

打揚煙火用の生分解性樹脂製玉皮の開発(第1報)

— 玉皮用の生分解性樹脂混合材料の研究 —

工藤 素^{*†}, 村田健司^{**}, 鎌田 悟^{*}, 濱田文男^{***}

^{*}秋田県産業技術総合研究センター 〒010-1623 秋田県秋田市新屋町字砂奴寄4-11

[†]Corresponding address: makoto_k@rdc.pref.akita.jp

^{**}日本工機株式会社 研究開発部 〒961-8686 福島県西白河郡西郷村長坂字土生2-1

^{***}秋田大学 工学資源学部 〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町1-1

2008年1月16日 受付 2008年6月19日 受理

要旨

打揚煙火の安全性向上として、上空での開発(爆発)により細かな破片となる事で、破片の衝突による危害に対する安全性の高い生分解性樹脂製玉皮を開発した。

開発時の破片を小さくするには、ベースとなる生分解性樹脂に、相溶性の無い糊等の粉末成分を添加することが有効であることを見出した。

水溶性の糊による接着性及び紙テープ巻きつけ時の接着性の向上には、ベースとなる生分解性樹脂に、水溶性のポリビニルアルコールの添加が有効であることを見出した。

引張強さ試験や衝撃強さ試験により、玉皮の強度設計方法に関する知見も得て、2.5号から10号と幅広いサイズの菊型煙火玉において、開発時に細かな破片となる生分解性樹脂製の玉皮が得られた。

更に、菊煙火だけでなく三段雷や五段雷などの信号雷への応用も実施した。

1. 緒言

日本における打揚煙火の歴史は古く、江戸時代の隅田川の打揚煙火がそのルーツといわれている。基本的な打揚煙火は、玉皮と呼ばれる球状の容器の中に割り火薬と星を詰め込み、火薬によって上空に打ち揚げ、所定の高度で破裂させる、星は光りながら空中に広がり視覚的な効果を生むものである¹⁾。

初期の打揚煙火の玉皮は短冊状の和紙を糊で何層にも張り重ねたものであったが、近年は半割りの煙火玉を2つ合わせる製造方法の普及と共に、大量生産が可能なプレスしたクラフト紙製の玉皮が使用されるようになった²⁾。

非常に残念なことであるが、打揚煙火に起因する事故が繰り返されている³⁾。

事故は大きく分けて「筒はね」、「過早発」、「黒玉」に分類される。また、人的被害の要因としては、大きな運動エネルギーを有する「飛散物の直撃」が主であり、「筒はねによる打ち上げ筒の破片」、「筒から打ち出された煙火玉の直撃」、「飛散する玉皮の破片の直撃」、「飛散する星の直撃」等に分けられる。また、大型の打揚煙火では「強い爆風」に起因する被害も報告されている²⁾。

万一の事故の事を想定した場合、煙火玉から周囲に飛散する破片は出来るだけ小さいことが望ましい。これは、破

片が小さいほど同一初速で飛散しても運動エネルギーが小さく、小さい破片であるほど空気抵抗の影響により飛翔速度の減衰も大きいためである。同様に煙火玉から周囲に伝播する爆風も出来るだけ小さな圧力波であることが望ましい^{4), 5)}。

一般に花火大会では、多数の打揚煙火を消費する。そのため、地上に落下する玉皮の破片の量もかなり上る。環境へ影響を及ぼさないように、花火大会の終了後には多くの費用や人員を投じて回収されている。ところが、花火大会の実施される場所はさまざまであり、全ての破片の回収が容易であるとは限らない。そこで、玉皮の成分として生分解性樹脂を用いることで、地上に落下した玉皮の破片が全て回収できなかったとしても、容易に自然界で分解される、究極的には玉皮の破片を回収しなくても済む様な生分解性樹脂製玉皮の開発を目的とした。

我々は、高速度カメラの感度特性を改良し、試作した打揚煙火の開発時の挙動を撮影し光学的な観測を行うと共に、アルミ板(証拠板)に対する打痕から飛翔時の運動エネルギーを検証しながら、玉皮の樹脂の厚みや組成の検討を行い、生分解性樹脂マトリックスに樹脂相溶性の無い粉末を添加することで、開発時に非常に小さな破片に細分化する玉皮用の生分解性樹脂組成物の開発を実施し、各種学会

にて報告している^{6)~9)}。また、破片の一般土壌中での分解特性の試験を行っている。

本報告では一連の研究の第1報として、生分解性樹脂製玉皮の開発について、組成の検討と成分の調整、そして、菊煙火としての性能評価結果を報告する。更に、信号雷への応用についても報告する。

