

計算値	$\begin{matrix} m=0.5 \\ n=0.333 \end{matrix}$ の場合 T_t	10.7	19.2	26.6	33.2	39.2	44.7	50.2	55.0	59.8	46.2	-
	$\begin{matrix} m=0.7 \\ n=0.231 \end{matrix}$ の場合 T_t	11.1	20.9	29.8	38.3	46.2	53.9	61.2	68.4	75.2	81.9	-

前報 (35)式から

$$T_t = \left(\frac{1-n}{1-2n} \right) \frac{1}{b_0} \left\{ (1+bL)^{\frac{1-2n}{1-n}} - 1 \right\}$$

側面開放時の燃焼秒時より $v_0 = \frac{100 \text{ cm}}{122 \text{ sec}} = 0.833 \text{ cm/sec}$

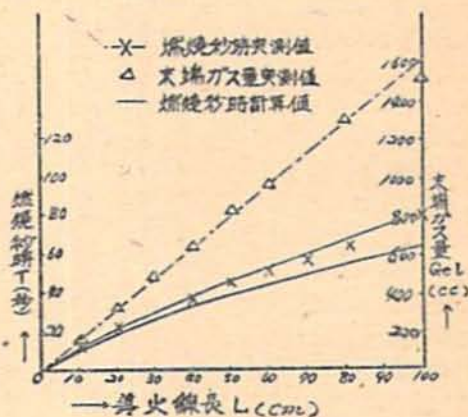
又 $b = 0.065 \text{ cm}^{-1}$ であるから $\frac{1-2n}{1-n} = m$ に種々の値

を入れて T_t と L の関係を計算すると表 2 及び図 3 の如くであつて $m=0.7$ 即ち $n=0.231$ のとき計算値と実測値とが一致する。

IV 結 言

以上に於て述べた如く実測値と理論値は概ね良好な一致を示すから先に「工業用導火線の燃焼速度理論」に於て述べた理論は先づ証明されたものと考えてよいであろう。火薬の種類被覆方法等を系統的に変化させた導火線の燃焼特性に付ては本研究の見地より組織的に実験検討を行つているがその結果については別に報告する予定である。従来導火線の燃焼特性は燃焼秒時の測定のみによつて判定されてきたが之では詳細な検

図3 圧力指数 n の決定



討が出来ないのであつて本研究に於て述べた新しい解析法に依れば燃焼特性と構造の関係等が詳細に又系統的に明になつてくるのであつて導火線の研究上有力な一手段となり得るものとする。

Combustion Characteristics of the Industrial Safety Fuse

By K. Hino, K. Ida and S. Yamane

Total amount of gas evolved (G_{tL}) by the combustion of the two kinds of the industrial safety fuses and the amount of end-discharge G_eL were measured and the results showed that the theoretical equations for G_{tL} and G_eL derived by one of the authors in former issue of this journal, were correct.

Total times of combustion T_t of safety fuses of various lengths were measured in complete lateral tamping and the results showed that the theoretical equation for the relation between T_t and L was satisfactory.

These procedures give new quantitative testing method of the combustion characteristics of the industrial safety fuses.

(Nihon Kayaku K. K.)

硝酸アンモニウムの初期吸湿過程に就て

(昭和 25 年 2 月 20 日受理)

吉田銀次郎・長田 英世

(九州工業大学化学教室)

肥料用、爆薬用硝酸が極めて吸湿性に富み、本邦の如く夏期高温多湿の地域に於ては、その防湿問題が極めて重要なことは周知の通りであり、従来より此の方面

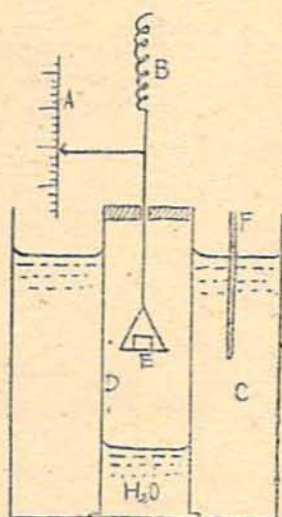
に対する研究は多数にのぼる。然しながらこの吸湿過程に對し従来考察せられた基礎概念のみでは、その全吸湿過程を明確に示すことが出来ないことを明かにし

特に初期過程に就て考察を加えた。

1) 吸湿の全過程に対する考察

実験方法: 実験方法図の如く, Eなるピアノ線(焼戻のスプリングを作り, これに皿Eをつるし, その上に試料を置く。之を円筒D中に入れ, 内部に水を入れる。此の円筒を恒温槽C中に入れて一定温度に保つ。時間と共にBの伸びをAなる目盛で読み, それから吸湿水分を算出する。この際の実験誤差は±4mgである。

