

マッチの燃焼に関する研究

吉永俊一・小坪 彰・吉村淳一・松本 勝・永石俊幸

マッチの酸化剤 KClO_3 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ に S を添加して及ぼす影響を検討した。

S はこれらの酸化剤のすべてと反応する。その反応は S の酸化反応である。しかし KClO_3 と S の反応がもっとも激しい。よってこれら 4 成分混合系の反応は、 KClO_3 と S の反応が主反応である。反応式は $2\text{KClO}_3 + 3\text{S} \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{SO}_2$ で示される。この S 酸化反応について、 MnO_2 は抑制し、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ はあまり影響を与えない。この S の酸化反応に関与した残余の KClO_3 は、2 段の分解反応で KCl を生成する。

この KClO_3 の分層反応は、 MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 及び KClO_3 と S の反応で生成した KCl によって促進される。その効果は $\text{MnO}_2 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{KCl}$ の順である。

1. 緒言

マッチの頭薬は、酸化剤として塩素酸カリウム (KClO_3)、二酸化マンガン (MnO_2)、重クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 等を用い、さらに燃焼剤としてイオウ (S)、硫化アンチモン (Sb_2S_3)、パラフィン、摩擦剤としてガラス、鉱物の粉末が用いられている¹⁾。これらの混合剤の中で大部分を占める酸化剤の 3 成分 (KClO_3 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) に S を添加して、及ぼす影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 試料

KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , S の 4 試料は化学用特級試薬の粒度 200 メッシュ以下のものを使用した。またこれらの純度分析は JIS に従った。その結果、 KClO_3 96.3%²⁾, MnO_2 99.0%³⁾, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 99.5%⁴⁾, S 99.4%⁵⁾ であった。

2-2 示差熱分析, 熱重量分析

示差熱分析 (以下 DTA と略記する), 及び熱重量分析 (以下 TG と略記する) は島津製作所製 DTA, TG 同時記録装置 DT-2B 型を使用した。高温急速加熱の DTA は島津製作所 DT-10 型を使用した。

2-3 X 線分析

X 線分析装置は島津製作所製 VD-1 型を使用した。

2-4 化学分析

KClO_3 単独及び KClO_3 と他の酸化剤, S との混合系は、加熱により分解して KClO_4 , KClO_2 , KCl が生成されるので、つぎの分析法で定量した。

Cl^- イオン⁶⁾: チオシアン酸 (HSCN) の水銀溶液に溶解させた試料に硫酸鉄アンモニウム III [(NH_4) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] の飽和溶液を加え、460m μ の波長で吸光光度法により定量した。

ClO_2^- イオン⁷⁾: W. Bray の方法に従った。すなわち、調製したヨウ化カリウム (KI) 溶液と 20% 酢酸 (CH_3COOH) 溶液を同量混合して試料に投入し、遊離したヨウ素 (I_2) を澱粉溶液を指示薬として、N/100 チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液で滴定し定量した。

ClO_3^- イオン: JIS の過マンガン酸カリ (KMnO_4) 滴定法に従って定量した。

ClO_4^- イオン⁸⁾: Bowdenheimer, Weiler の方法に従った。すなわち、ピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、食塩 (NaCl) の両溶液を加えて、48 時間放置し、620 の波長で吸光光度法により定量した。

2-5 ガス発生量の測定

S 単位及び S と酸化剤との混合系の 2 成分, 3 成分, 4 成分は加熱により、ガス (SO_2 , SO_3 ガス) を発生するので、3% の過酸化水素 (H_2O_2) に吸収させ、 H_2SO_4 とし、指示薬にメチルレッド、メチレンブルーのエタノール溶液を用い、N/20 NaOH で滴定し、発生するガス量を連続的に測定した。

2-6 発火待ち時間の測定¹⁰⁾

昭和52年5月2日受理
九州産業大学・工学部・工業化学教室
〒813 福岡市東区松香台2丁目

S と酸化剤の種々の混合系の一定量の試料 60mg を発火待ち測定装置に落下させ、温度に対する発火待ち時間を測定した。

この発火待ち時間(秒)の逆数の対数と温度(°K)の逆数の直線の傾きから、発火待ちの活性化エネルギーを求め検討した。

3. 実験結果及び考察

3-1 KClO_3 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, S 単独の熱変化

各酸化剤と S の混合系の熱変化を明確にする目的で、まず KClO_3 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, S 単独の熱変化を検討した。

3-1-1 KClO_3 の熱変化

KClO_3 の熱変化に関する報告は多く見られる¹³⁾⁻¹⁵⁾。図 1(1)に KClO_3 の空気中昇温速度 10°C/min の DTA, TG を示す。

DTA においては、370°C 付近の吸熱ピークと 600°C, 620°C 付近に 2 つの発熱ピークが認められる。370°C 付近の吸熱ピークは、文献値と照合の結果¹⁴⁾, KClO_3 の融点である。

一方、TG においては、500°C 付近から減量が認められ、2 段の減量を示す。この減量は DTA の 600°C, 620°C 付近の 2 つの発熱ピークに相当し、700°C で約 40wt% の減量を示す。図 2(1) の X 線分析に

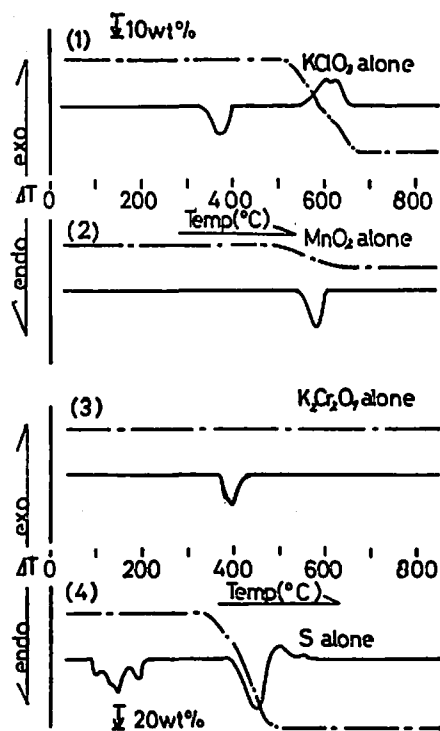


Fig. 1 DTA and TG Curves of KClO_3 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, and S.

