

シルク由来樹脂の電子材料への応用

著者	平井 伸治, 金子 淳, 玉田 靖
雑誌名	サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 年報
巻	7
ページ	75-77
発行年	2005
URL	http://hdl.handle.net/10258/317

シルク由来樹脂の電子材料への応用

著者	平井 伸治, 金子 淳, 玉田 靖
雑誌名	サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 年報
巻	7
ページ	75-77
発行年	2005
URL	http://hdl.handle.net/10258/317

4) 学内公募研究課題B

シルク由来樹脂の電子材料への応用⁽¹⁾

室蘭工業大学 平井伸治、金子 淳 (院)
農業生物資源研究所 玉田 靖

1. はじめに

養蚕は明治から戦前まで日本の近代化を支えた重要な産業であった。しかし、国内の繭生産量は、昭和56年の約65000tから平成13年には1031t、平成16年には685tに激減し、養蚕農家数も15万戸から2730戸、1850戸まで減少している。最近の日本国内における生糸の生産量4000俵（1俵60キロ）から見ると、その大部分を輸入に依存している。北海道にも札幌近郊に桑園と言う地名が残っているように、かつては各地で養蚕が盛んに行われていた。

ところで、情報処理分野では情報処理の高速化のため、信号伝播速度の高速化が要求されており、そのため基板材料としては比誘電率を低くする必要がある。また、使用する電波の周波数が高くなるほど配線基板の回路中で熱に変わる作用が働きやすくなり伝送損失が大きくなることから、誘電正接 ($\tan\delta$) が小さい材料が求められる。これと同時に、パソコンや携帯情報端末、電力用電子デバイスなどの小型・高性能化が進み、機器内部で発生した熱を如何にして放散するかという課題に直面している中、とくに絶縁を担う基板材料の樹脂部分が熱抵抗の主原因となる問題が発生しているため、高熱伝導性を持つ基板材料が要求されている⁽²⁾。

当研究グループでは、国内、国外において安定供給が可能な家蚕を用い、シルクの新たな用途を見出すことを目的として、これまで金属やセラミックスを研究対象にしてきた“材料屋”の観点より、シルクの新たな電子機能特性に関する研究に取り組んでいる。

シルクを精製してセリシンを除いたフィブロイン蛋白質を主成分とするシルク粉末をホットプレス法により加圧すると、シルク粉末は373K付近から軟化を始め、ウミガメの一種であるタイマイの甲羅の“べっ甲”に近い色彩を有するシルク成型体^(3,4)を生成する。この成型体は眼鏡フレームや装飾品用に“べっ甲”の代替材料として開発された経緯がある。これに対して講演者らは、シルク粉末を充填した黒鉛ジグに直接的にパルス状の大電流を流すことにより、ジュール熱による発熱を利用した成型を可能にするパルス通電焼結装置を用い、シルク粉末が残存しない全てが樹脂化したシルク成型体の作製を可能にした。さらに、シルク粉末が軟化するとフィブロインの接着作用が発現することを利用した、水酸アパタイト粉末を分散させた複合化したシルク成型体についても検討し、その優れた生体適合性から生体模倣材料としての可能性を明らかにしてきた⁽⁵⁾。

本研究では、パルス通電焼結装置を用いて作製したシルク成型体について、その機械的特性、誘電特性、生分解性の評価から、とくにプリント基板材料として、新規バイオマス材料の可能性について検討することを目的とした。

2. シルク成型体の作製と機械的特性

アルカリ処理により微粉化された市販のシルク粉末（平均粒径:7 μm ）に対して 20 mass%の蒸留水を加え乳鉢を用いて十分に混合した後、黒鉛ジグ（ $\phi 15\sim 50\text{ mm}$ ）に充填し、パルス通電焼結装置を用いて成型した。成型は 4.0 Pa 以下の真空中、20~50 MPa の加圧下で、20 K/min の昇温速度で 433~493 K まで加熱後、直ちに冷却する方法により成型した。得られた成型体は、300Hz~20GHz の周波数において比誘電率および誘電正接($\tan \delta$)を求めた他、コンポスト条件下で発生する CO_2 量を測定する方法(JIS K6953)に従い、生分解性の評価を行った。

最初に、得られた成型体の外観を図 1 に示す。黒鉛ジグの内径が 10,15,30,50mm と増加すると、成型条件が同一条件であるにもかかわらず、その成型体の嵩密度は 1.29, 1.31, 1.33, 1.34 g/cm^3 へと増加する傾向を示した。次に、シルク粉末と成型体の XRD 結果を図 2 に示す。成型前後においてシルク I（フィブロイン α 型：中部糸線の液状絹を 50 $^{\circ}\text{C}$ 以下で風乾した場合に生成し、 α ヘリックスよりも大きく螺旋状に巻かれたコイル状の形）とシルク II（フィブロイン β 型：中部糸線の液状絹を 50 $^{\circ}\text{C}$ 以上で乾燥するか、あるいは穏やかな機械加工を施すことによって生成し、シルク I が可能な限り引き伸ばされた形）が同定されたが、とくにシルク成型体ではそれぞれのピークが鋭くなり結晶性が増加した他、シルク I の回折強度が増加する特異な回折パターンを示した。ところで、フィブロインの構成アミノ酸であるアラニン、グリシン、セリンをモル比で 2:3:1 に混合し、同一条件で成型しても、“べっ甲”の成型体は得られなかった。さらに、羽二重と絹微粉末を交互に黒鉛ジグに入れ、同一条件で成型したところ、未変性の羽二重のみが残留した組織が得られた。このことから、結晶性に優れ配向度が高いシルク繊維に対し、アルカリ処理を施したシルク粉末は結晶化度が低下し、分子間結合が離れやすくなっているものと推察される。なお、成型体の嵩密度の増加に伴う XRD スペクトルの変化は確認されなかった。

また、シルク成型体の圧縮試験から求めたヤング率についてはエポキシ樹脂やポリイミド樹脂のそれよりも大きく、3 点曲げ破壊試験による破壊靱性値は 0.7 $\text{MPam}^{1/2}$ であり、0.3~0.5 $\text{MPam}^{1/2}$ のエポキシ樹脂よりは増加し、ソーダガラスと同程度であった。さらに、シルク成型体を 310K の水中に浸漬した場合の吸水性について調査したところ、動物産生蛋白質であるコラーゲンを用い、同一条件で作製したコラーゲン成型体に対して、吸水性は 1/15 以下に抑えられることを確認した。

3. シルク成型体の誘電特性と生分解性

図 3 にはシルク成型体の 300Hz~20GHz の周波数における誘電特性を示す。300Hz で比誘電率は 5.8 であるが、その後、比誘電率は周波数と共に減少し、20GHz では 4 まで減少した。また、 $\tan \delta$ は 300Hz における 0.01 から周波数と共に増加し、20GHz では 0.05 まで緩やかに増加した。これに対して、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンのような多くの高分子材料では、1 MHz 付近における $\tan \delta$ の急激な増加が確認されている⁽⁶⁾。なお、シルク成型体については、300 GHz においても比誘電率が 4、 $\tan \delta$ が 0.08 を超えないことを確認している。

また、コンポスト状態における生分解性試験結果を図 4 に示す。シルク成型体の生分解性は、ポリ乳酸やセルロースと較べて生分解性速度は小さく、シルク布と同程度

であった。この結果より、天蚕糸（テグス）が生分解性を有するという既成概念とは異なり、シルクは生分解性し難い材料であることが判明した。しかし、フィブロインスポンジでは生分解性が確認されていることから、シルク成型体を高温水に浸漬することにより膨潤させれば、生分解性が発現するものと推定される。

この他、シルク絹成型体を粉碎し、その粉末で再成型を試みたところ、粉碎前のシルク成型体と較べて、XRD ではシルク II の回折強度のわずかな増加が認められたものの、同様の誘電特性を有するシルク成型体が得られている。

また、シルク成型体を塩化カルシウム：エタノール：水がモル比で 1：2：8 の常温の中性塩水溶液⁽⁷⁾に 5 日間浸漬したところ、シルク絹繊維と同様にシルク成型体の溶解性が確認されている。この溶解により分子の切断も起こるが、溶解後の水溶液を流水中で塩素イオンが検出されなくまで透析することによりフィブロイン溶液とした後、さらに酸加水分解法や酵素分解法によりシルク粉末とするリサイクルプロセスを提案することが出来る。すなわち、プリント基板を中性塩溶液に浸漬するだけで、シルク成型体が溶解したフィブロイン水溶液と回路を構成する有価金属との分離が可能となり、いずれも再利用が可能になることが期待される。

4. まとめ

天然素材に由来するシルク成型体は、既存の高分子材料よりもコスト高になるものの、高周波領域での $\tan \delta$ が小さく、さらにシルク自体が釣り糸の天蚕糸（テグス）から予想されるような顕著な生分解性がないことが判明した。とくに、GHz などの高周波領域における高熱伝導プリント基板材料などへの用途展開が可能であると思われる。また、シルク成型体が中性塩溶液に可溶であることから、プリント基板を中性塩溶液に浸漬するだけで、シルク成型体が溶解したフィブロイン水溶液と回路を構成する有価金属との分離が可能となり、いずれも再利用が可能になる。

しかし、化粧品に使用されているシルク粉末は約 10000 円/kg であり、絹屑を用いたものでも 1500～2000 円/kg であることから、原料コストに見合う特性の追求と製造プロセスの選択がさらに必要である。現在、当研究グループでは、高周波域における誘電特性の他に、シルクの液晶構造に起因した新たな特性も見出している。さらに、シルクが蚕の中では液状であることから容易に予想されるように、液状化したシルクを用いたコーティングによる薄膜化に取り組んでいる。

参考文献

- (1)玉田 靖、平井伸治:「誘電体とその製造方法」、特願 2005-88222.
- (2)竹澤由高、長井晃、山田真治:日立評論、**86**(2004),p.71.
- (3)細川 純、遠藤貴士、西山昌史、森田孝男、舟橋宗夫:高分子論文集、**50** (1993), p. 929.
- (4) J. Hosokawa, T. Endo, R. Kitagawa, M. Nishiyama, S. Mori, A. Sakoguchi and R. Ueoka : J. Chem. Eng. Jpn., **29** (1996), p.1057.
- (5) A. Kaneko, S. Hirai, M. Ohta, Y. Tamada, M. Uo and T. Ohich, U. Moto : Archives of BioCeramics Research, Asian BioCeram. Symp., Sapporo, (2005), p.294.
- (6)安田武夫:プラスチック、**52** (2001),p.79.

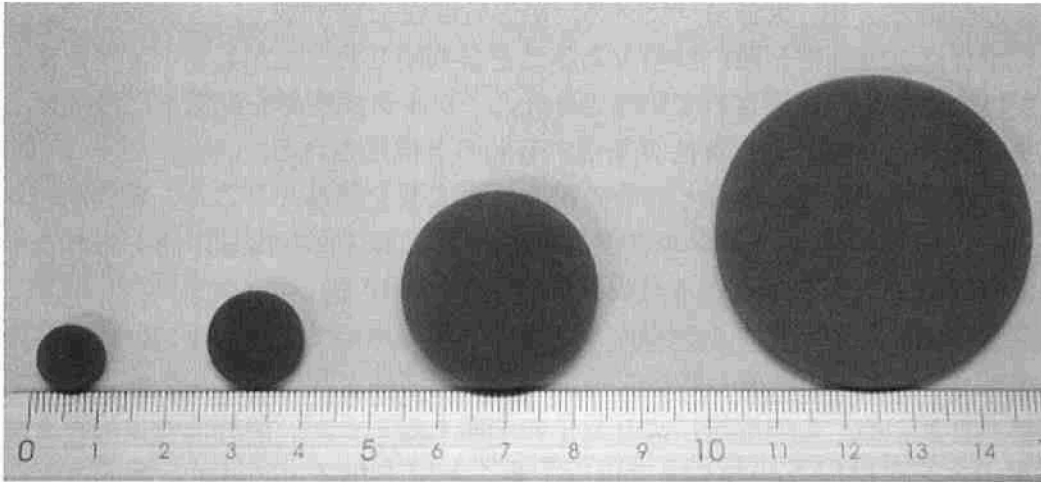


図1 シルク成型体の外観

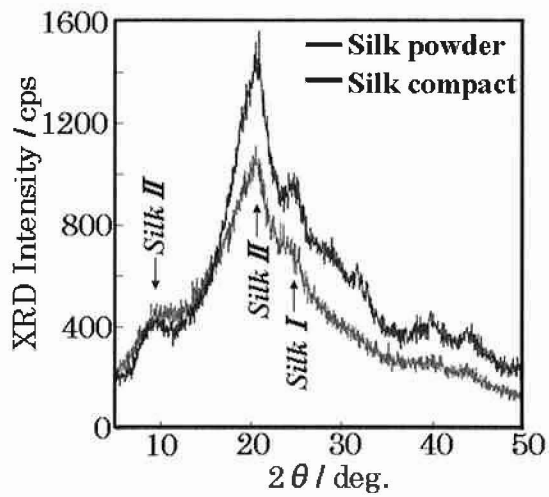


図2 粉末と成型体の XRD 結果

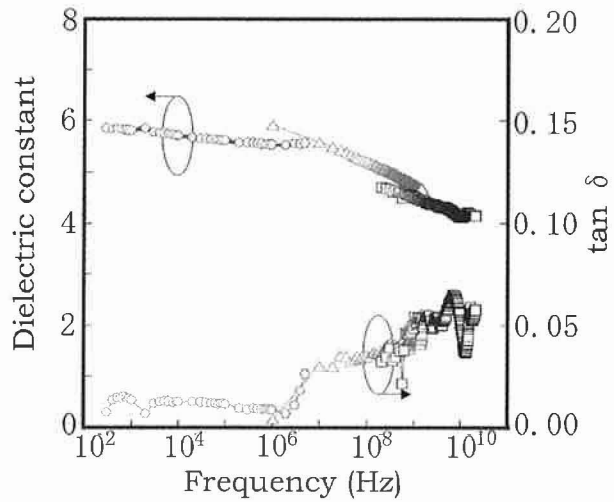


図3 シルク成型体の誘電特性

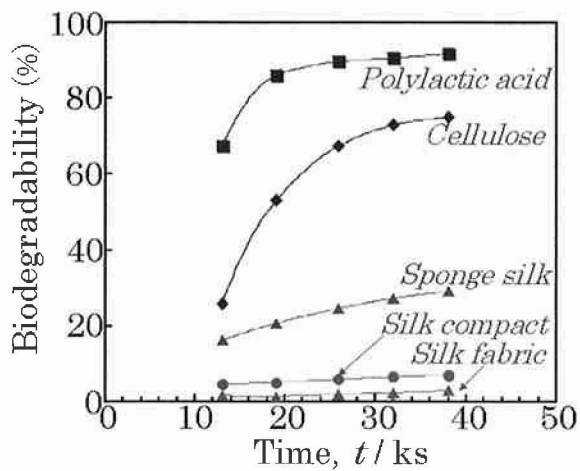


図4 シルク成型体の生分解性