

$$\frac{dW}{dt} = f \cdot S_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot P \text{ を適応すればよい。}$$

以上硝安の初期吸湿過程に就て説明することが出来たが、実験理論両方面で種々助言を賜わつた、本学長谷川教授、実験補佐の今長鉄生、岩崎信治の両君に深甚なる謝意を表す。
尙本研究は文部省学術研究費の援助により行つたもの

である。

文 献

- (1) Bangham (Proc. Roy. Soc. 105A (1924))
- (2) 坂井 渡 (工化: 43, 450 (昭15))
- (3) A. R. Merz (Ind. Eng. Chem. 21, 305 (1929))
- (4) 保坂 (火協: 21, 5 (昭 23))

Study on the Hygroscopicity of Ammonium nitrate

By J. Yoshida and H. Osada

The equation $\frac{dW}{dt} = (p - p_e)S$ does not hold good for the rate of moisture absorption of ammonium nitrate. On the process of moisture absorption of ammonium nitrate, we must consider first the relation between solid phase and given water vapour pressure and next the relation between solid, liquid, and gas phases, and as the last step the relation between liquid, and gas phases.

At the first step the hygroscopicity is the function of the surface area of the solid, the relative humidity, and the temperature. So we proposed the equation $\frac{dW}{dt} = f S \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} P$ for the hygroscopicity of ammonium nitrate at the first step, and found it was good enough to our experimental data.

(Kyusyu Institute of Technology)

硝酸纖維素の膠化、及びダイナマイトの成形に関する研究

(第一報)

(昭和 25 年 3 月 10 日 受理)

櫻 井 武 尙

(日本油脂武豊工場)

I 緒 言

多くの工業に於てその原料及び半成品の力学的性質を吟味することは工程の合理化製品の品位向上を期するために欠くことの出来ないことである。例えば危険作業であるダイナマイト製造に於いても圧伸成形作業等に於ける薬の性状の相異は作業能率と安全性とを左右する重要な因子であり又それらは主成分たる硝酸纖維素とニトログリセリンとの膠化性等とも関係しこれらの物理化学的解析は將來の高能率作業の根本をなすものである。即ちその工業を機械化して高能率たらしめるにはその技術に必要な他の工学技術部門の対照となり得る如くにしておかなければならないからであ

る。

然るにかゝる方面の系統だつた研究は無煙火薬に関しては村田博士が行つたがダイナマイトに関しては未だ殆ど行われて居ない状態である。本研究はかゝる観点に立ちダイナマイト製造技術について或る基準を得んとしてなしたものである。

本報告はその前半の主として硝酸纖維素とニトログリセリンの膠化に関して研究したものゝ一部である。

II 硝酸纖維素の構造及び膠化の機構

1. 硝酸纖維素の構造

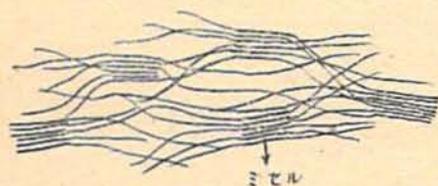
纖維素纖維が葡萄糖即ち *d*-glucose より構成されていることは既に古く W. H. Hawouch 氏等より明ら

かにされ、その分子構造は次の如く決定されて居る。即ち β -D-glucose が多数に 1,4- β -glucosid 結合を以て連結した長鎖状分子である。かかる高分子化合物はその他の低分子化合物に見ることが出来るように一定の分子量を有する単一の物質を意味するものでなくて上記構造の重合同族列を包括するものであり一個の分子を構成する葡萄糖基の数を重合度と称し、その測定に際しては一般に Staudinger の粘度則に依つて居る。

次に纖維素繊維に於て長鎖状の纖維素分子の集合状態は後に述べる如くきわめて重要な意義を有するのであるが、その異方性の微結晶即ちミセルの存在を最初に提唱したのは Nageli (1858) であり、且之を X 線的に確証したのは西川及び小野氏である。その後更に Hull, Herzog 等により発展し、K. H. Meyer 及び Mark の研究する所となつたのであるが、両氏の見解によればこれらミセルはあたかも煉瓦壁の如き構造を有しているとしたが後に A. Freg, Wyssling による細状ミセル説が確証されるに至つた。

