Studies on Long Term Protection. III.

Effect of Main Chain Degradable Polymeric Pesticides to Long Term Protection

Katsuo AKAGANE* and G. G. ALLAN**

*Kansai Paint Co., Ltd.**

*University of Washington***

Abstract

The needless release of pesticide does not only prevent it from sustaining its activity for a long period but also give rise to environmental pollution. As one method to dissolve this problem, the polymerization of pesticide was investigated.

Thus, polysodium arsenate and its copolymer with sulfur were synthesized. Their anti-fouling properties were improved by containing 5 to 10 percent of sulfur.

It was also noted that the pesticidal activity of polymers obtained by condensation of 1-hydroxy 2-(4-hydroxyphenyl)-4,5-dimethylimidazole and phthalic acid decreased as the degree of polymerization (D.P.) of the polymer increased.

Thus the low degree of polymerization like a teromer can be recommended for the D.P. of main chain degradable polymeric pesticides. It was also found that the following relationship between the amount of degradation of polymer (L) and the degradation period (t) of polysodium arsenate existed;

$$t = \frac{1}{k} \log \frac{1}{1 - \sqrt{L}}$$

but, $L = (W_0 - W)/W_0$

W_0 : Weight of polymer

W : Weight of polymer after degradation for certain period (t)

* 5-27, Fushimi, Higashi-ku, Osaka, Japan

** Seattle, Washington, 98105

長期防汚性の研究(第3報)

主鎖分裂型高分子害物駆除剤の長期防汚性に及ぼす影響

赤金華津男*・G. G. Allan**

要 旨

害物駆除剤の不必要な溶出は長期間にわたる活性持続を妨げるのみならず環境汚染を引き起こす。そこでこの点を解決する一手段として害物駆除剤を高分子化する方法を試みた。すなわち、ポリヒ酸塩およびイオウとの共重合物を合成し、その防汚性について検討した結果5~10% イオウを含有することにより長期防汚性は向上することがわかった。また1-, ヒドロキシ 2-(4-ヒドロキシフェニル)-4,5-ジメチルイミダゾールとフタル酸との縮重合により得た高分子体の防汚性結果より主鎖分裂型高分子害物駆除剤の活性度は重合度が増加するに従って低下することがわかった。それゆえこの種の高分子としては低重合度のテロマー程度の方が良好であることがわかった。また溶出量(L)と溶出時間(t)との間に次式が成り立つことがポリヒ酸塩の加水分解より次式が成り立つことがわかった。

$$t = \frac{1}{k} \log \frac{1}{1 - \sqrt{L}}$$

ただし, $L = W_0 - W/W_0$

W_0 : 高分子の重量

W : t 時間分解を受けたのちの重量

k : 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。しかもこれらの薬物を多量に使用することは公害問題を生じる。そこで一層の活性持続性による長期防汚効果を発揮させると同時に溶出量を抑制して公害を減少させるために, 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方法について前報^{1,2)}において述べたが, 本

報では高分子主鎖自体が分裂して活性毒物になるタイプの活性持続型駆除剤 (Sustained release pesticide) について検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

市販品をそのまま使用した。

2.2 試料の合成

2.2.1 ポリヒ酸ナトリウム塩の合成

ヒ酸二水素ナトリウム (30g) を白金ルツボに入れ, ガスバーナ上 (約 250°C) で1時間予備加熱後, 電気炉の中央に置き徐々に温度を上げ 700°C で6時間加熱した。反応後ルツボ中の溶融物を厚い鉄板上に流し急冷した。透明な淡黄色のガラス状物質約 24g を得た。末端基の水素含有量より重合度は約 250³⁾ であった。

昭和 47.8.14 受理

* 関西ペイント株式会社

大阪市東区伏見町 5-27

** Univ. of Washington, Forest Resources and Chem. Eng. Dept., Seattle, Washington, 98105

2.2.2 ヒ酸二水素ナトリウムとイオウとの共重合体の合成

ヒ酸二水素ナトリウム (30g) とイオウ (0.6, 1.5, 3, および 6g の範囲内で検討) を白金ルツポに入れ, ガスバーナ上 (約 250°C) で1時間予備加熱後, 電気炉の中央に置き 2.2.1 と同条件で反応させた。収量はいずれも 22~24g の範囲であった。

2.2.3 イミダゾールオキシド^{4,5)}とテレフタル酸との共重合物の合成

2,3-ブタンジオン (86g, 1mol), 4-ヒドロキシベンズアルデヒド (106g, 1mol) とヒドロキシルアミン塩酸塩 (139g, 2mol) を 95% エタノール (1,000ml) に分散後 60°C でかきまぜながら 24 時間反応させた。炭酸ナトリウム (200g) を添加後, 減圧乾燥して溶剤を除去後, 生成物をメタノールで抽出し, 再び減圧乾燥して 1-ヒドロキシ 2-(4-ヒドロキシフェニル)4,5-ジメチルイミダゾール 3-オキシド (I) を 140g 得た。

