

Fig. 1 Schematic diagram of centrifugal particle size analyzer combined with a microcomputer

Table 1 Component of Emulsion [Parts]

Dispersion phase			Continuous phase	
AN	SN	Water	Oil	Surfactant
70.5	9.7	13.5	3.6	2.7

Table 2 Redispersion Condition of Emulsion

Solvent	DOSB (Shell. Chem. Co. Ltd)
Surfactant	Nonion surfactant 0.1 wt%
Emulsion concentration	0.2 wt%
Stirring time	30 min

\*攪拌条件は 150 rpm

更に夫々のエマルジョンの粒子径分布をみるため対数正規確率紙に5種類のエマルジョンについて測定値をプロットすると Fig. 2 の如くである。

Fig. 2 からは剪断条件の違いにより、平均粒子径が小さくなるほど粒子分布は相対的に広がった様になる。この原因はエマルジョン粒子径が小さくなる程その粘弾性が増大し、剪断条件を強くする刻には壁面に付着して剪断のかからない部分が生ずる事にあると考えられる。又同一エマルジョンについて繰返し測定を行った結果を Fig. 2 と同じように対数正規確率紙にプロット

すると Fig. 3 が得られる。Fig. 3 からエマルジョンの平均粒子径だけでなく粒子径分布の状況もほぼ一致することが明らかである。以上の事から遠心濁度計法はエマルジョン粒子径を相対的な値(吸光度及び Stokes 計算式より求める)として簡便に求めることの出来る有効な方法である。

2.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) による粒子径測定  
従来より光学顕微鏡、微分干渉型顕微鏡、など種々顕微鏡によるエマルジョン構造の観察を試みて来たが、粒子の状態を明確に促えることは困難であった。

Table 3 Redispersion condition of emulsion

Redispersion condition		Emulsion particle size ( $\mu\text{m}$ )		
Effect of strring speed	150 rpm	4.1	4.1	4.3
	300 "	4.2	4.1	4.2
	400 "	4.3	4.2	4.1
	800 "	4.2	4.1	4.2
Effect of strring time	15 分	4.2	4.1	4.2
	30 "	4.3	4.1	4.1
	60 "	4.1	4.1	4.2
	120 "	4.2	4.1	4.3
Effect of temperature	15~20°C	4.1	4.2	4.1
	25~30 "	4.1	4.3	4.1
	35~40 "	4.1	4.2	4.4

\*攪拌には $\phi 38\text{mm}$ のラセン翼を使用

Table 4 Emulsion particle size measured by centrifugal particle size analyzer

Sample	Observed mean particle size ( $\mu\text{m}$ )										$\bar{x}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
A	5.0	5.3	5.2	5.2	5.2	5.1	5.2	5.2	5.3	5.2	5.19	0.083
B	4.1	4.2	4.2	4.3	4.2	4.1	4.2	4.1	4.2	4.1	4.17	0.064
C	3.4	3.4	3.4	3.3	3.4	3.4	3.4	3.4	3.5	3.4	3.40	0.045
D	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.7	2.6	2.6	2.22	0.040

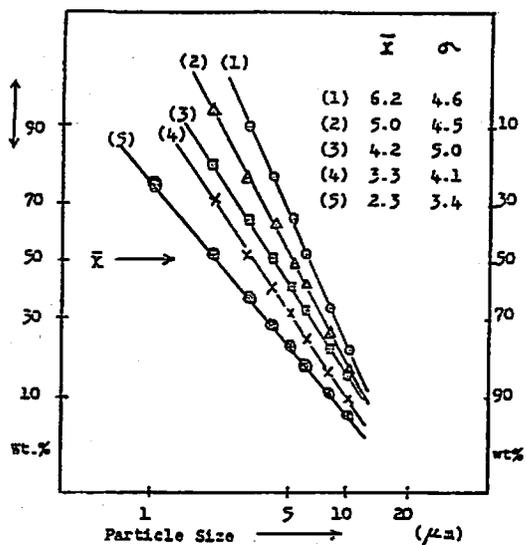


Fig. 2 Distribution of droplet particle size for emulsion (measured with Centrifugal Particle Size Analyzer)

