

ウレタン結合を有する硫黄含有ポリマーの合成

(阪大理¹・阪大院理²・阪大 ICS-OTRI³・さがけ⁴) ○藤原 凜々子¹・橋本 駿²・岡本 直大²・松林 真伸²・神岡 龍之介²・小林 裕一郎^{2,3,4}・山口 浩靖^{2,3}

Synthesis of sulfur-containing polymers with urethane bonds (¹*Faculty of Sci., Osaka Univ, ²Grad. Sch. of Sci., Osaka Univ, ³ICS-OTRI, Osaka Univ., ⁴JST-PRESTO*),¹ ○ Ririko Fujiwara,¹ Shun Hashimoto,² Naohiro Okamoto,² Masanobu Matsubayashi,² Ryunosuke Kamioka,² Yuichiro Kobayashi,^{2,3,4} Hiroyasu Yamaguchi^{2,3}

Sulfur-containing polymers can be synthesized using sulfur (S₈), an inexpensive raw material, of which 7 million tons are discarded every year, highlighting its potential for resource recycling. Previously, we have synthesized sulfur-containing polymers through sequential polymerization, where S₈ is ring-opened by a base. However, this method is constrained by the requirement for strong basic conditions and the limited applicability to bifunctional monomers that react with S[•] in the linear sulfur chain, thereby restricting the diversity of polymers that can be synthesized. To overcome this limitation, we developed a novel method involving the reaction of S₈ with bromoethanol to synthesize sulfur-compound **1**. Using the sulfur-compound **1**, we have achieved the synthesis of sulfur-containing polymers with urethane bonds, which were previously unattainable using the conventional sequential polymerization approach. The sulfur-containing polymers with urethane bonds were synthesized via ternary copolymerization of the sulfur-compound **1**, a diol derivative, and a diisocyanate derivative. The successful synthesis of the sulfur-containing polyurethane was confirmed by the presence of characteristic peaks of urethane, S-S and C-S bond in the FT-IR and Raman spectra.

Keywords : Sulfur; Sulfur-containing polymer; Polycondensation; Polyurethane

硫黄含有ポリマーは毎年 700 万トン廃棄されている硫黄(S₈)を安価な原料として用いて合成でき、資源循環に貢献することが期待される。これまで当研究室では S₈ を塩基によって開環する逐次重合によって硫黄含有ポリマーを合成してきた。しかしその方法では強塩基条件、直鎖硫黄中の S[•]と反応する 2 官能性モノマーしか使えないという制限があり、合成できるポリマーが限定されていた。本研究では、S₈ とブromoエタノールを反応させて、硫黄含有化合物 **1** を合成することにより、前述の方法では合成できなかったウレタン結合を有する硫黄含有ポリマーの合成を達成した。

硫黄含有化合物 **1** とジオール誘導体、ジイソシアネート誘導体との三元共重合を行った(Scheme 1)。得られた化合物のラマンスペクトルとFT-IR スペクトルにおいて(Fig. 1)、ウレタン結合、S-S 結合及び C-S 結合のピークが観測されたことから、目的物であるウレタン結合を有する硫黄含有ポリマーを合成出来ていることが分かった。



Scheme. 1 Synthesis of sulfur-containing polyurethane.

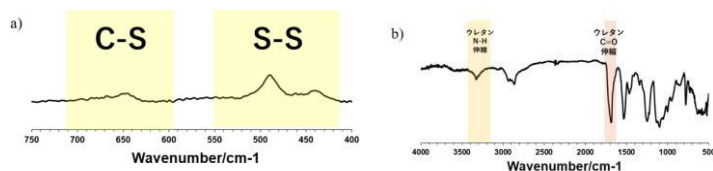


Figure 1. (a) Raman and (b) IR spectra of sulfur-containing polyurethane.

1) Owen, G. D. T.; MacKnight, W. J.; Tobolsky, A. V. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 784-786.