

線香花火 (特に長手牡丹) 用合成木炭の開発と その火花発現のメカニズムの解明

伊藤 秀明*

本研究は、花火の品質の均一化を図るとともに、火花現象の解明のために、合成木炭を調製した。この合成木炭を用いて長手牡丹 (東日本型線香花火) を作製し、その火花現象を考察した。

合成木炭は粉末セルロース、シロ糖 (非還元性液相炭化剤)、L-リンゴ酸を、それぞれ12:7:1の割合で混合したものを窒素気流中で、600~650℃で40分間、炭化処理して調製した (収炭率は約20%、炭の灰分は0.04wt%以下)。

合成木炭を用いた長手牡丹の和剤 (混合火薬) の最適配合比率は、この合成木炭12wt%、硝酸カリウム $46\text{wt}\%$ 、硫黄38wt%、油煙 (衝撃法、テレピン油由来) 4wt%で調合した。この和剤0.08gを薄い美濃半紙で固く巻いて長手牡丹を作製した。

このL-リンゴ酸系合成木炭で作った長手牡丹は良質で、市販の天然由来の木炭を使ったものと比較しても遜色なかった。また、火花の観察から、そのメカニズムは、合成木炭の炭素上にできたラクトン基が、熔融した多硫化カリウムを主成分とする火球の中で炭素ラジカルが生成し、これが酸化・還元反応を受けることにより火花現象を呈すると考えられる。

1. 緒言

線香花火には西日本の坪手型と東日本の長手型の二種があるが、ここでは長手型 (長手牡丹) に使われる木炭について、合成木炭で代用することの意義と方法、および火花発現の機構を考察する。

長手牡丹の火薬の成分は硝酸カリウム、硫黄、木炭、油煙であるが、著者は以前¹⁾に長手牡丹の松葉状火花の原因の主体は木炭であることを報告した。また、この中で火花の発生メカニズムについては、前報¹⁾で概略を報告した。しかし、この木炭は天然由来のため再現性に問題があることがわかった。すなわち、原材料である木材の種類、採取部位、灰分、副成分によって適否が決まると言ってもよい。

本研究は、このような花火の品質の均一化を図るとともに、火花現象の根本的解明をするために行った。その結果、合成木炭 (本論文では便宜上、この様に呼称する。) を調製することにより火花現象のメカニズムの解明ができたので報告する。また、この合成木炭

は比較的安価にできるので工夫次第で実用化も可能である。

2. 原理

2.1 線香花火の火花現象に関する既往の研究

線香花火に関する研究は対象が玩具のためか、また解析法が極めて少なく、自然科学的研究は件数が少ない。1927年、中谷ら²⁾は線香花火と鉄の火花との比較において火花現象は炭素が重要な役割を果たすことを示唆した。1957年には清水³⁾は線香花火の火球の主成分は多硫化カリウムであることを明らかにした。また、火花を出す和剤の最適配合条件を求めた。これらの研究成果と最新の炭素材料の知見^{4), 5), 6)}から、最近になって著者は線香花火の火花は木炭の固体物理的な反応が関与していると考えた。すなわち、黒鉛に至る前段階の木炭が熔融した多硫化カリウムの中ではカリウムイオンのインターカレーションにより層間が大きく拡張され、酸化され易くなると考えた¹⁾。しかし、まだこの仮説には火花の持つエネルギーについては疑問があった。

2.2 合成木炭について

既往の研究でも天然由来の木炭の中の副成分 (灰分など) が火花に与える影響については追究されていな

1996年8月2日受理

*東京大学理学部化学科

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-3812-2111 (内線 4606)