2. 打揚煙火用の玉皮開発に要求される性能理論

打揚煙火の玉皮用組成物には、①吸湿・変質せずに長期保管が可能である。②内部の星や割り葉などの火薬類との接触によりにそれ自身が変質しない、同時に内部の火薬を変質させない。③火薬類との接触や作業時に静電気を帯びず安全である。④煙火玉としての製造時には水溶性の糊等による接着・紙テープ巻き付けが容易である。⑤親導の取り付けが確実に筒はねを誘発する親導取り付け部の隙間を生じない。等々の打揚煙火玉に仕上げる上での良好な加工性が要求される。

完成した打揚煙火玉は、打ち揚げ筒を用いて“揚げ葉”(“上げ葉”とも表記する、打ち揚げ筒により煙火玉を打ち出すための火薬)によって打ち揚げられる。打ち揚げ時に煙火玉が受ける発射圧力は、揚げ葉の爆発的な燃焼による非常に高圧である。同時に打ち揚げ時に煙火玉が受ける発射衝撃は、非常に高速で強力な衝撃現象であるが、玉皮はこの圧力と衝撃の両者に耐える必要がある。

更に、上空での煙火玉の開発(爆発)時には星の広がりや妨げないように、内部の“割り火薬”の爆発的な燃焼による非常に高速な破壊現象により、玉皮は瞬時に破片化する必要がある。

これらの火薬の爆発的な燃焼による高速衝撃現象は、通常の引張試験機や、衝撃材料試験機による引張強さ、衝撃強さなどの基礎物性だけでは、玉皮としての設計や解析が困難な領域である。

打揚煙火に広く用いられているプレス等により製造した半球形の紙製玉皮は、引張強さや圧縮強度を基にした設計により作られているとは言いがたく、多くの経験から紙の種類や厚み、製造方法が決められているのが現状である。

そこで、本研究では、安全に留意しながら、各種条件で小型の打揚煙火を製造し、打ち揚げ試験により開発時の状況を確認しながら、より良い玉皮組成物についての知見を得るための検討を行った。

3. 実験

実験は、実際に花火大会等で多数打ち揚げられている打揚煙火の中で最も小さなサイズである直径70 mm、即ち一般に「2.5号」と呼ばれるサイズでの生分解性樹脂製玉皮の検討を行い、その結果を元に通称尺玉と呼ばれる大きなサイズまで安全性を確認しながら製造検討を進めた。更に、轟音を発する火薬を使用する多段信号雷への応用を行った。

打揚煙火は通常は上空へ打ち揚げられ、煙火玉のサイズが大きいくほど上空の高い位置で開発する。数十から数百メートルの上空で飛散し広範囲に降下してくる破片を回収しての評価や、爆風の強さなどの評価は困難である。そこで、十分な広さの爆発試験場(秋田県大仙市神宮寺)に遠隔操作の

点火装置と観測機器を設置し、地上で開発させることで破片の回収し評価を実施した。

この地上での開発試験では、アルミ板による飛散物のエネルギー評価、ピエゾ式圧力センサーによる爆風の測定、高速VTRによる開発時の破片と星の飛散挙動なども各サイズ測定しているが、その結果については続報で詳しく報告する。また、玉皮の通常土壌における生分解挙動についても続報で詳しく報告する。

3.1 生分解性樹脂製玉皮の開発

生分解性樹脂として非常に多くの種類の樹脂が市販されている。その中から適当な組成物を選ぶには、打揚煙火の製造・保管・消費形態を考慮する必要があると考えられる。

玉皮として成形してから煙火玉の製造に至るまでの期間は、汎用のビニール袋に入れて段ボール箱等の内部に収納して一般的な倉庫での保管。煙火玉に製造された後は、その種類ごとにダンボール箱等の内部に収納して煙火用の火薬庫での保管となる。

そこで本研究における生分解性樹脂性玉皮の製作は、①特に厳重な密閉・湿度の遮断を行わなくとも保存安定性が良く、星や割り葉に対して安全な生分解性樹脂組成の検討。②紙製玉皮を基準に2.5号サイズでの試験製作。③打ち揚げによる性能評価。④組成改良による玉皮性能の向上。⑤各サイズでの玉皮製作と打ち揚げによる性能評価。以上の5段階に分けて実施した。

3.1.1 生分解樹脂組成の検討

優れた生分解性樹脂組成の選定のため、通常の保管条件において吸湿変形せず、静電気も極めて帯びにくく、黒色火薬や過塩素酸塩を主とする火薬と接触しても反応を生じない特性を有する生分解性樹脂を調査した。

吸湿や変質に対する保存安定性は、各原材料樹脂メーカーの性能緒言を確認した。

メーカーの性能緒言にはデータが無い、星火薬や割り葉との接触による静電気の発生などの危険の有無については、板状の樹脂成形片と少量の粒状黒色火薬(日本化薬製)及び少量の過塩素酸カリウムを主とする割り葉¹⁰⁾との接触により発生する静電気を、静電気測定器(SIMCO製、FMX-003型)により測定し評価を行った。

