Antifouling Polymers for Controlling Sea Weeds(IV)

Katsuo AKAGANE* and G. G. ALLAN**

*Kansai Paint Co., Ltd.**

*University of Washington***

Abstract

The study of antifouling polymers was conducted to destroy and prevent sea weeds from growing over a long period of time.

Antifouling polymers were thus synthesized by adducting active toxicants of 2,4 dichlorophenoxy acetic acid, tributyltin oxide, and pentachlorophenol, to waste polymers, such as ligno-sulfonate, kraft lignin, bark fiber and crab shell and also chitin and alginic acid.

The obtained polymers exhibited better antifouling properties for sea weeds than the original mono toxicants.

It was also noted that the condition of very slow tidal movement in which the released toxicants were accumulated, took more time to attain hundred per-cent mortality than that of tidal movement which reduced the accumulation of toxicants.

This means that chronic intoxication of sea weeds is induced by exposure to a certain concentration of toxicants over a long period of time.

Thus, polymeric toxicants like antifouling polymers which sustained release could be superior to mono toxicants possessing high initial leaching rates which were responsible to environmental pollution.

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

** Univ. of Washington, College of Forest Resources and Dept.
of Chem. Engineering, Seattle, Washington, 98105, U.S.A.

長期防汚性の研究 (IV)

海藻類駆除のための防汚性高分子の利用

赤金華津男*・G. G. ALLAN**

要 旨

付着海藻類の駆除と新たな付着を長期にわたって防ぐために活性持続型高分子の研究を行なった。活性毒物を天然に存在する用途の少ない高分子へ化学的に結合させて防汚性高分子にした。すなわち、リグノスルホン酸塩、リグニン、樹皮繊維の製紙工場の出す廃物樹脂および繊維、カニ、エビ、貝類のカラ、およびそれらに含まれるキチン、海藻に含まれるアルギン酸などに 2,4-ジクロルフェノキシ酢酸の酸クロリド、トリブチルスズオキシド、およびペンタクロルフェノールとトリアジントリクロリドとのモノクロルアダクトを化学的に付加した。得られた防汚性高分子は単量体毒物よりも海藻類に対し長期間防汚性を示した。

さらに潮の流れのある場合とない場合における防汚性について検討した。その結果溶出された毒物が蓄積されるような状態、すなわち潮の流れの緩慢な所では潮流により毒物が蓄積されない状態よりも海藻類を死滅させるのに時間がかかった。すなわち毒物が継続的に徐々に蓄積される条件のもとでは海藻類は毒物に対して抵抗力を持つようになると推定される。それゆえ全体を通じてみた場合、初期溶出速度の大きい単体毒物よりも速度の小さい高分子毒物の方が有効であり、不必要な溶出による環境汚染も防止でき、かつ長期間防汚できることがわかった。

1. 緒 言

汚染の防止と廃物の利用に関する研究は最近特に盛んになってきている。そこで著者らは次の三つの問題点、すなわち：

a) 製紙工場の出す汚染物質の処理とその廃物の利用は最近特に大きな問題となっている。

b) またカニ、エビ、貝類の消費量は非常に多いが、特にワシントン州のようにカニの産地ではカン詰工場の出す膨大なカラの処理とその利用は大きな関心の的になっている。

c) さらに沿岸における海藻類の繁茂は海中構築物をいためたり、港の施設の機能を不能にさせたりする。こ

れら海藻類の駆除とさらにその利用も重要な問題である。

これら3点に関して検討した。a)において廃液中から天然高分子であるリグニンおよび樹皮繊維が採集される。b)においてカニ、エビ、貝類のカラとカラの中に含まれる高分子、キチンが得られる。そこでこれら天然高分子の従来から使用されている害物駆除剤を化学的に付加させることにより活性毒物の不必要な溶出を抑制し、一度に溶出することにより生じる環境汚染を防ぎ、同時に長期間にわたって害物を駆除することでc)の問題点である海藻類の駆除に利用する方法を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 高分子毒物の合成

2.2.1 2,4D との付加物

i) 2,4,ジクロルフェノキシ酢酸(以下 2,4D と略す)を 100g (0.45 mol) チオニルクロリド (250 ml) 中で

昭和 47.10.28 受理

* 関西ペイント(株)

大阪市東区伏見町 5-27

** Univ. of Washington, College of Forest Resources and Dept. of Chem. Engineering, Seattle, Washington, 98105, U. S. A.

15 時間還流加熱することにより 2,4 ジクロルフェノキシ酢酸の塩化物にした。この反応の触媒として DMF を数滴添加した。過剰量のチオニルクロリドは減圧加熱で除去して、得られた残さをエーテル中で再結晶することにより塩化物 97g を得た。mp 126~131°C

ii) 粉状のキチン (10g) を 50% 水酸化ナトリウム水溶液 (100ml) 中でよく膨潤させてからガラスフィルターでろ過した。膨潤したキチンを 2,4D の塩化物 (10g) のアセトン溶液 (100ml) 中に入れ 1 昼夜還流加熱した。溶剤を除去して得られたポリマーを氷水で洗浄後、デシケーター中の五酸化リン上で乾燥させて約 11g のキチン-2,4D アダクトを得た。

iii) 粉状のカニのカラ (50g) をピリジン (250ml) 中に分散させ、2,4D の酸塩化物 (15g) を加えて 1 昼夜還流加熱した。以下 ii) と同様に処理してカニのカラ中に含まれるキチンと 2,4D のアダクトを得た。

iv) 樹皮繊維 (Bark fiber), クラフトリグニン, リグノスルホン酸塩と 2,4D のアダクトは、試料 10g をピリジン (100ml) 中に分散させ 2,4D の酸塩化物 (10g) を加えて 1 昼夜還流加熱し、以下 ii) と同様の処理によりそれぞれ 2,4D とのアダクトを得た。以上の 2,4D との付加物中の活性毒物量とその防汚性を表-2 にまとめた。

2.2.2 トリブチルスズオキシドとのアダクトの合成

各試料 (リグノスルホン酸塩, クラフトリグニン, アルギン酸, 樹皮繊維, カニのカラ, プロテイン, キチン) の 50g を 150ml のトリブチルスズオキシド中に分散させ 15 時間還流加熱した。過剰のトリブチルスズオキシドを減圧加熱で除去することにより各ポリマーとアダクトを得た。

2.2.3 ペンタクロルフェノールと 2,4,6-トリクロルトリアジンのアダクト (I) の合成

ペンタクロルフェノール (50g, 0.19mol) と水酸化ナトリウム (7.2g, 0.18mol) を水 100ml 中に溶解させたのち、碎いてから温浴上で蒸発乾固した。それを粉状に碎いてから 2,4,6-トリアジントリクロリド (18.5g, 0.10mol) のアセトン溶液 (200ml) 中に分散して 50°C で反応させた。減圧乾燥により溶剤を除去して得られた沈殿物をアセトンでよく洗浄して未反応のトリアジントリクロリドを除去した。さらに氷水 (100ml) で洗浄後、再びアセトンで洗浄し、デシケーター中の五酸化リン上で乾燥した。その収量は 56g であった。

塩素分析 Cl: 60.23%,

$C_{15}N_3O_2Cl_{11}$ としての計算値 Cl: 60.59%

2.2.4 (I) と各試料 (リグノスルホン酸塩, クラフ

Table 1. Composition of Base Paint

Component	Weight (%)	
	A	B
Chlorinated rubber	5	5
Rosin	25-x*	25
Ferric oxide	18	18
Talc	10	10
Xylene	40	40
Toxicant	2+x	2
Total	100	100

* The amounts of toxicants grafted to polymer side chains changed case by case.

Therefore, in order to maintain the same content of active toxicant and nonvolatile, the adjustment was carried out by reducing the amount of rosin. Thus, base paint (A) was used for antifouling polymers and (B) was applied to mono toxicants.

