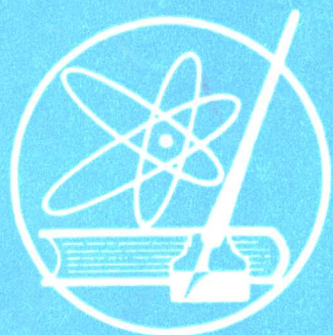


聚合过程及设备



高等学校试用教材

聚合过程及设备

南京化工学院等合编
计其达 主编

化学工业出版社

Q316.3

化学工业出版社

社

高等学校试用教材

聚合过程及设备

南京化工学院等合编

计其达 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字039号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合过程及设备 / 计其达主编. — 北京: 化学工业出版社, 1981.5 (1998.5重印)

高等学校试用教材

ISBN 7-5025-0410-9

I. 聚… II. 计… III. ①高聚物-聚合过程-高等学校-教材②聚合过程-化工设备-高等学校-教材 IV. TQ316.3

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第03147号

高等学校试用教材

聚合过程及设备

南京化工学院等合编

计其达 主编

责任编辑: 刘师学

封面设计: 郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市朝阳区东华印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本787×1092毫米1/16 印张12¹/₂ 字数307千字

1981年5月第1版 1998年5月北京第9次印刷

印数: 24391—26390

ISBN 7-5025-0410-9/G·68

定 价: 13.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

内 容 提 要

本书分为绪论，非牛顿流体的流动和传热，化学反应工程基础，聚合过程的动力学分析，搅拌聚合釜（一），搅拌聚合釜（二），管式聚合反应器和塔式聚合反应器七章。重点讨论聚合反应器的特性和设计方法，以使聚合反应器的形式结构、尺寸和操作条件能够满足聚合过程的要求。第一、五、六章由南京化工学院计其达同志执笔，第二章由天津大学龙复同志执笔，第三章由华南工学院谭作勤同志执笔，第四、七章由浙江大学雷道炎同志执笔。

全书由计其达同志主编，由浙江大学陈甘棠同志主审，上海化工学院陈敏恒同志参加审稿。

本书系高等学校高分子化工专业的试用教材，也可供从事高分子材料的生产、科研人员参考。

目 录

第一章 绪论	1
第二章 非牛顿流体的流动和传热	6
2-1 非牛顿流体概述	6
2-1-1 非牛顿流体的分类与特征	7
2-1-2 非牛顿流体流动特性应用实例	14
2-1-3 高聚物的剪切流动曲线与各种因素的关系	15
2-2 流变性的测量及有关数据处理	16
2-2-1 落球粘度计	17
2-2-2 旋转锥板粘度计	17
2-2-3 旋转圆筒粘度计	18
2-2-4 毛细管挤出流变仪及其它	20
2-3 非牛顿流体的流动	22
2-3-1 非依时性非牛顿流体在管中流动的分析与计算	22
2-3-2 高粘度流体输送机械——高粘度泵	34
2-4 非牛顿流体的传热	38
2-4-1 层流传热	38
2-4-2 湍流传热	41
第三章 化学反应工程基础	44
3-1 流动体系及反应器的流动模型	44
3-1-1 反应器的分类	44
3-1-2 反应器内流体的流动与混合	46
3-1-3 反应器的流动模型	48
3-2 理想反应器的设计	49
3-2-1 反应器计算的基本原理	49
3-2-2 搅拌釜式反应器	50
3-2-3 平推流反应器	54
3-2-4 多级串联理想混合釜式反应器	55
3-3 连续流动反应器的停留时间分布	59
3-3-1 停留时间分布	59
3-3-2 停留时间分布的测定	61
3-3-3 停留时间分布的分析	62
3-3-4 连续流动反应器的停留时间分布	65
3-4 流动与混合对化学反应的影响	69
3-4-1 返混对化学反应的影响	69
3-4-2 微观混合和宏观混合对化学反应的影响	72

第四章 聚合过程的动力学分析	79
4-1 概述	79
4-1-1 分子量和分子量分布	79
4-1-2 聚合反应的类型	80
4-2 自由基均聚反应	81
4-2-1 反应动力学基础	81
4-2-2 不同形式反应器中的操作解析	86
4-3 自由基共聚合	90
4-4 离子型溶液聚合	92
4-4-1 反应动力学基础	92
4-4-2 不同形式反应器中的操作分析	95
4-5 缩聚反应	100
4-6 结语	104
第五章 搅拌聚合釜 (一)	106
5-1 搅拌釜在高聚物生产中的作用	106
5-2 搅拌釜的结构, 搅拌器的作用	106
5-3 搅拌釜内液体的流动状况	107
5-3-1 两种典型的流况	108
5-3-2 搅拌作用下的湍流及剪切流动	108
5-3-3 搅拌的几种过程效果, 宏观流动及微观流动对过程效果所起的作用	109
5-3-4 搅拌可能产生的漩涡, 漩涡的消除	109
5-3-5 搅拌雷诺数, 搅拌雷诺数与搅拌器特性和行为的关系	110
5-4 描述流体运动的奈维尔-斯托克斯方程, 搅拌过程的因次分析	111
5-4-1 奈维尔-斯托克斯方程的推导	111
5-4-2 搅拌过程的因次分析	113
5-5 搅拌过程的压力分布和速度分布, 搅拌器的功率和转速	115
5-5-1 压力分布和搅拌器的功率	115
5-5-2 搅拌器的泵送能力和转速	121
5-6 搅拌过程的混合时间	126
5-7 搅拌器设计的步骤, 设计的最佳化	128
5-8 “混合和搅动”类型的聚合釜的搅拌器的设计	129
5-8-1 搅拌任务的“尺度”和“难度”, 搅拌强烈程度的级别	129
5-8-2 设计计算的步骤	130
5-8-3 用于高粘度流体的搅拌器的设计	133
5-9 “悬浮”类型的聚合釜的搅拌器的设计	135
5-9-1 悬浮聚合中分散相的形成及稳定	135
5-9-2 搅拌任务的“尺度”和“难度”, 搅拌强烈程度的级别	138
5-9-3 设计计算的步骤	138
5-10 搅拌聚合釜的放大	141
5-10-1 搅拌釜放大的一些理论问题	141

