化学的刺激により分解可能な N-アルキル化ナイロンの開発

(北大理 ¹・北大院総化 ²・北大院理 ³) 〇土崎 真大朗 ¹・三好 正範 ²・菅野 明梨 ²・松岡慶太郎 ²、³・佐田和己 ²、³

Development of N-alkylated nylon degradable by chemical stimuli (1Sch. of Sci., Hokkaido *Univ.*, ²*Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.*, ³*Fac. of Sci., Hokkaido Univ.*) O Shintaro Tsuchisaki, Masanori Miyoshi, Akari Sugano, Keitaro Matsuoka, Akari Sugano, Katsuoka, Akari Sugano, Katsuoka, Sugano, Katsuoka, Akari Sugano, Katsuoka, Kat Sada,2,3

In recent years, degradable polymers with cleavable functional groups into the main chain have been attracting attention in consideration of environmental pollution and ecological impact. We recently reported N-alkylated nylon as a novel class of hydrophilic polymers, which is prepared by polycondensation of diamine and dicarboxylic acid derivative monomers. By tuning the hydrophilic/hydrophobic balance of N-alkylated nylons, we achieved LCST-type phase separation in water. In addition, on-demand degradation of the polymer under the acidic conditions was accomplished via the hydrolysis of the amide group in the main chain.

In this study, we report the development of N-alkylated nylons containing a disulfide bond enabling dual degradability of the polymer chain by a reducing agent or an acidic aqueous solution as chemical stimuli. We prepared the polymer by the polycondensation of 3,3dithiodipropionic acid and N,N'-dimethylethylenediamine, and the cleavage of the main chain was observed under the reductive conditions. However, this polymer was practically soluble in water due to increased hydrophobicity of S-S bond in the polymer chain. Then, we adjusted the hydrophilic/hydrophobic balance of the polymer required for LCST phase separation by copolymerizing with a dicarboxylic acid having an ether bond, a hydrophilic functional group, and the LCST-type phase separation in water was achieved.

Keywords: Nylon; Thermo-responsive polymer; Disulfide bond; Reductive degradation; LCST

近年、環境汚染や生態系への影響を考慮し、主鎖に切断可能な官能基を導入した分 解性高分子が注目されている。当研究室では新規な高分子ライブラリーとして、N-ア ルキル化ナイロンを報告している。N-アルキル化ナイロンは第二級ジアミンとジカル ボン酸誘導体から重縮合によって合成されるため、モノマーを変化させることで親水 性のバランスを自在に調整でき、LCST 型温度応答性を発現する。また、酸性条件下 において主鎖のアミド基の加水分解により、モノマーへの分解が可能である。

アミンを用いることで、還元剤と酸性水 溶液を化学刺激としたデュアル分解制

Figure 1 Molecular design this work

御が可能な N-アルキル化ナイロンを開発した (Figure 1)。S-S 結合を導入した N-アル キル化ナイロンを重縮合により合成し、還元的条件下で反応させたところ、主鎖の分 解が確認された。しかし、水溶性を検討したところ、S-S 結合をもつ高分子は対応す るN-アルキル化ナイロンと比べて、水溶性が著しく低下することが明らかとなった。 そこで親水性のエーテルを有すジカルボン酸との共重合により、親水/疎水のバラン スを調整した結果、水中で LCST 型温度応答性の発現を実現した。