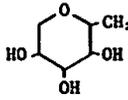
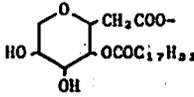
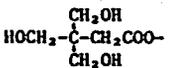


Table 1 Characteristics of Emulsifier and Emulsion

Hydrophilic group	Emulsifier		Emulsion*		
	Oleophilic group	Name	Titer (°C)	Droplet diameter (μm)	Crystallization temp. (°C)
	-C ₁₃ H ₂₇	PP 40R	35 ~ 42	-	25 <
	-n-C ₁₇ H ₃₅	SP 60R	31 ~ 45	-	25 <
	-C ₁₇ H ₃₅	OP 80R	-18 ~ -13	1.57	-36 ~ -35.7
	-iso-C ₁₇ H ₃₅	SI 10T	-7 ~ -4	1.38	-45 ~ -41.3
	C ₁₇ H ₃₅ /C ₁₇ H ₃₅ 1/1 mixture	Tall oil	-80 ~ -50	1.60	-60.5 ~ -57.7
		OP 83RAT	-12 ~ -8	1.47	-35.7 ~ -32
	-C ₁₇ H ₃₅	Brian EO	23 ~ 28	-	-33.3 ~ -30
		Dipenta	53 ~ 62	1.01	-14.7 ~ -10.7

*Dispersed phase/Oil phase = 92.5/7.5 (Vol./Vol.)

Dispersed phase : NH₄NO₃/NaNO₃/H₂O = 83/5/12 (Wt./Wt.)

ルシオンは約-14°Cで結晶が析出し、しかも2段の発熱ピークを示す。このように過冷却度の小さいエマルシオンは、エマルシオンからの結晶析出の特徴である硝安と共有組成物とが同時に析出する現象⁷⁾は見られず、それぞれ別の温度で析出する。乳化剤にOP 80R, OP 83RATを用いたエマルシオンのCTは約-36°CでDipentaを用いたものより約20°C低い。SI 10T, Tall oilを用いたもののCTはさらに低く、それぞれ-41°Cおよび-60°Cである。これらはDTA曲線の冷却過程においては発熱ピークが見られず、冷却後の加熱過程において、結晶の析出による発熱ピークが出現する。これは、冷却過程において溶液がガラス化して結晶の析出が妨げられ、低温で一部のエマルシオンが破壊することが引きがねになって結晶が析出するためである。このような現象は、前報⁷⁾で偏光顕微鏡により観察して報告した。

Fig. 1のDTA曲線から求めたCTをTable 1の右端にまとめた。用いた乳化剤の種類によりCTが異なるが、この理由をエマルシオン粒径、乳化剤の構造およびその特性から考察する。先に報告⁷⁾したように、エマルシオンのCTは、その粒径の影響を強く受ける。本実験の場合も、試料の調製時において、用いた乳化剤の界面張力の相違によりエマルシオン粒径が異なることが考えられる。しかし、Dipentaを用いたエマルシオンのように、粒径が小さいにもかかわらずCTは

比較的高い例や、Tall oilを用いたエマルシオンのように、粒径が比較的大きいのにCTが著しく低い例もあり、乳化剤の相違によるCTの相違はエマルシオン粒径からは説明できない。

次に、本実験に使用した乳化剤を構造の面から考察する。親油基については、炭素数の少ないもの(PP 40R)より多いもの(OP 80R)の方がCTが低く、また、直鎖のもの(SP 60R)より側鎖を有するもの(SI 10T)の方がCTを低下させる効果は大きい。親水基については、鎖状であるものよりも環状であるものの方がCTを低下させる。

さらに、固体の乳化剤を用いたものより、液状の乳化剤を用いたエマルシオンのCTが低いので、乳化剤のタイターとCTとの関係を見ると、Fig. 2に示したように、両者の間には良い相関性が認められる。即ち、Singleton⁸⁾が予想したように、タイターの低い乳化剤を用いることにより優れた低温安定性を持つエマルシオンが得られることがわかる。しかも、貯蔵安定性の優れた乳化剤を混合(Tall oil)することにより、タイターを低下させて貯蔵安定性、低温安定性の良いエマルシオン爆薬を製造することが可能である。

