

高次構造をテンプレートとした芳香族ポリ(エステル-co-チオエステル) における固-液相間での組成交換

岡山大学大学院環境学研究科 ○藤原由起夫・山崎慎一・木村邦生

「要旨」

DNA などの天然高分子は、損傷を受けても高次構造が保たれているため、高次構造がテンプレートとして働き、可逆反応場において選択的に特定分子を取り込み、自己修復がなされている。この考えを合成高分子系へと展開し、poly(*p*-oxybenzoyl-co-*p*-mercaptobenzoyl)の針状結晶を *p*-acetoxybenzoic acid ならびに *S*-acetyl-4-mercaptobenzoic acid を共存させて加熱し、結晶の組成と高次構造を調べた。共重合成分が中間組成であるコポリマー針状結晶を用いた場合には、針状の形態を保持したまま結晶中の *p*-oxybenzoyl 成分が増加した。熱力学的に不安定な結晶においては、高次構造をテンプレートとして固-液相間で組成の組み替えが進行することが示唆された。

1. 緒言

直鎖状一本鎖高分子は、一箇所でも損傷を受けると、高次構造が破壊されてしまい修復が困難であるが、これに対し、二重や三重構造を持つDNAやたんぱく質では、複数の損傷を受けても高次構造が保たれているために、高次構造がテンプレートとして固-液相間の可逆反応場において選択的に特定分子を取り込み、修復・複製がなされている¹。この考えを合成高分子系へ展開すると、高次構造をテンプレートとした組成の組み替え能を有する新しい自己修復性高分子材料開発の足がかりとなる。そこで本研究では、poly(*p*-oxybenzoyl-co-*p*-mercaptobenzoyl) (POB-co-PMB)の針状結晶を *p*-acetoxybenzoic acid (*p*-ABA)ならびに *S*-acetyl-4-mercaptobenzoic acid (*p*-AMBA)を共存させた溶液中で加熱し、結晶の組成と高次構造の変化を調べた。

2. 高次構造をテンプレートとした自己修復の考え方

Fig. 1 に示すように、分子鎖が一軸配列した高分子単結晶 (whisker) に少量の共重合成分が含まれている場合、結晶への不整合性から結晶は熱力学的に不安定となる。この結晶を主成分となるモノマーが共存した溶液に入れ、交換反応が起こる条件に暴露する。結晶中の共重合成分が不整合部位と認識され、溶液中のモノマーと固-液相間での交換反応により置き換わり高次構造を保ったままで homopolymer の単結晶ができると考えた。

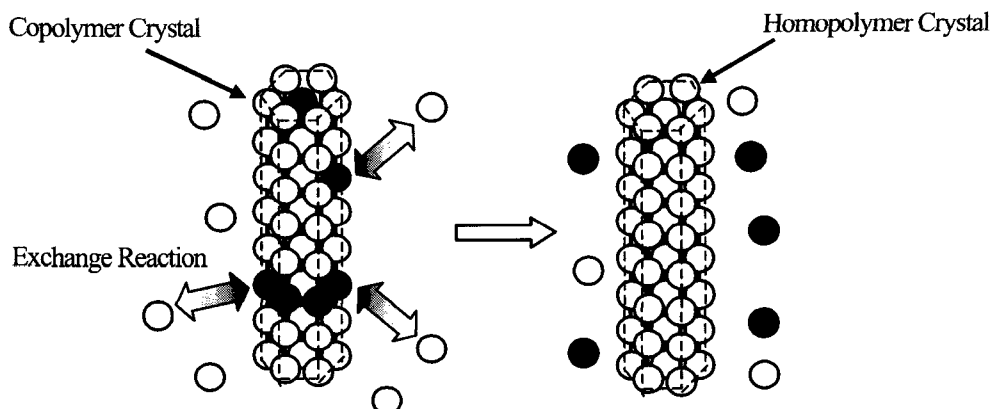
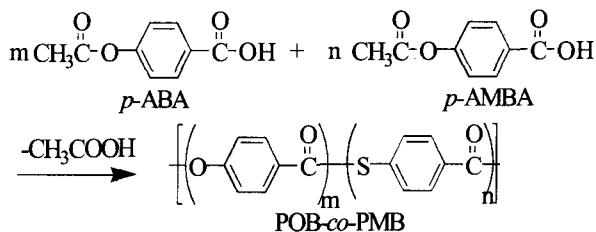


