



栃木県元気ニコニコ室長
とちまるくん

ISSN 1349-2608
No. 19 (2022)

令和3（2021）年度

研 究 報 告

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

— 発信します 明日を拓く 確かな技術 —

栃木県産業技術センター

目 次

I 重点共同研究（実施：3テーマ）

- 難削材のエンドミル加工への MQL の適用(航空宇宙分野) 1
- 射出成形におけるランナーの工程内リサイクルに関する研究(自動車分野) 6
- 「夢ささら」の原料米特性に関する研究(フードバレーとちぎ) 11

II 共同研究（実施：1テーマ）

- 米菓の食感改質技術に関する研究 15

III 受託研究（実施：10テーマ）

- 県産トウガラシのおいしさの見える化に向けた前処理法・測定条件の確立 19
- 二軸オープンロール機を用いて作製したセルロースナノファイバーマスターバッチの性能
評価 24

非公開：8テーマ

IV 重点研究（実施：2テーマ）

- 金属 3D プリンタ造形品の構造部材適用に向けた耐久性、信頼性に関する研究 31
- 超高分子量ポリエチレン配向フィルムの積層成形による高弾性率プラスチック成形体作製技術の
開発 35

V 経常研究（実施：9テーマ）

● 加速度センサを用いた工具摩耗推定方法の開発	39
● 測定手法の違いによる円筒内形状測定結果への影響	45
● データ収集・解析システムの機能拡張	51
● スマートグラスを用いた作業支援検証に関する研究	57
● 生姜辛味成分の簡易分析法の開発	62
● 解し織のデザインと緋の効果に関する研究	66
● 切削条件が透明アクリル樹脂の透明度に及ぼす影響	70
● つづれ織り技法による紬織物製品の開発	74
● 陶器成形用石膏型製作の高精度化に関する研究	79

本研究報告における研究区分については、次により分類したものとなっています。

- I 重点共同研究：戦略3産業（自動車、航空宇宙、医療福祉機器産業）、未来3技術（AI・IoT・ロボット、光学、環境・新素材技術）及びフードバレーとちぎプロジェクトの食品産業分野において、企業、大学などと課題を分担して重点的に行うもの。
- II 共同研究：企業、大学などと課題を分担して行うもの。
- III 受託研究：企業や団体などからの委託を受けて行うもの。
- IV 重点研究：県内産業の振興のため県が単独で特に重点的に行うもの。
- V 経常研究：上記以外にて実施したもの。

また、知的財産権の保護等の観点から、非公開となっている研究テーマがございますので、御了承ください。

Contents

I Selected Cooperative Research

- Application of Minimum Quantity Lubrication to End Milling of
Difficult-to-Cut Materials 1
- Study on In-Process Recycling of Runner in Injection Molding 6
- Research on the Characteristics of Rice “Yumesasara” for Sake Brewing Developed
by Tochigi Prefecture 11

II Cooperative Research

- Research on Texture Modification Technology for Rice Crackers 15

III Contract Research

- Establishment of the Pretreatment Method and the Measurement Condition
for Visualization of the Taste of *Capsicum Annum* from Tochigi
Prefecture 19
- Evaluation of Cellulose Nanofiber/Polypropylene Master Batches Compounded using
Open Roll Continuous Kneader 24

IV Selected Research

- Study on Durability and Reliability for Application to Structural Members of
Metal 3D Printer 31
- Development of High Elastic Modulus Plastic by Lamination Molding of Ultra-High
Molecular Weight of Polyethylene Drawn Film 35

V Ordinary Research

- Development of in-Process Tool Wear Monitoring Method by using Accelerometer 39
- Effect of Differences in Measurement Methods on Results of Measuring the Shape of the Inside of a Cylinder 45
- Enhancements in the Data Collection / Analysis System 51
- Verification of Support by Smart Glasses 57
- Development of Simplified Analysis Method for Pungent Components in Ginger 62
- Research on HOGUSHI-ORI Design and the Effect of KASURI 66
- Effect of Cutting Conditions on the Transparency of Transparent Acrylic Resin 70
- Development of Tsumugi Textile Products by Tapestry Weaving 74
- Fabrication of Gypsum Molds for Making Precision Pottery 79

I 重点共同研究

Selected Cooperative Research

重点共同研究（航空宇宙分野）

難削材のエンドミル加工への MQL の適用

近藤 弘康* 稲澤 勝史* 曾田 将来*
高野 直史** 小嶋 広光** 小松 弘樹**

Application of Minimum Quantity Lubrication
to End Milling of Difficult-to-Cut Materials
KONDO Hiroyasu, INAZAWA Katsufumi, SOTA Masaki,
TAKANO Naofumi, KOJIMA Hiromitsu and KOMATSU Hiroki

本研究では、MQL を用いてチタン合金のエンドミル加工における工具の長寿命化を実現するため、エンドミルとノズルの距離や切削方向に対するノズルの方向が工具寿命に及ぼす影響を調査した。その結果、一定以上ノズル距離が長くなるとオイルミストの効果が損なわれ急激に摩耗が進行することや、刃先が被削材から離脱してからオイルミストが作用するまでの時間が長いノズル方向ではオイルミストの効果が低減することが明らかになった。そして、航空機部品の実加工を想定した加工モデルに対して MQL の適用を行った結果、加工機の差異に関係なく高圧クーラントに比べ 10 倍以上の長寿命を実現した。

Key words: MQL, エンドミル加工, チタン合金, 工具摩耗, 航空機部品

1 はじめに

ボーイング 787, エアバス 350 等の新型航空機では、CFRP の利用増に伴い、熱膨張率や電蝕の問題から CFRP と接する金属部材にチタン合金が多用されている。

チタン合金やステンレス鋼などに代表される難削材は熱伝導率が小さく、刃先温度が高温になる等の要因のため、工具寿命が著しく短く、部品製造コストにおける工具費の割合が高くなっており、工具の長寿命化によるコスト低減が求められている。

航空機部品サプライヤが難削材の切削加工を行う際、切りくず排出や冷却を目的として高圧クーラントを用いた加工が行われているが、更なる工具の長寿命化のため、微量の切削油剤を圧縮空気とともにオイルミストとして供給する MQL (Minimal Quantity Lubrication) 加工が着目されている。これまで MQL の作用メカニズムや難削材に対する適用例が報告され、チタン合金を対象としたエンドミル加工において、MQL 加工が水溶性油剤による湿式加工よりも長寿命である結果¹⁾が得られており、有効性が期待できる。

しかしながら、高圧クーラントと MQL を比較した報告や、オイルミストノズル（以下、ノズル）の設置条件と工具寿命の関係を調査した報告は少なく、MQL 導入効果や現場における段取り方法が不明であるため、県内中小

企業における難削材への MQL の適用は一部の加工に留まっている。

そこで本研究では、MQL におけるエンドミルとノズルの距離（以下、ノズル距離）や切削方向に対するノズルの方向（以下、ノズル方向）が工具寿命に与える影響を実験的に明らかにすることで、MQL を現場に適用する方法を検討し、チタン合金のエンドミル加工における工具の長寿命化を目指した。

2 研究の方法

2.1 ノズル距離と油付着量

エンドミル加工に外部給油方式の MQL を適用する場合、加工機の主軸にノズルを設置し、エンドミルから一定程度離れた位置からオイルミストを供給する方法が想定される。

その場合、オイルミストの効果をを得るためにはノズル距離を可能な限り近づけることが望ましいが、ノズル距離が短くなると部品へのノズルの干渉や自動工具交換装置(ATC)を用いた際の衝突が懸念される。そこで、ノズル距離を変えた際の油の付着量を把握するため、ろ紙と精密はかりを用いた油付着量計測を実施した。

オイルミスト装置(フジ BC 技研 Bluebe Model FK)を用いて、圧縮空気流量 100L/min, エアー圧力 0.6MPa, 供給油量 30mL/h の条件で、ノズル距離を 10mm から 150mm まで 20mm 間隔で変え、φ6mm のろ紙に 3 秒間オイルミ

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

** 東都工業株式会社

ストを吐出させた際のろ紙の重量変化を測定した。

なお、ろ紙はアドバンテック東洋 定量ろ紙 No. 5C, 精密はかりはメトラー・トレド AT400 を用いた。

2. 2 ノズル設置条件と工具寿命

部品のエンドミル加工を行う際、部品形状に伴って様々な方向から切削を行う必要があるため、外部給油方式の MQL を適用する場合、加工パスに応じてオイルミストの供給方向が変化することが考えられる。

そのため、ノズル距離及びノズル方向を変えた際の工具寿命を把握するため、5 軸マシニングセンタ (DMG 森精機 DMF180) を用いて、64 チタン圧延材 (AMS4911) の摩耗試験を実施し、摩耗幅と切削力を評価した。

工具・切削条件については航空機部品の中仕上げ加工を想定して表 1 のとおりとし、MQL のノズル距離は 50mm, 90mm, 120mm, 150mm の 4 条件で試験を行った。ノズル方向は図 1 のとおり、エンドミルの進行方向に対して前方からオイルミストを当てる方向を 0° とし、 0° , 180° , 270° の 3 条件で試験を行った。

また、ノズル角度は図 2 のとおり 30° とし、前項と同様に圧縮空気流量 100L/min, エアー圧力 0.6MPa, 供給油量 30mL/h の条件で、オイルミストを供給した。

なお、摩耗幅はマシニングセンタ内に固定したカメラを用い、各切削距離の刃先の定点観察像から算出した。

表 1 工具・切削条件

工具	径	10mm
	形状	ラジアスエンドミル(R1.0)
	コーティング	TiAlN
	母材	超硬
	刃数	2 枚刃
切削条件	切削速度	100mm/min
	1 刃切込み	0.1mm/tooth
	軸方向切込み	3.0mm
	半径方向切込み	1.0mm
	給油方法	MQL, 高圧クーラント

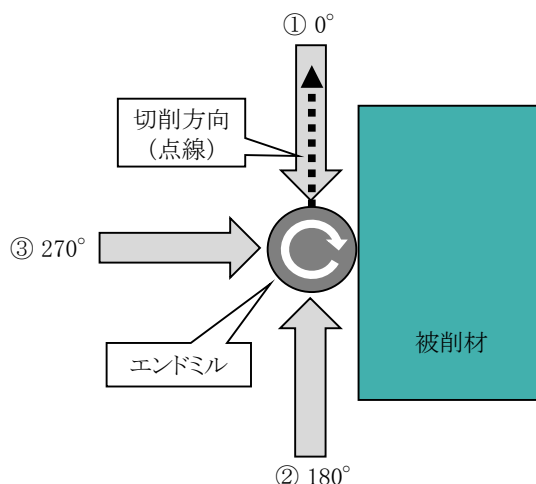


図 1 ノズル方向

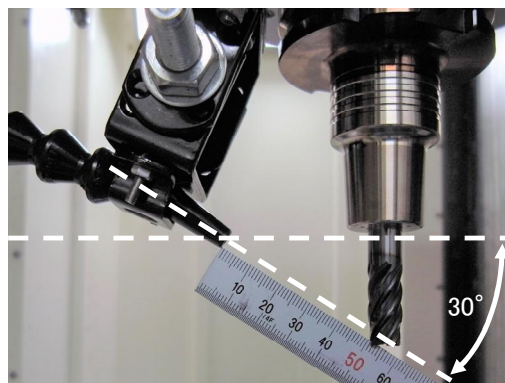


図 2 ノズル角度

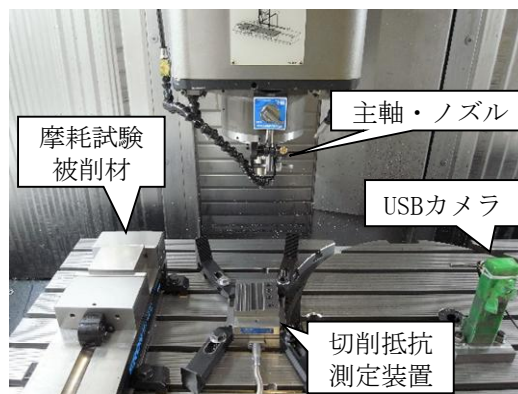


図 3 摩耗試験時の構成

切削力は切削抵抗測定装置 (日本キスラー 9257B) を用いて測定した。加工機上における摩耗試験時の構成を図 3 に示す。

2. 3 MQL の現場適用方法の検討

航空機部品の実加工を想定し、図 4 に示す加工モデルに対して、高圧クーラントよりも長寿命が期待できるノズル設置条件 (ノズル距離・ノズル方向) について検討を行った。

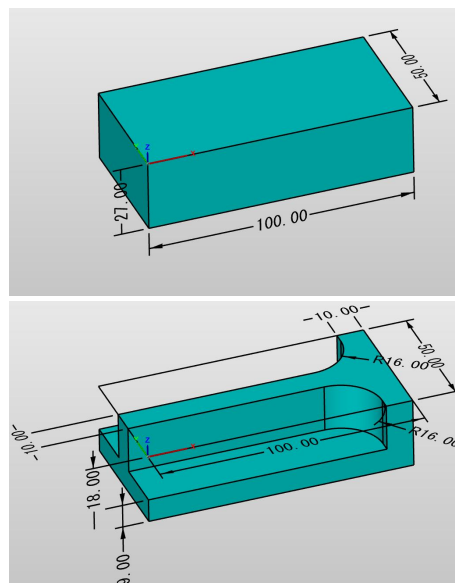


図 4 MQL 適用対象の加工モデル
(上: 被削材, 下: 加工モデル)

2. 4 実証試験

前項で検討したノズル設置条件のMQL加工の効果を確認するため、マシニングセンタを用いて、図4の加工モデルを多数個切削し、摩耗幅の測定を行った。ここで、実験については機差の影響も検討するため、2つの異なる加工機（DMG 森精機 DMF180, 牧野フライス a61nx）を用いた。それぞれ、加工機1、加工機2と呼称する。

加工パスについては、図5のとおり輪郭加工のオフセットを20回行うとともに、軸方向切込み3mmを6段行うことで、側面切削の中仕上げ加工を繰り返し行うパスを用いた。なお、切削長については、加工モデル1個につき20.2mの長さとなる。

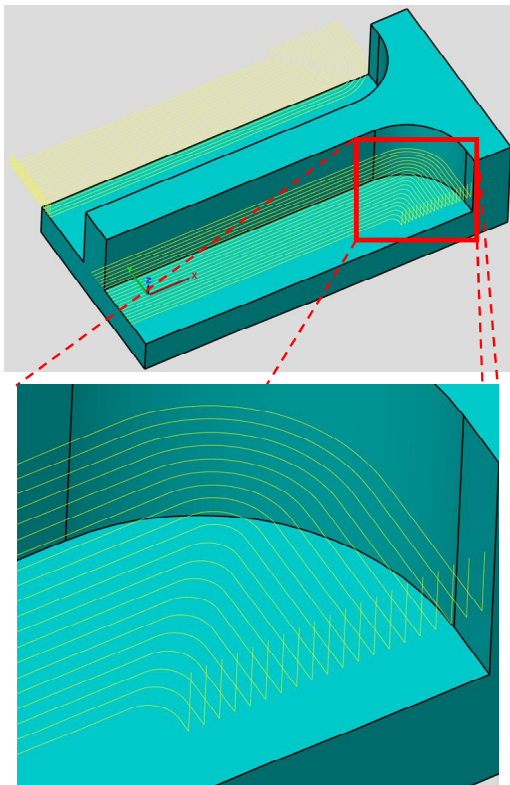


図5 実証試験加工パス 1 段目
(上：全体，下：拡大)

また、被削材は64チタン圧延材（AMS4911）とし、工具・切削条件については表1のとおりとし、ノズル距離は50mm、ノズル角度は30°とした。なお、オイルミスト供給条件及び摩耗幅の算出については2.2と同様の条件・手法を用いた。

3 結果及び考察

3. 1 ノズル距離と油付着量

ノズル距離と油付着量の関係を図6に示す。ノズル距離10mmと30mmでは殆ど付着量は変わらない一方、50mm以降は大きく低下する結果となった。これは、ノズル距離が遠くなるにつれて、オイルミストが円錐状に広がる

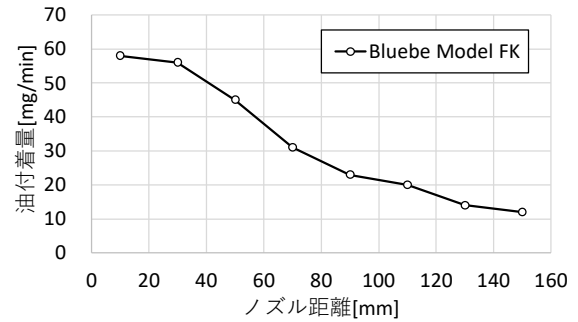


図6 ノズル距離と油付着量の関係

ことに伴い、単位面積あたりの油量が低下したものと考えられる。

以上のことから、ノズル方向10mm・30mmに比べて油付着量が低下する50mm以降を工具寿命の調査対象とした。

3. 2 ノズル設置条件と工具寿命

ノズル方向180°における切削距離に対するノズル距離と摩耗幅の関係を図7、ノズル距離と切削力の関係を図8に示す。ノズル距離50mm・90mmは切削長10m以降、摩耗の進行が抑制され、高圧クーラントに比べて摩耗幅が小さい傾向を示した一方、120mm・150mmは早期に摩耗が進行し、試験継続が困難になった。この結果から、オイルミストの効果が得られる場合は摩耗進行を大幅に抑制するものの、一定以上ノズル距離が長くなると、オ

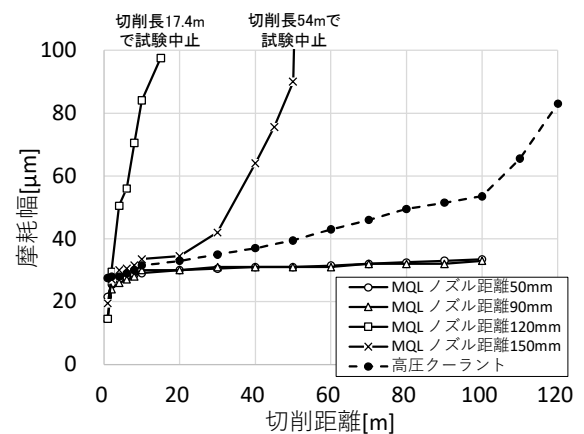


図7 ノズル距離と摩耗幅（ノズル方向180°）

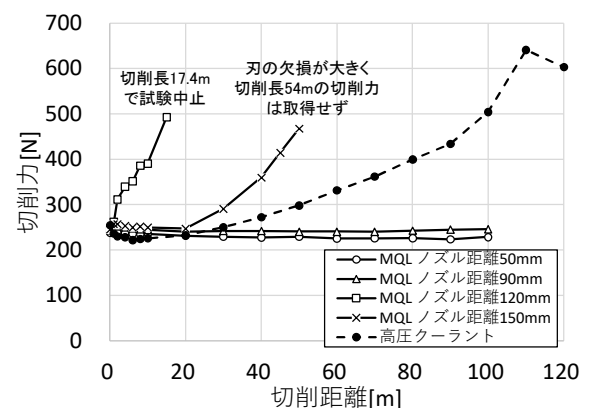


図8 ノズル距離と切削力（ノズル方向180°）

イルミストの効果が損なわれ、急激に摩耗が進行することが伺える。

次に、ノズル方向 180° にてオイルミストの効果が得られたノズル距離 50mm と 90mm において、ノズル方向を比較した結果を図 9～12 に示す。ノズル距離 50mm の場合、すべての方向で切削長 10m 以降摩耗の進行が抑制され高压クーラントに比べ摩耗幅が小さい傾向を示した。一方、ノズル距離 90mm の場合、ノズル方向 180° 、 270° は摩耗の進行が抑制されたが、 0° は早期に摩耗が進行する結果となった。

笹原らは、刃先が被削材から離脱した直後の位置で圧縮空気を噴射すると、切削で生じた凝着物が温度低下により固着する前に除去が可能であると推測しており²⁾、今回の試験において、刃先が被削材から離脱した後、オイルミストが作用するまでの時間が長いノズル方向 0° では、凝着物を除去できず、工具と切りくず、被削材間に凝着物がかみ込み、摩耗を促進した可能性が考えられる。

なお、ノズル距離 50mm においてノズル方向 0° で摩耗の進行が抑制されている点については、90mm に比べてノズル距離が近くなることで、単位面積あたりの油供給量が多く、かつエアーストが大きいいため、刃先の温度が一定程度低下し、効果的に凝着物を除去できたものと考えられる。

