

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510101

研究課題名（和文） 超臨界二酸化炭素を用いた高性能シロアリ防除剤の開発

研究課題名（英文） Development of high-performance termite control agent using supercritical carbon dioxide

研究代表者

堤 主計（CHIKARA TSUTSUMI）

新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：00300640

研究成果の概要（和文）：

超臨界二酸化炭素によるヒバ油の含浸実験では、何れの共重合体も L-LA 含量が 75%前後で含浸量が最大になることが分かった。圧力の影響において、全共重合体の含浸量は圧力 14 MPa で最大値を示した。含浸実験の温度を変えたところ、温度上昇に伴い含浸量は増加した。ヒバ油含浸の共重合体の機械的強度を測定したところ、ポリ乳酸の応力と弾性率は、ヒバ油を含浸させることにより低下した。また、機械的強度は重合体によって傾向が異なることが分かった。共重合体の加水分解試験において、共重合体の分解にともなう残存含油率は共重合体の分解速度に比例しており、分解の最も早い共重合体は残存含油率の減少が早かった。

研究成果の概要（英文）：

Preparation of the controlled-release materials was carried out using essential oil from *Thujopsis dolabrata* var. *hondae* and synthetic L-LA (L-lactide) random copolymers as a base material using scCO₂. The contents of oil into poly(L-LA) random copolymers at 75% of L-LA were the highest. The pressure of essential oil impregnated into poly(L-LA) random copolymers was the highest at 14 MPa. In the influence of temperature on impregnation, the amount of essential oil increased with increasing temperature. The mechanical properties (tensile strength, elongation and elastic modulus) of the copolymers impregnated with essential oil were evaluated. The tensile strength and the elastic modulus of poly(L-LA) fell by impregnation of the oil. It turned out that mechanical properties differ in a tendency by polymer. In the degradation test, the residual oil by degradation of copolymer was proportional to degradation rate, and the earliest copolymer of degradation had an early reduction of residual oil.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成22年度	1,200,000	360,000	1,560,000
平成23年度	1,500,000	450,000	1,950,000
平成24年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：循環再生材料設計、環境適応型ポリマー、徐放剤、忌避剤、超臨界二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

現在シロアリは全世界で 2,891 種が記録されており、そのうち建物に被害を与える「建築物加害種」とされているのは 83 種といわれている。日本に分布するシロアリは 22 種のみで、このうち 6 種が建築物に被害を与えてきた。なかでも、日本で甚大な被害を与えているシロアリは、ほとんどが“イエシロアリ”と“ヤマトシロアリ”の 2 種類で、防除の対象とされている。

現在のシロアリ駆除方法は、合成薬剤または天然由来薬剤の建築材への直接散布、建築物周辺に餌となる薬剤の土壌への埋設に大別される。しかしながら、合成薬剤の使用は、住居者や施工者への健康におよぼす影響が懸念されており、他に天然由来薬剤では揮散速度が速く（速いたため使用期間が短い）、そして、薬剤の埋設法は、被害進行箇所からの誘引が困難、周辺用地の問題、新築に限定、工費などといった問題があった。

2. 研究の目的

上記のような問題を解決するために、本研究は人間や環境に対して安全な天然由来薬剤のヒバ油を効率的に揮散させる「シロアリ防除剤」の開発を目的とする。

ヒバ油をはじめ天然由来薬剤には、揮発性の高いものが多く、このような薬効の高い成分を無駄なく有効に活用するには、その成分の揮発（蒸発）を制御する必要がある。揮発を制御するために、基盤材として生分解性ポリマーを利用することとし、加水分解性を有し、価格等において実用性の高いポリ乳酸共重合体を使用した。これらポリマーに薬剤を取り込ませるには、一般的な溶融混練法があるが、高温での処理のため揮散の問題などがあるため利用することはできない。そこで、研究代表者が開発した超臨界二酸化炭素（scCO₂）による徐放剤の作製技術を活用し、新規「シロアリ防除剤」の検討を行う。

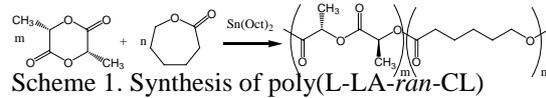
本研究では、scCO₂ の条件（圧力、温度）や基盤材の物性測定により、薬剤の含浸性を評価する。さらに、機械的強度や徐放性を評価し、実用化に関わるデータを取得する。

