

聚合反应工程

〔日〕 高分子学会 编
化学工业出版社



聚合反应工程

〔日〕 高分子学会编

王绍亭 龙复 何进章 译

王绍亭 校

· 化学工业出版社

内 容 提 要

本书系统地叙述了聚合反应工程的基本内容，重点包括三个方面：一、聚合反应动力学的工程分析，着重分析了聚合反应速度、聚合物分子量及其分布和反应装置、操作方式的关系等问题；二、聚合反应操作设计，分别讨论了分批、连续和半连续操作的设计；三、搅拌槽式、塔式、管式和特殊型式等聚合反应装置及典型聚合反应工艺的设计计算和讨论。

全书共分为五章。各章均列举了大量例题，有助于巩固基本原理和正确掌握设计计算方法。书末又按章附有许多习题，可供读者练习。

本书不仅可供高等院校高分子工程和化学工程专业师生阅读，对于从事高分子材料合成的生产、设计和科研等部门的工程技术人员及具有一定文化水平的工人也是一本很好的参考书。

高分子学会编

重合反应工学演习

培风馆，1974，东京

聚合反应工程

王绍亭 龙复 何进章 译

王绍亭 校

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787 × 1092¹/₃₂印张9⁵/₈字数207千字印数1—4,800

1982年11月北京第1版1982年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3413定价1.00元

执笔人一览表

井本立也

大岛荣次 东京大学工学部

久保田 宏* 东京工业大学资源化学研究所

小林樟次 千代田化工建设(株)

佐伯康治 日本ゼオン(株)

佐藤忠正* 明治大学工学部

原田 诚 京都大学原子能研究所

村上泰弘 九州大学工学部

山口兴治 宇部兴产(株)

(* 主編)

译 者 的 话

本书是从日本高分子学会编著《重合反应工学演习》译出的，译本书名简称为《聚合反应工程》。

翻译《重合反应工学演习》一书的想法，我们很早就有了，这是由于在我们所看过的“聚合反应工程”的出版物中，它是一本内容丰富理论密切联系实际的好书。本书通过大量的例题，对书中所阐述的基础理论作了详细的说明，这不仅对于基础理论本身的理解大有好处，而且对于了解如何将这些基础理论应用于工程实际方面也大有裨益。此外，本书对于各种聚合反应工艺的特点以及它们今后的发展动向也作了令人信服的论述，因此，这本书不仅可以作为大专院校有关专业的重要参考教材，而且对于在聚合反应工程领域中正在从事这方面工作的科研、设计、生产人员也是一本必不可少的参考资料。

1980年秋，久保田宏教授和培风馆的朋友们寄来了热情的来信和详尽的勘误表，对我们准确地译、校本书、帮助极大。他们认真负责和一丝不苟的精神是值得我们学习的。值本书的中文译本出版之际，我们特向久保田宏教授及培风馆的朋友们表示衷心的感谢。最后，谨祝中日两国人民之间的科技交流日益昌盛。

译 者
一九八一年 秋

序 言

“聚合反应工程”的确是令人听起来不习惯的一种措词。但是，它又是对占日本化学工业过半数的高分子化学工业制造过程中最重要的聚合反应，从工程的角度上加以考虑、分析，并且对其中必要的各个项目进行计算的一种学问，所以，就其本身的意义而言，可以说是一类颇为新颖的和重要的学科领域。

几年前，与高分子有联系的学者、技术人员、学生组成了高分子学会，在这个学会中，又诞生了“聚合反应工程委员会”^①（现在改称为“反应工程分科会”^②）。这个分科会当然是为了对上述聚合反应工程彼此进行相互学习，并以此为趣旨的一个学会，但是，在分科会的各种活动中，也形成了想要写这本书的构思。然而，单就聚合反应工程而言，其内容就牵涉到非常广泛的范围，所以本书只能由几名委员分工执笔共同写成。在此之前，相互间的联系，重新改写重复的部分与补写遗漏的地方，花费了大量的时间。如果没有出版社培风馆的善意和忍耐，本书或许不能问世也未可知。

以上说了一些本末颠倒的话。一般而言，所谓工程，如果不亲自试着进行计算，是很难掌握它的。因此，即使仍然编写了同样的用来学习聚合反应工程的书，但却采用了以计算为中心的“演习”这样的标题。然而，虽然称为“演习”，