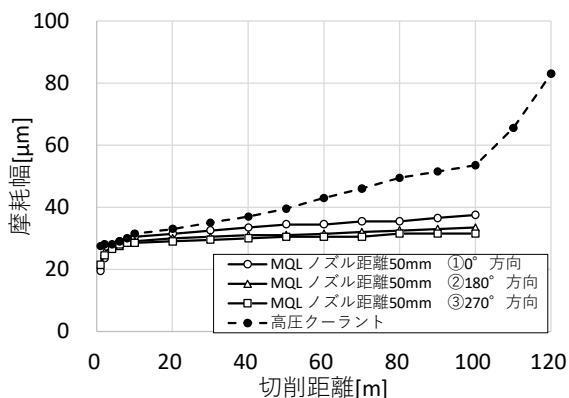


図 9 ノズル方向と摩耗幅（ノズル距離 50mm）

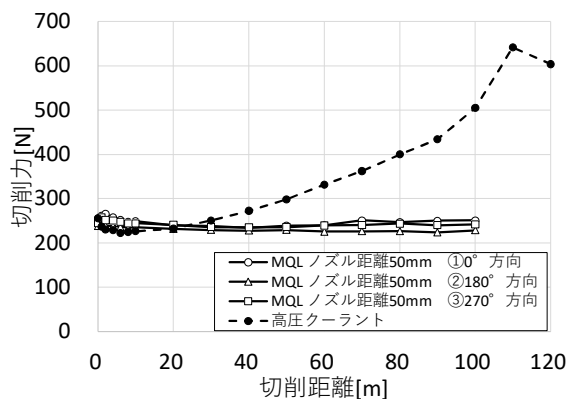


図 10 ノズル方向と切削力（ノズル距離 50mm）

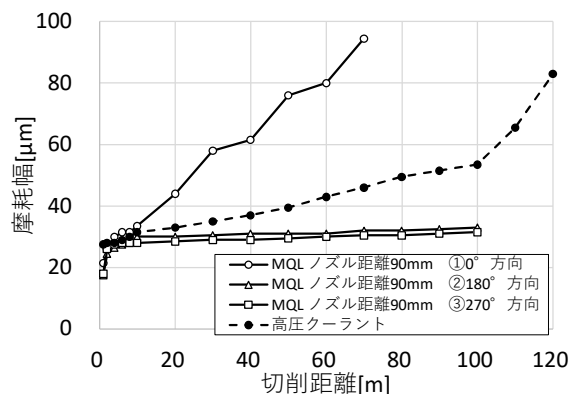


図 11 ノズル方向と摩耗幅（ノズル距離 90mm）

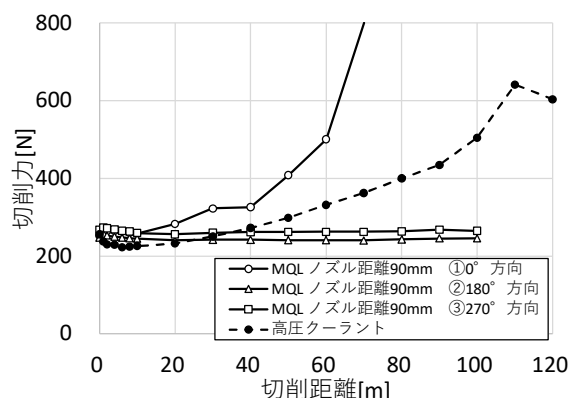


図 12 ノズル方向と切削力（ノズル距離 90mm）

3. 3 MQL の現場適用方法の検討

図 4 に示す加工モデルに対して MQL を適用する場合、モデルの立壁によりオイルミストが遮られる可能性が考えられる。このモデルをすべてダウンカットで加工を行い、ノズル 1 本でオイルミストを供給する場合、図 13 のとおりモデルの左側にノズルを設置することで、立壁にオイルミストが遮られることなく、概ね図 1 の 0° 、 180° 、 270° の 3 方向で加工が可能と考えられる。

また 3. 2 の結果から、ノズル距離を 50mm にすることで、従来手法である高压クーラントよりも大幅に寿命を延ばすことが期待できる。

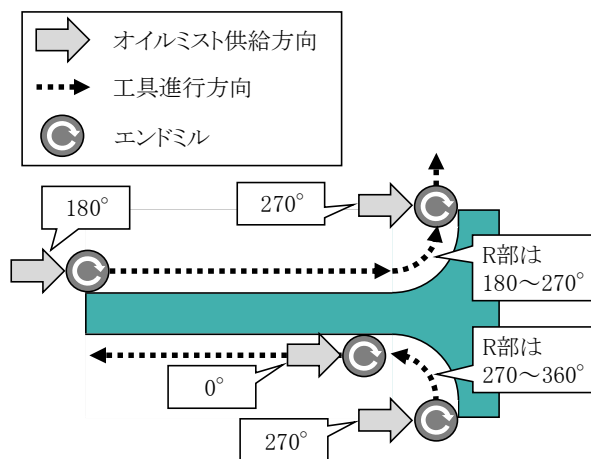


図 13 工具進行方向とノズル方向

3. 4 実証試験

加工機 1・2 を用い取得した切削距離に対する摩耗幅の推移を図 14 に示す。どちらの加工機においても MQL は摩耗の進行が緩やかであり、高圧クーラントに比べて摩耗幅が小さいことが伺える。

切削したモデルの個数と摩耗幅の関係に着目すると、高圧クーラントは加工機 1 では 3 個（切削長 60.6m）、加工機 2 では 1.5 個（30.3m）で摩耗幅が 50 μ m を超えているもの、MQL は加工機 1・2 ともに 8 個（切削長 161.6m）において摩耗幅は 40 μ m 以下に留まっている。

ここで、工具の摩耗幅が 50 μ m を超えた場合、摩耗が急激に進行することがわかる。これより、各条件の摩耗幅の直線部データから近似直線を作成し、近似直線が 50 μ m を超えた切削長を推定工具寿命とした。その結果、推定工具寿命は表 2 のとおりとなり、加工機の差異に関係なく高圧クーラントに比べ 10 倍以上の長寿命を実現した。

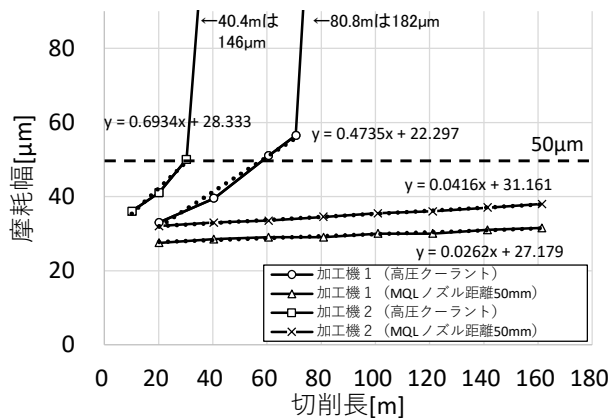


図 14 実証試験結果

表 2 推定工具寿命

	給油方法	推定工具寿命[m]
加工機1	高圧クーラント	58.5
	MQL ノズル距離50mm	871.0 (14.9倍)
加工機2	高圧クーラント	31.2
	MQL ノズル距離50mm	452.9 (14.5倍)

4 おわりに

本研究では、MQL を用いてチタン合金のエンドミル加工における工具の長寿命化を実現するため、エンドミルとノズルの距離や切削方向に対するノズルの方向が工具寿命に与える影響を調査し、航空機部品の実加工を想定した加工モデルに対してノズル設置条件を検討することで、以下の知見を得た。

- (1) 一定以上ノズル距離が長くなると、オイルミストの効果が損なわれ、急激に摩耗が進行する。
- (2) 刃先が被削材から離脱してからオイルミストが作用するまでの時間が長いノズル方向では、オイルミスト効果が低減する。
- (3) 航空機部品の実加工を想定した加工モデルに対して MQL の適用を行った結果、加工機の差異に関係なく高圧クーラントに比べ10倍以上の長寿命を実現した。

参考文献

- 1) 藤原順介ほか：“日本機械学会論文集”，82（835），pp.15-00556，（2016）
- 2) 笹原弘之ほか：“精密工学会誌”，66（1），pp.80-84，（2000）

重点共同研究（自動車分野）

射出成形におけるランナーの工程内リサイクルに関する研究

大森 和宏* 男澤 嶺* 益子 朱音* 渡辺 克人** 八丁 佳功**
池添 亮*** 太田 好和*** 小橋川 浩*** 谷越 健太***

Study on In-Process Recycling of Runner in Injection Molding
OMORI Kazuhiro, OTOKOZAWA Ryo, MASHIKO Akane, WATANABE Katsuto, HATCHO Yoshinaru,
IKEZOE Makoto, OTA Yoshikazu, KOBASHIKAWA Hiroshi and TANIKOSHI Kenta

様々な射出成形条件で成形したランナーから圧縮成形により作製した試験片を用いて引張試験を行い、射出成形条件におけるランナーの劣化要因を調査した。バージン材とランナーを比較すると、ランナーでは引張ひずみの低下が起こり、シリンダ温度が低く、射出速度が速いほどひずみの低下が顕著に現れた。保圧、金型温度は影響がなかった。低温・高速及び高温・低速の射出成形条件で作製したランナーを、リサイクル率 50%で射出成形した場合、バージン材と比較し、引張強さは同等であったが、シャルピー衝撃強さ及び引張弾性率は若干増加した。

Key words: 射出成形, ランナー, リサイクル

1 はじめに

近年の環境問題やプラスチック材料価格の高騰により、プラスチックのマテリアルリサイクルの重要性が高まっている。プラスチック成形の主流である射出成形では、生産時に金型の流路内で樹脂が固化されてきたランナーが排出されることから、粉碎したランナーを一定量バージン材と混合して製品を製造する工程内リサイクルが行われている。しかし、一度成形工程を経たランナーは、熱や流れの影響により劣化していると言われており、成形不良や破壊等のトラブルが発生することがあるため、一般的にランナー粉碎材のリサイクル率は30wt%が上限とされていることが多い。

成形工程におけるプラスチックの劣化要因としては、熱等の影響による分子鎖切断や酸化による化学劣化が主流とされてきたが、近年の研究で、成形に伴うせん断等による内部構造変化等による物理劣化要因の影響が大きいことが報告された¹⁾。射出成形工程では、金型内を流れる熔融樹脂の、厚さ方向における流速分布によりせん断応力が生じていることが知られており²⁾、ランナーはこの影響を受け劣化していると考えられる。ランナーの射出成形工程内リサイクルにおける高品質化やリサイクル率向上のためには、各射出成形条件でのランナーの劣化状況の把握や、リサイクル成形品の物性の調査

が重要である。一方、ランナーの工程内リサイクルに関する先行研究はあるものの、物理劣化に着目して行われた研究事例は少なく³⁾⁻⁵⁾、ランナーの物理劣化を評価したデータや、リサイクル射出成形の適切な条件等に関する情報が求められている。

そこで本研究では、各射出成形条件で成形したランナーの劣化状況を調べ、ランナーの劣化要因を明らかにする。また、ランナーの射出成形工程内リサイクルを行い、射出成形条件の物性に対する影響を検討したので報告する。

2 研究の方法

2.1 ランナーの劣化評価

ランナー粉碎材は、ポリプロピレン (PP) バージン材 (サンアロマー(株)製 PM600A)を用いて表1の成形条件で射出成形(ダンベル試験片:日精樹脂工業(株)製 NEX 80IV-9EG, 製品:東洋機械金属(株)製 Si-180-6S)した後、成形品を除去し、プラスチックカッティングミル(大阪ケミカル(株)製)を用いてスプルーごと粉碎することで作製した。また、比較のため、ペレットを直接粉碎し、バージン粉碎材を作製した。

各粉碎材は、ミニテストプレス(株東洋精機製作所製)を用いて180℃で5分間熔融させ、90℃~120℃に加熱した熱板で挟んで5分間保持し等温結晶化させた後、室温まで空冷し、100mm×100mm×t0.5mmのシートとした。そのシートから、試験片打抜機(高分子計器(株)製)を用

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 県南技術支援センター

*** 株式会社サカエ工業

表 1 ランナー成形条件

No	成形品	シリンダ 温度 (°C)	射出速度 (mm/sec)	保圧 (MPa)	金型温度 (°C)
1	ダンベル	190	10	17	40
2	ダンベル	210	10	17	40
3	ダンベル	230	10	17	40
4	ダンベル	210	100	17	40
5	ダンベル	210	1	17	40
6	ダンベル	210	10	36	40
7	ダンベル	210	10	17	80
8	製品	230	5~20	78	制御なし

表 2 一次射出成形条件

No	成形品	シリンダ 温度 (°C)	射出速度 (mm/sec)	保圧 (MPa)	金型温度 (°C)
9	ダンベル	230	5	17	40
10	ダンベル	190	100	17	40

表 3 二次射出成形条件

No	ランナー粉砕材 の成形条件	シリンダ 温度 (°C)	射出速度 (mm/sec)	背圧 (MPa)	クッション 量 (mm)
11	No. 9	230	5	9	3
12	No. 10	190	100	9	5
13	No. 10	230	5	9	48
14	No. 10	230	5	18	7
15	No. 10	230	5	4.5	3
16	No. 10	230	5	9	3

いて小型ダンベル試験片を作製し、万能材料試験機（株式会社島津製作所製 AG-50KNI M2）を用いて、試験速度 10mm/min で引張試験を行った。

2. 2 ランナーの工程内リサイクル

PP バージン材（サンアロマー（株）製 PM600A）を用いて表 2 の成形条件でダンベル試験片を一次射出成形した後、成形品を除去し、粉砕機（日本化工（株）製 SA-24）を用いてスプルーごとランナーを粉砕し、バージン材と重量比 1 : 1 で混合後、表 3 の成形条件で二次射出成形を行った。得られたランナーについては再度粉砕し、二次射出成形条件と同じ条件で三次射出成形を行った。

各射出成形で得られたダンベル試験片を用いて、引張試験及びシャルピー衝撃試験を行った。引張試験は、万能材料試験機（株式会社島津製作所製 AG-M1）を用い、引張弾性率は試験速度 0.5mm/min で、引張強さは試験速度 10mm/min で測定した。シャルピー衝撃強さは、衝撃試験機（株式会社東洋精機製作所製 IT）で、ひょう量 2J のハンマーを用いて測定した。結晶構造評価は、X 線回折装置（株式会社リガク製 RINT RAPID）を用いて、透過法で測定を行った。

3 結果及び考察

3. 1 ランナーの劣化評価

ランナーの劣化評価を行うため、バージン材を用いて

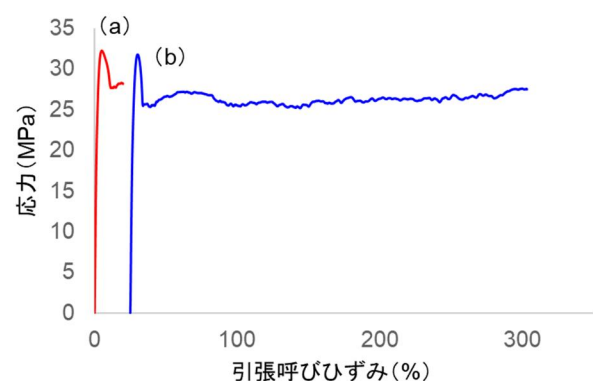


図 1 各等温結晶化温度で作製したバージン試験片の引張試験結果；(a) 120°C，(b) 110°C。

等温結晶化温度について検討した。図 1 に 110°C 及び 120°C で等温結晶化して作製したシートの引張試験結果を示す。等温結晶化温度 110°C で成形した試験片では、降伏後大きく伸びたのに対し、120°C 以上で成形した試験片では低ひずみで破断した。先行研究において、リサイクル材の物理劣化現象として伸びの低下が確認されていることから⁶⁾、以降の実験では等温結晶化温度を 110°C とした。

図 2 に、バージン材とランナー（成形条件：No. 2）の引張試験結果を示す。既報の結果と同様に、バージン材と比較し、ランナーは試験片の伸びが著しく低下した。

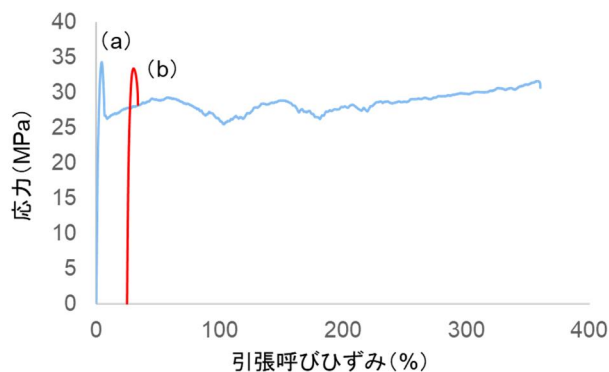


図2 バージン材(a)及びランナー粉砕材(b)から作製した試験片の引張試験結果.

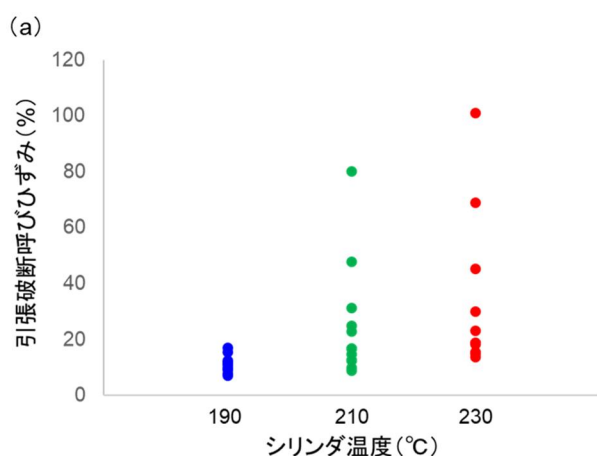
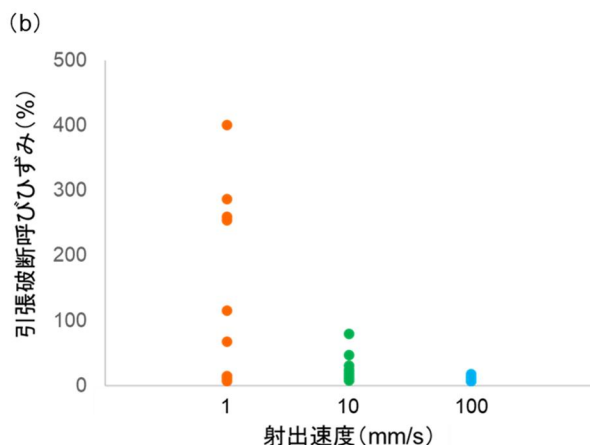


図3 各成形条件と引張破断呼びひずみの関係；
(a) シリンダ温度（射出速度：10mm/min），
(b) 射出速度（シリンダ温度：210℃）。

以上より、この圧縮成形・等温結晶化条件でランナーの物理劣化を評価することが可能であることが示された。

各成形条件と引張破断呼びひずみの関係のグラフを図3に示す。本結果は、引張破断呼びひずみのばらつきが大きかったため、 $n=10$ で試験を行った全結果を図示し

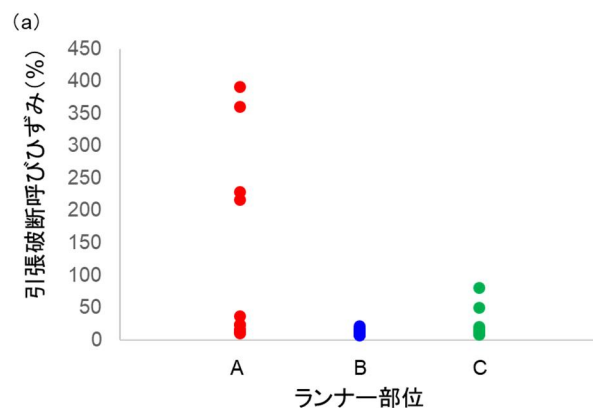
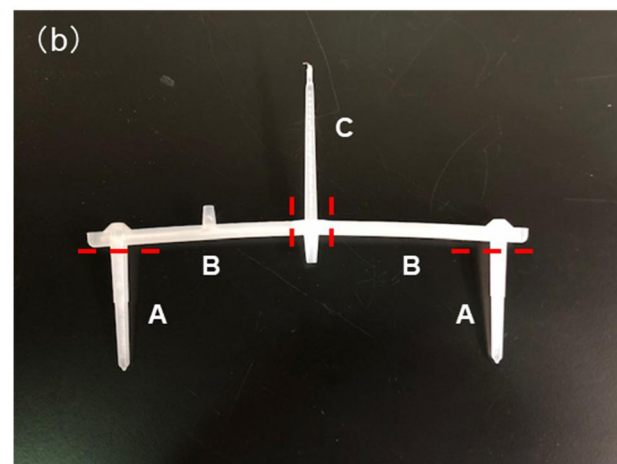


図4 (a) ランナー部位と引張破断呼びひずみの関係及び(b) ランナーの写真

ている。ランナー成形時のシリンダ温度が低いほど、また射出速度が速いほど、試験片の伸びが低下する傾向が見られた。シリンダ温度が低く、射出速度が速いほど、ランナーが受けるせん断応力が高くなり、劣化が進んだと考えられる。なお、保圧及び金型温度の影響は、本研究の範囲内では見られなかった。

また、ランナーの劣化状況の詳細な影響を検討するため、No.8（表1）のランナーを各部位ごとに分割し、引張試験を行った。結果を図4に示す。ここで、図4(b)の「C」がスプルー、「A」の先端がゲートであり、射出された熔融樹脂はC→B→Aの順に流れている。評価したランナーの中では、「B」の引張破断呼びひずみが明らかに低く、「A」は高いものが多かった。図3の実験で得られた結果から考察すると、「B」は直線部分であり熔融樹脂が流れやすいため射出速度の影響を受けやすかったのに対し、「A」はゲートが狭いために熔融樹脂が滞留し、射出速度の影響を受けにくかったことが考えられる。この結果から、ランナーの形状や部位により劣化状況が異なることが明らかになった。加えて、射出成形品は厚さ方向にスキン層、せん断層、コア層が形成されていること

が知られており、各層が受けるせん断応力が異なることから劣化状況は厚さ方向で異なることが推察される。図3や図4の結果ではばらつきが大きかった原因は、ランナー部位や厚さ方向で劣化状況が異なることによるのではないかと考えている。

以上より、射出成形におけるランナーの劣化要因は、シリンダ温度と射出速度であることが明らかになった。また、ランナー形状にも影響があり、ランナーの部位ご

とに劣化状況が異なることが示された。

3. 2 ランナーの工程内リサイクル

表2及び表3の条件で成形した一次成形品（バージン）及び二次（リサイクル1回目）・三次（リサイクル2回目）成形品の試験片の各物性を図5に示す。バージン材から成形したNo. 9、No. 10を比較すると、全ての物性値でNo. 10の方が高くなった。No. 9及びNo. 10の試験片の二次元X線回折像を図6に示す。両者とも、アーチ状の回折像が見られるが、No. 10は赤道方向の回折スポットが若干濃く現れている。No. 10はシリンダ温度が低く、射出速度が速い射出成形条件であったため高いせん断応力を受け、No. 9と比較し高度に分子配向した結果物性が高くなったと考えられる。

No. 9、No. 10のランナー粉碎材をそれぞれ同条件でリサイクルした試験片（No. 11、No. 12）は、バージン材（No. 9、No. 10）と比較して、引張強さは変わらなかったが、弾性率及びシャルピー衝撃強さが高くなった。また、

