

東京工科大学

博士学位論文

高耐熱性電着機能材料の開発

2020年 3月

小林 亜由美

目次

第1章 緒言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 サステイナブル電気デバイス実現の鍵となる絶縁材料.....	3
1.3 ポリイミドの構造と物性.....	7
1.3.1 ポリイミドの開発の歴史.....	7
1.3.2 耐熱性樹脂の構造と物性.....	8
1.3.3 ポリイミドの電荷移動.....	12
1.3.4 ポリイミドの反応条件.....	12
1.4 電着機能をもつポリイミドの分子設計.....	14
1.5 文献.....	15
第2章 アニオン型電着機能を有するポリアミド酸アミン塩の合成と物性評価.....	17
2.1 序.....	17
2.2 実験.....	17
2.2.1 試薬.....	17
2.2.2 物性測定装置.....	18
2.2.3 ポリアミド酸微粒子形成および電着装置.....	18
2.2.4 ポリアミド酸の微粒子化.....	18
2.2.5 ポリイミド微粒子液の電着.....	19
2.2.6 サイクリックボルタンメトリー.....	19
2.3 結果と考察.....	19
2.3.1 貧溶媒添加法による BR ワニスの微粒子化.....	19
2.3.2 貧溶媒添加法によって得たポリアミド酸微粒子の電着.....	23
2.3.3 ポリアミド酸微粒子と無機フィラーのハイブリッド電着.....	28
2.4 結論.....	32

2.5 文献.....	32
第 3 章 アニオン型電着機能を有するポリアミド酸部分エステル化体の合成と物性評価.....	33
3.1 序.....	33
3.2 実験.....	35
3.2.1 試薬.....	35
3.2.2 物性測定装置.....	35
3.2.3 ポリイミド微粒子形成および電着装置.....	35
3.2.4 エポキシドを用いたエステル化.....	35
3.2.5 アセタール類を用いたエステル化.....	36
3.2.6 ヨウ化メチルを用いたメチルエステル化.....	36
3.2.7 ポリアミド酸部分エステル化体の微粒子化および電着.....	36
3.3 結果と考察.....	37
3.3.1 1,2-ブチレンオキシドを用いたエステル化.....	37
3.3.2 スチレンオキシドを用いたエステル化.....	41
3.3.3 DMF-DMA を用いたエステル化.....	42
3.3.4 ヨウ化メチルを用いたエステル化.....	46
3.3.5 ポリアミド酸部分エステル化体の微粒子化および電着.....	48
3.4 結論.....	49
3.5 文献.....	49
第 4 章 グリシジルエーテル基を側鎖にもつカチオン型電着ポリイミドの合成と物性評価.....	51
4.1 序.....	51
4.2 実験.....	51
4.2.1 試薬.....	51
4.2.2 物性測定装置.....	51
4.2.3 ポリイミド微粒子形成装置.....	52
4.2.4 ポリイミド PI(6FDA/AHHFP)の合成.....	52

4.2.5	ポリイミド PI(6FDA/AHHFP)のエポキシ化およびアミン変性.....	52
4.2.6	ポリイミド PI(6FDA/N-AHHFP)の微粒子化	53
4.2.7	ポリイミド PI(BTDA/AHPP) の合成.....	53
4.2.8	ポリイミド PI(BTDA/AHPP)のエポキシ化およびアミン変性.....	53
4.2.9	ポリイミド PI(BTDA/N-AHPP)の微粒子化	53
4.2.10	ポリイミドの電着	54
4.3	結果および考察.....	54
4.3.1	PI(6FDA/AHHFP)および PI(6FDA/ep-AHHFP)の合成およびアミン変性化 ..	54
4.3.2	エポキシ化ポリイミド PI(6FDA/ep-AHHFP)/アミン反応生成物の微粒子化と電着.....	57
4.3.3	PI(BTDA/AHPP)および PI(BTDA/ep-AHPP)の合成.....	60
4.3.4	ポリイミド PI(BTDA/ep-AHPP)/アミン反応生成物の微粒子化と電着能.....	62
4.4	結論.....	65
4.5	文献.....	66
第5章	ジメチルアミノ安息香酸を側鎖にもつカチオン型電着ポリイミドの合成と物性評価.....	67
5.1	序.....	67
5.2	実験.....	67
5.2.1	試薬.....	67
5.2.2	物性測定装置.....	67
5.2.3	ポリイミド微粒子形成および電着装置.....	68
5.2.4	ポリイミド PI(BTDA/AHPP) の合成.....	68
5.2.5	ジメチルアミノ安息香酸を側鎖にもつポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA の合成.....	68
5.2.6	ポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA の微粒子化.....	69
5.2.7	ポリイミド微粒子液の電着	69
5.3	結果および考察.....	69
5.3.1	PI(BTDA/AHPP)および PI(BTDA/AHPP)-DAA の合成	69

5.3.2	ポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA の微粒子化と電着能.....	72
5.3.3	ポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA 微粒子/アルミナ混合系ハイブリッド電着	81
5.4	結論.....	85
5.5	文献.....	86
第6章	電着機能をもつ改質リグニンの合成と物性評価.....	87
6.1	序.....	87
6.2	実験.....	88
6.2.1	試薬.....	88
6.2.2	物性測定装置.....	88
6.2.3	微粒子形成および電着装置.....	89
6.2.4	改質リグニンのヒドロキシ基の定量.....	89
6.2.5	アミン変性エポキシの合成.....	89
6.2.5.1	エピコート 1001 のアミン変性.....	89
6.2.5.2	NC-3000-H のアミン変性.....	89
6.2.5.3	エピコート 828 のアミン変性.....	90
6.2.6	電着液の調整.....	90
6.2.6.1	改質リグニンとアミン変性エポキシの混合系.....	90
6.2.6.2	改質リグニンとハイドロタルサイトのハイブリッド化.....	90
6.2.6.3	改質リグニンとベーマイトアルミナのハイブリッド化.....	90
6.2.7	電着.....	90
6.2.8	絶縁破壊試験.....	91
6.3	結果と考察.....	91
6.3.1	改質リグニンのヒドロキシ基の定量.....	91
6.3.2	アミン変性エポキシの合成.....	93
6.3.3	改質リグニン/アミン変性エポキシ系微粒子の合成条件の検討.....	94
6.3.4	改質リグニン/アミン変性エポキシ微粒子の電着機能の評価.....	95
6.3.4.1	改質リグニン/アミン変性エポキシ E1001 (ビスフェノール) 系の電着.....	96
6.3.4.2	改質リグニン/アミン変性エポキシ NC3000H (ビフェニル) 系の電着.....	96

6.3.5	改質リグニン/ヒドロタルサイトハイブリッド電着	98
6.3.6	改質リグニン/ベーマイトアルミナハイブリッド電着	99
6.4	結論.....	102
6.5	文献.....	102
第7章	熱応答性 DBU を用いた改質リグニンの硬化制御.....	103
7.1	序.....	103
7.2	実験.....	104
7.2.1	試薬.....	104
7.2.2	物性測定装置.....	104
7.2.3	熱塩基発生剤を用いた評価フィルムの作成	105
7.3	結果と考察.....	105
7.3.1	改質リグニン/エポキシ樹脂混合系に熱塩基発生剤を添加した際の硬化挙動	105
7.3.2	熱塩基発生剤の熱物性.....	107
7.4	結論.....	115
7.5	文献.....	115
第8章	光応答性 DBU の反応機構と高効率化のための反応設計.....	117
8.1	序.....	117
8.2	実験.....	119
8.2.1	試薬.....	119
8.2.2	物性測定装置.....	119
8.3	結果と考察.....	119
8.3.1	光塩基発生剤の光学物性.....	119
8.3.2	NB-DBU の過渡吸収スペクトル.....	121
8.3.3	チオキサントンを増感剤とする NB-DBU の光化学反応.....	122
8.3.4	BZ-DBN の過渡吸収測定.....	124
8.4	結論.....	126

8.5 文献.....	126
第9章 結言.....	127
業績.....	131
謝辞	

高耐熱性電着機能材料の開発

小林 亜由美

第1章 緒言

1.1 研究背景

工学における教育プログラムに関する検討委員会の文書 (1998 年) で工学は次のように定義されている。「工学とは数学と自然科学を基礎とし、ときには人文社会科学の知見を用いて、公共の安全、健康、福祉のために有用な事物や快適な環境を構築することを目的とする学問である」[1]。すなわち理学が自然の原理の理解を追求する学問であるのに対し、工学はその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るという点に特徴がある。ものづくりという観点からは古代ギリシャの神殿建築やエジプトのピラミッドの建設などのような壮大な技術が紀元前から行われていたが、近代の学問体系にもとづいた工学は蒸気機関の発明に伴う産業革命の頃に黎明を迎えたと考えられる。

工学の具体的な目標は、その時代毎の環境や社会の成熟度の違いによって常に変遷してきている。国際連合人口基金 (UNFPA) の世界人口の推移グラフによると、1900 年代初頭までは世界の人口はほぼ一定だがそこから急激な人口増加に転換している[2]。これは 1906 年ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成が工業的に行われることとなり、大量の肥料が生産されることにより食糧の生産が増加したことが原因である。1900 年以前の世界の人口は常に食糧生産によって律せられ、人間の基本的な生存権を確立することが工学の大きな目的の一つであったと言える。

基本的生存権を獲得すると工学は生活の質の向上を目指すことになり、産業革命期に各種機械が発達し、大量生産による産業構造の改革や工業製品の供給による人々の生活の質の向上を実現した。自動車や航空機の発明により広範囲での移動・輸送を実現し、産業のみならず観光・文化の発達にも貢献している。電気工学の発達は照明や電動機を、さらに 19 世紀後半には真空管やトランジスタの発明による電信・電話などの情報伝達をもたらし、テレビの発明によって娯楽やコミュニケーションなどの新たな文化の創出に至った。化学の分野では原子論が確立され物質の学術的な理解が進んだのは 1800 年代後半であり、他の工学分野の発展を実現する材料を開発するとともに、石油や原子力などのエネルギー供給やプラスチックなどの材料供給は産業の中でも大きな役割を果たしてきた。

第二次世界大戦後の重化学工業の発展は日本の産業を支え、かつ戦後の人々の暮らしを劇的に改善し高度経済成長を遂げてきた。当時の工学はエネルギーと物質を大量に生産することによって産業を活性化し物質的な充足感を得ることを目的としていたが、それが達成されると精神的な充足感を求めテレビなどの情報デバイスの開発、コンピュータや IT、メディア、AI などの急速な進歩へとつながり、我々の生活は量的にも質的に

もどンドン快適なものとなった。

しかし、20 世紀の科学技術の進歩は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。1956年にはメチル水銀による水俣病、1965年には第二水俣病などの公害が発生し、1960年代の四日市ぜんそく、昭和初期のイタイイタイ病とともに四大公害病として広く知られている。光化学スモッグや粉塵公害、PM2.5などの環境汚染や廃棄物の飽和、マイクロプラスチックなどの環境問題は現在においても深刻な社会問題となっている。

工学は人々の生活の質の向上をもたらすという本来の目的に向かって邁進し急速な社会発展を実現してきたが、それによって環境が破壊されたことは本質的には生活の質の向上ではないということが近年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）な社会が提唱された。すなわち「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ことが重要であり、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切に求められている。

サステイナブル・ディベロップメントという概念は1972年ローマ・クラブの報告書「成長の限界」の中で初めて提唱された[3,4]。1987年には国連「環境と開発に関する世界委員会」（ブルントラント委員会）の報告書「Our Common Future」においてサステイナブル・ディベロップメントが提唱され、国際社会における認識が確立された[5]。その後1992年のリオ・デ・ジャネイロにおける環境と開発に関する国連会議、2002年ヨハネスブルグにおける持続可能な開発に関する世界首脳会議、2012年のリオ・デ・ジャネイロにおける国連持続可能な開発会議においてもサステイナブル・ディベロップメントの概念が採択され、世界はサステイナブル社会の構築を模索し始めることとなった。2001年に策定されたミレニアム開発目標（MDGs）の後継として2015年9月には国連サミットで「持続可能な開発のための2030アジェンダ」において2016年から2030年までの国際目標として持続可能な開発目標（SDGs）が採択された。これは持続可能な世界を実現するための17のゴール・169のターゲットから構成され、地球上の誰一人として取り残さないコンセプトのもと発展途上国のみならず先進国自身が取り組む普遍的な取り組みが始まっている[6]。

気候変動を含む環境問題への対応は国際的な枠組みで対応が進められ、1997年の第3回気候変動枠組条約締約国会議（地球温暖化防止京都会議、COP3）では温室効果ガス6種の合計排出量を1990年に比べて少なくとも5%削減することを目的と定め、各締約国の二酸化炭素とそれに換算した他5種以下の排出割当量を定めた。その後カナダ・モントリオールでのCOP11/MOP1（2005年）、インドネシア・バリ島でのCOP13/MOP3（2007年）では京都議定書のように特定の国に削減義務を課すのではなくすべての国に行動を求める新しい枠組みを作ること、そのために「長期的協力行動に関する特別作業部会」（AWG-LCA）を立ち上げること、2009年までに結論を出すことが採択され気候変

動に対する世界的な対応が協議された。2010 年末にはメキシコ・カンクンで開かれた COP16/MOP6 で「カンクン合意」が、2015 年には京都議定書以来 18 年ぶりとなる気候変動に関する国際的枠組み（第 21 回気候変動枠組条約締約国会議 COP21）が作られ、アメリカ合衆国の脱退があったものの批准 111 カ国で炭酸ガス排出削減の枠組みが合意された。平均気温の上昇を産業革命前に比べて 2 度未満に抑えるという長期目標を持つ「パリ協定」がいよいよ 2020 年から本格的に実施されることを控え、国連の温暖化防止会議（COP25）が 2019 年 12 月にマドリードにおいて開催されたが、一部の国はより積極的な温暖化対策に難色を示し各国の足並みがそろわないまま閉幕した。温室効果ガス排出に対する問題意識は世界で共有されているものの、現実問題としてはその実現にはまだ大きな障壁があると言わざるを得ない。

一方、これらの条約における二酸化炭素排出量のトレードは政策的なものであり本質的に温室効果ガスを削減する技術ではない。サステイナブル工学の観点からは温室効果ガス排出を削減する様々な革新的技術が求められている。

1.2 サステイナブル電気デバイス実現の鍵となる絶縁材料

そのような背景のもと、社会インフラにおいては脱石油化にとまなう石油エネルギーから電気エネルギーへのパラダイムシフトが進められている。例えば太陽光発電などの再生可能エネルギー技術の開発やバイオマス、生分解性樹脂の開発が行われ、また自動車産業においてはガソリン車から電気自動車への転換が急速に進められている。総務省統計局の資料では平成 28 年のハイブリッド車・電気自動車の所有割合は 7.7%であり [7]、今後も非ガソリン車へのシフトが進んでゆくものと予想される (Figure 1-1)。

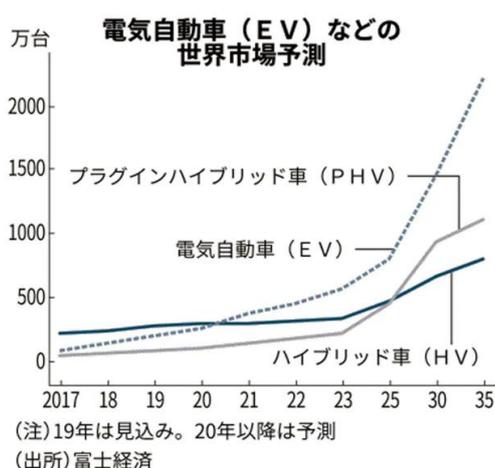


Figure 1-1. Forecast of the market for electric vehicles [8].

現在、一部のハイブリッド自動車では昇圧回路が搭載され最大電圧が 650 V 以上という高電圧で駆動しているが、次世代に向けより高出力・高効率化を図るためには電流、電圧のいずれかを高くしなければならない。しかし、電流値を高くすると発熱により焼けてしまうという問題があるため大電流化には限界がある。そこで、駆動電圧をさらに高くする技術の開発が求められており、今後も益々高電圧駆動デバイスが開発されてゆくと考えられる。

ところがそのような電気デバイスの開発において問題となっているのが絶縁材料である。ハイブリッド自動車においては高精度制御の観点からインバータ制御モータが使われているが、これはインバータ回路においてオンとオフの高速スイッチングを行い、一定電圧の入力をそのパルス幅を変化させることにより疑似的に正弦波の交流電圧を出力しモータを駆動するものである（パルス幅変調[PWM]制御、Figure 1-2）。しかし PWM 制御によるステップ電圧印加のように急激な電圧変化が起こる場合、誘導電流により過大な電圧が発生する。これをサージ電圧と呼ぶ。Figure 1-3 に高電界空間にサージ電圧が印加された場合の波形と部分放電信号の一例を示す。これまで説明したように、インバータ回路では高速スイッチングにより波形を制御するため基本的にサージ電圧が発生することは回避できない。このサージ電圧はケーブルを介しモータ内部にまで伝わるため、インバータの直流電圧の高電圧化に伴いサージのピーク電圧も増大し、瞬間的にモータ端子電圧が 1000 V 程度印加される可能性がある。また損失低減のため、動

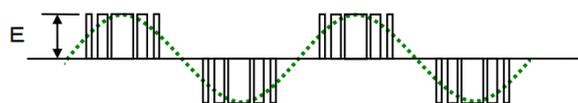


Figure 1-2. Pulse Width Modulation (PWM).

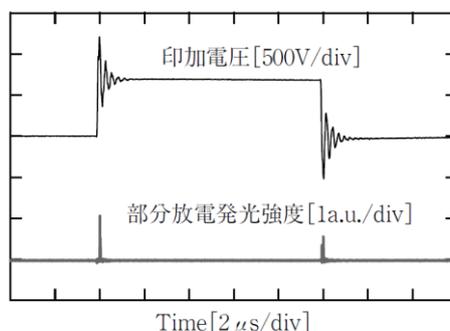


Figure 1-3. Surge voltage and partial discharge signal [9].

作周波数が短くなりサージ発生頻度は高まる傾向であり、その影響は非常に大きい。現在の電気モータで使用されているコイルは銅線に絶縁材としてポリアミドイミドを被覆したエナメル線を密に巻き付けて作成した電磁石で駆動されているが、これらの要因により現状の材料では電気絶縁において次世代規格に耐え得ることができない。

Figure 1-4 に電気自動車用モータの断面を示す[10]。中央の窪みを回転軸が貫いており、金色の部分が多層のモータコイルである。一般的なモータコイルは鉄芯の周りにエナメル線を巻き付けて作成しているため、その断面を見ると円形の銅線の断面が並んでいる状態であり占積率 (=空隙の充填率) が低いためにデバイスの体積当たりのエネルギー効率を上げることができない。それを補うために平角線を用いることにより占積率を向上させることが報告されているが、65%程度が限界となっている (Figure 1-5)。

近年アスターコイルと呼ばれる異形のモータコイルが開発された (Figure 1-6)。これは矩形 (あるいは台形) の銅板をらせん状に冷間接合したもので、占積率をほぼ 100% とすることで出力効率を飛躍的に向上させることができる。また従来のモータコイルでは断面が円形の各エナメル線から同心円状に電気力線が伸び、すべての電気力線の重畳が鉄心に伝えられることとなるが、複雑なエナメル線の巻き方に伴い合計の電気力線も複雑な形状となり、電気エネルギーの回転運動への変換効率が低くなるとともにモータの作動安定性も低下していた。それに対し新規モータでは各平板に対し垂直方向に電気力線が伸張しており、全体として極めて均一な電場が形成され高エネルギー効率かつ安定な駆動特性をもつことが証明された。この技術はモータの高性能化のための革新的技術として今後は現在のコイルに替わると考えられ、精力的に開発が進められている。



Figure 1-4. Cross section of a motor for electric vehicles.

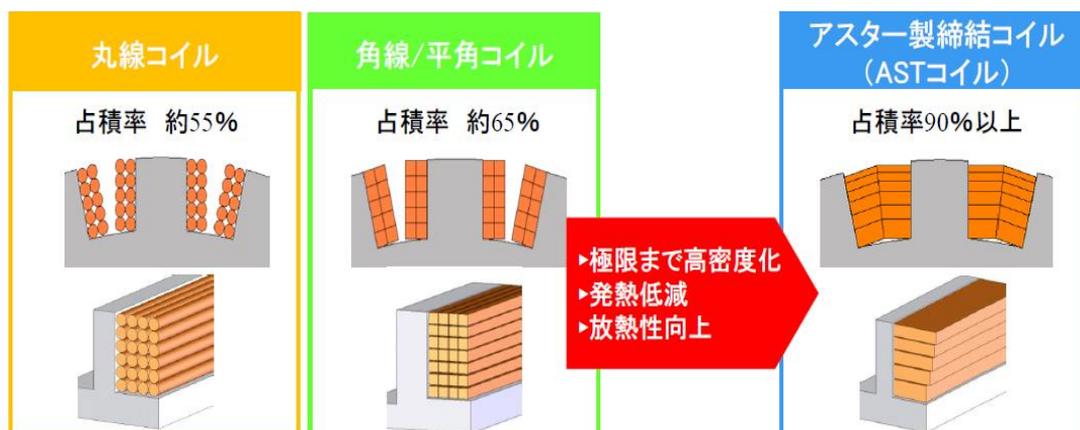


Figure 1-5. Comparison of the cross sections of various motor coils; conventional enamel coil (left), conventional flat wire (center), and an Aster coil (right) (cited from NEDO).



Figure 1-6. Picture of an Aster coil.

ところが、従来のエナメル線は銅線をポリアミドイミドなどのワニスで被覆した構造であるため、銅線をワニスに浸漬するだけで均一な被膜を形成することができたが、新規コイルは矩形であるために浸漬するだけでは表面張力によってエッジ部分が被覆できず、絶縁破壊が生じるという問題が生じる。この技術を実現するためには現状の材料では解決することができず、絶縁材料にも技術革新が求められている。

このような複雑な形状を持つ基質に欠陥なく塗膜を形成する技術として電着塗装が知られている。電着塗装とは帯電した塗料を電気泳動させ塗膜を形成する技術で、塗装部分では電流は絶縁されるが、未塗装部分では電流が流れるため継続して電気泳動による塗膜形成がおこり、結果として欠陥のない絶縁塗装が可能になる技術である (Figure 1-7)。電着塗装は工業的には自動車のドアなどの塗装にすでに応用されており、ポリアクリル酸塩やアミン変性エポキシなどが用いられている。

モータコイルの絶縁には耐熱性、耐放電摩耗性、耐サージ性が要求されるため従来の電着塗装では絶縁塗膜とすることはできない。有機高分子で 450 °C 以上の使用に実用的に耐えられる樹脂は現在のところ唯一ポリイミドしかなく、ポリイミドに「電着機能」を付与し、かつ無機フィラーとハイブリッド塗膜とすることができればアスターコイルの実現を促進し、電気エネルギーへのパラダイムシフト時代に即したサステイナブル社会構築に貢献する革新的な絶縁材料ができると期待される。

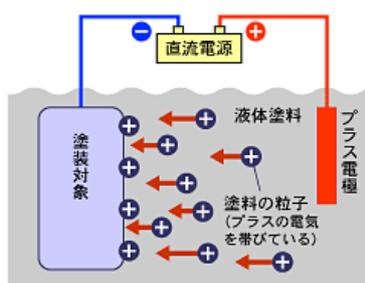


Figure 1-7. Scheme of electrodeposition coatings.

1.3 ポリイミドの構造と物性

このような材料開発が社会的に重要な課題であるにも関わらず、現在までに電着機能をもつポリイミドの研究に関する学術論文は全く報告されていない。ポリイミド自体は 50 年以上前に発明された樹脂であるが、新時代の技術に対応するポリイミドの機能化・分子設計に関する新たな基礎科学の開拓はサステイナブル工学において重要な課題である。

1.3.1 ポリイミドの開発の歴史

ポリイミドの開発の歴史を振り返ると、1960 年に Du Pont 社によって初めてポリイミドが開発された (Figure 1-8) [11]。カローザスによるナイロン-6,6 の発明が 1930 年、シュタウディンガーの高分子説が 15 年間の論争を経て認められたのが 1936 年であり、その後の石油化学の発展とともに高分子の開発が始まり、チーグラール・ナッタ触媒によるポリプロピレンの重合が開発されたのが 1953 年であることから、ポリイミドの開発は高分子化学の黎明期に実現していたことがわかる。

当時は、米ソの宇宙開発競争の下で宇宙航空材料として軽量・柔軟かつ高耐熱・高強度高弾性材料としての応用が展開された (第一世代)。1970 年代になるとエレクトロニクス発展にともない層間絶縁膜、実装基板などの電子材料として広く応用され (第二世代)、1980 年代には低熱膨張ポリイミド、感光性ポリイミドなどポリイミドへの機能付加が展開された (第三世代)。1990 年代になると、光通信やフォトンクス材料として

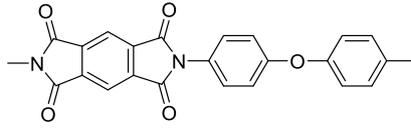


Figure 1-8. Chemical structure of Kapton invented by Du Pont.

透明ポリイミドの開発、非線形光学材料、液晶配向膜など、従来の構造材料としての応用とは異なる高機能性材料としての応用研究が活発に進められた（第四世代）。同時にポリイミドの電荷移動やモルフォロジーなどの基礎物性の解明が進み、2000年代にはいると光制御のためのフォトオプティカル材料や燃料電池用電解質膜、光導電材料、コンポジット材料のマトリックス、プリンタブルエレクトロニクス基板などのサステイナブルデバイス用先端材料としての研究開発が展開され、現在においても実用的に高耐熱を有する唯一の材料として様々な先端デバイスの開発や機能材料としての応用が活発に進められている。

1.3.2 耐熱性樹脂の構造と物性

高分子の耐熱性は物理的耐熱性と化学的耐熱性の2つの要因がある。物理的耐熱性は融点やガラス転移などにともない材料が軟化し、材料として形状や特性を保持できなくなる指標であり可逆的な現象である。一方、化学的耐熱性は化学結合の切断や酸化劣化によるもので不可逆的な変化である。

物理的耐熱性の一つである融点 T_m は高分子の固体状態の自由エネルギー G_s と熔融状態の自由エネルギー G_L が釣り合った状態であるので

$$\Delta G_m = G_L - G_s = 0$$

によって決まる値である。ここで ΔG_m は熔融状態と固体状態の自由エネルギー差である。熔融状態と固体状態のエンタルピー差、エントロピー差をそれぞれ ΔH_m 、 ΔS_m とおくと

$$\Delta G_m = G_L - G_s = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

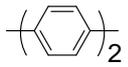
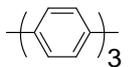
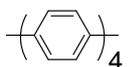
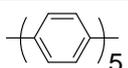
であるので、高分子の融点は

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

で決まる。Table 1-1 にオリゴフェニレンの融点および熱力学パラメータを示す。 ΔH_m は

フェニレン環の π - π 相互作用に基づく値であるので重合度に比例して増加する。

Table 1-1. Thermodynamic parameter of oligo *p*-phenylenes.

構造	分子量	T_m [K]	ΔH_m [kcal/mol]	ΔS_m [cal/mol K]	$\Delta H_m/n$	$\Delta S_m/n$
	78	278	2.2	7.9	2.2	7.9
	154	343	3.9	11	2.0	5.6
	230	486	7.3	15	2.4	5.0
	306	593	9.2	15	2.3	3.9
	382	661	7.2	11	1.4	2.2

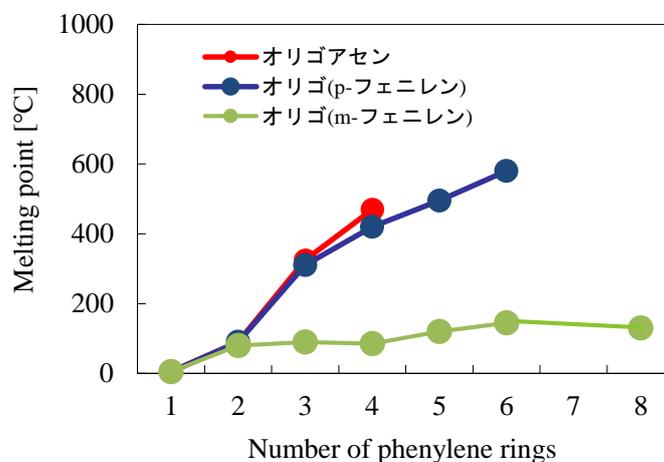


Figure 1-9. Relationship between melting temperature and the number of phenylene rings.

一方、 ΔS_m は高分子鎖が溶融することによるコンフォメーション変化による自由度の開放を表している。オリゴフェニレンでは溶融状態であっても結合軸の周りにコンフォメーション変化は起こらないので環の数によらず一定の値となる。それぞれ環数で割るとフェニレン環1つあたりのパラメータ $\Delta H_m/n$ 、 $\Delta S_m/n$ となり、前者は n によらず一定の値であるが後者は n の増加にともない急激に減少する。高分子は通常 n が十分大きい

のでポリフェニレンのような剛直分子ではエントロピー効果によって融点が大きくなると説明される。また、ガラス転移温度は熱力学的な相転移ではなく分子運動の凍結による非平衡状態であるが、通常は融点の 2/3 程度であるので剛直鎖では重合度増大にとともにガラス転移温度も上昇する。Figure1-9 はオリゴフェニレンの環数と融点の相関を示している。*p*-フェニレンあるいはポリアセンでは上述の理論に従って重合度の増加に比例して融点が増加することがわかる。一方、*m*-フェニレンは非直線性の結合であるため溶融とともに屈曲状態の様々なコンフォメーションをとりうるようになるのを反映し ΔS_m は大きな値となり、融点には限界があることが示されている。

一方、化学的耐熱性は分子の結合エネルギーに支配される。化学反応速度は Arrhenius の式

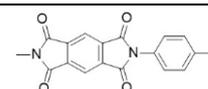
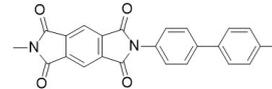
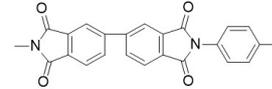
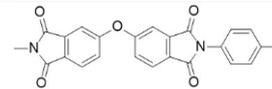
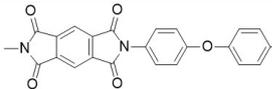
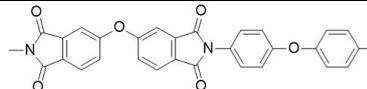
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

に支配される。ここで A : 頻度因子、 E_a : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度である。一般に同一の反応において反応温度が 10 °C 上昇すると反応速度は 2~3 倍になり、結合エネルギーが大きければ結合の切断あるいは水素引き抜き反応に要する温度が増加する。Table 1-2 に種々の化学結合の結合エネルギーを示す。脂肪族の炭素-炭素結合あるいは炭素-水素結合に比べ、芳香族のそれは 20~30 kcal/mol ほど結合エネルギーが大きいため化学的耐熱性が高くなる。このような機構により芳香環を主鎖に含みかつ複数の結合で主鎖を構成するラダーポリマーは物理的、化学的に高い耐熱性をもつ。Table 1-3 に種々のポリイミドの 10%重量減少温度 (T_{10})、ガラス転移温度 (T_g)、および融点 (T_m) を示す。脂肪族炭素を含まないポリイミドでは T_{10} はほぼ一定の値であり化学的耐熱性は構造に依存しない。一方、物理的耐熱性の指標である T_g は主鎖にエーテルなどの屈曲性基を含むと低下し、パラ結合の芳香族基などの剛直鎖を含むと向上することがわかる。ピロメリット酸無水物とパラフェニレンジアミンからなる完全強直ポリイミドは溶融による分子鎖のコンフォメーション緩和が起こらないため融点およびガラス転移点が極めて高く、溶融前に分子鎖切断が起こるため T_m や T_g の実測はできないが、分子構造から物性値を計算するとそれぞれ 1300 K、975 K となり、他の屈曲鎖をもつポリイミドよりも高い値であることがわかる。しかし、完全強直鎖では分子鎖どうしの絡み合いがないためにしなやかなフィルムを形成することができず、実用的なフィルムを形成することができない。ポリイミドを実用的に用いられる材料とするためには適度な屈曲性と剛直性のバランスをとる分子設計が必要である。

Table 1-2. Bond energy of various chemical bondings [12].

結合	結合エネルギー	結合	結合エネルギー
	kcal / mol		kcal / mol
O-H	111	C≡N	213
N=N	100	C≡C	194
C-O	84	C=N	147
Ph-OCH ₃	101	C=C	147
C-N	70	C-C	
C-F		Ph-Ph	118
CH ₃ CH ₂ -F	105	Ph-CH ₂ CH ₃	98
C-Cl	79	CH ₃ -CH ₃	88
Si-O	88	C-H	
Si-H	70	PH-H	112
C-Si	69	CH ₃ CH ₂ -H	96
Si-Si	42	PhCH ₂ -H	85

Table 1-3. Thermostability of various structure of polyimides; 10% weight loss temperature, T_{10} , glass transition temperature, T_g , and melting point, T_m data in parenthesis are the calculated ones.

Polymer Structure	T_{10} [K]	T_g [K]	T_m [K]
	800	(975)	(1300)
	790	(850)	1100 (1130)
	790	750	970
	800	685	900 (915)
	790	650 (690)	870 (865)
	770	543 (550)	700 (725)

高分子は耐熱温度 100 °C以下の汎用ポリマー、150 °Cのエンプラ、200 °Cのスーパーエンプラに分類される。Figure 1-10 に各種エンプラの開発年と耐熱性を示す。汎用ポリマーとしてポリエチレン (T_g : -125 °C)、ポリスチレン (T_g : 100 °C)、ポリカーボネート (T_g : 150 °C)および他のエンプラと比較してもカプトンはガラス転移点 420 °Cという他に比べ卓越した耐熱性をもち、現在においても超高耐熱性を示す唯一の高分子である。

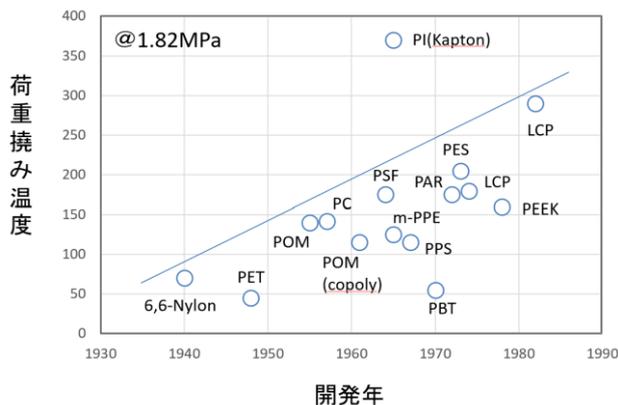


Figure 1-10. Load strain temperature of various thermostable polymers.

1.3.3 ポリイミドの電荷移動

ポリイミドのこの卓越した物性はポリイミドの電荷移動に由来する。ポリイミドを構成する酸無水物は電子受容体、ジアミンは電子供与体であるため、両者の間で分子内および分子間電荷移動が生じる。一般的なポリマーのほとんどは、たとえ芳香族を含むものであっても無色透明であるのに対し、ポリイミドは黄色から茶褐色に着色しているのはこの電荷移動錯体のためである。Dien-Hart らはポリイミドを光励起すると蛍光を発することに着目し、これが電荷移動蛍光であることを報告している[13]。三田らはその電荷移動蛍光がポリイミド鎖の分子間相互作用に依存することからポリイミドの凝集状態やイミド化率などの物性と電荷移動蛍光との相関を解明している[14,15]。また山下らはポリイミドの光物理過程を詳細に解明し光架橋反応[16]、光導電性[17-19]、透明性[20]などの光機能と電荷移動構造との相関を基礎的に解明し、その知見に基づいてフォトオプティカル材料[21]、光導電性、透明ポリイミド、電解質膜などの様々な新たな光機能材料の開発を展開している。

1.3.4 ポリイミドの反応条件

高耐熱性、高強度高弾性率を有するポリイミドは不溶不融であるため一般には溶媒可溶のポリアミド酸の段階で成膜したのちイミド化するという 2 段階の反応によって合成される。Figure 1-11 にポリイミドの合成スキームを示す。1 段階目のポリアミド酸の

合成は発熱反応であるため一般に氷冷下試薬を徐々に加えながら反応を行い高粘度のポリアミド酸ワニスを得る。次いでワニスをフィルム状または基質に塗布した後イミド化を行う。イミド化を行うには成型したポリアミド酸を乾燥後 350 °C から 400 °C まで加熱しイミド化を行う熱イミド化法と、無水酢酸-ピリジン混合物あるいはカルボジイミドを加え化学的に脱水閉環させる化学イミド化法がある。

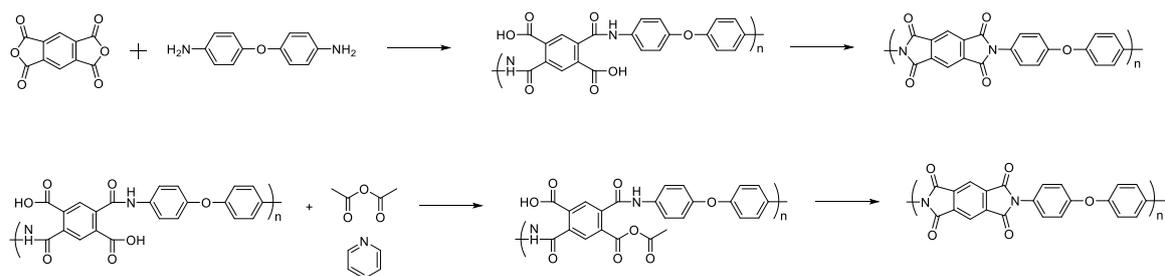


Figure 1-11. Chemical reaction of preparation of polyimide by thermal imidation (upper), and chemical imidation (lower).

熱イミド化は通常 100 °C、150 °C、175 °C、250 °C、350 °C で各 30 分ずつ加熱するなどの多段階で焼成を行う。これは、低分子アミド酸は 120 °C 付近からイミド化反応が起こるが、ポリアミド酸のガラス転移温度 T_g は 175 °C であるためその温度以下では分子運動が凍結されてイミド化が起こらず、175 °C になると一気にイミド化が進行するためである。また、ポリイミドの T_g は構造に依存するが 250 °C から 400 °C 以上の高温であり、ポリアミド酸のイミド化が進行するにともないポリアミド酸-ポリイミド共重合体となりポリマーの T_g が上昇し反応が停止してしまう。ポリイミドの高分子鎖は剛直で配向しているため優れた耐熱性や力学物性を発揮しているが、ポリアミド酸は屈曲鎖であるために一気に部分イミド化すると分子運動が凍結され屈曲構造が残ったままポリイミドとなり、最終的に得られたポリイミドの物性が低下するなどの問題があるためこのような段階的加熱を行う。

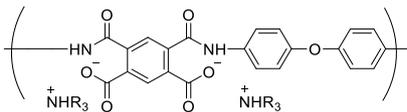
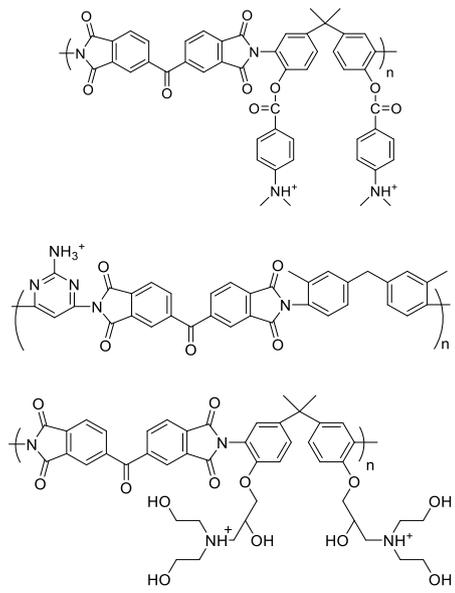
工業的にはポリアミド酸ワニスを基板に塗布後乾燥してロール状のポリアミド酸フィルムを作成し、ついでこれを剥離し焼成炉に送り温度制御しながらイミド化しポリイミドフィルムを製造している。ところが焼成炉の中でフィルムがガラス転移温度に達するとイミド化が進行する前にフィルムが軟化し力学強度が急激に低下するために破断が起こってしまう。したがって、ロールツーロールでポリイミドフィルムを生産するには精密な反応制御技術が必要であり、世界中で多くの企業がポリアミド酸ワニスを生産している中でポリイミドフィルムを製造できる企業は国内では 3 社しかない。

ポリイミドは材料として他のポリマーの追随を許さない優れた特性があり、また分子構造や電荷移動などの特徴に基づいた機能材料への応用という魅力をもつ材料であるが、その反面合成や取扱いの難しさがある。新たな機能をもつポリイミドを開発するには分子設計および反応設計に加え溶解性、分子配向、電子状態、官能基相互作用などの様々な物性を考慮して総合的な材料設計が必要であり、論理的な原理を導くことが学術的に重要な課題である。

1.4 電着機能をもつポリイミドの分子設計

以上のような背景のもと、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ている。ポリイミドに電着機能を付与するためには電気泳動させるためにアニオンあるいはカチオン性の電荷を付与することが必要である。次にそのポリマーをナノ微粒子化する必要がある。以下にそのための分子設計について述べる。

Table 1-4. Molecular design of polyimides for electrodeposition.

	アニオン電着	カチオン電着
利点	様々なポリイミド前駆体をそのまま用いることができる	材料の保存安定性が高い 電極の腐食が起こらない
欠点	電極の腐食 材料の安定性	材料の合成が複雑になる 耐熱性が低下する
分子設計		

ポリイミドは不溶不融であり、一般にはイミド基以外の官能基を持たないため機能化が困難である。そこでポリイミド前駆体であるポリアミド酸に着目すると、ポリアミド酸には多数のカルボキシ基があり、これをアミンと中和することによりポリアニオンとなり、負の電荷をもたせることが可能であると期待される。ポリアミド酸はNMP、DMAcなどの非プロトン性極性溶媒に可溶であるが、その他の溶媒には不溶であるため再沈殿法あるいは貧溶媒添加によって微粒子化ができる。この分子設計では既存のほとんどのポリイミド前駆体ワニスにアミンなどの塩基を添加するだけでイオン化ができるため、簡便に電着材料が合成できるという点でメリットがある。一方、アニオン電着では銅などのようにイオン化傾向の大きな金属を基質とする場合にはその基質の電気分解による溶解が起こるため、適応できる基質に制限があるというデメリットがある。またポリアミド酸自体も準安定な材料であり、加水分解を受けやすいという性質があるので保存安定性などの材料特性に問題があると予想される。

一方、ポリイミドに屈曲性基を導入すると可溶性ポリイミドとなる。そのモノマーを化学修飾することによりカチオン性基を導入するとカチオン型電着ポリイミドとなると期待される。カチオン電着では電極の溶解や材料の加水分解が起こらないというメリットがあるが、それに適した構造の材料をモノマーから設計・合成しなければならないという点と、複雑な構造を導入することによりポリマーの耐熱性等が低下するデメリットがある。Table 1-4 に電着ポリイミドの特性および想定される分子構造の例を示す。

そこで本論文では続く第2章においてアニオン型電着機能を有するポリアミド酸アミン塩の合成とその電着塗膜の物性について述べる。第3章ではポリアミド酸塩の安定性向上のために開発したポリアミド酸部分エステル化体の合成と物性評価について述べる。第4章ではポリアミド酸をグリシジルエステルとすることによりカチオン電着材料とできることを見出しその合成と電着機能評価について述べる。第5章ではジメチルアミノ安息香酸を側鎖にもつ可溶性ポリイミドを合成しそのカチオン型電着特性および物性について述べる。第6章では天然樹木由来の改質リグニンを用いた電着材料の合成と物性評価について述べる。第7章では改質リグニンの熱塩基発生剤を用いた塗膜形成条件と膜の評価について述べる。第8章では改質リグニン等を硬化させるための光塩基発生剤の反応機構解明と反応の高効率化のための設計について述べる。第9章では以上の研究を総括しサステイナブル工学の観点から次世代高性能電気デバイスの高性能化を実現する電着ポリイミドの分子設計・機能および将来展望を述べる。

1.5 文献

1. 工学における教育プログラムに関する検討委員会報告. 平成10年5月8日.
<http://www.eng.hokudai.ac.jp/jeep/08-10/pdf/pamph01.pdf> [Accessed 2019.09]
2. UNFPA. “世界人口の推移グラフ (日本語)”. 2015.

