

学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目

(Dissertation Title)

不溶性硫黄の物性に及ぼす熱処理の影響に関する研究

氏名(Name)

寺田 直樹

硫黄の同素体の一種である不溶性硫黄 (IS) は、硫黄原子が直鎖で繋がった構造を有するポリマー硫黄で、普通硫黄 (S_8) の良溶媒である二硫化炭素、及びゴムに不溶であることがその名称の由来である。IS はゴム工業において、その大半がタイヤの加硫剤として使用されている。

IS は熱力学的に準安定の物質であることから、熱履歴によって S_8 に戻る性質を有している。IS はタイヤの加硫反応の際の熱履歴によって S_8 に戻ると、 S_8 がゴム表面に析出するブルーミングという現象が起ることから、熱安定性が重要な品質とされている。また、IS は S_8 を溶融、もしくは気化した後に急冷することで生産されており、その一般的な収量は 40~65% と工業的に低い。従って、IS の熱安定性と収量を高めるために、複数の方法が検討されているものの、別種の薬剤を添加する報告が大半で、添加剤によるタイヤの性能低下の懸念がある。本研究では添加剤を使用せずに、高分子材料の熱的安定性などの物理的性質を改善する方法として知られている、溶融電界紡糸法や成型後の加熱処理によって、IS の配向性、結晶化度、充填度、分子量を高めることにより、IS の熱安定性と収量を改善することを試みた。

第1章では、IS の特徴、構造、工業的な用途、一般的な製法、及び求められる研究課題として IS の転換率と熱安定性の向上の必要性について述べた。

第2章では、IS の配向性や充填度を高めることによる、熱安定性と収量の向上を目的として、高分子化合物の調製に使用されている、溶融電界紡糸法による IS の調製を検討した。一方で、分子鎖の再配列によって、高分子化合物の結晶化度を高める方法として知られている、成形後の加熱処理 (後熱処理) を行い、IS の熱安定性、及び収量の変化を評価した。その結果、溶融電界紡糸で得られた IS の後熱処理によって、収量は減少するものの、熱安定性は市販品の IS に近い値まで上昇した。成形後の IS の後熱処理が、熱安定性の向上に効果があることが明らかになった。

第3章では、工業的な IS の合成方法である、溶融硫黄を急冷する方法で調製した IS に対して後熱処理を行い、IS の熱安定性と収量を評価した。後熱処理の温度と時間の条件を種々検討した結果、工業生産に適用可能な後熱処理工程 (60°C、18 時間) によって、収量減少率 10% 未満で、市場で要求される高い熱安定性 (40% 以上) を有する IS が得られることを見いだした。また、熱安定性と収量減少率の変化の見かけの速度が、処理温度 50°C を境に大きく変化することを確認した。さらに、70% 以上の熱安定性を有する IS を得るために、後熱処理の途中で、処理温度を変化させる多段階での後熱処理を行った。その結果、65°C、22.5 時間の後熱処理を行った後に、80°C や 90°C に温度を変えて、短時間の後熱処理を行うことによって、収量が減少する速度に対して熱安定性が高くなる速度が速くなることが確認され、収量減少率が 25% 以上とやや高くなったものの、80~90% の高い熱安定性を有する IS が得られた。

第4章では、ESR 測定によって、IS の後熱処理中の硫黄のラジカル量の経時変化と、硫黄のラジカル量から算出される IS の平均硫黄鎖長の経時変化を調査した。得られた結果に、IS の熱安定性と収量の

変化を組み合わせることで、ISの後熱処理の際に起きている硫黄鎖の反応と、その見かけの速度について考察した。その結果、後熱処理中に硫黄鎖に起こる反応は3種類に大別され、熱安定性の変化は、硫黄鎖末端のラジカル同士の結合による硫黄鎖の伸長反応(硫黄のラジカル量の減少)、及び硫黄鎖の断片化反応(硫黄のラジカル量の増加)の2種の反応に該当し、一方で、収量減少率の変化は、硫黄鎖が切断後、環化して S_8 に戻る反応(硫黄のラジカル量の減少)に該当すると考えられる。後熱処理中に起こる、これらの反応の見かけの速度は、後熱処理温度が 50°C を超えると急激に速くなり、特に、ISの収量減少率の変化に該当する、硫黄鎖の切断、環化によって S_8 に戻る反応の見かけの速度が、後熱処理温度の上昇に対して、より大きく変化することが明らかになった。

第5章では、本研究を総括した。ISの生成時の、原料の S_8 との混合物の状態の後熱処理を行うことによって、ISの収量が低下するものの、その熱安定性が高くなり、さらに、後熱処理の温度によって、熱安定性と収量が見かけの速度が大きく変化することが明らかになった。後熱処理の条件を調製することにより、短時間で収量が高く熱安定性が高いISが得られる、工業的に適用可能な条件を見いだした。また、ISの熱安定性と収量減少の変化に該当する硫黄鎖の反応を考察して、ISの後熱処理中の硫黄のラジカル量及び、硫黄鎖長の経時変化をESRで測定した結果と、熱安定性と収量の経時変化を組み合わせることによって、後熱処理の際に起こる、硫黄鎖の見かけの反応速度の温度依存性を明らかにした。

本研究で得られた知見は、ISの工業的生産において有用であると考えられ、今後のISの生産性、及び品質の向上に役立つことが期待される。

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	寺田直樹
審 査 委 員	主 査： 堤 宏守
	副 査： 中山雅晴
	副 査： 吉本 誠
	副 査： 岡本浩明
	副 査： 片山 祐
論 文 題 目	不溶性硫黄の物性に及ぼす熱処理の影響に関する研究 (A Study on the Effects of Heat Treatment on the Physical Properties of Insoluble Sulfur)

【論文審査の結果及び最終試験の結果】

本論文は、硫黄原子が直鎖状に数多く連結されたポリマー状硫黄（不溶性硫黄）の物性に及ぼす熱処理の影響について詳細に調べた結果に関するものである。不溶性硫黄は、通常の硫黄（S₈）を加熱、熔融したものを急冷することにより得られる硫黄の同素体の 1 つで、工業的にはゴムタイヤ製造工程中の加硫工程の際に重要な役割を果たす工業薬品であり、その物性はゴムタイヤの性能、外観などに大きな影響を及ぼす。不溶性硫黄の熱安定性が低い場合、不溶性硫黄を混練したゴムを加熱する加硫工程において、不溶性硫黄が通常の硫黄に戻り、この硫黄がタイヤ表面に滲み出してしまうと、ゴムタイヤの外観劣化や、ゴムとワイヤーとの接着不良によるゴムタイヤの性能低下などが引き起こされる。

従って、不溶性硫黄の熱安定性を改善する方法および、通常の硫黄から不溶性硫黄を得る際の収率（転換率）を改善する方法が工業的にも求められているものの、詳細な検討を行った例は皆無であった。そこで不溶性硫黄の熱安定性の改善と転換率の上昇を図るための方法として高分子化合物の物性改善に用いられている熱処理法を援用することの可能性について、本論文では検討した。

本論文の第 1 章では、不溶性硫黄の特徴、構造、工業的な用途、不溶性硫黄に対して工業的に求められている物性等について述べている。

第 2 章では、不溶性硫黄を構成している直鎖硫黄鎖の配向性や充填度を改善する方法として、高分子化合物において効果が報告されている熔融電界紡糸法を用いた不溶性硫黄の調製を試み、得られた不溶性硫黄の物性を評価した。しかしながら、この方法により調製した不溶性硫黄について調べたところ、常法により調製された不溶性硫黄の物性との大きな差は見られなかった。そこで、調製後の不溶性硫黄に対して追加の熱処理（以下、後熱処理）を実施したところ、熱安定性が改善される条件があることが明らかとなった。そこで後熱処理の条件検討と後熱処理中に不溶性硫黄内部で起こっている現象について調べた結果を次章

(様式 9 号)

以降にまとめている。

第 3 章では、後熱処理の条件（温度、時間）を種々変えた際に起こる不溶性硫黄の熱安定性の変化や転換率の変化などについて検討した。条件を種々検討した結果、工業生産に適用可能な後熱処理工程（60℃、18 時間）によって、収量減少率 10%未満で、市場で要求される高い熱安定性を有する不溶性硫黄が得られることを見いだした。また、熱安定性及び収量減少率の変化の見かけの速度が、後熱処理温度 50℃を境に大きく変化することを確認した。さらに、後処理温度を多段階に変化させる処理の効果についても検討したところ、ある条件下ではさらに高い熱安定性を有する不溶性硫黄が得られることも確認した。

第 4 章では、従来、求められていなかった不溶性硫黄を構成している硫黄鎖の鎖長を ESR 測定法により初めて求めることに成功したことを報告する共に、第 3 章で述べた不溶性硫黄の熱安定性及び収量減少率の変化と硫黄ラジカル量や硫黄鎖長の変化との関連などについて述べている。第 3 章で述べた、後熱処理温度が 50℃を超えると、不溶性硫黄の熱安定性の低下と収量減少率の増加が急激に起こる理由が、硫黄鎖の切断と環化によって通常の硫黄に戻る反応の速度が、この温度を境に急激に速くなるためであることを明らかとした。

第 5 章は、本研究の総括について述べている。

公聴会における主な質問内容は、硫黄ラジカルの硫黄鎖中の存在位置、硫黄鎖の鎖長分散度についての考え、今回見いだした後熱処理は実際の生産工程に可能かどうか、などであり、いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上より、本論文は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（学術）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計 3 編）

1) 寺田 直樹, 高下 勝滋, 谷口 諒, 上野 和英, 堤 宏守, 熔融電界紡糸法により調製された不溶性硫黄の構造と特性評価, 日本ゴム協会誌, 90 巻, 11 号, 497-504, 2017.

2) Naoki Terada, Katsushige Kouge, Kenji Komaguchi, Shinjiro Hayakawa, Hiromori Tsutsumi, Thermal Stability Change of Insoluble Sulfur by a Heat Treatment and Its Mechanism Study, ANALYTICAL SCIENCES, 36 巻, 1 号, 75-79, 2020.

3) 寺田 直樹, 高下 勝滋, 山口 徹平, 駒口 健治, 早川 愼二郎, 堤 宏守, 不溶性硫黄の収量及び熱安定性に及ぼす後熱処理の効果とその ESR 測定による機構解明, 日本ゴム協会誌, 93 巻, 11 号, 345-351, 2020.