黒色火薬も割り葉も複数の成分からなる混合火薬類である。そのため、少量の粉末状の過塩素酸カリウム(KClO₄、和光純薬製、特級、純度98%以上)及び過塩素酸アンモニウム(NH₄ClO₄、和光純薬製、特級、純度98%以上)でも同様の測定による評価を行った。尚、過塩素酸アンモニウムも試験に用いたのは、過塩素酸アンモニウムは固体ロケット用燃料に用いられており、安全性に対する情報も多く、将来的には煙火用の火薬にも使用されるようになるかもしれない事を考慮したものである。

3.1.2 2.5号サイズでの試験製作

紙製玉皮の素材としての紙の引張強さは、紙の繊維の方向にもよるが5~20 MPa程度であるといわれている。

選定した2種類の生分解性樹脂を用いて肉厚が4 mmの

JIS 1号ダンベル形試験片を射出成形で作製し、万能材料試験機((株)島津製作所製, AG-G50kN)で引張試験, 及びJISタイプ1ノッチ付き試験片を射出成形で作製し、シャルピー衝撃試験機((株)上島製作所製, UFIMPACT TESTER)でシャルピー衝撃試験を行い、少なくとも紙と同等以上の強度を有しているかということについて評価した。

玉皮の外径は、打ち揚げ筒のサイズにより決定されるので、紙製玉皮と同じにする必要がある。選定した2種類の生分解性樹脂とも、その密度は紙製玉皮よりも大きく、同一寸法では重くなる。そこで、初期試験として2.5号サイズの半球状のプレスした紙製玉皮を基準に、外径、厚みとも一般的な紙製玉皮と同じ外径70 mm×厚み2.2 mmとする条件と外径は同一で厚みを70%である1.5 mmとした条件の2水準で、生分解樹脂製玉皮を製造した。

煙火玉としての加工性については、試験片の水溶性糊による接着性と紙テープの接着性について検討を行った。

3.1.3 打ち揚げによる性能評価

打揚煙火としての性能評価には、一般的な紙製玉皮を用いた場合と同じ火薬諸元でFig.1に示すような、星が1重の球形に広がる標準的な菊煙火玉の製造を行い、実際に夜間上空へ試験打ち揚げを行い、視覚的観察による評価を実施した。火薬の組成は一般的な組成である。割薬は過塩素酸カリウムを主成分とし可燃剤を加えた組成物(酸化剤:過塩素酸カリウム 80%, 可燃剤:木炭 20%)を7.0 g使用し、星火薬は黒色火薬を主成分とし炎色剤を加えた組成物を40.0 g使用した。

上空に打ち上げての評価は、視覚による評価に頼る事になるため、ランダムに各条件で試作した煙火玉を打ち上げることで主観が入らないようにした上で、3人の煙火業界の長期経験者による評価を受けた。

3.1.4 組成改良による玉皮性能の向上

前項3.1.3における試験打ち揚げ結果をもとに、生分解性樹脂に粉殻粉末を添加すると共に、非相溶性ではあるが異種の生分解性樹脂であり水溶性のポリビニルアルコール(Polyvinyl alcohol以下, PVAと省略する)系の生分解性樹脂を混合し、樹脂マトリックスがマクロレベルで不均質になるようにし、上空での開発時に延性破壊から脆性破壊するように強度特性の調整を行い、打揚煙火としての星の広がり改善を試みた。

このPVA系の生分解性樹脂の添加は、コハク酸系生分解

性樹脂の表面構造をより親水的にし、水溶性糊による紙テープの接着性の向上も同時に期待できる。

粉殻粉末の添加量は、混合した生分解性樹脂に対して重量比で20%, 30%, 50%の3水準とした。

3.1.5 各サイズでの玉皮製作と打ち揚げによる性能評価

前項3.1.4における組成改良の結果を元に、より大きなサイズの打揚煙火の玉皮を試作する次のステップの試験では、実験結果のTable 4のコハク酸系の樹脂を主成分とし植物由来の粉末を加えたC-1' 組成をType A, デンプン系の樹脂を主成分とし植物由来の粉末を加えたC-2' 組成をType Bとし、この2種類に候補組成を絞り込んだ。

打揚煙火では尺貫法による“寸”呼称が現在も使用されており、Table 5のSample1~7が、“寸”であらわした外径を基準に2.5号, 3号, 4号, 5号, 7号, 8号, 10号に相当する。10号すなわち10寸が通称尺玉である。また、海外ではインチに近似した値での呼称が使用されており、同様に3インチ, 4インチ, 5インチ, 6インチ, 8インチ, 10インチ, 12インチに相当する。これらはあくまで呼称であり厳密な寸法を示すものではない。

3号から10号までの各種サイズの生分解性樹脂製玉皮を製作し、菊煙火を製作して打ち揚げ、星の広がり状況の観察及び破片の回収を実施した。

3.2 信号雷への応用

信号雷は菊煙火とは異なる構造をしている。信号雷は轟音を轟かせる為に反応速度が高い火薬を内包した雷包を複数個内蔵する構造である。菊煙火用と同様に生分解性樹脂製玉皮を用いて信号雷が製造できることを確認するために、

