

## 何がポリウレタンの優れた物性をもたらすのか？

## What Brings High Performance Polyurethane?

古川 睦久\*<sup>1</sup>

Mutsuhisa FURUKAWA

Polyurethane elastomers (PUEs) are one of the most popular polar polymers. The PUEs are usually composed of soft segment formed with polymer glycol and hard segment done with diisocyanate and curing agent. The properties of the PUEs are strongly dependent on chemical structure, molecular weight and polydispersity of soft segment or hard segment components, weight fraction of both components and so on. However, the quantitative contribution of physical cross linkages to rubber elasticity and the direct observation of micro phase separation have not been done yet. The molecular design factors for high performance PUEs and origin of rubber elasticity are discussed by chemical analysis of crosslinks and direct observation of the micro phase-separated structure of the PUEs using AFM.

## 1. はじめに

ポリウレタンはウレタン基を含有するポリマーの総称で、最も汎用されている極性高分子材料の一つであり、ポリウレタンは原料、配合、反応の多様性のため、フォーム、塗料、繊維、エラストマー、接着剤、シーリング剤等に工業材料、医用材料として応用されている。ポリウレタンは数平均分子量 600 から 4000 のポリオール、ジイソシアナート、硬化剤（鎖延長剤）を原料とするマルチブロック共重合体である。ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエン鎖などからなるポリオール成分は弾性要素として作用するためソフトセグメントと、ジイソシアナートと硬化剤（鎖延長剤）との反応から得られるウレタン（あるいはウレア）鎖成分は高い融点を示し擬架橋として作用するためハードセグメントと称する。ポリウレタンは非常に多様な化学構造と複雑な高次構造を取るため、オレフィン系ブロックコポリマーの高次構造の解明に比較してより未だ明らかでない点が多い。これまで多くの研究者が凝集構造と物性との関係を示差走査熱量法(DSC)<sup>1-5</sup>、小角X線散乱回折(SAXS)<sup>6,7</sup>、広角X線散乱回折(WAXD)<sup>8,9</sup>、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)<sup>10</sup>、引張り試験、動的粘弾性測定法などで調べてきた。結果として、ポリウレタンの物性は強くソフトセグメント、ハードセグメントの分子量、分子量分布、化学構造、両成分の含有量等に依存することが示された<sup>1-5,11,12</sup>。しかしながらポリウレタンのゴム弾性の起源と直接観察によるマイクロ相分離構造の解明はポリウレタンの複雑な

微細構造のため未だ明らかにされていない。本稿では、高性能ポリウレタンエラストマー(PUEs)を得るための分子設計因子、ゴム弾性の起源、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて直接観察したマイクロ相分離構造を考察する。

## 2. 高性能ポリウレタンの分子設計因子

ポリウレタンの力学物性への構造特性の影響を表1に示す。架橋点濃度が増加すると、弾性率、ゴム弾性は増加し、引裂き強度、柔軟性は低下する。ウレタン、イソシアヌレート基からなる架橋は耐熱性を増すが、アロハネート、ピウレット架橋は120℃附近から解離するため耐熱性に劣る。分子間力として作用するウレア、ウレタン、エステル、カーボネート、芳香環のような極性基が分子鎖中に増加するとゴム弾性、弾性率や引裂き強度は増加するが、柔軟性に劣る。エーテルやメチレン連鎖からなるセグメントは柔軟性を増すが、耐熱性に劣る。一方、エステル、カーボネート連鎖や芳香環を多く含むと柔軟性が劣る。

ポリウレタンの諸物性へのハードセグメントおよびソフトセグメントの分子量、分子量分布、結晶性の有無の影響をこれまで詳細に調べ、まとめた結果を表2に示す<sup>12</sup>。ハードセグメント長とその分布の制御は通常の合成方法ではできないが、別途合成した水酸基末端ハードセグメントオリゴマーを組み込むことにより可能になる。ポリマーグリコールには上市されているものを分析して用いたが、一部は分別したものを用了。ハードセグメントおよびソフトセグメントの分子量分布については注目されてこなかったが、表2からわか

\*<sup>1</sup> 長崎大学大学院生産科学研究科物質科学専攻

Table 1 Effects of Structures on Properties of Polyurethanes

Structure Feature	Properties				
	Flexibility	Modulus	Elasticity	Tear Strength	Thermal Stability
<b>Cross linkage</b>					
Triol (urethane), Isocyanurate	↓	↑	↑	↓	↑
Allophanate, Biuret	↓	↑	↑	↓	↓
<b>Intermolecular Forces</b>					
Urethane	↓	↑	↑	↑	↓
Urea	↓	↑	↑	↑	↓
Ester	↓	↑	↑	↑	↓
Carbonate	↓	↑	↑	↑	↓
Aromatic	↓	↑	↑	↑	↓
Filler	↓	↑	↓	↓	↓
<b>Stiffness of Segment</b>					
Stiffness (Aromatic, Carbonate, Ester)	↓	↑	↓	↑	↓
Flexible (Ether, Hydrocarbon)	↑	↓	↑	↓	↓

