

# 学位論文要旨

令和 6 年 3 月 28 日

学位申請者

船山 泰弘 印

## 学位論文題目

電気泳動・静電スプレー機能を有するポリイミド/無機複合微粒子の材料設計と電気絶縁機能

## 学位論文の要旨

近年地球温暖化や海洋プラスチック問題などの環境負荷が問題となっており、人々の生活の質を維持・発展させながら、これらの問題を解決する新しい技術開発が求められている。

近年、洋上風力発電や太陽光発電等、無限のエネルギーから電気エネルギーを取り出し、水素に変換するなどして、大規模に蓄える技術が開発されてきた。それに伴い、電気自動車を筆頭にモビリティの電動化が世界的な潮流である。モビリティ向けのモータは、高効率、小型、軽量であることが求められ、電磁石となるコイルの形状も進化してきた。高効率化の為、インバータ回路によりモータを駆動しており、昇圧回路が搭載され、高電圧で駆動しているが、今後高効率化を図るためには駆動電圧をさらに高くする技術の開発が求められてゆくと考えられる。

そのような電気デバイスを実現する為には、絶縁材料の開発が必須である。現在のモータ用コイルは断面形状が円や、角に R を有する長方形の銅線に絶縁材としてポリアミドイミドやポリイミドをディッピング法により被覆したエナメル線が用いられている。

この一般的なモーターコイルは占積率が低い為、モータが大きく、空気層により冷却しにくいことから、導体の抵抗が上がり、エネルギー効率が低いという問題があった。近年長手方向で形状を変化させることで、占積率を高めた異形のモーターコイルが開発された。占積率が高いことで出力密度を飛躍的に向上させることができる。異形コイルに従来のディッピング法を用いて塗装すると塗膜の表面張力の影響で、角部が薄くなり、絶縁性能が低下する為、欠陥なく塗膜を形成できる塗装技術の開発が進められてきた。コイル部については、電着塗装技術が適用され、種々の方式が開発された。ポリアミド酸を水に分散させる方法では、ポリアミド酸が加水分解しやすく、電着液の使用期限が短い課題があり、カルボン酸基をアミン類で中和してポリマーに電着機能を付与する為、アニオン電着であり、銅を腐食する問題もあった。溶媒可溶性ポリイミドにジメチルアミノ基を導入し、カチオン電着とした方法でも電着性能の評価がされてきたが、耐熱性が低下する課題があった。また、コイル間の溶接部については、熱可塑性樹脂の浸漬や粉体塗装が行われてきたが、耐熱性が低い課題があった。そこで本研究では、電着機能を持つ絶縁材料、及び静電スプレー用絶縁材料を開発することを目的とした。

まず、可溶性ポリイミド PI (BPADA/AHPP) の側鎖にメタクリル基を有する可溶性ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA を合成した。これをベーマイトアルミナと複合化し、貧溶媒を添加することにより安定な微粒子分散液を得た。この分散液を用いてカチオン電着することが可能であった。電着前後で、メタクリル基の重合反応が進行していることが確認された。皮膜厚 122  $\mu\text{m}$  の滑らかで厚い皮膜が得られた。皮膜中の、ベーマイトアルミナとポリイミドの比率は分散液中の配合比にほぼ一致した。電着時のクーロン効率が 37 mg/C、塗膜の 10 %重量減少温度は 412.7  $^{\circ}\text{C}$  であり、ピンホールが無い絶縁膜が得られた。従来の電着ポリイミドに比べ重合性基を導入することにより厚膜の塗膜ができることが分かった。

環境負荷の低減のために天然由来物質であるグリコールリグニン(GL)を用いた電着機能を持つ絶縁

材料の開発を行った。GL と可溶性ポリイミドをおよびベーマイトアルミナと複合化した微粒子分散液は、複合電着塗膜を形成できなかつたため、GLの水酸基をメタクリル基で修飾したGL-MAを合成した。これと可溶性ポリイミドおよびベーマイトアルミナを複合化し微粒子化した分散液を調整し電着したところ、複合電着塗膜を得ることができた。平角線に電着したところ、塗膜は、48～115 $\mu\text{m}$  と厚い皮膜を形成でき、ピンホールがなく、絶縁破壊電圧は9kV以上と高い値を示した。断面観察では、最薄部85 $\mu\text{m}$ 、最厚部108 $\mu\text{m}$  と全周に厚く、バラつきの少ない皮膜を形成できた。この皮膜の10%重量減少温度は402 $^{\circ}\text{C}$ であった。(第3章)

次にポリイミドとして物性の優れるカプトン型のポリイミドの前駆体となるポリアミドエステルの合成及び電着能の検討を実施した。ポリアミド酸を用いると加水分解がおこりポットライフが1週間以内であるのに対し、ポリアミドエステルとすることで、1か月以上の安定性を示した。ポリアミドエステルはベーマイトアルミナと凝集沈殿を起こ凝集することなく微粒子を形成することができた。この分散液を用いてカチオン電着を行ない、得られた塗膜を、300 $^{\circ}\text{C}$ で焼成することにより完全にイミド化しカプトン型ポリイミドの電着塗膜を形成することができた。塗膜の10%重量減少温度は、580 $^{\circ}\text{C}$ と高い耐熱性を示した。(第4章)

