

# カーボンニュートラルの実現に向けた重縮合硫黄ポリマープラットフォームの構築

大阪大学大学院 理学研究科高分子科学専攻  
小林 裕一郎

## 1. はじめに

硫黄ポリマーは静電容量や高い透明性を示すため、電池の正極材料やレンズへの応用が注目されているのに加えて、毎年 700 万トン地上投棄されている余剰資源である硫黄を原料として作製されていることから、持続可能な社会構築 (SDGs) の観点からも近年注目されている。硫黄ポリマーの合成法は、連鎖重合と逐次重合 (重縮合) が知られている。連鎖重合による硫黄ポリマーは多様な作製法が報告されているが、重縮合により合成される硫黄ポリマーは、ハロゲンの系での報告に限られている。炭素からなる重縮合ポリマーは、ハロゲンから生み出されるポリエーテル以外にも、イソシアネート、カルボニルクロリド、エポキシ等の反応性官能基を用いて、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ樹脂など、多種多様な有用なポリマーが生み出されている。今後予想される硫黄ポリマーへの多彩な要求を満たすためには、炭素ポリマーのように硫黄ポリマーのプラットフォーム構築が必須であると申請者は考えた。本研究では、そのプラットフォーム構築の第一歩として、硫黄とエポキシ基を持つ化合物を重縮合した新規硫黄ポリマーであるチオエポキシ樹脂を合成し、その物性評価を行ったので報告する (図 1)。

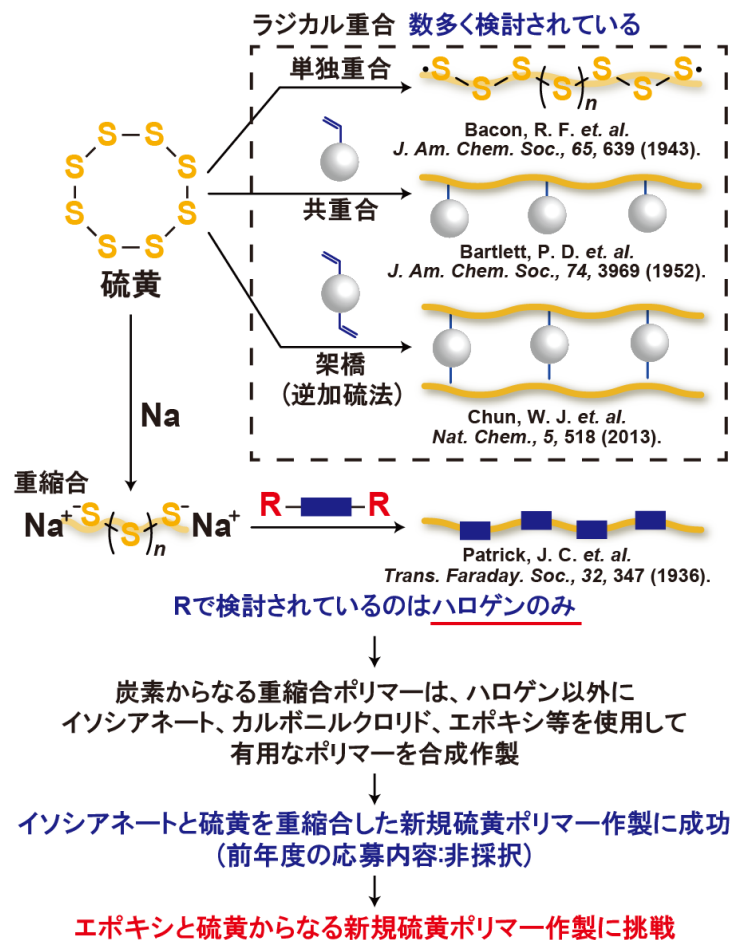
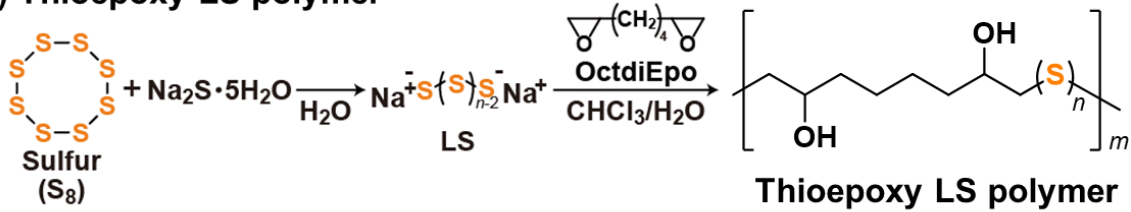


