

硝酸纖維素の膠化並にダイナマイトの 成形に関する研究 (第二報)

膠化に影響を及ぼす諸条件の実験的研究

(昭和27年1月19日受理)

桜井 武 尚

(日本油脂株式会社武豊工場)

§ 1. 緒 言

先に第1報に於いて従来文献による研究結果を整理し、膠化の大略の機構を説明し、又膠化の尺度を定める一つの試みとして時間 t ~ 粘度 η 関係を規定する実験式に示される数種の常数を採り、又それを實際作業に適用して二三の問題について論じ比較的良好的に事象を説明する事が出来た。

本報に於いては先づ此の実験式を吟味して、その合理性を確かめ、更に数種の硝酸纖維素について濃度及び温度を種々に変化せしめた一連の実験結果について述べる。実験式の数学的解析については田中一三氏、試料の重合度の測定は林功氏の勞に依る所多い。

§ 2. 実験式の吟味

先に時間 t 、粘度 η 、 a 及び b は夫々初期及び後期粘度、 c を時間に関する常数とすれば

$$\eta = a + b \exp\left(-c \frac{\log t}{t}\right) \dots \dots \dots (1)$$

膠化は (1) 式に従う事を述べた。 a, b はその性質をより明らかにする為次式に改めても良い。

$$\eta = \eta_0 + \eta_\infty \exp\left(-c \frac{\log t}{t}\right) \dots \dots \dots (2)$$

而て第1報に於いては $t \rightarrow \infty$ の時第2項は1となり、 $\eta = \eta_0 + \eta_\infty$ 又 $t \rightarrow 0$ のとき0となつて $\eta = \eta_0(a)$ とした。然しなから $t \rightarrow 0$ のときは $\log t/t$ は不能形であつて分子分母微分して、極限を求める手段はあてはまらない。その一法として

$$f = \exp\left(-\frac{\log t}{t}\right)$$

に於いて $t = T+1$ とおく

$$f = \exp\left(-\frac{\log(T+1)}{T+1}\right) \dots \dots \dots (3)$$

次に之を Taylor 展開すれば

$$f = \exp\left[\left(-\frac{1}{1+T}\right)\left(T - \frac{T^2}{2} + \frac{T^3}{3} - \dots \dots \dots + (-1)^{n-1} \frac{T^n}{n} + \dots \dots \dots\right)\right]$$

$$= \exp\left[-T\left\{1 - \left(1 + \frac{1}{2}\right)T + \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3}\right)T^2 - \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4}\right)T^3 + \dots \dots \dots + (-1)^{n-1} \left(1 + \frac{1}{2} + \dots \dots \dots + \frac{1}{n}\right)T^{n-1} + \dots \dots \dots\right\}\right]$$

故に

$$\lim_{T \rightarrow -1} f = \exp\left[1 + \left(1 + \frac{1}{2}\right) + \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3}\right) + \dots \dots \dots + \left(1 + \frac{1}{2} + \dots \dots \dots + \frac{1}{n}\right) + \dots \dots \dots\right]$$

即ち e の肩にある級数は無限級数の定理によつて明かに発散する。

$$\lim_{T \rightarrow -1} f = e^\infty = \infty$$

$$\text{即ち} \quad \lim_{t \rightarrow 0} \exp\left(-\frac{\log t}{t}\right) = \infty$$

又 (2) 式を次の如く変形する。

$$\eta = \eta_0 + \eta_\infty t^{-\frac{c'}{t}} \quad (\text{但し } c' = 0.434c)$$

函数 η の主要なる部分は $t^{-\frac{c'}{t}}$ であるから此の函数を更に吟味してみる事とする。前記に対応して

$$f = t^{-\frac{1}{t}} \quad \text{とすれば}$$

$$\ln f = -\frac{1}{t} \ln t \dots \dots \dots (4)$$

$$t=1 \text{ のとき } \ln f = -\frac{1}{1} \cdot \ln 1 = 0 \quad \therefore f=1$$

$$t=e \text{ のとき } \ln f = -\frac{1}{e} \cdot \ln e = -\frac{1}{e} \quad \therefore f = e^{-\frac{1}{e}}$$