- <https://tokyo.unfpa.org/ja/publications/>世界人口の推移グラフ（日本語） [Accessed 2019.09]
3. 芝池成人編、『サステイナブル工学基礎 ―持続的に発展する社会の実現に向けて―』コロナ社 (2018).
 4. D. H. メドウズ、『成長の限界―ローマクラブ「人類の危機」レポート』ダイヤモンド社 (1972).
 5. World Commission on Environment and Development (1987). Our Common Future. Oxford: Oxford University Press. p. 27.
https://www.env.go.jp/council/21kankyo-k/y210-02/ref_04.pdf [Accessed 2019.10]
 6. 外務省. ”「持続可能な開発目標」(SDGs) について”
<https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/about/index.html> [Accessed 2019.10]
 7. 総務省データサイエンススクール
<https://www.stat.go.jp/dss/source/2016004.html> [Accessed 2019.10]
 8. “EV 世界市場、35 年に 16 倍に HV と 21 年に逆転と民間予測”. 日本経済新聞電子版. 2019-8-21.
<https://www.nikkei.com/article/DGXMZO48815480R20C19A8000000/> [Accessed 2019.10]
 9. 犬塚他：電学全大, No.2-054 (2006).
 10. 新エネルギー・産業技術開発機構、ニュースリリース (2016.10.20).
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100656.html [Accessed 2019.10]
 11. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161(1976).
 12. 倉田正也編『理想に挑む非金属』第 2 章、工業調査会 (1981).
 13. M. Hasegawa, M. Kochi, I. Mita, and R. Yokota, *Eur. Poly. J.*, **25**, 349 (1989).
 14. M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, and R. Yokota, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, **27**, 263-269 (1989).
 15. H. Higuchi, T. Yamashita, K. Horie, and I. Mita, *Chem. Mater.* **3**, 188-194 (1991).
 16. S.A. Lee, T. Yamashita, K. Horie, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **36**, 1433-1442 (1998).
 17. S.A. Lee, T. Yamashita, and K. Horie, *Polym. J.*, **29**, 752-758 (1997).
 18. S.A. Lee, T. Yamashita, K. Horie, and T. Kozawa, *J. Phys. Chem.*, **B 101**, 4520-4524 (1997).
 19. T. Yamashita, T. Miura, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **20**, 743-746 (2007).
 20. T. Yamashita, Proceedings of the TUS-NPU Bilateral Seminar 2008, 114 (2008).
 21. 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編、『新訂 最新ポリイミド ～基礎と応用～』, NTS (2010).

第2章 アニオン型電着機能を有するポリアミド酸アミン

塩の合成と物性評価

2.1 序

ポリイミドは機能化のための官能基を持たないが、電着を行うためにはイオン性を付加する必要があるため、官能基を導入したポリイミドを合成するなどの工夫が必要となる。一方、ポリイミド前駆体のポリアミド酸は多数のカルボキシ基をもつためこれを塩構造とすることによってイオン化できる。本章では、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸に着目し、ポリアミド酸塩形成によるイオン化、電着微粒子形成およびその電着機能について述べる。

ポリイミドは高耐熱・高強度・高弾性材料としての応用を目的として利用されているので、一般にはイミドフィルムまたはポリアミド酸ワニスとして供給される。ポリアミド酸ワニスは基質に塗布後加熱イミド化するのが一般的であり、ポリアミド酸ワニスに第三成分を添加する研究例は少ない。

柿本らはポリアミド酸に長鎖アルキルアミンを加えることによってLB膜の作製について報告している[1]。山下らはポリアミド酸に種々のアミンを加え塩構造とすることにより水溶性のポリイミド前駆体が得られることを報告している[2-4]。ポリアミド酸は1-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)などのごく限られた非プロトン性極性溶媒にしか溶解できないため合成条件あるいは製造コストの上で問題となっているが、水溶性前駆体が得られると製造コストが低下するばかりではなく種々の添加物との混合による機能化などの応用が可能であり画期的な発見であった。この技術を活用して、材料の光学物性の向上をはかることにより感光性ポリイミドの感度の向上[5]やカーボンナノチューブの単分子分散[6]に貢献している。その後、ポリアミド酸の種々のアミンとの塩について系統的に溶解性を調べ、長鎖アミンを用いるとポリアミド酸塩の極性が小さいため非水溶性となり、短鎖アミンでは水溶性アミド酸塩が得られることが見出された[7]。

本章ではポリイミド前駆体であるポリアミド酸をアミンで中和することにより塩構造とし、主鎖がアニオン構造をもつため負電荷をもつ微粒子としてアニオン電着材料としての合成条件と、電着塗膜の物性について述べる。

2.2 実験

2.2.1 試薬

ポリアミド酸は住友精化(株)より提供された BR ワニス [3,3',4,4'-ビフェニルテトラ

カルボン酸二無水物 (BPDA) /ピロメリット酸無水物 (PMDA) /4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 共重合体、18wt% NMP 溶液] を用いた。NMP、メタノール、エタノールおよびテトラヒドロフラン (THF) は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をモレキュラーシーブス 4A で乾燥して使用した。ピリジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、*N,N*-ジメチル-*n*-オクチルアミン、*N,N*-ジメチルヘキサデシルアミン、2-ブタノン (メチルエチルケトン、MEK)、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート (EGBEA)、ベンジルアルコールは東京化成工業(株)製の特級試薬をそのまま用いた。有機化粘土は(株)ホーゲンより提供されたエスベンシリーズを用いた。

2.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)分光は Bruker 社製 Ascend 400 (400MHz) を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン (TMS)、重溶媒として DMSO-*d*₆ を用いて測定した。赤外吸収 (IR) スペクトルは SHIMADZU IRAffinity-1S を用いて透過法により測定した。熱重量/示差熱 (TG-DTA) 測定は TG/DTA 同時測定装置 SHIMADZU DTG-60 を用いて昇降温速度 10 °C/min で行い、窒素雰囲気中または空气中 (流速 50 mL/min) にて測定した。ポリイミド微粒子の粒子径および微粒子液のゼータ電位は HORIBA nano Partica SZ-100 を使用し測定した。電着塗膜の膜厚測定には(株)ミットヨ製クーラントプルーフマイクロメータ 293-230-30 MDC-25MX を用いた。

2.2.3 ポリアミド酸微粒子形成および電着装置

シリンジポンプは YMC 社製 YSP-101 を用い、PTFE チューブを先端に接続した 25 mL 用ガスタイトシリンジに純水または有機溶媒を充填し定流速で送液した。PTFE チューブは内径 1.0 mm または 0.25 mm を使用した。電着装置の直流安定化電源は TEXIO PA250-0.42B を用い、電流値は三和電気計器(株)製デジタルマルチメータ PC710 を用いてモニターした。電着後の塗膜は山田電機(株)製卓上型マッフル炉 Y-2025-P に入れて加熱焼成を行った。

2.2.4 ポリアミド酸の微粒子化

なすフラスコ内に BR ワニスおよび NMP を入れて所定の濃度になるように完全に溶解させた。回転数を ~1350 rpm に設定したマグネチックスターラーを用いて攪拌状態を保ち、シリンジポンプを用いてガスタイトシリンジに充填した純水あるいは各種有機溶媒を流速 3–30 mL/h で送液して PTFE チューブの先端からなすフラスコ内に滴下し、再沈殿によるポリアミド酸微粒子形成を行った。

2.2.5 ポリイミド微粒子液の電着

作製した微粒子分散液に各種アミンを添加し攪拌後、アルミカップに移し入れた。アルミカップの淵を陰極として、銅板 (10 mm × 120 mm × 0.5 mm) を液中に装着し陽極として直流安定化電源装置を接続し定電圧を印加し電着を行った。

2.2.6 サイクリックボルタンメトリー

基準電極、作用電極、補助電極として全てステンレス平板 (10 mm × 60 mm × 0.5 mm) をアセトンで表面の油分を除去後、水洗・乾燥したものを互いに 2 mm 間隔に離して設置した。なお、溶液への浸漬面積は全て 10 mm × 10 mm とした。サイクリックボルタンメトリー (CV) は(株)東方技研社製 FG-02 ファンクションジェネレータおよび PS-14 ポテンショガルバナスタットを用い、電位走査速度 100 mVs^{-1} で測定した。THF および NMP はモレキュラーシーブス 4A で脱水したものを、試験溶液はポリアミド酸およびトリプロピルアミンを NMP に溶解させて調整した。

2.3 結果と考察

ポリマーの微粒子化法としては再沈殿法、貧溶媒添加法、溶媒留去法などが知られている。溶媒留去法は良溶媒をゆっくり蒸発させる必要があり量産には向かず、また再沈殿法は高分子の精製法として一般に行われている手法だが、ナノ微粒子を作るためには溶液を希釈する必要があり得られる微粒子液の濃度が低くなるという問題点がある。

一方、貧溶媒添加法は高濃度のポリマー溶液にごく低速で貧溶媒を加え、溶解度の限界に到達した時点でポリマーが微粒子として析出するという手法である。この方法は高濃度の微粒子分散液が得られるが、ポリマーの凝集が発生しやすく条件設定が困難であるという問題点がある。

しかし、現在までポリイミド微粒子を用いた電着に関する学術論文は存在せず、簡便に高濃度のポリイミド微粒子分散液を作製しポリイミドの電着を検討するために、貧溶媒添加法を採用しアニオン電着特性を詳細に検討することとした。

2.3.1 貧溶媒添加法による BR ワニスの微粒子化

実用的に電着に用いるためには安定な微粒子の高濃度溶液を作製する必要がある。そこでマグネチックスターラーを使用し、高速で攪拌した状態のポリアミド酸溶液中に貧溶媒をゆっくり加えることによって凝集を抑制しつつ高濃度の微粒子を作製する検討を行った。

添加する貧溶媒の最適化のために種々の貧溶媒を添加した場合のポリアミド酸微粒子作製結果を Table 2-1 にまとめて示す。

Table 2-1. Particle preparation conditions by poor solvent addition.

Run	PAA		NMP (g)	Conc.PAA (wt%)	Poor solvent	(mL)	Addition rate (mL/h)	Particles
	(g)	(mmol)						
1	3.6	7.9	33.4	10	Water	15	3	Partial aggregation
2	1.8	3.9	16.2	10	Benzyl alcohol/water	0.8/9	3	Partial aggregation
3	1.8	3.9	16.2	10	THF	60	3	nano particles
4	0.4	0.8	17.6	2	THF	60	30	nano particles
5	1.8	3.9	16.2	10	MEK	51	3→15	Partial aggregation
6	0.4	0.8	17.6	2	Diethylene glycol butyl methyl ether	30	30	Partial aggregation
7	0.7	1.6	33.3	2	Ethylene glycol monobutyl ether acetate	39	6	Partial aggregation



Figure 2-1. Photos of suspension of PAA particles obtained by the addition of H₂O (left, run1 in Table 2-1) and THF (right, run3 in Table 2-1).

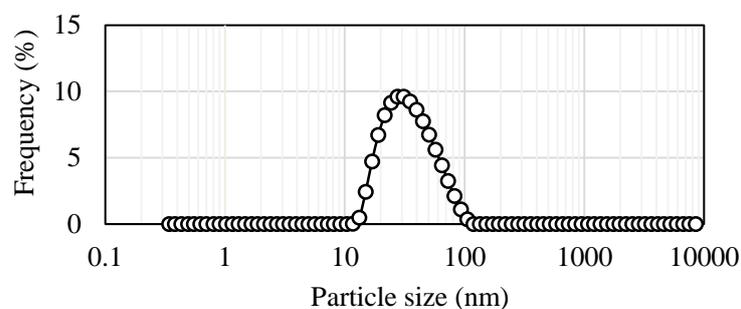


Figure 2-2. Particle size distribution of PAA particles obtained by addition of THF (run3 in Table 2-1).

最終的な目的が電着を行うことであり、効率的に電気分解反応が起こる水を電着液として用いるためにまずポリアミド酸の NMP 溶液に貧溶媒として水を添加した。しかし添加開始後すぐに凝集が起こり一部が沈殿した (run1)。そこで初めにベンジルアルコールを添加して予め溶解度を下げた状態で水を添加したが、やはり凝集が起こった (run2)。

これらは水の極性が大きいためにポリアミド酸との相互作用が強く凝集したものと考えたため、次に比誘電率の低い非水系溶媒を貧溶媒として用い微粒子化することを検討した。

まず THF を貧溶媒として用いたところ、凝集することなく微粒子化することができた (run3 – run4)。また THF 以外の非水溶媒として MEK、ジエチレングリコールブチルメチルエーテルおよび EGBEA を検討した。ジエチレングリコールブチルメチルエーテルおよび EGBEA は高沸点であり、電着時および長期保存時における揮発による濃度変化を抑制すると考えられる。しかし今回の条件下では凝集が発生し (run5 – run7)、THF が最も再現性よく微粒子化することが可能であった。また THF の場合には貧溶媒の添加速度を大きくしても安定に微粒子化ができ、電着液の作製が短時間でできた (run4)。Figure 2-1 に水および THF を貧溶媒として添加した場合の微粒子液の外観を、Figure 2-2 に THF を貧溶媒とした場合の微粒子径測定結果を示す。微粒子径は 30 nm を中央値として均一なサイズの微粒子が得られたことが分かった。

次に THF を貧溶媒として作製した微粒子液に種々のアミンを加えイオン化を行った (Figure 2-3)。その結果をまとめて Table 2-2 に示す。

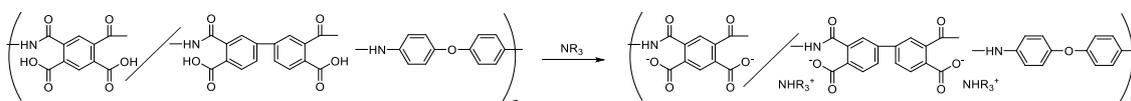


Figure 2-3. Chemical equation of PAA ammonium salt formation by the reaction of amines and PAA.

まずピリジンを加えたところ、イオン化による凝集は起こらなかった (run1)。次に種々の炭素鎖長の異なるアルキルアミンによるイオン化を検討した。脂肪族アミンではポリアミド酸と塩を形成した際に、アルキル鎖長に依存してイオン性が変化するため溶解性が変化することが知られている。N,N-ジメチル-*n*-オクチルアミン、N,N-ジメチルヘキサデシルアミンなどの長鎖アルキルアミンを加えたところ凝集沈殿が発生した (run5 – run6)。これは長鎖アルキルアミンではアミド酸塩となったのちにアルキル基によってイオン対が遮蔽され、微粒子のゼータ電位が等電点に近づいて不安定化するためと考えられる。一方、短鎖アルキルアミンでは凝集が抑制され、より安定にイオン化できた (run2 – run4)。水を貧溶媒とする場合には短鎖アルキルアミンを用いるとポリアミド酸塩のイオン性が高いため水に溶解してしまうので微粒子が不安定になるという問題があるが、それに対して非水溶媒系では短鎖アルキルアミンを用いた方が安定に帯電微粒子を作製できることが分かった。

ポリアミド酸の NMP 溶液に THF を滴下しトリプロピルアミンを用いて作製した微粒子分散液を Figure 2-4 に、その粒子径分布を Figure 2-5 に示す。THF を加え合成した微粒子分散液の粒子径は 10 – 100 nm であったのに対し、アミンを添加すると平均粒子径は 500 nm となり粒子径が増大したことがわかった。これはアミンの添加による電氣的相互作用の変化により分子の凝集が促進されたことが一因と考えられる。

Table 2-2. Effect of counter amines on the particle properties.

Run	PAA		NMP (g)	Conc.PAA (wt%)	THF (mL)	Amine	(mmol)	Particles
	(g)	(mmol)						
1	1.8	3.9	16.2	10.0	60	Pyridine	18.2	nano particles
2	0.4	0.8	17.6	2.0	60	Triethylamine	1.4	nano particles
3	0.4	0.8	17.6	2.0	60	Tripropylamine	1.5	nano particles
4	0.4	0.8	17.6	2.0	60	Tributylamine	1.6	nano particles
5	0.7	1.6	16.3	4.2	60	<i>N,N</i> -dimethyl- <i>n</i> -octylamine	3.2	Aggregation
6	0.7	1.6	16.3	4.2	60	<i>N,N</i> -dimethyl hexadecylamine	3.2	Aggregation



Figure 2-4. Photo of suspension of PAA particles obtained by the addition of THF and tripropylamine (run3 in Table 2-2).

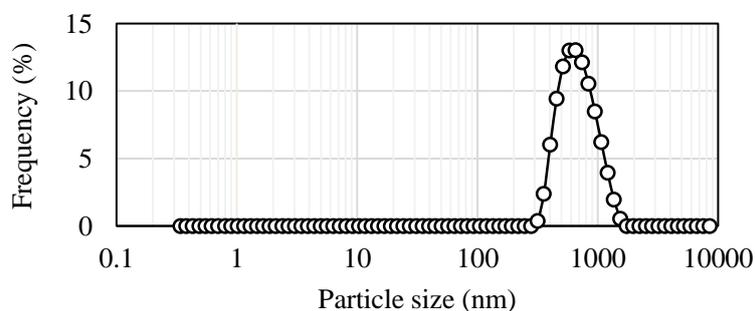


Figure 2-5. Particle size distribution of PAA particles obtained by addition of THF (run3 in Table 2-2).

2.3.2 貧溶媒添加法によって得たポリアミド酸微粒子の電着

次に、貧溶媒添加法によって調整したポリアミド酸微粒子にアミンを加えポリアミド酸塩としイオン性微粒子とした後にステンレス容器に入れ、直流定電圧電源を接続して電着を行った。基質として銅をアノードとして用い、ステンレス容器をカソードとした反応装置を使用した (Figure 2-6)。

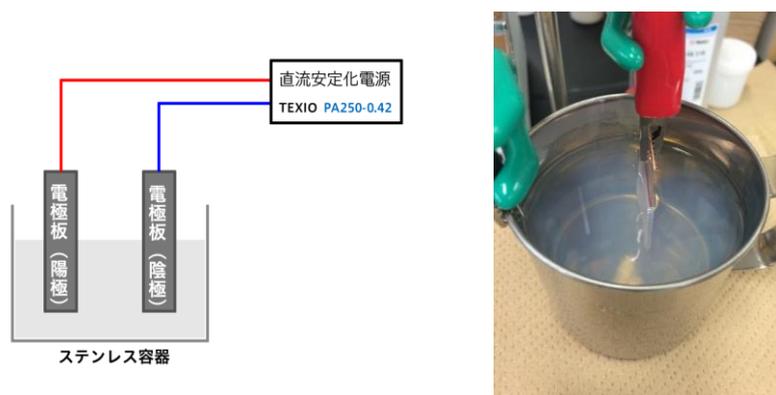


Figure 2-6. Experimental setup of electrodeposition of PAA amine salt suspension.

これまでの検討結果から得られた種々の貧溶媒添加によるポリアミド酸塩を用いてその電着能の検討を行った。水、THF、MEK、ジエチレングリコールブチルメチルエーテルおよび EGBEA の各種溶媒を貧溶媒として用いた電着液を作製した。電着液作製条件を Table 2-3 に示す。ただし一部凝集した液では上澄みを用いて同様に電着性能を評価した。まず、水分散液を用いて電着を行ったところ良好に塗膜が形成された (run1)。次に THF 分散液を用いた電着では十分に良好な塗膜が得られ (run2 – run5)、メチルエチルケトンでもほぼ同様な塗膜を得られた (run6)。Run3 ではポリアミド酸のカルボキシ基に対しアミン添加量を変化させたところ、0.2 当量では十分に塗膜が形成されず 0.5 当量で良好な電着塗膜が形成された。0.2 当量ではアミンによる中和度が不足していたと考えられる。Run2 および run6 で作製した電着液を用い 250 V の電圧を 15 分間印加した場合の電着塗膜の膜厚はともに $\sim 5 \mu\text{m}$ であった。一方、ジエチレングリコールブチルメチルエーテルは高粘性のために効率よく電着ができなかった (run7)。EGBEA は THF に比べポリアミド酸の溶解度が小さいために微粒子が安定せず THF に比べ再現性が劣ったが、形成された塗膜は十分なエッジカバー性を有する良好な膜となった (run8)。各種貧溶媒を用いた場合の電着塗膜を Figure 2-7 に、THF を貧溶媒として用いた微粒子分散液を用いた電着時の電流値の変化を Figure 2-8 に示す。貧溶媒として非水溶媒を用いており、系中に水が存在しないため電流値は比較的小さくなった。250 V の電圧を印加した時の初期電流値は 0.6 mA/cm^2 であり 15 分後にはほぼ一定になった。

Table 2-3. Electrodeposition of PAA nano particles.

Run	PAA		NMP (g)	Conc.PAA (wt%)	Poor solvent	(mL)	Amine	(mmol)
	(g)	(mmol)						
1	8.5	18.7	389	2.1	Water	250	Triethylamine	7.1
2	0.7	1.6	27.3	2.6	THF	90	Pyridine	3.2
3-1	0.4	0.8	17.6	2.0	THF	60	Triethylamine	0.3
3-2	0.4	0.8	17.6	2.0	THF	60	Triethylamine	0.8
3-3	0.4	0.8	17.6	2.0	THF	60	Triethylamine	1.5
4	0.4	0.8	17.6	2.0	THF	60	Tripropylamine	1.5
5	0.4	0.8	17.6	2.0	THF	60	Tributylamine	1.6
6	0.7	1.6	27.3	2.6	MEK	90	Pyridine	3.3
7	0.4	0.8	17.6	2.0	Diethylene glycol butyl methyl ether	60	Tripropylamine	1.5
8	0.7	1.6	33.3	2.1	Ethylene glycol monobutyl ether acetate	39	Tripropylamine	2.8

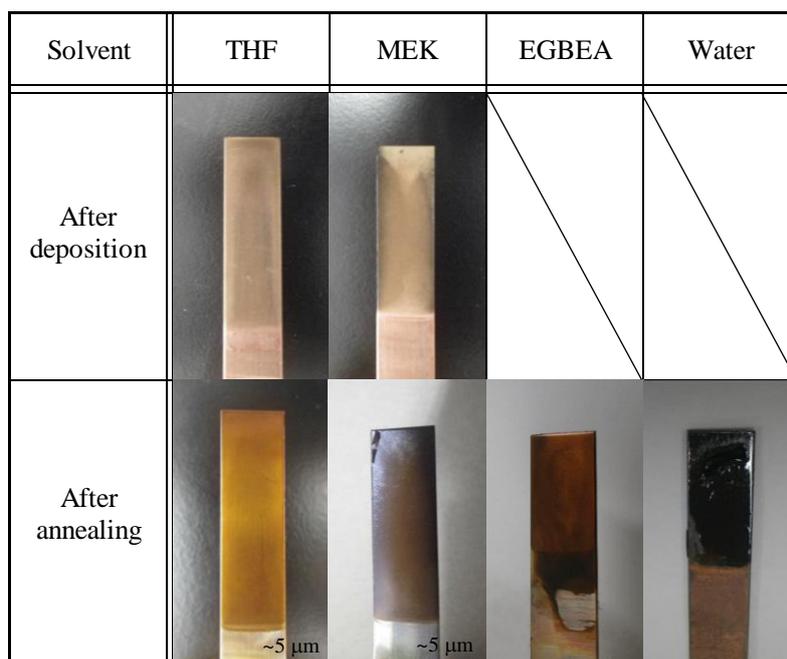


Figure 2-7. Photos of the electrode obtained by electrodeposition using poor solvent. Voltage of 250 volts was applied to the electrode for 15 minutes (THF and MEK), 150 volts was applied for 5 minutes (EGBEA) and 5 volts was applied for 5 minutes (water). The electrode was baked at 80, 110, 190 and 230 °C for 30 minutes, respectively.

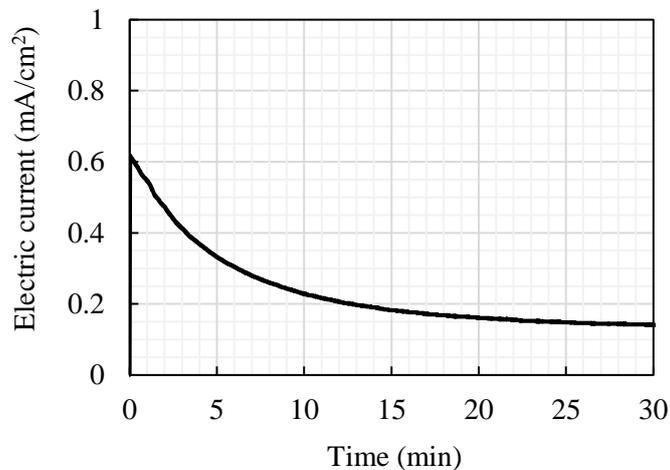


Figure 2-8. Electric current value change of PAA/triethylamine during electrodeposition. Voltage of 250 V was applied to an electrode.

この電着膜の絶縁性を評価するためにピンホールテストを行った。ピンホールテストは塗膜電極を用いて食塩水中で水の電気分解を行うことにより評価する手法で、塗膜に欠陥があれば通電されるためアノード近傍で水の還元が起こり、生成したヒドロキシイオンによりフェノールフタレインが発色し目視で観察できる (Figure 2-9)。今回電着を行った電極では発色は起こらず、欠陥なく電着されていることが確認された。

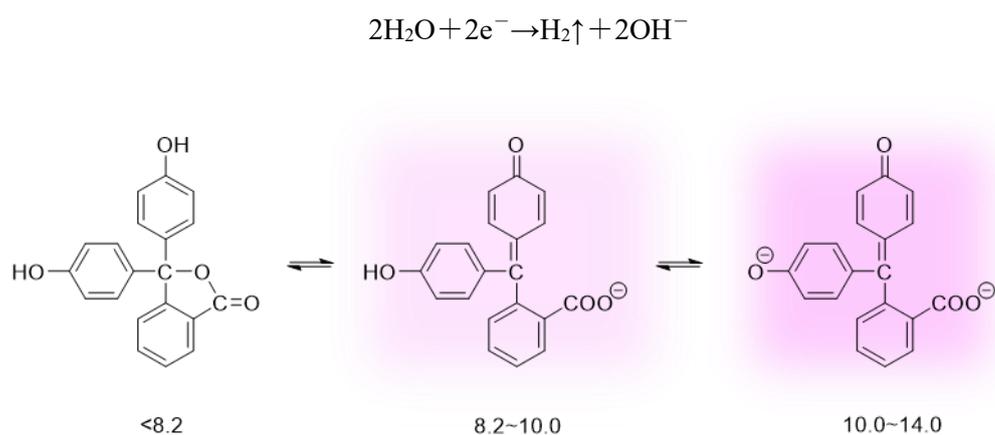


Figure 2-9. Electrochemical reaction near anode and the following color reactions.

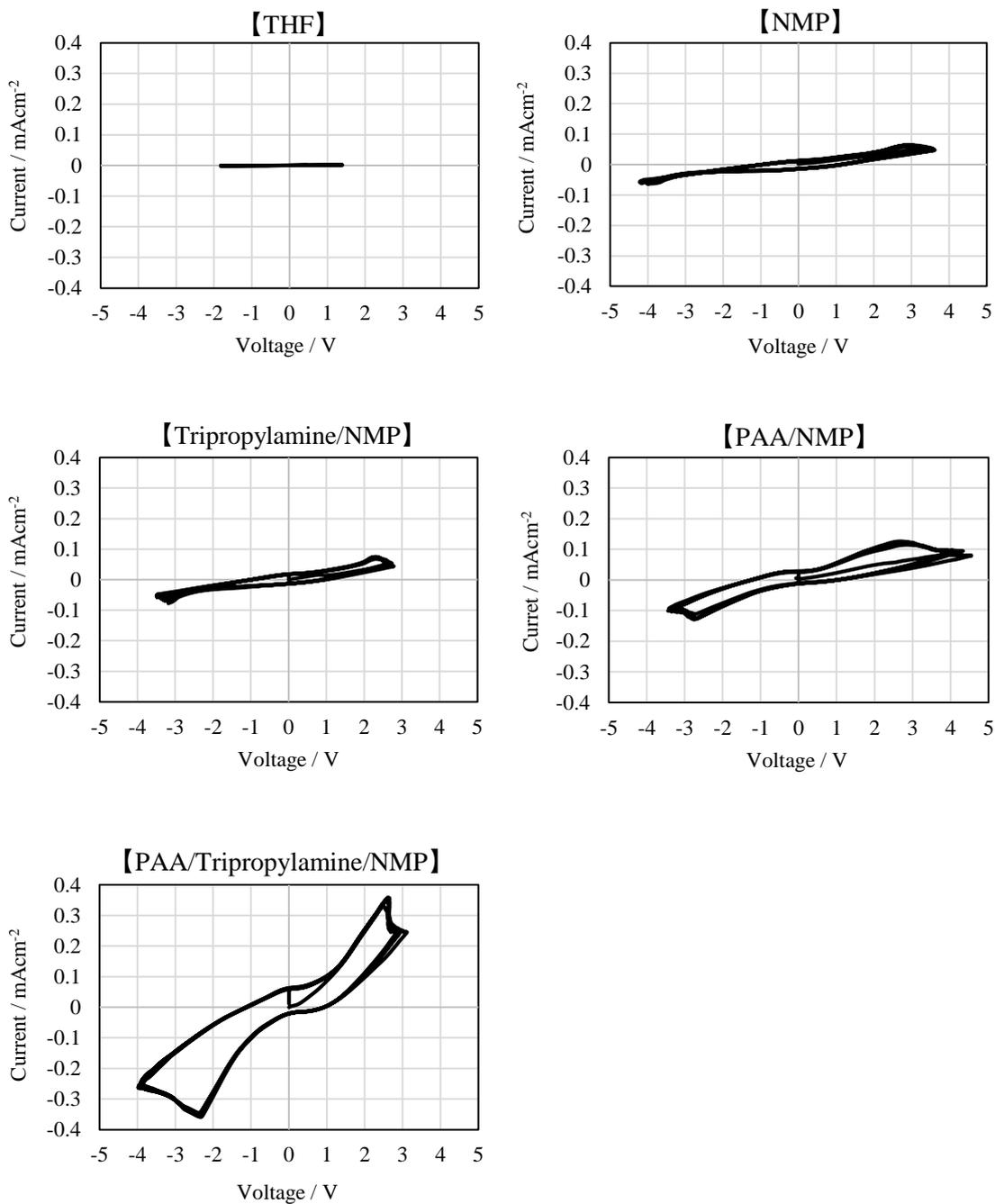


Figure 2-10. Cyclic voltammetry of THF, NMP, 1 mM tripropylamine solution in NMP, 1 mM PAA solution in NMP, and 1 mM tripropylamine salt of PAA solution in NMP, measured by scan rate of 100 mVs⁻¹.

これまでの検討でポリアミド酸微粒子自体は電着できるという性能をもつことが分かったので、この電着ポリアミド酸溶液の電気化学特性を調べるためにサイクリックボルタンメトリー (CV) 法による測定を行った。基準電極、作用電極および補助電極にはすべてステンレス平板を用い、1 mM に調整した試料溶液を用いて測定を行った。Figure 2-10 にその測定結果を示す。

まず溶媒の測定を行ったところ、THF と NMP とともに顕著な酸化還元電流を示さなかった。トリプロピルアミンを NMP に溶解した試料では 2.2 V 付近に小さな酸化電流のピークが観察されたが還元電流のピークが小さく、ほぼ NMP のみのそれと同じとみなした。次に、ポリアミド酸の NMP 溶液では約 2.5 V 付近で酸化電流のピークが、-2.5 V 付近で還元電流のピークが観察された。また、ポリアミド酸にトリプロピルアミンを添加し塩とした試料では、ポリアミド酸に比べ大きな酸化還元反応が観測された。これは本系において、ポリアミド酸のアミン塩はポライミド主鎖がアニオンとなっているため電荷反発により微粒子が安定に存在しているものの、陽極で一電子酸化が起こることにより電荷反発が失われ微粒子の凝集が起こったものと考えられる。

すなわち、非水溶媒を用いたアニオン電着機構としては、電気化学的酸化還元によりラジカル種が生成し微粒子間での架橋・凝集が塗膜形成の推進力となっていると推測され、これは従来の水の電気分解にともなう pH 変化による析出機構とは異なるものであることを示している。

次に BR ワニス/トリプロピルアミン系電着塗膜の物性測定を行った。初めに電着塗膜を 230 °C で 1 時間加熱焼成してイミド化を行った後、塗膜の熱物性を測定するために TG 測定を行った。

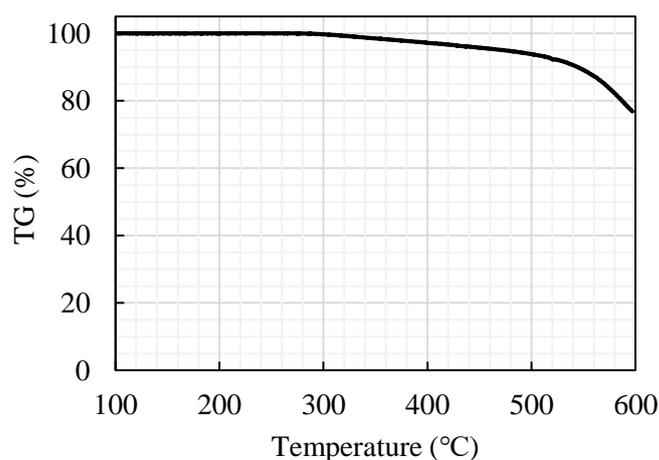


Figure 2-11. Thermogravimetric analysis of electrodeposited layer of PI.

TG 測定では試料の酸化、熱分解および脱水などの現象を重量変化から観測することが可能である。Figure 2-11 に窒素雰囲気下において昇温速度 10 °C/min で測定した TG 測定結果を示す。300 °Cを超えると徐々に重量減少が起こり始め、10%重量減少温度は 540 °Cと高い耐熱性を示した。

2.3.3 ポリアミド酸微粒子と無機フィラーのハイブリッド電着

無機フィラーはポリイミドとハイブリッド化することにより塗膜の耐熱性、絶縁性が向上することが知られている。そこで貧溶媒添加法で作製した非水溶媒系のアニオン電着液に無機フィラーを添加し、ハイブリッド電着を検討した。

Table2-5 に検討した有機ベントナイトの構造を示す。

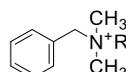
Table 2-5. Stability of organic bentonite dispersion in THF. Chemical structures of organic cations are shown below [8].

Type of bentonite	Organic moiety		Dispersion of THF
	structure	amount(%)	
E	TMS	25.6	-
NZ70	BDMS	51.4	++
W	DMDS	37.2	-
N400	DMDS	39.3	++
NX	DMDS	41.8	++
NX80	DMDS	49.9	++
NO12S	OHEM	31.5	-
NEZ	TMS+BDMS	37.5	+++
NO12	DMDS+OHEM	38.8	-
WX	DMDS+BDMS	39.0	-
NE	DMDS+TMS	45.3	+++

+ : stable dispersion, - : precipitation



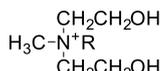
DMDS: Dimethyldialkylammonium



BDMS: Benzyl dimethylalkylammonium



TMS: Trimethylalkylammonium



OHEM: Alkylbis(2-hydroxyethyl)methylammonium

ベントナイト主成分のモンモリロナイトの結晶表面は負に帯電し、層間に交換可能な無機陽イオンを持つ。これを四級アンモニウムイオンとイオン交換を行い、この有機変性処理により結晶表面が四級アンモニウムイオンで修飾されて疎水性を示す。その結果

有機溶媒中に分散、膨潤が可能なフィラーとなる。今回エスベンシリーズを使用し、種々の有機カチオンをもつベントナイトを THF に分散させた後放置し分散安定性を調べた結果を Figure 2-12 に示す。比較的短い有機鎖である TMS あるいは DMDS をもつエスベン NE および NEZ は THF への分散性が高く、この写真に示すように、沈殿することなく分散を保つことが分かった。

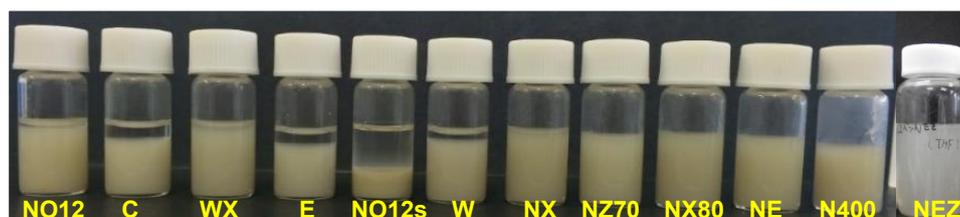


Figure 2-12. Image of organic bentonite dispersions in THF. Yellow letters show type of bentonite.

以上の結果より、THF への分散性が良好であったエスベン NE および NEZ を非水系電着液に添加したハイブリッド電着を検討した。各ハイブリッド電着液の組成を Table 2-6 に示す。有機ベントナイトは THF に予め分散させ 1wt% 分散液を作製し、その 6.0 g を run1 から run3 の全ての場合において添加しハイブリッド分散液とした。

Table 2-6. Hybrid electrodeposition of PAA particles.

Run	PAA		NMP (g)	Conc.PAA (wt%)	THF (mL)	amine	(Eq.)	Organic clay (1wt% in THF)	
	(g)	(mmol)						bentonite	(g)
1	0.4	0.8	17.6	2.0	60	Tripropylamine	0.5	NE	6.0
2	0.4	0.8	17.6	2.0	60	Tripropylamine	0.5	NEZ	6.0
3	0.4	0.8	17.6	2.0	60	Tributylamine	0.5	NE	6.0

トリプロピルアミンおよびトリブチルアミンを用い、エスベン NE を添加したハイブリッド電着の電極の外観を Figure 2-13 に示す。電着直後の塗膜は粘土が含まれるために不透明な膜が得られた。またこれを加熱焼成すると、ポリイミド単体ではポリイミド特有の透明な茶色の塗膜であったのに対し、ハイブリッド電着では無機フィラーがあるために不透明な黄白色となった。Run1 で得られた塗膜は ~42 μm であった。

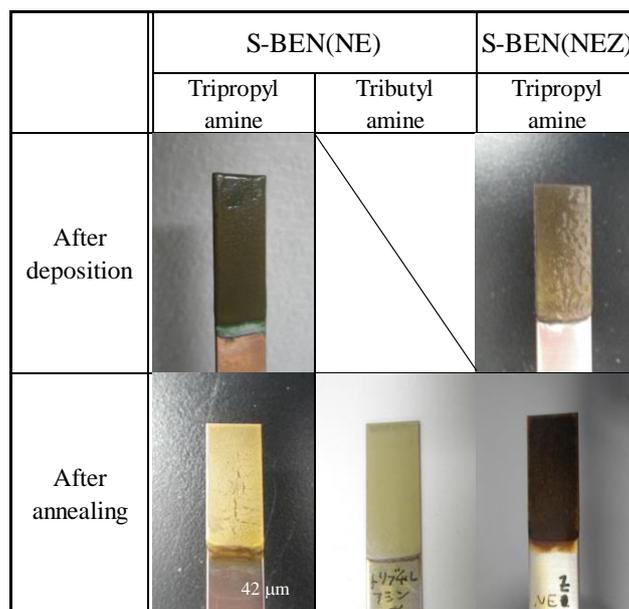


Figure 2-13. Electrodeposited anode (Cu) by PAA/tripropylamine or tributylamine/bentonite NE or NEZ.

この電着時における電流値の経時変化を Figure 2-14 に示す。ポリアミド酸単体の場合では電流の初期値が 0.6 mA/cm^2 であったのに対し、エスベンを加えると 0.8 mA/cm^2 に増加した。これは有機化粘土の添加により移動するイオン量が増加したためと考えられる。

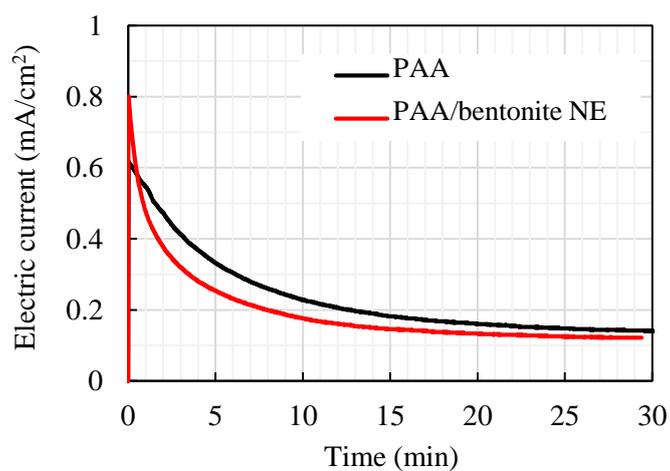


Figure 2-14. Electric current value changes of PAA/tripropylamine/S-BEN NE during electrodeposition. Voltage of 250 V was applied to an electrode.

次に BR ワニス/トリプロピルアミン/エスベン NE 含有系ハイブリッド電着塗膜の物性測定を行った。初めに電着塗膜を 230 °Cで 1 時間加熱焼成してイミド化を行い、FT-IR スペクトルを測定した (Figure 2-15)。1760 cm^{-1} にイミド基の C=O 伸縮振動による吸収が見られ、電着されたポリアミド酸がイミド化されたことを確認した。

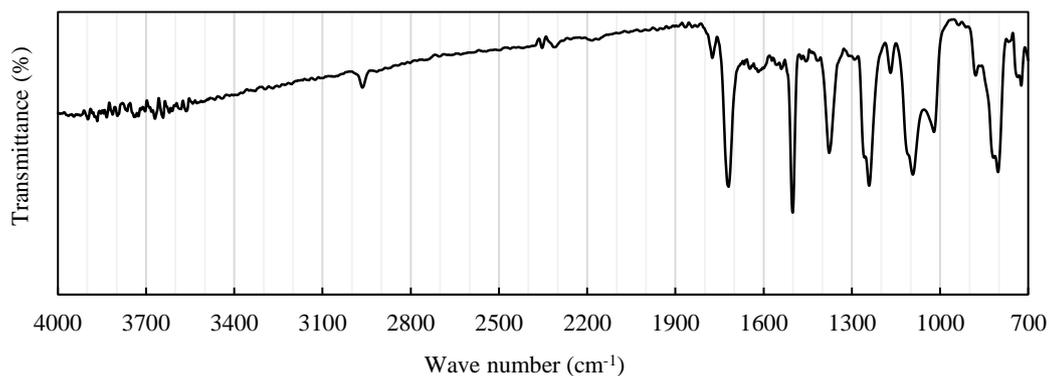


Figure 2-15. FT-IR spectrum of PI/triethylamine/bentonite NE.

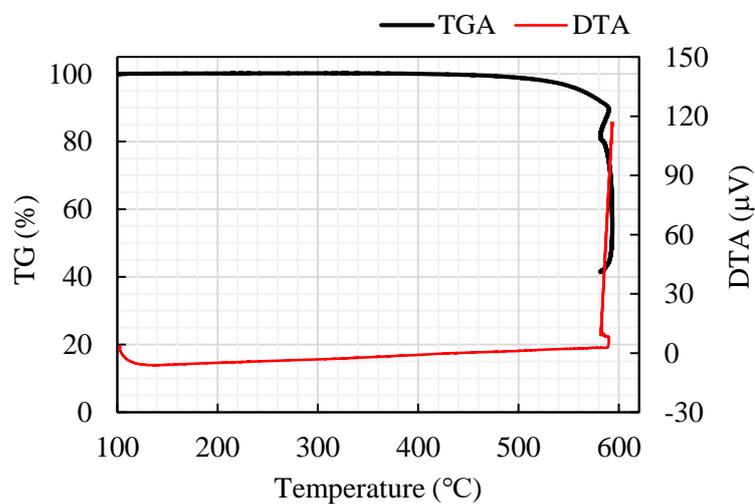


Figure 2-16. Thermogravimetric/differential thermal analysis of electro-deposited layer of PI/triethylamine/bentonite NE.