5-10-2 不同情况下搅拌器转速的放大	142
5-11 高聚物生产中设计搅拌装置的参考标准	144
第六章 搅拌聚合釜 (二)	146
6-1 聚合过程的传热问题	146
6-2 搅拌聚合釜的几种传热方式	147
6-3 搅拌釜夹套传热的工程分析	148
6-4 搅拌聚合釜的几种加热和冷却方法	149
6-5 搅拌聚合釜的传热计算	152
6-6 搅拌的分散作用和传质过程	157
6-6-1 搅拌容器中的分散过程	157
6-6-2 分散体系的传质过程	160
6-7 搅拌聚合釜的设计	161
6-8 搅拌聚合釜的稳定性	169
6-8-1 热稳定性	169
6-8-2 连续搅拌釜的浓度稳定性	170
6-9 搅拌聚合釜的操作及控制	170
6-10 聚合釜生产能力的标定	172
第七章 管式聚合反应器和塔式聚合反应器	175
7-1 管式聚合反应器	175
7-1-1 应用实例	175
7-1-2 管式聚合反应器的分析	176
7-2 塔式聚合反应器	180
7-2-1 苯乙烯连续本体聚合	180
7-2-2 己内酰胺水解开环聚合	182
7-3 特殊形式的聚合反应器	187

第一章 绪 论

《聚合过程及设备》是高分子化工专业的一门专业课。这门课程主要是针对聚合过程，讨论聚合反应器的特性和设计方法，以使聚合反应器的形式、结构、尺寸和操作条件能够满足聚合过程的要求。

当前常用的聚合反应器，从形式来看，有釜式、管式、塔式以及其他各种形式。再就釜式反应器来看，有的长径比大，有的长径比小；有的采用推进器式或透平（蜗轮）式搅拌器，有的采用锚式或螺带式搅拌器；再从操作方式来看，有分批（间歇）操作，有连续操作。这些差别主要是由各种聚合过程的特点所决定的。当然，对于某一聚合过程并非仅能采用一种形式的反应器和一种操作方式，毫无选择余地；但是，也不能不加分析任意地选择聚合反应器的形式和操作方式，而应当从聚合反应的动力学的特性出发，从进行聚合反应所不可缺少的，对聚合反应有重大影响的流体流动、传热、传质过程的要求出发，对聚合反应器进行选择和设计。本课程准备为分析和解决这些问题，提供一些必要的理论基础和方法。

化学反应器当然主要是用来进行化学反应的设备。但应当注意到，流体流动、传质、传热等物理过程对化学反应器的影响，因为，这些过程也都是在反应器中进行的。如果不考虑压力，或者压力保持恒定，则和化学反应动力学直接相关的三个重要的物理量：温度、浓度和时间。也就是说，反应器内的温度分布、浓度分布和停留时间分布，对化学反应起着决定性的作用。研究反应器，就是要针对一定的化学反应，通过对温度、浓度和停留时间的控制，来提高反应的产率和产品的质量。在反应器内部和外围的传热方式一定时，对温度、浓度、停留时间的控制主要是通过对“混合过程”的控制来实现的。从分子尺度来看化学反应，两个分子能够起化学反应的先决条件是要能够相互碰撞，因此显然物料的混合状况对化学反应有直接影响。所以按“混合程度”来分析和区分反应器，是比较能够接触到反应器的本质的。以往人们常按反应体系的相态（如气-固相反应器，气-液相反应器等），或者按反应器的形状（如釜式，管式）来区分反应器，虽然在一定程度上对考虑反应器的结构等问题也有指导意义，但还没有接触到问题的本质。要从本质上对聚合过程和聚合反应器进行分析和设计，必须把混合、传质、传热等物理过程和聚合反应这一化学过程统一起来进行研究。也只有这样，才能把聚合物化学的研究成果放大到工业生产所需要的规模，这是从事工程科学研究需要解决的重要任务。

“聚合过程”是高聚物生产区别于其他化工生产最关键的一步。聚合过程把“小分子”变成“大分子”，使产品具有小分子所不具备的“可塑”、“成纤”、“成膜”、“高弹”等一些特性，使这些产品可用作塑料、纤维、橡胶、涂料以及其他一些用途。因此，聚合过程是高聚物生产过程的中心环节。

聚合反应是一类特殊的化学反应。聚合过程是一个随机过程。例如在乙烯基化合物的自由基聚合过程中，单体分子逐个加到引发剂自由基上，形成聚合物分子的长链，引发剂自由基可能在聚合开始的瞬间生成，或者在聚合过程中间生成和消失。链终止和链转移反应也影响生成的聚合物分子的数目和长度。因此整个聚合过程就生成了大小不等的许多分子，形成了所谓分子量分布。对于共聚物来说，还有一个组成分布的问题。分子量分布和组成分

