乾式紡糸における繊維乾燥過程の解析

山口大学 工学部 化学工学科 佐 野 雄 二 (会員)

Analysis of Filament Drying Process in Dry Spinning.

Yuji Sano,

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube, 755.*

Abstract

Drying process of a filament in dry spinning is analysed numerically by solving the diffusion equation and the differential heat balance equation of a filament, taking account of following items: concentration and temperature dependence of mutual diffusion coefficient, concentration and temperature dependence of solvent vapour pressure at filament surface, radial shrinkage of a filament and variations of heat transfer coefficient and mass transfer coefficient in a spinning column. The findings are as follows:

- 1) Variations of temperature, radius and solvent content of a filament in a spinning column are shown. The calculated solvent content variation agreed fairly well with experimental values.
- 2) The drying characteristic curve is shown. The drying rate is characterized by activity variation due to decrease in surface concentration.
- 3) Radial distribution of concentration of solvent in a filament shows large concentration gradient near the surface of a filament, which causes coaguration delay of the inner part of a filament.
- 4) Rapid decreases of temperature and surface concentration just below a nozzle are predicted, which suggest the termination of stretching of a filament due to the draft within a short distance below a nozzle.

(Received September 16, 1976)

摘 要

目 的 乾式紡糸筒内での繊維の乾燥過程につき、ドラフトによる繊維の変形をノズル直下で瞬間的に起るものと近似し、拡散係数の濃度依存性、表面蒸気圧の変化、乾燥収縮、等を考慮して非定常拡散方程式を熱収支式とともにコンピュータで解き、繊維の濃度および温度変化を計算し、繊維形成過程の解析を行う。

成 果 乾式紡糸筒内での繊維の濃度および温度変化を非定常拡散方程式および熱収支式を数値的に解くことにより求める方法を示した。この計算結果は PVA～水系の乾式紡糸繊維についての既報¹⁾の繊維濃度の実験値にほぼ近い。なお、繊維の紡糸筒内での平均の濃度および温度の変化、乾燥特性曲線、繊維の半径方向の濃度分布から考えられる凝固状態の分布およびドラフトによる繊維の延伸変形、などにつき知見を得た。

(昭和51年9月16日受理)

1. 緒言

乾式紡糸は、アセテート、アクリル、ビニロンなどの合成繊維の製造に広く用いられている。しかし、その繊維形成過程の解析は溶融紡糸の場合に比し著しく遅れ、また、繊維を乾燥する操作としての解析も十分でない。溶融紡糸の場合、繊維状ポリマ融液の冷風による冷却凝固により繊維形成が行われ、その物理的条件の記述は変形と温度変化を考えればよく比較的簡単である。乾式紡糸の場合ポリマと溶媒より成る溶液を繊維状にノズルより吐出し、これを熱風により乾燥凝固せしめて繊維とするため、繊維形成過程の物理的条件は変形を濃度と温度の両者を考慮して記述しなければならない。

先に、筆者ら¹⁾は繊維表面濃度が低下することにより繊維中の溶媒の活量が低下し、したがって表面の溶媒蒸気圧が低下して行く点に着目して乾式紡糸の繊維乾燥速度が表面蒸発律速段階より繊維内溶媒の拡散律速段階へ移行して行くことを示し、これより繊維平均濃度および温度の変化を計算する解析を行った。しかし、溶媒の繊維内拡散については、拡散係数に著しい濃度依存性が考えられるため繊維内の半径方向の濃度分布を算出するに到らず、紡糸乾燥実験より求めた見かけの拡散係数を用いて、総括的な乾燥速度を求めることにより平均の濃度と温度の変化を計算する段階に止った。

従来、乾式紡糸につき繊維の変形、温度変化および濃度変化を扱った報告として Ohzawa らのものがある⁹⁾¹⁰⁾。9)は基礎式に関するものであるが、筆者らの伝熱係数⁵⁾ analogy 式⁸⁾、表面条件式¹⁾を基に、乾式紡糸につき3)に述べたとほぼ同様の内容を示している。また、10)は繊維内の半径方向濃度分布を無視し、境界条件に筆者らの考え方を適用し、物質収支式、熱収支式および変形式を解く試みを述べたもので、特に溶媒濃度の小さいところで著しい相互拡散係数の低下が見られる高分子～溶媒系で、繊維内の溶媒の拡散抵抗を無視し得るとは考えられず、その結果から具体的結論を引出すのは疑問であろう。また、最近、Brazinsky ら¹²⁾はアセテート～アセトン系の乾式紡糸につき、ノズル直下付近の繊維の温度、濃度および直径の変化挙動を解析している。特に、本報告で仮定した繊維のドラフトによる変形がノズル直下の1 cm 以内で終了することを示している点注目される。ただし、拡散係数の濃度依存性を示すデータなど、計算に必要なデータは十分示されていない。

高分子～溶媒系の相互拡散係数についてはその著しい濃度依存性が特徴的で¹¹⁾これまで全濃度範囲にわたる測定値の報告は極く少ない。最近、岡崎、桐栄ら²⁾はPVA～水系につき相互拡散係数を全濃度範囲にわたり

測定し、さらにPVA水溶液のフィルム(平板)につき乾燥過程を、拡散係数の濃度および温度依存性、表面濃度による表面蒸気圧の変化、および溶媒蒸発に伴う体積収縮を考慮して拡散方程式を解くことにより検討している。

