

奨励金No.1619

ポリペプチドを基盤としたケミカルリサイクル可能な ポリアミド材料の開発

土屋 康佑
東京大学 准教授



Development of chemically recyclable polyamide materials based on polypeptides

Kousuke Tsuchiya
The University of Tokyo, Associate Professor

ナイロンに代表されるポリアミド材料において生分解性やリサイクル性を示すサステナブル代替材料を創製することを目的として、ポリ（ ϵ -リシン）の側鎖アミノ基の官能基変換によるチオウレア化ポリアミドの合成を行った。本年度はエドマン分解を利用したチオウレア化ポリアミドの化学的分解により、定量的にモノマー誘導体へ変換できることを見出した。また、熱物性および力学物性などのポリアミドとしての材料特性評価を行った。

To develop sustainable alternatives with biodegradability and recyclability for conventional petroleum-based polyamide materials, we newly designed and synthesized thiourea-functionalized polyamides based on poly (ϵ -lysine). The α -amino groups on the side chain of poly (ϵ -lysine) were successfully converted to thiourea groups through modification with various types of isothiocyanates. We found that the thiourea-modified polyamides underwent selective and quantitative depolymerization via acid-triggered Edman degradation of the main chain. The thiourea-modified polyamides exhibited a high tensile modulus and glass transition temperature, and the self-standing robust films could be fabricated by a solution cast method. Furthermore, cross-linked polyamides were found to be degradable by acid treatment.

1. 研究内容

1.1 背景および目的

近年の廃プラスチックをめぐる環境問題から従来の石油由来プラスチック材料のあり方について国際的な取り組みが急務となっており、既に様々なプラスチック材の使用規制やリサイクルの義務化が検討されている。環境負荷の低減を目的として、生分解性やリサイクル性に優れたサステナブル高分子素材の開発が進められており、汎用プラスチックの一部は生分解性ポリエステルの実装が進んでいるが、多彩な物性を示す高分子材料、特に材料安定性の高いエンジニアリングプラス

チックの代替は未だ確立されていないのが現状である。本研究で着目するナイロンに代表されるポリアミド材料は、タイヤコードなどの自動車・航空機材料や漁網・釣り具などの農業・漁業材料など、高強度材料として様々な用途に用いられている。しかし、ポリアミドは生分解性に乏しいため環境に残存したマイクロプラスチックなどによる土壌や海洋の汚染が問題となる。そこで我々は、ナイロン 6 と同様の主鎖骨格を有するポリ（ ϵ -リシン）に着目した。これまでに酵素合成を利用してリシンエステルの α 位および ϵ 位のアミノ基で選択的にアミド結合形成を行い α 結合型および ϵ

結合型のポリリシンを独立に合成する手法を確立しており (*Biomacromolecules*, 2024, 25, 5110)、これら生分解性を示すポリリシンのポリアミド材料としての応用可能性に関する研究を行っている。本研究では、ポリ (ϵ -リシン) の側鎖アミノ基をチオウレア化することにより、エドマン分解機構を利用した選択的な主鎖分解（解重合）が可能な新規サステイナブルポリアミド材料の創製を行った。

1.2 結果および考察

α 位にアミノ基を有するポリアミドであるポリ (ϵ -リシン) を主鎖骨格として選択し、微生物合成により得られる市販品を購入して用いた。ポリ (ϵ -リシン) 側鎖のアミノ基をチオウレアへの変換するため、種々のイソチオシアネート化合物との反応を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で行うことで、定量的にチオウレア基を導入したチオウレア化ポリアミドを合成した (図 1)。フェニル基およびアリル基を導入したポリアミド PLys-PTU および PLys-ATU の合成を NMR および IR により確認し、構造の異なるイソチオシアネートを用いることにより様々な側鎖構造を有するポリアミドを合成可能であることを示した。また、アミノ基に対してイソチオシアネート量を変えることでチオウレア基の導入量を任意に調節することも可能であった。部分的に残っているアミノ基を活用して分子間架橋を行うことで、ポリアミドを基盤とした分解性架橋高分子への展開も期待できる。

