

共同研究

未利用バイオマス資源を活用した防錆フィルムの研究開発（第2報）

大森 和宏* 男澤 嶺* 大江 正孝** 佐藤 剛史***

Development of Anti-rust Film Utilizing Unused Biomass Resources (2nd report)
OMORI Kazuhiro, OTOKOZAWA Ryo, OOE Masataka and SATO Takafumi

未利用バイオマス資源であるイチゴの葉の抽出成分及び植物油から得られる脂肪酸を防錆剤として有効活用した防錆フィルムの開発を目的に、各成分の分析及びポリエチレン（PE）との混練・フィルムの作製を行った。イチゴの葉を各温度条件下において熱水抽出し、抽出物の GC-MS 分析及び抽出液の全有機体炭素（TOC）及び酸化還元電位（ORP）測定を行ったところ、抽出温度 80℃～140℃では、TOC 測定結果は抽出温度による差が見られなかったが、抽出温度が高いほどフェノール誘導体の生成は増加し、ORP 値が低下した。また、植物油由来の脂肪酸では、ヤシ油の加水分解で得られるカプリル酸は 50℃で気化性があることが明らかになった。これらのイチゴ葉抽出物及び脂肪酸を PE に混練し、防錆フィルムを成形することに成功した。袋状に加工した防錆フィルム内に冷間圧延鋼板を入れ、恒湿下 50℃で 16 時間保持後、5℃で 8 時間保持を 25 サイクル繰り返しても腐食は発生しなかった。

Key words: 防錆フィルム, 未利用バイオマス資源, イチゴの葉, 脂肪酸

1 はじめに

自動車や医療機器等に用いられる金属部品の防錆対策として、取扱いが容易で洗浄が不要な防錆フィルムによる保護が注目され、利用が進んでいる。防錆フィルムは、ポリエチレンに気化性防錆剤などの防錆成分を練り込んだフィルムであるが、気化性防錆剤にはアミン化合物や亜硝酸塩など^{1),2)}人体に有害なものが使用されているのに加え、プラスチック製品の環境問題への対応要求から、より人体や環境への負荷を低減した防錆フィルムが必要とされている。そこで、バイオマス由来の防錆成分として、イチゴの実を採取する際に廃棄物として捨てられていたイチゴの葉から抽出した抗酸化性成分及び植物油を加水分解することで得られる脂肪酸を主体とした防錆剤を作製し、これらを添加した防錆フィルムを開発することを目的に研究を進めてきた。

令和 4 年度は、第 1 報で報告したとおり、防錆剤としての効果が期待できるイチゴ葉抽出物の分析を実施した。80℃の水で抽出したイチゴ葉抽出物の成分は、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）等による分析の結果、ポリフェノール、香気成分（アルデヒド類、フラン類等）、糖類、アミン類、長鎖炭化水素と推定された。また、植物油の GC-MS 分析により、植物油に含まれる遊

離の脂肪酸は少なく、グリセリン脂肪酸エステル又は脂肪酸エステルとして存在しており、加水分解により遊離の脂肪酸が得られることが明らかになった。

令和 5 年度は、抽出条件を変えたイチゴ葉抽出物及び植物油加水分解物の気化性成分の分析を行い、防錆剤成分の選定を行った。また、これらの防錆剤のポリエチレンに対する分散条件を検討し、バイオマスポリエチレンに練り込んだマスターバッチから防錆フィルムを成形し、その防錆効果について検証を行ったので報告する。

2 研究の方法

2. 1 イチゴ葉抽出液の作製

イチゴの枯葉を以下の条件で抽出を行い、イチゴ葉抽出液を得た。

- ① 80℃水抽出（4h, 水:葉=300g:20g）
- ② 100℃, 120℃, 140℃抽出（1.5L 反応容器中, 60 min, 水:葉=600g:60g）
- ③ 250℃, 300℃抽出（6ml オートクレーブ中, 30 min, 水:葉=600g:60g）

イチゴ葉抽出物は、得られた各抽出液を 80℃の乾燥器中で乾燥させて採取した。また、①, ②の条件で得た抽出液については、そのまま全有機体炭素（TOC）測定及び酸化還元電位（ORP）測定に供した。

2. 2 植物油の加水分解

植物油は、富士フィルム和光純薬㈱製のヤシ油、ブドウ種子油及び市販のこめ油を用いた。これらの植物油

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** サンプラスチック株式会社

*** 国立大学法人宇都宮大学

は、内容積 6ml のステンレス製反応容器に植物油 1g と蒸留水 3g を加え、250℃で 60 分間加熱することで加水分解物とした。

2. 3 イチゴ葉マスターバッチの作製及びフィルムの成形

ポリエチレンペレット (Braskem 社製 SBF0323HC) 9.76kg に対し、イチゴ葉抽出液 875g(抽出物として 10g) とカプリル酸 125g を添加し、亜臨界水中で混練することで、イチゴ葉マスターバッチ (MB) を作製した。イチゴ葉抽出液は、80℃で抽出したものをを用いた。

作製したイチゴ葉MBと直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) (株プライムポリマー製 SP2520) を混合し、少量の耐電防止剤MB (大日精化工業(株)製 エレコンPE-RM 970381 N, 以下PE-RM) を加え、シリンダ温度185℃、スクリー回転速度500rpm、ブロー比2.0でインフレーション成形し、フィルムを成形した。各フィルムの配合比は表1のとおりである。また、比較サンプルとして、防錆剤未添加のポリエチレンフィルム及び市販の防錆フィルムを用意した。各フィルムは、ヒートシールにより袋状とした。以下、イチゴ葉MBから成形したフィルムを防錆フィルムS、防錆剤未添加のポリエチレンフィルムをPEフィルム、市販の防錆フィルムを防錆フィルムAと記す。

2. 4 腐食促進試験

腐食促進試験は、JIS Z1535:1994 を参考に行った。約 70mm×50mm×厚さ 1mm の冷間圧延鋼板 (SPCC) 板を、P240 の研磨布を用いて長辺方向に研磨した後、アセトンで超音波洗浄した。この SPCC 板 1 枚を約 150mm×100mm にカットした各フィルム (袋) に挿入し、ヒートシールし、腐食促進試験用サンプルとした。

約 1L の 23%グリセリン水溶液を入れたデシケータを 2 つ用意し、それぞれ 50℃、5℃の恒温槽内で加温した。腐食促進試験は、サンプルを 50℃恒温槽内に設置したデシケータ内で 16 時間保持した後、5℃恒温槽内に設置したデシケータ内に入れて 8 時間保持し、これを 1 サイクルとして 25 サイクル繰り返した。腐食の有無は、目視観察により確認した。

表 1 防錆フィルム S の配合比

イチゴ葉 MB 濃度 (wt%)	イチゴ葉 MB	LLDPE	PE-RM
33	2	4	0.18
50	3	3	0.18
100	3.5	0	0.1

2. 5 分析

TOC 測定には、(株)島津製作所製 TOC-V CSN を用いた。ORP 測定には、(株)堀場製作所製 D-220PC を用いた。

ガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、GC-MS) は、試料導入部にパイロライザー (フロンティア・ラボ(株) EGA/PY-3030D) を付属した、(株)島津製作所 GC/MS-QP2010Ultra を用いた。パイロライザーは、熱脱着法では、50℃で 30 分間保持する温度プログラムとし、保持の間はクライオトラップを用いた。熱分解法では、パイロライザーの温度を 600℃とした。カラムは、フロンティア・ラボ(株)製 Ultra ALLOY+-5 を用いた。

3 結果及び考察

3. 1 各条件で抽出したイチゴ葉抽出物の成分分析

GC-MS を用いて、熱分解法でイチゴ葉抽出物の分析を行った。結果を図 1 に示す。80℃抽出物からは、チロソールやフェノール、カテコール、アルデヒド類、フラン類等が検出された (図 1 (a))。100℃抽出物は、80℃抽出物で見られた化合物に加え、フラン系化合物、フェノール誘導体などの環状化合物、糖類 (グルコピラノシド等) が多く検出された (図 1 (b))。120℃、140℃抽出物の GC-MS 分析結果は、100℃抽出物と同様であった。250℃抽出物では、100℃抽出物の成分に加え、ピリジノールをはじめとする含窒素複素環式化合物やアミド化合物など、窒素を含む化合物が多く検出された (図 1 (c))。300℃抽出物の成分は、250℃抽出物と同様であった。

80℃~140℃抽出液の TOC、ORP 測定結果を表 2 に示す。TOC は、全ての抽出条件で約 2,300~2,500mg/l であり、抽出温度による差は確認できなかったのに対し、ORP は抽出温度が高いほど低い値となった。特に 80℃と 100℃~140℃で ORP 値が大きく異なっており、GC-MS 分析結果の傾向から、抽出物成分による影響があることが伺える。

TOC 測定の結果より、抽出条件に関わらず、抽出物は水に対し飽和状態となっていることが推定される。一方、抽出温度が 100℃以上では、80℃と比較し高温・加圧下で抽出されるため、イチゴ葉成分の分解が進んだのではないかと考える。その結果、抽出温度が 100℃以上でフェノール誘導体等の抗酸化成分が増加し、ORP 値が低くなったと推察する。さらに高温で抽出した 250℃、300℃抽出物の場合は、高温の抽出工程におけるメイラード反応により、含窒素複素環式化合物が生成したのではないかと考えている³⁾。

以上より、本研究における抽出条件では、140℃抽出物がフェノール誘導体を多く含む、還元性が高い防錆剤となることが示唆された。

表 2 イチゴ葉抽出液の TOC 及び ORP 測定結果

抽出温度 (°C)	TOC (mg/l)	ORP (mV)
80	2,456	219
100	2,329	150
120	2,357	150
140	2,435	142

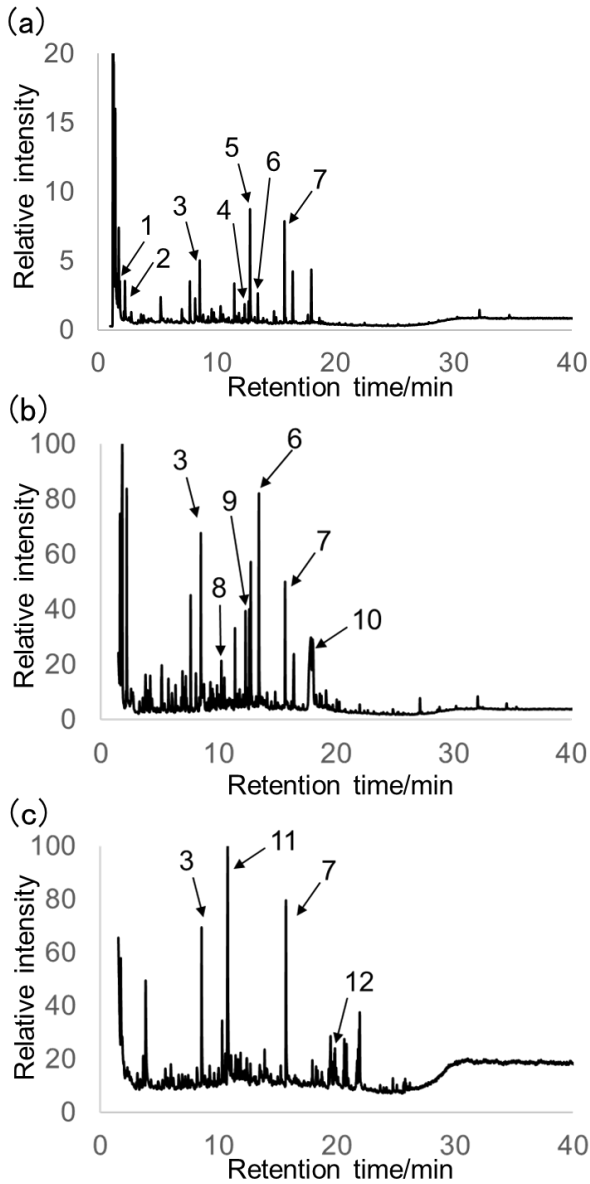


図 1 各条件で抽出したイチゴ葉抽出物の熱分解 GC-MS 分析結果 ; (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 250°C.

1. 2-Methylfuran
2. 2-Methylbutanal
3. Phenol
4. Catechol
5. 5-Hydroxymethylfurfural
6. Hydroquinone
7. Tyrosol
8. Cresol
9. 2,3-Dihydrobenzofuran
10. Methyl-D-Glucopyranoside
11. 3-Pyridinol
12. 3-Isopropyl-6-Methyl-2,5-Piperazinedion

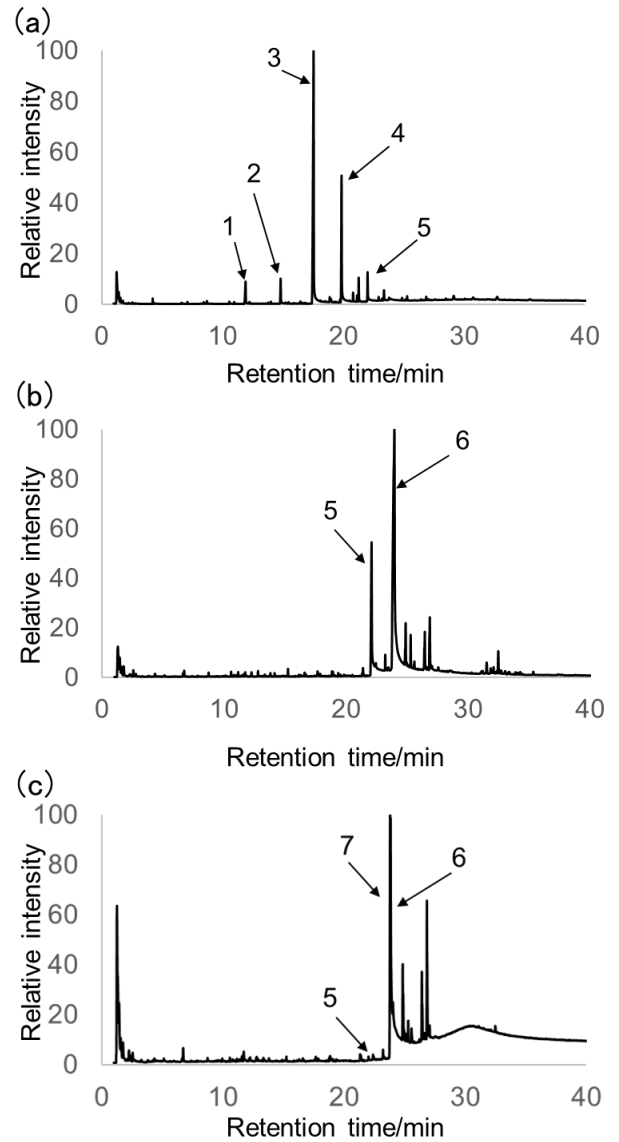


図 2 植物油加水分解物の熱分解 GC-MS 分析結果 ; (a) ヤシ油, (b) こめ油, (c) ブドウ種子油.

1. Caprylic acid
2. Capric acid
3. Lauric acid
4. Myristic acid
5. Palmitic acid
6. Vaccenic acid
7. Linoleic acid

3. 2 植物油加水分解物の成分分析

イチゴ葉抽出物の GC-MS 分析の結果、気化性防錆効果が報告されている脂肪酸等の成分は検出されなかったため、植物油由来の脂肪酸を気化性防錆剤として添加することを考えた。令和 4 年度の結果より、植物油を加水分解することにより、遊離の脂肪酸が得られることが明らかになっている。そこで、各植物油の加水分解物の成分及び気化性の検討を、GC-MS 分析により行った。ヤシ油、こめ油、ブドウ種子油加水分解物の熱分解 GC-MS 分析結果を図 2 に示す。ヤシ油加水分解物は、ラウリン酸を主成分とし、炭素数 8~16 の飽和脂肪酸が検出された (図 2 (a)) のに対し、こめ油及びブドウ種子油加水分解物は、それぞれ不飽和脂肪酸であるパクセン酸 (図 2 (b)) 及びリノレン酸 (図 2 (c)) が主成分であることがわかった。これら脂肪酸の気化性を調べるため、各植物油加水分解物を 50℃での熱脱着 GC-MS 分析により評価した。結果を図 3 に示す。ヤシ油加水分解物では、炭素数 6~10 の飽和脂肪酸が検出された (図 3 (a))。熱分解 GC-MS では、ラウリン酸 (炭素数 12) が主成分として検出されていたが、50℃では炭素数 12 以上の脂肪酸は検出されず、カプリン酸 (炭素数 10) は微小なピークとして検出され、熱分解 GC-MS 分析では微小なピークであったカプリル酸 (炭素数 8) が熱脱着 GC-MS 分析では主成分として検出され、熱分解では未検出であったカプロン酸 (炭素数 6) も検出された。ヤシ油の加水分解物としては、ラウリン酸が主成分であるが、炭素数が大きいと気化性に乏しく、熱脱着では比較的炭素数が小さく含有量が多いカプリル酸が主成分として検出されたのではないかと考えられる。一方、こめ油 (図 3 (b)) 及びブドウ種子油加水分解物 (図 3 (c)) では脂肪酸が検出されなかった。それぞれの主成分であるパクセン酸及びリノレン酸は炭素数が 18 と大きい低温での気化性が乏しく、また炭素数の少ない脂肪酸を含まないことが明らかになった。

以上の結果より、植物油の加水分解物では、ヤシ油のカプリル酸が、含有率が高く気化性も高いことがわかり、今後の実験では脂肪酸にカプリル酸を用いることとした。

3. 3 イチゴ葉抽出物・脂肪酸の樹脂内均一分散

防錆フィルムの製造のためには、防錆成分をポリエチレン (PE) に均一分散する必要がある。そこで、PE の代替として化学構造が同一のパラフィン (PF) を用い、イチゴ葉抽出物及び脂肪酸の PF 内均一分散条件を検討した。

まずは、イチゴ葉抽出物と脂肪酸を混合した「イチゴ葉防錆剤」の作製を試みた。イチゴ葉抽出物は、カプリ

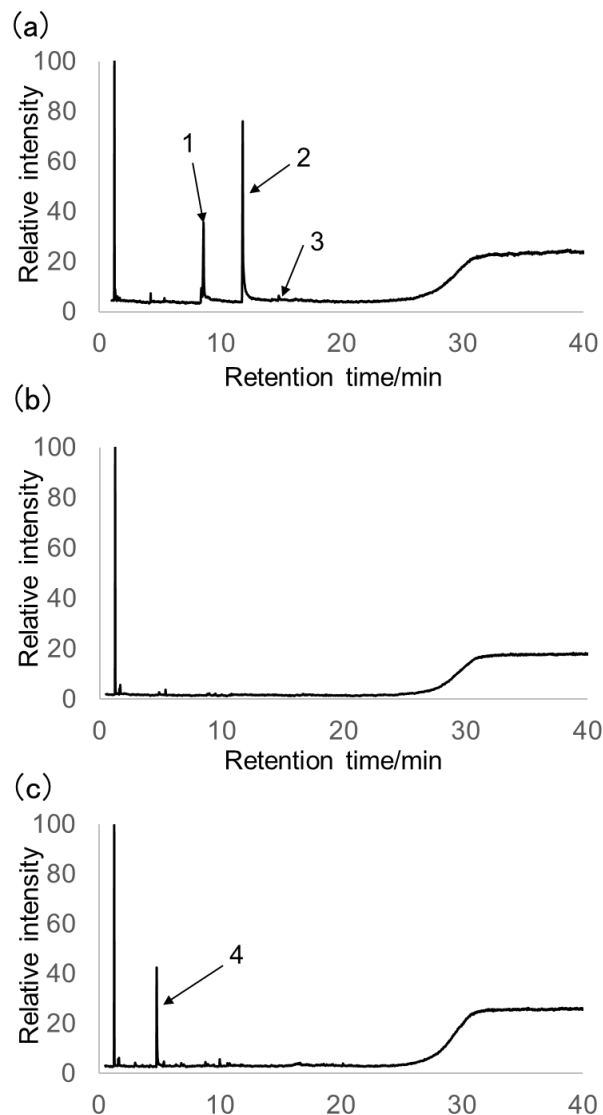


図 3 植物油加水分解物の熱脱着 GC-MS 分析結果；
(a)ヤシ油, (b)こめ油, (c)ブドウ種子油。

1. Caproic acid
2. Caprylic acid
3. Capric acid
4. Hexanal

ル酸に不溶であり、エチレングリコール (EG) に可溶であったため、EG に溶解した後、カプリル酸と混合した。イチゴ葉抽出物 1mg を 20, 50, 100 μ l の EG に溶解し、カプリル酸を 100 μ l 添加すると、EG20 μ l では不溶物が析出し (図 4 (a), 図中矢印は不溶物を示す), EG50 μ l 以上では不溶物の析出は見られなかった (図 4 (b), (c))。イチゴ葉抽出物 1mg を 50 μ l の EG に溶解し、カプリル酸を 50, 100, 200 μ l 添加した場合、不溶物の析出はなかった (図 4 (d), (e))。以上より、イチゴ葉防錆剤は、イチゴ葉抽出物 1mg に対し、EG 量を 50 μ l 以上とすることとした。

次いで、イチゴ葉防錆剤の PF への分散を試みた。PF200mg へイチゴ葉防錆剤を添加し、PF を熱溶解させた後、振とうしながら急冷すると、EG:カプリル酸が 1:2 以上で均一分散できることが明らかになった(図 5)。なお、図では示していないが、イチゴ葉防錆剤

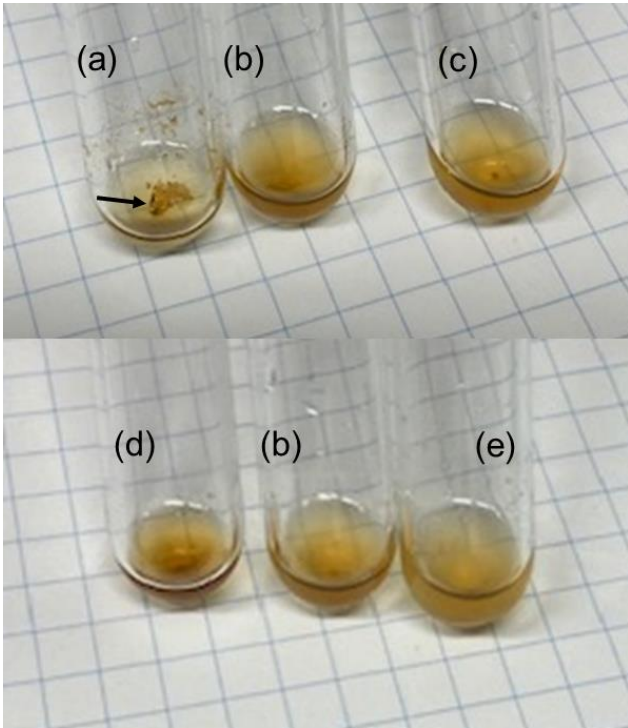


図4 イチゴ葉抽出物/EG/カプリル酸混合実験結果；

- (a)EG20 μ l, カプリル酸 100 μ l,
- (b)EG50 μ l, カプリル酸 100 μ l,
- (c)EG100 μ l, カプリル酸 100 μ l,
- (d)EG50 μ l, カプリル酸 50 μ l,
- (e)EG50 μ l, カプリル酸 200 μ l.

図中の矢印は不溶物を示す。

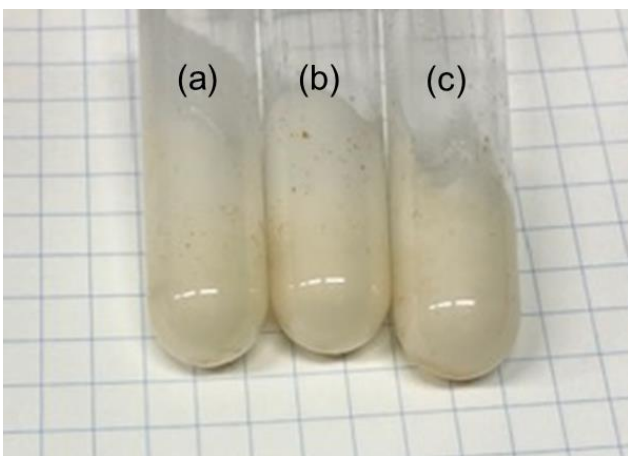


図5 PF/イチゴ葉防錆剤の混合実験結果；

- (a)EG50 μ l, カプリル酸 100 μ l,
- (b)EG50 μ l, カプリル酸 200 μ l,
- (c)EG100 μ l, カプリル酸 300 μ l.

の EG を 50 μ l, カプリル酸を 50 μ l とすると、イチゴ葉防錆剤と PF の分離が見られた。PF は飽和炭化水素であり、極性基を持たず疎水性であるのに対し、EG は水酸基を分子内に二つ有し親水性で水に可溶である。カプリル酸は、炭化水素基とカルボキシル基を有することから両親媒性であるため、PF 及び EG の界面活性剤として機能することが予想される。EG に対し、2 倍以上のカプリル酸を混合することで PF/EG 界面に十分な量のカプリル酸が存在でき、均一分散できたと考えられる。

以上の結果より、EG1 に対しカプリル酸 2 以上で、ポリエチレンに均一分散できることが明らかになった。

3. 4 防錆フィルムの成形及び防錆効果の検証

防錆フィルムの作製のため、イチゴ葉防錆剤を PE に混合した MB の作製を行った。当初、一般的な二軸混練により MB を作製する予定であったが、EG の炭化が課題となったことから、イチゴ葉抽出液及びカプリル酸を直接 PE に添加し、亜臨界水環境下での混練（亜臨界水コンパウンド）を行った。イチゴ葉抽出物とカプリル酸の混合比は、カプリル酸の混練時の気化によるロスを考慮し、10g : 125g とした。イチゴ葉抽出物は、100~140℃抽出液は液量が不足したため、大量調製が可能であった 80℃抽出物を用いた。作製した MB の外観は図 6 のとおりである。MB の色調は若干黒みがかかった透明であり、イチゴ葉抽出物の色の影響を受けていると思われる。この MB について、防錆剤成分含有の確認を GC-MS 分析により行ったところ、カプリル酸及びフェノール等を検出した。このことから、イチゴ葉抽出物及びカプリル酸が分散した MB を作製できたことが明らかになった。



図6 MB の外観

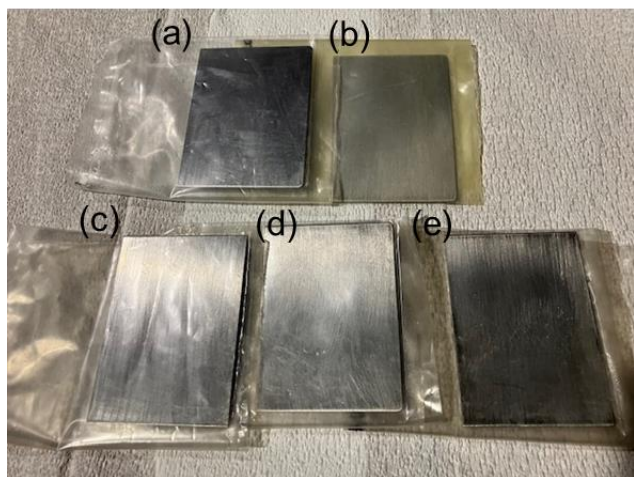


図7 腐食促進試験結果(25サイクル後) ;

- (a)PE フィルム, (b)防錆フィルム A,
(c)防錆フィルム S-33%, (d)防錆フィルム S-50%,
(e)防錆フィルム S-100%.

この MB を用いて、インフレーション成形により防錆フィルム S を成形したところ、各 MB 濃度で、厚さ 70 μm のフィルムを成形することができた。この防錆フィルム S 及び防錆フィルム A, PE フィルムを用い、腐食促進試験を行った。図 7 に結果を示す。防錆フィルム S, 防錆フィルム A, PE 全てで腐食の発生は見られていない。PE フィルムにおいても腐食が発生していないことから、試験サイクル数が不足していることが伺える。今後、試験サイクルを増やし、評価する予定である。

4 おわりに

各条件で抽出したイチゴ葉抽出物及び植物油加水分解物を分析し、PE に対する分散条件を検討し、MB 及びフィルムの成形及び評価を行った。これらの結果より、以下の知見を得た。

- 1) 80℃で抽出したイチゴ葉抽出物の成分は、チロールやフェノール、カテコール、アルデヒド類、フラン類等であった。100℃~140℃で抽出したイチゴ葉抽出物の成分は、80℃抽出物の成分に加え、フラン系化合物・フェノール誘導体などの環状化合物・糖類(グルコピラノース、グルコピラノシド)が多く検出された。250℃及び300℃抽出物では、100~140℃抽出物に加え、複素環式化合物等が検出された。
- 2) 80℃~140℃で抽出したイチゴ葉抽出液の TOC 測定結果は全て約 2,300~2,500mg/l であり、抽出温度による傾向は見られなかったのに対し、ORP は、抽出温度が高いほど低い値となった。
- 3) ヤシ油、こめ油、ブドウ種子油加水分解物の脂肪酸の気化性は、ヤシ油が含んでいるカプリル酸等が高いことが明らかになった。
- 4) イチゴ葉抽出物及びカプリル酸を分散させた MB を作製し、その MB を用いて防錆フィルム S の試作に成功した。

謝 辞

本研究は、那須塩原市産業連携サポート補助金事業の支援を受けて実施しました。ここに記し深謝いたします。

参考文献

- 1) 藤田敏雄：“材料と環境”，43, 511-519, (1994)
- 2) 浅原照三, 妹尾学, 李範性：“防食技術”，23, 231-237, (1974)
- 3) 大畑素子, 横山壺成, 有原圭三：“化学と生物”，57, 722-727, (2019)