(昭和48年6月7日受理)

アクリル繊維の凝固過程における拡散現象〔Ⅲ〕* 糸条半径と拡散係数の変化を考慮した場合の シミュレーション

東レ株式会社繊維研究所 寺田 弘 司**

DIFFUSION DURING THE COAGULATION PROCESS OF WET SPINNING OF ACRYLIC FIBERS (III) SIMULATION OF DIFFUSION PHENOMENA WHEN FIBER RADIUS AND DIFFUSION COEFFICIENT CHANGE SIMULTANEOUSLY

By Koji Terada

(Fibers & Fabrics Labs., Toray Industries, Inc., 3-2-1,
Sonoyama, Otsu, Shiga, Japan)

Diffusion of solvent and coagulant in the fiber during coagulation process was simulated, taking the change of fiber radius and diffusion coefficient into account.

Changes of fiber radius and diffusion coefficient were found to follow the next equations by experimental results for model filaments with large diameter.

For the diffusion coefficient $D(x)$ at distance $x = x$,

$$D(x) = D_s (D_g/D_s)^{x/L_c} \quad (0 \leq x \leq L_c)$$

$$D(x) = D_g \quad (L_c \leq x)$$

where D_s and D_g are diffusion coefficients in solution phase and in gel phase respectively, L_c the distance between the capillary and the point where coagulation is completed, being given by the following equation.

$$L_c = \frac{16}{\pi} \frac{R^2}{D_s} V$$

where R is average fiber radius, v the take-up velocity of the filament.

For the fiber radius $R(x)$ at $x = x$,

$$R(x) = R_0 (R_b/R_0)^{x/L_b} \quad (0 \leq x \leq L_b)$$

$$R(x) = R_b \quad (L_b \leq x)$$

where R_0 and R_b are fiber radius at $x = 0$ and $x = L_b$ respectively, L_b the distance between the capillary and the point where diffusion equilibrium is reached and is given by the following equation.

$$L_b = \frac{R^2}{D} V$$

where D is average diffusion coefficient.

Assuming that changes of fiber radius and diffusion coefficient are predicted by the above equations, concentration change in the fiber during coagulation process was simulated using an electronic computer and the results were found to agree well with the experimental results.

(Received June 7, 1973)

1. 緒 言

前報¹⁾において従来の溶媒あるいは沈殿剤の拡散係数の算出方法のあるものには凝固に伴う糸条体の体積収縮の効果が十分考慮されていないことに起因する問題点

*本報文を「アクリル繊維の構造形成に関する研究(第7報) Studies on the structure formation of acrylic fibers part 7」とする。

**現在 東レKK開発研究所 大津市園山3丁目2の1
Present address; Pioneering R&D Labs., Toray Industries Inc. 2-1, 3 chome, Sonoyama, Otsu-City, Shiga-Prefecture, Japan.

のあることを指摘するとともにより妥当と思われる拡散係数の計算式について検討した。そして取扱い上、糸条半径は一定とし糸条外へ拡散した溶媒の拡散量から溶媒の拡散係数をまた糸条中へ拡散した沈殿剤の量から沈殿剤の拡散係数を求めることが適当であることを明らかにした。しかし高橋²⁾、竹田³⁾らが報告しているように現在一般的に市販されているぐらゐの太さのアクリル繊維(1.5~15 d)の湿式紡糸の場合には凝固糸条の半径は凝固過程を通じてほとんど変化なく一定のまま推移しているようにみうけられる。しかしこのような場合でも実測半径は紡糸原液の吐出量から求めた溶液基準半径にく

らべると明らかに2～3割小さい値を示しており原液の口金孔吐出から凝固が完了するに至る過程のどこかで体積収縮が必ず生じているはずである。それでは一体どのように体積収縮(半径変化)が生じているのであろうか。また一般に凝固の完了したゲル相と未凝固の溶液相の拡散係数の値が異なり、凝固の進行とともに系全体のみかけの拡散係数の減少することが知られている⁴⁾。著者はそこでこれら二つの事柄を比較的確の大きいモデルフィラメントについて調べ、得られた結果をもとに凝固過程の糸条径および拡散係数の変化を表わす数式モデルを設定し、これらをもとにして凝固拡散過程のシミュレーションを行なった。

2. 数学的取扱

2.1 基本方程式の導出

糸条半径と拡散係数の時間変化を考慮した場合、拡散方程式と境界条件は次のように示される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0 \quad (x=0); \quad C=C_0 \\ t=\infty \quad (x=\infty); \quad C=C_\infty \\ r=R(x); \quad C=C_\infty \\ 0 \leq r \leq R \quad (0 \leq t \leq \infty); \quad C_\infty \leq C \leq C_0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

