
塗工製品の乾燥シミュレーション

Numerical Simulation of Drying Process for Coating Products

杉山 邦利* 清水 力**
Kunitoshi SUGIYAMA Tsutomu SHIMIZU

要 旨

溶媒2成分と高分子1成分で構成される系を対象に乾燥過程の数値計算が行われた。モデルは乾燥過程のフィッティングにFlory-Hugginsのパラメータを、乾燥特性曲線を応用した項と連動させて用い、装置定数を導入した。モデルは単純なものであるが、各種パラメータの変化に対して、実験結果を精度良く表しており、実用的な範囲での予測性も確認された。そのため、シミュレーションにより、実際の乾燥過程に対して条件の最適化やスケールアップ等を図ることが可能となった。

ABSTRACT

Numerical simulation for drying processes was carried out in Solvent(1)-Solvent(2)-Polymer(3) System. The Flory-Huggins parameter, the correcting term for the drying periods and an equipment constant were introduced into the modeling as fitting parameters. Though the model is simple, the calculation results indicate good agreements with experimental data. The simulation predicts drying conditions with enough accuracy for optimization or scale-up in the practical range of drying processes.

* 化成品事業本部 化成品技術研究所
Chemical Products R&D Center, Chemical Product Business Group

** 化成品事業本部 化成品技術研究所
Chemical Products R&D Center, Chemical Product Business Group

1. 背景と目的

感熱紙、感熱フィルムを初めとして熱転写リボンや可逆性感熱フィルムなどの感熱記録媒体は広幅・長尺の基材に塗工液を連続的に塗布乾燥して得られる。このような製品の製造工程において、乾燥操作は最も多くのエネルギーを必要とする工程である。

感熱記録媒体は乾燥工程における温度上限があるため効率的乾燥が難しい。さらに、乾燥の仕方と製品品質の関係も明らかになっており、時間と共に変化する塗工膜の温度と溶媒付着量の変化(乾燥プロファイル)を制御することが重要である。

このような制約のもとで効率的乾燥を行うためには、乾燥器内の温度や溶媒湿度を適正に設定することが重要である。設定は、多くの場合実際の塗工機を用いて試行錯誤によりなされるが、多量の材料や労力を必要とすることや、最適化にも限界があるため数値シミュレーションによる予測手段が望まれていた。

乾燥現象の数値シミュレーションは従来から研究され、より高度な現象を対象に発展してきた。しかしながらこれらの研究は、同時に移動物性の詳細な情報を必要とし¹⁾²⁾、様々な素材で構成される実際の製品に適用するのは困難であった。また、計算の対象となる製品の製造工程は、多くの品種が、多くの塗工機で製造されているため、比較的簡便で汎用的に使用できる乾燥シミュレーション技術が求められていた。

本報では、溶媒2成分と高分子1成分で構成される系を対象に、乾燥過程の数値計算を行なった結果を報告する。乾燥過程のフィッティングに際して、モデルではパラメータを含む乾燥特性曲線を応用しており、それ以外にもFlory-Hugginsのパラメータと装置定数パラメータを導入した。モデルは単純なものであるが、実験結果のフィッティング精度は良好であり、そのパラメータ値を用いて実用的な操作範囲での予測性も確認された。

2. 技術

2-1 計算対象の概要

2-1-1 塗工膜の性質

フィルムに塗工される様々な製品を調査した結果、計算の対象となる系はおおよそTable 1のような性質としてまとめられる。

Table 1 Typical properties of coating layer on thermo-sensitive imaging media.

項目	代表的特徴
主素材構成	固体微粒子と高分子バインダー
溶媒構成	2種混合溶媒
ドライ膜厚範囲	1 μm ～数10 μm
ウェット膜厚範囲	10 μm ～数100 μm

一般にドライ膜厚が10 μm 以下の範囲であれば、乾燥過程において膜内の濃度分布はほとんど形成されず、分布は平坦と見なせることから、乾燥現象での物質と熱の移動は境膜律速と近似して記述して良いとされている。しかし、ドライ膜厚が10 μm を越えるあたりからFig.1で示したような膜内濃度分布が形成される傾向にあり、熱に関しては境膜律速で近似可能なものの、物質に関しては乾燥初期から後期にかけて、境膜律速から内部拡散律速へ移行して進行する。また、この移行条件は単にドライ膜厚だけではなく、素材構成の粒子含有量や乾燥条件によっても影響を受ける。本報告で対象とする系では一般に、境膜律速から内部拡散律速への移行が生じる。