$t=\infty$ のとき

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \ln f = \left(-\frac{(\ln t)'}{(t)'}\right)_{t \rightarrow \infty} = -\frac{1}{\infty} = 0 \quad \therefore f=1$$

$t=0$ については前述の如く

$$f = \infty$$

更に $f'(t)$ については (4) 式を微分して

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{t^2} (\ln t - 1) f$$

$t=0$ のときは

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{df}{dt} = \left(\frac{(\ln t - 1)'}{(t)'}\right)_{t \rightarrow 0} (\infty) = \infty$$

$t=1$ のとき

$$\frac{df}{dt} = (\ln 1 - 1)(1) = -1$$

$t=e$ のとき

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{e^2} (\ln e - 1)(e - \frac{1}{e}) = 0$$

$t \rightarrow \infty$ のとき

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{df}{dt} = \left[\frac{(\ln t - 1)'}{(t^2)'} \right]_{t \rightarrow \infty} [1] = 0$$

従つて以上を総合すれば表1の如く f は $t=e$ に於いて極小点を有する函数であつて第1報に於いて $t \rightarrow 0$ のとき (1) 式第2項は0となり $\eta = a$ (又は η_0) としたが之は誤りであり訂正する。故にこの函数 $\eta(t)$ が合理性を失ふぬためには (1) 式は次の如くなるべきであるが a 又は η_0 は矢張り物理的意味づけは不可能である。

$$\eta = a + b \exp\left(\frac{-c \log(t+e)}{t+e}\right)$$

然しながら実際には次の実験結果に明らかなる如く a 又は η_0 (= トログリセリンの粘度と解すべき) は 10^{-2} とする値に対して後者は、はるかに大なる 10^4 以上の値であり、実験的には之を無視し又 $t > e$ として混和後数分にして測定を開始するとしても実際上の意義は失はない。

$$\text{即ち } \eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{-c \log t}{t}\right) \dots \dots \dots (5)$$

η_{∞} はその条件に於いて飽和した粘度である。

表1 函数 $f = \exp\left(\frac{-c \log t}{t}\right)$ の時味

t	0	e	∞
f	∞	$e^{-\frac{c}{e}}$	1
$\frac{df}{dt}$	∞	0	0

因みに此の函数は、固体原子熱と温度との関係の如く曲線が飽和する状態を良く現し得るし、又此の実験式は我々の実験結果のみでなく、大川氏の針進入による粘度測定の実験結果をも良く再現する。

§ 3. 粘度測定法とニトログリセリンの粘度測定

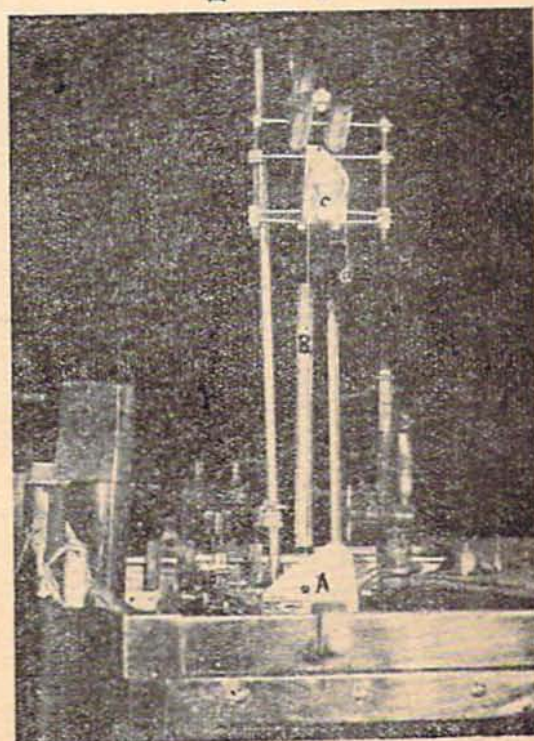
一般に高分子物質の変形は Maxwell²⁾ や Voigt³⁾ の粘性的な内部エネルギーの変化に起因するビストンと弾性的なエントロピー変化に依するバネ、これらを組合せた模型に明らかなる様に所謂粘弾性なる言葉に表現される固体と液体との二面性があり、近時此の問題は Rateprocess の理論を応用して米国の Eyring 一派によつて輝かしく発展している処である。