3.2 結晶化モデル

エマルシオンを冷却すると結晶が析出してエマルシオンが破壊されることを先に報告⁷⁾した。また、上記のようにタイターの低い乳化剤を用いると、エマル

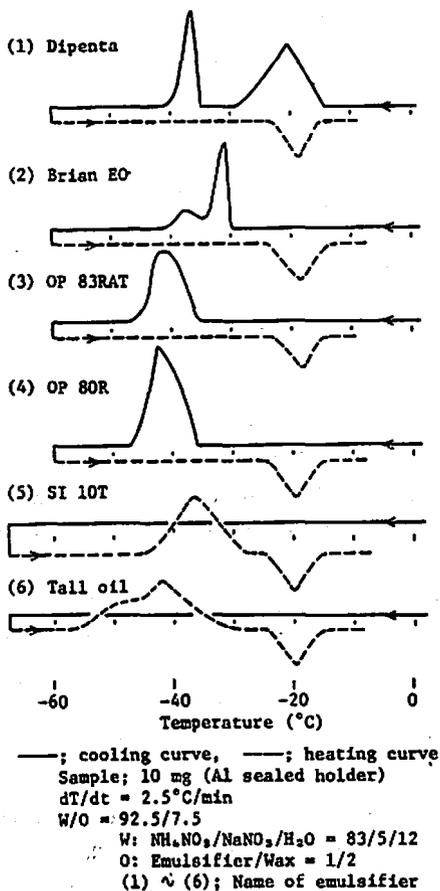


Fig. 1 DTA curves of emulsion with various emulsifier

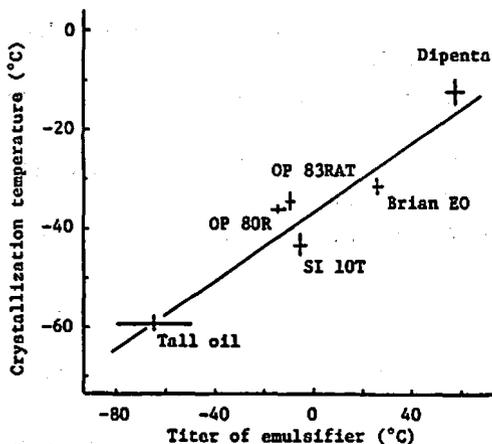


Fig. 2 The correlation between crystallization temperature of emulsion and titer of emulsifier

ションのCTは低くなる。これらの結果より、結晶の析出機構は次のような2つの過程が考えられる。

1つは、エマルションが乳化剤のタイター以下になると、連続相（油相）と分散相との界面に配向している乳化剤が固化する。その結果、界面張力が増大あるいは連続相の体積収縮などによりキ裂が生じて分散相の合一が起こる。分散相の粒径が大きくなると過飽和状態の酸化剤が結晶核の生長が容易となって、そのため結晶が析出しやすくなり、結晶が析出すると連続相の破壊がさらに進行する。

一方、連続相—分散相界面で固化した乳化剤が酸化剤（硝安）の成核触媒となり、この部分に生じた結晶核が生長して連続相を破壊し、エマルションが破壊される。このように、乳化剤が成核触媒となることは、Temple⁹⁾や Skoda¹⁰⁾らの報告にも見られる。乳化剤のタイターよりもエマルションのCTの方が低いのは（Fig. 2）、乳化剤自体の過冷却あるいは油（パラフィン）との混合によるタイターの低下（凝固点降下）によるものであろう。

エマルションから結晶が析出する機構を確立するには、結晶化の速度論的検討¹¹⁾が必要であるが、今後の検討課題である。いずれにしてもエマルションの破壊は、結晶の成長過程において油相の破壊を前提とする。従って、エマルションからの結晶析出は油相の厚さの影響を受けることが予想される。

3.3 CTに及ぼす油相の厚さの影響

分散相と油相の割合（W/O比）を変えたエマルションについて、乳化剤の添加量とCTとの関係をFig. 3に示した。これより、各W/O比のエマルションに対して最適な乳化剤添加量が存在する傾向が見られる。また、油相の比率の大きなエマルションほど、乳化剤の添加量の影響は小さくなる。この理由として、乳化剤の添加量がエマルション粒径におよぼす効果の相違

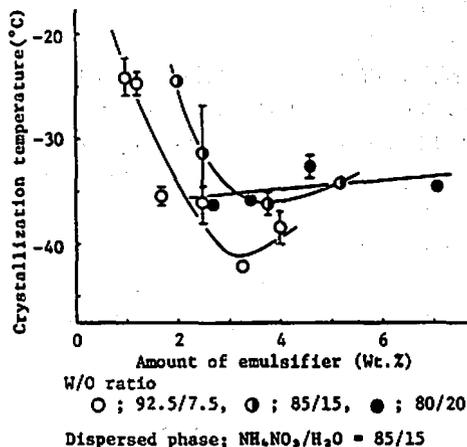


Fig. 3 The correlations between amount of emulsifier and crystallization temperature