特に上記の円筒状拡散方程式において糸条半径のみが変化する場合については竹田、加藤⁵⁾がその解法を示しているが、著者もこの解法に従った。そして拡散係数の変化の効果は摂動論的な方法で導入した。すなわち、拡散の基本方程式としては(1)式の代りに $D = \text{const.}$ とにおいて導かれる(3)式を基礎に計算を行ない、階差微分方程式を導いたあと電子計算機による数値計算の段階で拡散係数 D の時間変化をとり入れた。

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (3)$$

糸条半径 $R = R(x)$ および $D = D(x)$ がどのような函数形をとるかは後で示すことにし、まず計算式の展開を行なってみる。

(3)式において

$$r = R(x) \cdot y \quad (0 \leq y \leq 1) \quad (4)$$

において $C = C(r, t)$ を $C = C(x, y)$ へ変換する。

$$\frac{dx}{dt} = V, \quad \therefore t = \int_0^x \frac{1}{V} \cdot dx$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial C}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} \\ &= \frac{\partial C}{\partial t} \cdot \frac{1}{V} + \frac{\partial C}{\partial r} \cdot y \cdot \frac{dR}{dx} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial y} = R(x) \frac{\partial C}{\partial r}$$

これらの関係から(5)、(6)式が導かれる。

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{R(x)} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = V \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - Vy \frac{R'(x)}{R(x)} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \quad (6)$$

(5)、(6)を(3)式に代入して整理すると(7)式が得られる。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{D} \left\{ V \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - Vy \frac{R'(x)}{R(x)} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right\} \\ &= \frac{1}{(R(x))^2} \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

ただし、 $R'(x) = dR(x)/dx$

(7)式を階差微分方程式へ変換して D および $R(x)$ の函数形を与えれば数値解を得ることができる。これは次のようになされる。まず、糸条半径方向の座標を次のように分割して、濃度 C を ξ へ変換して階差微分方程式を作る。

$$\begin{array}{cccccccccccc} \xi_0 & \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 & \xi_4 & \xi_5 & \xi_6 & \xi_7 & \xi_8 & \xi_9 & \xi_{10} \\ | & | & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\ 0 & y_1 & y_2 & y_3 & y_4 & y_5 & y_6 & y_7 & y_8 & y_9 & y_{10} (=1.0) \\ \text{(中心)} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta y &= 1/9.5 = 0.10526 \\ y_n &= (n - \frac{1}{2}) \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_n}{dx} &= \frac{R'(x)}{R(x)} \cdot y_n \cdot \frac{\xi_{n+1} - \xi_{n-1}}{2\Delta y} + \frac{D}{V(R(x))^2} \\ &\left\{ \frac{\xi_{n+1} - 2\xi_n + \xi_{n-1}}{(\Delta y)^2} + \frac{1}{y_n} \cdot \frac{\xi_{n+1} - \xi_{n-1}}{2\Delta y} \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

(9)式において

$$K_1 = \frac{D}{V \cdot (R(x))^2 \cdot (\Delta y)^2} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} K_2(n) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{R'(x)}{R(x)} \cdot \frac{y_n}{\Delta y} \\ &+ \frac{1}{2 \cdot \Delta y \cdot y_n} \cdot \frac{D}{V(R(x))^2} \quad (11) \end{aligned}$$

とにおいて $n = 1 \sim 9$ について書き下すと次の9元1次階差微分連立方程式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dx} &= K_1(\xi_2 - 2\xi_1 + \xi_0) + K_2(1)(\xi_1 - \xi_0) \\ \frac{d\xi_2}{dx} &= K_1(\xi_3 - 2\xi_2 + \xi_1) + K_2(2)(\xi_2 - \xi_1) \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{d\xi_9}{dx} &= K_1(\xi_{10} - 2\xi_9 + \xi_8) + K_2(9)(\xi_9 - \xi_8) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

ただし、 $\xi_0 = \xi_1$ 、 $\xi_{10} = C_\infty$ である。

(12)式は D 、 $R(x)$ の函数形および境界値を与えればRunge-Kutta法あるいはRunge-Kutta-Gill法あるいはTRAM⁶⁾(Trapezoidal Rule with Automatic Modification)などを用いて電子計算機により数値微分を行なうことができる。著者はこの場合、合理的かつ能率的なTRAMを用いて計算を行なった。

