

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ふ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¹⁾。本実験に於ても大休 1/10% 以下であり、ガス中毒の原因も殆ど CO に在ると考えて先づ 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

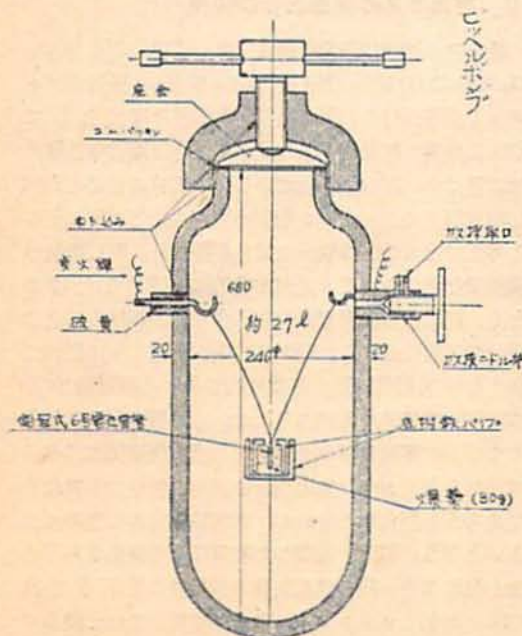
るものであつて統一的な傾向は明らかでない。

III 一酸化炭素の毒性

先に述べた如く、抗内のガス中毒は殆どがCOに起因すると云つても過言ではなからう。之は云うまでもなくヘモグロビンとの親和力が酸素の場合より250倍も強い為である。CO単独で濃度が変らない場合長時間の作用で障害を認めぬ限度は0.01%以下であり、1時間以内の呼吸に依る致死量は0.3%以上であると云われている。

さて、異つたガス、例えばNO₂やCO₂が混入した場合の影響はどうであろうか。薬理学上異なつた部類に属する薬剤を混合する時その作用が特に増強されることがある。之をSynergismusと云い、その作用を減殺し合う場合之をAntagonismusと云う。COとNOとは或る條件でその毒作用が増加され、一定組成の混合ガスを吸入すれば死に至る場合でも、両ガス単体では同濃度のものを吸入しても最大限軽度の中毒が起るに過ぎない。又此の場合中毒死を起すに要する濃度は単ガスの場合の概ね半量であり、吸入後死の発生時期も混合物の場合には迅速に起る。鉄山ガスの場合多くの医師達は、CO中毒の際多量のCO₂が存在すると経過が急速であり、昂奮状態が激しい事を述べている。毒性係数(G)とガス濃度の関係を数式化したものがあり、之によると $G = \frac{\% \text{CO}_2 \cdot \% \text{CO}}{\% \text{O}_2} \times 500$ 茲

図 1



に500は比較を簡便ならしめんが為の常数である。此の商が許し得る限界は1以下であると云われる。

IV 実験方法

図の如きビツヘルポンプを鉄板の熔接により製作した。此の中に爆薬 30g を吊し、鉛管式6号雷管で爆発させた。此の際脚線の被覆等の計算に入れてない可燃物は出来得る限り除去した。成績表中に空中とあるのは此のポンプ中に膠質ダイナマイトに於ては薬莖紙のままか或は裸にして吊し、粉状爆薬にあつては薬莖紙のままか若しくは爆薬のみを鉛管で包んで吊したものである。密閉の場合は鉄管を大小二重に使用し、其の中に爆薬を詰めて懸垂した。爆発後常温になるまで放置し、水銀マノメーターに直接接続してガス圧より体積(水分は殆ど凝縮するから一般に云われる比容と異なる)を求め、然る後オルザット装置或は五酸化沃度法によりガス分析を行った。

V 実験結果及び其の考察

前記の如く密閉条件をポンプ中で鉄管に詰めた場合とそのまま吊した場合の二種類に分け、爆薬の方は爆薬のみの場合と薬莖紙 1.5g、パラフィン 3g を以て包装した場合、及び同一量の薬莖紙とパラフィンを細片となし、之を爆薬中に混入した場合の三種類を表示した。数字は容量パーセントである。