C₁₁H₁₂N₂O₃ としての窒素含有量 12.73%, 分析値 12.15%, (キールダール法)

(I) を 10g (0.045 mol) ピリジン (200 ml) に溶解後 テレフタル酸クロリド (a. 9.1g, 0.045 mol および b. 10.9g, 0.054 mol) を用いて縮合させ, 重合度の異なる試料 Ia および Ib を得た。混合物を 3 時間還流加熱後, 生じた沈殿物をろ集し, 1% 炭酸ナトリウム水溶液 (100 ml), 蒸留水 (200 ml), およびメタノール (100 ml) で順次洗浄した。収量は約 13g であった。重合度

は末端基のカルボン酸基を 0.05N の水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定することにより推定した。その結果 Ia は重合度 120 ぐらいであり, Ib は 8 程度であった。

2.3 ポリヒ酸ナトリウム塩の溶出速度の測定

よく粉碎したポリヒ酸ナトリウム塩 (20g) をガーゼの袋に包み蒸留水 (200 ml) 中に浸セキした。袋より加水分解されて出てくるポリヒ酸の拡散をよくするために機械的カキマゼ (100rpm) を行なった。

一定時間ごとに上澄み液を 1 ml ずつ採集しその中に含まれるヒ素の含有量よりポリマーの溶出速度を推定した。

Table 1 Composition of base vehicle

Component	Weight (%)
Chlorinated rubber	5
Rosin	25
Ferric oxide	15
Talc	5
Solvent (xylene)	40
Toxicant	(90) 10
Total	100

2.4 試板の調製

合成された各試料は表-1 に示した配合のベースビヒクル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 (φ=3mm) を除去して得られた塗料をスリガラス板 (5×15×0.2cm) にハケ塗り (塗布量: 4g/100cm²/1 回塗り) した。1 回目を塗布したあと 1 昼夜室温で乾燥し, 2 回目を同様に塗布して試板を作製した。

Fig. 1. Equipment for test

2.5 防汚性の測定

各試板は測定時まで流水浴中に浸セキした。測定時には水浴より取り出し図-1の装置にセットし、1つの試板にカタツムリ3匹を水面に置き、試板上をはい上る速度を毒物を含まない場合と比べて防汚性を推定した。

Table 2 Antifouling properties of polymeric pesticides

Polymer	Anti-fouling	Properties*
	Immersion 10	Period(Days) 30
As-S Copolymer (Sulfur Content 0%)	A	C
(" 2%)	A	B
(" 5%)	A	A
(" 10%)	A	A
(" 20%)	B	C
** Polyphenarsazine-chloride (D. P. ≈ 3)	A	A
*** Polymer I a (D. P. ≈ 120)	C	C
I b (D. P. ≈ 8)	A	A

* A : excellent, B : good, C : bad

**

*** Copolymer of 1-hydroxy 2-(4-hydroxyphenyl)-4,5-dimethylimidazole and phthalic acid.

3. 結果および考察

重合度と防汚性の関係は表-2に示すように、重合度の増加は防汚性の低下をもたらすことがわかった。それゆえ主鎖分裂型の活性持続型高分子毒物の長期防汚性は重合度がテロマー(10程度)ぐらいの範囲において良好な結果を示した。一方重合度が十分に大きい場合にはほとんど防汚性を示さなかった。

ポリヒ酸-イオウ共重合系ではその溶出量はイオウの含有量が増加するに従って溶出量は低下することがわかった。しかし5~10%程度のイオウを含む共重合物は良好な長期防汚性を示した。

次に溶出量と浸セキ期間の関係を高分子鎖の分裂の確率から式(12)を誘導した。

すなわち、P量体が全く同じ確率で切断を受けるとすれば、結合の数 x の减小速度は

$$-dx/dt = kx \quad (1)$$

であり、したがって

$$x = x_0 e^{-kt} \quad (2)$$

ある結合が切断を受けた確率を β とすれば、

$$1 - \beta = x/x_0 = e^{-kt} \quad (3)$$

である。ただし x_0 は最初に存在した結合の総数である。いま分解を受ける前の分子の総数を N_0 、 t 時間分解後の分子の総数を N 、構造単位の総数を M とすれば t 時間後のP量体の頻度分布 n_P は、

$$n_P = (1 - \beta)^{P-1} \cdot n_{P,0} + 2\beta(1 - \beta)^{P-1} \sum_{P'=P+1}^{\infty} n_{P',0} + \beta^2(1 - \beta)^{P-1} \sum_{P'=P+2}^{\infty} (P' - P - 1) n_{P',0} \quad (4)$$