2.2 数式モデルの設定

糸条半径の変化

糸条半径の非常に太い(直径約0.8 mm)モデルフィラメントについて凝固時の糸条半径の変化を実験によって調べてみると、粗い近似で半径 R の時間変化は

$$R = R_0 \exp(-kt) \quad (13)$$

によって表わされること、また糸条半径の変化は拡散平衡に達するまで続くことがわかる。そこで通常市販されているような非常に細い(半径約50~100 μ)凝固糸条の場合にもこのようなモデルが成立すると仮定した。すなわち便宜上、糸条移動速度は一定として糸条半径 R と凝固距離 x との間に次式が成立するとした。

$$R(x) = R_0 \exp(-kx) \quad (14)$$

そして拡散平衡に達してからは一定の糸条半径 R_b になるとした。以上をまとめると、 $R(x)$ の函数形は(15)式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} R(x) &= R_0 \left(\frac{R_b}{R_0} \right)^{\frac{x}{L_b}} \quad (0 \leq x \leq L_b) \\ R(x) &= R_b \quad (L_b \leq x) \end{aligned} \right\} \quad (15)^{*1}$$

ただし、 L_b は凝固糸条が拡散平衡に達する距離であり、次のようにして近似的に決定される。

L_b の決定

前報¹⁾の例えば(12)式において $4 \sum_{n=1}^{\infty} (1/\lambda_n^2) \exp(-\lambda_n^2 Dt/R^2)$ と Dt/R^2 の関係を示す計算結果から、ほぼ次の関係式

$$\frac{D \cdot t_b}{R^2} = 1 \quad (16)$$

が成立する時点では $4 \sum_{n=1}^{\infty} (1/\lambda_n^2) \exp(-\lambda_n^2 Dt/R^2)$ の値が0.002程度となり、 $\overline{C}_t^L = C_{\infty}^L$ としてよいから事実上、拡散平衡に達しているとみなすことができる。ただし t_b は拡散平衡に達する時間である。

(16)式から

$$t_b = \frac{R^2}{D} \quad (17)$$

が得られる。そして糸条移動速度を V とするとまず第1近似において $L_b^{(1)}$ は次式で求められる。

$$L_b^{(1)} = t_b \cdot V = \frac{R^2 \cdot V}{D} \quad (18)$$

なお、 R および D の値としては具体的には $t=0$ の時の値 R_0 および D_s を各々用いればよい。次に R および D の変化の効果を検討すると、後で示すように R の変化にく

*1: $R(x) = R_0 \exp(-kx)$ において $R(L_b) = R_b$ が成立することから $k = -(1/L_b) \ln(R_b/R_0)$

$$\begin{aligned} \therefore R(x) &= R_0 \exp\left(-\frac{1}{L_b} \ln\left(\frac{R_b}{R_0}\right) x\right) \\ &= R_0 \left(\frac{R_b}{R_0}\right)^{\frac{x}{L_b}} \end{aligned}$$

らべ D の変化の方が大きいので D の変化のみを考慮することにする。 D は後で示すように凝固完了点 L_c を境界として各々次式のように与えられるから

$$\left. \begin{aligned} D(x) &= D_s \left(\frac{D_g}{D_s}\right)^{\frac{x}{L_c}} \quad (0 \leq x \leq L_c) \\ D(x) &= D_g \quad (L_c \leq x) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

$0 \leq x \leq L_b$ における $D(x)$ の平均値 $\bar{D}$ は次式で決定される。

$$\begin{aligned} \bar{D} &= \int_0^{L_b} D(x) dx / \int_0^{L_b} dx \\ &= \left\{ \int_0^{L_c} D_s \left(\frac{D_g}{D_s}\right)^{\frac{x}{L_c}} dx + \int_{L_c}^{L_b} D_g dx \right\} / L_b \\ &= [D_s \cdot L_c \cdot \{ (D_g/D_s) - 1 \} / \ln(D_g/D_s) \\ &\quad + D_g(L_b - L_c)] / L_b \end{aligned} \quad (20)$$

