

硝酸纖維素の膠化並びにダイナマイトの 成形に関する研究 (第Ⅲ報)

膠化ゲルの弾性的挙動

(昭和27年10月21日受理)

桜井 武尙・佐藤 雄 宣

(日本油脂式豊工場)

I 緒 言

ダイナマイトの主体的原料は硝酸纖維素～ニトログリセリンゲルである。之は粘性 $10^5 \sim 10^6$ poise, ヤング率 $10^4 \sim 10^5$ dyn/cm² 程度のゲル物質であり, 他の粉状組成物に加えて多量に含有される時は, 薬全体に適度の可塑性と弾性を賦与し膠質ダイナマイトとする事が出来る。又その含有量を減ずるに従つて半膠質から更に粉状ダイナマイトとなり, その爆発性能に依り各種の用途がある事は言うまでもない。そこで本論に入る前にニトログリセリンゲルに一定粒度 (60~100 me) の硝酸アンモンを混合捏和した時, その性状が如何様に変化するかしらべ, (註1) 膠質, 半膠質, 粉状ダイナマイトのゲル含有量を現在制定の各種ダイナマイトと対比して見る。

図1は N/G 4% ゲルに上記硝酸を捏和した時の薬の D-S 曲線である。曲線が D 軸に近く直立するは柔軟な事を意味して居るが, ゲル含有量減少し薬が膠質の性状を離れてもろくなると, 或る点から急激な歪の増大即ち崩壊が起り機械的に弱く粉状物の性状を呈する

様になる(右図)。一方現在のダイナマイトの N/G 含有量と比べ N/G ゲルの成形剤としての性能やその限界のあらましが分るであろうし又後述の実験結果からゲルはダイナマイトの成形剤として緩和時間の大小に依る η (poise) の値もさる事ながら, その構造性に起因する弾性的挙動もかなりあづかつて力ある事が分るだろう。

一般に我々が日常接する物質の中所謂膠質物と称せられるものはかなり多くそれらの力学的性質は低分子性溶液や金属等の如く簡単には決定出来ず, non-ideal な性質を示すものである。その流動や変形は異状粘性又は構造粘性の名のもとに種々の挙動を行い, 水や油の様にその流動の力と効果は簡単に律せられないものである。

此の膠質物の異状な力学的性質を固体としての弾性と液体の粘性とに分けその重疊によつて理解しようとしたのは Maxwell を最初とする。そして此の様な考えを基にした粘弾性 (visco-elastic properties) の研究は Eyring 一派¹⁾を始め多くの実験研究がある²⁾。

II 実験方法論

実験結果の記述に先立ち, 此の問題について今までどんな方法でのぞんで来たか, 又その理由, 更により本質的に迫る手段として如何なる方法があるかしらべる事にする。

1. 従来の方法

此の研究は主眼をあくまで危険な現場製造面において測定具は構成部品なるべく少く最も簡単な構造で安全を確定し得る意味で一つの簡便な粘度計を考えたが, 実験室では同様の機構をより精密にした第Ⅱ報³⁾の形を採つた。此の装置によつて硝酸纖維素がニトロ

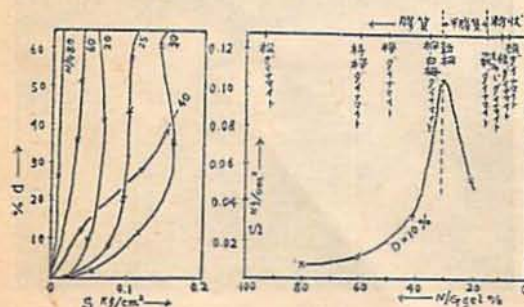


図1 N/G ゲル含有量と D-S 関係

(註1) 此の研究詳しくは後報。

グリセリンに分散溶解する過程で次第に異状性が現れて来る事は先の研究で報告した通りであつたが、若しゲルの力学的性質が純 Newton 流動のそれであり、粘度計の球速度が抵抗に比例するなら、粘度 η の算出には一種の分銅で足り、又球速度～球の受ける抵抗の両対数グラフは 45 度の傾斜を持つ直線となる。即ち此の場合異状性は最も端的に此の直線の傾斜として現れるのである。（註 2）従つて此の方法は一応異状性そのものに注意はしているが、その異状性が発現するに至る。弾性そのものの解析は全く行つて居ない。此の様な方法でも何とか膠化の速度的吟味には耐え得るが、尙本質的にその構造性にまでさかのぼる方法がなければならぬ。