FAX 03-3815-8396

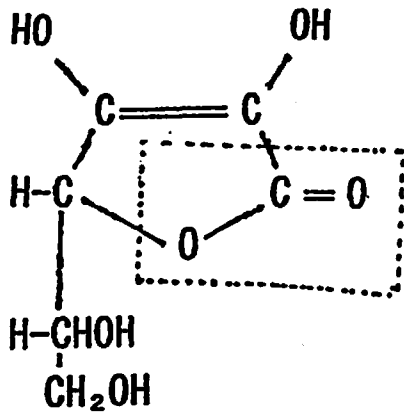


Fig. 1 Ascorbic acid

い。また、原木の中に1/3程度含まれるリグニンはセルロースやヘミセルロースに比べても分解し難いと言われている⁷⁾。

合成木炭の考えは、このような品質の均一化の要請だけではなく、木炭のいかなる化学構造が火花現象において原因となるのか追究する目的もあった。

最近の炭素科学の急速な進歩や著者が見出した以下の事実から、線香花火に使われる木炭の化学構造にはラクトン環の存在が推定された。すなわち、

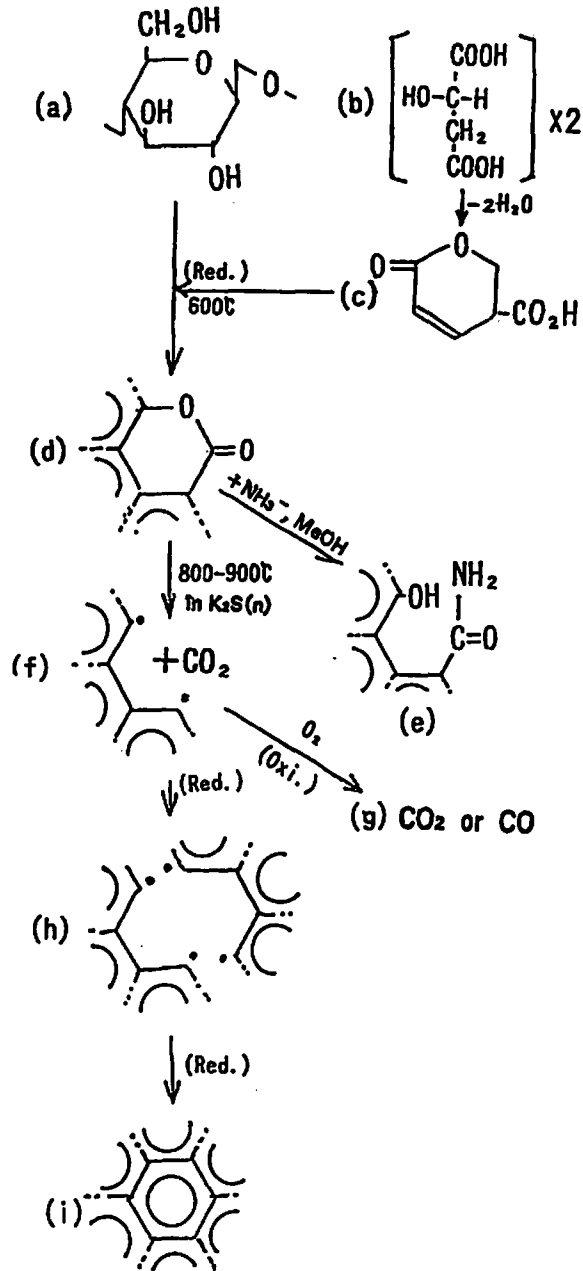
- (1) 熔融した硫化カリウムにアスコルビン酸 [Fig. 1] を加えると空气中で線香花火様の火花を放出することがある。
- (2) 線香花火をアンモニア蒸気中に長期間、放置すると火花を出す能力が極端に劣化すること。

などである。

また、1975年に宮崎⁷⁾は単体のセルロースやヘミセルロースの熱分解生成物から分解性のラクトン基を確認している [Fig. 2 (a) → (d)]。このことから還元的气氛中の炭化ではかなりのラクトン基が残留すると考えられる。

一般に、炭水化物は600℃以上で炭化するとき、セルロースなどの固相炭化材にショ糖などの、液相炭化剤が混在している場合、炭化初期の段階で、表面が速やかに黒鉛化して内部は還元的气氛中で炭化反応が進行すると考えられている⁵⁾。ここで、熱分解しにくいラクトン環を持つ適当な還元剤が存在すれば線香花火用の合成木炭を作ることができると考えた [Fig. 3]。

最初は試行錯誤の結果、セルロース-ショ糖 (非還元性液相炭化剤) 系でクマリン酸 (α -ピロン-5-カルボン酸) を考案した⁸⁾。すなわち、これらをそれぞれ12:7:1の割合で混合したものを600~650℃で炭化したものは線香花火用の木炭として代用できることがわかった。しかし、クマリン酸は価格が高いの



(a) Cellulose, (b) L-Malic acid, (c) Coumalic acid, (d) Lactone from on carbon, (e) Carbamoyl on carbon, (f) Radical on carbon, (i) growing to Graphite