本報告では、岡崎、桐栄の方法を乾式紡糸における繊維の乾燥過程に適用し、繊維形成時のドラフトによる変形をノズル直下で瞬間的に起るものと簡略化して考え、繊維の濃度と温度の紡糸筒内での変化を濃度について半径方向の分布を考慮し計算により求める方法を示した。また、この計算を、既報¹⁾の実験データに適用し、繊維濃度の実測値と比較し、その妥当性を検討した。

2. 基礎式および計算方法

2.1 基礎式

乾式紡糸筒内の繊維につき、高分子と溶媒の二成分系と考え、次の仮定を置く。

i) 繊維断面を円とし、繊維内溶媒の濃度分布は軸対称とする。また、溶媒の拡散は半径方向のみに起るものとする。

ii) 繊維の変形に対するドラフト(紡速とノズル吐出線速度との比)およびノズル孔バラス(Barus)効果の影響は、ノズル出口の無視できる距離内で瞬間的に終了し、以降、紡糸筒内繊維走行速度は紡速(巻取速度)に等しく一定とする。また、繊維の乾燥に伴う体積収縮は半径方向のみに起るものとする¹⁾³⁾。

iii) 繊維内半径方向の温度分布は無視する⁸⁾。溶媒についての物質収支式は(後注1参照)

$$\frac{\partial \omega_A}{\partial t} + \frac{2D_{AB}}{\omega_A + \bar{\omega}} \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right)^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) \dots (1)$$

繊維についての熱収支式は(後注2参照)

$$h(\theta_a - \theta) = \frac{W}{A} [C_B + C_A \bar{\omega}] \frac{d\theta}{dt} + F(r_A - C_A \theta) \dots (2)$$

初期条件: ノズル出口で繊維内濃度は均一で、原液の濃度に等しく温度は原液温度に等しい。

$$t=0, \omega_A = \omega_{A0}, \theta = \theta_0 \dots (3)$$

さらに、仮定 ii) より

$$t=0, R=R_0 \dots (4)$$

繊維の中心軸上での境界条件は、仮定 i) より

$$r=0, \frac{\partial \omega_A}{\partial r} = 0 \dots (5)$$

繊維の表面での境界条件は、繊維単位表面積あたりの乾燥速度より(後注3参照)

$$r=R(t), F=k_g(P-P_a) \dots (6)$$

$$= -\rho_A \frac{dR}{dt} \dots (7)$$

$$= -\frac{\rho_B^\circ \hat{\omega}}{R} \frac{d}{dt} \int_0^R r \left(\frac{\omega_A}{\omega_A + \hat{\omega}} \right) dr \dots (8)$$

(7)式の P は繊維表面の溶媒蒸気圧で、繊維の表面における溶媒の質量分率と温度の関数である溶液中の溶媒の活量とその温度における純溶媒蒸気圧 P_{si} の積で与えられる。

繊維の半径方向の容積平均濃度を、溶媒含有率 w で表すと

$$w = w_0 - \frac{2\pi}{W} \int_0^t u \cdot F \cdot R dt \dots (9)$$

ただし、 W は高分子のみの質量速度

$$W = \frac{\text{den} \cdot u}{9 \times 10^5} \dots (10)$$

また、繊維半径 R は、仮定 ii) より t の関数である $\bar{\rho}_B$ を用い

$$R = \left(\frac{\text{den}}{9 \times 10^5 \pi \bar{\rho}_B} \right)^{0.5} \dots (11)$$

ただし $\bar{\rho}_B$ は w と次式の関係にある。

$$\bar{\rho}_B = \frac{1}{\frac{1}{\rho_B^\circ} + \frac{w}{\rho_A^\circ}} \dots (12)$$

また、紡糸筒内のノズルよりの距離と繊維のノズル吐出後の紡糸筒内滞在時間 t の関係は

$$u = \frac{dz}{dt} \dots (13)$$

u は筒内紡速であるが、本報告では仮定 ii) より一定とする。

以上の諸式を図1に示す紡糸条件 (den , u , ω_{A0} ,

図1 乾式紡糸筒操作条件

θ_0 , N) および熱風条件 (G , θ_{ai} , P_{ai}) のもとで、一定の装置条件 (D , L , θ_w , 熱風吹込方式, 等) につきコンピュータにより数値的に解く、物性値 (ρ_A° , ρ_B° , $\hat{\omega}$, C_A , C_B) は既知とする。この数値計算により、紡糸筒内での繊維の濃度分布 $\omega_A(r, z)$ 、温度分布 $\theta(z)$ 、および繊維半径 $R(z)$ の変化を求める。

この計算を行うためには、なお次のデータが必要である。

- i) 相互拡散係数 D_{AB} の濃度および温度依存性
- ii) ポリマ溶液中の溶媒の活量 A_c の濃度および温度依存性
- iii) 純溶媒蒸気圧の温度変化
- iv) 伝熱係数 h および物質移動係数 k_g
- v) 紡糸筒内熱風の温度および溶媒蒸気圧の分布および熱風物性値の温度変化

以下には、PVA 繊維の乾式紡糸に対する筆者らの既報のデータ¹⁾を用い、一つの紡糸条件についての計算結果を例示する。

まず、相互拡散係数 D_{AB} の濃度および温度による変化については、岡崎、桐米²⁾に従い図2に示すように、25°Cのデータにつき $\log D_{AB}$ を ω_A の10次までの多項式で表す。また、温度変化については、活性化エネルギーを $\Delta H = 7.3 \text{ kcal/mole}$ とし Arrhenius 式より推算する。