布是研究聚合反应工程后要解决的两个重要参数。为了得到分子量分布(或者还有组成分布)比较适当的产品,不仅要了解聚合反应的动力学机理,还要求从物料的流动、传热和传质等方面对聚合过程进行控制。聚合反应有不少是强烈的放热反应,由于反应器设计不当(如传热面不够大)或控制不当,导致温度急剧上升或发生爆聚现象,会造成生产事故,这就涉及到反应器的稳定性问题。这一类问题的解决是本门课的主要任务。

从学科来说,本门课属于《聚合反应工程学》的范围,聚合反应工程学是化学反应工程的一个分支。化学反应工程学是研究和设计化学反应器的一门工程技术科学。它的任务是研究化学反应器中发生的物理过程和化学过程,研究反应器的结构和操作方式对这些过程的影响,从而使反应器的设计和操作达到最佳化,并力求在掌握过程模型的基础上,做好放大工作。它的理论基础是“三传一反”,即“动量传递”,“热量传递”,“质量传递”,和“化学反应动力学”。

“化学反应工程”是化学工程区别于其他工程科学的重要标志,是发展和提高化学工程的中心环节。研究和掌握化学反应工程理论,就抓住了发展化学工业的主要矛盾。这是从两个方面来看的:第一,化学反应是化工生产中最活跃的因素;第二,当前化学反应工程的理论水平还很低,和生产发展的需要还很不适应。聚合反应又是比一般化学反应远为复杂的反应,因此在聚合反应工程的研究中遇到的困难也会更多。

下面谈谈反应工程学及聚合反应工程学的历史概况。

早在1908年,朗格缪尔(Langmuir)就探讨了“轴向弥散柱塞流模型”,研究物料浓度的变化速率和分子扩散、对流扩散以及由化学反应引起的浓度变化之间的关系。这可能是最早的化学反应工程方面的文献。但一直到1957年,在欧洲召开首届化学反应工程讨论会时才明确提出“化学反应工程”这个概念。1960年召开了第二届地区性的化学反应工程讨论会,霍夫梯泽尔(Hoftyzer)及茨凡脱林(Zweitering)在会上发表了第一篇聚合化学反应方面的论文。1970年召开第一届国际化学反应工程会议,专门安排了讨论聚合反应工程的时间。这样看来,反应工程,尤其是聚合反应工程,是一门相当年轻的学科。

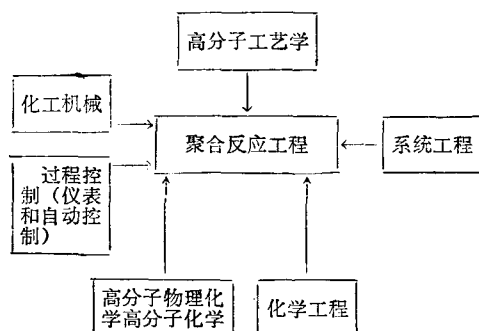
邓拜(K. G. Denbigh)在1944年发表论文,讨论了化学反应的类型和反应器类型之间的关系。1947年又发表论文,进一步讨论聚合反应类型和聚合反应器类型之间的关系,着重讨论了两个方面:(1)分批过程改为连续过程,对聚合产物分子量分布的影响,(2)实验室中采用连续反应研究聚合反应动力学可能得到的益处。这篇论文在今天读来仍然是有启发性的。1970年,辛那尔(R. Shinnar)及卡茨(S. Katz)在第一届国际化学反应工程讨论会上,较全面地讨论了聚合反应动力学和聚合反应器设计方面的一些问题,这篇文章后来又被收录入1972年出版的“化学进展丛书”《化学反应工程》一书中,这篇文章反映了聚合反应工程近年来达到的水平和存在的问题。1977年出版的《化学反应器理论》(Chemical Reactor Theory)一书中,雷(W. H. Ray)及劳伦斯(R. L. Laurence)写了“聚合反应工程”一章,提出了这个学科领域的主要内容,并呼吁教育界重视,开设课程,以适应日益发展的高分子化学工业的需要。

我国高校设置高分子化工专业已有二十多年的历史,但过去大多仅开设专业理论基础课及工艺学课程,未曾开出设备课程。“聚合过程及设备”一课可以认为是学习聚合反应工程学的开端。

我国一些高校及研究机构,六十年代以来对聚合反应工程的研究也有所开展,如某些聚合反应体系的反应器的研究和设计,某种聚合反应器的放大等等,但还远远落后于生产发展

的需要。

研究聚合反应工程必须具有一定的理论基础和工程知识。聚合反应工程和其他学科的关系大体上可以用下图示意。



高分子化学和高分子物理化学提供高分子合成及聚合过程热力学和动力学的理论基础；化学工程提供“三传一反”的工程学基础；化工机械及过程控制提供有关化工机械设备和操作控制的知识；系统工程则为聚合过程的最佳化提供必要的知识和方法；高分子工艺学则从高聚物生产的全局对聚合过程提出要求。掌握了这些必要的基础理论和工程知识，才可能对聚合过程和聚合反应器进行正确的分析，作出比较妥善的设计。