① 原文为“重合反应工学委员会”——译者。

② 原文为“反应工学分科会”——译者。

但在目前，还很少有其它“聚合反应工程”成书的情况下，由此出发来编写这本书时，如果仅仅是罗列例题与习题，那么，这本书当然就会变成什么事情也说不明白的东西。所以这本书还是以解说作为主要内容，我们在这方面花费了很大篇幅。

除上述外，还有一个重要目标，就是尽可能使本书变成容易读的书。如果具有高中毕业以上程度的知识，就可以阅读本书，并针对本书的内容进行计算。由做好实际工作的情况来看，总的来说，是否会有人认为本书并非是这样的东西呢？坦率地说，这一点是令人有些不安的。

总之，具体地说，我们之所以编写这本书，还是希望大学里与化学有联系的学生、高中程度以上的毕业生中参与和高分子有联系的技术工作人员能够利用它，我们想本书可能有很多各色各样不完备和离开本书目的的地方，如果针对这些问题能够不客气地给予批评的话，我们则感到十分荣幸。此外，我们也想获得机会对本书逐次修订下去。

此外，如上所述，我们也给培风馆的各位添了很多麻烦，尽管如此，他们还是给予我们很多温暖的关怀，在此，应该衷心地向他们致以敬礼。

执笔人共书

1974年盛夏

主要符号表

A	面积
A_l	反应层单位长度的传热面积
b	桨叶宽度
[C]	催化剂浓度
c_p	比热
$\overline{c_p}$	平均比热
day	日
D	扩散系数
D_l	有代表性(定性)的长度, 管径
D_t	槽径
d	桨叶直径
d_p	液滴直径, 聚合物粒子直径
E	活化能
E(θ)	停留时间分布函数
F_v	体积流量
F_r	弗鲁德数 (= N^2d/g)
F_n(j)	总数基聚合度分布函数
F_w(j)	总重基聚合度分布函数
f₀(j)	瞬间数基聚合度分布函数
f_w(j)	瞬间重基聚合度分布函数
f	摩擦系数, 引发剂效率
f_c	污垢系数
g	重力加速度
g_c	重力换算系数

- H_j 夹套高度
 H_0 液层深度
 h 对流传热系数
 h_j 搅拌槽槽壁一侧的对流传热系数
 h_c 搅拌槽冷却管一侧的对流传热系数
 $[I]$ 引发剂浓度
 j 单体的分子数
 k 反应速度常数 (总)
 k_d 引发剂分解反应速度常数
 k_t 链转移反应速度常数
 k_i 链引发反应速度常数
 k_p 链增长反应速度常数
 k_t 链终止反应速度常数
 L 装置的长度, 管长
 l 长度方向上的距离, 厚度
min 分
 M_m 单体的分子量
 $[M]$ 单体的浓度
 $[M_j]$ 缩聚系统中的 j 聚体浓度
 $[M_t]$ 缩聚系统中的总的分子浓度 $\left(= \sum_{j=1}^{\infty} [M_j] \right)$
 N 转速
 N_A 阿伏伽德罗数
 N_j j 聚体数
 N_p 功率数 $(= P g_e / \rho N^3 d^5)$
 N_p 聚合物粒子数
 N_u 努赛尔特数 $(= h D_L / \lambda)$
 n 段数, 级数
 \bar{n} 聚合物粒子内的自由基数

- n_p 叶片个数
 P 功率
 ΔP 压强差
 P_v 单位体积所消耗的功率
 Pe 彼克列数 ($= D_L \bar{v} c_p \rho / \lambda$)
 Pr 普兰德数 ($= c_p \mu / \lambda$)
 $[P]$ 聚合物的浓度, 单位体积中的全部聚合物的分子数
 $[P^*]$ 全部活性链的浓度
 $[P_j^*]$ 活性 j 聚体聚合物的浓度
 $[P_j]$ 非活性 j 聚体聚合物的浓度
 \bar{P}_n 总数均聚合度
 \bar{P}_v 总粘均聚合度
 \bar{P}_w 总重均聚合度
 \bar{P}_z 总 z 均聚合度
 \bar{p}_n 瞬间数均聚合度
 \bar{p}_v 瞬间粘均聚合度
 \bar{p}_w 瞬间重均聚合度
 \bar{p}_z 瞬间 z 均聚合度
 Q 反应热, 消耗一克分子聚合物的发热量
 q 热通量 (又名热负荷、热流强度)
 q_a 搅拌发热量
 q_c 除热量
 q_r 反应发热量
 R 气体常数, 半径
 Re 雷诺准数 ($= D_L \bar{v} \rho / \mu$)
 r 径向距离
 $\Gamma_M, \Gamma_P, \Gamma_{P_j}$ 分别为以单体 M 、聚合物 P 、 j 聚体聚合物 P_j 为考察对象时的反应速度; 单位时间、单位体积的 M 、 P 、 P_j 的增加分子数

