

博士論文

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)

2021年 3月

寺田 直樹

山口大学大学院創成科学研究科

## 目次

第1章 序論	
1-1 硫黄の同素体と熱的特徴	4
1-2 不溶性硫黄の構造、特徴	7
1-3 不溶性硫黄の歴史、用途	9
1-4 不溶性硫黄の転換率と熱安定性	10
1-5 本研究の目的、構成	14
参考文献	15
第2章 熔融電界紡糸により調製された不溶性硫黄の構造と特性評価	
2-1 緒言	17
2-2 実験方法	
2-2-1 試料作製	19
2-2-2 硫黄から不溶性硫黄への転換率の測定	20
2-2-3 DSC 測定	21
2-2-4 XRD 測定	21
2-3 結果及び考察	
2-3-1 不溶性硫黄の熱安定性の簡便評価法	22
2-3-2 熔融電界紡糸法により調製された不溶性硫黄の形状、構造、及び熱的特性	23
2-3-3 熔融電界紡糸法により調製された不溶性硫黄の転換率と熱安定性	26
2-3-4 熔融電界紡糸法により調製された不溶性硫黄の後熱処理による転換率と熱安定性の変化	29

2-4 結言	31
参考文献	32
第3章 不溶性硫黄の後熱処理による熱安定性と収量減少率の変化	
3-1 緒言	33
3-2 実験方法	
3-2-1 試料作製	34
3-2-2 硫黄から不溶性硫黄への転換率の測定と、不溶性硫黄の熱安定性の評価方法	36
3-2-3 XRD 測定	37
3-3 結果及び考察	
3-3-1 調製された不溶性硫黄の構造と熱特性	38
3-3-2 不溶性硫黄の熱安定性と収量減少率の後熱処理条件による変化	39
3-3-3 二段階後熱処理による不溶性硫黄の特性制御	41
3-4 結言	44
参考文献	45
第4章 ESR 測定による不溶性硫黄の後熱処理時に起こる特性変化の機構解明	
4-1 緒言	46
4-2 実験	
4-2-1 試料作製	48
4-2-2 ESR 測定による硫黄のラジカル量の測定	49
4-3 結果及び考察	
4-3-1 不溶性硫黄の後熱処理による硫黄鎖の反応	50

4-3-2	ESR 測定による後熱処理時の硫黄のラジカル量と硫黄鎖長の経時変化	52
4-3-3	後熱処理中に不溶性硫黄に起こる反応の見かけの速度の比較	57
4-4	結言	60
	参考文献	61
第5章	総括	62
	謝辞	64



## 第1章 序論

### 1-1 硫黄の同素体と熱的特徴

硫黄は、温度によってその構造が変化して、同素体が数多く存在する<sup>1)</sup>。Table 1-1 に、硫黄を加熱した際の状態変化、及び主な同素体について示す。硫黄は常温では、8員環の安定構造をとっており、普通硫黄、S<sub>8</sub>硫黄(以下、S<sub>8</sub>)といった名称で呼ばれている。同素体としては、S<sub>α</sub>という名称で、その結晶構造は菱形結晶である。96°Cで、同素体S<sub>β</sub>に変化して、結晶構造が単斜晶系に変化する。S<sub>β</sub>は114.6°Cで液体に変化し、この温度はS<sub>8</sub>の融点を示す。液体の状態は同素体S<sub>λ</sub>と呼ばれており、S<sub>λ</sub>硫黄を加熱していくと159°Cで粘度が上昇し始めて、187°Cで最大点に達して、更なる温度上昇で減少していく。λ硫黄は159°Cを超えると、環状構造のS<sub>8</sub>の開裂が起こり、末端に硫黄ラジカルを持つ、直鎖状構造のS<sub>n</sub>に変化する。この直鎖状S<sub>n</sub>の末端の硫黄ラジカルが、他の環状S<sub>8</sub>を攻撃することで、硫黄ラジカルが急激に増加して、直鎖状S<sub>n</sub>の末端のラジカル同士が結合することで、鎖状硫黄(ポリマー硫黄)を形成する<sup>2)</sup>。Figure 1-1 にポリマー硫黄の生成機構を示す<sup>2)</sup>。

Table 1-1 Properties of the main allotropes of sulfur.

転移温度	同素体	構造	性状	色相	CS <sub>2</sub> 溶解性	比重
常温	α	S <sub>8</sub>	斜方晶	黄色	可溶	2.07
96°C	β	S <sub>8</sub>	単斜晶	黄白色	可溶	1.96
114°C (m.p.)	λ	S <sub>8</sub>	無定形 粘体	淡白色	可溶	1.92
159°C	μ	S <sub>8</sub> 以上	アモルファス ゴム状	褐色	不溶	1.95
	ω	S <sub>8</sub> 以上	アモルファス ゴム状		不溶	
446°C (b.p.)		S <sub>2~6</sub>	気体			
850°C		S <sub>1~2</sub>	気体			

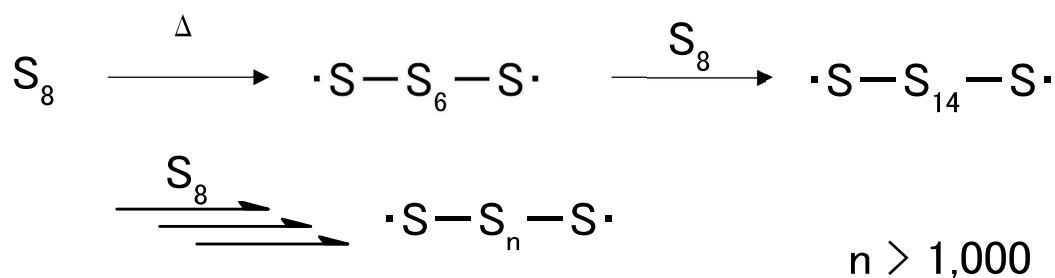


Figure 1-1 Formation mechanism of insoluble sulfur.

この 159°Cより高温の粘度が変化した状態は、同素体  $S_\mu$ 、 $S_\omega$  と呼ばれており<sup>3,4</sup>、弾性を持つことから、その性状は無定形ゴム状といわれている。さらに加熱していくと、250°C付近から徐々にガス化が始まり、444°Cで沸点に達して、最終的には 850°Cで原子状態の  $S_1$  を含む  $S_2$ 、 $S_1$  の状態に変化する。この他に、合成反応によって  $S_{12}$ 、 $S_{18}$ 、 $S_{20}$  といった環状構造の同素体の存在が確認されている。硫黄を加熱することで  $S_8$  から変化した同素体のうち、 $S_\beta$ 、及び液体の  $S_\lambda$  については常温まで徐々に温度が下がることで  $S_\alpha$  に戻るものの、 $S_\mu$ 、 $S_\omega$  については、急冷して固体に変化する際に、一部が  $S_\alpha$  に戻らずに  $S_\mu$ 、 $S_\omega$  の状態で残存する。

硫黄の同素体の大きな特徴として、Table 1-1 に示すように、他の同素体に変化することで、二硫化炭素への溶解度が大きく変化することが挙げられる。 $S_8$  は、一般的な溶媒には不溶であるものの、二硫化炭素に対してのみ溶解度が大きく、 $S_8$  の二硫化炭素への溶解度は 24.2g of S/100g solvent (22°C) と報告されている<sup>5</sup>。しかしながら、 $S_\mu$ 、 $S_\omega$  は、普通硫黄と異なり、二硫化炭素にほとんど溶解しない<sup>4</sup>。また、 $S_8$  はゴムの架橋剤として使用されており、硫黄はゴム状炭化水素と反応(架橋)すると共に、Table 1-2 に示すように、ゴムに溶解する性質をもつ。 $S_\mu$ 、 $S_\omega$  は、二硫化炭素と同様にゴムに溶解しない性質を持っていることから、これらの同素体の総称として不溶性硫黄 (IS) と呼ばれ、可溶性硫黄 ( $S_8$ ) と区別されている<sup>6,7</sup>。

Table 1-2 Sulfur solubility in rubber (g/rubber 100g).

Temp /°C	30	40	50	60	70	80
NR		1.19	1.55	2.06		
SBR	1.28	1.80	2.52	3.45	4.60	6.13
SBR+CB(50)		1.19	1.72	2.28	3.01	4.02

Figure 1-2 に  $S_8$  と、IS の市販品の DSC 測定を行った結果を示す。 $S_8$  では、96°C 付近に  $S_\alpha$  から  $S_\beta$  の転移に起因する吸熱ピーク、120°C 付近に融解 ( $S_\beta$  から  $S_\lambda$  に転移) に起因する吸熱ピーク、160°C 付近に  $S_8$  の開裂によるポリマー化に起因する吸熱ピークが見られる<sup>8,9</sup>。一方で、IS は 120°C 付近に融解に起因する吸熱ピーク、130°C 付近に  $S_8$  の再形成に起因する発熱ピークが見られ<sup>9,10</sup>、 $S_8$  と IS は、その熱挙動が異なることが示されている。

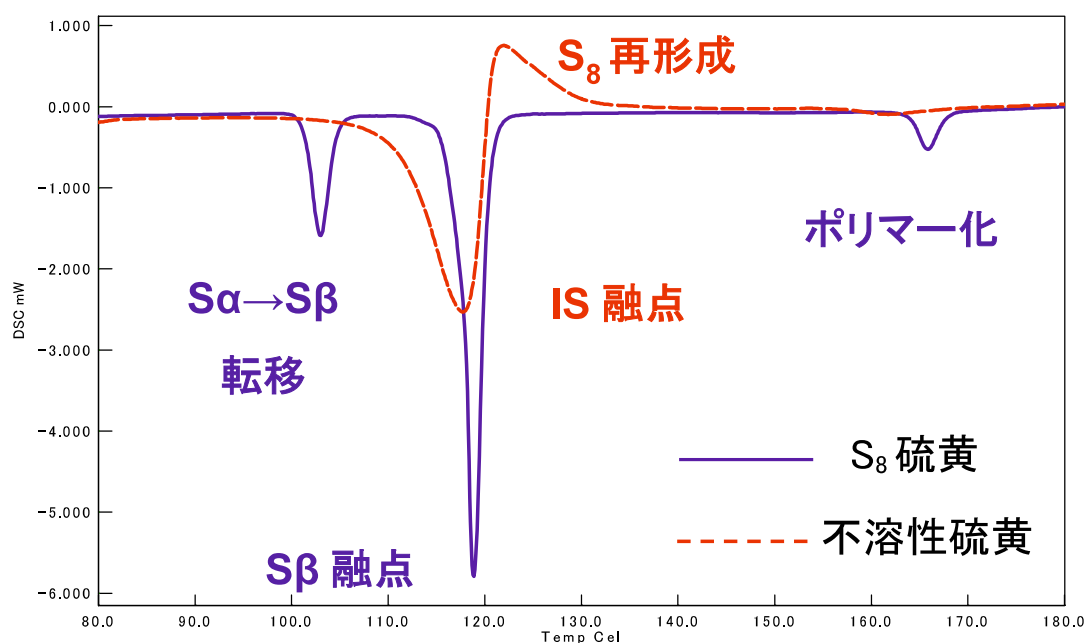


Figure 1-2 DSC curves of sulfur ( $S_8$ ) and insoluble sulfur (commercial product).

## 1-2 不溶性硫黄の構造、特徴

ISの構造は、硫黄原子が直鎖状に繋がっている直鎖状硫黄ポリマーであることが報告されている<sup>4,7</sup>。Figure 1-3 に示すように、S<sub>8</sub>は8員環の王冠型の分子であることに対して、ISの硫黄鎖は螺旋構造であることが報告されている<sup>1,11</sup>。

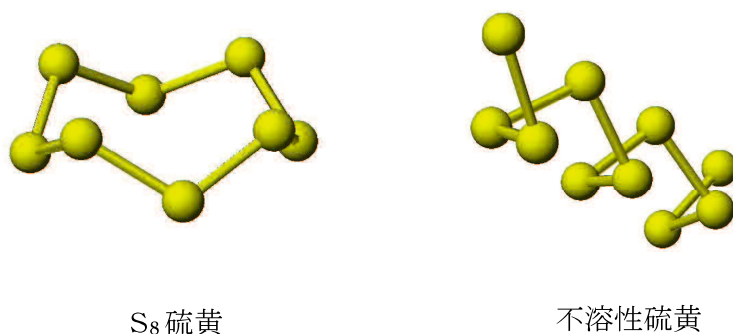


Figure 1-3 The most stable structure of sulfur (S<sub>8</sub>) and insoluble sulfur.

ISは通常の溶媒に不溶であることから、通常の高分子化合物のように可溶化して、GPC等で分子量を測定することは不可能である。他の手法によって測定した事例としては、熔融状態の温度変化と粘度上昇からの計算によって、S原子100万個、177°CでS<sub>8</sub>単位が113000個といった報告がされている<sup>12</sup>。しかしながら、これらは熔融状態の分子量であるため、固体状態のISの分子量には該当しない。

Figure 1-4にS<sub>8</sub>とIS(市販品)のXRD測定を行った結果を示す。S<sub>8</sub>とISはピーク位置が異なり、ISはピーク強度がS<sub>8</sub>と比べてかなり弱いことが示されている。ISは回折ピークが検出されることから、結晶性があることが示されており、回折ピークがブロードであることから、アモルファス状態であることも示唆される<sup>8</sup>。

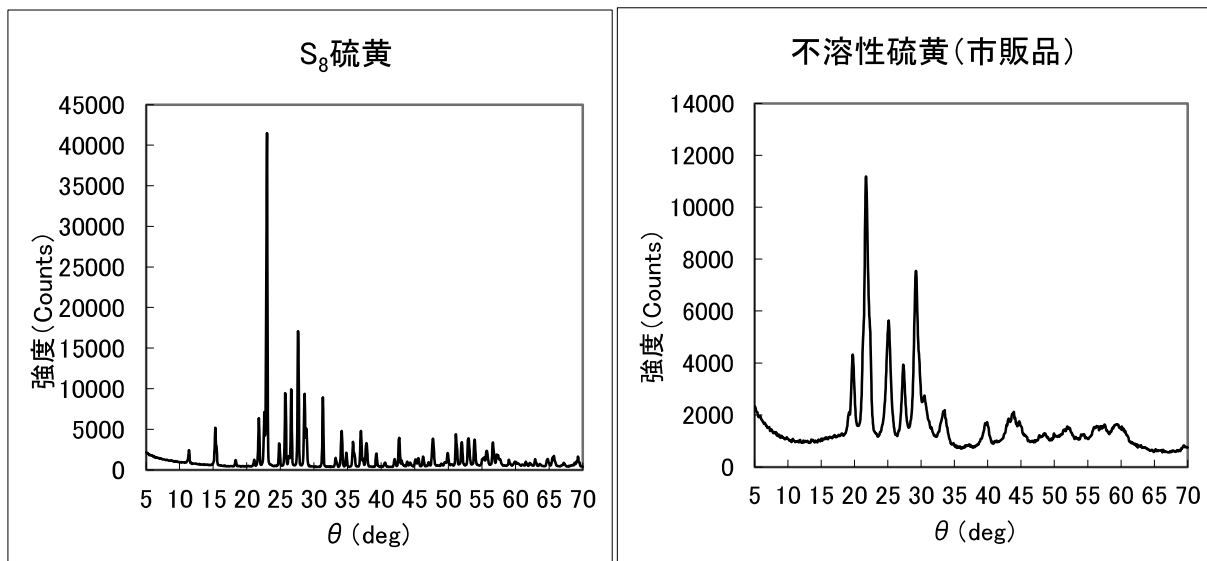


Figure 1-4 X-ray diffraction patterns of sulfur ( $S_8$ ) and insoluble sulfur (commercial product).

一方で、IS は熱力学的には準安定状態であるため、時間経過に従って通常の硫黄に戻る。この現象には温度依存性があり、IS は  $50^\circ\text{C}$  を超えると徐々に  $S_8$  に戻ることが報告されている<sup>13</sup>。溶融硫黄の ESR による測定によって硫黄ラジカルの存在が報告されており<sup>14 15</sup>、IS の生成機構 (Figure 1) から、IS の硫黄鎖の末端には硫黄ラジカルが存在すると考えられる。IS が硫黄に戻る理由は、硫黄ラジカルによって硫黄鎖が切断されて  $S_8$  が生成することによると推測されるものの、その詳細な反応機構は解明されていない。

IS はその存在が確認されてから、その構造を解明するために、種々の分析方法による解析が行われているものの、その名称が示す通り二硫化炭素を含むあらゆる溶媒に不溶であることから、構造の分析が困難であり、未だにその明確な構造は解明されていない。今後の研究による、更なる構造の解明によって、IS の大半が使用されているゴム工業、及び近年、電池材料として注目されている硫黄の研究において有用な効果をもたらすことが期待される。

### 1-3 不溶性硫黄の歴史、用途

IS は、ゴム工業においてゴムの加硫剤として使用されている<sup>6</sup>。ゴムの加硫反応は、ゴムの架橋反応とも呼ばれており、未加硫ゴムと硫黄を混合して加熱、混練することによって、ゴム分子の二重結合と硫黄が反応して、ゴム分子を硫黄で橋渡しする反応である。この架橋反応によって、ゴムは弾性を得る。Figure 1-5 にゴムの加硫反応について示す<sup>16</sup>。

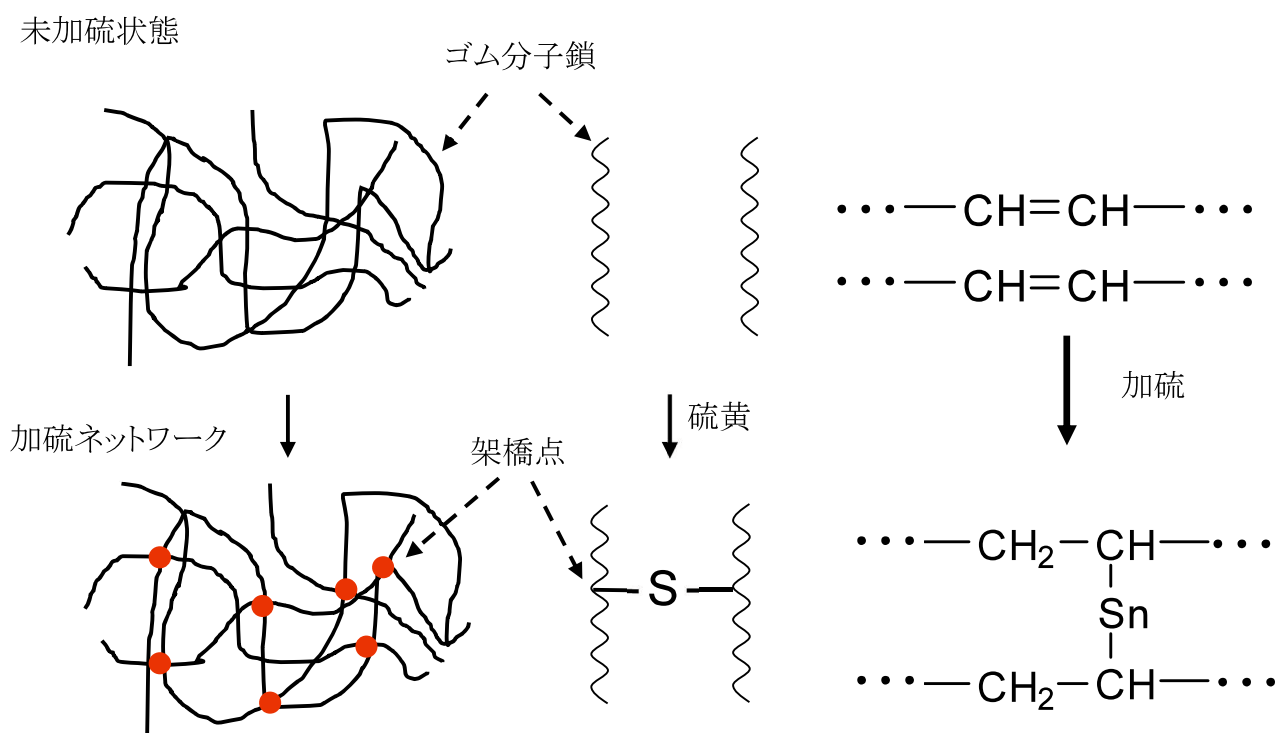


Figure 1-5 Schematic diagram of rubber vulcanization reaction.

