

# 小角 X 線散乱測定による 生体適合性ブロック共重合体秩序構造の解明

檜垣勇次  
大分大学 理工学部

高度な生体適合性を示す双性イオン高分子のポリカルボキシベタイン (PCB), ポリスルホベタイン (PSB) からなるブロック共重合体の水溶液中で形成する秩序構造を、小角線 X 散乱 (SAXS) 測定により解析した。PCB 鎖, PSB 鎖の重合度がそれぞれ 43, 166 のブロック共重合体  $\text{PCB}_{43}\text{-}b\text{-PSB}_{166}$  水溶液の SAXS プロファイルに構造因子に起因するピークが観測された (Fig. 1)。水溶液濃度の低下にともない、シリンダー状ドメインの六方最密充填格子構造からラメラ構造へと秩序構造が転移しており、ライオトロピック秩序構造転移を示した。このとき、水溶液濃度の低下とともに PCB 相の体積が選択的に増大し、PSB 相の体積は一定であった。スルホベタイン基の会合により PSB 相の水和膨潤が制限されるため、閾濃度を下回ると PCB 相のみに水が選択的に分配されることで体積分率が増大し、界面曲率が低下するためモルフォロジーが転移すると解釈した。

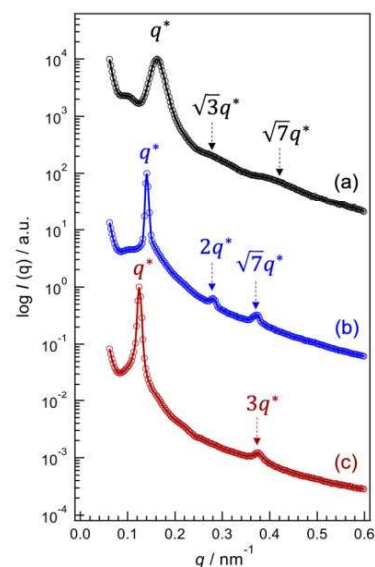


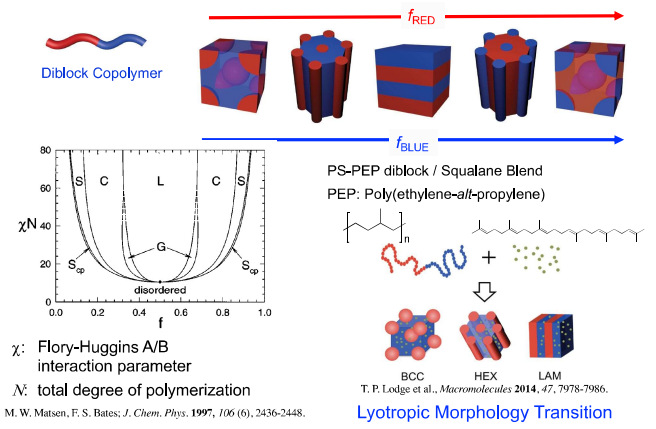
Fig. 1. SAXS intensity profiles of the  $\text{PCB}_{43}\text{-}b\text{-PSB}_{166}$  aqueous solutions; (a) 50 wt%, (b) 40 wt%, (c) 30 wt% polymer concentration.

# 小角X線散乱測定による 生体適合性ブロック共重合体秩序構造の解明

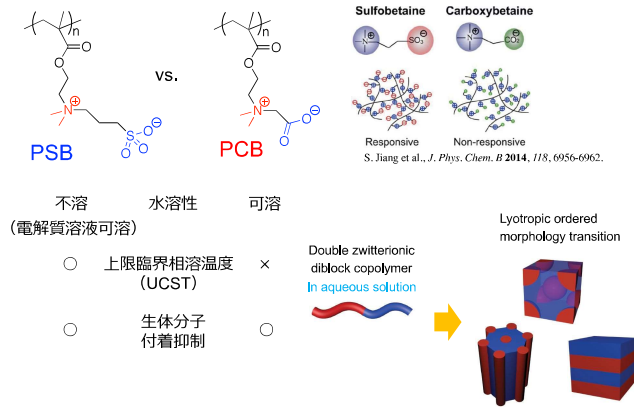
大分大学 理工学部  
檜垣勇次



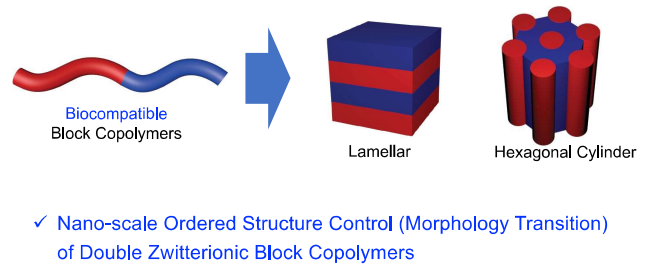
## Ordered Morphology in Block Copolymers



