(昭和48年11月29日受理)

湿潤処理における糸内部の水の流れ*

京都工芸繊維大学工芸学部 脇田 登美 司

FLOW OF WATER IN YARN UNDER WET PROCESSING*

By Tomiji Wakida

(Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers,
Matsugasaki, Sakyo-Ku, Kyoto-City, Japan)

In previous paper, it has been indicated that dye transfer in a fiber assembly under wet processing was facilitated by the mechanical vibration and that water flow in yarn was an important factor in the wet processing.

In this paper, dye removal from yarn in running water was investigated on the basis of diffusion equation for a twisted polypropylene yarn stained with nonsubstantive acid dye (Suminol Cyanine 5R, C.I. Acid Blue 114).

The results obtained were as follows:

1) $\log (1-m)$ vs $\log t$ curves for dye removal from yarn were compared with the theoretical diffusion curves obtained at various yarn porosities and stirring velocities. Experimental results deviated from the theoretical curve with the increases of porosity and stirring.

2) The values of Dt/a^2 on the diffusion curve for various experimental values of $1-m$ were plotted against the washing time t . Furthermore, $(D/a^2) \cdot r^2$ was given by multiplication of D/a^2 and yarn radius r . The values of a/r , $1-a^2/r^2$, as a measure of the diffusion part in a yarn section were calculated using the relation between $(D/a^2) \cdot r^2$ and stirring velocity for each twisted yarn.

On the other hand, dye distribution in a paper cylinder and dye removal from yarn surface were investigated photographically.

3) Diffusion coefficient of the dye in water was estimated as $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ by the experiment of dye removal from yarn, while the value by the dye penetration in Agar-Agar was $5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$. It is noted that these were in the same order, in spite that they were obtained by different types of experiment.

(Received November 29, 1973)

1. 緒 言

前報¹⁾では、湿潤処理における機械作用として、円筒繊維集合体モデルの染料浸透、脱落に対する振動の効果に触れ、紙円筒体内部における染料分布をもとにして、物質移動促進の効果について考察した。

本報においては、さらに流動水浴中における繊維集合体物質移動研究の継続として、酸性染料水溶液に浸漬したポリプロピレン撚り糸を流動水浴中で脱落させた。ポリプロピレン繊維の吸水性は無視できるので、繊維間隙だけの移動として取扱うことができる単純さがある。これらの染料脱落実験から糸内部の間隙における液相の流

動、染料拡散の様子を拡散理論曲線を利用して考察した。また紙巻層円筒体を利用してモデル的に観察した。

2. 実験方法

2.1 試料

ポリプロピレン糸(糸デニール: 74350 デニール, 単繊維デニール: 2 デニール)を60℃の希薄リン酸ソーダ水溶液で5hr洗浄し、さらに蒸留水で水洗したあと常温で0.5%精製スミノール・サイアノン5R(Acid Blue 113, 住友化学)水溶液に浸漬し、手シゴキを数回くり返して糸中の空気を除き、その後さらに24hr浸漬する。この糸をうすく払げてろ紙にはさみ、ハンド・ロールで30%絞りになるまで絞る。すぐ0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6t/cmの撚りをかける。撚りのために糸表面に染料がにじみ出るときはすぐろ紙でふきとる。表1に

*この報文を「染色加工の単位操作に関する研究(第5報), Studies on the Unit Operation of Dyeing Process (Part 5)」とする。

Table 1 Radius r and porosity γ of twisted polypropylene yarns

Twist of yarn, (t/cm)	Radius of yarn, r (cm)	Porosity of yarn, γ
0.1	0.33	0.73
0.2	0.28	0.60
0.3	0.26	0.52
0.4	0.25	0.45
0.5	0.24	0.38
0.6	0.23	0.33

ポリプロピレン撚り糸の実測半径 r と間隙率 γ を示した。

2.2 水洗実験

撚られた湿潤着色プロピレン糸の約50 cmを金属棒にジグザグ状にとりつける。この金属棒を前報¹⁾の実験装置(図2)にセットし、浴カキマゼ速度を0, 90, 170, 250, 410, 630, 1000 rpmにかえる。一定時間ごとに溶液を4 ccとり、染料脱流量を分光光電比色計によって測定した。

2.3 間隙率

前報¹⁾に同じ。

2.4 水中拡散定数

1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% カンテン・ゲルを直径2.0 cmの試験管内につくり、その上に精製スミノール・サイアニン5Rの0.3%水溶液20ccを入れて、35℃で120hr染料を拡散させる。この間に12回だけ拡散距離を測定し、これから得られる染料拡散速度をカンテン濃度0に外挿して、水中拡散定数をもとめた。

3. 実験結果と考察

3.1 撚り糸からの染料脱落

スミノール・サイアニン5R着色ポリプロピレン撚り糸の水洗による染料脱落率 m と水洗時間 t との関係を図1に示す。 $\log(1-m)$ vs $\log t$ の曲線を、前報¹⁾(図12)の円筒体からの拡散による脱落理論曲線に重ねた場合に、ヨコ座標方向の平行移動によって、比較的良好に

Fig. 1 Relation between $\log(1-m)$ and $\log t$. Numbers on the graph show the twist of yarn. (t/cm)

Table 2 Agreement between experimental and theoretical curves

Twist of yarn (t/cm) \ rpm	90	170	250	410	630	1000
0.1	—	×	×	×	×	×
0.2	○	○	×	×	×	×
0.3	○	○	○	×	×	×
0.4	○	○	○	○	×	×
0.5	○	○	○	○	×	×
0.6	○	○	○	○	○	×

○ good
× poor
×× bad

致する場合と、全く一致しない場合のあることがわかる。表2を見ると、水洗浴の rpm が大きくなるにしたがって、重なり合いが悪くなる。rpm が大きくなっても糸の撚りが強い場合は比較的理論曲線と一致する。

以下の取扱いにおいて、図計算による実験値の読み取りを正確にするために、前報¹⁾の拡散による脱落理論曲線

$$\log \sum_{s=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_s^2} e^{-\lambda_s^2 Dt/a^2} \text{ vs } \log Dt/a^2$$

の代わりに、図2に示す片対数関係の

$$\log \sum_{s=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_s^2} e^{-\lambda_s^2 Dt/a^2} \text{ vs } \log Dt/a^2$$

Fig. 2 Relation between $\log \sum_{s=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_s^2} e^{-\lambda_s^2 x}$ and x .

の曲線を利用の方が便利である。

いま流動水洗浴中で半径 r のポリプロピレン撚り糸からの染料脱落が拡散によると仮定し、図2の曲線を利用して $\log(1-m)$ のいろいろな実験値に対するヨコ座標、すなわち Dt/a^2 の値をもとめる。一方で、 $\log(1-m)$ の実験値に対する t の値はわかっているので、 t の実験値と Dt/a^2 の関係を示すと図3に示す直線的な関係が得

Fig. 3 Relation between Dt/a^2 and washing time (experimental). Numbers on the graph show the twist of yarn (t/cm).
Condition of washing: 35 °C, 410 rpm.

られる。またこの直線の勾配は D/a^2 にあたることになる。rpm が変わっても、円筒の拡散部分の半径 a が同じであるならば、 D/a^2 は rpm によって変化しないはずである。しかし実際には D/a^2 の値は rpm が同じであっても捻り数の小さい場合は大きくなるのがわかる。さらに実験に用いたポリプロピレン捻り糸の実測半径 r を利用して、 $(D/a^2) \cdot r^2$ をもとめると、流動水洗浴中の糸について r と a が同じであれば、 D になり $(D/a^2) \cdot r^2$ は水カキマゼの rpm の影響がないはずである。いろいろな浴カキマゼの rpm について $(D/a^2) \cdot r^2$ と rpm の関係を図示すれば図 4 が得られる。 $(D/a^2) \cdot r^2$ は明らかに

Fig. 4 Relation between $(D/a^2) r^2$ and number of stirring. Numbers on the graph show the twist of yarn (t/cm).

rpm とともに大きくなるのがわかる。

糸は微細間隙のある多孔体であり、糸の内部拡散は多孔円筒内の拡散である。上記の D はこの多孔円筒の場合とマクロ的には等しい拡散状況を示すと考えられる同形の均質同筒体における拡散定数であって、 D のなかには多孔性が因子としてふくまれている。たとえば、図 4

において rpm を 0 に外挿した場合、すなわち静止浴における $(D/a^2) \cdot r^2$ の値が糸の捻り数によって異なることから明らかである。したがって、水洗浴の rpm によって水中の糸の間隙率が変化すれば、当然 D も変化し、ひいては $(D/a^2) \cdot r^2$ も変わると考えねばならない。

そこで、水洗浴の rpm をいろいろに変えて、水洗浴中のポリプロピレン糸を視覚的に観察した結果では、伸びることも、ゆれ動くこともない。さらに水槽外から糸の直径を近接撮影し、投影機で拡大観察した結果でも糸の直径には全く変化がみとめられなかった。したがって、少くとも本実験に関しては、糸内部の間隙の状態は水洗浴の rpm の影響をうけていないと考えられる。

流動水洗浴においては、多孔円筒体の糸の周囲に接して水が流れている。糸の間隙が十分であれば、糸内部で水が流動し得ると考えられる。rpm = 0 の場合は $a = r$ であるが、水洗浴のカキマゼによって糸内部に流動がおこると $a < r$ となり、糸内部で拡散によって移動する領域は小さくなると考えられる。すなわち、糸内部の水の流動によって a が小さくなると $(D/a^2) \cdot r^2$ の値は当然大きくなる。また糸の捻り数が少く、間隙率が大きくなると、一層糸内部の水の流動がおこり易くなり、 a が小さくなるので $(D/a^2) \cdot r^2$ の値は大きくなる。図 4 はこの事情をよく示している。したがって、流動水洗浴中のポリプロピレン捻り糸からの染料脱落実験において、rpm が大きくなるほど理論曲線とのズレが大きくなるのは糸内部における水の流動が大きく影響しているためと考えられる。

3.2 糸内部における染料の部分的拡散

流動水洗浴中における多孔円筒体内の染料移動についてモデル的に観察するために、前報¹⁾と同様にミノ紙を直径 5.0 mm の円筒状に巻いてとめる。これを十分水に浸漬したあと流動しているスミノール・サイアニス R の染浴中に入れ、一定時間ごとに取出して切断した断面の写真を図 5 に示す。紙円筒体内では明らかに染液が流動する方向に染料分布の異方性がみとめられる。前報¹⁾においても指摘したように流動の前面では拡散のほかに流動による染料移動が紙円筒体中の染料分布に大きく作用している。後面からの染料浸透は前面にくらべていちじるしく少ない。これより非着色部分はモデル的には紙円筒体の後方であってほぼ円形に近いと推定できる。

またこの着色紙円筒体をひろげるとタテジマが得られる（たとえば、前報¹⁾図 3 参照）。このタテジマの着色部分の濃度を東京光電、写真濃度測定装置で測定し、紙円筒体断面上の染料浸入部分の等濃度曲線を描くと、図 6 が得られる。等濃度曲線上では染料拡散はおこらないので、拡散は等濃度曲線に直交する線上でおこる。図 6

にはそれぞれの時間における等濃度曲線に直交線を描き加えた。いろいろな時刻のこうした直交線を重ねてみれば、うまく重なり合うことがわかる。すなわち直交線は

Fig. 5 Dye penetration in a paper cylinder by the treatment of running dye solution. Dye solution flows right to left.
Porosity : 36.0%,
Velocity of dye solution : 22 cm/sec.

Fig. 6 The curves of equivalent concentration of dye in a paper cylinder, and arrows normal to the curves indicate the directions of diffusion.

時間に無関係である。したがって、染料濃度 = 0 の等濃度線として表わせる染料移動の最先端の曲線だけによっても描くことができる。こうして糸内部における染料の拡散方向を定性的に推定することができる。

糸内部の間隙が十分であって、糸の周囲に接する水流が糸内部へも及んでいるとすれば、純粋に染料の拡散のおこっている部分があるとしても、それは糸の中の一部にすぎない。この部分をモデル的に図7に示すような半径 a の円筒Aとする。 a は時間とともに変わるとしてもモデル的には変化しないとし、糸の内部で a の円筒の外周に接して水が流れていると仮定する。

また、多孔円筒体から流動水に洗われて染料が脱落する場合の円筒表面の状態についてモデル的に観察する。直径 6.0 mm のもめんロープをスミノール・サイアニン 5R で着色し、さらにその上から中空もめんの靴ひもをち密にかぶせる。これを rpm の異なる水洗浴中に浸漬し、円筒体の表面から染料が脱落する様子を平面および側面から写真撮影した結果を図8に示す。染料が拡散だけで糸の内部から外部に移動するならば、染料は糸の周囲全体から一様に外部の水に出て行くはずである。図8の結果では、染料は白地ひもの外周全体から出ないで、円筒体の側面の一部である。時間が経過すると、円筒体の後

Fig. 7 Schematic model of water flow in a yarn section.

Fig. 8 Dye removal from a stained yarn model in running water. Water flows right to left.

方に生じている渦によって、脱落染料が糸の後側にとじ込められて滞留する。また繊維集合円筒体内部を流動した染料が徐々に後方に移動し、円筒体の後方全体から脱落するように見える。このようなモデル実験では、流れをうける前面はいつまでも着色せず、後面は徐々に染料が流出して着色してくる。これはロープ外部の染料で着色がおこるのではなく、さきに述べたように、ロープ内部より染料が徐々に移動してきての着色と思われる。

これらの結果から、糸内部で染料の拡散可能な部分Aは、図6、図7、図8のように糸内部で流動方向に対して後方に偏在していると考えられる。上述のように、ロープの後面に染料がにじみ出たのも、ロープの後方にAが接しているためと思われる。流動水中の糸の前面はつよい流れをうけ、後面にはよわい流れしかない。この影響が糸の内部におよんで、Aの部分は後の方へかたよると考えられる。

流動浴中の糸内部で、拡散によって染料が移動する断面積Aの大きさはrpmによる糸の周囲の流れの大きさによって変わり、糸の周囲に流れが増せばAは小さくなるはずである。

拡散してAの外へ出た染料はAの周囲の流れによって移動し、この速度が染料の水中拡散速度にくらべて十分大きければ、流れはすぐ糸の外部へ去ってしまう。このように、モデル的にはAの周辺は流入する水でいつも洗われており、Aの周囲の染料濃度を0と仮定して、Aの円周方向および軸方向に拡散はないとするならば、Aを拡散して出てくる染料は次の(1)式にしたがうことになる²⁾。

$$1 - m = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_s^2} e^{-\lambda_s^2 D t / a^2} \quad (1)$$

流動浴中の水洗実験では、Aの外の部分には流れがあるから、この部分の染料脱落は(1)式に従わない。しかしこの影響が大きくないときは糸全体から脱落する染料の量は見かけは(1)式にしたがうことになる。

3.3 糸内部における拡散部分の大きさ

図4を外挿してrpm=0のときの $(D/a^2) \cdot r^2$ をもと

Table 3 Relation between a/r and porosity r of twisted polypropylene yarns

Twist of yarn, (t/cm)	Poro-sity, r	a/r					
		90	170	250	410	630	1000
0.1	0.73	—	×	×	×	×	×
0.2	0.60	0.84	0.68	×	×	×	×
0.3	0.52	0.84	0.78	0.69	×	×	×
0.4	0.45	0.88	0.89	0.74	0.69	×	×
0.5	0.38	0.91	0.90	0.85	0.81	×	×
0.6	0.33	0.94	0.92	0.89	0.81	0.66	×

Table 4 Relation between $(1-a^2/r^2)$ and porosity r of twisted polypropylene yarns

Twist of yarn, (t/cm)	Poro-sity, r	$(1-a^2/r^2)$					
		90	170	250	410	630	1000
0.1	0.73	—	×	×	×	×	×
0.2	0.60	0.33	0.55	×	×	×	×
0.3	0.52	0.31	0.40	0.52	×	×	×
0.4	0.45	0.20	0.24	0.42	0.53	×	×
0.5	0.38	0.19	0.19	0.35	0.28	×	×
0.6	0.33	0.11	0.17	0.22	0.32	0.57	×

める。rpm=0のときは糸の内部に流れがないので $a=r$ 。したがって、このときの $(D/a^2) \cdot r^2 = D_0$ とすると、 D_0 を用い、図4を利用して、いろいろのrpmに対する a/r を計算してみれば表3となる。また、 $(1-a^2/r^2)$ (水の流れる部分の糸断面に対する面積比)の値を表4に示した。いずれも糸の間隙率 r に対して表わした。

3.4 スミノール・サイアニン5Rの水中拡散定数

前項で述べた D_0 には多孔性が因子として含まれている。 D_0 と r の関係を図9に示す。図9において、 $r=1$ における D_0 をもとめると、 $D_0 = 1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ となる。これはスミノール・サイアニン5Rの水中拡散定数にあたる。

一方、カンテン・ゲル中でのスミノール・サイアニン5Rの拡散実験では、ゲル濃度と拡散定数の関係を図10に示した。この場合もゲル濃度を0に外挿して、スミノール・サイアニン5Rの水中拡散定数をもとめることができる。この場合は $5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ を得た。ポリプロピレン燃り糸からの水洗脱落によってもとめた水中拡散定数とは実験事情がすっかり違っているにもかかわらず、この程度まで数値が一致しているのは興味深い。

Fig. 9 Relation between D_0 and porosity r (at 35 °C)

Fig. 10 Determination of diffusion coefficient of Suminol Cyanine 5R in the gel of Agar-Agar (at 35 °C).

3.5 $\log(1-m)$ vs. $\log t$ が直線となる場合

$\log(1-m)$ vs. $\log t$ が直線となるのは水洗浴カキマゼのrpmが大きく、撚り数の少ない糸におこる。撚り数の少ない糸では r が大きく、したがって水の流れが糸の内部へつよくおよびやすい。物質移動に糸内部の水の流れがつよく利いてくる。表2の「××」は $\log(1-m)$ vs $\log t$ が直線となり、理論曲線にまったく重なり合わない。この場合は拡散部分Aが存在しないで、糸内部全体に水が流れるためであろう。

4. 総 括

流動水中におけるポリプロピレン撚り糸からの繊維非親和性酸性染料（スミノール・サイアニン5R）の脱着を調べ、湿潤処理による糸内部の水の流動と拡散部分の大きさを拡散式をもとにして考察した。実験結果を要約するとつぎのようである。

- (1) 糸内部からの染料脱着率 m をもとにして、まず $\log(1-m)$ vs $\log t$ と円筒の拡散理論曲線との重なり合い方を糸の撚り数、カキマゼ数rpmとの関係

について調べた。糸の撚り数が少く、rpmが大きくなるほど拡散理論曲線との一致が悪くなる。

- (2) 拡散理論曲線を利用して、いろいろな $(1-m)$ の実験値に相当する $D_e t/a^2$ の値をもとめる。さらに水洗時間 t との勾配から撚り数の異なる糸について D_e/a^2 の値をもとめた。この値と糸の実測半径 r との積によって得られる $(D_e/a^2) \cdot r^2$ の値とrpmとの関係から糸内部における流動の影響について考察した。流動水浴中の糸内部では水の流動がおこり、rpmが大きくなるほど糸内部の拡散部分が小さくなると考えられる。さらにrpm=0における拡散定数を利用して、糸の撚り数、rpmの異なる場合について糸内部の拡散部分の大きさをモデル的に考察した。
- (3) 紙円筒体を流動染浴中で処理した場合の断面における染料侵入の観察から、円筒体内での染料分布は流動方向に対していちじるしく異方性がある。また白地もめんの靴ひもで被覆したスミノール・サイアニン5R着色もめんローブを流動水浴中で脱着させ、円筒表面での染料脱着の様子を写真によって観察した。染料は円筒の外周から一様に出て来ず、脱着は流動方向に対して同筒体の側面および後方である。
- (4) スミノール・サイアニン5Gの水洗脱着実験からもとめた水中染料拡散定数は $D_0 = 1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ 、カンテン・ゲル拡散実験からもとめた値 $5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ と比較して、実験条件が全く違うにもかかわらずよく一致している。

文 献

- 1) 脇田, 黒木, 繊維学誌, 30, T-34(1974).
- 2) たとえば, J.Crank; The Mathematics of Diffusion, 66(1956).
- 3) たとえば, J.Crank; The Mathematics of Diffusion, 36(1956).