3. 研究の方法

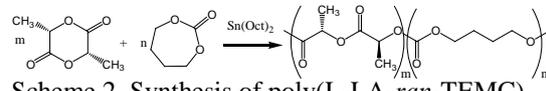
(1) ポリ乳酸ランダム共重合体の合成

PLLArCL は L-LA と CL を所定の仕込比で Sn(oct)₂ を触媒として、モノマー/触媒比は 3000 mol/mol で開環重合により共重合体を合成した。TEMC や DXO との共重合においても同様の方法により合成した。(Scheme 1-3) 合成した共重合体の分子量 (M_n)・分子量分布 (M_w/M_n)、組成比、融点 (T_m)・融解熱 (ΔH_m)・ガラス転移点 (T_g) は、それぞれ GPC (Gel Permeation Chromatography) 装置 ((株) 日立ハイテクノロジーズ、GPC シス

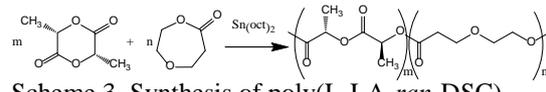
テム)、¹H NMR 分光計 (日本電子 (株)、JNM-ECP 400)、DSC (Differential Scanning Calorimeter: 示差走査熱量計) ((株) リガク、Thermo Plus 2/DSC8230) により求めた。



Scheme 1. Synthesis of poly(L-LA-ran-CL)



Scheme 2. Synthesis of poly(L-LA-ran-TEMC)



Scheme 3. Synthesis of poly(L-LA-ran-DSC)

(2) 共重合体へのヒバ油の含浸実験

scCO₂ における、各種ポリ乳酸共重合体へのヒバ油の含浸量を比較検討するために、圧力を 10~20 MPa の範囲で実験を行った。その他の条件は、温度を 40°C、時間は 3 時間とした。共重合体へのヒバ油の含浸は、ステンレス製耐圧容器 (0.5 L 溶) にソルベントキャスト法により作製したフィルム (厚さ約 100 μm) とヒバ油を量り入れ、scCO₂ 雰囲気下で攪拌 (100 rpm) しながら行った。含浸実験は超臨界二酸化炭素反応装置 (MMJ-500 特型、オーエムラボテック (株)) により行った。含浸量は ¹H NMR 分光計により決定した。

温度の影響を調べる実験では、温度は 40、60、80、100°C とし、圧力 14 MPa、3 時間で同様の含浸実験を行った。

(3) ヒバ油含浸共重合体の機械的強度の評価

共重合体にヒバ油を含浸させたサンプルの機械的強度を測定し、含浸前と比較検討した。引張試験は、引張試験機 ((株) 今田製作所、SDT-52NA-5LLT) により応力 (最大点)、伸度 (破断点)、弾性率を測定した。試験では、以下のサンプルを用いた。(PLLA: 10.8% 含浸、PLLArCL (92/8): 10.5%、PLLArTEMC (88/12): 10.6%、PLLArDXO (92/8): 10.7%)

(4) ヒバ油含浸共重合体中のヒバ油放出性

共重合体に含浸させたヒバ油の放出性を評価するために、飽和塩化カルシウム溶液における分解試験を行い、分解に伴い共重合体中に残存するヒバ油量と放出されるガス量を測定した。残存ヒバ油量は ¹H NMR 分光計、放出ガス量は VOC 分析計により求めた。

4. 研究成果

(1) ポリ乳酸ランダム共重合体の合成

L-LA と CL、TEMC、DXO とのランダム共重合体の合成は、L-LA と他の環状化合物との仕込比を 90/10、80/20、70/30 で行った。ただし、TEMC との共重合では融点や融解熱 (結

晶性)が低くなりやすく、フィルムにすることが困難であるため、仕込比 70/30 では重合を行わなかった。これら共重合の結果を表 1 に示す。収率の結果は、表に記載していないが、全共重合体において、80%以上の高収率で合成することができた。合成した共重合体の熱的特性を表 2 に示す。PLLArTEMC は他の 2 つの共重合体よりも T_m が低く、さらに、結晶性の低いポリマーであった。これら共重合体を含浸実験に用いた。

