

	タダ ヒロ
氏 名	多田 啓人
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博 1 1 9 8 号
学位授与の日付	令和 7 年 3 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専 攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学 位 論 文 題 目	Controlled-release systems for agrochemicals using biodegradable block copolymers with low-temperature formability (低温成形可能な生分解性ブロックコポリマーを用いた放出制御型農薬製剤の創製)
審 査 委 員	(主査)教授 谷口 育雄 教授 麻生 祐司 教授 田中 知成

論文内容の要旨

本研究は、農薬施用の効率化と環境負荷の低減を両立するため、生分解性バロプラスチックを用いた放出制御型農薬製剤の開発を目的としている。高齢化が進む農業現場では、施用回数の削減が可能な持続型農薬製剤への期待が高まっているが、従来の放出制御型製剤には 2 つの大きな課題がある。第一に、環境中に残存するポリマーによるマイクロプラスチック汚染の懸念。第二に、ポリマーの高温成形により熱に不安定な農薬成分が分解してしまう問題である。この課題に対し、本研究では、低温で成形可能かつ生分解性を有する「バロプラスチック」を利用することで解決を試みた。バロプラスチックは、圧力印加により可塑化する性質を持ち、常温～70°C の低温域でも加工可能である。谷口らは、生分解性ポリマーであるポリ乳酸 (PLLA) とポリカプロラクトン (PCL) またはその類縁体をブロックコポリマー化することで、生分解性バロプラスチック (PDXO-*b*-PLLA、PTMC-*b*-PLLA、PCL-*b*-PLLA) を開発した。

第 2 章では、これらのブロックコポリマーを開環重合により合成し、¹H NMR、¹³C NMR および GPC により構造や分子量の確認を行った。目的のポリマーが得られていることが確認された。

第 3 章では、低温成形性と生分解性の評価を行った。成形性評価の結果、各ポリマーはいずれも室温～70°C で成形可能で、一般的な PLLA の成形温度 (約 200°C) と比較して著しく低温での成形が可能であった。分解性に関しては、酵素溶液中における分解挙動に加え、土壤中での実環境模倣評価も実施された。特に PDXO-*b*-PLLA は Proteinase K により 1 週間で 100% 分解するなど高い分解性を示し、土壤中でも汎用生分解性樹脂 PBAT よりも高い分解性が確認された。

第 4 章では、上記のバロプラスチックを用いて殺虫剤クロチアニジンを含有する放出制御製剤を作製し、その放出挙動と害虫に対する効力持続性を評価した。PTMC-*b*-PLLA および PCL-*b*-PLLA をマトリクスとした製剤では、クロチアニジンの放出速度が市販製剤と比較して顕著に抑制され、1 か月以上持続的な放出が確認された。さらに、害虫への効力も長期間維持されており、バロプラスチックが放出制御製剤に適した高分子材料であることが示された。

最終章では、本研究の成果を総括し、生分解性バロプラスチックが農薬製剤に新たな展望を与える可能性を提示した。

論文審査の結果の要旨

放出制御型の農薬製剤は、一度の施用で効力が持続するため農薬施用に係る労力の低減が可能であり、農家の高齢化が進む中で注目を集める技術である。一般的な放出制御型製剤はポリマーを処方中に組み込むことで農薬化合物の放出を制御するが、製剤施用後にポリマーが環境中に残存し、マイクロプラスチック問題をはじめとする環境汚染を引き起こす懸念があること。また、一般的なポリマーの成形加工には 200°C もの高温を要するため、ポリマーと農薬化合物を組み合わせて製剤を調製する際に、熱に弱い農薬の分解を引き起こしてしまうという課題である。これらの課題に対して、生分解性を有する、「バロプラスチック」と呼ばれる低温成形可能なポリマーを用いることが有用なアプローチと考えられる。バロプラスチックは、圧力印加により固体（相分離）状態から流動（相溶）状態に相転移する。この性質により、適切な高分子の組み合わせを選択することで常温付近の低温においても圧力を加えることで成形加工が可能となる。バロプラスチックは当初は非生分解性高分子の組み合わせにおいて研究がなされてきたが、谷口らはポリ乳酸をハードセグメント、ポリカプロラクトンまたはその誘導体をソフトセグメントとするブロックコポリマー型の生分解性バロプラスチックを見出した。これらを放出制御製剤に適用することで、生分解性マトリクスにより環境汚染を抑制し、低温成形性により農薬化合物の分解を防ぐことが期待されるが、そのような既往研究はほぼ行われていない。

