

易分解性で水に可溶性 N-メチル化ナイロンの開発に成功

～忘れ去られたポリアミドの親水性材料への新展開～

ポイント

- ・ 難溶性の化学繊維であるナイロンが、水溶性の高分子材料に変身。
- ・ シンプルなナイロンの N-メチル化が親水性のカギとなり、LCST 型相分離を実現。
- ・ オンデマンドに分解可能な性質を持ち、環境負荷の低減に貢献する新素材として期待。

概要

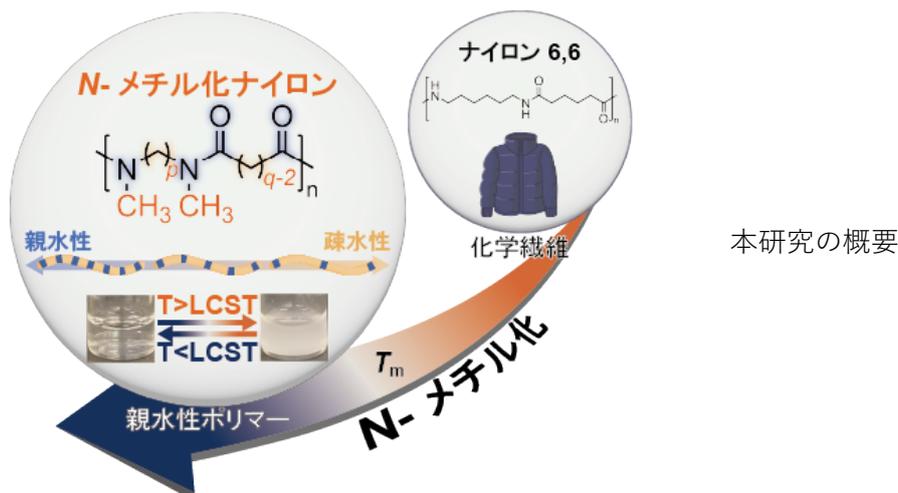
北海道大学大学院理学研究院の佐田和己教授、松岡慶太郎助教らの研究グループは、柔らかく水に溶ける親水性材料として「N-メチル化ナイロン」を開発し、従来“硬くて水に溶けない化学繊維”として知られていたナイロンの常識を覆す、新たな応用展開を実証しました。

ナイロンは 1935 年にウォーレス・ヒューム・カロザース (Wallace Hume Carothers) によって開発された世界初の化学繊維であり、衣類や傘、釣り糸など、現代社会に欠かせない素材として広く利用されています。これまでのナイロン研究は、繊維としての高い機械的強度や難溶性を追求してきました。これらの特性は、主鎖に含まれる第二級アミド結合*1 が分子間で強固な水素結合*2 ネットワークを形成することにより発現します。

本研究では、このアミド結合に疎水性のメチル基を導入することで水素結合を切断し、高分子に親水性を付与するという逆転の発想により、ナイロンを親水性高分子として再構築しました。N-メチル化ナイロンは、カロザースの初期特許に記載されている古典的な高分子ですが、繊維用途に不向きとされ、これまでほとんど研究されてこなかった“忘れ去られた高分子群”です。

研究グループは、N-メチル化ナイロンの水溶性に着目し、LCST 型の相分離*3 挙動を示すことを明らかにしました。また、水中で液滴を形成して蛍光分子を取り込むなど、バイオマテリアル*4 としての可能性を示しました。加えて、酸性条件下では分解する性質も確認され、使用中は安定しながら、必要に応じて分解できる「オンデマンド分解性」を持つ環境調和型素材としての活用も期待されます。今回の成果は、温故知新の精神に基づき古典的高分子を 90 年ぶりに再評価することで、忘れ去られたナイロンの新たな可能性を引き出すものであり、新しい機能材料の創出につながることを示しています。

なお、本研究成果は、2025 年 6 月 27 日 (金) 公開の Macromolecules 誌にオンライン掲載されました。



【背景】

ナイロンは1935年にアメリカのカロザースによって開発された、世界初の化学繊維です。「石炭と水と空気から作られ、鋼鉄よりも強く、クモの糸より細い」というキャッチフレーズのもと、絹の代替品として売り出されました。現在でも、衣類や傘、釣り糸など、現代社会に欠かせない素材として広く利用されています。ナイロンの分子構造は、主鎖の第二級アミド結合とアルキル鎖から構成されます。この第二級アミド結合が分子間で強固な水素結合ネットワークを形成することで、ナイロンは高い機械的強度と難溶性を示します。これまでのナイロン研究は、剛直で頑丈な高分子構造を追求し、繊維としての応用を進展させてきました。