次に塗膜の熱物性を測定するために TG-DTA 測定を行った。Figure 2-16 に窒素雰囲気中において昇温速度 10 °C/min で測定した TG 測定結果を示す。400 °Cまでは大きな

変化はみられないが 400 °C を超えると徐々に重量減少が起こり始め、10%重量減少温度は 580 °C となった。これは他に比較しても非常に高い耐熱性を有すると言える値であり、無機フィラーの添加により約 40 °C の耐熱性の向上を達成した。

600 °C に到達した 20 分後に雰囲気を実験室の空気に切り替えそのまま 600 °C で有機物を燃焼させ、重量変化が見られなくなるまで加熱して無機フィラーの含有率を測定した。その結果、BR ワニス/トリプロピルアミン/エスベン NE 含有系ハイブリッド電着塗膜において約 40% 含有されていたことを確認した。

2.4 結論

アニオン型電着材料として利用することを目的として、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸に純水および種々の有機貧溶媒を添加して析出させ微粒子を調整する手法を見出した。THF を貧溶媒として用いることにより 10 nm から 100 nm 程度の分布をもつ安定な微粒子分散液を得ることができた。得られた微粒子にアミンとしてピリジンおよびアルキルアミンを加えイオン化し電着を行ったところ、印加電圧 250 V で 15 分間の電着を行い一様な塗膜が得られ、その 10%重量減少温度は 540 °C を得た。さらに無機フィラーとしてベントナイト系クレイを加えることによりハイブリッド電着を行ったところ、フィラー含有率が ~40% の塗膜を得ることができた。この塗膜の熱物性を測定し 10%重量減少温度 580 °C を得、高い耐熱性を持つことを確認した。

ポリアミド酸アミン塩はアニオン型電着材料として次世代電気デバイスの実用化への利用が十分に期待できるものである。

2.5 文献

1. T. Yuba, S. Yokoyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Adv. Mater.*, **6**(11), 888-889 (1994).
2. T. Yamashita, K. Horie, 5th International Conference on Polyimides, p2 (1994).
3. T. Yamashita, H. S. Yu, H. Yoshimoto and K. Horie, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 273-274 (1994).
4. Q. Li, T. Yamashita, K. Horie, H. Yoshimoto, T. Miwa, and Y. Maekawa, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1329-1340 (1998).
5. Q. Li, T. Yamashita, K. Horie, China-Japan Advanced Polymer Seminar, 103-105 (1996).
6. T. Yamashita, A. Tachibana, E. Itoga, and Y. Sakakibara, Asian Conference and 7th Japan-China Seminar on polyimides and Advanced Aromatic Polymers 2006, Proceedigs 59 (2006).
7. T. Yamashita, T. Miura, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **20**, 743-746 (2007).
8. 皆瀬慎「精製・有機ベントナイト製品の紹介」『Clayteam Technical Book』2011年。

第 3 章 アニオン型電着機能を有するポリアミド酸部分エステル化体の合成と物性評価

3.1 序

前章においてポリアミド酸を微粒子化しアミン塩とすることによりアニオン電着可能であり、得られた電着塗膜は高い耐熱性を示したことを述べた。ところが、その電着液を室温で長期間放置すると電着により得られる塗膜の力学物性が低下する問題が生じた。これは、電着液はポリアミド酸塩微粒子を水中に分散して調整されている場合、ポリアミド酸と水との反応により加水分解が起こり分子量低下を生じたためであると考えられる。

Figure 3-1 にポリイミドの合成反応を示す。ポリイミドは二酸無水物とジアミンを氷冷下で付加重合させポリアミド酸とし、次いで加熱脱水反応により合成される。一般にポリイミドは不溶不融であるため可溶性のポリアミド酸溶液がワニスとして成膜、成型加工に用いられている。二酸無水物にジアミンが付加しポリアミド酸となる反応は平衡反応であり可逆的に結合、分子鎖切断が起こり、高分子量ポリアミド酸であっても常に重合と解重合が起こっている。また一部のポリアミド酸は脱水閉環しポリイミドとなり脱離成分として水を生じる。このようにして生じた水あるいは系中に微量に存在する水分がモノマー状態あるいは高分子末端の酸無水物と反応するとジカルボン酸となるが、その状態からは再び重合を起こすことができないために低分子量化がおこる。縮合系高分子において二酸無水物とジアミンのモル比を p とおくと、得られる高分子の重合度は

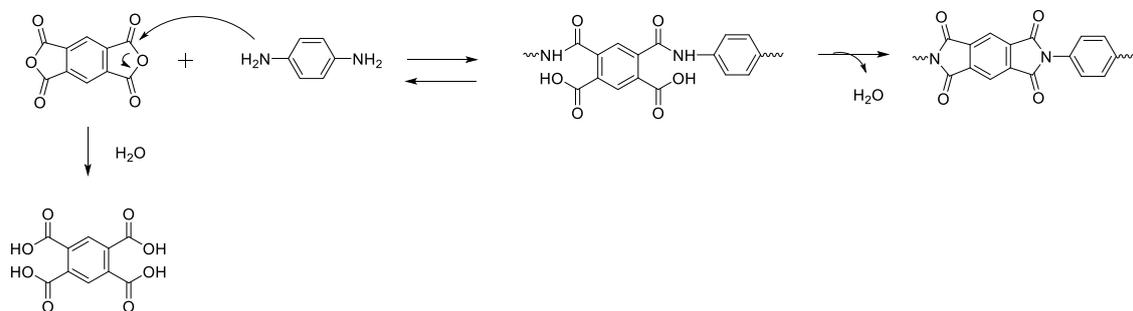


Figure 3-1. Reaction mechanism of polymerization and depolymerization of poly(amide acid) and polyimide.

1/(1-*p*)となるので、酸無水物の開環によるモルバランスの変化は重合度に敏感に影響する。また、ポリアミド酸はカルボキシ基がアミド基に隣接して位置するために隣接基効果により解重合反応が加速される。したがって、通常ポリアミド酸ワニスは乾燥雰囲気下冷蔵保存される。ポリアミド酸の NMP 溶液を室温で放置すると 1 ヶ月で分子量は約半分になるとも報告されている[1]。

ポリアミド酸の解重合反応は分子内のアミド交換反応と理解することができる。アミド交換反応は通常酸触媒により加速されるため系中に存在するカルボン酸が反応を加速しており、それを中和すれば交換反応を抑制することができるかと期待される。そのような観点から前章ではアミンの添加量を検討したが、十分な保存寿命を確保することはできなかった。その原因は、ポリアミド酸を完全に中和してしまうとポリアミド酸のアミン塩となるが、ポリアミド酸塩は水溶性であるため微粒子分散液とならないためである[2-5]。アミン添加量を減らすとイオン性が減少し水溶性が抑制されるが、中和されていないカルボン酸は主鎖の加水分解を引き起こすため材料組成の設計が難しい。

その問題点を解決するために、ポリアミド酸を部分エステル化し、エステル部位では水に対する溶解性を阻害し耐加水分解性を付与し、エステル化されていないカルボン酸部位はアミンで完全中和することによりイオン化による電着性を付与すれば、耐水性と電着性能を両立できると考えた。

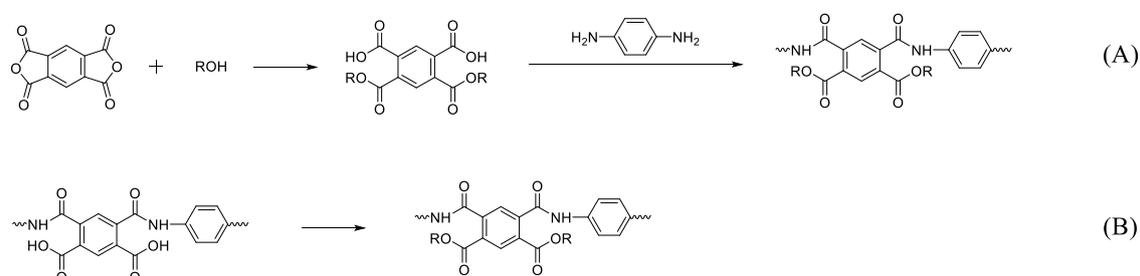


Figure 3-2. Synthetic methods for poly(amide ester) by the polymerization of an ester carboxylic acid (A) or by the polymer reaction of poly(amide acid) (B).

ポリアミド酸をエステル化する方法は、まず酸無水物にアルコールを付加させた後、得られたエステルカルボン酸とジアミンを重合させる方法 (Figure 3-2 (A), [6])と、ポリアミド酸に縮合剤とアルコール、あるいはアルキル化剤を加え高分子反応によりエステル化する方法が挙げられる (Figure 3-2 (B), [7])。しかしエステルカルボン酸とジアミンを重合させる方法ではエステル化率 100%のポリマーしか得ることはできないため、本研究においてアニオン電着性を付与するために分子内にカルボキシ基を併せ持つコポ

リマーを得る反応設計は容易ではない。そこで、本章では高分子反応によるポリアミド酸のエステル化について検討した。

3.2 実験

3.2.1 試薬

ポリアミド酸BRワニス (BPDA/PMDA/ODA共重合体、18wt%NMP溶液) は住友精化(株)より提供されたものを用いた。ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド (BTMA)、1,2-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU)、*N,N*-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール (DMF-DMA)、2,2-ジメトキシプロパン (アセトンジメチルアセタール、ACE-DMA)、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチルおよびオルト酢酸トリメチルは東京化成工業(株)製の試薬をそのまま用い、1-メチル-2-ピロリドン (NMP) は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をモレキュラーシーブス4Aで乾燥して用いた。ピリジン、トリエチルアミン、トリオクチルアミン、トリエタノールアミン、塩化メチレン、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール、トルエン、塩化カルシウム、ヨウ化メチルおよび炭酸カリウムは富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をモレキュラーシーブス4Aで乾燥後またはそのまま使用した。

3.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)分光は Bruker 社製 Ascend 400 (400MHz) を用い内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)、重溶媒として DMSO-*d*₆を用いて測定した。赤外吸収 (IR) スペクトルはフーリエ変換赤外分光高度計 SHIMADZU IRAffinity-1S を用いて透過法により測定した。熱重量測定は示差熱・熱重量 (TG/DTA) 同時測定装置 DTG-60 を用いて昇温速度 10 °C/min、窒素雰囲気下または空気下 (ともに流速 50 mL/min)にて行った。

3.2.3 ポリイミド微粒子形成および電着装置

シリンジポンプは YMC 社製 YSP-101 を用い、25 mL 用ガスタイトシリンジに充填した純水を定流速で送液した。PTFE チューブは内径 1.0 mm または 0.25 mm を使用し、電着時の直流安定化電源は TEXIO PA250-0.42B を用いた。電着後の塗膜は山田電機(株)製卓上型マッフル炉 Y-2025-P に入れ加熱焼成を行った。

3.2.4 エポキシドを用いたエステル化

100 mL なすフラスコに BR ワニス 12.7 g (5.0 mmol 相当、カルボン酸量 10 mmol 相当) を入れ NMP (5 mL) を添加して希釈した。なすフラスコにはジムロート冷却器をつなぎ塩化カルシウム管をつけ BTMA、DBU、ピリジン、トリエチルアミン、トリオクチルアミンまたはトリエタノールアミンのいずれかを添加し攪拌後、1,2-ブチレンオキシドま

たはスチレンオキシドを加え攪拌しながら 30 °C から 130 °C の所定の液温になるように加熱還流した。終了後純水中に滴下し再沈殿により固体を得た後、これを吸引ろ過し減圧下にて乾燥を行った。得た固体を NMP に再び溶解させた後再沈殿の操作を繰り返し、黄色固体を得た。

PAE (1,2-Butylene oxide): ¹H NMR [400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C]: δ 10.49 (br, 2H: -NH-), 6.60-8.29 (m, 12H: -ArH), 4.63 (br, 2H: -O-CH₂-), 4.15 (br, 4H: -O-CH₂-, -CH(OH)-), 1.51 (br, 4H: -CH₂-), 0.91 (br, 6H: -CH₃).

3.2.5 アセタール類を用いたエステル化

100 mL なすフラスコに BR ワニス 12.7 g (5.0 mmol 相当、カルボン酸量 10 mmol 相当) を入れ NMP (5 mL) を添加して希釈した。なすフラスコにはジムロート冷却器をつなぎ塩化カルシウム管をつけ DMF-DMA、ACE-DMA、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチルまたはオルト酢酸トリメチルのいずれかを加え攪拌しながら 30 °C から 80 °C の所定の液温になるように加熱し反応を行った。終了後純水中に滴下し再沈殿により固体を得た後、これを吸引ろ過し減圧下にて乾燥を行った。得た固体を NMP に再び溶解させた後再沈殿の操作を繰り返し、黄色固体を得た。

PAE (DMF-DMA): ¹H NMR [400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C]: δ 10.34-10.57 (m, 2H: -NH-), 7.02-8.44 (m, 12H: -ArH), 3.81 (s, 6H: -CH₃).

3.2.6 ヨウ化メチルを用いたメチルエステル化

100 mL なすフラスコに BR ワニス 12.7 g (5.0 mmol 相当、カルボン酸量 10 mmol 相当) を入れ NMP (5 mL) を加え希釈した。なすフラスコにはジムロート冷却器をつなぎ塩化カルシウム管をつけ DBU または炭酸カリウムを加え攪拌後、ヨウ化メチルを加え攪拌しながら 40 °C から 80 °C の所定の液温になるように加熱還流した。所定時間終了後純水中に滴下し再沈殿により固体を得た後、これを吸引ろ過し減圧下にて乾燥を行った。得た固体を NMP に再び溶解させた後再沈殿の操作を繰り返し、黄色固体を得た。

PAE (Methyl iodide): ¹H NMR [400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C]: δ 10.50-10.63 (m, 2H: -NH-), 7.03-8.29 (m, 12H: -ArH), 3.83 (s, 6H: -CH₃).

3.2.7 ポリアミド酸部分エステル化体の微粒子化および電着

100 mL なすフラスコに 3.2.6 項で合成したポリアミド酸部分エステル化体 0.32 g (0.60 mmol 相当) および NMP 17.6 g を入れ攪拌しながら十分に溶解させた。マグネチックスターラーを用いて攪拌した状態を保ち、シリンジポンプを用いてガスタイトシリンジに充填した純水を定流速で送液し、先端に接続した PTFE チューブから流速 0.5 mL/min で純水をなすフラスコ内に滴下し、再沈殿による微粒子形成を行った。

次いで作製した微粒子溶液にトリエチルアミンを添加し攪拌した後、アルミカップに

移し入れた。これを陰極とし、陽極として銅板 (10 mm × 120 mm × 0.5 mm) を液中に装着し、直流安定化電源装置を接続して定電圧 (10V) で 10 分間電着を行った。電着後、塗膜電極を 70 °C、110 °C、150 °C、180 °C、210 °C、230 °C および 250 °C の各温度で 30 分間ずつ段階的に加熱し焼成を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 1,2-ブチレンオキシドを用いたエステル化

既存の BR ワニスを用いたエステル化を行うために、副生物が少なくかつイミド化の際の脱離成分が少ないという利点を考慮し、1,2-ブチレンオキシドをエステル化剤とする反応を検討した (Figure 3-3)。合成条件を Table 3-1 に示す。

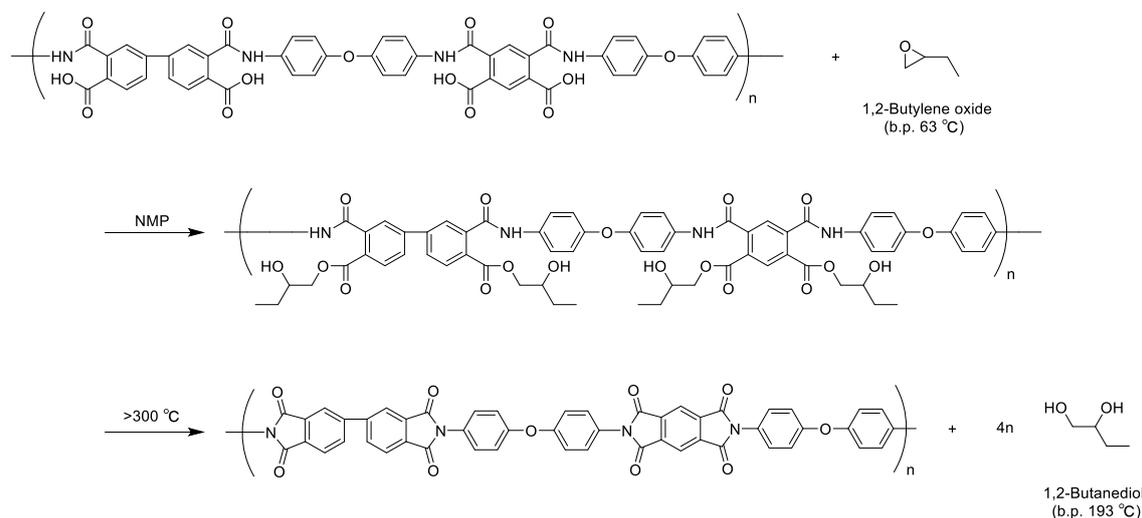


Figure 3-3. Scheme of esterification of poly(amide acid) (BR varnish) with 1,2-buthylene oxide.

まず BTMA を相間移動触媒として BR ワニスと 1,2-ブチレンオキシドの直接付加を行った (run1)。70 °C では十分に反応しておらず 120 °C まで昇温したところゲル化が起こった。エポキシはトリフルオロメタンスルホン酸などの強酸が存在しない条件では単独で重合しにくいことから、イミド化が優先的に進行したと考えられた。次に触媒として DBU を用い塩基触媒条件における付加反応を行った (run2)。カルボキシ基当量の 1,2-ブチレンオキシドおよび DBU を添加し加熱反応させた生成物を THF に再沈殿した。100 °C 以下の反応条件では不溶性の生成物が得られたが、100 °C 以上で反応を行うと得られたポリマーは塩化メチレンに可溶であった。ポリアミド酸は分子間で水素結合を形成するため塩化メチレンには不溶であるので、得られたものはエステル化が進行してい

ると考えられた。次に、反応を促進する目的でエポキシをカルボキシ基に対し 3 倍および 6 倍当量添加した (run3, run4)。いずれも 100 °C の加熱でポリマーは塩化メチレンに可溶となった。さらに最適なエポキシ量を求めるためカルボキシ基に対し 1.5 当量の 1,2-ブチレンオキシドを添加した (run5)。130 °C まで加熱した生成物は塩化メチレンに部分的に溶解するが一部不溶であり、反応は部分的にしか起こらなかったと考えられる。BR ワニスに 1,2-ブチレンオキシドおよび DBU を加え反応を行った際の反応液 (run4) の外観を Figure 3-4 に示す。反応の進行とともに反応系が緑青に変化した。イミド基は強い電子受容性をもち種々の電子供与体と電荷移動錯体を作ることが知られている[8]。本反応系では反応機構の詳細は不明であるが、DBU からの電子移動が起こっていることが示唆される。

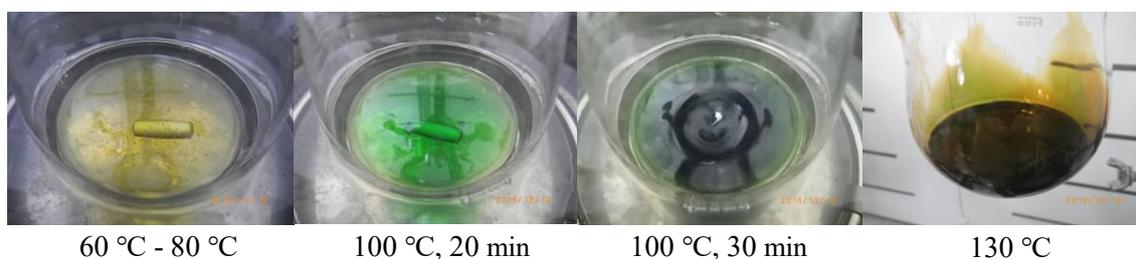


Figure 3-4. Change in the reaction mixture of the esterification of BR varnish with 1,2-butylene oxide in the presence of DBU as a base (run4 in Table 3-1).

次に DBU が触媒量でも反応できるか検討した (run6)。100 °C まで加熱しても反応液は溶液のままだったが、130 °C に昇温するとすぐに不溶化し、イミド化が進行したことが示唆された。したがって、エポキシを反応させるにはカルボン酸を全て中和することが必要であると考えられる。

1,2-ブチレンオキシドは沸点が 63 °C であるので加熱時に揮発還流しており、凝縮され滴下した瞬間にのみ反応が起こっていると推察され反応効率の低下をもたらしていると考えられる。そこで 1,2-ブチレンオキシドを大過剰添加し、沸点以下で加熱する方法を検討した。しかし 60 °C では全く反応が進行せず、系中の温度を 95 °C まで加熱しなければ反応しなかった (run7, run8)。また DBU 以外の塩基でも反応できるか検討するためにピリジン塩基として反応を検討したが、100 °C まで加熱しても反応せず 130 °C に昇温すると固化した (run9)。さらにトリエチルアミン、トリオクチルアミン、トリエタノールアミンを用いた条件を検討したが、イミド化が起こりエポキシの付加は起こらなかった (run10 – run12)。以上の検討から用いる塩基としては DBU 等の強塩基を当量以上用いる必要があることが分かった。

Table 3-1. Synthetic conditions of esterification by using 1,2-butylene oxide.

Run	PAA (mmol)	1,2-Butylene Oxide (mmol)	Base	(mmol)	Temp. (°C)	Time (min)	Reaction
1	5	10	—		70	60	unreacted
		10			70	30	unreacted
		40	BTMA	trace	70	30	unreacted
		90			120	60	imidization
2	5	10	DBU	10	60	60	unreacted
					80	30	unreacted
					100	30	soluble in CH ₂ Cl ₂
					120	30	soluble in CH ₂ Cl ₂
3	5	30	DBU	12	80	30	unreacted
					100	60	soluble in CH ₂ Cl ₂
4	5	60	DBU	12	60	20	unreacted
					80	20	unreacted
					100	40	soluble in CH ₂ Cl ₂
					130	15	soluble in CH ₂ Cl ₂
5	5	15	DBU	12	60	10	unreacted
					80	20	unreacted
					100	40	unreacted
					130	30	soluble in CH ₂ Cl ₂
6	5	15	DBU	1	60	10	unreacted
					80	10	unreacted
					100	10	unreacted
					130	30	insoluble
7	5	100	DBU	12	60	2days	unreacted
8	5	100	DBU	12	70	60	unreacted
					80	60	unreacted
					95	30	soluble in CH ₂ Cl ₂
9	5	15	Pyridine	10	60	10	unreacted
					80	10	unreacted
					100	10	unreacted
					130	10	insoluble

to be continued to next page

Run	PAA (mmol)	1,2-Butylene Oxide (mmol)	Base (mmol)	Temp. (°C)	Time (min)	Reaction
10	5	100	Triethyl amine	50	15	unreacted
				70	90	insoluble
				90	50	imidization
11	5	100	Trioctyl amine	50	30	unreacted
				70	90	insoluble
				95	50	imidization
12	5	100	Triethanol amine	30	30	unreacted
				50	60	unreacted
				75	70	insoluble

DBU を塩基とし 1,2-ブチレンオキシドを用いてエステル化を行ったポリアミド酸 (run4) をエタノールに再沈殿し、乾燥後に測定した FT-IR スペクトルを Figure 3-5 に示す。1720 cm^{-1} にカルボニル基の C=O 伸縮振動、3000 cm^{-1} から 2800 cm^{-1} に脂肪族の C-H 伸縮および 3400 cm^{-1} に O-H 伸縮振動に相当する吸収が観察されたことから、エポキシ基が導入されポリアミドエステルが得られたと考えた。また 1760 cm^{-1} にイミドの C=O 伸縮振動に由来する吸収が観測されたことから部分的にイミド化が進行したことがわかった。

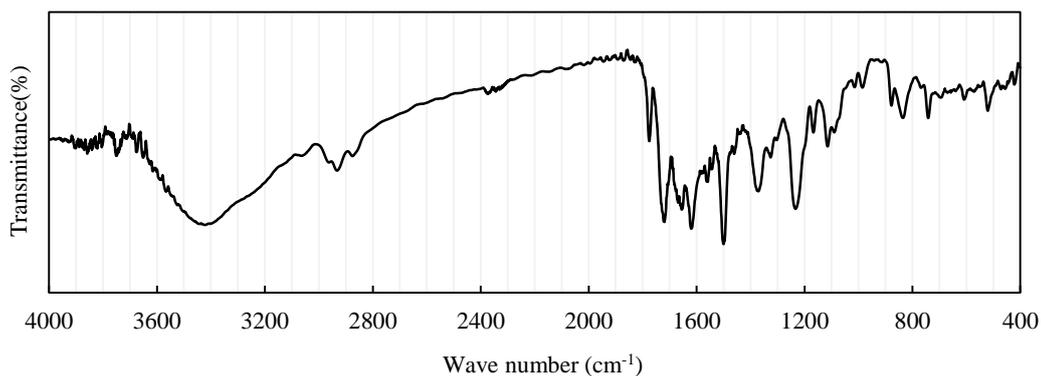


Figure 3-5. FT-IR spectrum of the polymer (BR varnish) esterified by 1,2-butylene oxide and DBU (run4 in Table 3-1).

このポリマーについて ^1H NMR スペクトルを測定したところ、6.60-8.29 ppm に芳香族のプロトン、4.15 ppm および 4.63 ppm に 2-ヒドロキシブトキシ基の 1 位 C 原子のプロトンのシグナルがそれぞれ観測された。このシグナルは原料であるブチレンオキシドや副生成物であるブタンジオールには無く、ポリアミドエステル由来であると同定できる。DBU を加え塩基条件で付加させたため、カルボキシラートアニオンは 1,2-ブチレンオキシドの置換基の少ない C 原子を求核攻撃すると考えられ、 ^1H NMR スペクトルの結果とも相違なく説明された。シグナルの積分比からエステル化率は約 25%であると計算された。

以上の検討より、BR ワニスと 1,2-ブチレンオキシドだけの反応ではイミド化による不溶化が起こり、強塩基を用いてカルボキシル基を中和した状態で反応させることが必須である。弱塩基では反応により生成したエステルの酸触媒加水分解も並行して起こり易くなること、また弱塩基では中和されていないカルボン酸からイミド化が起こるため本系では強塩基を必要とする。その結果として、BR ワニスのカルボキシ基に対して 1 当量の DBU および 3 当量のブチレンオキシドを加え 100 °C で 40 分程度加熱し、色が緑色になる状態を目安として反応させる条件でエステル化できることがわかった。エステル化により NMP 以外の溶媒に可溶になり、特に塩化メチレンに対する溶解性が高いことがわかった。

3.3.2 スチレンオキシドを用いたエステル化

1,2-ブチレンオキシドは沸点が低いいため反応温度を上げると気相に存在し反応効率が低下すると考えられる。そこで、より高沸点であるスチレンオキシド (沸点 194 °C) を用いた反応を検討した。

BR ワニス (5 mmol 相当) に DBU (12 mmol) および過剰のスチレンオキシド (100 mmol) を加え 50 °C で 60 分間、80 °C で 30 分間および 95 °C で 60 分間加熱反応を行った。Figure 3-6 に反応中の溶液の外観を示す。反応の進行とともに着色が見られたが 1,2-ブチレンオキシドを用いた場合のような緑の着色は見られなかった。50 °C あるいは 80 °C での反応ではポリマーは塩化メチレンに不溶でありポリアミド酸のままであると思われたが、95 °C で反応したものは塩化メチレンに均一に溶解し、エステル化反応の進行が示唆された。Figure 3-7 に生成物の IR スペクトルを示す。エステル化が進行状態ではポリアミド酸のカルボキシ基は DBU との中和反応によりカルボン酸塩となるために、 1680 cm^{-1} に C=O 伸縮振動に由来する吸収が観測されるが、塩化メチレンに可溶となった生成物は 1720 cm^{-1} に吸収があり、また 3500 cm^{-1} 付近のヒドロキシ基の吸収もないためエステル化が十分進行していると考えられる。

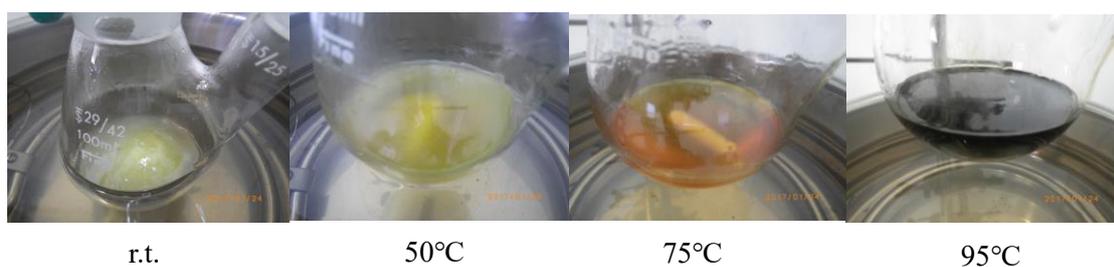


Figure 3-6. Change in the reaction mixture of the esterification reaction of BR varnish with styrene oxide in the presence of DBU as a base.

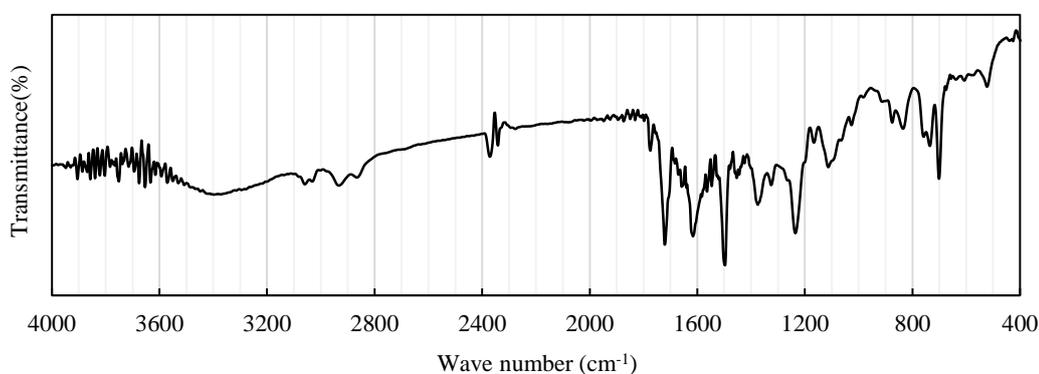


Figure 3-7. IR spectrum of BR varnish esterified by styrene oxide in the presence of DBU.

3.3.3 DMF-DMA を用いたエステル化

東レの富川らは、ジメチルホルムアミドジメチルアセタール (DMF-DMA) を用いてポリアミド酸 PAA(PMDA/ODA)のメチルエステル化を報告している[7]。DMF-DMA は沸点が 104 °Cであり、50 °C以下で攪拌することでエステル化が進行し酸や塩基などの触媒が不必要であり、また DMF-DMA は反応後 DMF として溶媒となるため副生成物として系外に除去する手間が不要であるという利点がある。そこで BR ワニスに DMF-DMA を用いたアルキル化反応によるエステル化を検討した (Figure 3-8)。反応条件を Table 3-2 に示す。

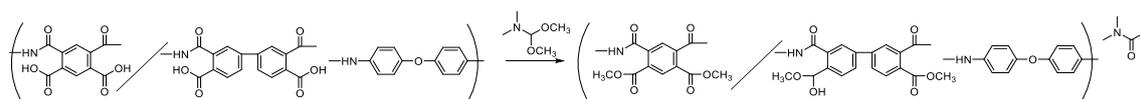


Figure 3-8. Reaction equation of esterification of BR varnish by DMF-DAA.

Table 3-2. Synthetic conditions of esterification by using DMF-DMA.

Run	PAA (mmol)	Esterification reagent	(mmol)	Temp. (°C)	Time (min)	Reaction
1	5	DMF-DMA	20	r.t.	20h	6% esterification
				0	10	unreacted
2	5	DMF-DMA	25	40	30	imidation
				60	70	
				80	90	
3	5	DMF-DMA (with Dean-Stark apparatus)	30	80	6h	imidation
4	5	DMF-DMA	5	40	210	13% esterification
				50	5h	
5	5	DMF-DMA (drop by drop)	5	r.t.	1day	unreacted
				30	5h	

BR ワニスをフラスコに入れ室温で DMF-DAA を加えたところ BR ワニスと DMF-DAA が塩を形成し白色固体となった。2 時間ほど攪拌すると塩は溶解し、さらに室温で 20 時間攪拌した(run1)。反応後ポリマーを再沈殿して取り出し $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定したところ、芳香環とメチル基の積分比より求めたエステル化率は約 6%であった。FT-IR スペクトルを測定したところ、イミド結合のカルボニル基に特徴的な 1780 cm^{-1} に吸収があり、イミド化が並行して起こっていることが分かった。これは DMF-DMA はアミン構造を持つために低温イミド化触媒として働いたためと考えられる。そこで氷冷しながら反応を行ったがエステル化反応は進行せず、加熱するとイミド化が起こった(run2)。そこで Dean-Stark 装置を用いトルエンを加え共沸による脱水を行ったが、エステル化はほぼ進行しなかった (run3)。イミド化を極力抑制しエステル化を促進するため $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の加熱条件で反応を行ったところ、メチル化率 13%と上昇したものの、効率的なエステル化条件は見いだせなかった (run4)。

DMF-DMA によるメチル化はアセタールとカルボン酸によるアセタール交換反応であるので、弱酸性下酸触媒反応で起こると考えられる (Figure 3-9)。DMF-DMA を BR ワニスに加えた際に白色沈殿が生じたことからわかるように、DMF-DMA はアミンであ

るためポリアミド酸に加えた際にカルボン酸を中和し塩構造となり、エステル化反応を触媒する酸性度が不足すると考えられる (Figure 3-10)。また、アミンはポリアミド酸のイミド化触媒となることが知られており[9]、この両者の相乗効果でエステル化よりもイミド化が優先して起こると考えた。そこで DMF-DMA を徐々に添加すればカルボキシ基が完全中和することなくアセタール交換できると考え、DMF-DMA の全量の 1/10 ずつ半日かけてゆっくり添加しながら 40 °C で反応させた (run5)。しかしエステル化はほとんど進行しなかった。

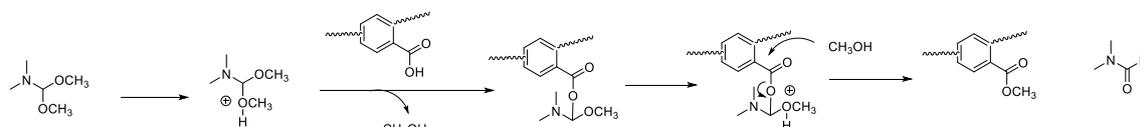


Figure 3-9. Reaction mechanism of the esterification of poly(amide acid) by DMF-DMA via acid-catalyzed acetal exchange reaction.

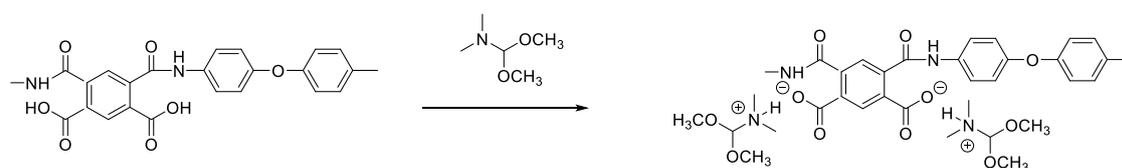


Figure 3-10. Reaction scheme of the salt formation between poly(amide acid) and DMF-DMA.

DMF-DMA を用いた反応においてエステル化に優先してイミド化が起こるのは、DMF-DMA はジメチルアミノ基を含むためイミド化触媒となるためである。エステル化反応の本質はジメチルアセタールとの反応なので DMF 以外のジメチルアセタールを用いれば、ジメチルアミノ基によるイミド化を押しさえ高温で反応できると考えた (Figure 3-11)。そこで、アミノ基を含まないアセタールとしてアセトンジメチルアセタール (ACE-DMA)、オルトギ酸トリメチル、オルト酢酸トリメチル等の種々のアルキル化剤との反応を検討した。反応条件を Table 3-3 に示す。

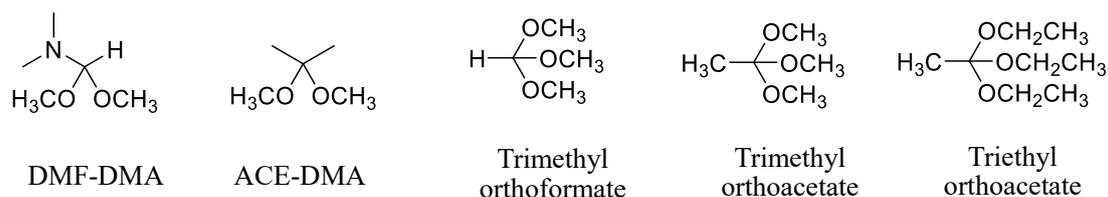


Figure 3-11. Chemical structure of various alkylation reagents.

Table 3-3. Synthetic conditions of esterification by using ACE-DMA.

Run	PAA (mmol)	Esterification reagent	(mmol)	Temp. (°C)	Time (h)	Reaction
1	5	ACE-DMA	15	40	2	unreacted
				60	3	
2	5	ACE-DMA	25	60	2.5	17% esterification
				65	2.5	
3	5	ACE-DMA	25	80	13	35% esterification
4	5	Trimethyl orthoformate	5	55	5	8% esterification
				75	4	
5	5	Trimethyl orthoacetate	50	50	6.5	10% esterification
6	5	Triethyl orthoformate	5	75	7	unreacted

種々条件を検討した結果、ACE-DMA (沸点 80 °C) を用いた場合には最大で 35%のエステル化率で反応が起こったが、それ以外にエステル化反応は進行しなかった。Figure 3-10 に示すように、これらのアルキル化剤とポリアミド酸との反応は、アセタール交換によって脱離したメタノールがポリアミド酸を求核攻撃しエステル化が起こる。加えたジメチルアセタールはカルボキシ基に付加して脱離基として働きメタノールの求核攻撃を助けている。したがって、反応系をあまり高温にしすぎるとメタノールが揮発してしまうためにエステル化が進行しないと考えられる。そこでポリアミド酸にこれらのアセタール類を添加した後さらにメタノールを添加しエステル化を試みたが、メタノール

はポリアミド酸の貧溶媒であるため不溶化がおり、エステル化は進行しなかった。また、さらに沸点の高いオルトギ酸トリメチル (沸点 100 °C)、オルト酢酸トリメチル (沸点 108 °C) およびオルトギ酸トリエチル (沸点 145 °C) を用いたが、いずれの場合も低収率であった。

3.3.4 ヨウ化メチルを用いたエステル化

これまで検討してきたように、エポキシあるいはアセタールを用いたポリアミド酸のエステル化はいずれも未反応あるいは低収率であったので、ハロゲン化アルキルを用いた反応を検討することとし、BR ワニスに塩基を加えカルボン酸塩とし、それにヨウ化メチルを加えてエステル化を行った。ヨウ化メチルは室温で沸点 43 °C の液体であり、取り扱いが容易であるという利点がある。反応条件を Table 3-4 に示す。塩基として DBU および炭酸カリウムを使用した。

Table 3-4. Synthetic conditions of esterification by using methyl iodide.

Run	PAA (mmol)	Methyl iodide (mmol)	Base	(mmol)	Temp. (°C)	Time (h)	Esterification rate
1	5	30	DBU	10	40	2	62%
					50	1	
					60	1	
					80	1	
2	5	15	DBU	10	40	12	75%
3	5	15	K ₂ CO ₃	10	40	12	77%
4	5	10	K ₂ CO ₃	5	40	10	67%
5	5	20	K ₂ CO ₃	10	40	5	77%
6	5	16	K ₂ CO ₃	8	40	5	88%
7	5	14	K ₂ CO ₃	7	40	5	34%
8	5	12	K ₂ CO ₃	6	40	5	30%
9	5	10	K ₂ CO ₃	5	40	5	28%

まず、ポリアミド酸を 5 mmol としたとき含まれるカルボキシ基は 10 mmol であるからその 3 倍当量のヨウ化メチルを添加し、塩基として DBU を添加し反応系の様子を見ながら反応温度を 40 °C、50 °C、60 °C、80 °C と昇温した (run1)。反応終了後、純水中に再沈殿して取り出したポリマー固体を十分に乾燥した後 ¹H NMR を測定したところ、7.0-8.3 ppm に芳香族のプロトンおよび 3.83 ppm にメチルエステル基のプロトンの吸収がそれぞれ観測され、その積分比からエステル化率は 62% であると計算された。40 °C で 2 時間反応終了後には反応がほとんど進行していなかったため加温したが、イミド化を抑制するためにより低温で反応させる必要があることから、反応時間を長時間にする検討を行った (run2)。反応時間を 12 時間にしたところエステル化率は 75% に上昇した。

次に塩基を炭酸カリウムに変更しても同程度の収率でエステル化反応が進行するかを検討した (run3)。Run 2 と全く同じモル比で反応を行ったが、エステル化率はほぼ同じになった。さらにヨウ化メチルをカルボキシ基当量にしたところ収率は低下した (run4) ので、ヨウ化メチルを過剰に添加し、かつ反応時間を短時間にしてエステル化が進行するかを検討した (run5 – run9)。40 °C で 5 時間反応させた場合のヨウ化メチルとエステル化率の関係を Figure 3-12 に示す。ヨウ化メチルがカルボキシ基に対し 1.6 当量以上添加することで 80% 程度エステル化できることがわかった。

これらの結果より、ヨウ化メチルを用いて DBU または炭酸カリウムを塩基とし 40 °C で数時間以上反応させることにより、非常に効率的にポリアミド酸をメチルエステル化することが可能であることを見出した。

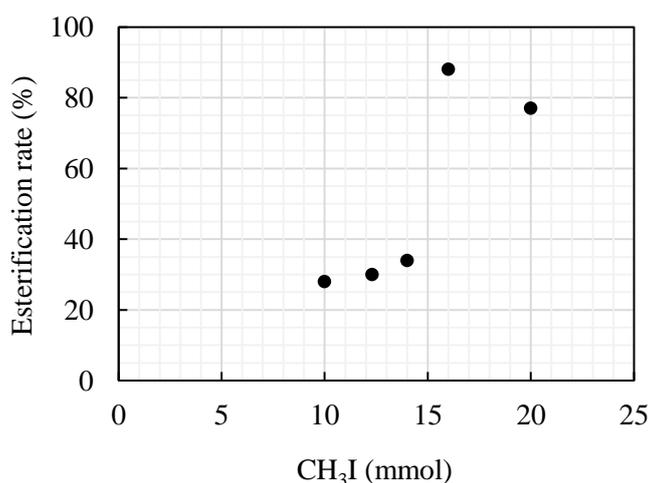


Figure 3-12. Relationship between amount of methyl iodide and esterification rate. The reaction temperature was 40 °C and the reaction time was 5 h.

3.3.5 ポリアミド酸部分エステル化体の微粒子化および電着

合成したポリアミド酸部分エステル化体を用いてアニオン電着を行った。100 mL なすフラスコに Table 3-5 の run4 にて合成したポリアミド酸部分エステル化体 0.320 g (0.60 mmol、エステル化率 67%) および NMP 17.6 g を入れ溶解させ、攪拌しながら流速 0.5 mL/min で純水をなすフラスコ内に滴下して再沈殿による微粒子形成を行い、トリエチルアミンを添加し電着液を調整した。次にこれをステンレス容器に入れ印加電圧 10 V で 10 分間電着を行った。このポリアミド酸メチルエステル微粒子分散液を用いて得られた電着塗膜を Figure 3-13 に示す。左の写真で示すように得られた電着塗膜では銅板の角部においても一様にポリアミド酸が付着し、焼成後の膜厚は 20 μm であった。また 30 日間経過後の電着液は溶液粘度の低下が見られず同様の塗膜を得ることができた。

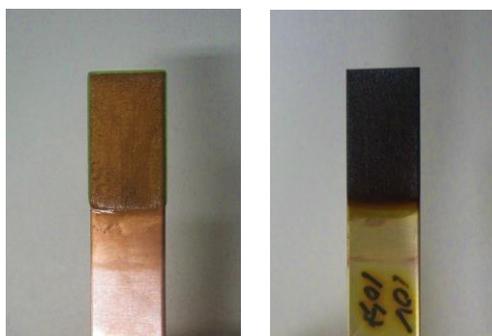


Figure 3-13. Photos of the electrode obtained by electrodeposition using PAA methyl ester /trimethylamine (left). Voltage of 10 volts was applied to the electrode for 10 minutes, and the electrode was baked at 70, 110, 150, 180, 210, 230, 250 $^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes, respectively (right).

合成したポリアミド酸メチルエステルの TG 測定を行った。Figure 3-14 に窒素雰囲気下において昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した TG 測定結果を示す。300 $^{\circ}\text{C}$ を超えると徐々に重量減少が起こり始め、10%重量減少温度は 495 $^{\circ}\text{C}$ であった。これは前章の Figure 2-11 で示したポリアミド酸を用いた電着塗膜の TG に比較し 45 $^{\circ}\text{C}$ 低温化しているが、これは塗膜の焼成条件の違いによるものと考えられる。よって十分な耐熱性を有すると言える値が示された。

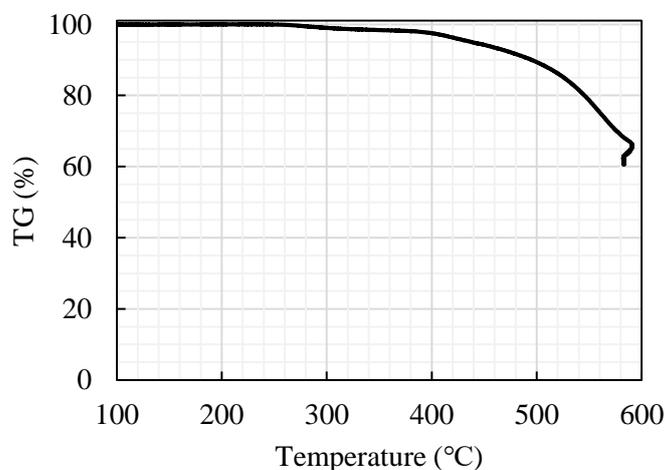


Figure 3-14. Thermogravimetric analysis of electrodeposited layer of PAA methyl ester.