Fig. 2 Carbonization model of carbohydrate samples and reactions of lactone form

で実用的ではなかった。

そこで、本論文ではクマリン酸の代用としてL-リンゴ酸を試みた。2分子のL-リンゴ酸は脱水縮合してクマリン酸 [Fig. 2 (b) → (c)] を生成する⁹⁾。各種の有機化合物の炭化物で線香花火を製作してみると、適当な還元性を持った原料で作ったものが良い結果を与えることがわかった。このことから木炭内部の還元的气氛がラクトン基の生成に重要な条件を与えることは明らかである。

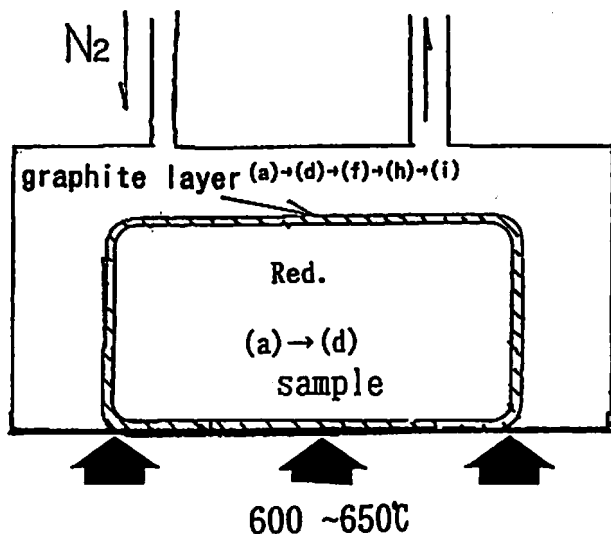


Fig. 3 Carbonization model of synthetic charcoal for Japanese sparkler composition

3. 実験

著者は前報⁸⁾でクマリン酸を用いた合成木炭を提案したが、ここではクマリン酸より実用的なリンゴ酸を中心に合成を試みた。

3.1 試料

合成木炭調製用の粉末セルロースは東洋濾紙(株)の濾紙粉末C(300メッシュ以上)を用いた。ショ糖、還元糖、L-リンゴ酸、D-リンゴ酸は市販の特級試薬を用いた。油煙はテレピン油を原料に衝撃法で調製したものをを用いた。

調製に際しては下記の組成の粉末セルロース、ショ糖およびL-リンゴ酸などを秤取し、ボールミルで粉碎・混合した。

粉末セルロース	60wt%
ショ糖	35wt%
L-リンゴ酸	5wt%

3.2 合成木炭の調製

混合粉末試料を上部解放式の金型に入れ、軽く圧縮した。これを常圧下、窒素気流中で、予め600~650℃に加熱した電気炉(原理はFig. 3)の中で40分間、炭化処理した。冷却は自然放冷とした。

対照試料として、同様の熱処理条件で、①セルロース粉末単独、②ショ糖単独で、それぞれの試料炭を調製した。

同様に、参考実験として、①L-リンゴ酸の代わりに、D-リンゴ酸を使った合成木炭を、また、②混合試料のショ糖の代わりに還元糖(本実験ではブドウ糖と果糖を用いた。)を使用した合成木炭も試みに調製した。

3.3 混合火薬(和剤)の調査

得られた合成木炭に硝酸カリウム、硫黄、油煙を加えて、以下の配合比で混合火薬(以下和剤と呼称する)を調合した。

硝酸カリウム	46wt%
硫黄	38wt%
合成木炭	12wt%
油煙(衝撃法, テレピン油由来)	4wt%

3.4 長手牡丹の作製

常法¹⁾により、和剤0.08g/1本を秤量し、長手牡丹を作製した。すなわち、端面燃焼させるために和紙で固く巻いて、薬包を形成した。和紙は書道用の美濃半紙(薄手、15mm幅、長さ約20cm、薬包の長さ約25mm)を一度純水で濡らして乾燥させたものを供した。

3.5 火花現象の観察

各試料炭で作製した長手牡丹の火球形成の具合および発生する火花を観察、比較をした。

火花の観察は気温25℃前後の無風状態のドラフト内で行った。肉眼でできないところは写真で行い、シャッター・スピード、2~1/30秒で撮影、時間の経過とともに火花の形状の推移を中心に観察を行った。肉眼では火球の落下し易さ、火花の勢い、大きさを中心に観察を行った。