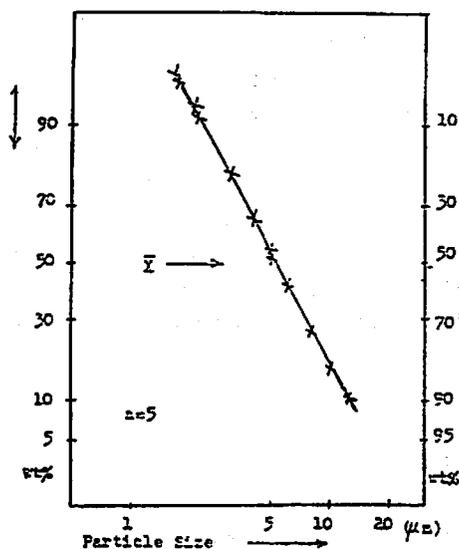


Fig. 3 Repeated measurements of emulsion particle size distribution (measured with Centrifugal Particle Size Analyzer)

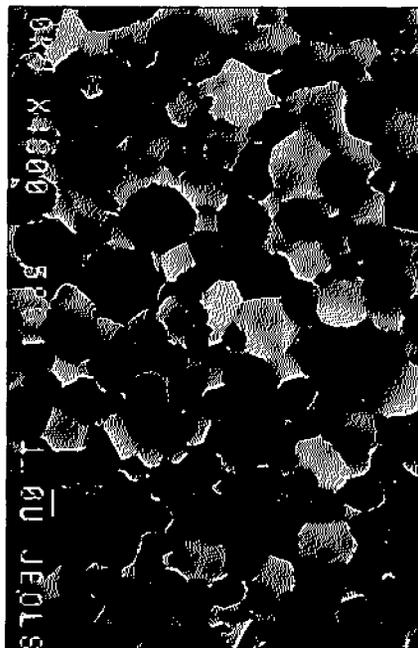


Fig. 4 Emulsion (1) Photo. by SEM (n=4800)

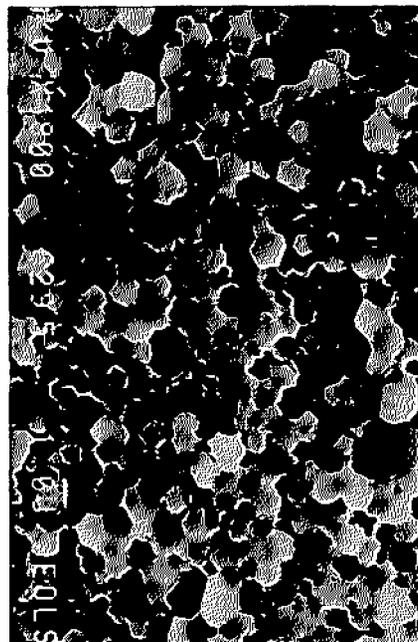


Fig. 5 Emulsion (2) Photo. by SEM (n=4800)

Table 5 Emulsion particle size ( $\mu\text{m}$ )

Sample		Fig. 5		Fig. 6		References	
$\bar{x}$	$\sigma$	2.1	0.998	1.3	0.71	0.82	0.53

本項では、凍結保存装置（クライオユニット）を装備する走査型電子顕微鏡でエマルジョン粒子を測定する方法、結果などについて述べる。

#### (1) 撮影装置及び方法

撮影機種は日本電子KK製、走査型電子顕微鏡JSM-25S-III型である。附属のクライオ装置はエマルジョンに含まれる水分および油相成分の蒸発を防止するため液体窒素による試料の凍結を施すものである。撮影方法は数mgのエマルジョン又はエマルジョン爆薬試料を銅製の試料台に採取し、液体窒素中に浸漬して瞬間的に凍結させる。凍結した試料は速やかにクライオ装置内の試料台に設置し、真空下で金蒸着を行い観察しながら写真撮影を行う。