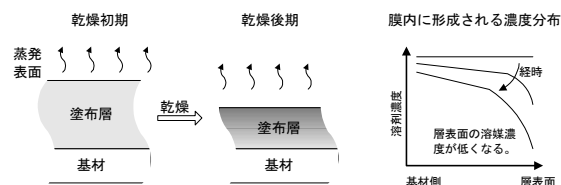


Fig.1 Concentration profile within a coating layer during drying process

2-1-2 塗工機構成の概要

シミュレーションが対象とする塗工機は、塗工部とドライヤーからなる。通常の塗工機ではドライヤーは複数の独立したゾーンで構成され、ゾーン毎に温度や風速などを独立して制御できる構成となっている。

一般的な塗工機の構成をFig.2に示した。塗工部で長尺広幅の基材に形成された塗布膜は、多少の空走区間を経てドライヤーに連続的に搬送される。ここで、塗布膜は乾燥を受ける。

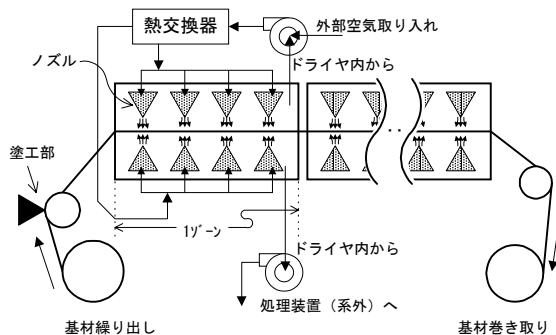


Fig.2 Schematic diagram of a production coating machine.

熱風はドライヤー内に配置されたノズルから塗布膜に均一に吹き付けられる。ドライヤー内の熱風は、塗布膜から生じた溶媒蒸気と共にドライヤー内に再度供給されるルートと、ドライヤー外に排出されるルートに分けられる。再供給ルートでは、外部環境から取り入れられた空気が混合され、所定の温度に制御された熱風となる。

2-2 乾燥モデル

乾燥過程で膜内に形成される濃度分布を記述する試みは、従来からなされているが、拡散係数の濃度依存性などの詳細なデータが必要¹⁾²⁾であり、実際の製品での複雑な素材構成で適用することは困難である。したがって、ここではより簡便な、乾燥特性曲線を応用した乾燥モデルを採用した。乾燥特性曲線は、単成分溶媒の乾燥現象にのみ適用されるべきモデルであるが、本報告ではこれを多成分溶媒に拡張適用し、後述のパラメータを導入することでその妥当性を検討するものである。

2-2-1 乾燥の基礎式

乾燥は熱と物質の同時移動現象であり、その基礎式は物質移動基礎式と熱移動基礎式から構成される。

境膜律速下の物質移動基礎式

境膜律速下での物質収支は式(1)のように表される。

$$-\frac{dw_i}{d\theta} = k_m \rho_A (Y_i - Y_{ci}) = N_{i0} \dots \dots (1)$$

ここで、

w_i : 溶媒成分の付着量 [kg/m²]

k_m : 境膜物質移動係数 [m/s]

ρ_a : 湿り空気密度 [kg/m³]

Y_i : 膜表面の*i*成分絶対湿度 [kg-成分/kg-乾き空気]

Y_{ci} : ドライヤー内での*i*成分絶対湿度 [kg-成分/kg-乾き空気]

N_0 : 境膜律速期間での乾燥速度 [kg/(m²・s)]

θ は、規格化時間であり、式(2)で表される。

$$\theta = \frac{Z}{U_{web}} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、

Z : ドライヤー1ゾーンの長さ [m]

U_{web} : ドライヤー内の基材移動速度 [m/s]

である。

熱移動基礎式

境膜律速下での熱収支式は式(3)のようになる。

$$\left(\sum w_i C_{pi} + w_0 s_0 C_{ps} + w_{base} C_{pbase} \right) \frac{dT}{d\theta} = h(T_c - T) + \sum \frac{dw_i}{d\theta} \lambda_i \dots \dots (3)$$

