

研究助成研究成果報告書

令和 7 年 5 月 22 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野 眞 一 郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

小林 裕一郎 印

記

1.研究課題名

和 文
硫黄を原料としたポリチオエステルの合成

英 文
Synthesis of polythioesters from elemental sulfur

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 小林 裕一郎	ローマ字表記 Yuichiro Kobayashi
所属大学・機関名 大阪大学	英訳表記 Osaka University
学部・部課名 理学研究科高分子専攻	英訳表記 Graduate School of Science, Department of Macromolecular
役職名 助教	英訳表記 Assistant professor

3.共同研究者（下段 英訳表記）

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

Sulfur-containing polymers can be synthesized using sulfur, of which 7 million tons are discarded annually, as an inexpensive raw material, making them attractive from the perspective of the Sustainable Development Goals (SDGs). Furthermore, due to their unique properties—such as high specific capacitance, high refractive index, and reprocessability—they are expected to find applications in cathode materials for batteries, optical lenses, and recyclable materials. While the most common method for synthesizing sulfur-containing polymers from elemental sulfur is radical-initiated chain polymerization, which has been extensively reported, this approach requires high temperatures and produces large amounts of hydrogen sulfide as a byproduct. In contrast, there are few reports on stepwise polymerization, but this method allows synthesis at room temperature and generates little to no hydrogen sulfide, making it a safer and more environmentally friendly alternative. In this study, we aimed to synthesize a novel sulfur-containing polymer at room temperature. Using linear sulfur synthesized from elemental sulfur and a dicarboxylic acid dichloride monomer, we performed stepwise polymerization to obtain a sulfur-containing polyketone and evaluated its degradability.

5.研究目的

我々の生活においてポリマー材料は必要不可欠であり、日々研究が行われ、改良されている。一方で、ポリマーとなる元素は炭素に限られるわけではなく、特に硫黄ポリマーは高い静電容量や光屈性を示すため、電池の正極材料やレンズへの応用が注目されており、加えて原料は余剰資源である硫黄から作製されていることから、持続可能な社会構築 (SDGs) という点でも、次世代のポリマーとして注目を集めている。しかし、硫黄ポリマーは室温で分解が起こるために不安定であり、溶媒に不溶であるため、加工性に乏しいという問題がある。この問題解決のために、硫黄とモノマーを共重合した硫黄ポリマーが開発され、その一般的な作製方法は連鎖重合(ラジカル共重合)と逐次重合(重縮合)が知られている(図 1)。ラジカル重合は硫黄が加熱により開環してラジカルを発生するのを利用し、ビニルモノマーと反応させて硫黄ポリマーを得る手法である。重縮合は、ナトリウムなどを用いて硫黄を開環させて直鎖硫黄とし、その直鎖硫黄とハロゲンと反応させて硫黄ポリマーを得る手法である。この際にラジカル重合系においては、様々なモノマーや、2 つ以上のビニル基を持つモノマーと反応させて架橋する方法(逆加硫法)など、様々な検討が成されている。一方で、硫黄ポリマーの重縮合の報告は、ハロゲンの系に限られている。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、ラジカル重合系のポリマーでは見られない素晴らしい特性を持った、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多様化、特に重縮合系のプラットフォームの構築が必須であると申請者は考えた。そんな中、申請者は世界で初めてエポキシと硫黄を重縮合したチオエポキシ樹脂の合成に成功した(第 33 回(2021 年度)申請テーマ特願 2022-102152)。得られたチオエポキシ樹脂はこれまでの硫黄ポリマーにはないしなやかな機械物性やマテリアルリサイクル性能を持っていた。この結果から、申請者は硫黄ポリマーにおいて重縮合の概念を導入することは有用であると確信した。そこで本申請では、硫黄とカルボニルクロリドをモノマーを反応させた新規硫黄ポリマー(ポリチオエステル)を合成し、その特性を調査し、機能性材料を創製することを目的とする。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

ポリチオエステルが可能になったことにより、重縮合系の硫黄ポリマープラットフォームの拡充に成功した。今後は①ポリチオエステルの応用用途の探索と②去らない硫黄ポリマープラットフォームの拡充(ポリチオウレタンなどの合成)を行う。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

論文

1. Li, X.; Kobayashi, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. “Self-assembled Supramolecular Materials for Substrate Transport by External Stimuli” *Macromol. Mater. Eng.*, **2024**, 2400395.
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.
5. 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.

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

- 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

学会発表（招待講演のみ示す）他 10 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)**

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。＜ E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com＞

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以 上