#### (2) 測定結果及び考察

走査型電子顕微鏡によりエマルジョン及びエマルジョン爆薬試料の写真撮影を行った例をFig. 4, Fig. 5に示す。これらは剪断条件をそれぞれ変化させたエマルジョンの電子顕微鏡の写真例であり、撮影倍率は4800倍である。Table 5にそれぞれの平均粒子径及び分布を示す。又Table 5に更に小さい平均粒子径、分

布をもつエマルジョンの参考例を示す。

#### (2).1 遠心濁度計測定値との相関

遠心濁度計による粒子径測定値と走査型電子顕微鏡による測定値の相関性について検討を行った。結果をFig. 6に示す。Fig. 6から明らかなように両者の間には強い相関性が認められ、実験式として

電子顕微鏡測定粒子径 $\approx 0.41 \times$ 濁度計測定粒子径の関係が得られた

#### (2).2 結晶析出について

Fig. 7はエマルジョンの一部に結晶の析出が認められる写真例である。このエマルジョンはTable 1に示したエマルジョン組成の内乳化剤種を他の成分に変更したもので、数日内に結晶化の進行が認められるエマルジョン爆薬である。この写真から恐らく確安であろうと考えられる結晶はエマルジョン粒子径に近い直径を持つ柱状のもので、結晶が粒子界をつきやぶって棒状に成長している事がわかる。通常の確安水溶液にあっては結晶析出温度以下の状態では微小部分といえども一担結晶が現われるとそれが全面的に拡がり塊状の結晶として急速に成長するが、油成分に閉じこめられ

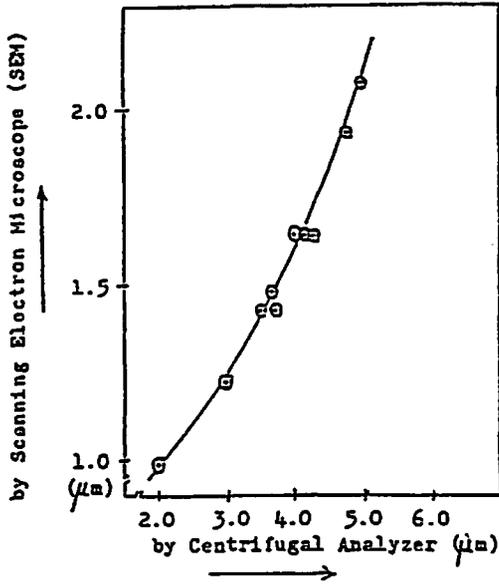


Fig. 6 Corelation in emulsion droplet size between two measuring methods ; Centrifugal Particle Analyzer, and Scanning Electron Microscope (SEM)

たエマルションにおいては各液滴は連続相（油膜）を介して独立して存在するため結晶の成長が抑制され、エマルションの破壊が局部的に止っていると考えられる。通常エマルション中の結晶は温度の上下に伴い融解と結晶化をくり返すものであると考えればこれはエマルションの破壊につながり、結晶の発生数の多いエマルションはそれだけ安定性がそなわれやすく、エマルションの破壊も加速されるものであると想定される。最も好ましいものは製造直後で結晶の析出が全くなくて、長期にわたって水溶液相の過飽和状態が完全に保持される強固な連続相をもつエマルションであるといえる。

Fig. 8はほぼ全面的に崩壊し固化したものの写真例である。これはある種のエマルションに非常に強いずり応力をかけた場合の写真であり、半分以上で結晶の析出が認められる。このような状態にあっても、結晶はほぼ粒子径に近い直径を示しそれが棒状に成長している事及び部分的に安定なエマルション粒子が存在していることは興味あるところである。

### 3. エマルションの低温安定性

エマルション粒子の大きさと結晶の析出の難易度を判断するもう1つの実験として示差走査熱量計（DSC）により低温領域での熱解析を行った。

#### 3.1 測定機器及び方法

測定装置としては島津製作所製の示差走査熱量計

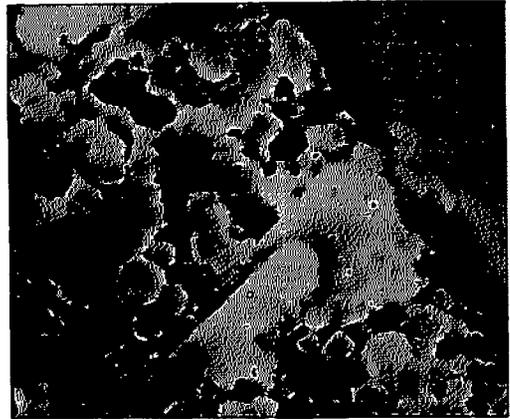


Fig. 7 SEM photograph of emulsion explosive



Fig. 8 SEM photograph of coagulated emulsion (n=4800)

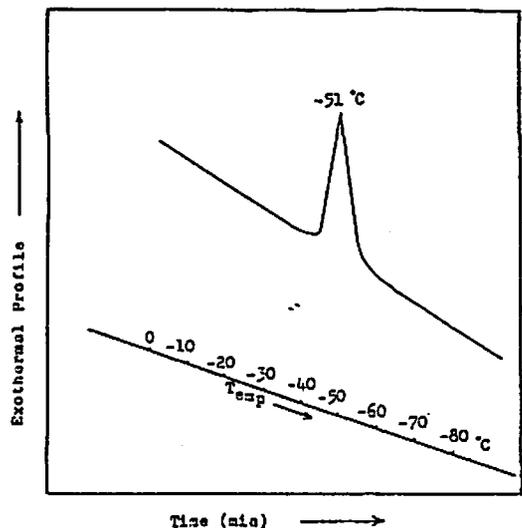


Fig. 9 Differential scanning calorimeter (DSC) chart of emulsion

DSC-30及び低温冷却装置 LTC-30を使用したアルミセルに20~25mgのエマルションを採り完全にシールする。前もって液体窒素を投入しておいた LTC-30にこれをセットするヘリウムガス雰囲気下で $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却を行い、クロメル・アルメル電極で結晶析出時の温度カーブを求めそれより発熱量を求める。

### 3.2 実験結果

Table 1に示した組成のエマルションについて結晶化の温度とそれによる発熱ピークの状態を Fig. 9に示す。図中上の発熱ピークのあるグラフはサンプルエマルションの熱的变化を示しており、下のグラフは測定系内の温度を示している。発熱ピークが現われる前の温度で冷却を中断したエマルションはほぼ透明であって光学顕微鏡で観察しても結晶の析出は認められないが、発熱ピークが発生したあとの試料は目視でも白濁しており、結晶の析出と懸水が顕微鏡で認められた。従ってこの発熱ピークは硝安の結晶化熱を測定していると考えられる。

エマルション分散相の結晶化の起る温度と粒子径の関係についてみると、平均粒子径の大きいものほど結晶化の起る温度は高くなっており、そのエマルションは不安定である事を示している。例えば $10\mu\text{m}$ 前後の粒子径の極端なエマルションを調製すると室温でも直ちに結晶化が始まる。平均粒子径が $1\sim 5\mu\text{m}$ までのエマルション粒子径と結晶化による発熱ピーク発生温度の関係を図示すると Fig. 10の如くとなった。粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の粗大エマルションは不安定で、解析し得る DSC チャートは得られなかった。

尚エマルション分散相水溶液の過飽和状態の保持と結晶の析出についての考察としては界面自由エネルギー及び結晶核の内部エネルギー相互作用について、竹内、山本、酒井等の報告にも述べられているので参照されたい。

#### 4. エマルション爆薬のエマルション粒子径と起爆感度との相関

エマルションの良否を判定するものとしてはその爆薬の起爆感度を見るのが最も实际的であり、実用的である。爆薬用エマルションは酸化剤と還元剤とから構成されており、両者の近接度又は接触面積はエマルション平均粒子径に逆比例して大きくなるものである。