(20)の計算において L_b の値としては第1近似値 $L_b^{(1)}$ を用い、得られた $\bar{D}$ から次式によって L_b の第2近似値を算出する。

$$L_b^{(2)} = \frac{R^2}{\bar{D}} \cdot V \quad (21)$$

すなわち L_b は(21)式によって算出される $L_b^{(2)}$ を用いる。

拡散係数の変化

凝固の進行とともに拡散係数はかなり顕著な減少を示す。これは凝固したゲル相と未凝固の溶液相での拡散係数を各々 D_g 、 D_s とした時、 $D_s > D_g$ であり、凝固の進むにつれてゲル相での拡散が主となるからである。拡散係数の経時変化を実験によって調べてみると、凝固の完了するまで($x \leq L_c$)の変化はほぼ次式に従い凝固完了後はほぼ一定の値をとる。

$$\left. \begin{aligned} D(x) &= D_s \exp(-k'x) \\ &= D_s \left(\frac{D_g}{D_s}\right)^{\frac{x}{L_c}} \quad (0 \leq x \leq L_c) \\ D(x) &= D_g \quad (L_c \leq x) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

ここで凝固完了点 L_c の決定は次のようにして行なう。

L_c の決定

ゲル相の厚みを ξ とすると、沈殿剤の拡散係数を D^F として次式が成立する。

$$\xi - \frac{\xi^2}{2R} = 2 \sqrt{\frac{D^F}{\pi}} \cdot \sqrt{t} \quad (23)$$

従って、凝固が完了した時点では $\xi = R$ であるから、これを代入すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}R &= 2 \sqrt{\frac{D^F}{\pi}} \cdot \sqrt{t_c} \\ \therefore t_c &= \frac{1}{16} \cdot \frac{\pi}{D^F} \cdot R^2 \end{aligned} \quad (24)$$

となる。従って凝固完了点 L_c は次式によって求められる

る。 D および R の変化は一応無視して R としては R_0 、 D^F には D_s を用いる。

$$L_c = V \cdot t_c = \frac{1}{16} \cdot \frac{\pi}{D^F} \cdot R^3 \cdot V \quad (25)$$

3. 数 値 計 算

3.1 数値計算基礎データ

糸条半径および拡散係数の変化挙動を実験によって調べ、前述したようなモデル化を行なった。以下この実験結果について述べる。

糸条半径の変化

単糸デニールで表示して3～15 dといった細い凝固糸条の場合、凝固が口金細孔内からすでにおこっているため、さらにまた単糸内、単糸間の糸条径の変動が10～15%にもおよぶため吐出直後から拡散平衡に達するまでの短時間の糸条半径の変化を正確に実測することはきわめて困難である。そこで著者は径の非常に太いモデルモノフィラメントについて糸条半径の変化を調べた。この時の実験条件を表1にまた測定結果を図1に示した。この結果から、糸条半径の変化が先に示したように粗い近似で $R = R_0 \exp(-kt)$ で表わされることがわかる。次に紡糸条件を若干変更して単糸デニールが細い場合の半径の変化幅を調べた。表2は糸条移動速度は一定として計算した溶液基準半径と実測半径およびそれらの比を示したものであるが、これからほぼ75～80%程度の糸条半径の減少が生じていることがわかる。体積で表示するならば60～70%程度の減少に相当する。以上の結果をもとに糸条径は吐出直後から拡散平衡に達するまで指数函数的に減少し、元の半径の80%になるとした。

拡散係数の変化

表3の実験条件を用いて拡散係数の変化挙動^{*2}を調べた。この結果を図2に示した。これから拡散係数の経時変化は先に述べたように $D = D_s \exp(-k't)$ で表示することまたある時点からはほとんど一定の値となることかわかる。本実験の場合、拡散係数の経時変化の変曲点に相当する時間 t_c は約4.5～6秒であり、これは先に示した次式

$$t_c = \frac{\pi}{16} \cdot \frac{R^2}{D}$$

から算出した凝固完了時間 $t_c = 4.42 \text{ sec}$ ($D = D_s = 10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ として計算した) とほぼ等しいものである。

また図2から明らかなように $t = 0$ に外挿した時の拡

*2: 拡散係数は平均濃度 $\bar{C}$ から次式により求めた。

$$\bar{C} = C_0 + (C_1 - C_0) \cdot 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} \exp(-\lambda_n^2 D t / R^2)$$

Table 1 Spinning conditions

Polymer	PAN homopolymer
Dope	20 wt% PAN dissolved in DMSO
Spinneret	1.0 mm ϕ $\times$ 1 Hole
Coagulation bath	30 $^{\circ}$ C, 55% DMSO aq
Dope flow rate	2.63 g/min
Take up velocity	3.0 m/min

Fig.1 Change of fiber radius as a function of residence time in the coagulation bath.

Fig.2 Change of diffusion coefficient of solvent in the fiber as a function of residence time in the coagulation bath.