また、火球から放出される火花になる前段階の粒子を発泡スチロール板に当て、これを純水で抽出したものを実体顕微鏡で観察した。

4. 結果および考察

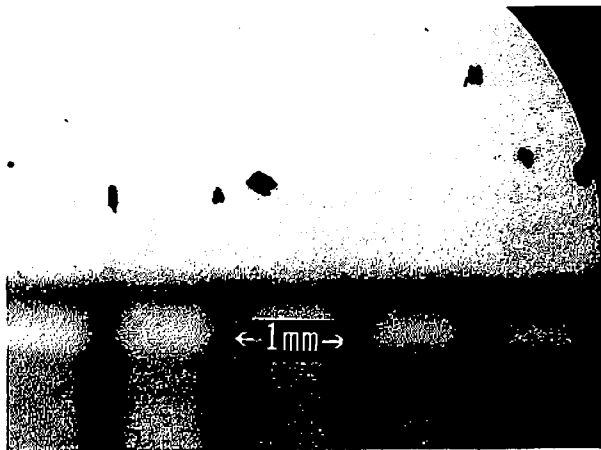
4.1 火花発現のメカニズムの概略

線香花火の火球の形成反応は前報¹⁾で詳述したが、木炭内部からの二酸化炭素の発生による火球密度の低下もあることを見逃していた。したがって、火球内部では炭素が酸化されるほどの酸素は吸収されないかも知れない¹⁰⁾。火球中で火花前駆体[Photo. 1]が速やかに成長することからもそのことがわかる。一方、ラクトン基を持つ炭素がアンモニアによってカルバモイル化されると、Fig. 2 [(d)→(e)]からもわかる通り、火花を発現しなくなるのは容易に理解できる。

火花発現のメカニズムについてはFig. 4に模式図を示した。合成木炭の炭素上にできたラクトン基は火球中で二酸化炭素を発生して炭素ラジカルとなる。油煙の存在もあるが火球の密度が軽減され、発熱に依る上昇気流によって熔融した多硫化カリウムは巻き上げられて火球を形成する。ラクトン基を持つ炭素は互いに集合し、結晶化が始まる。ここで、表面のラクトン基は二酸化炭素を放出した後は炭素ラジカルとなり、火球中(このとき火球温度は800~900℃である)で炭素ラジカル同士で急速に結合して、さらに大きな黒鉛層を形成する。黒鉛層内部では還元的雰囲気が強いため



(A)



(B)

Photo. 1 Optical micro photograph of precursors of the pine needles shaped sparks
(A) Collected precursors of sparks
(B) An essential precursor form

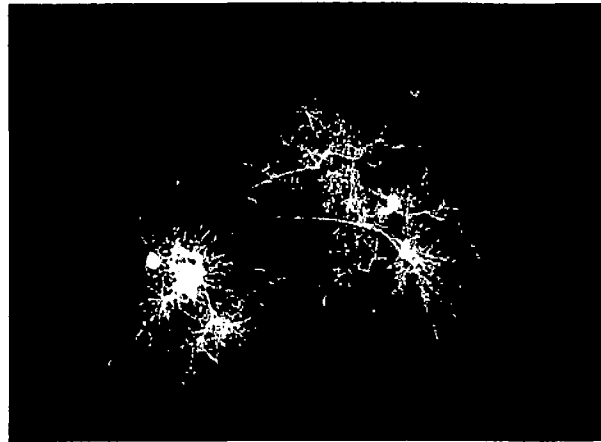


Photo. 2 The pine needles shaped sparks from a small fire ball of Japanese sparkler (synthetic charcoal was used)
F=3.5, shutter speed 1/8 sec.

に二酸化炭素を放出する時期が遅れる。次第に内部の炭酸ガスの発生が多くなり、そのガス圧で(このときカリウムはピストンの働きをする)火球から勢いよく飛び出すと考えられる(これが火花前駆体である)。飛び出した火花前駆体は空气中で爆発的に酸化を受けて前駆体の表面の黒鉛層の結合が酸化を受けて弱くなったところで四散する〔Fig. 4〕。

4.2 合成木炭を用いた長手牡丹の火花

合成木炭の原料に対する収率(収炭率)は約20%であった。なお、この合成木炭の灰分は0.04%以下であった(灰分が少ないためか、灰化し難かった)。これは天然由来の木炭の1/10~1/20である。