2. 他の種々な測定手段

膠質物の異状性を固液の二面性の重りとして理解する時、我々は先づ弱い弾性の測定にせまられる。此の弾性の測定法は次の様なものがある。

- (1) Phillipoff の振動粘度法⁽⁶⁾
- (2) Duclaux-Hirata の方法⁽⁷⁾
- (3) Ferry の方法⁽⁸⁾
- (4) Ewing 法
- (5) Schwedoff の方法⁽⁹⁾等

(2) は外力によるゲルの流動変形を観測するもので (3) は弾性波の伝播から解析し (4) は金属棒の弾性を測る目的等に良く用いられる棒試料の中央のたわみを測るものである。(5) は上部から針金で吊られた内筒とそのまわりの外筒の間に試料を入れ、針金上端によじりを与える時、そのよじり張力に応じて起る内筒の変角を測定して解析する方法である。此の Schwedoff の方法はその後多くの人々に受けつがれ⁽¹⁰⁾ 又、久山⁽¹¹⁾ 中川⁽¹²⁾ 氏等のゲル弾性の解析にも用いられ全く同様の装置で解析方法には次の 4 種が数えられる。

- (a) Schwedoff 及び Hatschek 等の方法
- (b) 久山氏の解析法⁽¹¹⁾
- (c) 中川氏による共振法⁽¹²⁾
- (d) 中川氏による位相差法

此の実験では Schwedoff の装置を用いる。又上記 (b) 以下も試みたが (a) 法が最も基本的なものであるから主として此の方法に依る事にした。

3. Schwedoff 等の解析法

今図の様な立方体に θ なるズリ変形を与えられれば Hooke の法則は次の関係を示す。

$$K = G\theta$$

（註 2）之は Ostwald の η 乗則として理解される⁽⁵⁾。

K はその時の張力で G はズリの弾性率である。今外半径 r_0 及び内半径 r_1 なる二つの円筒の間に深さ h だけ試料がひたつていたとする。又此の針金上端を ω radian だけひねつたため内筒の変角が ω radian で試料の弾性と均合つて止るとする。此の時張力 K とズリの角 θ の間には

$$K = k(\varphi - \omega) / 2\pi h r_0^2 = k\delta / 2\pi h r_0^2$$

$$\theta = 2r_1^2 \omega / r_1^2 - r_0^2$$

$$G = K(\varphi - \omega) \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r_1^2} \right) / 4\pi h \omega$$

なる関係がある。但内筒壁面に於いて。

次に弾性に重なる粘性流動のため此の弾性平衡点は徐々に移動し、今内筒が粘度 η (poise) の流体中で角速度 Ω で回転しているものとすれば針金に加えられる回転能率 M は

