

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2025 年 5 月 13 日

研究課題	室温合成硫黄ポリマーの開発とガスバリアフィルムへの応用	助成金額
		300 万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	こばやし ゆういちろう	研究助成申請年度
研究者氏名	小林 裕一郎	2024 年度
所属機関	大阪大学	研究期間
		2024 年 4 月 1 日～2025 年 3 月 31 日
役 職	助教	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

【緒言】世界のプラスチック(ポリマー)生産量が増加し、原油などの枯渇資源の消費が加速している。また、大量のポリマー廃棄物が環境破壊を引き起こしている。パッケージにおいてもポリマー材料は重要な役割を締めていることから、持続可能な原料で人にも環境にもやさしいポリマー材料の創出が持続可能な開発目標(SDGs)の観点から強く求められている。そのため、**パッケージに求められる機能は年々多機能化しており、内包される物質の保護機能に加えて、リデュース・リユース・リサイクル可能(3R)で、原料が環境に配慮したポリマー材料であることが求められている(図 1)**。このようなパッケージポリマー材料の開発には、既存の炭素をベースとしたポリマーの機能開発という持続的イノベーションプロセスに加えて、**炭素以外の元素をベースとした新たなポリマー材料を開発するという破壊的イノベーションが必要であると研究提案者は考えた**。本研究は廃棄物である硫黄からパッケージ材料を創製するという、SDGs という社会責任を達成しつつ、高機能パッケージ材料を創製できることから社会効果が大きい(図 1)。

硫黄ポリマーは毎年 700 万トン廃棄されている硫黄から作製可能なため、SDGs へ貢献できる。加えて、硫黄由来の非共有電子対や原子半径から炭素ポリマーにはない光屈性や吸着性能をもつことから、レンズや吸着材等への応用も注目されている次世代のポリマーである。そのため、**硫黄ポリマーは SDGs を達成しつつ、高機能硫黄ポリマーを創製できる**ことから、近年注目されている。しかし、ほとんどの研究は、元素硫黄が加熱

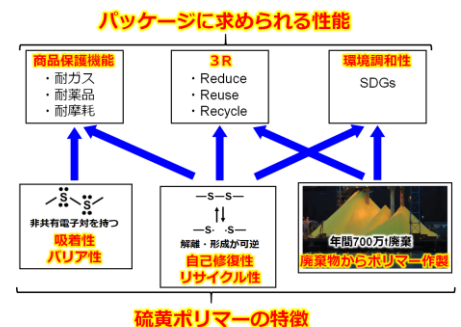


図 1. 硫黄ポリマーのパッケージ分野への貢献

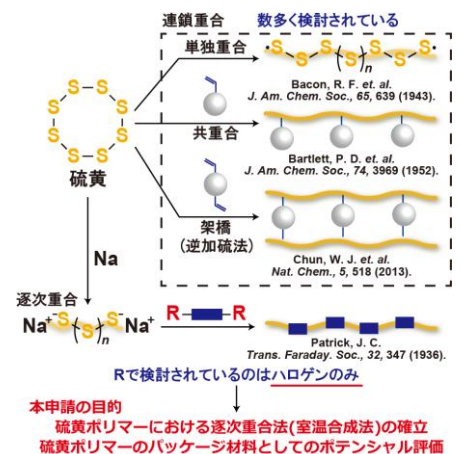
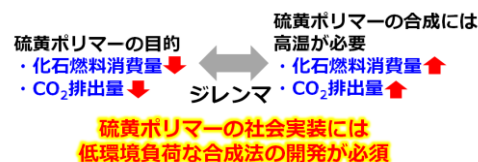


図 2. 硫黄ポリマー合成法一覧と本申請の目的

によって生じるラジカルによる連鎖重合でしか合成できないという先入観に基づいており(図 2)、硫黄ポリマー合成には高温という環境負荷の高い反応条件が必要となっており、社会実装のボトルネックとなっている(図 3)。その先入観のため、もう一つの一般的なポリマー合成法である逐次重合法は、硫黄ポリマーの室温合成という低環境負荷合成法のポテンシャルがあるにも関わらず、ほとんど注目されていなかった。そこで**本申請では硫黄ポリマーガスバリアフィルムの社会実装を最終目的に、本研究ではその基盤となる逐次重合硫黄ポリマー合成の確立による室温合成法の開発と得られた硫黄ポリマーのガスバリア特性評価を目標とする(図 2)。**

【結果】環状硫黄(S_8)と硫化ナトリウム 5 水和物($Na_2S \cdot 5H_2O$)を水中で混合することで直鎖状硫黄(LS)溶液を調製した。クロロホルムに溶解させた 1,7-オクタジエンジエポキシド(OCtdiEpo)と室温で混合、24 時間攪拌した。水層とクロロホルム層の界面に得られた析出物を 60 °C で 24 時間減圧乾燥した。得られたサンプルのラマン分光法により C-S 結合と S-S に由来するピークが観測されたこと、 1H NMR スペクトル中において原料である OCtdiEpo のピークが消失し、OH 基に由来するピークが出現したことから示唆された。これらの結果から、**本研究の目標である硫黄を原料としたチオエポキシ樹脂(Thioepoxy LS polymer)を室温で得ることに成功した(図 4a)。**比較サンプルである Thioepoxy Na_2S polymer は S_8 を用いずに Thioepoxy LS polymer と同様の操作で合成した(図 4b)。この際、Thioepoxy LS polymer の合成は各ポリマーの硫黄含有量は、元素分析から Thioepoxy LS polymer 中には 41 wt%、Thioepoxy Na_2S polymer には 7 wt%であることが確認され、原料に硫黄を用いることで硫黄含有ポリマー中の硫黄含有率を増加させることができることが分かった。Thioepoxy LS polymer の可溶部を用いて GPC 測定を行ったところ、数平均分子量(M_n) が 13,000 、分子量分布(M_w/M_n) は 5.63 であった。

得られたチオエポキシポリマー材料の機械強度を調査するために、引張試験を行った(図 5)。Thioepoxy LS polymer の破断応力と破断歪から求めた破壊エネルギーは 10 MJ/ m^3 であり、Thioepoxy Na_2S polymer の 0.25 MJ/ m^3 よりも 40 倍高かった。主鎖中に硫黄が複数個含まれることで S-S 結合の切断・再結合による組み換えを起こすことが可能となり、機械強度が向上したと考えられる。



	連鎖重合硫黄ポリマー	逐次重合硫黄ポリマー
合成温度	180 °C以上 ¹⁾	室温
CO ₂ 排出量	多	少
危険性(硫化水素)	発生	発生せず

1) Y. Y. Zhang, R. S. Glass, K. Cher and J. Pyun, Polym. Chem. 2019, 10, 4078.

逐次重合法は低環境負荷(安全・エコ)な合成法

図 3. 硫黄ポリマーへの要求と逐次重合法の利点

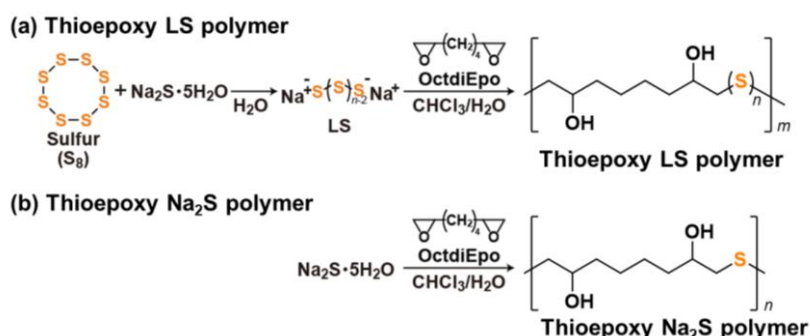


図 4. (a)硫黄を原料としたチオエポキシ樹脂(Thioepoxy LS polymer)と(b)比較サンプル(thioepoxy Na_2S polymer)の合成

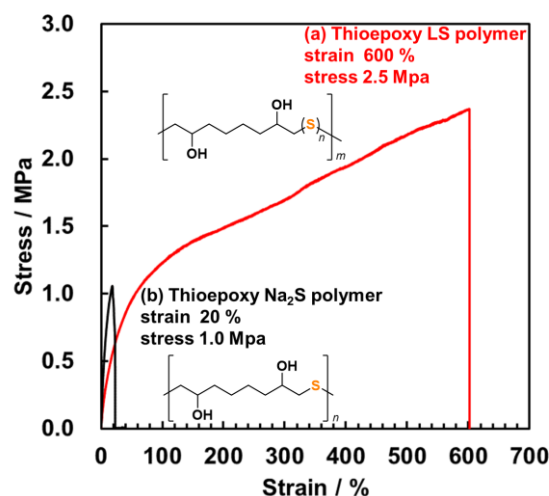


図 5. Thioepoxy LS polymer (赤)と thioepoxy Na_2S polymer (黒)の応力-歪曲線

短冊状に成型した Thioepoxy LS polymer 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(図 4)。Thioepoxy Na₂S polymer について同様の実験を行ったが接着しなかった。これらの結果から、主鎖中に連続した硫黄鎖を持つ Thioepoxy LS polymer においてはじめて自己修復機能が発現されることを見出した。

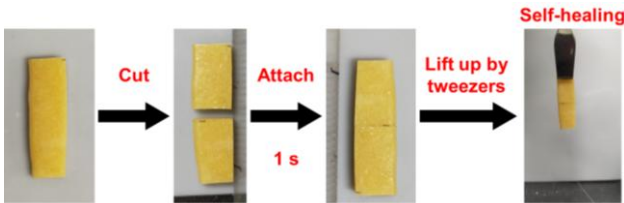


図4. Thioepoxy LS polymer の自己修復挙動の写真

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

滋賀県工業技術総合センターにて CO₂, O₂, N₂, H₂O の 4 種類のガスについて Thioepoxy LS polymer (膜厚 300μm)のガス透過測定を行った。透過量は多い方から N₂, O₂, H₂O, CO₂ の順で、CO₂は透過しないことが分かった。分

