

超低環境負荷潤滑剤を目指した糖アルコールの低摩擦特性とレオロジーの関係

Relationship between Low Friction Characteristics and Rheology of Sugar Alcohols for Ultra-Low Environmental Load Lubricants

福井大・院（学）*榎原 尚弥 福井大・工（正）本田 知己 物産フードサイエンス（非）木村 雄輝
 Naoya Sakakibara*, Tomomi Honda*, Yuki Kimura**
 *University of Fukui, **B Food Science Co., LTD

1. 緒言

2018年6月に食品衛生法などの一部を改正する法律が公布され、2021年6月にはHACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point) に沿った食品衛生管理の実施が義務化された。HACCPでは、食品機械における潤滑剤の混入対策としてNSF (National Sanitation Foundation) 登録潤滑剤の使用を推奨している。NSFでは、潤滑剤の使用環境と安全性の高さに応じてNSF H1, NSF H2, NSF H3の3つのグレードに分類されている。この中でNSF H1は「食品に偶発的に接触する可能性がある箇所に使用できる潤滑剤」と定義され、FDA (Food and Drug Administration) が規定した物質のみで構成される¹⁾。このようなHACCPの制度化に加えて、近年の食品安全への意識の高まりから、国内外問わず食品メーカーやそのサプライチェーンにおいてHACCPを内包するFSSC22000 (Food Safety System Certification 22000)などの食品安全マネジメントシステムが取り入れられ、NSF H1食品機械用潤滑剤の需要が高まっている^{2,3)}。しかしながら、NSF H1では使用できる基油や添加剤が限定されるため、一般的な工業用潤滑剤よりも潤滑性能が劣る場合が多く、食品機械の定格運転・定格寿命を満足できないことが指摘されている⁴⁾。

以上の現状を踏まえて、従来のNSF H1食品機械用潤滑剤の性能を上回る潤滑剤を創出することを目的として、糖アルコールが注目されている。糖アルコールは、「熱、酸・アルカリに強い」、「微生物の栄養源になりにくい」、「人体に消化吸収されにくい」といった特徴を持つ⁵⁾。また、糖アルコールは果物や海藻類などに含まれる物質であり、自然界に多くの種類が存在していることに加えて、食経験が豊富である^{6,7)}ことから人体や環境への影響が極めて少ないとされている。以上のことから、糖アルコールはNSF H1規格に適合する安全を保証し、食べられる潤滑剤という新しい超低環境負荷潤滑剤としての活用が期待できる。八木らは13種類の糖アルコールを点接触状態の往復動摩擦摩耗試験機を用いてスクリーニング試験した結果、従来のNSF H1食品機械用潤滑剤と比較して同程度、またはそれ以上の摩擦摩耗特性を有する糖アルコールを4種類見い出している⁸⁾。しかしながら糖アルコールを潤滑剤として利用した研究事例はほかになく、低摩擦を発現するメカニズムについても理解が不十分である。そこで本研究では、食品機械用潤滑剤としての適用を想定し、線接触状態における糖アルコールの摩擦摩耗特性を明らかにすることを目的とした。また糖アルコールが低摩擦を発現するメカニズムの解明を目指し、低摩擦特性に寄与する糖アルコールの特徴を見い出すことを目的に糖アルコールのレオロジー特性を評価した。

2. 糖アルコール

糖アルコールは原料糖に高温高圧下で水素を付加することで工業的に製造される。原料である糖は単糖 C₆H₁₂O₆を基本構造とし、これらが脱水縮合することで二糖、三糖、四糖と構成分子が大きくなる。糖アルコールは各糖分子に対して存在することから単糖糖アルコール、二糖糖アルコール、三糖糖アルコール、…と続いて存在する。例えば代表的な単糖であるグルコース（ブドウ糖）に水素付加することで単糖糖アルコールであるソルビトールが製造される。代表的な糖アルコール製品の糖アルコール分子の含有割合を示した三角図をFig. 1に示す。その中で、単糖糖アルコールを多く含むSS、二糖糖アルコールを多く含むMおよび三糖以上の糖アルコールを多く含むSWG3の濃度に伴う粘度の変化をFig. 2に示す。

