

## W/O エマルシヨンの分散相における結晶析出

原 泰毅\*, 高橋勝彦\*, 中村英嗣\*  
竹内文雄\*\*, 酒井 洋\*\*, 長田英世\*

硝酸アンモニウムの高濃度水溶液を分散相とする油中水滴型 (W/O 型) エマルシヨンの結晶析出温度を, 低温示差熱分析装置を用いて検討した。

このようなエマルシヨンを冷却すると, 結晶が析出してエマルシヨンの破壊されるが, 結晶析出温度は単なる水溶液からの析出にくらべて著しく低い。このようなエマルシヨンの安定性は, エマルシヨンの粒径を小さくすると増加する。また, 硝酸アンモニウムの他に無機塩, 例えば硝酸ナトリウムを添加したエマルシヨンの結晶析出温度は著しく低く, 爆薬に利用する場合に, すぐれた低温物性が期待される。

### 1. 緒言

近年, 含水爆薬の一種である油中水滴型エマルシヨンの爆薬が開発され, 今日まで種々の研究が報告<sup>1)~4)</sup>されている。これは硝酸アンモニウム (以下 AN と略記) の高濃度水溶液を分散相とする爆薬で, 分散相の粒径は  $1\mu\text{m}$  程度と非常に小さく, それがために結晶核の生成が困難で, 過飽和の水溶液を安定化していると言われている<sup>6)</sup>。

しかし, エマルシヨンの安定性に関する研究, 特に分散相溶液からの結晶の析出に関する研究報告はほとんど見られない。本研究は, エマルシヨンの爆薬の貯蔵安定性や低温物性を知る基礎となる結晶析出温度 (以下 C. T. と略記) を, AN を主とした種々の酸化剤水溶液を分散相とするエマルシヨンについて測定し, 酸化剤濃度および粒径の C. T. におよぼす影響等について考察したものである。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

用いたエマルシヨンの組成は酸化剤水溶液 94.7%, 油相 (パラフィンおよび界面活性剤) 5.3% で, 水溶液は主に種々の濃度の AN 水溶液で, これに硝酸ナトリウム (以下 SN) および硝酸カリウム (以下 PN) を添加した3成分水溶液を用いた。

昭和58年12月12日受理

\*九州工業大学環境工学科

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線 447

\*\*日本油脂㈱ 武豊工場化薬研究所

〒470-23 愛知県知多郡武豊町西門 82

TEL 05697-2-1221

エマルシヨンの調製は,  $85\sim 90^\circ\text{C}$  の所定量の油相を攪拌 (600 rpm) し, この中に同温度の酸化剤水溶液を約1分間で添加して粗エマルシヨンを作り, 次に高速攪拌 (1600 rpm) を行って微細化する方法によった。微細化過程の攪拌速度と攪拌時間をかえることによって種々の粒径のエマルシヨンを調製した。

#### 2.2 装置および方法

C. T. は低温 DTA 法により測定した。DTA 装置は島津製マイクロ製装置 DTA-20B に, 低温冷却槽 LTJ-20 を付加したものをを用い, 冷却には液体窒素を用いた。試料容器は内径 4mm, 高さ 2.5mm のアルミニウム製密閉型容器を用い, 試料量 10mg で, 冷却速度および加熱速度は  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  で測定した。過飽和溶液からの C. T. となるから冷却速度の影響を受けることが予想され, 事実, 単なる水溶液からの C. T. は加熱速度  $0.8^\circ\text{C}$  と  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  の間で  $10^\circ\text{C}$  以上の差が出るが, エマルシヨンのすると冷却速度の影響をほとんど受けないことを確認して  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度を選んだ。結晶の析出は日本光学工業製の偏光顕微鏡を用いて確認した。

分散相の粒径は次のような写真法によって測定した。オリンパス光学社製の金属顕微鏡 METR 型を用いて倍率 600 倍で写真撮影し,  $100\sim 300$ 個の分散相の直径を測り, その分布および平均粒径を求めた。

#### 3. 結果および考察

##### 3.1 C. T. におよぼす AN 濃度の影響

水および AN 水溶液の DTA 曲線を Fig. 1 に示した。少量の試料を攪拌せずに冷却するので過冷却を生じ, 水の凝固点が約  $-15^\circ\text{C}$  となっている。50% AN 水