3.4 結論

ポリアミド酸の NMP 溶液である BR ワニスの保存安定性の向上のためにエステル化体の合成方法を検討した。

カルボン酸にエポキシドを付加させる手法では、BR ワニスのカルボキシ基当量の DBU を加え中和し、3 当量の 1,2-ブチレンオキシドを加え 100 °C で 40 分間加熱する反応条件によりエステル化できることがわかった。また DMF-DMA、ACE-DMA を直接反応させることでエステル化を試みたが、イミド化反応が協奏的に起こるために系を加熱することができず、エステル化反応を進行させることがかなり困難であった。

ヨウ化メチルと塩基を用いたエステル化反応では、40 °C の加熱により 80% の高収率でエステル化することが可能であった。この手法により得られたエステル化率 67% のポリアミド酸部分エステル化体を NMP に溶解させ、水を滴下し再沈殿により微粒子分散液を作製し、アミンにより中和しアニオン型電着液として印加電圧 10 V 電着時間 10 分間で電着し塗膜を得た。TG 測定によりこのポリマーの 10% 重量減少温度は 495 °C であり、十分な耐熱性を有することを確認できた。

3.5 文献

1. C.C. Walker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **26**(6), 1649-1657 (1988).
2. A. Kobayashi, H. Wada, M. Yamashita, S. Bando, and T. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **31**(5), 607-612 (2018).
3. T. Yamashita, T. Miura, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **20**, 743-746 (2007).

4. Q. Li, T. Yamashita, K. Horie, H. Yoshimoto, T. Miwa, and Y. Maekawa, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1329-1340 (1998).
5. Y. Maekawa, T. Miwa, and T. Yamashita, *Reactive Polym.*, **30**, 71-73 (1996).
6. M Ueda, H Oikawa, *J. Org. Chem.* **50**, 760 (1985).
7. M. Tomikawa, S. Yoshida, and N. Okamoto, *Polym. J.*, **41**, 604 (2009).
8. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, *Macromol. Chem. Phys.*, **143**, 189 (1971).
9. F. Kodera, Y. Matsuzawa, K. Okano, E. Tomiyama, and T. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 235-240 (2010).

第4章 グリシジルエーテル基を側鎖にもつカチオン型電着ポリイミドの合成と物性評価

4.1 序

アニオン電着ポリイミドはその前駆体であるポリアミド酸のカルボキシ基を中和しアニオン化することで容易にアニオン電着材料となり、良好な電着塗膜を形成することを第2章、第3章で述べた。しかし一方で加水分解を受け易く、ワニス状態での保存安定性に非常に乏しいこと、また銅などを基質として採用した場合、電着により腐食が起こるといったデメリットがあることを第3章で述べた。このため、カチオン電着性能をもつポリイミドの開発はその課題を解決し、利用できる範囲が広がり非常に価値のある有用な材料を社会に提供することができるものである。安定な有機カチオンを導入する官能基としてはアンモニウム塩などの限られたものしかないが、ポリイミドの合成にはジアミンを用いるため、分子内に重合のためのアミノ基とカチオン化のためのアルキルアミノ基の両方を併せ持つ分子設計が必要である。本章では反応性に富んだグリシジル基をポリイミド骨格に導入することによりカチオン電着ポリイミドの設計・合成およびその電着塗膜の物性について述べる。

4.2 実験

4.2.1 試薬

4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (AHHFP)、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン (AHPP)、ジエタノールアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド (BTMA) は東京化成工業(株)製の特級試薬をそのまま用いた。1-メチル-2-ピロリドン (NMP) は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をモレキュラーシーブス 4A で乾燥して用いた。エピクロロヒドリン、トルエン、塩化カルシウム、乳酸は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をモレキュラーシーブス 4A で乾燥後またはそのまま使用した。

4.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴 (NMR) 分光は Bruker 社製 Ascend 400 (400MHz) を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン (TMS) を使用し、重溶媒として DMSO- d_6 を用いて測定した。赤外吸収 (IR) スペクトルはフーリエ変換赤外分光高度計 SHIMADZU IRAffinity-1S を用い透過法により測定した。熱重量測定は示差熱/熱重量 (TG/DTA) 同時測定装置

SHIMADZU DTG-60 を用いて昇温速度 10 °C/min、窒素雰囲気下または空気導入下 (ともに流速 50 mL/min) にて行った。ポリイミド微粒子の粒子径および微粒子液のゼータ電位測定は HORIBA nano Partica SZ-100 を使用し測定した。

4.2.3 ポリイミド微粒子形成装置

シリンジポンプは YMC 社製 YSP-101 を用い、PTFE チューブを先端に接続した 25 mL 用ガスタイトシリンジに純水または有機溶媒を充填し定流速で送液した。PTFE チューブは内径 1.0 mm または 0.25 mm を使用した。電着装置の直流安定化電源は TEXIO PA250-0.42B を用い、三和電気計器(株)製デジタルマルチメータ PC710 を用いて電流値をモニターした。電着後の塗膜は山田電機(株)製卓上型マッフル炉 Y-2025-P に入れて加熱焼成を行った。

4.2.4 ポリイミド PI(6FDA/AHHFP)の合成

300 mL 三ツロセパラブルフラスコに AHHFP (7.325 g, 20.00 mmol) を NMP 70 mL とともに入れ、片方の口に塩化カルシウム管をつけ、もう片方の口に窒素ボンベをつなぎ窒素を導入しながら攪拌を行った。溶解させた後、氷冷しながら 6FDA (8.885 g, 20.00 mmol) を 4 回に分け加えた。羽根付き攪拌棒を用い 2 時間室温で攪拌し重合を行った。十分粘度が増したのを確認後 300 mL なすフラスコに移し、トルエン 35 mL を加えジムロート冷却器およびディーン・スターク管を接続し 230 °C で 2 時間還流して共沸により脱水し、これを系外に除去しながらイミド化を行った。終了後、純水を用いて再沈殿により精製し、吸引濾過して回収した固体をデシケーターに入れ減圧乾燥させた。

PI(6FDA/AHHFP): ¹H NMR [400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C]: δ 10.40 (s, 2H: -OH), 8.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H: -ArH), 7.94 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H: -ArH), 7.73 (s, 2H: -ArH), 7.49 (s, 2H: -ArH), 7.06-7.27 (m, 4H: -ArH).

4.2.5 ポリイミド PI(6FDA/AHHFP)のエポキシ化およびアミン変性

合成したポリイミド PI(6FDA/AHHFP) 2.87 g (3.64 mmol) を 100 mL なすフラスコに分取し、BTMA 0.096 g (0.5 mmol) およびエピクロロヒドリン 30 mL を加えジムロート冷却器を接続し 100 °C で 1 時間加熱し還流させた。終了後、エバポレーターを用いエピクロロヒドリンの大部分を減圧留去し、濃縮した溶液を得た。これに THF 5 mL を入れて希釈して純水中に再沈殿させた後に吸引濾過し、回収した固体をデシケーターに入れ減圧乾燥して PI(6FDA/ep-AHHFP) を得た。残りの PI(6FDA/AHHFP) も同様に反応を行った。

300 mL 3 つ口フラスコに合成した PI(6FDA/ep-AHHFP) 15.39 g (17.09 mmol) と NMP 75 mL を入れて 80 °C で攪拌しながら溶解させた。これにジエタノールアミン 4.63 g (44.0 mmol) を NMP 5 mL で希釈した溶液を全て滴下し、完了直後に液温を 120 °C に昇温し 60 分間加熱してアミン変性化ポリイミド PI(6FDA/N-AHHFP) 溶液を得た。

PI(6FDA/ep-AHHFP): $^1\text{H NMR}$ [400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C]: δ 7.36-8.15 (m, 12H: -ArH), 3.98-4.44 (m, 4H: -O-CH $_2$ -), 3.19 (m, 2H: -CH $_2$ -CH), 2.59-2.72 (m, 4H: -CH $_2$ - in epoxy ring).

4.2.6 ポリイミド PI(6FDA/N-AHHFP)の微粒子化

合成したアミン変性化ポリイミド PI(6FDA/N-AHHFP) 溶液 0.305 g を分取して NMP 1.58 g で希釈し、乳酸 0.522 g (5.79 mmol) を添加し 30 分間攪拌した。その後純水 20 mL を滴下し、ポリイミド微粒子を形成した。

4.2.7 ポリイミド PI(BTDA/AHPP) の合成

300 mL 三ツロセパラブルフラスコに AHPP 10.325 g (40.00 mmol) を NMP (130 mL) に溶解させた。片方の口に塩化カルシウム管をつけ、もう片方の口から窒素を導入し系内を窒素で満たした状態でフラスコを氷冷し、攪拌しながら BTDA 12.889 g (40.00 mmol) を 4 回に分けて加えた。その後氷冷を外し、2 時間室温で攪拌し重合させた。その後一晩攪拌を継続したポリアミド酸ワニスを 500 mL なすフラスコに移し替え、トルエン (75 mL) を加えジムロート冷却器およびディー・スターク管を接続し、液温を 230 °C になるように加熱しながら 3 時間共沸により生成した水を系外に除去してイミド化を行った。終了後 NMP で希釈した後、純水を用いて再沈殿により精製しポリイミドの固体を得た。これを吸引ろ過し、減圧下にて乾燥を行って得た固体を NMP に溶解させ同様の操作を二度繰り返し、黄褐色粉末のポリイミド PI(BTDA/AHPP) を得た。

PI(BTDA/AHPP): $^1\text{H NMR}$ [400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C]: δ 9.72 (s, 2H: -OH), 6.90-8.26 (m, 12H: -ArH), 1.60 (s, 6H: -CH $_3$). IR: $\nu = 1780, 1719 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.8 ポリイミド PI(BTDA/AHPP) のエポキシ化およびアミン変性

4.2.7 項で得られた PI(BTDA/AHPP) 溶液 186 g に BTMA 1.0 g (5.4 mmol) およびエピクロロヒドリン 100 mL を加え、ジムロート冷却器を接続し還流しながら 100 °C に昇温し 90 分間反応させた。終了後エバポレーターを用いエピクロロヒドリンの大部分を除去し、メタノール中に再沈殿させた後に吸引ろ過し、回収した固体をデシケーターに入れ減圧乾燥しポリイミド PI(BTDA/ep-AHPP) を得た。

100 mL なすフラスコに合成した PI(BTDA/ep-AHPP) 1.31 g (1.96 mmol) と NMP 12 mL を入れ、さらにジエタノールアミン 0.44 g (4.2 mmol) を添加してジムロート冷却器および塩化カルシウム管を接続し、液温を 100 °C に昇温して攪拌しながら 60 分間加熱しアミン変性化ポリイミド PI(BTDA/N-AHPP) を得た。

4.2.9 ポリイミド PI(BTDA/N-AHPP) の微粒子化

100 mL ナスフラスコに合成したアミン変性化ポリイミド PI(BTDA/N-AHPP) 溶液 0.300 g を分取し、乳酸 0.512 g (5.68 mmol) を添加後 30 分間攪拌し酸性 ($\sim \text{pH}4$) を示す

ことを確認した。その後攪拌した状態を保ちながらシリンジポンプを用いてメタノール 20 mL を流速 0.5 mL/min で滴下し、再沈殿を行ってポリイミド微粒子を形成した。

4.2.10 ポリイミドの電着

得られたポリイミド微粒子懸濁液をステンレス容器に入れ陽極とし、その中に銅板 (10 mm × 120 mm × 0.5 mm) を浸して陰極とした。両極間は 3 cm とし、直流安定化電源装置 (TEXIO PA250-0.42B) を接続して定電圧で電着を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 PI(6FDA/AHHFP) および PI(6FDA/ep-AHHFP) の合成およびアミン変性化

含フッ素ポリイミドの合成は常法にしたがって、等モルの 6FDA と AHHFP を NMP 中にて氷冷しながら攪拌しながら重合を行った[1-4]。次に、トルエンを加え共沸脱水によりイミド化を行った。生成物は純水中に再沈殿した後、一昼夜かけて減圧乾燥した。合成スキームを Figure 4-1 に示す。

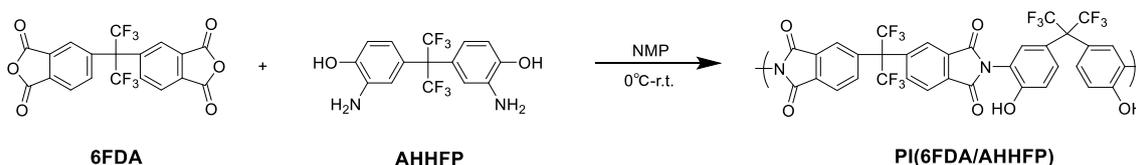


Figure 4-1. Synthesis scheme of PI(6FDA/AHHFP).

合成したポリイミド PI(6FDA/AHHFP) の ^1H NMR スペクトルを Figure 4-2 に示す。ただし 3.35 ppm に H_2O 、2.49 ppm に DMSO、1.90 ppm、2.18 ppm および 2.69 ppm に NMP の各残存溶媒のシグナルが観測されている。2.3 ppm (1.5H)、7.06-7.27 ppm (2.5H) に観察されるシグナルは化学シフトおよび積分値から残存したトルエンと同定される。同定は下記の NMR チャートに記す。芳香族プロトンが 7.06-7.27 ppm (m, 4H: -ArH)、7.49 ppm (s, 2H: -ArH)、7.73 ppm (s, 2H: -ArH)、7.94 ppm (d, $J = 6.8$ Hz, 2H: -ArH)、8.13 ppm (d, $J = 8.0$ Hz, 2H: -ArH) に、フェノール性水酸基のプロトンが 10.40 ppm (s, 2H: -OH) にそれぞれ観測され、その積分比から PI(6FDA/AHHFP) の合成が確認できた。

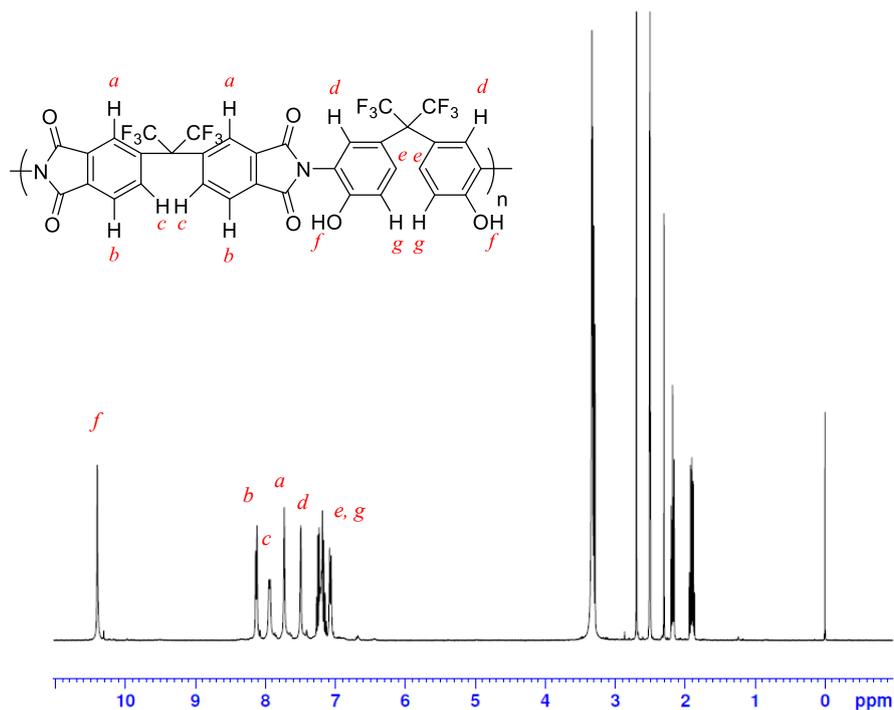


Figure 4-2. ^1H NMR spectrum of PI(6FDA/AHHFP).

次に合成したポリイミド PI(6FDA/AHHFP)とエピクロロヒドリンとの反応によるエポキシ基の導入を行った。PI(6FDA/AHHFP) 2.87 g を分取し、BTMA (0.096 g) およびエピクロロヒドリン (30 mL) を加え 100 °C で 1 時間還流した。純水中に再沈殿して PI(6FDA/ep-AHHFP) を得た。合成スキームを Figure 4-3 に示す。

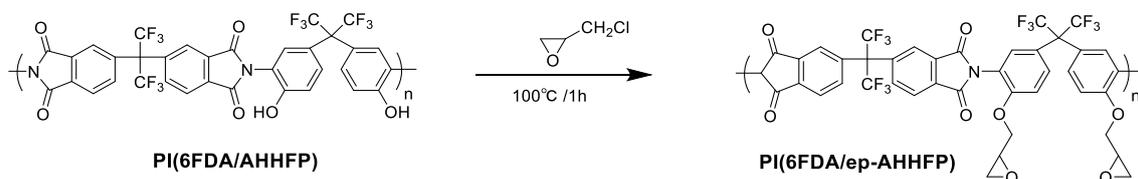


Figure 4-3. Synthesis scheme of PI(6FDA/ep-AHHFP).

合成したポリイミド PI(6FDA/ep-AHHFP) の ^1H NMR スペクトルを Figure 4-4 に示す。ただし 3.35 ppm に H_2O 、2.49 ppm に DMSO、1.90 ppm、2.18 ppm および 2.69 ppm に NMP の各残存溶媒のシグナルが観測されている。 ^1H NMR スペクトルにおいて 7.36-

8.15 ppm に芳香族プロトン、3.98-4.44 ppm に酸素原子に隣接したメチレン基のプロトン (H_f)、3.19 ppm にエポキシ基の不斉炭素に結合したプロトン (H_h)、2.59-2.72 ppm にエポキシ環の炭素に結合したプロトン (H_i) が観測された。エポキシ基はカルボン酸存在下加熱するとカチオン重合により開環することが知られている。エポキシ基が開環すると酸素に隣接したメチレンは 4 ppm 付近にシグナルが現れるが、エポキシ基では三員環の環歪みにより高磁場シフトが起こる。したがって、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルからエポキシ基は開環することなくエピクロロヒドリンが導入されたことが確認できた。また、芳香族プロトンとメチレン基のプロトン (H_f) の積分比からエポキシ基の導入は極めて定量的に起こったことが示され導入率は 90%以上と概算された。

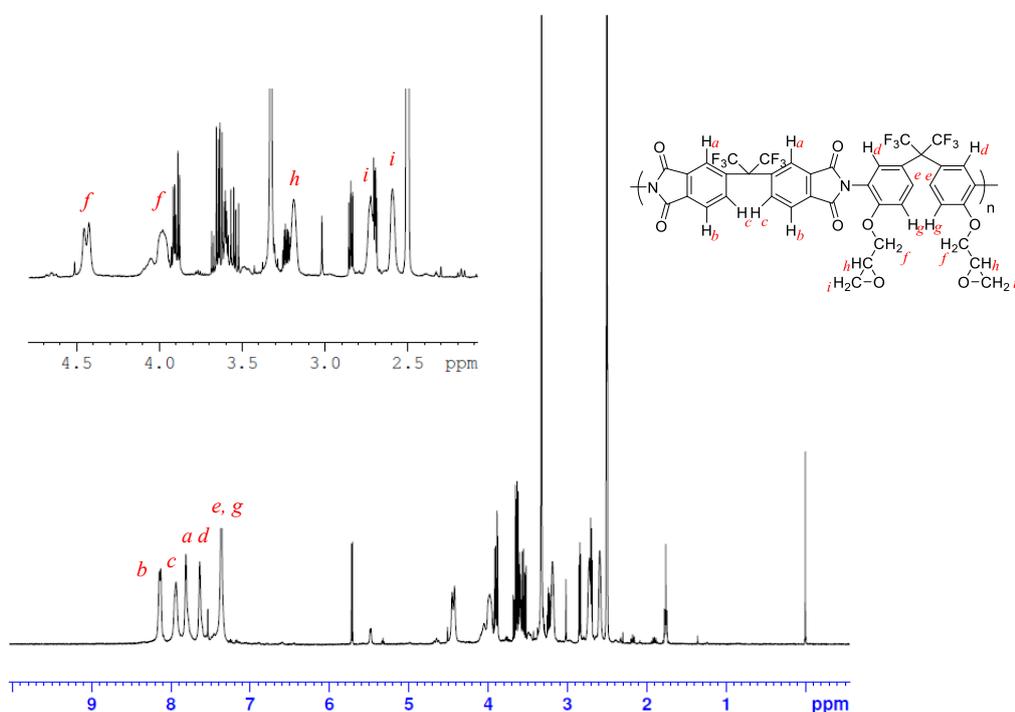


Figure 4-4. $^1\text{H NMR}$ spectrum of PI(6FDA/ep-AHHFP).

次いで得られたエポキシ化ポリイミド PI(6FDA/ep-AHHFP) 15.39 g (17.09 mmol) を NMP 75 mL に溶解させ、これにジエタノールアミン 4.63 g (44.0 mmol) を加えて 120 °C で 60 分間反応させアミン変性を行い、PI(6FDA/N-AHHFP) を合成した。合成スキームを Figure 4-5 に示す。

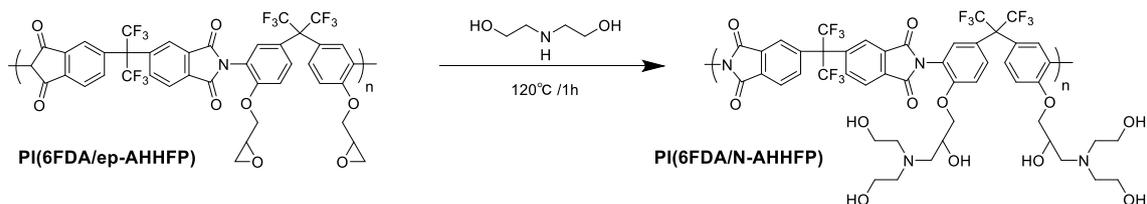


Figure 4-5. Synthesis scheme of PI(6FDA/N-AHHFP).

フィルムを製膜し IR スペクトルを測定した結果を Figure 4-6 に示す。3420 cm^{-1} 付近に OH 基による強い吸収が観測され、ジエタノールアミンの付加によりエポキシ環が開環し OH 基が導入されたことが確認された。

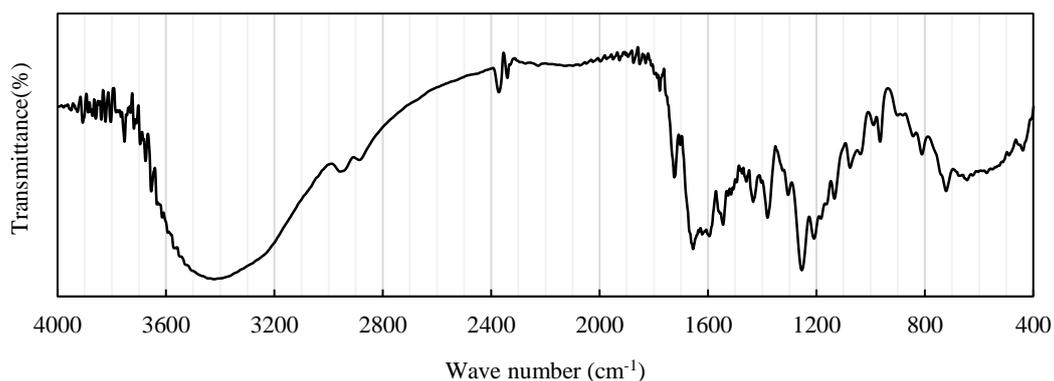


Figure 4-6. FT-IR spectrum of PI(6FDA/N-AHHFP).

4.3.2 エポキシ化ポリイミド PI(6FDA/ep-AHHFP)/アミン反応生成物の微粒子化と電着
 合成したアミン変性 PI(6FDA/N-AHHFP) 溶液 0.305 g を分取して NMP 1.58 g で希釈し、乳酸 0.522 g (5.79 mmol) を添加し 30 分間攪拌した。その後純水 20 mL を滴下して微粒子を形成した。ポリイミド微粒子液の外観を Figure 4-7 に示す。



Figure 4-7. Image of the PI(6FDA/N-AHHFP) suspension.

この微粒子分散液の微粒子径分布およびゼータ電位測定結果を Figure 4-8 に示す。作製した微粒子分散液の微粒子のモード径は 620 nm であり、ゼータ電位は +40 mV を示した。ポリイミド微粒子が分散液中でプラスに帯電しており、電気的反発によりすぐに沈降しないことを確認した。

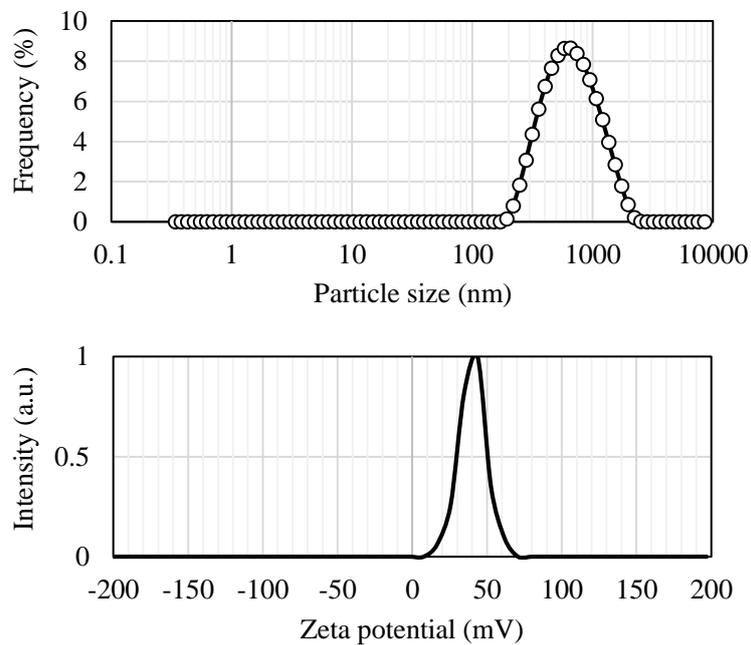


Figure 4-8. Particle size distribution (upper) and zeta potential (lower) of PI(6FDA/N-AHHFP) polyimide particles.

次に印加電圧 5 V で 15 分間電着を行った。このとき初期の電流値は 20 mA であった。ポリイミド PI(6FDA/ep-AHHFP) 微粒子分散液による電着塗膜を Figure 4-9 に示す。微粒子が電極表面に堆積し、散乱のため乳白色の塗膜が形成されていることがわかる。これを 200 °C で 30 分焼成することによりポリイミドの再溶解、分子緩和により均一な塗膜に変換された。



Figure 4-9. Images of the electrodeposited electrodes of PI(6FDA/N-AHHFP) without (left) and with (right) thermal treatment at 200 °C for 30 min.

この電着塗膜の TG-DTA 測定を行った結果を Figure 4-10 に示す。窒素雰囲気下で 600 °C まで昇温し 30 分後に空気を導入して全てのポリイミドを燃焼させ消失することを確認した。ポリイミド重量は温度上昇とともに減少し、10%重量減少温度は 322 °C となった。

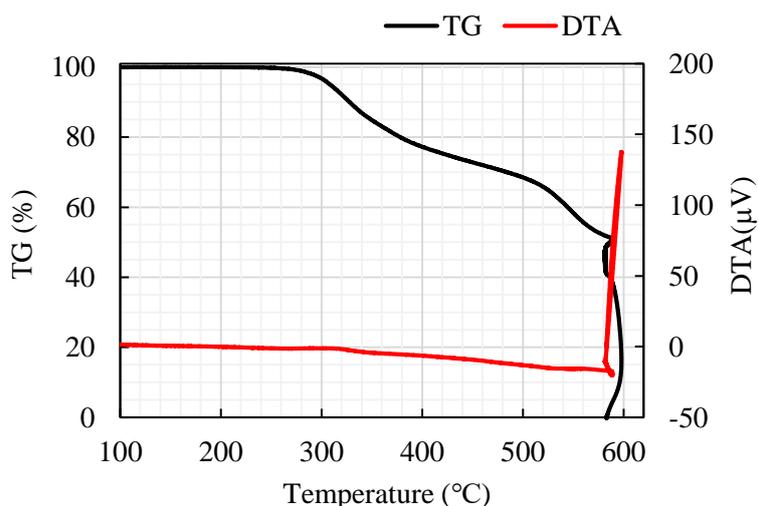


Figure 4-10. Thermogravimetric analysis of electrodeposited layer of PI(6FDA/N-AHHFP).

以上の結果より、今回合成した新規ポリイミド PI(6FDA/ep-AHHFP) の電着能を確認し、その電着塗膜は十分な耐熱性を有することを確認した。

4.3.3 PI(BTDA/AHPP)および PI(BTDA/ep-AHPP) の合成

次に、含フッ素ポリイミドとの比較を行う目的で、フッ素を含有しないポリイミドを別に合成し、同様にエポキシ化およびアミン変性化を行った。

非含フッ素ポリイミドの合成は常法にしたがって、等モルの BTDA と AHPP を NMP 中にて氷冷しながら攪拌しながら重合を行った。次にトルエンを加え共沸脱水によりイミド化を行った。生成物は純水中に再沈した後、一昼夜かけて減圧乾燥した。合成スキームを Figure 4-11 に示す。

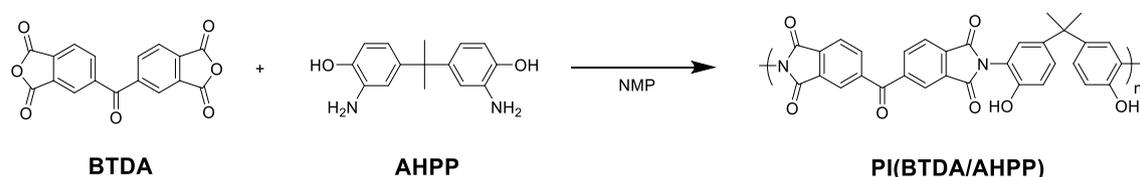


Figure 4-11. Synthesis scheme of PI(BTDA/AHPP).

合成したポリイミド PI(BTDA/AHPP) の ^1H NMR スペクトルを Figure 4-12 に示す。同定は下記の NMR チャートに記す。ただし 3.35 ppm に H_2O 、2.49 ppm に DMSO、1.90 ppm、2.18 ppm および 2.69 ppm に NMP の各残存溶媒のシグナルが観測されている。芳香族プロトンが 6.90-8.26 ppm (m, 12H: -ArH) に観測され、1.59 ppm (s, 6H: $-\text{CH}_3$) にメチル基、9.72 ppm (s, 2H: $-\text{OH}$) にフェノール性水酸基のプロトンが観測され、その積分比から PI(BTDA/AHPP) の合成を確認した。

合成したポリイミド PI(BTDA/AHPP) の IR スペクトルを Figure 4-13 に示す。1780 cm^{-1} にポリイミドに見られるカルボニル基の伸縮振動による吸収を示した。

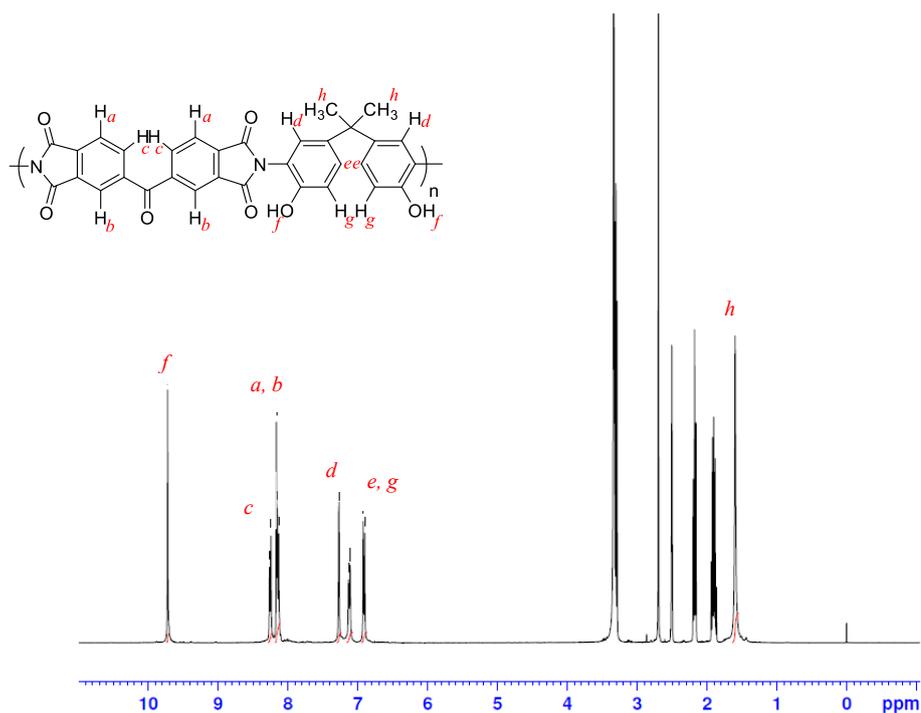


Figure 4-12. ¹H NMR spectrum of PI(BTDA/AHPP).

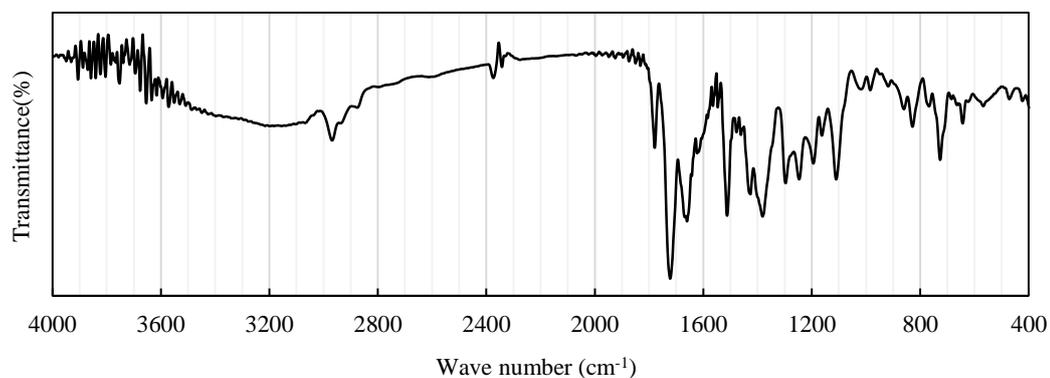


Figure 4-13. FT-IR spectrum of PI(BTDA/AHPP).

次に合成したポリイミド PI(BTDA/AHPP) とエピクロロヒドリンの反応によるエポキシ基の導入を行った。PI(BTDA/AHPP) の NMP 溶液に BTMA およびエピクロロヒドリンを加え 100 °C で 90 分間還流した。終了後、メタノール中に再沈殿後に吸引ろ過し回収した固体をデシケーターに入れ減圧乾燥しポリイミド PI(BTDA/ep-AHPP) を得た。

合成した PI(BTDA/ep-AHPP) 1.31 g (1.96 mmol) と NMP 12 mL を入れ溶解させたが、長時間攪拌してもすべて溶解しなかった。そこで、さらにジエタノールアミン 0.440 g (4.18 mmol) を添加し、液温を 100 °C に昇温して攪拌しながら 60 分間加熱したところ完全に溶解し PI(BTDA/N-AHPP) を得た。合成スキームを Figure 4-14 に示す。

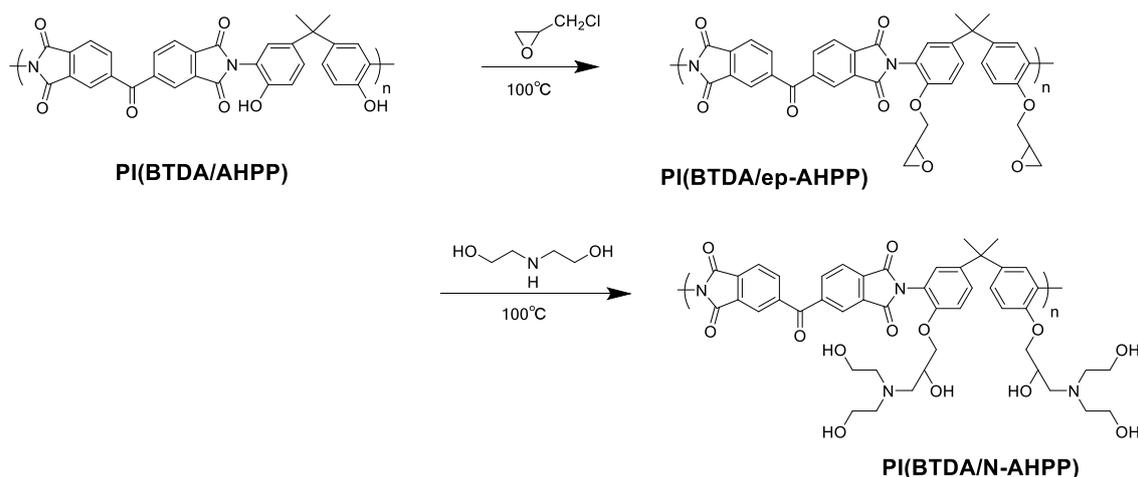


Fig. 4-14. Synthesis scheme of PI(BTDA/ep-AHPP) and PI(BTDA/N-AHPP).

4.3.4 ポリイミド PI(BTDA/ep-AHPP) /アミン反応生成物の微粒子化と電着能

合成したアミン変性化ポリイミド PI(BTDA/N-AHPP) 溶液 0.300 g を分取し、乳酸 0.512 g (5.68 mmol) を添加して 30 分間攪拌した。酸性 (pH4) を示すことを確認し、ジエタノールアミノ基をカチオン化したことを確認した (Figure 4-15)。その後攪拌したままシリンジポンプを用いて流速 0.5 mL/min でメタノール 20 mL を滴下し、再沈殿を行ってポリイミド微粒子を形成した。この微粒子分散液の外観を Figure 4-16 に示す。

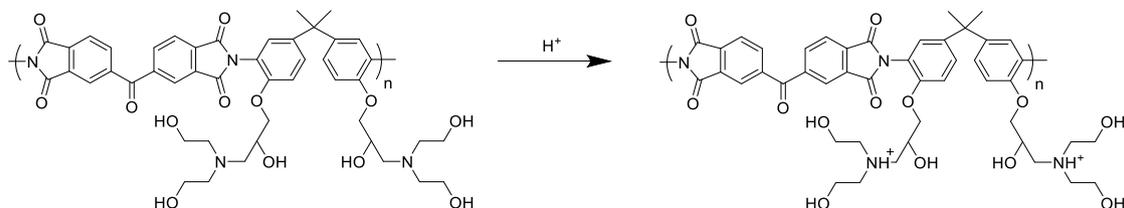


Figure 4-15. Synthesis scheme of PI(BTDA/N⁺-AHPP).



Figure 4-16. Image of the PI(BTDA/N-AHPP) suspension.

この微粒子分散液の微粒子径分布およびゼータ電位測定結果を Figure 4-17 に示す。作製した微粒子分散液の微粒子のモード径は 130 nm であり、ゼータ電位は+50 mV を示した。PI(BTDA/N-AHPP) は PI(6FDA/N-AHHFP) に比較してポリマー鎖中にフッ素原子が含まれていないため、カチオン化したジエタノールアミノ基との電気的相互作用が小さく凝集が抑制されゼータ電位が増大したと考えられる。

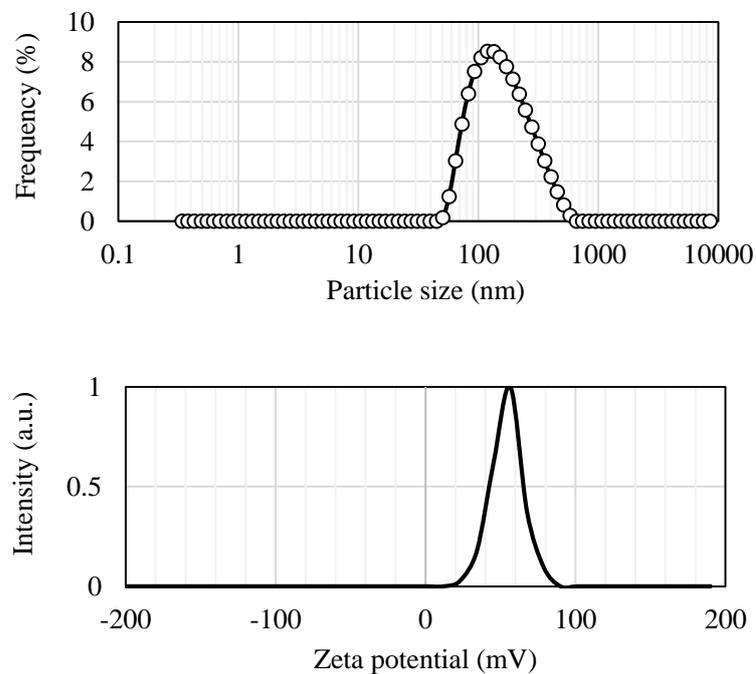


Fig. 4-17. Particle size distribution (upper) and zeta potential (lower) of PI(BTDA/N-AHPP) polyimide particles.

このポリイミド微粒子液を用い電着を行った。印加電圧 5 V で 15 分間電着を行った。ポリイミド PI(BTDA/N-AHPP) 微粒子分散液による電着塗膜を 200 °C で 30 分間焼成した後の電極銅板を Figure 4-18 に示す。



Figure 4-18. Images of the electrodeposited electrodes of PI(BTDA/N-AHPP) without (left) and with (right) thermal treatment at 200 °C for 30 min.

ポリイミド PI(BTDA/N-AHPP) 分散液を用いた定電圧電着時におけるクーロン量とポリイミド析出量の関係を Figure 4-19 に示す。両者は良好な比例関係を示し、単位クーロン当たりのポリイミド析出量を直線の傾きより算出したところ、2.3 mg/クーロンであった。

この電着塗膜の TG-DTA 分析を行った結果を Figure 4-20 に示す。ポリイミド重量は温度上昇とともに減少し、10%重量減少温度は 312 °C であった。これは PI(6FDA/N-AHHFP) のそれに比べ 10 °C 低い結果となった。これは PI(6FDA/N-AHHFP) では強い炭素-フッ素結合を有するのに対し、PI(BTDA/N-AHPP) では高温下で炭素-水素結合が解離し水素引き抜きにより劣化するためと考えられる。

以上の結果より今回合成した新規ポリイミドの電着能を確認することができた。

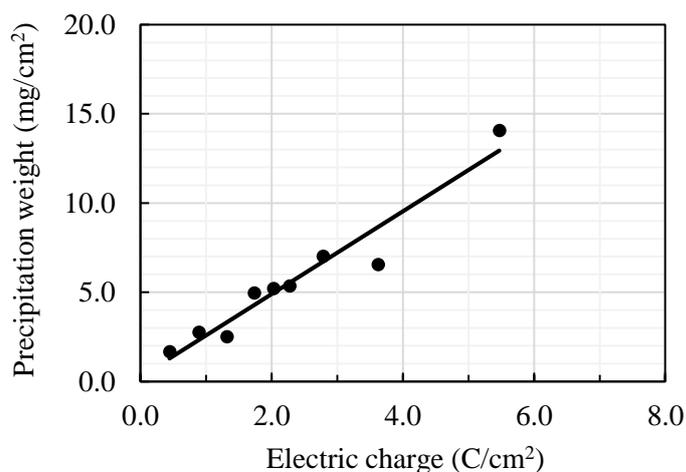


Figure 4-19. Relationship between electric charge and precipitation weight at the electrodeposition of PI(BTDA/N-AHPP).

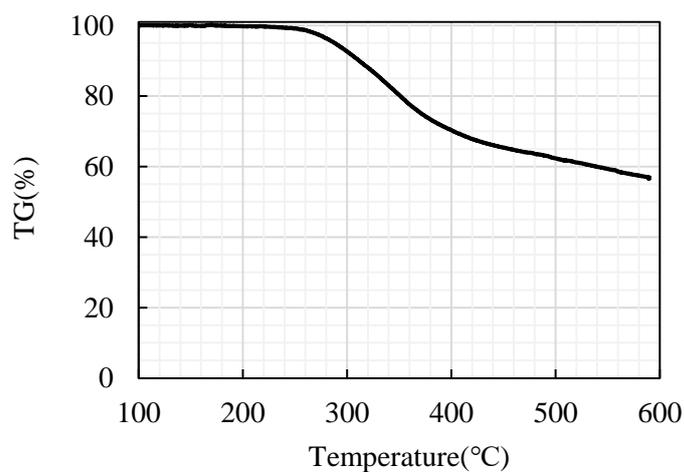


Figure 4-20. Thermogravimetric analysis of electro- deposited layer of PI(BTDA/N-AHPP).