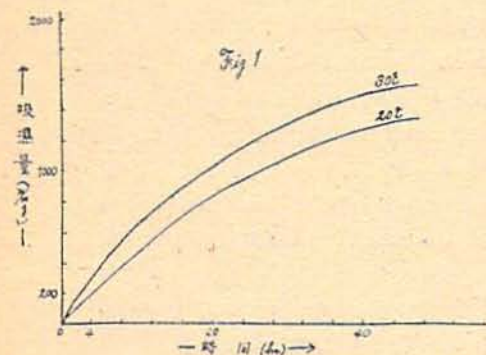
実験方法図



A: 目盛尺 D: 円筒
B: スプリング E: 皿
C: 恒温槽 F: 温度計

実験 1

相対湿度 100% に於て, 温度 20°C 及び 30°C に於ける吸湿量と時間の関係を得たる実験値から図示すると, 図1の如



く吸湿量は時間と共に増加するが, その関係は直線関係を示さない。今 Bangham¹⁾の吸着実験式を用いて, $M=C \cdot t^n$ (ここで M 吸湿量, t は吸湿時間, C は恒数を示す)。即ち $\log M = \log C + n \log t$ となり, この $\log M$ と $\log t$ との関係を求めると図2の如く, 9時間の処で折点Aを, 亦約20時間でBなる折点を得る。即ち指数 n なる値が, 此等2点を境として異なることを示す。従来使用せられた吸湿速度式 $\frac{dW}{dt} = (P - P_0)S \dots \dots (1)$ より初期条件即ち, 温度, 及び硝安の表面積を一定とすれば, $W=C \cdot t$ となり W は t と直線関係を示さなければならない。

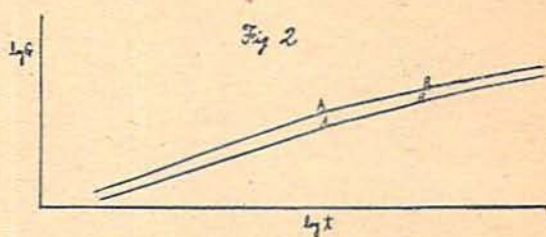


図1, 図2に示す如く実験結果はこの関係を満足しない。従つて全過程を上記の速度式で示すことは困難で, 吸湿の状況に従つて条件の変化が起る。故に特に初期条件に限つて以下に吟味してみる。

2) 初期吸湿に対する考察

実験1で明白の如く, その全過程に対する吸湿速度式として(1)式を使用することは誤りで, 吸湿現象を分子運動論的立場より説明すれば次の如くなる。

(A) 吸湿に対する分子運動論的考察

硝安の吸湿の場合一般現象としては, 硝安に対する水蒸気の凝縮と, それによる溶解が漸次進行して, 遂には固体は消滅して溶液となり, 更に之が稀釈せられ, 其の水蒸気圧が気相のそれと同一となつて吸湿過程が終る。

今坂井氏と同様に水蒸気の吸着速度を分子運動論より考えれば,

$$\text{吸着速度} \frac{dG}{dt} = f \cdot S_0 \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot P$$

ここで G ; 吸着量, f ; 吸着恒数, S_0 初めの固体の有効表面積 (気相と接触する全表面積), P ; 外面の水蒸気圧, M ; 気体の分子量, T ; 吸着時に於ける温度を示す。

従つて t 時間後の硝安の表面積を S とすれば

$$S = S_0 - \alpha \int_0^t f \cdot S_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot dt$$

α は単位量の吸着水が硝安を覆う有効表面積 故に t から $t+dt$ 時間たつた時の吸着速度は

$$\frac{dG}{dt} = f(S_0 - \alpha \int_0^t f \cdot S_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot dt) \cdot P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \\ = k \cdot \alpha \int_0^t f \cdot P S_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot dt$$

ここで k は硝安溶液の吸着速度恒数を示し, 従つて第二項は硝安溶液の吸湿速度を示す。

今 $S_0 \gg \alpha \int_0^t f \cdot S_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot dt$ ならば, 即ち硝安固

相の表面積が, 水の吸着に依つて出来た硝安溶液の表面積よりも極めて大であれば上式は

$$\frac{dG}{dt} = f \cdot S_0 \cdot P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad \text{となり}$$

$$\text{吸湿量は } G = f \cdot S_0 \cdot P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot t \quad \text{(2) となる。}$$

実験条件 (温度, 蒸気圧, 表面積) を一定にすれば

$$G = C \cdot t \quad \text{..... (3) となる。}$$

即ち吸湿量と時間の関係は直線関係を示すことになる。

次に温度による吸湿量の変化を考える。

Clausius-Clapayron の式より $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$ (L は水の蒸発潜熱を示す)

$$\ln P = -\frac{L}{RT} + C_1 \quad \therefore P = C \cdot e^{-\frac{L}{RT}}$$

亦吸着恒数 f は $f = A \cdot e^{-\frac{\epsilon}{RT}}$ (ϵ は硝安分子と水分子との親和力を示す) にて表わされる故, (2) 式は

$$G = A \cdot e^{-\frac{\epsilon}{RT}} \cdot S_0 \cdot C \cdot e^{-\frac{L}{RT}} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot t \quad \text{..... (4)}$$

となる。ここで $A \cdot S_0 \cdot C \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} = \text{const} = K$ とおけば

$$G = e^{-\frac{(\epsilon+L)}{RT}} \sqrt{\frac{1}{T}} \cdot K$$

実験範囲を 30°C から 10°C にすれば $\sqrt{\frac{1}{T}} \approx 0$ と考え得るから

$$G = K e^{-\frac{(\epsilon+L)}{RT}}$$

$$\therefore \ln G = \ln K + \left\{ \frac{-(\epsilon+L)}{RT} \right\} \quad \text{..... (5)}$$

となり, 吸湿量 G と温度の逆数 $1/T$ とは直線関係を示す。

(B) 表面積の変化に依る吸湿量の変化

水蒸気圧, 時間, 温度を一定にした場合, 硝安の表面積 S_0 を変化せしめその際の吸湿量の変化を検討する。

硝安 (純度 95.6%) を 1g 採り, 之を表面積既知なる大小二つの皿に一樣に拡げ, この皿の表面積を硝安の水分吸湿有効表面積と見做し, 温度 25°C に於ける吸湿量を測定した。結果を表 1 に示す。上表で明らかな様に, 8 時間迄は大體 A : B なる理論比に良く一致するが, 10 時間以後に於ては一致しない。10 時間辺

表 1 (at 25°C)

	表面積	時間 (hr)									
		1	2	3	4	5	6	8	10	12	15
吸湿量 (mg)	A 12.56 cm ²	83.7	176	251	335	410	461	568	670	736	845
	B 5.29 cm ²	31.4	78.5	110	141	168	196	251	314	369	449
A/B	2.38/1	2.66/1	2.24/1	2.28/1	2.38/1	2.44/1	2.36/1	2.26/1	2.13/1	2.0/1	1.88/1

よりは硝安固相及び溶液に依る吸湿現象が協同的に行われ, その結果單に表面比を採つても実験値とは一致しない。即ち硝安の吸湿量は, 時間の経過と共に直線的に増加するものでない事を知り得る。以上によつて吸湿の初期過程に於ては, 大體吸湿量は表面積によつて左右せられる傾向が存在することが明かになった。

(C) 外面蒸気圧, 及び温度による吸湿量の変化

表面積を一定にした試料の鋭刺をつくり, 温度を変化せしめ, それに従つて飽和水蒸気圧を変化せしめ, その際に於ける吸湿量の変化を求めた。結果は図 3 の如く, 亦その吸湿量は表 2 で示される。

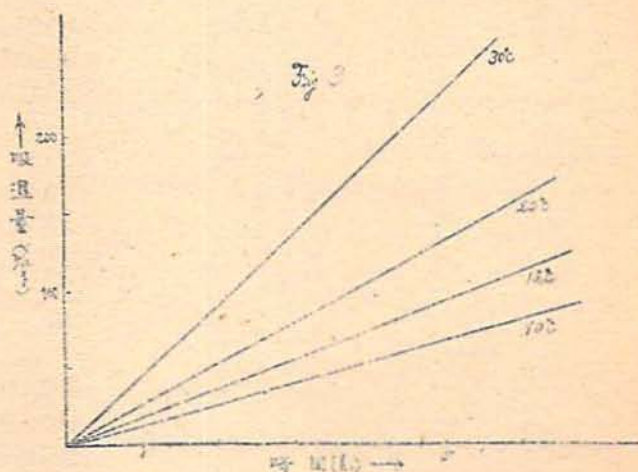


表 2

時間	温度	吸 濕 量 (mg)				吸 濕 量 比			
		30(°C)	20	15	10	30	20	15	10
1 (hr)		40.4	24.5	17.1	17.0	1	0.59	0.42	0.42
2		96.4	52.9	40.5	29.4	1	0.55	0.42	0.30
3		143.2	85.6	57.5	41.8	1	0.59	0.40	0.29
4		183.6	107.2	74.6	54.3	1	0.58	0.41	0.30
5		224.1	133.5	87.2	69.5	1	0.59	0.40	0.31
6		264.0	158.5	115.0	75.8	1	0.62	0.44	0.29
		(2) 式による理論比				1	0.58	0.41	0.32

今表面積 S_0 , 吸濕時間 t を一定にして考えれば(2)

式は $G=C \cdot f \cdot P \cdot \sqrt{\frac{1}{T}}$, 此の式で $f=A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ であるが実験条件より $e^{-\frac{E}{RT}}$ の値は極めて小で実験範囲では殆ど一定であるから, $G=K' \cdot P \cdot \sqrt{\frac{1}{T}}$

ここで各温度に於ける水の蒸気圧 P を実用化学便覧より求めて上式に代入すれば

$$G_{30}=K' \cdot 31.48 \sqrt{\frac{1}{303}} \quad \varphi=1.86 K'$$

$$G_{20}=K' \cdot 17.53 \sqrt{\frac{1}{293}} \quad \varphi=1.03 K'$$

$$G_{15}=K' \cdot 12.78 \sqrt{\frac{1}{288}} \quad \varphi=0.76 K'$$

$$G_{10}=K' \cdot 9.8 \sqrt{\frac{1}{283}} \quad \varphi=0.58 K'$$

今 30°C に於ける一定時間の吸濕量を 1 とし、各温度に於ける比を採れば, $G_{30}:G_{20}:G_{15}:G_{10}=1:0.58:0.41:0.32 \dots \dots (6)$ となり、表 2 の比と良く一致する。

ここで従来の吸濕量の式 $W=(P-P_2) \cdot S_0 t$ を考え、 P_2 を Merz 氏の実験値より求め、前方法と同様に各温度に於ける吸濕量 W の比を 30°C を基準として求めれば次の様になる。

$$W_{30}=12.92C$$

$$W_{20}=5.79C$$

$$W_{15}=3.83C$$

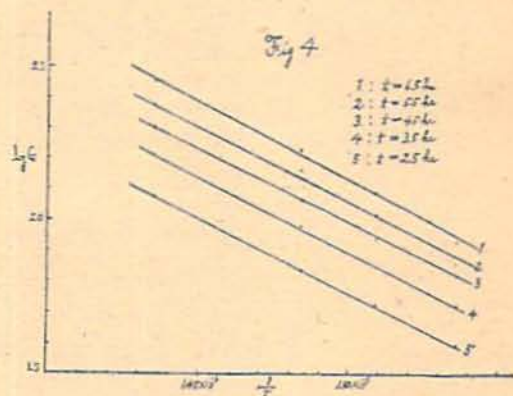
$$W_{10}=2.32C$$

$W_{30}:W_{20}:W_{15}:W_{10}=1:0.49:0.33:0.19 \dots \dots (7)$ となる。

相対湿度 100% に於ける吸濕量は図 3 の如く時間と共に直線関係を示し、その吸濕量比は上の如く、比(6)に良く適合し、比(7)には適合しない。亦保坂氏の実験

による方向傾斜 α の比もやはり比(6)と殆ど一致した値を示す。従つて初期過程に於ては、吸濕量を求める式は、式(2)であつて式(1)では適当でないことが明かである。

温度と吸濕量の関係を更に検討する為、表 2 より各



時間に於ける $\log G$ と $1/T$ との関係求めれば図 4 (別紙 Fig 4) の如く直線関係を示す。従つて式(5)を満足する。

結 論

以上の実験結果の取扱から次の様に結論を導き出すことが出来る。

(1) 吸濕の全過程は $\frac{dW}{dt}=(P-P_2) \cdot S$ では満足されない。

(2) 吸濕過程は、初期に於ては、固相と気相の蒸気圧との、或時間以後に於ては、固相、液相、及び気相の、更に一定時間経過後に於ては液相と気相との吸濕関係を夫々考えねばならぬ。

(3) 初期過程に於ては、吸濕量は、表面積、相対湿度、温度の函数であつて、吸濕速度式としては

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

以上硝安の初期吸濕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 (火傷: 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正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を必要な他の工学技術部門の参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の一部である。

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