通常のゴムの加硫反応には  $\text{S}_8$  が使用される中で、タイヤの生産には IS が使用されている。以下に、この理由について説明する。高度経済成長期以降に、原材料にスチールを使用しないバイアスタイヤから、高い性能を持つラジアルタイヤへの変換が進むことによって、タイヤの補強材としてスチールコードが使用されるようになった<sup>17</sup>。ゴムとスチールコードの接着は、ゴムと硫黄の結合反応、及び硫黄と銅(めっき部)の結合反応を同時に起こさせる直接加硫接着と呼ばれる手法で行われる<sup>18</sup>。この接着方法は、ゴムと反応する硫黄と、金属と反応する硫黄が必要であることから、通常のゴムの加硫反応と比較して、硫黄をゴムに大量に配合する必要がある

ある。一方で、ゴムに溶解度を持つ硫黄はゴム中で移行・拡散し、溶解度を超える硫黄は表面に析出(ブルーミング)して接着を阻害する<sup>19</sup>。ブルーミングを抑制し、硫黄をゴム中に留まらせるために、ゴムに溶解しない、言い換えるとゴム中で移行・拡散しないISが、ラジアルタイヤの生産時には重用されている。ISは、高度経済成長による自動車生産台数の増加に伴う、ラジアルタイヤの増加、及びタイヤ用スチールコードの増加によって、需要が大きく増加している<sup>17</sup>。ISは生産量の大半がタイヤメーカーに出荷されており、国内での生産量は5万トンと推定され、国外も合わせると約20万トンの需要がある巨大な市場を形成しており、今後も拡大していくことが予測されている。

ISは、1-1項で説明したように、硫黄を溶融、あるいは気化した後に急冷することで、S<sub>8</sub>を開裂、重合させることで生成する<sup>8</sup>。従って、工業的な製造方法も同様に、加熱溶融したS<sub>8</sub>を急冷する方法や、硫黄蒸気を二硫化炭素と接触させて急冷する方法等、いくつかの方法が実施されている<sup>7,20</sup>。Figure 1-6にISの製造プロセスの例を示す<sup>21</sup>。ISは、1940年代頃に米国のストーファー・ケミカル社によって世界で初めて生産が開始され<sup>22</sup>、国内では日本乾溜工業が1962年から「セイミサルファー」という商品名で生産を開始したのが最初である<sup>23</sup>。その後、1984年から、鹿島工業(現EASTMAN、商品名:Crystex)、四国化成工業(商品名:ミュークロン)、及び三新化学工業(商品名:サンフェル)が相次いで生産を開始して、現在に至っている<sup>24</sup>。

#### 1-4 不溶性硫黄の転換率と熱安定性

ISの製造方法は、溶融硫黄を急冷する方法を中心に、製造各社において、添加剤、温度条件等を調整したいくつかの方法が実施されているものの、原料として使用される硫黄の全てをISに変換できる方法は開発されていない<sup>25</sup>。そのため、ISの製造工程では、ISと原料のS<sub>8</sub>との混合物が得られるため、Figure 1-6に示すように、二硫化炭素によってS<sub>8</sub>を抽出することで分離して、出荷されている。原料となるS<sub>8</sub>から、ISへと転換された重量の割合、言い換えると原料として用いたS<sub>8</sub>の重量に対する、生成したISの重量割合は転換率と呼ばれている。転換率は、製造法によって異なっており、溶融硫黄を水中に注入して急冷する方法では40%程度、硫黄蒸気を酸性水溶液中で冷却する方法では65%程度と報告されており<sup>25</sup>、有機合成反応で生産される化学薬品に対して、一般的に求められる収率である80%以上と比較すると、かなり低い値である。ISの生産性向上のために、さらなる転換率の向上が求められている。

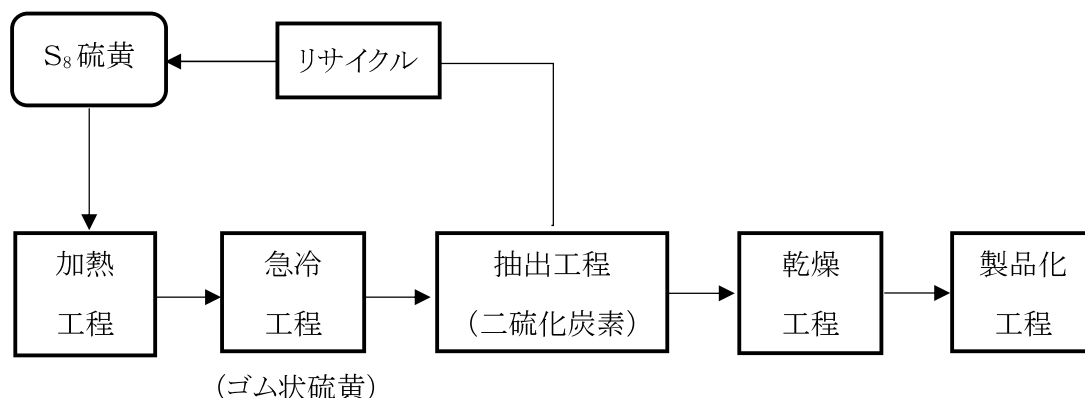


Figure 1-6 An example of an insoluble sulfur manufacturing process.

また、ISの重要な品質として、熱安定性が挙げられる。タイヤの生産工程において、ISはゴムとの混練工程で使用されるバンブリーミキサー内に添加され、混練の際に熱履歴(約80~120°C)を受ける<sup>26</sup>。ISは、1-2項に示したように、ポリマー硫黄鎖の末端のラジカルによる、硫黄鎖への攻撃反応によって、50°Cを超える熱履歴によって徐々にS<sub>8</sub>に戻ることが報告されている<sup>13</sup>。従って、混練の際にその一部がS<sub>8</sub>に戻り、S<sub>8</sub>はゴムに可溶であることから、経時的にゴム表面へ移行して析出する現象(ブルーミング)を引き起こす。このブルーミングにより、加硫されたゴムとタイヤコードとの接着阻害が引き起こされることから<sup>19</sup>、タイヤ製造に用いられるISの熱安定性を高くして、S<sub>8</sub>の副生を防ぐことが求められている。さらに、近年においては、タイヤ工場における生産スピードの向上の目的で、混練り時間を短縮させるために、混練り温度の高温化が進められており、ISの熱安定性のさらなる向上が求められている<sup>23</sup>。Figure 1-7にISの加熱温度による保持率の経時変化を示す<sup>24</sup>。ISのメーカー各社は、図中に示されるような、ISの熱安定性を改善した耐熱グレードを1990年頃から上市させており、その後も改良が重ねられている。現在、ラジアルタイヤ用のISは、この熱安定性を改善したタイプが主に使用されている。



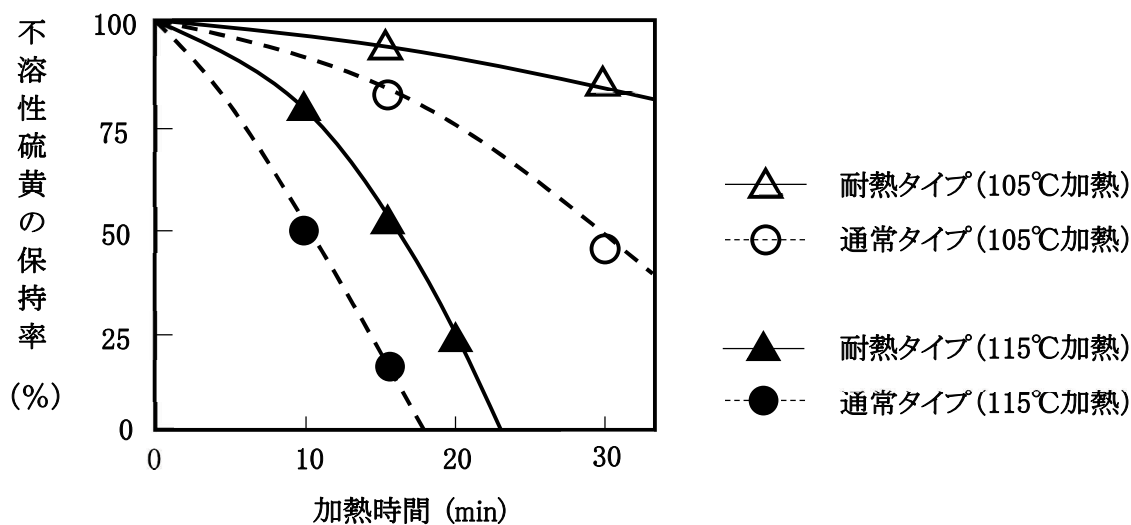


Figure 1-7 Changes in retention rate over time due to heating temperature of insoluble sulfur.

ISの熱安定性向上に関する報告は、硫黄ラジカルの硫黄鎖への攻撃反応を抑制するために、硫黄ラジカルと反応するラジカル捕捉剤を添加する方法が報告されている<sup>27, 28</sup>。しかしながら、添加剤がタイヤの加硫反応に影響を及ぼすことによる、タイヤの性能低下が懸念されることから、他の薬剤を添加せずに、ISそのものを改質することによって熱安定性を高くすることが求められている。ISは直鎖状硫黄ポリマーであることから、高分子化合物に適用される方法を援用することによって、性質の改善が期待される。高次構造(結晶構造)の異なる高分子化合物は、その融点も異なることが知られており、一般的に伸び切り結晶構造の方が、折りたたみ結晶構造より融点が高くなり、ポリエチレンでは、伸び切り結晶構造の融点は、折りたたみ結晶構造のそれと比較して、約10°C高いことが報告されている<sup>29</sup>。この理由は高分子鎖の延伸によって、分子配向性、結晶化度、及び充填度が高くなるためと考えられる。また、高分子化合物の融点は、分子量が高くなると共に上昇する傾向があり、ポリエチレンのモデル化合物であるn-アルカンでは、メチレン鎖が10~20増加すると約5°Cの融点上昇があることが報告されている<sup>29</sup>。これらのことから、ISの熱安定性の高さを決めている因子として、一般的な高分子化合物の知見から、Figure 1-8に示すように、以下の3つの項目が挙げられる。

- a. ポリマー硫黄鎖の分子量
- b. ポリマー硫黄鎖の配向性、結晶化度
- c. ポリマー硫黄鎖の充填度

IS の配向性、結晶化度、及び充填度を調整することによって、熱安定性を改善した報告や、その分子量との関連性を調査した報告は皆無であり、IS の調製に、高分子化合物の配向性、結晶化度、及び充填度を改質する方法を適用することで、IS の熱安定性の改善が期待される。また、IS の分子量を調査して、転換率、及び熱安定性との関連性を調査することによって、これらの向上に寄与することが期待される。

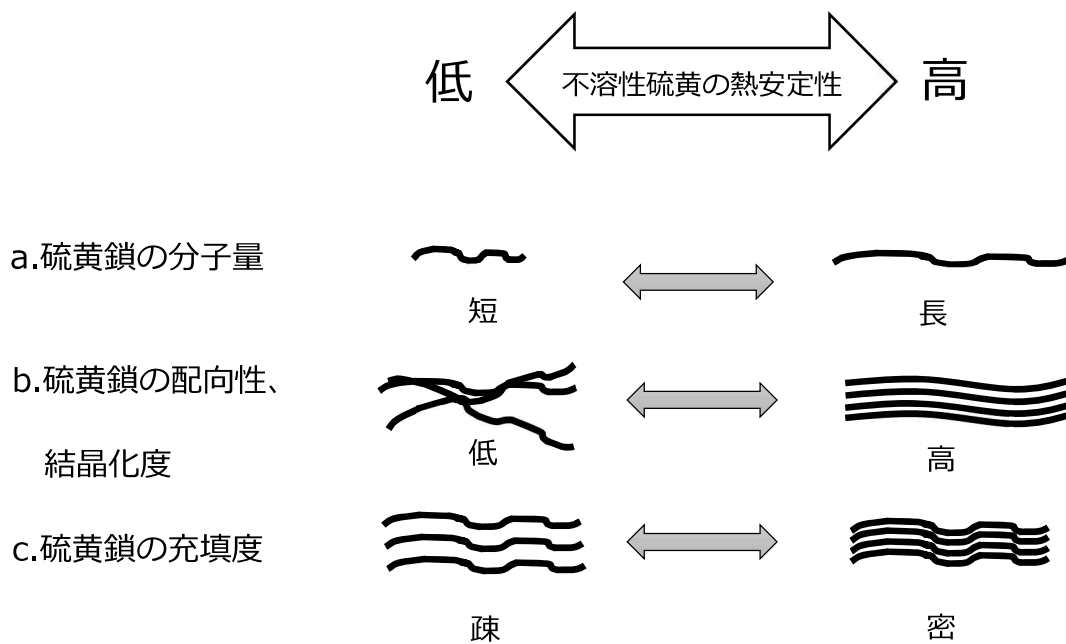


Figure 1-8 Factors affecting thermal stability of insoluble sulfur.

## 1-5 本研究の目的、構成

IS は、タイヤを中心としたゴムの原材料として工業的に開発されてから 80 年経過しており、現在においても世界中で多量に使用されているにもかかわらず、詳細な構造は未だに解明されていない。その製造方法は、 $S_8$  を加熱溶融、もしくは気化した後に急冷するといった単純な方法であるものの、その収率、言い換えると  $S_8$  から IS への転換率は 40~65% と工業的に低いことから、転換率の向上が求められている。一方で、タイヤの製造にあたって、IS の重要な品質である熱安定性の向上も求められている。

本研究では、 $S_8$  から IS への転換率と、得られた IS の熱安定性を高めることを目的に、高分子化合物の配向性、充填度、及び結晶化度を高める方法である溶融電界紡糸法による IS の調製や、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型後の加熱処理による、IS の改質を検討した。さらに、ESR で IS の硫黄ラジカルを測定することで硫黄鎖長(分子量)を計算して、これらの評価を行い、後熱処理における転換率及び熱安定性の変化に伴って起こる、硫黄鎖の反応について考察した。以下に、各章の概要を述べる。

第1章では、IS の特徴、歴史、及び明らかになっている構造について概説し、IS で求められる研究課題について挙げ、本研究の目的、及び本論文の概要を記した。

第2章では、IS の配向性を高めることによる、熱安定性の向上を目的として、高分子化合物の調製法の1つである溶融電界紡糸法による IS の調製を検討した。また、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、後熱処理による調製を行い、熱安定性と IS 転換率の変化を評価した。

第3章では、工業的な合成方法である、溶融硫黄を急冷する方法で調製した IS に対して、温度、時間を種々変えた条件で後熱処理を行い、IS の熱安定性、収量を評価することで、工業的に適用可能な調製条件を調査した。

第4章では、IS 中の硫黄のラジカル量を ESR で測定して、ラジカル量と転換率から硫黄鎖長を計算することによって、IS を後熱処理するときの、硫黄のラジカル量と硫黄鎖長の経時変化を調べた。その結果から、IS の熱安定性の変化と、硫黄から IS への転換率の変化の原因となる、硫黄鎖に起きている反応と、見かけの反応速度の変化を考察した。

第5章では、本研究で得られた結論を総括した。

参考文献

1. Meyer, B.: *Chemical Reviews*, **76**, 367 (1976)
2. Bacon, R.F.; Fanelli, R.: *Journal of the American Chemical Society*, **65**, 639 (1943)
3. Steudel, R., in *Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I*. (Springer, 2003), pp. 81-116.
4. Tuinstra, F.: *Physica*, **34**, 113 (1967)
5. Meyer, B.; Austin, J.M.; Jensen, D.: *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 364 (1971)
6. Bartzsch, H.: *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **41**, 455 (1988)
7. Kuznetsov, A.A.; Kulikova, O.A.: *Progress in Rubber and Plastics Technology*, **16**, 255 (2000)
8. Cataldo, F.: *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **249**, 137 (1997)
9. Steudel, R.; Passlack - Stephan, S.; Holdt, G.: *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, **517**, 7 (1984)
10. Jiménez-Mateos, J.M.; Rial, C.; Temprano, F.: *Thermochimica Acta*, **244**, 153 (1994)
11. Pauling, L.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **35**, 495 (1949)
12. Tobolsky, A.V.; Eisenberg, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 780 (1959)
13. Fath, M.A.; Lederer, D.A.: *Rubber World*, **181**, 40 (1979)
14. Dondi, D.; Buttafava, A.; Zeffiro, A.; Palamini, C.; Lostritto, A.; Giannini, L.; Faucitano, A.: *European Polymer Journal*, **62**, 222 (2015)
15. Gardner, D.M.; Fraenkel, G.K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3279 (1956)
16. Coran, A.Y., in *Science and technology of rubber*. (Elsevier, 1994), pp. 339-385.
17. 石川泰弘: *技術の系統化調査報告*, **16**, 3 (2011)
18. Buchan, S., *Rubber to Metal Bonding. 2nd ed.* (Crosby Lockwood and Son, 1959), pp. 300 pp.
19. Yamazaki, N.; Okuyama, M.; Tomita, S., U. S. Patent, 1983, 4421899
20. Klement, W., Jr.; Koh, J.C.: *J. Phys. Chem.*, **74**, 4280 (1970)
21. 秋葉光雄; 占部誠亮 : *ポリマーダイジェスト*, **55**, 43 (2003)
22. *ラバーインダストリー*, **18**, 41 (1982)
23. 森田雅和: *ポリマーダイジェスト*, **49**, 27 (1997)
24. 高下勝滋: *シーエムシー出版*, 東京, p.99 (2003)
25. 河野武: *日本ゴム協会誌*, **29**, 923 (1956)
26. 時宗隆一; 中園健夫; 北郷亮太; 田中智大: 特開 2017-115971 (2017)

27. 中山彰介; 古賀由喜博; 武市真由美: 特開平 4-115910 (1994)
28. 古賀由喜博; 武市真由美; 木下明彦: 特開平 6-144807 (1994)
29. 宮田清蔵編: *高分子材料 技術総覧*, p.126 (2004)

## 第2章 熔融電界紡糸により調製された不溶性硫黄の構造と特性評価

### 2-1 緒言

不溶性硫黄 (IS) は、硫黄原子が直鎖状に繋がった直鎖状硫黄ポリマーであることから<sup>1,2</sup>、高分子化合物の改質方法を、ISの熱安定性などの物理的性質を改善する方法として援用できると考えられる。高分子化合物の熱安定性を高くする方法としては、別の化合物を反応させることで、分子構造を安定化するという方法が知られており、ISにおいても、加熱によって硫黄鎖が切断された際に発生する、硫黄ラジカルの攻撃反応を抑制するために、硫黄ラジカルと反応する添加剤を混合して、ラジカルを補足することでISからS<sub>8</sub>硫黄への転移を抑制する方法が報告されている<sup>3,4</sup>。しかしながら、ISは、タイヤの製造の際のゴムの加硫剤として使われることから<sup>5</sup>、添加剤がゴムとの加硫反応や、タイヤとスチールコードの接着性や、タイヤの性能に影響を与える可能性を考慮すると、別種の化合物の添加は避けることが望ましい。高分子化合物に添加剤を加えずに、熱安定性を改善する方法として、高分子鎖を延伸することにより、その配向性を高める方法が知られている<sup>6</sup>。配向性を高めた高分子鎖を得る方法として、繊維として紡糸する際にシェア(ずり)をかける方法がよく行われており、紡糸の際にシェアをかける手法の1つとして熔融電界紡糸法が知られている。

熔融電界紡糸法は、熔融したポリマーを充填した注射器と、対向する金属板との間に高電圧を印加することで、熔融したポリマーの液滴を帯電させ、その電荷の反発力が液滴の表面張力よりも大きくなった時に液滴が引き延ばされ、対向する金属板上に噴出する現象を利用して紡糸する方法である<sup>7</sup>。この紡糸法では、熔融ポリマーの液滴が電界によって引き伸ばされることから、高分子鎖の配向性が高くなることが期待される。

熔融電界紡糸法により、高分子鎖の配向性を高くすることによって耐熱性を高めた例としては、Macossay らによる、ポリメタクリル酸メチルのナノファイバーを熔融電界紡糸法で製造して、配向性を高くすることによって高い熱安定性を有するファイバーを得たことの報告<sup>8</sup>、Liu らによる、PET のナノファイバーを熔融電界紡糸法で製造して、高い配向性、および熱安定性を有するファイバーを得たことの報告<sup>9</sup>、Do らによる、ポリエチレングリコール/ ポリフッ化ビニリデン/ コアシェルナノファイバーを熔融電界紡糸法で製造して高い配向性を有するファイバーを得たことの報告<sup>10</sup>などの、複数の報告がされている。また、硫黄の熔融電界紡糸を行って、繊維状硫黄を製造した事例<sup>11</sup>が報告されているものの、紡糸される繊維状硫黄についての詳細な構造や物性については解明されていない。ISの調製に熔融電界紡糸法を用いること

で、ISを構成している硫黄鎖の配向性や充填度が高くなる効果が期待され、配向性や充填度が高くなることによって、熱安定性が高いISを調製できることが期待される。

一方で、ISの生成時に性能を改質する熔融電界紡糸法に対して、後処理により高分子化合物の性質を改善する方法として、成形後に加熱処理する方法が知られている。例えば、ナイロンを熱処理することで、一方ではポリマー鎖が動き易くなって配列が起こり、他方では結晶の格子構造が変化するという、相反する作用が同時に起こり、結晶化度が向上することが報告されている<sup>12</sup>。熱処理による高分子の結晶化は、加熱によって無定形状態にある分子鎖の運動性が高まり、再配列して秩序ある結晶構造を取ることによって起こると考えられ、ISにおいても、調製後の後熱処理によって直鎖状硫黄鎖の再配列が起こるのであれば、結晶化度の上昇による熱安定性の上昇が期待される。

本章では、ISの収率、及び熱安定性を改善するために、ISの調製に熔融電界紡糸法を用いて、紡糸時の条件を種々変えることにより、硫黄からISへの転換率や、ISの熱安定性の変化を調査して、その性質を評価した。さらに、熔融電界紡糸法により得られた繊維状硫黄に対して、後熱処理を行った際のS<sub>8</sub>からISへの転換率の変化やISの熱安定性の変化について報告する。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 試料作製

実験には、硫黄 ( $S_8$ 、昭和シェル石油株式会社)、ヨウ素 (関東天然瓦斯開発株式会社) をそれぞれ用いた。比較用の不溶性硫黄 (IS) としては、サンフェル EX (三新化学工業株式会社) を用いた。以下、比較用の不溶性硫黄を IS (市販品) と表記する。 $S_8$  を  $130^{\circ}\text{C}$  に加熱した状態で、IS 中のラジカルの安定剤としてヨウ素を所定量添加、混合した後、これを室温まで冷却し、得られた固形物を乳鉢により粉砕して、その粉砕物を篩別 (ふるい分け、48 メッシュ、目開き  $0.29\text{mm}$ ) したものを熔融電界紡糸用の試料とした。

Figure 2-1 に熔融電界紡糸装置の概略図を示す。 $220^{\circ}\text{C}$  で熔融電界紡糸する場合の実験操作を代表例として述べる。注射器は  $2\text{mL}$  のシリンジに注射針 (針の太さ 19G: 内径約  $0.7\text{mm}$ ) を装着したものを使用した。集積板にはアルミ板を使用した。シリンジ針の先端と、集積板の距離は  $6\text{cm}$  とした。 $60^{\circ}\text{C}$  で真空乾燥を 5 時間行った硫黄 (含むヨウ素  $20\text{ppm}$ ) を  $0.5\text{g}$  秤量し、これをシリンジに入れて、ヒーターを用いて熔融させた。シリンジ内の  $S_8$  の温度は非接触温度計 (株式会社堀場製作所) により測定した。熔融した  $S_8$  が所定温度に達したことを確認した後、高圧電源装置を用いて  $15\text{kV}$  の電圧を注射針と集積板の間に印加すると、繊維状硫黄が注射針の先端から噴出し、集積板の上に集積した。なお、 $260^{\circ}\text{C}$  以上の熔融温度で紡糸する場合は、印加する電圧を  $7\text{kV}$  とした。IS の工業生産においては、調製直後の IS は不定形のゴム状であることから、所定の条件で加熱乾燥することによって固化させている。本研究においても工業的な加熱乾燥条件に準じて、集積した繊維状硫黄に対して、送風定温乾燥機 (ADVANTEC, DRM320DD) を用いて、大気下で  $60^{\circ}\text{C}$ 、90 分間の熱処理を行った。得られた繊維状硫黄を Sf (熔融温度, ヨウ素添加量) と表記する。この例で調製した繊維状硫黄は、Sf ( $220^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ppm}$ ) と表される。今回、検討を行った電界紡糸時の硫黄の熔融温度と硫黄へのヨウ素添加量を、Table 2-1 に表記する。



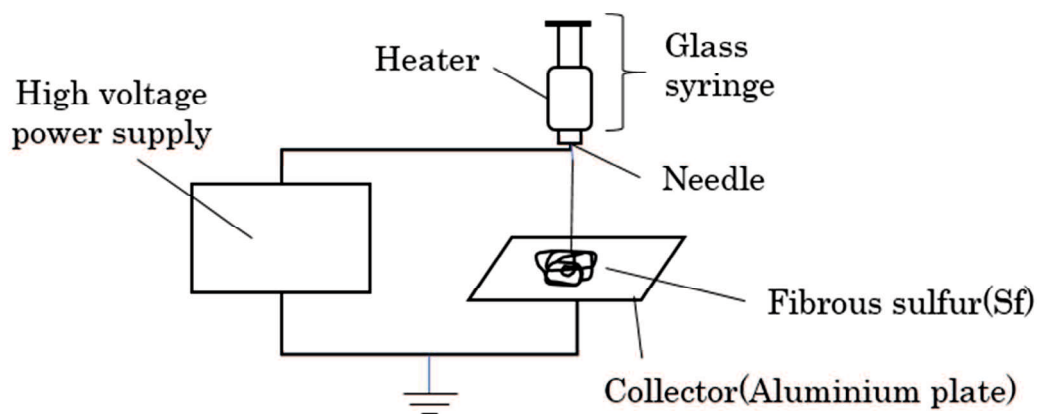


Figure 2-1 Schematic illustration of melt electrospinning apparatus.

## 2-2-2 硫黄から不溶性硫黄への転換率の測定

S<sub>8</sub>からISへの転換率は、原料のS<sub>8</sub>からISへと転換された重量の割合、言い換えると原料のS<sub>8</sub>の重量に対する、生成したISの重量割合である。S<sub>f</sub>から、未反応のS<sub>8</sub>を除くために、二硫化炭素(約100mL)によるS<sub>8</sub>の抽出処理(25℃、10分間)を行い、その残存重量から、式2-1に従いISへの転換率を算出した(Table 2-1)。なお、S<sub>8</sub>の二硫化炭素への溶解度は、24.2g of S/100g solvent(22℃)<sup>13</sup>と報告されており、S<sub>8</sub>は、この抽出処理により試料から完全に除去されていると考えられる。

$$\text{転換率(\%)} = W_a / W_b \times 100 \quad (2-1)$$

W<sub>a</sub>(g)は二硫化炭素処理後の残存重量、W<sub>b</sub>(g)は二硫化炭素処理前の繊維状硫黄(S<sub>f</sub>)の重量を示す。

なお、S<sub>f</sub>(熔融温度, ヨウ素添加量)に対して二硫化炭素による抽出処理を行った後のISをS<sub>ins</sub>(熔融温度, ヨウ素添加量)と表記する。

Table 2-1 The experimental conditions and results in this investigation.

Sample No.	Molten temperature °C	Addition amount of Iodine ppm	Conversion %	Peak temperature in DSC curve °C	Thermal Stability %	XRD FWHM deg
1-1	220	20	25.7	108.4	8.7	1.5
2-1	240	20	30.3	106.4	5.7	1.6
2-2	240	50	31.4	111.2	15.5	1.4
2-3	240	100	35.8	111.0	14.9	1.4
3-1	260	20	35.0	105.3	4.5	1.0
3-2	260	50	38.4	110.3	12.9	1.4
3-3	260	100	35.8	110.7	14.0	1.3
4-1	280	0	40.4	107.3	6.9	1.3
4-2	280	10	38.6	109.2	10.3	1.3
4-3	280	20	41.2	103.9	3.4	1.4
4-4	280	20	38.7	109.4	10.7	0.9
4-5	280	50	48.2	108.2	8.3	1.5
4-6	280	100	47.8	103.4	3.0	1.5
5-1	300	20	42.9	100.9	1.8	1.8

### 2-2-3 DSC 測定

DSC 測定は、DSC6200(日立ハイテクサイエンス)を用いて、測定条件は測定温度範囲 60～140°C、昇温速度 3°C/min として、試料 5～6 mgをアルミ製の密封容器にとり窒素雰囲気下で測定した。標準物質として、アルミナ (5mg)を使用した。DSC 装置は、インジウムで構成を行った (m.p. = 429.6 K;  $\Delta H = 28.54 \text{ J / g}$ )。

### 2-2-4 XRD 測定

XRD 測定は、Ultima IV Protectus (RIGAKU)、Cu K $\alpha$  線、 $\lambda = 0.154178 \text{ (nm)}$ を用いて、測定条件は、管電圧 40 kV、管電流 30 mA、走査速度 2(deg/min)とした。

## 2-3 結果及び考察

### 2-3-1 不溶性硫黄の熱安定性の簡便評価法

ISの熱安定性の評価は、一般的にJISK6222-1に準拠した方法(以下、従来法)により行われている。これは、評価を行うISを精秤して、これを流動パラフィン中で105℃、15分間加熱した後、二硫化炭素による洗浄を行うことで、加熱によって生成したS<sub>8</sub>硫黄(S<sub>8</sub>)除去して、不溶性硫黄(IS)の残存重量から残存率を算出し、この値により元のISの熱安定性を評価する方法である<sup>14</sup>。溶融電界紡糸法による得られるISは比較的少量であるため、評価のためのISを大量に必要とする本法の適用は困難であることから、別の手法の調査を行った。

ISの熱安定性を評価する別の手法として、示差走査熱量測定(DSC)を用いる方法が報告されている<sup>15</sup>。これは、ISを試料としてDSC測定を行った際に、90℃～140℃にみられる吸熱及び発熱ピーク<sup>16</sup>の積分値を用いて、従来法におけるISの残存率との対比を行った報告であり、一定の相関が得られることが報告されている。この手法はDSC曲線にピーク処理を行って積分する必要があり、やや煩雑な操作が必要であるため、DSCのデータを用いた、より簡便な評価法を検討した。

従来法により熱安定性を評価済みの市販品を用いて、DSC測定時の吸熱ピークのピーク温度と従来法により求めたISの熱安定性の相関を調査したところ、Figure 2-2に示すように、吸熱ピークのピーク温度(絶対温度)の逆数と、従来法により求めたISの残存率の対数をとったもの間には、良い相関( $r^2 = 0.978$ )が見られた。このような結果が得られた理由は以下のように考えられる。

従来法による熱安定性の評価方法は、一定温度下、一定時間内に、元のISの重量から、S<sub>8</sub>に戻った硫黄の重量を差し引いて評価していることから、ISからS<sub>8</sub>に戻る反応により生成したS<sub>8</sub>量に対応しており、単位時間あたりのS<sub>8</sub>生成量を一定時間積分したものになる。ここで、IS中の単位体積当たりのISの分子数が試料間で変わらないと仮定すると、見かけの反応速度定数の大小が、S<sub>8</sub>に戻らずに残存するISの量を決めていると考えられる。一方で、DSC測定で現れるピーク曲線は、dH/dt(単位時間あたりの発熱あるいは吸熱量)の変化を表していると考えられ、反応開始温度を過ぎると、DSC曲線がベースラインからずれていくことになり、このずれ(dH/dt)は単位時間あたりに反応した分子の数に比例していると考えられる。従って、DSC曲線のずれが始まる温度が低いほど、S<sub>8</sub>に戻る反応が起こりやすく、反応が速く進むことから、反応量もより低温で頂点に達すると考えられる。以上の理由から、ピーク温度が低いISは、熱安定性が低い(S<sub>8</sub>に戻る反応が速い)と推察される。

以下では、この手法に従って、DSC 測定により求めた吸熱ピーク温度から、Figure 2-2 の回歸直線の数式を用いて、各試料の  $S_{\text{ins}}$  の残存率を算出し、 $S_{\text{ins}}$  の熱安定性の評価を行った (Table 2-1)。

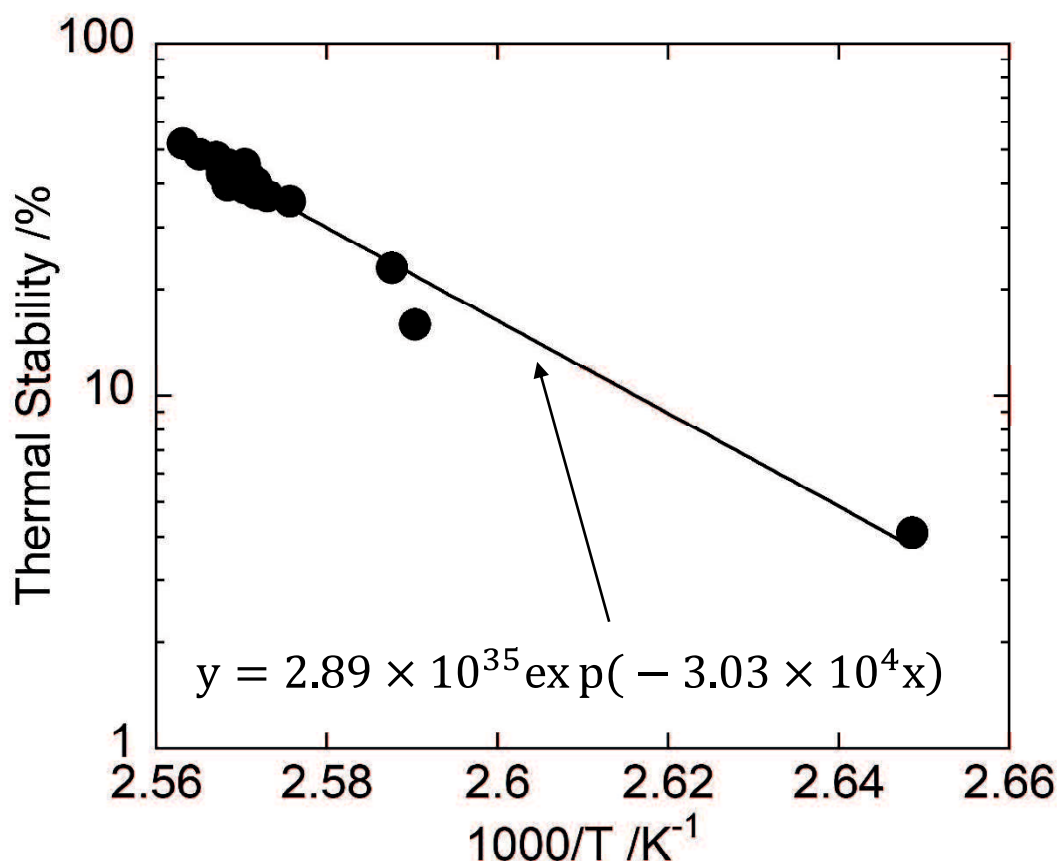


Figure 2-2 Relationship between endothermic peak temperature in DSC curve and thermal stability of insoluble sulfur.

### 2-3-2 熔融電界紡糸法により調製された不溶性硫黄の形状、構造、及び熱的特性

本項において、熔融電界紡糸法により調製した  $S_r$ 、及び  $S_{\text{ins}}$  の代表的なものとして、熔融温度 280°C、ヨウ素添加量 20ppm の試料を分析した事例を報告する。

$S_r$ (280°C, 20ppm)の形状を、SEM を用いて観察した結果を Figure 2-3 に示す。紡糸条件にも依存するものの、今回行った実験条件では、いずれの  $S_r$  の繊維径も、20  $\mu\text{m}$  程度で、 $S_r$  の表面を拡大して観察すると、表面に若干の凹凸があることが確認された。

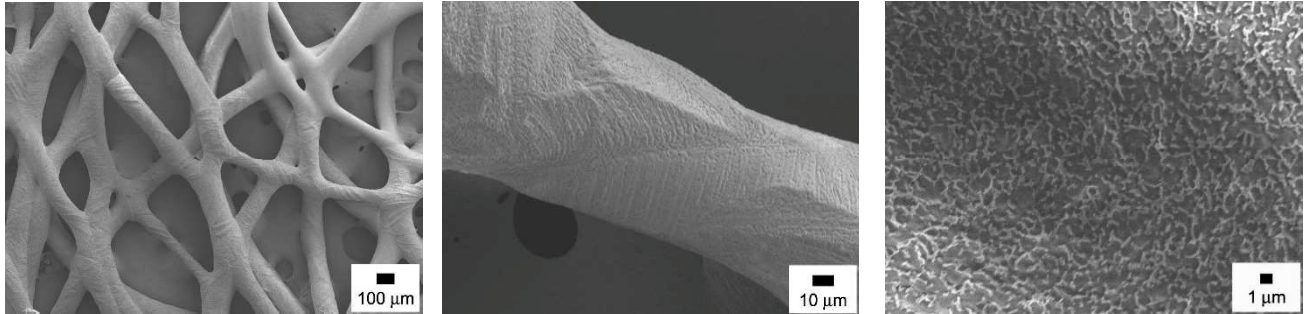


Figure 2-3 SEM images of fibrous sulfur,  $S_f$  (280 °C, 20 ppm).

次に、粉末 X 線回折 (XRD) 測定によって、 $S_{ins}$  の構造の確認を行った。Figure 2-4 に、 $S_{ins}$  (280 °C, 20 ppm)、及び比較のため IS (市販品) の XRD 測定結果を示す。 $S_{ins}$  と IS (市販品) のピーク位置が一致していること、及び、既報<sup>17</sup> の IS の XRD ピークともほぼ一致していることから、熔融電界紡糸法により得られた不溶性硫黄 ( $S_{ins}$ ) の基本的な構造は、通常の IS と同等であることを確認した。IS の主要なピークの帰属について、既報<sup>18</sup> を参考にして、図中に記載した。また、 $S_{ins}$  の XRD パターン中に、 $S_8$  に帰属されるピークが含まれないことから、二硫化炭素による抽出処理によって、 $S_{ins}$  中に  $S_8$  が残存していないことを確認した。

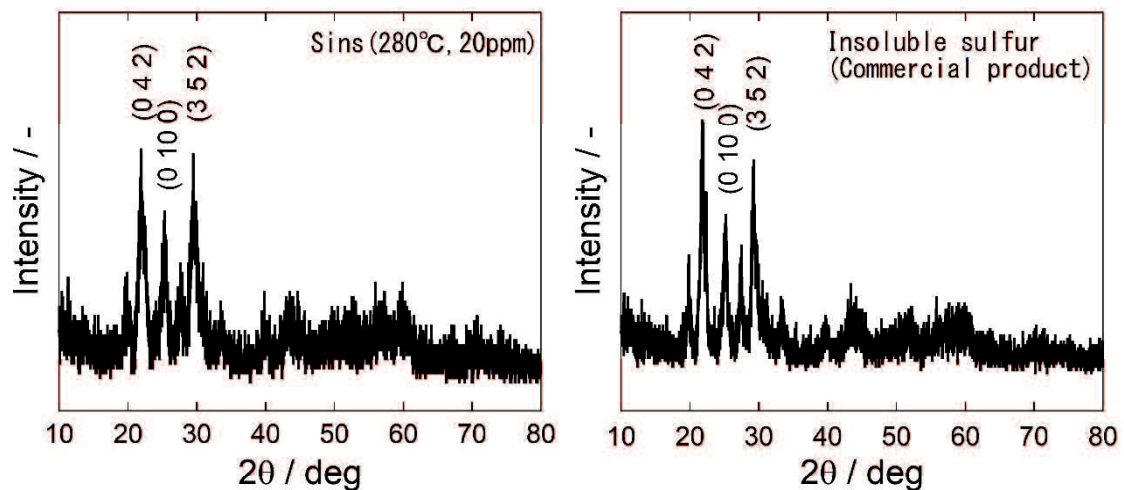


Figure 2-4 X-ray diffraction patterns of  $S_{ins}$  (280 °C, 20 ppm) and insoluble sulfur commercial product). Cu K  $\alpha$  as the source (wavelength  $\lambda = 0.154178$  nm)

次に、それぞれの試料の XRD の測定結果を用いて、 $S_{ins}$  を構成している硫黄鎖の配向性を評価した。XRD を用いて、簡易的に結晶性高分子の配向性を評価する手法として、X 線回折ピークの半値幅を用いて配向度を計算する方法が報告されている<sup>19</sup>。この手法を参考にして、最も強度の高い  $2\theta = 22^\circ$  の回折ピークの半値幅を比較することによって、 $S_{ins}$  の配向性の評価を試みた (Table 2-1)。 $S_{ins}$  の調製条件に応じて、半値幅の増減が確認されたものの、紡糸時の熔融温度やヨウ素の添加量に対する明確な傾向は観察されなかった。この理由としては、回折ピークの回折強度が低いことから、サンプルの状態によるばらつきの影響が考えられるものの、本研究では明らかにすることはできなかった。

次に  $S_{ins}$  の熱的性質を調べるために、 $S_{ins}$  の DSC 測定を行った。Figure 2-5 に  $S_{ins}$  (280°C、20ppm)、比較のため  $S_8$ 、及び IS (市販品) の DSC 測定結果を示す。 $S_8$  では、96°C 付近に斜方硫黄  $S_\alpha$  から単斜硫黄  $S_\beta$  への転移に起因する吸熱ピーク、120°C 付近に融解 (液状硫黄  $S_\lambda$  の形成) に起因する吸熱ピークが現れると報告されており、IS は 117~125°C にその融解に起因する吸熱ピークと 127~134°C に  $S_8$  の再形成に起因する発熱ピークが検出されると報告されている<sup>16</sup>。Figure 2-5 から明らかなように、 $S_{ins}$  (280°C、20ppm) の DSC ピークは  $S_8$  のピークとは形状が大きく異なり、IS (市販品) とほぼ同温度領域に吸熱および発熱ピークが現れた。以上の結果から、熔融電界紡糸法により調製した  $S_{ins}$  は IS (市販品) と類似の熱的特性を示すことが確認された。

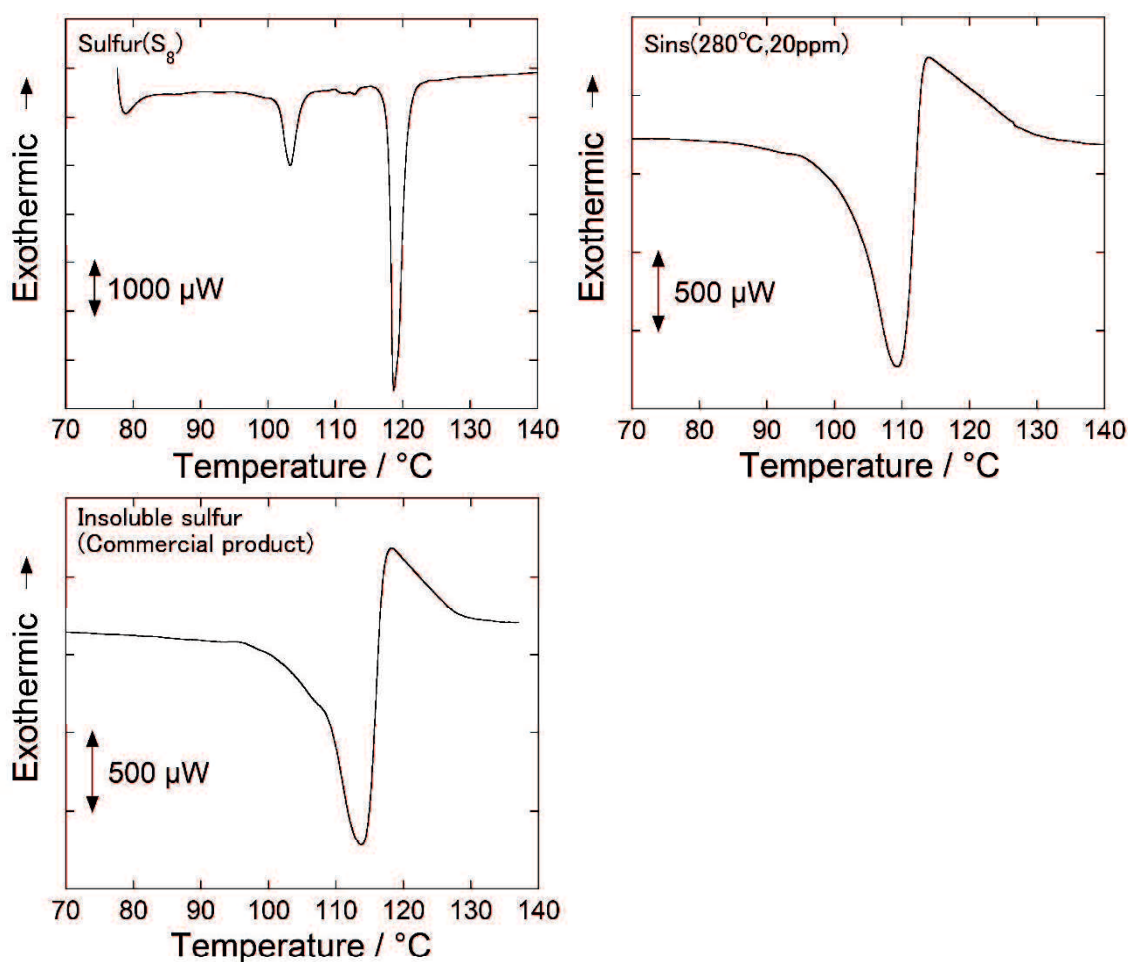


Figure 2-5 DSC curves of sulfur (S<sub>8</sub>), S<sub>ins</sub>(280 °C, 20 ppm), and insoluble sulfur (commercial product).

### 2-3-3 熔融電界紡糸法により調製された不溶性硫黄の転換率と熱安定性

Figure 2-6 に熔融電界紡糸時の硫黄熔融温度と IS への転換率の関係を示す。硫黄熔融温度を高くすることにより、硫黄から IS への転換率が高くなる傾向が確認された。Steudel らは、熔融硫黄中の硫黄ポリマーの量は熱力学的に決定され、硫黄の熔融温度の上昇に伴って S<sub>μ</sub> の含有量が増加すると報告している<sup>16</sup>。従って、熔融温度が高い条件下での熔融硫黄には、IS である S<sub>μ</sub> が多く含有しており、電界紡糸されて固体に変化した S<sub>f</sub> においても、IS の状態で残存することによって、転換率が高くなると考えられる。

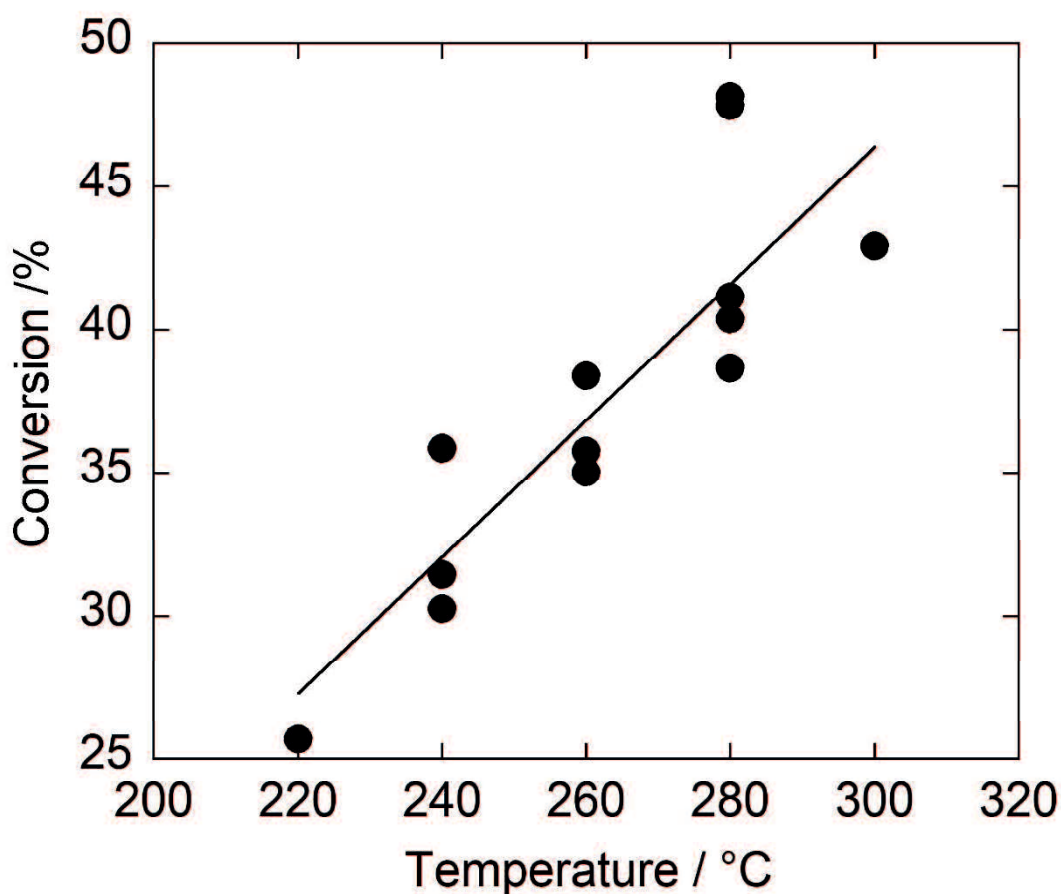


Figure 2-6 Effects of molten temperature of sulfur on conversion of insoluble sulfur.

Figure 2-7 に、原料に用いた硫黄へのヨウ素添加量と  $S_{ins}$  の熱安定性の関係を示す。熔融温度の違いによって、異なる傾向が確認されており、熔融温度 240°C あるいは 260°C においては、ヨウ素添加量を増すことで、IS の熱安定性が高くなる傾向がみられた。ヨウ素は IS の末端に入ることで、系中のラジカル量を調整しており、熔融温度 240°C あるいは 260°C においては、熱安定性の測定時に新しく生成する硫黄ラジカルを、ヨウ素が捕捉することによって、硫黄鎖の切断に伴って起こる  $S_8$  に戻る反応を抑制することで、このような傾向になったと考えられる。他方で、熔融温度 280°C においては、ヨウ素添加量を増すことにより、得られる IS の熱安定性が低くなる傾向がみられた。熔融温度が高い 280°C においては、ヨウ素による硫黄ラジカルの捕捉が十分に機能していないためと考えられる。硫黄は熔融温度の変化に応じて、粘度および分子量が変化していき、高温域では硫黄鎖が切断されて鎖長が短い硫黄鎖が増加することが報告されていることから<sup>20</sup>、熔融温度が比較的高い 280°C で調製された IS は、短い硫黄鎖が多く含有することで熱安定性が低くなったと考えられる。しかしながら、ヨウ素添加量との相関性については、今回の実験からは明確な理由を明らかにできなかった。



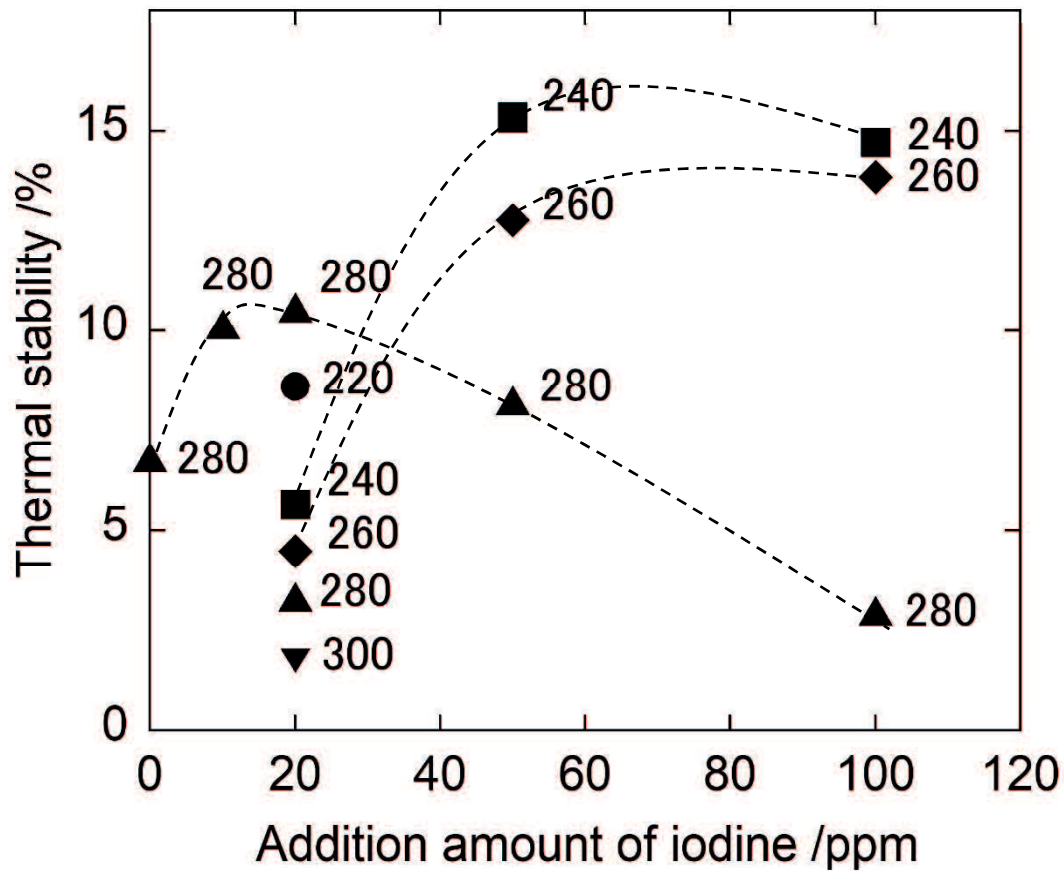


Figure 2-7 Effects of addition amount of iodine and molten temperature of sulfur on thermal stability of insoluble sulfur. The numbers in the figure indicate the molten temperature of sulfur in degree C.

今回調製した  $S_{ins}$  について、その熱安定性と転換率の相関を Figure 2-8 に示す。なお、図中の斜線を付した領域は、ゴム薬品として市場に出る場合に IS に対して期待される熱安定性、および  $S_8$  から IS への転換率の大まかな値を示している。なお、転換率については、先述の文献値<sup>21</sup>や、既報<sup>22,23</sup>の溶融硫黄中の  $S_{\mu}$  の存在比率を参考にした。Figure 2-8 から、転換率については、多くの試料が期待される領域に入っているものの、熱安定性については、期待される領域に入った試料は存在しないことが確認された。一方で、転換率が 40% 以上の試料は、全て熱安定性が 10% 未満であることから、IS の生成時において、高い転換率と、高い熱安定性を両立する電界紡糸条件を見いだすことは出来なかった。

## 2-3-4 熔融電界紡糸法により調製された不溶性硫黄の後熱処理による転換率と熱安定性の 変化

高分子化合物を後処理することによって結晶性を高める方法として、熔融温度以下で熱処理する方法が知られている。例えば、ナイロンを熱処理することで、一方ではポリマー鎖が動き易くなって配列が起こり、他方では結晶の格子構造が変化するという、相反する作用が同時に起こり、結晶化度が向上することが報告されている<sup>12</sup>。ISにおいても、同様な熱処理によって直鎖状硫黄ポリマーの再配列が起こり、結晶化度の向上によって熱安定性などの性質が変化することが期待される。そこで、今回調製した  $S_{ins}$  の中で比較的高転換率、高熱安定性を示した  $S_f(280^\circ\text{C}, 50\text{ppm})$  を用い、二硫化炭素による抽出処理前の状態 ( $S_{ins}$  と  $S_8$  とが混合された状態) で熱処理 (以後、後熱処理と表記する) を行った際の、 $S_{ins}$  の転換率と熱安定性の変化を評価した。Figure 2-8 に、後熱処理による  $S_f(280^\circ\text{C}, 50\text{ppm})$  由来の IS ( $S_{ins}(280^\circ\text{C}, 50\text{ppm})$ ) の熱安定性と二硫化炭素抽出により求めた転換率を示す。後熱処理によって、硫黄から IS への転換率が低下するものの、得られる IS の熱安定性が高くなる傾向がみられた。Shao らは、ゴム状の形態を有する非晶質の直鎖状硫黄ポリマーを延伸、加熱することによって、分子内において硫黄鎖が切断されて、長い硫黄鎖同士が再び結合することによる伸長反応と、短い硫黄鎖が環化することによる  $S_8$  形成が同時に起こることを報告しており<sup>18</sup>、硫黄鎖の伸長は熱安定性の上昇に該当し、環化による  $S_8$  形成は転換率の低下に該当すると考えられる。本研究で後熱処理を行った IS においても、分子内で長い硫黄鎖の伸長と、短い硫黄鎖の環化による  $S_8$  形成が同時に進行することで、転換率の低下と熱安定性の上昇が同時に起きていると推察される。

なお、熱処理温度と時間を変えた、 $90^\circ\text{C}$ 、1.5 時間、及び  $70^\circ\text{C}$ 、16 時間の各加熱条件における IS の転換率と熱安定性の変化を比較すると、 $90^\circ\text{C}$  で短時間処理の方が、 $70^\circ\text{C}$  で長時間処理と比較して、熱安定性が高くなるものの転換率が低くなった。後熱処理の温度が  $20^\circ\text{C}$  高いことによって、長い硫黄鎖の伸長と、短い硫黄鎖の環化による  $S_8$  形成の、両方の反応速度が速くなると考えられる。以上のことから、熔融電界紡糸後の  $S_f$  に含まれる長い硫黄鎖と短い硫黄鎖の存在割合、言い換えると硫黄鎖長と、後熱処理の温度と時間が、IS 中の硫黄鎖の再反応の状態に影響を与えるものと推察される。

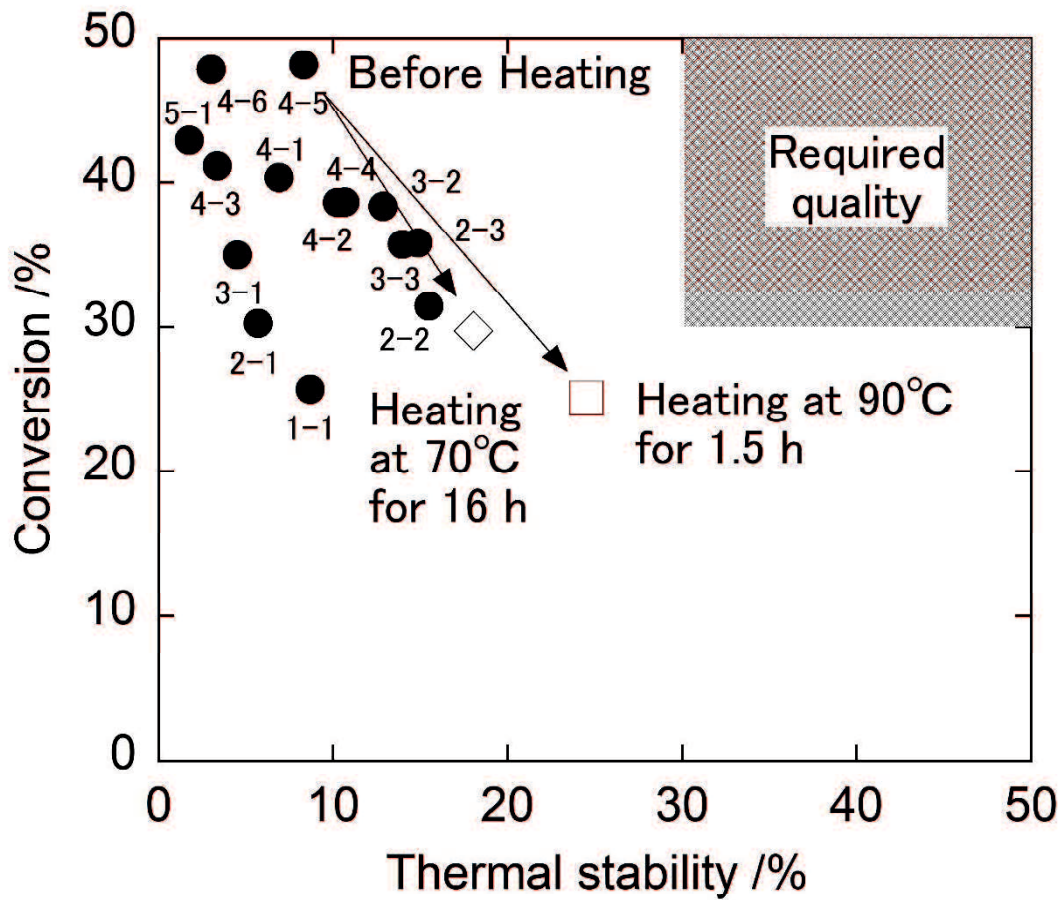


Figure 2-8 Plots of the experimental results for thermal stability of insoluble sulfur and conversion of insoluble sulfur from elemental sulfur ( $S_8$ ). The effect of post-heating process (90 °C, 1.5 h or 70 °C, 16 h) on both evaluation values. The hatched square indicates required quality of insoluble sulfur for commercial use. Number in each plot indicates sample number in Table 2-1.

## 2-4 結言

本章では、熔融電界紡糸法によって  $S_8$  硫黄 ( $S_8$ ) から調製された繊維状硫黄 ( $S_f$ ) が不溶性硫黄 (IS) を含むこと確認して、 $S_f$  に対して二硫化炭素による抽出処理を行うことで、市販品と同じ構造を有する IS が得られることを確認した。また、熔融電界紡糸を行う際の、 $S_8$  の熔融温度とヨウ素添加量を変化させることによって、得られる IS の性質が変化することを確認した。特に、電界紡糸時の  $S_8$  硫黄の熔融温度を高くすることで、 $S_8$  から IS の転換率が高くなること、および  $S_8$  へのヨウ素添加量を増すことで、熔融温度に依存するものの、全体的には IS の熱安定性が高くなることが明らかとなった。 $S_8$  の熔融温度、及びヨウ素添加量の各条件を種々調製した結果、 $S_8$  から IS への転換率は、IS (市販品) と同等程度の値が得られたものの、熱安定性は IS (市販品) の値を越えることはできなかった。しかしながら、熔融電界紡糸で調製した  $S_f$  は、紡糸後の熱処理によって、転換率が低く変化するものの、熱安定性が高く変化する事が確認され、IS (市販品) に近い熱安定性を有する IS が得られることが明らかとなった。今後、さらに紡糸条件や紡糸後の熱処理条件を検討することで、転換率と熱安定性の両方の値を満足するような IS の調製法として、熔融電界紡糸法が応用できる可能性があると考えられる。

参考文献

1. Tuinstra, F.: *Physica*, **34**, 113 (1967)
2. Kuznetsov, A.A.; Kulikova, O.A.: *Progress in Rubber and Plastics Technology*, **16**, 255 (2000)
3. Nakayama, A.;Koga, Y.; Takechi, M. (Shikoku Chem, Japan . 1994), pp. 5 pp.
4. Koga, Y.;Takechi, M.; Kinoshita, A. (Shikoku Chem, Japan . 1994), pp. 4 pp.
5. 森田雅和: *ポリマーダイジェスト*, **49**, 27 (1997)
6. 河合弘迪: *高分子*, **10**, 308 (1961)
7. Huang, Z.M.;Zhang, Y.Z.;Kotaki, M.; Ramakrishna, S.: *Composites Science and Technology*, **63**, 2223 (2003)
8. Macossay, J.;Marruffo, A.;Rincon, R.;Eubanks, T.; Kuang, A.: *Polymers for Advanced Technologies*, **18**, 180 (2007)
9. Liu, H.;Li, X.; Li, C.: *Cailiao Daobao*, **26**, 58 (2012)
10. Van Do, C.;Nguyen, T.T.T.; Park, J.S.: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **104**, 131 (2012)
11. 堤宏守; 砂田和輝: 特開 2015-63463 (2015)
12. 小林治男; 高柳孟司; 井上正一: *材料試験*, **9**, 596 (1960)
13. Meyer, B.;Austin, J.M.; Jensen, D.: *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 364 (1971)
14. JIS. K6222-1:2010, ゴム用配合剤－硫黄－試験方法
15. Jiménez-Mateos, J.M.;Rial, C.; Temprano, F.: *Thermochimica Acta*, **244**, 153 (1994)
16. Steudel, R.;Passlack - Stephan, S.; Holdt, G.: *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, **517**, 7 (1984)
17. Cataldo, F.: *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **249**, 137 (1997)
18. Shao, C.;An, H.;Wang, X.;Jia, R.;Zhao, B.;Zhe, M. *et al.*: *Macromolecules*, **40**, 9475 (2007)
19. 高原弘和; 河合弘迪: *繊維学会誌*, **21**, S120 (1965)
20. Schenk, J.: *Physica*, **23**, 325 (1957)
21. 河野武: *日本ゴム協会誌*, **29**, 923 (1956)
22. Fath, M.A.; Lederer, D.A.: *Rubber World*, **181**, 40 (1979)
23. Steudel, R.; Mäusle, H.J.: *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, **478**, 156 (1981)

## 第3章 不溶性硫黄の後熱処理による熱安定性と収量減少率の変化

### 3-1 緒言

前章で、熔融電界紡糸法で調製した不溶性硫黄 (IS) において、二硫化炭素抽出により IS と  $S_8$  硫黄 ( $S_8$ ) を分離する前の、IS と  $S_8$  の混合物の状態 (以下、 $S_x$ ) で、追加の熱処理 (以下、後熱処理) を行うことによって、IS の熱安定性や転換率が変化することを確認した。例えば、70°C、16 時間 (低温長時間) や、90°C、1.5 時間 (高温短時間) の後熱処理では、IS の熱安定性が高くなり、IS の含有率が低くなることが確認された。これら 2 つの加熱条件における IS の転換率と熱安定性の変化を比較すると、高温短時間の処理の方が低温長時間の処理と比較して熱安定性が高くなり、転換率が低くなった。Shao らによる報告では<sup>1</sup>、非晶質の直鎖状硫黄ポリマーに延伸や加熱を行うことで、分子内の硫黄鎖が切断され、長い硫黄鎖の伸長と短い硫黄鎖が環化することによる  $S_8$  形成が、分子内で同時に起こるとされており、熔融電界紡糸法で調製された IS においても、後熱処理によって IS の硫黄鎖の成長と切断が同時に起きているためと推察される。また、硫黄鎖の成長と切断の速さは、後熱処理の温度によって変化すると考えられる。

熔融硫黄紡糸法で調製した  $S_x$  に対しての、70°C、16 時間や、90°C、1.5 時間の後熱処理では、転換率が大きく低下したことから、ゴム薬品として市場に出る場合に期待される熱安定性、転換率の両方を満足する IS は得られなかった。しかしながら、後熱処理の条件を変化させることによって、転換率の低下を抑制しながら、熱安定性を高くすることが出来れば、高い熱安定性を持つ IS を高収量で得られることが期待される。さらに、この後熱処理法を、一般的な IS の工業生産の方法の 1 つである、熔融硫黄を急冷する方法<sup>2</sup>で調製した IS に適用することによって、転換率と熱安定性の両方を満足する IS を得ることが出来れば、IS の工業生産への適用が期待される。

本章では、後熱処理の温度、時間を種々変化させ、 $S_8$  から IS への転換率の変化や得られた IS の熱安定性の変化を調査して、IS の工業生産に反映可能な後熱処理条件 (温度、時間) を見いだすことを検討する。

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 試料作製

実験は、 $S_8$  400 mg をガラス管 (ホウケイ酸ガラス製、外径 5 mm) に入れ、Figure 3-1 に示す自作の電気炉を使用して、以下の条件で熱処理を行った。最初に 120°C に昇温して  $S_8$  の熔融を確認した後に、20 分かけて 260°C まで昇温し、260°C で 5 分間維持した。その後に、ガラス管を 40°C の水浴に入れて急冷して、15 分間維持した。急冷後の試料の状態はゴム状であることから、第 2 章のサンプル調製と同様に、工業生産における加熱乾燥条件に準じて、65°C の恒温水槽 (ヤマト科学、BK300) を用いて 90 分間熱処理を行うことによって固化させた。その後、送風定温乾燥機 (ADVANTEC、DRM320DD) を用いて、大気下で所定の温度条件で追加の熱処理 (この段階における熱処理を以下、後熱処理と記す) を行った。後熱処理の条件を Table 3-1 に示す。また、後熱処理温度を途中で変更し、多段階で実施した条件を Table 3-2 に示す。後熱処理で得られた硫黄を  $S_x$  (後熱処理 No.) と表記する。なお、第 2 章では IS 中のラジカル安定剤として、原料の  $S_8$  中にヨウ素を添加していたものの、本章の実験では後熱処理の効果に絞った検討を行うため、ヨウ素の添加は行わなかった。

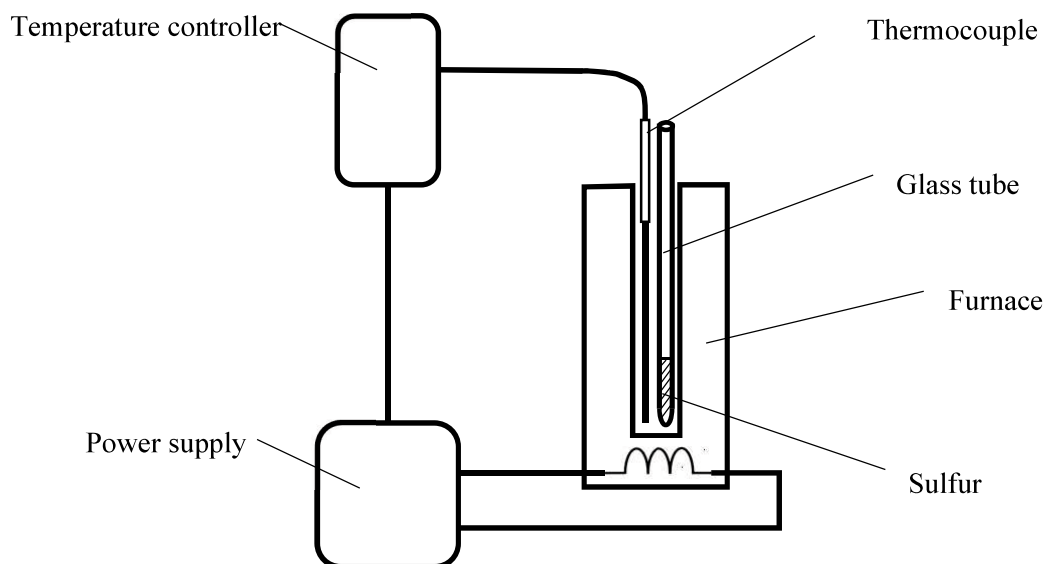


Figure 3-1 Illustration of the home-made furnace for this investigation.

Table 3-1 Post-heat treatment conditions for  $S_x$  (mixture of insoluble sulfur and  $S_8$ ).

Process	No.	Temperature °C	Time hours
1	1-30-1	30	480
	1-30-2	30	960
2	2-40-1	40	480
	2-40-2	40	720
	2-40-3	40	960
3	3-50-1	50	96
	3-50-2	50	240
	3-50-3	50	480
4	4-60-1	60	12
	4-60-2	60	18
	4-60-3	60	24
	4-60-4	60	48
5	5-65-1	65	5
	5-65-2	65	9
	5-65-3	65	22.5
6	5-70-1	70	4
	5-70-2	70	7
	5-70-3	70	16

Table 3-2 Multistep post-heat treatment conditions for  $S_x$  (mixture of insoluble sulfur and  $S_8$ ).

Process	No.	Step	Temperature °C	Time hours
7	7-1	1	65	22.5
		2	80	6
	7-2	1	65	22.5
		2	80	6
		3	90	3
	7-3	1	65	22.5
		2	90	3



### 3-2-2 硫黄から不溶性硫黄への転換率と、不溶性硫黄の熱安定性の評価方法

試料調製に用いたガラス管から、内部の  $S_x$  を取り出した。大過剰の二硫化炭素(約 50 mL)を用いて、 $S_x$  からの未反応の  $S_8$  の抽出処理 (25°C、1 時間) を行い、その残存重量から、式 (3-1) に従い、 $S_8$  から IS への転換率を算出した。

$$\text{転換率(\%)} = W_a / W_b \times 100 \quad (3-1)$$

$W_a$ (g) は二硫化炭素処理後の残存重量、 $W_b$ (g) は二硫化炭素処理前の熱処理硫黄の重量を示す。

後熱処理を行う前の試料の転換率は 30~32% で 2% 程度のばらつきが確認された。後熱処理の各条件間の転換率の変化を比較するため、後熱処理前における転換率、すなわち IS の割合を 100 として、後熱処理後に残存する IS の割合から、式 (3-2) に従い、IS の収量減少の割合(収量減少率)を定義した。

$$\text{収量減少率(\%)} = (I_a - I_b) / I_a \times 100 \quad (3-2)$$

$I_a$  は、後熱処理前の IS の重量から求められた転換率、 $I_b$  は後熱処理後の IS の重量から求められた転換率を示す。

二硫化炭素による抽出処理で得られた後の IS を IS (調製品) と表記して、比較のための市販品の IS を IS (市販品) と表記する。IS の熱安定性の評価は、第 2 章に従い IS の示差走査熱量(DSC)測定における吸熱ピーク温度と、JISK6222-1<sup>3</sup>における熱安定性の指標(重量パーセント)との相関関係(Figure 3-2)を用いて行い、各後熱処理条件で得られた IS の熱安定性を重量パーセント(%)で表記している。

DSC 測定は DSC7200(日立ハイテックスサイエンス)を用いて、測定条件は測定温度範囲 60~140°C、昇温速度 3°C/min として、サンプルをアルミ製密封容器にとり、窒素雰囲気(約 50 mL/min)で測定した。DSC 装置は、インジウムで構成を行った(m.p. = 429.6 K;  $\Delta H = 28.54 \text{ J/g}$ )。

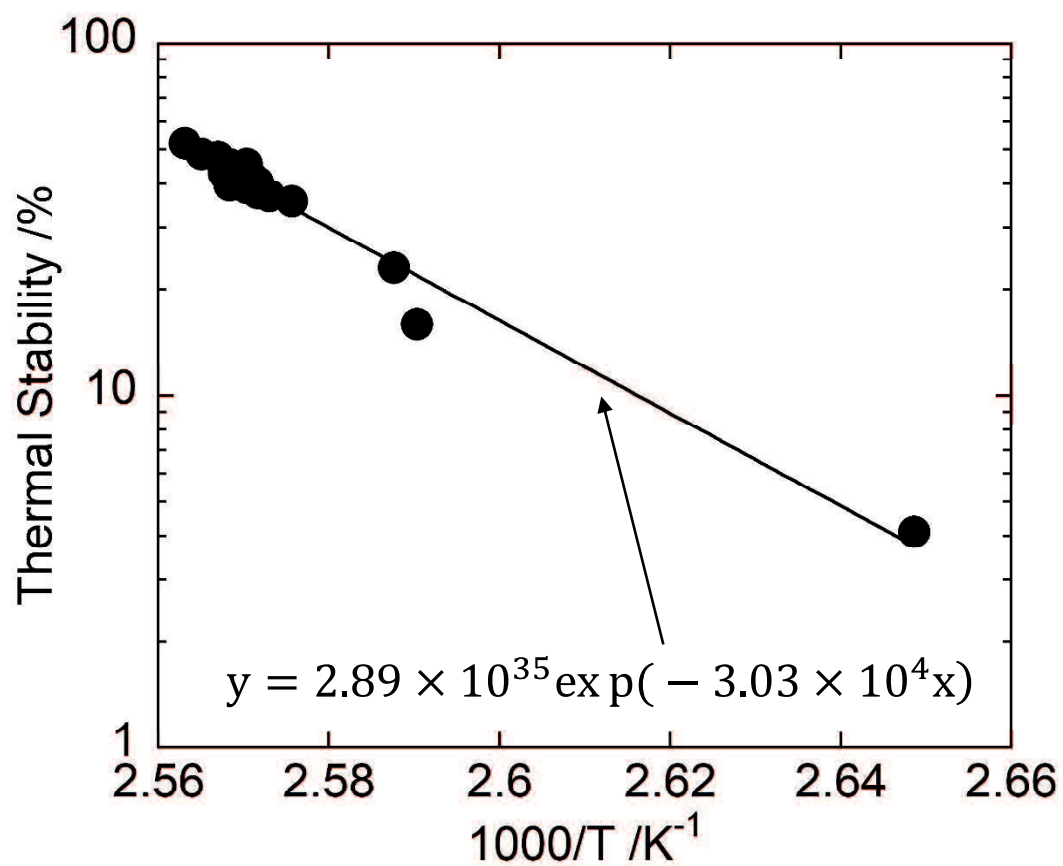


Figure 3-2 Relationship between endothermic peak temperature in DSC curve and thermal stability of insoluble sulfur.

### 3-2-3 XRD 測定

XRD 測定は、Smart Lab (RIGAKU)、CuK $\alpha$  放射線、 $\lambda = 0.154059$  (nm) を用いて、測定条件は、管電圧 45 kV、管電流 200 mA、走査速度 10 (deg/min) とした。

### 3-3 結果及び考察

#### 3-3-1 調製された不溶性硫黄の構造と熱特性

Figure 3-3 に、IS(調製品)とIS(市販品)の XRD パターンを示す。第 2 章を参照して、IS の主要なピークの帰属を表記した。回折ピークが一致することから、IS(調製品)の構造が IS(市販品)の構造と同等であることが確認された。また、二硫化炭素による抽出によって、 $S_8$  が IS(調製品)に含まれていないことも確認された。

IS(調製品)の熱特性を調べるために、DSC 測定を行った。Figure 3-4 に、IS(調製品)、IS(市販品)、および硫黄( $S_8$ )の DSC チャートを示す。 $S_8$ には斜方硫黄  $S_\alpha$  から単斜晶硫黄  $S_\beta$  への転移に起因する吸熱ピークが  $105^\circ\text{C}$  付近に現れ、融解に起因する吸熱ピークが  $120^\circ\text{C}$  付近に現れると報告されている<sup>4</sup>。一方で、IS(市販品)には、融解に起因する吸熱ピークが  $117\text{--}125^\circ\text{C}$  に現れ、硫黄の再形成による発熱ピークが、 $127\text{--}134^\circ\text{C}$  に現れると報告されている<sup>4</sup>。Figure 3-4(a)に示すように、IS(調製品)は  $113.5^\circ\text{C}$  に吸熱ピーク、 $117.6^\circ\text{C}$  に発熱ピークが検出され、本研究の手法で得られた IS(調製品)は IS(市販品)と同等の熱的特性を示すことが確認された。

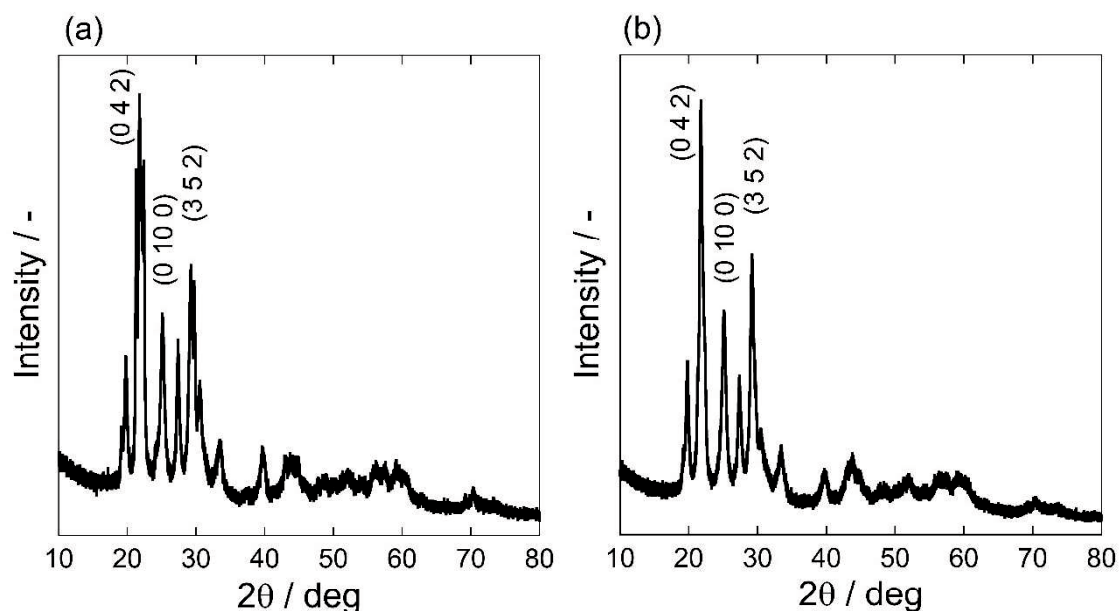


Figure 3-3 X-ray diffraction patterns of (a) Sins (preparation) and (b) insoluble sulfur (commercial product). Cu K $\alpha$  as the source (wavelength  $\lambda = 0.154059$  nm).