おいては、常温では KClO_3 のピーク¹³⁾のみで、540°C から KClO_4 ¹⁶⁾, KClO_3 , KCl ¹⁷⁾のピークが認められ、700°C では KCl のピークのみとなる。以上の結果から、600°C 付近の発熱ピークは、融解した KClO_3 自体の分解であり、620°C の発熱ピークは、600°C の発熱ピークで生成した KClO_4 の分解である。反応式は、 $2\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$, $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$ の 2 段の反応で示される。

X 線分析は精度的にみて限界があると考えられるので、 KClO_3 について、試料 1gr を各温度で 15 分間加熱し化学分析を行った、その結果、350°C から 550°C の間で KClO_3 が認められた。生成量が少量で、また不安定のため X 線分析で認められないものと考えられる。この KClO_3 は $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ の反応式で KCl に変化する。以上の結果は、長田らの報告¹³⁾と一致した。

3-1-2 MnO_2 の熱変化

MnO_2 の空気中昇温速度 10°C/min の DTA, TG を図 1(2)に示す。

DTA においては、560°C 付近に吸熱ピークが認められる。一方、TG においては、350°C 付近から減量

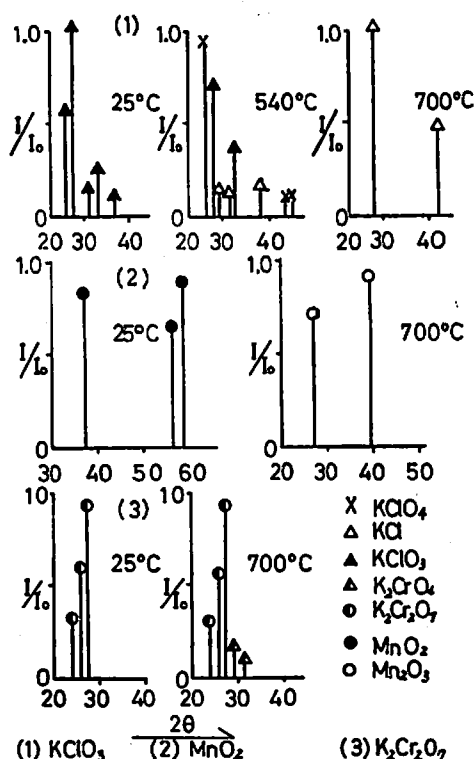


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of KClO_3 , MnO_2 , and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ at different temperatures.

が始まり、DTA の吸熱ピーク付近で急激になり、600°C で約 10wt% の減量を示す。

また図 2 (2) の X 線分析から、常温では MnO_2 のピーク¹⁸⁾のみであるが、加熱と同時にピークは認められなくなる。このことは $\beta MnO_2 \rightarrow \alpha MnO_2 \rightarrow \beta Mn_2O_3$ と変化する¹⁹⁾ため、無定形になるためと考えられる。続いて 350°C 付近から MnO_2 のピークが認められ、DTA の吸熱ピーク後の 700°C では、 Mn_2O_3 のピーク²⁰⁾が認められた。よって DTA の 560°C 付近の吸熱ピークは $2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 1/2O_2$ の反応式で示される。

3-1-3 $K_2Cr_2O_7$ の熱変化

$K_2Cr_2O_7$ の空气中昇温速度 10°C/min の DTA, TG を図 1 (3) に示す。

DTA においては、416°C に吸熱ピークが認められる。しかし、TG においては 800°C まで重量変化は認められない。文献と照合の結果²¹⁾、DTA の 416°C の吸熱ピークは $K_2Cr_2O_7$ の融点と考えられる。また図 2 (3) の X 線分析の結果から、常温では $K_2Cr_2O_7$ のピークが認められ²²⁾、560°C では小さい K_2CrO_4 のピーク²³⁾が認められるが、 Cr_2O_3 のピークは確認できなかった。

以上の結果から、 $K_2Cr_2O_7$ は 560°C 以上で次式の反応が起っていると考えられるが少量で、800°C まで比較的安定な物質であると考えられる。 $2K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2K_2CrCl_4 + Cr_2O_3 + 3/2O_2$ の反応式で示される。

3-1-4 S の熱変化

S の空气中昇温速度 10°C/min の DTA, TG を図 1 (4) に示す。

DTA においては、100, 130, 170 と 450°C 付近に吸熱ピークが認められる。文献と照合の結果²⁴⁾、100°C 付近の吸熱ピークは、 α から β イオウへの転移であり、130°C 付近の吸熱ピークは、 β から λ イオウに転移し液化するピークである。170°C 付近の吸熱ピークは、 λ から μ イオウへの転移であり、また 450°C 付近の吸熱ピークは生成した μ イオウの蒸発と考えられる。一方、TG においては 360°C 付近から減量を開始し、470°C 付近では完全に重量はなくなる。

3-2 $KClO_3$, MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$ に S を添加した混合系の熱変化

3-2-1 $KClO_3$ に S を添加した混合系の熱変化

$KClO_3$ に S を 1, 5wt% 添加した混合系の空气中昇温速度 10°C/min の DTA, TG を図 3 (1) に示す。

また 5wt% 添加した混合系の窒素雰囲気中の DTA, TG も併記した。

まず空気中の DTA においては、170°C 付近に急激な発熱ピークは S の添加量を増すことにより、大

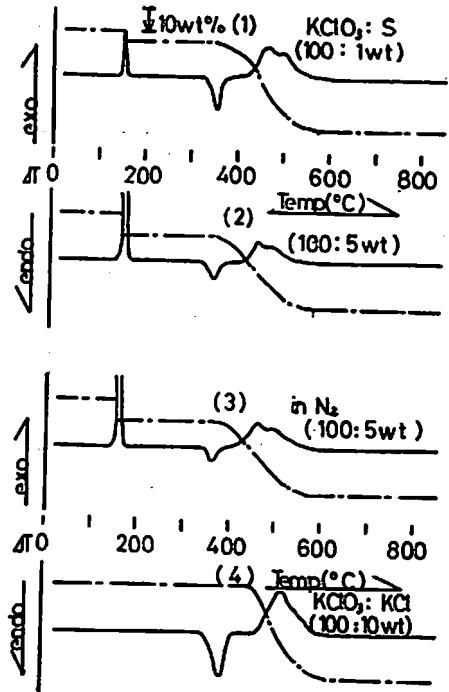


Fig. 3 DTA and TG Curves of various mixtures of $KClO_3$ with S or KCl

きく鋭くなり、反応が激しくなることを示している。

またこの発熱ピークは図 3 (2) に示す窒素雰囲気中の DTA でも認められ、ピーク大きさ、鋭さに変化がないことから、 $KClO_3$ 中の酸素が反応に関与しているものと考えられる。

以上の結果から、この発熱ピークは転移後の S の酸化反応で $S + O_2 \rightarrow SO_2$ (一部はさらに酸化された SO_3) の反応式で示される。

また TG においては、170°C 付近から急減が認められ、添加量の増加により減量も多くなっている。

ついで DTA の 370°C 付近の吸熱ピーク、430~555°C 間に発熱ピークが認められる。370°C 付近の吸熱ピークは、TG に減量が認められないところから、 $KClO_3$ と S の反応にあつた残余の未反応の $KClO_3$ の融解と考えられる。また 430~550°C 間の発熱ピークは、融解した $KClO_3$ の分解と考えられる。一方、TG においては 400°C 付近から急減している。

また DTA の 370°C 付近の吸熱ピーク、及び 430~550°C 間の発熱ピークは、S の添加量の増加によって小さくなっている。このことは S の添加の増加とともに、 $KClO_3$ と S の反応量が前述のように多くなり、残余の $KClO_3$ の量が減少するためだと考えられる。また $KClO_3$ の分解温度も $KClO_3$ 単独の場合

より、低温側に移動している。この原因を検討する目的で、つぎの試験をおこなった。次図4(1)のX線分析において、DTAの発熱ピーク後の200°Cに、KClの存在が認められることから、KClO₃とKClの混合系のDTA、TGを測定した。その結果を図3(4)に示す。

その結果、KClO₃の分解温度がKClO₃単独の場合に比較して、低温側に移動している。すなわち、KClO₃とSの反応により生成したKClが、未反応のKClO₃の分解を促進することが理解される。

反応を明確にする目的で、一例としてKClO₃にSを5wt%添加したものについて、X線分析をおこなった結果を図4(1)に示す。

測定は、常温、KClO₃とSの反応後の200°C、KClO₃融解の350°C、KClO₃の融解後の400°C、KClO₃の分解の発熱ピークの頂点500°C、KClO₃分解後の610°Cについて行った。常温で認められたSのピーク²⁹⁾も、200°Cにおいては認められず、KClのピークが認められた。350°C、400°CでKClのピークの生長が認められ、未反応のKClO₃のピークが認められる。500°CでKClO₃のピークの生成が認められ、未反応のKClO₃及びKClのピークも認められ

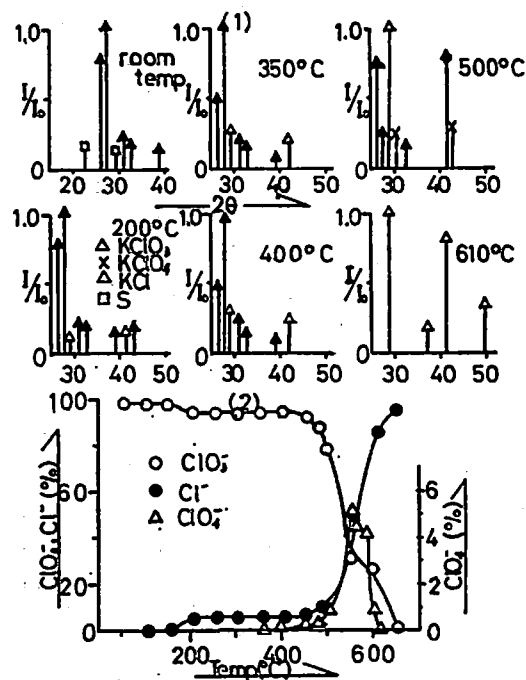


Fig. 4 (1) X-ray diffraction of various mixtures of KClO₃ and S (100:5wt) at different temperatures.
(2) Chemical analysis for ClO₃⁻, ClO₂⁻ and Cl⁻ (KClO₃:S=100:5wt)

る。610°CではKClのピークのみとなる。

つぎにX線分析では精度がある程度限定されるので、さらに反応を明確にする目的で、X線分析と同じ混合系について化学分析をおこなった。その結果を図4(2)に示す。

ClO₃⁻は170°C付近でわずかに減少し、400°C付近から急減し、650°C付近では完全に消滅している。一方、Cl⁻は150°C付近から徐々に現われ、ClO₃⁻の急減する450°C付近から急増している。またClO₂⁻は350°C付近から認められ、550°C付近で最大値5%を示し、620°Cでは完全に消滅している。

以上の結果から、KClO₃とSの反応はつぎのように示される。

SはKClO₃の一部と直接反応してSO₂ガスを発生する。反応式は2KClO₃+3S→2KCl+3SO₂……(1)で示される。そして残余の未反応のKClO₃は、KClO₃単独の熱変化と同様に、つぎの(2)、(3)の2段の反応で示される。2KClO₃→KClO₄+KCl+O₂……(2) KClO₄→KCl+2O₂……(3)ここで(1)式で生成したKClは、未反応のKClO₃の分解を促進する。

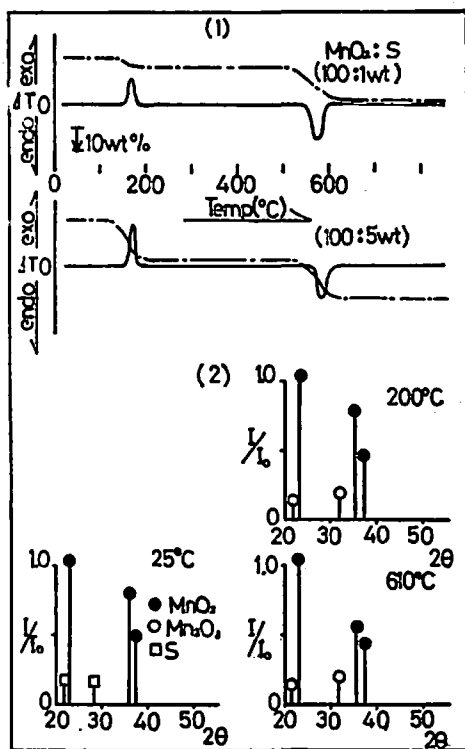


Fig. 5 (1) DTA and TG Curves of various mixtures of MnO₂ and S
(2) X-Ray diffraction patterns of mixture of MnO₂ and S (100:10wt) at various temperatures.

3-2-2 MnO₂ に S を添加した混合系の熱変化

MnO₂ に S を 1, 5 wt% 添加した混合系の空气中昇温速度 10°C/min の DTA, TG を図 5 (1) に示す。

DTA においては、KClO₃ と S の熱変化と同様、170°C 付近に発熱ピークが認められるが、同混合系のように、ピークも大きくなく、鋭くない。また 170°C 付近の TG の減量も同混合系のように急激でない。以上のことから KClO₃ と S の混合系に比較して、反応がおだやかであることがわかる。そしてこの反応は MnO₂ と S の反応で、S の酸化反応と考えられる。

また DTA の 570°C 付近の吸熱ピークは、TG に減量が認められることと、MnO₂ 単独の熱変化を考えあわせて、MnO₂ の分解と考えられる。

さらに 170°C 付近の発熱ピークは、S の添加量の増加によってやや大きくなる傾向を示し、また DTA の 570°C 付近の吸熱ピークに相当する TG の減量は減少する傾向を示す。このことは KClO₃ と S の反応と同様に、S の添加量を増すと MnO₂ 反応量が増し、未反応の MnO₂ の量が減少するためだと考えられる。

さらに反応を明確にする目的で、MnO₂ に S を 10 wt% 添加した混合系の X 線分析の結果を図 5 (2) に示す。

測定は、常温、200°C、610°C についておこなった。200°C では常温で認められた S のピークは認められず、MnO₂ 及び MnO₂ の分解した Mn₂O₃ のピークが認められた。610°C では、わずかに生長した Mn₂O₃、未反応の MnO₂ のピークが認められた。

以上の結果から、MnO₂ の一部は S と反応して、SO₂ ガスを発生し、反応した MnO₂ は Mn₂O₃ と変化する。反応式は $4\text{MnO}_2 + \text{S} \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 \uparrow$ で示される。さらに未反応の MnO₂ は、570°C 付近で Mn₂O₃ に分解し、610°C においても未分解の MnO₂ がまだ残存することが判明した。

3-2-3 K₂Cr₂O₇ に S を添加した混合系の熱変化

K₂Cr₂O₇ に S を 1, 5 wt% 添加した混合系の空气中昇温速度 10°C/min の DTA, TG を図 6 (1) に示す。

すでに述べた 2 つの混合系と同様に、DTA においては 170°C 付近に発熱ピークが認められるが、KClO₃ と S の混合系の場合よりピークは小さく、鋭くない。またこのピークは、S の添加量の増加により、やや大きくなる傾向を見せる程度である。また同温度付近の TG の減量も急激でなく、S の添加量の増加によって減量は多くなる。400°C 付近の吸熱ピークは TG に減量が認められないことと、K₂Cr₂O₇ 単独の熱変

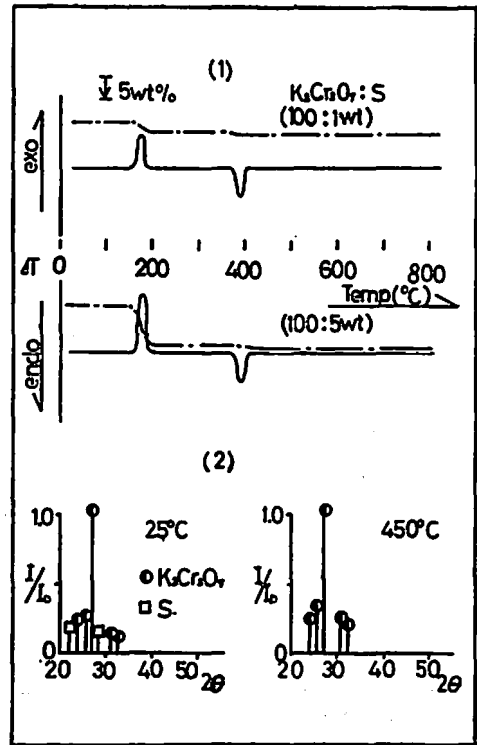


Fig. 6 (1) DTA and TG Curves of Various mixtures of K₂Cr₂O₇ and S
(2) X-Ray diffraction patterns of mixture of K₂Cr₂O₇ and S (100 : 10wt) at various temperatures.

化から検討して、K₂Cr₂O₇ の酸解と考えられる。さらに反応を明確にする目的で X 線分析をおこなった、結果を図 6 (2) に示す。

測定結果を常温と 450°C について示す。

常温では、K₂Cr₂O₇ と S のピークが認められるが、200°C 付近になると S のピークは消滅する。しかし K₂Cr₂O₇ のピークは 450°C まで認められ、K₂Cr₂O₇ の変化は認められなかった。

以上の結果から、170°C 付近の発熱ピークは、すでに述べた 2 つの混合系と同様、K₂Cr₂O₇ と S の反応による S の酸化の発熱ピークである。しかし K₂Cr₂O₇ の変化が認められないのは、X 線分析の精度限界によるものである。また混合系を加熱し、試料を取り出し、水に対する溶解性により Cr 6価とそれ以外を区別した。その結果、少量の溶解性が認められた。よって反応式は $4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{S} \rightarrow 4\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$ で示されるものと推測される。以上の結果を総括して、酸化剤 (KClO₃, MnO₂, K₂Cr₂O₇) と S の反応は、S の酸化反応で KClO₃ がもっとも大きいことが判明した。

3-3 KClO_3 と S の反応に及ぼす MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の影響

MnO_2 と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ が KClO_3 と S の混合系の反応に及ぼす影響を検討する目的で、 KClO_3 と S の混合比を一定にして、 MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の添加量を変えて検討した。

3-3-1 KClO_3 と S と MnO_2 混合系の熱変化

KClO_3 : S : MnO_2 = 100 : 5 : 5, 100 : 5 : 100 の重量比 (以下混合系では重量比で示す) で、 MnO_2 の添加量を変えて MnO_2 熱挙動を検討した。その混合系の DTA, TG を図 7 (1) に示す。

混合比 100 : 5 : 100 のように MnO_2 の添加量が多いほど、170°C 付近の S の酸化反応の発熱ピークは小さく、反応が抑制されている。また混合比 100 : 5 : 5 の場合に認められ KClO_3 の脱酸の吸熱ピークは認められなくなり、 KClO_3 の分解の発熱ピークは大きく、鋭くなる傾向を示す。また TG においては、170°C 付近で急減し、350°C 付近からさらに減少している。

つぎに反応を明確にする目的で、混合比 100 : 5 : 5

の試料について化学分析をおこなった。その結果を図 7 (2) に示す。

KClO_3 と S の反応が、DTA に認められる以前の 150°C 付近から Cl^- が生成し、350°C 付近から急増している。一方、 ClO_4^- は 350°C 付近から急減している。また ClO_3^- は 300°C 付近から認められ、350°C で最高値を示し、450°C 付近で消滅している。 KClO_3 と S の化学分析に比較して、 ClO_4^- の最大生成量は少ないが、 ClO_4^- の最大生成温度は低温側に移動している。また KClO_3 の分解が低温側に移動していることがわかる。

以上の結果から、 KClO_3 と S の混合系の反応に及ぼす MnO_2 の影響は、 KClO_3 と S との反応を抑制し、未反応の KClO_3 は、 KClO_3 単独と同様 2 段の (2), (3) 式で反応が起こり、そして (1) 式で生成した KCl 及び添加した MnO_2 が KClO_3 の分解を促進することが判明した。

3-3-2 KClO_3 と S と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 混合系の熱変化

KClO_3 : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = 100 : 5 : 5, 100 : 5 : 100 のように、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の添加量を変えた混合系の DTA,

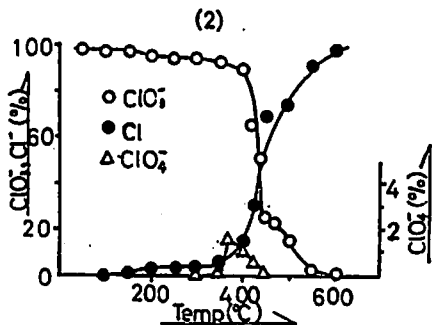
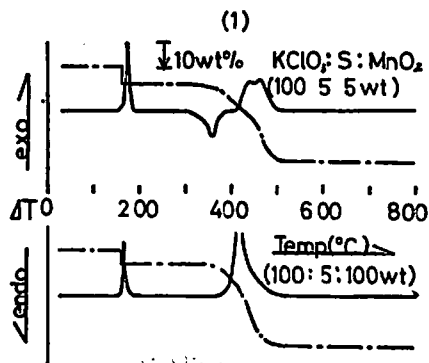


Fig. 7 (1) DTA and TG Curves of various mixtures of KClO_3 , MnO_2 and S
(2) Chemical analysis for ClO_4^- , ClO_3^- and Cl^- (KClO_3 : S : MnO_2 = 100 : 5 : 5 wt)

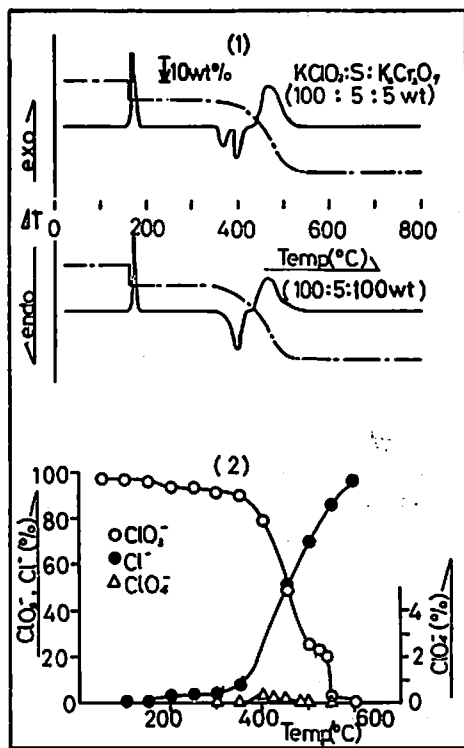


Fig. 8 (1) DTA and TG Curves of various mixtures of KClO_3 , S and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
(2) Chemical analysis for ClO_3^- , ClO_4^- and Cl^- (KClO_3 : S : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = 100 : 5 : 5 wt)

TG を図 8(1)に示す。

DTA において、170°C 付近に発熱ピークが認められるが、 $K_2Cr_2O_7$ の添加量を増してもピークの大きさに変化が認められないところから、主反応は $KClO_3$ と S の反応と考えられる。またこの 170°C 付近で TG の急減が認められ、350°C 付近からさらに減少している。また DTA において、混合比 100:5:5 の場合には、380°C 付近と 400°C 付近に吸熱ピークが認められ、 $KClO_3$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 単独の熱変化から検討して、380°C は $KClO_3$ 、400°C は $K_2Cr_2O_7$ の融解と考えられる。しかし混合比 100:5:100 の場合は、380°C 付近の吸熱ピークは認められない。つづいて起る 400°C 付近からの DTA 発熱ピークは、未反応の $KClO_3$ の分解で、この分解温度は、 $KClO_3$ と S の混合系の場合より低温側に移動し、 $K_2Cr_2O_7$ の添加量を増しても、ピークの大きさには影響は認められなかった。

反応を明確にする目的で、100:5:5 の混合系について化学分析し、その結果を図 8(2)に示す。

ClO_3^- は $KClO_3$ と S の反応が考えられる 160~170°C 付近で少量減少し、350°C 付近から急減している。 Cl^- は 150°C 付近から認められ、350°C 付近から急増している。また ClO_4^- も 300°C 付近から認められ、400°C で最大値 0.4% を示し、600°C で消滅している。 ClO_4^- の生成量は、 MnO_2 を添加した場合より少量であり、DTA の未反応 $KClO_3$ の分解の発熱ピークに影響をあたえないことが理解できる。

以上の結果から、 $KClO_3$ と S との混合系に及ぼす $K_2Cr_2O_7$ の影響は、 $KClO_3$ と S の反応によって生ずる S の酸化反応に影響を与えない。未反応の $KClO_3$ は、(2)、(3)式の 2 段で分解する。この $KClO_3$ の分解を添加した $K_2Cr_2O_7$ は、 $KClO_3$ と S の混合系の場合より、低温側に移動し促進する。

3-4 3成分 ($KClO_3$ 、 MnO_2 、 $K_2Cr_2O_7$) に S を添加した混合系の熱変化

$KClO_3$: S : MnO_2 : $K_2Cr_2O_7$ = 100 : 1 : 50 : 20, 100 : 5 : 50 : 20, 100 : 5 : 20 : 50 の混合系の DTA, TG を図 9(1)~9(3)に示す。