Table 2 Effects of Molecular Weight and its Distribution of Soft or Hard Segments

Properties	Hard Segment		Soft Segment			
	M <sub>w</sub> large	Molecular weight distribution narrow	Crystalline		Amorphous	
			M <sub>w</sub> large	Molecular weight distribution narrow	M <sub>w</sub> large	narrow
T <sub>g,s</sub>	↓	↓	↓	↑	↓	↑
T <sub>m,h</sub>	↑	↑	↑	↓	↑	↑
Swelling	↓	↓	↑	↑	↑	↓
Elongation	↓	↓	↑	↑	↑	↓
Tensile Strength	↑	↑	↑	↓	↑	↓
Young's Modulus	↑	↑	↓	↓	↓	↑
Permanent Set	↓	↑	→	→	↑	↓

るように著しく物性に影響することがわかる。一例をあげると、ポリマーグリコールの分子量分布が狭いと低応力でより大きく伸張変形する。ソフトセグメントの結晶性の有無は高伸張での可逆的伸張配向結晶性の生起の有無を決定し、高伸張での破断応力の大小を決定する。市販のポリマーグリコールの分子量分布は数平均分子量が同じでも著しく異なるので現場においては十分注意を払う必要がある<sup>13)</sup>。ハードセグメントは合成時にハードセグメントの生成を意図するしないに拘わらず、イソシアナート基の数がポリオールの水酸基の数に比べて1より大きい場合、Floryの縮合理論が示

すようにモノメリックイソシアナートが残存するために生起する。通常の合成法において配合比[NCO]/[OH] polyolを2とし、NCO INDEXを1とすると3量体程度のハードセグメントが生成する。

その他に、硬化温度もまた力学物性やモルホロジーに対して非常に重要な因子となる。例えば、異なる硬化温度で合成した同一配合比のポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(PTMG)-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)-1,4-ブタンジオール(BD)系 PUEs は異なるサイズの球晶構造を取った。硬化温度が高くなると、弾性率、引裂き強度は減少し、一方摩擦量は増加

した<sup>11)</sup>。これらの結果はウレタン基の水素結合、ミクロ相分離あるいはミクロ相混合で説明されているが、定量的な説明はなされていない。

### 3. ポリウレタンのゴム弾性への物理架橋の影響

ポリウレタンのゴム弾性において物理架橋、すなわち、ハードセグメントの水素結合による凝集や分子の絡み合いがどの程度寄与しているかは非常に興味がある。しかしながら、ポリウレタン網目の化学構造と力学的性質の関係は数多く報告されているが、化学構造に基づく網目パラメーターを定量したものは少ない。

化学架橋と物理架橋に基づくゴム弾性に有効な網目鎖濃度( $v_c/V$ )の分離定量はWeisfeld<sup>14)</sup>、Rutkowska<sup>15,16)</sup>によって試みられたのが最初である。彼らは力学物性の測定温度では化学架橋点の切断は生じないが、物理架橋点はアレニウスタイプの温度依存性で切断すると仮定し、化学架橋と物理架橋に基づく網目鎖濃度に分離している。Mark<sup>17)</sup>、Allen<sup>18)</sup>やSmith<sup>19)</sup>らはポリマーグリコールとトリイシアナートから合成した網目においてゴム弾性への絡み合いの寄与を考慮する必要があるとしている。またDusek<sup>20)</sup>はPPG-MDI系の網目において、高分子量ポリオール(Mn=2630)を用いると実測される弾性率Gが理想ゴム弾性論からの値の2倍であり、比較的低分子量(Mn=708)を用いると実験値Gは理想ゴム弾性論の値より低く、分子鎖間相互作用が永久的な絡み合いとして弾性率に寄与していることを示唆した。いずれにしても化学架橋点を実測して論じてはいない。

正確にゴム弾性を論じるには簡単にして正確な有効な網目鎖濃度( $v_c/V$ )の決定法が必要であるが、一つの手法で解決する方法は未だ見いだされていない。有効網目鎖濃度の決定は架橋反応中の副反応、橋かけの形態や性質の複雑さのため非常に困難であるが、一般にはa)化学量論方法、b)化学分析法、c)弾性測定による方法、d)膨潤法が用いられる。