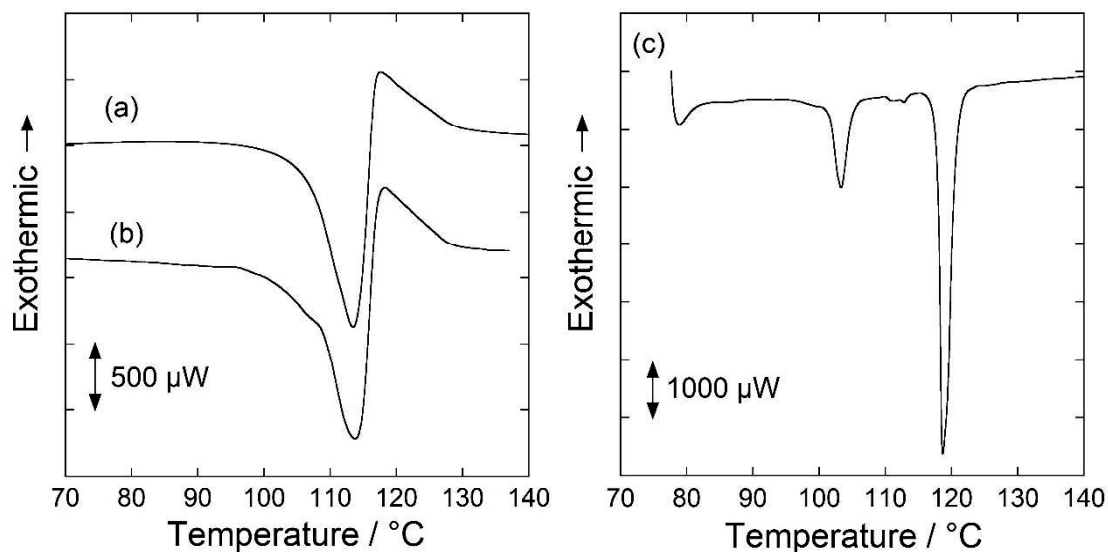


Figure 3-4 DSC curves of (a)  $S_{ins}$  (preparation), (b) insoluble sulfur (commercial product) and (c) sulfur ( $S_8$ ). Heating rate was at  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3-3-2 不溶性硫黄の熱安定性と収量減少率の後熱処理条件による変化

$S_x$  に対する後熱処理によって、得られる IS に起こる変化を確認するために、後熱処理の条件を種々変えて調製を行った。Figure 3-5 に得られた IS の熱安定性及び収量減少率の測定結果を示す。Figure 3-5 では、縦軸に後熱処理により得られた IS の熱安定性(重量パーセント)、横軸に IS の収量減少率を示している。なお、図中の灰色で塗りつぶされた矩形領域は、ゴム薬品として市場に出す場合、IS に期待される熱安定性(40%以上)と、工業的に許容可能な収量減少率(10%以下)の範囲を示している。許容可能な収量減少率については、文献値<sup>5</sup>や、既報<sup>6,7</sup>の熔融硫黄中の  $S_\mu$  の存在比率を参考にした。Figure 3-5 から、 $S_x$  に対する後熱処理温度の影響は実線(Process 1, 2, 3)、破線(Process 4, 5)、一点鎖線(Process 6)、に沿った変化の3種類に大別できることが示された。以下に、それぞれの変化の傾向について説明する。

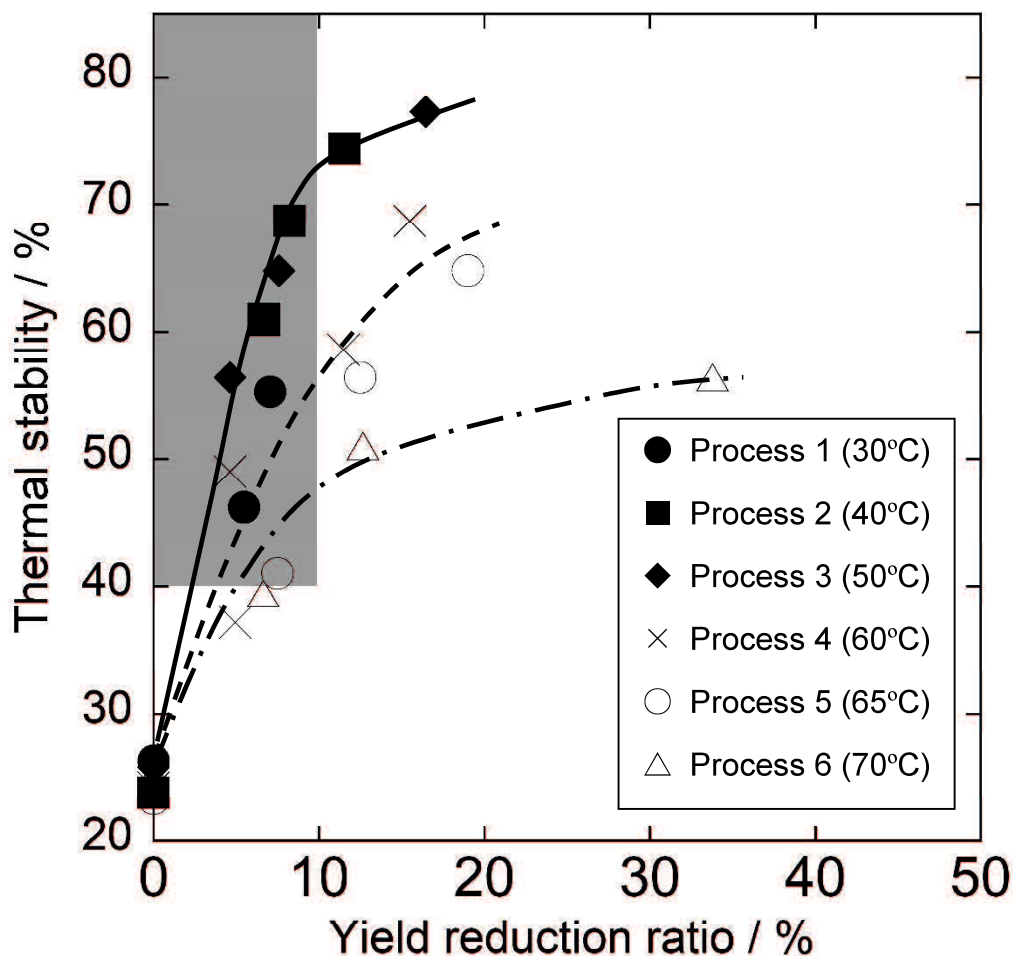


Figure 3-5 Variation of yield reduction ratio and thermal stability of insoluble sulfur under various post-heat treatment conditions. The hatched rectangle shows the industrial requirement range of quality of insoluble sulfur.

Process 1~3(後熱処理温度 30、40、50°C)では、ISの収量減少率が低い状態が長時間持続すると共に、後熱処理時間を長くすることで熱安定性が高くなる傾向にあった。この条件による後熱処理は、ISの収量減少を抑制しながら、熱安定性を高めることが可能であり、本研究の目的である、高転換率で高熱安定性のISを得ることに合致する。しかしながら、熱安定性を高めるためには長時間の後熱処理が必要であり、市場で要求される熱安定性(40%以上)となるために必要な処理時間は、Process 1では480時間(20日)、Process 2では240時間(10日)、Process 3では24時間(1日)以上を要し、後熱処理温度が低いほど長くなる。ISの工業生産の観点からは、後熱処理は24時間以内に終了することが望ましいため、Process 1~3の後熱処理条件は工業的な観点から適さないと判断した。

Process 4~6(後熱処理温度 60、65、70℃)では、Process 1~3 と比べて熱安定性を高めるために必要な処理時間は短くなり、24 時間以内の後熱処理によって、得られる IS の熱安定性が 40%以上となる。しかしながら、IS の収量減少が短時間で起こり、処理時間が 24 時間以内でも、収量減少率が 10%を超える。Process 4~6 を比較すると、3 条件の中で後熱処理温度が 70℃と最も高い Process 6 は、収量減少が極めて急速に起こるため、工業的に求められる領域(図中の矩形領域)に入る特性を有する IS を得ることができなかった。一方、Process 4 及び 5 では IS の収量減少が Process 6 に比べて遅くなり、熱安定性の向上がみられたことから、工業的に求められる領域に入る特性を有する IS が一部の条件で得られた。特に 60℃、18 時間の後熱処理を行った  $S_x(4-60-2)$  は、24 時間以内の処理で、収量減少率が 10%未満、熱安定性が 40%以上となったことから、この後熱処理条件が工業的な観点から適していると判断した。

### 3-3-3 二段階後熱処理による不溶性硫黄の特性制御

前項の検討により、工業的な観点から適している後熱処理条件として、1 日以内の後熱処理で、収量減少率が 10%未満、熱安定性が約 50%の IS を得ることができる、4-60-2 (60℃、18 時間)を見いだした。一方で、各タイヤメーカーにおいては、生産効率を向上するために、タイヤの製造工程における生産時間の短縮が検討されており、その 1 つとして、混練温度を高温化することによる、ゴムと IS の混練時間の短縮化が検討されている。混練温度の高温化を達成するために、IS の熱安定性のさらなる向上が将来的に求められる可能性がある<sup>8)</sup>。そこで、これまでの検討結果に基づいて、収量減少率の増加をある程度容認し、短時間の後熱処理で 70%以上の高い熱安定性を有する IS を得ることが可能な処理条件を探索することを試みた。

本研究で検討した  $S_x$  の後熱処理による収量減少率と熱安定性、処理時間の関係の抜粋を、Figure 3-5 に示す。本研究において検討した後熱処理条件の中で、70%以上の熱安定性を持つ IS を得る条件は、3-50-3 (50℃、480 時間:収量減少率 16.5%、熱安定性 77.3%)のみである。この条件は、480 時間(20 日間)にわたる長期間の後熱処理を行う必要がある。次に、60%以上の比較的高い熱安定性を持つ IS を得る条件は、4-60-4 (60℃、48 時間:収量減少率 15.5%、熱安定性 68.7%)、3-50-2 (50℃、240 時間:収量減少率 7.59%、熱安定性 64.8%)、5-65-3 (65℃、22.5 時間:収量減少率 19.0%、熱安定性 64.8%)の 3 条件であった。この中で、最も短時間の条件である 5-65-3 について、熱安定性を高くするために、更なる長時間の後熱処理を行った場合、他の後熱処理のプロットと同様に、熱処理時間が長くなるに従っ

て、収量減少率が急激に大きな値になることが推察され、収量減少率と熱安定性の変化が、図中の点線で示される曲線になることが予測された。言い換えると、後熱処理によって熱安定性が70%を超える時点では、収量減少率が高くなる、すなわち、ISの収量が大きく減少してしまうと考えられた。

そこで、後熱処理を5-65-3(65℃、22.5時間)まで実施した後に、処理温度を高くすることによる、短時間の高温後熱処理を行うことによって、収量の低下をある程度防ぎながら熱安定性の向上が可能になると考えた。この予測に基づいて、熱処理温度をより高温で行う多段階の後熱処理(Process 7)を試みた。Figure 3-5に、Process 7に沿った後熱処理後のISの収量減少率、及び熱安定性の変化を示す。2段階での後熱処理によって、1段階の後熱処理では480時間(20日)以上の処理が必要であった70%以上の熱安定性を持つISを、48時間(2日)以内の後熱処理によって、収量減少率を25%以下としながら得られることが確認された(7-1)。他の条件(7-2及び7-3)では、収量減少率は25%以上となったものの、80~90%という高い熱安定性を有するISが得られた。

以上のことから、65℃で22時間後熱処理を行った後に、80℃や90℃の短時間の高温処理を行う多段階後熱処理によって、比較的短時間の処理で熱安定性とISの収量の両方を効率的に高められることが明らかになった。

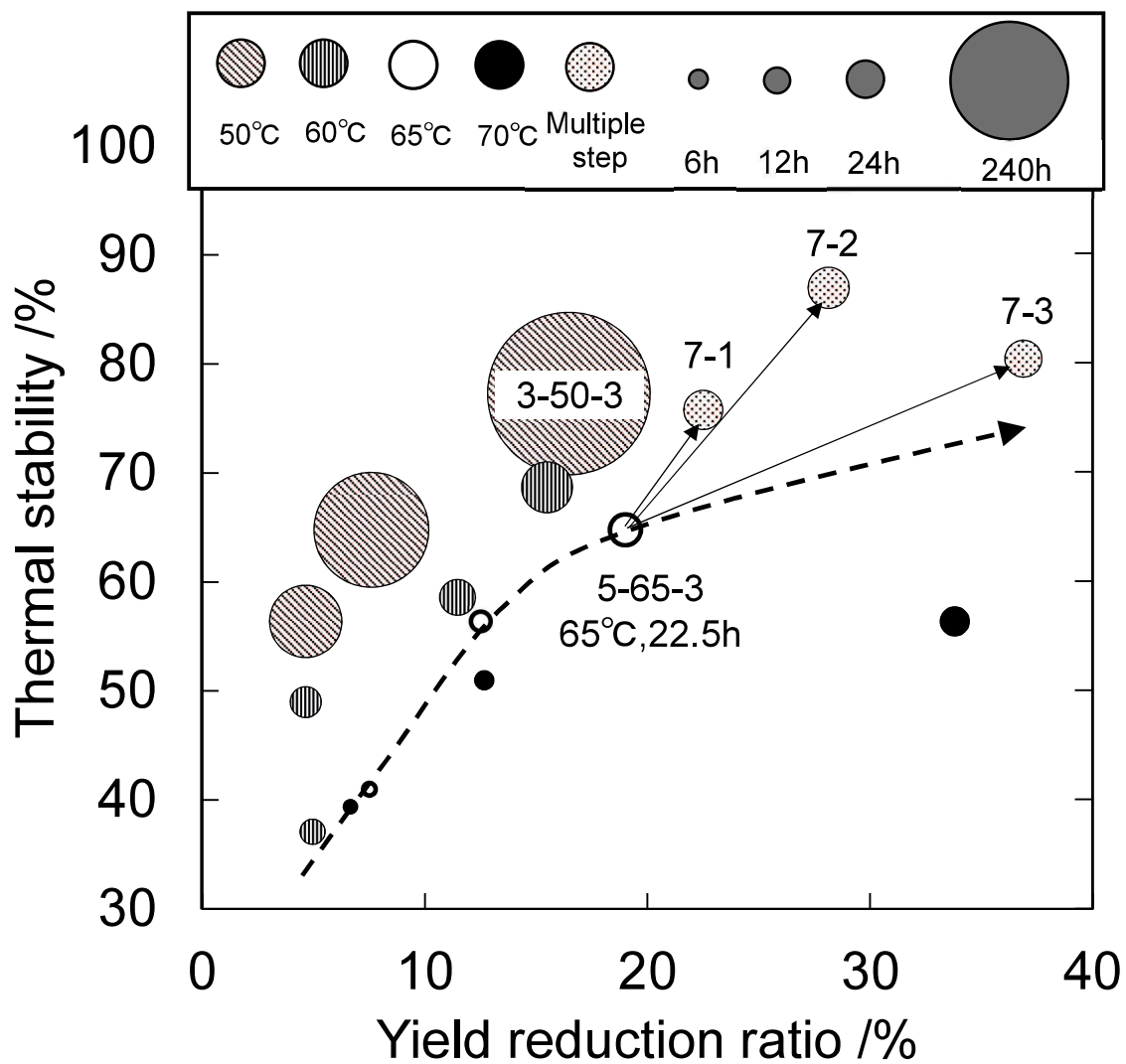


Figure 3-6 Variation of yield reduction ratio and thermal stability of insoluble sulfur under various post-heat treatment conditions. The area of circle indicates the post-heat treatment time in hour.



### 3-4 結言

本章では、工業生産に適用可能な、 $S_8$ を加熱溶融して急冷する方法で調製した硫黄が IS であることを確認して、この手法で得られた IS の後熱処理の温度、時間を変化させることによる、 $S_8$ から IS への転換率の変化や IS の熱安定性の変化を検討した。溶融電界紡糸法で得られた IS と同様に、後熱処理によって  $S_8$ から IS への転換率と、得られた IS の熱安定性が変化することを確認し、転換率と熱安定性が変化する見かけの速さが、後熱処理温度によって 3 種類に分けられることを確認した。その結果、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、約 50%の熱安定性を有する、IS を得られることを見いだした。さらに、より高い熱安定性を持つ IS を得るために、後熱処理温度を途中で段階的に高くする、多段階での後熱処理の検討を行い、2 日以内の後熱処理によって、収量減少率が 25%以下で 70%以上の熱安定性を有する IS を得られることを見いだした。後熱処理条件を多段階にすることなどによって、単段階の後熱処理と比較して、より短時間で高い熱安定性を持つ IS が比較的高転換率で得られることが明らかとなった。

参考文献

1. Shao, C.;An, H.;Wang, X.;Jia, R.;Zhao, B.;Zhe, M. *et al.*: *Macromolecules*, **40**, 9475 (2007)
2. Klement, W., Jr.; Koh, J.C.: *J. Phys. Chem.*, **74**, 4280 (1970)
3. JIS. K6222-1:2010, ゴム用配合剤－硫黄－試験方法
4. Steudel, R.;Passlack - Stephan, S.; Holdt, G.: *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, **517**, 7 (1984)
5. 河野武: *日本ゴム協会誌*, **29**, 923 (1956)
6. Fath, M.A.; Lederer, D.A.: *Rubber World*, **181**, 40 (1979)
7. Steudel, R.; Mäusle, H.J.: *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, **478**, 156 (1981)
8. 森田雅和: *ポリマーダイジェスト*, **49**, 27 (1997)
9. 高下勝滋: シーエムシー出版, 東京, p.99 (2003)

## 第4章 ESR 測定による不溶性硫黄の後熱処理時に起こる特性変化の機構解明

### 4-1 緒言

前章で検討した、熔融硫黄を急冷する方法による不溶性硫黄 (IS) の調製工程において、二硫化炭素抽出により IS と  $S_8$  硫黄 ( $S_8$ ) を分離する前の、IS と  $S_8$  の混合物の状態 (以下、 $S_x$ ) で、追加の熱処理 (以下、後熱処理) を行うことによって、IS の収量減少率や熱安定性が変化することを報告した。さらに様々な条件検討を行ったところ、 $S_x$  の後熱処理による転換率と熱安定性が変化する見かけの速さは、処理温度によって3種類に大別できることを確認した。後熱処理温度 (30~50°C) においては、IS の収量減少率が低い状態が長時間持続して、長い時間をかけてゆっくりと熱安定性が高くなった。一例として、後熱処理温度 30°C では、IS の熱安定性が 40% 以上になるまでに 20 日を要した。この処理温度は、IS の収量が高いものの、熱安定性の増加に長時間を要する傾向であった。一方、後熱処理温度 (60°C・65°C・70°C) においては、24 時間以内の後熱処理によって得られる IS の熱安定性が 40% 以上となり、熱安定性の上昇は短時間で進むものの、後熱処理温度 50°C 以下の条件と比べて、IS の収量減少が短時間で起こり、処理時間が 24 時間以内でも、収量減少率が 10% 以上になることが確認された。特に、検討した後熱処理の条件の中で最も高温の後熱処理温度 70°C では、収量減少が極めて急速に起こることが確認された。

IS の熱安定性は DSC 測定で 110~120°C の温度領域に検出される吸熱ピーク温度と高い相関があることを、第 2 章で報告した。この吸熱ピークは、IS の融解と硫黄鎖の切断によるものと報告されている<sup>1</sup>。一般的な、高分子化合物の融点は分子量と相関があり、融点が高くなるほど、その分子量が高くなると言われている。高橋らは、耐熱性の高いポリマーであるポリイミドの分子量を増やすことで、ポリマーの融点と耐熱性が高くなることを報告しており<sup>2</sup>、直鎖状硫黄ポリマーである IS においても、その鎖長 (分子量) が IS の熱安定性と関連していると考えられる。従って、 $S_x$  の後熱処理に伴う硫黄鎖長の変化を評価することによって、後熱処理中に起こる IS の熱安定性と IS の収量の変化を解明することができると考えられる。

しかしながら、IS は通常使用される溶媒に不溶であることから<sup>3</sup>、一般的な分子量測定技術である、GPC、浸透圧測定、または光散乱法は適用できないため、その鎖長について報告した例は極めて少ない。トボルスキーらは、熔融硫黄の温度と粘度の関係から高分子硫黄鎖の長さを推定しており<sup>4</sup>、Olkhov らは、TMA によって、IS のペレットの温度サイクル変形を測定し、温度と時間の相関からポリマー硫黄鎖の長さを推定したと報告している<sup>5</sup>。ガードナーらは、ESR 測定によって熔融硫黄中の硫黄ポリマーの分子鎖長を計算している<sup>6</sup>。これらの方

法は、溶融硫黄の状態での測定、もしくは固体硫黄の成型を必要とするため、固体状態の IS の鎖長の変動を、継続的に測定することには適していない。

本研究では、ESR により固体 IS の硫黄のラジカル量(不対電子数)を測定して、硫黄鎖末端の数を計算することによって IS の平均鎖長を推測した。さらに、後熱処理の各条件において、ESR 測定を行い、IS 中の硫黄のラジカル量と、IS に含まれる硫黄鎖の平均鎖長の経時変化を調査した。得られた結果を、S<sub>8</sub>から IS への転換率、すなわち IS の収量の変化や、得られた IS の熱安定性の変化と合わせて考察することによって、後熱処理の際に起きている反応を、より明確にすることを目指した。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 試料作製

実験は、 $S_8$  50 mg をガラス管(ホウケイ酸ガラス製、外径 5 mm)に入れ、第 3 章の 3-2-1 項と同等の方法で調製した。後熱処理の条件を、第 3 章の条件と同一とした(Table 4-1)。以上の後熱処理で得られた生成物は IS の他に  $S_8$  が含まれる混合物であり、それぞれの方法で得られた後熱処理後の生成物を  $S_x$ (後熱処理 No.)と表記する。

Table 4-1 Post-heat treatment conditions for  $S_x$ (mixture of insoluble sulfur and  $S_8$ ).

