

ПЭНП — 低密度聚乙烯

ПЭО — 聚氧化乙烯

ПЭТФ — 聚对苯二甲酸二乙酯 (聚酯合成纤维)

САН — 苯乙烯和丙烯腈的共聚物

СКИ₃ — 异戊橡胶

ТВЦ — 纤维素三丁酸酯

УПС — 抗冲聚苯乙烯

ЭЦ — 乙基纤维素

符号的注角说明

a — 表观的

адд. — 加和的;

ап. — 设备的;

в. — 水的;

вн. — 内部的;

вспл. 或 всп. — 浮升的;

г — 流体动力学的; 气体的;

д. — 扩散的;
 дифф. — 扩散的;
 ж. — 液体的;
 э.вн.вр — 抑制内旋转的;
 ин — 惰性的;
 исп. — 蒸发的;
 к. — 结晶的; 动能的;
 кип. — 沸腾的;
 кр. — 结晶的; 临界的;
 л. — 局部的; 桨叶的;
 лок. — 局部的;
 м. — 搅拌器的;
 меж. — 分子间的;
 мини — 最小值的; 最小的;
 макс — 最大值的; 最大的;
 нар. — 外部的;
 общ. — 总的;
 отн. — 相对的;
 ол. — 低聚物的, 齐聚的;
 оп. — 实验的;
 п. — 易分散性的; 势能的; 聚合物的; 蒸气的; 气相的; 气泡的;
 пл. — 熔化的;
 пов. — 初始的;
 пр. — 极限的; 工业的;
 пс. — 聚苯乙烯的;
 р. — 溶剂的;
 с. — 玻璃化的; 旋节线的;
 св. — 自由的;
 см. — 混合物的;
 ст. — 玻璃的; 器壁的;
 ср. — 平均的;
 т. — 热的; 热阻的; 湍流的;
 тв. — 固态的;
 т.м — 传热与传质的;
 тепл. — 传热的; 热的;
 тр. — 管的;
 уд. — 比率的;
 ч. — 计算的;
 э — 当量的; 等效的;
 экв. — 当量的;

$\sigma\phi\phi$.——有效的, 表观的,

D .——扩散的,

N .——搅拌机械功率的,

P .——聚合物的,

r .——边界上的,

s .——溶剂的,

v .——体积的,

$\ominus$ —— $\ominus$ 溶剂中的。

这里没有注明的注角, 文中均有说明。

译 序

随着石油化学工业的发展,使得高分子合成工业在整个化学工业中占有了相当大的比重。这迫使高分子合成工程以及相伴随的聚合反应工程获得了令人瞩目的进展。在反应工程学中,传热与传质问题乃是工程设计中必须解决的首要问题。然而,目前全面系统地阐述聚合反应工程的专著却较为少见。本书不仅有较详细的理论阐述,而且还有涉及与聚合过程相关工艺有联系的详实而又具体的过程数学的描写及工程上可靠的计算方法的介绍,并提出了许多适用的数学模型。本书在某些方面弥补了聚合反应工程学中常常遗漏的重要内容(过程的物理化学原理)。为此目的特译出本书,以饕读者。

由于本书的内容详实且理论结合实际,无疑会给从事高分子合成研究、设计、生产与加工的工程技术人员以及攻读高分子合成工程专业的大学生、研究生和从事教学的高等学校的教师们提供有益的参考。

在分子合成工业中,不论是塑料、合成橡胶、合成纤维以及涂料,还是其他的高分子精细化工产品都离不开聚合过程。而聚合过程的开发又离不开传热和传质的深入研究。所以本书所介绍的内容对我国日益发展的高分子合成工业的研究和设计工作必将起到积极的作用。

本书译稿第一、二、三、六章由辽阳化纤专科学校 张羽飞 副教授校,大连工学院化工学院顾明初教授审阅;第四、五章由大连工学院化工学院袁一教授校审;第七、八章由化工部北京化工研究院毛炳权高级工程师校审;第九章由大连工学院化工学院冯朴荪教授校审;第十、十一章由大连工学院化工学院姚平经副教授校审;第十二章由大连工学院化工学院徐维勤副教授校审;最后由北京化工学院陆阁才副教授对全书作了技术校订,在此一并致谢。

