

## 博士学位論文審査結果要旨

西暦 2020 年 1 月 28 日

研究科、専攻名 工学研究科 サステイナブル工学専攻

学位申請者氏名 小林 亜由美

論文題目 高耐熱性電着機能材料の開発

### 審査結果の要旨

学位申請者小林亜由美から提出された論文は、ポリイミドおよびリグニンから耐熱性電着塗膜形成材料を合成し、その材料設計と機能評価について報告するものである。

この論文の研究背景として、近年社会インフラにおいては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急速に進められており、自動車においてもガソリン車から電気自動車へ転換が進んでいる。最近、電気モーターの高性能化を実現する技術として平板を螺旋状に配置したモーターコイルが開発され現状のモーターに変わる革新的技術として注目されているが、このコイルは複雑な形状をもつため従来技術で絶縁塗工することができないという問題がある。そこで、高耐熱性樹脂であるポリイミドを電着法によって塗工できれば電気自動車の高性能化を実現する革新的技術となると期待されるが、これまでポリイミドの電着に関する学術論文はなかった。そこで申請者は電着機能をもつポリイミドを分子設計し、アニオン電着機能、およびカチオン電着機能をもつポリイミドの合成および電着機能評価を行い、耐熱性電着材料の分子構造と機能の相関を検討・報告している。

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電着塗膜を形成することに成功した。添加するアミンとしては短鎖アルキルアミンまたはピリジンが微粒子の安定性という観点から好ましく、また貧溶媒としてTHFを用いると微粒子の凝集をおこすことなく簡便に粒径10-100nmの微粒子を形成できることを見出した。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℃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。

次に、水を貧溶媒として作成したポリアミド酸微粒子は保存安定性に問題があるため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た。種々のエステル化条件を検討し、ヨウ化メチルと炭酸カリウムを用いたところ高収率でエステル化体を得ることができるところを見出した。

また、可溶性ポリイミドPI (BTDA/AHPP)を合成し、その側鎖にエポキシ基を導入した後アミン変性したポリイミド、あるいは側鎖にジメチルアミノ基安息香酸をもつ新規ポリイミドを合成しカチオン電着可能なポリイミドを開発した。得られたポリイミドは良好な電着塗膜を形成し、100  $\mu$ m以上の厚膜塗膜を形成できることが分かった。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。

さらに天然樹木由来のリグニンを用いて電着材料の開発を行った。リグニンは30%程度樹木中に含まれており製紙等においては不要成分として廃棄されているが、ポリフェノール構造をもつため高い耐熱性を有している。そこで、リグニンにアミン変性エポキシを加えカチオン電着材料とし、欠陥のない耐熱性塗膜が形成できることを見出した。また、リグニンにエポキシおよびエポキシの硬化触媒であるDBUを添加し塗膜形成材料として応用するために外部刺激により硬化反応を行える材料の開発を行った。まず、100℃で材料の混合を行っている間は触媒活性はなく160℃以上の加熱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。次に光反応によりDBUを発生させられる材料としてN-置換DBUのマイクロ秒の過渡吸収分光を行い反応機構の詳細を解明した。その結果、NB-DBUあるいはBZ-DBNを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お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のに対し、三重項増感剤としてチオキサントンを加えると効率的にDBUの発生を行えることを見出し、反応の高効率化を実現した。

以上の一連の研究成果は近年の持続的成長（サステイナブル）社会実現のための高性能電気デバイス開発の鍵となる新しい技術として重要である。また、これらの新規材料を開発するための分子設計や機能評価等の知見は学術的にも意義深いものであり、サステイナブル工学の進歩に寄与するものと認められる。

令和2年1月28日東京工科大学において、学位申請者小林亜由美の最終試験（学位審査公開発表会）を行い、合格であると認められた。また、令和2年1月14日に筆答による学力試験を行い十分な学力を有していると認められた。

以上の結果から学位申請者は博士（工学）の学位を授与するにふさわしい十分な学識と能力を有していると認める。

審査委員 主査

東京工科大学 教授 山下

