Studies on Long Term Protection. I.

The Effects of Toxic Polymer to Long Term Protection

Katsuo AKAGANE and Kazuyo MATSUURA
*Kansai Paint Co., Ltd.**

Abstract

In the use of the pesticides, their active period and pollution problems are important. This paper is intended to evaluate the methods which may control the release of toxicants. Then, the toxicants were polymerized by following methods.

- (1) The toxicants such as pentachlorophenol, benzene azo- β -naphthol, *p*-hydroxybenzene azo- β -naphthol, phenarsazine chloride, and triethyl tinhydroxide, were reacted to the copolymer of styrene-maleic anhydride.
- (2) Pentachlorophenyl methacrylate obtained by methacrylic chloride and pentachlorophenol was polymerized.
- (3) By addition of 1-hydroxy-2-(pentachlorobenzyl)-4, 5-dimethylimidazol-3-oxide to polymethacrylic chloride.

From the results of immersion test in the sea, it was pointed out that the polymerization of toxicants was effective method for long term protection.

Also, the authors found the following relationship between leaching rate (L) and immersion period (t).

In conventional monomeric toxicants :

$$\ln L/L_0 = -Dt. \quad L_0 : \text{Initial leaching rate}$$

$$D : \text{Constant related to the diffusion.}$$

In polymeric toxicants :

$$L = K_0(e^{-kt} - e^{-Dt}) \quad K_0 : \text{Experimental constant.}$$

$$k : \text{Hydrolysis constant.}$$

長期防汚性の研究 (第1報)

毒性高分子の長期防汚性に及ぼす影響

赤 金 華津男*・松 浦 和 代*

要 旨

害虫駆除剤の使用にあたり、その活性持続性および公害とは重要な問題である。本研究では単量体毒物を高分子化してその活性毒物の溶出をコントロールする方法を検討した。まずいくらかの単量体毒物を下記の方法で高分子化した。

- (1) スチレン-無水マレイン酸とのコポリマーに毒物 (ペンタクロルフェノール, ベンゼンアゾ β -ナフトール, パラヒドロキシベンズアゾ β -ナフトール, フェナルサジクロリド, トリエチルスズヒドロキシド) を付加した。
- (2) メタクリル酸クロリドとペンタクロルフェノールよりペンタクロルフェニルメタクリレートにし, それを重合してポリマーを得た。
- (3) ポリメタクリル酸クロリドに 1-ヒドロキシ-2-(ペンタクロルベンジル) 4,5-ジメチルイミダゾール-3-オキシドを付加した。

浸海試験の結果より毒物を高分子化することは長期防汚性のために有効な手段であることがわかった。さらに溶出速度 (L) と浸セキ期間 (t) との間には次式がなりたつことがわかった。

従来の単量体の場合

$$\ln L/L_0 = -Dt \quad L_0: \text{初期溶出速度} \quad D: \text{拡散に関する定数}$$

高分子体の場合

$$L = K_0(e^{-kt} - e^{-Dt}) \quad K_0: \text{実験的定数} \quad k: \text{加水分解に関する定数}$$

1. 緒 言

殺虫剤, 除草剤, 防カビ剤, その他種々の害物に対する駆除剤は従来から比較的短かい有効寿命しかもっておらず, それはそれらがバクテリア, 風化, 光化学的分解などにより不活性の代謝物質に変性されたり, あるいは雨により流出されるなどして, 抑制しようとする毛虫などに駆除剤が近づき難くなるためである。この点を解決するために活性持続型駆除剤 (controlled release pesticide) の研究が重要となってきた。しかも単に活性を持続するだけではなく近年問題となっている農薬などによる公害も抑制しなければならない。

この目的のために毒物を高分子の溶融時に混入し冷却後粉状またはペレット状にして使用したり, 多孔性吸着

体に毒物を物理的に吸着させて拡散による溶出を利用する方法がこれまで一般的に採用されてきたが^{1)~3)}, これらの方法では持続性に問題があり十分なコントロールはできない。それゆえ一層の持続性による長期防汚と同時に溶出量を抑制して公害を減少するために, 毒物を不活性にする重合性基体に化学的にカップルまたは結合させることは効果的と考えられる。そこで著者はいくつかの従来の船底塗料用毒物を高分子化しその活性持続性を検討した。

2. 実 験

2.1 試薬

メタクリル酸は常法により精製した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 試料の合成

2.2.1 ペンタクロルフェニルメタクリレートとメタクリル酸とのコポリマーの合成

蒸留精製した市販のメタクリル酸クロリド (42.0 g,

昭和 46.7.5 受理

* 関西ペイント株式会社 大阪市東区伏見町 5-27

現在 Univ. of Washington 在学中

4005 15 th. N.E. Seattle Wash. 98105.