下面进一步分析一下反应器的设计问题，并将一般反应器和聚合反应器的研究和设计问题作一比较。

设计反应器，一般首先要获得一些必要的资料，循序做好下面的工作。

1. 产品的质量规格，规格容许的波动范围。
2. 要求达到的反应转化率和产物产率。
3. 建立化学反应的工程动力学模型。借助于模型，可以预测过程参数（温度，进料浓度，进料流量等）对产品的产率和质量的影响。
4. 掌握混合程度对化学反应的影响的知识，对反应器的流动模型进行分析和判断，以选择适当的反应器型式。
5. 求出设计和操作的最佳化条件。
6. 设计保证达到规定要求的控制方针。

以上是指一般反应器而言，对于聚合反应器的研究和设计情况则更要复杂，其原因如下。

1. 有的聚合反应的反应速率很高，不便于取样分析做化学动力学研究。
2. 聚合过程的反应步骤很多，有时是多达数千的“连串”反应，对于每一步反应都可以列出一个微分方程式，在数学上处理起来非常困难，因此常常作一些假设，例如假设“链增长”的速率常数与链长无关，假设“增长速率常数”与“终止速率常数”的比值在整个反应阶段是常数，这样可以简化动力学方程式。但是实际上聚合反应的一些动力学常数，不仅是温度的函数，同时也与聚合度，分子的构形，以及反应体系的状态等有关。这些问题也增加了研究工作中的困难。

3. 沉淀聚合、乳液聚合这样一些非均相聚合反应，有所谓“核心化”现象，这方面类似结晶过程。核心化现象对浓度分布敏感，是一个高度非线性现象。核心化现象影响体系中粒子的大小，对聚合的动力学过程也会有影响。

4. 聚合反应的产物——聚合物，不象小分子产物那样可以提纯。不象小分子产物可以

提出纯度那样的质量要求。一般以平均分子量和分子量分布作为控制聚合物加工性能和材料性能的参数,但平均分子量和分子量分布并不能完全和准确地反映聚合物的质量。因此可以说,在如何通过聚合反应器的设计来控制聚合产物的质量方面,还没有建立起明确的关系,还有许多工作要做。

5. 聚合反应一般对温度敏感,聚合反应又往往有大量的热效应,因此在聚合反应器的设计中对于传热以及温度的控制问题,需要特别注意。

6. 本体聚合、溶液聚合这样一些体系,随着聚合转化率的提高,体系的粘度愈来愈大。在其他聚合方法(如悬浮聚合)的某一阶段,也会碰到高粘度的树脂粒子。“高粘度”和“非牛顿流体”这个问题,对流体流动、混合、传热、传质都有不利影响,对温度分布、浓度分布、停留时间分布的控制也必然增加了困难。并且高粘度的树脂还会在聚合反应器内造成“挂胶”“结垢”等问题。在设计聚合反应器时如何处理这些问题,也应加以考虑。

7. 参与聚合反应的物料要求具有高纯度,因此在设计中也必须注意聚合设备材质的选择。

当前整个化学工程的发展水平,据霍根(O. L. Hougen)估计,在相当程度上还停留在技艺的水平上,还谈不上是科学。在聚合反应工程方面,情况恐怕还要差得多。据报道,国外有的公司已经掌握了某一聚合物聚合过程的数学模型,例如杜邦公司,有聚丙烯酸酯溶液聚合的数学模型,可用以预测聚合过程的结果,如聚合反应周期所需要的时间,高峰放热的情况,产品的分子量和分子量分布等,可以为生产一定性能的聚合物规定过程的条件。但是这些模型用于预测分子量,结果并不理想,好的情况,误差为 $\pm 10\%$,有时误差达两倍。当前聚合反应器的设计主要还是依靠放大技术。

本教材分设“非牛顿流体的流动和传热”,“化学反应工程基础”,“聚合过程的动力学分析”,“搅拌聚合釜(一)”,“搅拌聚合釜(二)”,“管式聚合反应器和塔式聚合反应器”等章。在聚合过程中经常要处理的是高粘度的或者说高稠度的非牛顿流体。非牛顿流体在流动、传热、传质等过程中具有与牛顿流体不同的特点,这些特点对聚合过程有重要影响。要掌握聚合过程,对这些特点应该有所了解,同时还要熟悉流动、混合、传热等过程的计算方法。第二章“非牛顿流体的流动和传热”,尽量结合高聚物的实际,对典型的非牛顿流体的性质,流变性的测量方法,流动过程和传热过程的计算方法等进行介绍和讨论。

第三章“化学反应工程基础”主要介绍关于化学反应器的流动模型的一些基本知识。限于篇幅不可能讨论得很详尽,只要求读者掌握一些基本概念,如物料在反应器中的混合程度,混合程度和化学反应的关系,连续流动反应器中返混现象的影响等。

第四章“聚合过程的动力学分析”是在动力学分析的基础上,着重讨论反应器的形式和操作方式对不同聚合机理的聚合产物的分子量分布的影响。为了讨论这些问题,有必要对聚合反应动力学和分子量分布等内容进行复习和作一些引伸。我们感到把反应器的流动模型和聚合反应的力学模型结合起来建立统一的聚合反应器的模型的内容纳入教材,在目前还有困难,但应该做到在学习三、四两章之后,能为正确选择和设计聚合反应器打下必要的基础。

用于聚合反应的反应器,80%以上采用搅拌釜,因此在本教材中将搅拌釜的设计作为重点加以介绍。第五章介绍搅拌釜的主要部件——搅拌器的设计方法。就搅拌器的设计来说,可以把聚合过程分为两类:均相聚合,要求搅拌器起混合和搅动作用;非均相聚合,要求搅拌器起分散和悬浮作用。在第五章中对这两类要求的搅拌器的设计分别作了介绍。

