(昭和51年6月24日受理)

円筒状基質中への拡散について

山形大学工学部 丁子敬子・唐沢幹雄・長沢仁志

DIFFUSION IN AN INFINITE CIRCULAR CYLINDER
AROUND AN IMPERMEABLE ROD

By Noriko Chōji, Mikio Karasawa, and Hitoshi Nagasawa

(Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa, JAPAN)

A solution is given for unsteady state concentration distribution of diffusing substance in an infinitely long circular cylinder around an impermeable rod. In the case in which the circular cylinder has zero initial concentration and the surface $r=b$ is maintained at constant C_0 for $t>0$ while the other surface $r=a$ is impermeable, the equations for the concentration are

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (a < r < b), \quad (1)$$

$$C=0, \quad t=0, \quad (a < r < b), \quad (2)$$

$$C=C_0, \quad t>0, \quad (r=b), \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad t>0, \quad (r=a), \quad (4)$$

where D is diffusion coefficient.

The final result is

$$\frac{C}{C_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{r}{b}\beta_n\right)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right)Y_0\left(\frac{r}{b}\beta_n\right)}{\frac{d}{d\beta_n}\{J_0(\beta_n)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right)Y_0(\beta_n)\}} \frac{e^{-\beta_n^2 Dt/b^2}}{\beta_n} \quad (5)$$

where J_m and Y_m are Bessel functions of the first and second kind respectively, of order m ($m=0, 1$) and β_n are the positive roots of

$$J_0(\beta)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta\right)Y_0(\beta) = 0 \quad (6)$$

The expression for the amount of diffusing substance entering the circular cylinder in time t is given by

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 + \frac{4b^2}{b^2-a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\beta_n)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right)Y_1(\beta_n)}{\frac{d}{d\beta}\{J_0(\beta_n)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right)Y_0(\beta_n)\}} \frac{e^{-\beta_n^2 Dt/b^2}}{\beta_n^2} \quad (7)$$

The curves of C/C_0 and M_t/M_∞ are plotted for different values of a/b . It seems that the diffusion in the circular cylinder is approximated by that in a plane sheet with thickness $2(b-a)$ when the value of a/b is larger than 0.95.

Dye concentration distributions in nylon 6 were obtained by a film roll on a glass rod. The concentration distributions agreed with the theoretical curves calculated from eq. (5).

(Received July 24, 1976)

1. 緒 言

非定常状態の拡散において、基質の形状が平板、円柱、中空円柱、球などいろいろな場合について数学的な解が

得られている^{1)~8)}。無限中空円柱への拡散では内面から、または外面から拡散透過する場合や、外面が不透過性で内面のみから拡散する場合などについては解が得られている。しかし、内面が不透過性で外面のみからベネトラ

ントが拡散する場合の解は見当たらない。

そこで、このような内面不透過性の無限中空円柱状の基質(図1参照)をここでは円筒状基質と呼ぶこととし、円筒状基質中のペネトラントの濃度分布および拡散量を表わす式を導いた。

高分子基質中の染料濃度分布を得るために、フィルム巻層がしばしば用いられている^{4)~7)}。それらの多くは半無限体への拡散として近似できるような実験条件を選び、半無限体として関戸、松井の方法⁸⁾により解析されている。したがって染料が内部のガラス棒まで達するような場合については、実験および解析がほとんどなされていないが、円筒状基質中の濃度分布式はこのような場合にも適用可能であろう。そこでフィルム巻層を用いて実測濃度分布を得、理論曲線と比較した。

また、円筒状基質への拡散において平板状基質への拡散で近似し得る条件についても検討した。

2. 理 論

図1のような断面で無限に長い円筒状基質に外面($r=b$)からペネトラントが拡散して入るものとする。拡散係数は濃度に依存せず一定とし、周辺積分の方法⁹⁾により拡散の基礎方程式(1)式を解く。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (b > r > a) \quad (1)$$

はじめの濃度は0、 $t > 0$ では外面 $r=b$ は一定濃度 C_0 に保たれるものとする。

$$C=0, \quad t=0, \quad (b > r > a) \quad (2)$$

$$C=C_0, \quad t>0, \quad (r=b) \quad (3)$$

$r \leq a$ では不透過性であるから、 $r=a$ における境界条件は(4)式となる。

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad t > 0, \quad (r=a) \quad (4)$$

(1) 式を満たす解として(5)式が得られる。

Fig. 1

$$C = \{ A J_0(r\alpha) + B Y_0(r\alpha) \} e^{-\alpha^2 D t} \quad (5)$$

ここで A , B および α は定数, $J_m(x)$, $Y_m(x)$ は m 次の第1種および第2種 Bessel 関数である ($m=0, 1$)。

(5) 式を r について微分し、(4) 式の条件を入れると(6)式が得られる。

$$B = - \frac{A J_1(a\alpha)}{Y_1(a\alpha)} \quad (6)$$

(6) 式を(5)式に代入して

$$C = A \left\{ \frac{J_0(r\alpha) Y_1(a\alpha) - J_1(a\alpha) Y_0(r\alpha)}{Y_1(a\alpha)} \right\} e^{-\alpha^2 D t} \quad (7)$$

(7) 式に(3)式の条件を入れると、

$$C_0 = A \left\{ \frac{J_0(b\alpha) Y_1(a\alpha) - J_1(a\alpha) Y_0(b\alpha)}{Y_1(a\alpha)} \right\} e^{-\alpha^2 D t} \quad (8)$$

図2(a)に示す α 平面における曲線 P を考え、 A に適当な値を与えれば(7)、(8)式を満足する式として(9)式が得られる。

$$C = \frac{C_0}{i\pi} \int \frac{J_0(r\alpha) Y_1(a\alpha) - J_1(a\alpha) Y_0(r\alpha)}{J_0(b\alpha) Y_1(a\alpha) - J_1(a\alpha) Y_0(b\alpha)} \frac{e^{-\alpha^2 D t}}{\alpha} d\alpha \quad (9)$$

(9) 式は(1)、(2)、(3)および(4)式を満足する⁹⁾。ただし積分は曲線 P に沿うものとし、かつ曲線 P は無限遠点において α の偏角 $\arg \alpha$ は右側では0および $\pi/4$ の間、左側では $3\pi/4$ および π の間にくるものとする。図2(b)に示す曲線 P とその実数軸に対する像と原点を中心とする円弧(点線)からなる閉曲線 Q において、 $R \rightarrow \infty$ とすれば円弧の部分の積分は0となり、また、被積分関数は奇関数であるから(9)式より

$$C = \frac{C_0}{2i\pi} \int_Q \frac{J_0(r\alpha) Y_1(a\alpha) - J_1(a\alpha) Y_0(r\alpha)}{J_0(b\alpha) Y_1(a\alpha) - J_1(a\alpha) Y_0(b\alpha)} \frac{e^{-\alpha^2 D t}}{\alpha} d\alpha \quad (10)$$

(a)

(b)

Fig. 2

ここで,

$$\alpha = \frac{\beta}{b}$$

とおくと(10)式は(10')式となる。

$$C = \frac{C_0}{2i\pi} \int_Q \frac{J_0\left(\frac{r}{b}\beta\right)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta\right)Y_0\left(\frac{r}{b}\beta\right)}{J_0(\beta)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta\right)Y_0(\beta)} \frac{e^{-\beta^2 D L / b^2}}{\beta} \alpha \beta \quad (10')$$

(10')式の被積分関数の $\beta=0$ における留数は1となるから求める解は(11)式となる。

$$\frac{C}{C_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\{J_0\left(\frac{r}{b}\beta_n\right)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right)Y_0\left(\frac{r}{b}\beta_n\right)\} e^{-\beta_n^2 D L / b^2}}{d\beta_n \{J_0(\beta_n)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right)Y_0(\beta_n)\} \beta_n} \quad (11)$$

