硫黄の特徴と不溶性硫黄の用法

三新化学工業㈱
立畠 達夫

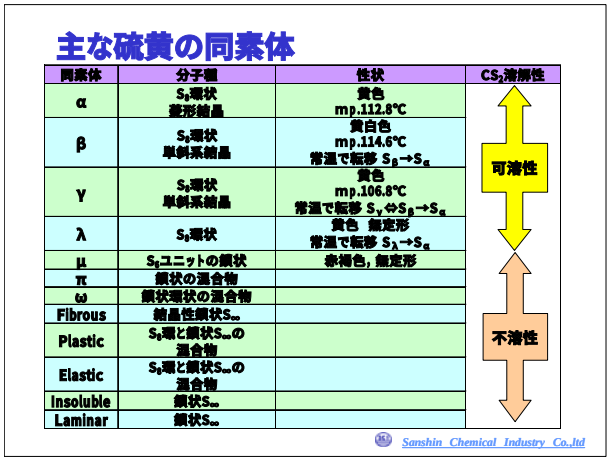
1．はじめに

ゴムの歴史の中で硫黄が登場してから 170 年近くになり、その間にゴムに対する硫黄の使いこなしに関する研究は進められてきた。その中には、単に硫黄の配合量の調整だけでなく硫黄そのものを変えることも含み、硫黄の微粒子化（粉末硫黄・沈降硫黄・コロイド硫黄），ポリマー化（不溶性硫黄），代替化合物（硫黄供与体）などが挙げられる。

このようにゴムと硫黄はともに歩んできた感があるが、硫黄本来の特性がゴムの技術の中で話題にされることは少なく、ゴム薬品として今日重要な位置を占める不溶性硫黄にしても、その実態については不明な部分が多い。

今回、不溶性硫黄のもととなる硫黄の元素としての特性について多少の知見を紹介するとともに、不溶性硫黄の使用に際した注意点等を実例を交えて説明する。

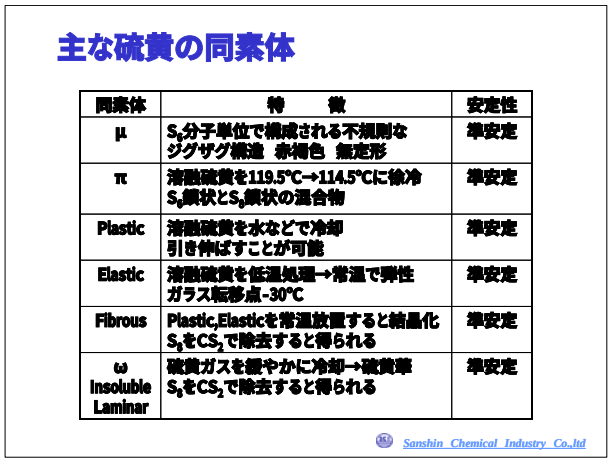
2．固体状態の硫黄の同素体



硫黄は元素として、多彩な同素体を持つことを特徴とする。左表以下は、硫黄の同素体の中でも熱による変化で、α硫黄（八員環硫黄）からポリマー硫黄へと至る過程で見られる同素体をまとめたものである[1-3]。

α・β・γ・λ硫黄あたりまでが可溶性硫黄として報告され、μ硫黄以降が不溶性硫黄として報告されている。

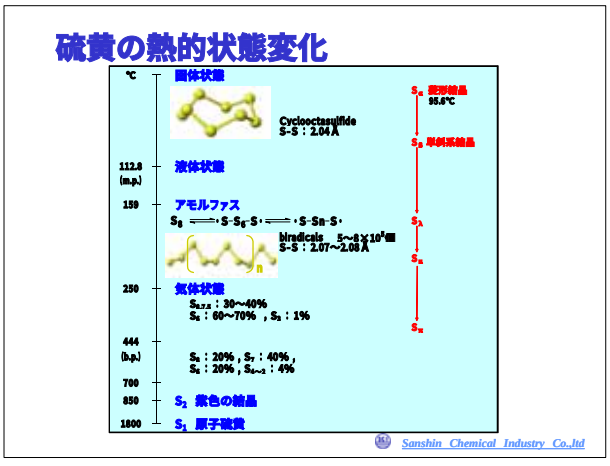
α硫黄は、王冠型に硫黄原子が配列した八員環構造を有している。α硫黄は融点 112.8℃だが、実際は 95.6℃でβ硫黄に転移する。そのβ硫黄が一般的な硫黄の融点を示し、斜方晶・針状結晶である。γ硫黄は、通常の硫黄の熱変化では見られないが、溶剤の飽和溶液からの再結晶で得られ、斜方晶・真珠硫黄と称される。λ硫黄は 120～159℃の溶融硫黄で可溶性硫黄に分類されているが、不溶性硫黄への変化点であり不定形（アモルファス状）である。



硫黄を加熱していくと 160℃付近で急激に粘度が上昇する。この温度域がアモルファス状からの転移で形成されるポリマー硫黄で、μ・π硫黄と呼ばれる。液状に加熱した硫黄を水や液体窒素で急冷してやるとゴム状の硫黄になる。この硫黄は弾性体で引き延ばすことが可能である。これが、Plastic・Elastic に相当する。Plastic・Elastic を放冷したり熱処理したりすると繊維状（Fibrous）硫黄になる[4]。また、硫黄ガスを緩やかに冷却することで得られる硫黄華と呼ばれる昇華硫黄を二硫化炭素で洗浄して得られる硫黄として、ω硫黄・Insoluble・Laminarなどが知られている[1]。ゴム用途で使用されている不溶性硫黄は製法・処理方法など様々だが、いずれも粉砕等によって微粉末化していることから、結晶構造を持つFibrousやω・Insoluble・Laminarなどが基本構造になると考えられる。

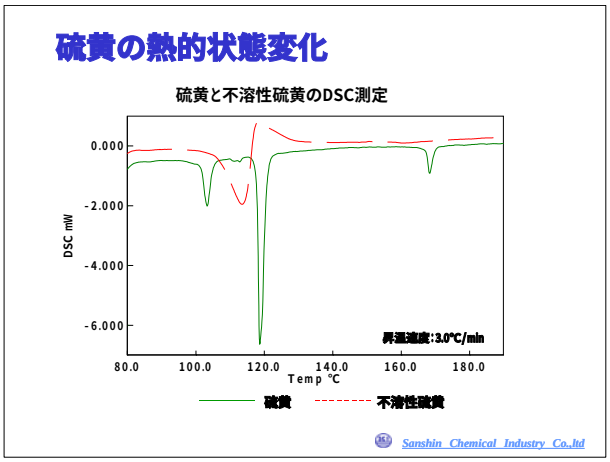
ポリマー硫黄は総じてα硫黄のような安定物質ではなく、常温で徐々にα硫黄に戻る準安定物質である。このポリマー硫黄からα硫黄への転移はリバージョンと呼ばれ、温度依存性があり、リバージョンの速度はアレニウスの式に従う。また、ポリマー硫黄はアンモニア等の塩基性物質との接触でも容易にα硫黄に転移する。

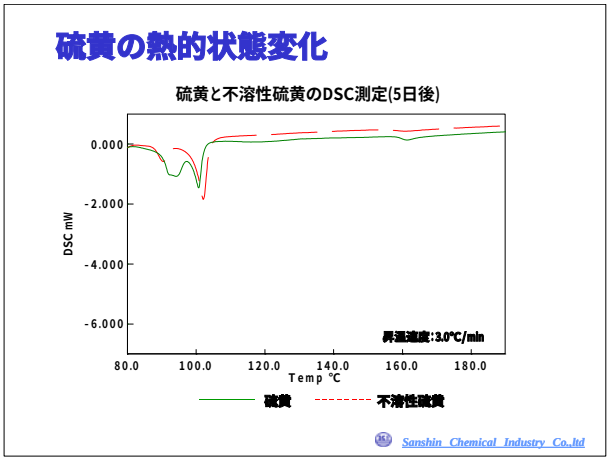
3．硫黄の熱的状態変化



左図は硫黄の熱による変化を示したものである。硫黄は常温安定構造のα硫黄から温度の上昇とともに、β→λ→π硫黄へと転移していく。この間、八員環硫黄の可逆的なラジカル開裂が進み、生成した 2 価ラジカルは八員環を逐次攻撃して、環状硫黄からポリマー硫黄を形成する[5]。その鎖長は最も粘度が高い点（約 187℃）で 100 万個の硫黄鎖長に到達すると言われている[6]。また、ラジカルの生成についてはESRによる研究が報告されている[1]。

150～400℃の温度域の硫黄蒸気中には、S_6が 60～70%，$S_{8,7,5}$が合わせて 30～40%の組成で，反応性の高いS_3が 1%含まれるとマススペクトルによる研究で確認されている[7]。850℃以上においては常磁性のS_2ガスとなり、それを液体窒素で冷却すると紫色の結晶となる。原子硫黄S_1は 1800℃以上で生成すると言われている[1]。





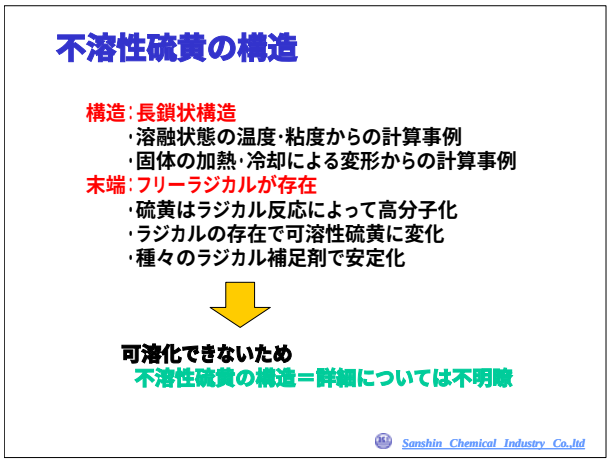
左図2枚は硫黄ならびに不溶性硫黄をDSC 測定したものである。上図は硫黄および不溶性硫黄を普通に測定したもので、これによると硫黄は、

① α→β転移点
② 溶融点（融点）
③ 不溶性硫黄への転移点

の 3 点で主要な吸熱ピークが見られる。一方、不溶性硫黄は、溶融時の吸熱ピークのみで、吸熱後に発熱の挙動が見られる。不溶性硫黄は、120℃付近で熱分解し可溶性硫黄に戻ると言われているが、160℃付近の不溶性硫黄転移の吸熱ピークが見られておらず、分解後の状態が普通硫黄と異なることを示唆している。

下図は、いったん DSC 測定の後、測定サンプルを 5 日間放冷させて再度 DSC 測定して得られたものである。硫黄も不溶性硫黄も挙動は似てきているが完全に一致はしていない。また、いずれのサンプルも硫黄の初期測定時の挙動には戻っておらず、不溶性硫黄は分解した後にも完全にα硫黄に戻るには時間を要することが伺える。

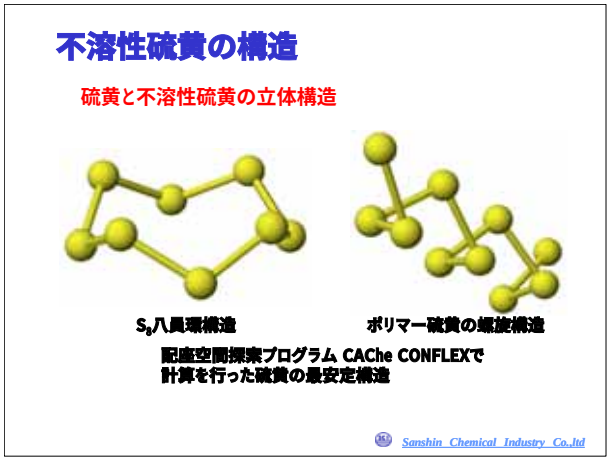
4．不溶性硫黄の構造



不溶性硫黄がゴム工業に登場して 30 年が経過し、今日大量に使用されているにもかかわらず、その構造は未だに不明瞭のままである。この不溶性硫黄の不溶解性については、高い分子量に起因することは間違いないと考えられるが、分子量については可溶化できないために通常のポリマーのように GPC による測定は不可能である。溶融状態の温度変化と粘度上昇からの計算で S 原子 100 万個, 177℃でS_8単位が 113,000 個などの記述が古くから知られている[8)]。また、熱機械分析装置で固体状態の不溶性硫黄を測定した報告もあり、それによると加熱・冷却による変形を温度・

時間の関数として平均分子量 7～10 万と計算している[9]。

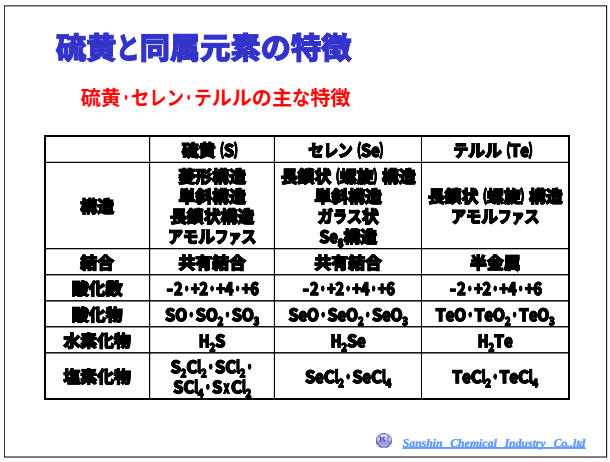
一方、長鎖構造の末端については、硫黄がラジカルによってポリマー化し、また徐々に可溶性化（リバージョン）することなどから、フリーラジカルが存在することは説明できる[10]。また、不溶性硫黄の安定性を保持するために種々のラジカル補足剤の添加が効果的なことも、ラジカルの存在を説明付けるための事例として挙げられる。



左図は、不溶性硫黄の構造について PC 解析したものである。解析ソフトには、CAChe CONFLEX を使用している。それによると、長鎖の硫黄は螺旋を描いた状態が最安定構造であることが計算の結果明らかになった。

硫黄は、16 族元素（6B 族元素）であり、同属にはセレン・テルルなどがある。セレン・テルルも硫黄と同様に同素体が多数存在する元素だが、その最安定構造は長鎖螺旋構造である。また、生成の条件次第では単斜構造やアモルファス構造を形成し、セレンについては八員環構造も存在する。

これらの特徴は必ずしも硫黄と一致するものではないが、硫黄の長鎖構造＝螺旋構造と推測するに足る特徴と考えられる。



	硫黄 (S)	セレン (Se)	テルル (Te)
構造	菱形構造 単斜構造 長鎖状構造 アモルファス	長鎖状 (螺旋) 構造 単斜構造 ガラス状 Se_8構造	長鎖状 (螺旋) 構造 アモルファス
結合	共有結合	共有結合	半金属
酸化数	-2･+2･+4･+6	-2･+2･+4･+6	-2･+2･+4･+6
酸化物	SO･SO_2･SO_3	SeO･SeO_2･SeO_3	TeO･TeO_2･TeO_3
水素化物	H_2S	H_2Se	H_2Te
塩素化物	S_2Cl_2･SCl_2･ SCl_4･$SxCl_2$	$SeCl_2$･$SeCl_4$	$TeCl_2$･$TeCl_4$

5. 不溶性硫黄の用法

5.1 各グレードと特徴[11]

ゴム用不溶性硫黄は、現在 10 グレードが JIS で規定されている（JIS K6222-1:2004 付属書 A 表 3,4)。1998 年の規格では、付属書 A 表 4 に規定されている 6 グレードであったが、2004 年改正時に付属書 A 表 3 の 4 グレードが追加された。新たに加えられた 4 グレードは、従来の 6 グレードとはふるい残分のとらえ方が異なることとひ素分の項が廃止されているのが特徴となっている。

これらの不溶性硫黄分のなかで、不溶性硫黄分 60%品（グレード E，G等）は徐々に 90%品（グレード B，C，F，M等）に置き換わっているのが現状のようである。また、不溶性硫黄のほとんどは 20%のオイルコーティング品で、分散性の改善および飛散の防止を主な目的としている。オイルコーティングなしのタイプ（グレード G，L等）もあるが、

近年ではほとんど需要がない。

不溶性硫黄に求められているニーズとしては、主に次の 2 点が挙げられる。

① 熱安定性の向上

② 分散性の向上

１つ目の熱安定性の向上は、主にタイヤメーカーで要望の強い項目である。一般タイプの不溶性硫黄では混練, 加工時に受ける熱履歴が 110～120℃になると不溶性硫黄分が急激に低下し、生産性・品質面で問題が生じるためである。これについては、メーカー各社から熱安定性グレードとして上市されており、現在も熱安定性の向上の検討が行われている。2 つ目の分散性の向上は、非タイヤメーカーからの要望が強い項目である。不溶性硫黄は、ゴムに不溶解であることを特徴とするが、それ故にゴムとの相溶性は普通硫黄よりも低下しており、その改善を求めたものである。これについては、分散性改良グレードとして位置づけられた製品の上市の他に、加工メーカー等によるマスターバッチタイプの品揃えも見られる。

JIS K6222-1:2004　付属書 A　 表 3

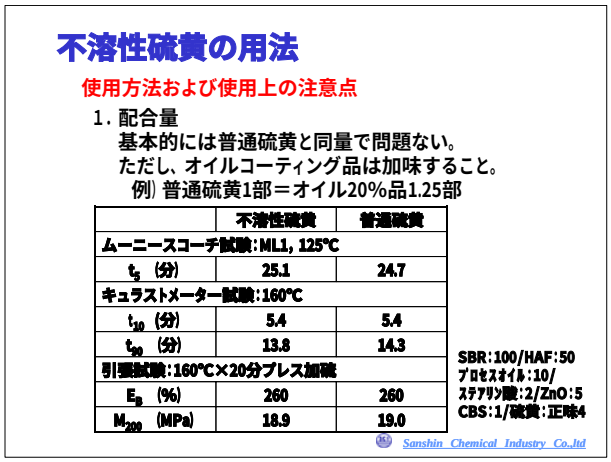
特性	グレード			
	B	C	D	E
不溶性硫黄含有量の公称値[%(質量)]	80	70	60	55
酸性分[硫酸換算, %(質量)]　最大値	0.05	0.05	0.1	0.1
加熱減量[%(質量)]　最大値	0.5	0.5	1	1
灰分[%(質量)]　最大値 1)	0.1	0.1	0.2	0.2
ふるい残分[%(質量)] 150 μ　最大値	0.1	0.1	0.2	0.2
全硫黄分[%(質量)]	90±1	80±1	N.A. 2)	90±1
オイル含有量[%(質量)]	10±1	20±1	N.A.	10±1
熱転化量 (全硫黄分に対する) [%(質量)]　最大値	15	15	N.A.	N.A.
注　1) 炭酸マグネシウムやシリカなどの無機物質でコーティングされた硫黄の場合は、灰分の値がここに示された値とは異なる値を示すことがある。 2) 試験せず				

JIS K6222-1:2004　付属書 A　 表 4

特性	グレード					
	F	G	L	M	N	P
不溶性硫黄含有量の公称値[%(質量)]	75	63	90	70	50	40
酸性分[硫酸換算, %(質量)]　最大値	0.4	0.01	0.5	0.4	0.35	0.25
加熱減量[%(質量)]　最大値	0.2	0.5	0.5	0.55	0.6	0.65
灰分[%(質量)]　最大値 1)	0.3	0.01	0.3	0.3	0.3	0.3
ふるい残分[%(質量)]						
63 μ　最大値 3)	N.A. 2)	N.A.	4	N.A.	N.A.	N.A.
125 μ　最大値 3)	N.A.	N.A.	0.2	0.2	0.2	0.2
180 μ　最大値	0.1	0.2	0.02	0.02	0.02	0.02
全硫黄分[%(質量)]	80±1	99 (最小値)		80±1	65±1	50±1
オイル含有量[%(質量)]	20±1	0	0	20±1	35±1	50±1
熱転化量 (全硫黄分に対する) [%(質量)]　最大値	25	50	50	50	50	50
ひ素(mg/kg)　最大値	5	5	5	5	5	5
注　3) 乾式試験方法による累積統計						

5.2　使用方法および使用上の注意点[12)]

(1) 配合量

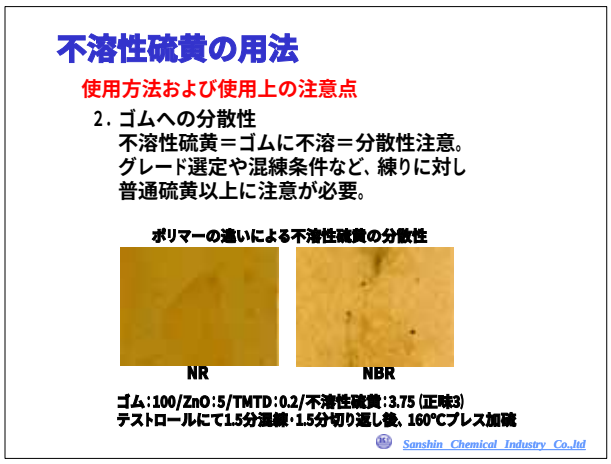


不溶性硫黄は、特に高硫黄配合系（2phr 以上）において、未加硫生地のブルーミングを防止する目的で使用されるが、通常の硫黄配合においてもビン・スコーチ（貯蔵中のスコーチ）対策として好適である。この場合の配合量は、基本的に普通硫黄と同量で問題ない。

ただし、不溶性硫黄はオイルコーティング処理品が一般的であり、硫黄分を正味換算して配合する必要がある。

例えば、『普通硫黄 1.0phr＝オイル 20%品不溶性硫黄 1.25phr』となる。

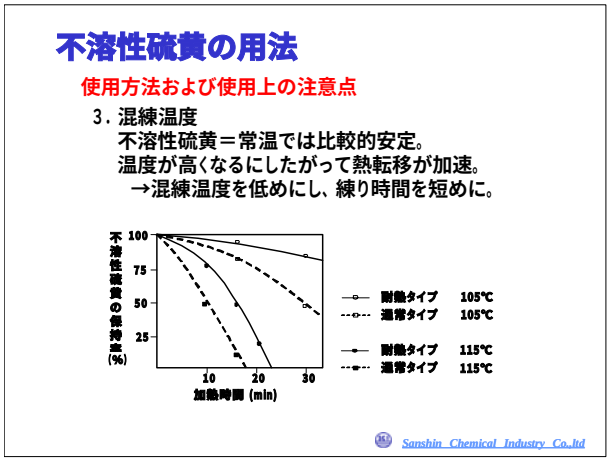
(2) 分散性



不溶性硫黄は、硫黄の移行に伴う明色製品の汚染対策にも効果的である。しかし、不溶性硫黄はゴムに不溶解であることを特徴とするためゴムとの相溶性（分散性）は普通硫黄よりも劣る。各メーカーとも、オイルコーティング等でゴムへの分散性向上に努めているが、そのオイルとも相性が悪い NBR などでは、特に分散に注意する必要がある。

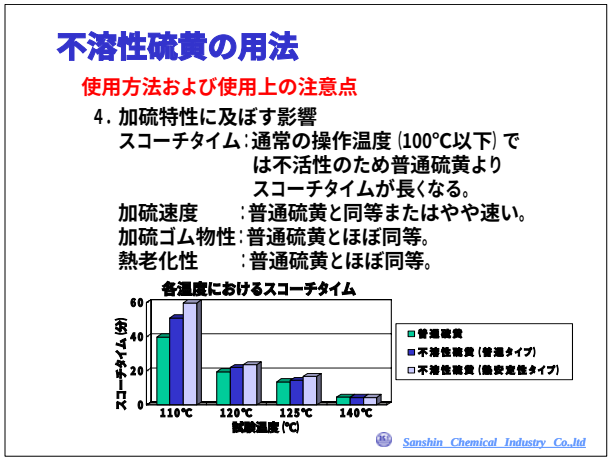
写真は、NR および NBR における不溶性硫黄の分散性を比較したものである。NR に比べると NBR の方が明らかに分散性が悪い。

(3) 混練温度



不溶性硫黄そのものは、常温では比較的安定であるが、温度が高くなるに従って熱転移の速さが増していく。さらに、後述するが、塩基性物質の存在下では熱転移がさらに促進される。そうして、120℃になると一気に普通硫黄に転移してしまう。従って、不溶性硫黄の混練温度は、高くても 110℃以下、できれば 90℃以下とし、混練時間（熱履歴時間）も最小限に抑えることが好ましい。

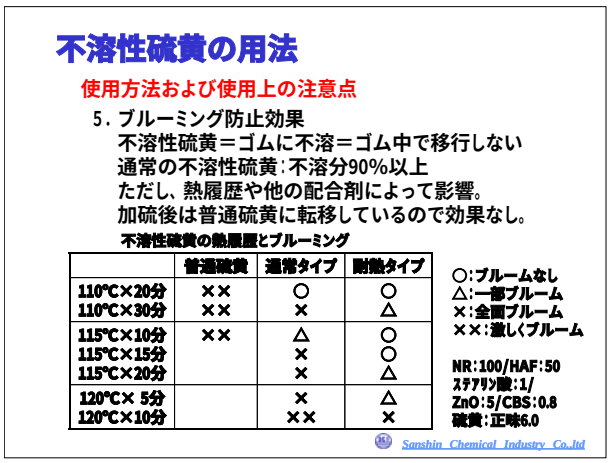
(4) 加硫に及ぼす影響



不溶性硫黄は普通硫黄と同量の配合で差し支えない。しかし、普通硫黄に比べると低温では不活性のため、スコーチタイムは長くなる傾向にある。逆に 125℃以上になると、普通硫黄と同等もしくは逆転現象を生じ始め、不溶性硫黄の方が加硫速度が速くなる傾向がある。

加硫ゴムの物性ならびに耐熱老化性は、普通硫黄とほぼ同等である。

(5) ブルーミング防止効果

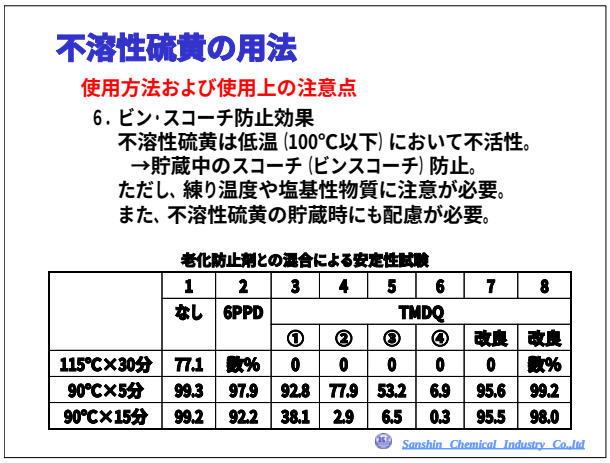


ブルーミングは、ゴムに対する配合薬品の溶解・拡散・析出によって起こる。不溶性硫黄はゴムに不溶解であることから、基本的にブルーミングを発生しない。ブルーミングは配合薬品の配合量過剰によって生じる現象なので、普通硫黄をすべて不溶性硫黄に置き換えなくても、部分的な変更だけでもブルーミング防止効果は期待できる。

しかし、実用の場面においては不溶性硫黄を用いてもブルーミングを生じることがある。原因は前述の熱転移のほかに、後述の塩基性物質の影響が挙げられる。そのため、配合剤の組み合わせにも注意する必要がある。

なお、不溶性硫黄は加硫後には普通硫黄に転移しているため、加硫ゴムのブルーミング防止には寄与しない。

(6) ビン・スコーチ防止効果



不溶性硫黄は、低温で不活性であることから、コンパウンドのスコーチやビン・スコーチの防止に効果を発揮する。しかし、混練温度が高すぎたり、組み合わせる配合薬品に塩基性化合物が存在すると、可溶性硫黄への転移が促進され[13]、その効果を充分に発揮できない場合がある。

左表は、不溶性硫黄と老化防止剤をド

ライブレンドし、所定の熱処理後に不溶性硫黄の残存率を測定したものである。6PPD に比べると TMDQ は不溶性硫黄の転移を促進する傾向が見られる。さらに同じ TMDQ でもメーカー間によって差が現れている。

(7) 取り扱い上の注意

不溶性硫黄を取り扱う上では、以下の点に注意する必要がある。

不溶性硫黄は、通常の取り扱いにおいてはある程度の安定性を保っているが、本来は準安定物質であり置かれている状況次第では、速やかに可溶性硫黄に転移する。従って、可溶性硫黄に転移させないように心がける必要がある（①, ②)。

不溶性硫黄は硫黄の同素体であることから、燃焼時においては有害なSO_Xを発生し溶融流出する。この場合、硫黄の火災に準じた対応が必要である（③)。

不溶性硫黄はゴム用途に適するために微粉末化されている。従って、粉塵の堆積を防止するために充分に換気を行い、安全性・衛生性を確保する必要がある（④)。

① 冷暗所に貯蔵し、なるべく早く使用すること
② 塩基性物質あるいは塩基性物質を遊離する物質のそばに保管しないこと
③ 着火・燃焼に注意すること
　燃焼時には防毒マスクを着用し、放水による冷却を行うこと
④ 換気を充分に行うこと

6. おわりに

ゴムの架橋剤として最も長い歴史を持つ硫黄について、ゴム主体ではなく硫黄に主観をあててまとめてみた。ゴムの配合薬品としての硫黄は調べつくされてきた感があるが、硫黄そのものについてはまだまだ未知の部分が多く、その未知の部分の中にはゴムをさらに深く活用できる部分も秘めていると考えている。

今回紹介した硫黄の特徴や不溶性硫黄の用法について、多少でもお役に立てることがあれば幸いである。

参考文献

1) M. G. Voronkov, N. S. Vyazankin, E. N. Deryagina, A. S. Nakhmanovich, V. A. Usov, “*Reaction of Sulfur with Organic Compounda*” ed. by J. S. Pizey, Chap.1, Plenum Publishing Co. (1987)
2) B. Meyer “*Inorganic Sulphur Chemistry*” ed. by G. Nickless, Chap.7, Elsevier Publishing Co. (1968)
3) B. Meyer, *Chemical Reviews*, 76(3), 367 (1976)
4) M. J.MacKnight, A.V. Tobolsky, “*Elemental Sulfur Chemistry and Physics*”, Interscience Publishers, New York (1965)

5) R. B. Bacon, F. Fanelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 539 (1943)
6) J. C. Koh, W. J. Klement, *J. Phys. Chem.*, 74, 4280 (1970)
7) N. W. Luft, *Monatsh, Chem.*, 86, 474 (1955)
8) A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 780 (1959)
9) Y. Olkhov, B. Jurkowski, *J, Appl. Polymer Sci.*, 65(3),499 (1997)
10) A. G. Pinkus, L. H. Piette, *J. Phys. Chem.*, 63, 2086, (1959)
11) ポリマーダイジェスト, 49,(8),27(1997)
12) 三新化学工業㈱ 技術資料
13) M.A.Fath et al.:*Rubber World*,181,(3),40(1979)