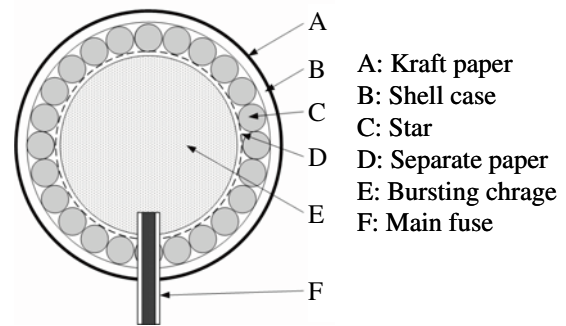


Fig. 1 Cross section schema of chrysanthemum firework aerial shell.

Table 1 Characteristics of report shell and small shell for banger made of biodegradable plastics or paper.

Report shell type	Biodegradable plastics (Type A and B) made small shell for banger			Paper made small shell for banger			Banger composition weight (g)
	Outside diameter (mm)	Thickness (mm)	Weight (g)	Outside diameter (mm)	Thickness (mm)	Weight (g)	
Three stage report	35	2.0	8.0	35	1.5	7.0	15.0
Five stage report	33	1.8	6.0	33	1.3	5.0	10.0

Table 2 Relationship between composition of biodegradable plastics and manufacturing results.

Composition of Biodegradable plastics	Injection molding	Bonding by water-soluble glue	Bonding by paper tape with water-soluble glue
Succinic acid base biodegradable plastic*	Good	Poor	Poor
Starch base biodegradable plastic**	Good	Good	Good
Ref. paper made	—	Good	Good

*Succinic acid base biodegradable plastic : Bionolle #1030 (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.)

**Starch base biodegradable plastic : Cornpol M2 (Nihon Cornstarch corporation.)

3号サイズの三段及び五段の多段信号雷を試作し、打ち揚げ試験を実施した。

多段雷とするための内包用小型玉皮の緒言を Table 1 に示す。

生分解性樹脂 Type A, Type B 内包用玉皮を射出成形で製造し、3号サイズの生分解性樹脂 Type A, 及び Type B 製の玉皮に込め、打ち揚げ試験を実施した。雷薬の組成は、酸化剤(過塩素酸カリウム) 60%, アルミニウム 25%, 可燃剤(木炭) 15% の一般的な組成である¹⁰⁾。

割薬は過塩素酸カリウムを主成分とし可燃剤を加えた組成物(酸化剤:過塩素酸カリウム 80%, 可燃剤:木炭 20%)を三段雷、五段雷とも 5 g 使用した。

4. 実験結果及び考察

4.1 生分解性樹脂性玉皮の開発

樹脂製の玉皮の成形方法には、プレス成形、ブロー成形、射出成形などが考えられる。これら各種の成形方法の中で、出来上がる玉皮の寸法精度、均一性、製造コストを考えると、直径が約 300 mm 即ち 10号サイズ程度までであれば、射出成形が最も良いと考えられる¹¹⁾。

そこで、玉皮のサイズは 10号まで、製造方法は射出成形と決定し、生分解性樹脂組成物の候補選定を行った。

直径が約 600 mm にもなる 20号サイズ(2尺玉)以上のサイズにおいては、射出成形機があまりに大型に、金型も高価になるので、ブロー成形など他の方法を検討中である。

4.1.1 玉皮用生分解性樹脂組成の検討結果

熱可塑性で射出成形の可能な各種メーカーの生分解性樹脂データを比較し、比較的高い強度が求められる用途に使用されるコハク酸系の生分解性樹脂: ビオノーレ #1030 (昭和高分子(株))と、汎用的な用途に使用されるデンプン系の生分解性樹脂: コンポール M2 (日本コーンスターチ(株))を仮に選定した。

2種類の樹脂の試験片を射出成形により作り、黒色火薬、過塩素酸カリウムを主とする割薬及び過塩素酸アンモニウムとの1回の摩擦接触の結果、静電気測定器の測定限界以下であり安全であった。更に50回の連続繰り返し摩擦接触を行っても静電気は測定下限以下であり安全であった。

比較サンプルとして紙製玉皮より試験片を切り出し、同様の接触試験を行ったが、1回接触、50回接触とも静電気は測定下限以下と同等であった。

火薬及びその原料との接触安全が確認されたので、基本となる候補組成はこの2種類の生分解性樹脂に決定した。



Fig. 2 Shell case made by biodegradable plastic.

4.1.2 2.5号サイズでの試験製作

射出成形用の金型を製作し、標準的な温度・圧力(ノズル温度 210 °C, 射出速度 50 mm / sec, 保持圧力 70 MPa, 保持時間 15 sec, 金型温度 40 °C, 日精樹脂工業株式会社製 FXN110型射出成形機)にて 2.5号サイズの玉皮を製作した。

これまでの打揚煙火は、一般的にプレス成形した厚紙製の玉皮を、水溶性の糊を用いてテープ状のクラフト紙を複数回巻き付ける工程を用いて製造されている。

生分解性樹脂製の玉皮も、従来と同じ方法の工程で製造可能であるほうが、多くの煙火工場での受け入れが容易と考え、デンプンを主成分とする水溶性の糊を用いての紙テープの巻き付け性を確認した。

更に、紙テープの巻きつけ数を少なくすることで、製造の手間を減らすため、玉皮の接合部分を水溶性の糊で接着することについて検討を行った。

2.5号サイズ煙火玉の製造の結果、デンプン系の生分解性樹脂性の玉皮は水溶性の糊との接着性が良かった。接着後の紙テープを巻き付ける加工性も良好であった。

コハク酸系の生分解性樹脂は水溶性の糊との接着性がやや悪く、紙テープを巻き付ける加工性もやや劣った。

Fig. 2 に射出成形した玉皮の写真を、Table 2 に製造結果の一覧を示す。

Table 3 に衝撃強さ、引張強さの試験結果と次項の打ち揚げ試験結果を合わせて示す。両方の生分解性樹脂は紙よりも強度が高かった。コハク酸系の生分解性樹脂は、衝撃強さ、引張強さの両方ともデンプン系の生分解性樹脂より高かった。紙製玉皮の場合、一旦半球形にプレス成形した紙から試験片を切り出すと、曲面を平面にする際に亀裂が生じ引張強さ試験が出来なかった、そのため平面にプレスした同等の紙片より試験片を切り出して試験した。紙の強度は元となる繊維の配列方向の影響を強く受けた。原料となる木材繊維の引張強さは 20~70 MPa 程度¹²⁾であることから妥当な値と考えられる。

Table 3 Relationship between composition of biodegradable plastics, physical property and results of launch test.

Case	Composition of biodegradable plastics	Thickness (mm)	Density (g cm ⁻³)	Impact strength (kJ m ⁻²)	Tensile strength (MPa)	The visual evaluation result	Form of the collection fragment
C-1	Succinic acid base biodegradable plasti	2.2	1.27	4.50	36.6	Badextent	Half spheres. See Fig.3
C-2		1.5		3.07		Poor extent	Divide to several pieces. See Fig.4
C-3	Starch base biodegradable plastic	2.2	1.33	1.96	28.6	Poor extent	Half spheres
C-4		1.5		1.34		Poor extent	Divide to several pieces
Ref.	Paper made	2.2	0.9	1*	5~20*	Extent of the ellipse	Divide to several pieces with crack. See Fig. 5

* Parallel with fiber 5 to 10 MPa, Cross at right angles with fiber 8 to 20 MPa.



Fig. 3 Collected shell case of case C-1 in Table 3.

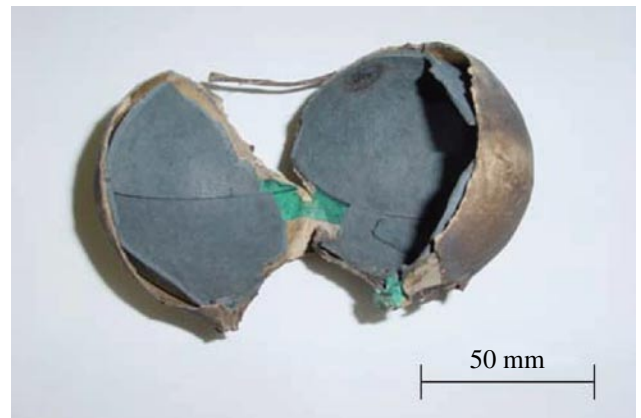


Fig. 4 Collected shell case of case C-2 in Table 3.

4.1.3 打ち揚げによる性能評価結果

打ち揚げ試験の結果、打ち揚げ時の揚葉の燃焼圧力、発射衝撃による筒はねや、変形による上昇不良は両樹脂とも無かったが、上空での開発は両樹脂ともいびつな星の広がりとなり、打揚煙火としての評価は劣るものであった。

Table 3に回収した玉皮破片の形状を示す。Fig. 3に地上落下したものを回収したCase C-1コハク酸系の生分解性樹脂製玉皮の写真を示す。ほぼ半球形のままの形状である。これは、割り火薬の燃焼圧力による破壊力に比べ、玉皮の破壊強度が高いためと考えられる。Fig. 4にCase C-2厚みを70%と薄くした場合の回収した玉皮破片の写真を示す。樹脂の色が異なるのは、製造時に添加した着色剤のためである。数個に割れ、破片化はしているが、いびつな星の広がり紙製玉皮よりも劣るものであった。これは紙製玉皮に比べ、開発に対する破壊強度が厚みを70%と薄くしてもまだまだ高いためであると考えられる。

