

Title	Role of Polymer Binders in Water-Base Green Sheets for Fine Ceramics
Author(s)	永田, 公一
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49749
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	なが たい こう いち 永 田 公 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 2 2 4 5 4 号
学位授与年月日	平成 20 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Role of Polymer Binders in Water-Base Green Sheets for Fine Ceramics (ファインセラミックス用水系グリーンシートにおける高分子バインダーの役割)
論文審査委員	(主査) 教 授 山本 仁 (副査) 教 授 原田 明 教 授 佐藤 尚弘

論 文 内 容 の 要 旨

ファインセラミックグリーンシートはセラミック多層基板、積層セラミックコンデンサー等の前駆体であり、セラミックス粉体、高分子バインダー、有機溶媒からなるサスペンションをキャリアフィルム上に塗布、乾燥して得られる。エコフレンドリーな水系での生産が強く望まれているが、カルボキシル基を有する水溶性アクリル樹脂を用いた製品が一部あるものの、高精細な製品に使用された例は無い。

サスペンションのレオロジー特性はポリマーのセラミックス粉体への吸着挙動、グリーンシートの特性と関係があると言われているが、科学的、体系的な研究がなされていない。そこでまず低分子のカルボン酸（アジピン酸）と α -アルミナとの吸着挙動を分子論的な立場から研究し、この知見がポリマーとアルミナとの吸着挙動に適用できるかどうか確認した。その結果 pH 5（アジピン酸の pK_{a1} :4.41, pK_{a2} :5.28 近辺）で吸着量は最大となり、pH 7 より上（アルカリ領域）では pH が上がるほど吸着量は減少した。pH によるアルミナ表面、アジピン酸のイオン種の分布図から、pH 5 で最大吸着量を示したのはアルミナの正電荷 ($AlOH_2^+$) とアジピン酸の負電荷 (HX^- , X^{2-} , $X^-OCOC_4H_8COO^-$) 間のクーロン引力によるものと考えられる。吸着量から求めたアジピン酸分子の占有面積は分子モデルから計算した値と一致し、アルミナ表面に垂直に単分子吸着していることが分かった。またアルカリ領域ではアルミナの負電荷とアジピン酸の負電荷との間の反発力のために吸着量は減少すると考えられる。吸着物の FT-IR による解析から pK_{a1} より高い pH では outer-sphere complex を形成していることが分かった。

セラミックスサスペンションはアルカリ領域で生産される。代表的なポリカルボン酸である PAA はアルカリ領域で pH が高くなるほど溶液粘度が上昇した。アルカリ領域でのアジピン酸の吸着挙動、PAA の増粘挙動から、水溶性アクリルポリマー-P-4（酸価：20mgKOH/g、 T_g ：-15°C； 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、FT-IR 解析より PMA、PBA、PAA の共重合体と同定）とアルミナとの吸着挙動、サスペンションのレオロジー特性、グリーンシートの特性との関係を予測した。つまり pH が高いほどポリマー分子はイオン化され広がった形態を取ること、吸着量は減少し、ポリマーのアルミナに対する立体安定化が減少するためサスペンションは塑性流動 (shear-thinning flow) を示すこと、サスペンション中のアルミナのフロック構造を維持したまま乾燥するため得られたグリーンシートの充填度は低いこと、吸着していないフリーのポリマーは乾燥後アルミナ粒子間に堆積

するため引っ張り試験での伸度が高いことである。検証した結果、この予測が正しいことを確認した。つまり低分子の吸着の分子論的解析は、ポリマーの吸着に適用できることが分かった。

次に高精細な製品を作るため種々の因子（中和剤の添加方法、pH、セラミックスの粒子径、ポリマーの酸価、分散剤とポリマーとの相溶性）がサスペンション特性やグリーンシートの特性に与える影響を調べた。その結果サスペンションのTI値（チクソトロピックインデックス；5と50s⁻¹の粘度の比）とグリーンシートの充填度には負の直線関係があることを見出した。またフリーポリマーの量、コンフォメーションがサスペンションのレオロジー的な性質、グリーンシートの特性と関係があることを見出した。これらの研究により高精細はファインセラミックグリーンシートの生産が可能となった。