即ち従来のミセルは唯結晶部分を意味するものにすぎず図 1 の如く鎖状分子の配列の差にもとづくものにすぎない。

図 1



纖維素の硝化に際しては混酸の組成により任意の硝化度のものを得ることが出来るがこの間の関係については実験的に Lunge, 及び千藤博士の詳細な研究によつて明かとなつて居り、又理論的には Saposchnikow の混酸の硝化分圧と硝化度の関係 R. C. Farmer の偽酸型硝化によつて行われるとの見解、千藤博士の混酸の遊離エネルギーと硝化度の関係更に香川博士は硝化反応はベルムトイド反応であることよりその化学平衡を熱力学的に考究され平衡条件式を誘導されて居る。

又重合度の大小は硝化度又は結晶領域量と共に重要な意義を有しているが硝化に依る重合度の変化については Staudinger はロツシニル塩溶液を以て銅安溶液より沈澱せしめた纖維素を原料として硝化した場合硝酸混酸にては原料と同一重合度のものが得られるが硫酸混酸にては一般に重合度は低下すると云つて居る然るに纖維素繊維の場合には一般に硝化物の方が逆に重合度が大きくなり正の鎖長差を結果することのべて

居るがこの点に關した問題は明らかな解答はされていない状態である。

2. 硝酸纖維素の膠化の機構

纖維素及びその誘導体の溶液は一般に親水性コロイド溶液を与えるが、その分散粒子が微結晶を単位としたミセル分散であるか、分子分散であるかは久しく論争されていたのであるが今日は Staudinger 一派により分子分散が認められるに至つた。即ちそのコロイドは分子そのものが巨大であることに外ならないのであつて、分散粒子は主原子面に依つて結合した一々の分子である点に於ては他の低分子の場合と同様である。

硝酸纖維素の膠化についても同様であり、更に詳細にその機構を文献により述べることにする。D. Fenson, S. Fordhem の顯微鏡的觀察に依ると纖維の表面層は平均窒素量よりも少い窒素量を持つて居り、窒素量 11% 以下の硝酸纖維素についてはニトログリセリンと接したときその浸透は単に液環個所を通じてのみ行われ、窒素量の増加と共に浸透はより均一となつてその速度も表面層の抵抗が減少するにつれて大となつて 11.4~12.6% でニトログリセリンの浸透膨潤は一定の限度に達すると言われこの範囲に於てゾルを形成すると言ふ。その際 J. R. Katz, K. Hess 氏等は硝酸纖維素とその溶剤との間に溶媒和し新しい分子化合物の生ずることを指摘している。又櫻田氏も統計的研究方法に依り膨潤溶解の原因は第一次的に主として有極物質である纖維素誘導体と有極性溶媒との静電引力にもとづく溶媒和であると認めて居る。この結果は更に J. R. Katz の主として熱力学的研究によつて得た結果とその主張を支持するものであるが膨潤剤と膨潤剤とが引き合つて結合するのみでなく更に不純物被膜を通じて纖維を構成する小室内に拡散する意義も認めて居る。

尙厚木博士石原博士の X 線の研究に依つても膠化剤を含む硝酸纖維素膠質体には全く無定形の固溶体でなくして膠化剤は硝酸纖維素の特殊の化学基に接して分子化合物として存在し更にその配置については規則性は少いがミセル構造を呈することを認めて居る。そしてこれらミセルの相互位置を決定する力は主として側鎖を形成する原子団による電場の分布に基くとしている。然しながら、これらの状態は溶媒の性質(本報告の場合はニトログリセリン)又はその系の温度等に左右されることは勿論であり、筆者の見解によれば恐らくより規則性をもつたミセル構造の存在はニトログリセリンと弱縮の膠化の場合温度高ければ相当不安定なものでないかと想像する。

