

セグメント化ポリウレタンウレア繊維の 乾式紡糸工程のシミュレーション

李 光 洙^{*1}・山 田 敏 郎^{*1}・多 田 薫^{*1}・勝 尾 憲 一^{*2}・石 原 英 昭^{*3}

Simulation for Dry Spinning Process of Segmented Poly (urethane-urea) Fibers

Li, Guangzhu^{*1}/Yamada, Toshiro^{*1}/Tada, Kaoru^{*1}/Katsuo, Ken-ichi^{*2}/Ishihara, Hideaki^{*3}

Segmented poly(urethane-urea) (SPUU) fibers such as spandex fibers are usually produced by dry spinning process. The processing conditions for dry spinning of SPUU can be optimized by computer simulation.

In this work, a simulation model is proposed for the dry spinning process where the SPUU dope in the liquid state is first extruded from the nozzle in the shape of spinline, then the solvent in the spinline is removed by the blowing of hot gas while elongated, and finally a few spinline come to a fiber in the solid state after they are twisted. The deformation behavior, solvent concentration, temperature of spinline and so on can be predicted with this model.

Governing equations composed of the equations of continuity, motion, energy, rheology and deflection were derived under the assumption of Newtonian fluid. Simulations for dry spinning process were carried out with various diffusion coefficients previously reported for two kinds of solvents (dimethyl formamid (DMF), dimethyl acetamide (DMAc)) and three measurement methods of diffusion coefficients (Moiré pattern, Film and Dope methods), where Moiré pattern method gives the mutual diffusion coefficient for the liquid-liquid system, Film method gives the diffusion coefficient of solvent into the film which changes from the solid state to the semisolid state during measurement, and Dope method gives the diffusion coefficient of solvent from the dope which changes from the liquid state to the (semi-)solid state during measurement.

The temperature distribution in the spinning chamber was linearly approximated in the distribution close to a practical plant. The simulation model can predict the residual solvent concentration, temperature, cross sectional area, spinning stress and deflection of spinline.

The simulation results denoted that the change of solvent concentration is mainly determined in the hot gas zone even if the diffusion coefficients are different. Therefore, the deformation behavior of spinline is chiefly governed in the hot gas zone. And there is little change found in the interim zone and blowing zone.

Key words : Dry spinning process/Diffusion coefficient/Spinline behavior/Segmented poly(urethane-urea)

^{*1} 金沢大学大学院 自然科学研究科 物質科学専攻
金沢市角間町 (〒920-1192)
Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa
University
Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192, Japan
Email : tyamada@t.kanazawa-u.ac.jp

^{*2} 東洋紡(株) 敦賀工場
福井県敦賀市東洋町 10-24 (〒914-8550)
Tsuruga Plant, Toyobo Co., Ltd.
10-24, Toyo-cho, Tsuruga, Fukui, 914-8550, Japan

^{*3} 京都工芸繊維大学大学院 先端ファブ科学専攻
京都市左京区松ヶ崎御所海道町 (〒606-8585)
Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology
Matsugasaki Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585, Japan
2006. 5. 26 受理

1. 緒 言

ポリウレタンは優れた伸縮性と弾性回復力を有しており、また光によって劣化しにくく、軽く、そして優れた染色性を有しているため、ポリウレタンポリマーを原料として生成される弾性繊維(スパンデックス)は機能性繊維として幅広く使用されている。

紡糸プロセスに関して、現象論的、または構造発生論的な立場から研究が進められてきた。例えば熔融紡糸に関して加瀬、松尾⁹⁾は非正常状態を含む式を提出した。そして乾式紡糸に関して多くの研究がなされてきた^{2)~11)}。乾式紡

糸工程の解析においては、溶剤中にポリマーが溶解しているポリマードープからの溶剤の紡糸工程中での揮発状態を予測し、糸条中の溶剤濃度を正確に把握することが極めて重要であるため、このポリマードープから蒸発する溶剤の拡散係数を高精度で測定することが望まれている。

これまでの研究では、モアレパターン法^{6),7)}で測定したDMF(ジメチルホルムアミド)の拡散係数をポリマードープ中の溶剤の拡散係数としてシミュレーションを行っていた。

しかし乾式紡糸工程においては、ノズルから押し出された液体状態のポリマードープの糸条中の溶剤が熱風によって蒸発・乾燥されていき、最終的には固体状態の糸条となるので、従来のモアレパターン法による液体状態での拡散係数では適用に限界があった。さらに、毒性等の面から現在はDMFではなくDMAc(ジメチルアセトアミド)が通常使用されている。そこで筆者らは液体状態から固体状態まで測定できる新しい拡散係数測定装置を開発し、DMFやDMAcの拡散係数を測定している。本研究では、状態の違い(液体、固体)や溶剤の違い(DMF, DMAc)が乾式紡糸工程での糸条の挙動に及ぼす影響を議論している。

2. セグメント化ポリウレタンウレア (SPUU) の基本化学構造

本研究の解析に用いたSPUUの化学構造¹²⁾を図1に示す。

ここでMDIは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、PDAはプロピレンジアミン、PTMGはポリテトラメチレングリコール(PTMG)、DIはジイソシアネートを示す。

3. 乾式紡糸工程と数学モデル

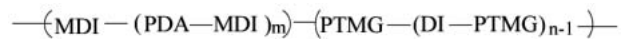
3.1 乾式紡糸工程のモデル化

解析を行うための乾式紡糸工程モデルを図2に示す。紡糸筒頂部のノズル径 D_N の細孔ノズルより、初期温度 T_N 、初期溶剤濃度 ω_{s0} のポリウレタン濃厚溶液を吐出量 W_N で吐出する。紡糸筒内は温度 T^* に設定されており、糸条は風速 V_f の熱風によって乾燥され溶剤が除去されていく。糸条はノズルから Z_w の位置で燃られる。そして冷却、固化、細化が進行していき、細孔ノズルから距離 L の筒底部で巻取り速度 V_w で巻取られる。本研究ではこのモデルを用いて糸条の変形挙動を予測する。

3.2 シミュレーションにおける仮定

乾式紡糸工程の現象を数式化するにあたり以下の仮定⁸⁾を設ける。

- 1) 相変化は起こらず、糸条を連続体として扱う。
- 2) 糸条断面は円形で現象論量の分布はすべて軸対称である。
- 3) 流れによって運ばれる現象論量の移動は溶剤濃度を除く全ては軸方向で、径方向の移動は無視する。
- 4) 糸条の密度 ρ 、比熱 C_p は温度、組成によらず一定である。
- 5) ポリマーおよび溶剤成分の流速の軸方向成分は等しい。これは軸方向の拡散を無視することを意味する。
- 6) 流速分布は半径方向に一様である。
- 7) 糸条表面において溶剤の溶液相におけるエンタルピーと気相状態におけるエンタルピーの差は温度、濃度によらず純溶剤の沸点における蒸発潜熱 L_s に等しい。すなわち $L_s = H_s - M_s C_p (T - T_d)$ という関係が成り立つ。



MDI: 4,4' diphenylmethane diisocyanate
PDA: propylenediamine
DI: diisocyanate
PTMG: polytetramethyleneglycol

Fig. 1 Chemical structure of segmented (polyurethane-urea) (SPUU)

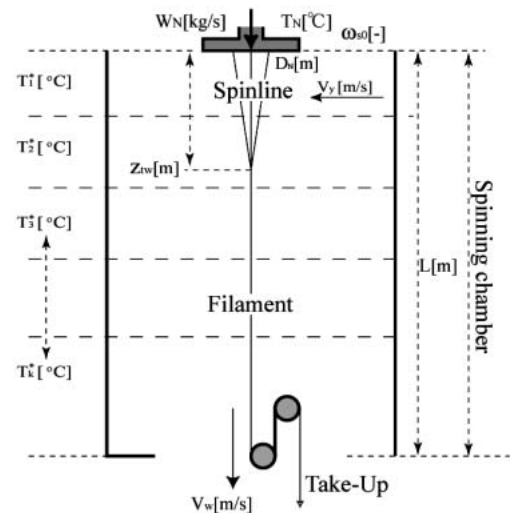


Fig. 2 Schematic diagram of dry spinning process

- 8) 紡糸原液がノズルを出ると、ただちに糸条表面において溶剤蒸気 x_s と糸条中の溶剤重量分率 ω_s の間では気液平衡関係 $x_s = f(\omega_s)$ が成立する。
- 9) 乾式紡糸工程は定常状態とする。
- 10) 紡糸溶液はニュートン流体とする。
- 11) 乾燥するための熱風を糸条と直角方向から吹きつけるものとする。
- 12) 複数本の糸条が燃られて一本の糸となった場合は、その糸条の本数と共に拡散速度が遅くなるとする。

3.3 糸条の変形挙動の支配方程式 (巨視的収支)

紡糸中の糸条の支配方程式は図3のような微小領域を想定し、物質収支式、運動量収支式、エネルギー収支式、レオロジー式などで与えられる。

- (1) 二成分混合流体の物質収支式

$$\frac{dW}{dz} + 2\pi R M_s N_s = 0 \quad (1)$$

- (2) 運動量収支式

$$\frac{dF}{dz} = W \left[\frac{dV}{dz} - \frac{g}{V} \right] + 0.23 \times 10^{-3} \left[\frac{W}{\rho} \right]^{0.195} V^{1.195} \quad (2)$$

- (3) エネルギー収支式

$$\frac{dT}{dz} = \frac{2}{\rho C_p V} \sqrt{\frac{\pi}{A}} [h(T^* - T) - L_s N_s] \quad (3)$$

- (4) 糸条のレオロジー式

ニュートン流体において一般的に次の式が成立する。

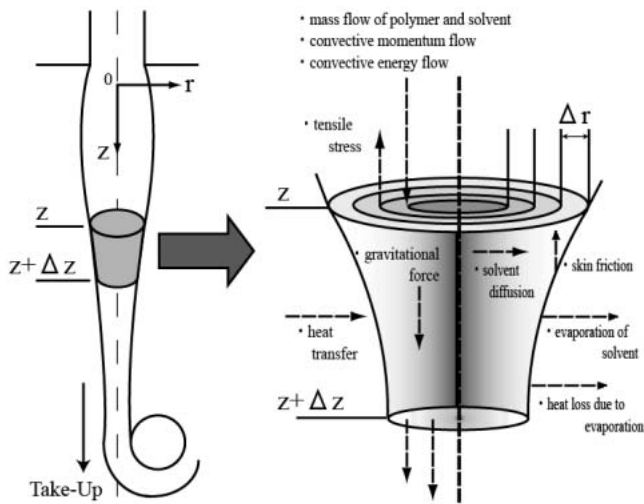


Fig. 3 Schematic diagram of micro-volume element of a spinline cross-section

$$F = A\beta \frac{dV}{dz} \quad (4)$$

(5) 糸条のたわみ式

乾式紡糸工程において糸条が直交流の熱風によって熱風の下流方向にたわむ量は下式によって求めることができる。

$$\frac{d^2y}{dz^2} = \frac{\rho Ag \frac{dy}{dz} - \rho^* V_y RC_D}{F - \rho AV^2} \quad (5)$$

3.4 糸条断面での半径方向の溶剤の物質収支式（微視的収支）

乾式紡糸中糸条のある点における糸条断面での半径方向の溶剤の微視的物質収支式は次のようになる。

$$V \frac{d\omega_s}{dz} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(rD \frac{d\omega_s}{dr} \right) \quad (6)$$

ここで、(1), (2), (3), (4)および(6)式を連立させ Runge-Kutta 法を用いて解くために、(6)式中の ω_s (溶剤重量分率) を W_s (溶剤質量流速) の式に変形し、離散化する。

図4のような糸条断面を想定する。糸条断面を n 分割し、(6)式を後退差分すると(7)式となる。一方、第 i 番目と第 $i-1$ 番目の分割によって囲まれた円筒の質量流速 $W_{s,i}$ を考える。

$$V \frac{d\omega_{s,i}}{dz} = \frac{1}{(i-1/2)\Delta r^2} \times \left\{ i\Delta r D_i \frac{\omega_{s,i+1} - \omega_{s,i}}{\Delta r_i} - (i-1)\Delta r D_{i-1} \frac{\omega_{s,i} - \omega_{s,i-1}}{\Delta r_{i-1}} \right\} \quad (7)$$

$$W_{s,i} = 2\pi\Delta r_i^2 (i-1/2) V \omega_{s,i} \quad (8)$$

(7), (8)式より、分割された円筒の厚さ (Δr_i) は溶剤の拡散・蒸発により変化することを考慮すると、

$$\frac{dW_{s,i}}{dz} = 2\pi \left\{ r_i D_i \frac{\omega_{s,i+1} - \omega_{s,i}}{(\Delta r_{i+1} + \Delta r_i)/2} - r_{i-1} D_{i-1} \frac{\omega_{s,i} - \omega_{s,i-1}}{(\Delta r_i + \Delta r_{i-1})/2} \right\} \quad (9)$$

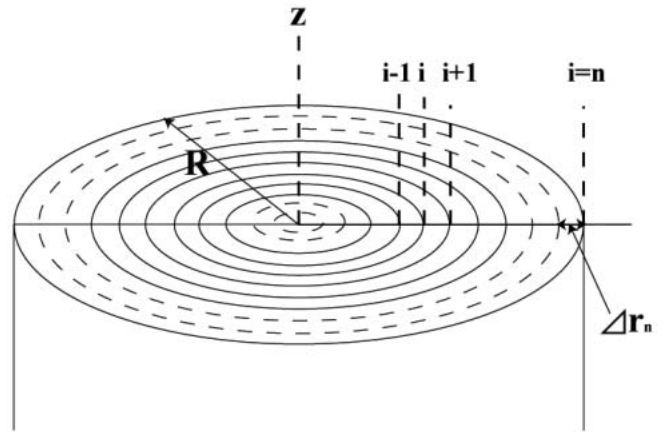


Fig. 4 Schematic diagram of divided spinline cross section

となる。ただし、

$$r_i = \sqrt{\sum_{j=1}^i V_j / \pi V}, \quad V_i = \frac{W_{p,i}}{\rho_p} + \frac{W_{s,i}}{\rho_s}, \quad \omega_{s,i} = \frac{W_{s,i}}{V_i}$$

である。(9)式の右辺の第一項、第二項は第 i 番目の円筒の外周および内周からの流出入量を示している。したがって境界条件は次のようになる。

糸条中心層 ($i=1$ の時) では中心層と一つ外側層の溶剤濃度の差による拡散のみを考慮する。

$$\frac{dW_{s,1}}{dz} = 2\pi r_1 D_1 \frac{\omega_{s,2} - \omega_{s,1}}{(\Delta r_2 + \Delta r_1)/2} \quad (10)$$

そして糸条表層 ($i=n$ の時) では糸条表面における溶剤モル分率と雰囲気空気流中に平衡的に含まれる溶剤蒸気のモル分率の差によって雰囲気中に蒸発する溶剤 ($-r_n M_s N_s$) と内層から表層に供給された溶剤

$$\left(-r_{n-1} D_{n-1} \frac{\omega_{s,n} - \omega_{s,n-1}}{(\Delta r_n + \Delta r_{n-1})/2} \right)$$

を考慮すると次のようになる。

$$\frac{dW_{s,n}}{dz} = 2\pi \left\{ -r_n M_s N_s - r_{n-1} D_{n-1} \frac{\omega_{s,n} - \omega_{s,n-1}}{(\Delta r_n + \Delta r_{n-1})/2} \right\} \quad (11)$$

3.5 解析に必要な物性値

乾式紡糸においては、溶剤の拡散係数は最も重要な物性値の一つである。以下に本研究で用いた拡散係数について記述する。

3.5.1 拡散係数

(1) モアレパターン法

ポリマードーブが紡糸ノズルから押し出された液体状態から巻き取られる固体状態までの溶剤の拡散係数を正確に測定することは困難である。これまでの研究^{6)~11)}では、いずれも紡糸工程中でのポリマードーブ中の溶剤の拡散係数として、大沢らがモアレパターンで測定したものをを用いて乾式紡糸工程のシミュレーションを行った。本論文ではこのモアレパターンによる拡散係数の測定方法をモアレパターン法 (Moiré pattern method) と呼ぶ。