4.1.4 組成改良による玉皮性能の向上試験結果

初級粉末の添加量が20%の場合は射出成形用ペレットの製造、射出成形性も良好であった。

添加量が30%の場合は、射出成形用ペレットの製造、射出成形性は良好であるが、煙火玉の製造時に一部に割れが発生したため、打ち揚げ時の衝撃には耐えられないと考えられ、安全のため打ち揚げ試験中止した。

添加量が50%の場合は、射出成形用ペレットの製造は可

能だが、射出成形しても取り扱い中の僅かな衝撃で割れが生じて使用に耐えられる強度ではなかった。

初級粉末の添加は20%が最良であり、他は実用にならなかった。

初級粉末を20%添加した後、更にPVA系の生分解性樹脂を混合した生分解性樹脂製玉皮は、射出成形用ペレットの加工性、射出成形性も良く、コハク酸系の生分解性樹脂では欠点であった水溶性の糊との接着性も改善された。

Table 4に、使用した生分解性樹脂の種類と密度、衝撃強さと菊煙火の視覚的評価結果の一覧を示す。打ち揚げ試験の結果、菊煙火としての星の広がり改善され、非常に綺麗な星の広がりとなる玉皮が得られた。

Fig. 5に引張荷重と衝撃荷重をプロットしたものを示す。引張荷重と衝撃荷重は、引張強さ、衝撃強さと2.5号から10号までの球状の玉皮断面積から求め、各混合材料における玉皮サイズ毎の強度バランスを評価した。生分解性樹脂Type A、Type Bは、破片が細分化し、打揚煙火としての視覚的評価も良好であり、また強度バランスは引張荷重が高く衝撃荷重が小さい傾向にあり、非常に近似した強度バランスを示すことが認められた。Case C-1、C-3は、視覚的評価が劣っており引張荷重が小さく衝撃荷重が大きくなる傾向があることが認められた。玉皮の材料混合と形状の設計にはこの引張強さと衝撃強さが重要なものと考えられ、生分解性樹脂Type A、Type Bの強度バランスから10号サイズより大きな玉皮の強度バランスも推測可能であると考えられる。

Table 4 Relationship between modified biodegradable plastics composition and results of launch test.

Case	Composition of shell case type Advanced biodegradable plastics	Density (g cm ⁻³)	Impact strength (kJ m ⁻²)	Tensile strength (MPa)	Results of launch test star extent pattern
C-1	Succinic acid base biodegradable plastic	1.27	3.07	36.6	Poor, distortion extent
C-1' Type A	Succinic acid base biodegradable plastic + PVA + chaff powder	1.32	1.39	38.1	Excellent, perfect round extent
C-3	Starch base biodegradable plastic	1.37	1.34	28.6	Poor, distortion extent
C-3' Type B	Starch base biodegradable plastic + PVA + chaff powder	1.33	1.53	42.8	Good, round extent
Ref.	Paper	0.9	1	5~20	Poor, distortion extent

Succinic acid base biodegradable plastic : Bionolle #1030 (SHOWA HIGHPOLYMER Co., LTD.)

Starch base biodegradable plastic : Cornpol M2 (Nihon Cornstarch corporation.)

PVA : Ecomaty AX-2000 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)

Chaff powder; (rice hulls powder) : Goldenpowder M120 (Nakanihonsansho Co., LTD.)

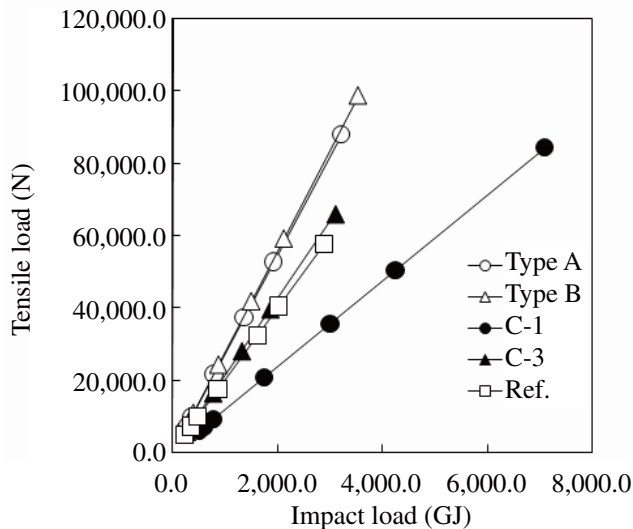


Fig. 5 Relationship between Tensile strength and Impact strength.