Process	No.	Temperature °C	Time hours
1	1-30-1	30	480
	1-30-2	30	960
2	2-40-1	40	480
	2-40-2	40	720
	2-40-3	40	960
3	3-50-1	50	96
	3-50-2	50	240
	3-50-3	50	480
4	4-60-1	60	12
	4-60-2	60	18
	4-60-3	60	24
	4-60-4	60	48
5	5-65-1	65	5
	5-65-2	65	9
	5-65-3	65	22.5
6	5-70-1	70	4
	5-70-2	70	7
	5-70-3	70	16

#### 4-2-2 ESR 測定による硫黄のラジカル量の測定

ESR 測定用試料は、S<sub>8</sub> 50 mg を ESR 用試料管(スーブラシル石英製、外径 5 mm)に入れ、大気下で所定の熱処理を行うことで調製した。熱処理の条件はすべて、熱安定性を測定する試料と同一とした。ESR スペクトルの測定は JES-RE1X 分光器(JEOL)を用いた。測定条件は、中心磁場:335mT、磁場走引幅:30 mT、変調磁場:0.40 mT、マイクロ波パワー:1 mW、測定温度:室温で、硫黄および、Mn<sup>2+</sup>/MgO の ESR シグナルは 1mW のマイクロ波では飽和しないことを確認した。スピンの定量には、Mn<sup>2+</sup>/MgO 標準試料を二次標準として用いた。試料を Mn<sup>2+</sup>/MgO 試料と一緒に ESR 測定し、得られたスペクトル線形の二重積分値を比較することで、試料中のスピンの絶対値を求めた。なお、Mn<sup>2+</sup>/MgO 試料では、孤立した Mn<sup>2+</sup> (*I*=5/2)に由来する等方的な 6 本線(超微細結合定数:8~9mT)の ESR スペクトルが観測される。2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO, Aldrich, 昇華精製、純度 99%) /ベンゼン溶液(1×10<sup>-4</sup> mol/L)を一次標準に用いて、この Mn<sup>2+</sup>の ESR のシグナル 1 本に対するスピン数は 2×10<sup>13</sup> 個と決定した。実際には、二重積分したスペクトルの線上に 15 点以上のノットを任意に指定し、各ノット間を 3 次スプライン法で連続的に補間することによりベースラインの補正を行った。このベースライン補正により、硫黄由来と Mn<sup>2+</sup>の信号がきれいに分離されて、それらの二重積分値を精度よく求めることができた。

検出された ESR スペクトルの *g* 値は 2.0048 で、既報<sup>7</sup>の IS の硫黄ラジカルの *g* 値 2.0044 とほぼ一致するものの、スルホニルラジカルの *g* 値は 2.0045-2.0055 であるといった報告もされており<sup>8</sup>、硫黄に酸素が関与したラジカルの可能性も考えられる。従って、この方法で調製した S<sub>x</sub> の ESR スペクトルは、IS の硫黄鎖の末端の硫黄由来のラジカル(以下、硫黄のラジカルと表記する。)と推定される。また、同様の方法で熱処理を行った硫黄に、大過剰の二硫化炭素を添加して、溶解しない成分を採取して ESR 測定を行ったところ、ESR スペクトルはこの不溶性の成分に由来することが確認された。

サンプル内の硫黄のラジカル量は、式(4-1)に従い算出した。

$$E(\text{spins/g}) = W_1 / W_2 \times W_{Mn} / M \quad (4-1)$$

$E(\text{spins/g})$ は硫黄のラジカル量、 $W_1$ は硫黄の ESR スペクトルの二重積分値、 $W_2$ は試料と一緒に測定された Mn<sup>2+</sup>/MgO の 3 本のシグナルの二重積分の 1 本当たりの平均値、 $W_{Mn}$  (spins)は Mn<sup>2+</sup>の ESR シグナル 1 本の不対電子数(=2×10<sup>13</sup>)、 $M$ (g)は S<sub>x</sub>の重量を示す。

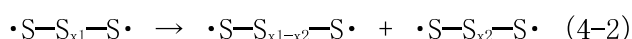
## 4-3 結果及び考察

### 4-3-1 不溶性硫黄の後熱処理による硫黄鎖の反応

Chao らは、アモルファス状態の直鎖状ポリマー硫黄を延伸、及び加熱することによって硫黄鎖の切断が起こり、長い硫黄鎖同士が再結合することによる伸長反応と、短い硫黄鎖が環化して  $S_8$  を形成する反応が同時に起こると報告している<sup>9</sup>。本研究の IS の後熱処理は、固体のポリマー硫黄を加熱していることから、この報告と同じ状態ではないものの、熱安定性と収量の変化は、この硫黄鎖の反応に由来すると考えられる。一方で、IS の後熱処理での、硫黄のラジカル量の増減は、IS 中の硫黄鎖長の変化や、IS から  $S_8$  への変化に対応していることから、IS 中の硫黄のラジカル量の増減と、IS 中で起こっている硫黄鎖の反応との対応は、以下のよう整理することができる。

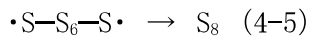
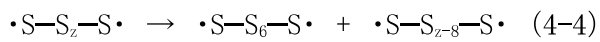
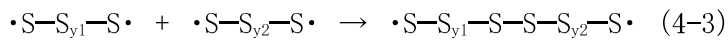
#### I 硫黄のラジカル量が増加する場合

これは、IS を形成している硫黄鎖の断片化による、新たなラジカルの生成が起こっていることを示しており、長い硫黄鎖が切断され、比較的短い硫黄鎖が生成している、式(4-2)の反応が主として起きていることを示している(以後、反応 I と表記する)。一般的な高分子化合物の融点が分子量、すなわち鎖長と相関があることから<sup>2</sup>、硫黄鎖の断片化が起きていることは、IS の熱安定性の低下から判断できる。



#### II 硫黄のラジカル量が減少する場合

これは、2つの反応が起きていることに起因しており、1つは、硫黄鎖末端のラジカル同士が結合、硫黄鎖が伸長する反応で、式(4-3)の反応が起こっていることを示している(以後、反応 II-(1)と表記する)。もう1つは、硫黄鎖が切断、環化して  $S_8$  に戻る反応で式(4-4)及び(4-5)の反応が起こっていることを示している(以後、反応 II-(2)と表記する)。硫黄鎖の伸長が起きていることは、IS の熱安定性の上昇から判断できる。(1)あるいは(2)のどちらが起こっているかは、二硫化炭素抽出処理後に残存する IS の割合(転換率)から判断することができ、IS の収量が増加あるいは、あまり変化しない場合は(1)、IS の収量が減少する場合は(2)が、それぞれ主に起こっていると判断することができる。



各反応によって起こる、IS の熱安定性と収量減少率の変化をまとめると、反応 I が起こる場合には、IS の熱安定性は低下して、収量減少率はほぼ変わらないか少し増加する。反応 II-(1) が起こる場合には、IS の熱安定性は上昇して、収量減少率はほぼ変わらないか少し減少する。反応 II-(2) が起こる場合には、IS の熱安定性はほぼ変わらないか、やや低下して、収量減少率は大きく増加する。IS の後熱処理時に起こる、各反応の進行に伴う IS の状態の変化の推移を、熱安定性－収量減少率平面に模式的に示すと、Figure 4-1 のようになる。

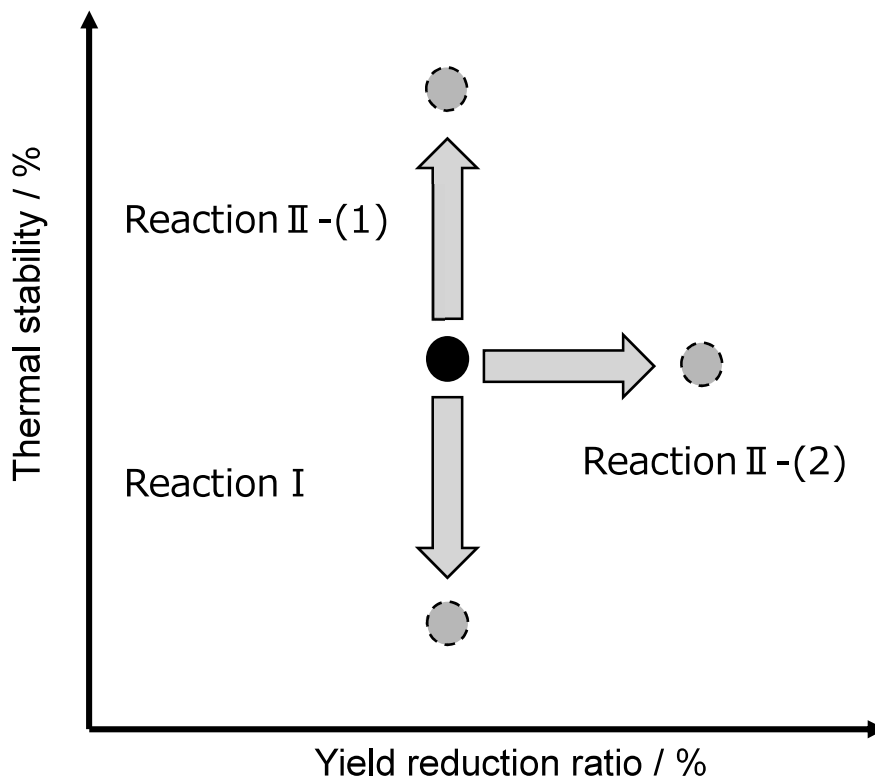


Figure 4-1 Schematic presentation of variation direction of yield reduction ratio and of thermal stability of insoluble sulfur (IS) through the reactions of post-heat treatments of  $S_x$  (mixture of IS and  $S_8$ ).



#### 4-3-2 ESR 測定による後熱処理時の硫黄のラジカル量と硫黄鎖長の経時変化

Figure 4-2 に、後熱処理による IS の硫黄のラジカル量の経時変化を示す。後熱処理の全ての温度条件において硫黄のラジカル量が減少することが確認された。硫黄のラジカル量の経時変化を直線近似して得られる直線の傾きを、 $S_x$  の硫黄のラジカル量の見かけの減少速度と定義し、それぞれの値を求め比較した。Figure 4-3 に、各 Process における硫黄のラジカル量の見かけの減少速度の比較を示す。各後熱処理温度により、その見かけの減少速度は大きく異なることが確認された。各 Process 間の見かけの減少速度を比較するために、Process 3 の値を 1 と仮定すると、Process 1 は、0.69、Process2 は、0.76、Process4 は、4.2、Process5 は 5.5、Process6 は、10.2 となった。特に Process 3 と 4 を比較すると、見かけの減少速度は 4.2 倍速くなっていることから、 $S_x$  の後熱処理における硫黄のラジカル量の見かけの減少速度は、後熱処理温度 50°C と 60°C の間を境に特に大きく変化することが明らかとなった。また、Process 6 になると、Process 3 の約 10 倍とさらに大きな値となっていることから、後熱処理温度 70°C 以上では、見かけの減少速度が急激に大きく変化することが確認された。

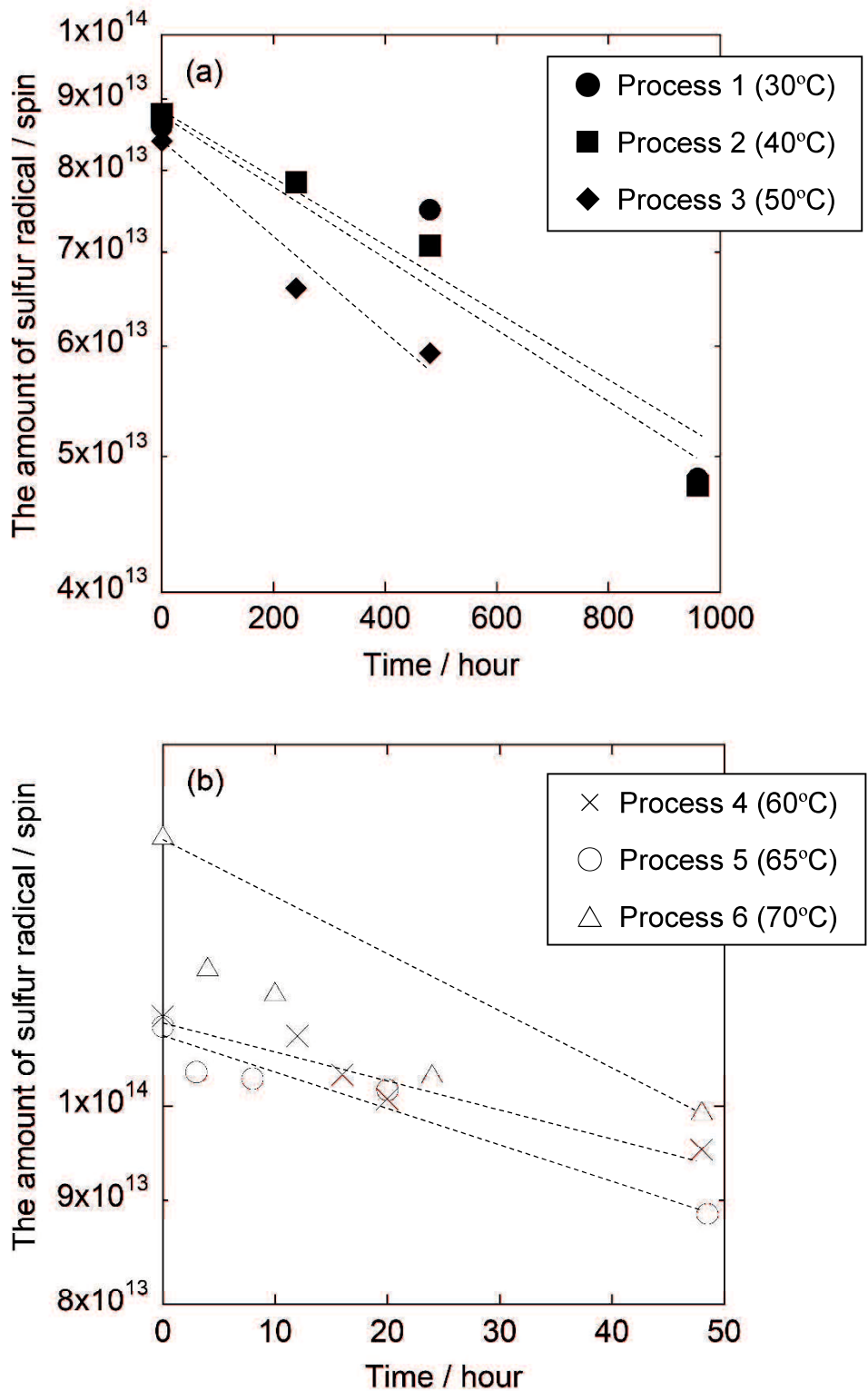


Figure 4-2 Variation of the amount of sulfur radical in  $S_x$  (mixture of insoluble sulfur and  $S_8$ ) with post-heat treatment time in (a) Process 1~3 and (b) Process 4~6.

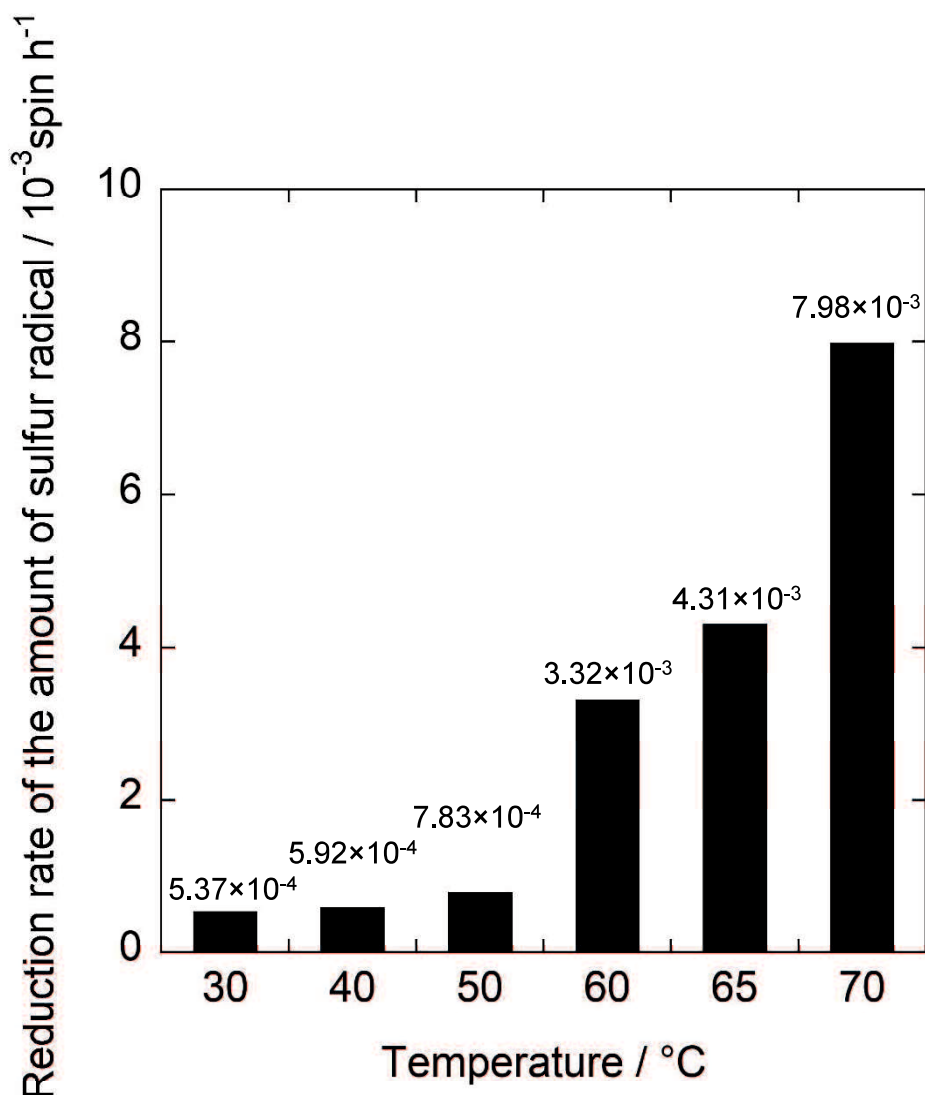


Figure 4-3 Estimated apparent rate of the amount of sulfur radical at various post-heat

IS のすべての高分子硫黄鎖の両末端にラジカルが存在すると仮定すると、1つの硫黄鎖に2つのラジカルが存在する。従って、サンプル中に存在する硫黄原子の数を ESR の測定で得られる硫黄ラジカルの電子スピンの量で除算することにより、高分子硫黄の平均鎖長を計算することができる。この方法で計算される IS の平均硫黄鎖長 (L) は次式で表される。

$$L = (X / 100 / 32.07 \times N_A) / (E \times 1/2) \quad (4-6)$$

ここで、 $X$ は  $S_x$ に含まれる IS の含有率(%）、 $N_A$ はアボガドロ数、 $E$ は式(4-1)によって計算される IS 中の硫黄のラジカル量を示す。硫黄ラジカルが 1 つの高分子硫黄鎖の両方の末端に存在すると仮定したことから、2 分の 1 にした。一例として、後熱処理前の  $S_x$  サンプル 2 点について、それぞれに ESR 測定を行い、硫黄鎖長を計算したところ、 $1.599 \times 10^6$  と  $2.226 \times 10^6$  という結果であった。これらの平均値は  $1.913 \times 10^6$  で、Gardner と Fraenkel によって報告された熔融硫黄の硫黄のラジカル量から計算した  $171^\circ\text{C}$  での平均硫黄鎖長  $(1.5 \pm 0.7) \times 10^6$  とほぼ一致していることが確認された<sup>6</sup>。以降では、この方法を使用して、IS の各サンプルの平均鎖長を計算する。