散係数の値は約 $10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、これは溶液相の拡散係数に相当するものとみなしうる。他方、凝固完了時点以降の拡散係数の値は若干ばらついているが約 $4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、前者の約1/2である。

Serkov⁴⁾らはDMF-水系凝固過程における拡散係数の経時変化を調べ、図2の黒丸で示すような著者の得たのときわめて類似した結果を得ている。彼等の場合、実験結果から求めた t_c は約6.5～10秒であり、(24)式に

Table 2 Change of fiber radius during spinning process.

No.	Polymer Composition (mol %)	Polymer conc. in the dope (%)	Spinning bath conditions		Radius of fiber measured r_0 ($\times 10^{-3}$ cm)	Radius of fiber calculated r_s ($\times 10^{-3}$ cm)	r_0/r_s (r_0/r_s) ²	
			Temp. (°C)	DMSO % (%)				
D-1	AN(100)	14.9	15	50	9.81	12.36	0.794	0.631
D-4	AN(100)	14.9	30	50	9.84	12.43	0.791	0.627
D-7	AN(99.0)-SSS(1.0)	14.6	15	50	9.49	12.40	0.765	0.586
D-10	AN(99.0)-SSS(1.0)	14.6	30	50	9.84	12.47	0.789	0.623
D-13	AN(95.5)-MEA(4.0)-SSS(0.5)	14.8	15	50	9.56	12.51	0.768	0.590
D-16	AN(95.5)-MEA(4.0)-SSS(0.5)	14.8	30	50	10.18	12.51	0.814	0.662
D-19	AN(95.5)-MEA(4.0)-SSS(0.5)	20.2	30	50	8.29	10.76	0.770	0.594

Table 3 Spinning conditions

Polymer	PAN homopolymer.
Dope	20 wt % PAN dissolved in DMSO.
Spinneret	0.20 mm ϕ $\times$ 100 Holes
Coagulation bath	30°C, 55 % DMSO aq.
Take up velocity	3.0 m/min

よる計算値は 10.2 秒 ($D = D_s = 8.5 \times 10^{-6}$ cm²/sec とし て計算した) である。

3.2 数値計算結果

表 4 に示した 8 つのケースについて数値計算を行なった。図 3 ~ 9 にこの数値計算結果の数例を示した。各グラフにおいて上から下へ向って順に繊維中心部から外周部へ分割した各点の濃度曲線 $C_1, C_2, \dots, C_9$ が対応している。1-1 は拡散係数 ($D = 5.0 \times 10^{-6}$ cm²/sec) および糸半径 (1.0×10^{-2} cm) の変化のない場合、1-2 は拡散係数のみが 10.0×10^{-6} cm²/sec から 5.0×10^{-6} cm²/sec に変化する場合、1-3 は糸半径の変化を考慮した場合、1-4 は両方の変化を考慮した場合である。また 1-5 は拡散係数が 10.0×10^{-6} cm²/sec

で一定の場合である。

以上の場合の C_∞ はいずれも 0.5 であるのに対し、1-1-1, 1-1-2, 1-1-3 の C_∞ は各々 0.75, 0.25, 0.0 でありその他の条件は 1-1 に等しい。

また図 10 は糸条中の溶媒平均濃度 $\bar{C}$ の時間変化をまとめて示したものであり、この図から 1 ~ 1, 1 ~ 5 を比較した場合、凝固初期の挙動に対しては糸半径の時間変化をくみこんだ場合の効果よりはむしろ拡散係数の変化を考慮した時の効果の方が大きいことがわかる。そしてこれら両方の効果を考慮した 1-4 の場合が最も良く実験値と一致している。他方糸条中の平均濃度 $\bar{C}$ が $C_\infty + 0.01(1 - C_\infty)$ に達する点を仮に 99 % 平衡距離と呼ぶことにするとこの値に対しては糸半径の影響が大きく、1-1 と 1-3 を比較すればわかるように約 20 % の糸半径の減少が生じると、99 % 平衡距離は約 12 % 程度短くなる。そして拡散係数の変化を考慮した場合 (1-2) の 99 % 平衡点距離の変化幅は約 6 % で前者の場合の約 1/2 の影響度を示している。

1-1-1, 1-1-2, 1-1-3 のシミュレーション結果からも良くわかるように C_∞ が変化しても拡散係数

Table 4 Input data for simulation.