- r_i 链引发反应速度
 r_p 链增长反应速度
 r_t 链终止反应速度
 S 截面积
 Sc 施密特数 ($=\mu/\rho D$)
 ec 秒
 $[S]$ 乳化剂浓度
 T 绝对温度
 t 吨
 t 温度
 t_G 热溶剂温度
 U 总传热系数
 u 流体的线速度
 V 体积
 v 速度
 \bar{v} 平均速度
 v_x 轴向速度
 v_θ 径向速度
 W 质量流量
 We 韦伯数 ($=\rho N^2 d^3/\sigma$)
 x 聚合率 (即聚合转化率)
 x_G 共聚合反应的聚合率
 x' 缩聚反应的反应程度
 Y_A 共聚合反应中成分 A 的总平均组成
 $[Y]$ 溶剂或调节剂的浓度
 y_A 共聚合反应中成分 A 的瞬间平均组成
 y_r 年
 z 分子百分数
 $\dot{\gamma}$ 剪切速度

- δ 边界层厚度
- θ 时间
- θ_M 混合时间
- θ_P 桨叶叶片倾斜角度
- $\bar{\theta}$ 平均停留时间
- λ 导热系数
- μ 粘度
- ν 运动粘度或链长
- ρ 密度
- σ 界面张力
- τ 剪应力
- ω 角速度

下标

- b** 流体主体
- c** 冷介质（冷却管）一侧
- i** 段数，组数（ $i = 1, 2, 3, \dots$ ）
- j** j 聚体
- w** 壁面
- 0** 初值

目 录

第一章 聚合反应工程	1
1.1 高分子化学工业	1
1.2 聚合反应工程的必要性	2
1.3 聚合反应工程的内容	4
第二章 聚合反应速度的工程分析	7
2.1 反应速度模型	7
2.1.1 聚合反应的分类与特点	7
2.1.2 连锁聚合反应速度	13
2.1.3 逐步聚合反应速度	22
2.1.4 反应速度与反应操作	23
2.2 聚合度及其分布	28
2.2.1 聚合度分布与平均聚合度	28
2.2.2 连锁聚合反应系统的瞬间聚合度与反应机理	38
2.2.3 连锁聚合反应系统的瞬间聚合度与总聚合度	47
2.2.4 不能规定瞬间聚合度系统的聚合度	51
2.2.5 共聚体的组成	60
2.3 反应速度的分析	65
2.3.1 反应速度的实测	65
2.3.2 反应速度表达式的确定	71
2.3.3 速度常数值的确定	76
2.3.4 聚合度的知识	81
2.4 析出聚合系统的速度	89
2.4.1 析出聚合系统的概念	89
2.4.2 析出聚合系统的反应速度	90

2.4.3	聚合物粒子的形成	98
第三章	聚合反应操作的设计	104
3.1	间歇操作的设计	104
3.1.1	间歇操作的温度条件	104
3.1.2	聚合率与聚合度	109
3.1.3	半连续操作	116
3.2	连续操作的设计	121
3.2.1	连续操作装置内的流动状况	121
3.2.2	均相流反应操作的设计	124
3.2.3	分散流反应操作的设计	133
3.3	操作的稳定性	142
3.3.1	CSTR的热稳定性	142
3.3.2	CSTR的浓度稳定性	147
3.3.3	热的安全措施	148
3.4	最优化的问题	150
3.4.1	间歇操作的最优化	150
3.4.2	连续操作的最优化	154
第四章	聚合反应装置	158
4.1	聚合工艺与反应装置	158
4.1.1	各种聚合工艺的特征	160
4.1.2	聚苯乙烯的工业聚合反应装置	164
4.1.3	聚合反应装置的种类	168
4.2	聚合反应装置的工程分析	176
4.2.1	工程分析的基础事项	177
4.2.2	与工程分析有关的无因次数群的种类和意义	185
4.3	工程分析的具体事项	194
4.3.1	搅拌槽式反应装置	194
4.3.2	塔式聚合反应装置	209
4.3.3	特殊型聚合反应装置	212

第五章 聚合反应工艺的设计	216
5.1 聚合反应工艺构成的基本考虑方法	216
5.1.1 聚合工艺设计中工艺的分类	216
5.1.2 聚合方法选择的必然性	217
5.1.3 聚合工艺设计中聚合装置选择的考虑方法	221
5.2 工艺设计的考虑方法	225
5.2.1 工艺设计前的工作顺序	225
5.2.2 工艺构成方面的各种问题	228
5.3 聚合工艺设计的具体化	236
5.3.1 工艺概要	237
5.3.2 聚合反应工序的设计	243
5.3.3 聚合槽辅助装置的设计	258
5.3.4 后处理工序的设计	263
5.3.5 贮槽及中间槽的设计	272
5.3.6 经济评价	275
习题	280
引用文献	290

第一章 聚合反应工程

1.1 高分子化学工业

首先参见表1.1。该表列举了1972年日本化学工业产值及其细目。当然，如果化学工业的范围和分类方法一改变，

表 1.1 日本1972年化学工业的产值^{(1)(a)}(单位：百万日元)

产 品	产 值	百分比	产 品	产 值	百分比
化学肥料	202527	5.75	环状中间体、及合	347163	9.86
氨的衍生物	23296	0.66	成染料		
碳化钙	20696	0.59	有机药品	470121	13.35
钠工业药品	137455	3.90	塑料	946093	26.87
高压气体	102867	2.92	合成橡胶	132301	3.76
无机药品、颜料及 催化剂	272410	7.74	照相感光材料	119781	3.40
硫酸	35796	1.02	油脂制品及表面活 性剂	244667	6.95
石灰及轻质碳酸钙	54323	1.54	涂料	211588	6.01
火药类	20033	0.57	印刷油墨	56761	1.61
石油系芳烃族及煤 焦油制品	123760	3.51	总 计	3521626	100

a) 本表中未包含氨、煤焦油、粗苯、乙烯、丙烯、粗重质碳酸钠、硅树脂

也还会变成与上表不同的另一个表。但是无论如何，在此表中，如果选择高分子化学工业制品时，则有塑料、合成橡胶、涂料、印刷油墨这4种高分子物质。除此之外，也许还有应该列入高分子化学工业中的产品，但却列入其它项目中了。

假如我们不计入这些产品，姑且取上述4种高分子物质来看一看它们的产值总和时，也有1.3兆多日元，如果转换成百分比，则占38.2%。由此可知：高分子化学工业在化学工业中，是占有如何压倒分量的比重。

但是，上述的这点论述还是不够的，高分子化学工业中，当然应该包括合成纤维工业在内。也还是在1972年，日本的合成纤维公司卖出的总金额，据说大致为1.37兆日元（包括人造丝在内）。如果将其考虑为产值，并与前述的数字相加，那么，高分子工业的产值则为2.7兆日元左右，如果取百分比时，实际上达到了56%，这就是说，与化学有关的工业，其产值的一半以上为高分子化学工业所占有，的确是令人吃惊的。但是，关于这一点，也并非不能想象，在著者工作的大学内，应用化学科的毕业生中，从事与高分子有关工作的人，也是过半数。

此外，还想说明的是，化学工业是一种奇妙的工业，某一工厂的制品可以直接作为另一工厂的原料，因此，表1.1中所列出的统计数字，或者如上所述，将合成纤维也加算在内的计算方法，严格来说是否正确，还不十分清楚。

1.2 聚合反应工程的必要性

如上所述的如此庞大的高分子化学工业，其主要内容，用最简单的话来说，就是由原料单体制造聚合物，然后对其进一步加工。将单体转变成为聚合物的反应称为聚合反应，这个聚合反应是高分子制造中的关键所在。

针对上述聚合反应，在分子化学领域中，到现在为止，已经进行了十分详尽的研究，因此，利用这些研究成果来进行工业生产，到目前为止，已经开始进行。但是尽管如