4.1.5 各種サイズでの玉皮の製作と打ち揚げによる性能評価結果

2.5号から10号までの各種サイズでの玉皮を製作し、菊煙火を製造して打ち揚げ試験を実施した。その緒言と割薬と星の性能緒言をTable 5に示す。その評価結果をTable 6に示す。

紙製玉皮の場合は、Sample1, 2, 3と小さなサイズの煙火玉の場合は、星の広がりになんしろ歪があり、見る方向によっては楕円形であるが、生分解性樹脂Type A, Type Bとも星の広がりになんしろ歪がなく、全てのサイズにおいて真球に近い非常に良い星の広がりであった。

2.5号の煙火玉の星の最大広がり大きさは、紙製玉皮の3号の最大広がり大きさに匹敵し、3号の煙火玉の星の最大広がり大きさは、紙製玉皮の4号の最大広がり大きさに匹敵する。4号の以上の煙火玉の星の最大広がり大きさは、玉皮組成による差異は認められなかった。

破片の回収結果は、紙製玉皮はサイズが大きくなると平均破片重量、最大破片重量とも大きくなるのに対し、生分解性樹脂Type A, Type B製玉皮は全てのサイズにおいて、平均破片重量が2 g以下、最大破片重量も15 g以下と細分化し安全であることが判明した。

また、回収した破片の通常土壌表面への放置結果からは、PVAを添加したことで、地表に落下すると土中の水分、火災防止用に散水された水分、夜露などの水分によって急速に軟化し、万一素足等で踏みつけても変形するだけで刺さる事は無いという特徴も有する事が判明した。

4.2 信号雷への応用結果

信号雷は、各種の打揚煙火の中でも、最も燃焼速度が速く轟音を発する火薬を使用するが、生分解性樹脂Type A, Type Bのいずれも問題なく信号雷を製造し打ち上げる事ができた。

5. 結論

本研究の結果以下の成果が得られた

- ① デンプン系やコハク酸系の生分解性樹脂にPVA系の生分解性樹脂を加えた樹脂をマトリックスとして、粉殻粉を混合することで、金型による射出成形加工が可能で、上空での開発時には破片が細分化する玉皮の開発に成功した。
- ② 生分解性樹脂としてデンプン系生分解性樹脂を用いると、水溶性の糊による紙テープの接着性が良い。コハク酸系生分解性樹脂を用いると、水溶性の糊による紙テープの接着性が劣るが、PVAなどの非相溶性の水溶性生分解性樹脂成分を添加する事で、接着性の改善が可能である。PVAの添加により地表に落下後も急速に軟化するなどの組成物の基本特性と改良方法に関する知見を得た。
- ③ 粉殻粉など、生分解性樹脂マトリックスとは相溶性が無いが、マトリックスとの接着性は良好な粉体成分の添加が、開発時の割薬の燃焼圧力によって細分化されやすい効果を生み、飛散する玉皮破片の細分化に有効である。

Table 5 Characteristics of aerial shell and shell case made of biodegradable plastics or paper.

Sample	Outside diameter (mm)	Biodegradable plastics		Paper		Bursting charge* Weight (g)	Star charge weight (g)	Diameter of a star (mm)
		Thickness (mm)	Weight (g)	Thickness (mm)	Weight (g)			
1	70	1.5	28.0	2.2	24.6	7.0	40.0	9.5
2	82	1.5	39.6	2.8	45.7	18.0	120.0	10.1
3	108	1.5	67.0	2.9	90.8	50.0	320.0	11.6
4	140	2.6	200.0	4.0	267.0	100.0	550.0	12.6
5	190	3.3	475.0	5.5	350.0	500.0	1,000.0	13.0
6	222	4.0	755.0	5.9	542.0	900.0	1,700.0	15.0
7	270	5.5	1,518.0	6.9	1,040.0	1,800.0	2,600.0	21.0

*Sample 1 to 4 : Chemical composition of Blasting charge : Oxidizing agents / Potassium perchlorate 80 w %, Combustion Agents / Charcoal 20 wt %

*Sample 5 to 7 : Chemical composition of Blasting charge : Oxidizing agents / Potassium perchlorate 75 w %, Combustion Agents / Charcoal 25 wt %

Table 6 Results of visual evaluate test by right launching test.

Sample	Composition of shell case								
	Visual	Biodegradable plastics (A) C-1' Type A in table 5		Visual	Biodegradable plastics (B) C-3' Type B in table 5		Visual	Paper	
		Fragments Average Weight (g)	Max Fragments Weight (g)		Fragments Average Weight (g)	Max Fragments Weight (g)		Fragments Average Weight (g)	Max Fragments Weight (g)
1	Good	0.20*	1.15*	Good	0.15	0.67	Bad extent	4.82**	11.1**
2	Good	0.19	0.52	Good	0.14	0.37	Bad extent	3.62	7.83
3	Good	0.43	1.34	Good	0.43	1.04	Poor extent	9.10	26.6
4	Good	0.44	2.58	Good	0.46	2.23	Good	8.60	34.8
5	Good	1.84	5.54	Good	1.34	6.53	Good	—	—
6	Good	1.15	4.99	Good	0.65	4.14	Good	—	—
7	Good	1.18	14.6	Good	2.39	11.4	Good	—	—

* See Fig.7

** See Fig.6



Fig. 6 Collected shell case of Paper in Table 6.