ここで、式中の記号は以下の量を示す。

C_p : 定圧比熱 [kJ/(kg・K)]

w_0 : 初期付着量 [kg/m²]

s_0 : 初期固形分濃度 [kg/kg]

h : 境膜伝熱係数 [kJ/(m²・s・K)]

T : 膜温度 [K]

T_c : ドライヤー内温度 [K]

λ : 蒸発潜熱 [kJ/kg]

下添え字は以下の意味を示す。

i : 成分

s : 塗工液中の非蒸発成分

$base$: 基材

2-2-2 乾燥特性曲線

式(1)及び(2)で表される乾燥現象は境膜律速の期間に対応している。そこで内部拡散律速期間を表すため、乾燥特性曲線³⁾を応用した項を導入した。

系の乾燥が進行し、境膜律速から内部拡散律速に移行する平均含水率を限界含水率と定義し、それ以降乾燥速度は徐々に低下する。熱風乾燥の場合、境膜律速期間では塗膜温度と乾燥速度がほぼ一定となる期間が現れ、これを定率乾燥期間と称する。また、限界含水率以降の期間を減率乾燥期間と称する。乾燥特性曲線は、単成分溶媒の減率乾燥速度を表すために広く用いられているもので、減率(内部拡散律速)乾燥速度を定率(境膜律速)乾燥速度で無次元化した乾燥速度と平均含水率の関係を示した曲線である。

本系の場合は、それぞれの溶媒成分に対して境膜律速下の乾燥速度 N_0 を用いて規格化した値 ke を導入し、Fig.3のように平均溶媒濃度との関係で与えるようにモデル化した。また、限界溶媒濃度以降の乾燥速度の減少は、系によって、直線的傾向や上または下に凸の曲線的傾向を示すため、異なる2本の直線により近似し与えるようにした。

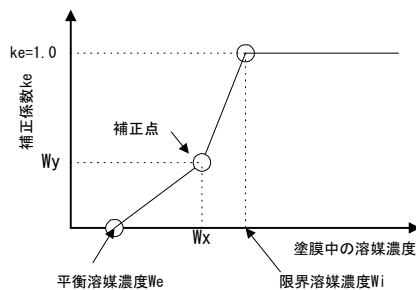


Fig.3 Drying characteristic curve.

したがって、全乾燥期間においては、物質移動基礎式は式(4)のように表される。

$$-\frac{dw_i}{d\theta} = ke k_m \rho_A (Y_i - Y_{ci}) = ke N_{i0} = N_i \quad \cdots (4)$$

計算では、この乾燥特性曲線を予め与えフィッティングパラメータとして扱った。

2-2-3 膜表面の成分絶対湿度の推算

式(4)の膜表面での i 成分絶対湿度 Y_i は、大気圧下においては分圧 P_i と次のような関係となる。

$$Y_i = \frac{P_i}{760 - P_i} \quad \cdots \cdots (5)$$

ここで、式中の記号は以下の量を示す。

P_i : 溶媒 i 成分の分圧 [mmHg]

この溶媒分圧 P_i は膜の組成によって変化する。対象とする系の材料構成は、前述のように固体微粒子、高分子バインダー及び溶媒を含むが、膜表面での溶媒成分分圧を支配する主な成分は溶媒と高分子になる。したがって、ここでは系を単純化し溶媒1/溶媒2/高分子の3成分系と見なす。 i 成分の膜表面での組成を x_i とすると、気相の成分 i の分圧 P_i は活動度係数 a_i を用いて、式(6)のように表される。

$$P_i = a_i P_i^0 x_i \quad \cdots \cdots (6)$$

ここで、式中の記号は以下の量を示す。

P_i^0 : 膜温度における純粋 i 成分の蒸気圧 [mmHg]

x_i : 液相(膜内)の i 成分モル分率

a_i : 活動度係数

溶媒1(1)/溶媒2(2)/高分子(p)の3成分系における活動度係数はFlory-Hugginsの式⁴⁾から、次のようにして得られる。

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) - \phi_2 (\chi_{1,2} \phi_2 + \chi_{1,p} \phi_p) (\phi_2 + \phi_p) - \chi_{2,p} \phi_2 \phi_p \quad \cdots \cdots (7)$$

$$\ln a_2 = \ln \phi_2 + (1 - \phi_2) - \phi_1 (\chi_{1,2} \phi_1 + \chi_{2,p} \phi_p) (\phi_1 + \phi_p) - \chi_{1,p} \phi_1 \phi_p \quad \cdots \cdots (8)$$

