

表面グラフト化ポリアスパルテート薄膜の主鎖らせん反転に伴う 垂直配向構造の温度依存性と表面電位特性

東工大院理工 松園拓人、東工大物質理工 ○古屋秀峰、安藤慎治

＜諸言＞ ポリペプチドはらせんを形成し、主鎖らせん軸方向にペプチド結合に由来した大きな双極子モーメントを有している (Fig. 1)。ポリペプチド分子鎖を一方方向に集合配向させると、試料全体に巨大な双極子モーメントが生じ、圧電性をはじめとする特異的な物性が発現すると考えられる。また、ポリペプチドの一種であるポリアスパルテートは外部環境に応答して主鎖のらせん反転を伴った二次構造転移を起し、その転移による物性の変化が期待されている。そこで本研究では基板表面に対して主鎖が垂直配向した表面グラフト化薄膜を合成した。試料にはバルク固体状態において右巻き α -ヘリックス (α_R) から左巻き π -ヘリックス (π_L) へと可逆的に主鎖らせん反転を起こすポリ (β -フェニルプロピル L-アスパルテート) (3PLA) を用いた。さらに、主鎖の垂直配向を維持するためにブロック共重合体薄膜を合成し、主鎖らせん反転挙動、配向構造および表面電位を検討した。

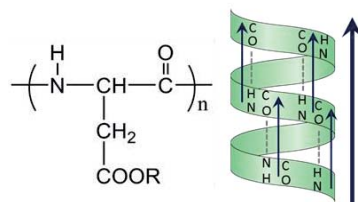


Fig. 1 Chemical structure of polyaspartate and dipole moment along α -helix.

＜実験＞ 3PLA に長鎖アルキル側鎖を有するポリ (β -デシル L-アスパルテート) (PDLA) とブロック共重合化した表面グラフト化薄膜 (3PLA-*b*-PDLA) は、各モノマーの *N*-カルボキシ無水物を逐次重合することにより作製した。基板には Si 基板を用い、重合開始末端であるアミノ基を導入し、真空中で基板表面から重合成長させる蒸着重合法を用いた。二次構造転移挙動と垂直配向構造は多角入射分光法 (MAIRS) による温度可変 FT-IR 測定装置で調べた。また、プローブ顕微鏡測定により表面凹凸と表面電位について検討した。

＜結果・考察＞ FT-IR 測定結果から、3PLA は室温で α_R -ヘリックスを形成し、昇温および降温過程の結果により、グラフト化拘束した場合においても可逆に主鎖がらせん反転することが明らかとなった。また、PDLA とブロック化した 3PLA-*b*-PDLA も可逆的に主鎖らせん反転する部分が存在した。温度可変 MAIRS FT-IR 測定により得られた主鎖の垂直配向度 *S* の温度依存性を Fig. 2 に示した。らせん反転前の配向度は 0.95 以上であり、主鎖らせんが基板に対してほぼ完全に垂直配向していることが分かった。一方、可逆らせん反転後の配向度は 3PLA-*b*-PDLA が 0.68、3PLA が 0.28 であった。したがって、3PLA は可逆的ならせん反転により主鎖の垂直配向が崩れてしまうが、3PLA-*b*-PDLA はらせん反転後も PDLA の側鎖間相互作用により垂直配向は維持されることが分かった。さらに、プローブ顕微鏡測定から表面電位値が表面凹凸形状に対応することが明らかとなった。また、基板表面は垂直配向度が高いほど大きな電位差を有し、表面電位値の符号は主鎖らせんの巻き方向に依存することが示唆された。

謝辞：プローブ顕微鏡測定で支援いただきました東工大大岡山分析支援センターに御礼申し上げます。

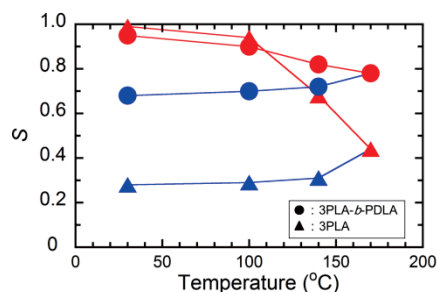


Fig. 2 Temperature dependence of helix orientation order *S* of 3PLA-*b*-PDLA and 3PLA: red and blue symbols indicate heating and cooling process, respectively.

Temperature Dependence of Vertical Orientation and Surface Potential with Helix-sense Inversion for Surface-grafted Copolyaspartate Thin Films

Takuto Matsuzono¹, Hidemine Furuya², and Shinji Ando² (¹Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S1-20 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, ²School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology.)

Tel&Fax: +81-3-5734-2806, E-mail: hfuruya@polymer.titech.ac.jp