すでに述べた結果を組合せたような結果が得られた。すなわち、S の添加量を増せば 170°C 付近の発熱ピークは大きくなる。また混合比 100:5:50:20 と 100:5:20:50 の場合を比較すると、 $KClO_3$ の分解の発熱ピークは、前者が 390°C 付近、後者が 460°C 付近であることから、 $K_2Cr_2O_7$ より MnO_2 が分解を促進することが理解できる。

この $KClO_3$ の分解促進効果について、 $KClO_3$ と S の反応によって生成した KCl 、また MnO_2 、 K_2

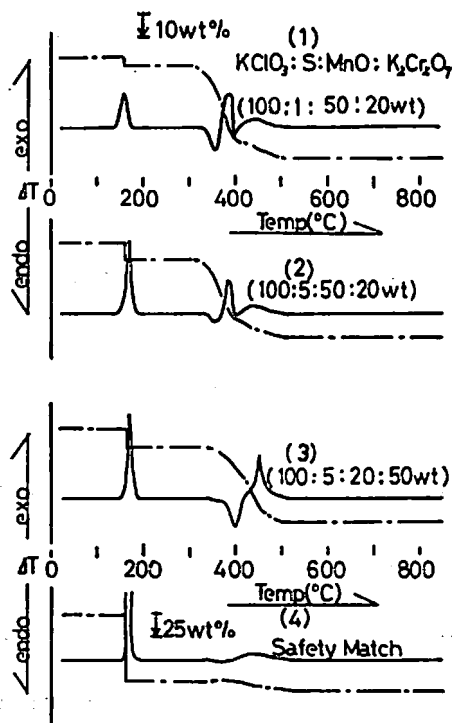


Fig. 9 DTA and TG Curves of various mixtures of $KClO_3$, S, MnO_2 and $K_2Cr_2O_7$, and a Safety Match.

Cv_2O_7 も効果があることを述べた。この効果の優劣を検討する目的で、 $KClO_3$ に KCl 、 MnO_2 、 $K_2Cr_2O_7$ を 10wt% 添加した $KClO_3$ の分解開始温度を検討した。すでに述べた実験の結果から、 KCl を添加したものは 420°C、 MnO_2 は 390°C、 $K_2Cr_2O_7$ は 400°C で、その効果は $MnO_2 > K_2Cr_2O_7 > KCl$ の順であることが判明した。

参考のため市販の安全マッチの DTA, TG を図 9(4)に示す。

傾向は 4 成分系によく似ている。図から、安価な S が多量で、高価な $KClO_3$ が少量であることが推測される。また主反応が 170°C 付近の $KClO_3$ と S の反応による、S の酸化反応であることが理解される。

3-5 発生ガス量の測定

酸化剤 $KClO_3$ 、 MnO_2 、 $K_2Cr_2O_7$ と S の反応をさらに明確にする目的で、S 単独及び酸化剤と S の種々の混合系について、各温度に対する SO_2 ガス発生量を測定し、図 10 に示す。

発生量は添加した S が完全に SO_2 となった場合を 100 とし、実験による発生量を % で示した。

発生温度については、S 単独は 240°C であるが、 $KClO_3$: S = 100 : 5 は 170°C、 MnO_2 : R = 100 : 5 は 180°C、 $K_2Cr_2O_7$: S は 220°C で、他の $KClO_3$ と S

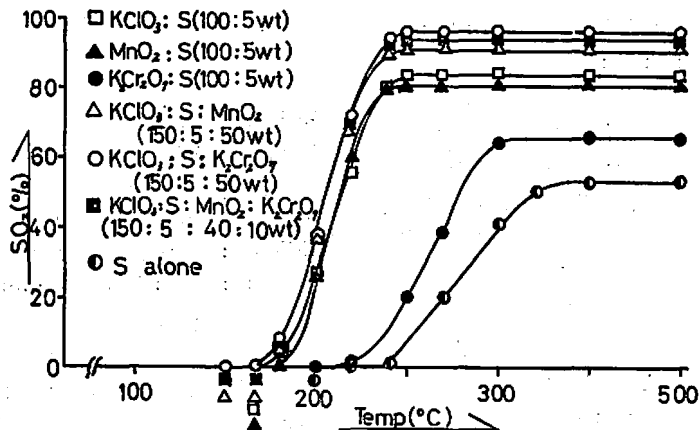


Fig. 10 SO₂(vol%) evolved from various mixtures at different temperatures.

を含む混合系は 170℃ であり、酸化剤が SO₂ ガスの発生を促進し、なかでも KClO₃ が一番効果があることが理解できる。発生量においても、S に酸化剤を添加したもののなかで、KClO₃ が一番多量で、反応が激しいことがわかる。

また KClO₃ と S の混合比を一定にして、MnO₂, K₂Cr₂O₇ を一定量添加した KClO₃ : S : MnO₂ = 150 : 5 : 50, KClO₃ : S : K₂Cr₂O₇ = 150 : 5 : 50 の混合系では、K₂Cr₂O₇ を添加したものが発生量が多く、DTA の 170℃ 付近の発熱ピークの結果と一致する。

つぎに S 単独では、TG の結果では完全に重量がなくなっているのに対して、発生量では 100% の発生

が認められず 64.5% を示した。この原因は、燃焼管、導管の付着物質をしらべたが残留物が認められなかったことから、S が酸化されず昇華した²⁷⁾ものと考えられる。また混合系においても、100% の発生が認められないのも同様に考えられる。

3-6 急速加熱 DTA

マッチの燃焼反応は急激な瞬間反応であるため、急激なエネルギーを与え、反応を解析する目的で、610℃ の一定温度で急速加熱 DTA を測定し、図11に示す。

測定した混合系は、KClO₃ : S = 100 : 1, 100 : 5, 100 : 10, KClO₃ : S : MnO₂ = 100 : 5 : 5, 100 : 5 :

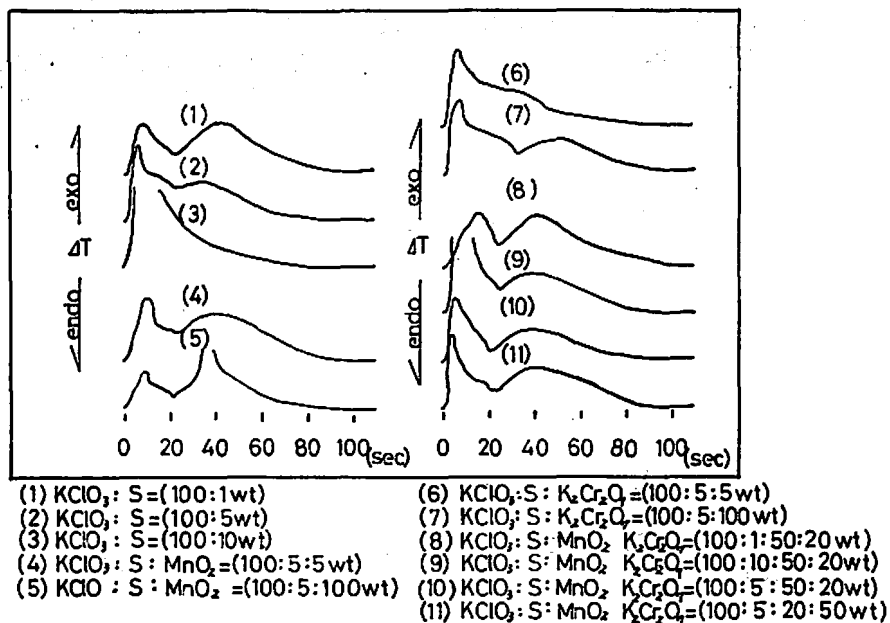


Fig. 11 Rapid DTA Curves of various mixtures.

100, $\text{KClO}_3 : \text{S} : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 100 : 5 : 5$, $100 : 5 : 100$, $\text{KClO}_3 : \text{S} : \text{MnO}_2 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 100 : 1 : 20 : 50$, $100 : 5 : 20 : 50$, $100 : 5 : 50 : 20$ である。

図において、 KClO_3 と S の混合系では、 $100 : 1$ の場合には、5秒付近と40秒付近に2つの発熱ピークが認められ、23秒付近に吸熱ピークが認められる。

5秒付近の発熱ピークは、 KClO_3 と S の反応の発熱ピーク、23秒付近の吸熱ピークは、未反応の KClO_3 の融解、40秒付近の発熱ピークは未反応の KClO_3 の分解と考えられる。 S の添加量を増せば5秒付近の発熱ピークのみとなり、他のピークは見かけ上、消滅し、反応が激しくなることを示している。

$\text{KClO}_3 : \text{S} : \text{MnO}_2 = 100 : 5 : 5$ の混合系においては、10秒と45秒付近に発熱ピークが認められる。 MnO_2 の添加量を増すと、10秒付近の発熱ピークは小さくなり、45秒付近の発熱ピークは低温側に移動し、ピークは大きく、鋭くなる。10秒付近の発熱ピークは KClO_3 と S の反応であり、45秒付近の発熱ピークは KClO_3 の分解である。このことから、 MnO_2 は KClO_3 と S の反応を抑制するが、 KClO_3 の分解を促進することがわかる。

$\text{KClO}_3 : \text{S} : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 100 : 5 : 5$ の混合系においては8秒付近に発熱ピークが認められるが、これは KClO_3 と S の反応の発熱ピークである。しかしこの発熱ピークは、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の添加量を $100 : 5 : 100$ のように増すと、ピークの大きさに変化はないが、30秒付近に $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の融解の吸熱ピークが認められるようになる。

他の4成分については、図から判明するように、以上の結果を総合した結果が得られた。

3-6 発火待ち時間の測定

Table 1 Activation energy from induction period of ignition

| Component | A. E (kcal/mole) |
|---|------------------|
| $\text{KClO}_3 : \text{S} = 50 : 10$ | 12.3 |
| $\text{MnO}_2 : \text{S} = 50 : 10$ | 16.6 |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{S} = 50 : 10$ | 30.5 |
| $\text{KClO}_3 : \text{S} : \text{MnO}_2 = 40 : 10 : 10$ | 28.4 |
| $\text{KClO}_3 : \text{S} : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 40 : 10 : 10$ | 18.4 |
| $\text{KClO}_3 : \text{S} : \text{MnO}_2 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 40 : 5 : 5 : 10$ | 18.3 |

A. E: Activation energy

種々の混合系において、一定量の試料 60mg を使用して発火待ち時間を測定した。その結果を図12に示す。また使用した混合系の図12から求めた発火待ちの活性化エネルギーを表1に示す。

発火温度については、 KClO_3 と S の混合系では 145°C 、 MnO_2 と S の混合系では 250°C 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と S の混合系では 400°C であった。また KClO_3 と S を含む3成分、4成分系も 160°C 以下であった。

また発火待ち時間も KClO_3 と S の混合系、 KClO_3 と S を含む系が短かった。

また表1の活性化エネルギーにおいても、 KClO_3 と S の混合系、及びその混合系を含む系が値が小さく、反応が生じやすいことがわかる。

4. 結論

以上の結果からつぎのように結論できる。 S は酸化剤 KClO_3 、 MnO_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ のすべてと反応する。その反応は S の酸化反応で、反応式は

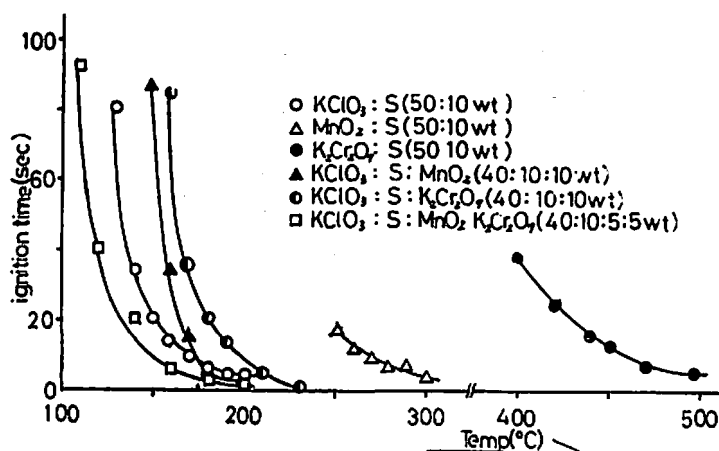
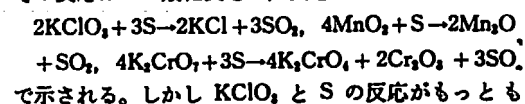