4.4 結論

グリシジル基を有する可溶性ポリイミド PI(6FDA/ep-AHHFP)および PI(BTDA/AHPP) を新規に合成し、その NMP 溶液に貧溶媒を添加することによりモード径が 620 nm または 130 nm の径をもつ微粒子分散液を作製した。この微粒子分散液に乳酸を添加しカチオン化した電着液を用いて電着を行い、10%重量減少温度が 322 °Cおよび 312 °Cの良好な耐熱性をもつポリイミド塗膜を得た。このカチオン電着ポリイミドはポリアミド酸と比較して長期安定性を持ち、有用な電着材料となり得る可能性を見出した。

4.5 文献

1. H. Yu, T. Yamashita, and K. Horie, *Polym. J.*, **28**(8), 703-707 (1996).
2. H. Yu, T. Yamashita, and K. Horie, *Macromolecules*, **29**(4), 1144-1150 (1996).
3. H. Yu, T. Yamashita, and K. Horie, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **8**, 269-276 (1995).
4. T. Yamashita, H. S. Yu, H. Yoshimoto and K. Horie, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 273-274 (1994).

第5章 ジメチルアミノ安息香酸を側鎖にもつカチオン型電着ポリイミドの合成と物性評価

5.1 序

前章では可溶性ポリイミドにグリシジル基を導入し、アミン変性することによりカチオン性微粒子とするとカチオン型電着が可能であることを述べた。しかし、エポキシ基は反応性が高いため反応条件の設定が難しいという問題がある。そこで本章では導入後に追加の反応を行うことなくカチオン化が可能となるジメチルアミノ基を持つユニットを用いることとし、新たにジメチルアミノ安息香酸を側鎖に導入したポリイミドの合成とその電着機能について述べる。

5.2 実験

5.2.1 試薬

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン (AHPP)、4-ジメチルアミノ安息香酸 (DAA)、*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド (WSC) 塩酸塩、1-ヘキサノール、1-オクタノールは東京化成工業(株)製の特級試薬をそのまま用いた。1-メチル-2-ピロリドン (NMP) は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をモレキュラーシーブス 4A で乾燥して用いた。メタノール、エタノール、ベンジルアルコール、トルエン、塩化カルシウム、乳酸は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をモレキュラーシーブス 4A で乾燥後あるいはそのまま使用した。アルミナ 1.03wt%水分散液 (10A) および 1.03wt% NMP ゼル (A1-10) は川研ファインケミカル(株)より提供されたものをそのまままたは希釈して使用した。

5.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)分光は Bruker 社製 Ascend 400 (400MHz) を用い内部標準物質としてテトラメチルシラン (TMS)、重溶媒として DMSO-*d*₆ を用いて測定した。赤外吸収 (IR) スペクトルはフーリエ変換赤外分光高度計 SHIMADZU IRAffinity-1S を用いて透過法により測定した。熱重量測定は示差熱/熱重量(TG/DTA)同時測定装置 DTG-60 を用いて昇温速度 10 °C/min、窒素雰囲気下または空気導入下 (ともに流速 50 mL/min) にて行った。ポリイミド微粒子の粒子径および微粒子液のゼータ電位測定は HORIBA nano Partica SZ-100 を使用し測定した。電着塗膜の膜厚測定には(株)ミットヨ製クーラントブルーフマイクロメータ 293-230-30 MDC-25MX を用いた。

5.2.3 ポリイミド微粒子形成および電着装置

ホモジナイザーは IKA 製 ULTRA-TURRAX T18 digital を使用し、回転数 6000 – 7200 rpm で試料を分散させた。シリンジポンプは YMC 社製 YSP-101 を用い、PTFE チューブを先端に接続した 25 mL 用ガスタイトシリンジに純水または有機溶媒を充填し定流速で送液した。PTFE チューブは内径 1.0 または 0.25 mm のものを使用した。電着装置の直流安定化電源は TEXIO PA250-0.42B を用い、電流値は三和電気計器(株)製デジタルマルチメータ PC710 を用いてモニターした。電着後の塗膜は山田電機(株)製卓上型マッフル炉 Y-2025-P に入れて加熱焼成を行った。

5.2.4 ポリイミド PI(BTDA/AHPP) の合成

300 mL 三ツロセパラブルフラスコに AHPP 10.325 g (40.00 mmol)、NMP (130 mL) を入れ片方の口に塩化カルシウム管をつけ、もう片方の口に窒素ボンベをつなぎ窒素を導入しながら攪拌を行った。次にフラスコを氷冷し、攪拌しながら BTDA 12.889 g (40.00 mmol) を 4 回に分けて加えた。その後氷冷を外し、2 時間室温で攪拌し重合させた。次いでこのポリアミド酸 PAA(BTDA/AHPP) ワニスを 500 mL ナスフラスコに移し替え、ジムロート冷却器およびディーン・スターク管を接続しトルエン (75 mL) を加え、液温を 230 °C に保ち加熱しながら 3 時間共沸により生成した水を系外に除去しながらイミド化を行った。終了後 NMP で希釈し、純水中に滴下して再沈殿しポリイミドの固体を得た。これを吸引ろ過し、減圧下にて乾燥を行って得た固体を NMP に溶解させ再沈殿の操作を繰り返し、黄褐色粉末のポリイミド PI(BTDA/AHPP)を得た。

PI(BTDA/AHPP): $^1\text{H NMR}$ [400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C]: δ 9.72 (s, 2H: -OH), 6.90-8.26 (m, 12H: -ArH), 1.60 (s, 6H: -CH₃). IR: ν 1780, 1719 cm^{-1} .

5.2.5 ジメチルアミノ安息香酸を側鎖にもつポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA の合成

300 mL ナスフラスコに PI(BTDA/AHPP) 5.35 g (9.82 mmol) を分取し、NMP (40 mL) を加え溶解させた。次に DAA 3.25 g (19.7 mmol)、WSC 塩酸塩 3.97 g (20.7 mmol) を加えて塩化カルシウム管をつけ室温で 1 日攪拌した。WSC の代わりに DCC を用いて脱水縮合を行っても同様に生成物を得た。終了後、純水を用いて再沈殿してポリイミドの固体を得た。これを吸引ろ過し、得られた固体を減圧乾燥させた。再沈殿は 2 回繰り返し、黄褐色粉末の PI(BTDA/AHPP)-DAA を得た。

PI(BTDA/AHPP)-DAA: $^1\text{H NMR}$ [400MHz, DMSO- d_6 , 25 °C]: δ 6.69-8.23 (m, 12H: -ArH), 7.84 (d, 4H: -ArH, $J = 9.2\text{Hz}$), 6.79 (d, 4H: -ArH, $J = 9.2\text{Hz}$), 3.05 (s, 12H: -N-CH₃), 1.59 (s, 6H: -C-CH₃).

5.2.6 ポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA の微粒子化

100 mL なすフラスコに PI(BTDA/AHPP)-DAA および NMP を入れ十分に溶解させた後、乳酸を加え 1 時間攪拌後、液性が酸性 (pH4) を示すことを確認した。マグネチックスターラーを用いて回転数 ~1350 rpm で攪拌した状態を保ち、シリンジポンプを用いてガスタイトシリンジに充填した純水あるいは各種有機溶媒を流速 2 – 3 mL/h で送液し PTFE チューブの先端からなすフラスコ内に滴下して再沈殿による微粒子形成を行った。また、マグネチックスターラーの代わりにホモジナイザーを使用し、回転数 7200 rpm で攪拌中の溶液に貧溶媒を流速 1.5 mL/min で滴下して微粒子を形成した。

ベーマイトアルミナと PI(BTDA/AHPP)-DAA のハイブリッド微粒子作製はホモジナイザーを用い、回転数 6000 – 6800 rpm で攪拌中の溶液に純水を流速 0.5 – 1.0 mL/min で滴下した。

5.2.7 ポリイミド微粒子液の電着

作製した微粒子溶液をアルミカップに移して銅板 (10 mm × 120 mm × 0.5 mm) を液中に浸るように装着し、アルミカップが陽極、銅板が陰極となるようにそれぞれ直流安定化電源装置に接続し定電圧で電着を行った。

5.3 結果および考察

5.3.1 PI(BTDA/AHPP) および PI(BTDA/AHPP)-DAA の合成

PI(BTDA/AHPP)は常法に従い、NMP 中で当量の BTDA と AHPP を窒素下 0 °C で反応させ、その後室温で終夜攪拌し重合を完結させた[1-4]。次にディーン・スターク装置を用いてトルエンを加え液温が 230 °C になるように加熱し、3 時間共沸脱水しイミド化を行った (Figure 5-1)。得られた PI(BTDA/AHPP) は純水中に再沈殿を 2 回繰り返し精製した。

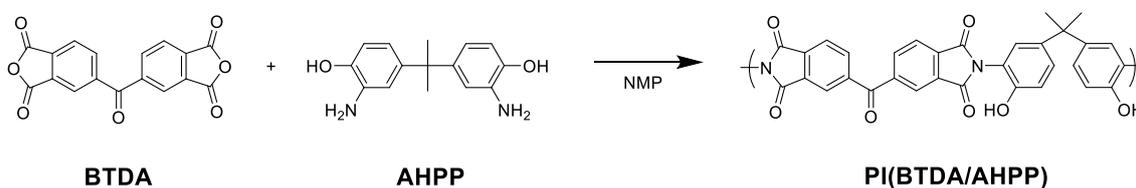


Figure 5-1. Reaction scheme of PI(BTDA/AHPP).

合成したポリイミド PI(BTDA/AHPP)の IR スペクトルを Figure 5-2 に示す。1780 cm⁻¹ にポリイミドのカルボニル基の C=O 伸縮振動に由来する吸収が観測されイミド化を確

認した。また、合成したポリイミド PI(BTDA/AHPP) の ^1H NMR スペクトルを Figure 5-3 に示す。ただし 3.35 ppm に H_2O 、2.49 ppm に DMSO、1.90 ppm、2.18 ppm および 2.69 ppm に NMP の各残存溶媒のシグナルが観測されている。6.90-8.26 ppm に芳香族水素のシグナル、1.60 ppm に AHPP のメチル基のシグナルが観測され、その積分比が 12H : 6H であり、目的のポリマーのモノマーユニットの理論値と同じであることを確認した。

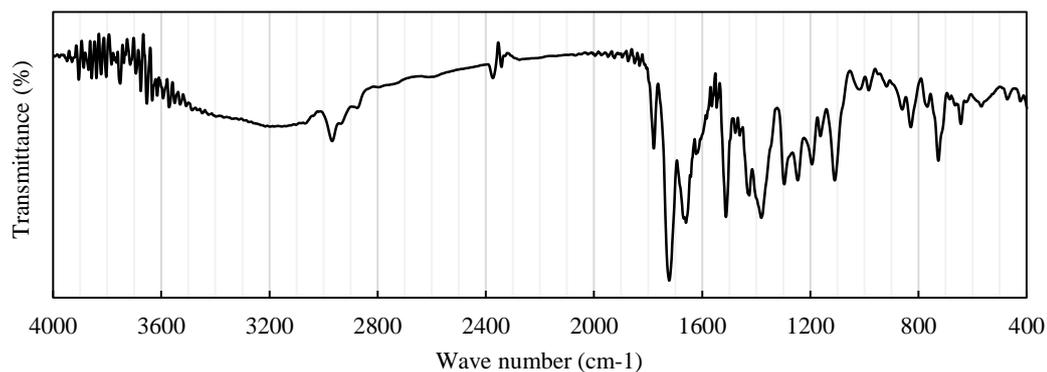


Figure 5-2. FT-IR spectrum of PI(BTDA/AHPP).

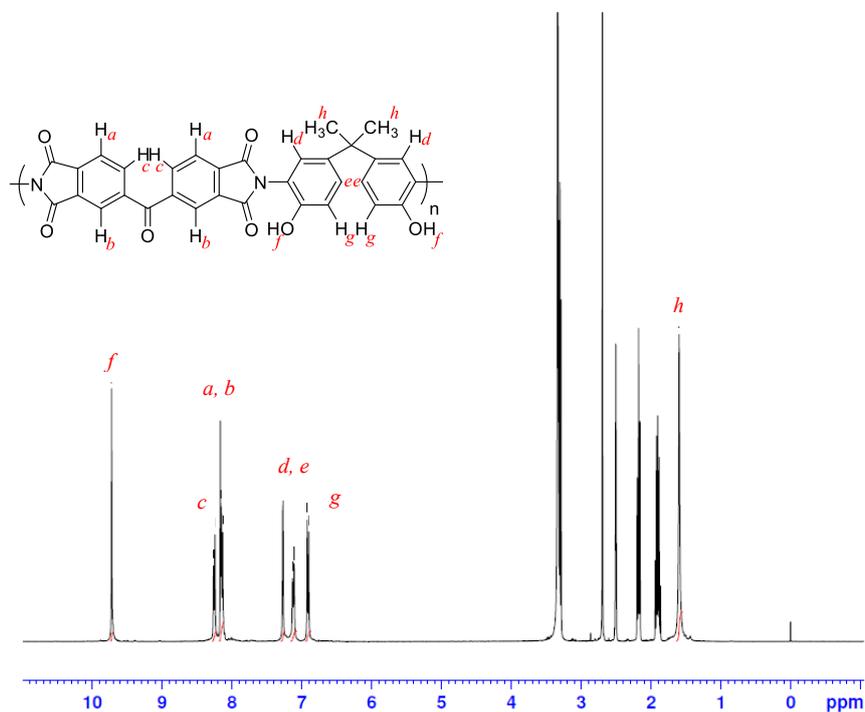


Figure 5-3. ^1H NMR spectrum of PI(BTDA/AHPP).

次に得られた PI(BTDA/AHPP) と DAA を NMP 中で攪拌し、WSC 塩酸塩を脱水縮合剤として加えてエステル化を行った (Figure 5-4)。生成物は純水を用いて再沈殿して精製後、吸引ろ過し得られた固体を減圧乾燥させた。再沈殿による精製操作を 2 回繰り返して、黄褐色粉末の PI(BTDA/AHPP)-DAA を得た。

ジメチルアミノ基を導入したポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA の ^1H NMR スペクトルを Figure 5-5 に示す。

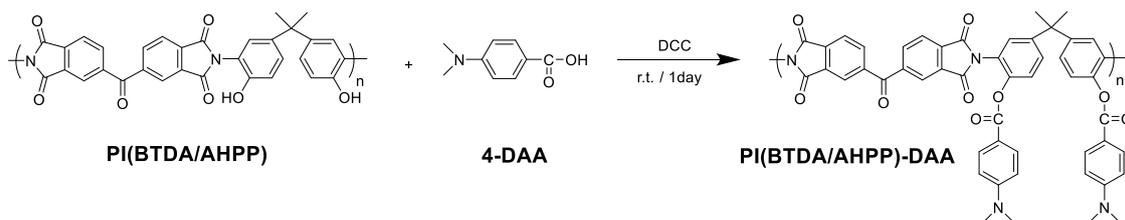


Figure 5-4. Reaction scheme of PI(BTDA/AHPP)-DAA.

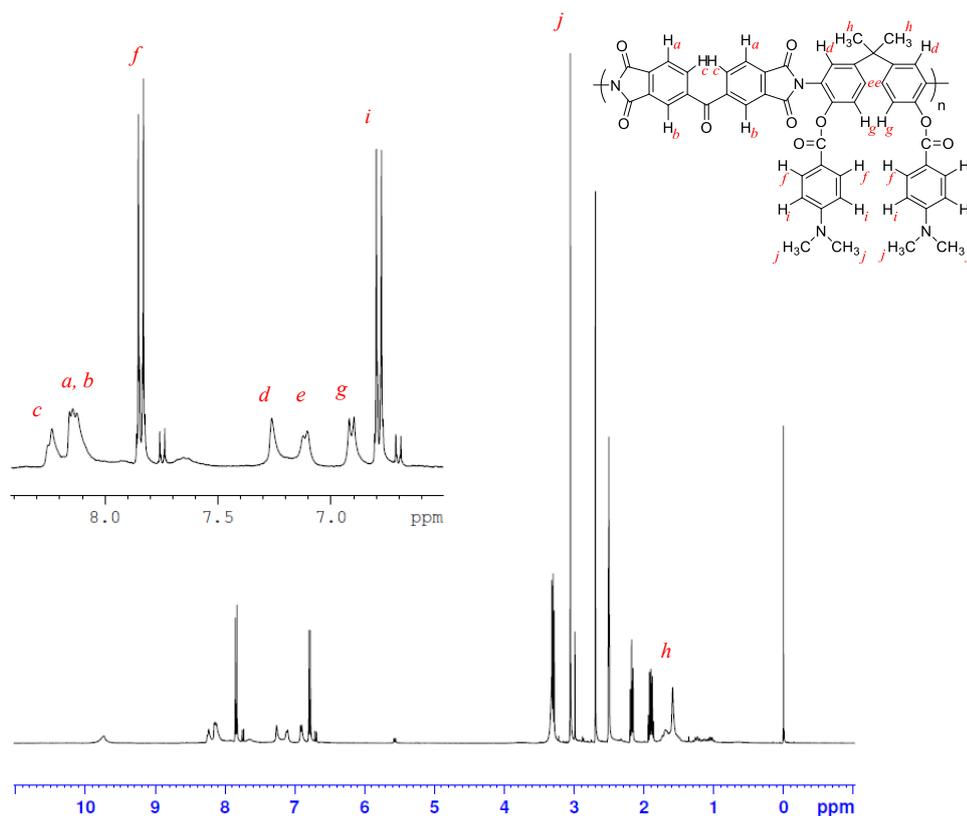


Figure 5-5. ^1H NMR spectrum of PI(BTDA/AHPP)-DAA.

4-ジメチルアミノ安息香酸のベンゼン環由来の水素シグナルが新たに 6.79 ppm および 7.84 ppm に検出された。また 3.05 ppm にジメチルアミノ基の水素が検出され、ポリイミドの水酸基に結合することにより 2.99 ppm から高周波数側にシフトしたことを確認した。

PI(BTDA/AHPP) のポリイミド骨格に存在するベンゼン環に結合する水素と、4-ジメチルアミノ安息香酸由来のベンゼン環に結合する水素のシグナルの積分比から、その導入率は ~86% であることが確認できた。

5.3.2 ポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA の微粒子化と電着能

PI(BTDA/AHPP)-DAA は NMP に溶解した状態では帯電していないために、微粒子を形成しても微粒子同士の斥力が生じず凝集してしまう。このようなカチオン型ポリイミド微粒子を形成するには、予め乳酸を添加しポリイミドをカチオン化することで静電的相互作用による斥力を十分に生じさせた状態で貧溶媒を添加する必要がある (Figure 5-6)。

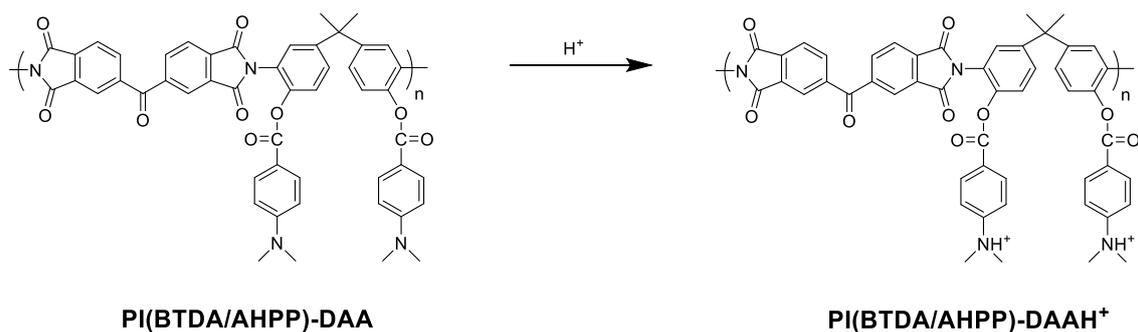


Figure 5-6. Reaction scheme of PI(BTDA/AHPP)-DAAH⁺.

そこで合成した PI(BTDA/AHPP)-DAA を分取し各種有機溶媒に対する溶解度を調べた。1-オクタノール、ベンジルアルコールには可溶であり、メタノール、エタノール、1-ヘキサノール、THF、塩化メチレンおよび純水には不溶であった。

これを基に微粒子化を行うための貧溶媒を検討した。微粒子形成条件を Table 5-1 に示す。

Table 5-1. Composition of nanoparticle dispersion solution.

Run	PI(BTDA/AHPP) -DAA (m mol)	NMP (g)	Benzyl alcohol (mL)	Methanol (mL)	Ethanol (mL)	Water (mL)	Lactic acid (mmol)	Addition rate (mL/h)	Particles
1	0.50	8.3	-	-	-	12.0	4.4	2.0	Aggregation
2	0.50	8.3	1.7	-	-	10.0	6.7	2.0	Aggregation
3	0.24	4.3	-	2.5	-	7.0	4.4	2.0	Dispersion
4	0.24	4.2	-	3.0	-	4.0	4.4	2.0	Dispersion
5	0.50	8.5	-	4.0	-	5.0	8.9	2.0	Dispersion
6	1.36	22.6	-	11.0	-	11.0	11.1	2.0	Dispersion
7	1.93	30.0	-	20.0	-	6.0	20.0	2.0	Dispersion
8	1.00	16.7	-	-	8.0	13.0	11.1	3.0	Dispersion
9	1.44	24.1	-	-	-	25.0	9.7	90*	Dispersion

*Using the homogenizer in 7200 rpm

まず再沈殿の際の貧溶媒として純水のみを使用したところ、ポリイミドの析出する速度が大きく、微粒子分散液とならずにひと固まりになった (run1)。この原因として攪拌速度が遅くポリイミドが微粒子状態となるには十分でないこと、嵩高いジメチルアミノ基がポリイミド主鎖に結合している構造のために析出時に電荷が遮蔽され反発力が失われ凝集することなどが考えられる。

これをふまえて、溶媒の極性を調整するためにポリイミドの NMP 溶液にベンジルアルコールを添加し極性を低下させた後に水を加えたが同様に凝集した (run2)。ベンジルアルコールは疎水性であり水との相溶性がないため多量に添加することはできず、極性を著しく変化させるほどの効果はなかったものと考えられる。



Figure 5-7. Image of nanoparticle dispersion solution containing PI(BTDA/AHPP)-DAA (run 4 in Table 5-1).

次に、ポリイミドの NMP 溶液にメタノールまたはエタノールを添加したのち水を添加したところ、凝集することなく懸濁した微粒子液を得ることができた (run3 – run8)。このとき、メタノールは水に対し 25v/v%以上の添加で良好に微粒子を分散させた。メタノール添加量を増加することにより溶媒の極性を小さくすることでポリイミドの溶解度を極端に低下させず微粒子の凝集を抑えることができた。一般的に、ポリマーは分子量分布の効果やポリマー内部と表面との部分的な溶解度の差、極性の高い部分と低い部分のミクロ相分離構造や水酸基の存在などによる水素結合力の存在などのパラメータの複雑さからその溶解性を予測することは非常に困難であるが、本ポリマーにおいてはアルコールを用いて微粒子の凝集沈殿を抑えることが可能であった。

また、ホモジナイザーを使用することでポリマーが析出する際の高速度分散・粉碎を行うことでアルコールを添加することなく、かつ水の添加速度を格段に上げて微粒子を形成することが可能であることが分かった (run9)。Run4 に示す条件で得られた微粒子分散液を Figure 5-7 に示す。

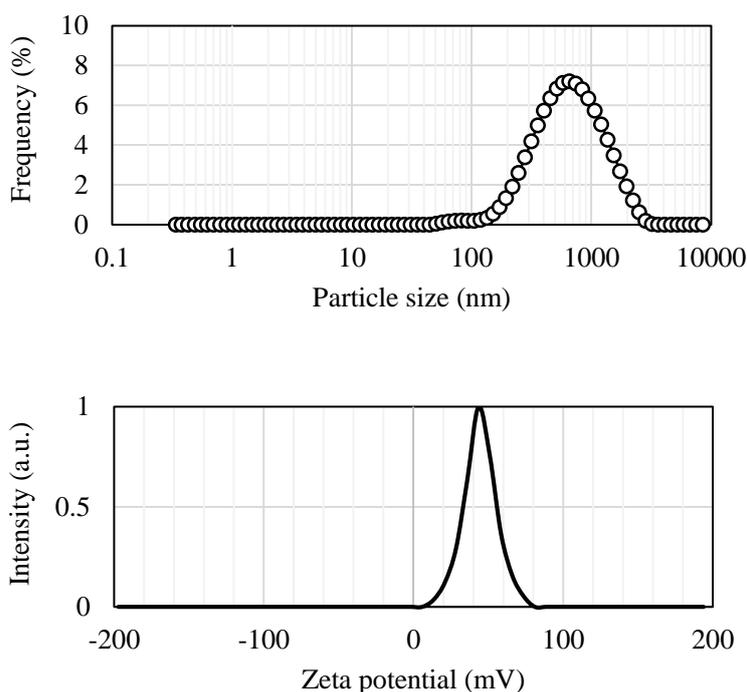
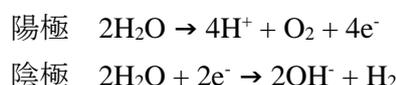


Figure 5-8. Particle size distribution and zeta potential of polyimide particles of PI(BTDA/AHPP)-DAA.

微粒子分散液中の微粒子の分散安定性はゼータ電位に依存する。分散液のゼータ電位の絶対値が大きければ微粒子表面の静電反発が大きく良好な分散状態になるが、逆に絶対値が小さければ凝集が起こる。Table 5-1 の run4 で得られたポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA 微粒子分散液における微粒子径およびゼータ電位を電気泳動法で測定した結果を Figure 5-8 に示す。この結果、作製した微粒子分散液の微粒子のモード径は 620 nm であり、ゼータ電位は+45 mV を示した。ポリイミド微粒子が分散液中で正に帯電しており、電氣的反発によりすぐに沈降しないことが確認できた。

次にこのポリイミド微粒子分散液を用いて電着を行った。PI(BTDA/AHPP)-DAA 微粒子分散液は水を分散媒としているので系中にある豊富な水が電圧を印加することにより電気分解反応が起こり、水酸化物イオンが生じる。



陰極で生成した水酸化物イオンはポリイミドのジメチルアンモニウムイオンを中和しジメチルアミノ基を生じさせるため、微粒子が不安定化し電極上への堆積が起こり、塗膜が形成されると説明される (Figure 5-9)。

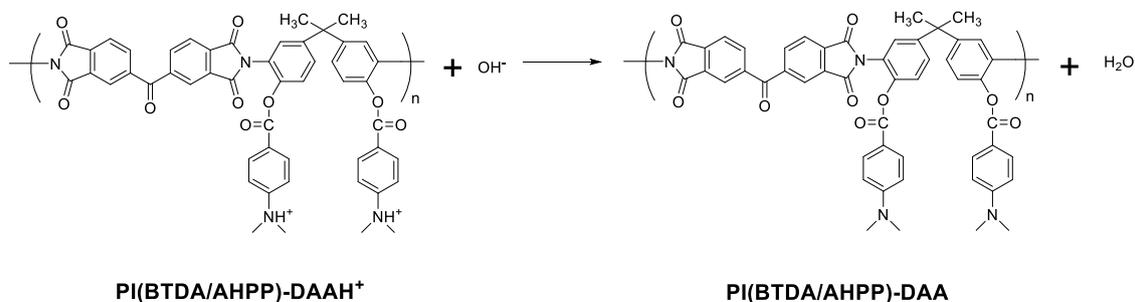


Figure 5-9. Mechanism for cathodic precipitation of PI(BTDA/AHPP)-DAAH⁺.

Table 5-1 の run4 に示したメタノール/水系ポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA 微粒子分散液による電着塗膜を Figure 5-10 に示す。電着直後の塗膜ではエッジ部にもポリイミドが均一に付着したことがわかる。電着においては、特に角の部分で電界集中が生じるために極端に厚膜になり易く、他の部分との成膜のバランスが崩れて均一な膜厚にならないという問題がたびたび生じる[5]。本ポリイミドでは高い導入率でジメチルアミノ

化が起こりポリイミドの重合度に対し十分な電荷を持たせることができたため、電流密度が高い角部では先に塗膜が析出した後に電氣的に絶縁され、他の部分での造膜が十分に進んだものと考えられる。

Table 5-1 の run3 から run9 の全てにおいて良好な電着が可能であった。

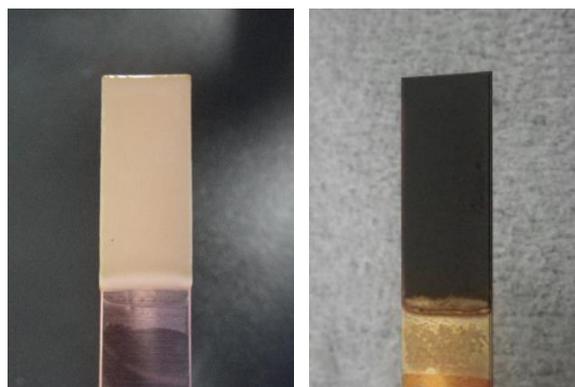


Figure 5-10. Images of the cathode by electrodeposition coating of PI(BTDA/AHPP)-DAA (left) before annealing, (right) after annealing at 200 °C for 30 min.

定電圧下での電着では電流密度は時間の経過とともに低下し、造膜速度も低下する。そこで、このポリイミド微粒子分散液を用いた電着において電圧を変化させ、電着されるポリイミド塗膜の膜厚を観察した。それぞれの電圧を印加時の塗膜写真を Figure 5-11 に示す。

まず 15 分間の電着を行ったところ、1 V および 2 V では塗膜にムラが見られ、液中に浸した電極部分の全てにポリイミド微粒子が堆積していなかった。しかし、3 V 以上では十分に電着塗膜が形成された。これより電圧が増加するにつれて膜厚は増加したことがわかった。電気分解では電極において析出する物質量は流れた電気量に比例するため、低電圧でも印加する時間を長くすることにより電気量を増加させることができる。2 V および 3 V で電着時間を長くしたところ厚膜化した。

5 V 以上では塗膜に気泡の跡が見られた。これは電気分解時に液中で発生する気泡により微粒子の堆積が妨げられ膜が形成されないためと考えられたが、後の加熱焼成によりポリイミド粒子同士が熔融し平坦な塗膜となった。

また、4 V および 5 V の加熱焼成後の塗膜に見られるように、溶媒が揮発する過程において気泡が発生し、塗膜を電極表面から剥離してしまった。これを解決するためには加熱焼成温度を段階的に上昇させ、電着直後の塗膜に含まれるエタノール、水、NMP 等の溶媒を、塗膜を剥離しないように揮発させる最適条件を選択する必要がある。さらに

電圧を 8 V 以上にすると電着後の電着液が濃く変色した。これはポリイミドあるいは NMP の電気分解が起こったことが考えられる。ポリイミド微粒子分散液の安定性を確保するためには、5 V 以下のより低電圧で電着を行うことが最良であることが示唆された。

以上の検討から、このポリイミドを用いて作製した微粒子分散液を用いた電着によって 100 μm 以上の厚膜塗膜を形成できることが確認できた。

Condition of electrodeposition	Applied voltage						
	1 V	2 V	3 V	4 V	5 V	8 V	10 V
15 min (before annealing)							
15 min (after annealing)	9 μm 	13 μm 	23 μm 	30 μm 	42 μm 	105 μm 	
30 min (before annealing)							
30 min (after annealing)			30 μm 				

Figure 5-11. Voltage dependence of electrodeposition coating of PI(BTDA/AHPP)-DAA.

次にカチオン型ポリイミド微粒子の電着における造膜機構を確かめるために、ポリイミド微粒子分散液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、中和反応にともなう微粒子径の変化を測定した。微粒子分散液の組成は PI(BTDA/AHPP)-DAA (1.44 mmol) / NMP (24 mL) / 乳酸 (9.71 mmol) / 純水 (25 mL) で調整した。Figure 5-12 にジメチルアミノ基に対する水酸化物イオン添加量の比に対して微粒子径のモード径をプロットした。微粒子径分布の変化を Figure 5-13 に示す。

ポリイミド微粒子のモード径は水酸化ナトリウム水溶液を添加する前で 500 nm であったが、ジメチルアミノ基に対し 0.5 当量以上の水酸化ナトリウムを加えると添加量の増加とともにポリイミド微粒子径が増大した。水酸化ナトリウム溶液を 1 当量添加すると微粒子のモード径は 2.5 μm まで増加した。これは、乳酸によりプロトン化し電着液中で正に帯電しているジメチルアミノ基が水の電気分解により発生した水酸化物イオンにより中和され、凝集し不溶化することにより塗膜が形成されるという説明を支持するものである。

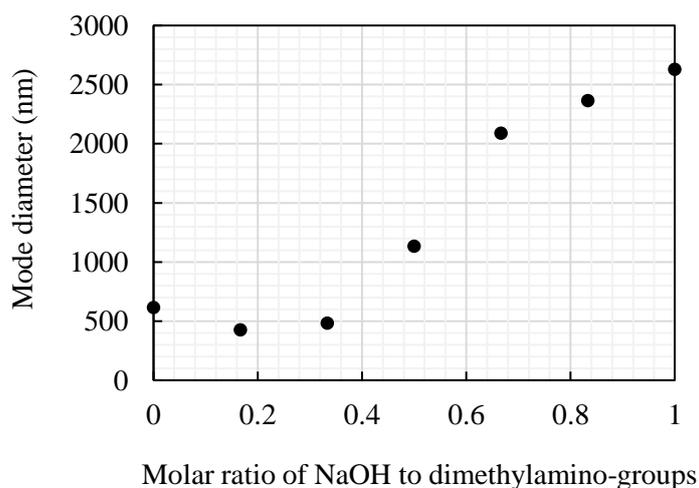


Figure 5-12. Change in the mode diameter of PI(BTDA/AHPP)-DAAH⁺ particles by the addition of NaOH.

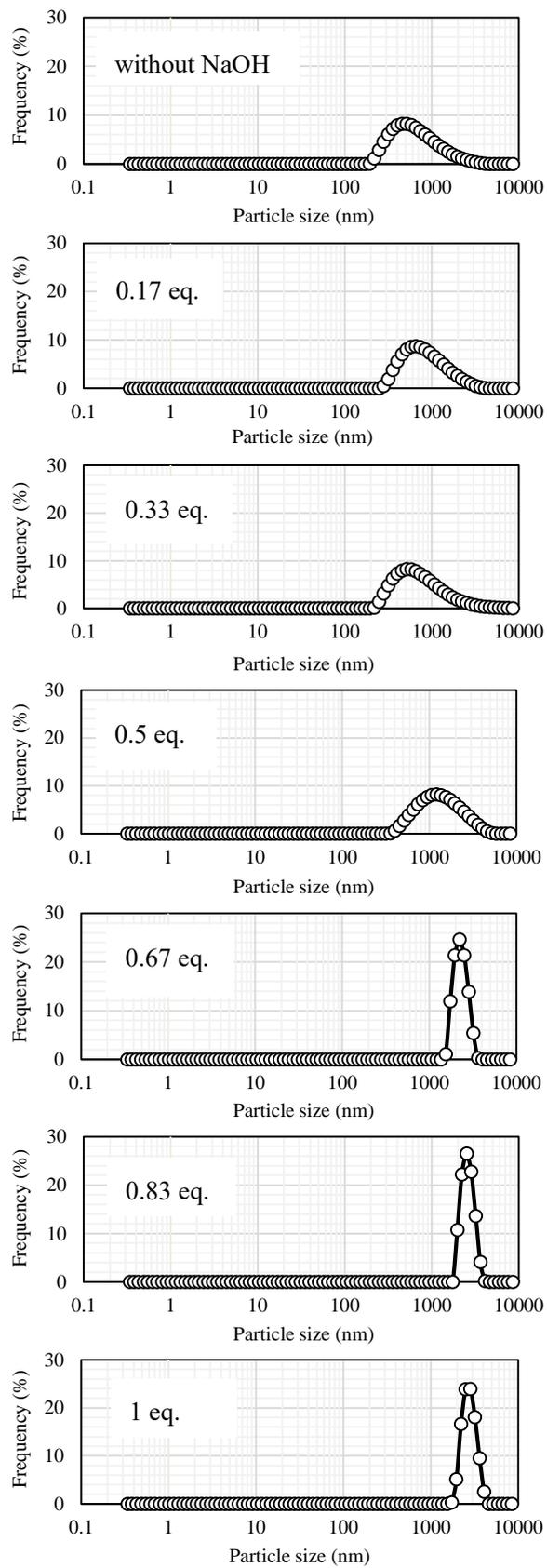


Figure 5-13. Particle size distribution of PI(BTDA/AHPP)-DAA.

電気分解反応では、協奏する反応がなければ電極におけるイオンの変化量は流れた電気量に比例する。そこで印加電圧 2 V - 10 V での電着時における電流値を測定した結果を Figure 5-14 に示す。流れる電流値は電着の進行とともに減少した。塗膜の析出とともに電極の絶縁性が上昇し抵抗が上昇したと考えられる。この電流変化を時間で積分し、各電着時間における通電電荷量を算出した。析出した物質質量との相関関係を求めた結果を Figure 5-15 に示す。これより、今回のポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA 微粒子の電着において 1 クーロン当たり 3.3 mg の塗膜が形成されることが確認できた。

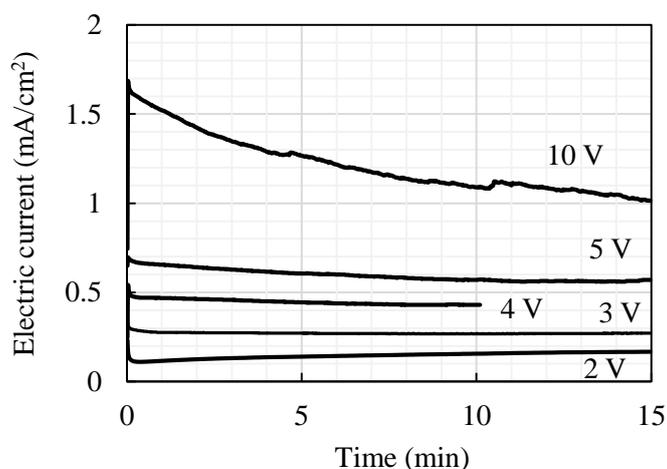


Figure 5-14. Change in the electric current during electrodeposition of PI(BTDA/AHPP)-DAA at electric voltage 2 V - 10 V.

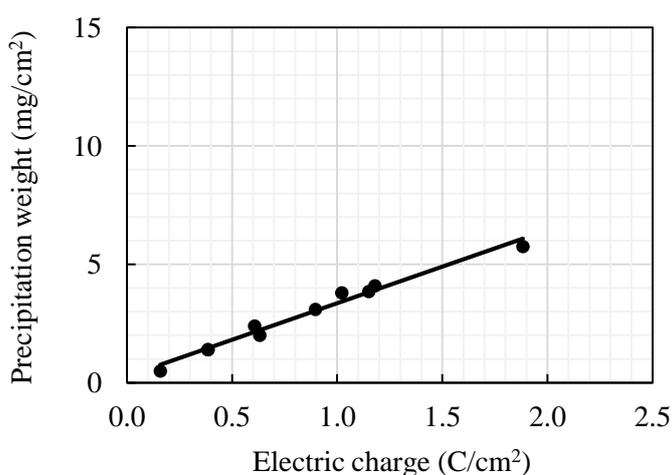


Figure 5-15. Change in the precipitation weight during electrodeposition of PI(BTDA/AHPP)-DAA.

得られたポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA 塗膜の膜物性を調べるために TG-DTA 測定を行った結果を Figure 5-16 に示す。測定は窒素雰囲気下で行い、酸化劣化の影響を抑制した。DTA 曲線において明確な吸熱・発熱のピークは観測されず熱分解温度の閾値は明確でないが、250 °C以上の領域でなだらかな重量減少が続いた。剛直鎖をもつポリイミドは窒素下では 500 °C程度までは熱分解は起こらないことから、250 °C付近からの熱分解は側鎖のジメチルアミノ安息香酸のエステル基の熱分解に由来すると考えられる。また高分子中における化学反応は低分子の化学反応律速とは異なり、拡散律速となる。すなわち、分子緩和により分子が動くことができる状態になることによって反応が起こる。ポリイミドの熱分解に伴い反応系の状態や分子運動性が時々刻々と変化し、それに伴い熱分解も徐々に進行したと考えられる。このポリイミドの 10%重量減少温度は 305 °Cであった。

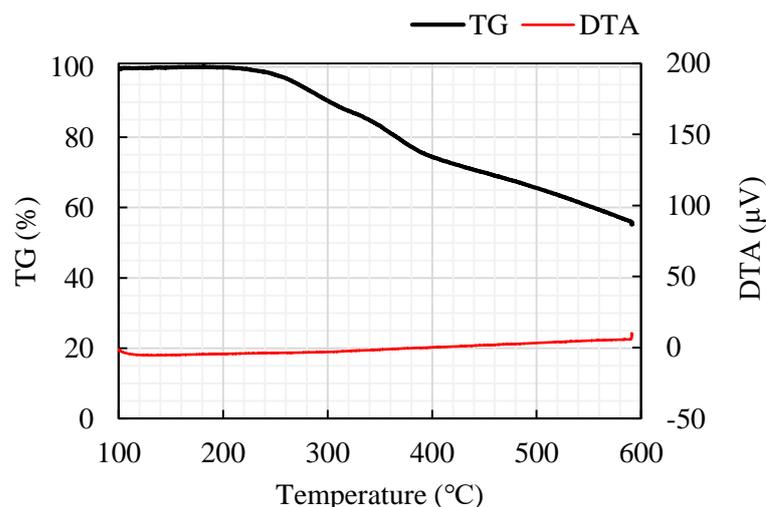


Figure 5-16. Thermal gravimetric analysis of PI(BTDA/AHPP)-DAA.

5.3.3 ポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA 微粒子/アルミナ混合系ハイブリッド電着

前項までで、新規ポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA の微粒子が十分な電着能力を有するポリマーであることを述べた。しかし実用化に向けて耐熱性においては更なる向上が必要である。一方、無機フィラーがポリイミドとハイブリッド化することにより塗膜の耐熱性および絶縁性が向上することが知られている。そこで PI(BTDA/AHPP)-DAA 微粒子とベーマイトアルミナのハイブリッド電着を検討した。

ポリイミド/アルミナ混合系電着液は、アルミナ NMP ズルを予め添加する、またはアルミナ水分散液をカチオン化した PI(BTDA/AHPP)-DAA の NMP 溶液中にホモジナイザーで高速攪拌しながら滴下することによって作製した。

Table 5-2. Composition of nanoparticle dispersion mixture of PI(BTDA/AHP)-DAA and alumina.

Run	PI(BTDA/AHPP)-DAA (mmol)	NMP (g)	Lactic acid (mmol)	Water (mL)	Addition rate (mL/min)	Alumina 1.03wt% in NMP [A1-10] (mL)	Alumina 1.03wt% in water [10A] (mL)	Alumina 0.52wt% in water [10A] (mL)	Rotation speed using homogenizer (rpm)
1	1.5	27.0	9.0	25.0	1	2.01	-	-	6000
2	1.4	25.0	8.9	-	0.5	-	15	-	6000
3	1.4	24.8	9.4	-	1	-	25	-	6200
4	1.4	24.8	11.1	10.0	1	-	-	25	6800

アルミナズルとは、液性を調整することによりアルミナ表面に存在する水酸基を帯電させ、水または有機溶媒に分散させたアルミナ水和物のコロイド溶液である。今回用いたアルミズル-10A はアルミナ固形分 9.7% – 10.3%、pH 3.4 – pH4.2、粒径 10 nm × 50 nm であり、安定化剤として硝酸が含まれている。電着液作製条件を Table 5-2 に示す。アルミナ分散液を添加する場合、ポリイミド溶液と混合すると表面電位が変化し凝集することが十分に考えられる。それを回避するため、分散液を添加する際はいずれもホモジナイザーを用いて機械的に粉碎した。アルミナ分散液は種々の溶媒を分散媒としたものがあるが、NMP 分散液、水分散液のいずれを添加してもポリイミド溶液は凝集することなく微粒子化することができた。Run4 で得られたハイブリッド微粒子分散液を Figure 5-17 に、この時の微粒子径およびゼータ電位を Figure 5-18 に示す。作製した微粒子分散液の微粒子のモード径は 380 nm であり、ゼータ電位は+59 mV を示した。

Run4 で調整した微粒子分散液を用いて電着を行った。印加電圧 3.3 V で 15 分間電着し得られた塗膜を 200 °C で 30 分間焼成した電極の外観を Figure 5-19 に示す。均質で滑らかな塗膜が形成され、その膜厚は 32 μm であった。



Figure 5-17. Image of nanoparticle dispersion mixture of PI(BTDA/AHPP)-DAA and Alumina.