【研究手法】

研究グループは、ナイロン研究の新展開として、アミド結合の役割に着目しました(図1)。バイオマテリアルとして利用されるアクリルアミド系ポリマーは、側鎖にアミド結合を持つ親水性高分子です。アミド結合が水分子と水素結合を形成する親水性官能基として機能するために水に溶解します。一方、ナイロンの場合は、アミド結合が水分子ではなく高分子鎖同士で水素結合を形成するため、水に溶解しません。そこで、ナイロンのアミド結合にメチル基を導入することで水素結合を切断できれば、代わりに水分子と水素結合が可能となり、親水性を示す可能性があると考えました。この*N*-メチル化ナイロンは、カロザースの初期特許に記載のある古典的な高分子です。しかし、繊維への利用に不向きであることが分かって以来、80年以上にわたって忘れ去られた高分子となっていました。

【研究成果】

疎水性のメチル基を導入して親水性を引き出すという逆転の発想に基づいて、24種類の*N*-メチル化ナイロンを合成しました(図2)。これらのうち21種類は本研究で新たに設計した高分子です。これらの高分子について水溶性を評価したところ、ほとんどが水に溶解することが明らかになりました。ナイロンは、疎水部にあたる主鎖構造の炭素数を緻密に変更できる分子設計を特徴とします。これにより、*N*-メチル化ナイロンの水溶性を制御することができ、いくつかの高分子は低温時に溶解し加熱により不溶となるLCST型の相分離を示しました。また、*N*-メチル化ナイロンはLCST型の相分離によって液滴を形成し、蛍光分子を取り込むことが可能でした。加えて、高分子化学が直面する難分解性高分子による環境汚染の課題にも着目し、酸性条件下で主鎖のアミド結合の加水分解が進行することが分かりました。材料として使用が見込まれる中性条件では安定だったことから、必要に応じて分解できるオンデマンド分解性を持つ環境調和型の親水性材料としての可能性を示しました。

【今後への期待】

今回の成果は、従来“硬くて水に溶けない化学繊維”として知られていたナイロンの常識を覆し、“柔らかく水に溶ける親水性材料”として、ナイロンの新たな可能性を拓きました。これは、忘れ去られた古典的高分子を再評価し、現代の価値観で新たな機能材料を創出する、化学における温故知新の重要性を意味しています。

親水性高分子は、コンタクトレンズや紙おむつなどの生活用品にとどまらず、化粧品や食品、医薬品、塗料など利用用途の幅広い、現代社会を支える化学製品です。しかしながら、使用される多くの高分子は難分解性の問題を抱えています。*N*-メチル化ナイロンは、オンデマンド分解性を持つ親水性材料として、既存製品の代替にとどまらず、それを凌駕する応用展開が期待されます。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP21H01980、公益財団法人 北海道科学技術総合振興センターの支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名 *N*-Methylated Nylons as a Novel Library of Degradable Hydrophilic Homopolymers (*N*-メチル化ナイロン: 分解可能な新規親水性高分子ライブラリ)
著者名 菅野明梨¹、稲葉奈月¹、松岡慶太郎²、佐田和己² (¹北海道大学大学院総合化学院、²北海道大学大学院理学研究院)
雑誌名 Macromolecules (米国化学会が発行する高分子科学の専門誌)
DOI 10.1021/acs.macromol.5c01313
公表日 2025 年 6 月 27 日 (金) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 教授 佐田和己 (さだかずき)

T E L 011-706-3473 F A X 011-706-3474 メール sadatcm@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~matchemS/index.html>

北海道大学大学院理学研究院 助教 松岡慶太郎 (まつおかけいたろう)

T E L 011-706-3474 F A X 011-706-3474 メール ma2oka@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~matchemS/index.html>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