表で明らかな様に実際の発破に比べ非常に濃厚なガスがポンプに密閉される。従つてオルザットにより信頼に足る精度が得られる。北川式の方法も窒素の化合物と不飽和炭化水素の影響を除去すれば簡便で而も信用し得る定量法であるが、此の場合試料が濃厚なガスであるので適当でない。分析操作に現われる誤差は同一試料の平行試験によると1/10%の桁の数字に過ぎないが、等しい条件で行つた実験でも爆発状態の相違は之より遙かに大きい。勿論爆薬の成分も毎回多少の差はあるが、それよりも爆発時に示す密閉容器の抵抗の差、未反応物質の飛散の程度、或は冷却速度の差等の因子の為に、爆発分解した物質より後ガス成分が形成される割合は或る範囲を有する確率的なものが考えられる。従つて表に於ても数字を平均する事は此の際不適当であらうと思はれるので最大最小の値と中位の数字を掲げて置いた。発生ガス量については飽和水蒸気分圧の差による補正は行つてない。之は多くて0.1%程度で実験毎の差に比べれば遙かに小さい。又ポンプ内に凝縮した水に対するガスの溶解も考えられるが、之はNO₂の如き吸収され易いものについても分析結果は非常に少い。明らかに不完全爆を起したと想像される実験は除外してあるが、遊離炭素、未分解粒子の飛散が少量を認められることは斯る条件の実験

		新 桐			硝 爆			硝 ダ イ			L. D. 硝ダイ				
薬莖紙 パラフィン 切込	密	ガ ス 量	12.5	12.4	12.1	10.8	9.1	8.9	10.6	10.1	9.1	11.8	10.7	10.0	
		CO% I ₂ O ₅ 法	10.06	12.66	10.66						12.91				
		CO オルザット法	8.35	10.8	8.9	5.4	3.1	2.2	5.4	4.4	11.5	4.8	5.6	8.4	
		CO ₂	17.8	16.0	17.4	15.3	7.6	9.2	17.2	16.5	11.0	17.5	16.8	11.5	
		O ₂	0.4	0.4	0.3	0.5	12.5	11.9	0.4	1.1	0.9	0.8	0.9	2.2	
	閉	C _m H _n	1.6	1.4	1.5	1.8	1.0	0.5	0.5	0.9	0.8	1.9	1.2	0.0	
		空	ガ ス 量	26.6	21.8	17.6	19.2	18.9	15.4	16.0	12.1	11.1	14.6	12.5	10.9
			CO I ₂ O ₅ 法	16.68				17.36		9.50					
			CO オルザット法	17.2	11.3	8.8	10.8	12.2	9.8	10.2	7.3	10.1	9.0	7.0	10.3
			CO ₂	12.8	17.2	17.6	14.2	9.8	15.0	14.2	16.4	15.1	15.4	14.6	15.2
中	O ₂		0.6	0.6	0.4	0.8	1.2	6.6	0.8	0.2	0.0	0.4	0.8	0.2	
	C _m H _n	0.2	0.0	0.0	0.0	2.0	0.2	0.4	0.2	0.1	0.2	0.2	0.0		
	普 通 包 装	密	ガ ス 量	14.6	12.3	12.1	10.5	8.7	8.3	11.4	9.0	7.9	10.0	9.9	9.9
			CO I ₂ O ₅ 法					4.61	3.37		6.69		4.54	0.77	1.28
			CO オルザット法	9.0	5.2	8.9	3.4	3.1	2.5	7.8	3.2	2.8	7.9	9.35	7.8
CO ₂			18.4	19.1	17.4	16.8	7.9	7.8	15.3	17.2	8.4	13.2	13.6	12.8	
O ₂			0.4	2.8	0.3	0.8	10.7	12.1	0.6	0.6	11.6	0.5	0.2	0.2	
閉	C _m H _n	3.2	1.8	1.5	2.0	1.3	0.9	1.1	0.6	1.2	1.4	2.4	2.4		
	新 桐			硝 爆			硝 ダ イ			L. D. 硝ダイ					
	普 通 包 装	空	ガ ス 量	22.2	21.3	17.5	17.1	15.8	12.6	13.7	13.4	13.1	14.7	11.9	11.7
			CO I ₂ O ₅ 法	11.45				6.96							
			CO オルザット法	13.8	11.6	5.9	9.7	8.6	7.2	7.8	7.8	8.6	8.0	5.9	8.3
CO ₂			16.4	17.4	18.4	15.4	13.8	16.7	14.6	16.8	16.1	17.2	17.6	16.3	
O ₂			0	0.6	0.5	0.2	1.0	0.6	1.4	0.1	0.3	0.2	0.5	0.7	
中	C _m H _n	0.2	0.0	0.0	0.4	0.0	0.5	0.0	0.3	0.7	0.4	0.2	0.5		
	密	ガ ス 量	10.2	9.7	9.3	9.3	8.9	7.7	7.6	7.2	7.2	8.4	8.2	7.3	
		CO I ₂ O ₅ 法		1.20	2.14			0.77		1.40					
		CO オルザット法	0.4	1.5	2.75	2.8	0.7	1.2	1.9	2.0	2.2	2.6	1.0	2.2	
		CO ₂	15.8	15.6	13.4	13.4	8.1	7.5	8.4	8.0	8.4	8.6	9.6	8.6	
薬莖紙 パラフィン 無し		閉	O ₂	9.0	9.1	10.0	10.0	13.2	13.0	11.7	8.4	12.4	11.0	11.6	11.8
	C _m H _n		0.4	0.0	0.2	0.2	0.3	0.1	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.3	
	中		ガ ス 量	9.4	9.1	8.6	7.9	5.9	5.6	6.0	5.7	5.5	7.5	7.1	5.6
			CO I ₂ O ₅ 法					0.07	0.06						
			CO オルザット法	0.3	0.2	0.0	0.0	0.15	0.2	0.0	1.2	0.1	0.0	0.0	0.6
CO ₂		19.9	20.5	20.8	14.7	17.4	12.8	11.4	15.0	14.0	14.2	13.9	10.8		
O ₂		4.3	2.5	2.7	4.4	1.2	5.4	7.8	3.8	5.3	5.1	6.4	7.8		
密	C _m H _n	0.0	0.0	4.8	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.1	0.0	0.0		