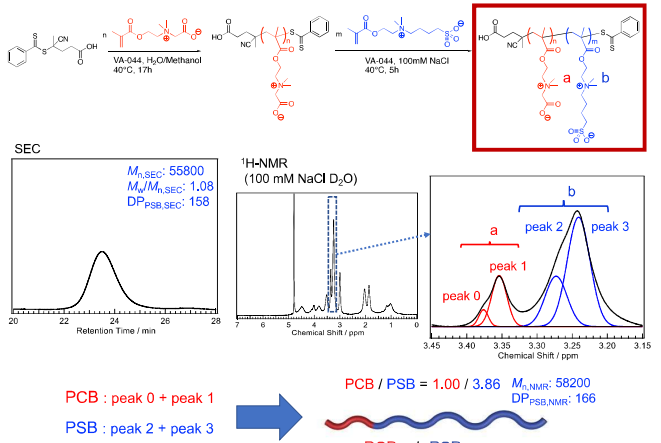
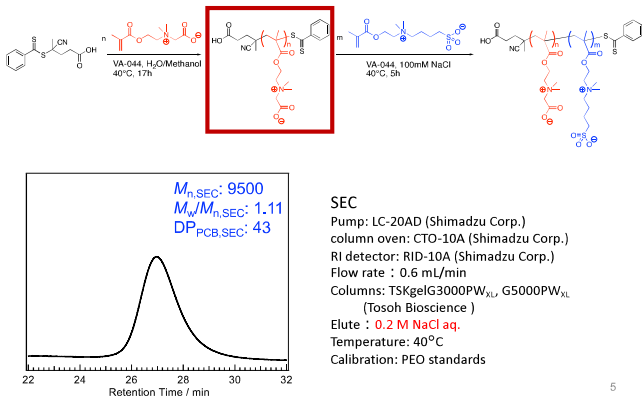
## Zwitterion Poly(sulfobetaine) vs. Poly(carboxybetaine)



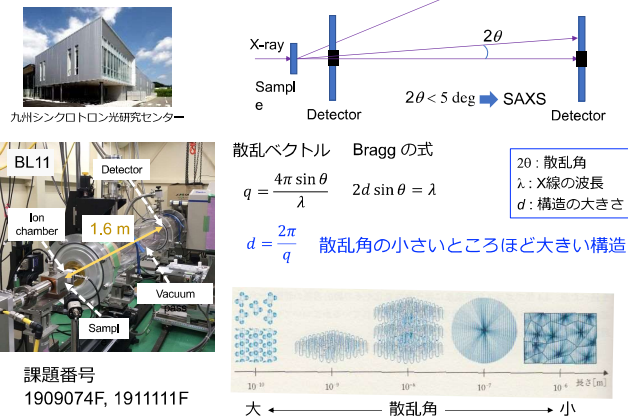
## Objective



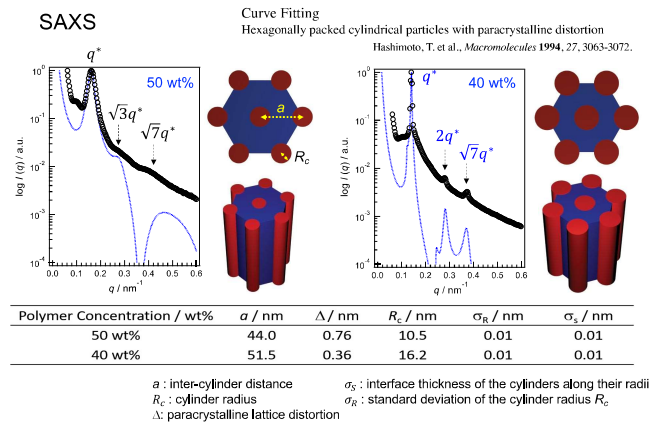
## Synthesis of Poly(carboxybetaine)-*b*-Poly(sulfobetaine) (PCB-*b*-PSB) Block Copolymers by RAFT



## Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

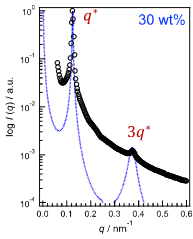


## Ordered Structure of PCB-*b*-PSB block Copolymers



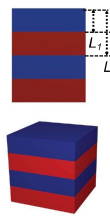
### Ordered Structure of PCB-b-PSB block Copolymers

SAXS



Curve Fitting

Pseudo-two-phase model with paracrystalline distortion  
Hashimoto, T. et al., *Macromolecules* **1986**, *19*, 740-749.

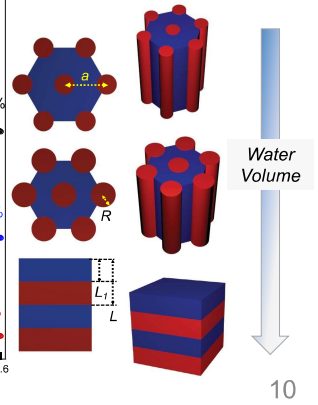
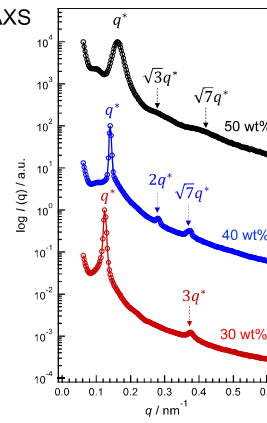


Polymer Concentration / wt%	L / nm	L <sub>1</sub> / nm	Δ / nm	σ <sub>L1</sub> / nm	σ / nm
30 wt%	50.4	25.2	3.2	0.65	0.04

L : long period  
L<sub>1</sub>: thickness of a lamellar  
σ<sub>L1</sub> : standard deviation of the long period  
σ<sub>L1</sub> : interface thickness

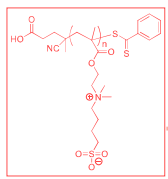
### Ordered Structure of PCB-b-PSB block Copolymers

SAXS

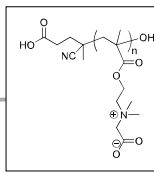
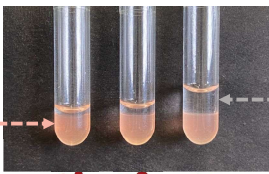


10

### Insight for Selective Volume Expansion



50 wt% 40 wt% 30 wt%



M<sub>n,SEC</sub>: 42700, M<sub>w</sub>/M<sub>n,SEC</sub>: 1.09

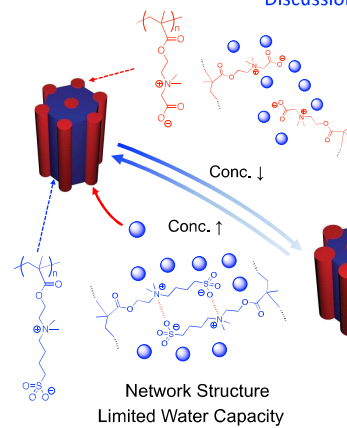
M<sub>n,SEC</sub>: 7700, M<sub>w</sub>/M<sub>n,SEC</sub>: 1.09

Polymer Conc.	f <sub>PCB,SAXS</sub> <sup>a</sup>	f <sub>PCB,Blend</sub> <sup>b</sup>
50 wt%	0.21	0.22
40 wt%	0.36	0.37
30 wt%	0.50	0.54

<sup>a</sup> PCB volume fraction calculated from the geometry determined by SAXS  
<sup>b</sup> PCB volume fraction calculated from the meniscus position of the blend solutions

Water is selectively distributed in the PCB phases above the critical concentration

### Discussion



### Lyotropic Morphology Transition

- ✓ Selective Volume Expansion due to Networking through Sulfobetaine Binding
- ✓ Poor Water Capacity of Net Neutral Poly(zwitterion)s

12

### 結言

- ✓ PCBとPSBからなる非対称双性イオン高分子ブロック共重合体におけるライオトロピック秩序構造転移を発見した。
- ✓ PSBの溶解度が制限されるためPCB相に選択的に水が分配されることで秩序構造転移が誘導される構造転移発現機構を明らかにした。