表 1. 共重合体の合成結果

Copolymer	$M_n/10^4$	M_w/M_n	Comp.
L-LA/CL	7.1	1.71	91/9
	6.8	1.89	83/17
	5.0	1.75	72/28
L-LA/TEMC	7.6	1.74	88/12
	6.2	1.51	76/24
L-LA/DXO	5.1	1.64	90/10
	5.4	1.52	82/18
	6.9	1.64	73/27

Comp.: Composition (組成比)

表 2. 共重合体の熱的特性

Comp.	T_m (°C)	$-\Delta H_m$ (J/g)	T_g (°C)
91/9(CL)	152.7	24.9	48.3
83/17(CL)	145.8	23.4	38.7
72/28(CL)	138.9	19.6	25.5
88/12(TEMC)	129.0	14.6	51.1
76/24(TEMC)	107.4	8.2	28.4
90/10(DXO)	154.9	36.7	50.3
82/18(DXO)	142.6	18.2	37.1
73/27(DXO)	126.6	6.1	26.9

Comp.: Composition (組成比)

(2) 共重合体へのヒバ油の含浸実験

① 圧力が含浸量に及ぼす影響

PLLArCL へのヒバ油の含浸実験の結果を図 1 に示す。ポリ乳酸の 10 MPa でのヒバ油の含浸量は 4.4%であったが、圧力の増加に伴い含浸量は急激に増加し、14 MPa で含浸量は最大の 7.4%であった。17 MPa 以上では含浸量はあまり変化がみられなかった。これまでの実験において、ポリ乳酸に CL を共重合さ

せることにより、CL 含量の増加にともない含浸量は増加することは分かっており、今回の実験においても同様の結果がみられた。また、ポリ乳酸同様に、PLLArCL の含浸量は 14 MPa で最大であった。20 MPa における含浸量は、共重合体の組成比による違いはあまりみられず、これまでの含浸実験では、20 MPa のみであったが、圧力を変えることにより含浸量が大きく変化することが分かった。

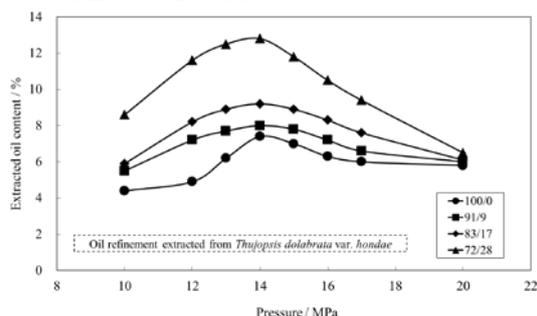


図 1. PLLArCL のヒバ油含浸実験における圧力の影響 (40°C、3 時間)

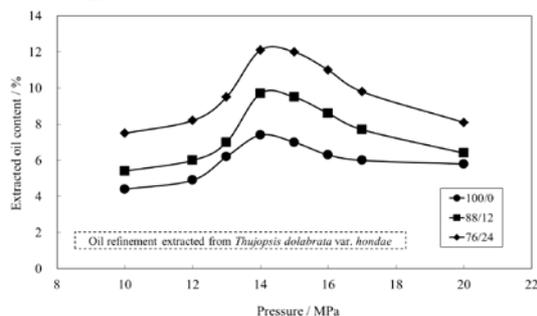


図 2. PLLArTEMC のヒバ油含浸実験における圧力の影響 (40°C、3 時間)

次に、PLLArTEMC への含浸実験における、圧力の影響について検討した。この実験結果を図 2 に示す。PLLArCL と同様に、TEMC 含量の増加に伴い含浸量は増加した。しかし、ほぼ同じ組成比で比較した場合、PLLArTEMC の含浸量は PLLArCL よりも同じ圧力でやや高かった。PLLArTEMC (76/24) を用いた含浸実験では、10~20 MPa の圧力範囲において、88/12 の共重合体よりも含浸量は高く、14 MPa で含浸量は最大の 12.1%であったが、圧力に関係なく、40°C、3 時間でわずかに融解した。これは、PLLArTEMC の T_m や ΔH_m が PLLArCL よりも低いことが原因であると考えられる。以前の研究においても、 T_m や ΔH_m が形状の維持や含浸に影響していることを述べている。