では少ない。パラフィンと薬莖紙が爆薬に対する割合は、反応の程度を調べるために実際の包装状態より遙かに多く、殊に新桐等は硝ダイより遙かに少量の硫酸紙を用いパラフィンも使用してないので裸の状態の数字に近い。

従つて本実験の如き多量の紙とパラフィンが悉く反応すれば酸素バランスは負となる。表によつても反応に関係することは明瞭であり、発生ガス量と CO 及び CO₂ の増加が認められる。又密閉した場合と空中の吊

では前者が発生ガス量も CO も少く、実際の発破に當つて装薬法、爆発状態が完全であれば有毎ガスが非常に少く、過装薬であつたり、アンコが不足した時或は裸発破の場合に後ガスが悪いと云う結果と一致する。之は低級酸化物の生成、或は紙やパラフィンの一部燃焼等に依る事が想像される。ところが爆薬のみの場合は之と対照的な結果を示しているのであつて、密閉した場合に発生ガス量が多く CO も稍多い。之は上に述べたような未分解粒子が斯る場合に多く発見される

ので其の影響と思われる。粉状爆薬の包装に用いた錫箔の燃焼により O_2 と発生ガス量の減少があるかも知れないが錫箔量が 0.7 g 程度であるから総量に与える影響は少い。さて、実際の発破に於てはどの程度であるかと云う事を此の数字より推定する事は困難である。それは薬量の差に依る生成物の差と岩質によるガスの吸収等が考えられ、此の表を基礎にした計算より CO は遙かに少いものと予想されるが窒素の酸化物は多いと云う説がある。

総 括

ビツヘルボンブ中で爆薬を爆発させ発生ガス量は水銀マノメーターにより測定し、ガス成分はオルザット分析装置若しくは五酸化沃度法にて分析した結果次の結論を得た。

- (1) 実験条件を等しくしても爆発の状況は毎回異なり、その差は分析誤差より遙かに広い範囲にある。
- (2) 包装用の薬莢紙及びパラフィンが爆発反応の際一部反応し、発生ガス量と共に CO, CO_2 の増加が見られる。
- (3) 普通包装の薬包を密閉爆発させた場合は吊の場合に比し CO の発生量少く又ガス総量も少い。之には

紙やパラフィンが 1 因子をなしていると考えられる。
(4) 包装材料を除き爆薬のみの場合は之と対照的な結果を示すが、之は未解粒子の飛散が原因と思われる。

本実験に就いては当工場の大津正雄、上迫利夫両氏の努力に負う処多く、此処に謝意を表します。

文 献

- 1) Clarence Hall and Spencer P. Howell: Bur. Mines. 48 (1914) 16.
Marshall: Explosives, II, 579.
- 2) " " " " III, 140.
- 3) Clarence Hall and Spencer P. Howell: Bur. Mines, 48 (1914) 21
火兵 25 (昭 6) 328
Bur. Mines, Tech. Paper 482 (1930) 30
Marshall: Explosives, II, 577
- 4) " " " "
- 5) C. A. 38 (1944) 2210
- 6) 北川式検知器説明書
フルリーチエルニク: 有毒ガス, 245
- 7) " " " "

Analysis of Explosion Gases in Bichel Gauge (Part I)

by T. Isimoto

Dynamite of 30 gram is fired in Bichel gauge, about 25 liters in capacity, and the volume of explosion gases is measured by Hg-manometer and their constituents are analysed by Orsat apparatus or I_2O_5 method. It is recognized that cartridge paper and paraffine for water-proofing are partly oxidized in detonation. The volume of total gases as well as percentage of CO and CO_2 , increases as compared with those in case of explosives alone. In iron shells, dynamites with paraffined wrapper evolve less amounts of gases, especially of CO, but dynamites alone give the opposite results.