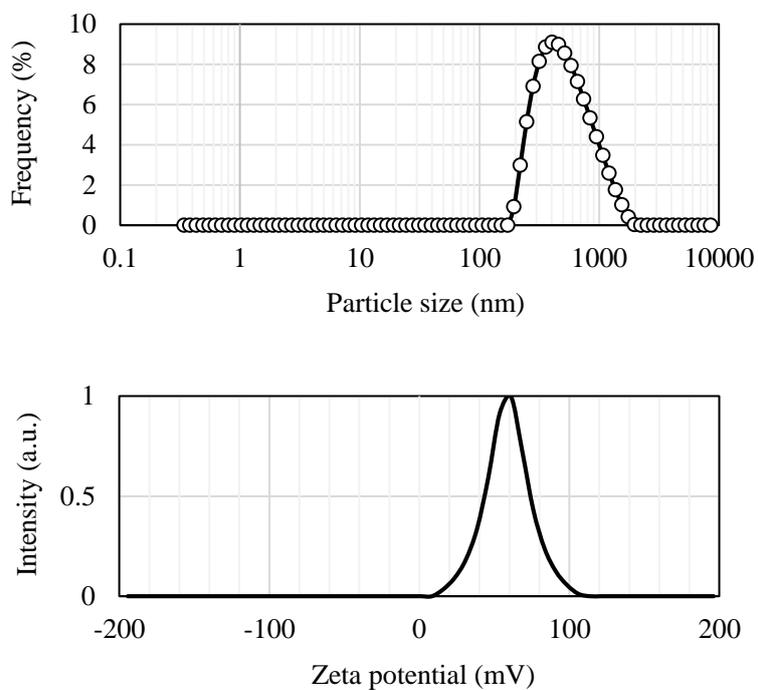


Figure 5-18. Particle size distribution and zeta potential of polyimide particles of PI(BTDA/AHPP)-DAA/Alumina composite.



Figure 5-19. Image of the cathode after electrodeposition coating by PI(BTDA/AHPP)-DAA/Alumina composite and annealing at 200 °C for 30 min.

次に電着時の電流値をモニターして電流変化を時間で積分して通電電荷量を算出し、電極に析出する物質質量と流れた電気量の関係を調べた。被塗物析出量は電着後に残存溶媒等を除去するために電極を焼成し、電着前後の電極の質量差を測定し求めた。析出したポリイミド/アルミナ混合物重量と電荷量の関係を Figure 5-20 に示す。PI(BTDA/AHPP)-DAA/アルミナ混合系ハイブリッド微粒子の電着において 1 クーロン当たり 5.2 mg の塗膜が形成された。フィラーを添加したことにより析出重量が増加したことが分かった。

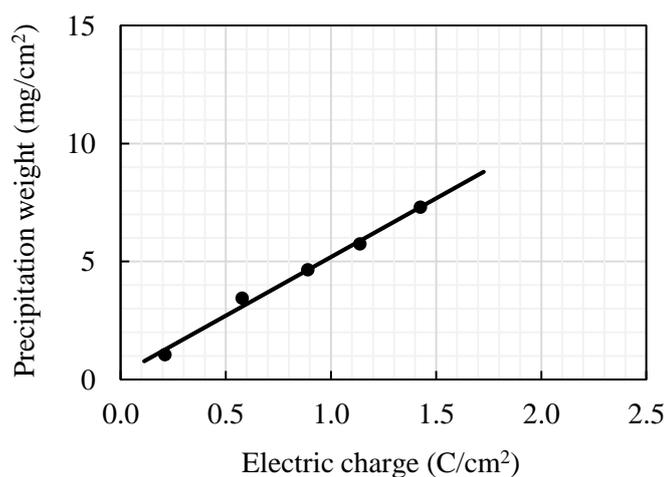


Figure 5-20. Change in the precipitation weight during electrodeposition of PI(BTDA/AHPP)-DAA/Alumina composite.

PI(BTDA/AHPP)-DAA/アルミナ混合系ハイブリッド電着の電着塗膜の TG-DTA 測定を行った結果を Figure 5-21 に示す。窒素雰囲気下で 600 °C まで昇温した後 30 分間保持し、その後空気を導入して有機物を全て燃焼させることにより無機フィラーの含有量を測定したところ、残存重量は約 25% であった。このポリイミドフィルムの 10% 重量減少温度は 380 °C であり、PI(BTDA/AHPP)-DAA 単独の電着膜と比較すると無機フィラーを添加することにより約 75 °C 耐熱性を向上させることができた。これにより、無機フィラーの添加がポリイミドフィルムの耐熱性の向上に寄与することが確認できた。

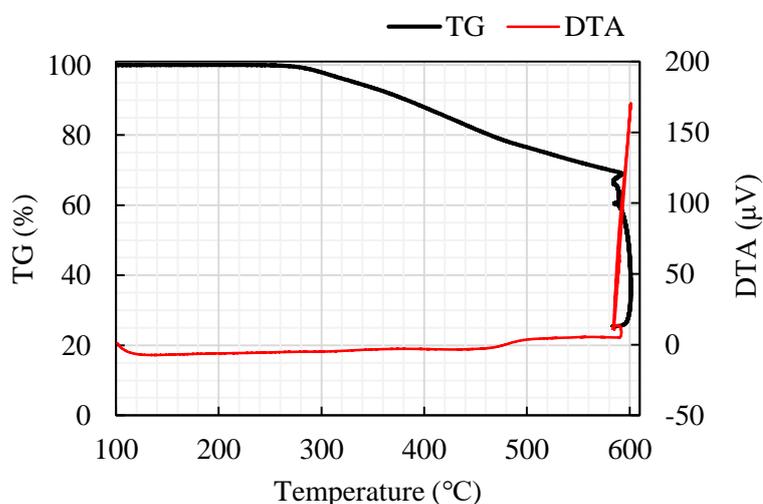


Figure 5-21. Thermal gravimetric analysis of PI(BTDA/AHPP)-DAA/Alumina.

5.4 結論

側鎖にジメチルアミノ安息香酸をもつポリイミド PI(BTDA/AHPP)-DAA を新規に合成し、水およびメタノールを添加することによりポリイミド微粒子分散液を調整した。この分散液中のポリイミド微粒子のモード径は 620 nm、ゼータ電位は +45 mV を示し、安定な分散状態を示した。このポリイミド微粒子分散液を用いて銅板上に電着を行い、クーロン効率が 3.3 mg/C で膜厚 100 μm 以上の塗膜を得ることができ、高効率で塗膜形成が行われていることが分かった。この電着塗膜の 10% 重量減少温度は 305 °C であった。

塗膜形成機構を調べるために PI(BTDA/AHPP)-DAA 微粒子分散液に水酸化ナトリウム水溶液を加え微粒子径の変化を観察したところ、ジメチルアミノ基に対し 0.5 当量以上の水酸化ナトリウムを添加するとポリイミド微粒子径の増大が確認された。これより

プロトン化し電着液中で正に帯電しているジメチルアミノ基が水の電気分解により発生した水酸化物イオンにより中和され、凝集し不溶化することで塗膜が形成されることを示した。

次に PI(BTDA/AHPP)-DAA にベーマイトアルミナを添加しハイブリッド電着を行ったところ、ベーマイトアルミナを約 25%含有するハイブリッド塗膜を得ることができた。その電着塗膜の 10%重量減少温度は 380 °C であり、PI(BTDA/AHPP)-DAA 単独の電着塗膜と比較すると無機フィラーの添加により約 75 °C 耐熱温度を上昇させることができた。ポリイミドは負のゼータ電位をもつポリマーであるが、ジメチルアミノ安息香酸を側鎖に導入することによりカチオン電着を行うことに成功し、得られた塗膜は高い耐熱性を示した。

5.5 文献

1. H. S. Yu, T. Yamashita, and K. Horie, *Polym. J.*, **28**(8), 703-707 (1996).
2. H. S. Yu, T. Yamashita, and K. Horie, *Macromolecules*, **29**(4), 1144-1150 (1996).
3. H. S. Yu, T. Yamashita, and K. Horie, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **8**, 269-276 (1995).
4. T. Yamashita, H. S. Yu, H. Yoshimoto and K. Horie, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 273-274 (1994).
5. 増淵洋一『実務表面技術』**12**, 48 (1979).

第6章 電着機能をもつ改質リグニンの合成と物性評価

6.1 序

リグニンはセルロース及びヘミセルロースとともに植物体を構成する細胞壁の主成分の一つで、その含有量は植物系バイオマスの約20%から30%を占める (Figure 6-1)[1]。リグニンは植物中の細胞第1次膜および第2次膜との中間層に存在して細胞を構成し、これらに存在するセルロースおよびヘミセルロース等の繊維素材の接着的役割を果している。リグニンは年間800万トンも木質資源から副生されているが、製紙の際には不要成分として分離・廃棄されており、現在まで木質バイオマス資源として活用されることはなかった。その原因として、構造がポリフェノール構造で複雑に架橋しているため加工性に乏しいこと、また天然物由来であるため物性の不均一性があることが挙げられ、今後リグニンを有効利用する材料を開発することはサステイナブル工学としても重要な課題である。

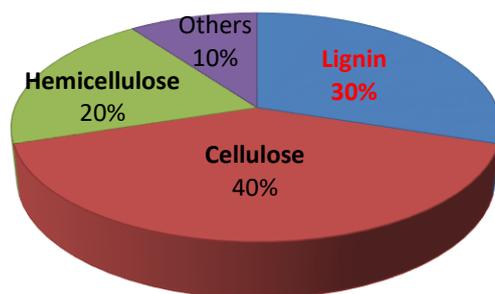


Figure 6-1. Chemical composition of wood.

近年、森林総合研究所の山田竜彦らによって樹木残材をエチレングリコールと塩基で処理することにより溶媒に分散可能なエチレングリコール修飾リグニン (改質リグニン) が得られることが報告され[2]、内閣府戦略的イノベーションプログラム (SIP) においてその材料の高機能化および実用化を目指した展開が検討された。例えば、ポリイミド/改質リグニン/無機フィラー複合材によるガスバリアー材料、工業用シール材料、プリントブルエレクトロニクス用基板等が開発され社会実装が進んでいる[3]。改質リグニンは Figure 6-2 に示すようにポリフェノール構造が複雑に架橋しているため、多くの芳香族基を含み高い耐熱性、絶縁性をもつと期待される。そこで改質リグニンを用いて電着塗装ができれば、電着機能を持つポリイミドと同様に電気デバイスの高性能化に寄与できるとともに、天然由来材料であるという点でサステイナブルな技術になると期待

される。そこで改質リグニンとアミン変性エポキシから電着機能をもつ改質リグニン材料を調整し、その電着性能を評価した。

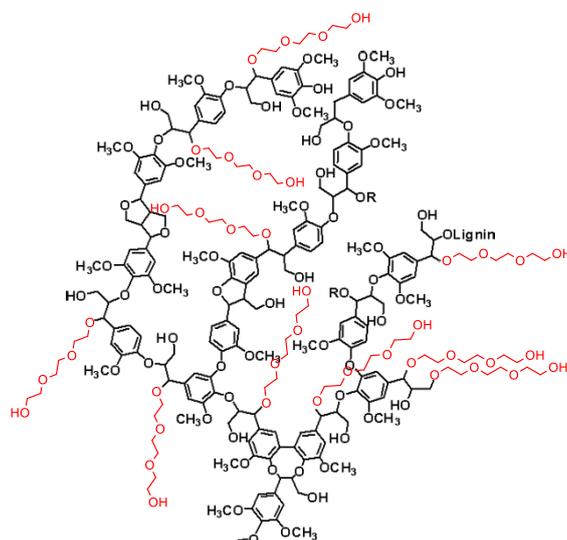


Figure 6-2. Chemical structure of glycol-lignin.

6.2 実験

6.2.1 試薬

リグニン骨格にポリエチレングリコールが付加した改質リグニンは国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所にて製造、供与された試料 (Lot No.: SIP-PR2-4-PEG200) を用いた。1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、乳酸および水酸化ナトリウムは富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をモレキュラーシーブス 4A で乾燥後あるいはそのまま用いた。エピコート 828 (エポキシ当量 184 - 194 g/mol) はサンアプロ(株)から供与された試料をそのまま用いた。エピコート 1001 (分子量~900(Mn)、エポキシ当量 450 - 500 g/mol)、NC-3000-H (エポキシ当量 280 - 300 g/mol)は三菱ケミカル(株)から提供された試料をそのまま用いた。乳酸処理ハイドロタルサイト 12wt%メタノールゲルは住友精化(株)から提供された試料をそのまま用いた。ベーマイトアルミナ 5.1wt%水分散液は川研ファインケミカル(株)より提供された試料をそのまま用いた。1-メトキシ-2-プロパノールは東京化成工業(株)製の特級試薬をそのまま用いた。

6.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴 (NMR) 分光は Bruker 社製 Ascend 400 (400MHz) を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン (TMS)、溶媒として DMSO-*d*₆ を使用し、ペンタフルオロベンズアルデヒド (PFA) を内部標準として目的官能基の物質量を求めた。赤外吸収 (IR)

分光光度計は SHIMADZU IRAffinity-1S を用いて透過法により測定した。熱重量 (TG) 測定は TG/DTA 同時測定装置 SHIMADZU DTG-60 を用いて昇降温速度 20 °C/min で行い、空気雰囲気下にて測定した。微粒子の粒子径および微粒子液のゼータ電位測定は HORIBA nano Partica SZ-100 を使用し測定した。

6.2.3 微粒子形成および電着装置

シリンジポンプは YMC 社製 YSP-101 を用い、PTFE チューブを先端に接続した 25mL 用ガスタイトシリンジに充填した純水を定流速で送液した。PTFE チューブの内径は 1.0 mm を使用した。電着時の直流安定化電源は TEXIO PA250-0.42B を用いた。電着後の塗膜は山田電機(株)社製 卓上型マッフル炉 Y-2025-P に入れ加熱焼成を行った。

6.2.4 改質リグニンのヒドロキシ基の定量

サンプル管に改質リグニン (500 mg)、ピリジン 5 mL (0.22 mmol)、無水酢酸 5 mL (0.22 mmol) を入れ 60 °C で一晩加熱しながら攪拌した。その後反応溶液を 0 °C に氷浴した純水 300 mL へ少量ずつ加え再沈殿、減圧濾過を行い、続いてデシケーター内で減圧乾燥を行った。アセチル化した改質リグニン 10.6 mg、内部標準としてのペンタフルオロベンズアルデヒド 8.3 mg および重溶媒として DMSO-*d*₆ を混合し ¹H NMR 測定を行った。Acetylated glycol-lignin: ¹H NMR [400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C]: δ 6.5-7.5 (m, aromatic rings), 3.17-4.08 (m, lignin), 2.23 (s, CH₃CO-Ar, 8.05H), 1.99(s, CH₃CO-PEG, 10.4H); IR(KBr) ,10.14 (s, PFB, 5.77H). IR(KBr) 1740 cm⁻¹(-C(=O)-).

6.2.5 アミン変性エポキシの合成

6.2.5.1 エピコート 1001 のアミン変性

300 mL 三つ口フラスコにエピコート 1001 を 49.95 g (~55.5 mmol) および 1-メトキシ-2-プロパノール 30.06 g を入れ、口にジムロート冷却器および塩化カルシウム管をつけ 80 °C で 20 分間加熱し溶解させた後、ジエタノールアミン 20.9g (199 mmol) を 10 分かけて少量ずつ滴下し、滴下終了後 120 °C で 60 分間加熱した (アミン変性エポキシ E1001 溶液)。

6.2.5.2 NC-3000-H のアミン変性

300mL 三つ口フラスコに NC-3000-H (20.03 g)、1-メトキシ-2-プロパノール (32.67 g) を入れ、口にジムロート冷却器および塩化カルシウム管をつけ 80 °C で 2 時間加熱しながら溶解させた。さらに 100 °C で 30 分間加熱し全て溶解したことを確認した後、ジエタノールアミン 12.00 g (114.2 mmol) を 20 分かけて少量ずつ添加し、120 °C で 90 分間加熱した (アミン変性エポキシ NC3000H 溶液)。

6.2.5.3 エピコート 828 のアミン変性

300mL 三口フラスコにエピコート 828 を 19.22 g (51.9 mmol) および 1-メトキシ-2-プロパノール (30.16 g) を入れ、口にジムロート冷却器および塩化カルシウム管をつけ 80 °C で 20 分間加熱後ジエタノールアミン 20.1 g (191 mmol) を滴下し、120 °C で 60 分間加熱し反応させた (アミン変性エポキシ E828 溶液)。

6.2.6 電着液の調整

6.2.6.1 改質リグニンとアミン変性エポキシの混合系

100 mL ビーカーに改質リグニン 4.0 g および NMP 44 g を入れ 30 分間攪拌して溶解させた。これにアミン変性エポキシ E1001 溶液またはアミン変性エポキシ NC3000H 溶液 (2.0 g) を添加し 30 分間攪拌した。次いで乳酸 4.21 g (46.6 mmol) を加え 30 分間攪拌した後、攪拌した状態の溶液中にシリンジポンプを用い純水 50 mL を流速 1.5 mL/min で滴下し電着微粒子を作製した。滴下終了後 60 分間攪拌を継続した。

6.2.6.2 改質リグニンとヒドロタルサイトのハイブリッド化

100 mL なすフラスコに改質リグニン 4.0 g および NMP 30 mL を入れ 30 分間攪拌して溶解させた。これとは別に乳酸処理ヒドロタルサイト 12wt%メタノールゲル (5.0 g) に水 (15 mL) を加えて 3wt%ヒドロタルサイト水分散液を調整した。攪拌した状態の改質リグニン溶液の入ったフラスコ内に、別に作製したアミン変性エポキシ E1001 溶液のうち 2.02 g を分取し、流速 1.5 mL/min で滴下後 60 分間攪拌した。終了後、乳酸 (4 mL) を加え 30 分間攪拌後、攪拌した状態の分散液中にシリンジポンプを用い純水 (30 mL) を流速 1.5 mL/min で滴下して微粒子化を行った。その後攪拌を 60 分間継続した。

6.2.6.3 改質リグニンとベーマイトアルミナのハイブリッド化

100 mL なすフラスコに改質リグニン 4.0 g および NMP 30 mL を入れ 30 分間攪拌して溶解させた。これにアミン変性エポキシ E1001 溶液 (2.0 g または 4.0 g) を添加し 30 分間攪拌した。さらに乳酸 4 mL を加え 30 分間攪拌後、攪拌を継続したままフラスコ内にベーマイトアルミナ水分散液 (5.1wt%) をパストゥールピペットを用いて少量ずつ滴下した。添加量は 4.9g (固体重量 0.25g)、9.8g (固体重量 0.5g) または 19.6g (固体重量 1.0g) とした。終了後、攪拌した状態の分散液中にシリンジポンプを用いて純水を流速 1.5 mL/min で滴下して微粒子化を行った。純水の添加量はそれぞれ 40 mL、35 mL および 25 mL とした。その後攪拌を 60 分間継続した。

6.2.7 電着

作製した電着液をガラスビーカーに移し、2 枚の銅板 (10 mm × 120 mm × 0.5 mm) を互いに 2 cm 離して液中に装着し、それぞれ陽極および陰極として直流安定化電源装置

を接続し定電圧または定電流で電着を行った。

6.2.8 絶縁破壊試験

0.2wt%食塩水に 1wt%フェノールフタレイン溶液を 7 滴加え陽極にステンレス板、陰極に電着した銅板を用いて電圧 12 V を約 1 分間印加して塗膜の評価を行った。

6.3 結果と考察

6.3.1 改質リグニンのヒドロキシ基の定量

改質リグニンは Figure 6-2 に示すようなポリフェノールに由来するヒドロキシ基やエチレングリコールに由来するヒドロキシ基をもつ。改質リグニンとエポキシおよびアミンを反応させて電着液を作製する際にはこのヒドロキシ基が反応に関与すると考えられる。そのため、ヒドロキシ基のアセチル化により改質リグニンに含まれるヒドロキシ基の定量を行った。定量は ^1H NMR 測定により芳香族プロトンとアセチル基プロトンの積分比からヒドロキシ基の当量を算出した (Figure 6-3)。

改質リグニン (500 mg)、ピリジン 5 mL (0.22 mmol)、無水酢酸 5 mL (0.22 mmol) を 60°C で一晩加熱した後、反応溶液を純水 300 mL へ少量ずつ加え再沈殿し、生成物を水で洗浄したのち十分減圧乾燥を行った。

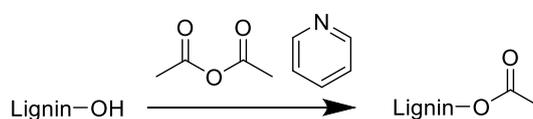


Figure 6-3. Reaction reaction of acetylation of glycol-lignin.

改質リグニン及びアセチル化改質リグニンの IR スペクトルを Figure 6-4 に示す。アセチル化前には 3400 cm^{-1} 付近に O-H 伸縮振動が観察されるが反応後その吸収は消失し、それに伴い 1740 cm^{-1} にカルボニル基の C=O 伸縮が現れた。このことから改質リグニンのヒドロキシ基がアセチル化されていることが示された。

次にアセチル化した改質リグニン 10.6 mg に内部標準として PFA (8.3 mg) を加え ^1H NMR スペクトルを測定した (Figure 6-5)。10.14 ppm に PFA のホルミル基のプロトン、また 1.99 ppm および 2.23 ppm にアセチル基のプロトンのシグナルが観測された。アセチル基が 2 種類観測されたのはフェノール性水酸基と脂肪族水酸基のアセチル化体にそれぞれ対応すると考えた。類似構造をもつ酢酸フェニルと酢酸エチルのメチル基の ^1H NMR スペクトルの化学シフトはそれぞれ 2.25 ppm と 2.10 ppm であったことから、

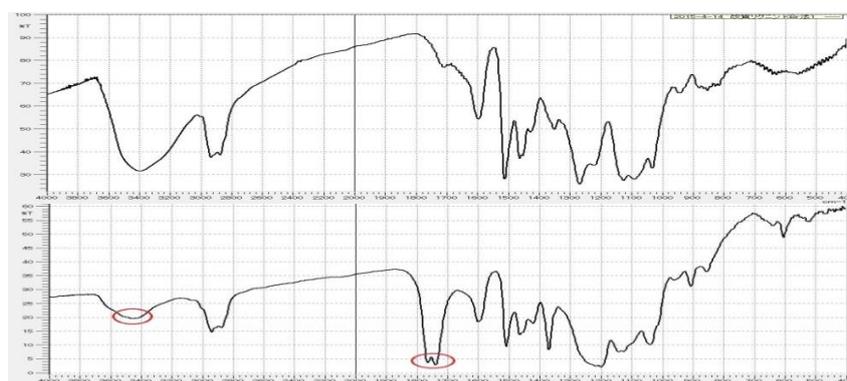


Figure 6-4. FT-IR spectra of glycol-lignin(upper) and acetylated lignin(lower).

アセチル化改質リグニンのアセチル基の化学シフトは 2.23 ppm がフェニルエステル、1.99 ppm が脂肪族エステルに帰属できると判断した。なお、改質リグニンにはリグニン由来の水酸基とポリエチレングリコール由来の水酸基が存在する。それぞれの積分値は 8.05 と 10.40 であった。

内部標準の PFA (0.042 mmol) の積分値が 5.75 であることから、改質リグニンのアセチル基は 3 つのプロトンがあることを考慮し、フェノール性水酸基は改質リグニン 1 g 当たり、

$$\frac{0.042\text{mmol}}{5.75\text{H}} \times \frac{8.00\text{H} \div 3}{10.6 \text{ mg}} = 1.84 \text{ mmol/g}$$

と求められた。同様にして脂肪族水酸基は、

$$\frac{0.042\text{mmol}}{5.75\text{H}} \times \frac{10.25\text{H} \div 3}{10.6 \text{ mg}} = 2.35 \text{ mmol/g}$$

と求められた。すなわち改質リグニン 1 g 中には合計で 4.19 mmol の水酸基があることがわかり、それに基づいて反応量論の設計を行った (Table 6-1)。

Table 6-1. Amount of hydroxyl group in 1 gram of lignin.

		Chemical shift (ppm)	Integral value	Proton	(g)	(mol)	(mmol/g)
Internal standard	PFA	10.14	5.75	1	8.3	0.042	-
Acetylated lignin	CH ₃ CO-Ar	2.23	8.00	3	10.6	0.019	1.84
	CH ₃ CO-Aliph	1.99	10.25	3		0.025	2.35

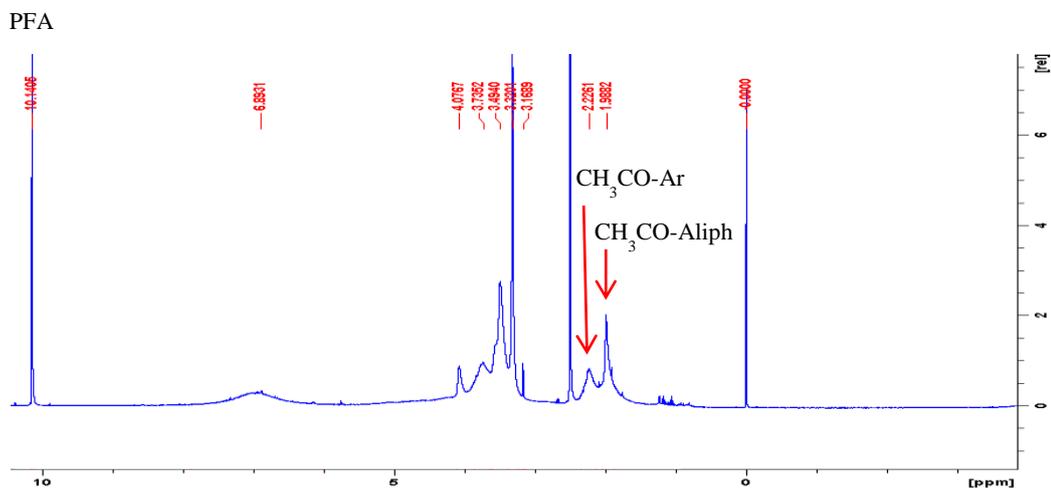


Figure 6-5. ^1H NMR spectrum of acetylated lignin.

6.3.2 アミン変性エポキシの合成

アミン変性エポキシはビスフェノール系エポキシ樹脂 (エピコート 1001、エピコート 828) およびビフェニル系エポキシ樹脂 (NC-3000-H) の3種類のエポキシ樹脂を用いて作製した。化学構造を Figure 6-6 に示す。エピコートはビスフェノール A ジグリシジルエーテル構造を持つ。

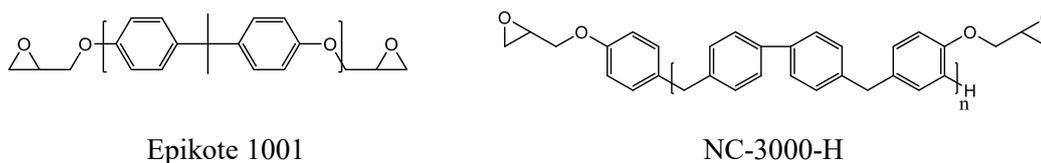


Figure 6-6. Chemical structures of epoxy resins.

エピコート 1001 を 1-メトキシ-2 プロパノールに溶解させ、ジエタノールアミンを添加し 120 °C で 60 分間加熱してアミン変性化した (Figure 6-7)。同様にエピコート 828、NC-3000-H でもアミン変性化を行った。

アミン変性エポキシ (エピコート 828) の赤外吸収スペクトルを Figure 6-8 に示す。反応後 3400 cm^{-1} 付近にヒドロキシ基の伸縮振動に由来する吸収が見られ、エポキシ基の開環が起こっていることが示された。



Figure 6-7. Synthetic scheme of amine-modified epoxy resin.

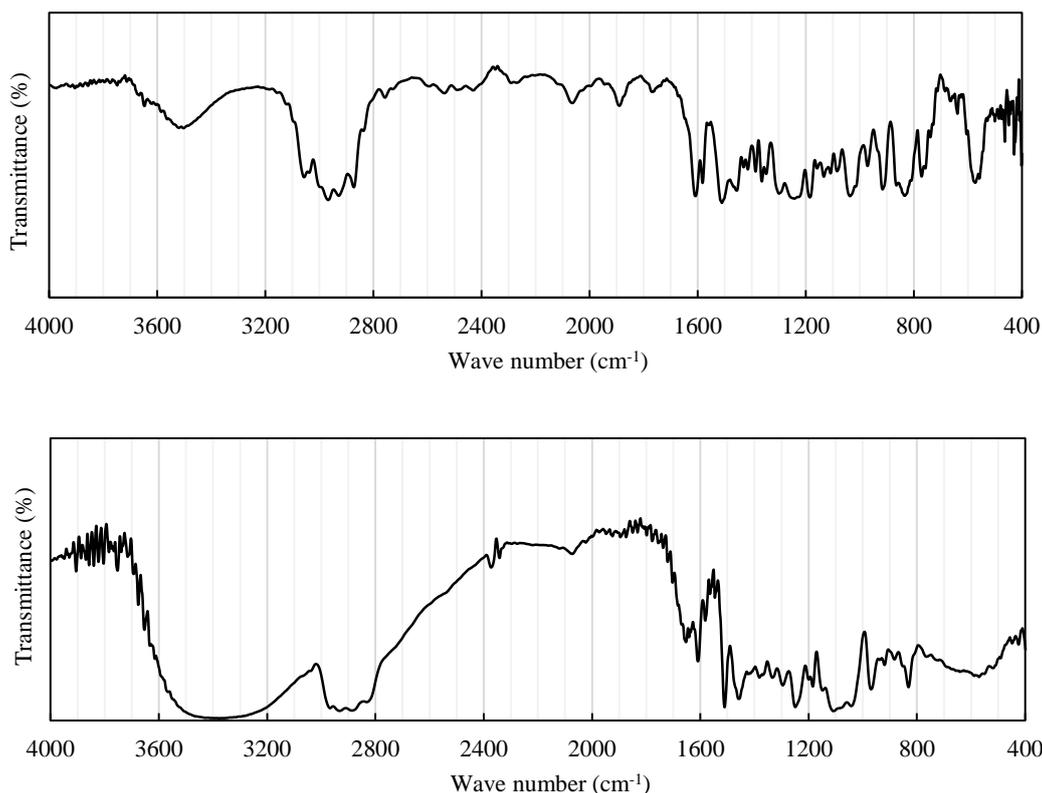


Figure 6-8. FT-IR spectrum of epoxy resin(upper) and amine-modified epoxy resin(lower).

6.3.3 改質リグニン/アミン変性エポキシ系微粒子の合成条件の検討

改質リグニンは多数のヒドロキシ基を含有することから負のゼータ電位をもつため、アミン変性エポキシと混合することにより複合化できると期待される。また改質リグニンのヒドロキシ基をエポキシに付加、次いでアミン変性することによりカチオン性基の導入ができると考えられる。そこで、まず改質リグニンとアミン変性エポキシ混合系の電着挙動を検討した。

100 mL なすフラスコに改質リグニン 4.0 g および NMP 45.1 g を入れ、攪拌しながら溶解させた。次いでアミン変性エポキシ E1001 (2.05 g) をなすフラスコ中に滴下し、十分に攪拌した。この改質リグニン/アミン変性エポキシ混合液を 5 g ずつ分取し、攪拌し

ながらそれぞれに pH の異なる乳酸または水酸化ナトリウムで調整した水溶液 5 g をゆっくり加え、添加後の改質リグニン/アミン変性エポキシ混合液の pH を pH 試験紙で確認し、その後 30 分間攪拌した。攪拌終了後、ゼータ電位および微粒子径を測定した。その結果を Table 6-2 に示す。ただし Run2 では純水を添加し、表中の微粒子径はモード径を示した。

Table 6-2. Zeta potential and particle size of glycol-lignin / amine-modified epoxy resin mixture.

Run	Glycol-lignin		NMP (g)	Epikote1001 (g)	Lactic acid (mmol)	NaOH (mmol)	pH after mixing	Zeta potential (mV)	Particle size* (nm)
	(g)	-OH(mmol)							
1	0.4	1.7	4.5	0.1	-	0.5	9	-64.4	2649
2	0.4	1.7	4.5	0.1	-	-	9	-95.2	199
3	0.4	1.7	4.5	0.1	2.3E-06	-	9	-62.4	211
4	0.4	1.7	4.5	0.1	2.3E-04	-	9	-57.1	215
5	0.4	1.7	4.5	0.1	2.3E-02	-	9	-51.4	216
6	0.4	1.7	4.5	0.1	0.2	-	7	2.8	883
7	0.4	1.7	4.5	0.1	2.8	-	4	47.3	45
8	0.4	1.7	4.5	0.1	4.6	-	4	40.9	50

*Mode diameter

改質リグニンに酸性あるいはアルカリ性溶液を添加後の微粒子分散液の pH はいずれも中性およびアルカリ性を示した(run1 – run6)。これは乳酸量がアミン変性エポキシ量に対し不足しているためであり、さらに乳酸を添加し 30 分間攪拌した後ゼータ電位および粒径を再度測定した。その結果、乳酸量を増やして系を十分酸性にすることによりゼータ電位が +50 mV 程度の値になり、また微粒子の粒径も 50 nm から 100 nm の大きさで安定して形成されることが分かった (run7–run8)。Run7 ではエピコート 1001 のエポキシ当量(450–500 g/mol)からエポキシ基が ~0.2 mmol と計算され、改質リグニン 1.7 mmol との複合体に対し乳酸 2.8 mmol を添加したことがわかる。

このように、改質リグニン/アミン変性エポキシ混合液にゆっくり水を添加する方法で改質リグニンの微粒子を形成できることが分かり、その微粒子径はサブミクロン程度で十分に安定な懸濁液を形成できた。

6.3.4 改質リグニン/アミン変性エポキシ微粒子の電着機能の評価

前項の検討から以下の組成で電着液を作製した。100mL なすフラスコに改質リグニン 4.0 g および NMP 44 mL を入れて溶解させ、アミン変性エポキシ E1001 溶液 (2.01 g) を添加し 60 分間攪拌した。その後乳酸 (4.23 g) を添加し 30 分間攪拌した後、攪拌した状態のままなすフラスコ中に純水 50 mL を流速 1.5 mL/min で添加し 60 分間攪拌した(改質リグニン/アミン変性エポキシ E1001 電着液)。

同様にアミン変性エポキシ NC3000H 溶液 (2.03 g) に変えて電着液を作製した (改質リグニン/アミン変性エポキシ NC3000H 電着液)。

6.3.4.1 改質リグニン/アミン変性エポキシ E1001 (ビスフェノール) 系の電着

前項で作製した改質リグニン/アミン変性エポキシ E1001 電着液を 100 mL ガラスビーカーに移し、陽極および陰極として銅板をビーカー中に挿入し、直流電源につないで定電圧または定電流にて電着を行った。各電着条件における陽極および陰極の写真を Figure 6-9 に示す。

50 V までの印加電圧では銅板上に堆積物は見られなかった。次に 50 V で 5 分間電着を行ったところ陽極の銅板が黒変した。さらに電圧を上げて 100 V で 15 分間電着を行うと陰極および陽極ともに黒茶色の膜が形成された。陰極に良好な電着塗膜が形成されたことから、アミン変性化されたエポキシと改質リグニンを混合することにより形成された複合体のプロトン化されたアミノ基が、陰極付近で水の電気分解により発生した水酸化物イオンにより不溶化したと考えられる。しかし同時に陽極にもリグニンの塗膜が形成された。これは水酸基がアミンにより中和され、負電荷を持つことにより陰極に電着したものと考えられた。

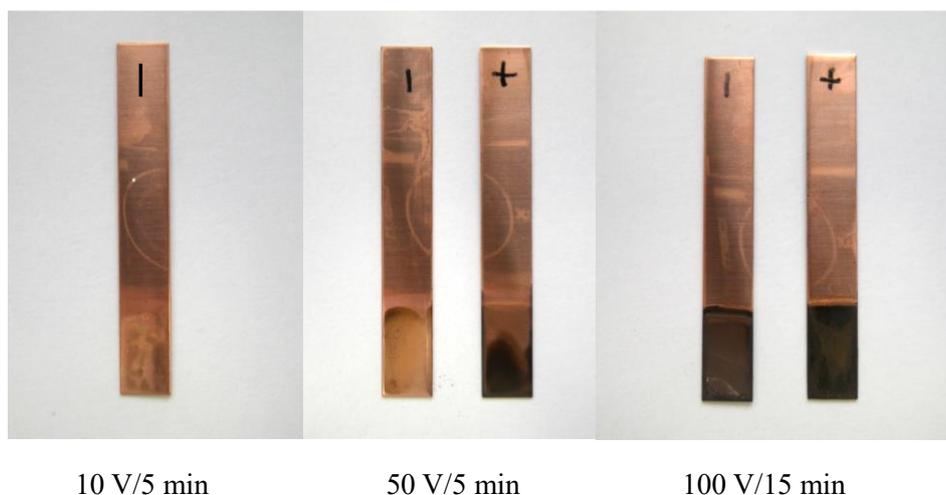


Figure 6-9. Images of the electrodeposited electrodes of modified lignin / amine modified epoxy resin(E1001) composite.

6.3.4.2 改質リグニン/アミン変性エポキシ NC3000H (ビフェニル) 系の電着

改質リグニン/アミン変性エポキシ NC3000H 電着液をガラスビーカーに移して陽極および陰極として銅板をビーカー中に挿入し、直流電源につないで定電圧で電着時間を変えて電着を行った。各電着条件における陽極および陰極の写真を Figure 6-10 に示す。

5 V および 10 V で各 5 分間電着を行ったが電極に変化は見られなかった。20 V およ

び 50 V で 5 分間電着を行ったところ、陽極の銅板の端が黒く変色した。さらに 100 V で 15 分間電着を行ったところ、両極ともに黒茶色の膜が形成された。改質リグニン / アミン変性エポキシ E1001 電着液を使用した場合と比較すると陰極にしっかりと電着塗膜が形成され、また同時に陽極にも塗膜は形成された。

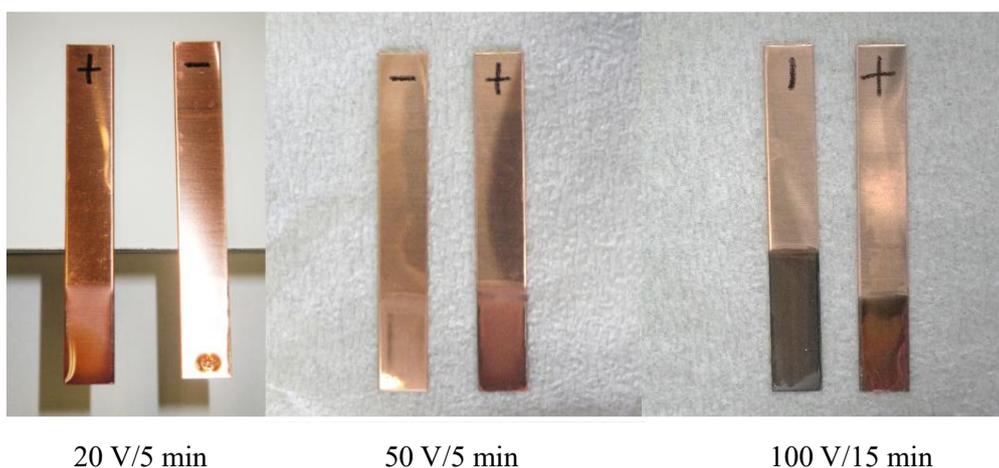


Figure 6-10. Images of the electrodeposited electrodes of modified lignin / amine modified epoxy resin (NC3000H) composite.

以上の検討により、改質リグニンの NMP 溶液にアミン変性化エポキシを添加し、酸によりアミノ基をプロトン化し次いで水を少量ずつ加えることによりゼータ電位が +50 mV、粒径が 50 nm 程度の電着可能な微粒子を作成することが可能であることが分かった。これを用いて実際に電着を行ったところ、印加電圧 100 V で 15 分間電着を行うことにより陰極および陽極に改質リグニンの電着膜を形成できることが分かった。電着条件を Table 6-3 にまとめた。

Table 6-3. Optimal condition of electrodeposition using glycol-lignin / amine modified epoxy resin composite.

Glycol-lignin	NMP	Amine modified epoxy resin in 1-methoxy-2-propanol	Lactic acid	Water	Addition rate of water	Rotation time
4.0 g	44 mL	Epikote1001 (50wt%) 2.01g	4.23 g	50 mL	1.5 mL/min	60 min
4.0 g	44 mL	NC-3000-H (30wt%) 2.03g	4.23 g	50 mL	1.5 mL/min	60 min

6.3.5 改質リグニン/ハイドロタルサイトハイブリッド電着

改質リグニン塗膜の耐熱性および絶縁性の向上を目的として、天然の粘土鉱物であるハイドロタルサイト $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ とのハイブリッド電着を検討した。ポリアミド酸のアニオン電着に用いたスメクタイト系粘土は金属対イオンをもち負に帯電しているのに対し、ハイドロタルサイトは錯イオンとして正に帯電しているためカチオン電着に使用できると期待される。フラスコ内で改質リグニン 4.0 g を NMP 30 mL に溶解させ、攪拌状態のフラスコ内に乳酸処理ハイドロタルサイト 12wt%メタノールゲル 5 g を純水 15 mL で希釈した分散液を流速 1.5 mL/min で添加した。アミン変性エポキシ E1001 溶液を滴下し、さらに乳酸 4 mL を加え 30 分間攪拌し、次いでシリンジポンプを用いて流速 1.5 mL/min で純水 30 mL を加え微粒子を作製した。無機フィラーを添加したため、アミン変性エポキシ E1001 溶液の添加量を 2 種類検討した。電着液作製条件をまとめて Table 6-4 に、ハイブリッド電着塗膜を行った電極 (陰極、銅板) を Figure 6-11 に示す。

Table 6-4. Condition of electrodeposition using glycol-lignin / amine-modified epoxy resin / hydrotalcite composite.

Run	Glycol-lignin (g)	NMP (mL)	Hydrotalcite in methanol (12wt%) (g)	Amine-modified epoxy resin(E1001) in 1-methoxy-2- propanol (50wt%) (g)	Lactic acid (mL)	Water (mL)	Addition rate of water (mL/min)
1	4.0	30	5.0	2.0	4	45	1.5
2	4.0	30	5.0	4.0	4	45	1.5

改質リグニンの電着膜は黒茶色であるのに対し、ハイドロタルサイトとのハイブリッド電着では無機フィラーがあるために薄茶色であり、光沢はあるもののざらつきのある塗膜が得られた。

改質リグニンのみでの電着では 100 V 以上の電圧を印加しなければ電着できなかったのに対し、ハイドロタルサイトを添加するとハイドロタルサイトは電荷キャリアとなるため、より低電圧でも電気泳動がおこった。しかしハイドロタルサイトを含有することにより脆弱な塗膜となり乾燥後に表面が剥離した。これはハイドロタルサイトが優先的に電着したことが考えられる。また、比較的高い電圧および長時間では発熱および水の電気分解に伴う泡が発生し、その泡によって電極上に堆積した微粒子が剥離するために塗膜の表面が荒れてしまった。

電圧 40 V (モニター電流値 100 mA) とし電着時間 5 分で電着を行った結果、泡の影

響が抑制され、一様な塗膜を得ることができた。さらにアミン変性エポキシ溶液を2倍に増量するとよりなめらかな塗膜を得た。

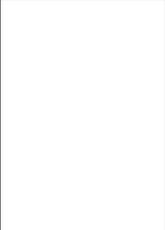
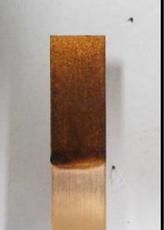
	Amine-modified epoxy resin (E1001) 50wt%				
	2.0 g			4.0 g	
Application time 5min					
Application time 10min					
Electric current	20mA	40mA	80mA	100mA	100mA
Applied voltage	18V	24V	43V	40V	40V

Figure 6-11. Images of hybrid electrodeposition electrodes using glycol-lignin / amine-modified epoxy resin (E1001) / hydrotalcite composite.