論文審査の結果の要旨

ファインセラミックグリーンシートはセラミック多層基板、積層セラミックコンデンサー等の前駆体であり、セラミックス粉体、高分子バインダー、有機溶媒からなるサスペンションをキャリアフィルム上に塗布、乾燥して得られる。エコフレンドリーな水系での生産が強く望まれているが、カルボキシル基を有する水溶性アクリル樹脂を用いた製品が一部あるものの、高精細な製品に使用された例は無い。

サスペンションのレオロジー特性はポリマーのセラミックス粉体への吸着挙動、グリーンシートの特性と関係があると言われているが、科学的、体系的な研究がなされていない。申請者は、まず低分子のカルボン酸（アジピン酸）と α -アルミナとの吸着挙動を分子論的な立場から研究し、この知見がポリマーとアルミナとの吸着挙動に適用できるかどうか確認した。その結果pH5（アジピン酸のpKa₁, pKa₂近辺）で吸着量は最大となり、pH7より上（アルカリ領域）ではpHが上がるほど吸着量は減少した。pHによるアルミナ表面、アジピン酸のイオン種の分布図から、pH5で最大吸着量を示したのはアルミナの正電荷（AlOH₂⁺）とアジピン酸の負電荷（HX⁻、X²⁻、X⁻OCOC₄H₈COO⁻）間のクーロン引力によるものと考えられる。吸着量から求めたアジピン酸分子の占有面積は分子モデルから計算した値と一致し、アルミナ表面に垂直に単分子吸着していることが分かった。またアルカリ領域ではアルミナとアジピン酸の負電荷との間の反発力のために吸着量は減少すると考えられる。吸着物のFT-IRによる解析からpKa₁より高いpHではouter-sphere complexを形成していることが分かった。

セラミックスサスペンションはアルカリ領域で生産される。代表的なポリカルボン酸であるPAAはアルカリ領域でpHが高くなるほど溶液粘度が上昇した。アルカリ領域でのアジピン酸の吸着挙動、PAAの増粘挙動から、水溶性アクリルポリマー（酸価：20mgKOH/g、T_g：-15℃；¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IR解析よりPMA、PBA、PAAの共重合体と同定）とアルミナとの吸着挙動、サスペンションのレオロジー特性、グリーンシートの特性との関係を予測した。つまりpHが高いほどポリマー分子はイオン化され広がった形態を取ること、吸着量は減少し、ポリマーのアルミナに対する立体安定化が減少するためサスペンションは塑性流動（shear-thinning flow）を示すこと、サスペンション中のアルミナのフロック構造を維持したまま乾燥するため得られたグリーンシートの充填度は低いこと、吸着していないフリーのポリマーは乾燥後アルミナ粒子間に堆積するため引っ張り試験での伸度が高いことである。検証した結果、この予測が正しいことを確認した。従って低分子の吸着の分子論的解析が、ポリマーの吸着に適用できることを明らかにした。

次に高精細な製品を作るため種々の因子（中和剤の添加方法、pH、セラミックスの粒子径、ポリマーの酸価、分散剤とポリマーとの相溶性）がサスペンション特性やグリーンシートの特性に与える影響を調べた結果、サスペンションのTI値（チクソトロピックインデックス；5と50s⁻¹の粘度の比）とグリーンシートの充填度には負の直線関係があることを見出した。またフリーポリマーの量、コンフォメーションがサスペンションのレオロジー的な性質、グリーンシートの特性と関係があることを見出した。これらの研究によりサスペンションの特性を制御することでグリーンシートの特性を制御する事が可能となり、高精細なファインセラミックグリーンシートの生産が可能となった。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。