かくして溶媒和し分散せる分子はあたかも可塑剤を含む塩化ビニル樹脂に見られるゴム状弾性の原因であ

る長分子がからみ合つてする網目構造をとり、更に膠化作業を終了した後は温度の低下と共に規則性を持つミセル構造を持つことにより異状な粘性の上昇を来すものであろう。

以上をまとめれば

(i) ニトログリセリンは硝酸纖維素の被膜を通じその小室内に侵入する。

(ii) 侵入したニトログリセリンと硝酸纖維素とが溶媒和して出来た分子化合物はニトログリセリンに可溶であり更に壁に浸透圧を及ぼして膨潤を起す。

(但し Freundlich はこの膨潤圧はポテンシャルに原因するものであり浸透圧又は分子運動に原因するものでないとしている)

(iii) 膨潤圧が壁の抵抗より十分大であるときニトログリセリンに可溶である分子化合物の分散が起り、それらは温度高ければ不規則な網目構造をとつていて濃度の低下と共に若干結晶配置を起して温度の低下による粘度の上昇のみには考えられぬ異状な粘度の上昇を来す。

III 硝酸纖維素とニトログリセリンの膠化を規定する実験式の決定

此処に問題とする所は膠化の機構を明らかにし又現在とり入れられている製造方式に一定の技術的「眼」を与えることにある。従つて膠化についても時間を無視した研究は我々にもたらすところは少いのであるが、この点については殆んど見るべき研究は無い。最近の D. Fenson 光学的方法に依る研究に於いてもその論じた膠化の速度は定性的なもので光線が粒子により散乱し又眞の溶液によつて吸収される結果定量的な考察は非常に困難であるとし、結論として膠化速度は濃度窒素量などによつて変化するとした程度のものである。

従つて筆者は最も簡便に粘度の測定により膠化を追うこととしたがその粘度は異状粘性を起すので必ずしも一次的には律せられぬ点に難点が存する。然し多くの実験に例外なく比較的良存に再現性を有する実験式を得ることが出来た。

1. 実験装置

図2の如く直径 4.74~12.5 mm の鋼球に徑約 1 mm の細孔をうがち夫々絹糸又は釣糸をくさびを以てとりつける。次いでそれらの中適当な球を取り鋼球を鉛直ならしめ且測定の際をはかつて方眼紙をとりつけたガラス管 (b) に其絹糸を通じ且上部のきわめて円滑なる滑車 (a) (筆者は滑車として時計のテナを応用した) に通じその一端には任意の分銅を下げることに

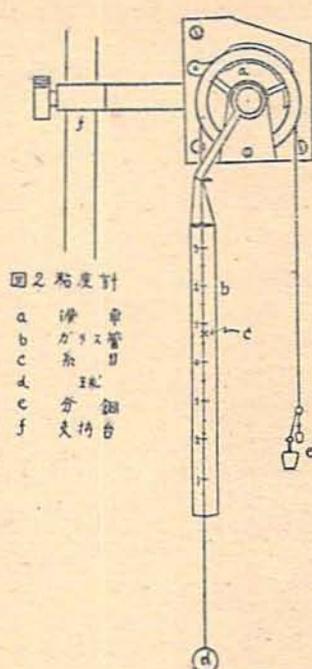


図2 粘度計

- a 滑車
- b ガラス管
- c 糸
- d 分銅
- e 支持台
- f 目盛

ことも出来る。ガラス管に通じた糸の糸目の移動時間はストップウォッチにて測定する。

2. 実験結果

徑 4.74 mm の鋼球により硝酸纖維素 1% の混和液を作り 50°C に保ちつゝ粘度-時間関係を求めて図3を得た。これは冷却することにより急激に粘度が上昇するのが見られるが 50°C を保つ間は分散が終了して飽和した粘度は変らないことは注目し得る。

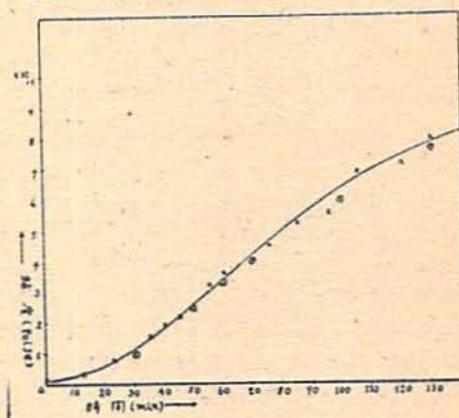
i) $\log \eta$ を縦軸に時間 t (分) を横軸にとつて表わすと図 4 (i) の如くその初期の間は直線として認められるが全体として直線とならない。