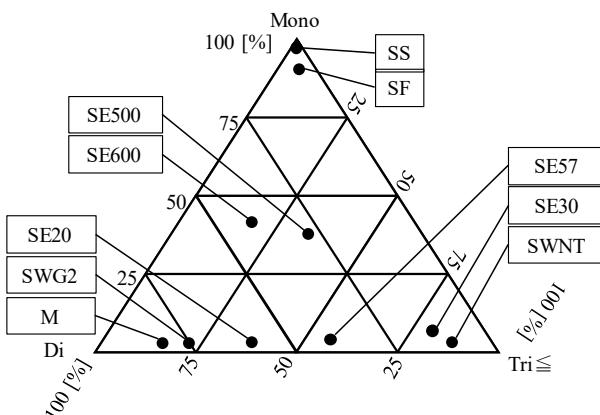


Fig. 1 Composition ratio of main sugar alcohol product

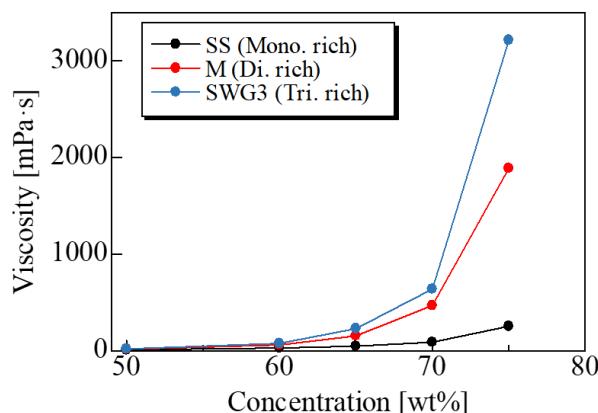


Fig. 2 Variation of viscosity with concentration of sugar alcohols with different compositional ratios

に示す。このように、糖アルコールの粘度は構成される糖アルコール分子の含有割合と濃度によって決定される。八木らは 70 wt% 前後の濃度において摩擦摩耗特性が良好であると報告している⁸⁾。したがって本研究では 4 種類の濃度 70 wt% 糖アルコールおよび SWG2 65 wt% のすべり速度の変化に伴う摩擦摩耗特性およびレオロジー特性を評価し、市販の NSF H1 食品機械用潤滑剤と比較した。

3. 試験方法

3.1 摩擦摩耗試験方法および試験条件

ブロックオンリング摩擦摩耗試験機の概略を Fig. 3 に示す。また、しゅう動部分の概略を Fig. 4 に示す。本試験は、潤滑剤中にて一定の速度で回転するリング試験片の側面に一定荷重でブロック試験片を押し付けてすべり摩擦させる一方摩擦摩耗試験である。ブロック試験片は自由回転軸を持つ直動ステージ上に取り付けられ、リニアステージとワイヤを介して錐を附加することで任意の荷重を与えられる。試験時に発生した摩擦力は自由回転軸を介してトルクレバーから剛体壁に取り付けられたロードセルへ伝えられ、電圧値としてパソコンに出力される。この電圧値から較正曲線をもとに摩擦トルクを算出することで摩擦係数を求めた。また、金属接触状態を監視する方法として接触電気抵抗法を用いた。接触する二面間の電気抵抗を測定することで固体接触を生じているか判断する手法であり、電気絶縁状態では 156 kΩ を示し、通電状態では約 0 kΩ を示す。試験条件はすべり距離 500 m ごとにすべり速度を 1.0, 0.5, 0.3, 0.1, 0.05 m/s と段階的に変更し、2500 m まで試験した。荷重は 50 N、試験温度は 24±2 °C とした。

供試材料には、高い耐食性が要求される食品機械に広く使用されているステンレス鋼の中でも、特に耐摩耗性に優れ、軸や軸受材として使用されている SUS440C を用いた。ブロック試験片は大きさ 6.3 mm×15.8 mm、厚さ 10.0 mm, ($R_a=0.015 \mu\text{m}$, $Rq=0.020 \mu\text{m}$)、リング試験片は直径 35.0 mm、幅 8.7 mm, ($R_a=0.015 \mu\text{m}$, $Rq=0.020 \mu\text{m}$) を使用した。潤滑剤には摩擦摩耗特性が良好とされる 4 種類の 70 wt% 濃度の糖アルコールを用いた。また SWG2 のみ 65 wt% 濃度を用意し同様に試験した。さらに比較のために NSF H1 食品機械用潤滑剤 Oil A に対しても同じ試験条件で試験を行った。各糖アルコール検体の ID と粘度、構成糖アルコールの割合を Table 1 に、Oil A の物性値を Table 2 に示す。

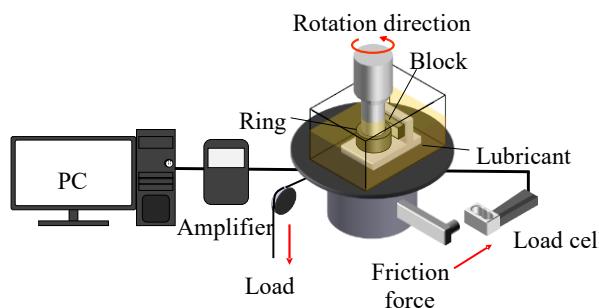


Fig.3 Schematic of test apparatus

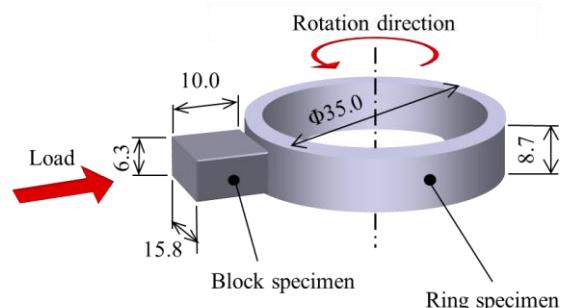


Fig.4 Schematic of sliding part

Table 1 Details of sugar alcohols

| Sample ID | Viscosity, mPa·s @25°C | Composition of sugar alcohols, % | | |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|------|------|
| | | Mono | Di | Tri |
| SE20 | 461 | 3.5 | 62.4 | 34.1 |
| M | 468 | 2.9 | 79.4 | 17.7 |
| SWG2 | 393 | | | |
| SWG2 65 wt% | 141 | 2.7 | 75.0 | 22.3 |
| SWG3 | 638 | 4.4 | 21.6 | 74.0 |

Table 2 Physical properties of Oil A

| Sample ID | Kinematic viscosity, m ² /s @40°C | Density, kg/m ³ @15°C | Viscosity index |
|-----------|---|-------------------------------------|-----------------|
| Oil A | 15.0×10 ⁻⁵ | 8.44×10 ² | 143 |

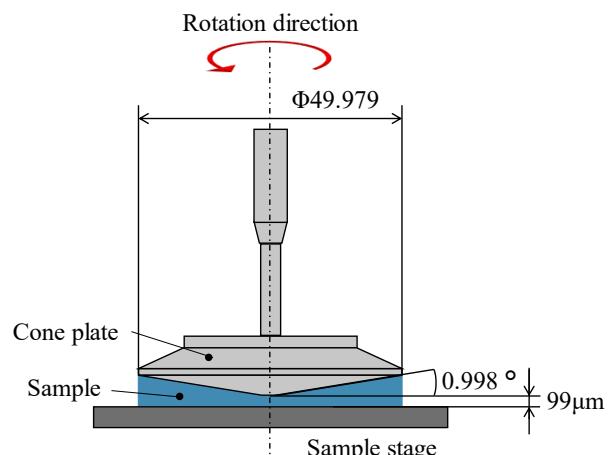


Fig. 5 Schematic of the measuring section of the rheometer

3.2 レオロジー試験方法

糖アルコールおよび NSF H1 食品機械用潤滑剤のレオロジー特性の評価にはレオメータ (MCR302, Anton Paar, US) を用いた。レオメータの測定部の概略を Fig. 5 に示す。測定用の治具にはサンプルに対して均一にせん断ひずみを与えるため円錐型のコーンプレート (CP50-1, Anton Paar, US) を用いた。このコーンプレートの測定部は直径 49.979 mm、コーン角 0.998° であり、サンプルステージとのギャップ長は 99 μm とした。本試験ではサンプルのせん断粘度のせん断速度依存性を確認するため、せん断速度 10⁻²–10³ s⁻¹ の範囲のせん断

粘度を測定した。またサンプルにせん断速度分布が存在する状態では正確な粘度測定ができないため、各せん断速度で粘度が一定の値に収束するように測定時間間隔をせん断速度 10^2 s^{-1} では 40 s, 10^3 s^{-1} では 5 s の対数間隔とした。加えて測定開始時から次第にせん断速度が大きくなるように測定を行った。

4. 実験結果

4.1 摩擦摩耗特性

すべり距離に伴う摩擦係数、接触電気抵抗の変化を Fig. 6 に示す。すべり速度を変更したすべり距離 500 m ごとに接触電気抵抗値が減少した。これはすべり速度を変更したときに固体接触を生じ、初期の表面粗さが摩耗や塑性変形する過程で接触電気抵抗値が減少したと考える。すべり距離 2000 m 以降において M, SWG2 65 wt%, Oil A の接触電気抵抗が $10^1 \text{ k}\Omega$ 程度まで繰り返し減少しており二面間の接触が生じているが、SE20, SWG2, SWG3 は接触電気抵抗値が $10^1 \text{ k}\Omega$ 程度で推移しており良好な潤滑性を示している。次にブロック試験片のしゅう動面のレーザ顕微鏡観察画像を Fig. 7 に示す。SE20, M, SWG2 と Oil A は同程度の摩耗であり、その摩耗は表面粗さが平滑化される程度であった。一方で SWG3 では摩耗こんが観察されなかった。また最も摩耗が進行していた SWG2 65 wt% の摩耗こん幅は約 250 μm 、摩耗こん深さは約 0.30 μm であった。この摩耗こんは接触電気抵抗値が大きく減少していたすべり距離 2000 m 以降に形成されたと考えられる。各種糖アルコールと Oil A のストライベック線図を Fig. 8 に示す。ただし、Fig. 8 の縦軸の摩擦係数はすべり速度変更前 100 m の平均摩擦係数である。Figure. 6 の接触電気抵抗値や Fig. 7 の摩耗こんから、概ね流体潤滑状態であり一部混合潤滑状態であると考えられるが、各種糖アルコールは糖アルコール構成分子割合にかかわらず Oil A と比較して低摩擦性を示した。以上のことから 70 wt% 濃度の糖アルコールは線接触状態での摩擦においても NSF H1 食品機械用潤滑剤と比較して良好な潤滑性能を有すると示唆された。一方で SWG2 65 wt% は低摩擦性を示したが、濃度の低下とともに粘度が低下したことによって二面間の接触が生じ他の検体と比較して摩耗が進行したと考えられる。

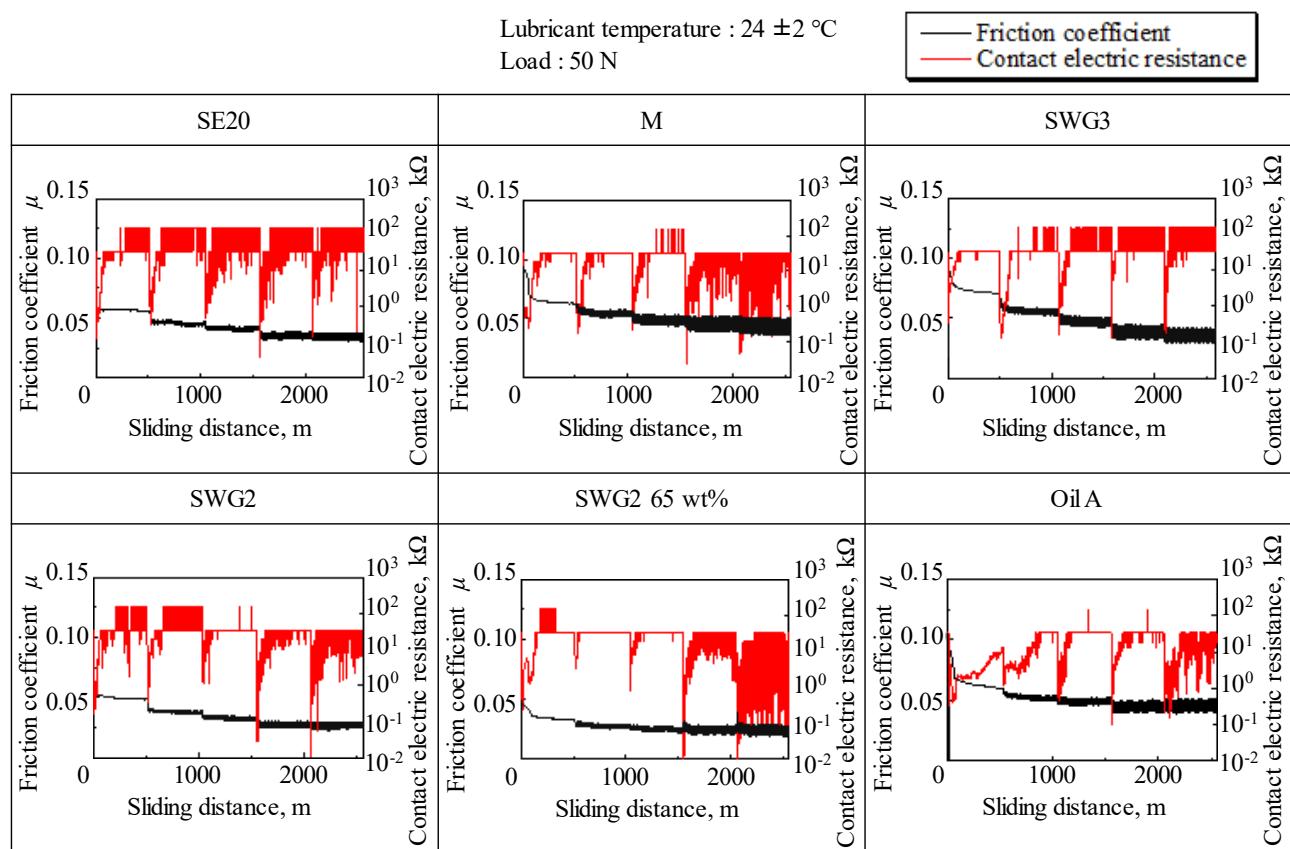


Fig. 6 Variation of the friction coefficient and contact electric resistance of each lubricants with sliding distance

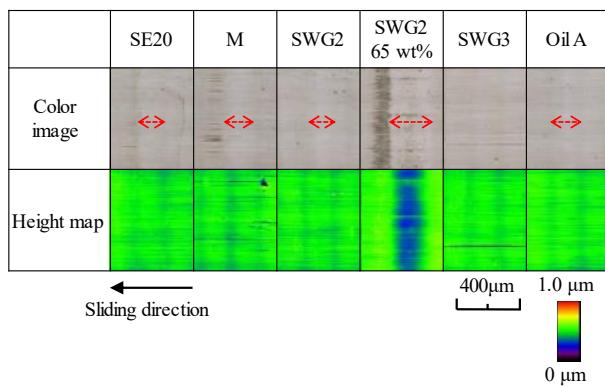


Fig. 7 Sliding surfaces of block specimens

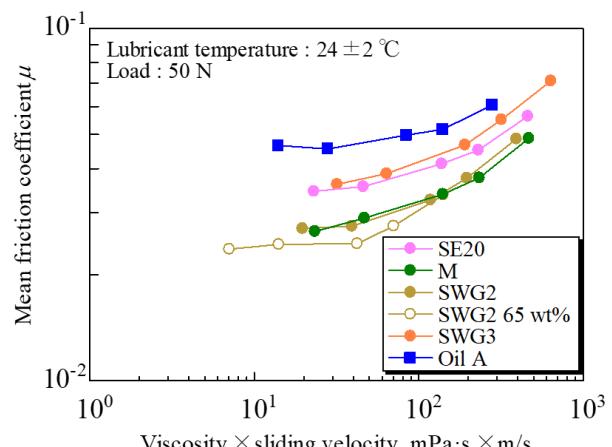


Fig. 8 Stribeck curve of each lubricants

4.2 表面の元素分析

最も摩耗が進行していた SWG2 65 wt% のブロック試験片における摩耗部分の二次電子像および元素マッピング画像を Fig. 9 に示す。レーザ顕微鏡による観察ではすべり方向に対して平行に数か所の黒色線状部が観察されたが、元素マッピング画像では摩耗面や摩耗面外との差は確認されなかった。このことから金属表面への糖アルコールの付着や糖アルコール由来の境界膜が形成された可能性は小さいと考えられる。なお C と O の検出強度が強く、Fe の検出強度が弱い箇所は試験前後の試験片どちらにも観察されたことから、材料素地由来であると考えられる。

4.3 レオロジー特性

各種 70 wt% 濃度糖アルコールと Oil A のせん断速度の変化に伴うせん断粘度を Fig. 10 に示す。糖アルコールは種類によらず 10^{-2} – 10^{-1} s $^{-1}$ の低せん断速度域で粘度が増加した。特に SWG2 では 10^{-2} s $^{-1}$ と 10^1 s $^{-1}$ のせん断粘度を比較すると約 7.5 倍に粘度が上昇した。一方で Oil A ではせん断速度の増加に伴うせん断粘度の顕著な変化は見られなかった。本実験の糖アルコールのようにせん断速度の増加によって粘度が減少する現象は一般にシアシニングと呼ばれる、粘弾性体の構造に変化が現れると起きるとされている⁹⁾。その構造とは化学ゲル・物理ゲル・凝集ゲルのいずれかである。このうち化学ゲルはゴムに代表されるように化学結合により網目状の構造をもち、物理ゲルは高分子のような長大粒子の絡み合いによって構造を形成している。一方で凝集ゲルは微粒子の凝集によって構造を形成する。今回測定に用いた糖アルコールの主成分であるマルチトールは Fig. 11 に示す化学構造を有しており、水溶媒中では豊富なヒドロキシ基により水和分子として存在している。したがってシアシニング性を示す要因となった構造は、糖アルコールの水和分子同士の相互作用によって形成された凝集ゲルと推察される。このことから常温常圧の環境下においても糖アルコールと炭化水素を基油とする潤滑油とではレオロジー特性に違いがあるといえる。

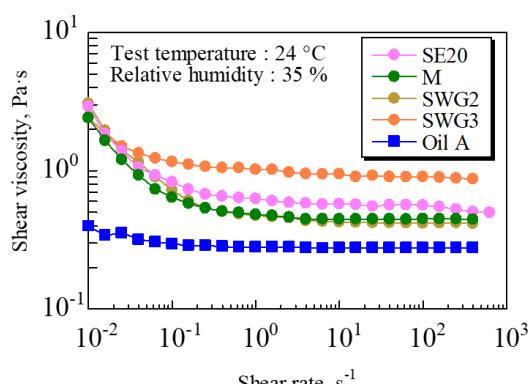


Fig. 10 Variation of shear viscosity with shear rate

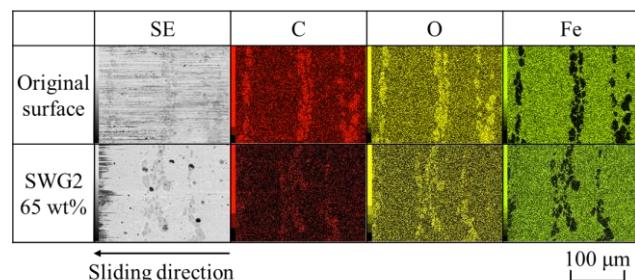


Fig. 9 Secondary electron images and elemental mapping images of block specimen (SWG2 65 wt%)

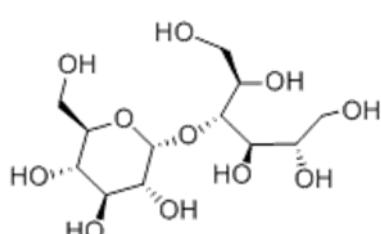


Fig. 11 Structural formula of maltitol

5. 考察

糖アルコールが市販の潤滑油よりも低摩擦性を示した要因は、レオロジー特性の結果から摩擦界面での糖アルコールの水和分子の影響であると示唆される。今回のブロックオンリング試験におけるせん断速度は最も小さいすべり速度において $0.63 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であった。したがって潤滑状態は流体潤滑状態であり、低摩擦性を示した要因は摩擦界面におけるスリップの発生であると考えられる。この時の摩擦界面の概略図を Fig. 12 に示す。糖アルコールは水和分子を形成し、他の水は自由水と、水分子 4, 5 個のクラスターを形成すると考えられる¹⁰⁾。これらの複雑なクラスター同士の相互作用が高せん断速度域で弱まり、Fig. 12 の流速分布に示すように摩擦界面でスリップが発生し流動抵抗が減少したことで低摩擦性を発現したと推察される。

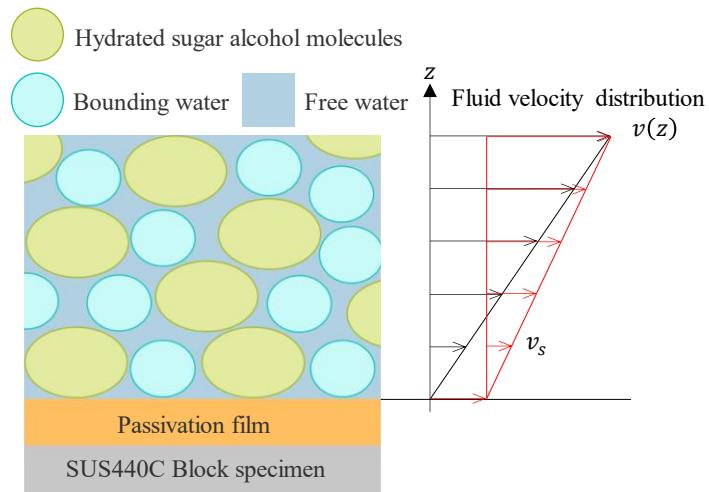


Fig. 12 Schematic of friction interface in sugar alcohol lubrication

6. 結言

糖アルコールの食品機械用潤滑剤への適用と糖アルコールの低摩擦発現メカニズムの解明を目的としてブロックオンリング摩擦摩耗試験およびレオロジー特性の評価を行った結果、以下の結言を得た。

- 1) 70 wt%濃度の糖アルコールは線接触状態においても NSF H1 食品機械用潤滑剤と比較して良好な潤滑性能を有する。
- 2) SWG2 65 wt%は低摩擦性を示したが、濃度の低下とともに粘度が低下したことで低いすべり速度条件において二面間の接触が生じ、他の検体と比較して摩耗が進行した。
- 3) 70 wt%濃度の糖アルコールは $10^{-2}\text{--}10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の低せん断速度域で粘度が上昇した。糖アルコールの水和分子や分子同士のクラスターの相互作用によって形成された構造が粘度の上昇に寄与していると考えられる。
- 4) 高せん断速度域で糖アルコールの水和分子や分子同士のクラスター間の相互作用が弱まることで摩擦界面においてスリップが発生し、流動抵抗が減少した結果、流体潤滑状態において糖アルコールが低摩擦性を発現したと推察される。

文献

- 1) Najor : Understanding FOOD-PROCESSING LUBRICANT USE, *The National Provisioner*, Sep. 27 (2018).
- 2) 久米啓司 : 食品機械用潤滑油の開発動向とリスク管理, 月刊トライボロジー, 4, 12 (2020) 26–29.
- 3) 柏隆仁 : 食品機械用潤滑剤の概要とトラブル解決の事例, 月刊トライボロジー, 35, 6 (2021) 48–52.
- 4) 江龍晃 : 食品機械における機械要素と潤滑油技術, 月刊トライボロジー, 32, 5 (2018) 38–40.
- 5) 柏木豊 : 技術用語解説 糖アルコール (Sugar alcohol), 日本食品工業学会誌, 40, (1993) 308.
- 6) 門田吉弘, 栢尾巧, 中村圭伸 : 糖アルコールの特性とそれを活用したおいしい焼き菓子の開発, フードケミカル, 33, 11 (2017) 36–39.
- 7) 矢田朋子, 田淵佳子, 藤井美樹ら : D-ソルビトールおよびD-マンニトール (糖アルコール) の一日摂取量調査研究, 日本食品化学学会誌, 3, 2 (1996) 156–159.
- 8) 八木涉, 本田知己ら : 超低環境負荷潤滑剤を目指した糖アルコールの潤滑性能, トライボロジー会議 2021 秋 松江, 予稿集, (2021) 470–471.
- 9) 鈴木洋 : 粘弾性流体のレオロジーの基礎, 色材協会誌, 84, 2 (2011) 47–51.
- 10) 鈴木周一, 相沢益男 : 多糖類と水, 濃粉科学, 21, 2 (1974) 142–150.