

图 2a. 混合胶膜的热松弛曲线
胶乳含量%，1—0；2—5；3—10；4—15；
5—20；6—30；7—50

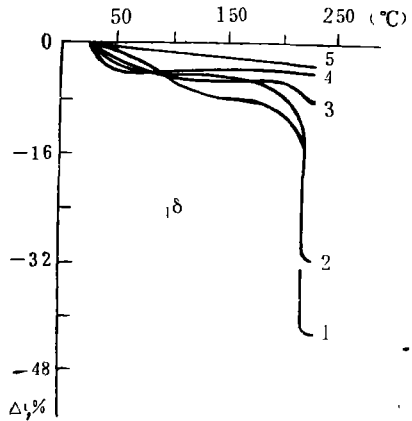


图 2b. 胶乳含量20%的竖膜混合
胶膜的热松弛曲线
1—不含胶乳，甲醛用量克分子/克；2—0；3—
 0.05×10^{-4} ；4— 0.1×10^{-4} ；5— 0.03×10^{-4}

响，减慢了螺旋化速度，从而改变了胶膜的物理机械性能。

根据含甲醛混合胶膜的热松弛性能（图 2b）和机械性能（图 1b）得知，随着竖膜剂用量的增加，胶膜的塑性和超收缩能力均急剧下降，这可能是大分子之间形成接口，以及明胶大分子结构形态转变的缘故。

由于明胶和水胶乳形成的分散体系是由被明胶溶合并分散在明胶介质中的胶乳大分子构成的，所以，明胶—胶乳体系的物化性

能实际上取决于其中的明胶含量。添加甲醛后，明胶的极性基团与之键合，体系内产生空间位阻，妨碍明胶形成超分子结构，结果大大减少了疏水作用，致使弹性胶乳赋予明胶的增塑效应完全丧失。这就是含竖膜剂的混合胶膜比明胶胶膜还脆的原因。看来，采用扩散法竖膜较为合理，首先创造恢复明胶胶原结构的条件，然后使用网格定型，保证体系有较高的机械和液热稳定性。

译自《ЖНПК》22〔2〕119—121（1977）

聚合物溶液涂膜的干燥机理

中国科学院力学研究所 范 椿译 庄峰青校

一、引言

在照相胶片、合成纤维和许多种聚合物产品的生产中，聚合物溶液的干燥具有重要的意义。干燥是这些产品生产过程的最后阶段，能显著地影响产品质量。溶剂浓度分布和温度这两个参数的历史情况比总的干燥速

率更为重要。然而，由于聚合物溶液性质的复杂性，许多问题仍然没得到解释。

Otake 等研究了丙酮—醋酸纤维素溶液的干燥过程，并且采用了分成两个时期的方法来解释过程的机理。这两个时期就是形成固体表面时期和减少干燥速率时期。Sano 和 Nishikawa 完成了一滴聚乙烯醇水溶液的干

燥试验。他们解扩散方程时，考虑了聚合物浓度依赖于水的平衡蒸气压的问题。但是在这些研究中没有考虑下列因素：(1) 在干燥过程中发生的体积收缩；(2) 浓度依赖于扩散系数。

本文的目的是研究聚乙烯醇水溶液涂膜干燥机理，模拟干燥过程，其中考虑到下列三点：

- (1) 浓度依赖于扩散系数；
- (2) 浓度依赖于水的平衡蒸气压；
- (3) 随同水的蒸发，薄膜体积的收缩效应。

二、实 验

实验所用装置的测量部分如图 1 所示。

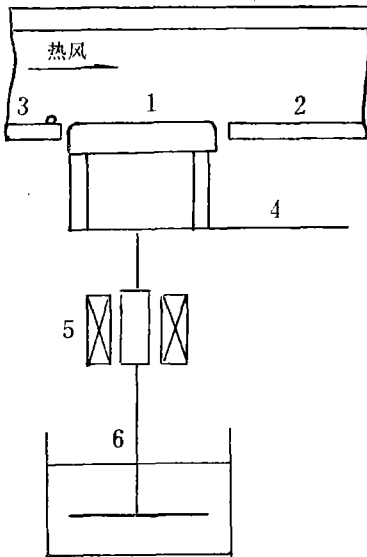


图 1 涂膜的干燥装置

- 1—涂布平板；2—导管；3—断开线；4—平板弹簧（磷青铜）；5—差动变压器；6—油阻尼器

通过矩形导管供给恒温 and 恒湿的热空气。矩形导管中安置着涂膜组合件（见图 1）。由于涂膜重量的变化而引起悬臂梁 4 挠曲，由差动变压器 5 转换为一个电信号，并连续地记录下来。油阻尼器使静压振动对称量过程的影响最小。如图 2 所示，可以使涂布平板与

热绝缘，方法是用一个温差在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内的电子热调节器，使上面铝板温度在整个干燥期间保持与涂膜的温度相等。涂布聚乙烯醇溶液的支持体是用聚甲基丙烯酸甲酯制成。薄膜重量的测量误差在 ± 10 毫米以内。

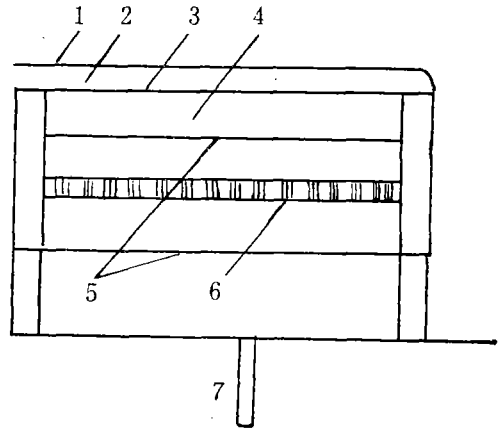


图 2 涂布平板

- 1—涂膜；2—涂布平板（40×85毫米）；3—热电偶（ $80\mu\phi$ 铜镍合金）；4—热绝缘材料；5—铝板；6—电加热器；7—因钢（INVAR）金属棒

三、结 果

图 3 表示温度和重量变化的情况。图 4 表示观察到的干燥特性曲线。干燥过程可分为两个时期，即恒速率干燥过程和减速率干燥过程。从减速率干燥过程的干燥速率特性曲线，我们可以看出，尽管初始浓度相同，较薄的薄膜曲线随着薄膜厚度的增加，由凸形变成凹形。

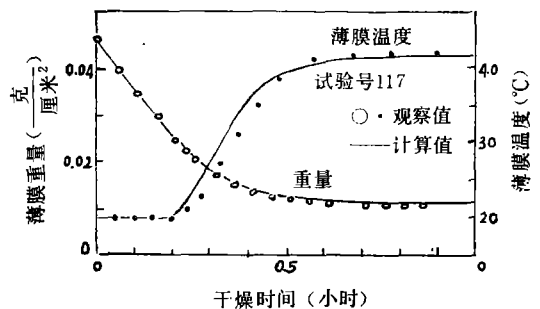


图 3 薄膜干燥时的温度变化和重量变化

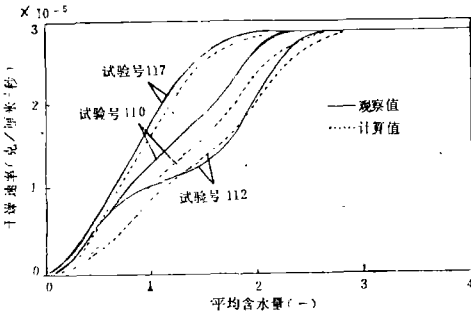


图 4 涂膜的干燥特性曲线

——表示观察值；---表示计算值
 干燥条件：空气温度：42.0℃
 空气湿度：0.0047 (-)
 薄膜厚度：(初始值)
 实验号 厘米
 110 0.0943
 112 0.122
 117 0.0444

实验条件见下表：

表 1 涂膜的干燥条件

实验号	涂布量 (克/厘米²)	涂布溶液初始浓度 ω_A (克水/克溶液)	薄膜初始厚度 S_0 (厘米)	恒速度干燥 (克/厘米² 秒)
110	0.0985	0.799	0.0943	2.86×10^{-5}
112	0.127	0.799	0.122	2.86×10^{-5}
117	0.0464	0.795	0.0444	2.86×10^{-5}

全部实验的热空气条件如下：

温度：42.0℃ 湿度：0.0047 克水/克

干燥空气 速度：2.7米/秒

四、干燥机理

在二组元系统中，质量输运方程如下：

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_A v)}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_B v)}{\partial z}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D \frac{\partial \omega_B}{\partial z} \right) \quad (2)$$

假定聚乙烯醇和水之间的容积添加率

$$(\rho_A/\rho_A) + (\rho_B/\rho_B) = 1 \quad (3)$$

从方程 (1) (2) 能得到下列输运方程组

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{D}{\omega_A + \hat{\omega}} \cdot \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \omega_A}{\partial t} - (\omega_A + \hat{\omega}) \frac{\partial v}{\partial z} + v \frac{\partial \omega_A}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

式中 v 是质心的速度，其中

$$\hat{\omega} = \rho_A / (\rho_B - \rho_A) \quad (6)$$

现在我们考虑图 5 所示的薄膜干燥过程，那里原点取在薄膜的底部。假定温度分布很小，可以忽略不计（因为薄膜是极其薄的），并且在薄膜中没有对流（因为溶剂的粘度高）。我们能够得到下列方程组代表涂膜的干燥过程。

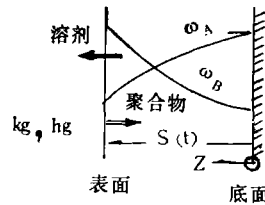


图 5 涂膜的干燥模型

从方程 (4) 和方程 (5) 消去 v ，给出下列质量输运方程：

$$\frac{\partial \omega_A}{\partial t} + \frac{2D}{\omega_A + \hat{\omega}} \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial z} \right)^2 = -\frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \right) \quad (7)$$

初始条件：

$$\text{在 } t = 0, \text{ 任何 } z: \omega_A = \omega_{A0} = \text{常数} \quad (8)$$

$$\text{在 } t = 0: S = S_0 \quad (9)$$

边界条件：

$$\text{在 } z = 0 \text{ (底部), 任何 } t: \frac{\partial \omega_A}{\partial z} = 0 \quad (10)$$

在 $z = S(t)$ (表面), 任何 t :

$$\frac{\rho D \hat{\omega}}{\omega_A + \hat{\omega}} \cdot \frac{\partial \omega_A}{\partial z} = k_g(p - p_a) \quad (11)$$

$$-\frac{\rho D \hat{\omega}}{\omega_A + \hat{\omega}} \cdot \frac{\partial \omega_A}{\partial z} = -\dot{\rho}_A \frac{ds}{dt} \quad (12)$$

式中

$$D = D(\omega_A, 0) \quad (13)$$

$$P = p(\omega_A, 0) \quad (14)$$

方程 (11) 的推导方法是: 对方程 (1) 应用格林定理, 考虑方程 (10), 并在 $t = 0$ 时, 取 $v = 0$ 。

另一方面, 决定薄膜温度的热输运方程如下:

$$\{W_s C_s + W(C_p + C_A W)\} \frac{d\theta}{dt} - r_A W \frac{dW}{dt} = h_g(\theta_a - \theta) \quad (15)$$

进行下列替换:

$$\left. \begin{aligned} x &= z/S, \quad y = (\omega_A - \omega_{Ac}) / (\omega_{A0} - \omega_{Ac}), \\ S &= s/s_0 \\ K &= D/S_0^2, \quad V = v/s_0, \quad \hat{y} = (\hat{\omega} + \omega_{Ac}) / (\omega_{A0} - \omega_{Ac}) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

方程 (7)–(12) 和方程 (15) 变成方程 (17)–(23)

$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial t} - \frac{x}{S} \cdot \frac{ds}{dt} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} \\ + \left(\frac{2K}{y + \hat{y}} \right) \frac{1}{S^2} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial y}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

初始条件:

$$\text{在 } t = 0, \text{ 任何 } x: \quad y = 1 \quad (18)$$

$$\text{在 } t = 0: \quad S = 1, \quad \theta = \theta_w \quad (19)$$

边界条件:

$$\text{在 } x = 0, \text{ 任何 } t: \quad \frac{\partial y}{\partial x} = 0 \quad (20)$$

$$\text{在 } x = 1, \text{ 任何 } t:$$

$$-\frac{\hat{\omega} \rho K}{(y - \hat{y}) S} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{k_g}{S_0} (p - p_a) \quad (21)$$

$$\frac{k_g}{S_0} (p - p_a) = -\dot{\rho}_A \frac{dS}{dt} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \{W_s C_s + \dot{C}_p S_0 (p_0 - p_{A0}) + C_A S_0 (\rho_{A0} \\ - \dot{\rho}_A) + C_A S_0 \dot{\rho}_A S\} \frac{d\theta}{dt} - r_A \dot{\rho}_A S_0 \frac{dS}{dt} \\ = h_g(\theta_a - \theta) \end{aligned} \quad (23)$$