ii) 同図 (ii) は $\log (\eta - b) \sim (\log t - \frac{1}{t} \log e)$ 図であるが矢張り直線ではない。これがもし直線であれば次式で表わされるべきである。

$$\eta = a + bt^c e^{-\frac{c}{t}} \quad (a, b, c \text{ は常数})$$

iii) 同図 (iii) の $\log (\eta - a) \sim 1/t$ 図は全体にゆるやかな曲線となり $\eta = a + be^{-\frac{c}{t}}$ の形もとり得ない。

図3 N/C 1% セラチンの粒度-時間曲線 (1)



iv) 同図 (iv) の $\log (\eta - a) \sim \frac{\log t}{t}$ 図に於いて

て始めて全実験を通じて直線となることが認めら

れ、実験式として $\eta = a + be^{-\frac{c \log t}{t}}$ を満足する。

3. 考 察

今 (iv) 式に於いて $t \rightarrow 0$ の時

$$\lim_{t \rightarrow 0} e^{-\frac{c \log t}{t}} = e^{-\infty} = 0$$

となつて第二項は消失して a は $t=0$ の時の粘度となる。又 $t \rightarrow \infty$ の時

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-\frac{c \log t}{t}} = e^{-1}$$

となり $\eta = a + b$ として曲線の飽和した高さを示すのである。 c は分散が完了する時間に関する常数であり c が大であれば分散により多くの時間を費すことは式を一見して明かである。

本実験の結果 $a=1.5$ (Poise) (混和直後実測) $b=1.9 \times 10^2$ (Poise) $c=59.9$ であり膠化の実験式として

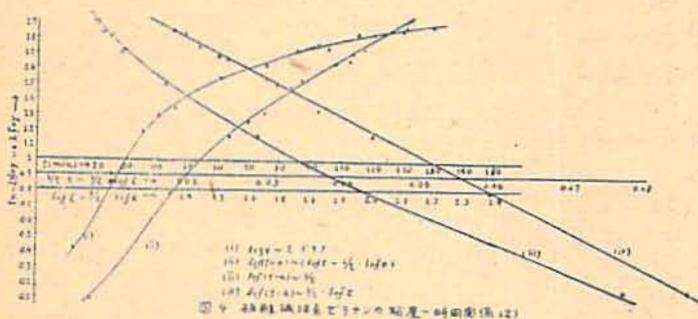
$$\eta = 1.5 + 1.9 \times 10^2 e^{-\frac{59.9 \log t}{t}}$$

を得る

本式に種々の t の値を代入して得

る η を図4に示せば \times 印の如く良好に実験値と一致する。

図 4



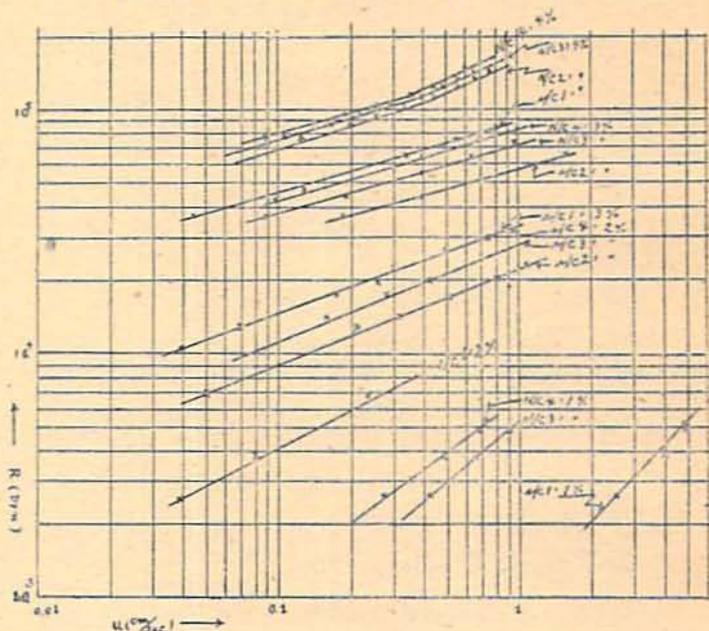
IV 硝酸纖維素ゼラチンの異状粘性について

一般に高分子溶液はその流動に際しては粘性弾性塑性の三要素が常に伴つて作用するために固体と液体の二面性が存することは一般に認められている。従つて流動度又は粘度は一次的に決定され難いものである。この点に関して香川博士は詳細に論じて居られる。

1. 実験結果

4種の硝酸纖維素をとり1%~4%まで濃度を種々に変じたゼラチンを50°Cにして分散を完了せしめ、後20°Cに冷却して膠化を完成し前記の粘度計(球直径13.5mm)により種々の抵抗Rに対する速度を求

図5 N/Cゼラチン中を移動する球の受ける抵抗と速度の関係



めてその両対数グラフを求めれば図5の如くである。

4種の硝酸纖維素は各濃度共順を同じくして配列されその直線の傾斜はニトログリセリンのみ及び1%程迄は45°を示すが上方に位置するに従いゆるやかに成りそれらは u を大にすれば再び急となる。

2. 考 察

今、 R : 球の抵抗 u : 球の速度
 d : 球の直径 ρ : 流体の密度
 η : 粘度とすれば

ディメンション解析の結果

$$R = c' u^2 d^2 \left(\frac{d \cdot u \cdot \rho}{\eta} \right)^{f'} \text{ となり}$$

$\left(\frac{d \cdot u \cdot \rho}{\eta} \right)$ をレイノーズ数と称し $(Re) < 0.5$ の場合には $f' = -1$ となり $c' = 3\pi$ であり Stokes 式に還元することは既に知られた所であるが $Re > 0.5$ の場合 $f' \rightarrow 0$ となつて R は遂に u^2 に比例するに至る。

然るに本実験に於ける如くきわめて高粘度の場合には (Re) はきわめて小となる。図より又上式より明かな如く一般に

$$R = Cu^2 \text{ としてあらわされ } B = c + f' \text{ にして傾}$$

斜が 45° よりゆるやかなことは $0 < \beta < 1$ 即ち $f' < 0$, $1 < f' < 2$ なることを意味する。

又一方物性論の教うる所によれば、流動は

(1) Newton 流動 (2) 準 Newton 流動 (3) 可塑性流動 (4) 準可塑性流動に大別されその歪力 S 及び

歪 D との関係は夫々 $\psi \left(= \frac{1}{\eta} \right)$ を流動度とすれば

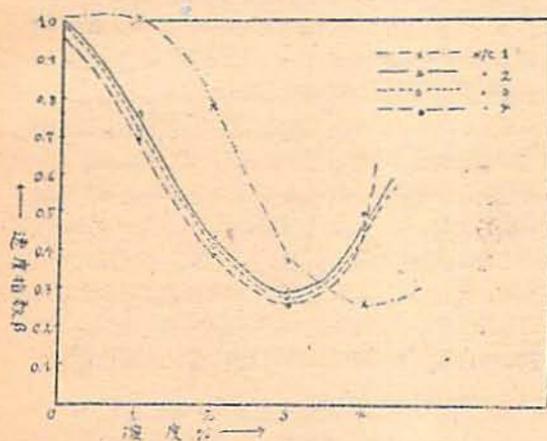
- (1) $D = \psi S$
- (2) $D = \psi S^n$ (21)
- (3) $D = \psi(S - f)$ (但し f : 降伏値) (22)
- (4) $D = \psi(S - f)^n$ (23)

によつて規定せられる。本実験に於ける R は S に、 u は D に、 β は $1/n$ に該当するもので一般に硝酸纖維素ゼラチンは準 Newton 流動なることを示す。