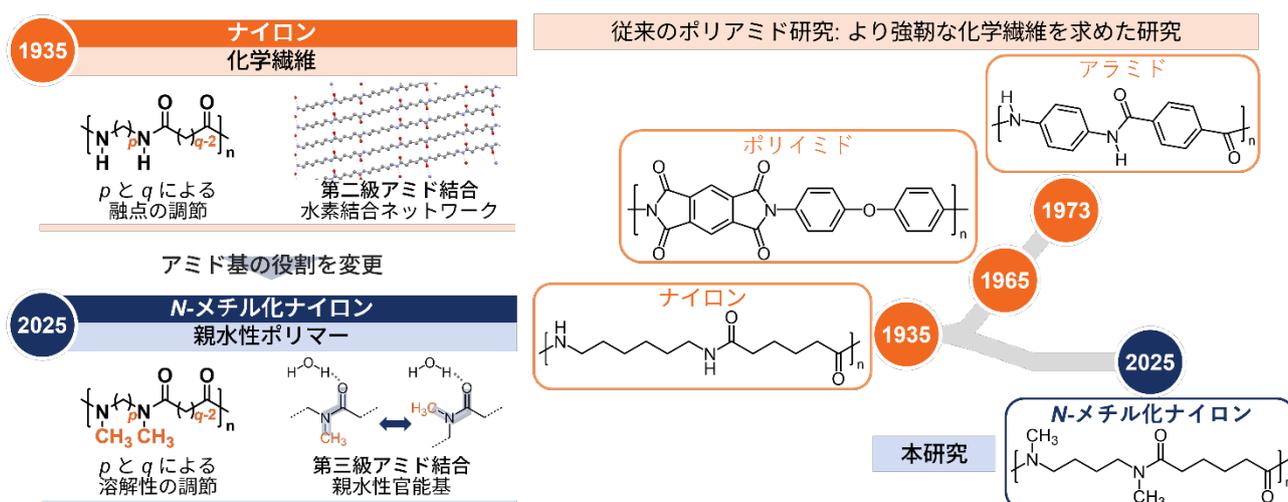


図 1. 本研究の分子設計指針とポリアミド研究の歴史。ナイロンのアミド結合の役割を親水性官能基として変更する。これにより、強靱な化学繊維を求めるナイロン研究の新展開として、親水性の高分子材料への応用を目指す。

		第三級アミド結合あたりの分子式				
		C_5H_9NO ($p+q = 8$)	$C_{5.5}H_{10}NO$ ($p+q = 9$)	$C_6H_{11}NO$ ($p+q = 10$)	$C_{6.5}H_{12}NO$ ($p+q = 11$)	$C_7H_{13}NO$ ($p+q = 12$)
p	2	N-Me-2,6 溶解 (>100°C)	N-Me-2,7 LCST (64°C)	N-Me-2,8 LCST (21°C)	N-Me-2,9 LCST (8°C)	N-Me-2,10 不溶 (4°C>)
	3	N-Me-3,5 溶解 (>100°C)	N-Me-3,6 LCST (51°C)	N-Me-3,7 LCST (26°C)	N-Me-3,8 LCST (11°C)	N-Me-3,9 不溶 (4°C>)
	4	N-Me-4,4 溶解 (>100°C)	N-Me-4,5 LCST (64°C)	N-Me-4,6 LCST (39°C)	N-Me-4,7 LCST (25°C)	N-Me-4,8 不溶 (4°C>)
	5	N-Me-5,3 溶解 (>100°C)	N-Me-5,4 LCST (37°C)	N-Me-5,5 LCST (29°C)	N-Me-5,6 LCST (26°C)	N-Me-5,7 不溶 (4°C>)
	6	—	N-Me-6,3 LCST (48°C)	N-Me-6,4 LCST (14°C)	N-Me-6,5 LCST (5°C)	N-Me-6,6 不溶 (4°C>)

図 2. 本研究で開発した *N*-メチル化ナイロンの水溶性一覧。疎水部に相当する主鎖の炭素数を 1 炭素レベルで緻密に変更することで、*N*-メチル化ナイロンの水溶性を制御することができた。

【用語解説】

- * 1 アミド結合 … カルボン酸とアミンの反応で形成される結合。第二級アミド結合は-CO-NH-、第三級アミド結合は-CO-NR-の構造で表される。ペプチド結合とも呼ばれる。
- * 2 水素結合 … 水素原子を仲介して、電気陰性度の大きい原子（酸素や窒素など）と他の分子の原子との間に働く、比較的弱い引力のこと。今回は、二つのアミド結合の酸素と水素との間や、アミド結合の酸素と水分子の水素との間に形成される。
- * 3 LCST 型の相分離 … 下限臨界共溶温度（Lower Critical Solution Temperature）の略称。低温時に高分子が溶液に溶解していた状態から、加熱により不溶状態へと変化する現象のこと。
- * 4 バイオマテリアル … 医療や生物学の分野で使用される材料で、生体と接触しても安全で、機能的に働くことが求められる。人工関節やコンタクトレンズ、ドラッグデリバリー（薬物送達）システムなどに使われるほか、近年では細胞や分子を包み込む“人工細胞”の構成要素としても注目されている。