リンゴ酸系合成木炭で作った長手牡丹の火花

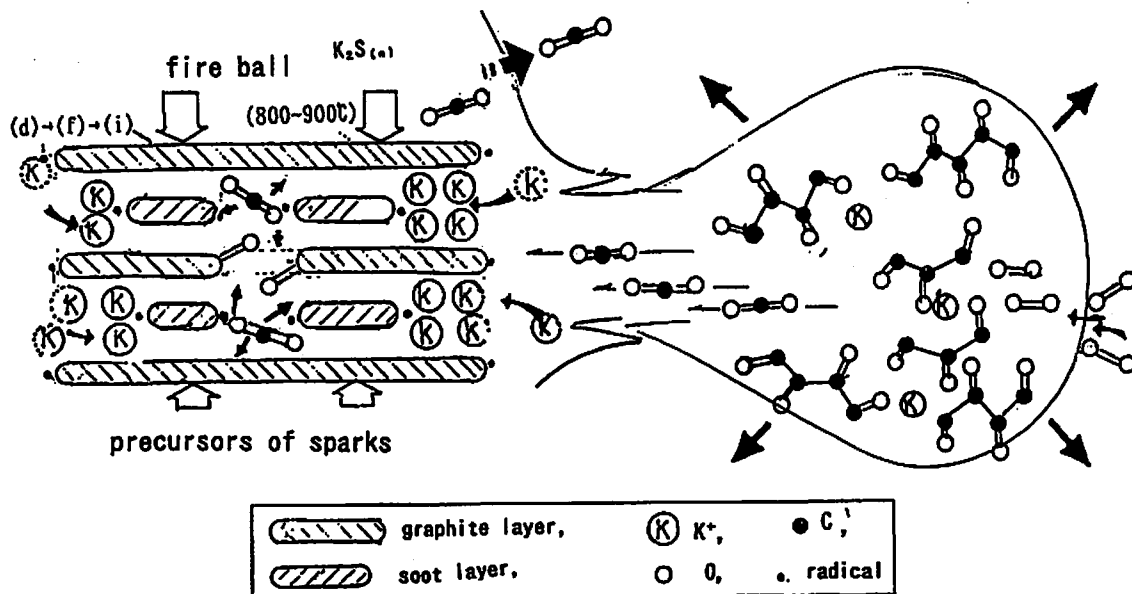


Fig. 4 Model of generation of sparks from fire bell

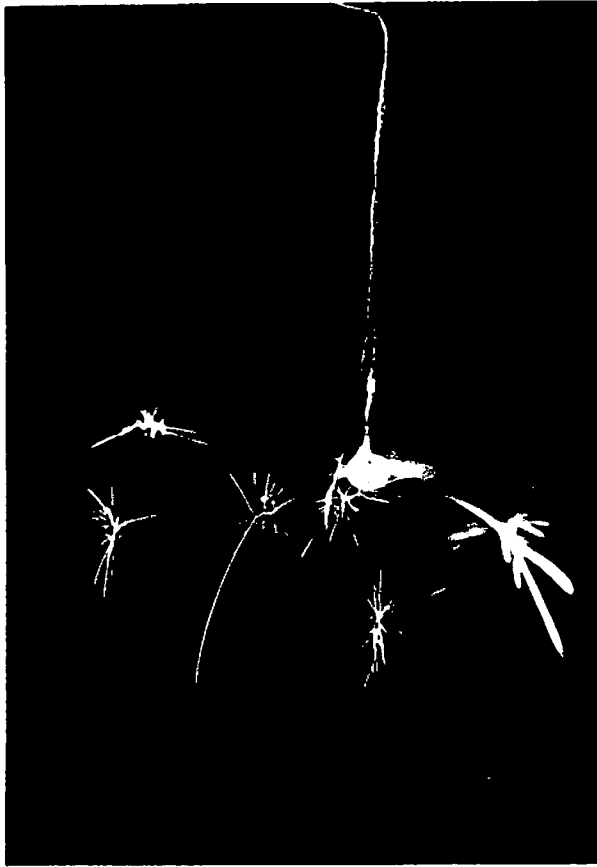


Photo. 3 The sparks of suger charcoal
F=3.5, shutter speed 1/4 sec.