PLLArCL や PLLArTEMC とは結合様式の異なるエーテル基を有する DXO との共重合体 (PLLArDXO) を合成し、これら共重合体へのヒバ油の含浸実験を行った (図 3)。PLLArDXO の含浸実験では、組成比 90/10 の共重合体の含浸量は、全圧力領域において、ポリ乳酸の値よりも低かった。この共重合体

も 14 MPa で最大値 (6.7%) を示したが、用いた共重合体の中では、最も低い値であった。14 MPa 以上の圧力では、含浸量の低下はあまりみられず、ポリ乳酸の値とほぼ同じであった。他の組成比の PLLArDXO も同様に含浸曲線は同じ形状となっており、組成比 73/27 の共重合体の含浸量は、14 MPa で最大値 9.1% を示した。PLLArDXO の含浸曲線は、ポリ乳酸や PLLArTEMC の曲線と似ており、14 MPa 前後で含浸量の変化は大きかった。

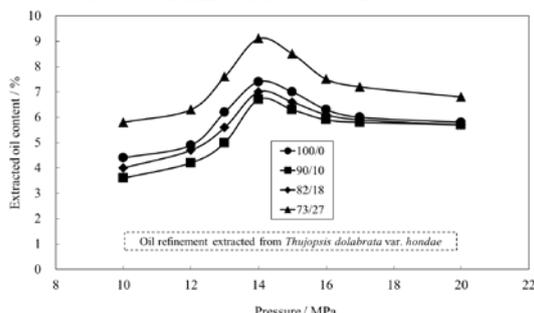


図 3. PLLArDXO のヒバ油含浸実験における圧力の影響 (40°C、3 時間)

②温度が含浸量に及ぼす影響

PLLArCL へのヒバ油の含浸実験における温度の影響を図 4 に示す。ポリ乳酸への含浸量は 40°C で 7.4% であったが、温度の上昇に伴い含浸量も増加し、100°C で約 2 倍の 14.2% にまで増加した。組成比 88/12 の共重合体は、80°C までは温度と含浸量は比例関係であったが、100°C で含浸量は急激に増加し、36.0% に達した。組成比 72/28 の共重合体は、他の共重合体と異なり、40~100°C の範囲において、温度と含浸量は比例関係であり、100°C で最大値 40.2% を示した。しかしながら、組成比 83/17 と 72/28 の共重合体は、100°C で融解がみられた。温度を上昇させることにより含浸量を増加できることが分かった。

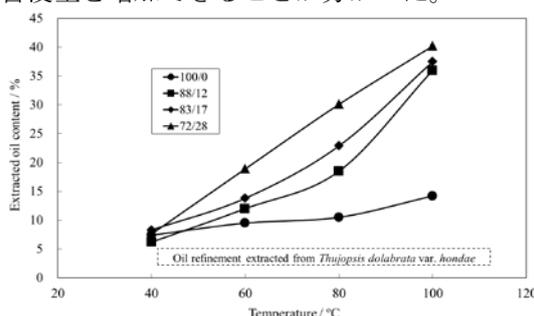


図 4. PLLArCL へのヒバ油含浸実験における温度の影響 (14 MPa、3 時間)

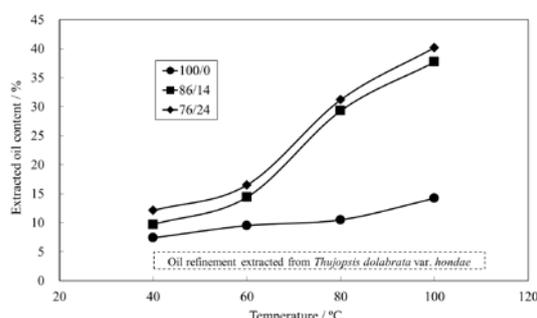


図 5. PLLArTEMC へのヒバ油含浸実験における温度の影響 (14 MPa、3 時間)

PLLArTEMC について、同様に温度の影響を検討した。その結果を図 5 に示す。組成比 86/14 の共重合体は、40°C で 9.7% の含浸量となっており、温度上昇に伴い含浸量は増加し、100°C で 37.7% の高含浸量であったが、融解がみられた。組成比 76/24 の共重合体は、86/14 と同じような含浸曲線を示したが、40°C から 100°C の全温度範囲で融解した。PLLArTEMC は 80°C で急激に含浸量が増加しており、PLLArCL よりも低温側で含浸量の急激な増加がみられた。これは、PLLArTEMC が PLLArCL よりも同じ組成比において T_m や ΔH_m が低いことが原因であると考えられる。