6.3.6 改質リグニン/ベーマイトアルミナハイブリッド電着

前章において改質リグニン電着においてヒドロタルサイトを添加することによりハイブリッド電着が可能であることを報告した。しかし酸性条件ではヒドロタルサイトが溶解するため、ざらつき感や凝集が起り十分な絶縁性を有するだけの塗膜を得られなかった。そこでベーマイトアルミナを用い検討を行った。ベーマイトアルミナは、アルミを高温水や加圧水蒸気中で処理し水和酸化物を生成させる処理 (ベーマイト処理) を施した $\text{AlO}(\text{OH})$ の組成で示されるアルミナ 1 水和物であり、結晶性の層状構造を持つが、ポリイミドとハイブリッド化することにより高い耐放電摩耗性を発現することが期待される。電着液作製条件を Table 6-5 に、ハイブリッド電着を行った塗膜 (陰極、銅板) を Figure 6-12 に示す。電流値が大きくなるにつれ塗膜の表面が荒れてしまう現象が確認された。これは電着時の電流値が大きすぎると発砲し塗膜形成を妨げるため、より小さい電流値で塗膜を形成する必要があることがわかった。さらにこの電着液は 48 時間後も凝集・沈殿は起こらなかった。

Table 6-5. Condition of electrodeposition using glycol-lignin / amine-modified epoxy resin / boehmite alumina composite.

Run	Glycol-lignin (g)	NMP (mL)	Boehmite alumina in water (5.1wt%) (g)	Amine-modified epoxy resin(E1001) in 1-methoxy-2-propanol (50wt%) (g)	Lactic acid (mL)	Water (mL)
1	4.0	30	9.8	2.0	4	35
2	4.0	30	19.6	2.0	4	25
3	4.0	30	4.9	2.0	4	40
4	4.0	30	9.8	4.0	4	35

	Amine-modified epoxy resin(E1001) in 1-methoxy-2-propanol (50 wt%) 2.0 g		
Application time 10 min			
Electric current	15 mA	20 mA	30 mA
Applied voltage	20 V	25 V	28 V

Figure 6-12. Images of hybrid electrodeposition electrodes using glycol-lignin / amine-modified epoxy resin (E1001) / boehmite alumina composite.

次にアミン変性エポキシ量およびベーマイトアルミナ量を変化させた電着液を用いて電着した電極（陰極）を Figure 6-13 に示す。ベーマイトアルミナを増量すると得られた塗膜は高粘度でべたつきがあるが一様に形成された。また電極のエッジ部も十分にカバーされており、加熱焼成後も剥離しなかった。これはベーマイトアルミナを添加しない場合には塗膜が剥離してしまうのとは対照的であった。しかし、ベーマイトアルミナ水分散液の添加量が 19.6 g では電着液の粘度が高く、塗膜が形成できなかった。これは電着中に発生した泡の拡散が起こりにくくなるため、電着膜中に泡が封じ込められたこと、また高粘性液中では電気泳動が十分に行われなかったことが考えられた。また、アミン変性エポキシ量を増加した場合も不均一に粒子が凝集し電着が不可能となった。

	Boehmite alumina in water (5.1wt%)			
	-	4.9 g	9.8 g	19.6 g
Amine-modified epoxy resin(E1001) in 1-methoxy-2-propanol (50wt%) 2.0 g				
Amine-modified epoxy resin(E1001) in 1-methoxy-2-propanol (50wt%) 4.0 g				

Figure 6-13. Images of hybrid electrodeposition electrodes using glycol-lignin / amine-modified epoxy resin (E1001) / boehmite alumina composite. Applied voltage was 15 V for 30 min.

次にアミン変性エポキシ E1001 溶液 (2.0 g) / ベーマイトアルミナ水分散液 9.8 g (ベーマイトアルミナ含有量 0.5 g、Table 6-5 の run1) で得られたベーマイトアルミナとのハイブリッド電着膜の熱物性を測定した。Figure 6-14 に TG-DTA 曲線を示す。

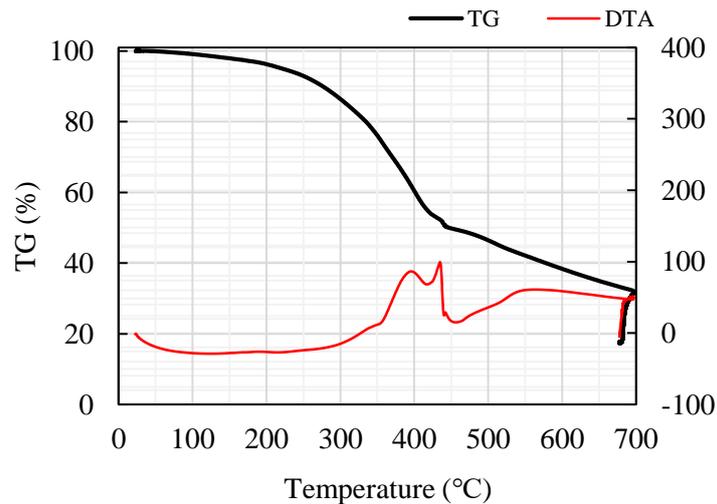


Figure 6-14. Thermal gravimetric analysis of glycol-lignin / amine-modified epoxy resin (E1001) / boehmite alumina composite.

NMP の沸点である 202 °C 付近までの加熱により溶媒の揮発にともなう 4% の重量減少が起こり、さらに昇温すると 420 °C 付近から重量減少度が増加した。DTA 曲線においては 390 °C と 430 °C に発熱ピークが見られ、熱酸化による分解が起こったと考えられる。700 °C まで昇温し有機物を全て燃焼させ無機物の残渣量を算出したところ、ハイブリッド電着によってベーマイトアルミナは ~32% 含有されていたことが分かった。ハイブリッド電着膜の 10% 重量減少温度は 300 °C と概算された。

6.4 結論

改質リグニンをアセチル化することにより改質リグニン中に含有されるヒドロキシ基の定量を行い、改質リグニン 1 g 中に 4.19 mmol のヒドロキシ基が存在することを確認した。この改質リグニンにアミン変性エポキシ溶液および水を添加することにより、微粒子のモード径が 50 nm、ゼータ電位 +40 mV の安定な微粒子分散液を作製することができた。この微粒子分散液は乳酸を加えて酸性条件下とすることでカチオン電着能をもち電着塗膜を得ることができることを見出した。またハイドロタルサイト、ベーマイトアルミナを添加することによりハイブリッド電着塗膜を作製した。特にベーマイトアルミナ添加によるハイブリッド塗膜においてはベーマイトアルミナ含有量が ~32%、10% 重量減少温度 300 °C の高耐熱性を有する塗膜を得ることができた。

改質リグニンの電着は天然樹木由来成分を用いることによりサステイナブルな機能材料を活用する重要な技術となると今後期待されるものである。

6.5 文献

1. 中野準三編『リグニンの化学 —基礎と応用—』ユニ出版 (1979).
2. T. Nge, E. Takata, S. Takahashi, and T. Yamada, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**(5), 2861-2868 (2016).
3. K. Takahashi, R. Ishii, T. Nakamura, A. Suzuki, T. Ebina, M. Yoshida, M. Kubota, T. T. Nge, and T. Yamada, *Adv. Mater.*, **29**(17), 1606512 (2017).

第7章 熱応答性 DBU を用いた改質リグニンの硬化制御

7.1 序

前章において改質リグニンの電着機能について議論した。リグニンはポリフェノール構造をもつため耐熱性を有する魅力的な材料であるが、これまで実用的に工業材料として応用展開がなされていない[1,2]。内閣府戦略的イノベーションプログラム (SIP) において、改質リグニンと無機フィラーをコンポジット化することによりポリイミド/改質リグニン/無機フィラー複合材、工業用シール材料、プリンタブルエレクトロニクス用基板等への応用可能な材料が開発された[3]。

FRP (Fiber Reinforced Plastic) とはガラス繊維や炭素繊維等と樹脂を複合した材料であり、軽量かつ高強度高弾性であり様々な構造材料へ応用されている。改質リグニンから FRP の合成において、改質リグニンと無機フィラー、硬化用エポキシ樹脂、およびエポキシの硬化触媒である DBU を混合し、それらのマトリックス樹脂をガラス繊維に含浸する必要がある。しかしこのマトリックス樹脂材料は固体であるため、液状化させるために溶媒を添加すると、ガラス繊維に含浸後樹脂の硬化過程において溶媒の揮発にもなう発泡が起こるといった問題が生じる。そこで無溶媒でマトリックス樹脂を液状化する条件が検討され、マトリックス樹脂混合物を 100 °C で加熱すると熔融できる技術が見出された。ところが DBU とエポキシの混合物は 100 °C に加熱するとエポキシの重合が進行し樹脂を含浸・成型している過程で硬化が始まってしまうため、ガラス繊維への含浸が不十分になってしまうという問題が生じた。

そこで、マトリックス樹脂を 100 °C で加熱熔融している過程では触媒活性をもたず、樹脂をガラス繊維に十分含浸したのちに加熱あるいは光照射などにより DBU を発生させエポキシ樹脂の硬化反応を行うことのできる材料があれば革新的な技術になると期待される。このような観点から、熱的あるいは光反応で DBU を発生させ得る材料の開発およびその改質リグニン FRP への応用を検討した。

1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)、1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) はともにアミジン構造をもつ有機塩基であり (Figure 7-1)、アミジンにプロトンの付加が起こったのちの共役酸は、正電荷が 2 つの窒素原子に非局在化した共鳴構造 (Figure 7-2) をとることができるため安定化し、その結果アミジンは強い塩基性を持つことが知られている。有機酸はパラトルエンスルホン酸など様々な構造のものが知られているのに対し、有機強塩基は DBU などのきわめて少数の構造のものしか知られていない。

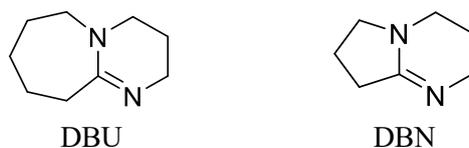


Figure 7-1. Chemical structures of DBU and DBN.

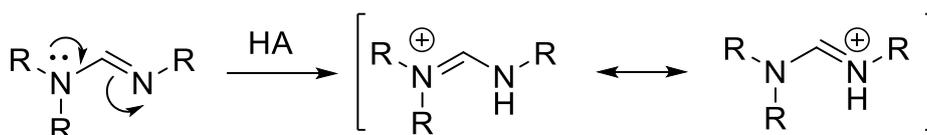


Figure 7-2. Conjugation of amidine structure.

触媒として用いられる塩基の触媒活性を制御する方法として、塩基を酸で中和し塩構造とする方法が知られている。低温では塩基は中和されているため触媒機能をもたないが、高温になると酸と塩基が熱解離し、解離した塩基触媒として作用する。本章では、DBUを種々の酸で中和し熱塩基発生剤 (Thermal base generator, TBG) として使い、改質リグニン/エポキシ系樹脂の硬化反応の制御について述べる。

7.2 実験

7.2.1 試薬

改質リグニンは森林総合研究所木質化学研究室で製造された供与されたものを用いた。ポリエチレングリコール 200 は富士フィルム和光純薬(株)製の一級試薬をそのまま用いた。エピコート 828、DBU-oPA、DBU-PhR、DBUR-TPB はサンアプロ(株)から供与されたものを使用した。化学構造式を Figure 7-3 に示す。

7.2.2 物性測定装置

乾燥器はアズワン(株)製の ETTAS OF-450S を用いた。鉛筆法試験器はオールグッド(株)製の鉛筆硬度試験器を用いた。JIS 規格 (K5600-5-4) に基づき、鉛筆を $45^{\circ} \pm 1^{\circ}$ で保持し、 750 ± 10 g の荷重をかけ、 $0.5 - 1$ mm/s の速度で 7 mm の距離を移動させ傷の有無を評価した。示差熱・熱重量 (TG/DTA) 同時測定は(株)島津製作所製 DTG-60 を用い、室温から 250°C まで $+5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温した。赤外吸収 (IR) スペクトルは(株)島津製作所製 IR Affinity-1S を用いた。

7.2.3 熱塩基発生剤を用いた評価フィルムの作成

100 °Cで恒温したオイルバスに固定した 50 mL ビーカーに改質リグニンとポリエチレングリコール 200 を入れ溶融させた後、エピコート 828 および熱塩基発生剤を加えすばやく混合した。混合した試料をプレパラート 8 枚にキャストし、恒温乾燥器に入れて 120 °C、140 °C、160 °C、180 °C、200 °C、220 °C、240 °C、250 °Cで各 15 分間加熱した。昇温する毎に試料を 1 枚ずつ取り出し、硬化の度合いを評価した。

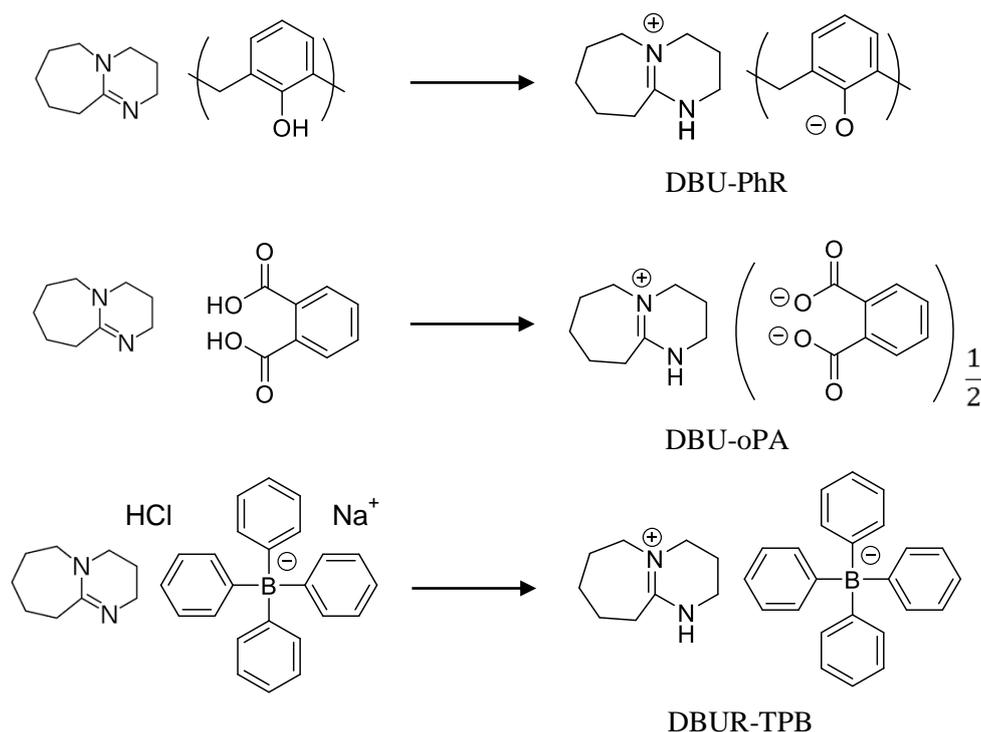


Figure 7-3. Chemical structures of thermal base generators.

7.3 結果と考察

7.3.1 改質リグニン/エポキシ樹脂混合系に熱塩基発生剤を添加した際の硬化挙動

まず、改質リグニン/エポキシ樹脂混合系に熱塩基発生剤として DBU-PhR を加え、その硬化挙動を観察した。樹脂組成は改質リグニン (10.1 g)、PEG200 (8.1 g)、エピコート 828 (10.3 g)とし、これに熱塩基発生剤 DBU-PhR をエポキシ重量の 2% (0.21 g) 加え 100 °Cで素早く混合し 15 分間攪拌した。その後、各温度で 10 分保持しながら 100 °Cから 10 °C ずつ 200 °Cまで昇温した。100 °Cでは樹脂は液状であるが 130 °Cでゴム状になり、150 °Cではべたつきがほぼなくなり 160 °Cでは完全に硬化した。加熱により硬化する前の試料は液状であるが、160 °Cでは塗布したガラス板上で樹脂状に固まり塗膜を形成した (Figure 7-4)。



Figure 7-4. Photos of the mixed sample of glycol-lignin, epoxy resin, and DBU-PhR before (left) and after (right) thermal treatment.

同様にして熱塩基発生剤の量および種類を変えて硬化温度測定を行った結果を Table 7-1 に示す。まず DBU-PhR の添加量を減量できるか検討するため、添加量を 0.2wt%としたところ 200 °Cまで加熱しても硬化が起こらず、熱塩基発生剤の添加量はそれ以上必要であることが分かった (run 1)。そこで熱塩基発生剤の添加量を 2wt%とし、構造の異なる種々の熱塩基発生剤の効果を比較した (run3 – run5)。

DBU-PhR、DBU-oPA および DBUR-TPB を添加した際の硬化温度はそれぞれ 160 °C、180 °Cおよび 200 °C であり、各熱塩基発生剤の対イオンの構造に依存することを示している。各熱塩基発生剤の対イオンの共役酸の pK_a はそれぞれ 10、4.2 および -5 であり (Table 7-2)、DBU と酸から塩を形成する際にその酸性度が強ければ強いほど熱解離により塩基を発生させるのに必要な温度は高くなると考えられる。

対イオンが *o*-フタル酸である DBU-oPA について、熱塩基発生剤の添加量が 2wt%の時には硬化温度は 180 °Cであるが、添加量を 5wt%とした場合には 140 °Cに低下した。これは触媒量が増えたため硬化が促進され、より低い温度で系の硬化が完了したためと考えられる。改質リグニン-エポキシ系の FRP を作成する際に 100 °Cで材料を混合溶解している間は硬化が起こらず、その後の加熱によって硬化できる条件を見出すことが目的であるため硬化温度はなるべく高いことが望ましい。そこで熱塩基発生剤の添加量は 2wt%が最適値であるとした。

熱塩基発生剤を DBU-PhR とし、エチレングリコールの添加量を変化させる (run3, run7, run8)、あるいはエポキシ樹脂の量を変化させる検討を行った (run 3, run9) が、硬化温度は run7 を除きほとんど変化することはなく、硬化温度は熱塩基発生剤の添加濃度に支配されることが分かった。

Table 7-1. Hardening condition of glycol-lignin, epoxy resin, ethylene glycol mixture in the presence of various type of thermal base generators.

Run	Glycol-Lignin (g)	Ethylene Glycol (g)	Epoxy resin (g)	TBG			Hardened Temperature (°C)
				Structure	(g)	(%)	
1	9.91	7.97	10.06	DBU-PhR	0.051	0.2%	—
2	10.02	8.09	10.06	DBUR-TPB	0.051	0.2%	140
3	10.05	8.07	10.31	DBU-PhR	0.208	2%	160
4	10.03	8.09	10.25	DBU-oPA	0.193	2%	180
5	9.93	8.20	10.10	DBUR-TPB	0.202	2%	200
6	10.00	8.03	10.03	DBU-oPA	0.506	5%	140
7	10.00	6.09	10.02	DBU-PhR	0.199	2%	180
8	10.00	4.00	10.34	DBU-PhR	0.205	2%	160
9	10.09	6.01	6.01	DBU-PhR	0.120	2%	160

Table 7-2. Exothermic peak (EP) in DTA measurement, hardening temperature (HT), and pKa of conjugate acid of the counter ion of TBGs.

TBG	EP (°C)	HT (°C)	pKa
DBU-oPA	86	160	4.2
DBU-PhR	84	165	10
DBUR-TPB	125, 135	180	~ -5

7.3.2 熱塩基発生剤の熱物性

Figure 7-5 に各熱塩基発生剤の TG/DTA 曲線を示す。DTA において DBU-oPA、DBU-PhR はそれぞれ 86 °C、84 °C に融点による吸熱ピークが観測され、また DBUR-TPB では 125 °C と 135 °C に 2 つの吸熱ピークが観測された。そこで DBUR-TPB の DTA の繰り返し測定を行った (Figure 7-6)。1 回目の昇温過程では 125 °C に吸熱ピークが観測され、130 °C まで昇温した後に冷却すると昇温過程で観測された吸熱に対応する発熱ピークが観測された。再び昇温すると 125 °C に吸熱ピークが初回の昇温時と同様に観測されたので、この吸発熱は可逆であり 125 °C が DBUR-TPB の融点であると判断した。次に試料を 160 °C まで加熱し冷却後再び加熱すると 125 °C の吸熱ピークは消失し、80 °C

に低温結晶化に伴う発熱および135°Cに吸熱ピークが観察された。この結果から DBUR-TPB には2種の結晶系が混在していると推測される。Table 7-2 に熱塩基発生剤の TG および DTA 測定結果を示した。

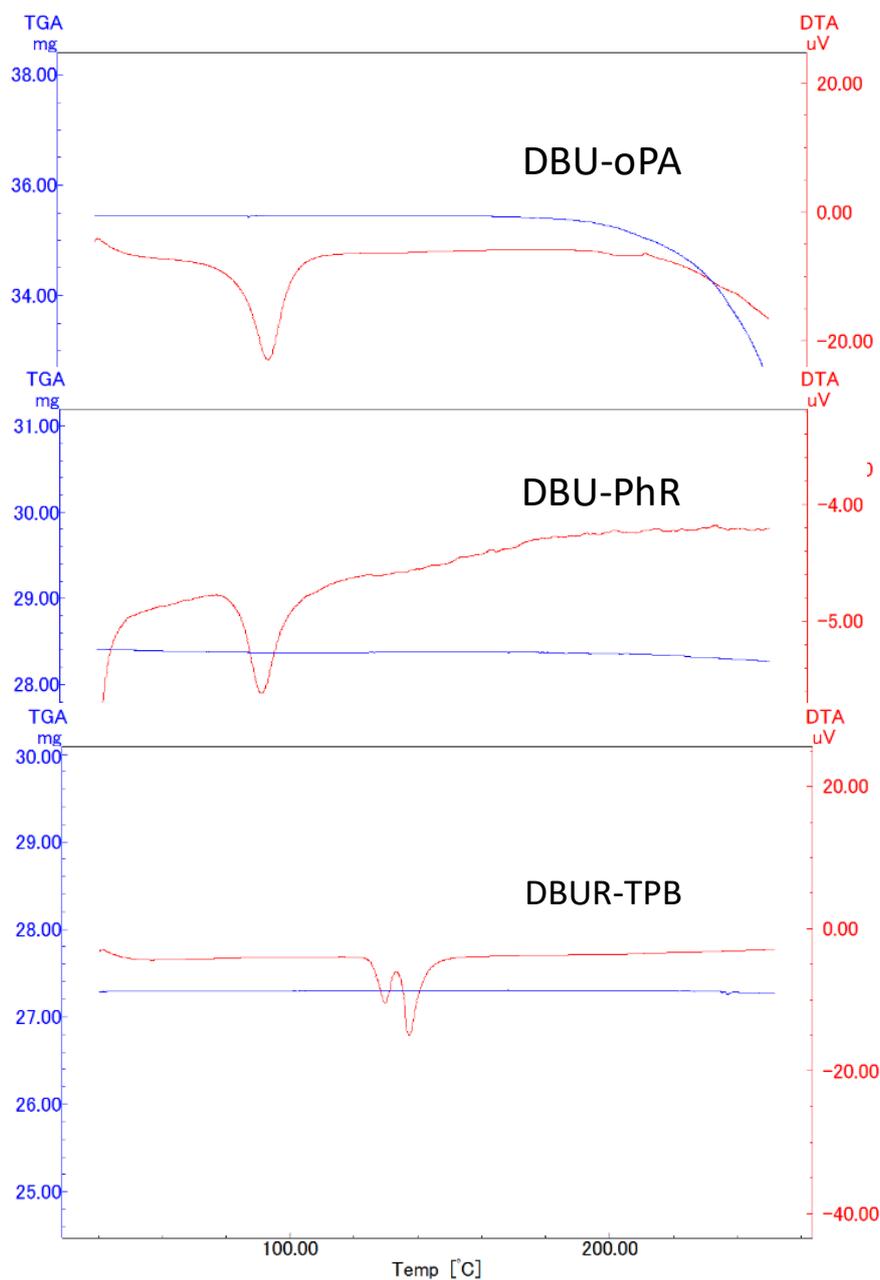


Figure 7-5. TG and DTA curves of DBU-oPA, DBU-PhR and DBUR-TPB. Heating rate is 10 °C/min.

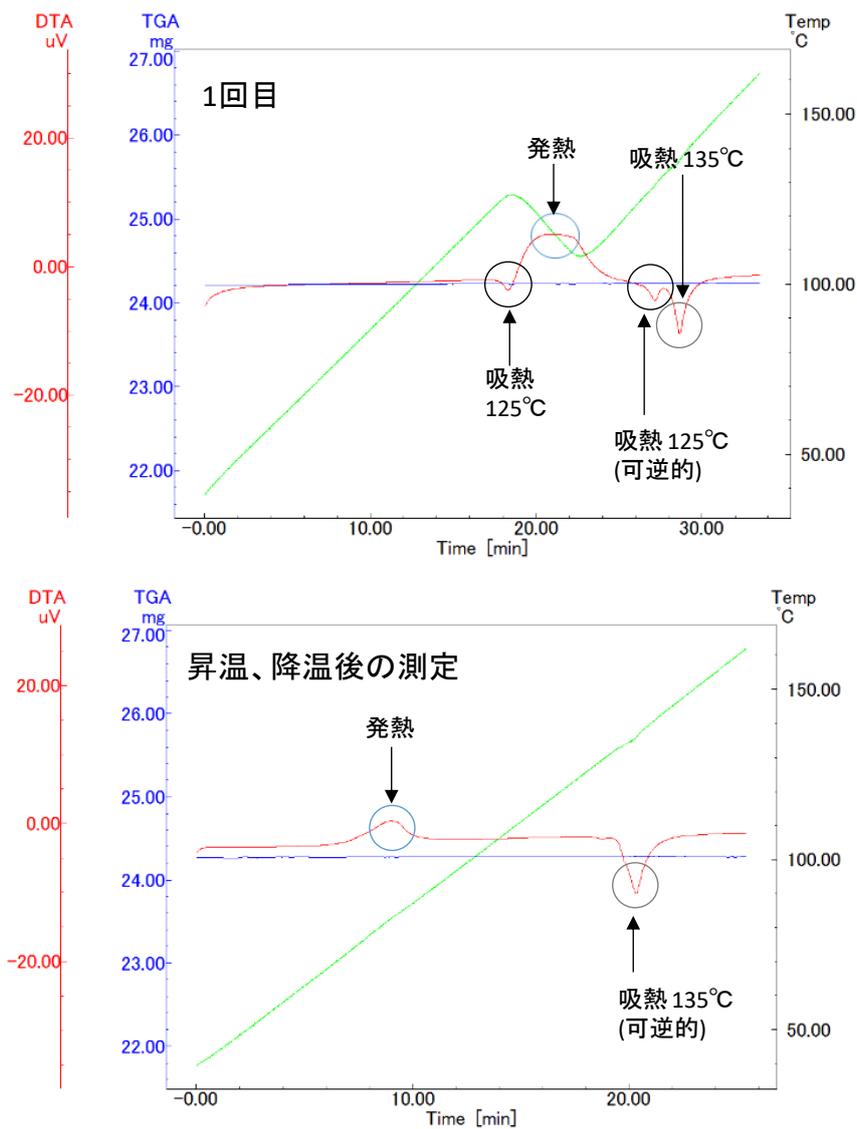


Figure 7-6. TG and DTA curves of DBUR-TPB with heating rate of 10°C/min. The sample was heated to 130 °C and cooled to 120 °C then heated again up to 160 °C in the first run. Exothermic peak at 125 °C was disappeared but the peak at 135 °C was reproducible in the second run.

次に、これらの熱塩基発生剤をエポキシ樹脂に加え、エポキシ樹脂の硬化挙動を解析するために熱分析を行った。改質リグニン(10.1 g)、PEG200(8.1 g)、エピコート 828(10.3 g) および各熱塩基発生剤 (0.2 g) を混合した試料を調整した。Figure 7-7 に各組成における TG/DTA 測定結果を示す。

DBU-oPA を用いた系では 160 °Cに発熱ピークが観測され、160 °Cでエポキシの開環重合が起こっていることが示された。同様にして DBU-PhR、DBUR-TPB を添加した系

の重合開始温度は 165 °C および 180 °C であった。結果を Table 7-2 に示す。DTA によって観察される発熱温度、すなわち重合温度の値は目視観察した樹脂の硬化挙動 (Table 7-1) よりも 20 °C ほど小さい値である。これは熱分析で観察された重合温度ではエポキシ基の開環重合および架橋反応を反映しているが、反応の進行にともない系が硬化し、分子運動が阻害されるために重合反応が完全に進行せず、ガラス化停止が起こっていると考えられる。さらに 20 °C 昇温することによって架橋系の分子緩和が起こり、硬化反応が完結すると説明される。

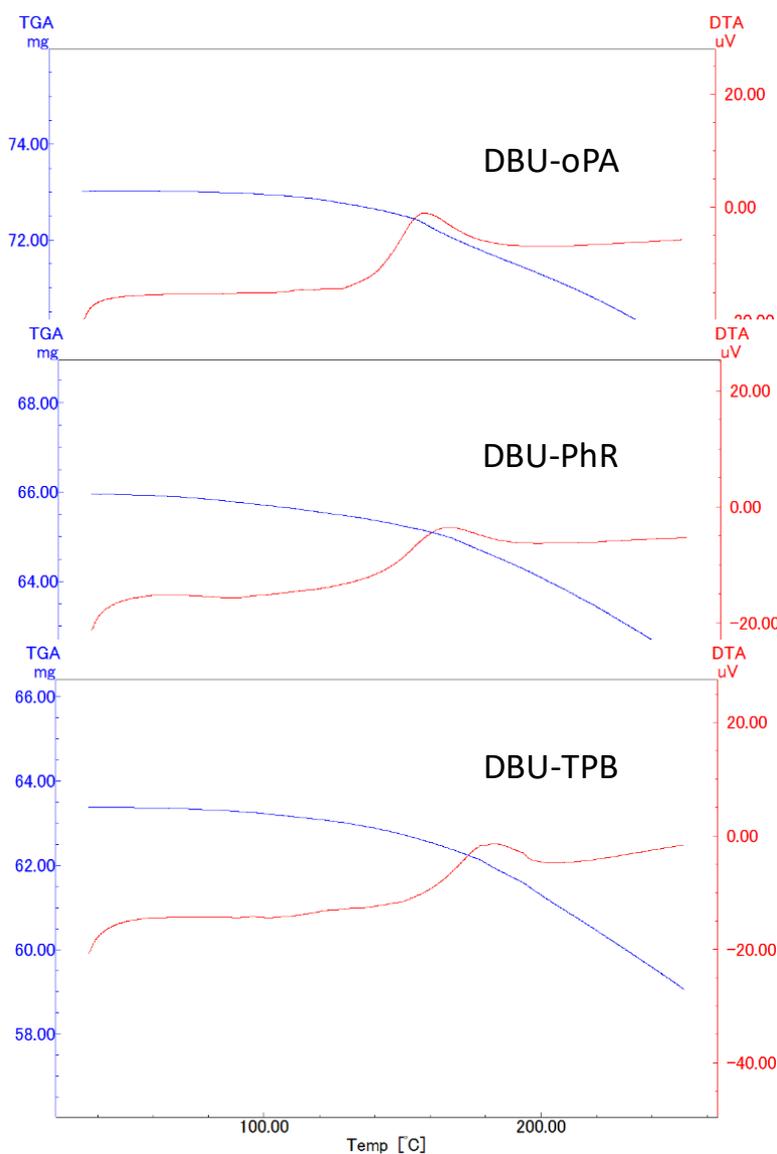


Figure 7-7. DTA curves of the mixtures of glycol-lignin (10 g), ethylene glycol (8g), epoxy resin (10g) and 0.2g of thermal base generators.

エポキシ樹脂の硬化にともなうエポキシ基の反応率を求めるためにエポキシ樹脂に 2wt%の熱塩基発生剤を添加し、加熱しながら IR スペクトルを測定した。エポキシ樹脂に DBU-oPA 2wt%を加え 120 °Cに加熱した IR スペクトルを Figure 7-8 に示す。ただし、官能基の定量を行うために縦軸は Abs で記録している。920 cm^{-1} にエポキシ基の吸収、1520 cm^{-1} に芳香族の骨格振動による吸収が観測される。この 1520 cm^{-1} の吸収強度を内部標準とし、920 cm^{-1} の吸収と 1520 cm^{-1} の吸収強度の比を求めた結果を Figure 7-9 に示す。DBU-PhR 2wt%を添加した系では、180 °Cから 200 °C の間でエポキシ基が急速に反応、消失していることが観測される。一方、DBU-oPA または DBUR-TPB を添加した系ではエポキシ基は昇温とともに徐々に消失する挙動が観測された。DBU-oPA と DBU-PhR は熱分解温度がほぼ同じ値であるが、エポキシの硬化挙動は異なっている。DBU-oPA は低分子であるため試料全体に均一に分散しているのに対し、DBU-PhR はフェノール樹脂を対イオンとして持つため塩基発生が局所的に高濃度で起こり、塩基発生が起こると一気にエポキシの重合が進むと考えられる。

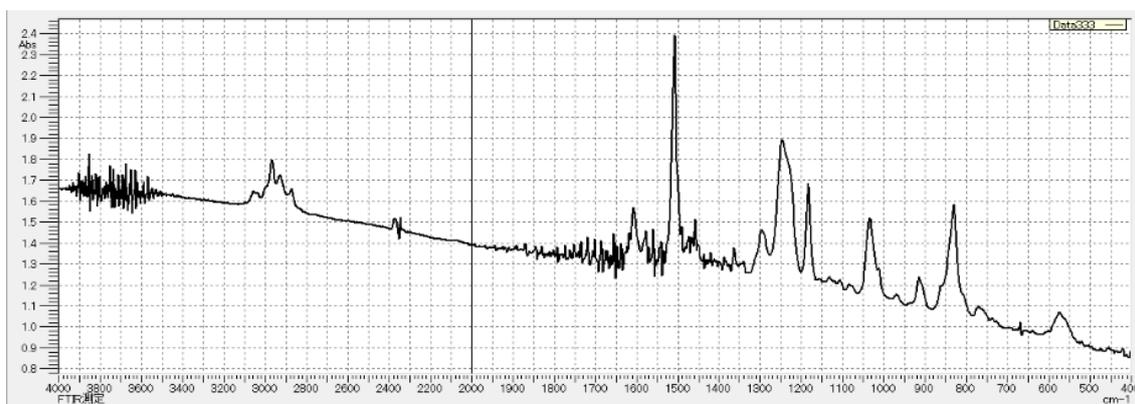


Figure 7-8. FT-IR spectrum of the mixed sample of epoxy resin and DBU-oPA(2wt%) after thermal treatment at 120 °C.

次に反応に伴う樹脂の硬度を鉛筆硬度法により測定した。鉛筆硬度法とは JIS(K5600-5-4)で規格される硬度試験法であり、鉛筆を $45^{\circ}\pm 1^{\circ}$ で保持し、 750 ± 10 g の荷重をかけ、 $0.5 - 1$ mm/s の速度で 7 mm の距離を移動させ傷の有無により材料の硬度を 6B - 1B、HB、F、1H - 9H として評価する測定法である。改質リグニン 10 g、エポキシ樹脂 10 g、ポリエチレングリコール 10 g、および熱塩基発生剤 2 g を混合した試料を加熱し、各温度で焼成した後の硬度を測定した結果を Figure 7-10 に示す。DBU-PhR を添加した試料は 170°C までは硬度は 6B であるが、 170°C を超えると急激に硬化し 6H となった。これは、赤外吸収スペクトルで観察されたエポキシの硬化度の変化に対応している。

DBU-oPA または DBUR-TPB を添加した試料は焼成温度が 200°C までは液状で硬度が測定できなかったが 200°C を超えると硬化が始まり、最終硬度は DBUR-TPB では 6H、DBU-oPA では 9H となった。

次に熱塩基発生剤として DBU-PhR を用い、樹脂の組成によって硬化挙動がどのように変化するか検討した。加熱に伴う硬化度の変化を Figure 7-11 に示す。エポキシ樹脂の量を減らし 6 g にすると 180°C でもフィルム硬度が増した。これは樹脂量が減るため相対的に熱塩基発生剤の含有率が増したためであると説明される。エチレングリコールの量を減らし 4 g とした試料では 180°C 以上の加熱で硬度は 7H となった。これは相対的にエポキシの量と熱塩基発生剤の量が増したためであると説明される。しかし 240°C まで加熱すると最終硬度はほぼ同じ値となった。即ち、熱塩基発生剤あるいはエポキシ樹脂の量はエポキシ基の開環重合の開始温度に影響するが、最終硬度には影響しないことが分かった。

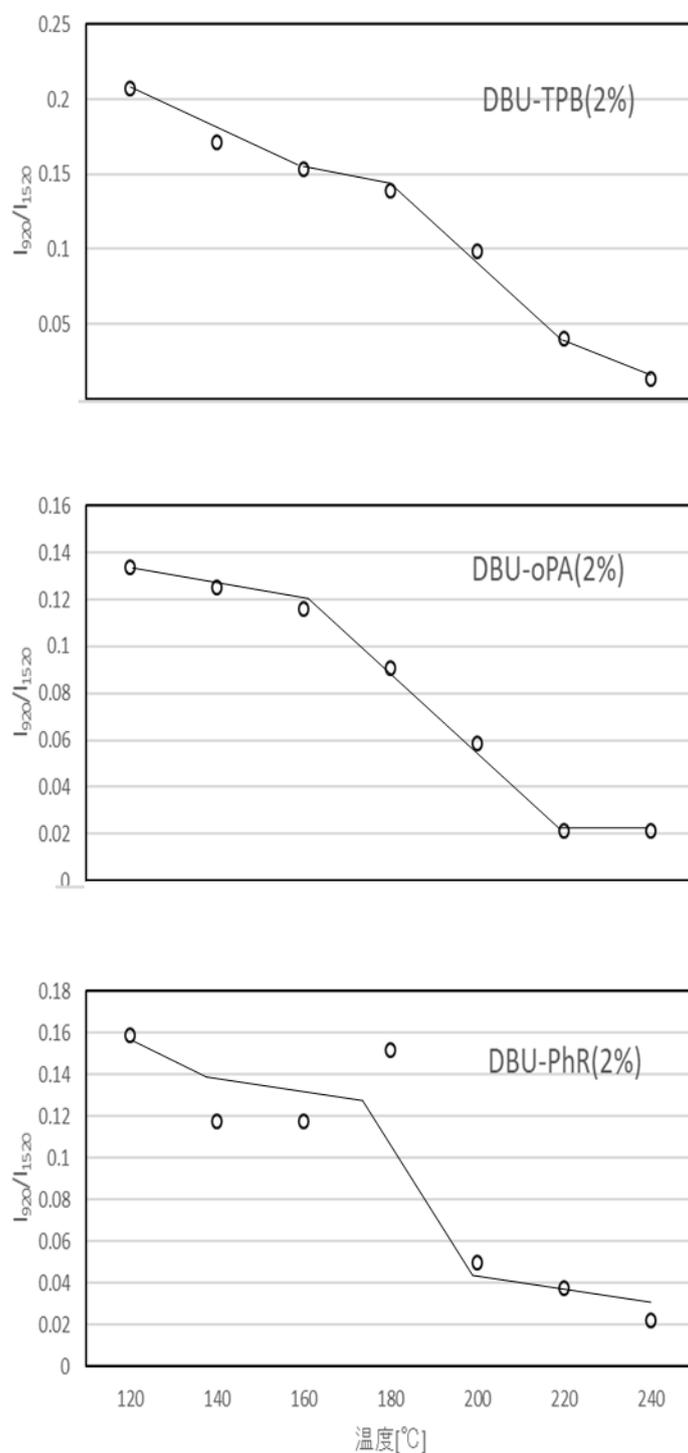


Figure 7-9. Change in the intensity of IR spectra at 920 cm^{-1} corresponding to the epoxy group using the absorption at 1520 cm^{-1} as the internal standards.

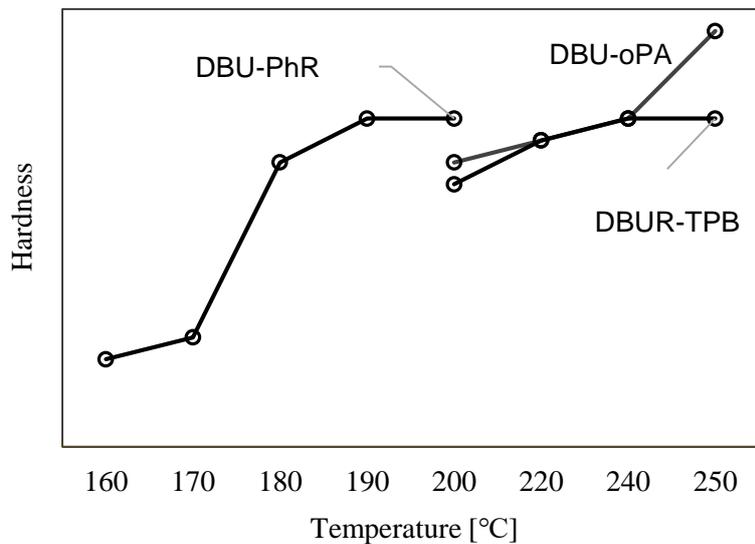


Figure 7-10. Hardness of the films after thermal annealing. Composition of the films is glycol-lignin (10 g), epoxy resin (10 g), polyethylene glycol (10 g), and thermal base generator (2 g).

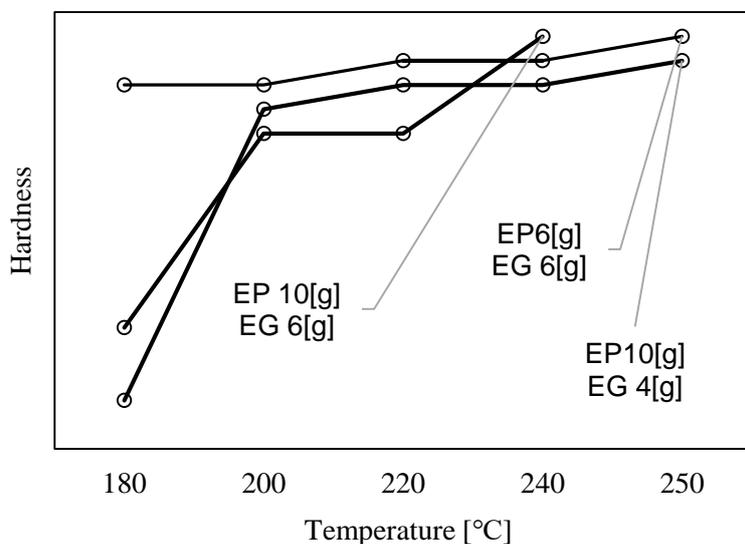


Figure 7-11. Hardness of the films after thermal annealing. Composition of the films is glycol-lignin (10 g), added by epoxy (EP) 10 g, polyethylene glycol (EG) 6 g, EP 6 g, EG 6 g, and EP 10 g, EG 4 g, in the presence of DBU-PhR as a thermal base generator (2 g), respectively.

7.4 結論

改質リグニンと無機フィラー、硬化用エポキシ樹脂、およびエポキシの硬化触媒である DBU から FRP を作成するプロセスにおいて、100 °Cでは硬化は起こらず、100 °C以上の加熱によって触媒活性が発現する機能性触媒として熱塩基発生剤の開発を行った。熱塩基発生剤の添加量としてエポキシ重量の2%が最適値であることがわかった。また、構造の異なる種々の熱塩基発生剤触媒活性発現温度は、各熱塩基発生剤の対イオンの共役酸の pKa に依存することが分かった。このプロセスで得られた樹脂の鉛筆硬度は 7H であり、塗膜として十分な硬度を有していることが分かった。

7.5 文献

1. I. Bodachivskyi, U. Kuzhiumparambil, and D. Williams, G. Bradley, *ChemSusChem*, **11**, 642-660 (2018).
2. E. Takata, T. Nge, S. Takahashi, Y. Ohashi, T. Yamada, *BioResources*, **11**(2), 4446-4458 (2016).
3. H. Kaneko, R. Ishii, A. Suzuki, T. Nakamura, T. Ebina, T. Nge, T. Yamada, *Appl. Clay Sci.*, **132**, 425-429 (2016).

第 8 章 光応答性 DBU の反応機構と高効率化のための反応設計

8.1 序

前章において改質リグニン/エポキシ樹脂混合系 FRP を合成する際に、反応系を液化するために 100 °C で加熱溶融する必要があるが、重合触媒として用いられる DBU は 100 °C で重合を開始するため、熱塩基発生剤を用いて高温で DBU を発生させるプロセスの開発について述べた。その目的のために前章では熱塩基発生剤を用いたが、熱塩基発生剤以外に外部刺激によって DBU を発生させることができれば機能性材料として有用である。

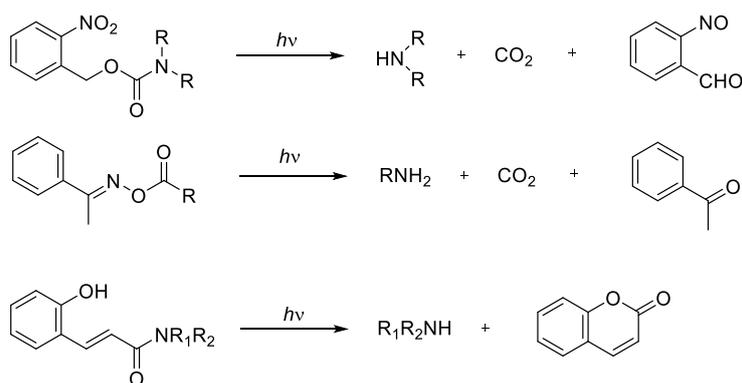


Figure 8-1. Examples of photo base generators.