本研究に於ても膠化が進むに従つて変る様相は内部構造の変化をとまなつてゐる事には間違いないが我々

はその複雑な固液二面性を考える前に現在持つている粘度法を良く吟味すべきである。例えば水や油又はごく低粘度のものにはオストワルド又はレッドウッド法などは役に立つが我々の研究にはもはや役にはたさない。

即ち一般に粘性とか又は可塑性とか言われるが、これはただ結合機構の緩和時間の大小に応じて与えられた呼称と見るべきで、大略 10^4 Poise 以下を示す物質の流動性を Viscosity といいそれ以上を Plasticity と称し兩者の物理的内容には明確な区別はないとするが妥当である。つまり我々が取扱う対照は Viscometer で測定すべき領域からむしろ Plastometer で測定すべき領域まで同一の測定手段で測定すべき要に迫られる。又比較的高粘度となるに従つて、その粘度は必ずしも力により一次的に律せられない。粘度の圧力依存性が生じて固体の一面が発生し、それを明らかにする事は特にその構造の変化を考求するに當つては場合によつて大切となる。例えば多くの回転型プラストメーターは歪～歪力関係を明らかにし得るが大い $10^4 \sim 10^6$ Poise 以上の η の測定に好適するがこれ以下の低粘度になればもはや役に立たない。Couette, Braunbek, Unger, Pochettino, 等々の型皆然りである。又毛細管型のもは一般に $10^{-2} \sim 10^2$ Poise 程度のものに適するが多くは自重である。加圧下にその流動量を求める方法は Scott-Blair, Crowther 等の研究が

図 1



あるが実験的に難しい。又針進入法にしても矢張り $10^5 \sim 10^6$ 程度の物質には適するが、それ以下は役に立たずその他種々の粘度測定法はいずれも同様である。上記の如く考えられる測定法はいずれも本実験の測定法を満足せしめないで種々に吟味した結果写真の如き第1報の粘度計を採用するに至つたのであるが、此の精度を確めるためと次の理論的研究に資するためニトログリセリンの粘度を測定した結果について述べる。

ニトログリセリンの粘度測定

第1報の粘度計の球にとりつけられた糸を時計の秒時を刻むランプを以て作つた極めて円滑なる滑車（之は一寸指ではじけば有に1分以上回転を続ける位である）に通じ、その一端に分銅を下げその分銅の重量と球の受ける抵抗は次式によつて表わされる。

$$R = W_g + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \cdot g - w \cdot g.$$

W: 分銅重量 g.

r: 球半径 cm (2r: 0.633)

ρ : 物質密度 (1.56)

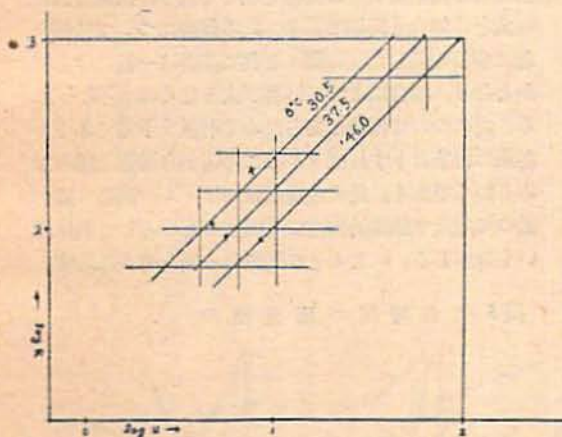
w: 球の重量 g. (0.900)

g: 動加速度

R: 球抵抗 Dyne.