トリグニン, プロテイン) とのアダクト

40% リグノスルホン酸塩水溶液 (100ml), 20% クラフトリグニン (100ml) に炭酸ソーダ (3g) を加え、よくかきまぜてから (I) のアセトン (100ml) 中に分散した 15g を加えて 60°C で 2 時間反応した。同様にゼラチン水溶液 (20g/200ml) に対して 20g の (I) を加えて反応させた。

2.3 試料の調整と試験方法

合成した各試料は表-1 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 ($\phi=3$ mm) を除去して得られた試料をスリガラス (10×5×0.5cm) にハケ塗り (塗布量: 4g/100cm²/1coat) した。2 日間室温で乾燥後図-1 の槽中に 15 日間浸した。次に各試板をそれぞれ人工海水を (3l) 入れたビーカーに浸し、海より採集してきた海藻 (アオサ類) を付着 (平均面積 150cm² にわたる) した石を各ビーカーに 1 つずつ入れた。付着した海藻類の死滅するにいたるまでの日数で防汚性を評価した。なお一つの試料に対して 2 種類のテストを行なった。すなわち一つは

Fig. 1. Test panels were allowed to stand for 15 days in this apparatus

その海水を全然取りかえずに放置した場合、他は4日ごとに海水を新たにに取りかえた場合である。前者は潮の流れのほとんどない海域での防汚性のテストで、後者は潮の流れのある所、それゆえ常に新しい海水にかわっていく海域での防汚性を仮定したテストである。

3. 結果と考察

製紙工場の廃液中から得られるリグノスルホン酸とクラフトリグニンの違いはリグニン分子中にスルホン酸基があるかないかである。いずれのリグニンも基本構造は下図のようなフェニルプロパン単位が複雑に重合したものである。

それゆえにフェノール性水酸基に害物駆除剤を付加することができる。樹皮繊維は短いセルロース繊維とリグニンやその他複雑なポリフェノール性物質とからなっているのでセルロースのもつ水酸基とフェノール性水酸基の両方に毒物を付加することができる。

アルギン酸は海藻中に30%ぐらい含まれている多糖類の一種で下図の構造を持つ。

分子中にカルボン酸基を有しているの毒物をこれに付加させることもできるし、またセルロース同様にアルコール性水酸基にも付加させることができる。

キチン (chitin) はカニ、エビ、カイ等のカラヤイカの軟骨に20~30%ぐらい含まれているポリアミンであるが、アミノ基はアセチル化されている。

非常に難溶性の高分子であるためその用途の研究が遅れている。

Chitin

Chitosan

ただし、アセチル基を加水分解して得られるキトサン (chitosan) は酸性水溶液に溶解する。最近著者らはこの難溶性のキチンを直接溶解させる有機溶剤の開発研究を行なったが、かなり良好な結果が得られたのでこの点に関し別の機会に詳細を報告したい。毒物はキチンの水酸基またはアミノ基に付加することができる。カニ、エビ、カイ等のカラは多量の炭酸カルシウム分と20~30%ぐらいのキチンと少量のプロテイン、および有機顔料を含んでいる。それゆえ毒物はキチンとプロテイン上の遊離の基に付加する。

本報で使用した害物駆除剤は下記の2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (I)、トリブチルスズオキシド (II) とペンタクロロフェノール (III) である。

(I)

(II)

(III)

これら毒物の付加に使用した反応式を次にまとめた。

このようにして得られた高分子毒物は表-1 の配合に従って試験塗料に使用した。ガラス板に塗装した試験板を図-1 のようにして 15 日間浸した。これは塗膜中にある毒物の溶出を促進し、長期防汚性能を比較的単期間に得るために行なった。この前処理により単量体毒物のように初期溶出速度のきわめて速いものは前報²⁾において認めたごとく防汚性が急激に低下することが予測できる。

次に海より採集してきた海藻の付着した石をそれぞれの試験板に対して 1 つずつ入れ、海藻が枯れるまでの日数で防汚性を評価した。さらに 1 つの試料に対して 2 種類の試験を行なった。1 つは潮の流れのある所を仮定して試験板を入れた海水を 4 日ごとにとりかえた。他は潮の流れのほとんどない海域（たとえば、港などの比較的潮の流れのない状態）を仮定して海水はかえずにそのままに