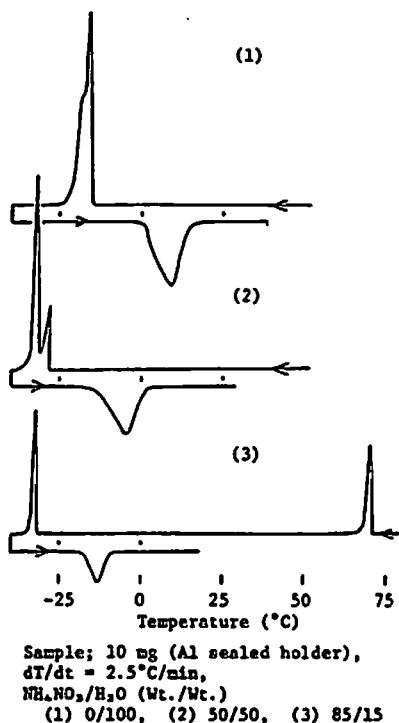


Fig. 1 DTA curves of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solutions

液の場合は約 $-28^\circ\text{C}$ よりANの析出, 続いて $-31^\circ\text{C}$ よりANと水の共融組成物の析出による2つの発熱ピークを示す。AN濃度85%の水溶液は, 室温より高い $71^\circ\text{C}$ でANが析出するが, 共融組成物の析出温度は50%溶液とほぼ同じ $-33^\circ\text{C}$ である。これらはいずれも過冷却によって平衡温度<sup>9)</sup>よりも低い値を示している。

DTA曲線の加熱方向では, 一般に過熱現象は認められず, 水の融点は $0^\circ\text{C}$ , AN水溶液の共融温度は約 $-16^\circ\text{C}$ で, 文献値<sup>9)</sup>の $-16.8^\circ\text{C}$ と一致している。また, AN濃度の高い方が吸熱ピークが小さいのはAN濃度42.4%が共融組成<sup>9)</sup>であるから, この値から遠くなるほど共融組成物の析出量が小さくなるからである。

一方, 水およびAN水溶液をエマルジョンとし, 同様な測定を行ってFig. 2に示した。水の凝固点はさらに下がって $-23^\circ\text{C}$ となり, またピークがゆるやかになっているのは, その析出が緩慢に行われていることを示す。AN水溶液からのANの析出も, エマルジョンにすることによって抑制され, 共融組成物の析出と同時に進行するために, 発熱ピークは1段で終了する。その温度は50%溶液で $-34^\circ\text{C}$ , 85%溶液では $-40^\circ\text{C}$ まで低下する。

また, エマルジョンから結晶が析出するとエマルジョンが破壊される。このことはFig. 2のDTA曲線に

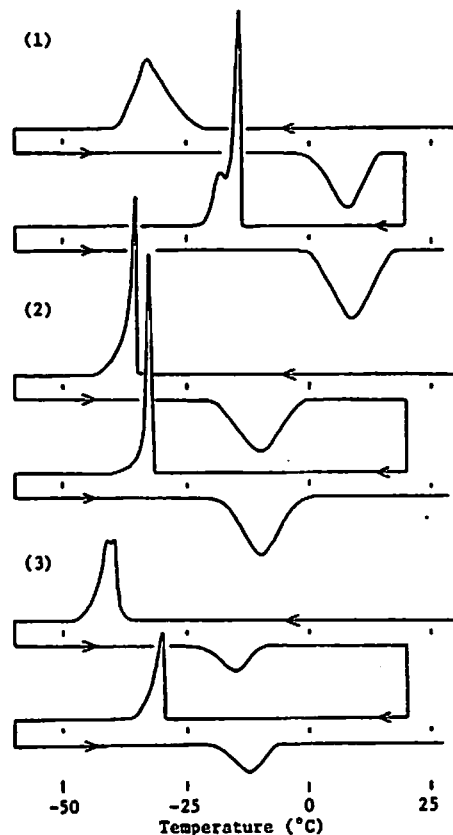


Fig. 2 DTA curves of emulsions  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution dispersed

