## 時間分解超小角 X 線散乱による高分子ベシクルの形成過程のその場観察 1)

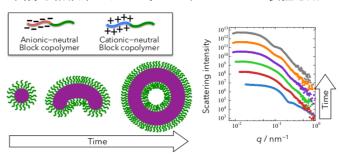
(名大院工¹・ESRF²・阪大院理³・兵庫県立大院工) ○高橋 倫太郎¹・Theyencheri NARAYANAN²・遊佐 真一⁴・佐藤 尚弘³ In situ observation of polymeric vesicle formation by time-resolved ultra smal-angle X-ray scattering (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²ESRF, ³ Graduate School of Science, Osaka University, ⁴Graduate School of Engineering, University of Hyogo) ○Rintaro Takahashi,¹ Theyencheri Narayanan,² Shin-ichi Yusa,⁴ Takahiro Sato³

Polymer vesicles have grabbed considerable attention over the last several decades, but little has been known about the kinetics of the formation process, in spite of their importance both scientifically and in practical applications. Here, we report the self-assembly kinetics of polymer vesicles in aqueous NaCl solutions of anionic—neutral and cationic—neutral block copolymers when they transform from micelles. The vesicle formation from spherical or cylindrical micelles was initiated by fast mixing with a stopped-flow device, followed by employing time-resolved ultra-small-angle X-ray scattering with millisecond resolution. This technique enabled monitoring the kinetic process of the vesicle formation. This is the first study on the self-assembly kinetics of polymer vesicles using time-resolved small-angle scattering. Keywords: Polymer vesicle; Time-resolved ultra-small-angle X-ray scattering; Self-assembly kinetics; Stopped-flow device

高分子ベシクルは多くの関心を集めている。しかしながら、その形成過程の動力学に関する実験の報告例はほとんどない。その要因は、単に水に高分子を溶解させただけで高分子ベシクルを形成する系が限られているため、また、形成過程が速すぎて直接的な手法で観測することが困難であるためだと思われる。高分子ベシクルの形成過程の動力学は、形成されるベシクルのサイズや、薬剤を内包させる場合の内包率と密接に関わることから応用上も重要な課題である。本研究では、カチオン性ブロック鎖と電気的中性ブロック鎖から成るブロック共重合体と、カチオン性ブロック鎖と電気的中性ブロック鎖から成るブロック共重合の塩化ナトリウム水溶液中におけるベシクルを対象とする。これらの高分子は、水溶液中で自発的にベシクルを形成することが知られている。この高分子溶液系において、ストップトフロー装置を用い

てミセルからベシクルへの形態転移を誘起させ、その直後から時間分解超小角 X線散乱測定を行い、ベシクルの形成過程を観察した。その結果、ミセルがディスク状に成長し、その後ディスク状ミセルが湾曲してベシクルを形成することがわかった (Figure 1)。

1) R. Takahashi, T. Narayanan, S. Yusa, T. Sato, *Macromolecules* in press.



**Figure 1.** Illustrations of block copolymers and the formation process of the polymer vesicles (left). Time-evolution of the scattering profile during the vesicle formation (right).