$$M = 4\pi h \eta \Omega r_0^4 r_1^2 / (r_1^2 - r_0^2) = K_0 \eta \Omega$$

又 $M = k\delta, (\delta = \varphi - \omega), \Omega = -(d\delta/dt)$ なる故

$$k\delta = -K_0 \eta (d\delta/dt)$$

$$\text{但 } K_0 = 4\pi h (r_0^4 r_1^2) / (r_1^2 - r_0^2)$$

之を解き

$$\eta = k t / K_0 \ln(\delta_0 / \delta_t)$$

即ち或る時刻の δ_0 とそれから或る時間たつた δ_t から η を求め得る。又針金のよじり定数 k は慣性能率

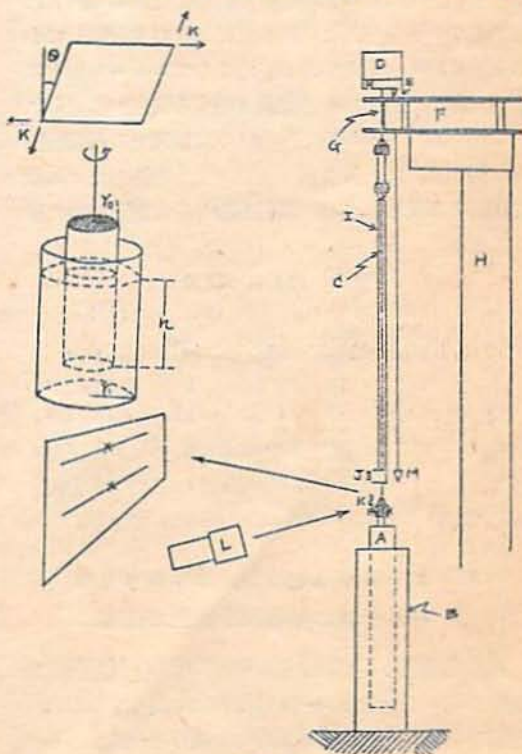


図 2

が簡単に計算出来る形と重さの錘を吊しよじり回転の自由振動周期 T を実測して求めれば良い。

$$T = 2\pi(I/k)^{1/2}$$

k が定まれば同様にして内筒の慣性モーメントを求め得る。 k は針金に 1 radian のよじりを起すに必要な偶力と理解する。

III 実験装置の説明

装置の概念は先の方法論に明かな様に針金と内筒、外筒、針金上端と内筒の変角を見るための小さな二つの鏡及びランプスケールの三つの要素から成っている。即ち A は内筒でそのまわりに外筒 B が有り(此の間に試料をみだす)四つ割チャックで上方の針金 C に吊られ、針金上端は時計の歯車の軸を利用した垂直軸に矢張り四つ割チャックで連結される。 F は時計の母体そのものを利用したもので G はその一つの軸である。 G 軸は更に上方に連結され適当な重み D と針 E によつてひねられた角度が変化しない様に保たれる。これらの全体は柱 H によつて保持する。

次に針金上端及び内筒の変角を実測するために第二の系統がある。即ち一つのランプスケールで針金上端と内筒の変角を同時に測れる様に、ガラス管 I が針金を中に通してその上端を中の針金に固定して吊されそのガラス管の下端と内筒の上端にきびすを接して小さな鏡 J, K を取りつける。かくしてスケール板上に同時に針金上端と内筒の変角に於ける光点が投ぜられる。内外筒はガラス製で内筒は中に散弾を入れ慣性モーメントを適当にして、4つ割チャックをうめ込んだゴム栓で閉じる。大型、小型の兩種を作りその諸元は次の様にした。

表1 内外筒の諸元

	内筒		外筒		内筒 I
	外半径	高さ	内半径	高さ	g. cm ²
小型	0.9	14	2.0	16	1.26×10 ²
大型	1.9	17	2.8	12	4.42×10 ²

針金は長さ 45cm 直径 0.3~1.2mm のピアノ線を4種用意した。その k は 2.65×10^2 g. cm² の四角鉛板を吊して定め $9.5 \times 10^2 \sim 6.3 \times 10^4$ dyn. cm である。

IV ニトログリセリン、ニトログリコールゲルの粘性及び弾性の測定

硝酸纖維素は前に続き使用する (N/CJ) 又前実験の知見からニトログリコールの混和性を良くするために強綿を等量にあらかじめ混合した条件を一にする為ニトログリセリンについても混綿を使用した。

実験の便と試料の均一を計り同一諸元の外筒を多数準備し之に混和後の各濃度の液を入れ、60°C で一時間膨化後一日以上放置したものを 30°C に於いて測定する。此の外筒に内筒を装置し針金上端をひねりそれに対する内筒の光点の変化を手早く読取り、 θ 及び K を求める。求めた $K \sim \theta$ 図は直線でその傾斜が G となるが、手早く求めないと純粹の弾性変形以外に粘性流動が入ってくる。今 $N/C0.5\%$ のニトログリセリンゲルについて測定の時間を変えて実験すれば図7の如く時間と共に粘性流動が入り G の値は小さく出る様になる事が分る。以後上端をひねってから3秒後の値から θ, K を求める事にした。各濃度で求めた $\theta \sim K$ 線はいずれもかなり良好な直線性があり G は表2に示す。

表2 各濃度ゲルの η, G_1, G_2 測定値(30°C)