Fig. 12 Plot of induction period VS temperature

激しい。

よってこれら4成分の混合系の反応は、 KClO_3 とSの反応が主反応である。このSの酸化反応において、 MnO_2 は抑制し、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は影響を与えない。 KClO_3 とSの反応に関与しない、未反応の KClO_3 は、 KClO_3 単独と同様、つぎの2段で分解する。 $2\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$, $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$ この KClO_3 の分解を KClO_3 とSの反応で生成したKCl及び MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は促進する。その効果は $\text{MnO}_2 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{KCl}$ の順である。

(1976年10月工業火薬協会秋季研究発表会で一部講演)

文 献

- 1) 神谷佳男 (日本化学会編):「燃料と燃焼の化学」p.39 (1968) 大日本図書
- 2) JIS-K18307
- 3) JIS-K8517
- 4) JIS-K8705
- 5) JIS-K8207
- 6) 秋山和幸等 (日本化学会北海道支部編):「分析化学実験」p354 (1971) 化学同人
- 7) W. Bray: Inorganic Synthesis, 13, 156 (1953)
- 8) JIS-K-8207-61
- 9) Bowdenheimer, Weiler: Anal. Chem, 27, 1293 (1955)
- 10) M. A. Cook: The Science of High Explosive, Chapman & Hall London (1958) p.172
- 11) C. A. Otto, H. S. Fry: J. Amer. Chem. Soc.,

46, 269 (1924)

- 12) W. K. Rudloff, E. S. Freeman: J. Physic. Chem., vol. 73, No.5, 1209 (1969)
- 13) 長田英世: 工業火薬, 15, 311 (1945)
- 14) 日本化学会編:「化学便覧 I」p.68 (1966) 丸善
- 15) A. S. T. M Card: 14-544, X-Ray Powder Data File (1972)
- 16) " : 7-211 "
- 17) " : 4-587 "
- 18) " : 4-591 "
- 19) 千谷利三:「無機化学(全)」p.1045 (1964) 産業図書
- 20) A. S. T. M Card: 10-69, X-Ray Powder Data File (1972)
- 21) 千谷利三:「無機化学(全)」p.851 (1964) 産業図書
- 22) A. S. T. M Card: 12-300, X-Ray Powder Data File (1972)
- 23) " : 15-3615 "
- 24) 化学大辞典編集委員会:「化学大辞典No.1」p.540 (1969) 共立出版
- 25) 日本化学会編:「化学便覧基礎 I」p.38 (1966) 丸善
- 26) A. S. T. M Card: 20-1224, X-Ray Powder Data File (1972)
- 27) 千谷利三:「無機化学(全)」p.928 (1964) 産業図書

The Study of Combustibility of a Match Composition

Shunichi Yoshinaga, Akira Kotsubo, Junichi Yoshimura,
Masaru Matsumoto and Toshiyuki Nagaishi

The solid state reaction of potassium chlorate, manganese dioxide, potassium dichromate and sulphur which are the ingredients of a match, were experimentally studied. The reactions of sulphur with other ingredients were especially discussed.

The following results were obtained;

1) The reaction of sulphur with the chlorate is $2\text{KClO}_3 + 3\text{S} = 2\text{KCl} + 3\text{SO}_2$, with manganese dioxide, $4\text{MnO}_2 + \text{S} = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ and with potassium dichromate, $4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{S} = 4\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$. In these reactions, the main reaction was that of chlorate and sulphur for the match composition.

2) The excess of the chlorate decomposed to KCl catalyzed by manganese dioxide, potassium dichromate, and potassium chloride, which is one of the reaction products. The two step decomposition of potassium chlorate was also observed in the catalytic decomposition.

The order of the catalytic effect was $MnO_2 > K_2Cr_2O_7 > KCl$.

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University 2-327, Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka, Japan 813)

ニュース

音波で気象データを掌握

音波で大気圏内の気象データを部分的に「聴取」することもできる。音は空気内に送り込まれると空気と関係を持つようになるが、適当なレシーバーがあれば送り出された音の散乱により空気中の温度の変化を知ることができ、より強い温度の変動がある場合は後方散乱の生ずることを知ることができる。また再びキャッチされた音波のエコーからドップラー効果をもとに風速と風向きの決定もできる。

こうした方法により地面に近い気圏の高さ50メートルまでの境界層内の温度構造と風速を調べる装置が、このほどフランクフルトのパッテル研究所で開発された。この装置は短い音波を放射しかつ後方散乱を受信するためのラッパ型放射物面アンテナおよび送信信号と受信信号を処理するための電子回路より成る。使用周波数は1キロヘルツないし4キロヘルツである。

この装置をどこにどのように設備するかにより、各種の使用分野にとって興味のあるデータが得られる。新工場の建設予定地につき、例えばさまざまな気象状態においてこの地点から騒音がどのように広がるか、またその騒音が工場周辺の住宅地域に到達するかどうかを調べることができよう。音を垂直に上方へ送ると、気温が上に行くにつれて正常に下がっていかどうかを確かめることができる。

空港ではこの装置で地上の風の状態をきわめて正確に測定することができよう。

(注) 大爆発実験、また工場での爆発試験、射撃試験および発破現場等からの爆発音、衝撃音の気象条件を利用した軽減対策にきわめて有効に応用できるであろう。

日刊工業 52.3.29 (黒田)

気象の垂直分布測定—赤外線利用の装置開発

松下技研は光化学スモッグなどの公害予報や気象観測に有力なデータを提供する新装置を開発した。これは大気中の炭酸ガスが放射している赤外線を地上でキャッチ、地上から上空二千メートルまでの垂直方向の気温分布を±2℃の精度でとらえる気温垂直分布測定装置。内蔵したマイクロコンピュータで放射している赤外線の量を計算、気温分布を数分ではじき出す全自動化を成し遂げた点の特徴。雨天や降雪などを除けば昼夜連続して観測できるため、大気汚染モニターの新兵器として活躍が期待される。

この装置は無人連続観測できるため、従来の観測方法に比べ経費が少なく済むほか、大気からの赤外線を観測する簡単な方式を採用しているため、どこでも観測が可能という利点がある。また曇天の場合には雲の高さを算出して雲底までの気温を測定できるのも特徴の一つ。

日刊工業, 日経産業 52.5.13 (黒田)