ここで、式中の記号は以下の量を示す。

ϕ_i : i 成分の体積分率

$\chi_{i,j}$: i, j の相互作用係数

下添え字pは高分子成分の意味を示す。

式(7)、(8)中の相互作用係数は、お互いが親和的であるほど小さく、排他的であるほど大きい。溶媒成分と高分子の相互作用係数 χ_{ip} の値は、溶媒が高分子を良く溶解する場合は、0~0.5の値をとり、余り溶解しない場合は、0~1.5の値をとる。溶媒成分同士の相互作用係数 $\chi_{i,j}$ の場合、完全混合であれば、およそ0~2の値をとる。

また、式(6)の P_i^0 は、温度によって変化するもので、温度との関係を関数の形で近似したAntonieの式を用いた。

本報告では膜表面での絶対湿度を、平均溶媒濃度に対する組成で近似して推定した。

2-2-4 境膜伝熱係数及び境膜物質移動係数の推算

式(4)の物質移動係数や式(3)の伝熱係数はドライヤーの形式、風速条件などにより変化する値で、いわゆる装置定数に当たる。実測も可能な数値であるが、様々な計算対象にフレキシブルに対応するためには推算値を用いるのが妥当である。後述するように、推算値と実際の装置定数との差違を表すため効率係数パラメータを導入した。

境膜伝熱係数の推算

伝熱係数の推算はドライヤーの構成により、基材に供給される熱風が衝突流(送風下)か平行流(無送風下)かにより異なる。この際の平行流速度は、搬送基材と周辺空気の相対速度に相当する。

衝突流の伝熱係数の推算にはMartinらのまとめた推算式を用いる⁵⁾。伝熱係数 h は、ドライヤーの構成やノズルから供給される熱風速度との関係で式(9)のように整理されている。

$$h = \frac{k_a}{3W} (F_0)^{3/4} \text{Pr}^{0.42} \left(\frac{2 \text{Re}}{F/F_0 + F_0/F} \right)^{2/3} \dots\dots\dots (9)$$

F_0 は式(10)で得られる。

$$F_0 = \frac{1}{\sqrt{60 + (S/W - 4)^2}} \dots\dots\dots (10)$$

式(9),(10)において、記号は以下の量を示す。

Re : レイノルズ数(= $2GW/\mu_a$)

Pr : プラントル数(= $C_p \mu_a / k_a$)

G : ノズル出口の風速 [m/s]

μ_a : 空気の粘度 [Pa・s]

k_a : 空気の熱伝導率 [W/(m・K)]

F : fractional free area(= W/X)

X : ノズル間隔 [m]

W : ノズルスリット幅 [m]

S : ノズルからフィルムの距離 [m]

平行流の伝熱係数の推算は式(11)を用いて行う。

$$h = 0.013GA^{0.8} \quad (2500 < GA < 15000) \dots\dots\dots (11)$$

ここで、式中の記号は以下量を示す。

GA : 平行流の質量速度 [kg/(h・m²)]

境膜物質移動係数の推算

式(4)中の物質移動係数 k_m の推算法を示す。物質移動係数と伝熱係数にはアナロジーが提案されている。ここでは、Chilton-Colburnのアナロジー式を採用した。これは、式(12)で示される。

$$Sh = Nu \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{0.42} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、式中の記号は以下の量を示す。

Sh : シャーウッド数(= $2k_m W/D$)

Nu : ヌッセルト数(= $2hW/k_a$)

Pr : プラントル数(= ν/α)

Sc : シュミット数(= ν/D)

D : 成分の空気中での拡散係数 [m²/s]

ν : 空気の動粘度(= μ_a/ρ_a) [m²/s]

α : 空気の熱拡散率(= $k_a/\rho_a C_p$) [m²/s]

シャーウッド数 Sh の定義から、式(9)より得た伝熱係数 h を用いると、式(13)で物質移動係数が得られる。

$$k_m = D \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{0.42} \frac{h}{k_a} \dots\dots\dots (13)$$

