

長期持続タイプ高機能徐放性忌避剤の開発

— 超臨界二酸化炭素を用いた天然由来精油のポリ乳酸共重合体への含浸技術の確立 —

生物応用化学科・堤 主 計

我々の生活環境において、食品における食中毒菌被害、建造物内の壁や家具そして展示品に繁殖するカビ被害、農業での害虫・鳥獣類被害は社会的に大きな問題となっている。そのうち、害虫・鳥獣類被害は気候変動や土地の荒廃などが誘因となり年々甚大な傾向にあり、農産物の生産性や品質に影響を及ぼしている。このような問題の解決の1つとして、優れた忌避剤開発が注目されている。当研究室では、従来のカビや害虫・鳥獣類対策に代わる技術として、生分解性ポリマーに抗菌・忌避能を有する天然由来精油（以下、精油）を超臨界二酸化炭素（scCO₂）処理により含浸させた徐放剤に関する研究に取り組んでいる。最新の研究成果として、scCO₂を媒体としてポリ乳酸共重合体へ害虫に対して忌避効果の高い精油を高濃度で含浸させ、さらに長期間（例えば3ヶ月以上）安定してガス状の精油を放出させ続けることのできる『高機能徐放性忌避剤』の作製に成功している。

従来のポリ乳酸共重合体では、精油を高濃度で含浸させるためには80℃以上のscCO₂処理が必要であり、含浸時に共重合体のフィルム表面が融解してしまう問題があった。そこで、生分解性ポリマーの中では熱的特性の優れているポリ乳酸の原料であるL-ラクチド（L-LA）とラクトン類のδ-バレロラクトン（VL）とのランダム共重合体（PLLA_rVL）を新たに合成し、精油の含浸実験を進めた。その結果、高L-LA含量の共重合体では120℃の高温でのscCO₂処理でも融解することなく、精油を20%以上の高濃度で含浸させることが可能になった。

精油を含浸させた共重合体からのガス放出（徐放）特性評価ため、加水分解を行いながらガス放出量を測定した。図1に示すように、含浸量の最も低いPLLA_rVL（組成比91/9）は共重合体の分解が早いにもかかわらずガス放出量は分解期間中最も低く推移した。逆に含浸量が高いPLLA_rVL（71/29）は分解が遅いためガス放出量は91/9よりも若干多い程度であったが、ガス放出量は分解期間中で連続的に増加した。これら結果は、結晶性の高いポリマーへの含浸量は少ないため分解が早くても多量のガス放出量は見込めないが、融点や結晶性を低下させることで含浸量を増やすことができ、さらに分解が遅いため長期間ガス放出が可能になったと考えられる。

scCO₂処理（圧力条件14 MPa）による共重合体の構造変化を調べるため、ヘーズ計とX線回折装置によりヘーズと結晶化度を求め、その関係を図2にまとめた。ヘーズや結晶化度は共重合体中のポリマー分子鎖の状態を調べる指標になる。処理温度は60、80、100、120℃で、共重合体の組成比は図中左から91/9、83/17、73/27となる。ヘーズはポリマーの曇り度合を表す指標であり、白濁した透明材料ほどヘーズは増加する。ポリマーは結晶化度が増加すると白濁する傾向がある。91/9は処理温度80℃以上ではヘーズと結晶化度の関係は正の比例関係となった。83/17と73/27ではそのような関係を確認できなかったが、それぞれの組成比で同様な高い曲線近似が認められた。一方、処理温度ごとに直線近似を引いてみると、91/9、83/17、73/27共に比例関係が得られ、ヘーズと結晶化度は組成比や処理温度に対して高い関連性があることが明らかとなった。さらに、それらの比例関係を検量線として用いることによりヘーズから結晶化度を求めることができると考えられる。

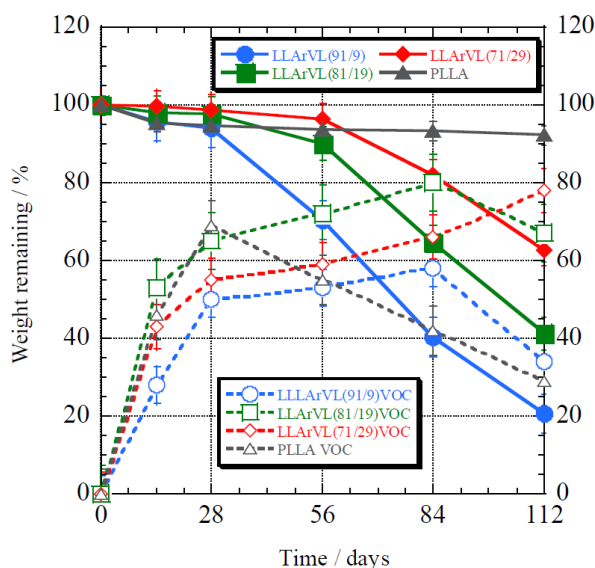


図1 共重合体の加水分解と精油のガス放出量

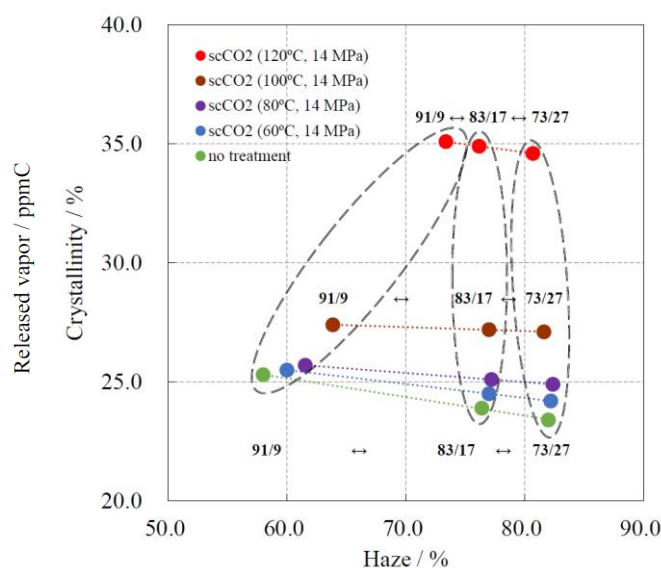


図2 scCO₂処理によるヘーズと結晶化度の関係