

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 2026 年 3 月 24 日

研究課題	室温合成硫黄ポリマーの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	2025 年度
所属機関	大阪大学	研究期間
		2025 年 4 月 1 日～2026 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

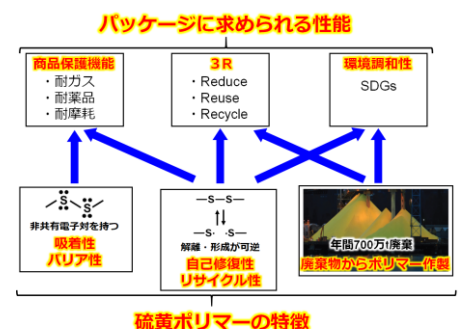


図 1. 硫黄ポリマーのパッケージ分野への貢献

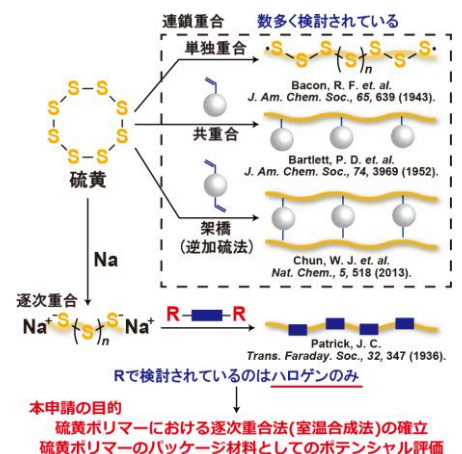


図 2. 硫黄ポリマー合成法一覧と本申請の目的

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。前年度の助成において、硫黄ポリマーの室温合成に成功した。**本年度ではさらなる低環境負荷を目指し、逐次重合硫黄ポリマーの室温・水中合成法の確立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】

環状硫黄と硫化ナトリウム 5 水和物($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を水中で混合することで直鎖状硫黄(LS)溶液を調製した。そこへ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。得られた析出物を60℃で24時間減圧乾燥し、硫黄含有ポリマーを得た(PolyOD-Sn 図4)。

Poly-OD-Sn の合成は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。各ポリマーの硫黄数(n)は、元素分析から決定した。加えて、この硫黄数は LS を作製する際の硫黄と $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の混合比から制御することが分かった。Poly-OD-Sn の可溶部を THF 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。これらの結果から Poly-OD-Sn の合成が確かめられた。

得られた PolyOD-Sn の引張試験を行うと、興味深いことに硫黄数(n)が増えるに従って、強度が増大する挙動が観察された(図5)。この理由を調査するために、引張ラマン測定を行い、PolyOD-Sn 内の SS 結合の緩和挙動を観察した。テトラスルフィド以上由来と思われるピーク(図6赤)は緩和挙動を示したのに対し、トリスルフィド由来と思われるピーク(図6緑)やジスルフィド由来のピーク(図6青)は全く緩和しなかった。これらの結果から、硫黄数の多い硫黄ポリマーは材料内で応力を分散出来るため、材料が強靱化したことが分かった。

硫黄ポリマーの目的
・化石燃料消費量 ↓
・CO₂排出量 ↓

硫黄ポリマーの合成には高温が必要
・化石燃料消費量 ↑
・CO₂排出量 ↑

ジレンマ

硫黄ポリマーの社会実装には低環境負荷な合成法の開発が必須

	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℃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

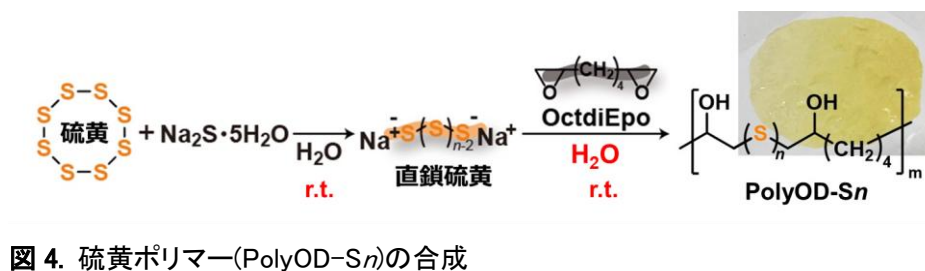


図4. 硫黄ポリマー(PolyOD-Sn)の合成

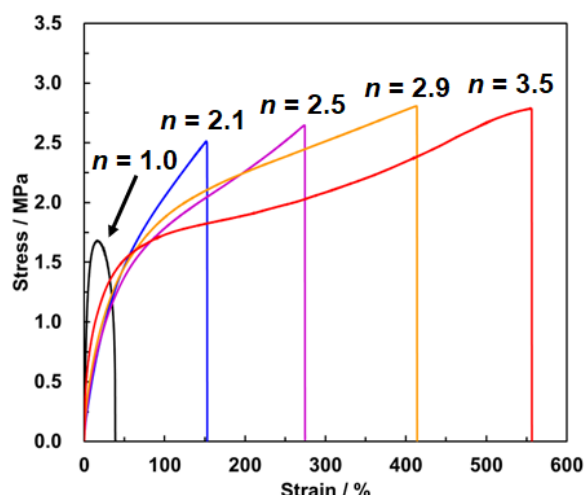


図5. PolyOD-Sn の応力-引張曲線

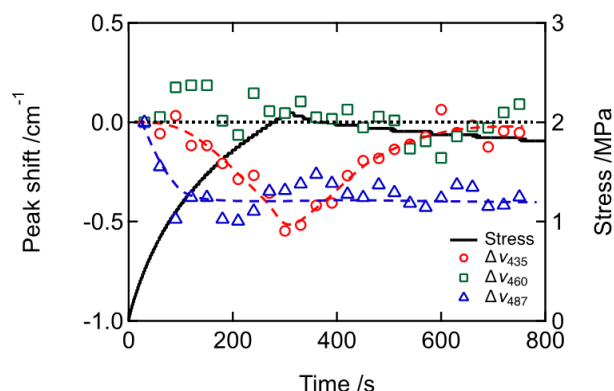


図6 PolyOD-Sn の引張ラマン測定結果

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 PolyEt-Sn (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。一方で分子サイズは N₂ (3.68 nm), O₂ (3.43 nm), H₂O (2.62 nm), CO₂ (3.31 nm) であり、CO₂ が N₂ や O₂ 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 CO₂ 間で相互作用が働いている可能性がある。一方でパッケ

ージ材料においては O₂ を遮断するパッケージ材料創製が重

要であるため、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。

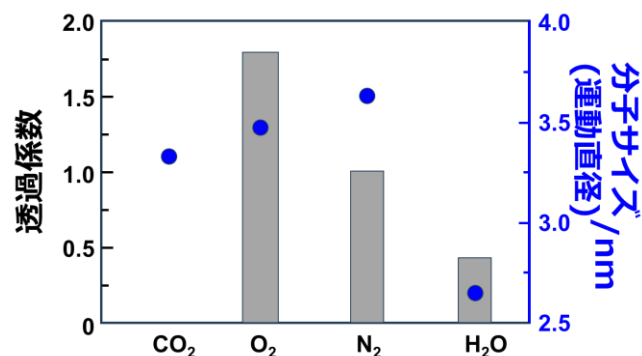


図 7. PolyEt-S3 のガス透過特性

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 全て責任著者

1. T. Yoshida, S. Hashimoto, R. Kamioka, T. Yamawaki, H. Yamaguchi*, Y. Kobayashi* “Synthesis and properties of supramolecular sulfur-containing polymers” *Chem. Lett.*, 2025, 54, upaf198.
2. T. Yamawaki, T. Yoshida, H. Yamaguchi*, Y. Kobayashi* “Transforming Waste Sulfur into Practical Resources to Realize the Sustainable Future” *e-Journal of Soft Materials*, 2025, 14, 12-15.
3. C. Xiao, X. Li, N. Okamoto, Y. Kobayashi*, T. Nishiuchi, Y. Tani, H. Yamaguchi*, “Reversible Mechanical Interlocking via Stimuli-triggered Non-homeomorphic Topology Transformation Enables Highly Efficient Rotaxane Synthesis.” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 44, e20251378u3.

受賞 他 2 件

4. 2026 年 2 月 第 22 回「イノベーション研究開発助成金」環境・エネルギー部門 優秀賞「廃硫黄を再資源化した環境調和型硫黄ポリマーの研究開発と社会実装」株式会社池田泉州銀行
5. 2025 年 10 月 第 48 回 合成樹脂工業協会賞 学術奨励賞「余剰硫黄を用いた高機能ポリマー材料の創製」合成樹脂工業協会
6. 2025 年 9 月 最優秀賞「捨てられる硫黄から未来の循環型材料へ」エコテックグランプリ 2025、株式会社リバネス

特許

7. 「硫黄含有シリコーン樹脂およびその製造方法、樹脂組成物ならびに成形体」（特願 2025-187460, 2025 年 11 月 6 日）、小林裕一郎、松田侑大、山口浩靖

学会発表 招待講演のみ示す 他 13 件

8. Yuichiro Kobayashi “Polymer Synthesis Strategies from Elemental Sulfur”, Federation of Asian Polymer Societies Biennial Polymer Congress 2025 (FAPS 2025), The Arc @ NTU, Singapore, (2025.12)
9. 小林裕一郎 “廃棄硫黄を活用した機能性材料の創出”、JST 戦略的創造研究推進事業 新技術説明会, オンライン、(2025.9)
10. 小林裕一郎 “廃棄硫黄を用いた環境調和型硫黄ポリマー材料の創製”、日本ゴム協会東海支部 2025 年 4 月度月例講演会, 名古屋市工業研究所, 愛知県名古屋市、(2025.4)