次の三種の温度について、ニトログリセリンの粘度を測定した結果を表3に示す。又各温度のRとuを関

図2 N/G 各温度の R~u 関係



対数グラフに示せば図2となる。30.5°C の場合、之は45度の傾斜を示してあり、又当然ニトログリセリンは純 Newton 流動を示すから他の温度の場合も45度の直線を引き、いづれの場合も $\log R = 3$ 即ち 1,000 dyne の $1/u$ を求めれば、表3の最後の値となる。

表3 ニトログリセリン粘度測定結果

$\theta^\circ\text{C}$	W_g	R dyne	u cm/sec	$R=1,000$ $\log 1/u$
30.5	0.903	210	12.5	2.36
	0.790	99	6.25	
	0.686	0	球不動	
37.5	0.577	-109	-	2.2
	0.790	99	7.15	
46.0	0.686	0	球不動	2.0
	0.790	99	8.33	

表4 ニトログリセリンの粘度

$\theta^\circ\text{C}$	$\log \eta$ (文献)	$\log 1/u$ (実験)
30	1.32	2.32
40	1.13	2.17
50	2.97	3.97
60	2.83	3.78

($\eta \propto 1/u$)

今液体の流れを液体中に仮定した空孔から空孔へ分子が動くものとして理解すれば、その粘度は分子が移動して、跡にその空孔を残す仕事 Q の函数であり、次式で示される。

$$\eta = C e^{Q/RT}$$

但し物質が蒸発するときは分子が飛び去つて空孔を完全に作つて了わなければならないから、Qはこの時のエネルギー即ち蒸発熱よりは若干と小さいわけである。

このQを文献によるニトログリセリンの温度($T^\circ\text{K}$)と粘度の関係(表4, 図3 a)及び実験のそれより求めれば、各々

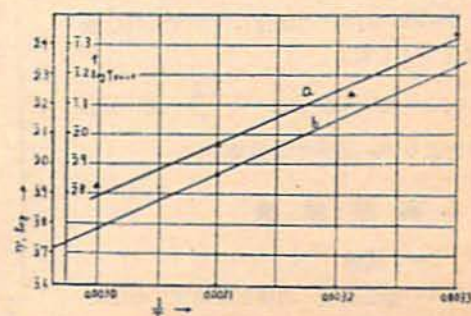
実験 8.3 kcal/mol.

文献 8.1

となつて、本粘度計による $1/u$ と、文献による η とはかなり正確に比例している事が分る。

依て(図3 b)から、逆に各温度に於ける $R=1,000$ dyne に応ずる $\log 1/u$ を求めておけば表4の後の値となる。

図3 N/G の粘度と温度の関係



因みに、2, 3の物質の Q をあげれば表5の如くなる。

表5 各種物質の Q

物質	Q kcal/mol	温度範囲 $^{\circ}\text{C}$
グリセリン	17.2	15~30
メチルアルコール	2.6	20~60
ブチルアルコール	4.3	20~100
脂肪酸	2.8	15~77

粘度計の吟味については、金丸氏の著書、又ニトログリセリン始め、各物質の Q を算出するための値は、芝亀吉、物理常数表に依つた。

§ 4. 膠化実験法及び実験値の整理法

粘度計は上述のもので、硝酸纖維素は次の四種をえらんだ。

表6 使用硝酸纖維素

N/C	窒素量%	重合度	細断度 cc
E	12.22	581	101
F	12.42	627	-
G	11.82	900	125
H	11.89	1,093	-

又濃度はN/C内割1~4% 温度は30~60 $^{\circ}\text{C}$ である。N/Cの混和前、ニトログリセリンを所要温度に加熱し混和後又は恒温槽にて同温度に保つ。攪拌は特にはげしくは行わなかつた。

