

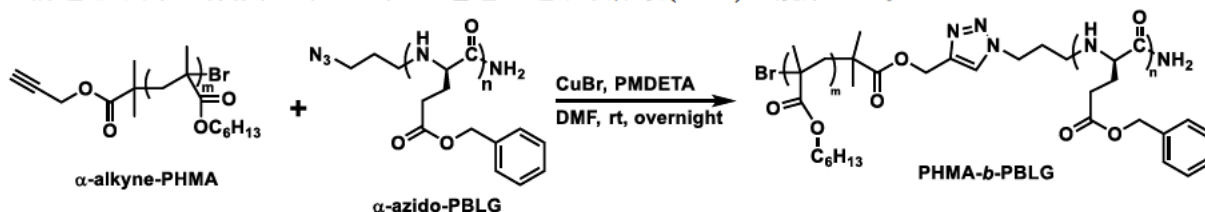
2P265 α ヘリックスポリペプチドとポリメタクリレートからなる 二元ブロック共重合体のマイクロ相分離構造

(東工大物質理工) ○千葉詩穂・チョンミンアン・戸木田雅利

【緒言】ラメラ状マイクロ相分離するブロック共重合体を基板上に溶液キャストすると、セグメントの基板への親和性や表面エネルギーの差によって、ラメラは基板に平行になる。リソグラフィへの応用できる、基板に垂直なラメラ状マイクロ相分離構造の形成には、特殊な基板表面処理を必要とする[1]。基板に平行に配向する剛直棒状セグメントを有するブロック共重合体のラメラ状マイクロ相分離構造は基板に垂直になると期待できる。本研究では、 α ヘリックス・コンホメーションをとる poly(γ -benzyl-L-glutamate) (PBLG) に poly(hexylmethacrylate) (PHMA) が結合した棒状-コイル状二元ブロック共重合体 PHMA_x-b-PBLG_y (x,y は各セグメントの分子量の 1/100 を示す) を合成し、溶液キャストフィルムのマイクロ相分離構造を調査した。その結果、以下の事実を見出した。

1. 1,2-dichloroethane (EDC) 溶液キャストフィルム (以下, フィルム A) では、PBLG らせん軸は基板に平行に配列し、マイクロ相分離構造はシリンダーとラメラが共存した。
2. N,N-dimethylformamide (DMF) 溶液キャストフィルム (以下, フィルム B) では、PBLG らせん軸は基板に垂直に配列し、マイクロ相分離構造はジグザグラメラ[2]を形成した。

【実験】 PHMA_x-b-PBLG_y は α -alkyne-PHMA と α -azido-PBLG をクリック反応により連結して合成した (Scheme 1)。フィルム A および B は、ポリマーをそれぞれ EDC と DMF に溶解した溶液を溶媒がなくなるまで室温で静置して調製した。PBLG の充填様式を广角 X 線回折、マイクロ相分離構造を小角 X 線散乱 (SAXS) と透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。



Scheme 1. Synthesis of PHMA-b-PBLG by click reaction

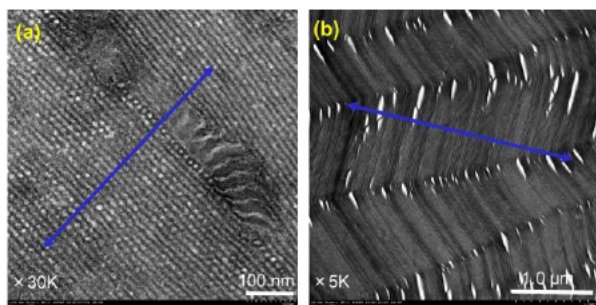


Figure 1. TEM images of PHMA₆₆-b-PBLG₉₄ measured by film edge. Cast from (a) EDC and (b) DMF.

【結果・考察】 PHMA₆₆-b-PBLG₉₄ (PBLG 体積分率 $f_{\text{PBLG}} = 53\%$) の結果を述べる。フィルム A、B は、いずれも PBLG 分子が二次元六方格子を形成したが、PBLG の配向方位が異なった。フィルム A では、PBLG はらせん軸を基板に平行に配向し、フィルム B では基板に垂直に配向した。

フィルム A 中のマイクロ相分離構造は PHMA セグメントの柱状ドメインが六方格子を形成したヘキサゴナルシリンダー中にラメラが混在した (Fig. 1a)。溶媒量を 2 倍にしてキャスト時間を 2 倍にして調製したフィルムでは、ヘキサゴナルシリンダーのみが形成した。フィルム

B では、ジグザグ状のラメラ相分離が観察された (Fig. 1b)。

【参考文献】

- [1] Kim, S. O.; Solak H. H.; Stoykovich M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Nature*, **2003**, 424, 411
- [2] Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Hwang, S. S. *Macromolecules*, **1995**, 28, 1688

Microphase-separated structures of rod-coil α -helix polypeptide-block-polymethacrylate copolymers
Shiho CHIBA¹, Minh Anh TROUNG¹, Masatoshi TOKITA¹ (¹Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-H136 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan)

¹Tel: +81-3-5734-3641, Fax: +81-3-5734-2888, E-mail: schiba@polymer.titech.ac.jp