

高分子電解質ブラシ中の水の構造と対イオンの効果

Effect of counterion on water structure in polyelectrolyte brushes

東大新領域¹, 九大院工², 九大先導研³, 金沢大院自然⁴, 東大物性研⁵

○(D)山添 康介¹, 檜垣 勇次^{2,3}, 犬塚 仁浩², 稲田 なつみ⁴, 宮澤 佳甫⁴, 宮脇 淳^{1,5}, 崔 藝濤⁵,
福間 剛士⁴, 高原 淳^{2,3}, 原田 慈久^{1,5}

Grad. Sch. Frontier Sci., The Univ. of Tokyo.¹, Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ.²,

IMCE, Kyushu Univ.³, Grad. Sch. Nat. Sci. and Tech., Kanazawa Univ.⁴, ISSP, The Univ. of Tokyo⁵

○K. Yamazoe¹, Y. Higaki^{2,3}, Y. Inutsuka², N. Inada⁴, K. Miyazawa⁴, J. Miyawaki^{1,5}, Y.-T. Cui⁵,

T. Fukuma⁴, A. Takahara^{2,3}, Y. Harada^{1,5}

E-mail: yamazoe@issp.u-tokyo.ac.jp

Hofmeister 系列は、従来タンパク質の構造安定性に対するイオンの序列であるが、本系列には拡張性があるため、多くの分野でイオンの効果に関する研究が行われている。しかし、マクロな現象の観測は多く行われているが、Hofmeister 系列のミクロなメカニズムは依然として議論されている¹。

基板上に高密度に固定化された高分子電解質は高分子電解質ブラシと呼ばれ、水中で自発的に油汚れを清浄にする、耐生物汚損性という機能などを付与できるため、新しい表面の高機能化手法として注目されている²。高分子電解質ブラシで修飾された基板表面の濡れ性を、対イオンを Hofmeister 系列に則って交換することで制御できる³。一方、対イオンが高分子電解質ブラシの構造に影響すること⁴や帯電した界面の水の構造が対イオンの交換によって変化すること⁵、温度・グラフト密度に依存して液中の高分子ブラシの構造が変化すること^{6,7}が報告されている。したがって、ミクロなレベルで濡れ性の変化を理解するためには、対イオン交換に伴う高分子電解質ブラシ中の水の水素結合ネットワークの変化ならびに液中の高分子電解質ブラシの構造の変化をそれぞれ観測することが重要である。

そこで本研究では、対イオン交換に伴う高分子電解質ブラシ中の水の水素結合構造の変化を軟 X 線発光分光法 (XES) という新しい手法で観測し、対イオン交換に伴う高分子電解質ブラシの構造変化を液中周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) にて可視化し、対イオンの効果を明らかにすることを目的とした。XES の結果、対イオンが Cl⁻ の場合、ブラシ中で 4 配位した水が観測され、対イオンが SCN⁻ の場合、4 配位の水と大きく歪んだ水素結合環境の水という対イオン交換に起因する特徴的な水素結合構造を捉えた。また、FM-AFM では、対イオン交換に伴うブラシ鎖の凝集サイズの変化を可視化した。

1. H. I. Okur, *et al.* J. Phys. Chem. B **121**, 1997 (2017).

2. Y. Higaki *et al.* Polym. J. **48**, 325 (2016).

3. O. Azzaroni *et al.* Adv. Mater. **19**, 151–154 (2007).

4. M. Kobayashi *et al.* J. Biomater. Sci. Polym. Ed. **25**, 1673 (2014).

5. S. Nihonyanagi *et al.* J. Am. Chem. Soc. **136**, 6155 (2014).

6. D. Murakami *et al.*, Macromolecules **49**, 4862 (2016).

7. Y. Norizoe *et al.*, Europhysics Lett. **101**, 16006 (2013).