Fig. 1 Schematic diagram of self-repairing system

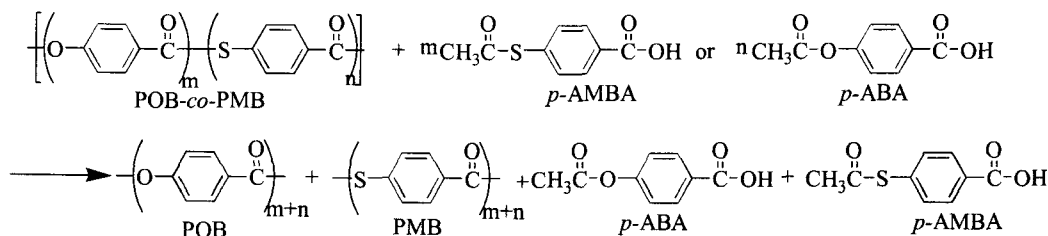
3. 実験

コポリマーの調製：*p*-ABA と *p*-AMBA を重合管に入れ、Therm S-1000 (ジベンジルトルエン混合物、新日鐵化学株)中、微弱な窒素気流下、濃度 1.0 wt/vol% (ポリマー換算)、280°C で 6 時間重合した (Scheme 1)。重合終了後、熱時濾過により生成物を回収した。生成物は *n*-ヘキサンとアセトンで洗浄した^{2,3}。



Scheme 1 Copolymerization of *p*-ABA with *p*-AMBA.

熱処理：調製したコポリマーと *p*-ABA もしくは *p*-AMBA を重合管に入れ、Therm S-800 (トリエチルピフェニル混合物、新日鐵化学株) (TS8) 中、所定温度で加熱し、上記の方法で生成物を回収した (Scheme 2)。得られた生成物の形態観察および化学構造分析は SEM および FT-IR によって行った。組成は、生成物を加水分解し、HPLC および ¹H-NMR により測定した。



Scheme 2 Heat-treatment of POB-co-PMB

4. 結果と考察

Table 1 Results of heat-treatments^a

Run No.	Polymerization condition				Recovery yield (%) ^c	Content of OB unit in heat-treated crystals (mol%) ^b
	Temp. (°C)	Content of OB unit in crystals (mol%) ^b	Conc. of co-existed compound (wt/vol%)	Time (day)		
1	280	7	0.7 (<i>p</i> -AMBA)	11	<10	-
2	280	89	0.07 (<i>p</i> -ABA)	6	84	92
3	280	64	0.07 (<i>p</i> -ABA)	6	72	72
4	330	64	0.2 (<i>p</i> -ABA)	11	89	86

a: Heat-treatments were carried out in TS8 with copolymer of 50 mg.

b: OB unit stands for *p*-oxybenzoyl unit.

c: Recovery yield was based on the copolymer weight.

まず、エステル成分を 7mol% 含むコポリマー結晶を用い、*p*-AMBA 共存下、熱処理を行った (Table 1 (Run No. 1))。結晶は長さ 20~25 μm、幅 0.5 μm 程の針状である (Fig. 2(a))。加熱開始 6 日目から重量減少が始まり 11 日目に回収したところ、結晶の回収率は 10% 以下であった。FT-IR 分析の結果、加熱処理前の結晶には見られた 1670 cm⁻¹ 付近に見られるチオエステルカルボニルの伸縮振動に起因するピークが消失し、1735 cm⁻¹ 付近に見られるエステルカルボニルの伸縮振動に起因するピークのみが確認できた (Fig. 3)。この結果より、共重合成分であるエステル成分が欠陥として排除されるのではなく、溶媒に対する相溶性が大きなチオエステル成分が溶出し、

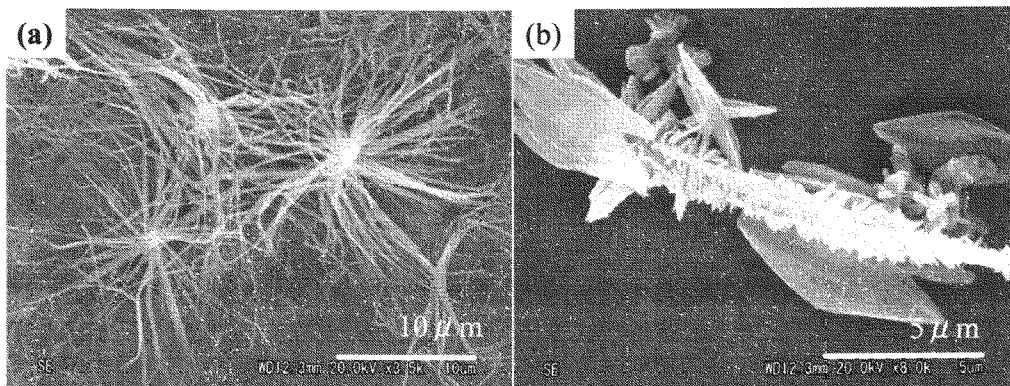


Fig. 2 SEM images of (a) crystals in feed and (b) heat-treated crystals for Run No. 1.

エステル成分のみが POB 結晶に組み替わったと考えられる。仕込んだ結晶は針状であるのに対し、11 日後の結晶は魚の骨のような形態や紡錘状結晶など多様な形態を有し、熱処理前とは全く異なる形態であった(Fig. 2(b))。これは、エステル部位の再溶解を含む再結晶化とは考え難く、固相での変換反応による組成の組み替えと同時に形態が変化したと推察できる。

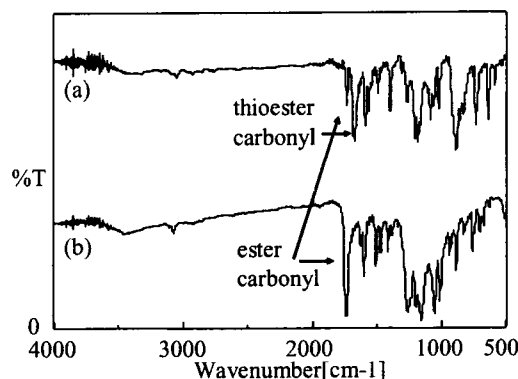


Fig. 3 FT-IR spectra of (a) crystals in feed and (b) heat-treated crystals for Run No. 1.

次に、エステル成分を 89mol%含むコポリマー結晶を用い、*p*-ABA 共存下、熱処理を行った (Table 1(Run No. 2))。結晶は長さ 10~15 μ m、幅 1 μ m程の針状である。その結果、84%の回収率で結晶を得た。FT-IR 分析の結果、チオエステル成分の消失は殆ど見られなかった。HPLC 測定においても、エステル成分は 92mol%であり 3mol%程度のエステル成分の上昇が確認できたものの、著しい組み替えは見られなかった。これは、相溶性の高いチオエステル成分が少なく結晶内部に取り込まれているために溶出しなかったと考えられる。

そこで、共重合組成が中間的なエステル成分を 64mol%含むコポリマー結晶を用い、*p*-ABA 共存下、熱処理を行った (Table 1(Run No. 3))。結晶は長さ 20 μ m、幅 1 μ m程の針状である。その結果、72%の回収率で結晶を得た。FT-IR 分析の結果、チオエステル成分の消失は見られなかった。HPLC 測定においても、エステル成分は 72mol%であり選択的にチオエステル成分だけを溶出させることが出来なかった。

加熱温度を上昇させ結晶の熱力学的安定性を下げる目的と、加熱処理によって共存物質が昇華し液中濃度が低下することを避けるため、エステル成分を 64mol%含むコポリマーを *p*-ABA(0.2 wt/vol%)と共に TS 8 中、330 $^{\circ}$ Cで熱処理を行った (Table 1(Run No. 4))。その結果、長さ 15 μ m、幅 2 μ m の針状結晶の形態を維持したまま結晶中のエステル成分が 86mol%に増加する結果となった (Fig. 4)。この結果から、より高温で加熱することにより結晶形態を維持したままでも交換反応が促進されることが分かった。

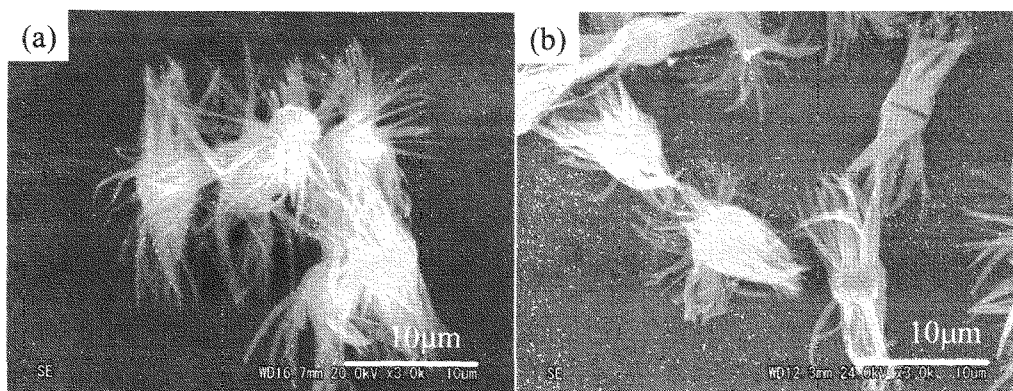


Fig. 4 SEM images of (a) crystals in feed and (b) heat-treated crystals for Run No. 4.

5. 結論

エステル成分を7mol%含むコポリマー結晶を用いて、AMBA共存下、溶液中で加熱することでPOBホモポリマーを得ることができた。形態が大きく変化していることから、固相組み替え反応を伴いながら形態が変化したと考えられる。

また、共重合組成が中間的である熱力学的に不安定な結晶においては、高次構造をテンプレートとして効率的な組み替えが進行することが示唆された。

6. 参考文献

- (1) J. Stenesh, *Biochemistry*, Plenum Press, New York, 1998
- (2) K. Kimura, D. Nakajima, K. Kobashi, Y. Yamashita, F. Yokoyama, T. Uchida, Y. Sakaguchi, *Polymer for Advanced Technologies*, 11, 747-756, 2000.
- (3) K. Kobashi, K. Kimura, Y. Yamashita, *Polymer*, 45(21), 7099-7107, 2004.

New Attempt at Self-repairing of Poly (ester-co-thioester) under the Guidance of Morphology
 Yukio FUJIWARA, Shinichi YAMAZAKI and Kunio KIMURA (*Graduate School of Environmental Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530*)
 Tel & Fax: 086-251-8902 e-mail: polykim@cc.okayama-u.ac.jp