五、数值解

以方程 (18)–(22) 为边界条件联立求解方程 (17) 和 (23), 得到下面所述的涂膜干燥过程的计算结果。

图 6 表示在全部浓度范围内, 在 25°C 时所观察到的扩散系数。I_nD 表示为浓度 ω_A 的七次多项式 (见附录)。阿雷尼乌斯方程中取 $\Delta E = 7.3$ 仟卡/克分子, 以估计扩散系数对温度的依赖关系。

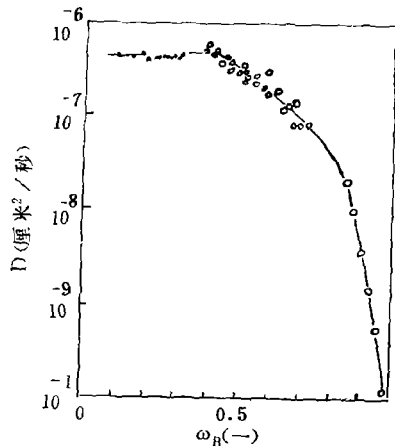


图 6 聚乙烯醇水溶液的扩散系数

25°C 的聚乙烯醇—水系统

● 表示显微干涉法;

○ 表示改进显微干涉法;

○- 表示吸着法。

在聚乙烯醇水溶剂中水的平衡蒸气压由下式表示:

$$p(\omega_A, T) = P_s, T \cdot a(\omega_A) \quad (24)$$

式中 $a(\omega_A)$ 是浓度为 ω_A 时的活化系数,并且近似地假定在一个小范围温度内, $a(\omega_A)$ 不依赖于温度,用Sano和Nishikawa的数据, $a(\omega_A)$ 的数值可以用浓度的六次多项式表示(见附录)。 p_s, T 是水的饱和蒸气压。

数值计算用的是有限差分法,这里 Δt 和 Δx 分别是2.5—5.0秒和0.1。方程组的数值解表示在图3, 4和7中。作为计算结果的一个例子,图7表示117号实验的含水量分布和薄膜厚度随时间变化的情况。如图3所示,计算所得的薄膜温度和重量与观察值相符合,临界含水量的值也彼此相符合,但是,特性干燥速率的计算曲线和观察曲线之间的不符程度较大(如图4所示)。这些偏

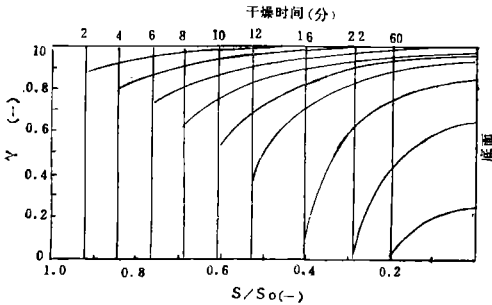


图7 计算的水浓度分布

117号实验, (薄膜的初始厚度0.0444厘米)

差,特别是在低含水量范围内,部分原因可能是聚合物在高浓度范围内发生的结晶,影响溶剂的扩散系数和平衡蒸气压。这些影响现在尚不能定量地估算;部分原因是,在假定系统浓度变化很小的情况下,由于扩散系数的测量方法,忽略了体积收缩的影响。尽管有这些偏差,作为一个整体来看,计算曲线和观察得到的曲线是相似的。

六、结 论

通过对聚乙烯醇水溶液涂膜的干燥实验和理论研究,决定了在干燥期间薄膜上溶剂浓度和温度分布的变化情况。

一组值得重视的随着溶剂蒸发而体积收缩的干燥方程建立了起来,并且用观察到的扩散系数进行了数值解。

将计算结果和聚乙烯醇水溶液涂膜干燥实验所得的测量结果进行了比较。它们之间的符合一致,表明了观察到的扩散系数和本文提出的理论分析的可靠性。

附录

一、扩散系数

$$D_{25.0}(\omega_A) = \exp \left\{ \sum_{n=1}^8 (1-\omega_A)^n \cdot F_n \right\} \quad (A-1)$$

$$F_n (n=1, 2, \dots, 8): 1.120662; 0.7050937; \\ -92.66516; 718.8218; -2233.989; 3310.831; \\ 2341.191; 627.7167$$

二、水蒸气压的活化系数

$$\text{在 } \rho_B/\rho_B^0 \leq 0.572; a=1 \quad (A-2)$$

$$\text{在 } \rho_B/\rho_B^0 > 0.572; a = \sum_{n=1}^7 (\rho_B/\rho_B^0)^n \cdot F'_n \quad (A-3)$$

$$F'_n (n=1, 2, \dots, 7): 6.000924; 33.63109; \\ -51.77314; 31.54351; 36.5868; 64.65406; \\ -35.46261$$