	$N/C\%$	η (Poise)	G_1 (dyn/cm ²)	G_2 (dyn/cm ²)
ニトログリセリン	4.0	4.92×10^6	1.88×10^4	3.71×10^3
	3.0	1.08×10^6	6.30×10^3	5.48×10^2
	2.0	2.32×10^5	2.50×10^3	2.82×10^2
	1.5	1.10×10^5	1.34×10^3	2.30×10^2
	1.0	2.36×10^4	2.01×10^2	0
	0.5	2.08×10^3	2.00×10^1	0
	0.375	1.11×10^2	5.7	0
	0.375	1.11×10^2	5.7	0
ニトログリコール	4.0	2.88×10^6	1.28×10^4	1.91×10^3
	3.0	7.01×10^5	5.90×10^3	1.65×10^3
	2.0	2.16×10^5	2.21×10^3	0
	1.5	7.02×10^4	1.10×10^3	0
	1.0	1.17×10^4	1.99×10^2	0
	0.5	3.28×10^3	1.39×10^1	0
	0.375	7.43×10^2	5.0	0
	0.375	7.43×10^2	5.0	0

この様にして求めた弾性率 G の値はニトログリコールに於いてはやや小さい値を示している。その濃度と G の関係はある濃度から急に頭下りとなる。その曲折点はゲル化点即ちゲルがゲルとしての構造性をあらわし始める点と考えられる。今この点をより定量的に考察するために濃度の方も対数で表示せば図8となる。此の時濃度のうすい場合の急な部分と濃い場合のよりなだらかな部分と二つの直線で示され、その折点がゲル化点である。ニトログリセリンとニトログリコール共大差はないがグリコールはヤム下に位する結果ゲル化点は、

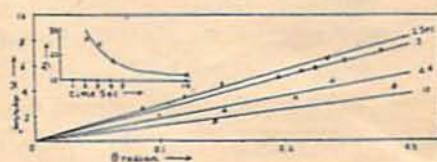
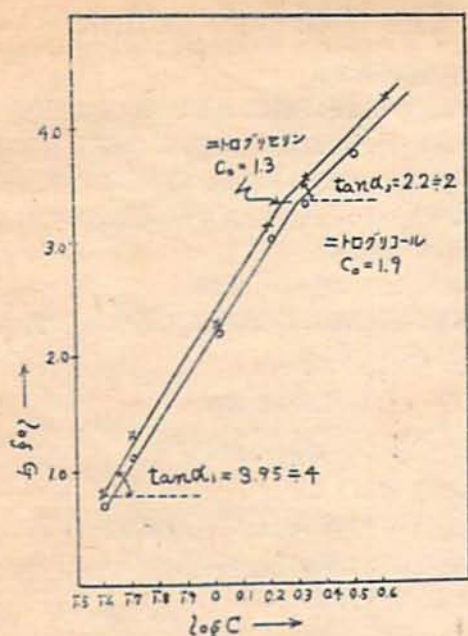


図3 G の時間による低下


 図4 C/C_0 濃度と G の関係

ニトログリセリン 1.3% 約 1%

ニトログリコール 1.9% 約 2%

である事が分る。即ちゲル化して構造性を持つためにはゲルの組織に於いてマクロブラウン運動はある程度禁止されなければならない。ニトログリコールはニトログリセリンに比べ低分子低粘度であるからゲル化するにはそれだけより濃度大なる硝酸纖維素を含まなければならない事は容易になづけよう。

更に誠に興味ある事は低濃度部の傾斜は

$$3.95 \approx 4$$

又高濃度部の傾斜はその $\frac{1}{2}$ で、

$$2.2 \approx 2 \text{ である事である。}$$

一方 Flory¹⁴⁾ のゲル弾性理論はゲル化点以下の低濃度部分に於いて E は濃度の 4 乗に比例し高濃度部に於いては 2 乗に比例するとしている。又平井氏の寒天、ゼラチン、澱粉等の実験も此の理論を支持して居たが¹⁵⁾ 我々の実験結果も同様である。従つて硝酸纖維素～ニトログリセリン(又はニトログリコール)ゲルもその弾性的挙動は本質的に通常のゲル状膠質物と大差なく取りたてて異つたものではない事が分る。此の点は更に次節の熱弾性の解析に於いてより明確な概念が得られるであろう。