尚抵抗を増加させると再び急な傾斜をとり始めるのは明確ならずとも降伏点を発生せしめ可塑性流動に近づくためである。

尚本実験に使用した硝酸纖維素の窒素の窒素量は、いづれも 12% であるが結晶領域量その他の諸性質は後に吟味して再びとり上げる予定である。

図6 図5における速度指数と濃度の関係図



V 作業条件の変化による膠化の相異

1. 実験方法

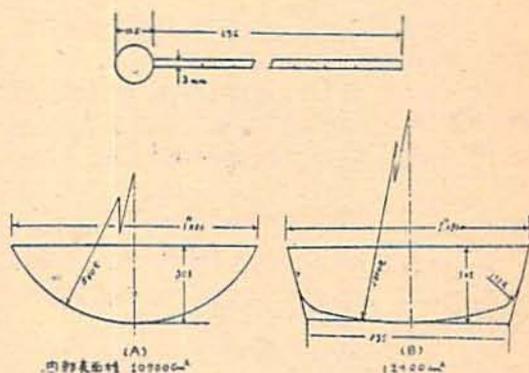
一般に作業現場に於いて日常用いられる測定器具としては最もその機構取扱いの簡便なものが望ましく、測定値を整理すべき実験式もなるべく簡単なもの、よく得られた数値は直に作業の様相を明かにするものを理想とする。依て筆者は特に図4 (i) の $\log \eta \sim t$ 図に於ける直線部分に着目し、粘度上昇速度が η に比例する部分の比例常数(直線部分の傾斜として表わされる)を膠化進行指数と命名した即ちこの範囲のみに限定して考えればこの間には次式に対応し、指数 n の大小

により直接に膠化の良不良を判定することが出来る。

$$\eta = K e^{nt}$$

又粘度計も特に図7の如き簡便な形式のものを考察した。本粘度計は之をこのまゝ薬にさし込み、軸に於

図7 粘度計及膠化鍋の図

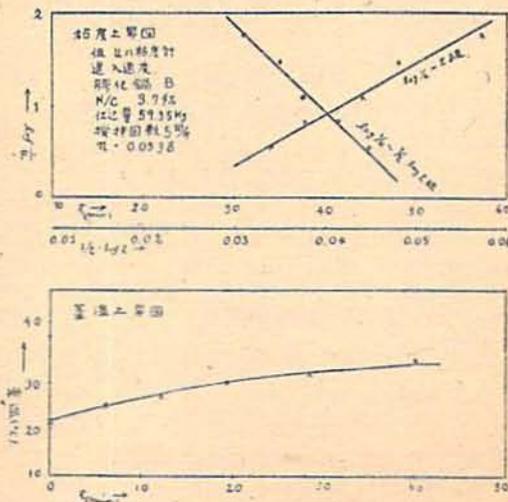


ける一定の刻目より刻目まで進入した時間をストップウォッチにて測定する。因に測定に当つては薬を表面にたらしたととき若干うづたかくなり直に消える程度で約 1 cm/sec の値を示す故、この辺より測定を開始し 3~5 分おきに数点求めれば良い、但し求めた直線は之をこのまゝ外挿して作業終了時の粘度とすることは出来ない。その場合は (iv) 式に依るのである。

膠化鍋は内部表面積の異なる A, B, 2 種のものを用いた。夫々の諸元は図7の如く、B は A よりも表面積は大である。

薬種としては新桐ダイナマイト及び白梅ダイナマイト級の配合に依るもので夫々倍量仕込の場合についても実験した。尚新桐ダイナマイト級のものとしては、

図8 実験結果の一例



促進剤として T. N. T を 3.3% 加えた (但ニトログリセリンに対する外割%)

いづれも攪拌回数を種々に変じた場合について膠化進行指数を求め、あわせて温度の上昇をも測定した。尚温水浴湯温度は 50°C である。

2. 実験結果

個々の図表は略しその 1 例のみを図 8 に示し他は実測値をまとめて表 1 に示す。

更に考察に資するため、攪拌回数と温度差及び膠化進行指数の関係を図 9, 10 に、攪拌回数と膠化鍋の差による n の差 Δn の関係を図 11 に示した。

表 1 実験条件と膠化進行指数

ゼラチン組成 N/G 外割 %	膠化仕込量 kg	攪拌回数 回/分	膠化進行指数 n	30分後温度差 $\Delta t^{\circ}C$
N/C 3.74	A 59.35	1.8	0.0230	9.0
		5.0	0.0538	14.5
		21.9	0.103	14.0
	B	2.0	0.0738	10.0
		5.0	0.0825	16.0
		10.3	0.100	-
N/C 3.66 T.N.T 3.33	A 54.16	1.7	0.0583	9.5
		4.7	0.089	11.0
		5.25	0.0925	13.0
	B 54.16	10.0	0.114	17.0
		13.7	0.123	14.0
		108.33	2.0	0.0695
N/C 3.75	A 28.00	7.0	0.0800	7.0
		11.0	0.106	8.0
		14.0	0.122	9.0
	B	4.8	0.120	12.5
		10.0	0.267	-
		27.8	0.154	18.0