设计搅拌聚合釜,首先要分析和理解搅拌器的作用,才能够针对具体的聚合过程正确地

选择搅拌器的型式和进行设计。搅拌过程是一个流体动力过程,它的理论基础是流体动力学。本教材在讨论奈维尔-斯托克斯(Navier-stokes)方程的基础上,论述搅拌器的尺寸、转速和功率的设计计算方法。在此基础上进一步着重讨论了不同的聚合方法对搅拌过程提出的不同要求,使在设计这些搅拌聚合釜时具有一定的理论分析基础。搅拌釜的设计,在数学模型化方面还缺乏可靠的通用模型,主要依靠相似放大的方法。搅拌体系的相似放大,有它特殊的规律性,例如,至少搅拌器的转速就不可能也不必按简单的几何比例(如大、小聚合釜的直径比)来放大。需要分析聚合过程对搅拌效果的特殊要求,才能合理地进行放大。

第六章讨论搅拌聚合釜的传热和传质过程。由于传热过程对聚合过程有重大影响,在设计搅拌聚合釜时对传热方式及传热面积必须作出可靠的设计。本章中就传热方式及传热的计算方法扼要地进行了讨论。分散过程、传质过程对聚合过程同样有影响,本章有一节着重讨论搅拌过程和分散过程、传质过程的关系,使读者在设计搅拌釜时能够把它们联系起来。在这一章中还举了一个例题来说明设计搅拌聚合釜的一般方法。最后对搅拌聚合釜的操作稳定性及操作控制方法也作了简要的介绍。

第七章主要介绍管式和塔式聚合反应器。除搅拌聚合釜之外,在高聚物生产中还用到管式反应器、塔式反应器等其他型式的反应器。例如用高压法生产低密度聚乙烯,采用管式反应器,单位设备容积的生产能力很高,但尚缺乏有关设计模型方面的资料。苯乙烯的本体聚合采用塔式反应器已有三十来年的历史,但建立可靠的反应器模型仍在研究之中。总的看来,即使有供设计用的某些反应器的模型,在国际上还是属于某些公司的专利。我们可以在学习聚合反应工程的基础上,针对某些具体的聚合体系,对聚合反应器的模型方面可以作进一步的探讨和研究。

最后,讨论一下本门课程在完成培养目标方面的作用。高分子化工专业的学生将来的工作范围主要是聚合物的生产和应用。在“聚合物化学”和“聚合物工程”的学习方面应以“聚合物工程”为主。在实验室中研究新型聚合物的合成,主要是高分子化学工作者的任务。高分子化工技术人员的任务,则是把实验室的研究成果可靠地加以放大,形成生产能力。工程技术人员应该能够正确地操作控制现有的生产装置并进行改造革新。此外,还应该具有生产装置和生产线最佳化设计和控制方面的一些基本知识。

“聚合物工程”可以理解为具有两个方面的内容,其一主要是研究聚合反应工程,其二是研究聚合物的工程性质及其应用。前者主要是化学工程的领域,是从事高聚物生产的工程技术人员所必须掌握的,后者则包括“高分子物理”,“成型加工”,和材料科学等方面的知识。因此,本课程主要是为从事聚合物生产的技术人员的需要而开设的。

第二章 非牛顿流体的流动和传热

2-1 非牛顿流体概述

按照流体力学的观点, 流体可分为理想流体和实际流体。理想流体又称为非粘性流体, 流动时无阻力。实际流体流动时表现出阻力, 即流体在流动时存在着内摩擦力(或称剪切力), 这种流体称为粘性流体。对粘性流体, 根据作用于流体上的剪切应力及产生的剪切速率之间的关系区分为牛顿流体和非牛顿流体。剪切应力与剪切速率之间的关系服从牛顿粘性定律的流体, 称为牛顿流体。牛顿粘性定律表示如下:

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{du}{dy} \quad (2-1)$$

即作用于面积 A 上的剪切力 F 与所产生的速度梯度 $\frac{du}{dy}$ 之间成比例关系。见图2-1。

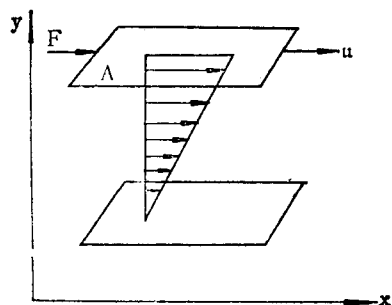


图 2-1 牛顿粘性定律示意图

(2-1) 式亦可写成:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2-2)$$

式中 $\dot{\gamma} = \frac{du}{dy}$, 表示在剪切应力 τ 作用下, 沿 y 轴方向单位长度上的速度变化率, 亦可称剪切速率。 μ 在一定温度下为常数, 称为流体的粘度系数, 或称剪切粘度, 习惯简称粘度。

粘度的单位:

在SI制中为 $\left[\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2} \right]$, 即 $\left[\frac{\text{牛顿} \cdot \text{秒}}{\text{米}^2} \right]$

在cgs制中为 $[\text{p}]$, 即 $[\text{泊}]$, $1[\text{p}] = 100[\text{cp}]$

$$1[\text{cp}] = \frac{1}{1000} \left[\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2} \right]$$