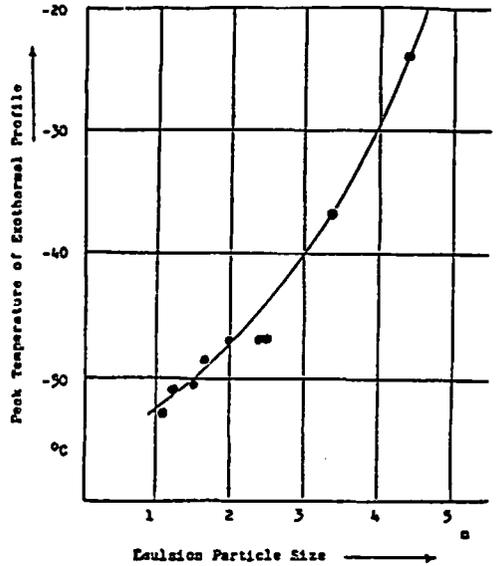


Fig. 10 Relation between emulsion particle size and temperature at which exothermal peak issues in DSC chart

爆発性能は酸化剤と還元剤の接触面積に関係しており、接触面積が大きくなれば爆速、感度が良くなることはこれまでの爆薬からも明らかである。

我々は Table 1, に示した組成のエマルションについて、その平均粒子系の異なるもの数種を用い、これに一定量ガラスマイクロバルーンを添加して、それぞれのエマルション爆薬を調製した。得られた爆薬の起爆感度を雷管を用いて調べ、粒子径との関連性を求める実験を行った。実験に用いた雷管の諸元を Table 6 に示す。

#### 4.1 実験結果

起爆感度試験の検出力を上げるために $-26^{\circ}\text{C}$ 及び $-18^{\circ}\text{C}$ の冷温条件下で行った。 $-26^{\circ}\text{C}$ 条件下ではいずれの試験爆薬もエマルションの結晶化が発生していない事を確認した。薬包は $30\text{mm}\phi \times 100\text{g}$ 紙巻とした。実験の結果を Fig. 11 に示す。

粒子径と起爆感度の間には強い相関のある事がわかった。尚エマルションの平均粒子径を極度に小さくすることについては実験上困難であって、エマルションの平均粒子径は $1\mu\text{m}$ 前後の範囲にとどまった。

Table 6 Dimension of detonator

Number of detonater	φ 1	φ 2	φ 3	φ 6	φ 8
Base charge	0.1 g	0.2 g	0.3 g	0.4 g	0.7 g

銅管体、起爆薬量 DDNP 0.2g、添装薬ベントライト

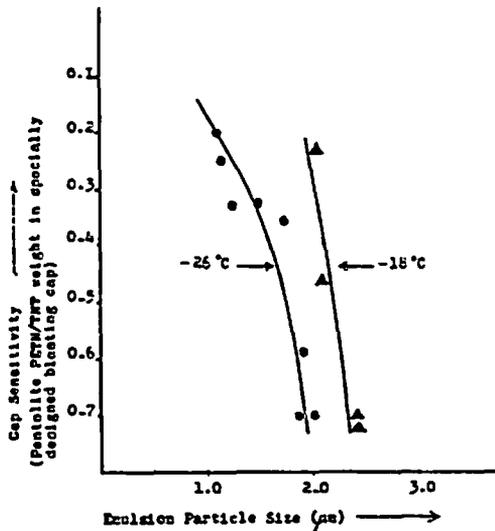


Fig. 11 Relation between emulsion particle size and cap-sensitivity in emulsion explosives

### 5. 考察と結論

エマルションの安定性を考える場合、エマルション粒子の凝集、合一に伴うエマルション破壊の要因として種々のものが考えられる。例えばエマルションの安定化要因、不安定化要因について室井は次のように述べている。即ち安定化要因としては、

$F_0$ : 粒子のもつ変形応力

$F_e$ : 粒子のもつ静電反発力(斥力)

が考えられ、一方不安定化要因としては

$F_g$ : 重力

$F_c$ : 粒子間連続相毛細管に生ずる毛細管圧

$F_s$ : 粒子界面の負の曲率面に生ずる力

$F_0$ : 粒子間に働く分子間引力

などの要因がある。

分散比の低い通常のエマルションにおいては上記のごとき因子が作用して安定性が左右される。従って、 $F_0 + F_e > F_g + F_c + F_s + F_0$