2-3 計算

2-3-1 計算

式(3)、(4)を4次のルンゲクッタ法により計算した。ドライヤーのゾーン内部では塗布膜からの乾燥速度に応じ、絶対湿度(式(4)の Y_{∞})が変化する。逆に絶対湿度は乾燥速度に影響を与えるため、ゾーン内の湿度計算は試行法によった。求めた湿度を用いて塗膜の温度 T と付着量 w_f の計算を行なった。

2-3-2 フィッティングパラメータ

種々の系に対応可能とするため、計算ではいくつかのフィッティングパラメータを導入した。実験室レベルの乾燥実験によりこれらの値の概略を決定できる。また特定の製品や特定の乾燥装置におけるデータを蓄積することでパラメータを修正すれば、予測精度や適用範囲の向上も期待できる。各フィッティングパラメータについて説明する。

2-4-3 実験結果

Fig.5に熱風温度60℃，風速5m/sの時の実験値をフィッティング後の計算値と共に示した。

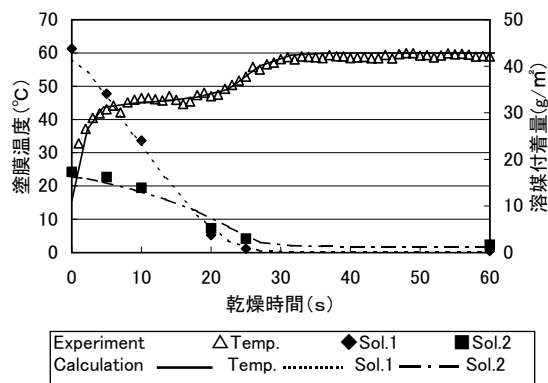


Fig.5 Comparison of experimental and calculated drying process values at 60°C 5m/s.

Fig.5の実験値において，塗膜温度は乾燥開始後急激に上昇した後，ある期間ほぼ一定値を保っている。また各溶媒付着量は，この期間においてほぼ直線的に減量している。この状態は，境界膜律速かつ活動度係数が1に近い状態に相当しており，乾燥は定率乾燥期間と見なすことができる。すなわち，熱風により与えられた熱量がすべて溶媒蒸発に費やされ，その結果塗膜温度が一定で溶媒の減量速度も一定となったものと説明できる。この期間の後，塗膜温度は再度上昇し熱風温度に漸近する。また溶媒付着量は，この期間において，減量速度が遅くなり，徐々に一定値に漸近する傾向を示している。この変化は，乾燥が境界膜律速から内部拡散律速に移行した減率乾燥期間と見なすことができる(このとき活動度係数も減少してゆく)。すなわち，塗膜表面の溶媒濃度の低下により蒸発速度が徐々に減少していき，この蒸発速度の減少と共に蒸発により奪われる熱量が減ったことより塗膜温度が上昇したものと説明できる。

また，Fig.5の実験値における溶媒1(メチルエチルケトン)と溶媒2(トルエン)の減量傾向に着目すると，溶媒1が乾燥初期から急激に減少しているのに対し，溶媒2はそれに比して緩やかに減少している。その結果，乾燥時間20秒後には溶媒2と付着量が逆転し，最終的な残留溶媒は溶媒2が多くなっている。このような結果は，溶媒1単体の蒸気圧が溶媒2よりも大きいことによるところが大きい，高分子を含めた

相互作用により蒸気圧が影響を受けた結果と考えられる。

他の乾燥条件(温度，風速)においても，塗膜温度及び溶媒付着量の時間変化は，60℃，5m/sの条件と同様の傾向を示していた。

2-4-4 乾燥モデルの妥当性

Fig.5の実験値とフィッティング後の計算値を比較し，乾燥過程のモデルによる再現性を検証する。Fig.5の計算値に用いたフィッティングパラメータの値をTable 3に示した。実験値と計算値の比較において，前項で示した塗膜の温度変化や各溶媒成分の減量傾向などの乾燥過程を，本モデルが，導入したフィッティングパラメータにより比較的精度良く表せることが解る。

Table 3 Fitting parameter values which are correlated by experimental data at 60°C 5m/s.