0.40 モル) とペンタクロルフェニールのナトリウム塩 (122.0 g, 0.42 モル) を 15°C でジオキサン (1 l) 中で混合した。このサスペンションは 1 時間窒素気流中でかくはんした。減圧のもとで溶剤を除去したのち得られた析出物を再びジオキサンを用いて再結晶してペンタクロルフェニルメタクリレート 92 g を得た。

mp 91~92°C

塩素分析値 Cl 52.96%

C₁₀H₅O₂Cl₅ としての計算値 Cl 53.06%

得られたペンタクロルフェニルメタクリレートと表-1

表-1 ペンタクロルフェニルメタクリレートとメタクリル酸 (MAA) とのコポリマー
70°C ジオキサン中で重合 (BPO, 1.1×10⁻² mol/l)

ポリマーの番号	モノマー中の MAA (mol %)	置換度 (%)	コポリマー中の塩素含有量* (%)	コポリマー中の MAA (mol %)
I	0.0	0	53.0	0
II	2.0	5.1	50.3	4.8
III	4.5	8.3	48.6	8.3
IV	8.0	13.8	45.7	13.8
V	13.0	20.0	42.4	20.1

* 塩素含有量は Carius 法により決定した

表-2 スチレン-無水マレイン酸のコポリマーと害虫駆除剤との付加物

ポリマーの番号	化学名	活性毒物の化学組成	ポリマーの粘度*1 [η] _{22°}	置換度*2 (%)	軟化点 (°C)
VI	—	—	0.31	—	220~235
VII	ペンタクロルフェニール		2.8	93 ^a	280
VIII	ベンゼンアゾβ-ナフトール		3.5	74 ^b	300<
IX	p-ヒドロキシベンゼンアゾβ-ナフトール		3.2	86 ^b	300<
X	フェナルサジクロリド		—*3	76*4b	300<
XI*5	トリエチルスズヒドロキシド	(Et) ₃ Sn OH	2.7	97°	290~300

*1 メチルホルマイドを溶剤として使用

*2 置換度は: a. 塩素分析 b. 窒素分析 c. スズ含有量 より算出した

*3 分解を伴わずに溶解させることは困難であった

*4 窒素分析によると置換度は 76% であったが塩素分析によると 62% であった

*5 反応時の溶剤としてジオキサンの方が良好であった

に示されているようなメタクリル酸との各割合のもとでジオキサンに溶解後過酸化ベンゾイルを用いて重合した。すなわち各重合管は N₂ ガスを注入後封管し, 70°C にて 40 時間反応させた。ゴム状沈殿物を水とメタノールで洗浄した。減圧乾燥後粉状ポリマーを得た (表-1 参照)。

2.2.2 スチレンと無水マレイン酸とのコポリマー

(VI) の合成

蒸留精製した市販のスチレン (100 g, 0.96 モル) と無水マレイン酸 (94 g, 0.96 モル) をテトラヒドロフラン (500 ml) 中で混合し, 過酸化ベンゾイルを添加後 60°C でかくはんしながら 24 時間反応させた。得られたポリマーはロ過後エーテルで洗浄した。減圧乾燥後得られた粉状ポリマーは 220~235° の軟化点を示した。極限粘度は 22°C メチルホルムアミド中 0.31 dl/g であった。また, 元素分析の結果 VI 中のスチレンと無水マレイン酸との比は 50% であることがわかった。

2.2.3 ポリマー VI といくつかの害虫駆除剤との付加物

ペンタクロルフェニール, ベンゼンアゾβ-ナフトール, パラヒドロキシベンゼンアゾβ-ナフトール, フェナルサジクロリド, トリエチルスズヒドロキシドとポリマー VI 中の酸無水物基との付加反応はメチルホルマイド溶液中還流加熱して行なった。結果は表-2 に示す。