図2 PVA 水溶液の相互拡散係数²⁾

$$D_{AB} = D_{AB25^\circ\text{C}} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \dots (14)$$

$$\log D_{AB25^\circ\text{C}} = \sum_{i=0}^{10} \alpha_i \cdot \omega_A^i \dots (15)$$

次に、活量の濃度および温度依存性については、筆者ら¹⁾の PVA~水系についての測定値を次式の形にまと

めた。

$$A_c = \sum_{i=0}^6 \beta_i \cdot \omega_A^{i_{eq}} \dots\dots\dots (16)$$

ω_{Aeq} は任意温度における ω_A を、その温度における A_c が30℃における A_c と同一の値をとる値に換算したもので、

$$\omega_{Aeq} = \omega_A(\theta) \times 10.70 \exp\left(\frac{-709.1}{T}\right) \dots\dots\dots (17)$$

このような表示による30～103℃の A_c の ω_A 依存性は図3に示すように一つの曲線で表すことができた。なお、平衡濃度は(16)式と(17)式において $A_c = P_a / P_{st}(\theta)$ とし $\omega_A(\theta)$ を逆算することにより求めた。

図3 PVA 水溶液中の水の活量

α_i および β_i の値を表1に示した。

iii) の溶媒(水)の蒸気圧については Antoine 式⁴⁾より

$$P_{st} = \exp\left[17.9825 - \frac{3620.88}{219.0 + \theta}\right] \dots\dots\dots (18)$$

紡糸筒内の繊維と熱風との間の伝熱係数については筆

者ら⁵⁾の次式を用いた。

$$N_u = 0.35 + 0.146 |R_{ep} \pm R_e'|^{0.5} \dots\dots\dots (19)$$

$$R_e' = (1.03 R_{ew}^{0.86} - 0.685)^2 \dots\dots\dots (20)$$

(19)式の+は向流、-は並流の場合を示す。この計算例では向流紡糸であるので+とした。 R_{ep} は風速に基づくレイノルズ数、 R_{ew} は紡速に基づくレイノルズ数で R_e' は R_{ew} を R_{ep} に、同一の N_u を与える等価値として換算した値である。 $N_u = h(2R)/\lambda_a$ であるので、伝熱係数 h は熱風風速、紡速のほか、繊維半径 R にも依存する。

物質移動係数 k_g は繊維と空気流の間に Analogy 式の成立が考えられる¹⁾ので伝熱係数 h を用いて次式より求めた。

$$\frac{h}{k_g} = \left(\frac{S_c}{P_r}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_a \cdot P_{Bm} \cdot \frac{M_a}{M_A} \dots\dots\dots (21)$$

なお、この関係式を純溶媒の蒸気圧の温度変化のデータとともに用いて、溶媒が水でない場合をも含め、熱風の湿球温度が計算される。

熱風の紡糸筒内軸方向の温度分布および溶媒蒸気圧の分布は、紡糸筒内 dz 区間の熱風と繊維を一緒に考えた熱収支式および物質収支式より

$$\begin{aligned} \pm G \cdot C_a d\theta_a &= U \cdot \pi D (\theta_a - \theta_w) dz \\ &+ F \cdot 2\pi R r_{Adz} \cdot f + W \cdot N \\ &[(C_B + C_{Aw})d\theta + C_A \theta dw] \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

$$GdH = \pm W \cdot N dw \dots\dots\dots (23)$$

ただし+は向流、-は並流の場合を示す。また、 H と溶媒蒸気圧 P_a の関係は次式で示される。

$$H = \frac{M_A}{M_a} \cdot \frac{p_a}{760 - P_a} \dots\dots\dots (24)$$

熱風の筒入口の温度および溶媒蒸気圧が与えられた場合、この二つの式を基礎式とともに計算プログラムに組み込み、筒長さ方向の温度および溶媒蒸気圧の分布を逐次計算して行くことができる。ただし、計算は筒頂ノズル部より始めるので向流の場合には、筒底熱風吹込口の条件より筒頂での熱風の温度と溶媒蒸気圧の値を予め推算

表1 (15)式と(16)式の係数

α_i	$-0.1040150165284302 \times 10^2 + 0.3634574097526777 \times 10^3 - 0.4692907351788185 \times 10^4$ $+ 0.634868670458602 \times 10^4 - 0.5175586026007365 \times 10^5 + 0.2501881946453765 \times 10^6$ $- 0.7476131491935422 \times 10^6 + 0.1399291495058113 \times 10^7 - 0.1597153520052187 \times 10^7$ $+ 0.1015027046862125 \times 10^7 - 0.2746717652264957 \times 10^6$
β_i	$-0.3352962639810797 \times 10^{-2} + 0.1060073500373099 \times 10^2 - 0.3818476979894870 \times 10^2$ $- 0.1578498261393039 \times 10^2 + 0.4255787003217052 \times 10^3 - 0.9534745184958821 \times 10^3$ $+ 0.6668383548610439 \times 10^3$

しなければならない。本計算例では温度分布については、既報データ¹⁾の推算結果をそのまま使い、蒸気圧の分布は筒底での繊維の濃度が実験値(表3参照)で与えられているので、これを用いて(23)式の積分式より筒頂での熱風溶媒蒸気圧を推算し、これを初期値として(23)式を計算プログラムに組み込み、逐次計算を進めた。PVAの密度は $\rho_B=1.270$ [g/cc]、比熱 $C_B=0.4$ [cal/g°C]、溶媒である溶媒である水については $\rho_A=1.00$ [g/cc]、 $C_A=1.0$ [cal/g°C]とした。

最後に、乾式紡糸筒で用いられる熱風温度は溶媒により異なるが、通常数十°C~200°Cの範囲にある。熱風の物性値は空気の数⁴⁾を用い温度の関数として表した。

2.2 計算方法

計算方法の概略は次のごとくである。

まず、(1)式を t 一定の条件で半径方向に $0 \sim R$ の間で積分し、これをCrank Nicolson法により差分化した。繊維濃度の中心値を求める差分式はこの式に境界条件(5)式を適用した。また、表面濃度を求める差分式は(8)式より導いた。これらの積分式の差分化には梯形公式を用いた。なお、繊維内半径方向距離および紡糸筒軸方向距離はそれぞれ r/R および z/L につき無次元化した。計算手順は、通常の差分式の計算方法と同様で、 t 時の h 、 k_g 、 θ_a 、 P 、等を求め、時間差分((13)式を介し z/L の差分と対応) Δt につき、表面濃度より F ((6)式)、 R ((7)式)、 θ ((2)式)を順次求め、濃度差分式を用いて ω_A を繊維の中心値より表面へ、半径方向格子点毎に順次求めて行く。ただし、 $t+\Delta t$ 時の ω_A を求める濃度差分式は、(1)式が非線型であり、 D_{AB} が濃度の関数であるため、 $t+\Delta t$ 時の ω_A を t 時のみの ω_A と D_{AB} で陽に解いた形で表すことができず、本来未知数であるべき $t+\Delta t$ 時の ω_A と D_{AB} を含んだ形になる。そこで、第0次近似として $t+\Delta t$ 時の ω_A と D_{AB} の値に、それ以前の計算値からの外挿値を用い、これを用いて $\omega_A(t+\Delta t)$ を求める濃度差分式より第1次近似値を求める。この計算を繰返し、表面濃度についての第 n 次近似値と第 $n+1$ 次近似値との間に次式が満足されれば、その Δt についての計算が収斂したものとした。

$$\frac{\omega_A^{n+1}(t+\Delta t) - \omega_A^n(t+\Delta t)}{\omega_A(t) - \omega_A^n(t+\Delta t)} < 10^{-8} \dots \dots \dots (25)$$

ただし、 $\omega_A^n(t+\Delta t)$ は $t+\Delta t$ 時における ω_A の第 n 次近似値である。計算は九大大型計算機センターのFACOM 230-75による。

計算に用いた紡糸条件データ¹⁾は表2に示した。

計算に用いた無次元の繊維半径方向分割幅は $\Delta h=0.1$ と 0.05 の2通りに変え、これに対応して時間軸分

表2 計算例の紡糸条件

number of hole of nozzle : N [—]	10
dia. of hole of nozzle [mm ϕ]	0.1
denier of dried filament : den [g PVA/9000 m]	14.3
spinning vel. : u [cm/sec]	104
draft [—]	1.48
inlet air temp. : θ_{ai} [°C]	109
inlet air humidity : P_{ai} [mm Hg]	27.2
inlet air vel. : u_{ai} [cm/sec]	250
dope conc. : w_0 [g H ₂ O/g PVA]	2.50
dope temp. : θ_0 [°C]	85
average polym. degree of PVA [—]	1200
spinning column length : L [m]	5.0
spinning column dia. : D [cm ϕ]	10
column wall temp. : θ_w [°C]	135
beated air flow direction	counter current

割幅を紡糸筒全長の $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ に相当する値にとった。計算所要時間は $\Delta h=0.1$ の場合には、九大大型計算機センターのD job (20 min)の範囲に収ったが、 $\Delta h=0.05$ の場合は半径方向計算格子点の増加に伴い、収斂のための時間分割幅をより小にとる必要から、D jobの範囲を超え特殊job扱い(40 min)で計算し、 $z/L=0.8$ までの値を得た。なお、時間分割幅は、その数値解が収斂する限り計算結果に影響を与えないが、半径方向の分割幅は次項に述べるように数値解に影響を与える。

3. 結果および考察

3.1 紡糸筒内の繊維の平均溶媒含有率、温度および半径の変化

図4に紡糸筒長さ方向の繊維の平均溶媒含有率 w 、半

図4 繊維の温度、平均の溶媒含有率、半径および空気温度の紡糸筒軸方向変化

径 R , 温度 θ , および熱風温度 θ_s の分布を示した. 太い実線は $\Delta h = 0.05$, 細い実線は $\Delta h = 0.1$ とした計算値である.

溶媒含有率は, ノズルを出た直後で原液濃度から急激に低下する部分がある. この部分では, 温度が原液温度から熱風湿球温度まで急激に低下し, その間の温度低下による繊維の自己顕熱が熱風からの伝熱量とともに溶媒蒸発に費されるので, 自己顕熱蒸発段階と見ることができる. 次に, この段階に引続いて溶媒含有率が直線的に低下する部分がある. この部分では繊維温度は湿球温度に保たれ, 活量は 1 と見なされ, 表面蒸発速度律速の恒率段階と見ることができる. さらにこれ以降では表面濃度の低下とともに活量が 1 より低下しはじめ, 温度は湿球温度より上昇して行き, 溶媒含有率の低下はゆるやかとなる. これは, 熱風よりの伝熱量が, 恒率段階で蒸発熱としてすべて消費されるのに比し, この部分以降では伝熱量の一部が繊維温度上昇のため費され, 残部が蒸発熱として費されることによる. この部分以降は減率乾燥段階と見ることができる. 減率段階は後述する減率一段と減率二段の二段階に分けられる. 図中の点線は既報¹⁾の, 乾燥段階を表面蒸発速度律速の自己顕熱蒸発段階と恒率段階および内部拡散律速の減率二段に大別し計算した結果であるが, 溶媒含有率についてはほぼ似通った曲線を示している. 一方繊維温度については, 点線は本計算法の場合に比し温度上昇の立上がりが遅れ, また, 筒後半部で熱風温度への漸近がより遅れ, 低目に計算されている. しかし, 定性的には似たような曲線を示している.