三、符 号

D ——聚乙烯醇—水系统中的互扩散系数

(厘米²/秒)

\bar{D} ——积分扩散系数

(厘米²/秒)

k_a ——薄膜表面的热传导系数

(卡/厘米²秒℃)

K —— D/S^2_0

(1/秒)

k_m ——薄膜表面的质量输送系数

(克/厘米²秒毫米汞柱)

P ——薄膜表面的水蒸气分压

(毫米汞柱)

p_a ——在热空气中的水蒸气分压

(毫米汞柱)

r_A ——水的汽化潜热

(卡/克)

S ——薄膜的无量纲厚度, S/S_0

—

s ——薄膜厚度

(厘米)

T ——绝对温度

(°K)

t ——时间

(秒)

V —— v/S_0

(1/秒)

v ——质心的速度

(厘米/秒)

W ——已干燥薄膜质量

(克)

W_s ——涂布平板质量

(克)

菲尼冬对苯二酚显影液的自动氧化

珠江电影制片厂

谢荷蓉 夏剑秋译

米吐尔对苯二酚和菲尼冬对苯二酚等超加和性显影剂，在空气中的氧化过程是比较明确的。Tausch指出，将米吐尔对苯二酚显影剂暴露于空气、氧气或溴化银中，对苯二酚首先消耗。只有当对苯二酚完全耗尽以后，米吐尔的浓度才开始降低。

后来人们提出，米吐尔的氧化产物和对苯二酚之间的相互再生反应使它不致消耗殆尽。溶液中的硫酸盐会促进对苯二酚的氧化，因为后者很易硫化。这一观点已由对显影剂氧化产物稳定性的许多研究所证实，米吐尔显示出来的同对苯二酚的超加和性，是随着最初氧化产物稳定性的提高而增强的。

在硫酸盐溶液中，菲尼冬半醌氧化产物是稳定的，因此，能用菲尼冬做关于此原理的完善试验。只有歧化才能使菲尼冬消耗，因此，在对苯二酚耗尽以前，它能在菲尼冬对苯二酚显影剂中保持稳定的理想浓度。

在Tausch对米吐尔对苯二酚显影剂进行研究的同时，Veelen和Ruysschaert对菲尼冬对苯二酚显影剂在空气中的氧化也进行了深入研究，在确定氧化过程和鉴别氧化产

物方面再次进行了阐述。他们的资料指出，菲尼冬的低损耗率在某种程度上依赖于其浓度低于对苯二酚。当菲尼冬的浓度升高到米吐尔通常和对苯二酚一起使用时的浓度时，菲尼冬的损耗率可与米吐尔的损耗率相比。

对苯二酚在碱性硫酸盐溶液中的自动氧化率是否会因加入菲尼冬而超加和性地增加？对此进行了试验，结果表明：氧化率最高时，菲尼冬不会使对苯二酚的损耗率增加。

一、试验

所用显影剂为照相级，无机化学药品为分析试剂级。基本溶液的成份为每升含：

对苯二酚	4.0克
无水亚硫酸钠	40.0克
无水碳酸钠	20.0克

用氢氧化钠和硫酸来调节pH值。

试验用菲尼冬含量为0.1克/升，这种含量的超加和性最佳；也试验过1.5克/升的含量。

1. 充气

在室温为20—21℃时，将100毫升显影

w——薄膜平均含水量 (克-水/克-聚合物)

x——无量纲距离, z/S

y——无量纲溶剂质量分数
 $(\omega_A - \omega_{A0}) / (\omega_{A0} - \omega_{Ac})$

$\frac{\hat{\Delta}}{\hat{y}}$ —— $(\hat{\omega} + \omega_{Ac}) / (\omega_{A0} - \omega_{Ac})$

z——距离 (厘米)

θ ——温度 (℃)

ρ ——密度 (克-溶液/厘米³-溶液)

ρ_A, ρ_B ——分别是溶剂密度, 聚合物密度
(克/厘米³-溶液)

ρ_A^0, ρ_B^0 ——分别是纯溶剂浓度, 聚合物浓度
(克/厘米³)

ω ——质量分数

$\hat{\omega} = \frac{\rho_A}{(\rho_B - \rho_A)}$

四、下 标

A——溶剂(水)

a——热空气

B——聚合物(聚乙烯醇)

e——平衡

S——涂布平面

ω ——湿球温度

O——初始值

摘译自《J. Chem. Eng., Japan》

7[2]99(1974)