化学量論法は各試薬の配合に基づき、化学反応が化学量論的に進行したとして化学架橋点濃度及び網目鎖濃度を算出する方法である。この方法から求められる値は網目パラメーターとして多く用いられているが、架橋反応の複雑さ及び鎖の絡み合い効果など全く考慮されていない。ポリウレタンにおける有効網目鎖濃度は用いるポリマーグリコールのモル数 $G_0$ 、ジイソシアナートの分子数を $D_0$ 、架橋剤の分子数を $C_0$ とすると、配合比 $K = D_0/G_0$ と $M = C_0/2G_0(K-1)$ となる。Vをポリウレタンの体積とし、弾性に有効な鎖の数をFloryの考え方に従って求めると単位体積当りの有効網目鎖数( $v_c/V$ )は(1)式で表すことができる。

$$(v_c/V)_{\text{calc}} = 2[2G_0(K-1) - \{G_0(K-1) + 2MG_0(k-1) - 1\}]/V$$

$$\equiv 2G_0(K-1)(1-2M)/V \quad (1)$$

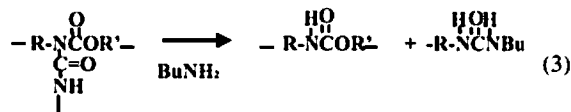
ただし、 $K \geq 2$ 、 $0.5 > M \geq 0$

このとき、架橋剤にグルコールを用いると、架橋はアロハネート架橋となり、その濃度(A/V)は(2)式で表される。

$$(A/V)_{\text{calc}} = 2G_0(K-1)(1-2M)/V \quad (2)$$

これよりアロハネート基濃度の化学量論値( $A/V$ )<sub>calc</sub>は( $v_c/V$ )<sub>calc</sub>と等しいことがわかる。

架橋点濃度を化学的に定量するためには選択的に架橋点を分解定量する必要がある。架橋点の分解試薬には、1)有機溶媒に可溶で、溶液はゴムを容易に膨潤させること、2)溶液中の分解試薬はゲル内に均質に拡散し、特定の架橋構造を完全に分解すること、3)分解反応が完了後、未反応の試薬や反応物が容易に定量できることが満足せねばならない。これらの条件を満足する架橋点の分解試薬は各々の架橋基について開発されねばならず、多くの困難が伴う。アロハネート架橋ポリウレタンにおいては、(3)式に示すようにアロハネート架橋点が多官能アミンにより選択的に分解され、滴定等に定量できること<sup>21)</sup>により、架橋点を実測できる数少ないエラストマーである。



弾性測定による方法は、ゴム状弾性体に変形を与え、その試料に働く収縮力と歪の関係からゴム弾性理論に基づいて網目鎖濃度を求める物理的な方法である。網目パラメーターの算出の基礎となるゴム弾性理論式が種々提出されている。

一般に最も良く使われる理論はガウス鎖からなるアフィン網目である理想ゴム弾性論で式(4)で示される。

$$\sigma = (v_c/V) (r_1^2/r_0^2) RT(\lambda - 1/\lambda^2) = G(\lambda - 1/\lambda^2) \quad (4)$$

ここで $\lambda$ は初期断面積当りの収縮応力、 $\lambda$ は伸長比で $1/l_0$ 、 $l_0$ は初期長、 $l$ は伸長時の長さである。 $r_0^2$ 、 $r_1^2$ は非拱動鎖、及び網目鎖の架橋点間の平均自乗両端間距離、Rはガス定数、Tは絶対温度である。 $(v_c/V)$ は求めようとする有効網目鎖濃度である。

また、Mooney, Rivlinは、まったく分子論に関係なく弾性体の大変形を現象論的に連続体の力学で記述し、初期断面積あたりの力を求めた。

$$\sigma = (\lambda_1 - 1/\lambda_1^2) (2C_1 + 2C_2/\lambda_1) \quad (5)$$

Mooney-Rivlin式と呼ばれる式(5)である。定数 $2C_1$ と

$2C_2$ は $\sigma/(\lambda_1 - 1/\lambda_1^2)$ と $(1/\lambda_1)$ のプロットの直線関係の切片と傾きから算出できる。式(5)で $2C_2$ を0と置くと、ガウス鎖統計理論から求まるゴム弾性の式(4)と一致することより(5')となる。