而して混和後 t 分に粘度計の球の抵抗 R (dyne)と球の移動速度 u (cm/sec)を実測する。此の時なるべく手早く数点求め之を R と u との対数グラフに目盛りをその時間に於ける $R \sim u$ 関係が求められる。之は或る領域に於ては一つの直線として示される事は第1報に報告した通りである。かくして後何を粘度の指示に用いるかの問題となる。之は $R \sim u$ 関係($R = Cu^n$ $n=1$ のとき C はPoiseで示される粘度を含む常数となる)の C を求めてもよいが、実作業に於いて速度 u を一定にしてその R を測定する事は至難であり、むしろ R を一定にして u の変化を求める方が容易と思われるので $\log R \sim \log u$ 図より $R=1,000$ dyneの場合の $1/u$ (sec/cm)を求め η とした。

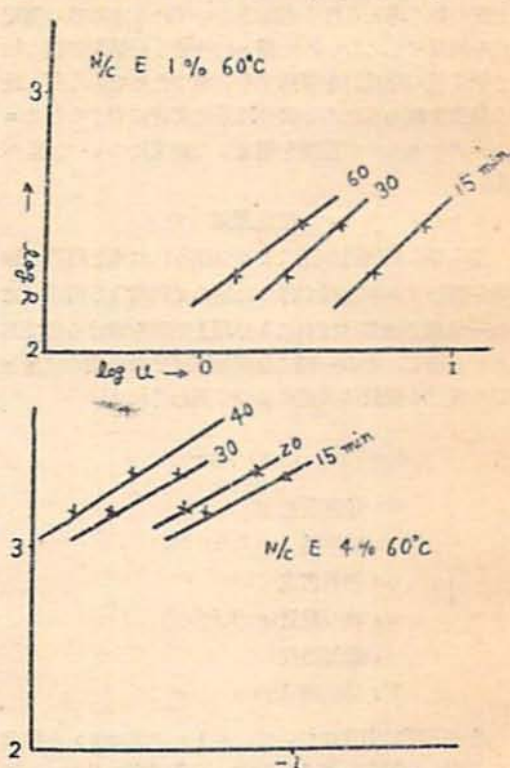
次に t 及び η を $\log \eta \sim \frac{\log t}{t}$ 図に目盛り之より η_{∞} 及び C を求める。

§ 5. 実験結果

1) $R \sim u$ 関係

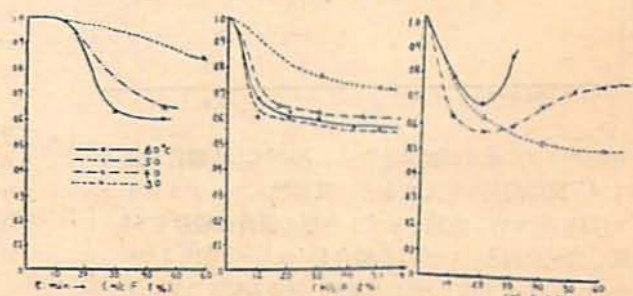
個々の糖業濃度、温度を変化せしめた夫々の $R \sim u$ 関係は数々に達するのですべて

を掲げる事は出来ないから一例を図4に掲げる。

図4 時間 t に於ける球抵抗 R (deyne)と u (cm/sec)

図に明らかな如く繰じて高重合物はその直線群は上部に位し高粘度たるの様相を示して居り、又濃度温度の大なる場合も同様である。此の傾斜については第1報に少しく論じたが時間 t と共に傾斜は一般にゆるやかとなり、場合によっては再び大となるのが見られる。之については後にあらためて取扱い予定であるが従来の経験よりすればゲルはこの辺から器壁と離れ始める如くである。此の速度指数 n はゲルの構造の変化従つて感度や強度的特性に関係するものとして興味深いものがある。 n と t との関係の一例を図5に示す。