紡糸筒内 z 方向の位置による繊維内溶媒含有率の変化については, 表 2 の紡糸条件につき $z/L = 0.6, 0.8, 1.0$ の各位置でサンプル繊維をとり, その濃度を測定した結果¹⁾ を本計算値と対比し表 3 に示した. また, これを図 4 に示した. 図 4 による溶媒含有率の z/L による

表 3 繊維溶媒含有率の測定値と計算値の比較
(佐野, 化工, 30, 245, 1969 の Fig. 9 データ)

sampling position z/L	0.6	0.8	1.0
w obs.	0.21	0.12	0.062
w calc. ($\Delta h = 0.1$)	0.196	0.158	0.140
w calc. ($\Delta h = 0.05$)	0.223	0.178	—

変化は, 本計算法による結果が, ほぼ測定値を説明し得ることを示し, また, 既報¹⁾の計算値とも対応していることを示している. ただし, 表 3 の数値を比較すると, 本計算法による値は, 筒下部の繊維内溶媒含有率の低い部分で w の z/L による変化の割合が測定値に比し小さい点が指摘される. この計算では, 特に拡散係数につい

ては基礎的な実験データの高温度範囲への大幅の外挿値を用いているため, 特に w の低い範囲につき, 誤差を含むことは考えられる.

なお, 本計算法において指摘すべき点は, 半径方向の分割幅 Δh の値が 0.05 と 0.1 とで若干の差を示すことである. Δh はできるだけ小さくすることが望ましいので, この 2 つの Δh による計算結果の相違は, Δh をなお 0.05 より小さくして計算する必要があることを示している. しかし, $\Delta h = 0.05$ の場合でも計算所要時間は通常の job の最大範囲を越え, これ以上 Δh を小さくし, 半径方向の分割数をふやすことは困難であった. Δh を小にすることは繊維内表面近くの濃度分布をより詳しく計算することを意味する. $\Delta h = 0.05$ とした場合には, 0.1 の場合に比し, より恒率段階の期間が短くなり, 湿球温度からの温度上昇の立上りが早くなる. また表 3 に示されるように w の値は若干大きくなる. しかし, この Δh による変化は, これ以上 Δh の値を小さくしてもそれほど変わらないものと考え, $\Delta h = 0.05$ の結果を, 本計算法の Δh に対する収斂曲線に近いものとみなした.

次に, 繊維半径については, 仮定 ii) による (11) 式を (7) 式とともに用いたが, ノズル出口 ($t = 0$) での値は 0.04075 cm となり, ノズル半径 0.05 cm にし, その 80 % 程度の値となる. ノズルより吐出された繊維状原液は, バラス効果による膨れを生じ, したがってノズル出口では, 繊維半径の値は 0.05 cm より大きいことが考えられる. しかし他方では, 繊維はノズルの吐出線速度より巻取速度が大きいため, 延伸が最も粘度の低いノズル直下で起る効果も考えられる. この計算例ではドラフトは 1.48 であった.

図 5 ノズル直下での繊維の温度と濃度の変化

図5には、ノズル吐出直後の繊維の濃度と温度の変化を横軸にノズルからの距離を拡大して示した。図より明かなごとく、温度および表面濃度の低下は著しく急である。ポリマ溶液の粘度は $\omega_B = 1 - \omega_A$ の5乗程度に比例して増大し、また、粘度の活性化エネルギーは数 kcal/mole 程度と考えられるので⁹⁾、例えば、この図から考えられるノズル下1 cmでの繊維表面の粘度は $r = 0.9R$ より内部の粘度に比し3倍程度、また、原液粘度に比し6倍程度の値をもつことが考えられる。したがって、ドラフトによる引張変形はノズル出口の部分に集中し、かつ、その引張応力は表面近くの溶媒濃度の低い部分に集中することが考えられる。さらに、このような繊維表面での粘度の急増はノズル吐出時の繊維軸と垂直方向の応力の緩和に基づく膨れを完了する前に引張変形を起す可能性を示唆し、いわゆるバラス効果に基づく膨れは、通常の粘度一定の場合の値より小さいことが考えられる。仮定ii)はこのような状態に対応して設定したものであるが、より正確には、ノズル部付近の繊維張力 S を推算し

$$S = \int_0^R 2\pi r \tau_{zz} dr \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$\tau_{zz} = -\eta \frac{du}{dz} \quad \dots\dots\dots (27)$$

として、 η を ω_A と θ の関数として与え、逐次計算に組み込み、この結果として得られる du/dz を(13)式の代りに用いて R の変化を算出することが望ましい。しかしこのような計算においてもなお、バラス効果による膨れの完了の程度、および乾燥に伴う軸方向の収縮をどのように考慮するかという問題が残る。

乾式紡糸における繊維のノズル出口直後の変形挙動の解析は、繊維構造形成と関連し、今後に残された課題であろう。

図6 乾燥特性曲線

3.2 乾燥特性曲線

次に、乾燥速度について検討する。図6に計算結果($\Delta h = 0.05$)をいわゆる乾燥特性曲線の形で示した。乾燥速度はノズル出口直後の自己顕熱蒸発段階では非常に大きい、繊維温度が低下し湿球温度に近づくと一定に落ち着き、いわゆる恒率段階が現れる。恒率段階は正確には繊維表面蒸気圧が純溶媒蒸気圧に等しい段階であり、表面濃度に対応する活量が1の範囲に相当する。図6に示した活量の変化から見ると、自己顕熱蒸発段階に引続く恒率段階は $w = 2.05 \sim 1.95$ の範囲に相当するが、乾燥速度で見ると活量が1以下となっても、その低下がゆるやかな範囲では、乾燥速度はなお、増大の傾向を示し、 $w = 1.54$ に到りようやく低下しはじめる。これは(19)式および(21)式による物質移動係数が、繊維半径の減少とともに増大し、活量の減少による表面蒸気圧の降下を補ってなお(6)式で与えられる乾燥速度 F の値を増大せしめていることによる。通常実験的に求められる定常条件下での乾燥特性曲線では、恒率段階終了時の溶媒含有率(限界含水率)は、この乾燥速度の減少し始める値をとる。図4に示すようにこの計算例では θ_a の z 方向の変化は著しくないので乾燥条件は定常的と考えたとこの図からは、通常実験的に求められる乾燥速度曲線より定る限界含水率($w = 1.54$)と、乾燥機構から活量が1より低下し始めるときの平均の含水率として定義される限界含水率($w = 1.95$)とでかなりの差を示し、実験から求められるいわゆる限界含水率の定義が、このような理論計算の見地からは単に見かけ上の値に過ぎない点が指摘される。なお、繊維温度の変化も $w = 1.5$ 程度まで若干の上昇傾向を示すが、ほとんど一定と見なされる。

$w = 1.5 \sim 1.2$ の間は乾燥速度が直線的に低下し、この部分はいわゆる減率一段の乾燥段階に相当する。この部分では表面蒸発速度と繊維内部の拡散速度の両者が全体としての乾燥速度を決定する。

w が1.2より低くなると表面濃度は平衡濃度に近づき、これ以降いわゆる内部拡散律速の減率二段段階に入る。この部分で特徴的な点は乾燥速度が上に凸の形をとっていることである。通常、拡散律速の場合の乾燥特性曲線は減率二段の部分では上に凹の形をとるものとされているが、この場合逆となり、拡散型の乾燥材料であっても、乾燥速度が、この計算例の場合のように著しく大きい場合には上に凸の曲線を示すことがあり得るものと考えられる。減率二段の段階で今一つ特徴と考えられる点は、 w と繊維温度とがかなり広い範囲にわたり直線的に変化していることである。従って、この関係が実験的に求めてあれば、相互の推算が可能となり、もし繊維温

度の連続的な検出が、相対的な値でも可能であれば、これを用いて繊維の乾燥状態を連続的に把握することが可能となろう。ただし、 $w < 0.2$ の乾燥の最終段階では、繊維温度は熱風温度とほとんど等しくなるため、 w との対応は見られなくなる。本計算法では前述の理由から特に w の低い値の部分についてはその絶対的な値は誤差をもつことが考えられ、例えば、この w と繊維温度の直線的な関係についても実験的な裏付けが欲しい所である。なお、図6には $\Delta h = 0.1$ の計算結果も参考のため点線で示した。

3.3 繊維内半径方向濃度分布

図5にはノズル出口部分についての繊維内半径方向濃度分布 ($\Delta h = 0.05$ の値) を示したが、さらに、前項の各乾燥段階の境界の平均溶媒含有率につき、濃度分布の変化を見る。図7は、 $w = 2.1$ (自己顕熱乾燥段階終了時) $w = 1.95$ (活量が1より低下し始める値) $w = 1.54$ (見かけの恒率段階終了時) $w = 1.2$ (減率一段終了時) および $w = 0.8, 0.5, 0.25$ (減率二段) の各平均溶媒含有率に対する濃度分布を示したものである。乾燥初期の

図7 繊維内濃度の半径方向分布

恒率段階までは、 $r < 0.5$ の部分についてはほとんど原液濃度のままの状態では表面部分のみの濃度が低下して行く。 $w = 1.54$ の見かけの限界含水率に相当するところでは、表面濃度は既にかかなり低下し、 ω_A の値は 0.2 程度に達している。次に $w = 1.2$ の減率一段終了に相当するところでは、表面濃度は $\omega_A = 0.05$ となり、ほとんど乾燥された状態にあり表面は完全に凝固し、いわゆる表面被膜は完成されたものとみなされる。一方、中心濃度はこの点までは原液濃度からほとんど変化していないが、この点以降、濃度勾配は中心部に達し、中心濃度が低下

し始めるようになる。この点以降は、前述の内部拡散律速の減率二段乾燥段階に入り、表面濃度は平衡濃度 ($\omega_A = 0.0175$) に近く、なお平衡濃度に漸近して行く。この段階では乾燥速度の低下に伴う繊維温度の上昇が顕著になり、その結果繊維中心部の拡散係数が大となり、これにより中心部の拡散が促進され、中心濃度が順次低下して行くのが見られる。図7のこれらの濃度分布曲線で特徴的なことは表面近くの濃度勾配が著しく急で、内部と表面との濃度差が非常に大きいことである。これは表面と中心部とで、紡糸筒内での繊維の凝固する位置にかなりの差を与えよう。凝固による繊維形成の完了を ω_A のどのような値で規定するかは、繊維温度のほか、ポリマの配向や結晶化など繊維としての微細構造とも関連して考えねばならず、容易に決定できないが、今、仮に $\omega_A = 0.2$ 以下では巻取りに際しての変形も起らず、また、繊維同志が接触しても接着を起さないものと考え、この濃度を凝固濃度と考え得るものとする。表面濃度については、見かけの恒率段階終了時 ($w = 1.54$) がこの値をとり、このときの紡糸筒内の位置は $z/L = 0.1$ または $z = 50\text{cm}$ となる。他方、繊維中心部の凝固点は、 $z/L = 0.8$ または $z = 4\text{m}$ が考えられ、直径が $0.1\text{mm}\phi$ 程度の細い繊維ではあるが、表面と中心部での乾燥状態の相違とこれに伴う凝固位置の著しい違いをこのような計算から予想することができる。図8は $\Delta h = 0.05$ の計算値につき r の種々の位置の濃度の紡糸筒内での変化を示したものである。

図8 紡糸筒軸方向についての繊維内溶媒濃度分布の変化

4. 結論

乾式紡糸筒内での繊維の乾燥過程につき、拡散係数の濃度および温度依存性、表面蒸気圧の変化、乾燥収縮、

等を考慮して非定常拡散方程式を熱収支式とともにコンピュータにより解き、繊維の温度および濃度変化を求めた。

i) 繊維の平均の溶媒含有率の計算値は実験値とはほぼ対応する。この変化を図4に示した。

ii) 繊維の温度変化は図4に示すように原液温度から一度急激に湿球温度まで低下し、恒率段階で湿球温度一定値をとり、以後減率段階に入るに従い昇温し、熱風温度に漸近する。

iii) 乾燥速度は図6に示すように表面濃度に基く活量の値の変化より自己顕熱乾燥、恒率、減率一段および減率二段の各段階に分けられる。

iv) 繊維内半径方向の濃度分布は著しく大きく、各乾燥段階に対応し図7のような形をとる。乾燥初期の自己顕熱蒸発および恒率段階では主として表面部分の溶媒蒸発が起り、乾燥末期、減率段階に入るに従い、繊維温度の上昇に伴う拡散係数の増大により内部の溶媒の拡散蒸発が促進される。

v) 繊維表面と内部での濃度の著しい違いより表面より内部へ進行する繊維の凝固は紡糸筒内のかんりの距離にわたって起っているものと考えられる。

vi) ノズル直下でのドラフトによる繊維の変形は、自己顕熱蒸発期間の急激な表面濃度の低下および温度降下(図5)から考えて、短い距離で終了するものと考えられるが、なお、レオロジカルな見地からの検討が望まれる。

謝辞：京都大学工学部岡崎助教授より数値計算法に御教示をいただいたことに謝意を表します。

注

注1)

繊維を無限円筒と考え、拡散が半径方向のみに起るものとする、繊維内の溶媒およびポリマについての物質収支式は¹⁾

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_A v) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) \dots (28)$$

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_B v) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_{AB} \frac{\partial \omega_B}{\partial r} \right) \dots (29)$$

これら二つの式の容積濃度 ρ_A , ρ_B を質量分率 ω_A , ω_B に変える。体積の加算性を仮定し

$$\rho = \rho_A + \rho_B = \frac{\rho_B \omega}{\omega_A + \omega} \dots (30)$$

$$\omega_A = \rho_A / \rho = (1 - \omega_B) \dots (31)$$

さらに ω_A と ω_B で表した(28), (29)の2つの式を加え

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial r} = - \frac{\rho}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v) \dots (32)$$

(32)式と(28)式とより

$$\frac{\partial \omega_A}{\partial t} + v \frac{\partial \omega_A}{\partial r} = \frac{1}{\rho r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) \dots (33)$$

$$= (\omega_A + \dot{\omega}) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v) \dots (34)$$

(33)と(34)式の右辺を等置し $r=0$ で $\partial \omega_A / \partial r = 0$ の条件を用い積分すると

$$v = \frac{D_{AB}}{\omega_A + \dot{\omega}} \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \dots (35)$$

これを(33)式に代入すると

$$\frac{\partial \omega_A}{\partial t} + \frac{2 D_{AB}}{\omega_A + \dot{\omega}} \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right)^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) \dots (36)$$

注2)

図9を参照し、繊維内半径方向温度分布を無視し、軸方向 dz 区間につき熱収支をとると

図9 繊維1本についての熱収支

$$\begin{aligned} h \cdot 2\pi R \cdot dz (\theta_a - \theta) &= F \cdot 2\pi R \cdot dz \cdot r_A \\ &+ W [C_B + C_{Aw}] d\theta \\ &+ W C_A \cdot \theta \cdot dw \dots (37) \end{aligned}$$

ただし r_A は溶媒が繊維表面で蒸発し、その蒸気が熱風温度に昇温するに要する熱量で

$$r_A = r_A'(\theta) + C_A'(\theta_a - \theta) \dots (38)$$

$r_A'(\theta)$ は温度 θ における溶媒蒸発潜熱である。(37)式を

$A = 2\pi R U$ とし、 $F = - \frac{W}{A} \frac{dw}{dt}$ および(13)式を用いて整理し(2)式を得る。

注3)