式(4)に $\sum n_{P,0} = N_0$ 、 $\sum P n_{P,0} = 1$ を入れれば、

$$n_P = (1 - \beta)^{P-1} n_{P,0} + 2\beta(1 - \beta)^{P-1} \left\{ \sum_{P'=1}^{\infty} n_{P',0} - n_{P,0} - \sum_{P'=1}^{P-1} (P' - P - 1) n_{P',0} \right\} + \beta^2(1 - \beta)^{P-1} \left\{ \sum_{P'=1}^{\infty} (P' - P - 1) n_{P',0} + n_{P,0} - \sum_{P'=1}^{P-1} (P' - P - 1) n_{P',0} \right\} = (1 - \beta)^{P+1} n_{P,0} + \beta(1 - \beta)^{P-1} \{ 2 - (P+1)\beta \} N_0 + \beta^2(1 - \beta)^{P-1} - \beta(1 - \beta)^{P-1} \{ 2 - (P+1)\beta \} \sum_{P'=1}^{P-1} n_{P',0} - \beta^2(1 - \beta)^{P-1} \sum_{P'=1}^{P-1} P' n_{P',0} \quad (5)$$

それゆえに t 時間分解後放出されるモノマー単位の頻度 n_1 は

$$n_1 = (1 - \beta)^2 n_{1,0} + 2\beta(1 - \beta) N_0 + \beta^2 \quad (6)$$

である。しかし $n_{1,0} \approx 0$ であるから

$$n_1 = 2\beta(1 - \beta) N_0 + \beta^2 \quad (7)$$

式(7)と式(3)より

$$n_1 = 2(1 - e^{-kt}) e^{-kt} N_0 + (1 - e^{-kt})^2 \quad (8)$$

今高分子 W_0 グラムが分解を受け W になったとすれば溶液中に放出される活性毒物の量は

$$\frac{W_0 - W}{M_0} = \frac{W_0}{M_0} n_1 \quad (9)$$

で表わされる。ただし M_0 は構造単位の分子量である。それゆえ

$$W_0 - W/W_0 = 2(1 - e^{-kt}) e^{-kt} N_0 + (1 - e^{-kt})^2 \quad (10)$$

しかるに $N_0 = 1/P$ であるからいま高分子害物駆除剤の重合度 P が十分に大きい場合には $N_0 \approx 0$ となり、式(10)の右辺の第1項は無視できるから、

$$W_0 - W/W_0 = (1 - e^{-kt})^2 \quad (11)$$

すなわち

$$t = \frac{1}{k} \log \frac{1}{1 - \sqrt{L}} \quad (12)$$

ただし

$$L = (W_0 - W)/W_0$$

Fig. 2. Relationship between reaction time and leaching rate

それゆえに加水分解時間 t と $\log \frac{1}{1-L}$ の関係をグラフにとれば直線関係が得られるはずである。そこでポリヒ酸ナトリウム塩を用いて上式が成り立つかどうか検討した結果ほぼ満足することがわかった。図-2 の直線の

こう配よりポリヒ酸ナトリウム塩の加水分解定数として約 $0.09(\text{min}^{-1})$ を得た。

付記 本研究を行なうにあたり、ご教示とご援助をいただいた関西ペイント元研究所長重名潔博士、甲南大学無機化学教室菅野竹雄助教授に深く謝意を表する。

文 献

- 1) 赤金華津男, 松浦和代: 色材, 45, 69 (1972)
- 2) 赤金華津男, G. G. Allan: 色材, 45, 480 (1972)
- 3) 赤金華津男, G. G. Allan: 色材, 45, 293 (1972)
- 4) 赤金華津男, 松浦和代, G. G. Allan: 色材, 45, 159 (1972)
- 5) K. Akagane: PhD thesis Univ. of Washington (1972)

色 材 協 会 誌 Vol. 46 No. 2 (予告)

報 文

表面処理シリカゲル付着基の固定並びに性状に関する赤外線吸収スペクトルと

示差熱・熱重量分析による検討……………東北大学 宇津木 弘

ポリ塩化ビニルの光劣化に及ぼす各種顔料の作用……………東洋製缶・東洋鋼板総合研究所 沖 慶 雄 他

テーマ資料 (色材の耐久性)

塗膜の耐久性について……………大日本塗料(株) 牧 島 博

顔料の耐久性について……………大日精化工業(株) 大 倉 研

耐候促進試験の現状について……………三菱重工業(株) 栄 幸 雄

一般資料

走査電子顕微鏡の色材への応用……………(株)島津製作所 若 林 忠 男

特 許 公 告

会 報