

ISSN 1340-5799

平成24年度

研究報告

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF
WAKAYAMA PREFECTURE



WINTEC

和歌山県工業技術センター

研究報告発刊にあたって

「平成24年度研究報告」の冊子を発刊いたしました。

本冊子では、和歌山県工業技術センターが平成21年度から平成24年度の間に実施した研究の内、平成24年度中に公表可能となった研究成果を掲載しております。

当センターでは、実施した研究事業全ての課題名と概要を「業務年報」上で公表しております。各事業で得られた研究成果については、共同研究先の意向や特許出願などの状況により、公表可能になったものから順次「研究報告（本冊子）」に掲載しております。

平成24年度に実施した研究事業は、所内選定による地域産業活性化促進事業15件、県内選定による戦略的研究開発プラン事業1件と新連携共同研究事業3件、国等の委託・補助事業では戦略的基盤技術高度化支援事業6件、新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業1件、農林水産技術会議委託プロジェクト研究（再委託）1件、イノベーション創出基礎的研究推進事業（発展型研究・一般枠）1件、研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）フィージビリティスタディステージ探索タイプ3件でした。これ以外にも県内企業からの依頼による受託研究28件を実施しました。これらの概要については、平成25年8月に発刊した「和歌山県工業技術センター 平成24年度業務年報」をご参照下さい。

本冊子「平成24年度研究報告」には、平成24年度に実施した研究から9報、過年度実施分から4報の計13報の報告書を収録しました。少しでも皆様のお役に立つ事ができれば幸いです。

当報告書について、ご意見やご質問などございましたらお気軽にご連絡下さい。

連絡先 和歌山県工業技術センター 企画総務部 技術企画課
〒649-6261 和歌山市小倉60番地
TEL : (073) 477-1271
FAX : (073) 477-2880
E-mail : wintec@wakayama-kg.go.jp
HP : <http://www.wakayama-kg.go.jp/>

（HPにおいて、過去数年分の課題一覧やカラーでご覧頂ける「研究報告」、「業務年報」などのセンター刊行物を公開しております。）

目次

1	廃棄梅果肉からの脂質抽出成分のスクリーニング — 梅セラミドの抽出と構造解析 —	高垣昌史、阪井幸宏、有田 慎	1
2	あんぽ柿の現状把握と品質調査（マップの作成）	有田 慎、阪井幸宏、高垣昌史	2
3	クエン酸発酵による柿果実飲料の大量生産プロセスの開発	藤原真紀、阪井幸宏、細田朝夫、有田 慎、高垣昌史、福本憲治 田村弘樹、田村章弘	4
4	PVC にリン酸カルシウムを添加した場合の熱安定性	松本明弘、山下宗哲、梶本武志、宮崎 崇	7
5	プリントド・エレクトロニクス用受容層の開発	山下宗哲、前田拓也、伊藤 修、森 一、宮崎 崇、高田浩平、的場哲也	9
6	CAE 解析の妥当性検討	上森大誠、鳥飼 仁	12
7	山椒の房から実を外す作業の省力化に関する検討	花坂寿章、徳本真一	15
8	熱膨張性黒鉛を固体酸触媒として利用したエステル化反応	森 一、多中良栄、宮崎 崇、森 岳志	16
9	バイオベース有機EL素材の開発	三宅靖仁、木村美和子、森 めぐみ、大崎秀介、森 岳志、竿本仁志、町谷功司 井上 要、越谷猛史、青木康典	17
10	電荷輸送と光吸収性分子を有する有機薄膜太陽電池用非共役系高分子の合成	森 岳、竿本仁志、町谷功司	19
11	MEMS 技術を応用した静電気非接触可視化システムの実用化	伊東隆喜、前田裕司、高辻 渉、中家利幸、松井 順、宮本佳明、栗山敏秀	22
12	蚊取線香用植物混合粉探索のための基礎研究	堀内達司、則藤真理子、吉原理津子、丸岩敏和、橋爪 崇	25

1 廃棄梅果肉からの脂質抽出成分のスクリーニング 梅セラミドの抽出と構造解析

(食品産業部) 高垣昌史、阪井幸宏、有田 慎

1. 緒言

和歌山県では、約6万5千トンの梅を収穫しており、梅干し、梅酒、ジュースなどに加工されている。

平成21年度では、梅酒等飲料用には、4,751トンの梅が生産され¹⁾、その中で、梅酒に加工された後の漬け梅は、約2割が廃棄されている。

梅酢廃液の有効利用は、検討されているが、廃棄果肉、梅酒の廃棄梅、傷んだ梅干しの有効利用は検討されていない。そのため、梅残渣の付加価値の高い利用方法の検討が望まれている。

農産物、加工副産物について、植物セラミドの含有量が調査されていて、なかでもリンゴの搾汁残渣には、セラミドが高濃度で含まれていることが報告されている²⁾。セラミドとは、肌にも含まれている成分の一つで保湿効果や外的刺激から守るバリア機能を担っている。廃棄梅果肉中の梅セラミドの分析は行われていない。

和歌山の特産品である梅や加工後の残渣についても有効利用を検討するために、糖脂質であるセラミドの含有量を調査し、梅セラミドの構成成分を分析した。

2. 実験方法

2. 1 セラミドの抽出・定量

乾燥・粉砕した各種試料からクロロホルム-メタノール混液で抽出したセラミド画分について高速液体クロマトグラフィー/蒸発光散乱検出器 (HPLC/ELSD) 分析によってセラミドの濃度を推定した。

2. 2 梅セラミドの構造分析

セラミド画分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分取し、分子量は、液体クロマトグラフ質量分析法のエレクトロスプレーイオン化法 (HPLC-ESI-MS) で測定し、構成脂肪酸および構成スフィンゴイド塩基はガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) で分析した。

3. 結果

3. 1 セラミドの含有量

梅セラミド含有量は、それぞれ、梅搾汁残渣 2.2mg/g > 糖抽出後の梅 0.8mg/g > 梅干し 0.3mg/g > 梅酒漬梅 0.2mg/g 含まれていることがわかった。梅搾汁残渣は、市販されているリンゴ搾汁残渣より多い (図1)。

3. 2 セラミドの構造

構成している脂肪酸としては、2-ヒドロキシパルミチンが主成分で、スフィンゴイド塩基としては、トラ

ンス-4, トランス-8-スフィンガジエニン (図2) と 4-ヒドロキシ-シス-8-スフィンゲニン (図3) が約 1:1 で含まれていた。HPLC-ESI-MS から 712.54[M-1]⁻ と 744.53[M-1]⁻ のピークが観測された。これらの結果から、梅セラミドの主成分である構造が、図2、図3のように推定された。

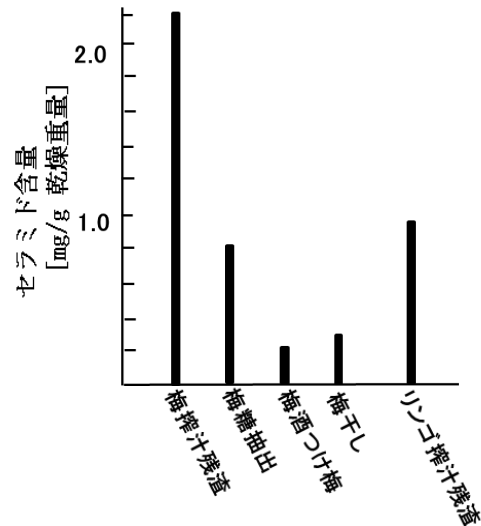


図1. 梅とリンゴのセラミド含量

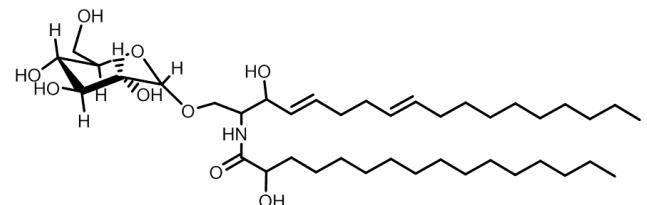


図2. セラミドの構造 (I)

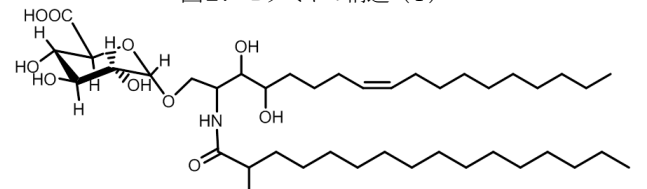


図3. セラミドの構造 (II)

4. まとめ

セラミドは、梅搾汁残渣に最も多く含まれていた。梅搾汁残渣、糖抽出後の梅からの抽出が効果的であることがわかった。また、梅セラミドの構造組成について推定できた。

参考文献

- 1) 農林水産省農林水産統計
- 2) N. Takakuwa, K. Saiyo, M. Ohnishi, Y. Oda, Bioresource Technol., 96, 1089-1092 (2005).

2 あんぽ柿の現状把握と品質調査（マップの作成）

（食品産業部） 有田 慎、阪井幸宏、高垣昌史

1. 緒言

和歌山県のカキ生産量は、約 35,000 トンであり、全国 1 位の生産量である（H21 年）¹⁾。しかし、近年カキの販売価格は低迷し、需要拡大のため、カキの高度利用が望まれている。あんぽ柿は大正年間に福島県で開発された干し柿であり、橙色で柔らかいことが特徴の干し柿である。和歌山県でも年間 5 億円程度の売り上げがある有望な柿加工品である。そこで、県内と県外のあんぽ柿の品質特性を分析し、県内のあんぽ柿が全国的にどのような位置にあるかを明らかにするために、本調査を実施した。

2. 実験方法

2. 1 材料

県内のあんぽ柿は、8 社の協力を得て 10 サンプルを提供いただき分析に供した。県外のあんぽ柿は、8 県から 10 サンプル（7 品種）を購入し、分析を行った（表 1）。各サンプルについては 3 個体ずつ分析した。

表 1. 供試サンプル

		品種	硫黄燻蒸	乾燥
県外	奈良1	平核無	無	機械
	奈良2	平核無	無	機械
	新潟	おけさ柿(平核無)	有	不明
	山梨1	平核無	有	機械(遠赤外線)
	福島	みしらず	有	不明
	島根	西条	有	機械
	富山	三社	有	機械(遠赤外線)
	山梨2	甲州百目	有	機械(遠赤外線)
	長野	市田	有	自然
	埼玉	蜂屋	有	不明
県内	A社	平核無	無	機械
	A社	平核無	有	機械
	B社	平核無	無	機械
	B社	平核無	有	機械
	C社	平核無	無	機械
	D社	平核無	無	機械(遠赤外線)
	E社	平核無	無	機械
	F社	平核無	無	機械
	G社	平核無	無	機械
H社	平核無	無	機械	

2. 2 色の測定

色は、各サンプルの表面中心部を分光色差計 CM-600d（コニカミノルタ）で測定した。

2. 3 硬さの測定

サン化学(株)社製のレオメーターCR-500DX を用いてφ5mm のプランジャーを使用し、1 個体につき 3 か所を

測定した。

2. 4 水分含量

70℃、5 時間乾燥を行い、重量変化から水分含量を算出した。

2. 5 糖度の測定

各サンプルに 2~4 倍の水を加えて糖を抽出し、ATAGO 社製 REFRACTMETER PAL-J を用いて糖度を測定し、希釈率を乗じて算出した。

3. 結果と考察

重量と水分含量の結果より、県外では長野県のサンプルが水分含量約 30%（図 1）、県内では H 社の製品が水分含量約 65%以上（図 2）と外れていたが、ほとんどの製品が水分含量約 40%から 60%の範囲に分布していた。

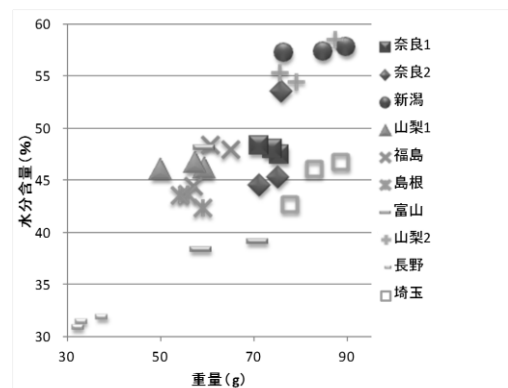


図 1. 県外サンプルの水分含量

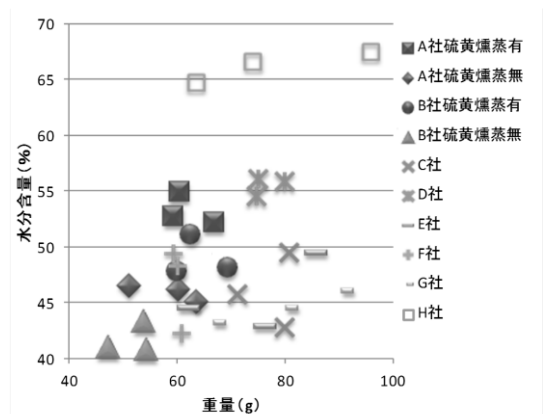


図 2. 県内サンプルの水分含量

県外サンプル、県内サンプル共に水分含量と糖度の間には、負の相関が見られた（図 3）。これは、糖度は水分が少ないほど高くなることを示しており、

品種や乾燥法の影響はみられないことを示唆している。

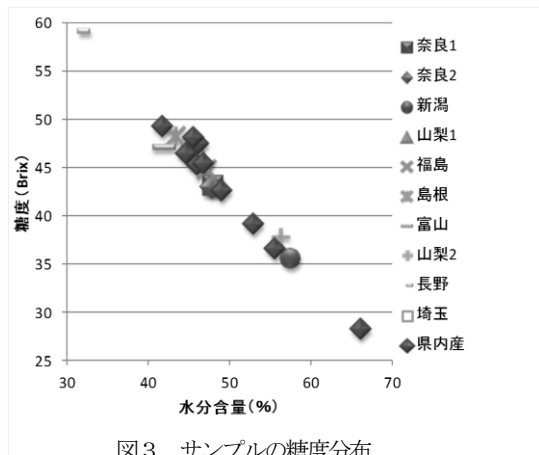


図3. サンプルの糖度分布

次に、レオメーターを用いてあんぼ柿の硬さを測定したところ、他県サンプルの長野県と埼玉県は最大荷重量が 15N 以上で特に硬かった (図省略)。それ以外の県内及び県外のサンプルを水分含量別にみると、県内のサンプルは県外と比較して同程度の水分含量でも最大荷重量が高く硬い傾向が見られた (図4)。これは、県内のサンプルは通風乾燥機で急速に乾燥されるため、表面に硬い皮膜が形成されるためだと考えられる。

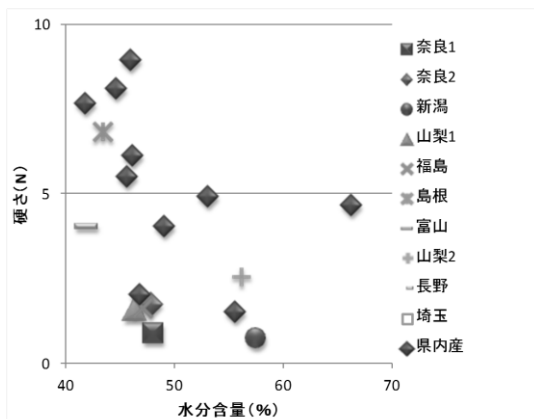


図4. サンプルの硬さの分布

色は、白さを表す明度と、鮮やかさを表す彩度の2つのファクターで表せると考え、横軸に彩度、縦軸に明度をとって散布図を作製した (図5)。県内サンプルは明度、彩度共に高く色がよいものが多い傾向が見られた。これは、県内サンプルは短時間で乾燥しているためではないかと考えられるが、流通過程を通らず生産者より直接入手しているために、経時的な色の劣化が少ない可能性が考えられる。今後、色の劣化についても検討を進めたい。

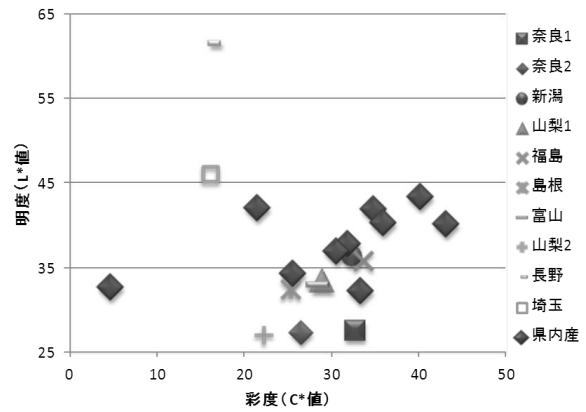


図5. サンプルの色の分布

4. まとめ

水分含量と糖度の間には、相関があり、品種や乾燥法の影響はみられないことがわかった。

県内のあんぼ柿は、他県と比較して色はよいものの硬い傾向が見られた。今後、経時的な色の変化について検討を進めたい。

参考文献

- 1) 農林水産省農林水産統計

3 クエン酸発酵による柿果実飲料の大量生産プロセスの開発

(食品産業部) 藤原真紀、阪井幸宏、細田朝夫、有田 慎、高垣昌史、福本憲治
(田村造酢株式会社) 田村弘樹、田村章弘

1. 緒言

和歌山県工業技術センターでは、柿の新たな加工品開発を目指し、平成 21 年度からクエン酸発酵による柿酸味飲料の開発を行ってきた。昨年度までに、麹菌によるクエン酸発酵をフラスコレベルで行い、その結果、柿を原料に約 7%のクエン酸生産を可能とする培養条件を見出した¹⁾。現在は、大量生産に向けた製造技術を確立するために、田村造酢株式会社と連携しスケールアップのための技術開発を進めている。今回は、スケールアップの検討を行った結果のうち、主にセンターで実施したジャーファーマンターレベルでの実験結果について報告する。

スケールアップを試みる上で、まず、柿の粘度低下に使用する酵素製剤について、コスト面を含めた再検討を行った。次に、ジャーファーマンターによる発酵試験を行ったが、その過程で培養中に固液分離が起こったため、柿の濃度、投入法の検討を行った。さらに、クエン酸生産量を増加させる添加物の検討や、生成産物の安全性確認のために総アフラトキシンの測定を行った。

2. 実験方法

2. 1 酵素製剤の検討

冷凍保存しておいた脱渋柿(和歌山県産平核無柿)を、解凍後に破碎したものを試料とした。試料 30g に酵素製剤を 0.1%添加し、45°Cで 2 時間反応させた後、沸騰水浴中で 10 分間加熱し、反応を停止した。レオメーター、B型粘度計で試料の物性を測定した。

2. 2 ジャーファーマンターによる発酵試験

以下の 4 条件による発酵試験を行った。

①柿ピューレ: 脱渋柿を破碎、酵素処理したものをそのまま使用。

②柿ピューレ+水: 脱渋柿を破碎、酵素処理したものに水を加えて使用。

③三段仕込み: 脱渋柿を破碎、酵素処理したものを 1kg ずつ三回に分けて投入(二段目: 培養 3 日目、三段目: 培養 8 日目に 1kg ずつ投入)。

④柿果汁: 脱渋柿を破碎、酵素処理したものを遠心分離し、その上清を使用。

いずれも殺菌・酵素反応停止は 90°C、30 分とし、培養温度は 25°C、培養容量は 3L とした。種培養を接種後、経時的にサンプリングを行い、有機酸を HPLC により測定した。

2. 3 フラスコスケールでの添加物の検討

柿ピューレもしくは柿果汁に以下の添加物を加え発酵試験を行った。エタノール(終濃度 2.0%)、硫酸アンモニウム(終濃度 0.2%)、塩化アンモニウム(終濃度 0.2%)、コーンステープリカー(終濃度 0.2%)、コメ油(終濃度 1.0%)

2. 4 アフラトキシシン(カビ毒) 検査

日本ハム株式会社製総アフラトキシシン測定キット「MycoJudge トータルアフラトキシシン」を使用し、添付の取扱説明書に従い測定を行った。サンプルとしてジャーファーマンターでの培養液を経時的にサンプリングしたものを使用した。また、スタンダードとして、キット付属のアフラトキシシン標準液を使用した。

3. 結果と考察

3. 1 酵素製剤の検討

柿ピューレを原料に発酵反応をスタートさせるが、反応初期の攪拌、通気確保のため原料ピューレの低粘度化が重要となる。この低粘度化には酵素処理が有効であり、実験室レベルでは市販酵素製剤 A が有効であることを見出している。

そこで、食品に添加が可能でより安価な市販酵素製剤(主にペクチナーゼ、セルラーゼ製剤) 26 種を検討対象として、コストパフォーマンスに優れた酵素剤の選定を行った。酵素処理後の柿ピューレの固さをレオメーターで測定した結果を図 1 に示す。酵素製剤 F が酵素製剤 A と同程度以上の粘度低下効果を示し、なおかつ、コスト面でも優れることから、柿ピューレ低粘度化処理の酵素製剤として決定した。

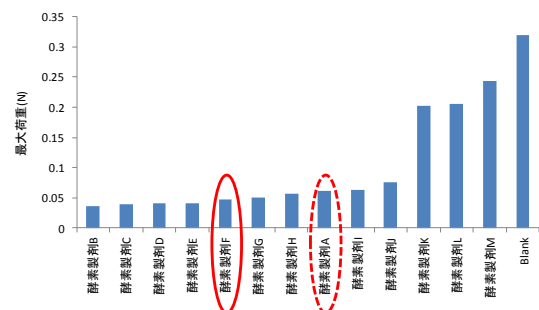


図 1. 酵素製剤による柿破碎物の粘度低下

3. 2 ジャーファーマンターによる発酵試験

条件①~④の培養時のジャーファーマンターの様子を図 2 に、生成クエン酸量を図 3 に示す。

図2条件①に示すように、柿を破碎してそのまま培養すると、柿ピューレに含まれる固体分が通気攪拌により培養槽上部に押し上げられ、固液分離が起こり、生成したクエン酸濃度も低かった（図3条件①）。この状態を改善するために、柿ピューレを水で希釈した培養（条件②）や、柿ピューレを三段階に分けて投入する方法（条件③）、柿果汁を用いた培養（条件④）を行った。その結果、柿果汁を用いた場合に、固液分離が起こらず、発酵も改善された（図2、図3条件④）。

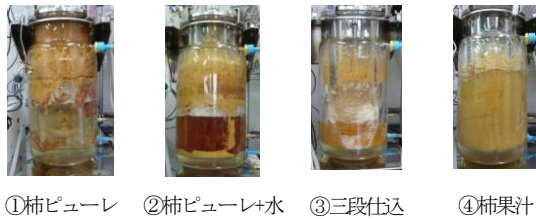


図2. ジャーフェルメンターによる培養の様子

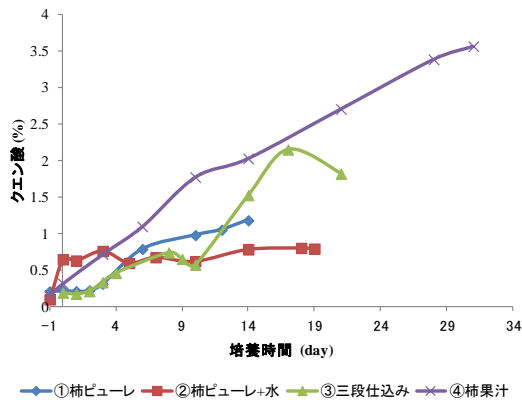


図3. ジャーフェルメンター培養によるクエン酸生成

3. 3 フラスコスケールでの添加物の検討

エタノールや油脂などを添加することによりクエン酸の生成量を増加させた報告²⁻⁴⁾があるため、フラスコスケールで添加物の検討を行った。有機酸の分析結果を図4に示す。クエン酸以外の有機酸はほぼ検出されなかったため、クエン酸のみを比較した。柿ピューレの場合はエタノールを添加したもので、柿果汁の場合はコメ油を添加したもので、無添加の場合よりクエン酸濃度の上昇が見られた。特にコメ油については消泡効果も期待できるため、今後、ジャーフェルメンターへの添加も検討したい。

3. 4 アフラトキシン (カビ毒) 検査

アフラトキシンは日本の食品含有基準では総アフラトキシンとして 10ppb 以下とされる。本研究ではカビ毒を考慮して、アフラトキシンを生産しない麹菌を使用しているが、安全性確認のために総アフラトキシンの測定を行った。

測定結果を図5に示す。サンプル中のアフラトキシン

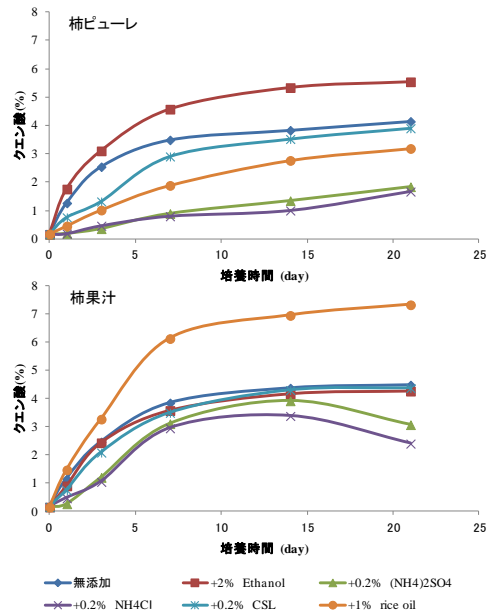


図4. 添加物によるクエン酸量の違い

ン濃度は検出限界以下~2.6ppb であり、ジャーフェルメンター培養で経時的に採取した全てのサンプルにおいて基準値以下であることを確認した。

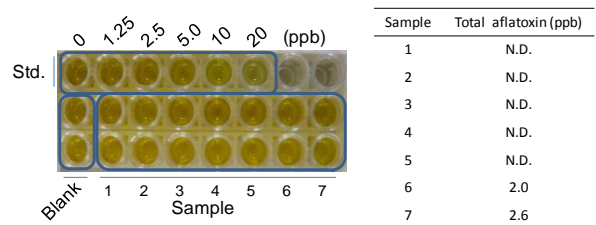


図5. 総アフラトキシンの検査

4. まとめ

酵素製剤 26 種類の中から、これまで実験室レベルで使用していた酵素と同等以上の粘度低下効果を示し、かつ、低コスト化に優れた酵素製剤を見出した。

フラスコレベルからジャーフェルメンターへのスケールアップにおいて、ピューレ使用時には培養槽に付着する固形分が問題であったが、培養に柿果汁を用いることで改善できた。一方で、柿の固体部分にはポリフェノールが多く含まれること、また、廃棄される柿果皮の有効利用という観点からも、固形分を含む発酵ができることが望ましい。現在、果汁・固形分の両方を活用する技術を開発中である。

また、カビを用いた食品であることから、安全性確認のために総アフラトキシンの測定を行ったが、今回試験を行ったサンプルは、いずれも食品の含有基準値以下であった。

今後は本研究で得られた知見を基に、実用化に向けて、ミドルスケール及び本生産レベルに発展させてい

く必要がある。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人わかやま産業振興財団による新連携共同研究事業のなかで実施した。

参考文献

- 1) 藤原真紀、阪井幸宏、池本重明、矢野史子、三谷隆彦、田村章弘、田村勝子 地域イノベーション戦略支援プログラ

ム（都市エリア型）和歌山県紀北紀中エリア 事業報告書 2012, p. 37-46.

- 2) 宇佐美昭次、桐山光太郎 発酵と工業 1985, 43(11), p. 1032-1042.
- 3) 森山弘信、山下純隆桐、馬場紀子 福岡県農業総合試験場 研究報告 1994, 13号, p. 73-76.
- 4) 森山弘信、山下純隆桐、馬場紀子 福岡県農業総合試験場 研究報告 1996, 15号, p. 98-101.

4 PVC にリン酸カルシウムを添加した場合の熱安定性

(生活・環境産業部) 松本明弘、山下宗哲、梶本武志
(化学産業部) 宮崎 崇

1. 緒言

プラスチック製品の劣化に対するクレームやトラブル等の原因解析に関する要望が家庭日用品の製造業界から挙がっており、特に製品の熱による劣化(耐熱性)に関する解析の高度化が求められている。

そこで、耐熱性元素で知られるリン(P)を含むリン酸カルシウムを塩化ビニル樹脂(PVC)に添加し、熱による劣化についての試験を行い、炭酸カルシウムと比較して、充填剤または熱安定化剤としての可能性を検討したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試薬および試験片

PVC は、和光純薬製 n=1100 を用いた。充填剤として炭酸カルシウム(CaCO_3)およびリン酸カルシウム 3 種(ニリン酸二水素カルシウム: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、ニリン酸カルシウム: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は和光純薬製、リン酸水素カルシウム: CaHPO_4 は Alfa Aesar 製)を使用した。また、可塑剤および安定化剤として、和光純薬製特級フタル酸ジイソノニル(DINP)およびBASF 製 Irganox 1010 を使用した。

試験片は PVC100 重量部に対し、炭酸カルシウムまたはリン酸カルシウムを 3、DINP および Irganox 1010 がそれぞれ 75 および 0.1 重量部となるように配合し、入江商会製ボールミル V-1ML で 4 時間混合・粉碎した後、テクノサプライ製卓上型ホットプレス(100kgf/cm²、160°C、3 分間)で成形した。成形後、試験片(2cm×2cm)を作製した。

2. 2 試験方法

耐熱試験は、試験片を 180°C に設定した乾燥機に 7 点ずつ並べて行った。サンプリングは 5 分毎に行い、加熱終了後、熱による樹脂の劣化を評価するためにフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR IRPrestige-21)および分光測色計(コニカミノルタ製 CM-3700d)を用いて、1 回反射 ATR スペクトルおよび色度 a^*b^* を測定した。なお、充填剤を含まない試料をブランク(BL)試料とした。また、可塑剤の DINP を抽出・除去した場合の樹脂の状態も検討した。抽出方法は、公定法¹⁾に準拠し、ヘキサン及びアセトンの混液(7:3)16mL を加え、37°C で一晩放置した。抽出終了後、色度と FT-IR を測定した。

3. 結果と考察

耐熱試験した PVC 試験片の写真を図 1 に示す。また、

図 1 の試験片の色度図を図 2 に示す。図 1 より、ニリン酸二水素カルシウムは 180°C で 10 分、その他の試験片は 15 分加熱すると着色した。また、図 2 の色度図より、加熱時間が増加すると色度 a^*b^* がともに原点 0 の位置(無彩色)から赤~黄色側に変化した。

着色を樹脂の劣化と判断すると、すべての試験片において劣化の発生と進行を確認できた。変色のみに着目して、PVC の充填剤としての適性を判定すると、ニリン酸カルシウムおよびリン酸水素カルシウムは炭酸水素カルシウムと同程度、ニリン酸二水素カルシウムはそれらより劣るという結果であった。

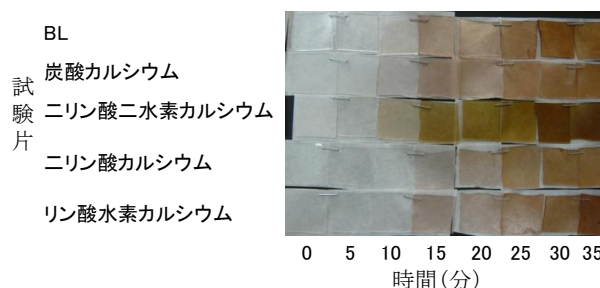


図 1. 耐熱試験(充填剤 3 部)

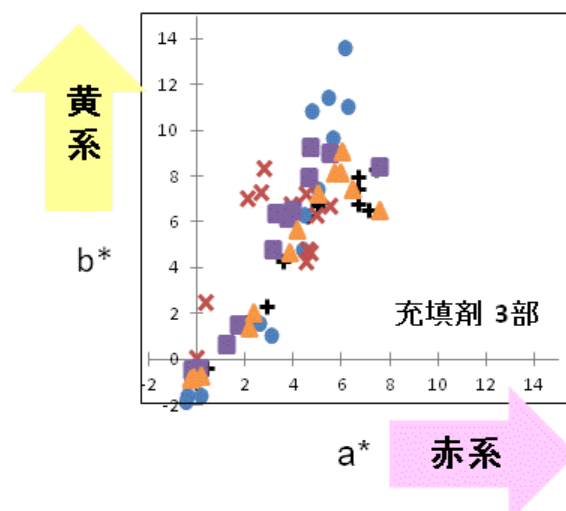


図 2. 色度図 (+; BL、●; 炭酸カルシウム、×; ニリン酸二水素カルシウム、■; ニリン酸カルシウム、▲; リン酸水素カルシウム)

次に、熱による樹脂の劣化状態をより詳しく把握するために、図 1 の試験片すべてと抽出試験後の試験片すべてを FT-IR で測定した。図 3 (左側) は、耐熱試験前の試験片のスペクトルである。いずれの充填剤の

場合でも、樹脂の劣化を示す部分に小さなピークが多数検出（丸の部分）された。

加熱時間の増加に伴う劣化の進行を、これらのピークの変化として読み取れないか検討した。炭酸カルシウムの場合は、DINP を抽出・除去することにより、図3（右側）に示すように5分ごとにピーク強度に変化（丸の部分）が認められ、PVC の劣化の進行を確認することができた。一方、リン酸カルシウムの場合は、DINP を除去しても、ピーク強度の有意な変化は認められず、劣化の進行を確認できなかった。この原因として、試験片の成型時に発生した劣化などの影響が考えられる。PVC にリン酸カルシウムを添加した場合の熱安定性を検討する上で、より詳細な劣化評価が必要である。

4. まとめ

PVC に3種のリン酸カルシウムを添加して耐熱試験を行った結果、二リン酸二水素カルシウムが添加剤として、二リン酸カルシウムとリン酸水素カルシウムより劣ることが判明した。

今後は、二リン酸カルシウムとリン酸水素カルシウムについて、熱安定化に関する評価法の詳細な検討を行う予定である。

参考文献

1) 食品、添加物等の規格基準の一部改正について（食基発第0802001号）。

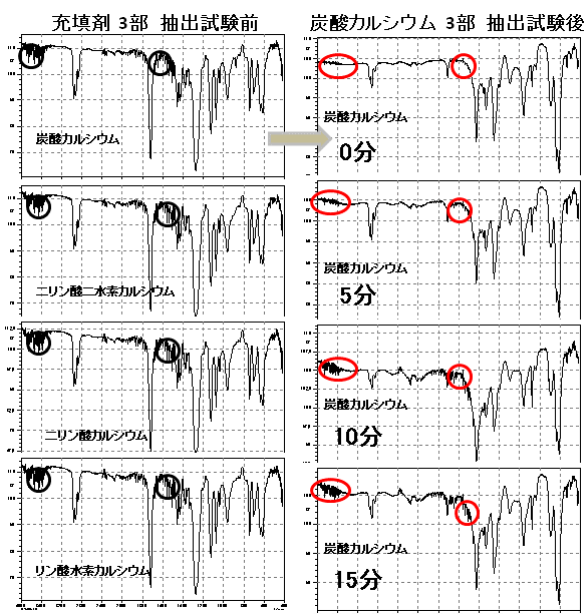


図3. FT-IR スペクトル

5 プリントド・エレクトロニクス用受容層の開発

(生活・環境産業部) 山下宗哲、(化学産業部) 森 一、宮崎 崇、伊藤 修
 (産業技術政策課) 前田拓也
 (新中村化学工業株式会社) 高田浩平、的場哲也

1. 緒言

近年、印刷法による電子デバイス製造技術であるプリントド・エレクトロニクス (PE) による製品開発が活発になり、急激な市場拡大が予測されている。PE 技術は汎用の印刷技術が基礎となっているため、蒸着などの真空プロセスやエッチング・めっきなどの湿式プロセスに比べ、少ない設備投資で大面積・大量生産の電子デバイスの製造が容易である。従って、大型ディスプレイ・太陽電池・電子ペーパー等の量産化に非常に適している。

PE において、重要な点の一つとして印刷時の解像性がある。例えば紙への汎用の印刷において、印刷性はインクと印刷機と紙の性質に依存している。特に高解像印刷用の紙には最適化されたインク受容層がコーティングされている。しかしながら、紙用の受容層は水系ポリマーが多く水に弱い傾向にあり、PE 用としては水や溶剤への耐性が不十分である。

本研究で対象としているスクリーン印刷法は、鮮明な細線パターンの描画が難しいと思われるが、インクの適応範囲が広く、設備投資が容易である。

本研究の目的は、溶剤系の各種アクリル系ポリマーを受容層とし、スクリーン印刷における印刷性の相違を調べることを目的とした。

2. 実験方法

受容層用アクリル系ポリマーを表 1 に示す。各アクリル系ポリマーを溶媒で 2 倍に希釈して No3 のバーコーターを用いて塗布した。導電性ペーストとして、大研化学工業株式会社製の CA-2503-4 およびトーヨーケム株式会社製の RA FS 045 を使用した。基板として PET フィルム HL92W (100 μm 厚、帝人デュポンフィルム株式会社製) を用いた。

アクリル系ポリマーをコーティングした PET フィルムへ、導電性ペーストを各スクリーン印刷版を用いて印刷した。

印刷性評価用として、マスク設計で線幅 50 μm のパターンを持つ 400 メッシュのスクリーン印刷版を用いて印刷した。印刷後の導電性ペーストをマイクロスコップで観察し、線幅の細い部分と太い部分をそれぞれ 5 点以上計測し印刷性評価を行った。印刷性評価項目の一つである直進性の評価基準として、線幅の最大最小差および平均値で判断した。

耐溶剤性評価用として、50 μm × 50 μm の設計パター

ンをもつ厚さ 40 μm のメタルマスクのスクリーン印刷版を用いて印刷した。印刷後、導電性ペーストを硬化させ、せん断試験により強度を測定した。また、導電性ペーストを硬化させた後、各種溶剤へ 10 分浸漬し、溶剤より取り出した直後の強度を測定した。

イオンマイグレーション評価用として、櫛形のパターンを持つ 500 メッシュの印刷版を用いて印刷した。印刷後、導電性ペーストを 150°C で硬化させ、60°C /90%RH の環境において 500h まで保持した。60°C /90%RH 保持中の絶縁抵抗値と 500h 保持後の外観観察を行った。

表 1. 受容層用アクリル系ポリマーの概要

型番	固形分 (wt%)	イオン性	備考※
WIT-1519	34	ノニオン	エポキシ当量:814、分子量:204000
WIT-1521	35	カチオン	カチオン当量:850、PEES 当量:1276
WIT-1529	34	カチオン	カチオン当量:836、M-THP 当量:1254、分子量:11400
WIT-1530	34	ノニオン	エポキシ当量:814、分子量:144000 (低塩素品)
WIT-1533	35	ノニオン	エポキシ当量:526、分子量:179000 (低塩素品)

※備考の各当量について、固形分を元に計算
 PEES:パラエトキシエトキシフェノール
 M-THP:メタクリル酸-2 テトラヒドロピラニル

3. 結果

図 1 に、各アクリル系ポリマーをコーティングしたフィルムに対して、配線幅 47 μm のスクリーン印刷版で導電性ペーストを印刷した結果を示す。また表 2 に、観察結果より計測した線幅の平均値と最大最小差を示す。ノニオン系の WIT-1519 では、受容層無しと比べて、平均線幅も線幅の最大最小差も小さくすることができた。WIT-1519 とカチオン系の WIT-1521 や WIT-1529 を混合することで線幅の最大最小差を小さくすることが

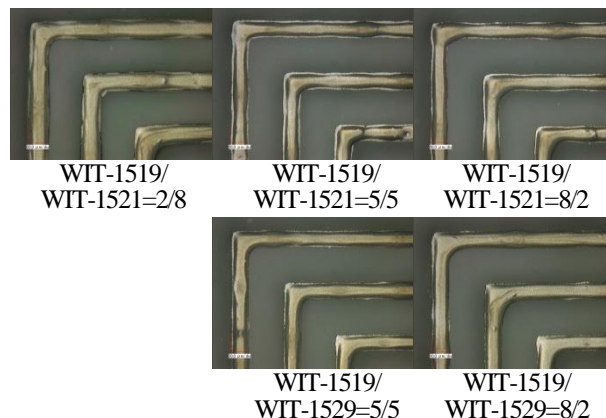


図 1. 導電性ペースト印刷結果の一例 (版の配線幅 47 μm)

できた。特に、WIT-1519 と WIT-1529 が 5:5 の混合物に対して、CA-2503-4 を印刷したときの線幅の最大最小差が 4.3 μm で最も小さくなった。すなわち、直進性の優れた配線を印刷することができた。RA FS 045 の場合、CA-2503-4 よりも平均線幅と最大最小差共に大きくなるが、WIT-1519 と WIT-1521 または WIT-1529 の混合物には受容層としての効果があった。

表 3 に 150 $^{\circ}\text{C}$ で硬化させた導電性ペースト/受容層/フィルムの各種溶剤への浸漬前後のせん断試験結果を示す。BCA への浸漬に対して強度維持を示す結果は少ないが、WIT-1530/WIT-1529=5/5 を 150 $^{\circ}\text{C}$ -60min で硬化させた場合と WIT-1533/WIT-1529=5/5 の場合で強度の著しい低下を防ぐことが出来た。

表 2. 線幅測定結果 (最大最小差順)

	平均 (μm)	最大最小差 (μm)
WIT-1519/WIT-1529=5/5(CA-2503-4)	48.5	4.3
WIT-1519/WIT-1521=5/5(CA-2503-4)	47.6	5.2
WIT-1519/WIT-1521=8/2(CA-2503-4)	47.1	6.6
WIT-1519/WIT-1529=8/2(CA-2503-4)	47.8	7.4
WIT-1530/WIT-1529=5/5(CA-2503-4)	49.8	8.5
WIT-1533/WIT-1529=5/5(CA-2503-4)	50.9	8.9
WIT-1519/2E4MZ(2.5mol%)(CA-2503-4)	57.4	9.6
WIT-1519/WIT-1521=2/8(CA-2503-4)	56.6	10.3
WIT-1533/WIT-1529=2/8(CA-2503-4)	47.5	15.8
WIT-1519/2E4MZ(0.6mol%)(CA-2503-4)	52.3	16.3
WIT-1519/WIT-1521=8/2 (RA FS 045)	51.8	17.0
WIT-1533/WIT-1529=5/5 (RA FS 045)	52.3	17.6
WIT-1519/WIT-1521=2/8 (RA FS 045)	52.6	17.7
WIT-1519/WIT-1529=5/5 (RA FS 045)	53.8	17.7
WIT-1519/WIT-1529=5/5 (RA FS 045)	52.6	18.6
WIT-1529(CA-2503-4)	59.2	22.0
受容層無し(CA-2503-4)	66.5	30.1

2E4MZ : 2 エチル-4 メチルイミダゾール

表 3. せん断試験結果

	受容層のガラス 転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	浸漬前 (kN/m)	溶剤浸漬後 (kN/m)				
			メタノール	BCA	トルエン	アセトン	PGMAC
WIT-1519	39	2.8					
WIT-1519/2E4MZ=98/2	71	2.6					
WIT-1519/WIT-1521=50/50	53	2.6	1.8	1.3			
WIT-1519/WIT-1521=80/20	61	2.3	1.4	0.2			
WIT-1519/WIT-1521=20/80		2.1	1.8	0.1			
WIT-1529		2.6	2.2	1.9			
WIT-1530/WIT-1529=50/50 (150 $^{\circ}\text{C}$ -30min)	※	3.2	3.4	0.8	2.4	1.7	1.1
WIT-1530/WIT-1529=50/50 (150 $^{\circ}\text{C}$ -60min)	58	2.9	2.3	1.3	2.0	2.1	2.1
WIT-1533/WIT-1529=50/50 (150 $^{\circ}\text{C}$ -30min)	※	2.3	2.3	2.9	2.4	ペースト 内破断	ペースト 内破断
WIT-1533/WIT-1529=50/50 (150 $^{\circ}\text{C}$ -60min)	61	2.8	2.5	3.1	2.7	2.3	2.9

BCA : ブチルカルビトールアセテート、PGMAC プロピレングリコールモノメチルアセテート ※硬化不十分

図 2 に、60 $^{\circ}\text{C}$ /90%RH 保持中における楕円パターンの配線間の絶縁抵抗測定結果と、500h 後の外観観察結果を示す。150 $^{\circ}\text{C}$ -30min で硬化させた場合、絶縁抵抗値の低下が短時間で起こり、500h 後の外観では陽極側配線の変色が著しい。一方、150 $^{\circ}\text{C}$ -60min で硬化させた場合、絶縁抵抗の低下と配線の変色はほとんど起こらなかった。