後熱処理温度を種々変化させ、所定時間ごとに  $S_x$  の ESR 測定を行うことによって得られた硫黄のラジカル量から、IS の平均硫黄鎖長を算出し、後熱処理温度による硫黄鎖長の経時変化について調査した。Figure 4-4 に後熱処理による IS の硫黄鎖長の経時変化を示す。Process 1～3 では、後熱処理時間が長くなるほど硫黄鎖長が長くなることが明らかとなった。一方、Process 4 では 48 時間、Process 5 では 22.5 時間の実験を行った時間の範囲では硫黄鎖長がほとんど変化せず、Process 6 では 16 時間の範囲でやや硫黄鎖長が短くなった。以上の結果から、後熱処理温度によって IS の硫黄鎖長の変化が異なり、その見かけの速さも大きく異なることが確認された。

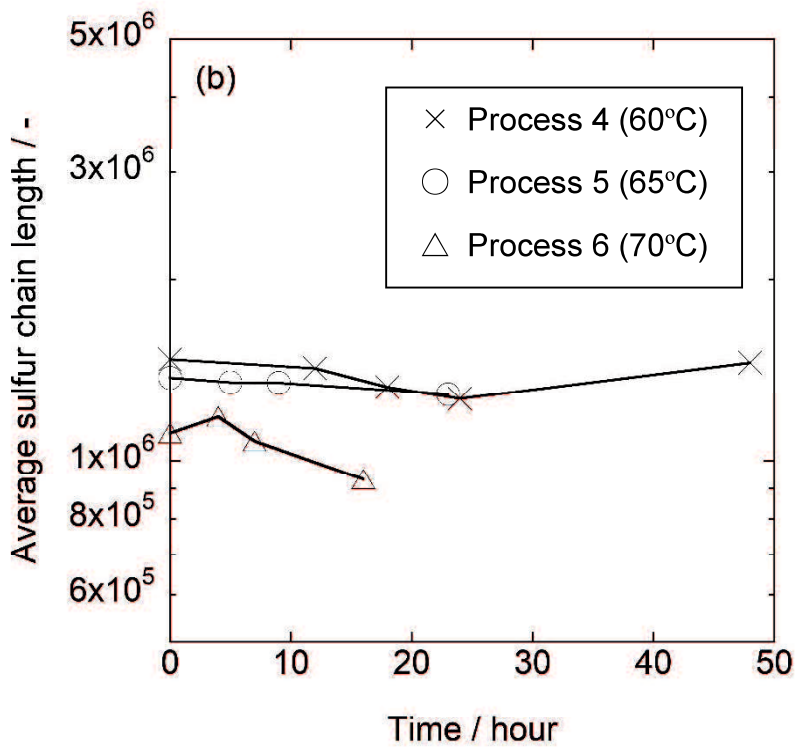
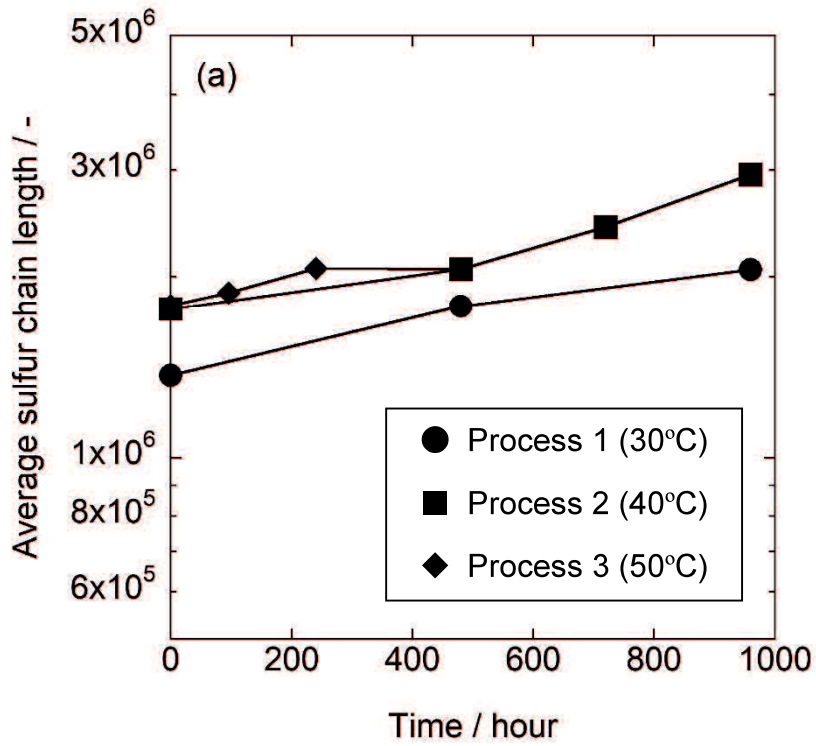


Figure 4-4 Variation of average chain length of insoluble sulfur with post-heat treatment time in (a) Process 1~3 and (b) Process 4~6.

### 4-3-3 後熱処理中に不溶性硫黄に起こる反応の見かけの速度の比較

Figure 4-5 に、第 3 章で示した、IS の後熱処理の温度条件別の熱安定性及び収量減少率の経時変化を示す。

以上の結果から、各 Process で起きている反応についてまとめると、以下の通りとなる。

#### A. Process 1～3(後熱処理温度 30°C・40°C・50°C)

硫黄鎖は長時間をかけて成長していき、硫黄のラジカル量が非常に遅い速度で減少する傾向であった。また、収量減少率の増加と比較して、熱安定性が大きく上昇する傾向であった。これらの Process では、主に硫黄鎖の伸長反応(反応 II-(1))がゆっくりと進んでおり、収量減少率がほとんど増加しないことから、S<sub>8</sub> 生成反応(反応 II-(2))はほとんど進んでいないと考えられる。

#### B. Process 4 及び 5(後熱処理温度 60°C・65°C)

平均硫黄鎖長はあまり変化せず、その鎖長は、Process 1～3 で得られる硫黄鎖と比較すると短く、短時間で硫黄のラジカル量が減少する傾向であった。また、後熱処理の初期から、収量減少率の増加と熱安定性の上昇が同時に起こるような挙動であった。これらの Process では、硫黄鎖の伸長反応(反応 II-(1))と切断反応(反応 I)が同時に起こることによって、S<sub>x</sub> 中での硫黄鎖の成長に並行して、短い硫黄鎖が増えていると考えられる。さらに、IS の収量減少率も増加することから、S<sub>8</sub> 生成反応(反応 II-(2))も同時に起こっていると考えられる。

#### C. Process 6(後熱処理温度 70°C)

平均鎖長はやや短く変化して、その鎖長は Process 4 及び 5 と比較して、さらに短くなっており、急激に硫黄のラジカル量が減少する傾向であった。また、熱安定性の上昇があまり起こらないうちに、急激に収量減少率が増加する挙動であった。この Process では、Process 4 及び 5 と同様に、硫黄鎖の伸長反応(反応 II-(1))と切断反応(反応 I)が、短時間で同時に起きていることを示唆すると共に、収量減少率の急激な増加を考え合わせると、反応 II-(2) の反応速度も Process 4 及び 5 と比較して、かなり速くなっているものと考えられる。

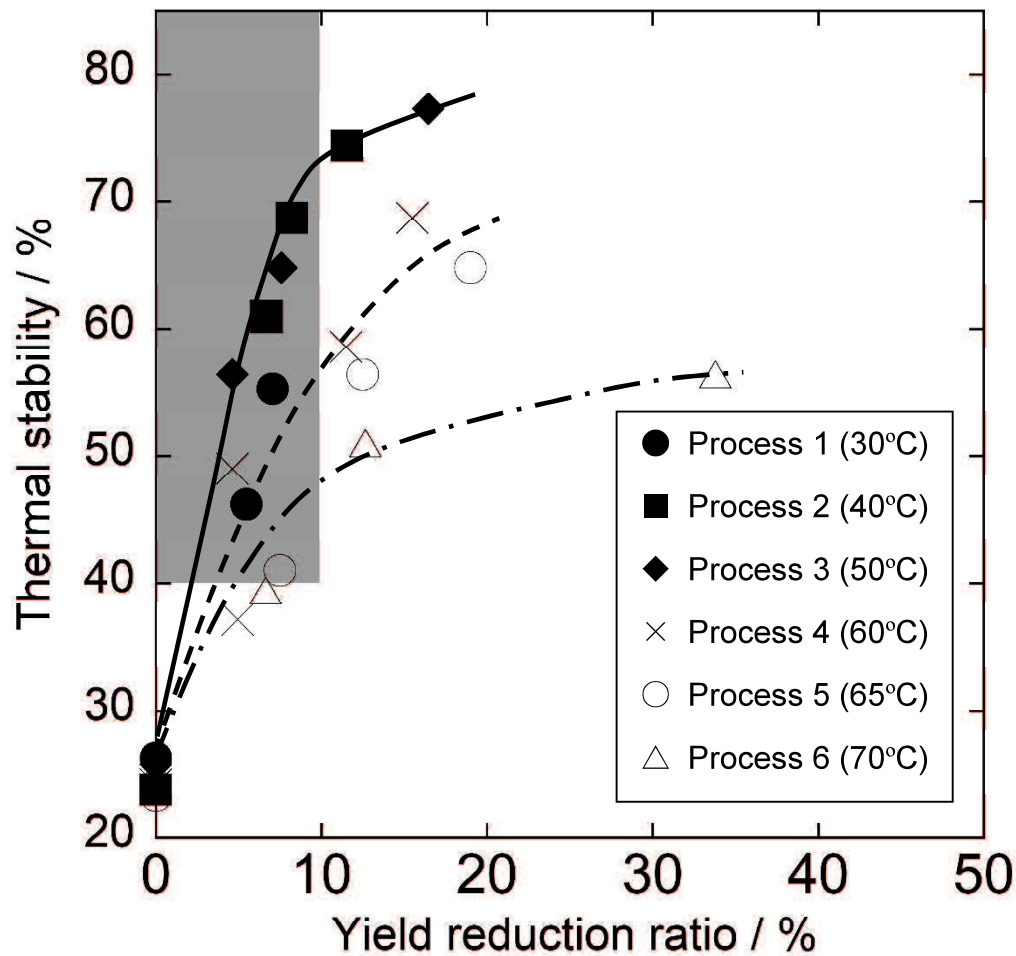


Figure 4-5 Variation of yield reduction ratio and thermal stability of insoluble sulfur under various post-heat treatment conditions. The hatched rectangle shows the industrial requirement range of quality of insoluble sulfur.

ラジカル量の見かけの減少速度、熱安定性と収量減少率の経時変化から、後熱処理温度によって、硫黄鎖の各反応の速度が異なることが判明した。しかしながら、その速度は相対的な比較で示されていることから、各反応の定量的な速度が分かり難い。そこで、各 Process で起きている反応の速度を半定量的に比較するために、Figure 4-5 において、各 Process の近似直線上のプロットを 2 点選択して、その 2 点間の収量減少率、及び熱安定性の差を、後熱処理時間で割ることによって見かけの速度を算出した。各 Process の反応の傾向は 3 つに分類されることから、A(Process 1~3)、B(Process 5・6)では算出した速度の平均値を求めて、比較を行った。

Figure 4-1に示したように、収量減少率の変化には、硫黄鎖が切断、環化して  $S_8$  に戻る反応 II-(2)が対応していることから、収量減少率が変化する速度は、反応 II-(2)の見かけの速度を示していると考えられる。一方で、熱安定性の変化には、硫黄鎖の断片化を示す反応 I と、硫黄鎖末端のラジカル同士が結合して硫黄鎖が伸長する反応 II-(1)が対応している。これらの反応は、反応の向きが正反対で、反応 I と比較して、反応 II-(1)の方が見かけの速度が速いことから、熱安定性が高くなる方向に変化すると考えられる。従って、熱安定性の変化する速度は、反応 II-(1)から反応 I の関与を差し引いた、反応 II-(1)の実質的な速度を示していると考えられる。

各 Process 間の、見かけの速度の差を明確にするために、A. Process 1~3 (30~50°C) の見かけの速度を基準にして算出した、各 Process の見かけの速度の比率を Table 4-2 に示す。Figure 4-3 に示した硫黄のラジカルの見かけの減少速度と同様に、後熱処理温度 50°C、及び 70°C を境に見かけの速度が大きく変化しており、IS の後熱処理における硫黄鎖の反応の見かけの速度は、硫黄ラジカルに由来することが明確に示された。また、A (Process 1~3) と C (Process 6) の速度差を比較すると、収量減少率の見かけの変化速度 (反応 II-(2)) は 135 倍、熱安定性の変化速度 (反応 II-(1)) は 43 倍となり、収量減少率の変化に関連している反応 II-(2)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。

Table 4-2 Relative comparison of the apparent reaction rates, Reaction I, II-(1), and II-(2) at various post-heat treatment temperature conditions.

Process	Temperature °C	Relative reaction rate of Reaction II-(2)	Relative reaction rate of Reaction II-(1) (subtracted Reaction I)
1・2・3	30・40・50	1	1
4・5	60・65	26	20
6	70	135	43

The number is normalized with the value of Process 1, 2, and 3.



#### 4-4 結言

本章では、ESR 測定により IS 中の硫黄ラジカルの量を測定し、硫黄のラジカル量から硫黄鎖の末端の数を推定することによって、IS の平均鎖長を計算した。IS を後熱処理する際の、IS 中の硫黄ラジカルの量と、硫黄鎖長の経時変化を測定して、それらの結果を組み合わせることによって、後熱処理による、熱安定性と IS の含有率の変化の際に起きている硫黄鎖の反応と、反応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 IS に起こる反応は、熱安定性の変化に該当する、硫黄鎖末端のラジカル同士が結合することによる硫黄鎖長の伸長反応(硫黄由来のラジカル量の減少)、及び硫黄鎖の断片化反応(硫黄由来のラジカル量の増加)と、収量減少率の変化に該当する、硫黄鎖が切断、環化して S<sub>8</sub>に戻る反応(硫黄由来のラジカル量の減少)の 3 つの反応に大別されると考えられる。後熱処理中に起こるこれらの反応の見かけの速度は、処理温度 50°C を境に急激に速くなり、3 つの反応の中では、IS の収量減少率に関連する、硫黄鎖の切断、環化して S<sub>8</sub>に戻る反応が、後熱処理温度による影響が大きく反映されることが明らかになった。

参考文献

1. Jiménez-Mateos, J.M.; Rial, C.; Temprano, F.: *Thermochimica Acta*, **244**, 153 (1994)
2. 高橋利禎; 青山かおり; 馬石平; 辻正晴; 桜井謙資: *高分子論文集*, **51**, 27 (1994)
3. Wigand, A.: *Z. physik. Chem.*, **75**, 235 (1911)
4. Tobolsky, A.V.; Eisenberg, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 780 (1959)
5. Olkhov, Y.; Jurkowski, B.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 499 (1997)
6. Gardner, D.M.; Fraenkel, G.K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3279 (1956)
7. Pinkus, A.G.; Piette, L.H.: *Journal of Physical Chemistry*, **63**, 2086 (1959)
8. Dondi, D.; Buttafava, A.; Zeffiro, A.; Palamini, C.; Lostritto, A.; Giannini, L.; Faucitano, A.: *European Polymer Journal*, **62**, 222 (2015)
9. Shao, C.; An, H.; Wang, X.; Jia, R.; Zhao, B.; Zhe, M. *et al.*: *Macromolecules*, **40**, 9475 (2007)

## 第5章 総括

本研究では、硫黄の同素体の1種であり、直鎖状硫黄ポリマーの構造を有している不溶性硫黄(IS)の重要な特性である、 $S_8$ 硫黄( $S_8$ )からの転換率、及び熱安定性を高くするために、一般的な高分子材料の熱安定性に関連する、配向性、結晶化度、充填度を改善する手法である、熔融電界紡糸法や、成形後の加熱処理の援用を検討した。さらに、ESR測定によってIS中の硫黄のラジカル量を測定して、硫黄鎖長を計算することによって、ISの転換率、及び熱安定性の変化に該当する硫黄鎖の反応と、その見掛けの速度について考察した。

以下に、本研究で得られた結論の要約を各章ごとに示す。

第1章「序論」では、ISの構造、製造方法、工業的な背景、転換率と熱安定性の向上の必要性を示して、研究の目的などを述べた。

第2章「熔融電界紡糸により調製されたISの構造と特性評価」では、ISの配向性と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、熔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。熔融電界紡糸法で $S_8$ から調製された硫黄繊維はISを含むことを確認して、調製時の $S_8$ の熔融温度とヨウ素添加量を変化させることによって、得られるISの性質が変化することを確認した。特に、熔融電界紡糸時における $S_8$ の熔融温度を高くすることで、 $S_8$ からISへの転換率が高くなること、および硫黄へのヨウ素添加量を増すことで、熔融温度に依存するものの、全体的にはISの熱安定性が高くなることが明らかとなった。熔融電界紡糸の条件を種々調整した結果、 $S_8$ からISへの転換率については、IS(市販品)と同等程度の値が得られたもの、熱安定性では、IS(市販品)の値を越えることはできなかった。一方で、熔融電界紡糸法で調製された紡糸後の硫黄繊維を熱処理することによって、転換率は低下するものの、熱安定性が高く変化することが明らかとなった。

第3章「不溶性硫黄の後熱処理による熱安定性と収量減少率の変化」では、工業的なISの合成方法である、熔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。この方法で得られた硫黄がISであることを確認して、熔融電界紡糸法で得られたISと同様に、後熱処理によって、 $S_8$ からISへの転換率と、得られたISの熱安定性が変化することを確認した。また、収量減少率と熱安定性の変化の見かけの速さが、後熱処理の温度によって3つの傾向に分けられることを確認して、工業生産に適用可能な24時間以内の後熱処理工程(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(40%以上)を有するISが得られることを見いだした。さらに、より高い熱安定性を持つISを得るために、熱処理温度を途中で段階的に高くする、多段階での後熱処理の検討を行い、48時間以内の後熱処理によって、収量減少率が25%以下で70%以上の熱安定性を有するISが得られることを見いだした。後熱処理条件を多段階にすることなどによって、単段階の後熱処理と比較して、より短時間の熱処理で高い熱安定性を持つISが比較的高転換率で得られることが明らかとなった。

第4章「不溶性硫黄の後熱処理のESR測定による機構解明」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硫黄鎖の末端の数を計算することによって算出される、ISの平均硫黄鎖長の経時変化を調査した。得られた結果を、ISの熱安定性と収量の変化と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ISに起こる反応は、以下に示す3つの反応に大別されると考えられる。1つは熱安定性の上昇に該当する、硫黄鎖長の伸長反応(硫黄のラジカル量の減少)で、2つ目は熱安定性の低下に該当する、硫黄鎖の断片化反応(硫黄のラジカル量の増加)で、3つ目は収量減少率の低下に該当する、硫黄鎖が切断、環化して $S_8$ に戻る反応(硫黄のラジカル量の減少)である。後熱処理中に起こるこれらの反応の見かけの速度は、処理温度 $50^{\circ}\text{C}$ を境に急激に速くなり、3つの反応の中では、ISの収量減少率の低下に該当する、硫黄鎖が切断、環化して $S_8$ に戻る反応が、後熱処理温度による影響が最も大きく反映されることが明らかになった。

以上のことから、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変化することが判明した。さらに、後熱処理の温度によって、熱安定性と収量が変化する見かけの速度が大きく変化することが明らかになり、処理条件の調整によって、市場で求められる熱安定性を有するISを、工業的に適用可能な高い収量、かつ短時間で得られる熱処理条件を見いだした。さらに、ESRによってISの後熱処理中の硫黄のラジカル量を測定して、その数値から硫黄鎖長の経時変化を算出した。得られた結果を、熱安定性と収量減少率の経時変化と組み合わせて考察することによって、後熱処理の際に起こる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と、そ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の工業生産に有用であると考えられ、さらに、多段階の熱処理の条件検討や添加剤の検討を行うことによって、将来的にISの生産性を向上させ、さらなる熱安定性の改善に寄与することが期待される。

## 謝辞

本研究は、山口大学大学院創成科学研究科の堤宏守教授のご指導のもとに行いました。堤宏守教授には、本研究を遂行するにあたり多大なご指導とご鞭撻を賜り、心より厚く御礼申し上げます。

また、学位審査にあたり貴重なお時間を割いて頂き、かつ論文の内容について適切なお助言と有意義なお意見を下さいました中山雅晴教授、吉本誠教授、岡本浩明准教授、片山祐助教に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、実験面でご協力頂きました広島大学大学院先進理工系科学研究科の早川慎二郎教授、駒口健治准教授に厚く御礼申し上げます。

山口大学との共同研究ならびに同大学院の社会人博士後期課程への入学の機会を与えて下さいました三新化学工業株式会社 研究所長 高下勝滋様に厚く感謝申し上げます。

本論文を完成するにあたり、これらの方々に深く感謝の意を表し、本論文の謝辞とさせていただきます。