G はポアソン比を 0.5 とすればヤング率 E との間に極めて簡単な関係がある。

$$E = 3G$$

又 E は通常の固体、銅、アルミ、鋼、セルローズ等は $10^{10} \sim 10^{12}$ dyn/cm²、ゴムに於いては $10^6 \sim 10^7$ である事を思えば 4% ニトログリセリンゲルのそれが大抵 $10^4 \sim 10^5$ にある事は先ず妥当な値であろう。

次に粘度は同一濃度では皆ニトログリセリンゲルは小さい。通常成形に用いる C/C_0 3~4% ゲルは $10^6 \sim 10^7$ poise である。濃度との関係を図4に示す。

尚ピアノ線以最も太いもの(径 1.17 ミリ)でも 3.4% ゲルに対してはやや弱い感があつた。

V ゲルの力学的模型の決定

(1) 模型の推定

膠質物の異状な力学的性質を液体としての純粘性流動、固体としての純弾性変形の二つの組合せで理解しその挙動を説明するに足る力学模型のいくつかが提起されている¹⁶⁾。最も簡単な型は粘性のピストンと弾性のバネを直結に結んだ図5の Maxwell 型(a) 又それが並列となつた Voigt 型(b) 更に複雑となつた(c) 等がある。そして時刻 t_1 に於いて一定の張力 K を加え始め、 t_2 で除去する時物体の変形 δ は図の様な動作をする。我々の実験は t_1 以後の δ の変化を観察して居るがその図と図の t_1 以後の $\delta \sim t$ 図とを比べてゲルが如何なる型であるかを推定する事が出来る。

例えばニトログリセリンゲル (C/C_0 0.375%) に就いて言えば針金上端のひねりを止めた瞬間からきわめて短時間5分以内に δ が回復し、その一定の高さを残して安定する。即ち全く Maxwell の型である。此時流動変形のない様な手早い測定から G_1 をそれに続く初期の流動から η を直接求め得る。又高濃度 (4%) にあつては δ は仲々安定せずきわめて長い流動が続き約一時間の後始めて安定する。むしろ (C) の型である。即ち硝酸纖維素～ニトログリセリンゲルは低濃度に於いては直結型の高濃度では更にピストンに並列にバネが入つた型であると推定される。

(2) 高濃度ゲルの力学模型の三つの要素の決定¹⁷⁾

模型の型が $\delta \sim t$ 図から推定された時、それらの構成要素を如何にして定めるべきか。低濃度ゲルについては直結型であるから簡単であるが高濃度ゲルではやや複雑である。 N/C 4% ニトログリセリンゲルについて例示するに、先ず手早く粘性流動を避けた測定から弾性率 G 1.88×10^4 dyn/cm² を求め、それにひきつづきとなり合つた時間に於ける δ を測定する事により $\eta = 4.92 \times 10^6$ poise を求めた。此の η は時間と共に増大する流動の最初期の値であるから近似的に模型の一つとして採用して良いであろう。

又求めた G はこの模型の中では G_1 に当るものである。変形回復に最も最初にあずかるものは G_1 であるからである。ピストンに並列に入つた G_2 は図5を見て感ぜられる様により時間の弾性回復にあずかるものであり、今無限時間後の全弾性変形 δ_3 に対する系全体としての見かけの弾性係数を G_3 とする。

即ち図6右に於いて

$$\delta_1 + \delta_2 = \delta_3$$

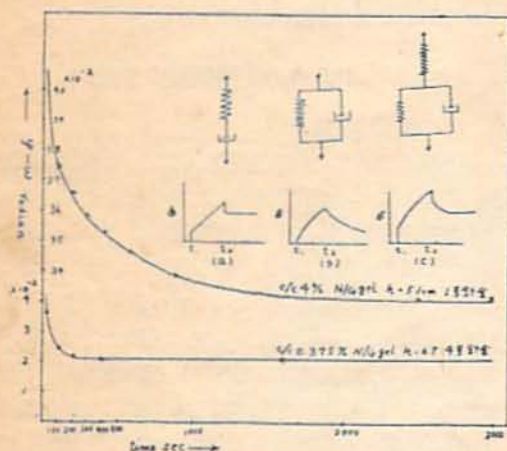


図5 内筒変角の時間的回復

$$K/\delta_1 = G_1 \quad K/\delta_2 = G_2 \quad K/\delta_3 = G_3$$

故に $1/G_1 + 1/G_2 = 1/G_3$ であるから

$$G_2 = \frac{G_1 \times G_3}{G_1 - G_3}$$

即ち無限時間後の $\delta = (\phi - \omega)$ の実測値から前の式

$$G_2 = \frac{k}{4\pi h} \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r_1^2} \right) \frac{\phi - \omega}{\omega}$$