ただし Σ はつぎの $U(b, \beta)=0$ のすべての正根 β_n について行なう。

$$U(b, \beta) = J_0(\beta)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta\right)Y_0(\beta) \quad (12)$$

つぎに拡散量を求めるために(11)式を r について a から b まで積分して(13)式を得た。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 + \frac{4}{b^2 - a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\{J_0(\beta_n)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right)Y_0(\beta_n)\} b^2 e^{-\beta_n^2 D L / b^2}}{d\beta_n \{J_0(\beta_n)Y_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right) - J_1\left(\frac{a}{b}\beta_n\right)Y_0(\beta_n)\} \beta_n^2} \quad (13)$$

3. 計算および実験

前章で導いた式の計算には電算機TOSBAC 3400型(東芝製)を使用した。

供試染料として、水再結晶法により精製したp-アミノアゾベンゼン(以下PAABと略す)を用いた。

高分子基質として、厚さ約25 μ の2軸延伸ナイロン6フィルム(ユニチカ製)を使用した。このフィルムを幅5cm長さ約40cmに切り、空气中で直径10mmのガラス棒に巻き、前報⁷⁾と同様160℃で1時間熱処理を行なった。処理後巻層表面の2~3層は取除き10層からなる巻層とし、これを60℃のPAAB水溶液中で染色した。水溶液濃度は12mg/lとし、無限染浴条件を満たすよう2~3lの大染浴を用いた。巻層を所定時間染色後、開いて乾燥させ、各層ごとにメタノールで染料を抽出し、分光光度法により染色量を求め、巻層内の濃度分布を得た。分

光光度計は日立124形および島津QR 50形を使用した。

なお、ここで用いた巻層の内径と外径との比 a/b は約0.952である。

4. 結果および考察

(11)式、(13)式により濃度分布および拡散量を計算するために(12)式の $U(b, \beta)=0$ の根 β_n を求めなければならない。そこで $a/b=0.50, 0.70, 0.80$ の場合について(12)式を計算した結果を描くと図3の曲線となった。この図から $U(b, \beta)=0$ となる β を読みとり、その値を根の近似値としニュートン・ランソン法により根 β_n を求めた。これらの根を用いて(11)式を計算し図4の曲線を得た。

図4においてヨコ軸の0および1は円筒の外面($r=b$)および内面($r=a$)の位置を意味する。図には $Dt/(b-a)^2$ が0.04, 0.36, 0.64の場合をそれぞれA, B, Cグループとし、各 a/b について表わした。Aグループの曲線はいずれもベネトラントが内面まで達していない場合で、 a/b の値の違いによる各曲線の開きは比較的少ない。しかし、B, Cグループになるにしたがいその開きは大きくなる。なお、この図でA, B, Cの各グループの曲線Sは半径 b の円柱中の濃度分布で、(14)式¹⁾によって計算した。

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\nu_n^2 D L / b^2}}{\nu_n^2 J_1(\nu_n)} J_0\left(\frac{r}{b}\nu_n\right) \quad (14)$$

ここで ν_n は $J_0(\nu)=0$ の正数根である。円柱の場合、図4のヨコ軸の0および1は円柱の外面($r=b$)および中心($r=0$)の位置である。

また、各曲線Pは平板中の濃度分布で(15)式によって計算した。

Fig. 3 Curves of $U(b, \beta)$. The numbers on curves are the values of a/b .