因原书无勘误表,译者对所发现的排印错误均作了必要的修改。由于译者水平所限,译文中难免有错误及不妥之处,诚请各位读者批评指正,以便再版时补正。

译者

一九八六年十二月

前 言

传热与传质问题在设计制备与加工聚合物的工艺过程中具有重大意义。其作用表现在数学模型化过程的所有阶段，即从物质的分子和超分子水平上的热量与质量传递过程到工艺过程的各个阶段。由于聚合物的结构与组成及其合成时的工艺条件不同，其聚合过程亦各异，因此传热与传质问题相当复杂，并且具有多样性。聚合过程多是在多组分和粘稠介质中进行的。这时，单体可转化为聚合物或单体蒸气；聚合反应的致热条件，确切地说，即聚合反应的热力学状态决定着反应的速度和聚合物的性质。在大多数情况下，聚合反应热的移出，粘性摩擦能的耗散以及溶剂蒸发所需热量的补给问题，对于制定高生产能力的工艺过程是至关重要的。

传热与传质的实用问题大多与聚合物的溶液、熔体和悬浮液的物理化学特性有关，因而也决定了本专著的内容安排。本书由两篇组成：第一篇（第一章至第六章）一般地提出了传热与传质问题，并介绍了传递过程的物理化学原理。本篇所阐明的理论概念、模型和计算聚合物溶液的扩散性、粘度、热物理性质和热力学常数的关系式，可用来解决第二篇所述的实际问题，同时在定量和定性分析聚合与加工过程时，也具有独立的意义。第二篇（第七章至第十二章）分析了通用工艺与设备条件下聚合过程中的一些最重要的传热与传质问题，其中包括：物流结构复杂的设备内的热交换模型、管与槽中的热交换，装有搅拌器和混合器的设备中的传热与传质，气体通过液体鼓泡时的传热与传质，溶剂从聚合物溶液中蒸发的传热与传质，聚合物溶解时的质交换等。书中着重讨论了各种现象的物理解释和根据近似的理论分析与实验数据，就传热与传质问题的计算与强化所提出的原则建议。

鉴于聚合过程的传热与传质问题十分复杂，而且具有多样性，所以其研究的广度与深度不能面面俱到。作者衷心欢迎对本书全部内容或各别问题的解决提出指教与建议。对于那些就介质性质，工艺过程和设备特点来说，条件并非特异的传热与传质过程，计算时可参照流体力学和传热与传质方面的一般手册，本书在论述过程中均引列出了相应的参考文献。

本书各章的执笔者分别为：第一、五、六章——B.П.布托夫和B.B.康谢托夫；第二、三、四章——B.П.布托夫；第七、八、九章——B.B.康谢托夫；第十章——B.B.康谢托夫和Э.А.亚诺夫斯基；第十一、十二章——B.B.康谢托夫和Ю.М.戈尔丰凯利。

目 录

基本符号	(I)
第一篇 聚合过程中传热与传质的物理化学原理	(1)
第一章 聚合物制备工艺中传热与传质和流体动力学问题的一般特性	(1)
第一节 聚合条件下传热与传质过程的物理化学及工艺特性	(1)
第二节 工艺过程中传热与传质的一般知识	(4)
第二章 聚合物及其溶液和熔体的结构与性质	(9)
第一节 链状分子的结构和性质	(9)
(一) 一般定义	(9)
(二) 链状分子的统计力学概念	(9)
(三) 聚合物稀溶液的流体动力学概念	(12)
第二节 聚合物浓溶液和熔体的结构	(15)
(一) 一般概念	(15)
(二) 聚合物浓溶液中单体链节的局部密度和平均密度	(17)
(三) 聚合物浓溶液和熔体中链分子的尺寸	(19)
第三章 聚合物介质的热力学	(22)
第一节 聚合物溶液的热力学	(22)
(一) 一般定义	(22)
(二) 聚合物稀溶液的热力学	(23)
(三) 单分散聚合物溶液中的相平衡计算	(25)
(四) 相分离的动力学	(28)
(五) 冷却(结晶)时低分子物质在聚合物母体内重新分布的动力学	(31)
第二节 聚合物混合物的热力学	(32)
(一) 一般概念	(32)
(二) 普通溶剂中两种聚合物的混合物	(34)
(三) 聚合物混合物于普通溶剂中的相组成	(36)
第三节 聚合物液体的状态方程和其热力学性质	(38)
(一) 气体和液体的状态方程	(38)
(二) 聚合物液体的状态方程	(40)
(三) 无定形聚合物和聚合物熔体状态方程的实际应用	(42)
第四章 聚合物系统中的扩散过程	(46)
第一节 一般概念	(46)
第二节 聚合物溶液中低分子物质的扩散	(47)
(一) 低分子液体扩散的一般概念	(47)
(二) 球形对称分子的自扩散系数	(49)
(三) 聚合物溶液中溶剂的自扩散系数	(50)

