

分子内一分子間架橋を可能とするゴム材料の設計

(阪大院理¹・さがけ²・ICS-OTRI³) ○吉田 匠¹・神岡 龍之介¹・山口 浩靖^{1,3}・小林 祐一郎^{1,2,3}

Design of Rubber Materials Enabling Both Intramolecular and Intermolecular Crosslinking
(¹Graduate School of Science, Osaka University ²PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST) ³Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives (OTRI), Osaka University) ○Takumi Yoshida,¹ Ryunosuke Kamioka,¹ Hiroyasu Yamaguchi,^{1,3} Yuichiro Kobayashi^{1,2,3}

In this study, we designed sulfur-containing polymers that incorporate both polysulfide units and C=C bonds within a single backbone. Linear sulfur generated by base-induced ring-opening of S₈ was step-growth polymerized with dihalogen monomers to afford polymers inaccessible by radical copolymerization. The obtained materials exhibited thermally induced crosslinking analogous to vulcanization, accompanied by marked changes in mechanical properties. Owing to the high affinity of sulfur for diverse substrates, these polymers show strong potential as one-component, heat-curable adhesives capable of bonding dissimilar materials.

Keywords : *Crosslinking Reaction; Sulfur Polymers; Unsaturated Bonds; Functional Materials; Linear Sulfur*

ゴム材料は柔軟性、復元性、高強度といった優れた特性を有し、接着剤やタイヤなど幅広い用途で不可欠な材料となっている。特に、不飽和ゴムに硫黄を加えて加熱することで架橋構造を形成し、物性を飛躍的に向上させる加硫技術は、ゴム材料の産業的発展を支えた重要な要素である。本研究では、二重結合と硫黄を主鎖中に同時に導入できれば、全く新しい特性を持つゴム材料の創製につながると考え、硫黄を主体としたポリマーの新規設計に取り組んだ。

硫黄ポリマーの合成法として一般的な逆加硫法（連鎖重合）では、S₈ ラジカルと C=C 結合が反応するため、不飽和結合を残した硫黄ポリマーは得られない[1]。一方、塩基で S₈ を開環させて直鎖硫黄（LS）を発生させ、二官能性モノマーと逐次重合させるイオン機構による手法では、C=C 結合を保持したままポリスルフィド骨格の導入可能である。本研究では、LS とジハロゲンモノマーの逐次重合により、分子内にポリスルフィドユニットと不飽和結合を併せ持つ新規ポリマーの合成に成功した。

得られたポリマーは加熱によりゴムの加硫と類似した架橋反応を示し、力学物性が大きく変化することが明らかとなった。さらに、硫黄は多様な材料との高い親和性を示すことから、本ポリマーは異種基板を接合可能な加熱硬化型 1 液接着剤としての応用も期待される[2]。

[1] Chung, W. J., *et al.*, *Nature Chem.*, 5, 518–524 (2013).

[2] Deng, Y., *et al.*, *Nat. Commun.*, 15, (2024).