モアレパターン法^{6),7)}では以下のように拡散係数を求め

る。密度、濃度、屈折率が異なる二つの溶液を接触させると、両液の接触面を通して相互拡散が起こる。両液の接触面に光を当てるとセルの垂直方向に溶剤の拡散による溶剤濃度の変化で屈折率の連続的変化が生じる。その屈折率の変化を解析することによって拡散係数を求める。このモアレパターン法⁷⁾による DMF の拡散係数は以下の通りである。

$$D_{DMF}^{Moire} = 1.03 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-2190}{T+273.15}\right) \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (12)$$

(2) フィルム法およびドープ法

拡散係数はシミュレーションの基礎データとして必要不可欠であるが、今までは大沢らがモアレパターン法で測定したポリウレタン（液体状態）中への DMF の拡散係数のデータしか見当たらないため、本研究では実験装置を新たに製作し、ドープ中への DMAc の拡散係数、ポリウレタンフィルム中への溶剤（DMF, DMAc）の拡散係数を新たに求めた（図 5）。

本研究ではフィルム（固体状態）中への溶剤（DMF, DMAc）の拡散係数の測定法をフィルム法（Film method）、溶剤中に溶解しているポリマードープ（液体状態）からの溶剤の拡散係数の測定法をドープ法（Dope method）と表示する。

ここで、フィルム法¹³⁾により求めた DMAc, DMF の拡散係数は以下の通りである。

$$D_{DMAc}^{Film} = 8 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-6350}{T+273.15}\right) \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (13)$$

$$D_{DMF}^{Film} = 5 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-6210}{T+273.15}\right) \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (14)$$

ドープ法により求めた DMAc の拡散係数は以下の通りである。

$$D_{DMAc}^{Dope} = 2 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-2307}{T+273.15}\right) \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (15)$$

ここで T (°C) は温度、 D_{DMAc}^{Film} (m²/s)、 D_{DMF}^{Film} (m²/s)、 D_{DMAc}^{Dope} (m²/s) は拡散係数である。

3.5.2 シミュレーションを行うために必要な物性値(拡散係数以外)

乾式紡糸シミュレーションに用いた必要な物性値は次のようになる。

(1) 伸張粘度

ニュートン流体であるという仮定の下でトラウトン (Trouton) 則を適用し、次の式⁸⁾で表す。

$$\beta = K(1 - \omega_s)^a \exp\left(\frac{E}{T+273.15}\right) \quad (16)$$

(2) 糸条表面における溶剤モル分率

糸条表面における気液平衡関係はポリウレタン-溶剤 (DMF, DMAc) 系の性質より次の式⁸⁾で表す。

$$x_s = K' P_s \omega_s \exp[(1 - \omega_s) + \chi(1 - \omega_s)^2] \quad (17)$$

(3) 溶剤の蒸気圧

溶剤の蒸気圧は次のアントワン (Antoine) 式⁸⁾で与える。

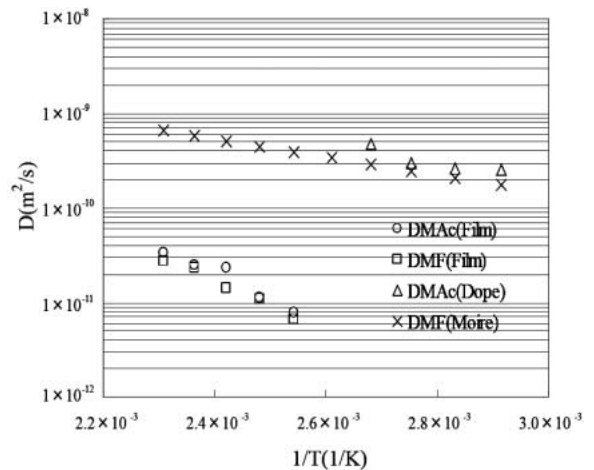


Fig. 5 Relationship between diffusion coefficients and temperature for two kinds of solvent and three measuring methods

$$P_s = K'' \exp\left(\frac{-E''}{T+152.24}\right) \quad (18)$$

(4) 糸条表面における溶剤濃度境界層の物質移動係数
物質移動係数と熱伝達係数の関係は次の式⁷⁾で表す。

$$k_x = \frac{c^* D}{\lambda^*} \left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{\frac{1}{2}} h \quad (19)$$

ここで h/k_x は各種溶剤について温度と無関係でほぼ一定であるとする。

(5) 糸条と雰囲気ガス間の熱伝達係数⁸⁾

$$h = 0.473 \times 10^{-4} A^{-0.334} V^{0.334} [1 + (8 V_w/V)^2]^{0.167} \quad (20)$$

(6) 熱風による糸条の抵抗係数⁸⁾

$$C_D = \gamma Re^{-0.6} \quad (21)$$

3.5.3 乾式紡糸シミュレーションに必要なその他の関係式 (溶剤モル流束)

乾式紡糸シミュレーションで用いた溶剤モル流束は次のようになる。

溶剤モル流束とは糸条の外側に溶剤蒸気により形成された溶剤濃度境界層に関する量で、次の式で表される。

$$N_s = k_x(x_s - x_s^*) / (1 - x_s) \quad (22)$$

省エネルギーと環境対策のために糸条の乾燥に用いられる熱風は循環されているので、熱風中にはある低濃度の溶剤が含まれている。その熱風中に含まれている溶剤モル分率（雰囲気空気流中に平衡的に含まれる溶剤蒸気のみを x_s^* とする。雰囲気空気流中に平衡的に含まれる溶剤蒸気のみを x_s^* は紡糸筒中のどの位置でも一定であると仮定する。

3.5.4 雰囲気温度パターンの設定方法

本研究では、乾式紡糸工程内での糸条の雰囲気温度を図 6 のようにいくつかの領域に分けて設定している。

各領域の入口温度が線形的に変化して、その領域の出口温度になるという仮定を行っている。すなわち、第 k 領域内の雰囲気温度は、紡糸筒内の位置の関数として以下の

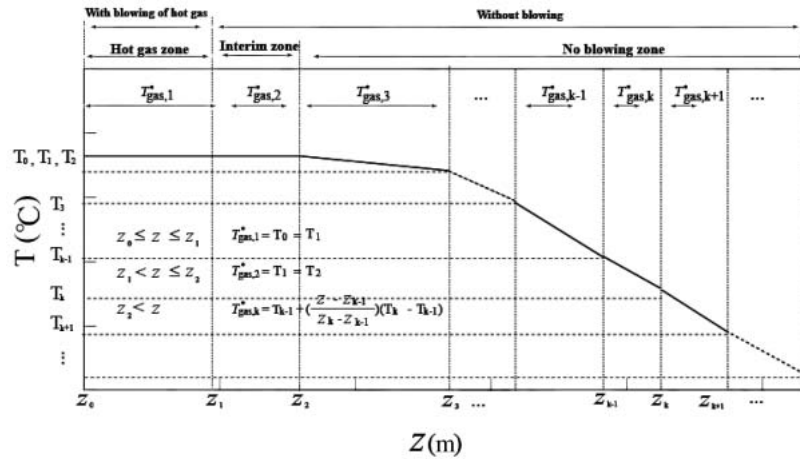


Fig. 6 Air temperature pattern set in spinning chamber (Employed pattern)

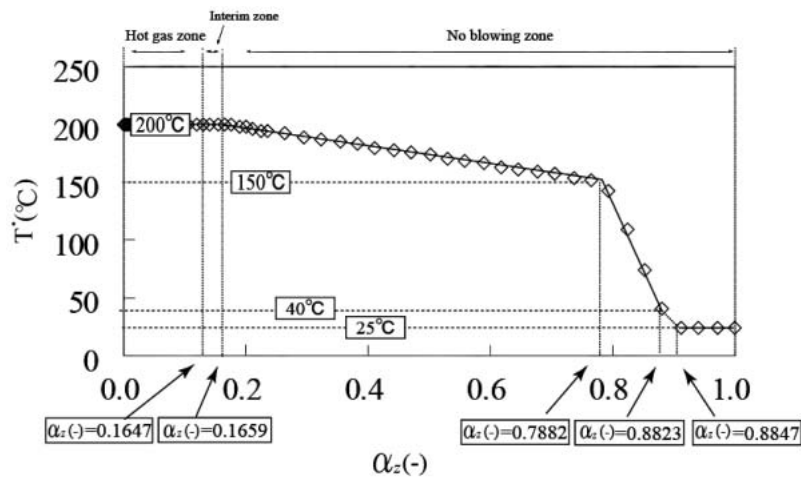


Fig. 7 Air temperature pattern set in spinning chamber corresponding to the condition given in Table 1