按照 (2-2) 式, 以剪切应力 τ 对剪切速率 $\dot{\gamma}$ 作图, 所得图线称为剪切流动图线, 简称流动图线, 见图2-2(a)。

对牛顿流体得到一条通过原点的直线, 直线的斜率为粘度 μ , 不同种类的液体, 具有不同的斜率。水、酒精、酯类、油类等低分子液体均属于牛顿流体。

另一类流体, 剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的比值, 在定温下不是常数, 即粘度随剪切速率、剪切应力或时间而变化。在流动曲线图上, 不呈直线, 或虽呈直线但不通过原点。如图 2-2(b) 所示。我们称这类流体为非牛顿流体。

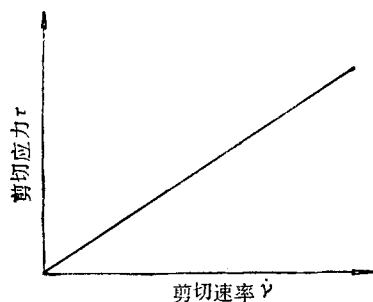


图 2-2(a) 牛顿流体的流动图线

高聚物溶液、熔融体和分散体系大多属于这种类型。它们在流动、混合、搅拌、传热等方面,都具有不同于牛顿流体的特征,从而对高聚物的生产和后处理过程以及成型加工等方面产生很大影响。因此,对这类流体的研究已引起广泛注意。

本章主要讨论各类非牛顿流体的性质及其流动、传热过程,并联系某些应用列举实例,同时介绍有关流变性的测定方法和数据处理方法。

2-1-1 非牛顿流体的分类与特征

非牛顿流体的种类很多,通常将其分为三大类。

1. 非依时性(Time-independence)非牛顿流体

此类流体在恒定温度下,其粘度仅随剪切速率或剪切应力而变化,与受剪切作用的时间长短无关,即 $\mu=f(\tau, \dot{\gamma})$ 。这种性质,称为非依时性。它又可分为假塑性(pseudoplastic)流体、胀塑性(dilatant)流体、宾汉塑性(Bingham plastic)流体、屈服-假塑性(yield-pseudoplastic)流体、屈服-胀塑性(yield-dilatant)流体。上述各类流体的流动曲线绘于图2-2(b)上。

(1) 假塑性流体和胀塑性流体

用数学方法定量描述各类流体的流动行为,在工程上十分重要。许多人进行了这方面的研究工作,现已有各种纯经验或半经验的数学模型。但通常很难用一种模型准确描述一种流动体系在全部剪切应力和剪切速率范围内的流动行为,因此,在工作中仍离不开实测的流动曲线。不过,对假塑性和胀塑性流体,奥斯特瓦耳(Ostwald)的幂律模型(power law model)已被广泛采用。该模型表示为下列方程:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (2-3)$$

$$\text{或 } \dot{\gamma} = m \tau^N \quad (2-4)$$

式中 k 、 n 、 m 、 N 在恒定温度下,并在一定的剪切速率范围内为常数。 n 称为非牛顿指数或流动行为指数,它的大小表征流体偏离牛顿流动的程度; $N =$

$\frac{1}{n}$; k 称为稠度系数,它的大小表明非牛顿流体的

稠度或粘性的大小。表2-1列出了某种牌号的低密度聚乙烯和高密度聚乙烯熔融树脂在某些温度和一定剪切速率范围内的 N 值和 m 值。

许多实验表明,温度对 m 的影响较之对 n 的影响要大。见图2-3。从图可知,在30℃的温度范围内(40℃~70℃), m 值变化较大,而 n 值几乎是常数。

从(2-3)式可见,剪切应力与剪切速率之间呈幂函数关系。

虽然非牛顿流体的粘度已不是常数,但仍定义为剪切应力与剪切速率之比值,该比值称

为表观粘度,以 μ_a 表示之。即 $\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

$$(2-5)$$

将(2-3)式代入,则得:

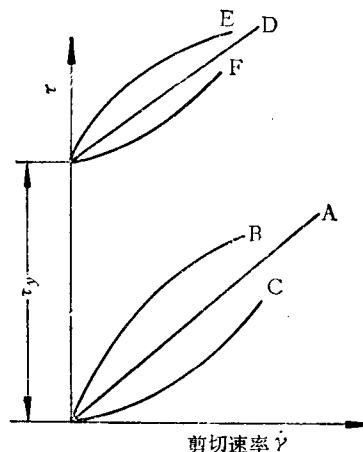
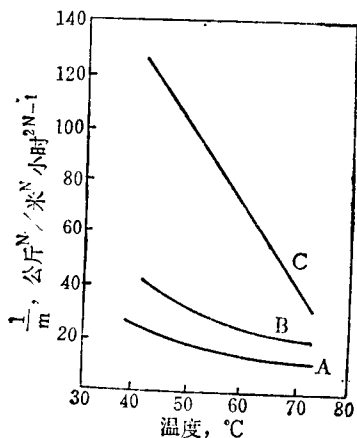