2.2.4 1-ヒドロキシ-2-(ペンタクロルベンジル)4,5-ジメチルイミダゾール-3-オキシドの合成⁴⁾

ペンタクロルベンズアルデヒド (55.6 g, 0.2 モル) と 2,3-ブタンジオン (17.2 g, 0.2 モル) をメタノール (1.5 l) に溶解後粉状のヒドロキシ塩酸塩 (28 g, 0.4 モル) を分散し, 均一な溶液になるまでかくはん下温水中浴上で加温した。さらに一夜放置後炭酸ナトリウム (60g) を加えた。30 分間加

温後口過し、口液を減圧乾燥すると黄色結晶の析出物を得た。メタノールで再結晶すると無色針状結晶 54 g が得られる。

mp 300°C<分解

分析値 Cl 47.01%, N 7.26%

$C_{11}H_7O_2Cl_5$ としての計算値 Cl 47.14%,
N 7.62%

2.2.5 ポリメタクリル酸クロリドの合成

蒸留精製したメタクリル酸クロリド (31.4 g, 0.3 モル) は窒素気流中 60°C かくはんのもとで過酸化ベンゾイルを開始剤として 48 時間反応させた。得られたポリマーは極限粘度 0.08 dl/g の油状であった。

塩素分析値 Cl 33.32%

$[C_4H_5OCl]_n$ としての計算値 Cl 33.97%

2.2.6 1-ポリメタクリルオキシ-2-(ペンタクロルベンジル)3-オキシ-4,5-ジメチルイミダゾール(XII)

得られたポリメタクリル酸クロリド (11.0 g) はピリジン (300 ml) 中にあらかじめ溶解させた 1-ヒドロキシ-2-(ペンタクロルベンジル) 4,5-ジメチルイミダゾール 3-オキシド (37.7 g, 0.1 モル) と混合後 1 時間還流加熱した。冷却後、減圧加熱のもとに全量 50 ml になるまで過剰の溶剤を除去し、エーテルを加えて生じた沈殿物を口別し、さらに水、エーテルでよく洗浄したのち、デシケーター中減圧のもとで乾燥した。

収量 39 g, 軟化点 300°C<

分析値 N 5.14%

$(C_{15}H_{11}N_2Cl_5O_3)_n$ としての計算値 N 6.30%

分析結果より約 82% のイミダゾール基はグラフトされたものと考えられる。

2.3 防汚性の検討

合成された各試料は表-3 に示す配合量のベース塗料にペイントミルを用いて混入した。20 分間よく振とう後、ミルより鉄製ボール ($\phi \approx 3$ mm) を除去して得られた試料をアクリル系プラスチックパネル ($10 \times 10 \times 0.5$ cm) にハケ塗り (塗布量: 4g/100cm²/1 回塗) した。試板は 1 回塗布後 1 昼夜室温にて乾燥後 2 回目を同様にして塗布した。木ワクに入れシヤトル港に 9 カ月間 (1970 年 2 月より) 浸セキした (表-4 参照)。防汚性の結果は視覚により付着生物の占める面積より決定した。

表-3 ベース塗料の組成

組 成	重 量 比 (%)*	
	A	B
塩 化 ゴ ム	3	5
ロ ジ ン	25-x	25
酸 化 鉄	15	15
タ ル ク	8	8
溶 剤 (キシレン)	40	40
小 計	(81-x)	(93)
毒 物	9+x	7
計	100	100

* 高分子毒物体は樹脂の性質を持つために塩化ゴムの配合量は少なくした。高分子中にグラフトされた毒物量は場合によって異なるために、その修正のために、ロジンの配合量を減らして全体の不揮発分量を一定に保った。それゆえ配合 A は毒性高分子に、B は単量体毒物に適した。