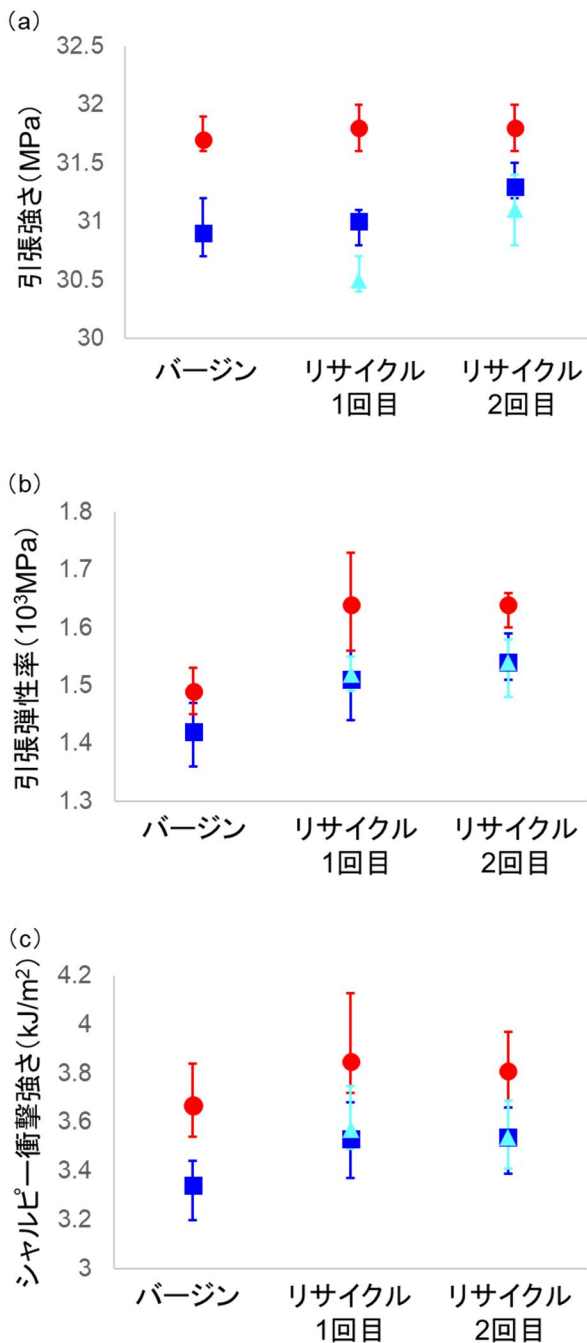


図5 一次成形品（バージン）及び二次・三次成形品（リサイクル）の試験片の物性；
(a)引張強さ、(b)引張弾性率、(c)シャルピー衝撃強さ。
成形条件：■No. 9・No. 11，●No. 10，No. 12，▲No. 16。

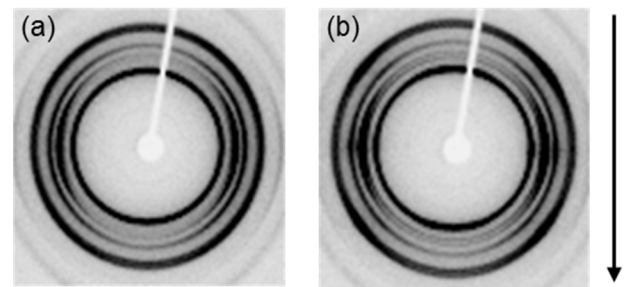


図6 一次成形品（バージン）の二次元X線回折像；(a)No. 9，(b)No. 10，矢印は樹脂の流れ方向を示す。

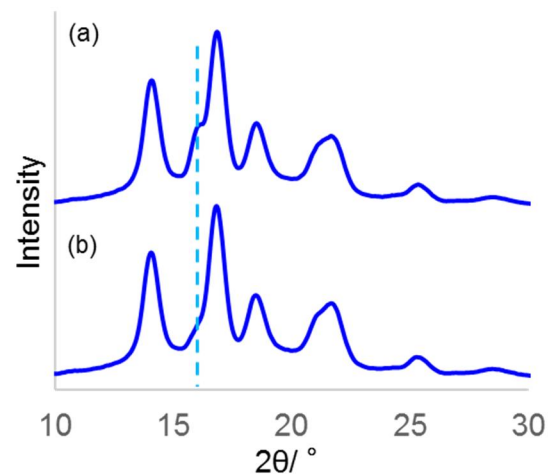


図7 一次成形品（バージン）及び二次成形品（リサイクル1回目）試験片のX線回折パターン。データは、二次元X線回折像を一次元に圧縮；
(a)No. 9，(b)No. 11。

No. 10 のランナー粉碎材を, No. 9 の成形条件で射出成形した場合 (No. 16), No. 11 とほぼ同等の物性値となった。結果は記載していないが, 背圧 (No. 14~16), クッション量 (No. 13, No. 16) の違いによる明確な影響は見られなかった。以上の結果は, リサイクル率 50%の成形品の物性は, バージン材を射出成形した際に起こるランナーの劣化の影響よりも, リサイクル材を射出成形した際のシリンダ温度・射出速度の影響を強く受けることを示していると考えられる。

バージン・リサイクル成形品の比較のため, 各試料の X 線回折パターンを確認すると, No. 9 (図 7 (a)) と比較し No. 11 (図 7 (b)), 13~No. 16 の方が β 晶由来のピークが小さくなっていた (図 7 (a), (b) の破線) が, 他のピーク強度に大きな違いはなく, この結果だけではシャルピー衝撃強さと引張弾性率の両方が上昇したことは説明できない。他方, 成形履歴を受けた材料ではメソ構造に変化が現れるとの報告があり^{1), 5), 7)}, 本研究においても長周期的な構造の変化がバージン・リサイクルの物性変化の原因なのではないかと推察している。

ランナーは一次射出成形によりせん断応力を受け物理劣化していることが本研究結果で示されているが, 射出成形したリサイクル成形品で物性低下がなかった原因は, 射出成形工程では熔融樹脂が金型内で急冷されるためと考えられる⁶⁾。一般的な PP の射出成形条件からは外れるが, 金型温度が 110℃近くであるならば, 図 2 で示したとおり物性値に影響が出る可能性がある。図 1 の実験を別のグレードの PP バージン材で行った場合, 本研究で用いた PM600A よりも低い等温結晶化温度で伸びの低下が見られており, また図 2 と同様のランナー劣化が確認されている。ランナーのリサイクルを行う場合は, 材料の種類やグレード, 金型ごとにリサイクル成形品の品質確認が必要になると思われる。

4 おわりに

様々な射出成形条件で作製したランナーから圧縮成形により作製した試験片を用いて引張試験を行い, 射出成形条件におけるランナーの劣化要因を推定した。また, 低温・高速及び高温・低速の射出成形条件で作製したランナーを, リサイクル率 50%で射出成形し, 物性評価し, 以下の知見を得た。

- (1) バージン材と比較し, ランナーのリサイクル材は引張破断伸びが低下し, 射出成形時のシリンダ温度が低いほど, また射出速度が速いほど, 引張破断伸びの低下が顕著であった。
- (2) ランナーの部位ごとに引張破断伸びの低下が異なることが明らかになった。
- (3) リサイクル率 50%のリサイクル成形品の引張強さは, バージン材とほぼ変わらなかった。シャルピー衝撃強さ及び引張弾性率は, バージン材と比較し, 若干上昇した。

参考文献

- 1) 八尾滋, パントンパチャ: “高分子”, 69 (11), 575, (2020)
- 2) 瀬戸雅宏, 田中克, 佐藤和人, 山部昌: “成形加工”, 14 (10), 671, (2002)
- 3) 飯島義彦, 小松崎和久, 安藤亮, 飯村修志, 石渡恭之, 小島均: “茨城県工業技術センター研究報告”, (43), (2014)
- 4) 安藤亮, 飯島義彦, 千葉顕一郎, 飯村修志: “茨城県工業技術センター研究報告”, (44), (2015)
- 5) 安藤亮, 谷萩雄一郎, 千葉顕一郎, 飯村修志: “茨城県工業技術センター研究報告”, (45), (2016)
- 6) 富永亜矢, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一: “高分子論文集”, 70 (12), 712, (2013)
- 7) 富永亜矢, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一: “高分子論文集”, 74 (3), 225, (2017)

重点共同研究（フードバレーとちぎ）

「夢ささら」の原料米特性に関する研究

筒井 達也* 佐々木 隆浩* 斎藤 綾子**

Research on the Characteristics of Rice "Yumesasara" for Sake Brewing Developed
by Tochigi Prefecture

TSUTSUI Tatsuya, SASAKI Takahiro and SAITO Ayako

「夢ささら」の原料米特性を把握するため酒米分析や小仕込み試験を行った。「夢ささら」は「山田錦」よりも粗蛋白質が高く、消化性試験ではアミノ酸度も高かった。製成酒は酢酸イソアミルの濃度が高く、官能評価では旨味や酸味が特徴的であり、味覚センサーによる分析でも旨味値が高かった。アミノ酸分析ではグルタミン酸やアスパラギン酸といった旨味系アミノ酸やバリンやロイシンと言った分岐鎖アミノ酸の割合が高かった。低精白ほど旨味が強く、酢酸イソアミルが高い傾向が見られ、「夢ささら」の特徴が出やすいことが分かった。

Key words: 酒米, 夢ささら, 酒米分析, 小仕込み試験

1 はじめに

「夢ささら」は本県オリジナルの酒造好適米として平成30年2月に出願公表された。これを用いた清酒は、全国新酒鑑評会での金賞やIWCでメダルを獲得するなど国内外のコンテストで一定の評価を受け、今後の需要拡大が期待される品種である。

一方で、本県清酒の平均精米歩合は67%と米の旨味を特徴とする純米系統が多い特徴があり、多くの蔵元からは「夢ささら」をレギュラー純米酒などの各社の主力商品にも利用したいとの要望が高まっている。

「夢ささら」は吟醸酒向きの酒造好適米として開発されたが、これまでの研究から「山田錦」と比べるとアミノ酸度が高い傾向が見られる¹⁾。この特徴は原料米蛋白質の消化産物によるものと推察される。

そこで本研究では、「夢ささら」の精米歩合毎の蛋白質や脂質の含有量を、「山田錦」、「五百万石」と比較し、酒質設計に有用なデータを得ることを目的とし検討を行ったので報告する。

2 研究の方法

2.1 原料米

分析には令和2年度、令和3年度に生産された栃木県産「夢ささら」、「五百万石」及び兵庫県産「山田錦」の玄米と精米歩合85%、70%、55%の白米を使用した。発酵試験には令和2年産精米歩合85%、70%、55%の麴米、掛米を使用した。

2.2 原料米の分析

原料米の分析は国税庁所定分析法²⁾及び酒造用原料米全国統一分析法³⁾によった。粗蛋白は住化分析センターSUMIGRAPHを用いて燃焼法（改良デュマ法）により分析を行った。

2.3 精米試験

精米歩合の違いによる形状、成分、醸造特性への影響を明らかにするため、県内酒造場にて精米試料を調製した。醸造用精米機はNF-26（新中野工業株式会社）を使用した。試料は各歩留まり時（精米歩合85[%]、70[%]、55[%]）に採取した。

2.4 小仕込み試験

令和2年度産「夢ささら」、「山田錦」、「五百万石」について総米150gの小仕込み試験を行った。仕込み配合を表1に示す。麴米は種麴にかおりを使用し、同一の精米歩合で製麴をしたものを使用した。仕込みは酵母仕込み（酵母：協会901）の3段仕込みで甾りは2日間とした。発酵温度は15℃一定とし留仕込後、経時的に重量を計量し積算減少量50g前後に到達、もしくは発酵力の低下が生じた時に遠心分離により上槽を行い製成酒を得た。

2.5 製成酒の分析

製成酒の一般成分は国税庁所定分析法²⁾に従い行った。香気成分の定量はガスクロマトグラフ（島津製作所GC-2010 plus）を用いてヘッドスペース法⁴⁾により分析した。アミノ酸は高速アミノ酸分析計（日本電子JLC-500V）により分析した。

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 栃木県酒造組合

2. 6 官能評価

製成酒の官能評価は当センター職員 4 名で 5 点法 (1: 優 ⇄ 5: 劣) により行った。各精米歩合ごとに五百万石を基準 (3.0 点) とした。

2. 7 味覚センサー

味覚センサー分析にはインテリジェントセンサーテクノロジー社製 S-5000Z を用いた。センサーには食品用 5 種 (旨味 AAE, 塩味 CTO, 酸味 CA0, 苦味 C00, 渋味 AE1) を用いた。評価項目は、先味 (口に入れた瞬間の味わい) の「旨味」, 「塩味」, 「酸味」, 「苦味雑味」, 「渋味刺激」の合計 5 項目について評価した。測定は同一試料に対して 4 回行い, 最初の 1 回目を除いた 3 回分の平均を各試料のセンサー測定値とした。データ解析用に, 分析試料とは別にコントロール試料 (蒸留水) を調製し, 測定ごとにコントロール試料を第 1 サンプルに置いて測定を行った。補正処理は, センサーのドリフト (センサー出力の変動) を加味して, 得られたコントロール試料の出力値を基準に各試料の出力値の差分を求める方法 (補間差分) で補正した。

表 1 小仕込試験配合

	添	仲	留	計
総米 (g)	30	50	70	150
掛米 (g)	20	40	60	120
麴米 (g)	10	10	10	30
汲水 (mL)	45	55	110	210

3 結果及び考察

3. 1 原料米の分析

表 2 に「夢ささら」, 「五百万石」, 「山田錦」の原料米

表 2 原料米分析結果

品種	精米歩合 (%)	千粒重 (g)	真精米歩合 (%)	無効精米歩合 (%)	砕米率 (%)	吸水率 (%)	消化性		粗蛋白質 (%)	粗脂肪 (%)	カリウム (ppm)
							Brix (%)	F-N (mL)			
夢ささら	100	25.7	100.0	0.0	0.4	-	-	-	6.8	3.1	1890
夢ささら	85	22.0	85.7	0.7	0.6	29.1	9.5	1.02	5.0	1.1	593
夢ささら	70	18.9	73.8	3.8	2.2	30.8	10.3	0.98	4.1	0.6	403
夢ささら	55	15.2	59.1	4.1	3.5	31.9	10.9	0.90	3.5	0.5	397
山田錦	100	27.1	100.0	0.0	0.3	-	-	-	6.3	3.2	1761
山田錦	85	22.6	85.5	0.5	1.3	30.1	9.8	0.93	4.6	1.1	433
山田錦	70	19.4	71.7	1.7	2.3	32.9	10.8	0.88	3.8	0.7	308
山田錦	55	15.6	57.7	2.7	7.4	34.7	11.2	0.85	3.3	0.6	322
五百万石	100	25.5	100.0	0.0	0.5	-	-	-	6.9	3.9	2322
五百万石	85	21.5	85.2	0.2	1.5	28.6	8.4	1.07	5.5	1.1	669
五百万石	70	18.6	72.8	2.8	2.2	30.3	9.8	1.00	4.6	0.7	390
五百万石	55	14.8	58.1	3.1	6.1	31.1	10.5	0.98	4.0	0.6	374

分析結果 (R2 年度産, R3 年度産の平均値) を示した。「夢ささら」の玄米千粒重は 25.7g と「山田錦」 (27.1g) より低く小粒であった。精米歩合 55% での砕米率は 3.5% と「山田錦」 (7.4%), 「五百万石」 (6.1%) より低かった。吸水率は「山田錦」より低く「五百万石」よりやや高かった。消化性 Brix, ホルモール窒素及び粗蛋白質は「山田錦」と「五百万石」の中間的な値であった。粗脂肪については品種間差は見られないものの, 精米歩合が高いほど低くなった。カリウムは山田錦より高く五百万石並であった。このように「夢ささら」は, 粒はやや小さいものの精米特性に優れ, 蛋白質含量がやや高いことからホルモール窒素が高い特徴があった。

3. 2 小仕込試験

発酵経過を図 1 に示す。酵母は協会 901 号を使用した。もろみ経過は山田錦や五百万石と類似した経過を示した。また, 低精白ほど発酵が進む傾向がみられた。

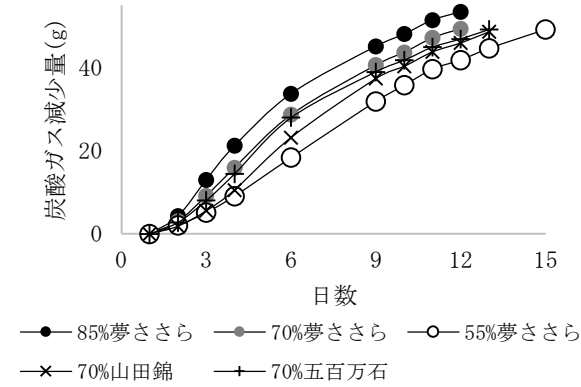


図 1 発酵経過

3. 3 製成酒の成分分析

製成酒の成分分析結果を表 3 に示す。「夢ささら」の

ミノ酸度は各精米歩合において「山田錦」より高く「五百万石」よりやや低かった。精米歩合が低いほどアミノ酸度が高かった。「夢ささら」は酢酸イソアミルの濃度が「山田錦」や「五百万石」よりも高くなった。「夢ささら」のイソアミルアルコールの濃度は「山田錦」よりやや高く、「五百万石」と同等であった。このように「夢ささら」による清酒はイソアミルアルコールの濃度が高く、その結果イソアミルアルコールを基質とする酢酸イソアミルが高くなることが示唆された。

製成酒のアミノ酸組成をみると、「夢ささら」は「山田錦」と比べると旨味系アミノ酸であるアスパラギン酸やグルタミン酸が高く、甘味系アミノ酸であるアラニンが低かった。アルギニンは品種間差は見られなかったが、精米歩合が高いほど割合が高くなる傾向があった。また、イソアミルアルコールの前駆体となる分岐鎖アミノ酸が多かった。

3. 4 官能評価

製成酒の官能評価を表4に示す。「夢ささら」の製成酒はバナナ様の香りが高く旨味や酸味が特徴的であり、精米歩合が低いほどその特徴は顕著であった。「山田錦」のフクラミと「五百万石」との軽さを併せもつタイプの酒質であった。精米歩合が低いと発酵が旺盛なことに由来するアルデヒド感や、アミノ酸度が高いことによる苦渋などの欠点も見られた。

3. 5 味覚センサー

製成酒の味覚センサー分析結果を表5と図2に示す。旨味と酸味で差が見られた。「夢ささら」は「山田錦」と比べると旨味値が高い傾向があり、この傾向は低精白ほど顕著であった。酸味値は「山田錦」よりもやや高く、低い精米歩合ほど低い傾向があった。品種間差よりは精米歩合の違いによる影響が大きかった。官能評価でも旨味や酸味が特徴的であったが、味覚センサーによる分析でもこの傾向が見られた。

表3 製成酒の成分分析結果

品 種	精米 歩合 (%)	酸度 (ml)	アミノ 酸度 (ml)	日本 酒度	アル コール (%)	酢酸 イソアミル (ppm)	イソアミル アルコール (ppm)	アミノ酸割合 (%)						
								Asp	Glu	Ala	Arg	分岐鎖		
												Val	Ile	Leu
夢ささら	85	2.2	1.40	14.7	17.1	10.6	225	2.4	7.5	15.5	12.6	4.3	2.5	5.9
夢ささら	70	2.3	1.30	10.0	16.3	6.5	177	2.2	7.3	17.4	13.5	4.8	3.0	6.7
夢ささら	55	2.4	1.20	2.5	15.1	6.3	143	2.1	6.8	19.8	15.0	5.6	3.1	7.2
山田錦	85	2.1	1.30	15.3	17.3	9.5	221	2.1	7.1	16.5	11.8	3.9	2.5	5.5
山田錦	70	2.2	1.20	10.4	16.6	6.1	160	1.9	6.8	18.4	14.5	4.4	2.9	6.5
山田錦	55	2.3	1.05	5.5	15.8	4.6	135	1.6	6.1	21.1	14.7	5.5	3.0	6.9
五百万石	85	2.2	1.55	15.5	17.1	9.7	220	2.2	7.8	16.2	12.3	4.1	2.4	5.5
五百万石	70	2.3	1.50	11.0	16.4	6.2	163	2.1	7.2	18.7	13.9	4.5	2.7	5.9
五百万石	55	2.4	1.40	5.0	15.6	5.8	143	1.9	7.1	20.6	15.0	5.0	3.0	7.0

Asp: アスパラギン酸, Glu: グルタミン酸, Ala: アラニン, Arg: アルギニン, Val: バリン, Ile: イソロイシン, Leu: ロイシン

表4 製成酒の官能評価結果

品種	精米歩合 (%)	平均点数 (1:優⇔5:劣)	官能評価
夢ささら	85	2.7	バナナ, アルデヒド, 旨味, 酸味, 味わい, 苦渋
山田錦	85	3.0	アルデヒド, 柔らかい, 酢エチ, 苦渋
五百万石	85	3.0	アルデヒド, 軽い, 薄い, 硬い, 酸ウク, 苦渋
夢ささら	70	2.7	酢イソ, 酢エチ, 旨味, 酸味, フクラミ, 苦渋
山田錦	70	2.2	酢イソ, エステル, フクラミ
五百万石	70	3.0	アルデヒド, 酢エチ, 酸臭, 軽い, 渋
夢ささら	55	2.8	酸味, 苦, 軽い, 単調
山田錦	55	2.0	ソフト, フクラミ
五百万石	55	3.0	酸ウク, エグ味, 軽い, 渋

各精米歩合で五百万石を基準 (3.0 点) とする

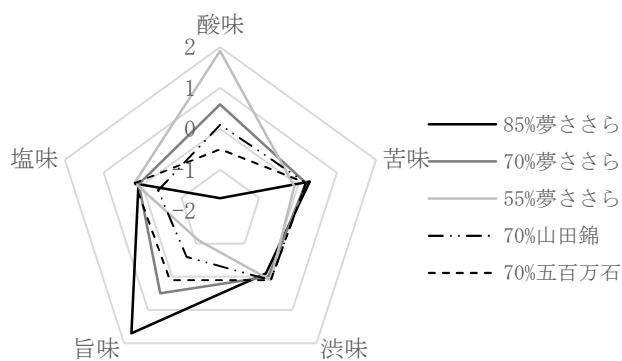


図2 製成酒の味覚センサー結果（レーダーチャート）

表5 製成酒の味覚センサー結果

品種	精米歩合 (%)	酸味	苦味	渋味	旨味	塩味
夢ささら	85	-1.7	0.3	-0.1	1.7	0.1
夢ささら	70	0.6	0.2	0.0	0.5	0.1
夢ささら	55	1.9	-0.1	0.1	-1.1	0.2
山田錦	85	-2.0	-0.1	-0.1	0.8	-0.1
山田錦	70	0.1	0.2	0.1	-0.6	-0.4
山田錦	55	1.7	-0.5	-0.1	-1.3	-0.2
五百万石	85	-1.7	0.2	0.0	0.8	0.2
五百万石	70	-0.5	0.2	0.1	0.1	0.2
五百万石	55	1.5	-0.3	0.0	-1.0	-0.1

4 おわりに

「夢ささら」について「山田錦」、「五百万石」と比較検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 低い精米歩合において、「山田錦」や「五百万石」よりも碎米の発生は少なかった。
- (2) 消化性Brixは「山田錦」よりも低く「五百万石」より高かった。消化性F-Nは「山田錦」よりも高く「五百万石」より低く、粗蛋白質も同様の傾向が見られた。
- (3) 製成酒は、「山田錦」に比べてアミノ酸度が高く、香気成分は酢酸イソアミルが高かった。
- (4) 製成酒のアミノ酸の組成は、「山田錦」と比べてアスパラギン酸やグルタミン酸といった旨味系アミノ酸の割合が高く、バリンやロイシンといった分岐鎖アミノ酸の割合もやや高かった。
- (5) 製成酒の官能評価では旨味と酸味が特徴的で、味わいある酒質であった。一方、低い精米歩合ではアルデヒド感や苦渋が見られた。
- (6) 製成酒の味覚センサー分析では旨味値が高く、低い精米歩合ほど顕著であった。

以上のことから、「夢ささら」の原料米特性として「山田錦」と比べると粗蛋白質が多くアミノ酸度が高い性質が分かった。アミノ酸の中でも旨味系アミノ酸や分岐鎖アミノ酸の割合が高く、これらが「夢ささら」製成酒の旨味やバナナ様の香りの高さに寄与していると推察された。

一方で、低い精米歩合ではカリウムや蛋白質といった酵母の栄養分が多く発酵が急進することから、もろみの低温管理や酵素力価の低い若い麴を使用するなど、発酵を抑えるようコントロールする必要があると考えられた。

参考文献

- 1) 筒井達也ら：「令和元（2019）年度栃木県産業技術センター研究報告」，17，11-14，（2020）
- 2) 注解編集委員会編：「第4回改正国税庁所定分析法注解」，日本醸造協会（1993）
- 3) 「酒造用原料米全国統一分析法」，酒米研究会（1996）
- 4) 吉澤淑：「醸協」，68，59，（1973）

Ⅱ 共同研究

Cooperative Research

共同研究

米菓の食感改質技術に関する研究

金井 悠輔* 阿久津 知宏* 守谷 和高** 川島 律子** 峰岸 沙代子**

Research on Texture Modification Technology for Rice Crackers

KANAI Yusuke, AKUTSU Tomohiro, MORIYA Kazutaka, KAWASHIMA Ritsuko and MINEGISHI Sayoko

米菓に関する消費者ニーズとして、スナック様の軽い食感を有する米菓製品が近年注目を集めていることから、本研究では、各製造工程が米菓の膨化性や食感に及ぼす影響を検討した。餅搗き回数の増加に伴い、生地中の残存米粒の破碎が進行するとともに焼成品の比容積が向上し、硬さが低減することが分かった。餅生地の水分率は、30%付近が最も大きく膨化し、これより不足または過剰な場合は、比容積及び食感は悪化した。予熱処理は膨化性の向上のためには不利である一方、膨化処理においては高出力で加熱するほど比容積が向上し、軽い食感につながる事が明らかとなった。

Key words: 米菓, 顕微鏡観察, 膨化, 比容積, テクスチャー

1 はじめに

米菓市場は、2013 年から生産量・消費金額ともに一進一退を繰り返しながらも微増している堅調な市場である。直近では、新型コロナウイルスの感染拡大に伴う巣ごもり消費により売り上げが好調なメーカーが目立つ。しかし長期的には、主な購買層が高齢者である現状から脱却すべく、若年層への消費喚起など、新たな需要の掘り起こしが急務となっており、各社とも付加価値の高い新商品開発に取り組んでいる。

新たな消費者ニーズとして、従来よりも食感が非常に軽く、スナック感覚で食べられる米菓製品が注目を集めており、県内の中小米菓メーカーにおいても同様の特徴を持つ商品開発に取り組む事例が増えている。米菓の製造には糯米の餅搗、冷却固化、乾燥、焼成など多くの工程があるが、食感の軽い米菓を安定的に製造するためには、各工程において米菓を最大限膨らませるための適切な処理を行う必要がある。しかし、製造条件と膨化性の関係性が不明確であり、詳細な製造条件の決定には現場作業員の勘と経験に頼るところが大きく、再現性・安定性に課題がある。

そこで本研究では、従来よりも食感の軽い米菓製造技術の開発を目的として、膨化度の高い米菓製造に適したマイクロ波焼成品を対象とし、餅搗き・乾燥・焼成の各工程が餅生地の膨化性や食感に及ぼす影響の検討を行った。

2 研究の方法

2. 1 餅生地の調製

原料は国産糯米を用い、丸彦製菓(株)が保有する各種製造設備により餅生地を調製した。糯米を8時間浸漬後、圧扁、蒸練したものに対し60~200回の胴搗を行った。その後、練り出し、冷却固化させたものを幅40mm×長さ70mm×厚み5mmに切断し、所定の水分率まで乾燥させることで餅生地を調製した。

2. 2 餅生地の残存米粒評価

ロータリーマイクローム(マイクローム社 HM340)により餅生地から厚さ20μmの薄片を切り出し、光学顕微鏡(オリンパス(株) BX-53)により倍率100倍で撮像した(図1)。1試験区あたり20枚の薄片を切り出し、薄片1枚あたり3ヶ所撮像することで、1試験区あたり計60枚の観察画像を得た。画像解析ソフトImage Jにより、得られた画像から残存米粒を検出し、残存米粒の

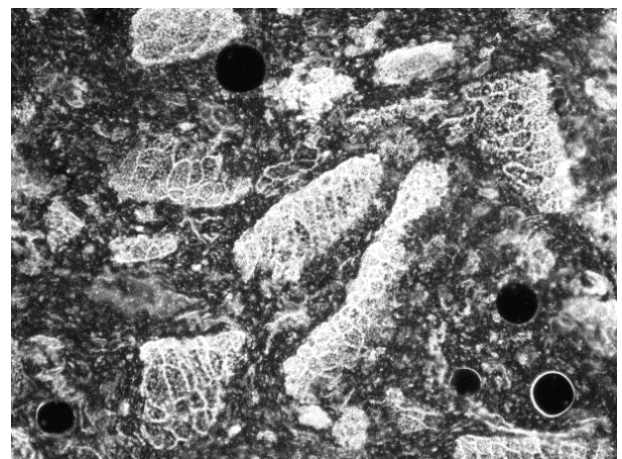


図1 餅生地の顕微鏡観察画像例

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 丸彦製菓株式会社

面積ごとに4区分(区分1:100~1,000 μm^2 , 区分2:1,000~10,000 μm^2 , 区分3:10,000~100,000 μm^2 , 区分4:100,000~1,000,000 μm^2)に分別して積算し, 分布を評価した。

2. 3 焼成試験

バンドソーにて15mm×15mmに切断した餅生地12枚を予熱処理及び膨化処理を行うことで焼成した。予熱処理は, ガスオープン(株)マルゼン MRX-097E)または業務用電子レンジ(シャープ(株) RE-3300P)を用いて行った。膨化処理は, 同上の業務用電子レンジを用いることでマイクロ波焼成を行った。

2. 4 比容積測定

焼成品の膨化性評価のため, $\phi 2\text{mm}$ のガラスビーズを使用した菜種置換法により, 焼成品の比容積を求めた。1回の試験で焼成品6個の比容積を測定し, 3回繰り返した平均値を求めた。

2. 5 テクスチャー測定

テクスチャー測定はテクスチャーアナライザー(Stable Micro Systems TA.XT plus100c)を用いた。焼成品をバンドソーで厚さ10mmに切断し, 切断面から $\phi 6\text{mm}$ の円柱プローブにより圧縮速度:1mm/s, 圧縮距離:7mmの条件で圧縮試験を行った。得られた荷重データのうち圧縮距離1mm~7mmの範囲を解析範囲に設定し, この範囲における平均荷重及び平均ピーク深さを求めた(図2)。

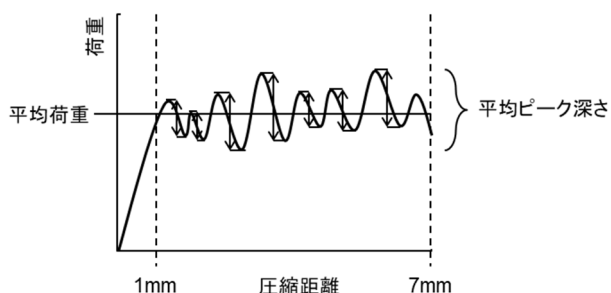


図2 テクスチャー測定結果の解析

3 結果及び考察

3. 1 餅搗き工程が膨化性に及ぼす影響

米菓は, 餅生地に含まれる水分が加熱により蒸発する際, 体積が急激に増大する力を利用することで膨化する。このため, 餅生地の物性は米菓の膨化性に大きく影響することが予想される。そこで, 餅生地製造工程のうち, 特に餅生地の物性に大きく寄与すると思われる餅搗きの回数が膨化性に及ぼす影響を検討した。

異なる餅搗き回数の餅生地について残存米粒の評価を行った結果を図3に示す。餅搗き回数の増加に伴い,

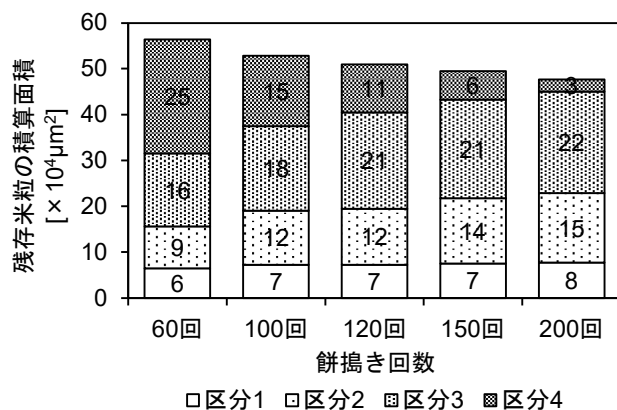


図3 残存米粒の評価結果

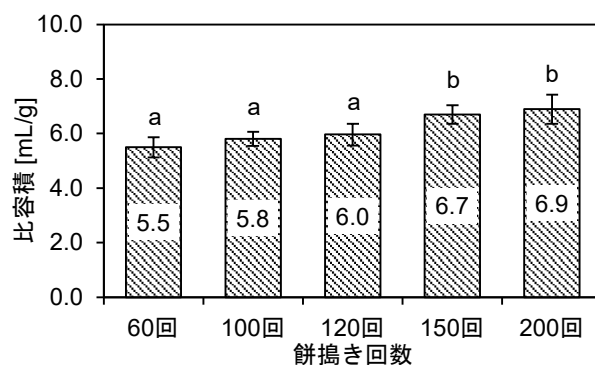


図4 餅搗き回数と比容積の関係

異なるアルファベット間では有意差あり ($p < 0.05$)。以下同じ。

水分率: 25%, 焼成: 電子レンジ 200W 1分→600W 2分

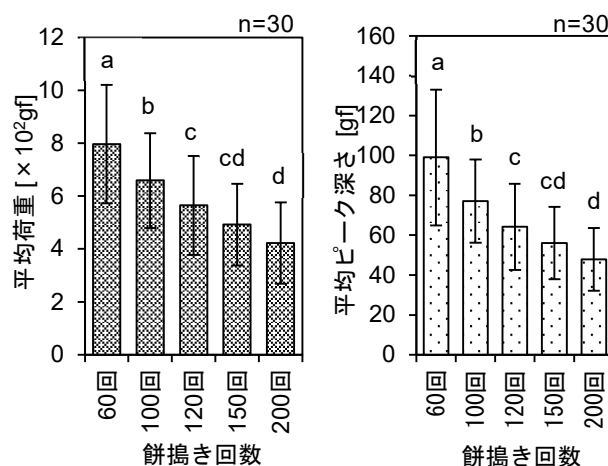


図5 餅搗き回数とテクスチャー評価結果

最も大きな区分4の残存米粒が顕著に減少し, 区分1~3の比較的小さな残存米粒はわずかながら増加する傾向となった。一方, 全ての残存米粒面積値の総和は餅搗き回数の増加とともに減少した。これは, 餅搗きにより大きい米粒が破碎されて小さな米粒の欠片が増え, これが繰り返し行われることで残存米粒として検出されない100 μm^2 未満の米粒が増えた結果と考えられた。これらのことから, 搗き回数を増やすことで残存米粒が破碎さ

れ、餅生地均質化が進行することが明らかとなった。

次に、それぞれの餅生地を同一条件で焼成し、焼成品の比容積を算出した（図4）。その結果、餅搗き回数が多い餅生地ほど比容積が高くなる傾向が見られ、餅搗き処理は膨化性の向上につながることを確認された。これは、餅搗き回数を増やすことで残存米粒が破碎され、きめ細かい餅生地となるため、焼成時の蒸気を捕捉する能力が高まった結果、より大きく膨らむものと考えられた。しかし、150回と200回の間では有意差がないことから、餅搗きによる膨化性向上には限界があるものと考えられた。

続いて、焼成品の食感を評価するため、テクスチャーアナライザーによる圧縮試験を行った。その結果、餅搗き回数の増加に伴い、平均荷重及び平均ピーク深さが大幅に低下することが確認された（図5）。平均荷重は試料の全体的な硬さ、平均ピーク深さは咀嚼時の歯ざわり感（サクサク、ガリガリ）を表す。今回の結果から、餅搗き回数の増加により、全体的な硬さが低減し、サクサクとした軽い食感に近づくものと考えられた。

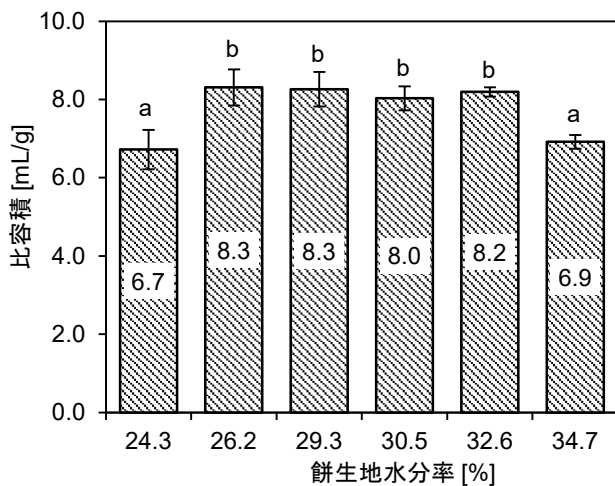


図6 餅生地水分率と比容積の関係

餅搗き回数：150回、焼成：電子レンジ200W 1分→600W 2分

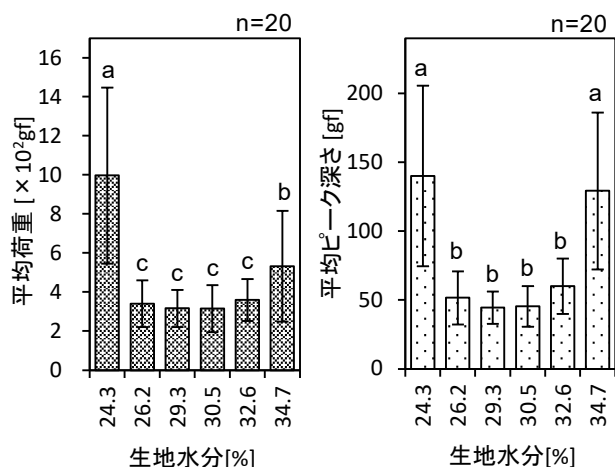


図7 餅生地水分率とテクスチャー評価結果

3. 2 乾燥工程が膨化性に及ぼす影響

米菓の膨化現象において、餅生地均質化と同様に重要な要素が、餅生地に含まれる水分の蒸発である。そこで、水分率の異なる餅生地を調製し、同一条件で焼成試験を行った。焼成品の比容積測定結果を図6、テクスチャー測定結果を図7に示す。焼成品の比容積は、水分率26.2～32.6%の間で極大（約8mL/g）となり、水分率がこの範囲外になると比容積が低下した。テクスチャー評価においても、平均荷重・平均ピーク深さともに水分率26.2～32.6%の範囲において低値となった。これらのことから、餅生地の水分率が約30%において膨化性が良く、最も軽い食感を実現する水分率であることが明らかとなった。低水分率で膨化性が悪い原因として、餅生地の柔軟性が低いため蒸気を捕捉しきれないことに加え、発生する蒸気量が少ないことが考えられる。また、高水分率の場合は、多量の水分が蒸発する際に周囲の熱を気化熱として吸収し、水蒸気発生が低下することが要因の一つと考えられた。

3. 3 焼成条件が膨化性に及ぼす影響

米菓は、一般的に予熱、膨化及び焼き色付けを一連の流れで行う運行焼機にて焼成される。品質安定のためには、各処理区分の加熱出力や通過時間、ショット数などを緻密に設定して焼成することが求められる。そのため、焼成条件が米菓の膨化性に及ぼす影響を検討した。

3. 3. 1 予熱工程の検討

焼成前の餅生地に含まれるデンプンは、冷却固化工程において老化しているため、予熱により再び糊化させ、柔軟性を回復させることで焼成時の膨化性が向上するものと考えられる。そこで、予熱処理が米菓の膨化性に及ぼす影響を調べた。同一の餅生地をガスオーブンにて予熱後、ただちにマイクロ波焼成を行った。予熱時の庫

表1 オープン予熱条件一覧

庫内温度	生地温度	加熱時間
予熱なし	-	-
	80℃	2分11秒
	100℃	4分12秒
100℃	100℃	9分37秒
	80℃	1分9秒
	120℃	3分30秒
120℃	80℃	0分40秒
	90℃	1分41秒
	100℃	1分36秒
140℃	80℃	0分40秒
	90℃	1分4秒
	100℃	1分36秒

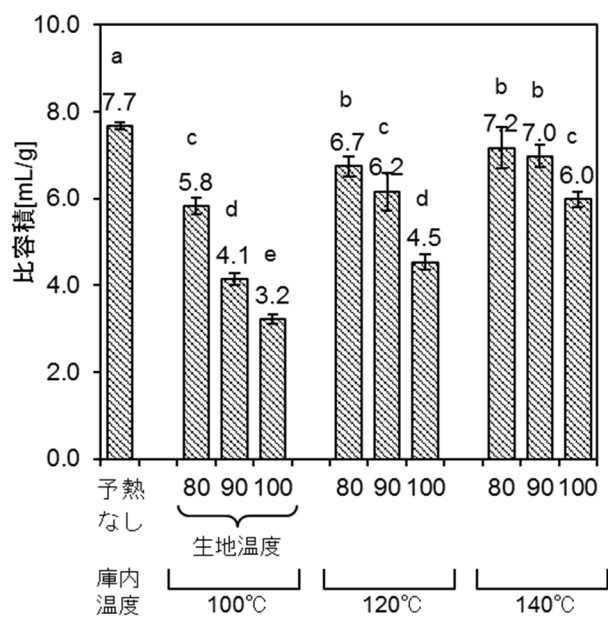


図8 予熱条件と比容積の関係

餅搗き回数:150回, 水分率:31.7%, 焼成:電子レンジ600W2分

内温度は100℃, 120℃, 140℃とし, 各庫内温度にて餅生地を80℃, 90℃, 100℃まで加熱した。予熱条件一覧を表1に, 焼成品の比容積を測定した結果を図8に示す。庫内温度で比較すると, 低温で時間をかけて加熱するより, 高温で急速に加熱することで比容積が高い結果となった。一方, いずれの庫内温度においても, 餅生地を高温に加熱するほど比容積が低下した。また, 予熱を一切行わずに焼成したものと比較すると, いずれの予熱条件も比容積が低い結果であり, 今回の試験条件においては, 膨化性向上のためには予熱処理は不利であるとの結論に至った。これは, 予熱により餅生地が乾燥し, 焼成時の蒸気発生量が減少してしまうことが主要因と考えられる。対策として, 予熱による水分損失を見越し, 予め餅生地水分率を高めに調整する方法が考えられた。

3. 3. 2 膨化工程の検討

膨化工程における加熱出力が, 米菓の膨化性に及ぼす影響を検討するため, マイクロ波焼成時の加熱出力を500~800Wの範囲で変化させ, 焼成品の比容積を測定した。その結果, 高出力で焼成したもののほど比容積が上昇し, 膨化が促進されることが明らかとなった(図9)。マイクロ波加熱は, 食品中の水分子を振動させて温度を上昇させるため, 高出力で加熱することで餅生地中の水分が急激に蒸発することが予想される。この蒸発の勢いを高めることで, 焼成品をより大きく膨化させることが可能になるものと考えられた。なお, 実際の製造現場においては, マイクロ波発振器(電源部)の能力や, マイクロ波遮蔽材の耐久性が課題となり, 大幅な加熱出力の上昇は困難な場合が多い。その場合, 時間あたりの餅生

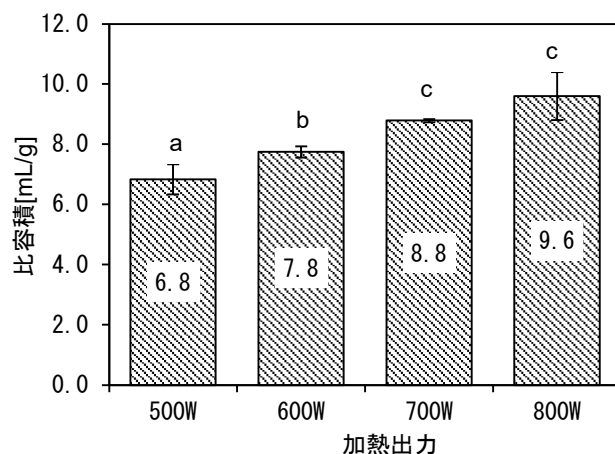


図9 膨化時の加熱出力と比容積の関係

餅搗き回数:150回, 水分率:31.7%, 予熱:電子レンジ200W1分

地投入量を減らすことで, 相対的な加熱能力が高まり, 同様の膨化性向上効果が得られる可能性が考えられた。

4 おわりに

従来よりも食感の軽い米菓の開発のため, 餅生地製造条件及び焼成条件が米菓の膨化性に及ぼす影響を検討した結果, 以下の知見を得た。

- (1) 餅搗き回数を増やすことで, 生地中の残存米粒の破碎が進行し, 焼成品の比容積が上昇するとともに, 硬さが低減し軽い食感につながる事が明らかとなった。しかし, 餅搗きによる膨化性の向上には限界があるものと考えられた。
- (2) 餅生地の水分率は30%付近において焼成品の比容積が最も高く, テクスチャー測定結果も低値を示した。これより水分が不足しても過剰でも膨化性は悪化することが確認された。
- (3) 予熱処理を行うことで, 焼成品の比容積が低下した。予熱を行う場合, 高温で短時間の加熱とすることで比容積の低下を防ぐ結果となった。
- (4) 膨化処理では, 高出力で加熱するほど比容積が向上することが明らかとなった。餅生地に含まれる水分を急激に蒸発させることが, 米菓を大きく膨化させる重要な要素であると考えられた。

米菓の膨化性は, 各工程の処理条件により大きく影響を受けることが明らかとなった。実際の製品製造においては, 上記の知見を踏まえつつ, 各事業者の保有設備に応じた適切な製造条件を検討することが重要である。

参考文献

- 1) 斎藤昭三: "製菓辞典", 朝倉書店, 390-420, (1981)
- 2) 永島伸浩, 川端晶子, 中村道徳: "澱粉科学", 37 (4), 243-250, (1990)

Ⅲ 受託研究

Contract Research

受託研究

県産トウガラシのおいしさの見える化に向けた 前処理法・測定条件の確立

伊藤 和子* 石田 莉菜*

Establishment of the Pretreatment Method and the Measurement Condition for
Visualization of the Taste of *Capsicum Annum* from Tochigi Prefecture

ITOH Kazuko and ISHIDA Rina

県産トウガラシのおいしさを見る化するため、味覚センサー及び DHS-GC/MS を用いた味・香り測定に関する最適な前処理法・測定条件を検討した。その結果、味覚センサー測定前処理時の抽出温度は 50℃、DHS-GC/MS 測定条件は DHS-MVM 法がトウガラシ分析に適していた。

確立した方法により、中国産天津三鷹を対照として県産トウガラシ 7 種（信鷹・鷹の爪・山房・望都・益都・栃木三鷹・新三鷹）の味・香りを測定した結果、県産トウガラシは中国産に比較して苦味雑味、旨味及び旨味コクが高い傾向にあることや、香りが強く、甘く香ばしい香りの特徴を有することが明らかになった。

Key Words : トウガラシ, おいしさの見える化, 味覚センサー, 香気分析

1 はじめに

栃木県大田原市はトウガラシ収穫量日本一であり、市内の生産者・加工業者及び飲食店等で構成する「大田原とうがらしの郷づくり推進協議会」が、町おこしの一環として普及、新商品開発等に取り組んでいる。

国産トウガラシは、外国産に比べて旨味や甘い香りが強い等の特徴があるとされているが、こうした特徴を裏付ける十分なデータがないため、安価な外国産との品質の差が曖昧になり、市場拡大のネックになっている。このため、外国産とのおいしさ（味・香り）の違いや優位性を明らかにする必要があるが、強い辛みのため、ヒトの官能による評価が困難である。

そこで、本研究では味覚センサー及びダイナミックヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析 (DHS-GC/MS) 法を用いて、味・香り分析に最適な前処理法・測定条件を確立し、さらに確立した方法で県産トウガラシのおいしさの見える化に取り組んだので報告する。

2 研究の方法

2.1 トウガラシ粉末

トウガラシ粉末は未焙煎とし、吉岡食品工業(株)に

て粉末化したものを用いた。なお、天津三鷹は中国産であり、信鷹・鷹の爪・山房・望都・益都・栃木三鷹・新三鷹の 7 品種は、栃木県内の農家にて栽培したものを用いた。

粉末化後すぐに密閉し、速やかに DHS-GC/MS による香気成分分析を実施した。その後、粉末を冷凍保存し、味覚センサー測定に供した。

2.2 味測定

2.2.1 前処理

コショウの前処理法に準じ、以下の方法を検討した。トウガラシ粉末 3g を量りとり、任意の温度 (90℃・50℃・30℃) に調整した蒸留水 97g を加え、その温度に 10 分間保持しつつ 1 分ごとに攪拌し抽出した。水冷後ろ過し、ろ液を測定用サンプル液とした。なお、旨味先味については、1/3 に希釈した味覚センサー用基準液により測定用サンプルを 18 倍希釈したものを用いた。

2.2.2 機器測定

2.2.1 で調製した測定用サンプル液を用い、味覚センサー（㈱インテリジェントセンサーテクノロジー製 TS-5000Z）で酸味・苦味雑味・渋味刺激・塩味・苦味（後味）・渋味（後味）・旨味コク（後味）を測定した。なお、旨味先味については、上述したとおり、希釈したものを用いて別途測定した。

*栃木県産業技術センター 食品技術部

2. 3 香り測定

香氣成分測定は、トウガラシ粉末 0.2g に蒸留水 0.1mL、内部標準として 0.05%(v/v) 1-プロパノール水溶液を 10μL 加えたものを測定試料とし(N=3)、DHS-GC/MS 法により行い、吸着材は Carboxpack B&X 及び Tenax TA を用いた。試験前処理として、各測定試料を N₂ パージして香氣成分の各吸着管への吸着を行い、さらにその吸着管を 30℃下で 50mL/分の流速で所定時間ドライパージを行い、加熱脱着装置 (Gerstel 社製 TDU2) 付 DHS-GC/MS (Agilent Technologies 社製 5977B) に供した。

加熱脱着装置の温度条件は、TDU:30℃ (0.3min)-720℃/min 昇温-300℃ (3min)とし、CIS:-50℃ (0.5min)-720℃/min 昇温-210℃ (20min)とした。測定装置条件は、カラム:DB-WAX(30m, 0.25mm, 0.25μm)、オープン温度:40℃ (5min)-10℃/min 昇温-240℃ (10min)、キャリアガス:He 1.6768mL/min、トランスファーライン温度:240℃、イオン源温度:230℃、イオン化モード:EI、イオン化電圧:70eV で測定を行った。得られたガスクロマトグラムのピークから、Aroma Office 2D(Gerstel 社製)によりおいを有する化合物のみを抽出し、その後、多変量解析ソフト Mass Profiler Professional (Agilent Technologies 社製)を用いて、抽出した成分中の再現性の高い化合物の絞り込み (CV<25) 及びそれらのクラスター解析を行った。

3 結果及び考察

3. 1 味測定前処理法の検討

栃木三鷹・新三鷹・益都の3品種を用い、3つの温度条件(90℃・50℃・30℃)で抽出前処理し味覚センサーで測定した結果を図1に示す。90℃抽出の栃木三鷹を対照として測定した。90℃抽出では、他の条件と比較して「苦味雑味」の値が低く、応答している物質が熱に弱い可能性が考えられた。他の味覚は抽出温度では大きな影響はみられなかったため、30℃・50℃ともに適していると考えられた。

作業性としては、90℃を保って抽出操作をすることは難しく、値のバラつきにつながると考えられた。また、一般に普及されている恒温槽の性能は室温+5℃

のため、気温が高い時期には30℃を保持することも難しいと考えられる。

以上のことから、50℃での抽出が最適と考えられた。

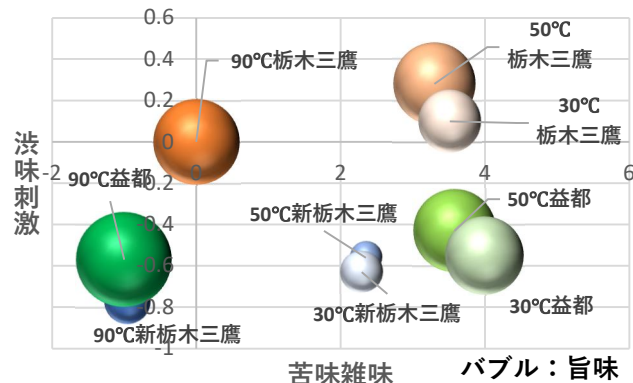


図1 味覚センサー測定前処理法の検討結果

3. 2 DHS-GC/MS による香り測定条件検討

3. 1と同様のサンプルを用いて、トウガラシの香り分析に最適な DHS-GC/MS 条件を検討した。測定条件は表1に、結果を図2に示す。全ての測定条件において、トウガラシ各品種に特有の成分がそれぞれ検出された。そのため、品種ごとの違いを比較するには3条件すべての分析が必要であると考えられた。よって、3条件を同時に測定可能な Multi Volatile Method (以下、MVM) がトウガラシの特徴を把握する最適な条件であると考えられた。

3. 3 トウガラシのおいしさの見える化

3. 3. 1 味の見える化

中国産の天津三鷹を対照とし、信鷹・鷹の爪・山房・望都・益都・栃木三鷹・新三鷹の7品種について味覚センサーにより測定し、おいしさの見える化を行った結果を図3に示す。酸味はすべての品種において検出されなかった。また、塩味も少なく、中国産と国産の違いは明確ではなかった。渋味刺激・苦味(後味)・渋味(後味)は、産地よりも品種による違いの方が大きかった。

中国産と国産による違いが大きいのは苦味雑味・旨味及び旨味コクであり、その3つの味覚について国産トウガラシが高い傾向があるという特徴が見える化することができた。

表1 DHS-GC/MS 測定条件

No.	捕集香氣	吸着剤	吸着条件	パージ条件
1	トップ/ミドルノート	Carboxpack B&X + Shincarbon-X	25℃, 100mL/min, 6.5min	12min ドライパージ
2	ミドル/ベースノート	Tenax TA	80℃, 10mL/min, 6min	12min ドライパージ
3	不揮発性成分	Tenax TA	80℃, 100mL/min, 35min	ドライパージなし

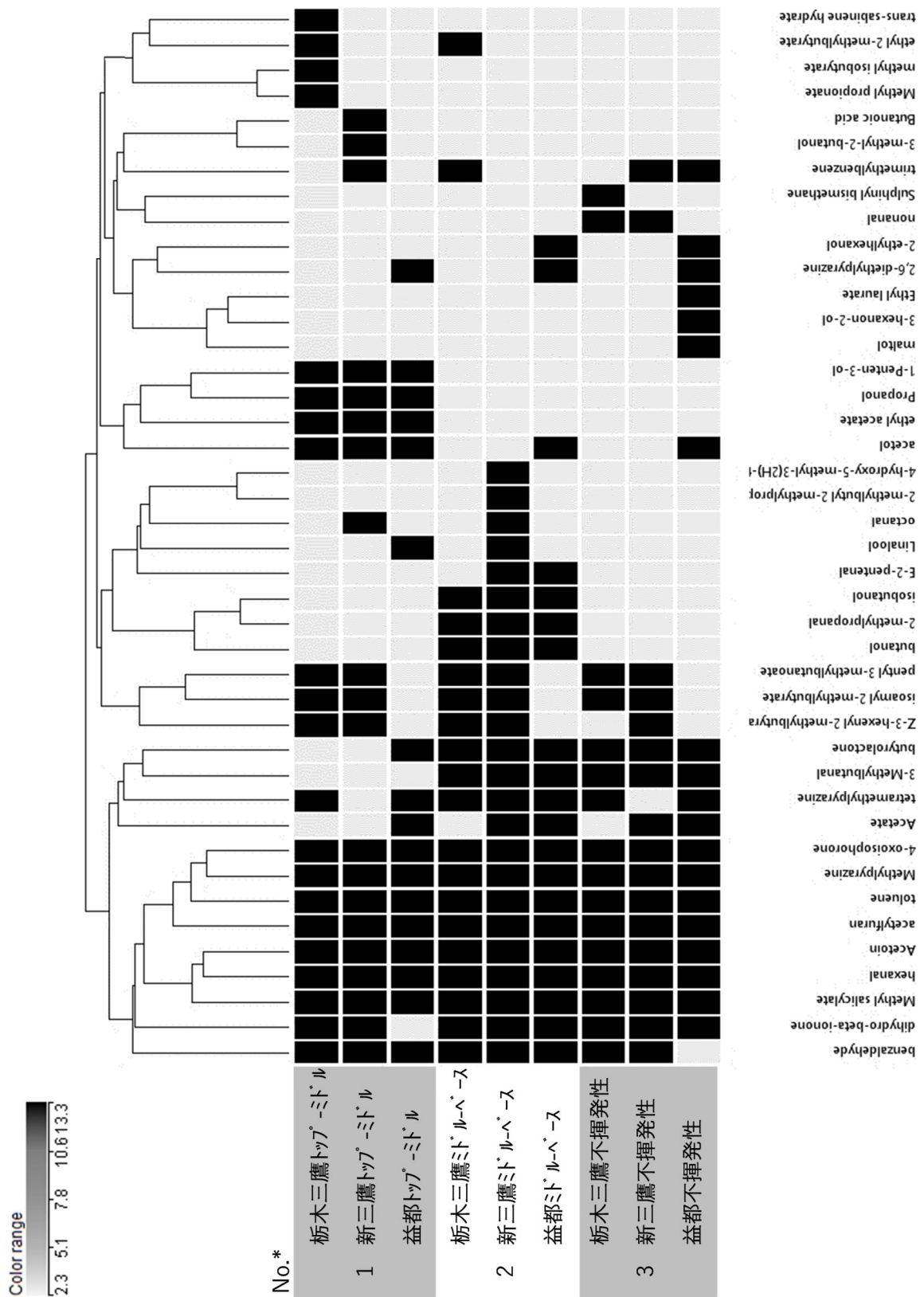


図2 DHS-GC/MS 測定条件検討結果 *No. は表1 に対応

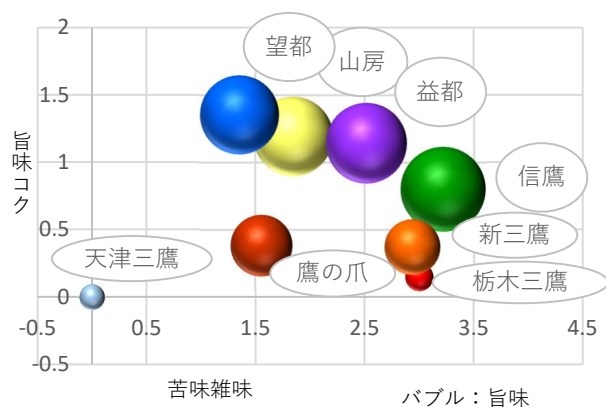


図3 味覚センサーによるおいしさの見える化

3. 3. 2 香りの見える化

トウガラシ各品種をMVMにて測定し、おいしさの見える化を行った結果を図4に示す。また、各品種に特徴的な香気成分を表2に示す。図中の(*)で示した成分は栃木三鷹に特徴的な成分である。官能では甘く香ばしい、強い香りが特徴であり、香気成分分析においてもバニラ・ハチミツ様の成分、香ばしさを示す成分が検出された。新三鷹は、栃木三鷹とおおむね近い傾向であったが、(*)の成分は見られず、官能でもやや

栃木三鷹と異なる香りであった。(**)の成分は山房、望都、益都に特徴的な成分群である。これらの3品種は他の品種とは異なる甘く重い香りを有していた。(***)の成分は中国産の天津三鷹にのみ含まれる成分群である。栃木三鷹と元は同じ品種であるにも関わらず、官能では、天津三鷹は甘く香ばしい香りが弱く、異なる香りを有していた。よって、これら成分が県産トウガラシとの香りの違いに影響している可能性が示唆された。

4 おわりに

トウガラシのおいしさの見える化に最適な前処理法・測定条件を検討し、味覚センサー・DHS-GC/MSそれぞれについて方法を確立した。その結果を用いて8品種のトウガラシを評価し、栃木県産トウガラシの特徴を見える化した。

これまででは、辛みにより客観的な味・香りの評価が困難であったが、今回の結果により、栃木県産トウガラシの優位性を打ち出して発信力強化に結びつくと考えられる。

表2 各品種に特徴的な香気成分

品種名 (試料名)	香気成分	香気の特徴 (Character)
栃木三鷹 (*)	E-Hex-2-enol	floral, green, cortex, earthy
	heptadecane	perfume
	methyl vanillate	honey, vanilla, spicy, guaiacol, カーネーション
山房・望都・益都 (**)	2,3-pentadione	caramel, buttery, creamy, nutty, almond, diacetyl acetoin
	pentadecane	green, waxy
	3,5-octadien-2-one	citrus-like, fatty, fruity, mashroom
	hexa-4-olide	coconut-like, tobacco, coumarinic, vanilla
	methionol	baked vegetables, sulfurous, meaty
	pentadecanal	sweet, fresh, waxy
天津三鷹 (***)	p-xylene	medicinal
	2-methyltetrahydrofuran-3-one	bread, 溶剤
	5-methylfurfural	almond-like, coffee-like, bread, brown
	4-terpineol	apple, spicy, citrus, woody
	butyric acid	aged cheese
	beta-caryophyllene	camphor-like, spicy, clove, dry
	4-methylacetophenone	hay, floral, 木やスパイス
	2-Pentadecanone	burnt, fresh, jasmin, celery, floral, waxy
	pantolactone	balsamic
	Ethyl myristate	mild waxy, violet
	4-Chlorophenol	消毒臭

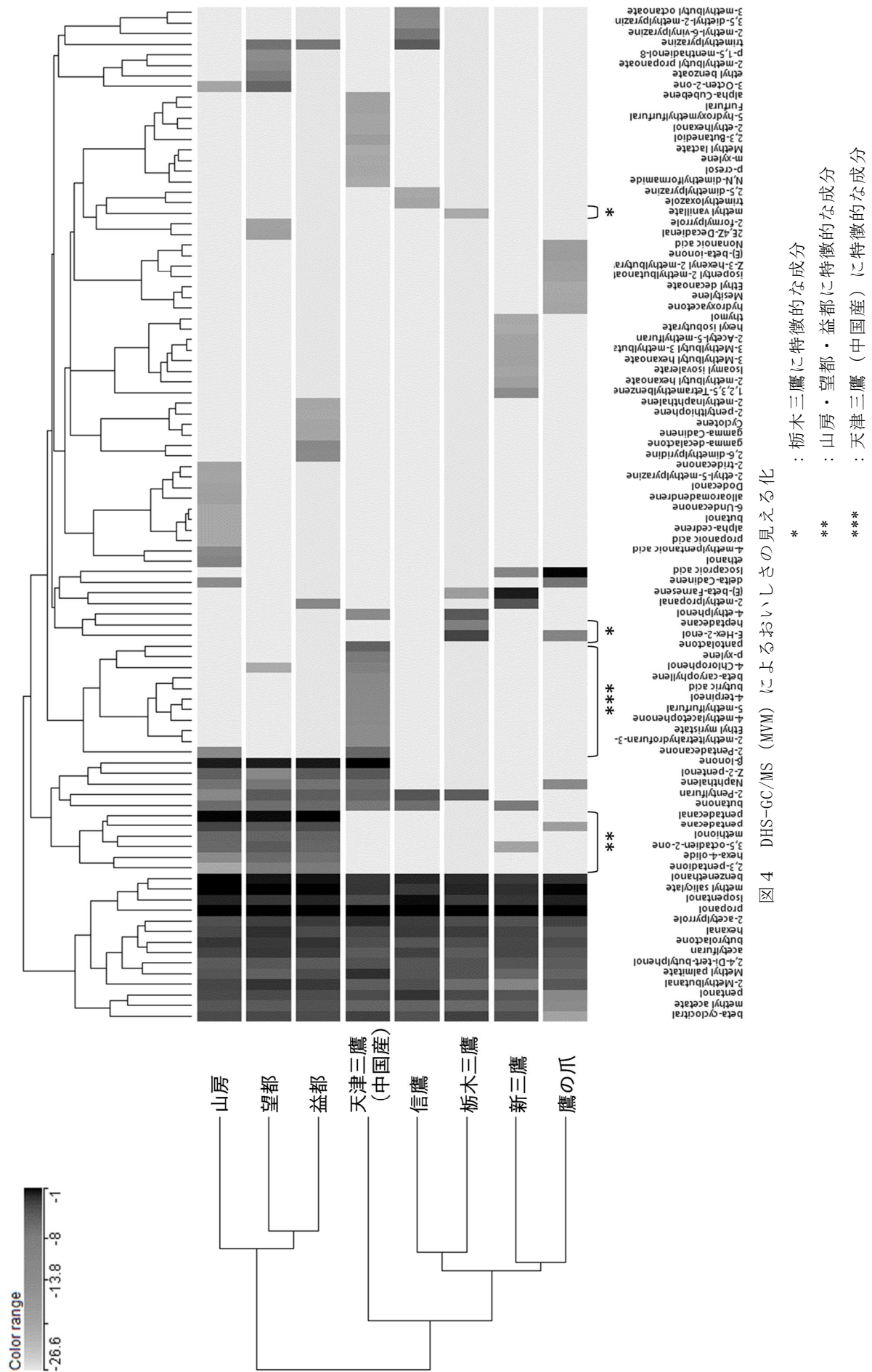


図4 DHS-GC/MS (MVM) によるおいしさの見える化

受託研究

二軸オープンロール機を用いて作製した セルロースナノファイバーマスターバッチの性能評価

小林 愛雲* 渡辺 克人*

Evaluation of Cellulose Nanofiber/Polypropylene Master Batches Compounded using
Open Roll Continuous Kneader

KOBAYASHI Azumi and WATANABE Katsuto

二軸オープンロール機（ロール機）を用いて作製された 50 wt% セルロースナノファイバー（CNF）/ポリプロピレン（PP）マスターバッチ（MB）について、二軸混練押出機による希釈混練条件を検討して 10 wt% CNF/PP ペレットを作製した。作製したペレット断面には、幅数 μm から数十 μm の CNF 凝集物が確認された。ロール機温度が低いと、10 wt% CNF/PP 成形品の希釈混練条件の違いによる引張強度の差は大きく、引張、曲げ強度・弾性率は高い傾向があった。相溶化剤濃度を変えて作製された MB から作製した 10 wt% CNF/PP ペレットの CNF 凝集物-PP 界面の隙間は、相溶化剤 0 wt% では多く、50 wt% ではほとんど見られなかった。成形品の引張、曲げ強度は相溶化剤の添加で大きく向上したが、相溶化剤濃度による差は大きくなかった。

Key words: セルロースナノファイバー、マスターバッチ、混練、元素マッピング、射出成形

1 はじめに

植物由来の繊維であるセルロースナノファイバー（CNF）を樹脂内部に分散させた CNF 複合樹脂は、軽くて高強度であることから、自動車、家電業界等から注目されている^{1),2)}。CNF 複合樹脂を成形する際には、通常 CNF を高濃度に含有した樹脂ペレット（マスターバッチ：MB）を原料樹脂ペレットに混合し、所定濃度に希釈して成形する。製品の適性に応じて CNF 濃度を調整し、樹脂材料設計の自由度を高めるため、CNF を高濃度化した MB が求められている。

委託者では、フィラーを高濃度に混練できる二軸オープンロール機（以下ロール機）を用いて、CNF を高濃度に配合したポリプロピレン（PP）MB を作製している。しかし CNF/PP MB の CNF 分散性は十分でなく、また希釈成形品においては、CNF の複合化による強度向上の効果が十分得られていない。そこで本研究では、高濃度、高分散な CNF/PP MB の作製を目的に、委託者がロール機による処理条件を検討して作製した CNF/PP MB について、県南技術支援センターが二軸混練押出機による希釈混練条件の検討と、希釈混練により得られたペレットの CNF 分散状態、物性評価を行ったので報告する。

2 研究の方法

2. 1 CNF/PP MB の希釈混練

2. 1. 1 ロール機温度の検討

委託者がロール機を用いて作製した 2 種類の 50 wt% CNF/PP MB（CNF に対する相溶化剤濃度：2.5 wt%）（以下 MB1, MB2）について次のとおり希釈混練を行った。なお MB1 と MB2 は原料の配合は同じだが、ロール機の排出直前温度（非開示）が MB1 より MB2 の方が 5℃低い条件で作製されている。

MB1, 2 を箱形乾燥機（(株)松井製作所製 P0-50SH-J）で 80℃, 8 h 予備乾燥した後、MB1, 2 と CNF を含まない PP（以下ニート PP）ペレットをそれぞれ 1 対 4 でドライブレンドし、原料とした。原料を二軸混練押出機（芝浦機械(株)製 TEM-18DS）を用いて、原料フィーダー流量 2.5 kg/h、混練温度 155（MB2 のみ）、165, 175, 185℃、スクリー回転数 100, 300, 500 rpm で希釈混練し、得られた熔融樹脂（ストランド）を水冷した後、ペレタイザーでカットしペレット化することで 10 wt% CNF/PP ペレットを作製した。

2. 1. 2 2 段階希釈混練の検討

MB2 を①CNF 50 wt%→20 wt%→10 wt%（以下 50→20→10）、②CNF 50 wt%→30 wt%→10 wt%（以下 50→30→10）の 2 条件で 2 段階希釈混練した。

MB2 を箱形乾燥機で 80℃, 8 h 予備乾燥した後、MB2

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

とニート PP ペレットを CNF が①20 wt%または②30 wt% になるようドライブレンドし、原料とした。原料を二軸混練押出機を用いて、原料フィーダー流量 2.5 kg/h、混練温度 165℃、スクリュウ回転数 100 rpm で希釈混練し、2. 1. 1 と同様の方法で①20 wt%、②30 wt% CNF/PP ペレットをそれぞれ作製した。①20 wt%、②30 wt% CNF/PP ペレットとニート PP ペレットを CNF が 10 wt% になるようドライブレンドし、前述と同じ条件で希釈混練して 10 wt% CNF/PP ペレットを作製した。

2. 1. 3 相溶化剤濃度の検討

委託者がロール機を用いて、相溶化剤濃度を変えて作製した 50 wt% CNF/PP MB (CNF に対する相溶化剤濃度: 0, 5, 10, 50 wt%) (以下 MB3) について、次のとおり希釈混練を行った。

MB3 を箱形乾燥機で 80 ℃、8 h 予備乾燥した後、MB3 とニート PP ペレットを 1 対 4 でドライブレンドし、原料とした。原料を二軸混練押出機を用いて、原料フィーダー流量 2.5 kg/h、混練温度 165℃、スクリュウ回転数 100 rpm で希釈混練し、2. 1. 1 と同様の方法で 10 wt% CNF/PP ペレットを作製した。

2. 2 CNF/PP ペレットの CNF 分散状態評価

10 wt% CNF/PP ペレットを液体窒素中で切断し、断面を金 (Au) 蒸着後、走査型電子顕微鏡: SEM (日本電子 (株) 製 JSM-IT200LA) を用いて加速電圧 5 kV、照射電流 (PC) 30 で観察した。また SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置を用いて、加速電圧 8 kV、PC50、デュエルタイム 0.20 ms、スイープ回数 20 で元素マッピングした。

2. 3 試験片の作製

作製した 10 wt% CNF/PP ペレットを箱形乾燥機で 80 ℃、6 h 予備乾燥した後、射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製 NEX 80IV-9EG) を用いてシリンダー温度 180℃、射出速度 10 mm/min、保圧 23 MPa、保圧時間 21 s、金型温度 48℃ (固定側ミラープレートの熱電対により計測し調整) で成形し、得られた成形品をゲートカットして JIS K7139: 2009 のダンベル形引張試験片タイプ A1 を作製した。またダンベル形引張試験片の一部を樹脂試験片ノッチ加工機 ((株) 安田精機製作所製 No. 189-PNCA) を用いて加工し、短冊形試験片を作製した。ニート PP ペレットについても同様に射出成形し、試験片を作製した。以下、MB1~3 を希釈混練して作製した 10 wt% CNF/PP 成形品をそれぞれ成形品 1~3 とする。

2. 4 試験片の物性評価

作製したダンベル形引張試験片の引張強度・弾性率は、JIS K 7161-1: 2014 により万能材料試験機 (50 kN) ((株) 島津製作所製 AG-50kN-XV (特型)) を用いて、試験速度 $v_1=0.5$ mm/min、 $v_2=5$ mm/min (速度切替位置: ス

トローク 0.5 mm) で測定した。引張弾性率の測定には接触式伸び計 ((株) 島津製作所製 SSG50-10SH) を用いた。短冊形試験片の曲げ強度・弾性率は JIS K 7171: 2016 により万能材料試験機 (50 kN) を用いて、支点間距離 64 mm、試験速度 2 mm/min で測定した。曲げ弾性率の測定にはたわみ測定装置 ((株) 島津製作所製 3 点曲げ試験用たわみ測定装置) を用いた。

3 結果及び考察

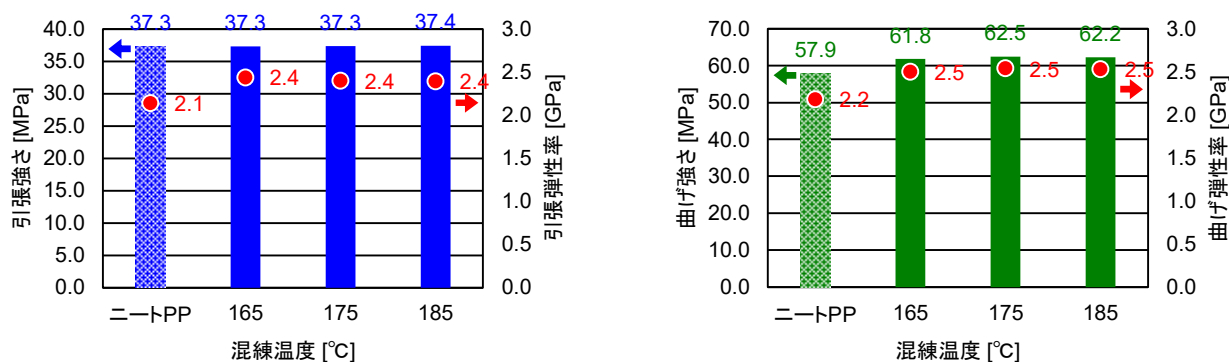
3. 1 ロール機温度の検討

作製した 10 wt% CNF/PP ペレット (以下 CNF/PP ペレット) と試験片は、二軸混練押出機の混練温度、スクリュウ回転数が高いほど黄変する傾向が見られた。ニート PP ペレットを二軸混練押出機で処理後、射出成形して得た試験片は、混練温度、スクリュウ回転数による黄変等の変化が見られなかったことから、CNF/PP ペレット、試験片の黄変は、CNF が変色したことによるものと考えられる。

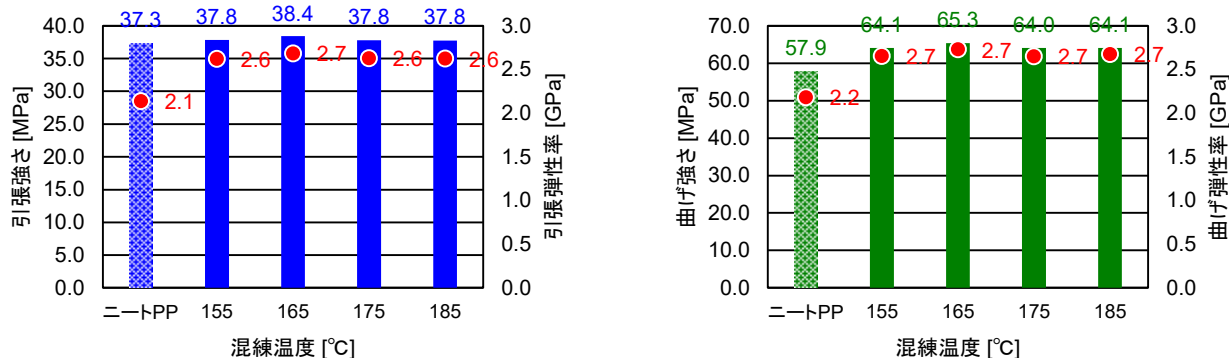
MB1 を混練温度 165, 175, 185℃、スクリュウ回転数 100 rpm で希釈混練し作製した成形品 1 の引張、曲げ試験の結果を図 1 a) に、MB2 を混練温度 155, 165, 175, 185℃、スクリュウ回転数 100 rpm で希釈混練し作製した成形品 2 の結果を図 1 b) に示す。ニート PP と比較すると、成形品 1 の引張強度は変わらないものの、引張弾性率、曲げ強度・弾性率は高くなった。また成形品 1 の引張、曲げ強度・弾性率すべてにおいて、混練温度による有意差は見られなかった。一方、成形品 2 は、引張、曲げ強度・弾性率すべてにおいてニート PP より高くなった。また 165℃で混練し作製した成形品 2 の引張、曲げ強度は、他の温度で混練した成形品よりわずかに高いことが明らかとなった。

混練温度 165℃、スクリュウ回転数 100, 300, 500 rpm で希釈混練し作製した成形品の結果を図 2 に示す。ニート PP と比較すると、成形品 1 の引張弾性率、曲げ強度・弾性率は高くなった。また 100 rpm で混練し作製した成形品 1 の引張強度は、300, 500 rpm で混練した成形品よりわずかに高いことが分かった。一方、成形品 2 は、引張、曲げ強度・弾性率すべてにおいてニート PP より高くなった。また 100 rpm で混練し作製した成形品 2 の引張、曲げ強度は、300, 500 rpm で混練した成形品よりわずかに高いことが分かった。

成形品 2 は成形品 1 よりも希釈混練条件の違いによる引張強度の差が大きく、また引張、曲げ強度・弾性率すべてにおいて高い傾向があることが分かった。これは MB2 の作製時におけるロール機の排出直前温度が MB1 より 5℃低いいため、せん断応力が大きくなり、CNF の分散

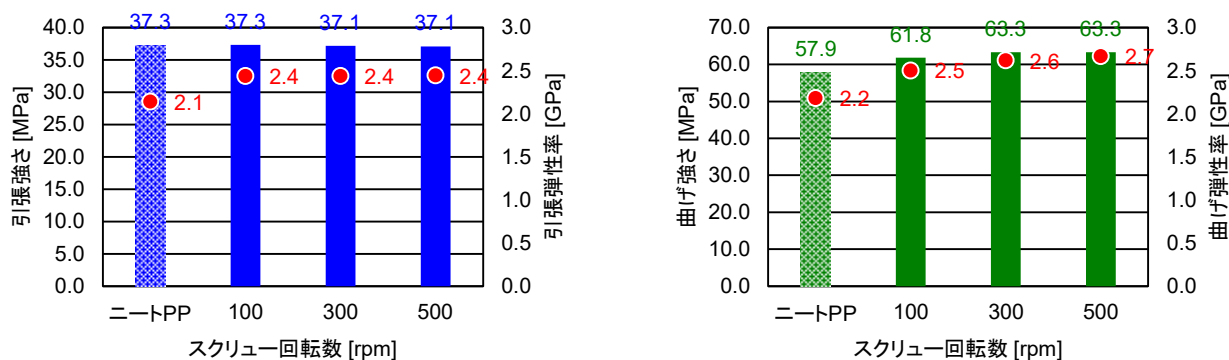


a) 成形品 1

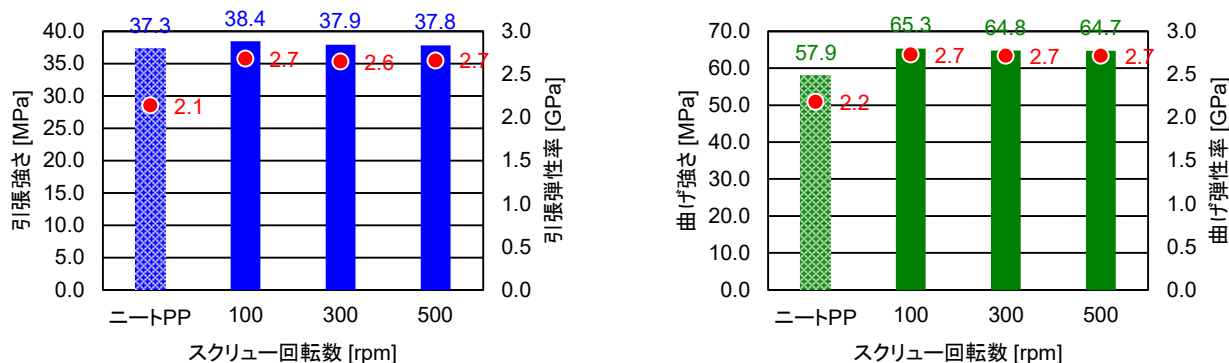


b) 成形品 2

図1 混練温度の違いによる 10 wt% CNF/PP 成形品の引張、曲げ強度・弾性率



a) 成形品 1



b) 成形品 2

図2 スクリー回転数の違いによる 10 wt% CNF/PP 成形品の引張、曲げ強度・弾性率

性が向上したためと推察される。

MB2 を 165°C, 100 rpm で希釈混練し作製した CNF/PP ペレット断面の SEM 像を図 3 に示す。他の条件で作製し

たペレット断面の SEM 像は示していないが、今回検討したすべての条件において、CNF/PP ペレット断面には、幅数 μm から数十 μm の CNF 凝集物が複数確認された。CNF

凝集物-PP 界面の一部に隙間（図 3 の丸で囲んだ部分）が見られたことから、CNF と PP の密着性は不十分であると考えられる。また CNF/PP ペレット断面を SEM で元素マッピングしたところ、酸素（O）と CNF 凝集物の位置が一致することが明らかになった（図 4）。酸素（O）マッピングにより幅数 μm 以上の CNF 凝集物の分散状態が評価可能と見込まれることから、本手法により各 CNF/PP ペレット断面の酸素（O）マッピングを行った（図 5）。その結果、CNF 凝集物サイズ、分散状態において、MB 作製時のロール機温度、希釈混練時の混練温度、スクリー回転数による明らかな差は見られなかった。

3. 2 2 段階希釈混練の検討

MB2 において、最も高い強度を示した 165°C 、100 rpm の条件で 2 段階希釈混練（以下 2 段階希釈）を検討した。2 段階希釈により作製した CNF/PP ペレット断面の SEM 観察、酸素（O）マッピング（図 6）を行った。SEM 像は示していないが、CNF/PP ペレット断面には、図 3（1 段階希釈（50→10））と同様の CNF 凝集物及び CNF 凝集物-PP 界面の隙間が見られた。また図 6 より、1 段階希釈と 2 段階希釈において、CNF 凝集物サイズ、分散状態の明らかな差は見られなかった。CNF 等のセルロース繊維は相溶性の良い樹脂との熔融混練時には分散（解繊）が進行することが知られているが³⁾、疎水性の高い PP との相溶性は良くないため、今回検討した原料においては希釈段数を増やしてもそれほど分散しなかったと考えられる。

成形品 2 の希釈条件（段数）の違いによる引張、曲げ試験の結果を図 7 に示す。2 段階希釈（50→20→10、50→30→10）の引張、曲げ強度は、1 段階希釈（50→10）より低くなった。これは 2 段階希釈に伴う CNF 分散によ

る強度向上よりも、劣化による強度低下の影響が大きいと推察される

以上 3. 1, 3. 2 の検討から、ロール機、二軸混練押出機の条件変更のみによる大幅な物性、CNF 分散性向上は困難であり、材料の見直し（CNF の疎水化、相溶化剤濃度の検討等）が必要であることが示唆された。

3. 3 相溶化剤濃度の検討

作製した CNF/PP ペレット断面の SEM 像を図 8 に示す。相溶化剤 0 wt% のペレット断面には、CNF 凝集物-PP 界面の隙間が多く観察された。また CNF が抜けてできたと思われる穴（図 8 の矢印部）が観察された。一方で相溶化剤 50 wt% のペレット断面には、CNF 凝集物-PP 界面の隙間がほとんど見られなかったことから、相溶化剤濃度を高くすることで、CNF-PP 界面の密着性が向上することが確認された。なお SEM 像は示していないが、相溶化剤 5, 10 wt% のペレット断面には、図 3 と同程度の CNF 凝集物-PP 界面の隙間が観察された。作製した CNF/PP ペレット断面の酸素（O）マッピング像を図 9 に示す。CNF 凝集物サイズ、分散状態において、相溶化剤濃度による明らかな差は見られなかった。

各成形品 3 の引張、曲げ試験の結果を図 10 に示す。成形品 3 の引張、曲げ強度は相溶化剤の添加で大きく向上することが明らかとなった。しかし今回検討した条件においては、相溶化剤濃度による差は大きくなかった。データは示していないが、ニート PP ペレットと相溶化剤をドライブレンドし、射出成形して得た試験片の引張強さは、相溶化剤濃度が高いと低下する傾向が見られた。相溶化剤濃度を高くすると CNF-PP 界面の密着性は向上する一方で、PP の強度は低下するため、相溶化剤濃度による強度差は大きくなかったと考えられる。

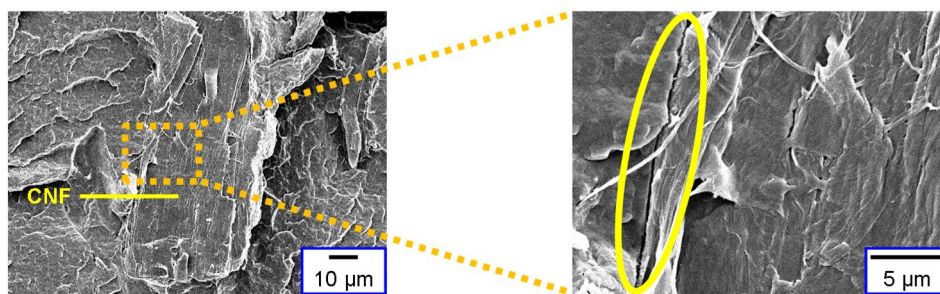


図 3 MB2 を 165°C 、100 rpm で希釈混練し作製した 10 wt% CNF/PP ペレット断面の SEM 像

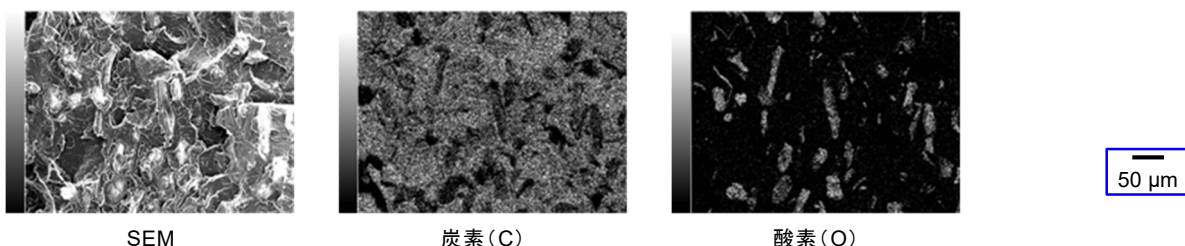


図 4 MB2 を 165°C 、100 rpm で希釈混練し作製した 10 wt% CNF/PP ペレットの元素マッピング像

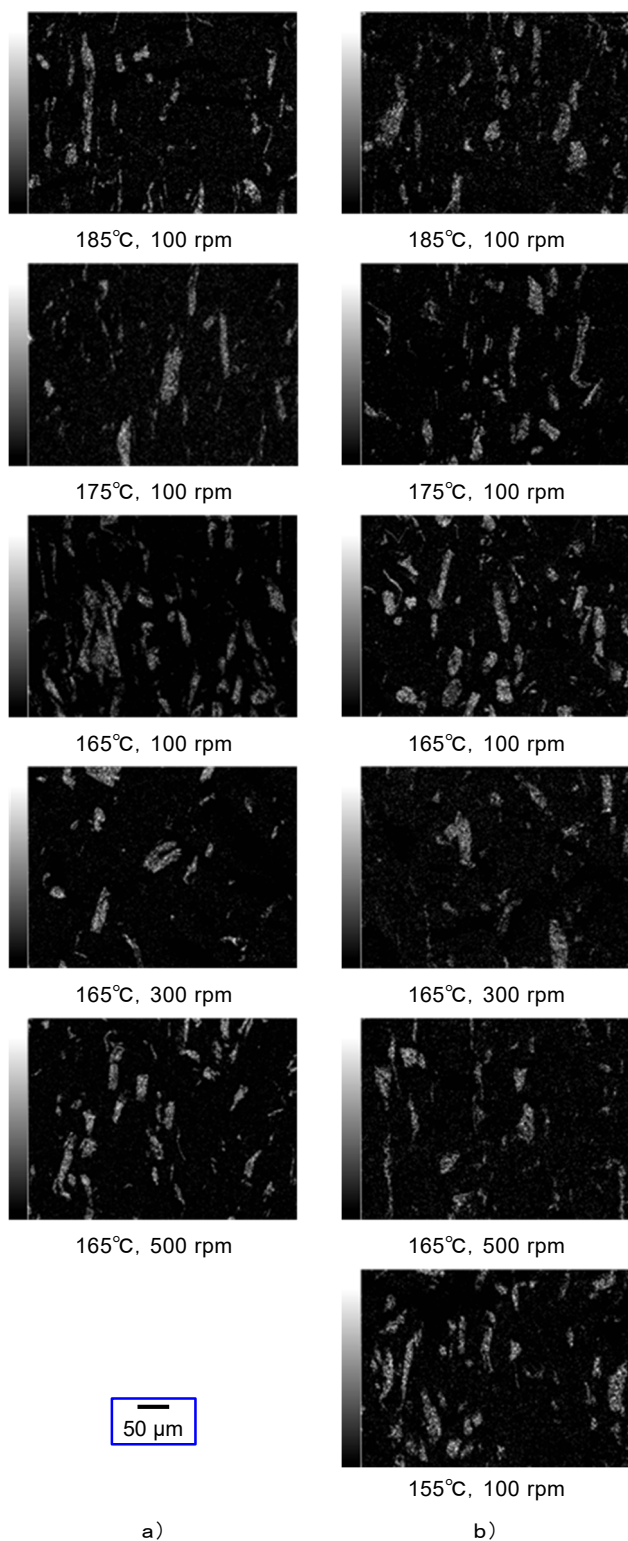


図5 10 wt% CNF/PP ペレット断面の酸素 (0) マッピング像
a) MB1 を希釈混練し作製したペレット (ペレット1)
b) MB2 を希釈混練し作製したペレット (ペレット2)

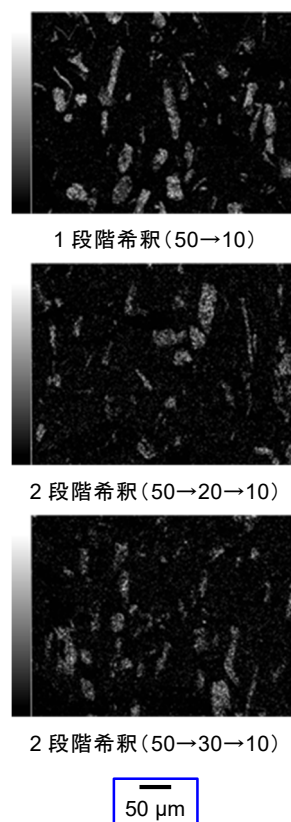


図6 希釈条件 (段数) の違いによる 10 wt% CNF/PP ペレット (ペレット2) 断面の酸素 (0) マッピング像

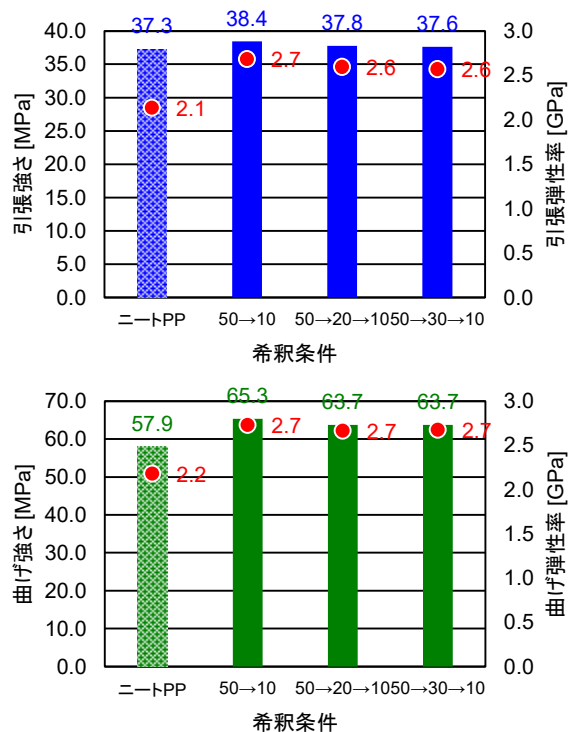
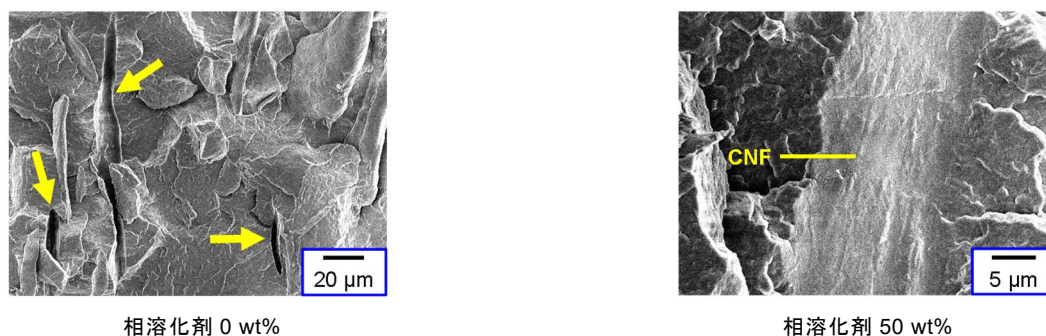


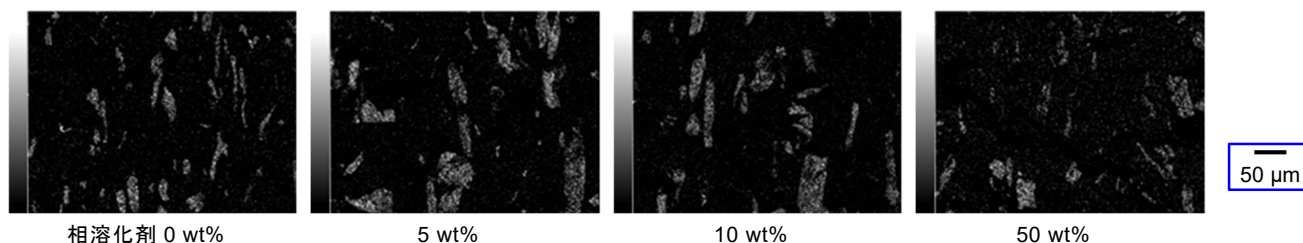
図7 希釈条件 (段数) の違いによる 10 wt% CNF/PP 成形品 (成形品2) の引張, 曲げ強度・弾性率



相溶化剤 0 wt%

相溶化剤 50 wt%

図 8 MB3 を希釈混練し作製した 10 wt% CNF/PP ペレット断面の SEM 像



相溶化剤 0 wt%

5 wt%

10 wt%

50 wt%

図 9 MB3 を希釈混練し作製した 10 wt% CNF/PP ペレット断面の酸素 (O) マッピング像

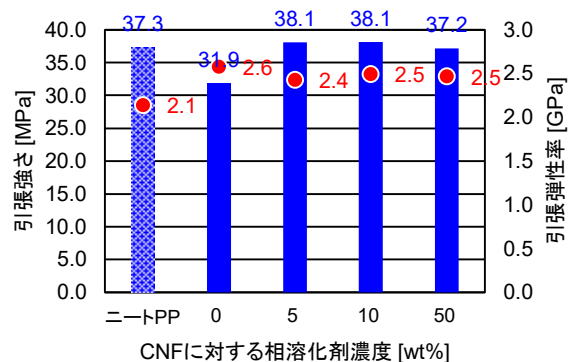
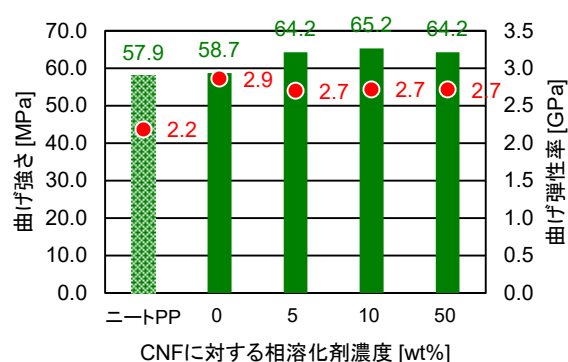


図 10 10 wt% CNF/PP 成形品 (成形品 3) の引張、曲げ強度・弾性率

4 おわりに

高濃度、高分散な CNF/PP MB の作製を目的に、委託者がロール機による処理条件を検討して作製した 50 wt% CNF/PP MB について、二軸混練押出機による希釈混練条件を検討し、10 wt% CNF/PP ペレットを作製した。作製したペレットの CNF 分散状態を SEM により、物性を射出成形後、引張、曲げ試験により評価し、次の知見を得た。

- (1) 10 wt% CNF/PP ペレット断面には、幅数 μm から数十 μm の CNF 凝集物が複数確認された。またペレット断面の元素マッピングにより、酸素 (O) と CNF 凝集物の位置が一致することが明らかになった。
- (2) MB1 より低温で作製された MB2 を希釈混練し作製した成形品 2 は、成形品 1 よりも希釈混練条件の違いによる引張強度の差が大きく、また引張、曲げ強度・弾性率が高い傾向があった。

(3) MB2 を 2 段階希釈混練して作製した成形品は、1 段階希釈で作製した成形品と比較して、CNF 分散状態は同等であり、引張、曲げ強度は低下した。

(4) 相溶化剤濃度を変えて作製された MB3 を希釈混練し作製した 10 wt% CNF/PP ペレットの CNF 凝集物-PP 界面の隙間は、相溶化剤 0 wt% では多く、50 wt% ではほとんど見られなかった。成形品の引張、曲げ強度は相溶化剤の添加で大きく向上したが、相溶化剤濃度による差は大きくなかった。

参考文献

- 1) 矢野浩之: “日本ゴム協会誌”, 85 (12), 376-381, (2012)
- 2) 矢野浩之: “工業材料”, 68 (8), 14-16, (2020)
- 3) 仙波健: “WEB Journal”, 2018. 11, 10-12, (2018)

IV 重点研究

Selected Research

重点研究

金属 3D プリント造形品の構造部材適用に向けた 耐久性・信頼性に関する研究

石川 信幸* 高岩 徳寿* 柏崎 親彦*

Study on Durability and Reliability for Application to
Structural Members of Metal 3D Printer
ISHIKAWA Nobuyuki, TAKAIWA Norihisa and KASHIWAZAKI Chikahiko

金属 3D プリントによる造形品（金属積層造形品）は、造形時に発生する空隙等により起因し機械加工品等と比べ機械的性質が劣るとされ、疲労特性に関するデータも少ない。本研究では、3D プリントの構造部材適用に向け、造形後に施した処理が造形品に及ぼす機械的性質及び疲労特性を評価した。時効処理無し試料と時効処理試料は、ほぼ同等の疲労限度となり溶製材の約 50%の疲労強度となることがわかった。時効処理後ショットブラストを施し表面に圧縮の残留応力を付与した試料は、未処理品に比べ疲労限度が 30%向上することが認められた。

Key Words: 3D プリント, 金属積層造形, 高サイクル疲労, マルエージング鋼

1 はじめに

今日のものづくりは、多品種少量生産に移行している中、いかに効率良く高付加価値の製品を製造するかが課題となっている。このような中で、3D プリントによる造形品を治具や金型などの製造部材としてだけでなく、最終製品や部品として直接活用していく取り組みが注目されている^{1),2)}。

今後は、金属 3D プリントを用いた 3D データからの直接製造による省力化の他、部品一体化による軽量化・機能化、オンデマンド製造などの特徴を発揮できる設計・製造技術へのアプローチが必要である²⁾。

しかし、一般的に金属 3D プリント造形品は、鍛造部品や機械加工品と比べ機械的性質が劣るとされ、同時に疲労特性に関する情報も少ない。これは、造形時に発生する内部の僅かな空隙等により起因して機械的性質や疲労強度が低くなるため、機械構造部材や機構部材などへの適用の妨げとなっている³⁾⁻⁶⁾。したがって、金属 3D プリント造形品の機械構造部材等への適用を進めるためには、造形品の機械的性質のみならず疲労特性を把握し耐久性・信頼性をあらかじめ検証しておく必要がある。

そこで本研究では、金属 3D プリント造形品の造形後に施した処理と、造形品の機械的性質や疲労特性との関係を把握し、疲労限度について調査した。

2 研究の方法

2.1 供試材及び試験片

供試材は、マルエージング鋼粉末を用いて金属 3D プリント（（株）ソディック製・OPM-250L）により造形した。造形条件は、高岩らの研究によって断面の密度が 99.89%と最大となる条件を採用した⁷⁾。造形条件を表 1 に示す。素材は、図 1 に示すとおりベースプレートに垂直な方向に積層し、直径 10mm 長さ 150mm の丸棒を作製した。また、造形に使用したマルエージング鋼の化学成分を表 2 に示す。造形した素材を試験片形状に機械加工した。試験片形状を図 2 に示す。機械加工後の試験片の一部に対し、真空熱処理炉（（株）サーマル製・VC-4）を用いて図 3 に示す熱処理サイクルで時効処理を施した。すなわち、340℃4 時間保持後 480℃3 時間保持しその後炉冷した。時効処理後の試験片の一部を粒径 1.2mm の鉄系ショットをショットタンブラスト（新東工業（株）製・STB-0B TD-2G）を用いて 3 分間投射した（以下、ショット処理）。なお、本処理は、機器の構造上詳細な投射条件を設定できない。疲労試験に供する試験片の名称と処理を表 3 に示す。以下、機械加工した試験片を「時効無し」、機械加工後時効処理した試験片を「時効処理」、時効処理後ショット処理を施した試験片を「時効+ショット」と呼ぶこととする。

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

表 1 素材造形条件

積層厚さ (mm)	0.04
レーザー走査ピッチ (mm)	0.12
レーザースポット径 (mm)	0.2
レーザー走査速度 (mm/s)	1000
レーザーパワー (W)	420
エネルギー密度 (J/mm ²)	87.50

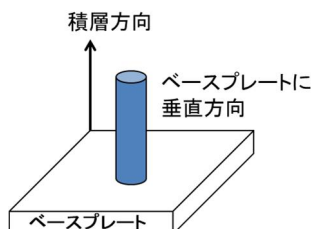


図 1 素材造形方向

表 2 化学成分 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni
0.01	0.04	0.03	0.01	0.00	17.9
Cr	Mo	Co	Ti	Fe	
0.02	4.99	8.99	0.98	Bal.	

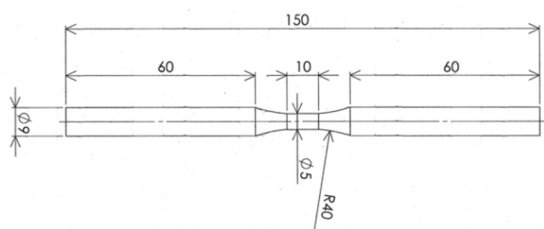


図 2 試験片形状

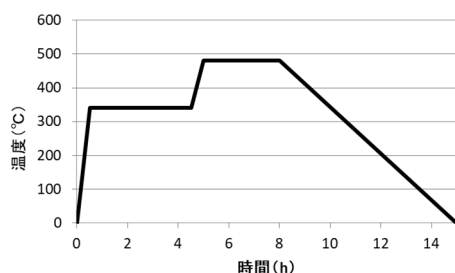


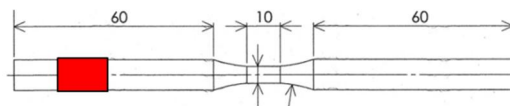
図 3 時効処理熱処理サイクル

表 3 試料名と処理

試料名称	処理
時効無し	造形素材から旋盤で試験片形状に機械加工
時効処理	時効無し試験片を、真空熱処理炉で340°C4h保持、480°C3h保持後炉冷
時効+ショット	時効処理後に、粒径1.2mmの鉄系ショットをショットタンブラストで3分間投射

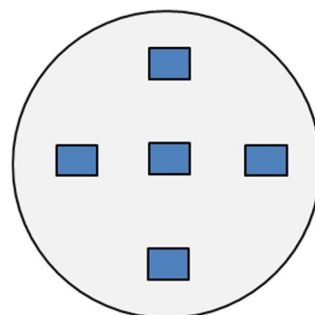
2. 2 機械的性質と残留応力の測定

試験片平行部軸方向の表面粗さ測定は、表面粗さ測定システム（アメテック（株）製・PGI840）を用いた。平行部軸方向の表面残留応力の測定は、微小部 X 線応力測定装置（リガク（株）製・Auto MATE）を用いた。測定は、 $\sin^2\Psi$ 法（Cr-K α 線、 α -Fe (211)）で行った。表面粗さ及び残留応力の測定は、試験片加工の工程毎に全数測定を行いその変化を確認した。時効処理により表面粗さは変化しないため時効後の表面粗さ測定は省略した。空隙率及び硬さ測定試料は、疲労試験後のつかみ部より切り出した。試料採取位置を図 4 に示す。硬さは、ロックウェル硬さ試験機（（株）アカシ製 HR522）を用いて測定し、内部の空隙率は、時効無し、時効処理各 3 本を研磨し、金属顕微鏡（オリンパス（株）製・GX71）により図 5 に示す試料中央と周囲 4 か所の 5 視野を 100 倍で撮影した画像を 2 値化処理し、空隙の面積比の平均値として求めた。



硬さ及び空隙率測定試料採取位置

図 4 硬さ及び空隙率測定試料採取位置



■ : 撮影位置

図 5 光学顕微鏡写真撮影位置

2. 3 疲労試験

疲労試験は、電磁共振式疲労試験機（（株）ツビックローエル製・Vibrophore100（図 6））を用いた。繰返し数は 1.1×10^7 回まで行った。疲労試験後の破面は、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製・JSM-5600LV）を用いて観察した。



図6 疲労試験機

3 結果及び考察

3.1 試験片の処理と機械的性質

表4に試験片の表面粗さと表面残留応力の測定結果を示す。時効+ショット試料の表面粗さは、時効無し及び時効試料の表面粗さと同等であった。時効処理後の試料の硬度はHRC51~54のため、ショット処理を施しても表面の変形は起きにくく表面粗さが変化しなかったものと考えられる。表面の残留応力は、時効無し試料が最も引張残留応力が大きく、時効処理を施すことにより引張残留応力は減少した。さらに、時効+ショット試料は、ショット処理により圧縮残留応力が付与された。

表4 表面粗さと表面残留応力測定結果

試料名	表面粗さ (μm)		表面残留応力 (MPa)
	Ra	Rz	
時効無し	0.4~2.0	2.9~8.7	135~516
時効処理			106~267
時効+ショット	0.5~1.1	3.6~7.1	-243~-345

表5にロックウェル硬さと断面の空隙率の測定結果を示す。時効処理によって材料が強化されたことが確認された。断面の空隙率は、時効処理による変化はなかった。図7に空隙率を測定した時効無し試料、時効処理試料の光学顕微鏡写真を示す。写真中の黒色部が試料内部の空隙である。

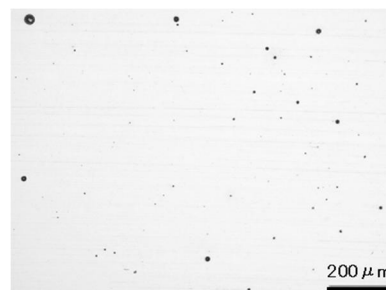
表5 ロックウェル硬さと断面の空隙率測定結果

試料名	ロックウェル硬さ HRC	断面の空隙率 (%)
時効無し	34~37	0.23~0.26
時効処理	51~54	0.22~0.29
時効+ショット		—

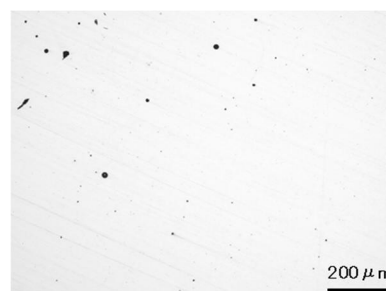
3.2 疲労強度

図8に室温大気環境下における疲労試験結果を示す。時効無し試料と時効処理試料の間では大きな違いは見られなかった。 1.1×10^7 回疲労限度はおおよそ300MPaであり、溶製材の約50%の強度になった⁸⁾。応力が400MPa以下になると破断繰返し数にばらつきが見られた。3Dプリンタ造形品の疲労強度は、内部の空隙や密度に影響を受けるとの研究報告があり、時効処理により材料強度は向上したが、内在する空隙が同等のためほぼ同一線上になったと推測される³⁾。

時効+ショット試料は、800MPaから長寿命側に推移し疲労限度は400MPaとなり他の2試料に比べ疲労限度が30%向上した。時効+ショット試料は、表面の圧縮応力が初期亀裂発生を抑制して長寿命化に至ったと推測される。

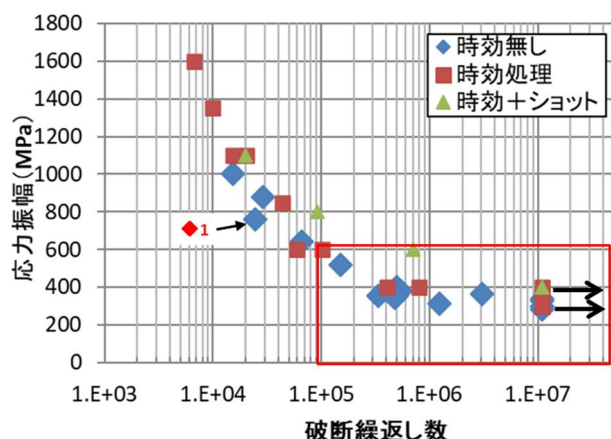
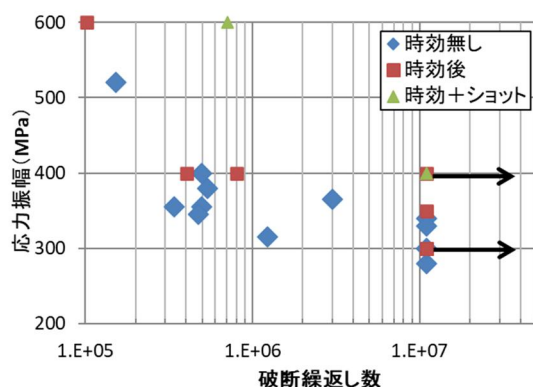


時効無し試料の断面光学顕微鏡写真



時効処理試料 断面光学顕微鏡写真

図7 断面の光学顕微鏡写真

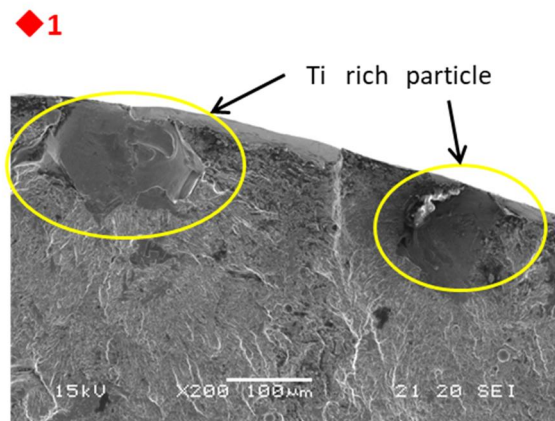


上図枠内応力振幅600MPa以下領域の拡大図

図8 疲労試験結果

3.3 破壊面観察

試験後の試料を、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図9に示す。図8中で寿命が短かった時効無し試料の応力760MPa、破断繰返し数24,000回の試料(◆1)の破壊起点近傍には、基底組織よりチタンが強く検出される100 μ m程度の粒子が観察された(丸囲い部)。この粒子が起点となったと推測される⁹⁾。



時効無し試料 応力760MPa 破断繰返し数24,000回

図9 SEM観察結果

4 おわりに

金属 3D プリンタで造形したマルエージング鋼造形品に機械加工，時効処理，時効後ショット処理を施した3種の試料の疲労試験を行い，以下の知見を得た。

- (1) 時効無し，時効処理がほぼ同一のS-N線上になり，疲労限度はおよそ300MPaで溶製材の50%程度になった。空隙の割合が同程度のため，時効無しと時効処理の疲労限度に差が生じなかったと考えられる。
- (2) ショット処理を施すことで，表面に圧縮残留応力が付与され800MPa以下の応力で長寿命化することが確認され，疲労限度はおよそ400MPaであった。ショット処理を行わない試料に比べ33%疲労限度が向上した。
- (3) 試験片表面に，基底とは異なる粒子が露出しているような場合，早期に破断に至ることがわかった。

謝 辞

本研究を実施するにあたり多大なるご指導をいただいた宇都宮大学大学院 地域創生科学研究科 教授 高山 善匡氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 小岩井修二：“素形材”，Vol.61No.7, 21-26, (2020)
- 2) チャックハン・タン：“素形材”，Vol.61No.7, 34-39, (2020)
- 3) 趙研，安田弘行，當代光陽，上田実，竹山雅夫，中野貴由：“スマートプロセス学会誌”，第9巻第4号，180-184, (2020)
- 4) 土屋詩織，高橋宏治：“ばね論文集”，第66号，7-12, (2021)
- 5) 唐土庄太郎，増尾大慈，矢倉孟，山本泰弘：“粉末および粉末冶金”，第61巻第5号，250-254, (2014)
- 6) 平田智丈，木村貴広，中本貴之：“軽金属”，第70巻第4号，128-135, (2020)
- 7) 高岩徳寿，荒井辰也：“栃木県産業技術センター研究報告”，No.16, 53-57, (2019)
- 8) 深澤郷平，勝又信行，古屋雅章，寺澤章裕，鈴木大介，佐野正明：“山梨県産業技術センター研究報告”，第1号, (2018)
- 9) 政木清孝，小林祐次，水野悠太：“材料” Vol.67 No.10, 891-897, (2018)

重点研究

超高分子量ポリエチレン配向フィルムの積層成形による 高弾性率プラスチック成形体の開発

大森 和宏* 桐原 広成* 益子 朱音*

Development of High Elastic Modulus Plastic by Lamination Molding of
Ultra-High Molecular Weight of Polyethylene Drawn Film
OMORI Kazuhiro, KIRIHARA Hironari and MASHIKO Akane

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 延伸フィルムの積層成形による高弾性率自己補強プラスチック成形体製造技術の確立のため、延伸フィルム同士を融着させるための低分子量成分の添加条件、高弾性率フィルムを製造するための延伸条件及び高弾性率を保持し融着する熱プレス条件を検討した。平均分子量 200×10^4 の UHMWPE に対し、低分子量成分として平均分子量 50×10^4 のポリエチレンを 20wt% 添加した UHMWPE ゲルシートを 33 倍延伸することで、弾性率は 79GPa まで向上した。また、延伸フィルム同士を 150°C 、 $20 \sim 50\text{MPa}$ で融着することで、融着強度は延伸倍率によらず $2 \sim 5\text{N/mm}$ であった。この融着処理で弾性率は低下するものの、弾性率 30GPa 以上の成形体を製造できることが示された。

Key words: 超高分子量ポリエチレン, 延伸フィルム, 分子配向, 積層成形, 自己補強プラスチック

1 はじめに

プラスチックは、軽量で成形性に優れる等の特徴から、様々な製品において利用されているが、金属等と比較し強度や弾性率等が劣るため、強度等が求められる製品にはガラス繊維や炭素繊維で強化したプラスチックが使用されている。近年、更なる軽量化のため、自己の分子配向により強化された自己補強プラスチックが注目されており、音響振動板やスポーツ用品、自動車部品等に利用されている。例えば音響振動板では、高弾性率、低密度、高内部損失の特徴を有する材料が適しており、それらの特性を満たす自己補強プラスチックが採用されている¹⁾。特に近年、with/post コロナ社会に向けて、人と物や人同士の接触機会を減らした「非接触型社会」の実現のためスマートスピーカーを用いた IoT 機器等の音声制御が加速すると予想され、音響振動板にはさらなる高性能化が求められている。加えて、エコなプラスチック製品への要求が高い昨今、易リサイクル性である自己補強プラスチックの開発・用途拡大が期待されている。

筆者らは、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) のバッテリーセパレータフィルム (BSF) 端材を積層し、ある温度及び圧力下で圧縮成形することで、フィルムの分子配向を維持したまま一体化された自己補強プラスチック

成形体を製造できることを見出している²⁾。この成形体は切削加工が可能であり、様々な部品への応用が期待できる。しかし、BSF 端材を用いた成形体では、音響振動板等に用いるには弾性率が低く、配向度を高めた成形体の製造が必要であった。

そこで本研究では、高弾性率が見込める UHMWPE のゲル延伸及び溶融延伸フィルムを用いて、既存の音響振動板よりも高い、弾性率 30GPa 以上の成形体の製造技術を確立するため、フィルム同士を融着させる低分子量成分の添加条件、高弾性率フィルムを製造するための延伸条件及び高弾性率を保持し融着する熱プレス条件について検討したので報告する。

2 研究の方法

2.1 材料

UHMWPE シート材料は、三井化学(株)製ハイゼックスミリオン 240S (平均分子量 200×10^4)、630M (平均分子量 580×10^4) に、低分子量成分として 030S (平均分子量 50×10^4) を 0~30wt% 添加したものをを用いた。酸化防止剤は、川口化学工業(株)製 H-BHT を用いた。デカヒドロナフタレン及びアセトンは、関東化学(株)製の特級グレードを使用した。

2.2 UHMWPE シートの作製及び延伸

ゲル延伸用のシートは、デカヒドロナフタレンに対し

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

10wt%のUHMWPEシート材料と0.1wt%のH-BHTを混合し、160℃で加熱して作製したゲルを、(株)東洋精機製作所製ミニテストプレスを用いて160℃、6MPaで5分間加熱後急冷してシート状に成形し、アセトンで洗浄後、室温下で乾燥して作製した。溶融延伸用のシートは、UHMWPEシート材料に対し0.1wt%のH-BHTを加え、(株)東洋精機製作所製ミニテストプレスを用いて150℃、2MPaで5分間加熱・圧縮し、加圧したまま徐冷して作製した。

作製した各シートは、幅10mmの短冊状試験片とし、(株)井元製作所製恒温槽付電動一軸延伸機を用いて延伸した。延伸温度は、シート表面に熱電対を貼り付け計測した。ゲル延伸は、一回目の延伸を115℃、100mm/minで行い、二回目以降の延伸は125℃、50mm/minで行った。溶融延伸は、140～160℃で、50～150mm/minの速度で延伸し、高倍率延伸の場合は同条件で繰り返し延伸した。延伸倍率は、シートに付記したインマークの変位から算出した。

2. 3 UHMWPE 延伸フィルムの融着及び熱プレス

UHMWPE 延伸フィルムの融着強度評価用の試験片は、同じ延伸倍率のフィルムを二枚重ね、(株)東洋精機製作所製ミニテストプレスを用いて、加熱・加圧下で5分間保持した後、徐冷して作製した。未延伸試料には、溶融延伸用のシートを用いた。

UHMWPE 延伸フィルムの熱プレス試料は、各延伸倍率のフィルムを、(株)東洋精機製作所製ミニテストプレスを用いて、150℃、20～50MPaの条件で5分間保持した後、徐冷して作製した。

2. 4 評価

融着強度及び弾性率の評価は、(株)島津製作所製万能材料試験機AG-M1を用いて行った。X線回折像は、(株)リガク製RINT RAPIDを用いて測定した。

3 結果及び考察

3. 1 フィルム同士の融着に与える030S成分の影響

本研究では、高度に分子配向した延伸フィルムを、UHMWPEの融点以上の条件で圧縮成形し、分子配向を維持しつつフィルム同士を融着させた高弾性率成形体の作製を目指している。本成形体は、加工や使用下において層間剝離が起こらず、フィルム同士が強固に融着して一体化している必要がある。そこで、分子運動性が低いUHMWPEに低分子量成分として030Sを加え、融着強度を高めることを試みた。図1に、630Mに030Sを0～30wt%添加したシート同士を150℃・20MPaの条件で融着させた試験片の引張試験結果を示す。030Sの添加量が増えるにつれ、融着強度が高くなる傾向が見られた。また、030Sの添加量が0、5、10wt%では融着した試料が剝離した

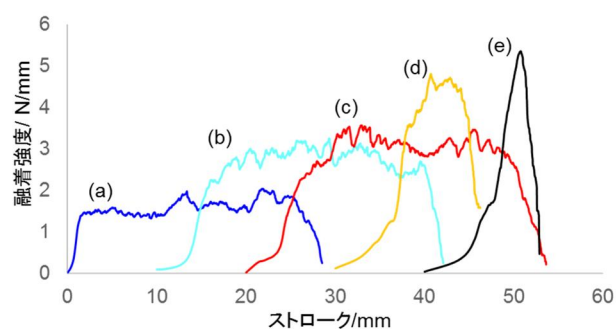


図1 030S各添加量に対する630M未延伸シート融着試験片の引張試験結果；

(a)0wt%, (b)5wt%, (c)10wt%, (d)20wt%, (e)30wt%,

が、20、30wt%では剝離せず、最大点を迎えた後破断した。このことは、UHMWPEシート同士の融着には主に030Sが寄与していることを示しており、分子量が非常に大きい630Mは分子運動性が低く、150℃の成形温度ではシート同士の界面で分子鎖同士の拡散が起こりにくかったのに対し、030Sは比較的分子量が小さいため分子運動性が高く、添加量の増大に伴いシート同士の界面で分子拡散が起こり、融着強度が向上したのではないかと考えている。

また、結果は示していないが、140℃・20MPaの条件で融着した場合、030Sを20wt%添加しても剝離することがわかった。140℃では030Sの分子運動性が低く、融着に寄与しなかったと考えられる。

以上より、UHMWPEフィルム同士の融着には、低分子量成分の添加が有効であることが示された。このことから、以降の実験では、030Sの添加量は、各フィルム同士が強固に融着する20wt%とし、熱プレス温度は150℃とすることとした。

3. 2 UHMWPE シートの延伸及び延伸フィルムの弾性率

高弾性率成形体の製造には、材料となるUHMWPE延伸フィルムが高弾性率である必要があり、そのためには高倍率で延伸する必要がある。UHMWPEシートを超延伸する手法としては、ゲル延伸法、溶融延伸法、膨潤延伸法、重合パウダー延伸法等が知られている³⁾。本研究では、ゲル延伸法と溶融延伸法による延伸フィルムの作製を試みた。

ゲル延伸法は、UHMWPEの準希薄溶液からゲルを調整することで分子鎖の絡み合いを減少させ、超延伸するものである。240Sを用いた10wt%ゲルシートを延伸した結果、50倍程度まで延伸が可能であった。文献から⁴⁾、低濃度の希薄溶液から調整したゲルを用いれば、さらに高延伸させることが可能であると思われる。一方、630Mを用いた10wt%ゲルシートでは延伸ができなかった。630M

では均一なゲルシートを調整できなかったことが原因であると考えている。

UHMWPE は分子鎖の絡み合いが多い樹脂であるため、熔融粘度が極めて高く、融点以上で延伸する熔融延伸が可能であり、80 倍以上延伸した事例が報告されている⁵⁾。そこで 240S 及び 630M を用い、延伸温度 140～160℃、延伸速度 50～150mm/min で延伸を試みたが、本研究では 630M を用いた 11 倍延伸が最大という結果となった。原因としては、延伸機の恒温槽内の温度ムラにより、延伸環境が熔融延伸可能な温度範囲を超えてしまったことが考えられる。

図 2 に、ゲル延伸フィルム及び熔融延伸フィルムの各延伸倍率と弾性率の関係を示す。延伸方法に関わらず、延伸倍率が増加するにつれ弾性率は高くなった。11 倍延伸した熔融延伸フィルムの弾性率は 2.6GPa であったのに対し、ゲル延伸フィルムの弾性率は、20 倍延伸では 21GPa、25 倍延伸では 40GPa、33 倍延伸では 79GPa であった。

図 3 に未延伸シート及びゲル延伸フィルムの X 線回折像を示す。未延伸シートの X 線回折像ではデバイ環が確認でき、未配向であると言える。これに対し、ゲル延伸フィルムでは赤道上に回折スポットが確認でき、高度に分子配向していることが示された。以上より、高倍率で延伸されたゲル延伸フィルムは、高度に分子配向することが高弾性率となっていることが明らかになった。

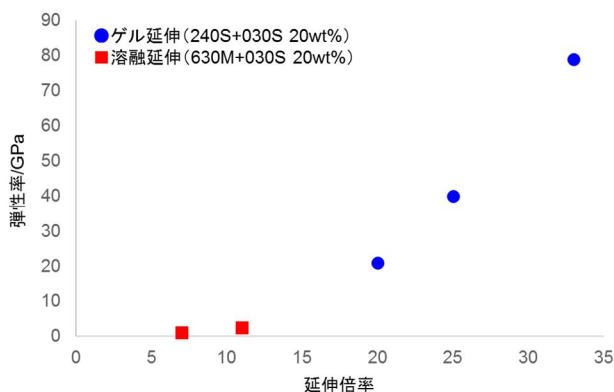


図 2 延伸倍率と弾性率の関係

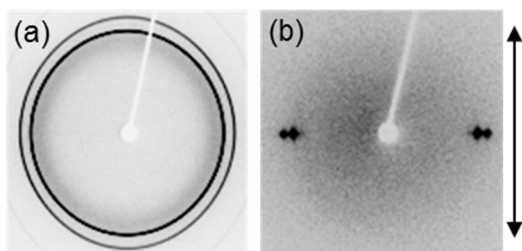


図 3 未延伸シート(a)及びゲル延伸フィルム (×35) の X 線回折像。矢印は延伸方向を示す。

3. 3 延伸フィルムの融着強度

ゲル延伸フィルムを二枚重ねて 150℃、20～50MPa の条件で融着した試料を用いて、融着強度を評価した。フィルムの延伸倍率とフィルムの融着強度の関係を図 4 に示す。破壊の生成状況が試料により異なり、融着強度のばらつきが大きい、フィルムの延伸倍率に関わらず、約 2～5N/mm 程度の融着強度となった。本試験では、圧縮成形の加圧により定長状態でフィルムが固定されていたため、平均分子量が大きい 240S は加熱による分子運動が制限され、融着への寄与が少なかったことが示唆される。従って、主に平均分子量が低い 030S 成分の分子拡散によりフィルム同士が融着したため、延伸倍率に関係なく一定の融着強度であったのではないかと考えている。

また、ゲル延伸フィルム同士の融着強度は、融着条件（圧力）による影響も確認できなかった。これらの結果から、フィルム同士の融着には、20MPa 以上の圧力で十分であることが示された。

なお、本実験で得られた融着強度は、延伸フィルムの TD 方向（延伸方向と垂直の方向）の引張強さより高い値であった。このため、ゲル延伸フィルムを融着した成形体は、フィルム間の融着強度が TD 方向の強度よりも高

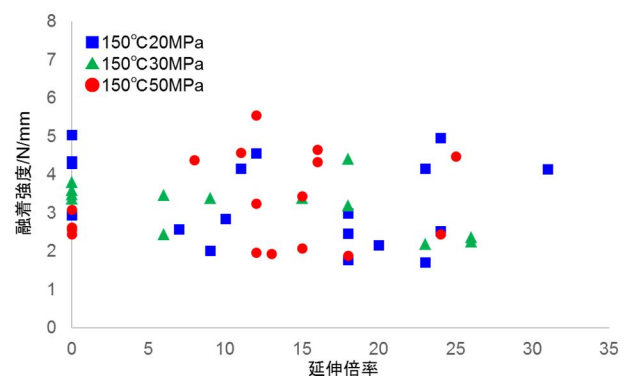


図 4 各融着条件における延伸倍率と融着強度の関係

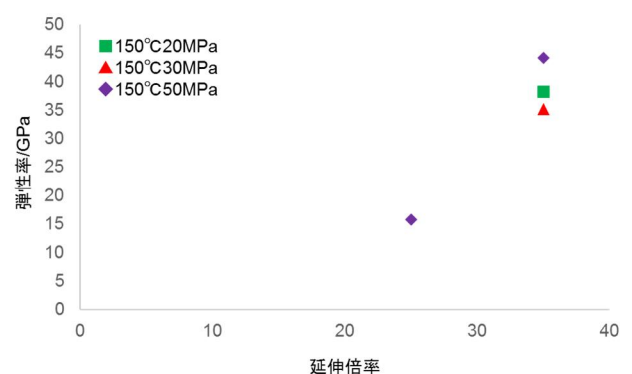


図 5 熱プレス後における延伸倍率と弾性率の関係

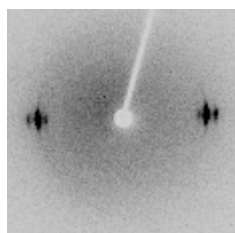


図6 熱プレス後のゲル延伸フィルム（×35）の
X線回折像

く、一体化した成形体となると考えられる。

3. 4 熱プレス後の延伸フィルムの弾性率

ゲル延伸フィルムを 150℃、20～50MPa で 5 分間熱プレスした後、徐冷した試料の弾性率を測定した結果を図 5 に示す。熱プレス後のゲル延伸フィルムの弾性率は熱プレス前（図 2）と比較して低下したが、25 倍延伸フィルムでは 16GPa、35 倍延伸フィルムでは 40GPa 程度の弾性率を維持していた。

図 6 に 35 倍延伸フィルムの熱プレス後の X 線回折像を示す。熱プレス前（図 3 (c)）と比較し、熱プレス後は回折スポットが若干アーク状に広がっているのが確認され、若干分子配向の乱れが生じていると考えられるが、赤道線上に回折スポットが確認されていることから、分子配向が維持されていることがわかった。UHMWPE を融点以下で延伸した固体延伸フィルムは、定長状態で保持した場合、分子鎖の絡み合い点が非常に多いことから分子運動が抑制され、融点以上の高温下であっても配向構造が維持されることが報告されている⁶⁾。一方、ゲル延伸フィルムは溶剤により絡み合いを解きほぐして延伸されており、固体延伸フィルムと比較し絡み合い点は少ないことが予想される。本研究により、絡み合い点が少ないゲル延伸フィルムにおいても、加圧し、定長状態で保持することで、固体延伸フィルムと同様に分子配向が維持されることが明らかになった。

以上より、熱プレス後のゲル延伸フィルムは、分子配向の乱れは若干あるものの、分子配向を維持し、高弾性率であることが明らかになった。これらの結果より、ゲル延伸フィルムを積層し、150℃、20MPa 以上の条件で圧縮成形することで、30GPa 以上の弾性率を有する一体化した成形体を製造できることが示された。

4 おわりに

UHMWPE 延伸フィルムの積層成形による高弾性率自己補強プラスチック成形体の製造技術の開発を試みた。UHMWPE (240S) に低分子量成分 (030S) を 20wt% 添加し、10wt%ゲルを延伸したフィルムを用い、150℃、20～50MPa で圧縮成形することで、30GPa 以上の弾性率を有し、フィルム同士が一体化した成形体を得られることが示された。

謝 辞

本研究は、JST A-STEP トライアウト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) 西美緒：“高分子”，50 (2)，78，(2001)
- 2) 特許第 7005867 号
- 3) 伊藤眞義ら：“高分子の延伸による分子配向・結晶化メカニズムと評価方法”，(株)R&D 支援センター，61，(2020)
- 4) 京谷裕子，三橋重信，井口正俊：“高分子論文集”，42 (12)，849，(1985)
- 5) 東海林美雪，澤井大輔，金元哲夫，大浜俊生：“繊維学会誌”，60 (11)，56，(2004)
- 6) 桜井謙資，早川浩二，高橋利禎：“高分子論文集”，45 (2)，155，(1988)