

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表面電気特性

東工大物質 ○細川 和穂・梁 曉斌・古屋 秀峰・安藤 慎治・中嶋 健

<緒言>

近年、IoT 化の流れのもとウェアラブル素材やインプラント機器の開発がますます進んでいる。そのようなデバイス開発においては軽量で柔軟性に富む、高分子材料が有用であり、その電気特性が盛んに研究されている。ポリペプチドの一種であるポリアスパルテートは特徴的な電気特性を示す。ポリアスパルテートが有するペプチド結合は双極子モーメントをもち、主鎖はらせん構造を形成するため、分子全体として C 末端から N 末端の向きにマクロな双極子モーメントが生じると考えられる(Fig. 1)。したがって、複数の主鎖らせんを集合配向させることで圧電性や電子輸送性、スピンフィルター性といった多様な電気的性質が発現・増幅すると期待される。また、ポリアスパルテートは温度変化によって巻き方向が変わる主鎖らせん反転を起こすことが知られており、らせん反転に伴う電気特性変化も予想される。例えば固体状態において約 140°C で右巻き α_R -ヘリックス(α_R)から左巻き π_L -ヘリックス(π_L)へ不可逆的に反転するポリ(β -フェネチル L-アスパルテート)(PPLA)の面内配向フィルムは、反転前後において圧電値の符号が反転することが報告されている¹⁾。本研究では PPLA に関して表面グラフト化薄膜を合成し、分子双極子モーメントを表面垂直方向に揃えた配向薄膜の検討を行った。温度可変多角入射分解赤外分光法(VT MAIRS FT-IR)とケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)観察を行い、主鎖らせん構造と表面電気特性の相関性を調べた。

<実験>

Si 基板をピラニア溶液、続いて 2 v/v% APS トルエン溶液に浸すことで、重合開始末端であるアミノ基を表面に修飾した。その後、 β -フェネチル L-アスパルテート N-カルボキシ無水物を真空中で加熱蒸発させ、基板表面から高分子鎖を成長させる蒸着重合を行うことで C 末端を基板上に固定した表面グラフト化 PPLA 薄膜を合成した。さらに、らせん反転後も垂直配向構造由来の表面物性を観測できるように、ポリ(β -デシル L-アスパルテート)(PDLA)とのブロック共重合体(PPLA-*b*-PDLA)を合成し、主鎖らせん配向が維持できる分子設計を行った。得られた試料は、良溶媒に浸した直後に貧溶媒に浸す操作を行い、主鎖らせんを垂直配向させた。

<結果・考察>

VT MAIRS FT-IR 測定において、面外方向の amide I, amide II の吸収バンド波数から二次構造を同定し、その吸収強度比から基板に対する主鎖らせん軸の垂直配向度 S を算出した。その結果、室温において PPLA-*b*-PDLA は α_R -ヘリックスを形成し、垂直配向度 S が 0.91 となり、主鎖は高度に垂直配向していることがわかった。また、160°C まで昇温すると、 π_L -ヘリックスにらせん反転し、冷却後の室温における S は 0.60 となり、垂直配向が維持されていることが明らかとなった。Fig. 2 に α_R -ヘリックスを形成している PPLA-*b*-PDLA 垂直配向薄膜の KPFM 観察の結果を示した。凹凸は試料の表面形状を示し、暖色部分は高い表面電位、寒色部分は低い表面電位の領域を示している。起伏の大きな表面形状が観察され、凸部分は主鎖らせんが集合的に垂直配向している領域であると考えられる。また、表面電位は試料の凹凸に対応しており、凸部分は高い正の表面電位を示すことが明らかとなった。これは N 末端が正に分極している主鎖らせんが垂直配向しているためであると考えられる。 π_L -ヘリックス試料の表面電位も同様の手法で検討した。

<参考文献>

1) K. Tanimoto, et. al., *The Japan Society of Applied Physics*, **53**, 09PC01 (2014).

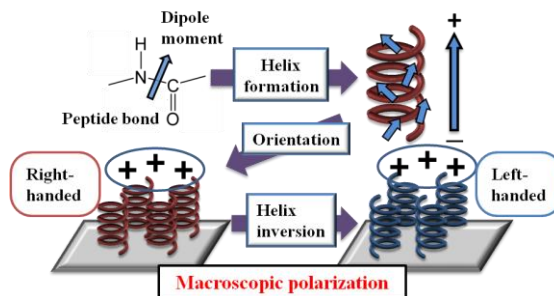


Fig. 1. Macroscopic polarization generated by assembly orientation of helix.

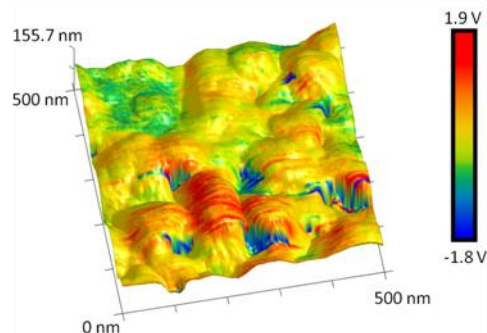


Fig. 2. Surface potential of vertical oriented PPLA-*b*-PDLA thin film on Si substrate.

Electrical Properties Accompanied with Helix-sense Inversion of Surface-grafted Polyaspartate Thin Films

Kazuho Hosokawa, Xiaobin Liang, Hidemine Furuya, Shinji Ando, and Ken Nakajima

(School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S1-20 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: 03-5734-3551, E-mail: khosokawa@polymer.titech.ac.jp