見られるように, 一度冷却して結晶が析出した試料を加熱して再冷却すると, そのC. T. はFig. 1に示した水および単なる水溶液のC. T. に近いことから確認される。

Fig. 1およびFig. 2からのC. T. の測定結果より, 水溶液から最初に結晶が析出する温度とエマルジョンにした場合のC. T. との差を過冷却度とし, そのAN濃度依存性をエマルジョンからのC. T. とともにFig. 3に示した。AN濃度50%以下では, 過冷却度は $10\sim 20^\circ\text{C}$ 程度であるが, 高濃度になると著しく大となり, 85%溶液では $110^\circ\text{C}$ に達し, エマルジョンにした効果が大いことがわかる。

なおC. T. の測定値のパラツキは, 最大でも $5^\circ\text{C}$ であり, 過飽和溶液からの結晶析出にしては再現性は良い方であろう。

3. 2 C. T. におよぼすエマルジョン粒径の影響  
 エマルジョンにおけるANの高濃度水溶液が安定で

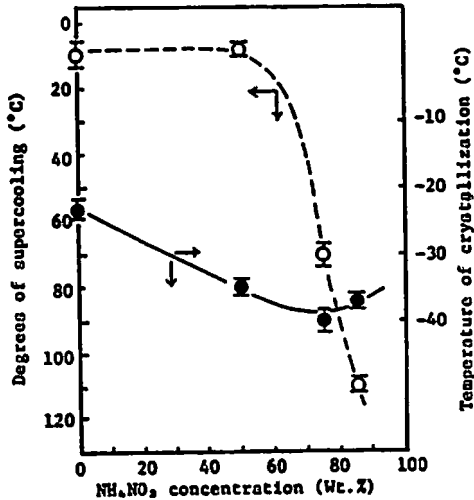


Fig. 3 The correlation of crystallization temperature or degrees of supercooling and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentration

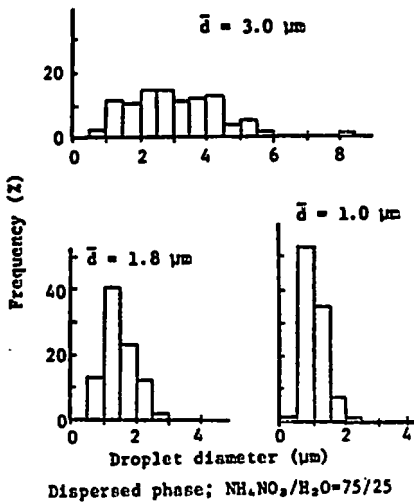
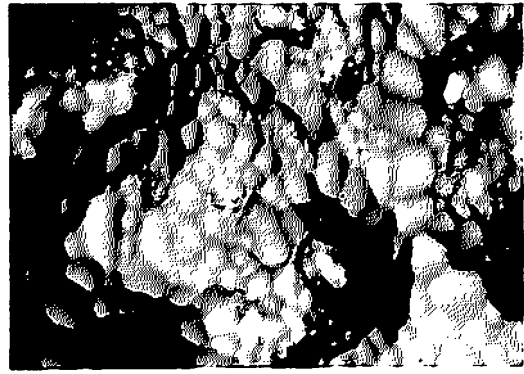


Fig. 4 Distribution graphs of particle size of emulsion

あるのは、エマルションからの結晶析出が核化律速であり、エマルション粒径がANの晶出核の臨界径に近いことが考えられるので、粒径とC.T.との関係を求めるためにエマルションの粒径を測定して、その一例をFig. 4に示した。粒径測定法は前述したように写真撮影法によるもので、その一例をPhoto 1に示した。このFig. 4より、平均粒径が小さいものほど粒径分布が狭く、均一なエマルションが得られていることがわかる。

Fig. 4のような粒径分布を示すエマルションのC.T.と平均粒径との関係をFig. 5に示した。粒径分布が狭く、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下になるとC.T.は著しく



10  $\mu\text{m}$   $\bar{d} = 3.0\mu\text{m}$   
Dispersed phase;  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O} = 75/25$