図 1. 硫黄ポリマー合成法の一覧と、本申請の目的

## 2. チオエポキシ樹脂の合成

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

### (a) Thioepoxy LS polymer



### (b) Thioepoxy Na<sub>2</sub>S polymer

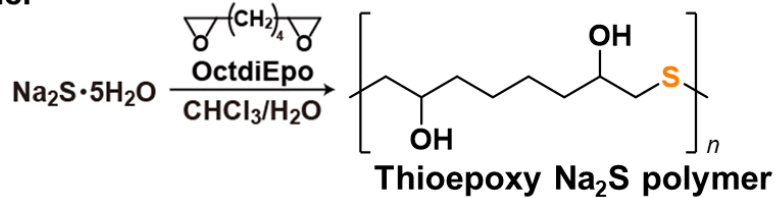


図2. (a)硫黄を原料としたチオエポキシ樹脂(Thioepoxy LS polymer)と(b)比較サンプル(thioepoxy Na<sub>2</sub>S polymer)の合成

(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℃で24時間減圧乾燥し、硫黄を原料としたチオエポキシ樹脂(Thioepoxy LS polymer)を得た(図2)。比較サンプルであるThioepoxy Na<sub>2</sub>S polymerはS<sub>8</sub>を用いずにThioepoxy LS polymerと同様の操作で合成した。Thioepoxy LS polymer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、<sup>1</sup>H 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。各ポリマーの硫黄含有量は、元素分析からThioepoxy LS polymer中には41 wt%、Thioepoxy Na<sub>2</sub>S 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<sub>n</sub>)が13,000、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は5.63であった。これらの結果からThioepoxy LS polymerの合成が確認された。

### 3. チオエポキシ樹脂の物性評価

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3)。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<sup>3</sup>であり、Thioepoxy Na<sub>2</sub>S polymerの0.25 MJ/m<sup>3</sup>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。

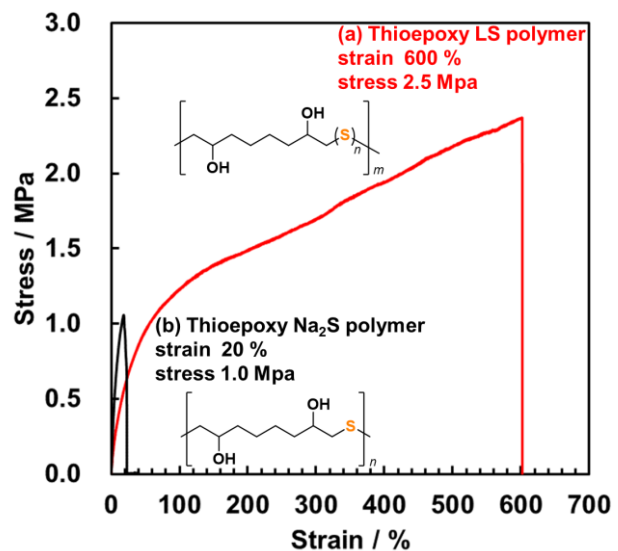


図3. Thioepoxy LS polymer (a)とthioepoxy Na<sub>2</sub>S polymer (b)の応力-歪曲線

#### 4. チオエポキシ樹脂の自己修復性評価

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 Na<sub>2</sub>S 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。

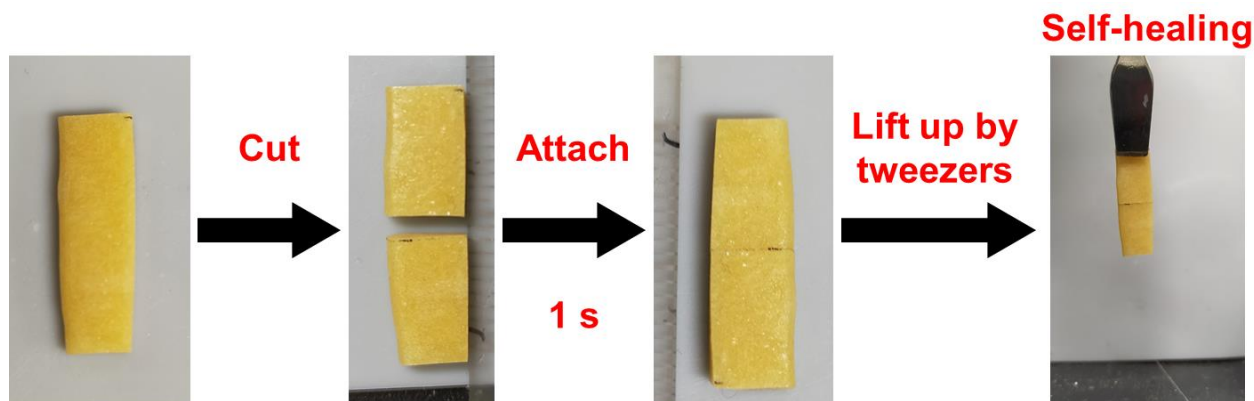


図4. Thioepoxy LS polymer の自己修復挙動の写真

#### 5. チオエポキシ樹脂のマテリアルリサイクル特性評価

持続可能な社会構築のためには、自己修復性のような材料の長寿命化に加えて、マテリアルリサイクルのような資源循環を示すことも重要である。Thioepoxy LS polymer の引張試験後の破断サンプルを回収し、80 °C にてホットプレスを行い、再びダンベル試験片に成形した(図 5)。オリジナルと成形後の引張強度はほぼ同様であった。このことから、Thioepoxy LS polymer はマテリアルリサイクル性を示すことが確かめられた。

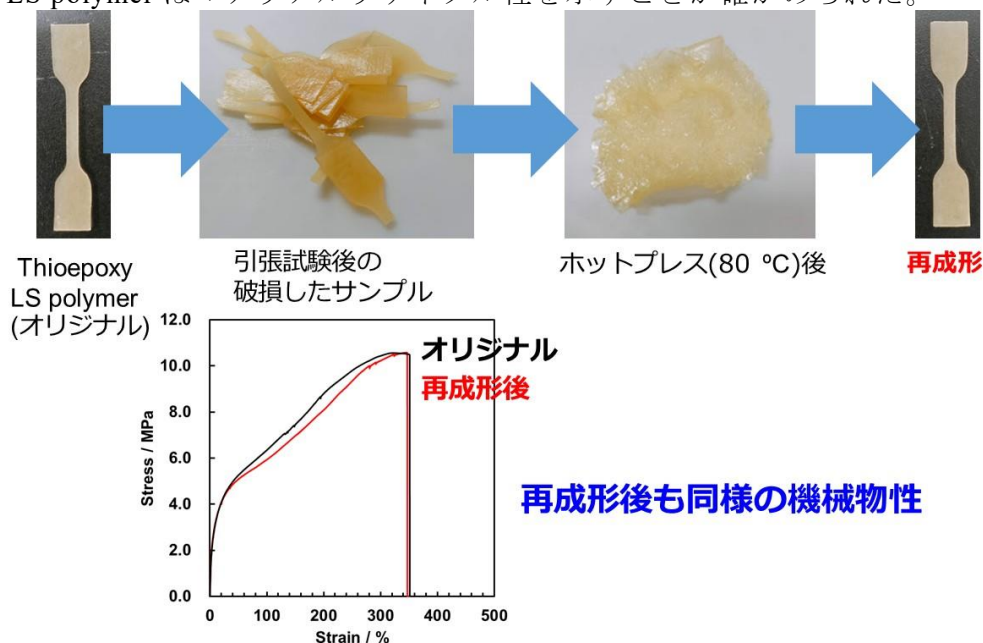


図5. Thioepoxy LS polymer のマテリアルリサイクル挙動

## 6. まとめ

本研究では、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チオエポキシ硬化物(Thioepoxy LS polymer)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り。また、破断したサンプルを集めて再成形した後のサンプルは同様の機械強度を示したことから、マテリアルリサイクル特性を持つことも示された。今後は硫黄ポリマープラットフォームの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。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) 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、特願 2024-155165、「硫黄含有高分子化合物の製造方法」、