(四) 聚合物溶液中溶剂自扩散系数与温度关系	(55)
第三节 聚合物熔体和溶液中大分子的扩散现象	(57)
(一) 链状分子的自扩散系数和粘度相互关系的分析	(57)
(二) 链状分子扩散运动的分子模型图象	(58)
(三) 链状分子自扩散实验数据的分析	(62)
第五章 聚合物溶液、熔体及分散体的流变性质	(64)
第一节 聚合物熔体和溶液流动的物理模型	(64)
(一) 聚合物稀溶液和中等浓度溶液的粘度	(64)
(二) 中等浓度聚合物溶液粘度的模型理论	(67)
(三) 聚合物溶液粘度与温度的关系	(69)
(四) 多分散性聚合物溶液的粘度	(70)
(五) 低聚物的粘度	(71)
(六) 聚合物熔体的粘度	(73)
第二节 聚合物浓溶液粘度的数学模型	(74)
第三节 流变动力学的某些问题	(76)
第四节 聚合物刚性球体胶乳微粒悬浮液的粘度	(78)
第五节 聚合物混合物的溶液粘度	(79)
第六章 聚合物及其溶液和悬浮液的热物理性质	(82)
第一节 聚合物的热容和焓	(82)
第二节 聚合物的导热系数	(85)
第一篇 参考文献	(87)
第二篇 聚合过程中的对流传热和传质	(95)
第七章 复杂流设备的对流传热模型	(95)
第一节 $\rho_s \gg 1.0$ 的液体在湍流状态下的传热	(96)
第二节 湍流状态下临壁流特性的测定	(98)
第三节 非等温性对传热的影响	(99)
第四节 表面剪切应力分布的不均等性对传热的影响	(100)
第五节 各种类型设备内的传热计算	(101)
第八章 聚合物熔体、溶液和悬浮液在管和槽内流动时的传热	(104)
第一节 于管和槽内作非牛顿流体层流运动时的传热	(104)
(一) 于热稳定段的传热	(105)
(二) 流体动力学稳定初始段上的传热	(108)
第二节 非等温性对传热和流体动力学阻力的影响	(112)
第三节 管内悬浮液湍流流动时的传热	(113)
第四节 管式聚合反应器中湍流状态下的传热	(113)
第五节 管式聚合反应器中于层流条件下的温度分布	(115)
第六节 聚合物熔体和溶液流动时的流体动力学阻力	(116)
第七节 管与槽内流动时传热过程的强化	(116)
第九章 机械搅拌聚合反应器中的热交换	(118)
第一节 机械搅拌聚合反应器的分类和应用	(118)

第二节	带搅拌装置的反应器的流体动力学特性	(118)
第三节	在光壁设备内的传热	(120)
第四节	带挡板的设备内的传热	(121)
第五节	搅拌层流状态下的传热	(122)
第六节	非牛顿型介质搅拌时的传热	(124)
第七节	悬浮液搅拌时的传热	(125)
(一)	对设备器壁(夹套)的传热	(126)
(二)	对聚合物-催化剂颗粒的热交换	(127)
第八节	内部能源对传热的影响	(129)
第九节	聚合物熔体搅拌时的传热	(129)
第十节	机械搅拌聚合反应器中传热的优化与强化	(131)
第十章	气体经液体鼓泡时的传热与传质	(135)
第一节	鼓泡设备中的流体动力学模型	(135)
第二节	器壁与气液层间的热交换	(139)
第三节	鼓泡状态下的相际传热与传质	(143)
第四节	鼓泡反应器中的传热与传质	(146)
第十一章	从聚合物浓溶液中蒸发溶剂时的传热与传质	(148)
第一节	聚合物的浓溶液中溶剂蒸发的热力学特性	(148)
第二节	自然对流条件下溶剂的蒸发	(151)
第三节	在带搅拌器的设备内的溶剂蒸发过程	(156)
(一)	在溶剂处于容积沸腾条件下的传质与传热和气液混合物的构成	(156)
(二)	在搅拌和经器壁供热条件下的溶剂蒸发	(160)
第四节	在管式设备内的溶剂蒸发	(163)
第五节	在旋转薄膜设备中溶剂的蒸发过程	(166)
第六节	混合器中的溶剂蒸发	(169)
第十二章	聚合物溶解过程的传质	(172)
第一节	聚合物溶解和溶胀的物理化学特性	(172)
第二节	静止的聚合物溶解时的传质	(174)
第三节	聚合物悬浮颗粒溶解时的传质	(177)
第四节	聚合物溶解过程的模型化与强化	(179)
第二篇	参考文献	(181)

第一篇 聚合过程中传热与传质的物理化学原理

第一章 聚合物制备工艺中传热与传质和流体动力学问题的一般特性

第一节 聚合条件下传热与传质过程的物理化学及工艺特性

聚合过程是含有不饱和键的低分子物质转化为各种结构，如线型、分支、等规立构（全同立构）和梯形结构等大分子化合物的过程。在聚合化学反应中，通常要放出大量的热（60~120kJ/mol），而聚合反应过程本身是在引发剂、催化剂、热（热聚合）、辐射和紫外线辐照等作用下进行的。按机理分，聚合过程可能是自由基聚合，该过程是从生成第一个活性自由基开始，继而是链的增长，并在达到统计学的一定长度时发生链的终止；也可能是离子型聚合，这时引发聚合反应的活性中心是由特定催化剂作用而生成的离子。由聚合反应所得的固体颗粒、溶液和熔体形式的聚合物，可用不同的方法将其分离出来，并以商品形式（如粉末、颗粒、细片或锭块形式）出厂。有关聚合物生产的工艺及其所采用设备的一般知识在许多教学参考书中均已介绍^[54, 72, 86, 102]。

制取聚合物的工艺过程是各种各样的，因此有必要研究一下聚合过程的一般结构框图（图1-1），同时说明其任务和特点，这便是本节的基本内容。

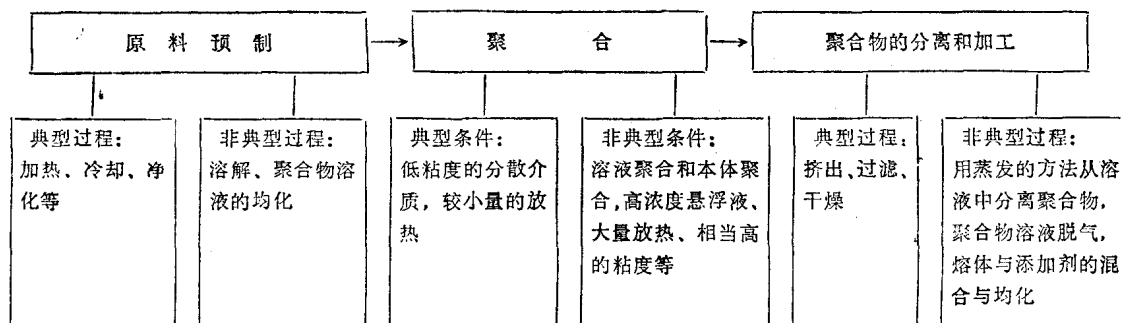


图1-1 聚合物制备过程的步骤框图及其各步的特点

聚合工艺过程的第一步是原料组分的预处理，其中包括各种组分的净化、加热、溶解以及各组分在聚合过程中的间断式或连续式的计量。如果在这一步没有特殊要求的话，则可以采用典型的热交换设备。而过程与设备的计算和模型化则可按通用的参考手册进行。

在一系列过程中，例如，在制取抗冲聚苯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、氯化聚乙烯、合成纤维时，橡胶和其他聚合物溶液的制备是工艺过程的重要阶段，这个阶段决定着最终产物的质

量。这一阶段是相当独特的，因为所得溶液的粘度可达到很高的数值 ($10 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)，此外，溶解过程还要加热或冷却。这一过程的复杂性在于扩散系数不大，且取决于聚合物的浓度、温度、分子量以及聚合物-溶剂系统的热力学性质等诸因素。在这种情况下，为了计算和选择技术上的解决办法，必须知道扩散系数（见第四章），并进行对流传质过程的分析。

溶解过程常用的基本工艺设备是带机械搅拌的设备。然而为了强化溶解过程，还必须使用具有强化流体动力学状态的设备，例如旋转式、螺旋式混合器等^[66]。为加热和冷却聚合物溶液，常利用带搅拌的设备、列管式和平板式热交换器。

工艺过程的第二步是聚合过程。依据过程进行的方式所作的聚合过程的分类及其简要说明见表1-1。

表1-1 聚合过程的分类与说明

聚合方法	反应介质	过程的简要说明
溶液聚合或本体聚合，聚合物良好地溶解在单体或溶剂中	聚合物溶于单体或溶剂中的溶液；聚合物浓度可达90~95%，溶液粘度可达 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$	聚合物纯度高。对热塑性塑料来说，在聚合过程的最终阶段可获得聚合物的熔体。高粘度造成移热困难，传热与传质可能影响总的反应速度。设备器壁，特别是分界面附近，可能有聚合物粘附
溶液或本体聚合，聚合物不溶于单体或溶剂中	溶剂(单体)中的固体或部份溶胀聚合物的高浓度悬浮液；固相浓度可达50%，悬浮液粘度可达 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$	聚合物纯度高。移热条件良好，要求有挤出和干燥设备。固体聚合物，特别是溶胀的聚合物可能粘附在反应器壁上。聚合物造粒阶段需用复杂的设备，并消耗较多的能量
气相聚合	气-固态(聚合物颗粒)系统；固相浓度可达20%	聚合物纯度高。不需要挤出和干燥。移热困难，聚合物的造粒需要复杂的设备
单体-水相系统中的悬浮聚合	过程的初始阶段是粗分散的乳液，过程的最终阶段是悬浮液；分散相浓度达60% (体)	聚合物易被乳化剂和乳化剂的稳定剂所污染。过程要求洗涤，挤出和干燥。移热条件良好，聚合物可能粘附在设备器壁上。适于采用间歇过程。聚合物造粒设备复杂，消耗能量大
乳液聚合	过程的初始阶段是粗分散的乳液，过程的最终阶段是细分散的乳液，其颗粒尺寸为 $0.5 \sim 0.3 \mu\text{m}$	移热条件良好。聚合物易被乳化剂污染，也可能为电介质所污染。聚合物的洗涤和分离系统复杂，水需净化。聚合物造粒设备复杂，消耗能大

选择反应器的类型时，由于大量放热（高达 4 MJ/kg ），因此对于每一个具体过程来说，传热与传质过程具有决定性意义。特别在反应介质的粘度达到很高的数值 ($10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 的情况下，进而还是与浓度、聚合物类型（见第三章）、溶剂、分子量等因素有关。此外，对热状态的维持通常提出较高的要求。聚合工艺过程和设备的模型化和研究的复杂性，通常在于必须制成一定牌号的产品。这就是说，所选设备应在相当宽的操作范围内具有一定的生产能力。

在单体转化成聚合物时，物质和热量的传递过程具有多个阶段：单体溶解，单体向活性中心转移，生成的聚合物返回到溶液或者聚合物固体颗粒的生长，局部和全容积的放热以及从系统中移出热量。这里，在深度转化条件下，聚合过程的各种特性均可显示^[41]，例如凝胶效应等；由于高粘度、聚合物在设备器壁上粘附形成滞流区等原因，会造成排热困难。