Photo 1 Microphotograph of emulsion

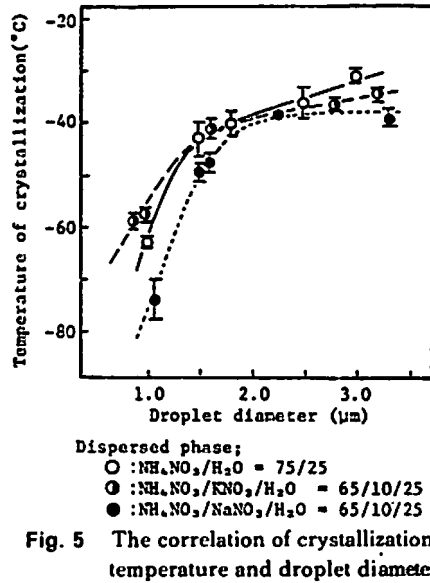


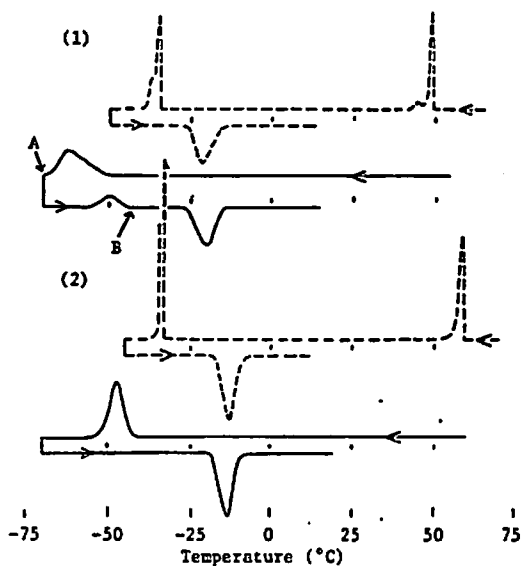
Fig. 5 The correlation of crystallization temperature and droplet diameter

低下し、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のエマルションでは $-64^\circ\text{C}$ となる。Fig. 5には種々の平均粒径を持つ他の組成のエマルションのC.T.を併記した。総体的に見て、粒径が $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$ より小さくなると急激なC.T.の低下を示す。

以上の結果から、ANの結晶核の臨界径は $1.5\mu\text{m}$ 近となることが考えられる。しかし、一般に臨界径は $100\sim 1000\text{\AA}$ の大きさ<sup>9)</sup>であること、また、エマルションからのANの析出機構が均一核化であるか不均一核化<sup>9)</sup>であるかが不明であり、この点についてはさらに検討する必要がある。いずれにしても、ANの高濃度水溶液をエマルションにすることによって、C.T.が著しく低下するのは粒径の効果が大きいことがわかる。

### 3.3 硝酸ナトリウムの添加効果

Fig. 5に見られるように、粒径の小さいところでは、



----; Solution, —; Emulsion,  
 Sample; 10 mg(Al sealed holder),  $dT/dt=2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$   
 (1)  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 65/20/15$ ,  
 (2)  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 75/10/15$ ,  
 (A), (B); Cross reference to Photo. 2

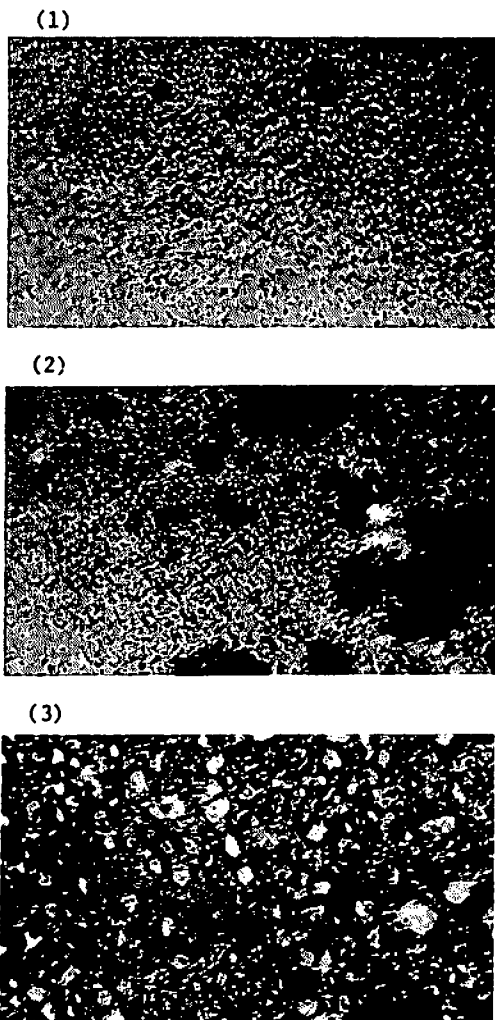
Fig. 6 DTA curves of solutions and emulsions containing  $\text{NaNO}_3$  or  $\text{KNO}_3$