一般式で与えられる。

$$T_{gas,k}^* = T_{k-1}^* + \left(\frac{z - z_{k-1}}{z_k - z_{k-1}} \right) (T_k^* - T_{k-1}^*) \quad (23)$$

ここで $T_{gas,k}^*$ は第 k 領域での雰囲気温度, T_{k-1}^* は第 k 領域での入口温度, T_k^* は第 k 領域での出口温度, k は乾式紡糸工程の紡糸筒の領域分割点である。

今回のシミュレーションは乾式紡糸工程の雰囲気温度を図7のように大きく三つの領域に分け, 雰囲気温度を設定した。すなわち, 積極的に溶剤を除去するための“熱風領域”, 熱風領域と無風領域(冷却領域)の間の相互影響を緩和するための“過渡領域”, 熱風によって溶剤を除去した後, 糸条温度を低下させる“無風領域”を設けた。

(1) 熱風領域 (Hot gas zone)

熱風領域では, 一定温度の熱風を糸条に吹き付けて溶剤を除去することが一般的であるため, 雰囲気温度が熱風と同温度で領域内では一定であると仮定した。

$$z_0 \leq z \leq z_1 \quad T_{gas,1}^* = T_0 = T_1 \quad (24)$$

(2) 過渡領域 (Interim zone)

熱風領域と無風領域の間に前後領域の相互影響を緩和するため, 熱風と同温度の無風状態 ($V_y=0$) の過渡領域を設けた。

$$z_1 < z \leq z_2 \quad T_{gas,2}^* = T_1 = T_2 \quad (25)$$

(3) 無風領域 (No blowing zone)

無風領域では, 前後の雰囲気温度の影響を考慮して, 下記のように雰囲気温度が線形的に変化するものと仮定した。無風領域では, 雰囲気温度を数段階に分けて段階的に下げ最終的には室温になる。無風領域の温度は下記式のように線形的に変化させ, 現場(実プラント)の状況に近い連続的な温度変化を表現した。

$$z_2 < z \quad T_{gas,k}^* = T_{k-1}^* + \left(\frac{z - z_{k-1}}{z_k - z_{k-1}} \right) (T_k - T_{k-1}) \quad (26)$$

4. シミュレーション例および考察

4.1 シミュレーション条件

拡散係数が乾式紡糸に及ぼす影響を検討するために,

Table 1 Calculation condition of dry spinning simulation

Dry spinning condition	Value	
Throughput, W_N (kg/s)	2×10^{-5}	
Raw material temperature, T_N (°C)	40	
Solvent concentration, ω_{s0} (-)	0.65	
Orifice diameter, D (m)	2.6×10^{-4}	
Dimensionless length of spinning chamber, α_L (-)	1	
Dimensionless twisting position, α_{tw} (-)	0.35	
Gas temperature, T^* (°C) & drying gas velocity, V_y (m/s)	T^* (°C)	V_y (m/s)
$0 \leq \alpha_z \leq 0.1647$	$T^*_1 = 200$	$V_y = 0.1$
$0.1647 < \alpha_z \leq 0.1659$	$T^*_2 = 200$	$V_y = 0$
$0.1659 < \alpha_z \leq 0.7882$	$T^*_3 = 200 - 80 (\alpha_z - 0.1659)$	$V_y = 0$
$0.7882 < \alpha_z \leq 0.882$	$T^*_4 = 150 - 1169 (\alpha_z - 0.7882)$	$V_y = 0$
$0.8823 < \alpha_z \leq 0.8847$	$T^*_5 = 40 - 6250 (\alpha_z - 0.8823)$	$V_y = 0$
$0.8847 < \alpha_z \leq 1$	$T^*_6 = 25$	$V_y = 0$
Take up speed, V_w (m/s)	3.33	

フィルム法, ドープ法, モアレパターン法によって得られた拡散係数を用いて表1に示した紡糸条件の下でシミュレーションを行い, 乾式紡糸工程中での糸条の温度, 溶剤濃度, 伸張粘度, 断面積, 速度, 張力, 応力およびたわみの挙動を比較している. 表1中の α_z はノズルからの無次元距離(ノズルからの距離/紡糸筒全長)を示す.

なお, 雰囲気温度の設定は図7に示したように, 全領域を大きく3段階に分けた. 熱風領域($0 \leq \alpha_z \leq 0.1647$)は200°Cに, 過渡領域($0.1647 < \alpha_z \leq 0.1659$)は無風状態であるが, 熱風と同温度の200°Cに設定した. 無風領域はさらに四つの領域に分け雰囲気温度を設定した. 無風領域の最初三つの領域($0.1659 < \alpha_z \leq 0.7882$, $0.7882 < \alpha_z \leq 0.8823$, $0.8823 < \alpha_z \leq 0.8847$)は線形近似を行い, 各段階の最終温度は150°C, 40°C, 25°Cに設定した. そして無風領域の最終領域($0.8847 < \alpha_z \leq 1$)は前領域の最終温度と同温度の25°Cになるように雰囲気温度を設定した.

ここで, 拡散係数 D_{DMAc}^{Film} , D_{DMF}^{Film} , D_{DMAc}^{Dope} , $D_{DMF}^{Moiré}$ を用いたシミュレーション結果をDMAc(Film), DMF(Film), DMAc(Dope), DMF(Moiré)とそれぞれ表示する.

4.2 糸条温度の挙動

図8には紡糸区間における糸条の温度の挙動を示す.

図8によれば, 熱風領域ではノズル吐出直後から糸条の

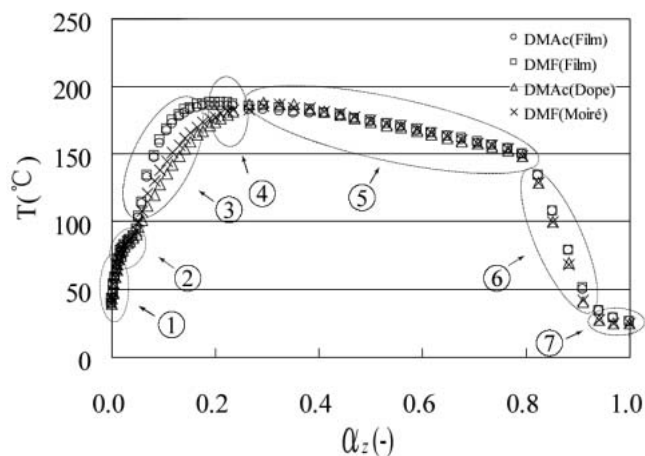


Fig.8 Relationship between spinline temperature and distance from spinneret

温度は高温の熱風によって目標温度(熱風温度)近傍まで急激に上昇する. この領域で糸条温度の挙動を詳細に見てみると, 糸条温度は急激に上昇した(Part①)後, その上昇の程度がある区間では減少し(Part②), その後再度, 急激に上昇する(Part③)ことがわかる. これはノズル吐出直後では糸条温度が低温で, 糸条表面における溶剤モル分率が雰囲気空気流中に平衡的に含まれる溶剤蒸気のモル分率より小さいため, 糸条表面からの溶剤の蒸発がほとんどなく糸条の溶剤濃度が高い状態で急激に温度が上昇するためである(Part①). この区間では, 糸条の伸張粘度が低いため急激に細化する.

その後, 糸条温度の上昇が緩やかになるのは(Part②), この急激な細化により溶剤の半径方向の拡散距離が短くなると共に糸条温度が上昇し, 糸条表面における溶剤モル分率が雰囲気空気流中に平衡的に含まれる溶剤蒸気のモル分率より大きくなるため糸条表面からの溶剤の蒸発が生じ始めて, その溶剤の蒸発潜熱によって糸条の温度上昇が抑えられるからである. この区間においては糸条表面近傍の溶剤が急激に糸条表面へ拡散し, 糸条表面から蒸発する(Part②).