に依つて G_3 を求めれば G_2 を求め得る。

今 N/C 4% = トログリセリンゲルについて求めれば

$$G_3 = 3.1 \times 10^3$$

従つて

$$G_2 = \frac{1.88 \times 10^4 \times 3.1 \times 10^3}{1.88 \times 10^4 - 3.1 \times 10^3} = 3.71 \times 10^3$$

を得る。かくして此の力学模型は次の如く決定された。

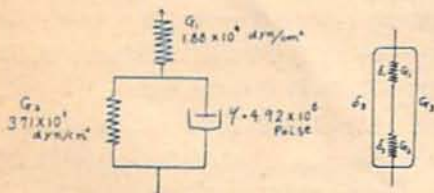


図6 C/C 4% N/G ゲルの力学模型

Ⅶ N/G , N/g ゲルの熱弾性

1. 変形の熱力学

弾性の熱的变化は弾性の本質について貴重な資料を与える。今一つの立方体を変形させず力 K のもとに θ のズリを生ぜしめる。此の時の自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピーの増加を夫々 ΔF , ΔU , ΔS とする。

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (1)$$

又変形が等温的なら ΔF は外部から為された仕事に等しく

$$\Delta F = \int_0^\theta K d\theta$$

$$\text{即ち} \quad K = (\partial \Delta F / \partial \theta)_T \quad (2)$$

従つて (1)(2) より

$$K = (\partial \Delta U / \partial \theta)_T - T (\partial \Delta S / \partial \theta)_T \quad (3)$$

更に (2) より $(\partial K / \partial T)_\theta = \partial^2 \Delta F / \partial \theta \partial T = -(\partial \Delta S / \partial \theta)_T$ なる事より (3) に従つて

$$K = (\partial \Delta U / \partial \theta)_T + T (\partial K / \partial T)_\theta \quad (4)$$

となる。一方種々の物質について行われた多くの研究の結果弾性の本質について二つの理想化が行われて居る。

1) エネルギー弾性

2) エントロピー弾性

エネルギー弾性とは外から為された変形の仕事は全部内部エネルギーとして系内に蓄えられ、その結果分子間ポテンシャルが高い状態となる為の弾性発現を言い、岩塩、鉄等の弾性はこうしたものの一例である。之を前式(4)について言えば第2項は殆んど零で弾性力は U の増加に起因する。

又エントロピー弾性とはもつぱら変形のためエントロピーの減少に由来するもの、言わば非常に不規則で複雑に折りたたまれたものが引きのばす事によつてより規則的な排列となる所謂ゴムの如きものがその1例である。構造がより確率の小さな状態へ移り変る弾性で内部エネルギーは変化し得ないからそれは皆系外に熱となつて出てしまふ。ゴムを唇に当て強く引きのばすと急激に熱くなるのが分る。(4)式では第1項が零となる。

従つて此の二者は K と T との関係で相反する性質を示しゴムの如きものは適当な条件では温度に比例するが、岩塩の様なものでは温度と共にむしろ低下する。依て実験値を各 θ に対しての K と T との図に表した時、(4)式よりしてある温度 T に於ける K 軸切片は内部エネルギーの増大量を示し、又曲線の切線の

傾斜は、符号を考えてエントロピーの減少又は増大を示すことになる。(3)(4)よりこの傾斜 $\tan \alpha$ が正なら減少を負なら増大を示す。故に各温度について K 及び θ を測定すればゲルの弾性が何に由来するかを定める事が出来る。

2. 実験

以上の論議に従って N/G , N/g ゲルについて各温度の G を求めれば次の通りである (G を求めるにはいくつかの K に応ずる θ を求めてある)

表3 各温度に於ける G dyn/cm²

C/C 3%		
T°K	N/G	N/g
303	$6.39 \times 10^3 (6.30 \times 10^3)^*$	$5.95 \times 10^3 (5.90 \times 10^3)^{**}$
313	$5.60 \times 10^3 (5.72 \times 10^3)^*$	5.10×10^3
323	$5.10 \times 10^3 (4.90 \times 10^3)^*$	4.50×10^3
333	4.54×10^3	3.58×10^3
2%		
303	$2.52 \times 10^3 (3.97 \times 10^3)^{**}$	$1.95 \times 10^3 (2.20 \times 10^3)^{**}$
313	1.80×10^3	1.51×10^3
323	1.29×10^3	1.20×10^3
333	0.93×10^3	0.89×10^3

温度は恒温槽によつてゲル温度一定とする。実験は低温の方から測定して行つた。* は測定後逆に高→低温の順に測定したものである。** は前に同一の條件で測定した値である。 G はいづれも温度の上昇と共に低下し、C/C 3% N/G ゲルについて解析例を示す。図7(a)は実験で求めた $K \sim \theta$ 図で、此の図より各 θ の値に対して温度 T と K の関係が分る。(b)

今或る温度に於いて K 軸に平行線を引いた時曲線と交るその高さはその温度、その θ に対する内部エネルギーの増加量を示す。又交点に於ける曲線の傾斜は此の場合明かに負であり前の論議に依つてエントロピーは増大する事を示して居る。即ち一見ゴム塊の如く見える硝酸纖維素～ニトログリセリン、ニトログリコールゲルはゴムとは全く異つてむしろエネルギー弾性を起すものである。図(5)(b)を見ても明かに様に変形に際してこの内部エネルギー、エントロピー変化共変形の程度と温度によつて程度を異にするが、今 $T=303^\circ\text{K}$, $\theta=0.2$ radianの時の変化量を示しておく。

表4 ゲルの変形に於ける内部エネルギー及びエントロピー変化

	N/G ゲル		N/g ゲル	
	ΔU (kcal)	ΔS (kcal/deg)	ΔU	ΔS
C/C 3%	3.01×10^{-8}	3.75×10^{-10}	2.84×10^{-8}	3.66×10^{-10}
2%	1.20×10^{-8}	3.35×10^{-10}	8.84×10^{-9}	2.31×10^{-10}

即ち濃度は小となれば、内部エネルギーもエントロピーも小である。又 N/g は濃度に依る差が N/G より

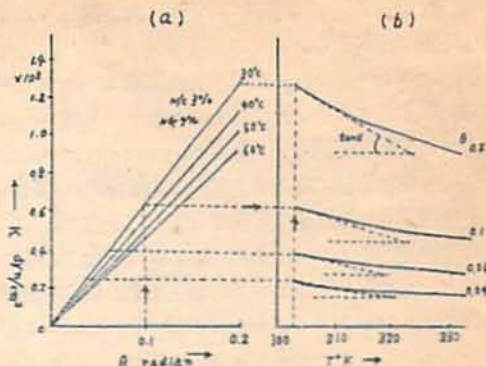


図7 $K \sim T$ 関係

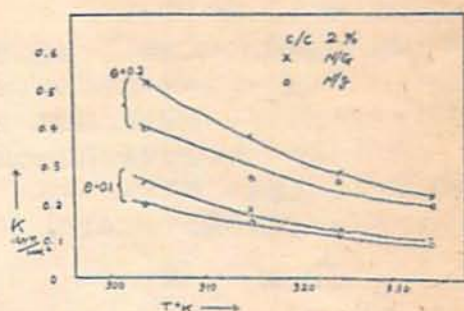


図8 N/G 2% ゲルの $K \sim T$ 関係

りも大である。

以上の実験から硝酸纖維素ゲルはかなり規則的構造であると言える。変形時のエントロピーの増加は今の如定量的に論ずるより所を持たないが、当然変形に依る構造の乱れを物語るものであろう。例えば濃度がうすく従つて構造性もより少ければ相対的な乱れはより少いであろう。或いは N/G ゲルの C/C 2~3% 間の変化に比し N/g のそれが大である事は N/g ゲル 2% は N/G ゲル 2% に比しきわめて構造性に乏しい事を示すと言え、この点は前の力学模型よりしても妥当であると思う。

此の弾性の差異、従つて構造性の差異はダイナマイトの成形剤として大に影響する事が想像される。

Ⅶ 実験結果の整理

(1) ニトログリセリンゲルと硝安について、その量的変化に依るD-S曲線と制定各ダイナマイトのニトログリセリン含有量と対比し、膠質ダイナマイトに於けるニトログリセリンゲル含有量の限界を求めた。

(2) 弾性率測定方法を類別しその簡単な紹介を行つた。

(3) 各濃度の硝酸纖維素～ニトログリセリン、ニトログリコールゲルについて弾性率及び粘度を測定し

た。低濃度部では G は濃度の 4 乗に高濃度部では濃度の 2 乗に比例する。

(4) ニトログリセロールのゲル化濃度はニトログリセリンより大である。逆に言えばニトログリセリンはより少い硝酸繊維素でゲル化する。

(5) 実験結果にもとづきゲルの力学模型を推定した。低濃度部では直結型と見なし得。高濃度となるに従つて粘性的ピストンに並列に更にバネを生じ、為に二つのバネ及び一つのピストンの三要素から成る模型となる。ニトログリセリンは 1.5% C/C でかかる型となるがニトログリセロールは 3% である。又ピストンに並列のバネは弱くニトログリセロールゲルの特異な曳糸性等を暗示している。

(6) 弾性の温度変化について実験しその結果硝酸繊維素ゲルはゴムの如くエントロピー弾性に非ずして変形により先ず内部エネルギーが増大し二義的にエントロピーも増大する事を知った。従つてその構造性は比較的規則的である事を推論し、併せてニトログリセリン、ニトログリセロールゲルの差について論じた。

IX 文 献

- (1) A. Tobolsky and H. Eyring, J. Chem. Phys., **11** 125 (1943)
- (2) T. Alfrey and P. Doty, J. App. Phys., **16** 700

- (1945) J. R. Van Wazer and H. Goldberg, J. App. Phys., **18** 207 (1947)
- (3)(4) 桜井武尚, 火薬誌 **11** 105 (昭 25)
- (5) Wo. Ostwald, Koll. Z., **36** 99 (1925); **47** 176 (1929)
- (6) W. Philippoff and K. Hess., Z. Physik, Chem. B **31** 240 (1936)
- (7) Dieclaux and Hirata., J. Chem. Phys. **29** 280 (1932)
- (8) J. D. Ferry., J. Am. Chem. Soc. **71** 622 (1949)
- (9) Schwedoff., J. de Phys. [2] **8** 341 (1889)
- (10) E. Hatschek Koll. Z., **39** 300 (1926)
- (11) 中川鶴太郎, 日化 **72** 390 (昭 26) **72** 759 (昭 26)
- (12) 久山多美男, 科学 **16** 149 (1946)
- (13) 中川鶴太郎, 日化 **72** 759 (昭 26)
中川鶴太郎, 科学 **20** 327, 469 (1950)
- (14) P. J. Flory, Chem. Rev. **35** 51 (1944)
- (15) 平井西夫, 日化 **72** 837 (昭 26)
- (16) R. Houwink, Elasticity, Plasticity and Structure of Matter p. 64
 G_2 の測定法は(11)参照

On gelatinization of nitrocellulose by nitroglycerin (III)

by T. Sakurai and Y. Satō

Gel is a form of matter having both solid and liquid properties. We shall consider its quasi-viscous behaviour as a complex of elasticity and viscosity.

As the result of measurements of elasticity modulus E and viscosity η of N/G -gel by Schwedoff's method, E was found to be $10^4 \sim 10^5$ dyne/cm² and η was $10^5 \sim 10^6$ poise.

When the concentration of N/C is dilute, the basic type of coupling is in series, but when N/C is rich it consists of two elastic springs and one viscous element.

Further we find that the deformation of N/G -gel brings an increase in entropy since its systematic structure is disturbed by stress.

(Nihon Oil and Fats Co., Ltd, Taketoyo Factory)