その成績は下記の A~D の 4 段階に区分して表示した。

A: 付着生物なし, B: < 5%, スライムを含む,

C: 5~10%, D: 10% 以下, 主な付着生物はカキ, イガイ, フジツボ, および海藻類であった。

2.4 ペンタクロルフェノール系毒物の溶出速度の測定

試料の調製は UCC 社製 Vinylite VAGH をメチルエチルケトンに溶解し 15% 溶液とし、表-1 のペンタクロルフェノール系高分子毒物をブレンダーでよくかくはん混入後、さらに不揮発分量を 35% に調節した。試料をスリガラス ($8 \times 8 \times 0.2$ cm) 上に 4 g/100 cm² の割合で 2~4 回ハケ塗りした。室温にて乾燥後試板は図-1 の装置にセットした。常時流量 25 ml/min の割合で流し、溶出速度の測定の際には測定の前 24 時間前にセン A をとじ、測定溶液はセン C より採集し、紫外線吸収スペクトル (Beckman DK-2A 型) によりペンタクロルフェノールの溶出量を算出した。

3. 考察ならびに結論

表-4 の浸セキ試験結果より一般的に単量体毒物よりもポリマー状毒物の方が長期防汚性を有していることが認められた。しかし例外としてペンタクロルフェノールが完全にポリマー鎖に付着されている I の場合にはポリマー鎖が疎水性になるために加水分解を受けにくく、それが低い防汚性を示した原因と考えられる。

従来の単量体毒物の場合には初期溶出速度は大きい時間がとも急激に低下していくために長期防汚性に欠けている上、不必要な溶出は周囲に汚染をもたらすものと

表-4 防汚性の結果

ポリマー の番号	活性毒物	浸セキ期間と 防汚性能 3 6 9 (月数)		
		3	6	9
I	ペンタクロルフェノール	C	D	D
III	ペンタクロルフェノール	A	A	B
VII	ペンタクロルフェノール	A	A	B
VIII	ベンゼンアゾ-β-ナフトール	A	A	B
IX	p-ヒドロキシベンゼンアゾ-β-ナフトール	A	A	B
X	フェナルサジクロリド	A	A	A
XI	トリエチルスズヒドロキシド	A	A	A
XII	1-ヒドロキシ-2-(ペンタクロルベンズ) 4,5-ジメチルイミダゾール-3-オキシド	A	A	A
比較 試料	ペンタクロルフェノール	A	B	C
	ベンゼンアゾ-β-ナフトール	A	B	C
	p-ヒドロキシベンゼンアゾ-β-ナフトール	A	B	D
	フェナルサジクロリド	A	A	B
	トリエチルスズヒドロキシド	A	A	B
	亜酸化銅	A	C	D

図-1 装置

にもなるであろう。しかるに高分子毒物の場合には従来の毒物と同じ防汚性を維持するために必要な毒物量は少なくてよいと考えられる。

つぎにこの溶出速度と浸セキ期間の関係をいくつかの仮定を入れて半定量的に導き式(8)および(11)を得た。まず単量体毒物の場合には

a_0 : 界面における初期毒物濃度

a : t 時間後における塗膜界面における毒物濃度

T_0 : 塗膜中に含まれている初期毒物量

T : t 時間後における塗膜中に含まれている毒物量

$k_1 \sim k_3$: 定数

L_0 : 初期溶出速度

L : t 時間後における溶出速度

A : 塗板の表面積

D : 拡散に関する定数

一般に溶出速度は式(1)で表わされる⁵⁾。

$$L = k_1 \frac{a}{A} \quad (1)$$

$$L_0 = k_1 \frac{a_0}{A} \quad (2)$$

(1)と(2)の比を取ると

$$\frac{L}{L_0} = k_1 \frac{a}{A} / k_1 \frac{a_0}{A} = \frac{a}{a_0} \quad (3)$$

短時間 dt の間に拡散により減少する毒物量 dT との間にはつぎの関係で示される。

$$-dT/dt = DT \quad (4)$$

これを積分すると

$$\ln T/T_0 = -Dt \quad (5)$$

塗膜界面における毒物濃度 a と塗膜中に含まれる毒物濃度 T との間に比例関係を仮定すると

$$a = k_2 T \quad (6)$$

$$(3) \text{と} (6) \text{より } L/L_0 = a/a_0 = T/T_0 \quad (7)$$

注) (1)~(5)は表-1のポリマーIIを使用し、不揮発分当たり下記の毒物基を含有する。
(1) 0.05 (ペンタクロルフェノール/不揮発物・重量比)
(2) 0.10 “
(3) 0.14 “
(4) 0.17 “
(5) 0.20 “
(a)は単量体毒物(ペンタクロルフェノール)を不揮発分当たり0.12含有する。