図5 各時間の速度指数



2) 時間 t ~ 粘度 η の関係

かくして得られた時間 t と粘度 η の関係を前述の如く整理する。縦軸に $\log \eta$, 横軸に $\frac{\log t}{t}$ を目盛れば図6の如くである。何れも良好な直線性があるが § 2 に於いて行つたニトログリセリンの粘度と対比すれば膠化の初期に於いては、即ち $\frac{\log t}{t} = 0.1$, $t = 10$ 分以下の所では必ずしも此の函数に乗らない部分が認められる。実験式の吟味で明らかな如く之は実験式の不備に依るものであるが、或は高分子反応に時々認められる誘導期が存在するためであるかは不明であり、之は後により理論的な考察を行い此の実験と照し合せて明らかにしたいと思う。次に常数 C は η_{∞} 一定のとき同一時間に C と η が變つている、次の二つの場合について考えても明らかな如く C 大なれば膠化は遅いわけである。

$$\eta_1 = \eta_{\infty} \exp\left(-\frac{C_1 \log t}{t}\right)$$

$$\eta_2 = \eta_{\infty} \exp\left(-\frac{C_2 \log t}{t}\right)$$

$C_1 > C_2, \eta_1 < \eta_2$

けれども之は η_{∞} によつても当然影響するのであろうから C の大小のみを以つて直に速度論的判断を下すことは出来ない。けれども今の所は速度論的な因子を有するのはただ之だけであるから此の事を念頭において以下大まかに図を見ることとする。

さて、この実験によつて得られた $\log \eta \sim \frac{\log t}{t}$ 図

を一覽すれば温度、重合度、濃度が高度に進むと共に直線は高く位して高粘度を示すのは勿論であるが温度の変化については高温となるに従い直線は高く従つて η_{∞} は大に、 C は小に高速度になつているのが見られる。即ちこの関係は高温易溶を物語るものであり、硝酸纖維素がニトログリセリンに溶解する場合は後者の滲透或は溶媒和の比較的均一な所謂膠化型の溶解を示す一つの論証として注目し得ると思われる。

濃度の変化については、濃度大なるに従い高粘度となるのは言うまでもないが、 C はむしろやや大になつているが此の考察はしばらく差ひかえたいと思う。重合度が大となればやはり高粘度に且 C は大におそくなつている。之は此の結果を仮にうのみにすれば或いはかかる事があるかも知れない。一般に繊維の反応はその結晶領域量の大小によつて速度的変化がある事は例えば酸による加水分解速度或は重水による交換反応などより定量する方法が存在する事からしても明らかであるが繊維が物理化学的に処理を受ける事が多く重合度が低下すると共にそのミセルも崩壊するであろうから、通念的には此の様な事は言えるかも知れない。重合度と η_{∞} 及び C の関係を図8に示す。