次に, この熱風領域において, 再度, 糸条温度が急激に上昇するのは(Part③), この区間では糸条の表層の溶剤がほぼなくなってから内層の溶剤が糸条表面へ拡散・移動し, 糸条表面から蒸発するため, 表層の溶剤が糸条表面から蒸発するより遅くなり, 溶剤の蒸発潜熱による糸条の温度減少が少なくなるからである. この区間(Part③)において, 拡散係数が大きい程, 糸条内部の溶剤が糸条表面への拡散・移動量が大きい程糸条表面からの溶剤の蒸発量が多くなる. そのため拡散係数が大きいほど温度上昇が押さえられる傾向があることがわかる. この熱風領域を過ぎて過渡領域に入ってもこの傾向は変わらない. ただ, 拡散速度が遅いフィルム法の場合は, 溶剤の拡散・蒸発量が少ないため, この区間(Part③)ではほぼ最高温度に達するが, 拡散速度が速いドープ法やモアレパターン法の場合は, 溶剤の蒸発があるため最高温度には達しない.

その後, 雰囲気温度の設定を図7に示したように徐々に低下させている無風領域に入ると, 既に最高温度に到達しているフィルム法の場合は, 雰囲気温度設定パターンと類

似た傾向で糸条温度も低下している (Part④, ⑤, ⑥, ⑦)。しかし, 最高温度に到達していないドープ法やモアレパターン法の場合は, 無風領域の初期の区間 (Part④) では糸条温度が上昇し最高温度に到達した後, 雰囲気温度設定パターンと類似した傾向で糸条温度も低下している (Part⑤, ⑥, ⑦)。

4.3 糸条の平均溶剤濃度の挙動 (巨視的)

図9は紡糸区間での糸条内の溶剤濃度 (平均値) の挙動を示している。

紡糸ノズル出口直後の熱風領域では, 拡散係数の種類によらず, 糸条内溶剤濃度はほとんど減少せず一定のままである (Part①)。この理由は, ノズル吐出直後の溶剤蒸気圧が低い低温においては, (22)式中に示されている糸条表面の溶剤モル流束式の糸条表面における溶剤モル分率

(x_s) が雰囲気空気流中に平衡的に含まれる溶剤蒸気モル分率 (x_s^*) より小さいため, 拡散係数の大小に関係せず溶剤の蒸発が生じないためであると考えられる。

その後の糸条内の溶剤濃度の変化は, 使用した拡散係数によって異なってくる。例えば, フィルム法による拡散係数を用いた場合は (DMF (Film), DMAc (Film)), ノズル吐出直後の溶剤濃度一定状態から急に減少し始める (Part②)。この理由は, 糸条温度の上昇に伴い拡散速度が速くなり, 糸条内部の溶剤が糸条表面へ拡散・移動し, 糸条表面における溶剤モル分率 (x_s) が雰囲気空気流中に平衡的に含まれる溶剤蒸気モル分率 (x_s^*) より大きくなる。そのため糸条表面からの溶剤蒸発が進行し, 溶剤濃度が急激に減少するためであると考えられる。その後, フィルム法では溶剤濃度の減少速度が急に遅くなり (Part③), 最終的には溶剤濃度がほとんど減少しなくなる (Part④)。このような現象は以下のように説明できる。すなわち, Part②では, 糸条内部の半径方向の溶剤濃度分布を示す図10のように糸条の表層近傍にある溶剤が糸条表面から急激に蒸発するために, 平均溶剤濃度も急激に減少する傾向を示す。しかし, D_{DMAc}^{film} と D_{DMF}^{film} は非常に小さいため糸条内での溶剤の拡散速度が遅く, 糸条内部から糸条表面への溶剤の移動量が表面から蒸発する溶剤の蒸発量に追いつかず, 表層では溶剤がほとんどなくなる状態となる。このような内部からの拡散律速の状態では, 表層に溶剤の存在する初期状態 (ノズル近傍) に比べて溶剤の蒸発量が極めて少なくなるので, 糸条内の溶剤濃度の減少も緩やかになる (Part③)。そして紡糸工程内の糸条雰囲気温度を図7に示したように徐々に低下させており, そのため糸条温度も図8のように同様に低下している。この温度低下により, 拡散速度も極めて遅く, 溶剤濃度の減少量も極めて少なくなり,

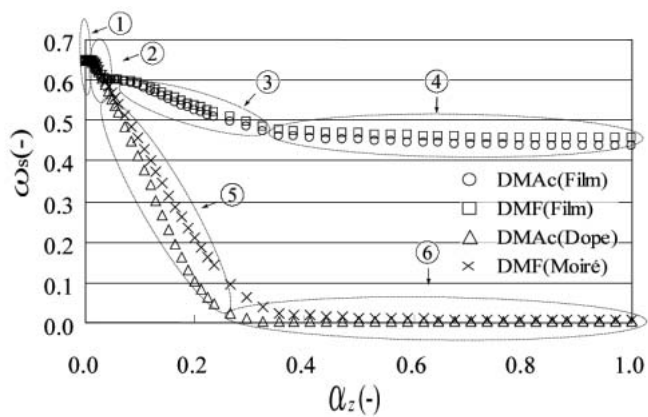


Fig. 9 Relationship between average solvent concentration and distance from spinneret

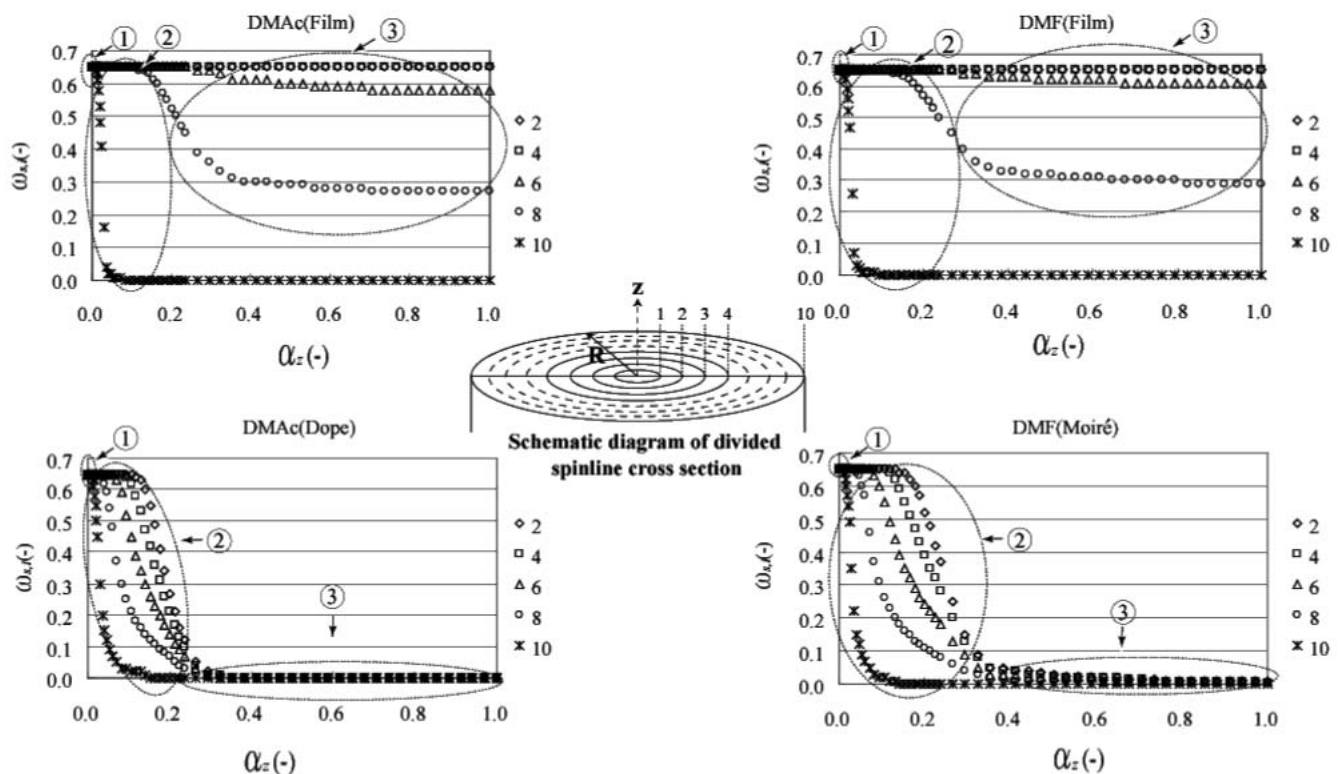


Fig. 10 Relationship between solvent concentration distribution and distance from spinneret

DMF (Film) と DMAc (Film) は高濃度でほぼ一定になる (Part④)。

一方、ドープ法やモアレパターン法による拡散係数を用いた場合も (DMAc (Dope), DMF (Moiré)), フィルム法と同様にノズル吐出直後の溶剤濃度一定状態 (Part①) から急に減少するのは (Part②), フィルム法と同様に糸条の表層にある溶剤が糸条表面から急激に蒸発するため, 平均溶剤濃度も急激に減少する。しかし, D_{DMAc}^{Dope} , $D_{DMF}^{Moiré}$ は D_{DMAc}^{Film} , D_{DMF}^{Film} に比べて極めて大きいため, 糸条の表面からの溶剤の蒸発に伴い糸条内部の溶剤が素早く糸条表面へ拡散・移動する。このように, 糸条内部からの拡散により溶剤が供給されながら糸条表面から蒸発するので, 糸条内部の溶剤濃度も急激に減少し続け (Part⑤), 最終的には糸条内の溶剤濃度がほぼゼロになる (Part⑥)。

4.4 糸条半径方向の糸条内部溶剤濃度分布 (微視的)

図 10 に糸条内部の半径方向を 10 分割した時の溶剤濃度分布を示す。図 10 より糸条内部の半径方向の溶剤濃度分布は拡散係数の影響を著しく受けることが判る。つまり, フィルム法による拡散係数を用いた場合 (DMF (Film) と DMAc (Film)) は, 紡糸筒出口でも糸条中の半径方向に大きな溶剤濃度分布が生じている。一方, ドープ法やモアレパターン法による拡散係数を用いた場合には (DMAc (Dope), DMF (Moiré)), ノズル出口での半径方向の溶剤濃度分布は糸条の進行に従って溶剤濃度の減少と共にその分布も無くなる。以下に溶剤濃度分布について更に詳しく検討した結果を示す。

紡糸ノズル出口直後, 糸条内溶剤濃度は, 拡散係数の種類によらずほとんど溶剤の蒸発はなく, 糸条の内層から表層に至るまではほぼ一定である (Part①)。これは, 低温であるため溶剤蒸気圧が低く糸条表面の溶剤濃度が熱風中の溶剤濃度よりも低くなるという前節 (4.3) の説明と同様な理由に因るものである。

この溶剤蒸発の生じない領域 (Part①) を過ぎると, フィルム法による拡散係数を用いた場合 (DMF (Film), DMAc (Film)) はドープ法やモアレパターン法による拡散係数を用いた場合 (DMAc (Dope), DMF (Moiré)) と溶剤濃度分布の挙動に大きな差異が生じてくる。

ノズル出口直後, 糸条の溶剤濃度はほぼ一定状態 (Part①) であるが, その後の熱風領域では急に減少する。フィルム法による拡散係数 (D_{DMAc}^{Film} , D_{DMF}^{Film}) を用いた場合にはドープ法やモアレパターン法による拡散係数 (D_{DMAc}^{Dope} , $D_{DMF}^{Moiré}$) を用いた場合より糸条表層の溶剤濃度の減少がより急である (Part②)。この理由は次のように考えられる。

フィルム法による拡散係数 (D_{DMAc}^{Film} , D_{DMF}^{Film}) は極めて小さいために, 糸条温度が上昇し溶剤の蒸気圧が高くなって糸条表面からの溶剤の蒸発が促進されても, 糸条内部からの溶剤の拡散速度が遅く溶剤の表層への供給がほとんどされないためである。一方, ドープ法やモアレパターン法による拡散係数 (D_{DMAc}^{Dope} , $D_{DMF}^{Moiré}$) は大きいので, 図 10 の DMAc (Dope) や DMF (Moiré) から判るように糸条表面からの溶剤の蒸発を補うように糸条内部からの糸条表層に溶剤の供給が行われるためである。

熱風領域を過ぎて過渡領域・無風領域に入ると, 拡散係数の大きい DMAc (Dope) や DMF (Moiré) の場合は溶

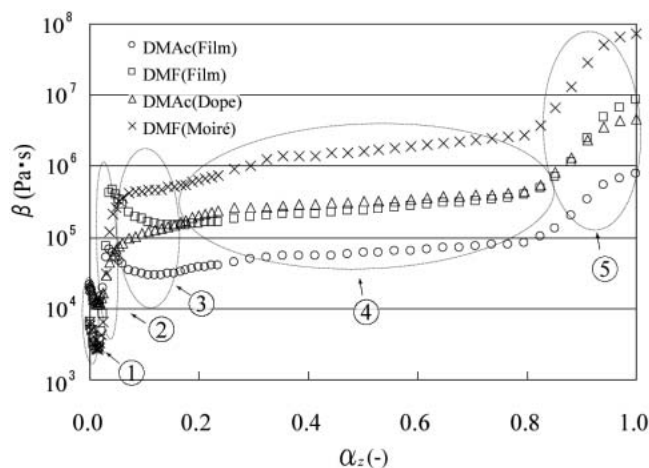


Fig. 11 Relationship between average elongational viscosity and distance from spinneret

剤濃度分布が急激になくなり, 溶剤濃度もほぼゼロとなるのに対し, 拡散係数の小さい DMAc (Film) や DMF (Film) の場合は表層のみの溶剤濃度がほぼゼロとなるが, 半径方向の大きな溶剤濃度分布状態のまま紡糸筒を出ることになる (Part③)。

4.5 糸条の伸張粘度

図 11 は糸条伸張粘度の値を表す。伸張粘度はノズル吐出後に急激に減少する (Part①)。この理由として, ノズル吐出後熱風によって糸条温度が上昇するが, 溶剤が蒸発する温度には到達しないので図 10 (Part①) のように溶剤はほとんど蒸発しないために, 糸条の伸張粘度は溶剤濃度の低下の影響よりも温度の上昇の影響を受けて急に減少する (Part①)。

その後, フィルム法による拡散係数を用いた場合 (DMF (Film), DMAc (Film)) には, 糸条温度の上昇とともに溶剤の蒸発が生じ, 糸条の溶剤濃度が減少するために, 伸張粘度は急激に上昇し, 約 $\alpha_z = 0.05$ 付近でピークに達する (Part②)。この理由は糸条表層の溶剤濃度は急激に減少し, 約 $\alpha_z = 0.05$ 付近でほぼゼロになるため伸張粘度は温度の上昇の影響よりも濃度の低下による影響を著しく受け, 約 $\alpha_z = 0.05$ 付近で伸張粘度はピークに達すると考えられる (Part②)。

伸張粘度はピークに達した後 (Part②), また急に減少する (Part③)。約 $\alpha_z = 0.05$ 以後に伸張粘度が再度減少する理由は, D_{DMAc}^{Film} と D_{DMF}^{Film} は非常に小さいため糸条内での溶剤の拡散速度が遅く, 表層に溶剤の存在する初期状態 (ノズル近傍) に比べて溶剤の蒸発量が極めて少なくなるので, 糸条内の溶剤濃度の減少も緩やかになる。そのために, 糸条温度の上昇が伸張粘度の減少に及ぼす影響は溶剤濃度の減少が伸張粘度の上昇に及ぼす影響より大きいと考えられる (Part③)。

ドープ法やモアレパターン法による拡散係数を用いた場合 (DMAc (Dope), DMF (Moiré)) には, フィルム法の場合と同様に糸条表層の溶剤濃度の急激な減少により伸張粘度が急激に上昇する (Part②)。しかし, ドープ法やモアレパターン法による拡散係数 (D_{DMAc}^{Dope} , $D_{DMF}^{Moiré}$) は大きいので, 糸条表層の溶剤がほぼなくなっても糸条内部の溶

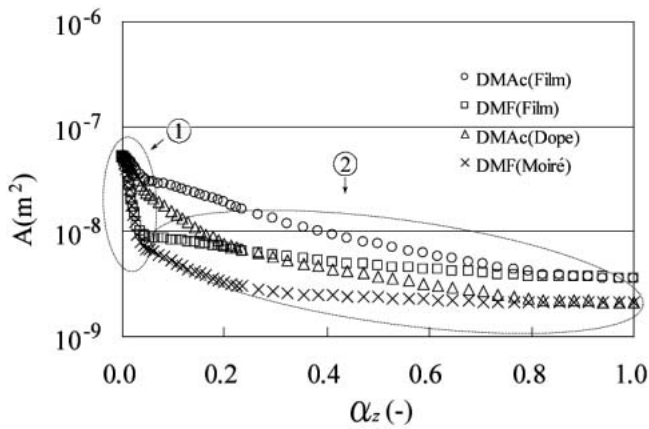


Fig. 12 Relationship between cross sectional area of spinline and distance from spinneret

剤が素早く糸条表面に拡散・移動し、糸条表面から蒸発する。そのため、ドープ法やモアレパターン法 (DMAC (Dope), DMF (Moiré)) では糸条中の平均溶剤濃度も急激に減少する。溶剤濃度の減少による伸張粘度の上昇が温度の上昇による伸張粘度の減少を抑えるため、ドープ法やモアレパターン法 (DMAC (Dope), DMF (Moiré)) ではフィルム法 (DMF (Film), DMAC (Film)) のように約 $\alpha_z=0.05$ 付近でピークが生じない。ただ、糸条内部の溶剤が糸条表面に拡散・移動し、蒸発するので糸条中の溶剤の減少が遅くなり、 $\alpha_z=0.05$ 以後は伸張粘度の上昇は前より遅くなる。

その後、伸張粘度の上昇は緩やかであるが (Part④)、紡糸筒出口付近では急に上昇する (Part⑤)。それは図 9 のように無風領域では溶剤濃度はほとんど変化しないが、図 8 のように無風領域で糸条温度が徐々に低下するため、伸張粘度は緩やかに上昇する。紡糸筒出口付近では糸条温度が急激に低下するため、紡糸筒出口付近で伸張粘度が急激に上昇する (Part⑤)。

4.6 糸条断面積

図 12 は紡糸区間での糸条断面積の変化を示す。図 12 から糸条断面積はノズル吐出後に急激に減少し (Part①)、その後、また緩やかに減少する (Part②) のが判る。この理由はノズル吐出後熱風を吹き付けるため図 8 に示したように糸条温度が急激に上昇し、糸条表層の溶剤濃度 (図 10) の急激な減少により細化 (断面積が減少) が急激に進行するからである (Part①)。その後、糸条内部の溶剤が拡散により内部から糸条の表層へ移動し、糸条表層から蒸発するため溶剤濃度の減少が遅くなり、紡糸応力も緩やかに上昇するため、糸条断面積が緩やかに減少する (Part②)。

4.7 糸条速度

図 13 は紡糸区間での糸条速度の変化を示す。図 13 から糸条速度はノズル吐出後急激に上昇し (Part①)、その後また緩やかに上昇する (Part②) ことが判る。それはノズル吐出後熱風を吹き付けるため糸条表層の溶剤の急激な蒸発、糸条断面積の急激な減少により応力が急激に上昇するため、糸条速度が急激に上昇すると考えられる (Part①)。その後、応力の上昇が緩やかになり、糸条速度の上昇も前より遅くなる (Part②)。

4.8 糸条張力

図 14 は紡糸区間での糸条張力の変化を示す。糸条張力はノズル吐出後にはほとんど変化せず一定を保つ (Part①) がその後緩やかに上昇することが判る (Part②)。溶剤の種類と解析に用いた拡散係数によって張力の大きさが異なるのは伸張粘度の影響を受けるためである。

4.9 紡糸応力

図 15 は紡糸区間での紡糸応力の変化を示す。図 15 からノズル吐出後急激に上昇し (Part①)、その後また緩やかに上昇する (Part②) ことが判る。ノズル吐出後張力の上昇の影響よりも熱風を吹き付けることによる糸条断面積の急激な減少の影響を著しく受けるため糸条応力は急激に上昇する (Part①)。その後糸条応力が緩やかに上昇するのは張力の緩やかな上昇と共に糸条断面積が緩やかに減少するためである (Part②)。

4.10 たわみ

図 16 はたわみの変化を示している。たわみとは、糸条がノズル点と巻き取り点を結ぶ線上になく、熱風を吹き付けるため、風の方向に線がずれることを言う。たわみ量は紡糸筒の内径や長さなどの紡糸筒設計を決めるのに極めて重要な指標である。このたわみ量は熱風の風速と糸条に掛かる張力の影響を最も大きく受ける。図 16 に示したようにノズル吐出後、たわみ量は熱風により瞬時に上昇し (Part①)、熱風領域の出口点である $\alpha_z=0.165$ 付近で最大たわみ量が生じる (Part②)。熱風は粘度が極めて低いノズル付近で吹き付けるため、たわみは熱風風速と張力の影響を著しく受ける。DMAC (Film) のたわみが一番大きいのは図 14 に示したように DMAC (Film) の張力が一番小さいからである。

5. 結 言

溶剤に溶解したドープを細孔ノズルから押し出して熱風により溶剤を除去・乾燥させ、段階的に冷却させる乾式紡糸工程中での糸条の変形挙動や濃度・温度変化挙動、および糸条中の平均溶剤濃度変化や糸条中の溶剤濃度分布などが予測可能なシミュレーションモデルを提案した。この解析モデルを用いて糸条温度、糸条中の溶剤濃度、糸条速度、伸張粘度、張力、たわみなどが予測でき、最適紡糸条件の推定や装置設計などに有効な情報を提供できる。

ニュートン流体の仮定の下で、物質収支、運動量収支、エネルギー収支、熱風による糸条のたわみなどを考慮した支配方程式を導出している。このシミュレーションモデルを用いて紡糸工程での糸条中の溶剤濃度の変化や半径方向の溶剤濃度分布および糸条の温度変化などの予測を行った。

本研究では、既報のフィルム法、ドープ法、モアレパターン法によって得られた拡散係数を用いてシミュレーションを行い、拡散係数の乾式紡糸工程に及ぼす影響を検討した。

そしてシミュレーション結果より、拡散係数の違いが溶剤濃度に及ぼす影響および溶剤濃度の変化が糸条速度、糸条断面積、糸条張力、紡糸応力などの変化に及ぼす影響を検討した。

シミュレーション結果から拡散係数によって糸条中の溶剤濃度が異なるものの、糸条中の溶剤濃度変化はほぼノズル付近の熱風領域で決められることがわかった。そのため

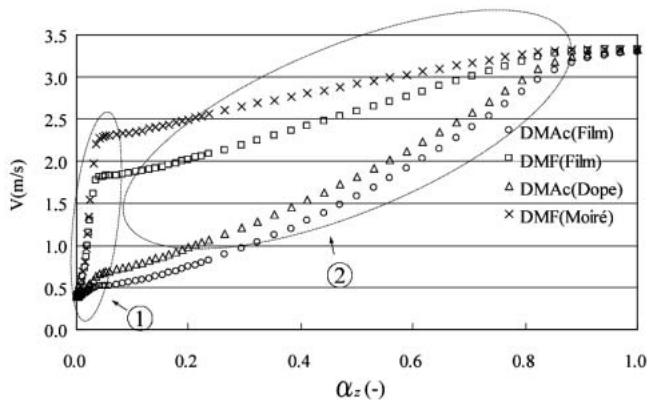


Fig. 13 Relationship between spinline velocity and distance from spinneret

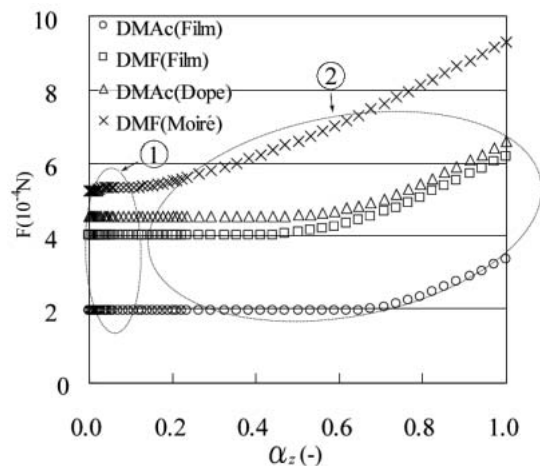


Fig. 14 Relationship between spinline tension and distance from spinneret

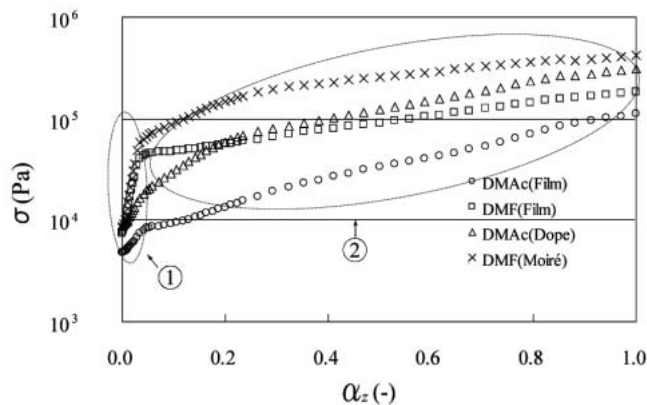


Fig. 15 Relationship between spinning stress and distance from spinneret

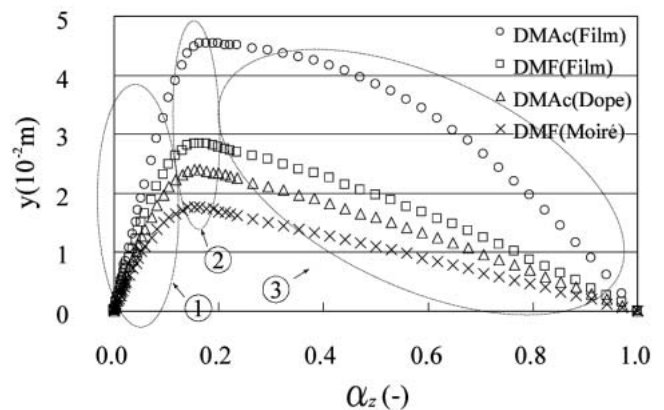


Fig. 16 Relationship between spinline deflection and distance from spinneret

糸条速度，糸条断面積などの変化もほとんど熱風領域で決定され，過渡領域，無風領域での変化は小さいことがわかった。

今後，溶剤蒸発による糸条状態の連続的变化を考慮したシミュレーションモデルを提供する。即ち，ドープ法とフィルム法で求めた拡散係数から糸条温度と溶剤濃度依存性を考慮した拡散係数式を導出し，その拡散係数式を用いてノズル付近の液体状態から巻き取り付近の固体状態に至るまでの全紡糸工程の糸条の挙動を予測する。

使用記号

A	: 糸条断面積	(m^2)
C_D	: 抵抗係数	(-)
C_P	: 比熱	($J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)
c^*	: 境界層における全モル密度	($mol \cdot m^{-3}$)
D	: ポリマー-溶剤系拡散係数	($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_N	: 細孔のノズル径	(m)
E	: 伸張粘度(16)式の温度依存項パラメータ	(K)
E''	: 溶剤蒸気圧(18)式の温度依存項パラメータ	(K)
F	: 張力	(N)
g	: 重力加速度	($m \cdot s^{-2}$)
h	: 熱伝達係数	($J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)
H_S	: 糸条表面での溶剤の気相状態における部分モルエン	

タルピー	($J \cdot mol^{-1}$)
K	: 伸張粘度の定数 (Pa·s)
k_s	: 物質移動係数 ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
K'	: (17)式の単位換算係数 (Pa^{-1})
K''	: 蒸気圧定数 (Pa)
L_S	: 溶剤蒸発潜熱 ($J \cdot mol^{-1}$)
M_S	: 溶剤分子量 ($kg \cdot mol^{-1}$)
N_S	: 糸条表面における溶剤モル流束 ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
P_S	: 溶剤蒸気圧 (Pa)
P_r	: プラントル数 (-)
r	: 糸条断面の中心よりの距離 (m)
R	: 糸条半径 (m)
Re	: レイノルズ数 (-)
Sc	: シュミット数 (-)
T	: 糸条温度 ($^\circ C$)
T_i	: エンタルピー基準温度 ($^\circ C$)
T_N	: 原液温度 ($^\circ C$)
T^*	: 雰囲気温度 ($^\circ C$)
V	: 糸条速度 ($m \cdot s^{-1}$)
V_s	: 直交熱風風速 ($m \cdot s^{-1}$)
V_w	: 巻き取り速度 ($m \cdot s^{-1}$)
W	: ポリマー-溶剤の二成分混合流体の質量流速

W_N	: 吐出量	($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)	N	: ノズル点
W_P	: ポリマー成分の質量流速	($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)	P	: ポリマー
W_S	: 溶剤成分の質量流速	($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)	S	: 溶剤
x_s^*	: 雰囲気空気流中に平衡的に含まれる溶剤蒸気の本分率	(-)	tw	: 撚り点
x_s	: 糸条表面における溶剤蒸気の本分率	(-)	w	: 巻取り点
y	: たわみ	(m)		
z	: ノズルからの距離	(m)		
z_{tw}	: 撚り位置	(m)		
α	: 伸長粘度式 (16) の濃度依存項の指数	(-)		
α_L	: 無次元紡糸筒長さ	(-)		
α_{tw}	: 無次元撚り位置	(-)		
α_z	: ノズルからの無次元距離	(-)		
β	: 伸張粘度	($\text{Pa}\cdot\text{s}$)		
γ	: 実験より決定される抵抗係数中の定数	(-)		
λ^*	: 空気の熱伝導度	($\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$)		
ρ	: 糸条密度	($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)		
σ	: 紡糸応力	(Pa)		
χ	: 溶解度パラメーター	(-)		
ω_P	: ポリマー重量分率	(-)		
ω_S	: 溶剤重量分率	(-)		
ω_{S0}	: 初期溶剤重量分率	(-)		

[上付き添字]

* : 雰囲気

[下付き添字]

i : 糸条断面積での半径方向の分割点

参 考 文 献

- 1) 加瀬晋, 松尾達樹: 織機誌, **18**, 188(1965)
- 2) 佐野雄二, 西川新三: 化学工学, **30**, 245(1966)
- 3) 佐野雄二, 西川新三: 化学工学, **30**, 335(1966)
- 4) Ohzawa, Y., Nagano, Y. and Matsuo, T.: *Proceedings of the 5th ICR*, 393(1968)
- 5) Ohzawa, Y., Nagano, Y. and Matsuo, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 257(1969)
- 6) 大沢義幸: 高分子, **19**(222), 790(1970)
- 7) 小野浩, 大沢義幸: 織維学会編, 化学増刊, **50** 157(1971)
- 8) Ishihara, H., Tani, K., Hayashi, S. and Ikeuchi, H.: *J. Polym. Eng.*, **6**, 237(1986)
- 9) 山田敏郎, 柳宣宏, 西田隆博: 成形加工 '00, 239(2000)
- 10) 山田敏郎, 柳宣宏, 西田隆博: 化学工学第 32 回秋季大会, 1038(1999)
- 11) Yamada, T., Li, G., Tada, K., Katsuo, K. and Hshihara, H.: *Proceedings of the Polymer Processing Society, PPS-2005(Quebec City), Paper Filed in CD-ROM*, 1(2005)
- 12) Yoshihara, N., Ishihara, H. and Yamada, T.: *Polym. Eng. and Sci.*, **43**(11), 1740(2003)
- 13) 李光洙, 川竹謙一, 李 欣, 多田薫, 山田敏郎, 勝尾憲一, 石原英昭: 成形加工, **18**(7), 517(2006)