図-2 溶出速度と浸セキ期間との関係

注) 図-2の(a)の結果を用いて再プロットした。

図-3 単量体毒物の溶出速度と浸セキ期間との関係

図-4 $L_{\max}$ と配合中の毒物量の関係

$$(7) \text{ と } (5) \text{ より } \ln L/L_0 = -Dt \quad (8)$$

もしも式(8)がなりたつならば溶出速度の対数 $\log L$ と浸セキ時間 t との間には直線関係がなりたつはずである。図-2中のペンタクロルフェノールをVAGHに混入した場合の溶出速度結果を使って $\log L$ と t とを図-3にプロットした。その結果直線上によく乗ることから式(8)を満足するものと考えられる。

一方高分子毒物の場合には活性毒物は高分子体に化学的に結合しているわけであるから、まず加水分解により結合が切れ、つぎに塗膜より毒物が前述同様に溶出するものと考えられる。このことを半定量的に式で表わすならば、

P_0 : 塗膜中に含まれる初期高分子毒物量

P : t 時間後における塗膜中に含まれる高分子毒物量

T : t 時間後に加水分解により生じた単体毒物で、かつ塗膜内に残存している量

y : t 時間後に塗膜外に溶出された毒物量

いま溶出過程を次のように2段階にわけて考えると

加水分解による結合毒物量の減少は式(9)で示されるであろう。すなわち、 $dP/dt = -k_3P$ これを積分すれば

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k_3 t \quad (9)$$

つぎに加水分解により生じた単量体毒物が塗膜から拡

散されると考えるならば、前述の式(4)の考えを組入れ

$$\frac{dT}{dt} = k_3 P - DT$$

これを積分すれば、

$$\frac{T}{P_0} = \frac{k_3}{D - k_3} \cdot e^{-k_3 t} + \frac{k_3}{k_3 - D} \cdot e^{-Dt} \quad (10)$$

式(1)と(6)より

$$L = k_1 \cdot \frac{a}{A} = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{T}{A} = BT \quad (k_1 k_2 / A = B \text{ とすると})$$

$$\frac{L}{B} = P_0 \left\{ \frac{k_3}{D - k_3} \cdot e^{-k_3 t} + \frac{k_3}{k_3 - D} \cdot e^{-Dt} \right\}$$

ゆえに

$$L = B \cdot P_0 \cdot \frac{k_3}{D - k_3} \cdot e^{-k_3 t} - B \cdot P_0 \cdot \frac{k_3}{D - k_3} \cdot e^{-Dt} \quad (11)$$

式(11)を微分して $dL/dt = 0$ とおけば

$$\frac{dL}{dt} = B \cdot P_0 \cdot \frac{k_3}{D - k_3} \cdot (D \cdot e^{-Dt} - k_3 \cdot e^{-k_3 t}) = 0$$

最大溶出速度 $L_{\max}$ における時間 t を θ とすれば

$$D \cdot e^{-D\theta} = k_3 e^{-k_3 \theta}$$

$$\ln(k_3/D) = (k_3 - D)\theta \quad (12)$$

この式(12)を式(11)に入れて $L_{\max}$ を求めれば

$$L_{\max} = B \cdot P_0 \left(\frac{k_3}{D} \right)^{-D/k_3 - D} \quad (13)$$

それゆえ

$$\frac{L_{\max}}{P_0} = K$$

ただし $K = \text{定数} = B \left(\frac{k_3}{D} \right)^{-D/k_3 - D}$

いま高分子毒物量 P_0 の配合比を変えて対応する $L_{\max}$ を測定し、 P_0 と $L_{\max}$ との関係をグラフに表わすならば、もしも以上の計算が正しければ式(14)より直線関係を示すはずである。図-4にその結果を示す。このグラフより式(14)が成り立っていることがわかる。

文 献

- 1) Geary, R. J., U. S. Pat., 3,074,845 (Jan. 22, 1963)
- 2) McFadden, R. T., Langer, R. R., Wade, L. L., U. S. Pat., 3,223,513 (Dec. 19, 1965)
- 3) Broadhead, R. L., U. S. Pat., 3,179,608 (April, 1965)
- 4) 赤金華津男, 特許申請中.
- 5) "Marine Fouling and Its Prevention" p.292.