図6 N/C E,F の $\log 1/\eta \sim \log T/T$

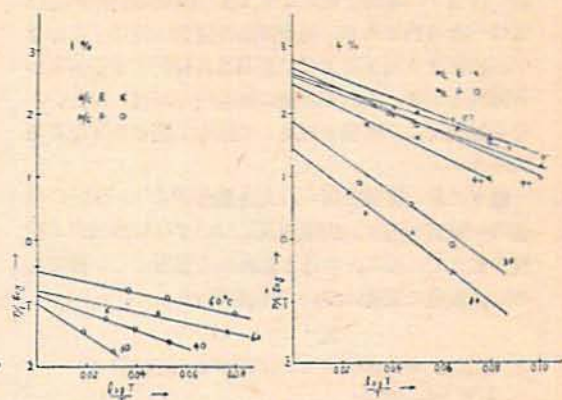


図7 N/C G,H log 1/eta ~ log t/t 関係

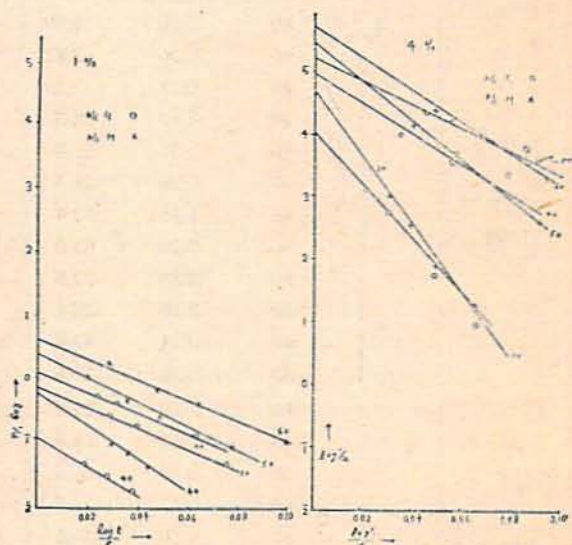
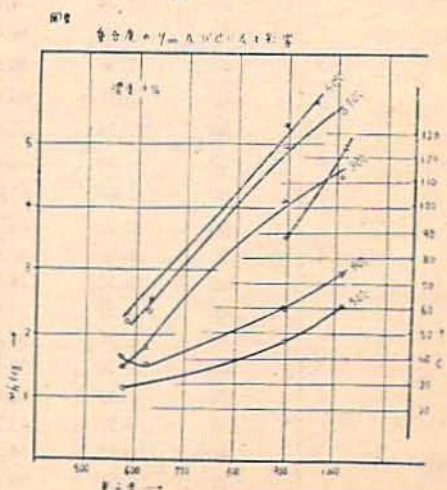


図 8



以上の事は、すべて今の段階としては、実験結果が或いは我々の理解を妨げなくても、速度論的な判定はまつべき事柄であり、速度恒数の逆数に関係する如き C が如何なる因子によつて左右され目的とする表現から離れるか等、これらは後に理論的な取扱いを行い、その結果をこの実験と対比して始めて明らかとなるであらう。

終りに此の実験で得られた各条件下の η_{∞} 及び C の値の一覧表を附す。尙窒素量については $12\% \pm 0.2$ 程度の変化では特にその為と思われる影響はない様である。窒素量の変化については後に行う。

表 7

単位は $R1,000$ ダインに於ける本粘度計の $1/\eta$ (sec/cm)

各 N/C の濃度, 温度と $\log \eta_{\infty}$ 及び C

	$a\%$	$t^{\circ}C$	$\log \eta_{\infty}$	C	
$N/C E$	1	60	$\bar{1}.20$	1.89	
		60	0.36	2.62	
	2	40	0.11	3.55	
		30	$\bar{1}.67$	56.3	
	3	60	1.51	27.8	
		50	1.39	28.5	
	4	40	1.15	52.4	
		30	0.20	65.9	
	$N/C F$	1	60	$\bar{1}.50$	19.9
			40	$\bar{1}.13$	34.3
		2	30	$\bar{2}.98$	61.5
			60	0.57	26.5
3		50	0.50	30.1	
		40	0.35	53.5	
4		30	$\bar{1}.74$	78.1	
		50	1.80	34.4	
$N/C G$		1	40	1.66	38.5
			30	0.83	85.9
		2	60	2.75	33.9
			50	2.59	36.6
	3	30	1.80	65.9	
		60	0.22	38.9	
	4	50	0.00	37.8	
		30	$\bar{1}.52$	74.4	
	$N/C H$	1	60	2.55	34.8
			50	2.20	38.5
		2	40	1.70	54.9
			30	0.53	102.0
3		50	3.70	43.1	
		40	3.60	56.3	
4		30	1.80	88.6	
		60	0.22	38.9	

$N/C H$	4	50	4.90	46.1
		40	4.50	59.3
	1	30	4.10	89.7
		60	0.63	37.8
	2	50	0.42	47.1
		40	$\bar{1}.76$	59.1
	3	60	3.20	42.7
		50	2.95	47.9
	4	30	0.70	100.0
		60	4.68	46.6
	5	50	4.60	52.5
		40	4.10	76.8
6	30	2.72	109.0	
	60	5.71	60.6	
7	50	5.50	78.3	
	30	4.72	131.0	

尙心良く貴重な実験データを借して下さつた大川氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 旭化成延岡工場.
- 2) J. C. Maxwell, Phil. Mag. (IV) 35. 134(1863)
- 3) W. Voigt. "Lehrbuch der Kristallphysik" Leipzig. B. G. Teubner, (1928).
- 4) 牧島邦夫: 繊維学会誌 28 231. 昭 24.
- 5) A. Pochettino; 1st Report on Viscosity and plasticity, Amsterdam (1939)
- 6) G. W. Scott-Blair, E. M. Crownther; J. Phys. Chem., 33 321 (1929).
- 7) C. J. van Nieuwenburg, 2nd Report on Viscosity and Plasticity, Amsterdam (1939)
- 8) 金丸義; 有機材料学.
- 9) 桜井: 火薬誌 11 卷 2号 (昭25)
- 10) 井上幸彦: 工化 44 283. 377. 466. (昭16); 45 975 (17): 46 387 (昭18), 織工 18 397 (昭17) 織学誌 1 563 (昭19)

On Gelatinization Process of Nitrocellulose (II)

by T. Sakurai

The experimental equation proposed in the first report was corrected after close investigation as below

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(-c \frac{\log t}{t}\right) \quad (t > e)$$

η : viscosity

η_{∞} : saturated viscosity

t : time

c : constant

The relation between gelatinization and experimental condition, e. g. temperature of gel, concentration and degree of polymerisation of nitrocellulose, was pursued.

(Nihon oil and Fats co. Ltd, Taketoyo Factory)

爆発後ガスの研究（第一報）

(昭和27年2月5日受理)

石 本 威

(旭化成延岡工場)

I 緒 言

一度坑内に入つた経験の有る者は独特の後ガス臭を記憶しているであろう。ところが通常特徴数の計算に想定する爆発生成物には臭を有するものは無く、之は実際の発破に於ては非常に複雑な反応を行うと云うことを意味している。従つて微量の有毒ガスは実際上不可避であり、メーカーとしては之をより少くするように努力するは勿論、使用者も爆薬が完爆するように発破法、装填法を計画すると同時に、通風を良くする事が後ガスに因る事故を無くする道であろう。

抑々、爆薬の爆発状況は条件により非常な差を示し之が生成物、特に後ガスの組成に大きな相違となつて現われるのは周知の事実である。爆発条件とは云う迄もなく密閉強度、起爆衝撃の大小、爆発後の膨脹冷却の速度及び爆薬に接して存在する可燃物、岩石の性質等が主である。

吾々は密閉と空中の爆発状況の相違並びに薬莖紙とパラフィンがどの程度爆発反応に関係するかと云う事を、発生ガス量及びガス組成より研究した。装置は発生ガス量を知る為と濃厚ガスを得る為にポンプ法とし分析はオルザットの装置及び五酸化沃度法による。

II 有毒ガスの発生とその条件

後ガスの組成は通常の爆薬では H_2O , N_2 , CO_2 , O_2 , CO , NO , NO_2 (N_2O_4), CH_4 , C_2H_2 , 微量のアルデヒド類等が認められて居り、有毒成分は主として CO と窒素の酸化物であろうが、後者は通常の状態では非常に少い事が知られている。本実験に於ても大体 1/10% 以下であり、ガス中毒の原因も殆ど CO に在ると考へて先づ CO に就いて実験を行つた。但し微量の窒素酸化物であつても之が加成的に作用するだけでなく、更に或る程度毒性を強め合うと云われるが之に就いては後に述べる。 CO は酸素が不足するに従つて多くなり又爆発の際の外部抵抗が小なる程増加する事は既に実験的にも確められている。爆薬を防湿包装している薬莖紙及びパラフィンも或る程度反応に与る事が知られており、其の割合は条件に依つても異なるであろうし明らかでないが、本実験を進めて明確にしたいと思う。爆薬を装填した物質による変化もあると云われており、例えば石炭等の還元性の岩石中では CO は増加しコンクリート中では吸収によつて減少すると云われる。又乾いた石英砂中も良い結果を示すことが発表されているが、其の他の条件によつて変化す