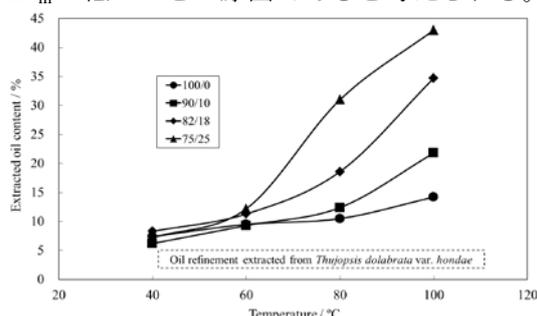


図 6. PLLArDXO へのヒバ油含浸実験における温度の影響 (14 MPa、3 時間)

PLLArDXO について、同様の実験を行い、温度の影響についてまとめた (図 6)。組成比 90/10 の共重合体は、温度範囲 40°C から 80°C において、ポリ乳酸とほとんど同じ含浸量であったが、100°C で含浸量 (21.8%) は大幅に増加した。組成比 82/18 の共重合体の含浸量は、100°C (融解) で 34.7% となっており、急激な増加がみられた。組成比 90/10 と 82/18 の PLLArDXO の含浸曲線は、PLLArCL (88/12、83/17) と同じ傾向であった。これは、両共重合体の T_m や T_g が同じ組成比で近い値であったために同じように推移したと考えられる。同じ組成比で比較した場合、PLLArCL の含浸量は PLLArDXO の値より高い値を示した。PLLArDXO (90/10) の ΔH_m (36.7 J/g) は、PLLArCL (88/12) の値 (28.6 J/g) よりも高く、PLLArDXO の結晶性が高いことを示している。従って、含浸量における温度の影響は、

ポリマーの T_m や T_g に依存し、 ΔH_m はポリマーの含浸量に影響を及ぼしていると考えられる。PLLArDX (75/25) の含浸曲線は、PLLArTEMC の線形と類似しており、80°C 以上で融解した。この共重合体の T_m (119.3°C) や T_g (25.4°C) は、PLLArTEMC (76/24) の値 (T_m : 107.4°C、 T_g : 28.4°C) と似ていることから、上記でも述べたように、含浸量は T_m や T_g に依存していることが考えられる。

(3) ヒバ油含浸共重合体の機械的強度の評価
引張試験に用いたヒバ油含浸共重合体は以下のサンプルを用いた。(PLLA: 10.8% ヒバ油含浸、PLLArCL (92/8): 10.5%、PLLArTEMC (88/12): 10.6%、PLLArDXO (92/8): 10.7%)

ヒバ油を含有していない PLLA の応力は、57.7 MPa であったが、ヒバ油含浸サンプルは 46.6 MPa に低下した。PLLArCL (92/8) の応力は、ヒバ油含浸によりわずかに低下した。一方、PLLArTEMC (88/12) や PLLArDXO (92/8) は、8.4 と 20.9 MPa から 31.5 と 50.9 MPa にまでそれぞれ大幅に増加した。これは、ヒバ油に含まれるテルペンやヒノキチオールなどの低分子化合物が、TEMC あるいは DXO セグメントどうしを絡み合いやすくしたために、含浸させた共重合体の応力を増加させたのではないかと考えられる。

次に、ヒバ油含浸共重合体の伸度について、比較検討した。PLLA は、硬くてもろいため伸度は小さいポリマーとして知られており、本実験においても、含浸前の伸度は、10.4% であった。ところが、ヒバ油を含浸させたところ、伸度は 47.9% にまで増加し、含浸による可塑化が起こったと考えられる。ポリ乳酸共重合体は、PLLA と異なり、伸度はヒバ油含浸により低下した。特に、PLLArTEMC (88/12) の伸度の低下は著しく、307.4% から 16.7% にまで大きく減少した。この共重合体は用いた共重合体の中でも ΔH_m が低く、結晶性の低いポリマーであることから、他の共重合体と比べて伸度は高くなるが、伸度の低下は、ヒバ油含浸あるいは $scCO_2$ 処理による影響が起因していると考えられる。