图 2-2(b) 各种不同流体的流动曲线
A—牛顿流体; B—假塑性流体; C—胀塑性流体; D—宾汉塑性流体; E—屈服-假塑性流体; F—屈服-胀塑性流体

表 2-1 温度和剪切速率对N和m的影响①

树 脂	温 度 (°C)	剪切速率范围 (s ⁻¹)	N	m
低密度聚乙烯(1*)	151	30~500	2.692	1.68×10^{-14}
	204	70~700	2.220	3.04×10^{-11}
	262	180~1200	2.141	2.74×10^{-10}
低密度聚乙烯(2*)	151	25~400	2.929	4.75×10^{-15}
	204	40~1000	2.336	5.23×10^{-12}
	262	100~500	2.048	6.62×10^{-10}
	262	500~1400	2.343	1.32×10^{-10}
	262	1400~3400	2.834	1.57×10^{-14}
高密度聚乙烯	163	40~500	1.924	7.47×10^{-10}
	218	40~250	1.636	7.68×10^{-8}
	218	250~1600	2.319	8.47×10^{-12}
	274	140~700	1.738	4.03×10^{-8}
	274	1000~2600	2.546	6.16×10^{-13}

① 高分子学会编,“レオロジーハンドブック” 1965。

图 2-3 $\frac{1}{m}$ 与温度的关系

A—聚乙烯醇(PVA)溶液,浓度为2.5wt%,
 $n=0.952$; B—羧甲基纤维素(CMC)溶液,
 浓度为0.25wt%, $n=0.943$; C—磺化聚丙烯
 酰胺(SPM)溶液,浓度为0.025wt%, $n=0.885$

$$\mu_a = \frac{k \cdot \dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2-6)$$

由(2-6)式可知,表观粘度与剪切速率亦呈幂函数关系。

以表观粘度 μ_a 对剪切速率 $\dot{\gamma}$ 作图,如图2-4所示。曲线A为牛顿流体,粘度不随剪切速率变化;曲线B为假塑性流体,表观粘度随剪切速率的增加而降低,故又称切力变稀流体;曲线C为胀塑性流体,表观粘度随剪切速率的增加而增加,故又称切力增稠流体。

将幂律方程取对数:

$$\lg \tau = \lg k + n \lg \dot{\gamma} \quad (2-7)$$

用(2-7)式作图,结果如图2-5所示,图上直线

$$\text{的斜率} = \frac{d \lg \tau}{d \lg \dot{\gamma}} = n。$$

从图2-5可以看到:直线A, $\alpha_1 = 45^\circ$, 所以斜率 $n=1$, 为牛顿流体,在纵坐标轴上的截距即为 μ 值;直线B, $\alpha_2 < 45^\circ$, 所以斜率 $n < 1$ (n 在零到1之间),为假塑性流体;直线C, $\alpha_3 > 45^\circ$, 所以斜率 $n > 1$, 为胀塑性流体。B、C直线在纵坐标轴上的截距为稠度系数 k 。因此,从图2-5可方便地求得 n 值和 k 值。

对大量高聚物体系进行研究的结果表明,许多高聚物溶液、熔融体均属于假塑性流体,它们之所以表现出假塑性行为,通常被解释为大分子链的取向,因大分子链为无规线团,彼此缠结,所以对流动的阻力大,即表现出较大的粘度。当在流动中受较大剪切作用,卷曲缠结的大分子结构被拉直取向,伸展后的大分子在液体流层间传递动量的作用较原来彼此缠结

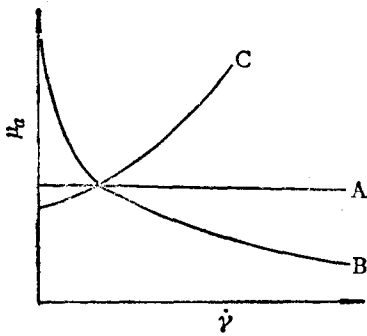


图 2-4 表观粘度 μ_a 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系
A—牛顿流体；B—假塑性流体；C—胀塑性流体

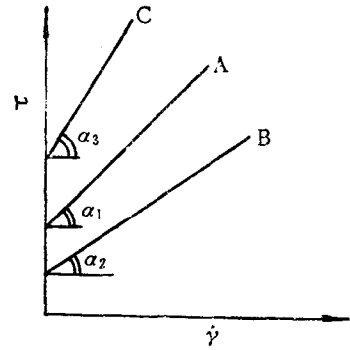


图 2-5 剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系
(对数座标)

的无规线团的大分子为小，因而随剪切速率的增加表现出粘度降低。

通过对许多高聚物流体流动曲线的研究，发现流体的假塑性行为常常只表现在某一剪切速率范围内，而在很高或很低的剪切速率下，流体均表现为牛顿性行为，如图2-6(a)和图2-6(b)所示。图上ABCD曲线，可分为三个区域，AB为第一牛顿区，相应的粘度称零剪切粘度，即剪切速率极小时之粘度，以 μ_0 表示之。CD为第二牛顿区，相应的粘度称极限剪切粘度，以 μ_∞ 表示之。高聚物溶液、熔融体的极限剪切粘度小于零剪切粘度，且分子量越高，其差别越大。BC为假塑性区，该区域内，粘度随剪切速率的增加而降低，相应的粘度以表观粘度 μ_a 表示之。