ならば、安定化の方向にあるとされる。一方エマルションから油膜が形成される場合は超最密充填構造をとる。その場合にはエマルション粒子に対する静電反発力  $F_e$ 、や分子間引力  $F_0$ 、重力の因子  $F_g$  等は無視出来るようになる。従ってエマルション粒子が安定に存在するか合一が起りやすくなるかは  $F_0$ 、 $F_e$  および  $F_s$  の関係で決ってくると考えられる。即ちエマルションの粒子が安定に存在するためには、 $F_0 > F_c + F_s$  であることが必要であるとされる。

エマルション爆薬のエマルションについて粒子径及び粒子状態が明確になって来た。又それらと結晶の折出性及び起爆感度の相関性もわかって来たが、今後は更にエマルションの均質化、界面活性剤の作用効果、及び変形応力に対する連続相の作用効果などの理論的実験的解析が更に必要であるとえられる。

### 文 献

- 1) 竹内文雄, 山本頤一郎, 酒井洋, 工業火薬 Vol. 43, No 5 P292
- 2) 室井宗一, 高分子ラテックスの化学 p 161~260
- 3) Surface Colloid Society 1976' p 1~67 (Rev)
- 4) 鷺波義郎, 小林正雄, 高橋越氏, 小池基雄, 界面活性剤ハンドブック p 176~178
- 5) 室井宗一, 高分子ラテックスの化学 p 240~250

## Emulsion Particle Size and Initiating Sensitivity of Emulsion Explosives

by Goro KOBAYASHI\*, Kohji ITOH\*, Atsushi IWAMOTO\*  
and Kenichiro YAMAMOTO\*

Emulsion Particle sizes for an emulsion explosives were measured with a centrifugal particle size analyzer and a scanning electron microscope (SEM) in order to investigate water-in-oil (W/O) type emulsion explosives.

It was found that centrifugal particle size analyzer can be used to measure the emulsion particle diameter easily but roughly and the scanning electron microscope is suited to minute observation and precise particle size measurement for emulsion and its explosives. Mean particle diameters of the sample emulsion were in the range from 1 to 2 with these measuring methods. The particle size in emulsion explosive seems to be one of the most important physical properties which influence their characterized stability and initiating sensitivity of emulsion explosives.

(\*Nippon Kayaku Co., Ltd. Explosives Division, Explosives Laboratory,  
2300 Ohaza-Kohri, Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi Pref. 757)

### ニュース

スウェーデン NITRO NOBEL 社の研究指導者  
Dr. Per-Anders Persson 氏 New Mexico 州  
鉱業技術研究所に移る

「火薬研究者が南西に移る」という見出しで、Dr. Per-Anders Persson 氏が New Mexico 州 Socorro 市に 1983 年に出来た重要鉱業研究所の一部である火薬類研究センターの指導者・教授として就任したことを報じている。

この研究センターの仕事は高エネルギー技術に基づいた基礎・応用研究を行なうこと、工業化、または、企業化への推進にある。

最初の 5 年間は州の基金によるものであるが、この研究センターは New Mexico Techn. 組織の重要部門として活躍する。また近く TERA (Terminal Effects Research and Analysis) とも提携する。

このセンターの最重要部門は Los Alamos や Sandia 国立研究所と共同作業をすることにある。

Dr. Persson 氏はスウェーデンに生れ、Cambridge 大学の Ph. D (学位) をもち、“Detonics of High Explosives” の共著者である。また NONEL の発明者でもある。博士は 1965 年以来 Nitro Nobel 社のスウェーデン Detonic Research Foundation の指導者でもあった。最近 Atlas Powder Co. のエマルジョン爆薬の商品化に活躍してきた。

現在、Royal Swedish Academy of Engineering Science, the Institute of Mining and Mechanical Engineers, および the Society of Explosives の会員である。

(New Mexico Institute of Mining and Technology)  
の NEWS. May 25, 1984 [吉田 正]