図9と同様に、 dz 区間で繊維1本につき、溶媒物質収支をとる。

$$2\pi R \cdot dz \cdot F = \rho_A [\pi R^2 u - \pi (R + dR)^2 u] \dots (39)$$

$$= - d \int_0^R 2\pi r u \rho_A dr \dots (40)$$

(39)式と(40)式を整理し ρ_A を ω_A に変え、(13)式を用いて(7)式と(8)式を得る。

引用文献

- 1) 佐野雄二, 西川新三: 化工, **30**, 245 (1966)
- 2) M. Okazaki, K. Shioda, K. Masuda & R. Toei: J. Chem. Eng. Japan, **7**, 99 (1974)
- 3) 佐野雄二: 化学増刊 No. 39 「繊維の形成と構造の発現」 p. 66, 化学同人 (1969)
- 4) 化学工学協会編: 「化学工学便覧」 p. 27, 丸善(株) (1968)
- 5) 佐野雄二, 山田信夫: 化工, **30**, 997 (1966)
- 6) 高分子学会編: 「高分子の物性 I」 (高分子実験学講座) p. 72, 共立出版(株) (1958)
- 7) R. Bird, W. Stewart & E. Lightfoot: "Transport Phenomena" p. 560, John Wiley & Sons, Inc. (1960)
- 8) 佐野雄二, 折居晃一: 繊維学会誌, **24**, 212 (1968)
- 9) Y. Ohzawa, Y. Nagano & T. Matsuo: J. Appl. Polym. Sci., **13**, 257 (1969)
- 10) Y. Ohzawa & Y. Nagano: J. Appl. Polym. Sci., **14**, 1879 (1970)
- 11) J. Crank & C. Robinson: Proc. Roy. Soc., (London) A **204**, 549 (1951)
- 12) I. Brazinsky, A. G. Williams & H. L. LaNieve: Polym. Eng. Sci., **15**, 834 (1975)

記号

A : 表面積速度 $2\pi Ru$ [cm²/sec]
 Ac : 活量 P/P_{st} [—]
 C_A : 溶媒比熱 [cal/g°C]
 C_B : ポリマ比熱 [cal/g°C]
 C_A' : 溶媒蒸気比熱 [cal/g°C]
 C_a : 熱風比熱 [cal/g°C]
 D : 紡糸筒径 [cm]
 D_{AB} : 相互拡散係数 [cm²/sec]
 den : デニール [g/9000m]
 F : 単位表面積当り乾燥速度 [g/cm²sec]
 G : 熱風質量速度 [g/sec]
 H : 湿度 [g 溶媒/g 熱風]
 h : 伝熱係数 [cal/cm²sec°C]
 Δh : 差分式無次元半径分割幅 [—]
 k_g : 物質移動係数 [g/cm²sec mmHg]
 L : 紡糸筒長 [cm]
 M_a : 熱風分子量 [g/mole]
 M_A : 溶媒分子量 [g/mole]
 N : フィラメント数 [—]

N_u : ヌッセルト数 $h \cdot 2R/\lambda_a$ [—]
 P : 繊維表面の溶媒蒸気圧 [mmHg]
 P_a : 熱風中溶媒蒸気圧 [mmHg]
 P_{ai} : P_a の熱風入口の値 [mmHg]
 P_{st} : 純溶媒蒸気圧 [mmHg]
 P_{Bm} : 熱風(空気)分圧対数平均値 [mmHg]
 P_r : プラントル数 [—]
 R : 繊維半径 [cm]
 R_0 : 繊維半径初期値 [cm]
 R_{ep} : 熱風風速に基づくレイノルズ数 [—]
 R_e' : R_{ew} の換算レイノルズ数 [—]
 R_{ew} : 紡速に基づくレイノルズ数 [—]
 r : 半径方向距離 [cm]
 r_A : 溶媒蒸発熱 [cal/g]
 S : 紡糸張力 [g重]
 Sc : シュミット数 [—]
 T : 絶対温度 [°K]
 t : 時間 [sec]
 U : 紡糸筒壁総括伝熱係数 [cal/cm²sec °C]
 u : 紡速 [cm/sec]
 v : 繊維内拡散に基づく半径方向速度 [cm/sec]
 W : ポリマ質量速度 [g/sec]
 w : 溶媒含有率 [g 溶媒/g ポリマ]
 w_0 : w の初期値 [g 溶媒/g ポリマ]
 z : 紡糸筒軸方向距離 [cm]
 η : 繊維引張粘度 [poise]
 θ : 繊維温度 [°C]
 θ_a : 熱風温度 [°C]
 θ_{ai} : θ_a の熱風吹込口の値 [°C]
 θ_0 : θ の初期値 [°C]
 θ_w : 紡糸筒壁面温度 [°C]
 λ_a : 熱風の熱伝導度 [cal/cm sec °C]
 ρ : 繊維密度 $\rho_A + \rho_B$ [g/cm³]
 ρ_A : 溶媒の容積濃度 [g/cm³]
 ρ_B : ポリマの容積濃度 [g/cm³]
 ρ_A^0 : 純溶媒密度 [g/cm³]
 ρ_B^0 : 純ポリマ密度 [g/cm³]
 $\bar{\rho}_B$: ρ_B の繊維内平均値 [g/cm³]
 τ_{zz} : 繊維引張応力 [g重/cm²]
 ω_A : 溶媒の質量分率 [—]
 ω_B : ポリマ質量分率 [—]
 $\hat{\omega}$: $\rho_A^0/(\rho_B^0 - \rho_A^0)$ [—]