$$2C_1 = (v_e/V) (r_1^2/r_0^2) RT = G \quad (5')$$

また、Mooney-Rivlin式において第2項の定数 $2C_2$ の物理的意味あるいは分子論的意味は未だ解明されていないが、次の様に考えられている。

非ガウス鎖或は網目統計からのずれ、内部エネルギーの効果、鎖の絡み合い、不可逆効果、非ランダム充填の効果等に基づくものとされているが、十分な証明は成されていない。しかしながら、過去多くの研究者により $C_2$ 項について見いだされた結果は、a)  $C_2$ は膨潤度に依存し、膨潤度が大きいとき $C_2$ は0に近くなること、b)  $C_2$ は極性の高いゴム程大きい値を示すこと、c) 測定温度を上昇すると $C_2$ は低下すること、d)  $C_2$ は網目鎖濃度だけでなく、網目の微細構造にも関係すること、e) ヒステリシスとともに $C_2$ は増大すること、f)  $T_g$ に近付くにつれて $C_2$ は増大することなどである。これらの結果を考慮すると、第一近似として $C_2$ 項は網目鎖間相互作用に物理架橋やタイムスケールの長い絡み合いに基づく粘性項によるものと考えられる。

膨潤法では、溶媒に高分子網目を平衡膨潤させ、膨潤の自由エネルギー変化から導かれたFlory-Rehner式(6)が適用できる。

$$\begin{aligned} & -(\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2) \\ & = (v_e/V) V_1 (A \eta v_{2m}^{1/3} - 2v_{2m}/f) \end{aligned} \quad (6)$$

$v_{2m}$ は平衡膨潤ゴム中のゴムゲルの体積分率、 $\chi_1$ はポリマーと溶媒の相互作用パラメーター、 $A$ はフロントファクター、 $\eta = r_1^2/r_0^2$ で $r_1^2$ 、 $r_0^2$ はそれぞれ網目鎖及びそれに相応する自由鎖の末端間距離の自乗平均で、 $V_1$ は溶媒の分子容である。 $f$ は架橋点の官能基数である。一般には $A = 1$ 、 $\eta = 1$ 、 $2/f = 1/2$ として多く用いられている。この式を用いて有効網目鎖濃度を求めるとき、問題となるのは相互作用パラメーター $\chi_1$ の値である。汎用ゴムについてはかなりまとめられているが、ポリウレタンのような極性高分子を用いた網目では極性濃度やその分布等により鎖の凝集効果が異なるため、 $\chi_1$ の取り扱いはより一層複雑である。

この考えに基づき、アロハネート架橋ポリウレタンをモデル網目として用いることにより、応力-ひずみ関係およびアロハネート基の化学分析により、ゴム弾性への化学架橋および物理架橋の寄与を明らかにできる。

化学架橋に基づく網目鎖濃度  $(v_e/V)_{chem} = (A/V)$   
 化学架橋および永久的絡み合い  $(v_e/V)_{2C1} = 2C_1/RT$

化学架橋および全ての物理架橋  $(v_e/V)_E = G/RT$

無定形のマイクロ相混合したエラストマーであるポリ(オキシプリピレン)グリコール(PPG)-2,4-トリレンジイソシアナート(2,4-TDI)-低分子グリコール系アロハネート架橋PUEsをモデル網目として、ゴム弾性に対する物理架橋の寄与を調べた。

物理的に決定された有効網目鎖濃度 $(v_e/V)_{phys}$ と化学的に決定された有効網目鎖濃度 $(v_e/V)_{chem}$ の関係を模式的に図1に示す。対角線の点線(a)は化学架橋による寄与を、曲線(b)は化学架橋および永久的絡み合いの寄与を、曲線(c)は化学架橋および全ての物理架橋の寄与を示す。直線(a)と曲線(b)の間は永久的な絡み合いの寄与を、曲線(b)と曲線(c)の間は水素結合、長いタイムスケールをもつ粘性項の寄与を示す。図2にPPG-2,4-TDI-1,2-プロピレングリコール(1,2-PG)、-トリメチレングリコール(TMG)系ポリウレタンのゴム弾性への化学架橋と物理架橋の寄与を示す。化学架橋が増加すると化学架橋による寄与が増加し、物理架橋による寄与は減少する傾向を示す。しかしながら、物理架橋の寄

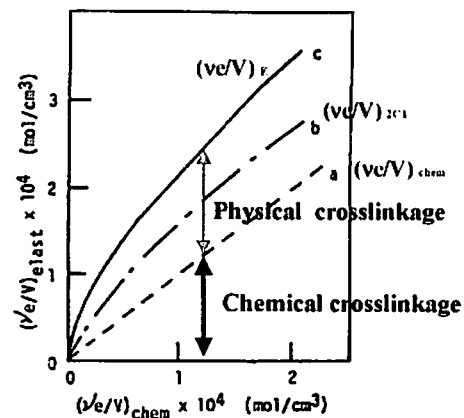


Figure 1 Schematic Relation between Elastically Determined and Chemically Determined Effective Network Concentrations (ve/V).

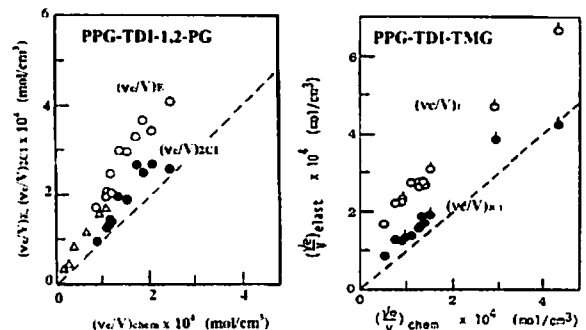


Figure 2 Relation between Elastically Determined and Chemically Determined Effective Network Concentrations (ve/V).

与はかなりありウレタン基の寄与の大きさを明確に示している。合成した系において、 $(v_e/V)_{2C1}/(v_e/V)_E$ を示す曲線は2つの傾向を示した。1つは曲線aより曲線bがより小さい値を示す系(-EG系, -1,4-BD系, -1,5-PD系, -1,3-BD系, -NPG系)であり、ほとんど永久的な絡み合いが生成していないか、あるいは化学架橋点の寄与が十分に作用していない系であると言える。他の系は曲線bが曲線aより大きい値を示す系(-TMG系, -HMG系, -1,2-PG系)であり、鎖の永久的な絡み合いの寄与が多いといえる。いずれにしても試料により異なるが永久的な絡み合いの寄与は約5~15%、化学架橋点の寄与は45~60%、残りはルーズな絡み合いや鎖の凝集からの寄与であり、物理架橋の寄与が大きいことがわかる。

どの程度のハードセグメント長であれば、ゴム弾性を発現するのか興味がある。そこで、水酸基末端ハードセグメントオリゴマーを両端にもつポリマーグリコールオリゴマーを合成したところ、水素結合による分子鎖の凝集のみで弾性を発現することを見いだした<sup>22)</sup>。すなわち、HDIとBDから両末端水酸基の3量体を別途合成し、これとモノマーイソシアナートを極力除いたイソシアナート末端PPG(Mn=2000)と反応させ図3に示すようなハードセグメント部を両端にもつポリ(オキシプロピレン)( $T_g = -58.2^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 71.3^\circ\text{C}$ )を合成した。貯蔵弾性率の温度依存性にはゴム状高原域(図4)が見られ、ハードセグメント部位の水素結合による凝集構造が擬架橋として作用していることを示唆している。

これらのことより、ポリウレタンの物性発現に水素結合が大きく寄与し、水素結合したセグメントのマイクロ凝集構造が大きな役割を果たしていることが理解できよう。

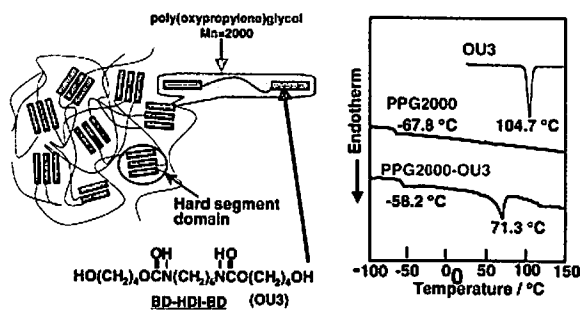


Figure 3 Schematic Figure and DSC Thermograms of Oligo-hard Segment -terminated Polymer Glycol. (BD-HDI-BD-HDI-PPG2000-HDI-BD-HDI-BD)

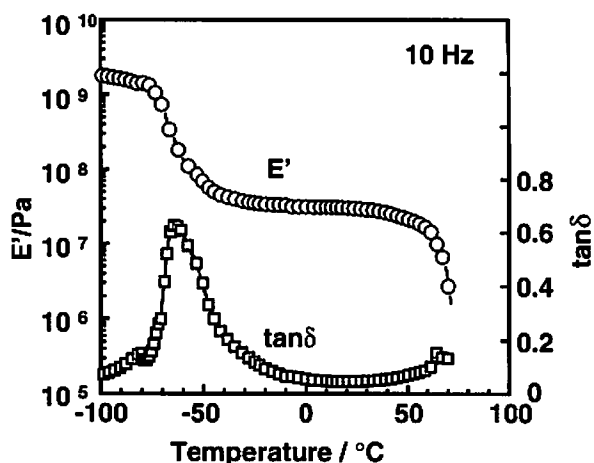


Figure 4 Temperature Dependence of Storage modulus and  $\tan\delta$  for Oligo-hard Segment -terminated Polymer Glycol. (BD-HDI-BD-HDI-PPG2000-HDI-BD-HDI-BD)

#### 4. ポリウレタンのマイクロ凝集構造の可視化

水素結合したセグメントのマイクロ凝集構造が物性発現に大きな役割を果たしていることを明らかにしたが、ではマイクロ凝集構造はどのような高次構造を取っているのだろうか。

モルホロジーは化学構造、両セグメントの含有量にしがたい変化するが、試料の製造法にもともない変化する。部分結晶系では配列したハードセグメント相は主鎖に平行な数十nmより小さい厚さを持つ房状ラメラドメインからなると考えられ、ソフトセグメントやハードセグメントの鎖長、分布、体積分率に依存し、両相が連続したあるいは分離したマイクロ相構造が提案されてきた。

原子間力顕微鏡(AFM)はマイクロ凝集構造の可視化を可能とした。PTMG-MDI-BD (ハードセグメント含量34%)、-BD/TMP、-TMP系PUEsの凝集構造を例に取り説明しよう<sup>23,24)</sup>。図5にNH基およびカルボニル基の伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを示す。全ての系で

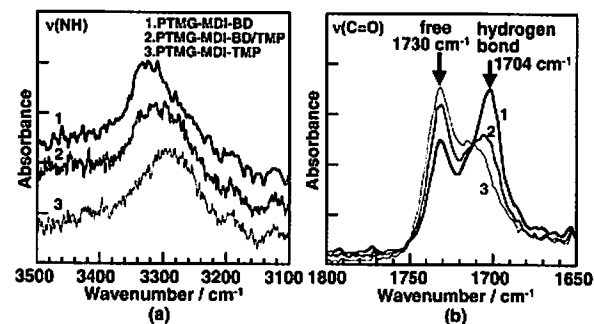


Figure 5 FT-IR Spectra of PTMG-MDI-BD, -BD/TMP and -TMP PUEs.

NH基の伸縮振動の吸収は $3330\text{cm}^{-1}$ に見られることより、全てウレタン基は水素結合していることが分かる。一方、水素結合しているカルボニル基の吸収ピーク強度はBD系>BD/TMP系>TMP系の順序で減少し、水素結合していない吸収ピーク強度はこの逆である。図6に示すDSCサーモグラムにおいて、 $T_{g,s}$ はBD<BD/TMP<TMPの順に上昇し、 $T_m$ はBD~BD/TMPでTMPには観察されなかった。これらの結果より、BD系>BD/TMP系>TMP系の順にマイクロ相分離からマイクロ相混合へ変化することが分かる。この結果は小角X線散乱から裏付けられ、BD系のマイクロ相分離サイズはおよそ20nmであったが、BD/TMP、TMP系では明確なマイクロ相分離は認められなかった。

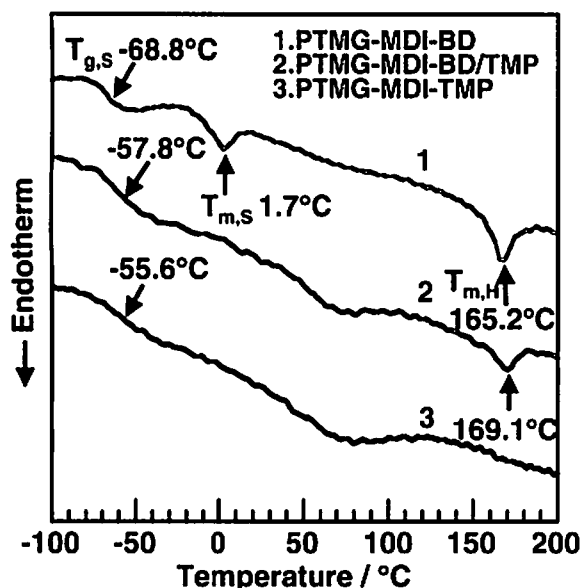


Figure 6 DSC Thermograms of PTMG-MDI-BD (HSC=34wt%), -BD/TMP and -TMP PUEs.

これらのPUEsをAFMにより観察するとトポロジイ像、位相像ともにコントラストが観察される。図7にPUEsのAFMの位相像を示す。BD系で明確なコントラストが見えるが、暗い像がハードセグメント、明るい像がソフトセグメントである。BD系におけるマイクロ相分離サイズは $\sim 23\text{nm}$ であり、小角X線散乱から求めた値とよく一致した。マイクロ相混合系であるTMP系はコントラストが薄く均一な像を与え、BD/TMP系はその中間であることがわかる。さらに球晶が観察されたハードセグメント含有量45%のBD系PUEにおいて球晶内部とマトリックスの像を比較すると、図8に示すようにマトリックスではハードセグメント含有量34%のそれと同じであり、マイクロ相分離サイズは26nmでと少し増加した。一方、球晶内部で緻密なコントラストが観察され、マイクロ相分離サイズはおよそ13nmであり小さくなり緻密になった。AFMの観察から、ポリウレ

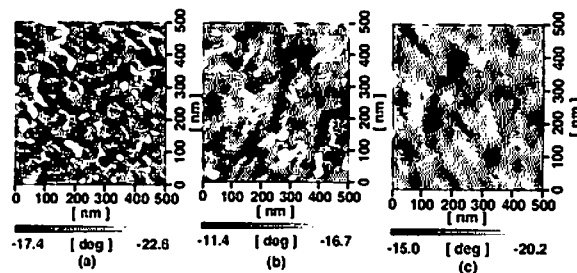


Figure 7 Phase images of AFM for (a)PTMG-MDI-BD (HSC=34wt%), (b)-BD/TMP, and (c) -TMP PUEs.

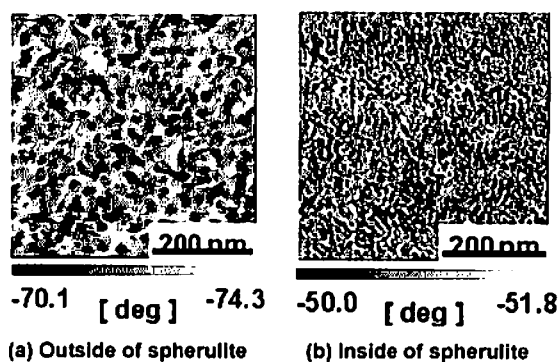


Figure 8 Phase images of AFM for (a) Outside of Spherulite and (b) inside of Spherulite for PTMG-MDI-BD (HSC=43wt%).

タンは水素結合をドライビングフォースとするハードセグメントとソフトセグメントとの真のナノコンポジットと考えることにより、ポリウレタンの優れた強度、耐摩耗性等の力学物性が理解できる。

## 5. おわりに

ポリウレタンエラストマーの優れた物性発現の起源について、ゴム弾性論と架橋点の化学分析からと、原子間力顕微鏡観察によるマイクロ凝集構造の可視化から考察した。しかしその道は半ばであり簡単ではない。さらに個々の知見を積み上げてポリウレタンの結晶性をも含めたマイクロ相構造と物性の関係を明らかにしていくことが、ポリウレタンエラストマーの高性能化、高機能化を果たすことになるであろう。

### 参考文献

- 1) Petrovic, Z. S.; and Ferguson, J. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 695.
- 2) Ng, H. N.; Allegrezza, A. E.; Seymour, R. W.; Cooper, S. L. *Polymer* **1972**, *14*, 255.
- 3) Furukawa, M.; Komiyama, M.; Yokoyama, T. *Angew. Makro. Chem.* **1996**, *240*, 205.

- 4) Furukawa, M.; Hamada, Y.; Kojio, K. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.* **2003**, *41*, 2355.
- 5) Kojio, K.; Fukumaru, T.; Furukawa, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3287.
- 6) Koberstein, J. T.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 714.
- 7) Leung, L. M.; Koberstein, J. T. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1985**, *23*, 1883.
- 8) Shirasaka, H.; Inoue, S.; Asai, K.; Okamoto, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2778.
- 9) Martin, D. J.; Meijs, G. F.; Renwick, G. M.; Gunatillake, P. A.; McCarthy, S. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 557.
- 10) Lee, H. S.; Hsu, S. L. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.* **1994**, *32*, 2085.
- 11) 岡崎貴彦, 古川睦久, 横山哲夫; *高分子論文集*, **53**, 184 (1996)
- 12) 古川睦久; ポリウレタンの安定化・劣化対策と目的に応じた新しい改質技術, 技術情報協会, 第1章 (2004)
- 13) Furukawa, M.; Kojio, K.; Izumi, N.; *International Rubber Conference 2004*, Beijing, **2004** p.361-364
- 14) Weisfeld, L.B.; Little, J.R.; Wolstenholme, W.E.; *J. Polym. Sci.*, **1962**, *56*, 455.
- 15) Rutkowska, M.; Kwiatkowski, A.; *J. Polym. Sci., Symp.*, **1980**, No.53, 141.
- 16) Rutkowska, M.; Balas, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, *25*, 2531.
- 17) Mark, J.E.; Sung, H.E.; *Eur. Polym. J.*, **1980**, *16*, 1223.
- 18) Allen, G.; Egerton, P.; Walsh, J.D.; *Polymer*, **1976**, *17*, 65.
- 19) Smith, T.L.; *Polym. Preprints*, **1981**, *22*(2), 169.
- 20) Ilavsky, M.; Dusek, K.; *Polymer*, **1983**, *24*, 981.
- 21) Furukawa, M.; Yokoyama, T.; *J. Polym. Sci.*, **1979**, *A1* 17(4), 175.
- 22) Hirai, B.; Motokucho, S.; Kojio, K.; *高分子学会予稿集*, **2008**, (2), 3172.
- 23) Kojio, K.; Kugumiya, S.; Furukawa, M.; *International Rubber Conference 2004*, Beijing, p.357-360(2004)
- 24) Furukawa, M.; Kojio, K.; Uchiba, Y.; Mitsui, Y.; *Macromol. Symp*, **2008**, *267*, 9.



古川 睦久

Mutsuhisa FURUKAWA  
長崎大学教授

室温乾燥で  $50\mu\Omega\text{cm}$  の体積抵抗値を示す  
ナノ粒子導電インクの開発

Development of Conductive Ink Showing Volume Resistivity of  $50\mu\Omega\text{cm}$   
by Drying at Room Temperature

武居 正史\*<sup>1</sup>  
Masafumi TAKESUE

外村 卓也\*<sup>1</sup>  
Takuya TOMURA

山田 充\*<sup>1</sup>  
Mitsuru YAMADA

桑本 滋生\*<sup>2</sup>  
Shigeo KUWAMOTO

畑 克彦\*<sup>1</sup>  
Katsuhiko HATA

Conductive inks containing metal nanoparticles have spread out over an electronics market recently according to development of novel drawing methods for making a printed circuit board, for example, inkjet printing, flexographic printing. Such metal nanoparticles can be sintered at lower temperature than a melting point of bulk metal and show high conductivity. It is well-known that the sintering temperature of ideal metal nanoparticles depends on the particle size. On the other hand, the sintering temperature of actual metal nanoparticles dispersed in solvent probably depends on not only the particle size but also the surface condition of nanoparticle. In this work, we had studied the relationship between the sintering temperature and the surface condition of nanoparticle. Various silver nanoparticles having almost same particle size but different surface condition were prepared by a liquid-phase reduction method. The sintering temperature of silver nanoparticles dispersed in solvent seems to depend on the surface condition rather than the particle size because each silver nanoparticle showed different sintering temperatures. The silver nanoparticles having the lowest sintering temperature showed high conductivity by just drying at room temperature. The silver ink was patterned with a line width of  $30\mu\text{m}$  on a paper substrate by a flexographic printing technique, showing the volume resistivities of  $11\text{--}46\mu\Omega\text{cm}$  by drying at room temperature.

## 1. 緒言

プリント配線板の回路配線は、現在ほとんどが銅箔をフォトレジスト法でパターンニングすることで量産されている。ところが、インクジェット印刷<sup>1,2)</sup>をはじめとして、フレキソ印刷<sup>3)</sup>やレーザー誘導熱分解法<sup>4)</sup>など基板に回路を直接パターンニングする研究が近年盛んに行われている。この最大の理由は、ナノテクノロジーの進展に伴って、多様な金属インクが開発されたことがあげられる。

金属インクの主流は、金属ナノ粒子を必須成分としたインクである。このインクを上述のような方法でパ

ターニングし、乾燥や焼成を行うことにより、導電性のある金属被膜にすることで回路配線を形成する。金属種は、金<sup>2,4)</sup>や銀<sup>1,3)</sup>が中心となっている。銅は、酸化されやすいため合成や焼成に制約が多く、研究例は少数である。溶媒は水系溶剤も有機溶剤も用いられているが、有機溶剤が圧倒的に多い。

プリント配線板に適用する上で、金属ナノ粒子の最大の特徴は、金属の融点よりはるかに低い  $150\text{--}300^\circ\text{C}$  程度の焼成温度で粒子同士が融着して、高い導電性を示す金属被膜を形成することである。この焼成温度はポリイミド基板なら問題はないが、コストが低く耐熱温度も劣るポリエチレンテレフタレートなどの汎用樹脂、さらには紙を基板材料に使おうとすると、さらに温度を低下させることが望ましい。

金属ナノ粒子の融着温度は、一般的には粒径依存性

\*<sup>1</sup> R&Dセンター

\*<sup>2</sup> 財団法人ひょうご科学技術協会