	Unit.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-1-1	1-1-2	1-1-3
Diffusion coef.	D_s	cm ² /sec	5.0×10^{-6}	10.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	10.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}
	D_g	cm ² /sec	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	10.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}
Radius of fiber.	R_0	cm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	R_b	cm	0.01	0.01	0.008	0.008	0.01	0.01	0.01
Spinning speed	V	cm/sec	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
DMSO % in the bath.	C_∞		0.5	0.5	0.5	0.5	0.75	0.25	0.0
	C_0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Average diffusion coef.	$\bar{D}$	cm ² /sec	5.0×10^{-6}	5.43×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.43×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}
Coagulation distance	L_c	cm	19.63	9.82	19.63	9.82	9.82	19.63	19.63
Diffusion equilibrium distance.	$L_b^{(s)}$	cm	100.0	92.0	100.0	92.0	50.0	100.0	100.0
99 % equilibrium distance.		cm	79.0	74.6	70.5	65.2	40.3	79.9	78.6

Fig. 3 Calculated distribution of solvent concentration in fibers during spinning process (Case NO 1-1)

Fig. 4 Calculated distribution of solvent concentration in fibers during spinning process (Case NO 1-2)

Fig. 5 Calculated distribution of solvent concentration in fibers during spinning process (Case NO 1-3)

Fig. 6 Calculated distribution of solvent concentration in fibers during spinning process (Case NO 1-4)

Fig. 7 Calculated distribution of solvent concentration in fibers during spinning process (Case NO 1-1-1)

Fig. 8 Calculated distribution of solvent concentration in fibers during spinning process (Case NO 1-1-2)

Fig.9 Calculated distribution of solvent concentration in fibers during spinning process (Case NO 1-1-3)

Fig.10 Average concentration of solvent in fibers during spinning process.

Fig.11 Solvent concentration-distance profile in fibers during spinning process (Case NO 1-1)

Fig.12 Solvent concentration-distance profile in fibers during spinning process (Case NO 1-2)

Fig.13 Solvent concentration-distance profile in fibers during spinning process (Case NO 1-3)

Fig.14 Solvent concentration-distance profile in fibers during spinning process (Case NO 1-4)

Fig. 15 Solvent concentration-distance profile in fibers during spinning process (Case NO 1-1-1)

Fig. 16 Solvent concentration-distance profile in fibers during spinning process (Case NO 1-1-2)

が同じなら平衡到達時間は同じ値となる。

図 11~17 はこれらのシミュレーションのデータをもとに紡糸糸条各点の濃度変化を糸条半径-繊維軸方向座標系にプロットしたもの(紡糸プロフィール)である。

4. 総 括

モデル的な実験結果をもとに、凝固過程の拡散現象の数式モデルとして次のような場合を設定し、電子計算機を用いてシミュレーションを行なった。

(1) 拡散係数 D は凝固完了点 L_c に達するまでは指数函数的に減少し、それ以降は一定の値 D_g をとる。すなわち D は次式で示されるように変化する。

$$D(x) = D_s (D_g / D_s)^{x/L_c} \quad (0 \leq x \leq L_c)$$

$$D(x) = D_g \quad (L_c \leq x)$$

なお L_c は次式によって与えられる。

$$L_c = \frac{16}{\pi} \cdot \frac{R^2}{D_s} \cdot V$$

(2) 糸条半径 R は拡散平衡点 L_b に達するまでは指数函数的に減少し、それ以降は一定の値 R_b をとる。すなわち R は次式で示されるように変化する。

$$R(x) = R_0 (R_b / R_0)^{x/L_b} \quad (0 \leq x \leq L_b)$$

$$R(x) = R_b \quad (L_b \leq x)$$

なお L_b は次式によって与えられる。

$$L_b = \frac{R^2}{D} \cdot V$$

(3) 以上の (1), (2) に示した数式モデルをもとに Fick の拡散方程式を展開し、電子計算機を用いていくつかの

Fig. 17 Solvent concentration-distance profile in fibers during spinning process (Case NO 1-1-3)

場合について数値計算を行なった。この結果、糸条半径と拡散係数の変化を考慮したシミュレーション結果が最も良く実験結果に対応することがわかった。

文 献

- 1) 寺田弘司; 繊維学誌投稿中 (NO 3146)
- 2) 高橋正夫; 繊維学誌, **17**, 243 (1961)
- 3) 竹田 弘; 工化誌, **66**, 721 (1963)
- 4) A. T. Serkov et al., *Faserforsch. u. Textiltech.*, **20**, 125 (1969)
- 5) 竹田 弘, 加藤明憲; 工化誌, **67**, 1285 (1964)
- 6) IBM 1130 TRAM MANUAL (1969)