Fig. 4 Concentration distributions in circular cylinder, solid cylinder and plane sheet. Group A; $q=0.04$, Group B; $q=0.16$, Group C; $q=0.36$, --- $a/b = 0.50$, - - - $a/b = 0.70$, — $a/b = 0.80$, S and P curves are concentration distributions in solid cylinder (eq.(14)) and plane sheet (eq.(15)), respectively.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4 h^2}}{(2n+1)} \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x \quad (15)$$

$\frac{X}{(b-r)/(b-a)}$ $\frac{q}{D t / (b-a)^2}$ for circular cylinder
 $\frac{(b-r)/b}{(b-r)/b}$ $\frac{D t / b^2}{D t / b^2}$ for solid cylinder
 $\frac{x/h}{D t / h^2}$ $D t / h^2$ for plane sheet

ここで $2h$ は平板の厚さ、 x は平板の表面を 0 とした厚さ方向の距離で、 $0 < x < h$ である。図 4 を平板中の濃度分布として見る場合、 y 軸の 0 および 1 はそれぞれ平板の表面 ($x=0$) および中央 ($x=h$) の位置を示す。図 4 で a/b の値が小さくなれば、A、B、C のどのグループにおいても円柱中の濃度分布 (各グループの曲線 S) に近ずき、一方 a/b の値が 1.0 に近ずけば平板中の濃度

分布 (各グループの曲線 P) に近ずいている。そこで、さらに $a/b=0.90, 0.95$ の円筒中の濃度分布を計算し、平板中の濃度分布とともに表 1 に示した。 $a/b=0.95$ の場合、円筒中と平板中の濃度分布差は非常に小さく、実験誤差範囲内で両者はよく一致している。このことから a/b の値が 0.95 以上であれば、円筒中の濃度分布は平板中の濃度分布で近似できることがわかった。

図 5 は (13) 式によって計算した拡散量を表す曲線である。なお、ここでも曲線 S および P はそれぞれ円柱および平板への拡散量を示す曲線で、(16) 式 および (17) 式¹⁾によって計算した。

Fig. 5 Sorption curves for circular cylinder, solid cylinder and plane sheet. The numbers on the curves are the values of a/b . S and P are the sorption curves for solid cylinder (eq.(16)) and plane sheet (eq.(17)), respectively.

$$q = \frac{D t}{(b-a)^2} \quad \text{for circular cylinder} \\
= \frac{D t}{b^2} \quad \text{for solid cylinder} \\
= \frac{D t}{h^2} \quad \text{for plane sheet}$$

Table 1 Concentration distributions in circular cylinder and plane sheet.

X^{*1}	$q^{*2}=0.16$			$q=0.36$			$q=0.64$		
	Circular cylinder a/b		Plane sheet	Circular cylinder a/b		Plane sheet	Circular cylinder a/b		Plane sheet
	0.90	0.95		0.90	0.95		0.90	0.95	
0.2	0.732	0.726	0.725	0.840	0.841	0.838	0.925	0.921	0.919
0.4	0.494	0.485	0.484	0.704	0.696	0.692	0.856	0.850	0.846
0.6	0.311	0.302	0.302	0.591	0.580	0.576	0.801	0.793	0.788
0.8	0.198	0.191	0.191	0.517	0.505	0.502	0.765	0.756	0.750
1.0	0.160	0.154	0.154	0.491	0.480	0.476	0.752	0.743	0.737

*1 $X = (b-r)/(b-a)$ for circular cylinder
 $= x/h$ for plane sheet

*2 $q = D t / (b-a)^2$ for circular cylinder
 $= D t / h^2$ for plane sheet

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu_n^2 D t / b^2}}{\nu_n^2} \quad (16)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4h^2}}{(2n+1)^2} \quad (17)$$

図4からも予想されるように、図5においても円筒への拡散量の曲線は円柱および平板への拡散量の曲線の間に得られた。また、図5には省略したが、 $a/b=0.95$ の円筒への拡散量を示す曲線は平板への拡散量曲線(曲線P)とほとんど重なっている。したがって拡散量においても $a/b \geq 0.95$ の円筒では平板で近似できるであろう。