感光性樹脂の開発研究において、伊藤らにより光酸発生剤 (Photo acid generator, PAG) が開発され化学増幅レジストとして半導体デバイスに広く応用されている[1,2]。これは光反応により PAG から酸を発生させその酸を触媒としてマトリックスポリマーの脱保護を行い、溶解性変化を誘起し現像によりリソグラフィを行うものである。レジストなどのようにデバイスの製造後剥離除去される材料ではこの発生した酸は問題を生じないが、塗膜などのように永続的にデバイスに膜が留まって使用される材料では強酸により基質の腐食などの問題を生じる。そこで、光反応によって塩基を発生する光塩基発生剤 (Photo base generator, PBG) の開発研究が進められている。光塩基発生剤は 1–3 級アミンやイミダゾール等を生じさせることができるが、現在のところ塩基発生効率が高い、発生した塩基の $\text{p}K_b$ が小さいなどの問題があり、実用化に至る光塩基発生材料は

ないのが実情である。Figure 8-1 に現在までに開発されている光塩基発生剤の例を示す。

前章で述べたとおり 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) は有機強塩基の一つであり、また類似のアミジン構造をもつ 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) も強塩基性を示す有機塩基分子である。これに光脱保護基を導入すれば光照射によって強塩基を発生する光塩基発生剤となると期待される。*o*-ニトロベンジル基は光脱保護基の一つで Figure 8-2 に示すような機構で反応することが知られている。また、ベンゾイル基も Norrish 型の反応により光分解が起こる。このような観点でニトロベンジル基またはベンゾイル基を保護基としてもつニトロベンジル保護 DBU (NB-DBU) やベンゾイル保護 DBN (BZ-DBN) は光反応により強塩基を発生できると期待されるが (Figure 8-3)、NB-DBU および BZ-DBU の光反応により誘起される pH 変化を測定したところ十分な塩基性を誘起できていないことが分かった。本章ではその原因を解明するために増感剤として 2-イソプロピルチオキサントン (TX) を用いたときの NB-DBU および BZ-DBN の光塩基発生反応の機構を過渡吸収測定により解明することを目的としている。

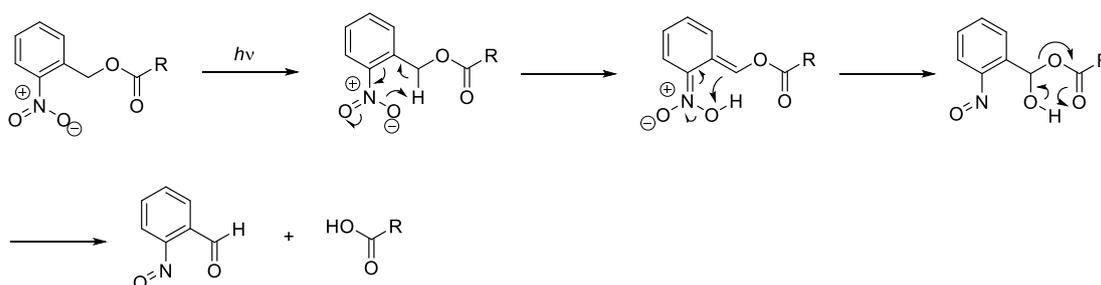


Figure 8-2. Reaction mechanism of photo-removal protection of a nitrobenzyl group.

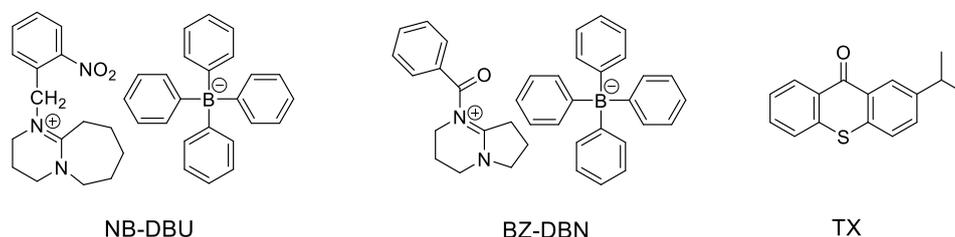


Figure 8-3. Chemical structures of nitrobenzyl protected DBU (NB-DBU), benzoyl-protected DBN (BZ-DBN) and 2-isopropylthioxanthone (TX).

8.2 実験

8.2.1 試薬

NB-DBU、BZ-DBN、および TX はサンアプロ(株)から供与されたものをそのまま用いた。アセトニトリルは(株)同仁化学研究所製スペクトロゾールを用いた。分光用試料はアセトニトリルを溶媒として各試料溶液を調整した。

8.2.2 物性測定装置

紫外可視分光光度計は日本分光(株)製 UV/VIS spectrophotometer V-550 を用いた。過渡吸収測定は UNISOKU 製 時間分解分光測定装置 TPS-1000 を用いた (Figure 8-4)。光源はパルス幅 5 nsec の Nd:YAG レーザーの 3 倍波を用い定常光のキセノンランプ (Hamamatsu C8848) をモニター光源とし、分光器 (MD200) により分光測定波長の光を取り出しオシロスコープ (Iwatsu DS-5532A) で積算を行った。試料溶液は脱気用セルに入れアルゴンガスで 3 分間バブリングを行った後に測定を行った。

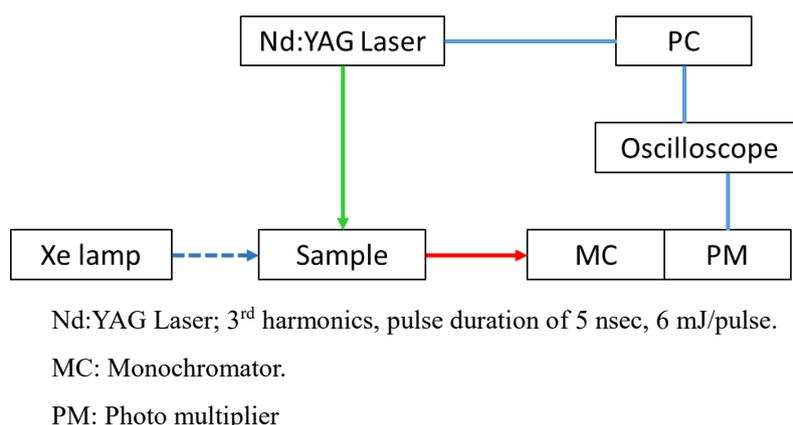


Figure 8-4. Experimental setup of transient absorption measurement.

8.3 結果と考察

8.3.1 光塩基発生剤の光学物性

過渡分光測定を行うためにまず各試料の基礎吸収を測定した。NB-DBU、BZ-DBN および TX の吸収スペクトルを Figure 8-5 に示す。NB-DBU および BZ-DBN の吸収極大は 250 nm 以下にあり、過渡吸収測定における励起波長である 355 nm におけるモル吸光係数はそれぞれ $400 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 、 $200 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ であった (Figure 8-5(a), (b))。したがって、過渡吸収測定を行うためには試料の吸光度を 1 程度にすることが必要であり、そのために高濃度の試料を調整しなければならない。実際に試料濃度が 10^{-3} M 以下の条件では過渡吸収スペクトルは観察されなかったため実験は 10^{-2} M で行うことにした。

また TX の吸収スペクトルを Figure 8-5(c)に示す。300 nm 以下に π - π^* 遷移、380 nm に n - π^* 遷移に伴う吸収があり、355 nm におけるモル吸光係数は $50 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ であった。

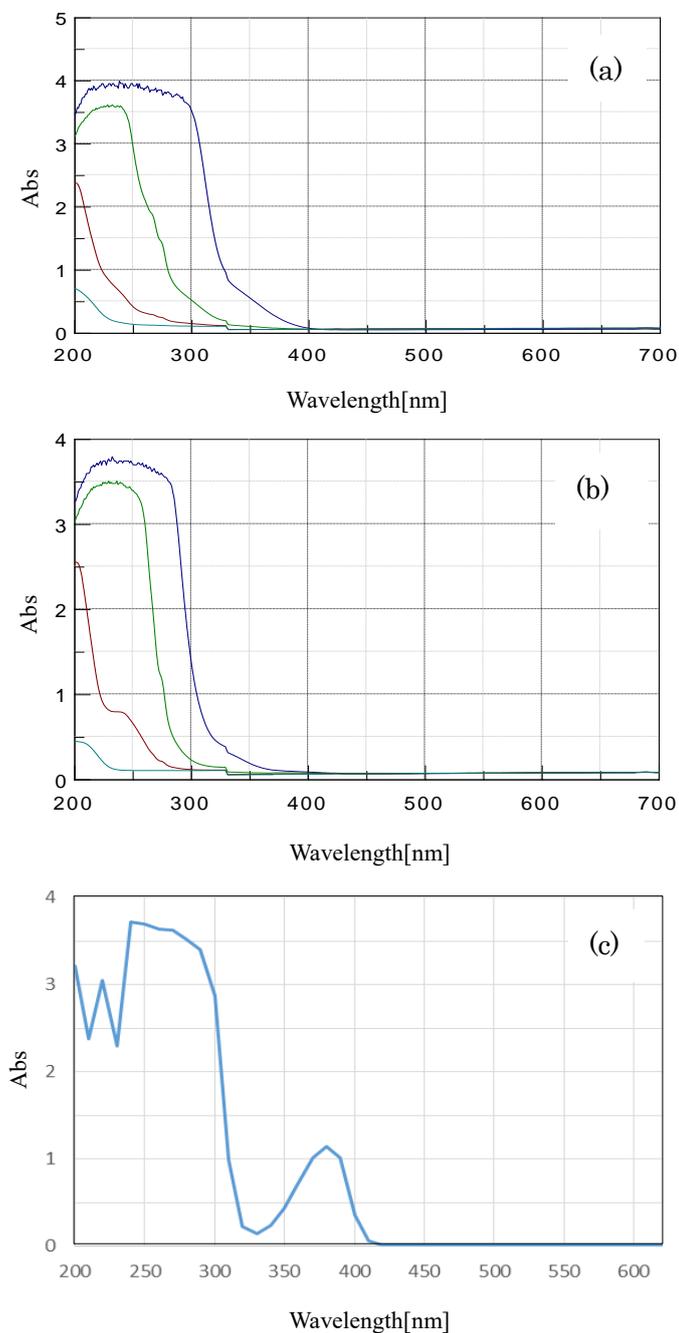


Figure 8-5. Absorption spectra of (a)NB-DBU, (b)BZ-DBN, and (c)TX, respectively in acetonitrile solution. Concentrations of the solutions are from 10^{-6} M to 10^{-3} M for PBGs and 10^{-2} M for TX.

8.3.2 NB-DBU の過渡吸収スペクトル

Figure 8-6 に NB-DBU アセトニトリル溶液 10^{-2} M を 355 nm で励起したときの 400 nm から 700 nm の各波長における過渡吸収の経時変化、Figure 8-7 にその過渡吸収の各測定時間におけるスペクトルを示す。Figure 8-7 に示す過渡吸収スペクトルにおいて、励起直後に 425 nm にピークをもつ吸収が観測されその寿命は Figure 8-6 から $2 \mu\text{sec}$ であった。この $2 \mu\text{sec}$ の成分が減衰するのに対応し 500 nm にピークをもつ新たな過渡吸収成分が現れ、この吸収は測定時間内では減衰しなかった (Figure 8-7)。

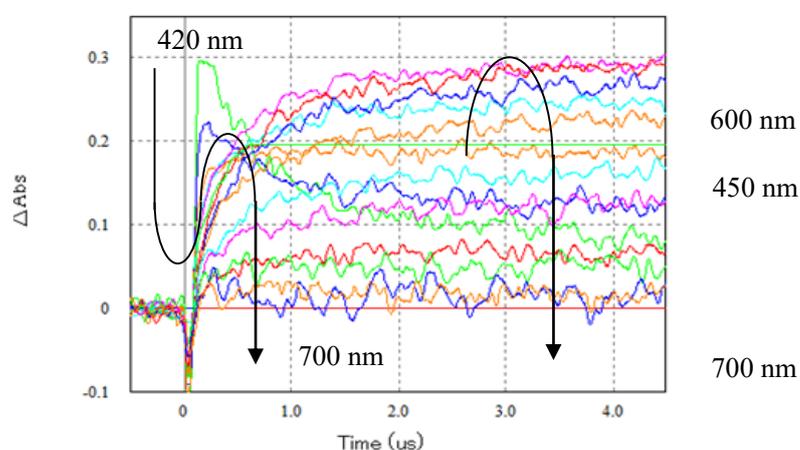


Figure 8-6. Time domain decaying curves of the transient absorption of NB-DBU 10^{-2} M acetonitrile pumped by 355 nm laser pulse in wavelength region from 400 nm to 700 nm.

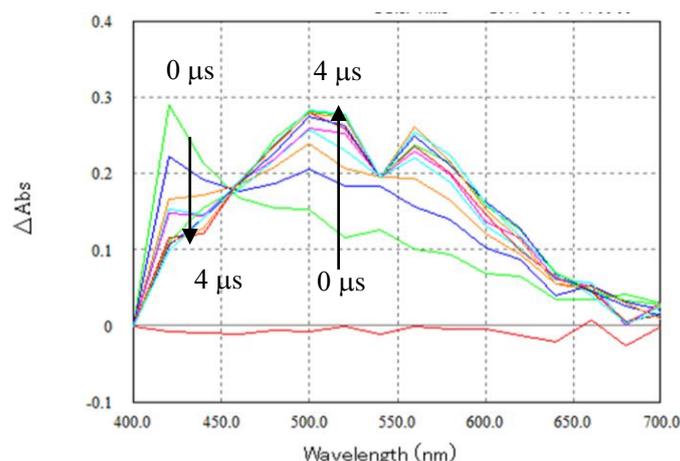


Figure 8-7. Transient absorption spectra of 10^{-2} M acetonitrile solution of NB-DBU pumped by 355 nm laser pulse for the decays at 0 - 4 μsec .

ここで Figure 8-7 の過渡吸収スペクトルにおいて 540 nm にみられる窪みは測定系に由来するアーティファクトであり、この過渡吸収の寿命が長すぎるため積算過程で吸収飽和が起こり、見かけ上シグナル強度が減少して観測されたものである。Figure 8-6 の過渡吸収の経時変化では、励起直後の緑色のプロットは 2 μsec の寿命で減衰した後、減衰しない成分が含まれていることを示しており、また桃色の 500 nm の過渡吸収は励起直後から 2 μsec にかけて立ち上がる様子が示されている。即ち、この 500 nm に過渡吸収をもつ活性種は 425 nm にピークをもつ活性種から生成していることが分かった。

この過渡吸収測定と NB-DBU の反応機構から、励起種は次のように同定される。425 nm の過渡吸収は寿命が 2 μsec であることから NB-DBU の三重項励起状態であり、その後立ち上がる成分は励起三重項を経て生成した化学種である。即ち、ニトロベンジル基は光励起により速やかに分子内水素引き抜きが起こりベンジル位の酸化がおこるが、それに続くテトラフェニルボレートからの電子移動および C-N 結合の開裂が起こっていないことがわかる (Figure 8-8)。

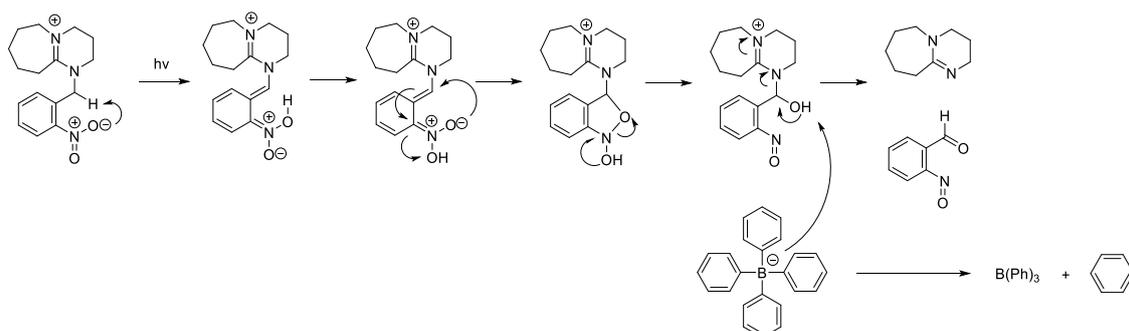


Figure 8-8. Reaction mechanism of the photochemical reaction of NB-DBU.

8.3.3 チオキサントンを増感剤とする NB-DBU の光化学反応

次に、NB-DBU のアセトニトリル溶液にチオキサントン (TX) を三重項増感剤として添加した系の光反応を検討した。Figure 8-9 は 400 nm から 700 nm の過渡吸収の減衰、Figure 8-10 は各時間における過渡吸収スペクトルを表す。前節の増感剤を含まない系とは異なり、光励起により 420 nm および 630 nm にピークをもつ減衰成分のみ観察された。630 nm の過渡吸収は NB-DBU の光励起に伴う過渡吸収には見られなかったことからチオキサントンの励起三重項と同定される。したがってこの反応系ではチオキサントンが優先的に励起されていることが示される。この 630 nm のチオキサントンの励起三重項状態の寿命は 0.5 μsec であった。

D. C. Neckers らはチオキサントンの光化学を詳細に検討し、三重項励起チオキサントンはボレートアニオンから電子移動を受けることを報告している[6]。その機構に基づけばチオキサントンと NB-DBU の混合系の光反応では NB-DBU の対イオンである

テトラフェニルボレートアニオンから三重項励起チオキサントンへ電子移動が起こり、中性のテトラフェニルボランおよびチオキサントンのラジカルアニオンが生成すると考えられる。テトラフェニルボランは中性のトリフェニルボランおよびフェニルラジカルに分解する。一方、対イオンを失った NB-DBU は速やかにニトロベンジル基を放出し DBU を発生すると考えられる。すなわち、NB-DBU は直接励起により三重項励起状態となっただけではテトラフェニルボレートの分解およびそれに続く塩基発生には至らないが、増感剤を用いて電子移動を経るイオン種を作ることによって効果的に塩基発生ができることを見出した。

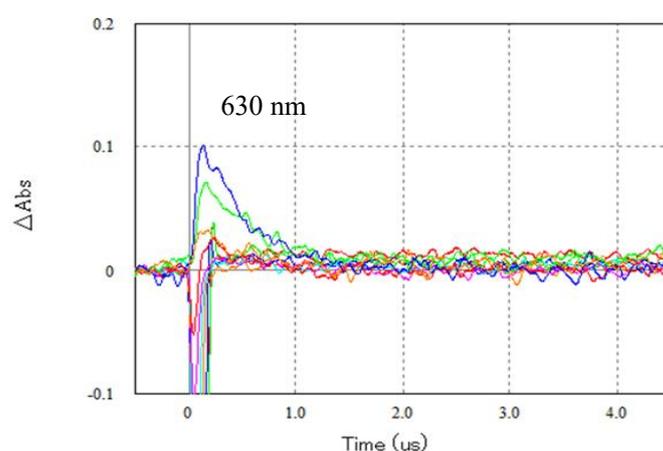


Figure 8-9. Time domain decaying curves of the transient absorption of 10^{-2} M acetonitrile solution of NB-DBU in the presence of TX pumped by 355nm laser pulse in wavelength region from 400nm to 700nm.

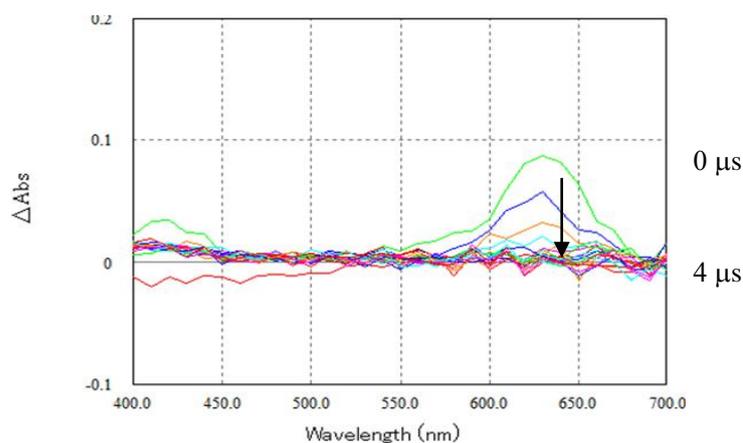


Figure 8-10. Transient absorption spectra of 10^{-2} M acetonitrile solution of NB-DBU in the presence of TX pumped by 355 nm laser pulse for the decays for 0 - 4 μ sec.

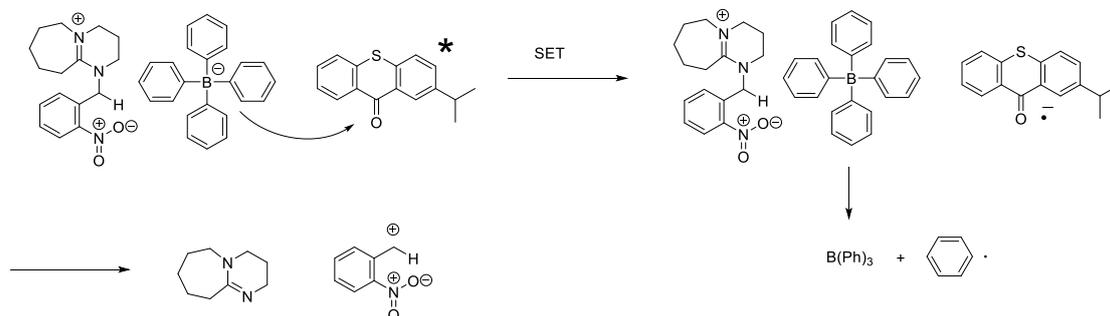


Figure 8-11. Reaction mechanism of the photochemical reaction of NB-DBU sensitized by TX.

8.3.4 BZ-DBN の過渡吸収測定

次に DBU と類似のアミジン構造をもつ DBN をベンゾイル基で保護した BZ-DBN の反応機構の検討を行った。Figure 8-12 は BZ-DBN のアセトニトリル溶液 10^{-2} M の過渡吸収スペクトル(左)およびその経時変化(右)を示す。スペクトルにおいて ΔAbs が正の領域にはシグナルはないことから BZ-DBN はこの波長領域に過渡吸収をもたないことがわかる。しかし原点から下側にはシグナルが現れており、これは発光が起こっていることを表している。この発光スペクトルは 430 nm 付近にピークをもち 400 nm 以下から 550 nm 付近まで広がっている。従ってこの発光シグナルは励起光の散乱によるアーティファクトではなく、BZ-DBN に由来する発光であることがわかる。経時変化を見るとその寿命は極めて短く 0.1 μsec 以下の短寿命成分であり、このときの発光強度は 0.02 であった。

次に BZ-DBN に増感剤として TX を加えたときの過渡吸収を Figure 8-13 (左)、その経時変化を Figure 8-13 (右) に示す。TX が共存しても過渡吸収はなく BZ-DBN のみの場合と同様な発光が観測された。しかし TX を加えたときの発光強度は BZ-DBN のみのときの発光強度に比べ著しく大きく 400 nm から 470 nm 付近までの発光強度は飽和している。そこで発光が飽和していない長波長側において 520 nm の発光強度を比較したところ、チオキサントン存在下では発光強度は 15 倍も増加していることが分かった。

BZ-DBN の発光は発光波長がベンゾフェノンの燐光と類似のスペクトルを持つことから BZ-DBN の励起三重項からの燐光発光であると考えられる[7,8]。増感剤としてチオキサントンを添加すると、テトラフェニルボレートから三重項励起状態チオキサントンへの電子移動がおこり、テトラフェニルボレートの分解が起こり、ついで BZ-DBN からベンゾイルカチオンの脱離がおこり DBN が発生する。また、それと並行して三重項励起 TX から直接エネルギー移動によって BZ-DBN の励起三重項が生成し、素早くベンゾイルカチオンの脱離が起こると考えられる (Figure 8-14)。

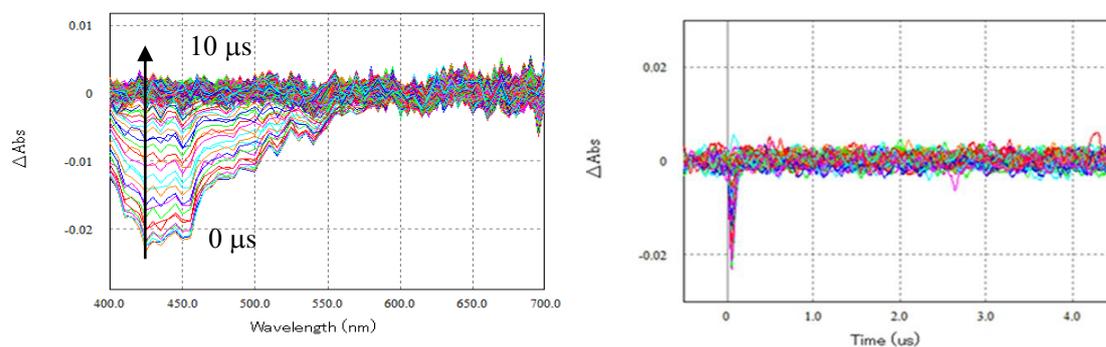


Figure 8-12. Transient absorption of 10^{-2} M acetonitrile solution of BZ-DBN pumped by 355 nm laser pulse. Time domain decaying curves for wavelength region from 400 nm to 700 nm (right plots), and spectra for the decays for 0 - 4 μ sec (left plots).

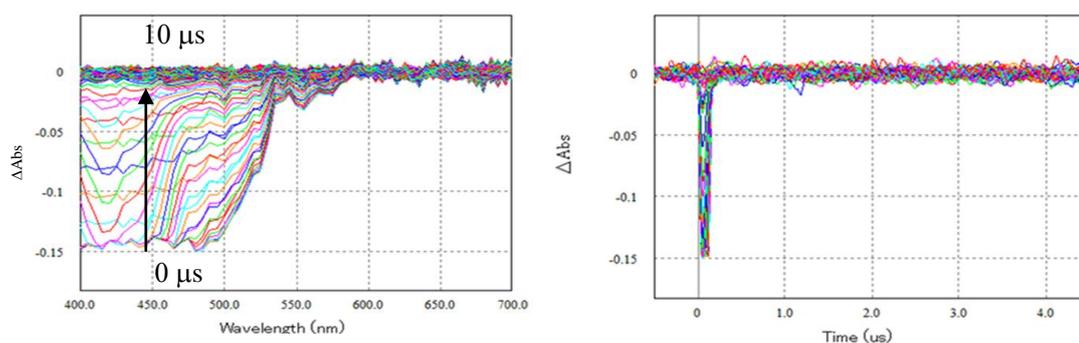


Figure 8-13. Transient absorption of 10^{-2} M acetonitrile solution of BZ-DBN in the presence of TX pumped by 355 nm laser pulse. Time domain decay curves for wavelength region from 400 to 700 nm (right plots), and spectra for the decays for 0 - 4 μ sec (left plots).

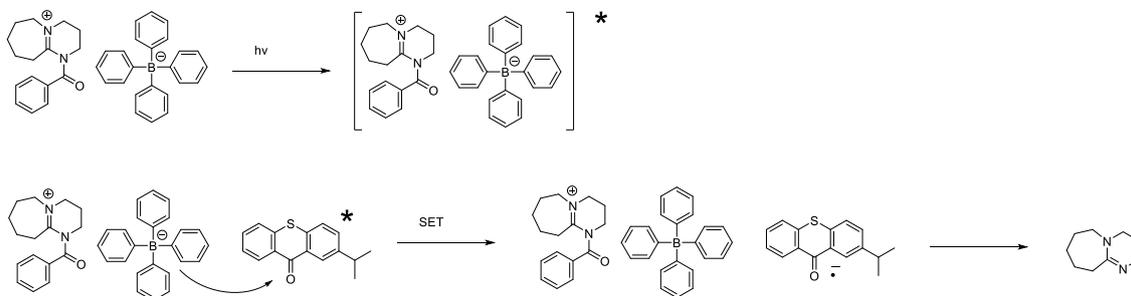


Figure 8-14. Reaction mechanism of the photoinduced electron transfer from BZ-DBN to triplet excited state of TX.

8.4 結論

NB-DBU を直接光励起で励起すると励起直後に 425 nm にピークをもつ吸収が観測されその減衰に対応して 500 nm に吸収をもつ活性種が生成した。この活性種は長寿命であるため電子励起種ではなく化学種でありニトロベンジル基の分子内光酸化還元によって生成したものであると同定された。しかし反応はそれ以上進行しないことが時間分解測定から示された。そこで TX を増感剤として添加すると、NB-DBU から光励起 TX へ電子移動がおき生成したイオン種の分解により DBU が発生することが分かった。即ち保護基をもつ DBU の光分解には電子移動増感が必須であることを見出した。同様にして BZ-DBN の過渡分光測定を行い、TX を添加すると発光強度が著しく増加することより増感反応が重要であることが明らかとなった。パルスフォトリシスを用いたマイクロ秒時間分解測定から保護基を有する DBU の光反応の素過程を測定することにより高効率で塩基を発生させるための反応設計を見出し、材料の高効率化に成功した。

8.5 文献

1. H. Ito, G. C. Wilson, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1912 (1983).
2. I. Bodachivskyi, U. Kuzhiumparambil, and D. Williams, G. Bradley, *ChemSusChem*, **11**, 642-660 (2018).
3. J. F. Cameron, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(11), 4303-4313 (1991).
4. M. Shirai, M. Tsunooka, *Prog. Polym. Sci.*, **21**(1), 1-46 (1996).
5. 有光晃二、第 56 回高分子討論会 (2007).
6. S. Hu, A. M. Sarker, Y. Kaneko, and D. C. Neckers, *Macromolecules*, **31**(19), 6476-6480 (1998).
7. M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, **108**(40), 8147-8150 (2004).
8. T. Kudo, T. Yamashita, and K. Horie, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 173-176 (1991).

第9章 結言

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、さらに交通輸送や新素材、IT などにより快適な生活を営むことができるようになった。しかし、20 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本質的な生活の質の向上を目指し、人類が未来に向けて実現していくべき次世代の社会モデルとして持続的発展が可能な (サステイナブル) 社会、すなわち「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、石油エネルギーから電気エネルギーへのパラダイムシフトが進められており、自動車はガソリン車から電気自動車への転換が急速に進められている。それに伴い電気モータの高性能化が求められているが、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。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た。

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 4 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成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起こすことなく簡便に粒径 10 – 100 nm の微粒子を形成することが分かった。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分散液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化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ことを見出した (第 3 章)。

次に可溶性ポリイミド PI(6FDA/AHHFP)および PI(BTDA/AHPP)の側鎖にエポキシ基あ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(6FDA/AHHFP)あるいは PI(BTDA/AHPP)に BTMA を加え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 +40 mV から+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%のハイブリッド電着塗膜を得ることができることを見出した (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 32%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 FRP 材料の開発を行った。その際材料を溶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起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 対イオンを加え 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以上で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 以上の硬化膜を得られた (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 を発生させられ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が低かったため、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 の発生を行えることを見出した (第 8 章)。

以上のように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材料の開発を行った。

ポリイミドの科学としての観点からは従来、高強度高弾性材料としての応用 (第 1 世代ポリイミド) から電子材料 (第 2 世代、第 3 世代) を経て機能性材料 (第 4 世代) へと研究が展開される中で、いずれもポリイミドという分子骨格をそのまま活用した機能の開発が行われてきた。それに対し、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 5 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。

また、応用の観点からは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。

本研究の成果がサステイナブル社会の構築に貢献できる一助となることを願い、以降も研究の努力を継続することが重要であると考えている。

業績

1 原著論文

- 1 **Effect of Thermal Base Generators on the FRP Fabrication with Glycol-Lignin**
A. Kobayashi, F. Kobayashi, T. Ebina, R. Ishii, T. Nakamura, T. T. Nge, T. Yamada, A. Shiraishi, T. Yamashita,
J. Photopolym. Sci. Tech., **31**, (1) 101-106 (2018).
- 2 **Mechanism of Photobase Generators based on DBU by Transient Absorption Measurements**
A. Kobayashi, Y. Endo, A. Shiraishi, T. Yamashita,
J. Photopolym. Sci. Tech., **31**, (1) 107-112 (2018).
- 3 **Preparation of Polyimides with Anionic Electrodeposition Coating Ability and the Properties of their Deposition Coatings**
A. Kobayashi, H. Wada, M. Yamashita, S. Bando, T. Yamashita
J. Photopolym. Sci. Tech., **31**, (5) 607-612 (2018).
- 4 **Preparation of Polyimide with Pendant Glycidyl Groups for Cationic Electrodeposition Coatings and Evaluation of Their Properties**
A. Kobayashi, K. Iritani, S. Bando, T. Yamashita
J. Photopolym. Sci. Tech., **32**, (6) 811-816 (2019).
- 5 **Preparation of a Polyimide with Pendant Dimethylaminobenzoyl Groups for Cationic Electrodeposition Coating and Evaluation of its Deposition Coatings**
A. Kobayashi, M. Sou, K. Iritani, M. Yamashita, S. Bando, T. Yamashita
Progress in Organic Coatings, accepted for publication.

2 国際会議発表

- 1 **Photochemically Switchable Catalysts for Surface Relief Generation on Polyimides without Development Process**
T. Yamashita, A. Kobayashi, F. Kodera
International Conference on Europa Catalyst 2017, August 27-31 (Florence, Italy)
- 2 **Development of Glycol-Lignin Derivatives for High Performance Hybrid Materials**
T. Yamashita, A. Kobayashi, T. Ebina, R. Ishii, T. Nakamura, T. Yamada, T. T. Nge
5th International conference on Bioplastics, September 7-9, 2017 (Paris, France)
- 3 **Photo Responsive Oscillating Gels with Photochromic Dyes and Sensitizers**
T. Yamashita, A. Kobayashi, K. Saito, S. Sakamoto
SPIE Nanophotonics Australia, December 11, 2017 (Melbourne, Australia)

- 4 **Development of Thermal Stable Cationic Electrodeposition Coating Materials of Soluble Polyimides**
A. Kobayashi, M. Yamashita, S. Bando, T. Yamashita
E-MRS 2018 Spring Meeting, June 18-22 (Strasbourg, France)
 - 5 **Development of Thermostable Cationic Electro Deposition Coating Materials from Soluble Polyimide Nano Particles**
A. Kobayashi, T. Yamashita,
E-MRS 2018 Spring Meeting, June 18-22 (Strasbourg, France)
 - 6 **Quantitative Analysis of Inhomogeneous Distribution of Kinetics of Photosensitive Molecules in Solid State Polymers**
K. Kawashima, A. Kobayashi, T. Yamashita
E-MRS 2018 Spring Meeting, June 18-22 (Strasbourg, France)
 - 7 **Mechanism of Photo Base Generators based on DBU by the Transient Absorption Measurement**
A. Kobayashi, Y. Endo, A. Shiraishi, and T. Yamashita
The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology, June 25-28 (Chiba, Japan)
 - 8 **Effect of Thermal Base Generators on the FRP Fabrication with Glycol-Lignin**
A. Kobayashi, F. Kobayashi, T. Ebina, R. Ishii, T. Nakamura, T. T. Nge, T. Yamada, A. Shiraishi, T. Yamashita
The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology, June 25-28 (Chiba, Japan)
 - 9 **Preparation of Polyimides with Anionic Electrodeposition Coating Ability and Properties of their Deposition Coatings**
A. Kobayashi, H. Wada, M. Yamashita, S. Bando, T. Yamashita
The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology, June 25-28 (Chiba, Japan)
- 3 国内学会発表
- 1 **Application of Photo-Induced Self-Organized Materials for Surface Property Modulation Patterning**
T. Yamashita, K. Okano, A. Kobayashi and F. Kodera
The 26th Annual Meeting of Material Research Society Japan (MRS-J), 20 December, 2016, (Yokohama)
 - 2 PMMA 固体中におけるベンゾフェノンの燐光寿命の不均一性の解明

- 川島 宏介、岩崎 瑛祐、小林 亜由美、山下 俊
35 th International Conference on Photopolymer Science and Technology, (Domestic Session)
2017.6.28 (千葉)
3. 基礎から学ぶ光応答性高分子
山下俊、小林亜由美 2017 年度印刷・情報・電子用材料研究会基礎講座、
2017.7.14 産業技術総合研究所 臨海副都心センター別館(東京)
 - 4 電着性能を有するポリイミドの合成と性能評価
小林 亜由美、荘 みさき、入谷 康平、山下 昌幸、坂東 誠二、山下俊
第 67 回高分子討論会招待講演 2018.9.12-14 (札幌) 招待講演
 - 5 PMMA 固体中におけるベンゾフェノンの燐光寿命の不均一性とその温度依存性
川島 宏介、岩崎 瑛祐、小林 亜由美、山下 俊
第 87 回高分子学会関東支部武蔵野地区高分子懇話会 2017.11.17 (東京)
 - 6 熱塩基発生剤を用いたリグニン系材料の硬化反応
小林史弥、小林亜由美、山下俊
第 87 回高分子学会関東支部武蔵野地区高分子懇話会 2017.11.17 (東京)
 - 7 電着機能を有するポリイミドの合成と性能評価
小林亜由美、荘みさき、入谷康平、山下昌幸、坂東誠二、山下俊
第 67 回高分子討論会 2018.9.12 (札幌)
 - 8 Development of Polyimides with Cationic Electrodeposition Coating Ability
M.Sou, A. Kobayashi, K. Iritani, M. Yamashita, S. Bando, T. Yamashita
1st GLowing Polymer Symposium in Kanto 2018 (Waseda Univ., Tokyo) 2018/12/15
 - 9 Preparation of Polyimide/Boehmite-Alumina Nano Composite Materials and Their Stability
N. Hoshino, A. Kobayashi, K. Iritani, S. ando, N. Hayashizaka, N. Fujimoto, T. Yamashita
1st GLowing Polymer Symposium in Kanto 2018 (Waseda Univ., Tokyo) 2018/12/15
 - 10 Design and Evaluation of High-Performance Super Absorbent Materials
R. Yokoyama, A. Kobayashi, K. Iritani, T. Yamamoto, T. Yamashita,
1st GLowing Polymer Symposium in Kanto 2018 (Waseda Univ., Tokyo) 2018/12/15
 - 11 Development of Glycol-Lignin with Electrodeposition Ability
M. Takei, S. Kajiya, A. Kobayashi, K.Iritani, T. Yamashita
1st GLowing Polymer Symposium in Kanto 2018 (Waseda Univ., Tokyo) 2018/12/15
 - 12 Quantitative Analysis of Inhomogeneous Distribution of Kinetics of Photosensitive Molecules in Solid State Polymers
K. Kawashima, A. Kobayashi, K. Iritani, C. Shibata, T. Yamashita,

- 1st G'Lowing Polymer Symposium in Kanto 2018 (Waseda Univ., Tokyo) 2018/12/15
- 13 Development of Photobase Generator based on the Photochromic Reaction of a Diarylethene Derivative.
K. Ikuta, A. Kobayashi, K. Iritani, T. Yamashita,
1st G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (Waseda Univ., Tokyo) 2018/12/15
- 14 Development of Environment Responsive Chemical Luminescent Materials Containing DNS Groups
M. Kayama, A. Kobayashi, K. Iritani, T. Yamashita, Glowing polymer 1st G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (Waseda Univ., Tokyo) 2018/12/15
- 15 Development of Thermal Responsive Liquid Crystal Polymers
R. Amanuma, A. Kobayashi, K. Iritani, T. Yamashita,
1st Glowing Polymer Symposium in Kanto 2018 (Waseda Univ., Tokyo) 2018/12/15
- 16 ジメチルアミノ基を持つポリイミドブロック共重合体のカチオン電着
荘みさき、小林亜由美、入谷康平、山下昌幸、坂東誠二、山下俊
第 68 回高分子学会年次大会 2J09 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30
- 17 ポリイミド/ペーマイトアルミナナノコンポジット材料の分散性向上のための材料設計
星野伸晴、小林亜由美、入谷康平、坂東誠司
第 68 回高分子学会年次大会 2J07 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30
- 18 高吸水性機能材料の特性評価と高性能化のための材料設計
横山麗奈、小林亜由美、入谷康平、山本琢司、山下俊
第 68 回高分子学会年次大会 2J16 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30
- 19 ポリイミド/改質リグニンのハイブリッド電着
武井幹也、小林亜由美、入谷康平、蛭名武雄、石井亮、中村孝志、山田竜彦、ネーティティ、山下俊
第 68 回高分子学会年次大会 2J10 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30
- 20 高分子固相中における T 型フォトクロミック分子の熱戻り反応の不均一性
川島宏介、小林亜由美、入谷康平、柴田千尋、山下俊
第 68 回高分子学会年次大会 1H25 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30
- 21 ボラン含有ジアリールエテンのフォトクロミック反応を用いた光塩基発生剤の開発
幾田慶次郎、小林亜由美、入谷康平、山下俊
第 68 回高分子学会年次大会 1H26 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30
- 22 フェニルこはく酸エステルを有する液晶高分子の熱応答性と組成依存性
天沼竜馬、小林亜由美、入谷康平、山下俊
第 68 回高分子学会年次大会 1G22 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30

- 23 DNS 基を含む環境応答性蛍光色素に関する研究
加山雅輝、小林亜由美、入谷康平、山下俊 高分子学会 3Pd106(大阪)2019.5.30
- 24 ジメチルアミノ安息香酸を側鎖に有する可溶性ポリイミドの電着機能
小林亜由美、荘みさき、入谷康平、山下昌幸、坂東誠二、山下俊
第 68 回高分子学会年次大会 2J08 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30
- 25 電着性能をもつポリイミドの開発と反応機構の解明
小林亜由美、荘みさき、入谷康平、山下昌幸、坂東誠二、山下俊
第 34 回塗料・塗装研究発表会 2019.2.22 (東京)

謝辞

この論文は、平成 28 年から令和元年にかけて東京工科大学工学部応用化学科において実施した研究をまとめたものである。2016 年 5 月に研究室に赴任し、受託研究課題である「電着機能をもつポリイミドの開発」に従事した。同年、内閣府戦略的イノベーション創造プログラム (次世代農林水産業創造技術) 研究員として改質リグニンの電着機能付与の研究に始まり、改質リグニンの様々な機能化の研究を行った。2017 年からは国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)「戦略的省エネルギー技術革新プログラム、テーマ設定型事業者連携スキーム・電力機器用革新的機能性絶縁材料の技術開発」主要研究員として、高耐熱性耐サージ性高分子材料の研究開発に従事し、ポリイミドおよびリグニン系芳香族材料をベースとした耐熱性樹脂から機能材料の開発に携わる機会を得た。

研究テーマは研究室としても初めて挑戦する内容であり、材料の物性も合成戦略も分からず当初は全くの手探りで材料の組成や反応条件の探索を始めた。研究の過程においては想定した反応がうまく進行せず忍耐の日々が続いたが、徐々に材料設計の指針が見えてくるようになり、2018 年にはフランス・ストラスブールで開かれた国際会議で研究発表を行うことができ論文として研究成果を発表するに至った。私の研究により研究室あるいは共同研究プロジェクトへ少しでも貢献できたとすれば私にとり誇りである。

東京工科大学工学部山下俊教授には研究指導を賜り深く感謝している。また東京工科大学工学部入谷康平助教には合成反応や分析法などのご指導をいただき深く感謝している。国立研究法人産業技術総合研究所化学プロセス研究部門主席研究員・クレイチーム会長蛭名武雄博士にはハイブリッド電着用無機フィラーをご提供いただき、また粘土科学の基礎から応用までのご教示をいただいた。国立研究開発法人森林研究・整備機構森林総合研究所新素材研究拠点長山田竜彦博士には改質リグニンの試料をご提供いただいた。住友精化株式会社荒木英一執行役員、坂東誠二氏、林坂徳之氏、セイカテクノサービス(株)社長見正大祐氏には BR ワニスのご提供及び研究の助言をいただいた。サンアプロ株式会社研究員白石篤氏には光酸発生剤および熱塩基発生剤等の試薬をご提供いただき反応条件等をご教示いただいた。Hide Technology 社長菊池英行様には絶縁材料に関するご指導をいただいた。この研究を推進するにあたり、様々なご指導ご支援を賜った共同研究者諸氏に深く感謝している。最後に、本研究を遂行するにあたり理解し見守ってくれた家族に感謝する。

2020 年 3 月

小林 亜由美