コイル間溶接部を模擬した銅板に高耐熱材料を塗布するため、静電スプレー法による塗膜形成を検討した。まず、ポリアミド酸に添加する無機フィラーとして酸化マグネシウムをビーズミルで粉砕して添加したところ、表面にザラツキが生じ、皮膜割れが生じた。これは粉砕によりフィラーの活性断面が露出した影響であると考えられた。そこで表面が有機物でコーティングされたヒュームドシリカとヒュームドアルミナ粒子を用いたところ、ポリアミド酸塗料中に均質に分散したスプレー塗料が得られた。これを用いて静電スプレーした膜の外観は、良好であり、8kV以上の高耐圧の絶縁膜であった。スプレーノズルとは反対側の面にも厚く均質な皮膜が形成され、断面観察の結果、全周に128 $\mu\text{m}$ 以上の皮膜が形成されていることが確認された。これによりコイル溶接部に高耐熱絶縁材料を塗布する技術を確立した。(第5章)

以上により、本研究では、これまで耐部分放電性を得るための材料であったゾル・ゲル法で合成された無機粒子を用いて、無電荷のポリイミドに電着能を付与することに成功し、高品位の絶縁材料を得ることに成功した。これによりポリイミドの骨格選択の自由度が増し、あらゆるアプリケーションへの適用拡大や高機能化が期待できる。コイル部のみならず、コイル溶接部も含めたモータ全体の絶縁塗装に対するソリューションを提供した。また、グリコールリグニンを適用することで厚く・均一で高い絶縁性を有するバイオマス絶縁皮膜を得た。今後はモビリティ分野でもバイオマス材料を使用する要求が高まっており、それに対応できる技術を開発することができた。

## 備 考

1. 要旨は4000字程度にまとめること。
2. 本様式により、ワープロで作成することを原則とする。
3. 用紙はA4版 上質紙を使用すること。

(様式5)

## 学 位 論 文 要 旨

令和 6 年 3 月 28 日

学位申請者

船山 泰弘 印

学位論文題目

Material Design and Electrical Insulating Functions of Polyimide/Inorganic Composite Particles with Electrophoretic deposition and Electrostatic Spray Functions.

学位論文の欧文要旨

To realize sustainable societal growth, the automotive industry is currently transitioning from gasoline-powered vehicles to electric ones. Consequently, there is a growing need for the development of compact electric motors with high energy conversion efficiency. Although a rectangular motor coil with a high occupancy ratio has been developed, it is not easy to protect the surface of the coil using conventional dipping methods. As an alternative method, we previously proposed an electrophoretic deposition (EPD) method and electrostatic spray using polyimide (PI) with high heat resistance as an insulating material. An EPD material based on the ammonium salt of a polyamide acid PAA(PMDA/ODA) as PI precursor has been developed; however, it was subjected to hydrolysis, and the lifetime was quite low. In addition, a method using solvent-soluble polyimide as a cationic electrodeposition material has been reported.

First, PI with methacrylic groups, PI(BPADA/AHPP), was synthesized and an electrophoretic deposition dispersion was prepared by nano-compositing it with alumina sol. The zeta potential of the dispersion was charged at +55.5 mV. A film of 122- $\mu\text{m}$  thickness was deposited on the cathode via electrophoretic deposition using the dispersion. After baking, the insulating film exhibited high electrophoretic deposition ability and high heat resistance, as evidenced by the 10% weight loss temperature of 413 °C and the coulomb efficiency of 27 mg/C.

To reduce the environmental load, we developed an electrophoretic deposition material composited with glycol lignin (GL), a wood material. The hydroxyl group of GL was modified with a methacrylic group to synthesize methacrylic-modified glycol lignin (GL-MA). PI(BPADA/AHPP) and Boehmite were complexed with GL-MA to prepare a dispersion. The electrophoretic deposited film can form thick coatings of 48 to 115 $\mu\text{m}$ , with no pinholes and breakdown voltages as high as 9kV or higher. In cross-sectional observation, the thinnest part was 85  $\mu\text{m}$  and the thickest part was 108  $\mu\text{m}$ . A thick film with little variation was formed around the entire circumference. The 10% weight loss temperature of this film was 402°C.

A polyamide ester, PAE(PMDA/ODA), was synthesized to protect the carboxylic acids in PAA. The EPD solution of PAE with boehmite alumina successfully resulted in a 53  $\mu\text{m}$  thickness deposition coating by EPD. After baking the coating film for the imidization of PAE, we obtained a 10% weight-loss temperature and Coulomb efficiency of 580°C and 82 mg/C, respectively, indicating high EPD ability and heat resistance.

Electrostatic spray coating was examined on a specimen simulating an intercoil weld. Coatings with polyamide acid and silica or alumina inorganic particles with organically modified surfaces provided good spray workability and formed good coating films. The coating showed high voltage resistance of more than 8kV. A coating of more than 128  $\mu\text{m}$  was formed around the entire circumference.

In this study, electrophoretic deposition and electrostatic spray materials with excellent properties were developed by introducing reactive or protective groups into polyamide acid or soluble polyimide, or by compositing them with various inorganic particles. Electrophoretic deposited materials with biomass degree were also developed using modified glycol lignin.