(photo. 2) は市販のそれと比較しても遜色なく、品質も均一であったが、クマリン酸系の合成木炭と比べて、リンゴ酸系の合成木炭は長手牡丹を作った場合、やや火球形成が遅く、落下し易かった。しかし、このことは和剤の配合比を変えることによって品質の改善が可能である。

また、ショ糖の代わりに還元糖を用いた合成木炭でも同じ現象が見られた。

理由はよくわからないが、D-リンゴ酸で同様の合成木炭を調製した場合はL-型に比べ、やや火球が落下し易い傾向が見られた。さらに、和剤にショ糖などの液相炭化剤を微量加えると、松葉状火花が大きくなり、遠くまで飛ぶ現象が見られた。これは液相炭化剤が炭化するときに黒鉛層の成長を促進するためであろう。

因みに、対照実験のリンゴ酸を加えない非還元性糖類(ショ糖または、セルロース)のみで作った砂糖炭

やセルロース炭の場合、松葉状火花はほとんど発生せずにPhoto. 3のような火花が多い¹⁾。それに参考文献1)にも記載したが、硝酸カリウム、硫黄、油煙の三種混合系の和剤で作製した長手牡丹でも、同じ形の火花が見られる。これは黒鉛結晶内にラクトン基が少ないためと考えられる(替わりにキノン基や水酸基の存在が推測される⁴⁾)。

5. 結 言

本研究の最初の目的は教材の開発であった。したがって、実際に長手牡丹を製造するには和紙の種類、油煙の生成条件によっては火球が落下し易いこともある。その場合は和剤の配合比を変える必要がある。しかし、リンゴ酸系合成木炭で作った長手牡丹の火花は良質で、品質も均一なので、適宜改良すれば商品化も可能である。

また、この合成木炭の考えは線香花火だけでなく、最近の遷移金属化合物による炭酸ガスの固定化の研究¹¹⁾にも間接的にかかわるもので、この分野の発展も見逃せない。

謝 辞

本研究における各実験の追試に光塩女子学院の宮本正彦先生、神奈川県立大楠高校の横山一郎先生に御協力いただいた。また、東通企画(株)の酒巻正幸ディレクターには本研究のきっかけを与えていただいた。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 伊藤秀明, 化学と教育, 39, 682 (1991)
- 2) 中谷宇吉朗, 関口 譲, 理研彙報, 6, 1083 (1927)
- 3) 清水武夫, 工業火薬協会誌, 18, 359 (1957)
- 4) H. P. Boem., Adv.Catal., 16, 179 (1966)
- 5) F. Shafizadeh, Adv.Carbohyd.Chem., 23, 419 (1968)
- 6) M. S. Dresselhouse, G. Dresselhouse, Adv.Phys., 30, 139 (1981)
- 7) 宮崎鑑吾, 木材学会誌, 21, 305 (1975)
- 8) 伊藤秀明, 化学と教育, 44, 380 (1996)
- 9) W. T. Caldwell, F. T. Tyson, L. Lauer, J. Am. Chem. Soc., 66, 1479 (1944)
- 10) 米田昭二郎, 西田 隆, 北本正明, 化学と教育, 38, 97 (1990)
- 11) H. Hobe, D. Schaefer, G. Burkhart, J. Organomet. Chem., 228, C21 (1982)

The preparation of "synthetic charcoal" for Japanese sparkler (senkoh-hanabi) and the mechanism of generation of the sparks

by Hideaki ITOH*

It was found out in 1991 by the author that potassium atoms play a role of expanding graphite layers (graphite intercalation) in the fire ball of Japanese sparkler. and the graphite intercalation may explain the generation of pine needles shaped sparks. In this paper, Japanese sparkler "senkoh-hanabi" was prepared by using synthetic charcoal and its generation mechanism of the sparks was studied. Synthetic charcoal was prepared by carbonization of the following mixture: cellulose powder, 60wt%; succrose, 35wt% and L-malic acid, 5wt%. Carbonization was carried out by heating at 600~650°C for 40min. in an oxygen-free atmosphere.

The most effective composition of the sparkler was as follows: potassium nitrate, 46wt%; sulphur, 38wt%; synthetic charcoal, 12wt%; soot (impingement process, turpentine oil origin), 4wt%. Powder weight of one sparkler was 0.08 g, and this powder was wrapped in thin Japanese paper and tightly twisted by the conventional method. This sparkler composition shows good sparks as compared with a commercial excellent sparkler.

From the observation of sparking phenomena, it is concluded that sparks generation process of Japanese sparkler is oxidation-reduction reactions of lactone-forms on graphite.

(*Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)