	膜厚	透過面積	圧力差	透過量	透過係数
CO ₂	300 μm	15.2 cm ²	76 cmHg	0.000e+000 μL	0.000e+000 cc·cm/cm ² ·sec·cmHg
O ₂	300 μm	15.2 cm ²	76 cmHg	1.149e-001 μL	1.807e-012 cc·cm/cm ² ·sec·cmHg
N ₂	300 μm	15.2 cm ²	76 cmHg	1.292e-001 μL	1.016e-012 cc·cm/cm ² ·sec·cmHg
H ₂ O	300 μm	15.2 cm ²	76 cmHg	1.992e-002 μL	4.451e-013 cc·cm/cm ² ·sec·cmHg
H ₂ O				透湿度	9.939e-001 g(cc)/m ² ·24hr·atm

図5. Thioepoxy LS polymer のガス透過測定結果

子サイズは N₂ (0.368 nm), O₂ (0.343 nm), H₂O (0.38 nm), CO₂ (0.400 nm)であり、O₂の方が N₂よりも分子サイズが小さいにも関わらずガス透過性が低いのは S と O が同じ 16 族であることから相互作用が働いている可能性がある。これは O₂を遮断するパッケージ材料創製の指針となる興味深い結果である。分子の極性が高くなるに連れ、ガス透過性が下がっている点も興味深く、今後は硫黄ポリマーの構造や硫黄数を変化させた際のガス透過性の挙動を系統的に評価することで、パッケージ材料への応用を実現する。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

論文投稿 すべて査読あり&責任著者

1. Ryuto Nishimura, Yuichiro Kobayashi*, Ryunosuke Kamioka, Shun Hashimoto, Hiroyasu Yamaguchi* “Control of sulfur number in sulfur-containing compounds: The effect of base type, equivalent of the base, and reaction solvent in synthesizing linear sulfur.” *Chem. Lett.*, **2024**, 53, upae105.
2. 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.
3. 小林裕一郎*, 神岡龍之介、橋本駿、山口浩靖* “超分子硫黄含有ポリマーの合成とその特性” 日本接着学会誌, 一般社団法人 日本接着学会, **2024**, 60, 153-159.
4. 橋本駿、小林裕一郎*, 山口浩靖* “超分子硫黄含有ポリマーの合成” 日本ゴム協会誌, **2024**, 97, 63-67.

学会発表 招待講演のみ示す 他口頭発表 3 件

1. 小林裕一郎 “硫黄の資源循環によるカーボンニュートラルへの貢献：廃棄硫黄を原料とした高機能プラスチック創出技術の開発”、日本化学会第 105 春季年会, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市、**(2025.3)**
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)

受賞

1. 2025 年 3 月 イノベーション共創講演賞 「廃棄硫黄を用いた高機能ポリマー材料の創製」第 105 春季年会、公益社団法人日本化学会
2. 2024 年 10 月 第 65 回リバネス研究費 リアルテックファンド賞 「硫黄ポリマーの社会実装に向けた研究開発」株式会社リバネス
3. 2024 年 5 月 第 33 回 CERI 最優秀発表論文賞 「二官能性アセチレン誘導体と直鎖硫黄を用いた硫黄含有ポリマーの合成」第 24 回年次大会 一般社団法人 日本ゴム協会
4. 2024 年 5 月 優秀ポスター賞(一般) 「廃棄硫黄を用いた高機能ポリマー材料の創製」プラスチック成形加工学会 第 35 回年次大会 一般社団法人 プラスチック成形加工学会
5. 2024 年 5 月 第 15 回ブリヂストンソフトマテリアルフロンティア賞「新規硫黄ポリマーゴム合成技術の確立と機能性材料の創製」一般社団法人日本ゴム協会

特許出願

1. 「重合用組成物およびその製造方法ならびに重合体組成物」(特願 2025-037453, 2025 年 3 月 10 日)、小林裕一郎、藤原凜々子、橋本駿、神岡龍之介、松林真伸、岡本直大、松田侑大、山口浩靖
2. 「硫黄含有高分子化合物およびその製造方法、接着組成物、接着方法、成形体ならびに架橋高分子化合物」(特願 2024-197710, 2024 年 11 月 12 日)、小林裕一郎、橋本駿、神岡龍之介、山口浩靖
3. 「硫黄含有高分子化合物の製造方法」(特願 2024-155165, 2024 年 9 月 9 日)、小林裕一郎、橋本駿、神岡龍之介、松田侑大、戸田健太、藤原凜々子、山口浩靖