弾性率においては、PLLA は加工前で 1234.0 MPa と非常に高い値となっており、変形しにくく硬いポリマーであることを示している。ヒバ油含浸により、弾性率は 972.6 MPa まで減少し、可塑化が起こったと考えられる。PLLArCL (92/8) の弾性率は、PLLA の半分以下の 553.8 MPa であり、PLLA よりも柔軟性のあるポリマーであった。ところが、ヒバ油を含浸させることにより、この共重合体の弾性率は、631.7 MPa まで増加し、やや硬くなった。これは、伸度に反する結果となっており、硬くなったことが分かる。また、PLLArTEMC (88/12) や PLLArDXO (92/8) の弾性率も PLLArCL (92/8) と同様の結果となって

おり、含浸によりそれぞれ 2.6 倍と 2.0 倍に増加した。これら共重合体は、含浸により伸度の低下と弾性率の増加がみられ、硬いポリマーになったことを示している。この原因は、ヒバ油含浸あるいは $scCO_2$ 処理による影響が起因していると考えられる。

(4) ヒバ油含浸共重合体中のヒバ油放出性

飽和塩化カルシウム溶液における分解試験に用いた共重合体は、ヒバ油を含浸させた 3 種類のポリ乳酸共重合体 (PLLArCL (82/18): 13.8% 含浸、PLLArTEMC (89/11): 14.4% 含浸、PLLArDXO (82/18): 11.3% 含浸) を用いた。分解試験において、共重合体の分解にともなうフィルム中のヒバ油残存含油率と放出ガス量を測定し、ヒバ油放出性を評価した。分解試験における振とうの有無に関わらず、PLLArDXO が最も早く分解され、分解途中から PLLArCL は急激に分解が進行することが分かった。ヒバ油残存含油率は、共重合体の分解速度に比例しており、分解の最も早い PLLArDXO は、残存含油率の減少が早かった。また、ヒバ油残存含油率と熱的特性の結果から、含浸性を評価することができた。さらに、VOC 分析計によるガス放出性の結果から、ヒバ油のフィルムへの含浸性を判断することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① C. Tsutsumi, N. Fukukawa, J. Sakafuji, K. Oro, K. Hata, Y. Nakayama, T. Shiono, Impregnation of poly(L-lactide-*cyclohexane* cyclic carbonate) copolymers with useful compounds using supercritical carbon dioxide, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, Issue 3, p.1431-1441, (2011)
- ② C. Tsutsumi, T. Hara, N. Fukukawa, K. Oro, K. Hata, Y. Nakayama, T. Shiono, Incorporation of L-lactide random copolymers with Japanese cypress oil (α -pinene) using supercritical carbon dioxide, *Green Chemistry*, Vol. 14, No. 4, p.1211-1219, (2012)
- ③ 堤主計、生分解性プラスチックを用いた環境適応型徐放剤、コンバーテック、No. 472、p.113-116、(2012.7)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 堤主計、福川直久、酒藤潤、尾路一幸、畑和明、中山祐正、塩野毅、超臨界二酸化炭素による L-ラクチド/環状カーボネートランダム共重合体への有用化合物の

- 含浸に関する研究、第 59 回高分子討論会、北海道大学、2010 年 9 月 15 日
- ② 堤主計、環境にやさしい高性能徐放剤、平成 22 年度高専一技科大新技術説明会、科学技術振興機構 JST ホール、2011 年 1 月 17 日
- ③ 堤主計、原光志、上野結華、中山祐正、塩野毅、超臨界二酸化炭素流体下でのポリ乳酸共重合体への有用化合物の含浸に影響する諸因子の検討、第 60 回高分子討論会、岡山大学、2011 年 9 月 28 日
- ④ 堤主計、桑岡奈央、津々木亜美、原光志、中山祐正、塩野毅、精油含浸によるポリ乳酸共重合体の機械的特性への影響、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 19 日
- ⑤ 堤主計、生分解性プラスチックを用いた環境適応型徐放剤、グリーン・イノベーション EXPO2012、東京国際展示場西展示棟、2012 年 11 月 14 日－16 日

〔図書〕（計 0 件）

なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：徐放剤

発明者：堤主計

権利者：（独）国立高等専門学校機構

種類：特許

番号：特開 2013-35779 号

出願年月日：平成 23 年 8 月 8 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等 特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堤 主計 (CHIKARA TSUTSUMI)

新居浜工業高等専門学校・生物応用化学

科・准教授

研究者番号：00300640

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし