

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦)2025 年 5 月 13 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 大阪大学

職 名 助教

氏 名 小林裕一郎



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4 版 3 枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

持続可能な社会構築を目指した廃棄硫黄を用いた硫黄ポリマーの室温合成法の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2024 年 4 月 ~ 2025 年 3 月

(3) 本研究の目的

持続可能な社会構築(SDGs)達成のために硫黄ポリマープラットフォームを構築し、硫黄ポリマーを社会実装し、ポリマーと調和した社会の実現を最終目的とし、本申請ではその基盤となる硫黄ポリマーの低環境負荷合成法(室温合成法)を確立する。プラスチックは我々の生活に無くってはならない材料であり、昨今の「脱」プラスチックという流れは非常に危険な思想である。なぜなら、プラスチックの「無い」社会は明治初期の生活に戻ることを意味しており、それは決して望む社会像ではない。それはつまり、「プラスチックと調和した社会」こそがこれからの我々の目指すべき社会であることを示している。その社会実現のためには環境負荷の大きい、現在の炭素プラスチックの代替材料が必要であり、本申請で注目している硫黄ポリマーは薬物である硫黄を原料とするポリマーは最適である。炭素プラスチックが我々の社会に必須な材料となったのは、その多様性によりプラットフォームを構築し、用途に適したポリマーをそのプラットフォームから選ぶことができたことに起因する。硫黄ポリマーを社会実装するためには硫黄ポリマープラットフォームの構築が必須であると考えた。本研究では、現在高温(180 °C)合成されているために、使用できる化合物が制限され、多様性に乏しい硫黄ポリマーのプラットフォーム化を達成するため、そして環境負荷の低減を同時に実現出来る硫黄ポリマーの室温合成法の開発を目標とした。

(4)本研究の概要

これまで連鎖重合にて硫黄ポリマーを合成するのが一般的な中で、世界で初めてエポキシモノマーを用いた重縮合反応にて室温にて硫黄含有エポキシ硬化物の合成に成功した。興味深いことに、得られた硫黄含有エポキシ硬化物は硫黄数の違いにより異なる機械物性や自己修復性を示し、硫黄数が多いほど強靱・タフ・高い自己修復性を示した。今後は硫黄ポリマーの学理構築を目的に他の重縮合系硫黄ポリマー合成を達成する。

(5) 本研究の内容及び成果

【緒言】

硫黄含有ポリマーは高い静電容量などの特異な性質をから、次世代電池などへの応用が期待されている。その合成法はラジカル重合法と重縮合法に大別され、ラジカル重合法は多様な硫黄含有ポリマーが報告されているのに対し、重縮合法は、ハロゲンと反応させたものしか報告されていない(図 1)。炭素ポリマーにおいて、多様な反応性官能基をもつモノマーから有用な重縮合ポリマーが開発されていることを鑑みると、硫黄含有ポリマーにおいても、様々な反応性官能基を持つモノマーから有用な重縮合ポリマーが作製できると考えられる。

【結果】

申請者は、汎用的な重縮合モノマーの一種であるエポキシ化合物と硫黄を重縮合した硫黄含有エポキシ硬化物(SnEpo)の室温合成に成功した(図 2)。SnEpo は硫黄数の違いにより機械物性が大きく異なった。興味深いことに硫黄数 $n = 3$ の S3Epo の破壊エネルギーは、 $n = 1$ の S1Epo よりも 40 倍高かった。硫黄数は自己修復性にも影響を与えていることが分かっている。短冊状に成型した SnEpo を一か所カッターで切断し、二つに分けた後、それらを接触させ、ピンセットで持ち上げたところ、切断面で接着した。S1Epo の接着力は非常に弱かったのに対し、S3Epo は接着直後に 1kg の重りを持ち上げられるほど強く接着した。これらの結果から、ポリマー中に硫黄を多く有していることにより強靱かつ自己修復機能を発現することが分かった。

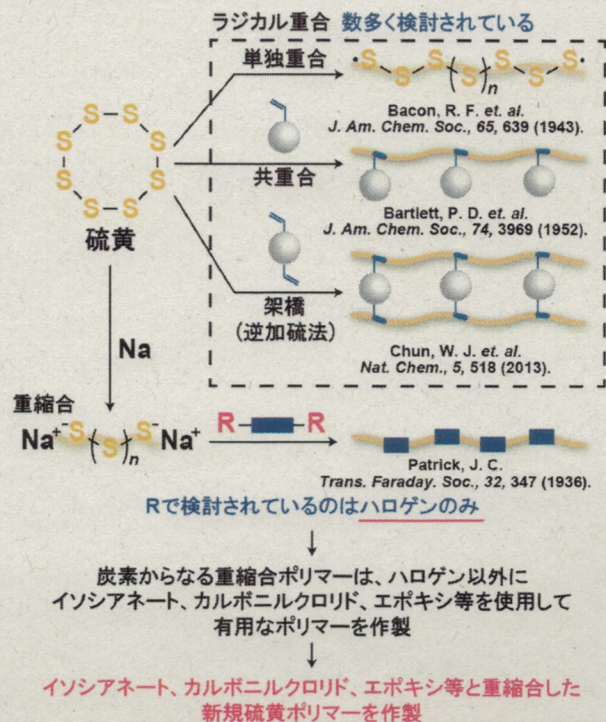


図 1. 硫黄ポリマー合成法の一覧と、本申請の目的

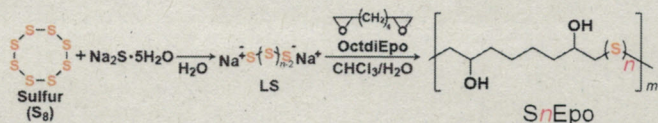
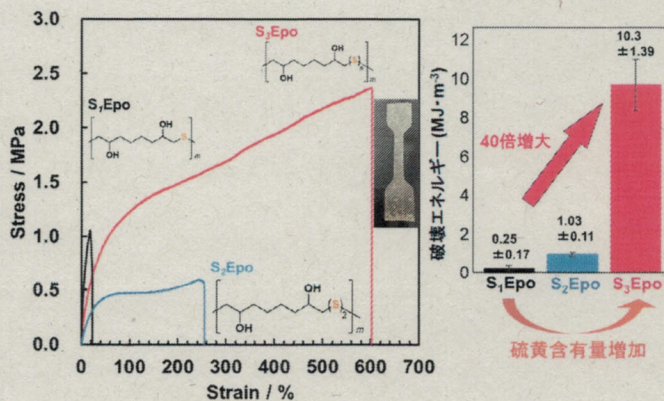


図 2. 硫黄含有エポキシ硬化物(SnEpo)の合成



チオエポキシ樹脂は炭素由来のポリマーより40倍強靱

図 3. 硫黄含有エポキシ硬化物(SnEpo)の機械物性

(6) 本研究の考察

これまでに硫黄ポリマーは連鎖重合(特にラジカル重合)で作製されるのが一般的であったのに対して、本研究にて逐次重合(重縮合)にて硫黄ポリマーを作製することに成功した。それにより、硫黄ポリマーの室温合成も達成することが出来た。100年近くハロゲンを用いたポリチオエーテルの報告のみであった重縮合による硫黄ポリマー合成において、エポキシのような汎用モノマーを用いて重縮合法にて硫黄含有ポリマーを合成できたことは非常に意味があり、炭素ポリマーにあるプラットフォーム化が硫黄ポリマーにおいても構築できることを示している。

また、硫黄ポリマー中の硫黄数が機械物性や自己修復性に影響を与えている点も興味深い。これまでにポリマー中の硫黄数によるこれらの違いを系統的に調査している研究例は少ないため、硫黄ポリマーにおける学理構築に大きく貢献出来ると考えられる。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

(8)本研究の成果の公表先

1. 小林裕一郎*、西村龍人、山口浩靖* “超分子科学のアプローチを用いた硫黄含有ポリマーの合成” ネットワークポリマー論文集, 一般社団法人 合成樹脂工業協会, **2024, 45, 207-214.**
2. 小林裕一郎“廃棄硫黄を原料とした硫黄含有ポリマーの合成とその特性”、共有結合の交換・変換・切断が司る機能樹脂創成に向けた研究会, 東京大学農学部弥生講堂アネックス, 東京都文京区、**(2024.12)**
3. 小林裕一郎“超分子硫黄含有ポリマーや逐次重合硫黄含有ポリマーの合成とその特性”、第29回産学高分子研究会, 大阪大学豊中キャンパス, 大阪府豊中市、**(2024.6)**

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。