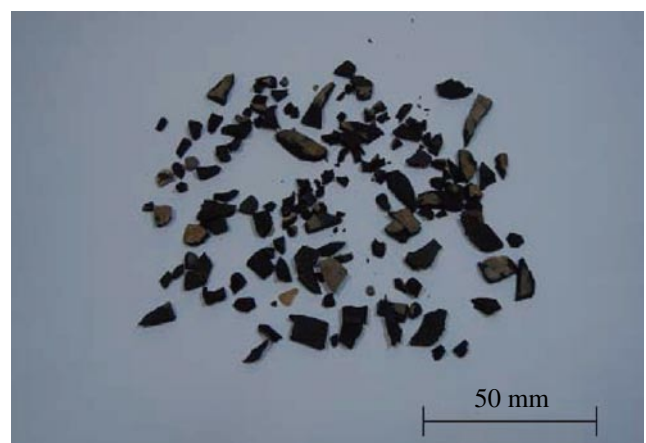


Fig. 7 Collected shell case of case C-1' Type A in Table 6.

- ④ 2.5号から10号のいずれのサイズの菊型打揚煙火においても、開発した生分解性樹脂製の玉皮の破片は、紙製の玉皮の破片に比べて非常に小さく、星の広がりも均一であることが判明した。
- ⑤ 最も燃焼速度が速く轟音を発する火薬を使用する、信号雷(3段雷及び5段雷)への応用も可能であった。

謝辞

生分解性樹脂性玉皮の開発に全面的なご協力を頂戴した株式会社セーコン 代表取締役 今 東久雄殿、打揚煙火の製造と打ち揚げ試験に全面的なご協力を頂戴した株式会社小松煙火工業 代表取締役 小松 忠信殿に感謝いたします。

【引用文献】

- 1) T. Shimizu, "Fireworks. The Art, Science and Technique", Maruzen, (1981).
- 2) T. Yoshida, and D. Tei, "Kayakugaku nyumon", Pureadesu syuppan, (2006).
- 3) Zenkoku kayakurui hoankyokai, "Hoankousyuuyou Text", Hoankanrigijutsu, (2006).
- 4) M. Matsuda, "Kayakurui no anzenkyori nituite (2)", Sangyokayakujihou, 16 (3), (1984).
- 5) Japan Expl. Soc., "Energetic Materials Handbook", Kyouritsusyuppan, (1999).
- 6) M. Kudo, S. Kamata, K. Murata, Y. Kato, T. Kon and T. Komatsu, International Symposium on Fireworks, 203 (2005).
- 7) K. Murata, Y. Kato, M. Kudo, S. Kamata, T. Kon and T. Komatsu, International Symposium on Fireworks, 257 (2005).
- 8) M. Kudo, S. Kamata, K. Murata, Y. Kato, T. Kon and T. Komatsu, ICMR, 491 (2005).
- 9) K. Murata, Y. Kato, M. Kudo, S. Kamata, T. Kon and T. Komatsu, ICMR, 495 (2005).
- 10) K. Murata, S. Hatanaka and Y. Kato, EUROPYRO, 478 (2003).
- 11) S. Yamaguchi, "Plastic no seikeikakou", Jikkyousyuppan, 106 (1984).
- 12) Kokuritsutenmondai, "Rikanenppyou Heisi19nen", Maruzen, (2007).

Developments of shell case for fire works aerial shell made by biodegradable plastic (I) – Study of biodegradable plastic compound for shells case –

Makoto Kudo^{*†} Kenji Murata^{**}, Satoru Kamata^{*}, and Fumio Hamada^{***}

Seeking to improve the safety of fireworks, we developed a new and high-safety aerial shell made of biodegradable plastic, which will be shattering into fragments when it explodes in midair. In order to regulate the size of fragments of the plastic at explosion, it was found that an addition of non-compatible powder, which was made from plant chaff, was effective. It was recognized that an addition of polyvinyl alcohol (PVA) was effective to increase adhesion of water-soluble glue. In this study, we found concerning the method of designing of the aerial shell for the safety fireworks by tensile strength test and impact test results, which would be broken into very fine fragments at explosion and could be used for a wide range of chrysanthemum-style fireworks ranging from 2.5 gou(70 mm) to 10 gou(270 mm) shells. In addition, it seems that those shells can be used for signal flares.

Keywords: Aerial shell, Biodegradable plastic, Shell case, Safety engineering

*Akita Prefectural R&D Center, 4-11 Sanuki Arayamachi Akita-City, Akita, 010-1623, JAPAN

†Corresponding address: makoto_k@rdc.pref.akita.jp

**Nippon Koki Co., Ltd., R&D division, 2-1 Dobu, Nagasaka, Nishigou-mura, Nishishirakawa-gun, Fukushima 961-8686, JAPAN

***Akita University, Department of Material-process & Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, 1-1 Tegatagakuen-cho Akita-City, Akita 010-8502, JAPAN