そこで本論文では、生分解性バロプラスチックの放出制御製剤への適用を目指した検討を行った。まず、放出制御製剤に用いる生分解性バロプラスチック PDXO-*b*-PLLA (poly(1,5-dioxepan-2-one)-*b*-poly(*L*-Lactic acid))、PTMC-*b*-PLLA (poly(trimethylene carbonate)-*b*-poly(*L*-lactide)) および PCL-*b*-PLLA (poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(*L*-lactide)) を逐次開環重合によって合成した。合成したポリマーについて、¹H NMR によって組成を、¹³C NMR や DSC によってブロックコポリマーが形成されているか否かを、また GPC によって分子量を評価した。これらの評価を通じ、目的のポリマーが合成されていることを確認した。

次に、合成した生分解性バロプラスチックについて、低温成形性および生分解性を評価した。低温成形性はキャピラリーレオメータを用いて加圧下で昇温させながら評価した。その結果、各生分解性バロプラスチックは室温~70°C で成形することができた。ポリ乳酸単独の成形温度は 200°C 程度であることから、バロプラスチックとすることで低温成形性が付与されたと考えられた。分解性については、Lipase PS や Proteinase K といった分解酵素溶液中においてそれぞれ酵素の至適条件下での分解挙動の評価を行うとともに、土壤中において実場面に近い状況での評価を実施した。酵素溶液中では、PDXO-*b*-PLLA のみの評価ではあったが、Lipase PS については 1 か月で 20%程度の重量減少を、Proteinase K については 1 週間で 100%の重量減少を示し、酵素に対する高い分解性を確認した。土壤中においては、PDXO-*b*-PLLA や PCL-*b*-PLLA が汎用的に用いられる生分解性樹脂 PBAT (poly(butylene-adipate-terephthalate)) よりも高い重量減少率を示した。本章の以上の結果から、生分解性バロプラスチックを放出制御製剤に適用することで、課題として述べた熱に弱い化合物の分解や環境汚染を抑制できることが期待された。

そして、生分解性バロプラスチックをマトリクスとし、殺虫剤として用いられる農薬化合物クロ

チアニジンを含む放出制御製剤を調製し、その製剤を用いてクロチアニジンの放出挙動を評価するとともに害虫への効力の持続性を評価した。製剤の調製はキャピラリーレオメータで生分解性バロプラスチックとクロチアニジンを押し出すことで行った。調製された製剤のクロチアニジン含量を分析したところ、均一に有効成分を含んでいることを確認した。クロチアニジンの放出挙動については、市販のクロチアニジン製剤と比較し、PTMC-*b*-PLLA および PCL-*b*-PLLA をマトリクスとした場合においてクロチアニジンの放出速度は顕著に抑制され、土壤中では 1 か月以上にわたってクロチアニジンが持続的に放出されることを確認した。効力の観点でも、これらの 2 種の生分解性バロプラスチックを用いた場合に、市販製剤と比較して長期間効力が持続することを確認した。これらの結果から、生分解性バロプラスチックは放出制御製剤へ適用可能な高分子材料であると考えられた。

本学位論文は、レフェリー制度が確立されている下記の原著論文 2 編を基礎としており、いずれも申請者が筆頭筆者である。

【公開論文】

1. Hiroto Tada, Ikuo Taniguchi, Pressure-induced formability and degradability of block copolymers composed of poly(1,5-dioxepan-2-one) and poly(L-lactide), *Polymer Degradation and Stability*, 2024, **230**, 111048
2. Hiroto Tada, Neha Sharma, Takaya Okazaki and Ikuo Taniguchi, Controlled-release systems for agrochemicals using biodegradable block copolymers with low-temperature formability, *Polymer*, 2025, **330**, 13, 128507