SNを含むエマルションは他の2つの系のものに比べてC. T. が低い。そこで、SNの添加量などの影響を、PNと比較して検討した。エマルションの平均粒径はすべて約 $1.4\mu\text{m}$ のもので行った。

まず、Fig. 6にSNおよびPNを含んだAN水溶液およびそのエマルションのDTA曲線を示した。SNを含む場合、水溶液からのC. T. が $50^{\circ}\text{C}$ であるのに対して、エマルションの場合は $-50^{\circ}\text{C}$ まで低下し、また、無機質の85%がANのみの場合が $-40^{\circ}\text{C}$ であったのに比べると約 $10^{\circ}\text{C}$ 低い。しかも発熱ピークがなだらかで、結晶析出が緩慢に行われることがわかる。

また、DTA曲線の加熱過程において、 $-57^{\circ}\text{C}$ から小さな発熱ピークが認められるのがSNを添加したエマルションの特徴である。この発熱過程を偏光顕微鏡で観察する(Photo 2)と、この過程も結晶の析出であることがわかる。即ち、冷却終了時よりも、加熱方向における発熱ピークを生じた後の方が、より結晶析出が進んでいる。この発熱ピークは、冷却過程において、結晶析出が不十分のままガラス状態で凍結され、加熱過程において再び結晶析出が生じて現われたものである。

一般にアルカリおよびアルカリ土類金属の硝酸塩、特にSNや硝酸カルシウムなどの水溶液は低温において粘度が高く<sup>10)</sup>、粘性が高い場合はイオンの拡散が



(1) emulsion ( $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  system)  
 (2) after cooling (at the point A in Fig. 6-(1))  
 (3) heating from  $-70^{\circ}\text{C}$ (at the point B in Fig. 6-(1))

Photo. 2 Polarizing microphotographs of emulsions

困難となって核の生成および成長が妨げ<sup>11)</sup>られて、完全な結晶析出が抑制されるために、加熱することによってイオンの移動が容易となって再び結晶析出が始まるのであろう。非晶質固体の加熱過程における結晶化<sup>12)</sup>と類似した現象であらう。

一方、PNを添加した系ではSNを加えた場合のような現象は認められず、また、C. T. もANのみの場合と大差ない。

Fig. 6の加熱方向で現われる吸熱ピークは、いずれも共融組成物の融解によるものと考えられる。その開

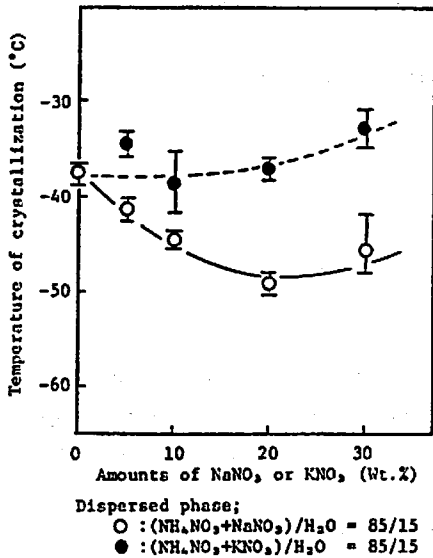


Fig. 7 Effect of  $\text{NaNO}_3$  or  $\text{KNO}_3$  on the crystallization temperature of emulsions

始温度はSN系で $-23 \sim -25^\circ\text{C}$  (文献値<sup>7)</sup>,  $-25^\circ\text{C}$ ), PN系で $-13 \sim -15^\circ\text{C}$ である。

Fig. 7にSNおよびPNの添加量とC. T.との関係を示した。PN添加量20%以上のエマルションでは、室温においても結晶が析出してエマルションが一部破壊されており、エマルションの安定化にSNの添加効果が著しいことが明確である。