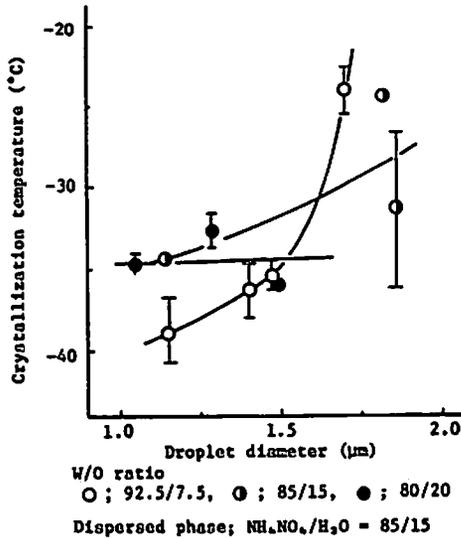


Fig. 4 The correlations between droplet diameter and crystallization temperature

と、油膜の厚さの相違によるエマルジョン粒子の破壊の懸念の2つが考えられる。

そこで、各 W/O 比ごとに、エマルジョン粒径と CT との関係を図 4 に示した。乳化剤の添加量の大きなエマルジョンほどその粒径が小さく (Fig. 5)、したがって W/O 比の大きなエマルジョンの CT は粒径の影響を受けるが、油相比率の大きな (W/O 比は小) エマルジョンの CT は粒径の相違による変化が小さい。これは、DTA 法が結晶の成長過程を検出している¹¹⁾ と考えると、一般にエマルジョン粒径が小さくなるに従い単位体積当りの界面エネルギーが大となって CT が低下するが、油相を厚くするとエマルジョンの合一を抑制し、結晶の析出を抑制する効果が大きくなるためと考えられる。

4. 結論

高濃度の硝酸水溶液を分散相とする W/O エマルジョンの CT は、油相の厚さの影響を受ける。即ち、油相が厚いエマルジョンでは、結晶の成長を抑制する効果が大きくなり、粒径の相違による CT の変化が小さくなる。

また、タイターの低い乳化剤を用いたエマルジョンほど CT は低い。そのため、優れた乳化剤を適当に組合せることにより、低温安定性および貯蔵安定性の優

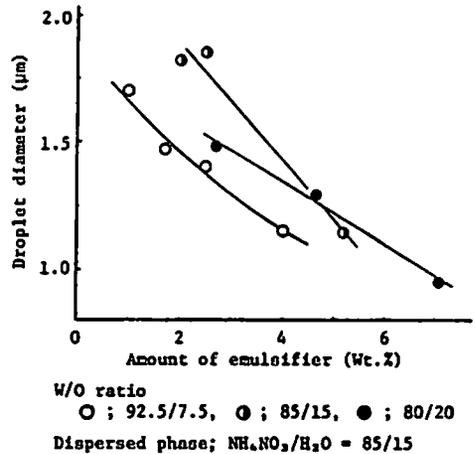


Fig. 5 The correlations between amount of emulsifier and droplet diameter

れたエマルジョン爆薬を製造することが可能になる。本研究を行うに当たり、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) 化学大辞典編集委員会編, 『化学大辞典 5』 共立出版 (1961) p 585
- 2) C. W. Wade, 『4th Conference of Explosives and Blasting Engineers』 (1978) p 222
- 3) 服部勝英, 深津嘉章, 高橋正雄, 酒井洋, 工業火薬, 42, 200 (1981)
- 4) 広崎義一, 石田俊男, 服部勝英, 酒井洋, *ibid.*, 43, 323 (1982)
- 5) 小林五郎, 伊藤孝滋, 岩本敦司, 山本順一郎, *ibid.*, 45, 135 (1984)
- 6) 服部勝英, 深津嘉章, 石田俊男, 森伸生, 酒井洋, *ibid.*, 45, 143 (1984)
- 7) 原察毅, 高橋勝彦, 中村英嗣, 竹内文雄, 酒井洋, 長田英世, *ibid.*, 45, 129 (1984)
- 8) W. S. Singleton, R. R. Benerito and J. L. White, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37, 88 (1960)
- 9) M. van den Temple, *Physicochimie des composés amphiphiles*, 50, 261 (1978)
- 10) W. Skoda and M. van den Temple, *J. Colloid Sci.*, 18, 568 (1963)
- 11) 例えば松下和正, 作花濟夫, 熱則定, 8, 19 (1981)

Crystallization in the Dispersed Phase of W/O Emulsion. II

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

The effects of oil phase (emulsifier and W/O ratio) on the crystallization temperature of emulsions containing concentrated ammonium nitrate solution as the dispersed phase were studied by cooling curves of differential thermal analysis.

The lower titer emulsifier is employed, the lower crystallization temperature of emulsion is obtained, and the stability of emulsion can be increased by use of the mixture of appropriate emulsifier to lower the titer.

(*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)