図 9 攪拌回数と温度差の関係

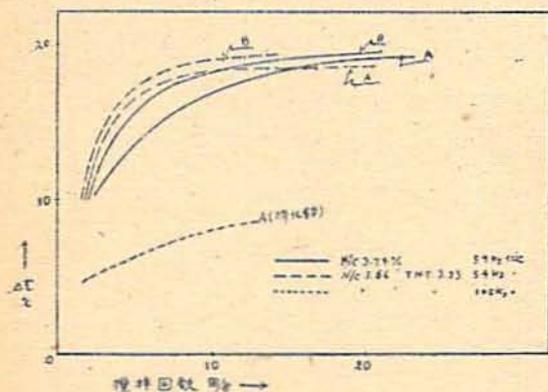
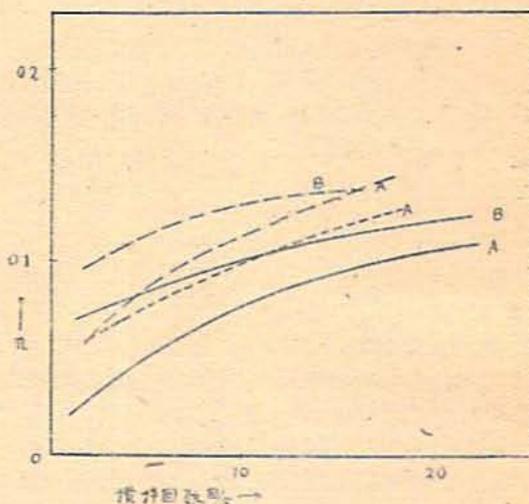


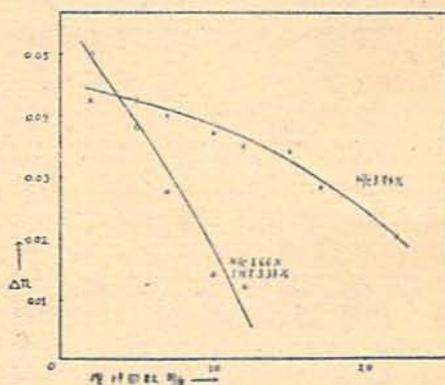
図 10 攪拌回数と膠化進行指数



3. 考察

いづれも攪拌回数大であれば n は大であり、又仕込量小であれば n は大となるのは当然である。今図 9, 10 の攪拌 $\sim \Delta t$ $\sim n$ 関係を見るに新桐白梅共に鍋 B を用いた時の方が曲線は上位に位している。又曲線の形はいづれも上に凸であり、夫々対づの Δt \sim 攪拌回数, n \sim 攪拌回数はきわめて類似した形を取り、攪拌回数の増大は Δt を増し Δt の増大は n を増大せしめていることは明かである。攪拌は機械的効果は勿論のこと温度効果を増大させる所に意義がある。今攪拌回数と鍋 A, B による n の差 Δn との関係図 (図 11) に於いていづれも攪拌回数大となれば Δn は小となるが新桐の場合白梅よりも曲線の傾斜は大であつて、攪拌回数の増大とともに Δn は急に減少することを示している。即ち共にその傾向を有するが新桐に於いては特に攪拌回数の増大と共に鍋による n の差は

図 11 攪拌回数と膠化鍋 A・B による膠化進行指数 n の差 Δn の関係



小となり白梅よりも銅の差は甚しくないことを物語つている。

又 η —攪拌回数図を見ると T. N. T. を有する新詞は曲線は急であつて良好な温度上昇性を示している。T. N. T. は熱的効果を増大せしむに点にも促進剤としての一面を有している。