フィッティングパラメータ		値
乾燥速度補正曲線	Wi	30%
	We	10%
	Wx	20%
	Wy	0.5
装置効率係数	Keff	1.5
相互作用係数	χ_{1p}	0.01
	χ_{2p}	0.5
	χ_{12}	0.5

これは，実験で対象とした系の乾燥過程が明確な定率乾燥期間を示すなど，Fig.3のモデルでよく近似できるような乾燥特性を有していたこと，及び，材料系における活量係数の変化傾向がFlory-Hugginsの式でうまく近似できる系であったこと，さらに，多成分拡散の相互作用が小さな系であったこと，によるものと考えられる。

同様の比較を温度範囲60℃～100℃，風速範囲5～10m/sで行った結果，各実験結果に対してフィッティングした後の計算値は実測の乾燥過程を10%以内の精度で再現できることが確認できた。

2-4-5 計算の予測精度

モデルによる乾燥過程の再現性は明らかになったが、実際の使用においては、ある固定したフィッティングパラメータを基本に、乾燥条件の違いや、スケールアップ時の予測を行なわなければならない。本項では、このような実用的な予測精度を評価した。ベースにしたフィッティングパラメータは乾燥温度60℃、風速5m/sで求めたTable 3の値である。

Fig.6に熱風温度60℃における風速5,8,10m/sの実験値と計算値を示した。両者はほぼ良い一致を示しており、いずれも風速の増加により乾燥が促進されていく傾向が現れている。しかし、風速10m/sとなると、計算値は実験値よりも、定率乾燥期間からの温度上昇が遅れる傾向が現れ始めている。一方、溶媒付着量に関してはこの様な明確な差異傾向が現れない。

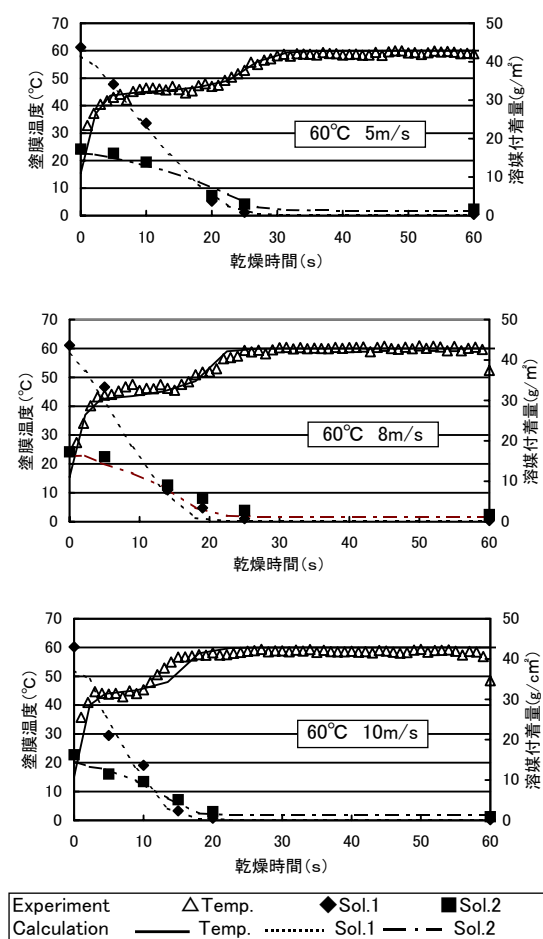


Fig.6 Dependence of air velocity at nozzles on prediction ability at 60°C.

Fig.7に乾燥風速8m/sにおける乾燥温度60,80,100℃の実験値と計算値を示した。風速の場合と同様に、両者は比較的良好一致を示しており、温度の上昇により乾燥が促進されていく傾向が現れている。しかし、80~100℃と温度が上昇するにつれて両者の差異が大きくなっている。すなわち、定率乾燥期間からの温度上昇において、計算値は実験値よりも遅くなり、溶媒付着量において、計算値は実験値よりも速く減少する差異傾向を示している。

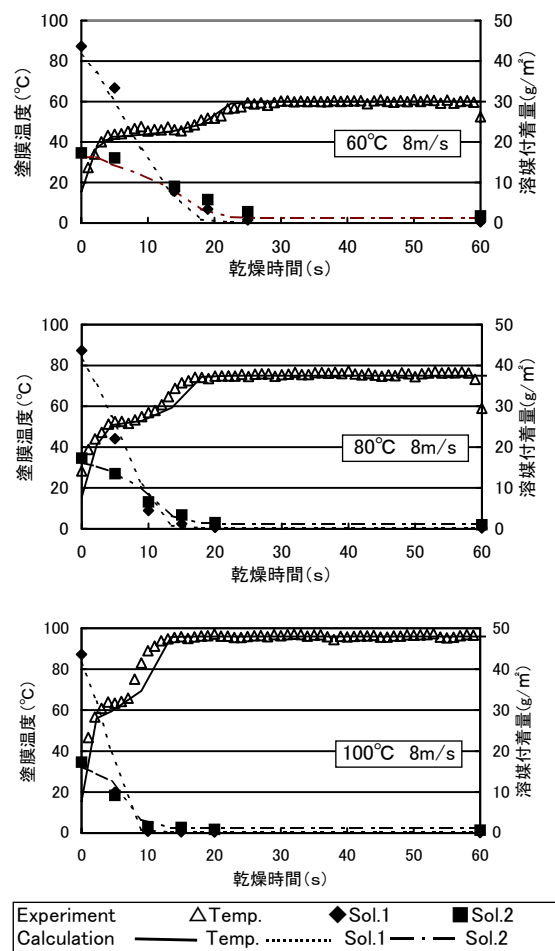


Fig.7 Dependence of drying temperature on prediction ability at 8m/s.

以上のように、フィッティングパラメータを求めた基準乾燥条件から離れると、計算値と実験値にはある程度の差異が現れ始める。その傾向は、温度または風速といった乾燥強度が増したときに、定率乾燥期間からの温度上昇が遅くなり、溶媒付着量の減量速度が速くなる差異として現れた。これらは、温度や風速が与える乾燥特性曲線への影響として説明できる。すなわち、実際には乾燥強度が高くなるにつれて、塗

膜表面からの蒸発速度が増し、膜内の濃度分布が形成されやすくなる。その結果、乾燥が境界膜律速から内部拡散律速に移行する限界溶媒濃度は、より高濃度側に移動していると考えられる。しかし、計算では限界溶媒濃度を一定としたため、乾燥強度が大きい条件において内部拡散律速への移行が実際よりも遅くなったものと考えられる。

しかしながら、これらの変化傾向を無視し、フィッティングパラメータを固定した場合においても、実用上十分有用な予測精度を確保している。また、対象とする系において、差異傾向を明確にすることでフィッティングパラメータに反映することができる。したがって、実験データを蓄積することで、このような乾燥条件によるフィッティングパラメータの挙動を把握し、さらに高い精度も可能と考えられる。

3. 結論

感熱記録媒体の製造工程で最も一般的な溶媒2成分と高分子1成分で構成される系を対象に乾燥過程を数値計算した。導入した乾燥モデルは単純な構成であるが、実験結果を精度良く相関することが可能であった。また、実用的な範囲での予測性も確認され、本シミュレーションが乾燥条件の最適化やスケールアップの解析に有用であることが確認できた。

4. 今後の展開

今後は、より幅広い乾燥実験を行いデータを蓄積することで、乾燥条件などによるフィッティングパラメータの変化挙動を把握し、予測精度の向上を行いたい。また、今回は評価しなかった、膜厚や粒子含有量などの影響も検討していきたい。

謝辞

本乾燥シミュレーションの開発に当たっては、神戸大学工学部 応用化学科 今駒博信助教授にご指導いただきました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Okazaki M., R. Toei et al. : J. Chem. Eng. Japan, 7 (1974) p99
- 2) J.S.Vrentas, J.L.Duda, and H.-C.Ling : J. Appl. Polym. Sci., 30 (1985) p4499
- 3) 藤田重文, 東畑平一郎 編: 化学工学III, 第2版, 東京化学同人(1972)p338
- 4) P.J. フローリー著, 岡・金丸共訳: 高分子化学(下), 丸善(1956), p497
- 5) Cohen, E., Lightfoot, E.J. and Christodoulou, K.N.: Important issues in drying of thin films: an Industrial engineer's perspective , Part 2. Ind. Coat. Res. 3(1995)P45