#### 4. 結論

高濃度のAN水溶液を分散相としたW/Oエマルションを冷却すると結晶が析出してエマルションが破壊されるが、結晶の析出は単なる水溶液からの析出にくらべて著しく抑制される。このように結晶析出を抑制するにはエマルション粒径を小さくするのが効果的である。

ある。また、他の無機塩、例えばSNを添加したエマルションのC. T.が低く、爆薬とした場合に、すぐれた低温物性が期待される。

本研究には昭和57年度火薬工業技術奨励会の研究助成金を一部使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。また、試料の調製に御協力頂きました日本油脂硝化薬研究所の高橋正雄氏に深謝致します。

#### 文献

- 1) C. W. Wade, "4th Conference of Explosives and Blasting Engineers", (1978) p 222
- 2) 服部勝英, 深津嘉章, 高橋正雄, 酒井洋, 工業火薬, 42, 200 (1981)
- 3) 広崎義一, 石田俊男, 服部勝英, 酒井洋, 工業火薬, 43, 323 (1982)
- 4) 竹内文雄, 山本頌一郎, 酒井洋, 工業火薬, 43, 285 (1982)
- 5) 例えば, 立入明, 表面, 11, 633 (1973)
- 6) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds-Seidei", vol. 2. Am. Chem. Soc., (1965) p703
- 7) 中村英朗, 原泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63 (1982)
- 8) Glasmer A. and J. Kenat, J. Crystal Growth, 6, 135 (1970)
- 9) 中森一誠, "近代工業化学13, 無機工業化学", 朝倉書店 (1970) p209
- 10) C. A. Angell and J. Donnelly, J. Chem. Phys., 67, 4560 (1977)
- 11) M. J. Sinnott, 飯田修一訳, "技術者のための固体物性" 丸善 (1966) p93
- 12) 例えば, M. Matsuura, Solid State Commun., 30, 231 (1979)

## Crystallization in the Dispersed Phase of W/O Emulsion

by Yasutake HARA\*, Katsuhiko TAKAHASHI\*, Hidetsugu NAKAMURA\*,  
Fumio TAKEUCHI\*\*, Hiroshi SAKAI\*\* and Hideyo OSADA\*

The crystallization temperature of W/O emulsions containing ammonium nitrate solution as the dispersed phase was studied by cooling curves of differential thermal analysis.

Droplet is broken when the solid oxidizing agent such as ammonium nitrate separates out, but the crystallization temperature of emulsion is lower than that of aqueous solution. These stability of emulsion increases with a decrease in droplet diameter, and with an addition of a certain inorganic salts, for example sodium nitrate.

(\*Department of Environmental Science, Kyushu Institute of  
Technology, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan.

\*\*Nippon Oil & Fats Co., Ltd., Taketoyo Plant, Nishimon 82  
Taketoyo, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)

### 新刊紹介

#### Pyrotechnics in Industry

R. T. Barbour, McGraw-Hill Co. 1981

著者は30年前からアポロ、シャトルに到る迄の設計を担当した。設計そのものは述べてないが、多数の完成品を図面と写真で説明してある。電熱線式雷管、高電圧雷管、ガス発生剤-ピストン-起爆薬式雷管、伝爆機擘雷管、手動、油圧、レーザー雷管、円形、扁平、シェイプト導爆線、緩性導爆線、その結合プラグはシャトルにも多用されている。ノイマン効果で油井の若返り、水中発破用イイマン爆薬、これを用いた鉄橋の撤去、鉄鎖の切断、鋼板穿孔、ロ

ケット頭部開放装置、分離ナットこれらは直接爆力を利用したものである。

発生ガス圧利用では、ドライビット、エンジン始動、破壊バンド、ピン抜き、高電圧スイッチ、高気圧バルブ、ワイヤロープ結合切断、スペースシャトル用火工品、宇宙ロケット緊急脱出装置、信号筒、チューブ修理、自動車空気バッグインフレーター、航空機用膨張ステップ、酸素発生剤、熔接用酸素発生剤、試験法の節に分かれている。軍用以外は凡て述べてあると思われる。(水島容二郎)