

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分子分極変化

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、有機 EL や薄膜太陽電池といったフレキシブル電子デバイスが盛んに開発されており、高分子材料をはじめとした有機材料の電気特性が大きな注目を集めている。アミノ酸がペプチド結合によって繋がったポリペプチドは、主鎖が分子内水素結合によりらせん構造を形成し、ペプチド結合の双極子モーメントにより、重合度に比例した大きな分子分極を発現する。したがって、主鎖らせんが集合配向することにより圧電性や電子輸送性などの多様な電気特性が発現・増幅すると考えられる。また、ポリペプチドの一種であるポリアスパルテートは温度変化に応じて、らせんの巻き方向や周期が変化する特性を有し、構造転移に起因する電気物性変化が期待される。例えば約 140 °C で右巻き α -ヘリックス(α_R)から左巻き π -ヘリックス(π_L)へ不可逆的にらせん反転するポリ(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、反転前後においてずり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 の表面グラフト化薄膜を合成し、主鎖らせんが表面垂直方向に配向制御された薄膜について、温度可変多角入射分解赤外分光法 (VT MAIRS FT-IR)、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) 観察、およびコンダクティブ AFM 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>

シランカップリング剤を用いて、重合開始点であるアミノ基を Si 基板表面に修飾した。 β -フェネチル L-アスパルテート N-カルボキシ無水物を加熱蒸発させて、蒸着重合を行い、C 末端を基板上に固定した表面グラフト化 PPLA 薄膜を作製した。また、らせん反転後の垂直配向構造を維持・制御するために、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) 薄膜を合成した。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。VT MAIRS FT-IR 測定は日本分光製 JASCO FT-IR-6100 を用い、入射角を 9° から 44° まで 7° ずつ変化させながら測定した。KPFM 観察は Bruker 製 MultiMode 8 を用い、PeakForce KPFM モードで測定を行った。

<結果・考察>

グラフト化 PPLA-*b*-PDLA について VT MAIRS FT-IR 測定を行い、面外方向の赤外吸収強度から基板に対する垂直配向度 S を算出した。 α_R -ヘリックスは $S=0.91$ 、らせん反転後の π_L -ヘリックスは $S=0.60$ とどちらも高い値を示し、主鎖らせんが高度に垂直配向していることが明らかになった。KPFM 観察では、起伏の大きい表面凹凸形状が見られた (Fig. 2)。表面凸領域においては高い正の表面電位が観測された。これは集成的に垂直配向した主鎖らせんの正の分極電荷が反映されていると考えられる。Fig. 3 にらせん反転前後における表面の高さに対する表面電位のプロットを示した。高さに比例して表面電位が大きくなることがわかった。また、回帰直線の傾きを比較すると、 π_L -ヘリックスは α_R -ヘリックスよりも単位長さ当たりの電位が小さいことが明らかになった。これは π_L -ヘリックスへのらせん反転により主鎖らせんの分子分極が減少することによって起因している。

<参考文献>

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

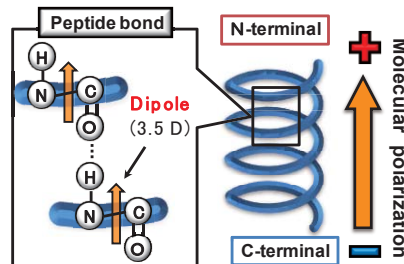


Fig. 1. Molecular polarization of Polypeptide forming α -helix.

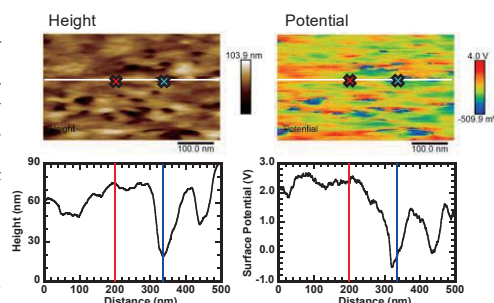


Fig. 2. The surface height and potential mapping images of vertically oriented PPLA-*b*-PDLA forming α_R -helix.

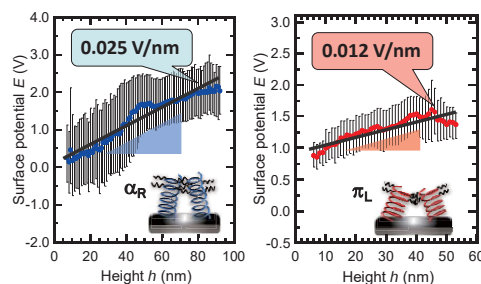


Fig. 3. The relationship between height and surface potential for PPLA-*b*-PDLA forming α_R and π_L .

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