



疎水性分子を水中で機能開拓可能とするアミンポリマー

水とはなじまない分子を水になじませる高分子

岡 弘樹 Kouki OKA

機能性分子は、光・電気・熱・物質など特定の外部刺激にตอบสนองして、発光・導電性・エネルギー製造/貯蔵/変換/活用といった機能を発揮する有機分子であり、機能性有機・高分子材料の根幹を成す。機能性分子は、多くの場合でπ共役構造などに基づき疎水性であり、社会的需要の大きい水中で機能開拓するには同分子の親水化が不可欠である。本稿では、機能性分子を簡便かつ自在な置換率で置換でき、同分子に高い親水性を付与できるポリアリルアミンについて紹介する。

はじめに

高分子（ポリマー）はプラスチック、ゴム、繊維など我々の生活に欠かせない材料である。中でも、親水性ポリマーは、水になじみやすく、水を吸収したり水に溶けたりする性質をもつ。例えば、ポリアクリル酸ナトリウムは乾燥時に粉末であっても自重の数百倍の水を吸収する性質からおむつなどに活用され、ポリ(N-ビニルピロリドン)は水溶性をもつことから疎水性化合物を水に分散させるための溶解補助剤やコーティング剤として活用されている。親水性ポリマーは、ほかにも水処理剤・生体材料・食品・化粧品など幅広い分野で利用されている。

ポリアリルアミン（図1）は、親水性ポリマーの一種であり、高分子構造の側鎖に第一級アミノ基を高い密度でもつアミンポリマー（カチオン性ポリマー）で、上述のほかの親水性ポリマーと比べても極めて高い親水性を特徴とする。ポリアリルアミンは、1984年に日東紡績株式会社が世界で初めて工業的生産プロセスを確立しており、我が国の強みとなり得る材料の1つである。第一級アミノ基は非共有電子対をもち高い求核性を発揮するため、ポリアリルアミンは反応性が高く

おか・こうき
東北大学多元物質科学研究所 准教授
【経歴】2021年早稲田大学大学院先進理工学研究科一貫制博士課程修了、博士(工学)。大阪大学大学院工学研究科助教、東北大学多元物質科学研究所講師を経て、25年より現職。【専門】高分子科学、機能性高分子、機能性有機材料。【趣味】旅行、映画鑑賞、食歩き。
E-mail: oka@tohoku.ac.jp

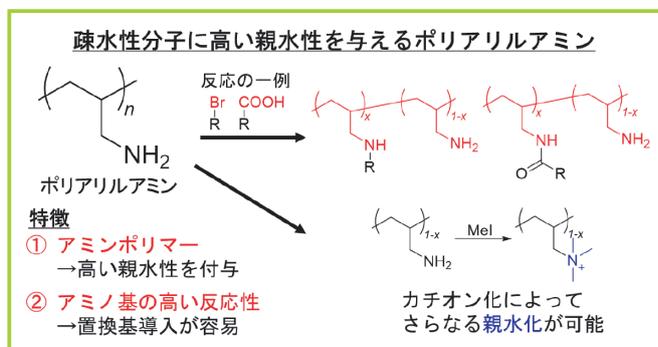


図1 高い親水性をもつポリアリルアミンへの簡便な置換基導入の概要図

置換基の導入が容易（図1上部）であり、第一級アミノ基を四級化することでさらなる親水化も可能である（図1下部）。つまり、ポリアリルアミンに疎水性分子（図1におけるR）を置換することで、同分子に高い親水性を付与することが可能である。

機能性分子は、光・電気・熱・物質など外部刺激にตอบสนองして、発光・導電・エネルギー製造/貯蔵/変換/活用といった機能を発揮する有機分子であり、機能性有機・高分子材料¹⁾において機能発現の根幹を成している。しかし、機能性分子は、多くの場合でπ共役構造などに基づき疎水性であり^{2,3)}、社会的需要の大きい水中における機能開拓には親水化が不可欠であった。また、用途に応じて求められる親水性が異なるため、親水性を自在に調整できる手法の開発が必要であった。

そこで、本稿では、高い親水性と反応性を併せもつポリアリルアミンに疎水性の機能性分子を置換することで、機能性分子に置換率に応じた親水化を可能とする手法を紹介する⁴⁾。具体的には、機能性分子置換ポリ

アリルアミンは、疎水性分子の置換率が低い場合には水に溶けるほど高い親水性を示し、置換率（疎水性分子の割合）が高くなるにつれて親水性が低下するため、自在に親水性を調整可能である。