した。それゆえ溶出した毒物は時間を経るにしたがって蓄積される。

ブランクテストとして海水をかえた場合、かえない場合による海藻の状態を調べたがいずれも異状は認められなかった。この試験結果は表-2 に示したとおりであるが、高分子に付加した方がしない場合よりも効果があることがわかった。単分子毒物の場合には初期溶出速度が速いためにその活性が急激に低下する。一方高分子化した場合には毒物の溶出機構^{2,3)} から考え、高分子の側鎖に付加した毒物がまず加水分解により切れ活性毒物となり塗膜より溶出していくわけであるから、毒物は長期にわたって徐々に溶出されていく。

表-2 の実験結果で興味あることは、流れを仮定して 4 日ごとに海水を新しく入れかえた場合の方が早く海藻

Table 2. Antifouling Properties

No.	Active toxicants	Base polymer	Content of toxicants (%)	Exposure days to 100% mortality	
				Accumulative (days)	Constant (days)
1	2-4 Dichlorophenoxy acetic acid	Lignin sulfonate	28	24	21
2		Kraft lignin	32	20	18
3		Bark fiber	14	25	22
4		Crab shell	10	28	24
5		Protein	37	22	19
6		Chitin	26	25	21
7	Tributyltin-oxide	Lignin sulfonate	32	10	10
8		Kraft lignin	38	8	8
9		Alginic acid	35	8	8
10		Bark fiber	20	13	12
11		Crab shell	12	16	15
12		Protein	42	15	13
13		Chitin	36	13	12
14	Penta-chloro-phenol	Lignin Sulfonate	20	19	17
15		Kraft lignin	24	20	17
16		Protein	27	22	19
17	2,4D Tributyltin oxide Pentachloro-phenol	—	—	29	26
18		—	—	19	17
19		—	—	27	23

注) 2,4D Tributyltin oxide and pentachlorophenol were adducted to the base polymer according to the reaction formula 1, 2 and 3 respectively.

は死滅するのに反し、潮の流れのない状態を仮定して海水をかえなかった場合には溶出毒物は時間とともに蓄積されていくにもかかわらず海藻は長くいきのびた。

このことは海藻が長期間にわたってたえまなく毒物の作用を受けていると毒物に対して抵抗力ができるためと推定される。このような現象は生物一般に認められることであるが、海藻類がこのような性質を持つということは実際に海藻を駆除するにあたって注意すべきことと考える。すなわち潮の流れの比較的かんまんな所に繁茂している海藻類を駆除するにあたって、海域の毒物による汚染のない程度の低濃度の毒物を散布した場合、海藻類が前述のような性質をもつために死滅に至るまで時間がか

かる。短期間に死滅させるに十分な量を散布すれば周囲の環境汚染を引き起こす。

このような場合には同じ毒物量を高分子毒物にして使用すれば少なくとも毒物による環境汚染は防ぐことができる。さらに高分子毒物は長期にわたって活性を持続するので海藻駆除と長期防汚性の点から非常に有効な手段と考える。

文 献

- 1) 赤金, G. G. Allan : 色材, 45, 481 (1972)
- 2) 赤金, 松浦 : 色材, 45, 69 (1972)
- 3) 赤金, G. G. Allan : 色材投稿中

色 材 協 会 誌 Vol. 46 No. 7 (予告)

報 文

漆塗膜に関する研究 (第3報)

漆塗膜の硬化及び劣化過程の赤外吸収スペクトル変化及び漆工品保存

に関する考察…………… 東京国立文化財研 見 城 敏 子

金属アルコキシドの加水分解による $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系粉体の表面性質

…………… 東京理科大 村 山 宏 義 他

塗膜のふくれに対する温度勾配の効果…………… 日本ペイント(株) 川 井 均 他

実 験 ノ ー ト

ニボキシ樹脂粉体塗料の誘電率測定…………… (財)自転車産業振興協会 島 村 早 苗

テ ー マ 資 料 (被塗物と色材との相互作用)

色材とシソーラス…………… 東京理科大 小 石 真 純

Chemical Abstracts とその塗料インキ部門について…………… 日本油脂(株) 太 田 恵 三

塗装領域における特許情報について…………… 大日本塗料(株) 西 田 滋

特 許 公 告

文 献 抄 録