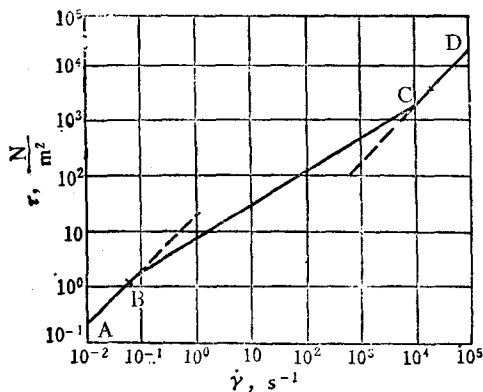


图 2-6(a) 剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 关系

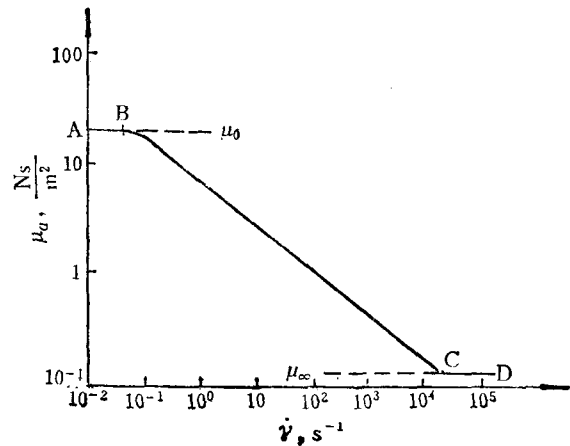


图 2-6(b) 与(a)相对应的表观粘度与剪切速率关系

对图2-6的曲线通常被解释为AB区域剪切速率小，大分子不取向或取向甚微，故流体呈牛顿性。BC区域剪切速率渐增，大分子随剪切作用逐步取向，而显示假塑性。CD区域剪切速率更高，以致大分子来不及取向，或是因为大分子已充分取向，则流体粘度不再随剪切速率增大而变化，故流体又表现出牛顿性。

许多高聚物的分散体系，如固体含量高的悬浮液、糊状物、涂料以及泥浆、淀粉、高分

子凝胶等,属于胀塑性流体,表观粘度随剪切速率的增加而增大。这种流动行为的机理是:当固体含量高的悬浮液静止时,或在很低的剪切速率下,体系中的固体颗粒系紧密堆砌,故空隙最小,其中有少量液体即够填充其空隙,起“润滑剂”的作用,所以粘度不高。但当剪切速率增大时,固体颗粒间原来的紧密堆砌状况已不能维持,而被逐渐破坏,因而产生膨胀效应,这时体系中的液体,不再能填满全部空隙,因而粘度增大。

(2) 宾汉塑性流体、屈服-假塑性流体、屈服-胀塑性流体

前面图2-2(b)中所示曲线D、E、F的共同特点是在 τ 轴上有截距,它们可用下列方程描述:

$$\tau - \tau_y = k\dot{\gamma}^n \quad (2-8)$$

式中 τ_y 称为屈服应力。图2-2(b)中曲线D表示宾汉塑性流体,这类流体的流动称为塑性流动。剪切应力低于某一值时,它不发生流动,当剪切应力达到某一值后,即开始流动, $\tau - \tau_y$ 之差值为推动剪切流动的净切力,其流动时的特征类似牛顿流体。流动开始时的这一点,称为屈服点,流动开始时的应力,称为屈服应力。对宾汉塑性流体,(2-8)式中的 $k = \mu_p$,称为宾汉塑性粘度或塑性粘度,同时 $n = 1$,这样(2-8)式就可以写成:

$$\tau - \tau_y = \mu_p \dot{\gamma} \quad (2-9)$$

这是著名的宾汉模型。从(2-9)式可得到宾汉塑性流体的表观粘度为:

$$\mu_a = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \mu_p \quad (2-10)$$

宾汉塑性流体的表观粘度与剪切速率的关系见图2-7。膏状物如牙膏、润滑脂、某些泥浆以及一些高聚物的浓溶液,多属于此类型。对这种流动行为,常被认为是这类流体在静止时,存在凝胶或三维结构,必需达到一定的剪切应力,其结构方能被破坏而产生流动。

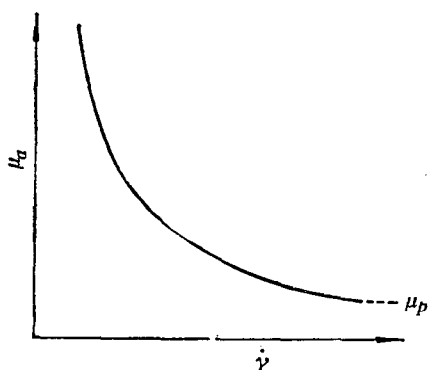


图 2-7 宾汉塑性流体的 $\dot{\gamma}$ 与 μ_a 的关系

图2-2(b)中曲线E所示系屈服-假塑性流体,具有一屈服应力值,超过此值后,流体才发生流动,其流动规律遵循幂律方程,(2-8)式中的 n 值小于1。一些中等浓度的高聚物悬浮液和水溶液及许多粘土-水体系,属于此类,图2-8所示为含量从1%至5%的带羧基的聚乙烯(Carbopol)水溶液的数据,完全服从屈服-幂律方程。而浓度很低的Carbopol水溶液(浓度为0.2%至0.5%)的实验数据却没有屈服应力值,遵循一般的幂律方程。

除了用幂律模型和宾汉模型描绘上述流体的流动行为外,还有一些两参数、三参数或更多参数的数学模型。如:

$$\text{艾林(Eyring)模型: } \tau = A \operatorname{arc} \sinh \left(-\frac{1}{B} \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \right) \quad (2-11)$$

式中 A、B——常数。

$$\text{埃利斯(Ellis)模型: } \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \frac{1}{\mu_0} \left[1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{\frac{1}{2}}} \right)^{a-1} \right] \tau \quad (2-12)$$