ポリアリルアミンに置換した機能性分子の水環境での機能開拓

図2左に示すように、代表的な機能性分子であり高い電荷貯蔵能をもつヒドロキノン（1,4-ジヒドロキシベンゼン）の誘導体を脱水縮合反応（アミド化）によってポリアリルアミン（重量平均分子量として1600）に置換した⁴⁾。同分子のポリアリルアミンへの置換率は、反応温度（40～80℃）によって大きく変化し、15～50%の範囲で制御できた。さらに、反応時の機能性分子のポリアリルアミンに対する等量を変えることで1～3%の幅で細やかに置換率を制御できた。同材料は置換率16%（図2上 $x=0.16$ ）では水に溶けるほどの高い親水性を示し、置換率43%では水には溶けないが水に吸収・膨潤するようなほどほどの親水性を示した（ヒドロキノン誘導体を代表的な親水性ポリマーであるポリアクリル酸に同様に置換した場合には、水に溶けるほどの高い親水性は達成できず、置換率10%程度で疎水性となった）。

今回のような、水系電池の蓄電材料への適用（図2右）に向けては、同材料が電解液中に溶け出さないように電極上に固定でき、かつ、効率的な電極反応に向けて水電解液になじんでいることが重要であるため、置換率43%のものは最適であった。同材料は、蓄電材

料として高い性能（図2右）を発揮した。水中でカチオン化したアミノ基同士の静電反発によるポリマーの凝集抑制もこの高い性能（高い反応効率）の一因であると考えられる。さらに、同材料は、強酸性水溶液中、80℃で72時間加熱すること（図2下）で、加水分解が進行し原料へと分解できたため、高いリサイクル性を示した。

最近では、酸に弱い機能性分子（例えば、青色色素であるグアiazレン誘導体）をポリアリルアミンに導入することで親水性だけでなく耐酸性を付与できること⁵⁾も見いだしている。

おわりに

本稿では、疎水性の機能性分子に簡便かつ自在に親水性を付与できる手法として、ポリアリルアミンへの置換法を紹介した。本手法は、温和な条件下、1ステップで置換反応が進行し、疎水性がかなり高い機能性分子に対しても置換率に応じて親水性を付与することが可能である。さらに、ポリアリルアミンと機能性分子とをつなぐ化学結合を適切に選択することで、機能性分子置換ポリアリルアミンにリサイクル性を付与することができる。同手法は、水中において疎水性の機能性分子の機能開拓を可能とするため、今後、同手法を基盤技術として幅広い機能性分子の水中・水環境への機能展開が期待できる。一方で、水溶性ポリマーを中心とした親水性ポリマーは、様々な経路で環境中に流出することがわかっており、生態系に影響を与えることが懸念されている⁶⁾。今後、機能性分子を水中で機能開拓する際には、その生体適合性および環境負荷にも考慮した材料設計が強く望まれる。

- 1) 荒木孝二, 明石 満, 高原 淳, 工藤一秋, 有機機能材料 第2版, 東京化学同人, 2018.
- 2) K. Sato, K. Oyaizu, *Chem. Rev.* **2023**, 123, 11336.
- 3) Z. Xie, D. Liu, C. Gao, H. Dong, W. Hu, *Nat. Rev. Chem.* **2024**, 9, 837.
- 4) K. Oka, S. Kitajima, K. Okubo, K. Maruoka, Y. Takahashi, Y. Teruchi, M. Takeuchi, K. Igarashi, H. Kasai, *Polym. J.* **2025**, 57, 1239.
- 5) Y. Kinoshita, K. Maruoka, Y. Takahashi, Y. Teruchi, M. Takeuchi, K. Igarashi, H. Kasai, K. Oka, *New. J. Chem.* **2025**, 49, 9578.
- 6) C. Robison-Smith, N. Masud, E. C. Tarring, B. D. Ward, J. Cable, *Sci. Total Environ.* **2024**, 907, 168086.

© 2026 The Chemical Society of Japan

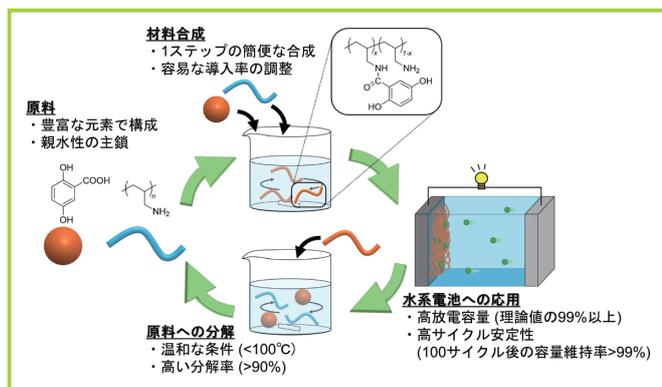


図2 高い親水性をもつポリアリルアミンへの簡便な置換基導入の概要図