仕込量を少にした場合その傳熱面積はその量に比し決定的に大であり、攪拌能も多量の場合より優れているため一般に η は大であるが、 η —攪拌回数図に於ける曲線の傾斜は急であつて攪拌の増大と共に早く飽和せんとする傾向を示している。

以上の如く膠化進行指数 η はこれのみにも相当正確に作業の様相を把握することが出来その管理上有用なものである。

VI 総 括

本報告の内容を括めれば次の如くである。

- (1) 文献により纖維素及び硝酸纖維素の構造及び硝酸纖維素の溶媒への分散及び分散後の變構の大略を説明した。
 - (2) 実験により分散の規則性を確め、且つ再現性ある実験式を得た。
 - (3) 硝酸纖維素—ニトログリセリンゼラチンの異状粘性につき実験を行い、1—4%濃度程度は準Newton流動なることを確め、條件によつては準可塑性流動に依する性状をも呈することを知つた。
 - (4) 膠化に際して粘度上昇速度が粘度に比例する範囲の比例常数を特に膠化進行指数と命名し、その有用性を實際作業上の 2—3 の問題を取りあげて確めた。
- 尙本報告の研究に当り、理論的実験的に名古屋大学香川教授並びに村田博士の御指導による所大であり謝意を表す。

文 献

- 1) 村田, 火兵会誌 37, 185 (1943) 251 (1944)
- 2) 西川小野 散物会誌 7, 131 (1913)
- 3) Meyer, Koll-Z 53, 8 (1930)
- 4) A. Freg. Wyssling. Protoplasma, 25, 261 (1936)
- 5) Lunge. Z. Angew. Chem. 483 (1901)
- 6) 千藤. 鐵工 8, 210, 290 (昭 7)
- 7) Saposchnikow. S. S. 1, 453 (1906) 441, 426 (1909)
- 8) R. C. Farmer, J. Soc. Chem Ind 75 (1931)
- 9) 香川. 工化 40, 281 (昭12)
- 10) H. Staudinger. M. Mohr. J. Pract. Chem, 158, 233 (1901)
- 11) D. Fenson. S. Fordehm. Trans. Farad. Soc. 43. 538—42 (1947)
- 12) J. R. Katz. K. Hess C. Trougus. Z. Phys. Chem A149, 371 (1930) A151, 145—171 (1930)
- 13) 櫻田. Koll-Z. 48 187, 353 (1920)
◇ 理化学研究所々報 10, 819 (1931)
- 14) J. R. Katz. Exakt. Naturwiss 3, 316 (1924) 4, 152 (1925)
- 15) 原木・石原. 工化 36, 1297 (昭 8)
- 16) H. Freundlich, Koll-Z. 46, 277 (1928)
- 17) D. Fenson. Can. J. Research B 26, 59—69 (1948)
- 18) Duclaux. Hirata
J. Chem. Phys. 28, 537 (1931) 42, 277 (1948)
- 19) 香川. 日本化学雜誌 70 (昭24)
- 20) 内田・九田・亀井. 化学工学
- 21) Ostwald. Koll-Z. 36. 99 (1925)
- 22) E. C. Bingham; Fluidity and Plasticity (Newyork 1922)
- 23) R. Bulkeley. Koll-Z. 39, 291 (1926)

On Gelatinization Process of Nitrocellulose by Nitroglycerine (1)

By T. Sakurai

This report is a first part of my study which was projected for the purpose of systematizing the preparation technique of dynamites.

As the first step the gelatinization process of nitrocellulose by nitroglycerine was studied and the experimental equation $\eta = a + be^{-\frac{c}{t} \log t}$ expressing the viscosity change with time, was obtained. In above equation, a and b are constants showing the viscosity in initial and saturated state respectively, and c is a constant relating to the time of saturation of dispersion.

Similarly as in case of high polymer solution, the viscosity of N/G—N/C solution is abnormal and gives quasi-Newton or quasi-plastic flow under some condition. Introducing the new "Index of Gelatinization Progress", its usefulness in controlling actual work was ascertained.

(Nihon Oil & Fat Co. Ltd.)