次に、合成した 2 種類のチオウレア化ポリアミ

ドについて、側鎖のチオウレア基を起点としたエドマン分解反応が進行するかについて検討を行った。従来のエドマン分解ではトリフルオロ酢酸 (TFA) の高温蒸気を利用したプロセスが一般的であり、まず TFA 中における分解挙動を調べた。チオウレア化ポリアミドはいずれも TFA に溶解し、NMR による解析から主鎖 α 位のプロトンに帰属されるシグナルのシフトが観測され、反応の進行が確認された。しかし、長時間反応 (>18 h) させても反応が完結せず、 α 位のプロトンに帰属される複数のシグナルが観測されたことから、反応条件の最適化を行った。結果として、6 M 塩酸もしくは硫酸を用いた不均一系において 60°C で反応を行うと、反応の進行とともにポリアミドの α 位のシグナルが減少し 1 分程度で単一の新しいシグナルへシフトすることが確認された (図 2)。構造解析の結果から、エドマン分解機構により生じるチオヒダントイン誘導体が定量的に生成していることが明らかとなっており、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分子量評価からは分解反応により低分子成分に変換されていることを確認した。以上の結果から、チオウレア基を起点としたエドマン分解を利用したポリアミドの迅速な主鎖分解により選択的にモノマー誘導体へ変換できることを見出した。

熱物性および力学物性評価を行い、チオウレア化ポリアミドの材料特性について調査を行った。PLys-PTU および PLys-ATU のいずれも DMF やジメチルスルホキシド (DMSO) などの高極性溶媒に溶解させた溶液をキャストすることで自己支

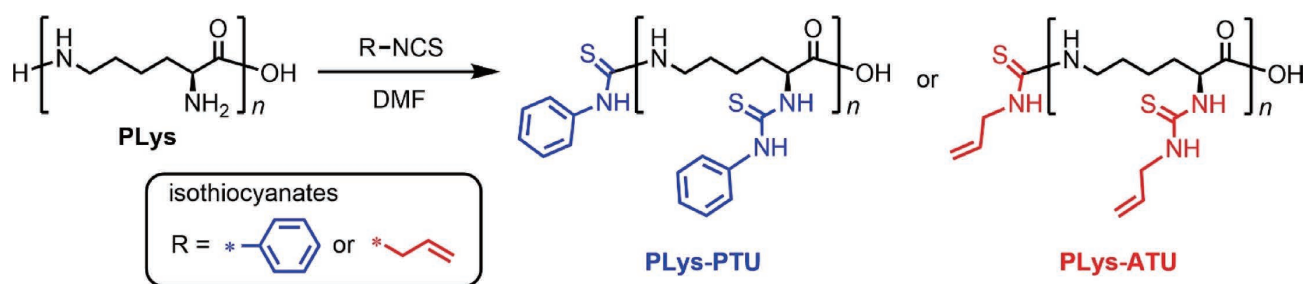


図 1. チオウレア化ポリアミド PLys-PTU および PLys-ATU の合成

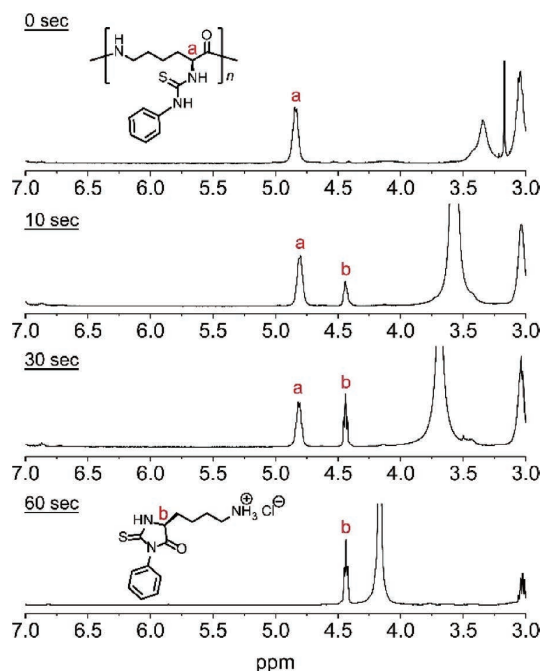


図 2. フェニルチオウレア化ポリアミド (PLys-PTU) の塩酸 (6 M) 中における分解生成物の ^1H -NMR 解析

特性のフィルムを成形可能であった。ポリアミドの示差走査熱量測定 (DSC) を行ったところ、熱分解温度以下に融点は示さなかったがガラス転移点 (T_g) が 100°C 付近に観測され、非晶性を示す高分子であることが分かった (図 3a)。また、粘弾性測定からは 1 GPa 程度の貯蔵弾性率 (E') を示し、高強度ポリアミド材料としての実装応用の可能性を示した (図 3b)。

最後に、二官能性イソチオシアネートを用いた架橋型ポリアミドの合成についても検討した。2 mol% の 1,4-フェニレンジイソチオシアネートを用いて架橋したフェニルチオウレア化ポリアミド (CL-PLys-PTU) を合成した。得られた架橋フィルムは強靱かつ熱可塑性を示し、高温で成型した形状を保持することが可能であり、再び昇温することで元の形状に復元する形状記憶挙動を示した (図 3c)。さらに、架橋フィルムは一般的な有機溶媒には不溶であったが、6 M 塩酸には溶解し、PLys-PTU と同様にチオヒダントイン誘導体を定量的に回収することができた。

今後は分解性ポリアミドの一次構造および側鎖

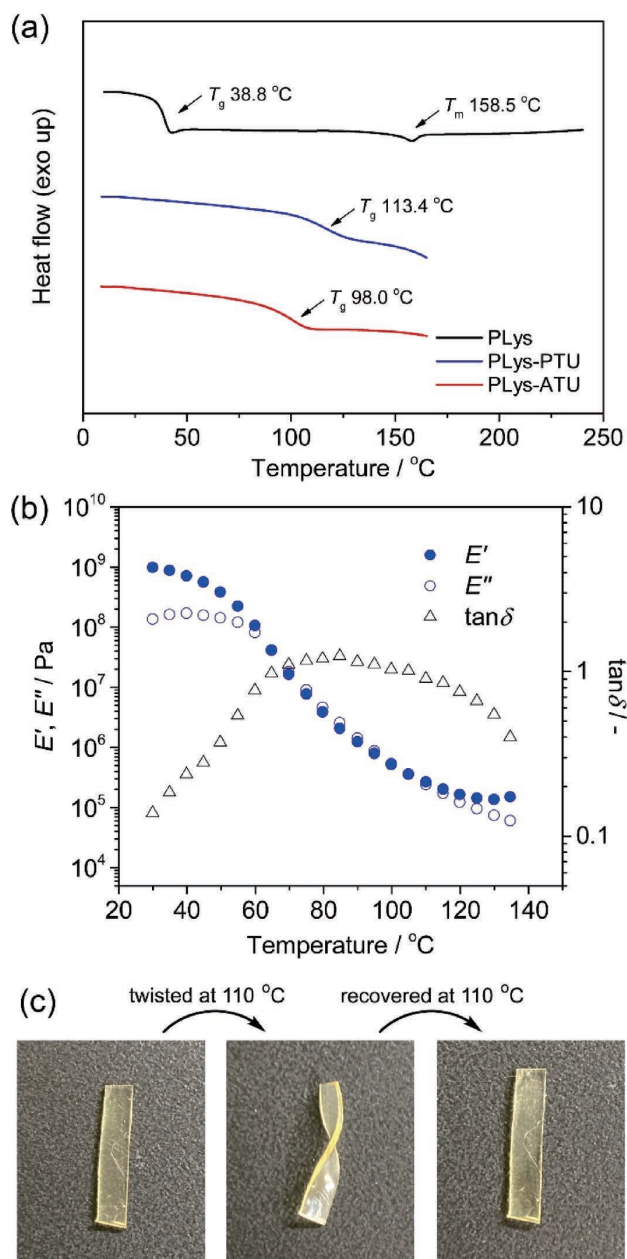


図 3. (a) チオウレア化ポリアミドの DSC プロファイル (second heating) (b) PLys-PTU フィルムの粘弾性特性評価 (c) 架橋フェニルチオウレア化ポリアミド (CL-PLys-PTU) フィルムの形状記憶挙動

官能基の多様化を行い、様々な材料物性を示すポリアミド群の創出を行う予定である。また、選択的・定量的に得られたモノマー誘導体を利用して、ケミカルリサイクルによるポリアミドの再合成について検討していく。

2. 発表（研究成果の発表）

2.1 発表論文

- (1) Kousuke Tsuchiya, Yukiya Osaki, Sayuri Tanaka, Nanaka Takeuchi, Takuya Katashima, Takamasa Sakai, “Acid-triggered cyclization enables selective depolymerization of robust polyamides for recovery of monomer derivatives.” *in revision*.

2.2 学会発表

- (2) Yukiya Osaki, Kousuke Tsuchiya, Sayuri Tanaka, Nanaka Takeuchi, Takuya Katashima, Takamasa Sakai, “Acid-triggered degradable bio-based polyamides.” MACRO2026 (Malaysia, 2026 年 7 月、ポスター発表予定)
- (3) Kousuke Tsuchiya, Yukiya Osaki, Takamasa Sakai, “Selective degradation of polylysine-based polyamides into monomer derivatives by acid-triggered cyclization” ISBP2026 (Ireland, 2026 年 9 月、口頭発表予定)