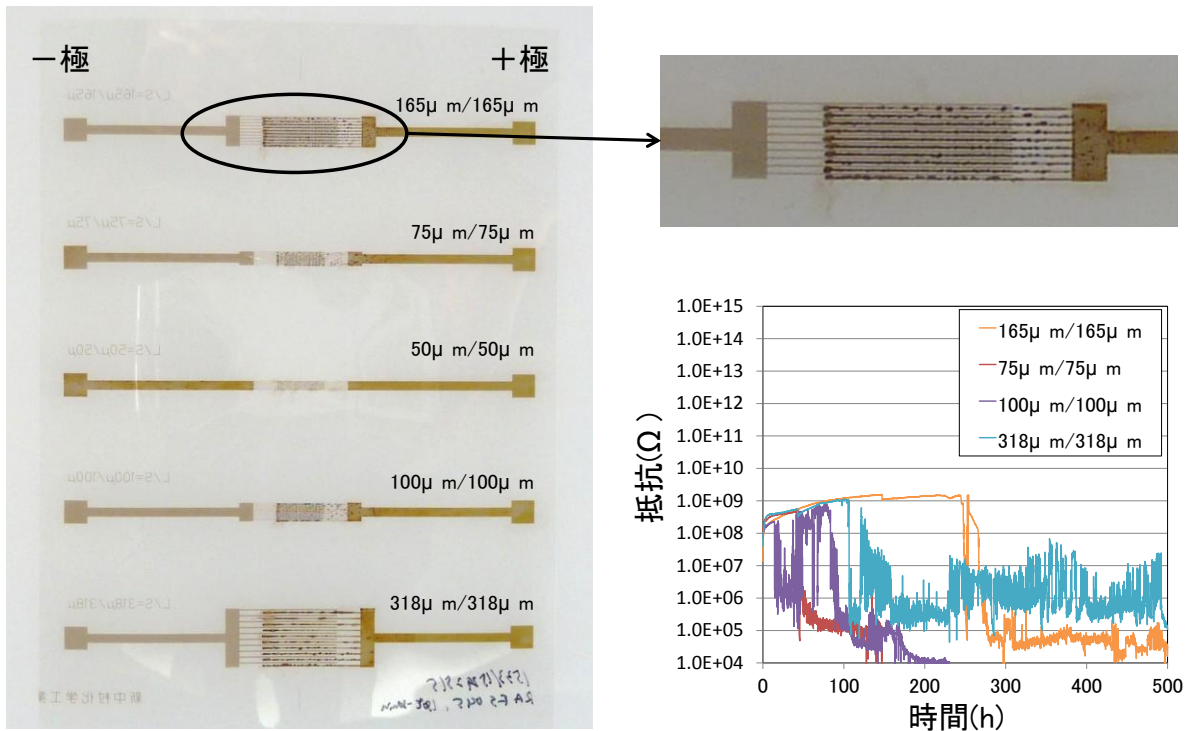
4. まとめ

・エポキシ基を含むノニオン系ポリマーをコーティングすることで、導電性ペーストの印刷における線幅の平均と最大最小差を小さくできた。

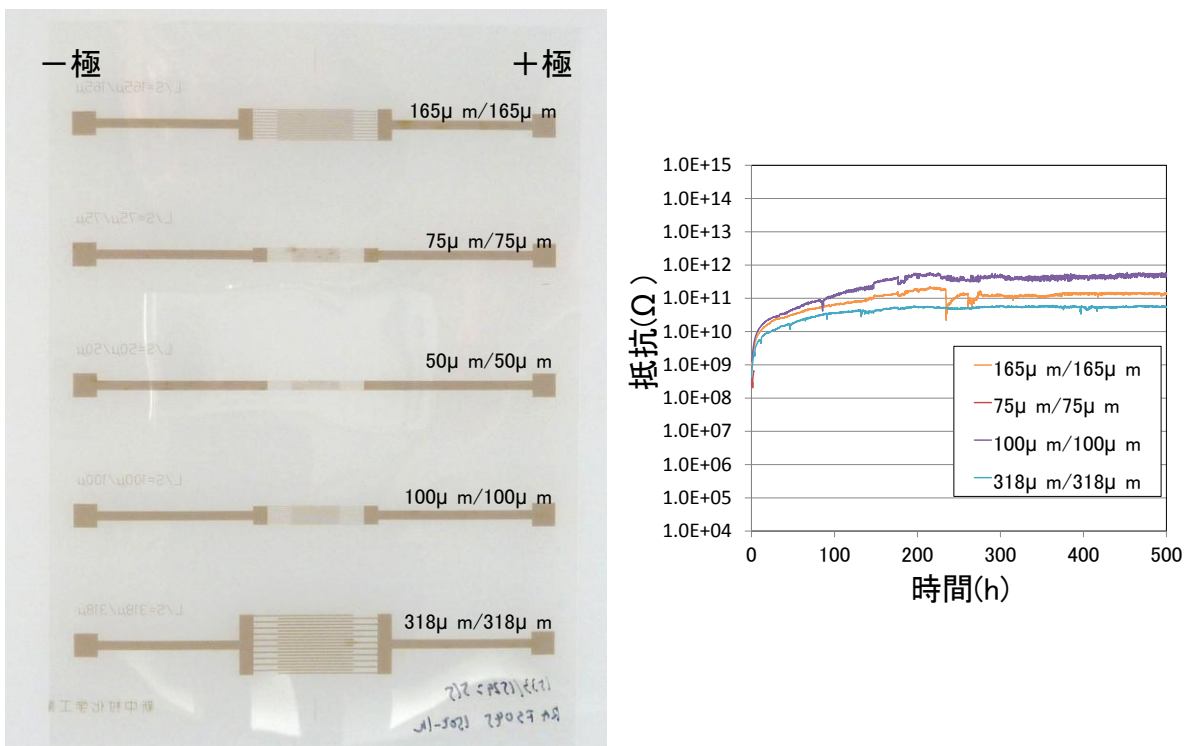
・エポキシ基を含むノニオン系ポリマーと M-THP を含むカチオン系ポリマーを混合することで、線幅 47 μm の印刷版で印刷したときの線幅の最大最小差は 4.3 μm となった。

・エポキシ基を含むノニオン系ポリマーと M-THP を含むカチオン系ポリマーの混合について、印刷後の加熱条件の違いにより、溶剤浸漬後の強度と高温高湿下の耐久性に優位差が出た。

今後、様々な顧客へのサンプル提供を通じて、硬化条件の低温・短時間化など、顧客の要望に応じた製品開発を行う予定である。



a: WIT-1533/WIT-1529=5/5 (T_g : 硬化不十分)、硬化条件: 150°C-30min、RA FS 045、バイアス: 15V



b: WIT-1533/WIT-1529=5/5 (T_g : 58°C)、硬化条件: 150°C-60min、RA FS 045、バイアス: 15V

図2. 60°C/90%RH 保持における絶縁抵抗測定結果と 500h 後の外観

6 CAE 解析の妥当性検討

(機械金属産業部) 上森大誠、鳥飼 仁

1. 緒言

近年、ものづくりの現場ではフロントローディングによる設計効率化が叫ばれ、特に、設計現場への CAE (Computer Aided Engineering) 導入が急速に進んでいる。しかし、現状では、CAE を活用するためのノウハウ不足により、CAE がものづくりの現場で十分に活用されているとは言い難い¹⁾。

以上より、本研究では、設計現場で活用できるような CAE 活用のノウハウを習得することを目的とした。

2. CAE 解析の妥当性評価

2. 1 概要

CAE 解析の妥当性評価は、図 1 に示すフローにそって進めた。はじめに静的解析において対象とする物理現象(引張・曲げ・応力集中)を設定し、それぞれの物理現象に対し、実験、シミュレーションを行い、最終的に両者を定量的に比較評価することで、シミュレーションの妥当性の判断を行った。なお、シミュレーションには、有限要素法構造解析ソフトウェア Solidworks Simulation 2012 を利用した。

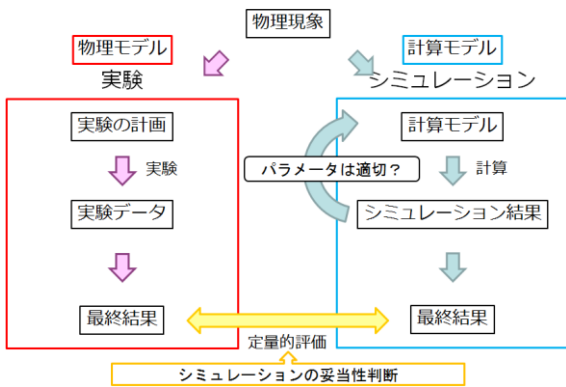


図 1. CAE 解析の妥当性評価フロー

2. 2 引張

実験は、JIS Z 2241 に準拠した形で、図 2 に示す SS400 でできた JIS4 号試験片の引張試験を行い、中央部におけるひずみをひずみゲージにより計測した。

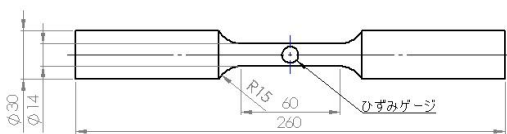


図 2. 引張試験片

シミュレーションは、引張試験を模擬した計算モデルの構築を行い、メッシュ要素(四面体 1 次要素・四

面体 2 次要素) 選択の差異が計算結果に与える影響の検証を行った。また、メッシュ要素選択とともに、要素サイズの変更も行い、これが計算結果に与える影響も同時に検証した。

引張試験を模擬した計算モデルに対して、メッシュ要素(四面体 1 次要素・四面体 2 次要素)、及び要素サイズを変更して求めた応力値(シミュレーション値)と材料力学の理論より求めた応力値(理論値)との比較を図 3 に示す。これより、四面体 1 次要素の場合は要素サイズが 1mm 以下でなければ理論値に近い値に収束していないのに対し、四面体 2 次要素の場合はサイズに関わらず理論値に近い一定の値をとっていることが分かる。以上より、引張の問題を扱う場合には、メッシュ要素として四面体 2 次要素を選択する必要があるといえる。

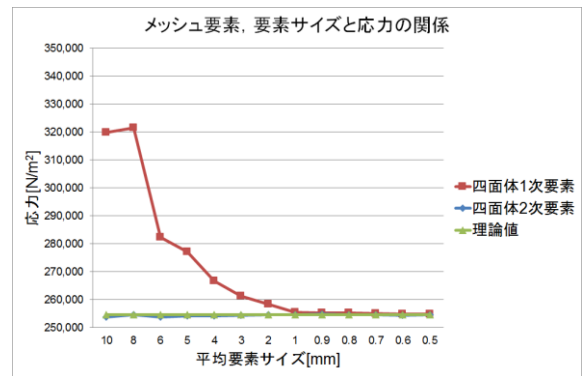


図 3. メッシュ要素、要素サイズと応力の関係

図 4 に、応力に関する実験値とシミュレーション値の相関性を示す。なお、シミュレーションでは、メッシュ要素として四面体 2 次要素を用いた。これより、両者のばらつきは 5%程度に収まっていることより、一般的な機械設計においては、十分にシミュレートできていることが分かった。

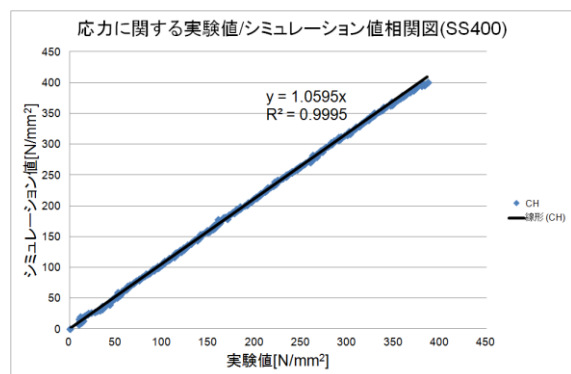


図 4. 応力に関する実験値/シミュレーション値相関図

2. 3 曲げ

実験は、JIS Z 2248 に準拠した形で、図5に示すSS400 でできた厚み 10mm の平板試験片を利用して、曲げ試験を行った。なお、ひずみゲージは板の表面と裏面に計 3CH を貼り付け、これらの位置におけるひずみを計測した。

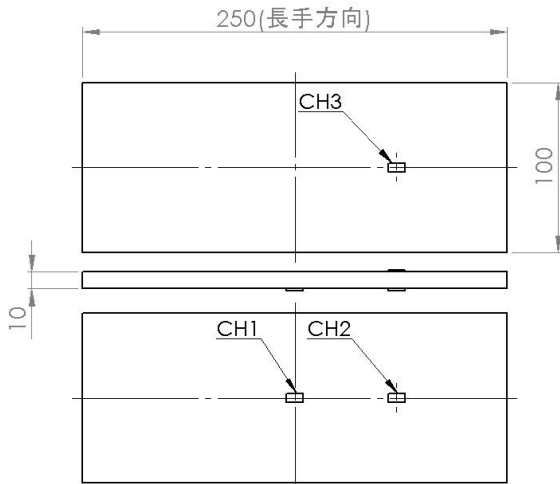


図5. 曲げ試験片

シミュレーションは、曲げ試験を模擬した計算モデルの構築を行い、メッシュの作り方が計算結果に与える影響の検証を行った。なお、メッシュ要素には、四面体2次要素を利用し、境界条件は単純支持とした。

曲げ試験を模擬した計算モデルに対して、要素サイズを変更して求めた長手方向の最大応力値(シミュレーション値)と材料力学の単純支持梁に関する理論より求めた最大応力値(理論値)との比較を図6に示す。これより、シミュレーション値は、平均要素サイズを小さくする、すなわち長手方向の分割数を増やすことにより、理論値に収束していくことが分かる。したがって、曲げ問題の場合には、長手方向の分割数に注意を払う必要があるといえる。

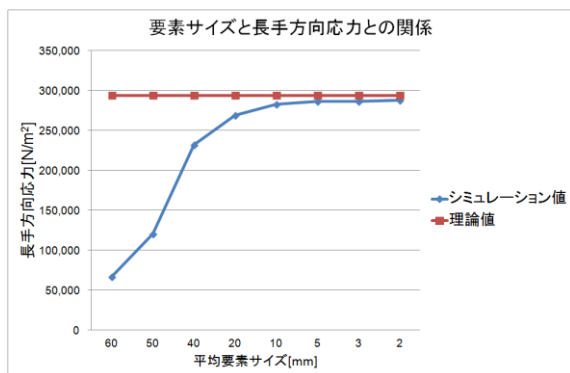


図6. 要素サイズと長手方向応力との関係

図7に、応力に関する実験値とシミュレーション値の相関性を表す。これより、両者のばらつきは 5%程度に収まっており、一般的な機械設計においては、十分

にシミュレートできていることが分かった。

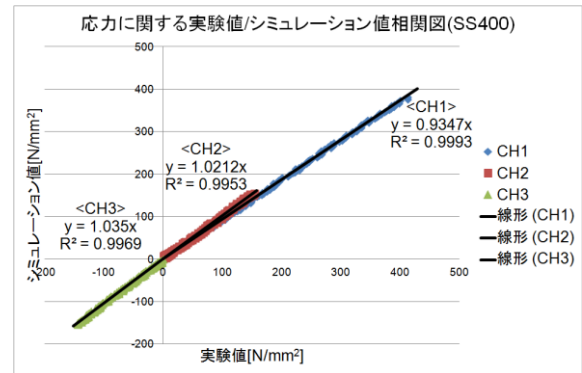


図7. 応力に関する実験値/シミュレーション値相関図

2. 4 応力集中

実験は、JIS Z 2241 に準拠した形で、図8に示すSS400 でできたφ30の中央円孔を有する厚み 10mm の平板試験片を引張り、この際におけるひずみを計測した。なお、ひずみゲージに関しては、図に示す箇所計 4CH を貼り付けた。

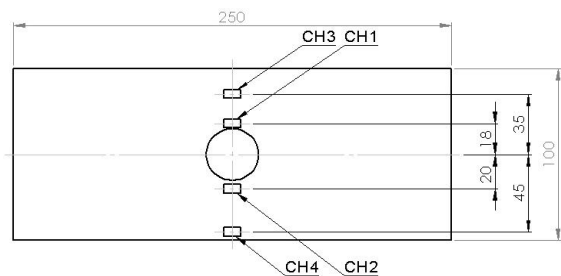


図8. 応力集中部を有する引張試験片

シミュレーションは、引張試験を模擬した計算モデルを構築し、最大応力が発生する応力集中部(円孔の縁)における応力値を検証した。なお、メッシュ要素としては、四面体2次要素を用いた。この結果、特異点の影響により、要素サイズを小さくすればするほど、最大応力が増加していくことが明らかとなった。機械設計の場合には、この最大応力が材料が固有にもつ降伏応力や引張応力を超えないことを設計条件とするので、要素サイズを小さくすればするほど応力が増加していく結果では、妥当な設計をすることはできない。

そこで、応力集中箇所から板厚の 30%離れた位置の応力で評価する手法(0.3t 法)²⁾で検証してみた。本シミュレーションでは、板厚 t が 10mm のモデルで考えているので、応力集中箇所である円孔の縁から 3mm 離れた位置の応力(母材応力と定義)で評価することになる。

図9に、要素サイズと母材応力の関係を検証した結果を示す。これより、要素サイズを 1mm 以下にすることで、母材応力が収束してくることが分かる。

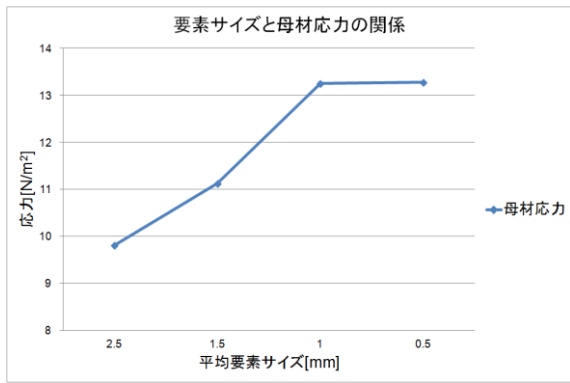


図9. 要素サイズと母材応力の関係

図10に、応力に関する実験値とシミュレーション値の相関性を表す。これより、両者のばらつきは5%程度に収まっており、一般的な機械設計においては、十分にシミュレートできていることが分かった。

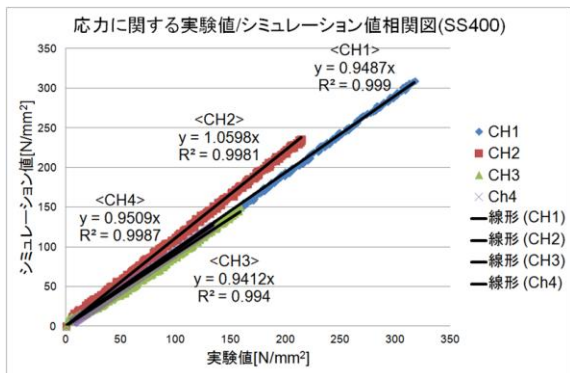


図10. 応力に関する実験値/シミュレーション値相関図

3. まとめ

本研究では、静的解析における CAE 活用ノウハウの習得を目的として、引張、曲げ、応力集中の物理現象に対し、実験、シミュレーションをそれぞれ行い、最終的に両者を定量的に比較評価することで、シミュレーションの妥当性の判断を行った。その結果、以下のノウハウを習得することができた。

- ① 静的解析では、メッシュ要素に関しては、四面体2次要素を選択する。
- ② 静的解析では、メッシュ要素サイズに関しては、サイズを変更して複数回シミュレーションを行い、その結果の収束度合いを確認して決定する。
- ③ 応力集中をシミュレーションする場合、0.3t 法のような手法によって、母材応力の応力が適切に得られるメッシュ要素サイズを設定し、これにより評価を行う。

参考文献

- 1) 小寺秀俊 〈塾長秘伝〉有限要素法の学び方！—設計現場に必要なCAEの基礎知識— 日刊工業新聞社 2011, p. 2-7.
- 2) 仁瓶 寛太 ホットスポット応力算出法の問題点と改善策 (フォーラム「溶接構造物の疲労照査と照査に用いる応力」) 溶接学会全国大会講演概要(63), 1998, "F-44"-"F-50".

7 山椒の房から実を外す作業の省力化に関する検討

(機械金属産業部) 花坂寿章、徳本真一

1. はじめに

和歌山県の山椒は、全国の生産量の約 80%を占めている¹⁾。収穫時期は、青実山椒が5月中旬から6月、乾山椒が7月中旬から8月中旬になり、香辛料や佃煮、味噌などに用いられる。中でも未熟な果実で収穫される青実山椒は、房から実の部分を一粒一粒手作業で取り外し加工されるため、小さな山椒の実を大量に外す場合には大変な労力を必要とする。そこで、それら作業の省力化について検討を行った。

2. 実を外す方法についての基礎的な検討

山椒の房から実を外す作業は、一般家庭でも行われるが、加工食品として利用されるもののほとんどは農家や問屋などにおいて行われるため、簡単に実を外すことができる安価な装置が必要とされる。更に、収穫直後の山椒は、変色しやすく実も柔らかいため外れにくい。そこで今回は、凍結させた青実山椒に対して効率よく実を外す方法を検討した。



(a) 常温の山椒の房 (b) 凍結させた山椒の房

図1. 手で揉みほぐした山椒の房の様子

図1は、山椒の房を手のひらで揉みほぐしたものである。収穫されたままの常温の山椒の場合、(a)のように実を外れにくい。それに対して、山椒を凍結させると(b)のように実が枝から外れやすくなり、変色も抑えられる。

この凍結させた山椒は実を外しやすくなるが、全ての実を取り外すためには、山椒の実一粒一粒に取り外し力作用させる必要がある。また、解凍されると取り外しにくくなるため、短時間での作業が必要となる。これらの点を考慮して、凍結させた山椒の実を外す装置の試作と検証を行った。

3. 実を外す装置の試作・検証

図2に、試作した装置の概念図を示す。ベルトコンベアとローラの軸線を平行に、外周面を近接させて配置する。ベルトコンベアには、スポンジを貼り合わせ

る。ローラの周速度をベルトコンベアより早くして互いに逆回転させ、ローラとスポンジの隙間部に上流側から凍結させた山椒の房を供給する。



図2. 実を外す装置の概念図

山椒の実は、ローラから下方向への力とベルトコンベアに対するローラの相対速度による下流方向への力を受ける。個々の実に対してこのような力が作用し、実は転がりながら枝から引っ張られ外れることになる。

図3は、ベルトコンベアとローラの隙間部を1mmとし、ベルトコンベアの周速度を0.2m/s、ローラの回転数を1200rpm(周速度3.77m/s)、600rpm(周速度1.89m/s)、60rpm(周速度0.19m/s)、山椒の凍結温度を-40℃、-30℃、-20℃、投入方向を実側、軸側からの条件で、山椒の房を各30gづつ投入した際の実の外れ具合を示したものである。30gすべて外れた場合を100%として、試験条件毎に実が外れた割合を示している。ローラとベルトコンベアに周速度の差があり、実の方から投入した方がよりとれやすくなっている。

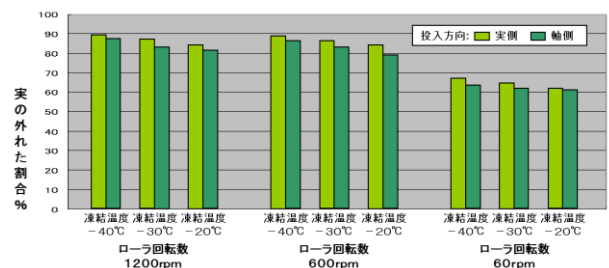


図3. 各条件における実の外れた割合

4. おわりに

今回の方法は、山椒を凍結させることが必要であり、コストの面では農家での利用は不向きである。問屋等で長期保存を行っているものを対象に、利用することが想定できる。これまでの手作業に比べると格段に作業効率の向上が図られ、青実山椒の房から実を取る作業に役立てられると考える。

参考文献

1) 農林水産省 特産果樹生産動態等調査(平成18年度)

8 熱膨張性黒鉛を固体酸触媒として利用したエステル化反応

(化学産業部) 森 一、多中良栄、宮崎 崇、森 岳志

1. 緒言

化成品の製造の際には、反応のための溶媒、試薬に加えて、後処理、精製工程でも多量の化学薬品が使用される。また反応促進のために加熱操作が必要な場合もあり、多大なエネルギーが使用されている。

近年、持続的な化学産業発展のために、化学薬品やエネルギーを低減した環境調和型の有機合成技術の開発が求められている。本研究では、上記の背景のもと固体酸触媒として熱膨張性黒鉛を利用したエステル化反応の検討を行った。熱膨張性黒鉛は、黒鉛を酸および酸化剤などで処理して得られる固体で、通常は熱により膨張する性質を利用してパッキンや難燃剤として利用されている。今回、熱膨張性黒鉛の新たな可能性として、固体酸触媒としての利用を検討した。

2. 実験方法

エステル化反応の基質として、文献等で広く検討されている 4-フェニル酪酸およびオクタノールを用いた。反応は 120°C、上記基質を 1:1 で混合し、無溶媒で行った。尚、固体酸触媒は 4-フェニル酪酸に対して 20wt%用いて行った。

3. 結果と考察

まず熱膨張性黒鉛と既存の固体酸触媒との比較を行った。上記反応を熱膨張性黒鉛 (グレード SS-3) と市販の強酸性樹脂の Nafion® SAC 13 を用いて行った結

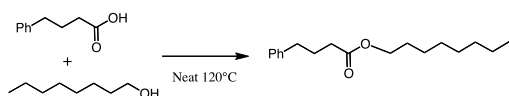


図1. 検討したエステル化反応

果、15 時間の反応でそれぞれ目的とするエステルが 86%、96%の収率で得られた(図1)。

次に、上記エステル化反応について経時変化の確認を行った。反応は熱膨張性黒鉛、Nafion® SAC13 に加えて、強酸性固体酸として知られる硫酸化ジルコニア ZrO_2/SO_4 も用いた。得られた結果を図2に示す。

熱膨張性黒鉛 (SS-3) を用いた場合、Nafion® SAC 13 よりも反応速度は遅いものの、26 時間で目的とするエステルがほぼ定量的に得られることが明らかとなった。また熱膨張性黒鉛は硫酸化ジルコニアと比べると反応速度が早いという結果が得られた。

次に、熱膨張性黒鉛の各種基質への適応性を確認するため、種々のカルボン酸、アルコール類との反応を検討した。アルコール類の検討結果を表1に、カルボ

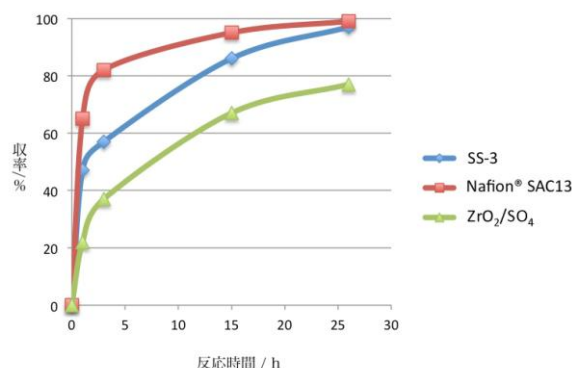


図2. 種々の固体酸でのエステル化反応 (経時変化の様子)

ン酸類の検討結果を表2に示す。第1級アルコールの

表1. 種々のアルコールでの検討結果

Entry	ROH	収率 (23h)
1	<chem>CCCCCOH</chem>	99% (93%) ^{5h}
2	<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	98% (82%) ^{5h}
3	<chem>CCCC(O)C</chem>	>99% (85%) ^{5h}
4	<chem>CC(O)C</chem>	16%

表2. 種々のカルボン酸での検討結果

Entry	RCO ₂ H	収率 (24h)
1	<chem>Ph-CH2-CH2-CH2-COOH</chem>	99% (93%) ^{5h}
2	<chem>c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	81% (18%) ^{5h}
3	<chem>CC(C)C(=O)O</chem>	88% (86%) ^{5h}
4	<chem>C=CC(=O)O</chem>	収率算出困難

場合には特に問題なく反応が進行し、目的とするエステルが得られた (表1、Entry 1-3)。第2級アルコールの場合には、エステル体の収率は非常に低くなった (表1、Entry 4)。

4. まとめ

熱膨張性黒鉛を利用したエステル化反応を検討した結果、既存の高価な固体酸触媒と遜色ない結果が得られた。反応基質については脂肪族系のエステル化反応に適していることが明らかとなった。今後、実用的な利用に向けて検討を進めていく予定である。

謝辞

熱膨張性黒鉛をサンプル提供いただきましたエア・ウォーター (株) に感謝いたします。

9 バイオベース有機EL素材の開発

(化学産業部) 三宅靖仁、木村美和子、森 めぐみ、大崎秀介、森 岳志
 (電子産業部) 筈本仁志、町谷功司
 ((株)日本化学工業所) 井上 要、越谷猛史、青木康典

1. 緒言

有機EL素子は低電圧で駆動可能な発光デバイスであり、自発光型かつ薄型化や軽量化が可能であるという特徴を有する¹⁾。そのため次世代ディスプレイや照明用途向けに注目され、世界規模で開発が進められている。我々はH22年度の(公財)わかやま産業振興財団による新連携共同研究事業において、バイオベースマテリアルであるフェルラ酸を原料とした「青色」および「黄色」に発光する有機EL発光層用材料の開発に成功した。

しかしながら、得られた発光層用材料はいずれも低分子系の材料であり、有機EL素子化の際には蒸着などの煩雑な操作が必要という問題があった。実用化に際して要望が高いインクジェットやスクリーン印刷を用いた簡便な素子作製法(塗布法)を適用するためには、得られた材料を「塗布」可能な材料に変換する必要がある。そこで、得られた発光層用材料の高分子量化を行うことで、塗布型の発光層用材料への変換について検討を行った。さらに、一般的に低分子量有機EL発光層用材料を高分子量化することで発光効率が低下することが指摘されていることから、発光効率の低下を抑える組み合わせについても検討を行った。

2. 実験

高分子量化された際の「構造と発光効率」に関する相関関係を明らかにするため、低分子量有機EL発光層用材料である「発光体」ならびに「重合性官能基」、さらに重合性官能基を繋ぐ「スペーサー」を種々組み合わせた誘導体を合成した。

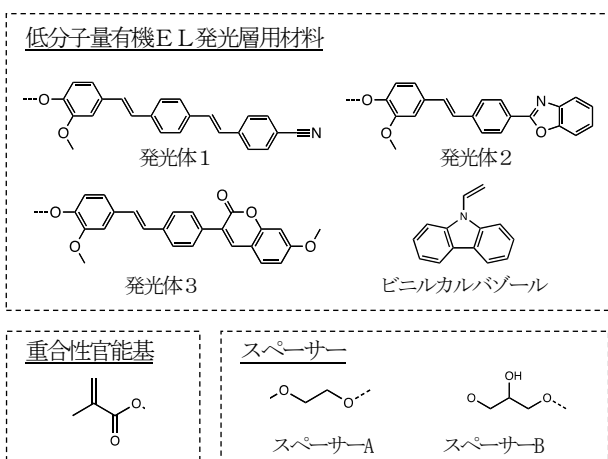


図1. 各種化合物の構造

具体的には、

- i) 「低分子量有機EL発光層用材料」として発光体1～発光体3
- ii) 「重合性官能基」として、メタクリル酸エステル
- iii) 「スペーサー」として、ヒドロキシエチル基(A)またはグリシジル基(B)

を用い、それぞれの組み合わせによる発光への影響について検討を行った(図1)。

なお高分子量化の際には、正孔輸送材料としてビニルカルバゾールを一定量添加した後に重合を行った。

図2に、本研究で用いた重合性モノマーならびに各高分子量体の構造を示す。

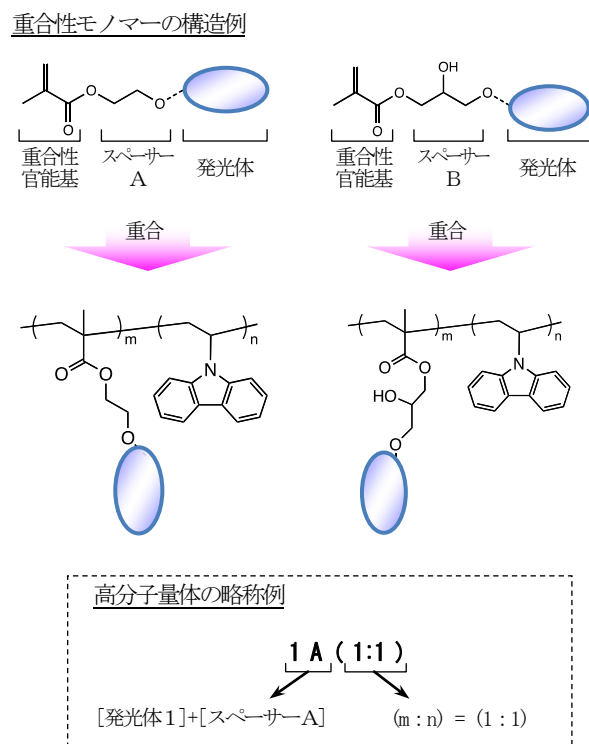


図2. 重合性モノマーおよび高分子量体の略称

3. 結果と考察

各種材料の重合性ならびに反応性の結果を表1に示す。

発光体とビニルカルバゾールを3:7の重量比で混合した後に重合反応を行うと、発光体やスペーサーの構造にかかわらず、ほぼ1:2のモル比で重合していることが確認できた。また発光体とビニルカルバゾールを

表1. 高分子量体の反応性

高分子量体	仕込比 (重量比)	重合比* (モル比)	高分子量体	仕込比 (重量比)	重合比* (モル比)
1B(3:7)	3:7	1:2	1B(1:9)	1:9	1:9
2A(3:7)	3:7	1:3	2A(1:9)	1:9	1:8
2B(3:7)	3:7	1:2	2B(1:9)	1:9	1:7
3A(3:7)	3:7	1:2	3A(1:9)	1:9	1:14
3B(3:7)	3:7	1:2	3B(1:9)	1:9	1:7

* ¹H-NMR から算出

1 : 9 の重量比で仕込んだ際には、ほぼ 1 : 8 程度のモル比で重合していることが確認できた。ただし 3A(1 : 9) の場合のみ 1 : 14 となり、その重合性は大きく変化していることが分かった。

続いてこれらの材料を素子化し、有機ELとしての性能評価を行った結果について図3および図4に示す。これらの図は、印加した電圧に対して、どの程度発光したかを表している。まず図3より、いずれの素子からも発光は認められたものの、高分子量化した影響により発光強度はそれぞれ低下していることが明らかとなった。特に発光体 1 および発光体 2 を用いた 1B、

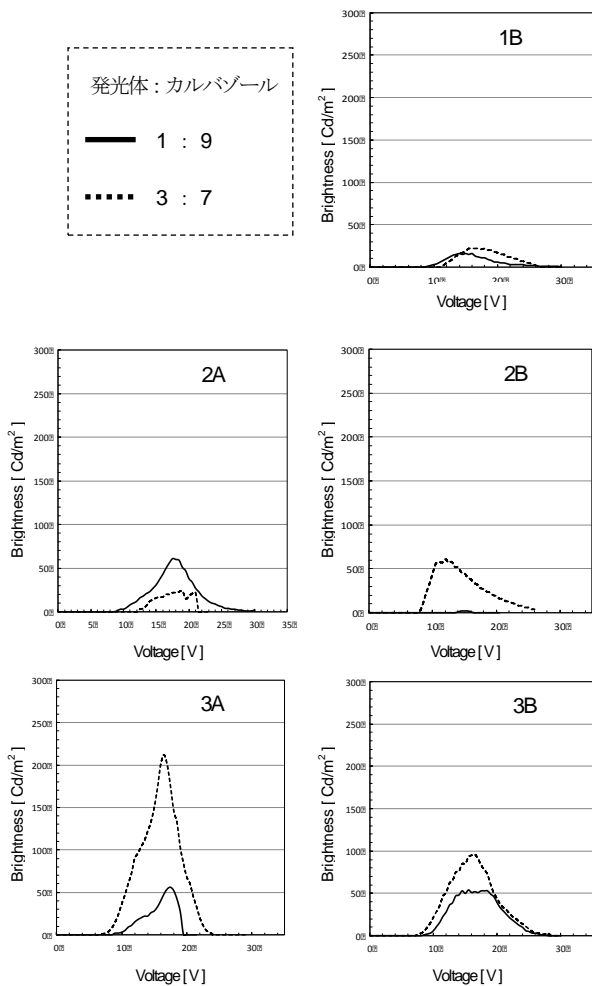


図3. 各重合体の電圧 - 輝度特性

2A、2B に関しては、発光強度の低下の度合いが大きいことが分かった。一方、発光体とカルバゾールの比率については、概ね(1:9)に較べて(3:7)、すなわち発光体の比率が高い高分子量体で高い発光強度が得られている。

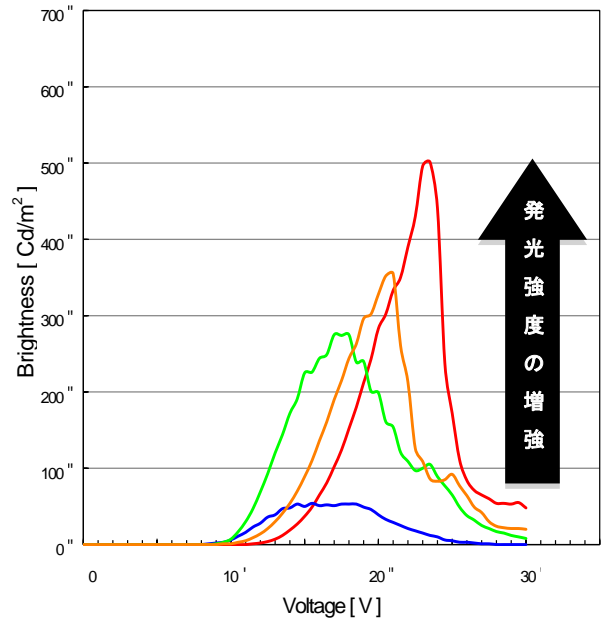


図4. 3B(1:9)における素子化条件の違いが
発光強度に与える影響

次に、高分子量体を 3B(1 : 9) に固定した際の、素子化条件の違いによる発光強度への影響について検討を行った(図4)。素子化の際の膜厚や構成する材料などについて種々検討を行った結果、最終的には当初得られた発光強度に較べて 10 倍程度強度を上げることが成功した。このことから、高分子量化を行うことによる発光強度の低下は、素子化技術によりある程度補うことが可能であることが示唆された。

4. まとめ

以上、原料にバイオベース由来の低分子量有機EL発光層用材料を高分子量化することに成功した。通常、高分子量化することでその発光強度ならびに効率の低下が指摘されているが、本事業で得られた材料においても、低分子量体で得られた発光強度の 3%程度に低下していることが分かった。そのため、素子化手法ならびに材料について検討を行い、最大で低分子量体比 35%まで上昇させることに成功した。今後これらの技術を基に、さらに他の材料へと展開を図って行く予定である。

参考文献

- 1) (a) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A., Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12), p. 913-915. (b) 細川地潮ほか 特許2651233号

10 電荷輸送と光吸収性を有する有機薄膜太陽電池用非共役系高分子の合成

(化学産業部) 森 岳志
(電子産業部) 筈本仁志、町谷功司

1. 緒言

有機薄膜太陽電池に使われる光電変換・正孔輸送材料は、主鎖共役系が主流である。現状では光吸収、電荷輸送、溶解性の機能を、精密にひとつの主鎖中にブロック化させることが困難なため、それらの機能を一つもしくは二つのモノマーに全て持たせなければならない。そのためモノマーの構造は非常に複雑で合成が困難になる。さらに電池の構造としては、電子輸送性材料のフラーレン誘導体 (PCBM) と混合して、アニーリングによる相分離で電荷輸送チャンネルの最適化を必要とする「バルクヘテロ接合型」有機薄膜太陽電池が主流である。一方で、側鎖に PCBM も含め各機能を持たせた主鎖非共役系高分子を開発すれば、一種類の高分子主鎖で光電変換層を創り出せ、二種類の材料を混合する必要もなくなり、より簡便な電池作製が可能となる。本研究では、正孔輸送、電子輸送、光吸収機能を有するモノマーを合成し、ブロック共重合により各種高分子を得た。また得られた材料の諸物性を調べ、光電変換材料としての有用性を検討した。

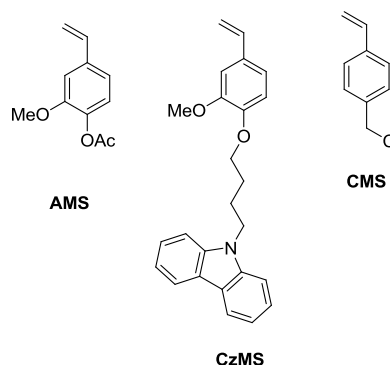


図1. 用いたモノマー

基で保護して (AMS) 重合後に脱保護し色素導入を行うことにした。電子輸送性モノマーについてもクロロメチルスチレン (CMS) を重合させたあと、クロロメチル部分のアジ化を経由してフラーレン部位を導入した。

2. 実験方法

2. 1 モノマーの合成

光吸収性モノマーにアゾ系色素、ホール輸送性モノマーにカルバゾール、電子輸送性モノマーにフラーレンをそれぞれ有する分子を設計した。主鎖としてはフェルラ酸から合成されるスチレン誘導体を用いた (図1)。ホール輸送性分子 CzMS は、Williamson エーテル合成によりフェノチアジン等の非ヒドロキシ系重禁剤存在下で 80%以上の収率で合成できた。光吸収性モノマーを合成するため可視光吸収性色素を同様な方法で導入を試みたが、後の重合が進行しないことがわかり、スチレン誘導体のヒドロキシ基をアセチル

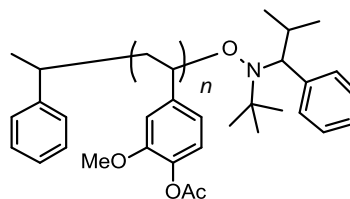


図2. Macroinitiator の構造

2. 2 ブロック共重合化

ブロック共重合については、2 種類のリビングラジ

表1. 重合条件と結果

polymer	reaction time (h)	initiator	solvent	conversion (%)	M_n	M_w	PDI
P0	24	AIBN	Toluene	48	36300	60900	1.68
P1	20	PEB/CuBr/PMEDTA	THF	30	8890	10600	1.20
P2	19	TEMPO/BPO=1.3	DMF	64	10900	12500	1.14
P3	36	TEMPO/BPO=1.0	DMF	85	20100	28400	1.41
P4	19	Aldrich 700703	xylene	66	13600	16300	1.19
P5	12	Aldrich 700703	xylene	46	8460	9170	1.08
P6	19	Aldrich 700703	DMF	44	9130	12700	1.40

カル重合を試した。Macroinitiator となるモノマーはアセチル基で保護した AMS を用いた (図2)。それらの重合結果について表1に示す。

まずは銅錯体 (1-Phenylethyl Bromide、Penta methyldiethylenetriamine、CuBr) を用いた重合¹⁾を試みた。この方法はモノマーの適用範囲が広く、比較的安価な金属触媒を利用できる。結果として、分散が 1.20 の macroinitiator (P1) を得ることが出来たが、重合後に銅錯体の色である薄緑色が完全に落ちないことから、得られた高分子中に触媒残渣が存在することが考えられた。将来的に電子材料として用いることを考えると、こうした不純物は性能に大きく影響することが懸念されるため、銅錯体を用いたリビング重合法は電子材料には適さないことがわかった。

もう一つの重合法はニトロオキシドを用いたリビング重合法で²⁾、反応温度が比較的高いため自己重合が心配されたが、金属触媒を使用しないため前述のような問題はない。重合の結果、開始剤や仕込み比等を変化させることで分散の小さい P2~P6 を得ることができた。

続いてこの P5 を用いてリビング共重合を試みた。まず CzMS を用いてリビング共重合化すると、重合条件により重合結果が大きく変化することが分かった。反応に使用する溶媒をキシレンにすると得られる高分子は非常に分散 (PDI) が大きく (1.8 以上)、未反応の macroinitiator も多く残っていることが分かった。この原因は明らかにできていないが、macroinitiator のキシレンに対する溶解性が乏しいことで反応が進行しなかったのではないかと考えられた。一方、DMF を使用した場合得られた高分子の分散は小さく、二段階目の共重合化に成功した。引き続き三段階目の共重合化で CMS を同様な条件下で反応させたが、自己重合や不溶化等で分子量制御が非常に困難であったため、一段階目の macroinitiator の合成時に組み込むことに変更し、AMS と CMS を用いた macroinitiator (P7) を合成した (Mn= 8460、Mw=

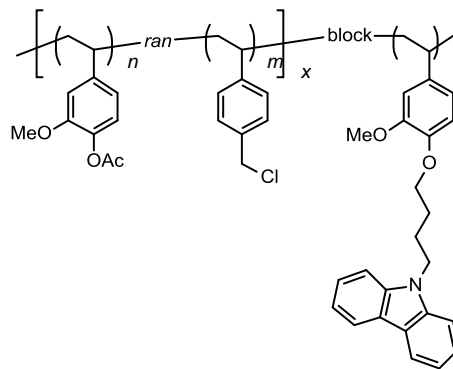


図3. P8 の構造

9170、PDI= 1.08)。この P7 を用いて CzMS のリビング共重合化により目的の高分子の母骨格となる P8 (Mn= 24400、Mw= 27800、PDI= 1.14) を得た (図3)。各機能性部位の構成比率はNMR 測定より、AMS: CMS: CzMS= 2 : 0.16 : 3 であった。

得られた P8 をさらに図4に示すように脱保護→色素導入、アジ化→フラーレン導入を行い本研究の目的物質であるブロック共重合体 P9 を得ることに成功した。

3. 結果と考察

得られた高分子の紫外可視吸収スペクトルを測定するとフラーレンと色素に由来するブロードなピークが観測された (図5)。P8 のスペクトルではカルバゾール部位に由来するピークが 350nm 辺りに観測されているが、P9 では 350nm 辺りからブロードなピークが 650 nm まで伸びていた。P9 では色素の明確なピークが確認されていないが、原因としては色素の吸光度が小さいことが考えられた。

有機薄膜太陽電池の作製は、素子構成 ITO/PEDOT:PSS/P9/Al とした。太陽電池特性を測定した結果、 $J_{sc} = 0.04 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.07 \text{ V}$ 、変換効率は 0.001% とほとんど発電は確認できなかった。この結果

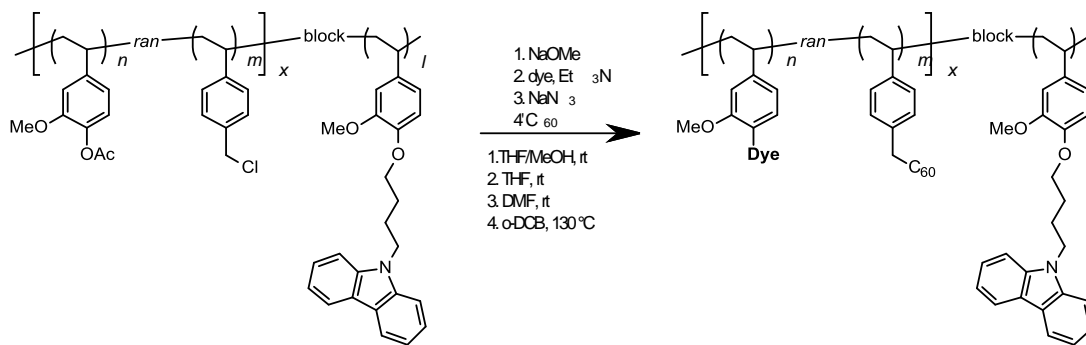


図4. P9 の合成経路

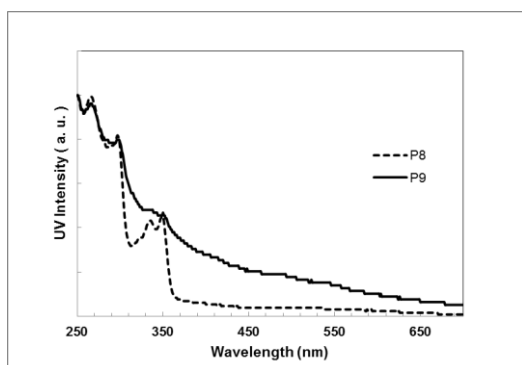


図5. P8 と P9 の薄膜の紫外可視吸収スペクトル

は、紫外可視吸収スペクトルの考察から、光吸収性が非常に低いことが原因のひとつとして考えられ、今後の重要な技術的課題となった。

4. まとめ

本研究で、非共役系高分子の有機薄膜太陽電池材料への可能性を模索したが、現時点ではやはり共役系が発達した分子の光吸収能は非常に優れており、側鎖に導入した分子の光吸収では十分ではないことが分かった。しかしながら、本研究ではホール輸送性部位と電子輸送性部位のブロック化には成功しており、より強い光吸収能を有する色素の導入という将来的な課題が明確になったことは成果のひとつと考える。今後実際に光電変換が確認されるまでは基礎的な研究を継続していく必要がある。

参考文献

- 1) Krzysztof Matyjaszewski et al. Chem. Rev. 2001, 101, p. 2921-2990.
- 2) Craig J. Hawker et al. Chem. Rev. 2001, 101, p.3661-3688.

11 MEMS 技術を応用した静電気非接触可視化システムの実用化

(電子産業部) 伊東隆喜、前田裕司、高辻 渉
(阪和電子工業株式会社) 中家利幸、松井 順、宮本佳明
(学校法人近畿大学) 栗山敏秀

1. 諸言

静電気放電は生産設備の動作不良やネットワーク断絶を引き起こす。その結果、生産設備の修理や、修理期間中の操業停止による経済損失は年間数千万米ドルにも及ぶとの試算がある¹⁾。また IT 分野のソフトウェア障害による金融、輸送・交通、国防システムの通信障害、化学コンビナートの爆発、輸送機器の障害、医療機器の誤動作など経済的損失に加えて人命に関わる重篤な被害が発生することも想定される。

半導体工場では、半導体デバイスが受ける静電気放電の原因である静電気帯電量を測定するため、表面電位計による測定を行っている。

情報関連産業、自動車、電機をはじめとする半導体ユーザーからは、半導体の高精度・低価格化のニーズが高まっている。このニーズに対応するため静電対策機器において、検査の高速化、問題個所の把握方法などの性能を向上させる必要がある。

本研究開発では、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を活用した静電気非接触可視化検査技術を開発し、現状の表面電位計に替わる新たな静電計測機器の開発を行った。

2. 静電気非接触可視化システム

帯電物体の静電気分布を測定する方法として、MEMS 技術を用いて作製した複数のシリコン製トーション・ミラーをアレイ状に配置し、そのミラー面の半分は電圧が印加されるようにすることにより、静電気によるそれぞれの捻じれ角から帯電物体の静電気分布を測定することができる。図1にマイクロ静電気センサに使用したトーション・ミラーの構造を示す。



図1. トーションバー構造MEMS ミラー

トーション・ミラーはSOI (Silicon on Insulator) ウェーハを用い、図2に示す工程で製造された。図2において、フォトレジストをエッチングマスクに用い表面のSiO₂とシリコン層をドライエッチングした(図

2 (a))。その後、裏面からSiO₂をマスクに用いTMAH (Tetra Methyl Ammonium Hydroxide) によりトーション・ミラーの下部にある基板Siをエッチングにより除去した(図2 (b))。最後に表面、側面と裏面のSiO₂をフッ化水素酸溶液により除去し、裏面に熱剥離シートを貼った後、ステルスダイシングを行った(図2 (c))。

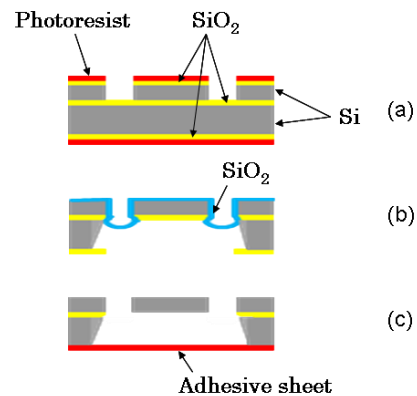


図2. トーション・ミラーの製造プロセス

この時、製造時におけるトーション部分の破損を防ぐため、図3に示すように、複数の補強用梁をトーション・バーと平行に並べて設けて強度を増した。

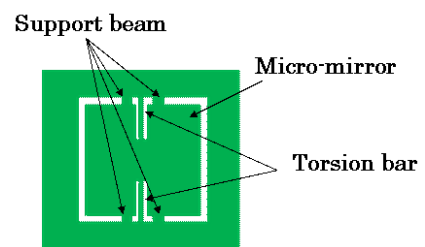


図3. 補強用梁を備えたトーション・ミラー

この構造により、厚さ20 μ m、幅10 μ mのトーション・ミラーで歩留まりが約80%から約100%へ、厚さ20 μ m、幅5 μ mのトーション・ミラーで歩留まりが約14%から約82%に改善された。

ウェーハから分離されたトーション・ミラーは、補強用梁を残したまま陽極接合によりガラス (HOYA 社製SD2を(株)横浜石英で加工) の枠に取り付けられ、その後、ピコ秒レーザ・パルスにより補強用梁を切断し、ミラーが可動するようになった。図4に陽極接合されたトーション・ミラーの写真を示す。

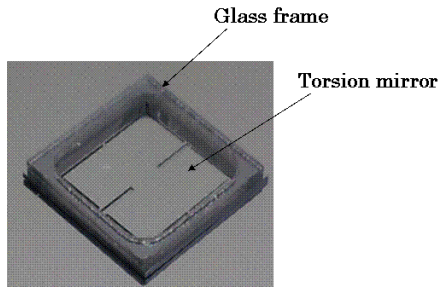


図4. ガラス枠に取り付けられたトーシヨン・ミラー

複数のトーシヨン・ミラーの角度変化を測定するために、レーザ光を2次元スキャナーを用いて走査した。それぞれのミラーからのレーザ光の反射角の変化をPSD (Position Sensitive Detector) で検出するために図5の光学系を用いた²⁻⁴⁾。

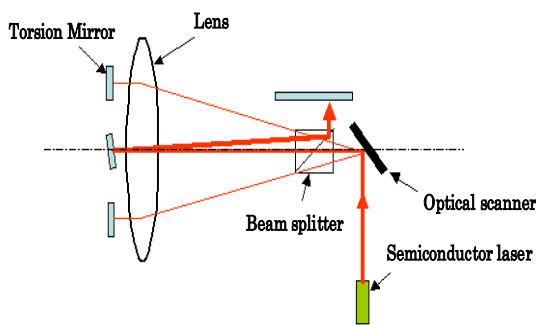


図5. 静電気分布測定システムの光学系

光学系の設計原理は、凸レンズと2次元スキャナーの距離 L_1 、および、凸レンズとビームスプリッタを介したPSDまでの距離 L_2 を、凸レンズの焦点距離 f と等しくすることである。すなわち、

$$L_1 = L_2 = f \quad (1)$$

が成立するように配置する。

この光学系において、レーザ光を2次元スキャナーの反射面に焦点を結ぶように入射させる。スキャンされたレーザ光は、凸レンズを通過すると平行光(光軸に対して平行、かつ、ビームそのものが平行光)となり、トーシヨン・ミラーに垂直に入射する。トーシヨン・ミラーが静電気により角度 ϕ 傾いていれば、反射光の光軸に対する傾き θ は

$$\theta = 2\phi \quad (2)$$

となる。凸レンズを通過した傾き角度 θ の反射光は、PSDの位置で焦点を結び、その中心からの位置(変位) d_{psd} は、結像原理より

$$d_{psd} = f \cdot \tan \theta \quad (3)$$

となる。式(3)の関係は、2次元スキャナーで走査されるすべての光ビームに対して成立するため、トーシヨン・ミラーアレイのそれぞれのミラーの傾きを2次元PSD上の光スポット位置 d_{psd} により測定すること

ができる。

トーシヨンバー構造をもつミラーが静電気力によりトルクを受け、捻れる角度に関しては、Petersenが定式化している⁵⁾。

$$T = \int_0^{b/2} F(x)xdx \cong \frac{\epsilon_0 V^2 b^3}{16d^2} \quad (4)$$

すなわち、ミラーに働くトルク T は、電圧 V が印加された時、ミラーの半分の面積に対し静電気力を積分することにより求まる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 V は印加電圧、 b はミラーの幅、 d はミラーと電圧を印加する電極との距離である。

また、トルク T によりトーシヨンバーが捻れる角度 ϕ は、次式で与えられる。

$$\phi = \frac{T(l/2)}{G(Kt^4)} \cong \frac{\epsilon_0 V^2 lb^3(1+\nu)}{16KE d^2 t^4} A \quad (5)$$

ここで、 l 、 t はそれぞれトーシヨンバーの長さ、幅(直方体)、 ν はポアソン比、 K はトーシヨンバーの形状によって決まる定数、 E はヤング率、 G は剛性率、 A は面積修正因子($A \cong 0.8$)である。したがって、静電気分布測定システムにより、PSD上でのレーザ光の移動距離 d_{psd} を測定することにより、 θ ($=2\phi$)が求まると、帯電物体の電圧 V が分かる。

3. 信号検出

静電気非接触可視化システムには8チャンネル、変換時間 $1\mu s$ のA/Dコンバータ(XADC)とプログラマブルロジックを組合せたAMS(Analog mix signal)搭載FPGA(Xilinx社製Kintex-7)を用いた。

使用したデザインツール(ISE Design Suite 14.3)と機能は次の通りである。今回、PlanAheadで組込みCPUを設計しSDKでソフトを組込む方法を用いた。図6は生成されたRTL回路図である。

- ・XPS: MicroBlaze や PowerPC プロセッサを使用したエンベデッドプロセッサシステムのハードウェアを開発するための環境
- ・SDK: ソフトウェア開発キット。ソフトウェアアプリケーションプロジェクトの開発環境
- ・PlanAhead: RTL デザインのインポート、コンパイル、設計を行う RTL 開発および解析環境

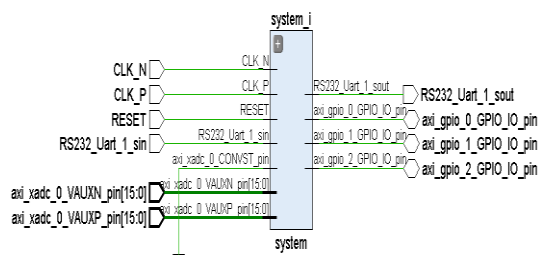


図6. RTL回路図

4. 静電気可視化

マイクロ・ミラーの厚さが $20\mu\text{m}$ 、幅が $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 、トーション・バーの長さが 2mm 、幅が約 $8\mu\text{m}$ のトーション・ミラーを使用した。図7はマイクロ・ミラーの印加電圧に対する測定電圧の特性を示す⁶⁾。

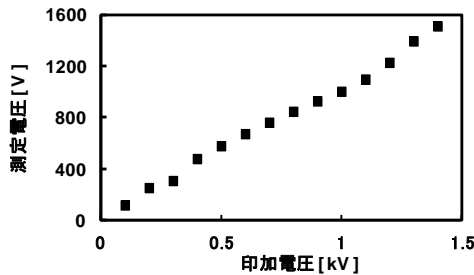
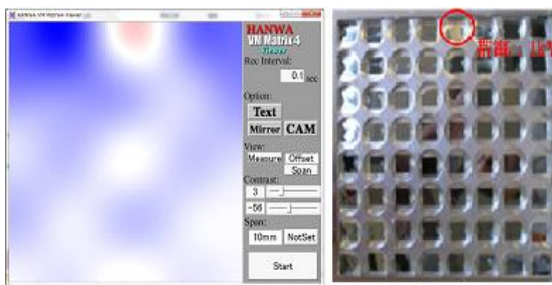


図7. 印加電圧に対する測定電圧

図8は完成した静電気非接触可視化システムである。図9は静電気可視化画像を示す。(a)は静電気可視化画像、(b)は帯電させた静電気MEMSセンサの位置を示す。表1は特性を示す。



図8. 静電気可視化装置



(a) 可視化画像 (b) 帯電箇所

図9. 1kV 帯電可視化画像

表1. 静電気非接触可視化システムの特性

測定範囲	100~2kV
測定分解能	10V
測定距離	10 mm
測定範囲	100 mm角
測定時間	1 秒以下

5. まとめ

本研究開発では、MEMS 技術を活用した静電気非接触可視化検査技術を開発し、現状の表面電位計に替わる新たな静電対策機器を実用化できた。

今後、静電気非接触可視化機器の製品化のために、精密レーザ加工を用いて MEMS センサモジュール化を行い、MEMS 2次元光スキャナ開発、高感度静電気測定安定化技術による測定速度の高速化、安定化、コストダウンをはかる。

参考文献

- 1) <http://edn.japan.com/edn/articles/1202/14/news078.html>
- 2) Toshihide Kuriyama, Toshikazu Aoi, Hiroshi Maeda, Takaki Itoh, Yoshifumi Ueno, Toshiyuki Nakaie, Nobutika Matsui, Hiroyuki Okumura Sensors and Materials 2011, 23(7), p. 435-448.
- 3) Toshihide Kuriyama, Toshikazu Aoi, Hiroshi Maeda, Takaki Itoh, Yoshifumi Ueno, Toshiyuki Nakaie, Nobutika Matsui, Hiroyuki Okumura 2012 IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility, EMC 2012(7), p. 33.
- 4) 栗山敏秀、青井利一、前田裕司、伊東隆喜、上野吉史、中家利幸、松井信近、奥村浩行 電気学会論文誌E 2010, 130(2), p. 575-579.
- 5) Kurt E. Petersen, IBM J. RES. DEVELOP. 1979, .24, p. 631-637.
- 6) 中家利幸、松井順、宮本佳明、栗山敏秀、前田裕司、高辻渉、上野吉史、伊東隆喜 第22回RCJシンポジウム 2012, 22, p. 139-142.

12 蚊取線香用植物混合粉探索のための基礎研究

(薬事産業部) 堀内達司、則藤真理子、吉原理津子、丸岩敏和、橋爪 崇

1. 緒言

和歌山県は蚊取線香発祥の地であり、現在も多くの蚊取線香が県内で製造されている。現在主流の化学合成された有効成分を用いる蚊取線香の原料には、木粉、除虫菊抽出粕等の植物の粉末が使用されているが、原料価格の高騰、外国からの輸入による安定供給及び品質への不安があるため、製造販売業者は安価で安定供給可能な代替原料を探索している。

一方、県内には植物性廃棄物を排出している事業者があり、廃棄物の処理が重荷となっている。植物性廃棄物が蚊取線香原料として利用できれば、県内の資源を活用し蚊取線香を製造することができ、廃棄物の排出事業者の負担も軽減される。しかし、医薬部外品である蚊取線香を製造販売するには厚生労働大臣の承認が必要であり、承認の規格に適合するものでなければ原料として使用することができない。そこで、規格に適合し、原料として使用可能と考えられる材料（以下「原料候補」という。）を効率的に探索するため、原料候補になると考えられる植物性廃棄物を用いて、蚊取線香を使用する上で問題となる燃焼時の有害物質及び刺激臭の発生の有無や、承認の規格に関する試験を行い、原料候補探索のため必要となる試験の選定を行った。

2. 実験方法

2. 1 材料

事業者から排出された梅の剪定枝、梅の種抽出粕、スギの葉抽出粕及びハッサク搾汁粕を原料候補の材料として用いた。

(1) 原料候補

原料候補は、事業者から排出された状態の材料を乾燥後、100メッシュまで粉碎して用いた。

(2) 植物混合粉

蚊取線香の製造に用いる様々な植物粉を混合したものが植物混合粉である。製造販売業者が用いる従来の配合のもの、及び10%を原料候補に置換したものをを用いた。

(3) 試作蚊取線香

植物混合粉を50℃の温湯で練合、蚊取線香試作用の押出機で成形した後、35℃で24時間乾燥したものを粉碎して各試験に用いた。なお、燃焼時の刺激臭の確認及び燻煙時間については、粉碎前のものをを用いた。

2. 2 試薬及び試液

有効成分の標準品にはdl-d-T80-アレスリン（含量92.0%）を用いた。確認試験の薄層クロマトグラフィー

の薄層板はSilicagel 70 F₂₅₄ Plate-wako（和光純薬工業(株)製）を用いた。定量試験では内標準物質としてステアリン酸エチル（シグマアルドリッチジャパン社製capillary GC用）を用いた。内標準液はステアリン酸エチル100mgをメタノールに溶かし全量を100mLとした。その他の試薬は市販特級品を用いた。

2. 3 装置

粉碎器：IKA社製A10、Retsch社製ZM1、天秤：メトラー社製AB204、北川式ガス検知器：光明理化学工業(株)製AP-20、シアン化水素検知管：光明理化学工業(株)製112SB、マッフル炉：ヤマト科学(株)製DK43、乾燥機：エスペック(株)製PV-231、アドバンテック東洋(株)製DRN420DA、超音波洗浄機：シャープ(株)製UT204、ウォーターバス：ヤマト科学(株)製BS65、ロータリーエボポレーター：ヤマト科学(株)製RE300、ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製GC-14B

2. 4 燃焼時のシアン化水素発生の確認

粉碎した原料候補2gをろつぽに入れ、ガスバーナーで加熱、燃焼させ、容量6Lのデシケーター内に入れた。煙が充満してからデシケーター上部からデシケーター内部の気体を吸引し、シアン化水素検知管により測定した。

2. 5 燃焼時の刺激臭の確認

粉碎した原料候補を、点火した焼香炭の上に置き、においをヒトの嗅覚で確認した。また、試作蚊取線香は、点火してにおいを確認した。

2. 6 灰分、酸不溶性灰分、乾燥減量の測定

試料約2.0gを精密に量り、日本薬局方一般試験法5.01 生薬試験法に基づき試験を行った¹⁾。

2. 7 確認試験

原料候補の含有成分が確認試験に影響を与えないか確認するため、以下の試験を行った。

試料約4gを円筒ろ紙に入れ、メタノール120mLを用いて85℃で4時間ソックスレー抽出し、抽出液を濃縮後、綿栓ろ過し、メタノールで全量を正確に50mLとした。その5mLを取り、減圧濃縮した後、メタノールを0.9mL加え、試料溶液とした。別に標準品50mgをメタノールに溶かし正確に50mLとして標準溶液とした。試料溶液及び標準溶液20μLにつき、次の条件で薄層クロマトグラフィーを実施した。

薄層板：Silicagel 70 F₂₅₄ Plate-wako

展開溶媒：ヘキサン/アセトン混液（4：1）

展開距離：10cm

検出方法：紫外線（254nm）

2. 8 定量試験

原料候補の含有成分が定量試験に影響を与えないか確認するため、以下の試験を行った

試料約 4g を精密に量り、円筒ろ紙に入れ、メタノール 120mL を用いて 85°C で 4 時間ソックスレー抽出し、抽出液を濃縮後、綿栓ろ過し、メタノールで全量を正確に 50mL とした。その 20mL を取り、内標準液 3mL を正確に加え、メタノールで 25mL とし、試料溶液とした。別に、確認試験で調製した標準溶液をメタノールで適宜希釈し、検量線溶液とした。

試料溶液及び検量線溶液 3 μ L につき、次の条件でガスクロマトグラフィーにより試験を行った。

検出器：水素炎イオン化検出器

カラム：シリコン SE-30 5%, 3mm i. d. \times 1.5m

カラム温度：165°C

注入口温度：230°C

検出器温度：250°C

キャリアーガス：窒素

2. 9 有効成分の抽出方法の検討

確認試験及び定量試験では、有効成分の抽出のためソックスレー抽出を 4 時間行うが、試験の効率化のため抽出方法を検討した。

試料約 4g を精密に量り、メタノール 50mL を加え 15 分間超音波抽出し、遠心分離 (3000rpm、10 分間) した後、上澄液を取り、メタノールで正確に 50mL とした。

2. 10 試作蚊取線香の燻煙時間

試作蚊取線香を長さ 5cm に切断し、点火後の燃焼時間を測定し、従来の配合のものと比較した。

3. 結果と考察

3. 1 有害物質の確認

燃焼時に有害物質を発生する材料を原料として使用すれば、消費者に健康被害が生じる可能性がある。梅の剪定枝及び梅の種抽出粕では青酸配糖体が含まれていると考えられるため²⁾、燃焼時にシアン化水素を発生しないか確認を行ったところ、梅の剪定枝及び梅の種抽出粕ともにシアン化水素が検出された (表 1)。このことから、梅の剪定枝及び梅の種抽出粕を原料候補から除外した。

なお、スギの葉抽出粕及びハッサク搾汁粕では検出されなかった。

表 1. 原料候補燃焼時のデシケーター内シアン化水素濃度

原料候補名	デシケーター内シアン化水素濃度 (ppm)
梅の剪定枝	15.0
梅の種抽出粕	1.8
スギの葉抽出粕	未検出
ハッサク搾汁粕	未検出

3. 2 刺激臭の有無の確認

製品の燃焼時に刺激臭があると蚊取線香の原料として適さないため、燃焼時の刺激臭の有無の確認を行った。スギの葉抽出粕及びハッサク搾汁粕について原料候補単体及び試作蚊取線香で確認したところ、刺激臭の発生はなかった。試作蚊取線香では、他の植物粉の臭いが強いいため、刺激臭の確認は原料候補単体で行う項目とした。

3. 3 灰分

植物混合粉は、灰分が 10.0%以下と規定されている。原料候補単体及び植物混合粉に配合した場合、灰分が規格に適合するか確認するため試験を行った。原料候補単体では 4%以下であり、植物混合粉とした場合、従来の配合と比べ低い値であった (表 2)。原料候補の灰分が多い場合でも、配合割合が少なく、規格値を超えることはないと考えられるため、灰分は原料候補探索の試験項目から除外した。

表 2. 原料候補単体及び植物混合粉の灰分

原料候補名	灰分 (%)	
	原料候補単体	植物混合粉
従来の配合	—	7.2
スギの葉抽出粕	2.7	6.0
ハッサク搾汁粕	3.5	5.9

3. 4 酸不溶性灰分

植物混合粉は、酸不溶性灰分が 10.0%以下と規定されている。原料候補単体では 0.1%以下であった。また、原料候補を配合した植物混合粉では、従来の配合より 10%程度低下が見られた (表 3)。酸不溶性灰分の値が灰分より上昇することはなく、原料候補の酸不溶性灰分が多い場合でも、配合割合が少なく、規格値を超えることはないと考えられるため、酸不溶性灰分は原料候補探索の試験項目から除外した。

表 3. 原料候補単体及び植物混合粉の酸不溶性灰分

原料候補名	酸不溶性灰分 (%)	
	原料候補単体	植物混合粉
従来の配合	—	2.1
スギの葉抽出粕	0.01	1.9
ハッサク搾汁粕	0.1	1.8

3. 5 乾燥減量

植物混合粉及び蚊取線香の乾燥減量の規格はそれぞれ 12.0%以下、13.0%以下である。原料候補単体では乾燥減量は 10%以下であった。また、植物混合粉及び試作蚊取線香では、原料候補を配合した場合でもほとんど変化しなかった (表 4)。

原料候補は、水分量が多いと 100 メッシュサイズまでの粉碎が困難である。100 メッシュサイズまで粉碎した場合、乾燥減量はおおむね 10%以下になると考えられる。また、蚊取線香については、製造工程で使用する水の量及び乾燥条件が同じであり、水分量は一定になると考えられることから、乾燥減量は原料候補探索の試験項目から除外した。

表 4. 原料候補単体、植物混合粉及び試作蚊取線香の乾燥減量

原料候補名	乾燥減量(%)		
	原料候補単体	植物混合粉	試作蚊取線香
従来の配合	—	7.1	6.7
スギの葉抽出粕	6.0	7.0	6.9
ハッサク搾汁粕	9.1	7.2	6.8

3. 6 確認試験における妨害の確認

合成蚊取線香は有効成分が含まれていることを確認するための試験を薄層クロマトグラフィーにより行う。有効成分の検出に妨害となる物質を含む場合は、原料として使用しないか又は試験方法を変更する必要がある。そのため、有効成分のスポットに重なるスポットが検出されないか試験を行った。

スギの葉抽出粕及びハッサク搾汁粕について、それぞれ原料候補単体、植物混合粉、試作蚊取線香を試料として試験を行った。スギの葉抽出粕の結果を図 1 に示す。スギの葉抽出粕及びハッサク搾汁粕については、妨害となるスポットは見られなかった。確認試験では、他原料に含まれる物質が試験に影響を与えることも考えられる。また、植物混合粉と試作蚊取線香では同様の展開が得られたため、植物混合粉で試験を行うことが適当と考えた。

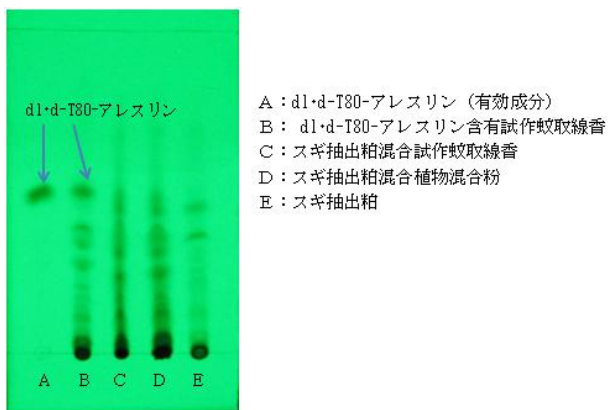


図 1. 確認試験における妨害の確認 (スギの葉抽出粕)

3. 7 定量試験における妨害の確認

合成蚊取線香は有効成分の定量をガスクロマトグラフィーにより行う。有効成分の測定に妨害となる物質

を含む場合、原料として使用しないか又は定量法を別の方法に変更する必要がある。そのため、定量試験のクロマトグラム上で有効成分及び内標準物質のピークと重なるピークが検出されないか確認するため試験を行った。

スギの葉抽出粕及びハッサク搾汁粕について、それぞれ原料候補単体、植物混合粉、試作蚊取線香を試料として試験を行った。スギの葉抽出粕のクロマトグラムを図 2 に示す。スギの葉抽出粕及びハッサク搾汁粕については、妨害となるピークは検出されなかった。

なお、定量試験については、他原料に含まれる物質の影響が考えられること、及び植物混合粉と試作蚊取線香では同様のクロマトグラムが得られたことから、定量試験は植物混合粉で行うことが適当と考えた。

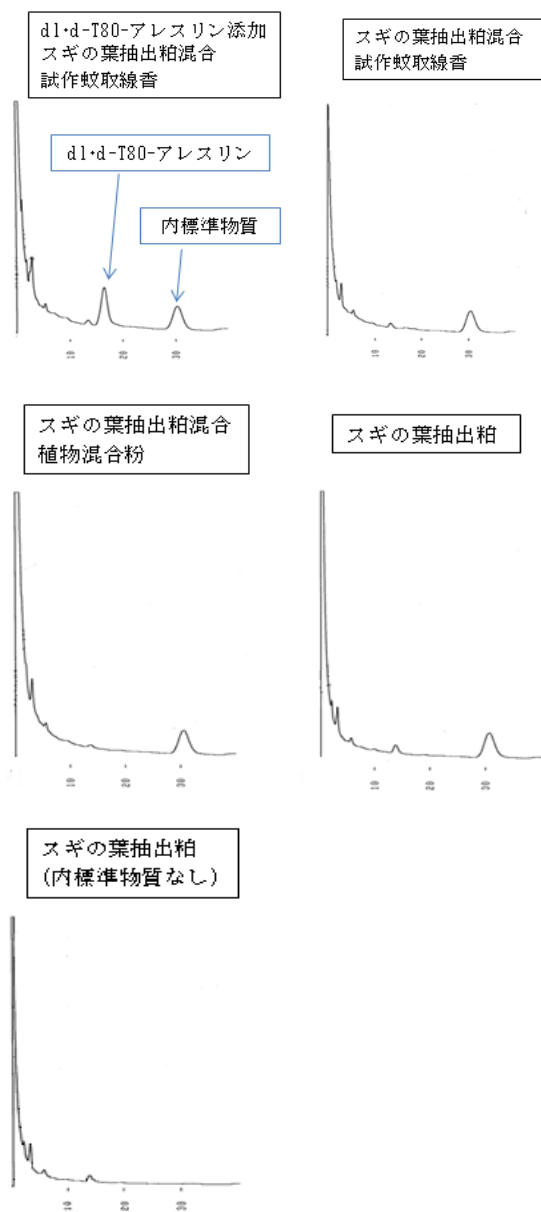


図 2. 定量試験における妨害の確認 (スギの葉抽出粕)

3. 8 確認試験、定量試験における抽出方法の検討

確認試験及び定量試験では、試料の抽出方法はソックスレー抽出 4 時間となっているが、長時間を要するため、抽出方法を 15 分間超音波抽出とした場合について検討を行った（図 3）。超音波抽出でも同様の結果が得られたため、抽出方法は超音波抽出で行うこととした。

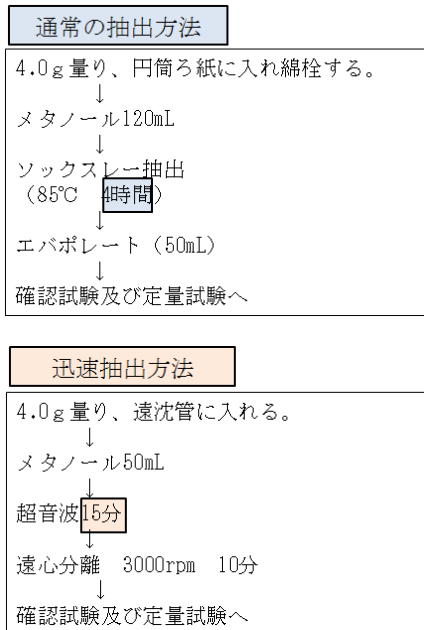


図 3. 確認試験及び定量試験における抽出方法の検討

3. 9 試作蚊取線香の燻煙時間

試作蚊取線香の燻煙時間を従来の配合のものと同程度以上の燻煙時間であった（表 5）。

燻煙時間については、木粉等、他原料の配合で調整可能であることから、燻煙時間は、原料候補探索の試験項目から除外した。

表 5. 試作蚊取線香の燻煙時間

従来の配合	スギの葉抽出粕混合	ハッサク搾汁粕混合
27 分 12 秒	28 分 16 秒	27 分 31 秒

4. まとめ

蚊取線香の製品に使用可能な原料候補を選定するための試験項目について検討した。原料候補単体で行う項目として、刺激臭の有無の確認と、燃焼時に有害物質を発生することが考えられる場合には有害物質の確認を選定した。また、他の植物粉と混合して植物混合粉で行う項目として、確認試験及び定量試験における妨害の有無の確認を選定した（表 6）。

表 6. 原料候補の選定試験項目

試験材料	通常行う試験項目	選定試験項目
原料候補単体	・有害物質の確認	・有害物質の確認 ・刺激臭の有無の確認
植物混合粉	・灰分 ・酸不溶性灰分 ・乾燥減量	・確認試験の妨害の確認 ・定量試験の妨害の確認
試作蚊取線香	・刺激臭の有無 ・燻煙時間 ・乾燥減量 ・確認試験 ・定量試験	

従来、必要と考えられる全ての試験を行った場合、121.7 時間かかるが、選定した試験項目では試験時間は 8.5 時間と約 93%短縮でき、効率的な原料候補探索が可能となった。

今後、原料候補となる植物性廃棄物に関する情報収集し、原料として使用可能かを試験する。

参考文献

- 厚生労働省 第 16 改正日本薬局方 平成 23 年 3 月 24 日 厚生労働省告示第 65 号 p.100-103.
- 大江孝明、岩尾和哉 和歌山県農林水産総合技術センター 暖地園芸センター試験研究成績書 2002 p.92-93.

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 24 年度）

平成 26 年 3 月

編集・発行 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉 60

TEL (073) 477-1271

FAX (073) 477-2880



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター