

(様式5)

学位論文要旨

西暦 2020年 1月 7日

学位申請者

小林 亜由美 印

学位論文題目

高耐熱性電着機能材料の開発

学位論文の要旨

工学とは自然科学の原理に基づいて人間や社会に貢献する価値を創造する学問であり、近代の工学の発展により人類は食糧難や自然災害から解放され、工学はより快適な生活を提供する技術の開発を目指した研究を行ってきた。その結果、交通輸送や新素材、IT などにより人々はより快適で便利な生活を送ることができるようになった。しかし今世紀の科学技術の進歩は人々の生活の質の向上をもたらした一方で、資源の枯渇や環境破壊などの多くの問題を引き起こした。急速な社会発展に伴い環境が破壊され住みにくい社会となったとすれば大局的には決して生活の質の向上ではないということがようやく認識されるようになり、人類が未来に向けて実現していくべき次代の社会モデルとして持続的発展が可能 (サステイナブル) な社会、即ち「自然・環境」「産業・経済」「人間・生活」が調和を保ちながら健全な発展を続けていく社会が切に求められるようになり、それを実現するための新しい工学＝サステイナブル工学が今日の工学にとって有用な課題となっている。

そのような背景のもと、今日では社会インフラにおいては脱石油化が進められている。自動車においても、ガソリン車から電気自動車へパラダイムシフトが急速に進んでおり、それに伴い電気モータの高性能化が求められている。電気モータは銅線をポリイミドやポリアミドイミドで被覆したエナメル線を巻き付けて製造されているが、近年、平板を螺旋状に配置した異形コイルは高い占積率と均一な電気力線をもつためモータの効率、安定性に優れ、現状のモータに替わる革新的技術として注目されている。従来のエナメル線は銅線をワニスに浸すことにより絶縁塗工を行っていたが、新たに開発された異形コイルは複雑な形状をもつため、表面張力のため浸漬法では塗装に欠陥が生じるという問題があり、絶縁材料が高性能電気デバイス技術実現の鍵となっている。一方、電着塗装は塗料を帯電させ電気泳動させることにより基質に塗膜を形成する技術であり、欠陥のない塗膜を得ることができるという特徴がある。したがって、ポリイミドを電着法によって塗工できればサステイナブルな技術として革新的な材料となると期待されるが、これまでポリイミドの電着に関する学術論文はまだ発表されていない。そこで本研究では電着機能をもつポリイミドを開発し、その分子構造と機能の相関を明らかにすることを目的とし、種々の分子設計に基づいてアニオン電着機能およびカチオン電着機能をもつポリイミドの合成を行い、その電着機能評価を行った。

本論文は9章からなり、第1章では以上の研究背景を述べた。2章以下の内容について以下に詳細を記す。

まず簡便に入手できるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸にアミンを加え四級アンモニウム塩とし、これに貧溶媒として水を添加することにより電着微粒子を作製したところ電着塗膜を形成することに成功した。添加するアミンとしては短鎖アルキルアミンまたはピリジンが微粒子の安定性という観点から好ましく、また貧溶媒として THF を用いると微粒子の凝集をおこすことなく簡便に粒径 10-100 nm の微粒子を形成できることが分かった。この電着微粒子に無機フィラーとしてベントナイトを添加すると無機-有機ハイブリッド電着塗膜を形成することができ、その 10%重量減少温度は 580 °C であり、極めて高い耐熱性をもつ電着材料の開発に成功した(第2章)。

ところが、ポリアミド酸は加水分解を受けやすいという性質があるため、水を貧溶媒として作製した微粒子は保存安定性に問題があった。そこで、ポリアミド酸のカルボキシ基を部分エステル化することにより安定性を向上させようと考え、そのエステル化条件を検討した。まずエポキシとの反応を検討したが沸点が低いため十分なエステル化率を得ることはできなかった。次に DMF-DMA 等の種々のアセタールを用いたが、エステル化よりもイミドが優先して起こるため良好にエステル体を得ることができなかった。そこでヨウ化メチルと炭酸カリウムを用いたところ、高収率でエステル化体を得ることができるところを見出した。得られた部分エステル化ポリアミド酸を用い電着したところ良好な塗膜が得られることが分かった(第3章)。

次に可溶性ポリイミド PI(BTDA/AHPP)の側鎖にエポキシ基をもつポリイミドを合成し、これをアミン変性することによりカチオン電着可能なポリイミドを開発した。PI(BTDA/AHPP)を BTMA およびエピクロロヒドリンと 100 °C で加熱することにより、エポキシ環が開環することなくグリシジル基を導入できることが分かった。得られたポリイミドは乳酸を加えることによりゼータ電位 +50 mV の正に帯電した微粒子となり、良好な電着塗膜を形成した。カチオン型電着は電着時に基質である銅の溶解を起こすことなく電着できるため有用であることが分かった(第4章)。

カチオン電着性能をもつポリイミドの物性向上のため、側鎖にジメチルアミノ基をもつ新規ポリイミドを合成しその電着性能を調べた。貧溶媒として水を加えると容易に微粒子化でき 100 μm 以上の厚膜塗膜を形成できることが分かった。また電着による塗膜形成機構を検討し、電極近傍において水の電気分解に伴うヒドロキシイオンがプロトン化したジメチルアミノ基を中和し微粒子の堆積を誘起していることを明らかにした。これに無機フィラーを添加し電着を行うことにより無機フィラー含有率 25%以上のハイブリッド電着塗膜を得ることができるところを見出した(第5章)。

さらにサステイナブルの観点から天然樹木由来のリグニンを用いて同様に電着材料の開発を行った。リグニンは樹木中に 30%程度含まれ、ポリフェノール構造をもつが製紙等においては不要成分として廃棄されている。まずリグニン 1 g 中に含まれるヒドロキシ基が 4.2 mmol であることを見出し、それに基づいてリグニンにアミン変性エポキシを加えカチオン電着することにより電着塗膜を得ることに成功した。またベーマイトアルミナとのハイブリッド電着によりベーマイトアルミナ含有率 40%のハイブリッド電着塗膜を得ることに成功した(第6章)。

リグニンにエポキシおよびエポキシの硬化触媒として DBU を添加し塗膜形成反応

を行った。その際材料を熔融混合するためには 100 °Cでの加熱が必要であるが、エポキシ樹脂は 100 °C以上の加熱によって硬化がおこるため成型加工中に材料が硬化してしまうという問題があった。そこで DBU に対しイオンを加え、100 °Cで材料の混合を行っている間は触媒活性がなく 160 °C以上触媒活性が生じるという熱塩基発生剤の開発を行った。この熱塩基発生能は対イオンの pKa に依存することを見出し、得られた塗膜は鉛筆硬度法で 7H 以上の硬度を有しており良好な塗膜形成が可能である技術を見出した(第 7 章)。

前述のように DBU は硬化触媒として有用であるが、外的刺激によって触媒性能をスイッチできる機能を付与すると機能性触媒として有用である。そこでニトロベンジル基あるいは DBN をベンゾイル基で保護することによって光反応により DBU を発生する材料の開発を行った。しかし、これらの材料に直接光照射しても塩基発生効率は低かった。そこでマイクロ秒の過渡吸収分光を行い反応機構の詳細を検討した。NB-DBU あるいは BZ-DBN に直接光励起すると三重項励起状態から保護基の光化学反応が起こるが化学的活性種を生成した段階で反応が停止してしまうことが分かった。そこで三重項増感剤として 2-イソプロピルチオキサントンを加えると、三重項励起チオキサントンへの光誘起電子移動を経て、NB-DBU あるいは BZ-DBN の対イオンの分解が促進され効率的に DBU の発生を行うことができることを見出した(第 8 章)。

第 9 章では以上の研究を総括した。本研究ではポリイミドおよびリグニンに電着性能を付与することで、耐熱性・電気絶縁性に優れた機能性絶縁塗膜材料の開発を行った。本研究により高性能電気モータの実用化が進展し脱石油・電気エネルギーへの転換が進むと期待され、地球規模での排出ガス削減に貢献できると期待される。また従来利用されず廃棄物として環境に負荷を与えていたリグニンからサステイナブル材料を生み出す技術を開発することができ、この技術を社会実装するための研究開発が継続している。これらの知見は、石油から電気へのパラダイムシフトが進む現代においてサステイナブルな技術として産業的に重要な意義がある。

また学術的には、ポリイミドの科学と技術は従来四世代の研究動向があり、第一世代では高強度高弾性材料としての応用が進められ、第二世代、第三世代においては電子材料としての応用が進められた。また電子材料以外の様々な機能性材料(第四世代)への応用研究が現在も展開されている。それらの研究はいずれもポリイミドという分子骨格をそのまま活用して高性能化・機能付加の研究が行われてきたのに対し、本研究ではポリイミドに種々の官能基を導入または前駆体を修飾するなど、ポリイミドの構造自体を設計・制御することによって革新的な機能開拓を行った点に大きな特徴がある。この取り組みは第五世代ポリイミドとしてポリイミドの科学に新たな視点を加え、今後広く展開されるものと期待される。

備 考

1. 要旨は4000字程度にまとめること。
2. 本様式により、ワープロで作成することを原則とする。
3. 用紙はA 4 版 上質紙を使用すること。

(様式6)

S u m m a r y

Applicant for degree : Engineering

Ayumi Kobayashi

Title of thesis :

Development of Highly-Thermostable Electrodeposition Materials

With the paradigm shift in the development and utilization of energy systems from petroleum to electricity owing to sustainability considerations, the development of high-performance electrical devices has become increasingly important. Insulating materials are one of the key technologies for the practical application of next-generation electric devices because they must be driven at higher voltages and their complex shapes cannot be coated using current techniques. Therefore, the development of insulating materials with thermostability and facile electrodeposition ability is crucial for the production of high-performance next-generation electric devices. Polyimides are one of the most thermostable polymers with strong electric resistance, but there had been no report on their electrodeposition. Therefore, the development of polyimides with electrodeposition ability is expected to be a breakthrough in manufacturing high performance electric devices.

Thus, anionic electrodeposition coating was successfully performed using poly(amide acid) or poly(amide acid ester) nanoparticles, which can be converted to polyimides upon thermal annealing. Hybrid coating using polyimide/bentonite with an inorganic filler content of 40% was also performed, and the resulting electrodeposition films were thermostable to more than 450 °C. Cationic electrodeposition materials were also developed by introducing various dimethyl amino groups on solvent soluble polyimides, because the anionic electrodeposition materials are subjected to hydrolysis in aqueous media, which shortened the pot life of the materials.

Electrodeposition materials from lignin are developed because lignin is one of the natural resources contained in coniferous trees up to 30% in weight, and because the lignin consists of polyphenolic structures with thermostability. Thermo-responsive or photo-responsive base generation materials are also developed based on DBU because it is one of the strongest organic bases used as the catalysts or initiators for lignin composite materials.

There novel materials and technologies are expected to contribute to the progress in sustainable engineering.

備 考

1. 要旨は300語程度にまとめること。
2. 本様式により、ワープロで作成することを原則とする。
3. 用紙はA4版 上質紙を使用すること。