つぎに、ナイロン6フィルムの巻層をPAAB水溶液中で染色して得た実測濃度分布を図6に示す。実線は $D=8.11 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ として(11)式により計算した理論曲線で、実測値はよくこの曲線に乗っている。

この実験結果から、(11)式は染料が内部のガラス棒に到達する場合にも、フィルム巻層によって得られる濃度分布に適用できることがわかった。

円筒中の濃度分布から D を算出するには、図7のような C/C_0 vs. $\sqrt{Dt}/(b-a)$ の曲線を準備しておけば便利である。図7は $a/b=0.80$ の場合であるが、必要ならば用いる a/b ごとにこのような曲線を準備すればよい。

従来、フィルム巻層は半無限体の条件で取扱われてきた。そのため、大方10層以上の層数からなる巻層を用い、しかも最内層の2~3層はペネトラントが入らないよう拡散時間が選定されてきた。しかし、円筒として解析するならば内部のガラス棒までペネトラントが達しても差つかえないから、層数をそれほど多くする必要はなく、5層でも十分であろう。先に図4、5および表1で $a/b \geq 0.95$ の場合、円筒中での拡散は平板中での拡散

Fig. 6 Concentration distributions of PAAB in nylon 6. Dyeing temperature 60 °C, dyeing time 20 hrs ○, 48 hrs ●, — theoretical curves for $D=8.11 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ (eq.(11)).

Fig. 7 Curves for the determination of the value of D from C/C_0 in circular cylinder with $a/b=0.80$. The numbers on the curves are the values of $(b-r)/(b-a)$.

Fig. 8 Curves for the determination of the value of D from C/C_0 in plane sheet. The numbers on the curves are the values of x/h .

で近似できることを示したが、平板近似ができれば D を算出する場合にも平板中の濃度分布から得られる図8、1枚で済み準備も容易である。

今まで使われてきたフィルム巻層では、内部のガラス棒の直径は10mm、フィルム1枚の厚さは50~6μである。したがって10層の巻層では a/b は0.91~0.98であるが、5層の巻層では0.95~0.99となり、平板近似の条件($a/b \geq 0.95$)が満たされる。本実験に用いたフィルム巻層は $a/b=0.952$ であり、平板としての理論濃度分布もほとんど等しく得られている。

以上のように、円筒中での拡散式をもとにして平板近似の条件を明確にしたことから、フィルム巻層を用いた

研究の応用範囲が広まるものと考えられる。

める方法を付記した。

ま と め

(1) 内面が不透過性である無限中空円柱状基質をここでは円筒状基質と定義し、外面のみからベネトラントが拡散する場合の濃度分布、拡散量を表わす式を導いた。これらの式により実際に計算し、内径と外径との比 a/b をパラメータとして曲線で示した。

(2) $a/b \geq 0.95$ の場合、円筒中の濃度分布および拡散量は厚さ $2(b-a)$ の平板中の濃度分布および拡散量で近似し得ることを示した。

(3) フィルム巻層を用いてナイロン6中のp-アミノアゾベンゼンの濃度分布を実測し、(1)で導いた濃度分布式による理論曲線とよく一致する結果を得た。

(4) 円筒中および平板中の濃度分布から拡散係数を求

文 献

- 1) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger; "Conduction of Heat in Solids", Clarendon Press, Oxford (1959)
- 2) J. Crank; "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1975)
- 3) 川下研介; 「熱伝導論」, オーム社, P188 (1966)
- 4) T. M. A. Hossain, T. Iijima, Z. Morita, H. Maeda; *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 541 (1969)
- 5) Z. Morita, R. Kobayashi, K. Uchimura, H. Maeda; *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1095 (1975)
- 6) 丁子, 唐沢, 寒河江, 関戸; 織学誌, **29**, T-301 (1973)
- 7) 丁子, 岡島, 唐沢, 長沢; *ibid.* **32**, T-126 (1976)
- 8) 関戸, 松井; 織学誌, **20**, 778, 783 (1964)