因此，分析聚合过程时，最重要的就是对分子水平的传递过程（见第五章）和整个反应器的对流传热与传质过程作出理论和实践的全面了解^[52, 93, 94]。

在制备聚合材料的工艺过程中，可采用多种类型的反应器，诸如管式、直流式、

式、带机械搅拌的釜式、鼓泡塔式、沸腾床式（用于烯烃气相聚合过程^[83]）等。反应器类型的选择取决于过程的动力学条件和从反应区移热的特性。为了维持特定的恒温状态，可采用各种不同的移热方式，例如利用单体或溶剂的蒸发，经过外置热交换装置的反应母液循环等方法^[10,95]。

在某些情况下，当聚合反应在低粘度介质中进行小吨位聚合物的生产时，可采用装有搅拌装置的标准结构的设备作为聚合釜。此类设备中的传热与传质问题，在一些专论和专业参考书中已有论述^[35,95,96]。

然而，即便在低粘度介质情况下，要想在装有搅拌装置的设备上使过程达到高的生产能力，也需要强化和优化搅拌与热交换条件。因此，就必须制定出系统的方法来计算复杂流体力学条件下的热交换，并确切说明悬浮液固相浓度、非牛顿性质、内热源和溶剂蒸发等的影响。

工艺过程的下一步是聚合物的初步加工。悬浮聚合时，通常必须进行聚合物洗涤，催化剂与稳定剂的抽提和分解，继而是聚合物的挤出与干燥脱水或脱溶剂。虽然，聚合物的干燥过程具有许多特点，而这些特点又与聚合物在溶剂介质中的溶胀、聚合物颗粒的形态和性质、需保证的允许温度等因素有关，但传热与传质问题通常仍可根据化学工艺过程中所采用的通用方法来加以解决^[53,89]。

除聚合物系统加工的典型过程以外，在塑料和合成橡胶的工艺过程中，尚有一系列特殊的聚合物分离和初加工步骤，其简要的分类列于表1-2。

表1-2 聚合物系统特殊的分离与加工过程的分类

过 程	介 质	过程的简要说明
聚合物-溶剂系统(溶液)的蒸发分离	溶液-溶剂蒸气系统(单体);液相粘度 $10 \sim 10^4$ Pa/s	通常,过程在高于聚合物玻璃化温度的条件下进行。提高聚合物浓度时,溶剂的蒸气压下降
聚合物-溶剂系统(悬浮液)的蒸发分离	悬浮液-溶剂蒸气	过程通常是在水相介质中进行,并有清除溶剂和多孔或溶胀的聚合物颗粒的步骤,而表面活性物质的存在又常使过程复杂化
造粒前熔体的初步加工,即脱气、混合和着色	流动状态下加有液体或固体添加剂的熔体	添加剂在各种类型的混合器中的预分散和进一步均化。所供能量大部分转化为热能

聚合物制备工艺的特殊过程之一是采用经器壁供热或过热溶液的节流的办法，使易挥发组分蒸发，以实现聚合物-溶剂系统的分离。这一过程的特点是浓溶液上部的溶剂蒸气压降低，因此聚合物-溶剂系统的分离程度或者说剩余单体（溶剂）的含量主要取决于热力学条件。起决定作用的也可能是动力学条件，因为这些条件关系到溶剂向界面转移和气泡在聚合物熔体或溶液中的运动。

有时蒸发过程应有选择地实施（如蒸出溶剂中的某一组分）。在这种情况下，分离过程与有不挥发组分（聚合物）存在的精馏过程相近似，因为它很少改变气相和液相中挥发组分的平衡，但能大大改变液相的粘度。

非热塑性聚合物与溶剂分离时，其处理过程可在水相介质中进行^[113]。在此情况下，形成含有溶剂的聚合物颗粒，-水-溶剂和水的蒸气的三相系统。聚合物内溶剂的平衡含量，同样也取决于该单体在聚合物中溶解能力的热力学条件。然而，在流体动力学和热物理性质方面，这一过程与前述过程有本质上的区别。这是因为该过程是在低粘度介质中进行，为蒸发