

東京工科大学

博士学位論文

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

2024 年 3 月

船山 泰弘

## 目次

第1章 緒言	1
1.1. 研究背景	1
1.2. 研究目的	8
1.3. 本章の参考文献	15
第2章 側鎖にメタクリル基を有する可溶性ポリアミドの合成とそのカチオン電着能	17
2.1. 序	17
2.2. 実験	18
2.2.1 試薬	18
2.2.2 物性評価装置	18
2.2.3 ポリアミド PI(BPADA/AHPP)の合成	19
2.2.4 メタクリロイルクロリドを反応させたポリアミド PI(BPADA/AHPP)-MA の合成	19
2.2.5 メタクリル酸無水物を反応させたポリアミド PI(BPADA/AHPP)-MA の合成	19
2.2.6 メタクリル酸と反応させたポリアミド PI(BPADA/AHPP)-MA の合成	19
2.2.7 ポリアミド PI(BPADA/AHPP)-MA の微粒子化	20
2.2.8 ポリアミド PI(BPADA/AHPP)-MA とベーマイトアルミナのハイブリット微粒子分散液 ゼータ電位の測定	20
2.2.9 ポリアミド PI(BPADA/AHPP)-MA とベーマイトアルミナハイブリット微粒子分散液の電着	20
2.2.10 電着膜の膜厚測定	20
2.2.11 電着膜の絶縁評価試験	20
2.3 結果と考察	20
2.3.1 ポリアミド PI(BPADA/AHPP)の合成	20
2.3.2 ポリアミド PI(BPADA/AHPP)-MA の合成と評価	22
2.3.3 PI(BPADA/AHPP)-MA の微粒子化	25
2.3.4 PI(BPADA/AHPP)-MA とベーマイトアルミナのハイブリッド微粒子分散液の電着	29
2.4 結論	35
2.5 引用	35
第3章 メタクリル基を有する可溶性ポリアミド/グリコールリグニン複合材料の合成と電着機能	36
3.1. 序	36
3.2. 実験	40

3.2.1.	試薬	40
3.2.2.	物性測定装置	40
3.2.3.	グリコールリグニンの水酸基定量	41
3.2.4.	メタクリル酸無水物による GL のメタクリル化	41
3.2.5.	PI(BPADA/DMB)の合成	41
3.2.6.	GL-MA-PI(BPADA/DMB)の複合液の調製	42
3.2.7.	微粒子形成および電着装置	42
3.3.	結果と考察	42
3.3.1.	可溶性ポリイミド PI(BPADA/DMB)と GL を用いた電着検討	42
3.3.2.	グリコールリグニンの水酸基定量	48
3.3.3.	グリコールリグニンのメタクリル化	49
3.3.4.	溶解性試験	52
3.3.5.	GL-MA を用いた微粒子分散液の調製	52
3.3.6.	PI(BPADA/AHPP)-MA との微粒子分散液の調製	53
3.4.	結論	63
3.5.	引用文献	64
第4章	カプトン型ポリイミド前駆体ポリアミドエステルの合成と電着機能	65
4.1.	序	65
4.2.	実験	67
4.2.1.	試薬	67
4.2.2.	物性測定装置	68
4.2.3.	PAA(PMDA/ODA)の合成	68
4.2.4.	ヨウ化メチルによるエステル化	68
4.2.5.	トリメチルシリルジアゾメタンによるエステル化	69
4.2.6.	ジメチルピロメリット酸の合成	69
4.2.7.	PAE(PMDA/ODA)の合成	69
4.2.8.	PAE(PMDA/ODA)の微粒子化	70
4.2.9.	PAE(PMDA/ODA)/ペーマイトアルミナハイブリット微粒子	70
4.2.10.	粒子径・ゼータ電位の測定	71
4.2.11.	PAE(PMDA/ODA)の電着	71
4.2.12.	クーロン効率の測定	71
4.2.13.	イミド化率の測定	71
4.2.14.	熱重量測定	71
4.3.	結果と考察	72
4.3.1.	高分子反応によるポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成	72

4.3.2. モノマー反応によるポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成	77
4.3.3. PAE(PMDA/ODA)/ベーマイトアルミナハイブリット微粒子の微粒子液調製	80
4.3.4. PAE(PMDA/ODA)/ベーマイトアルミナハイブリット微粒子液の電着	86
4.4. 結論	96
4.5. 引用	97
第5章 静電スプレー法によるコイル溶接部絶縁技術の開発	98
5.1. 序	98
5.1.1 研究背景・研究目的	98
5.2. 実験	102
5.2.1 試薬	102
5.2.2 物性測定装置	102
5.2.3 ポリアミド酸 PAA(PMDA・BPDA/ODA)の合成	103
5.2.4 ポリアミド酸 PAA(PMDA/ODA)の合成	103
5.2.5 無機ナノ粒子ゾルを用いた静電スプレー塗料の調整	103
5.2.6 溶媒可溶性 PI(BPADA/DMB)の合成	103
5.2.7 ビーズミル粉砕機で微粒子化した無機酸化物スラリーの作成	104
5.2.8 無機酸化物スラリーを用いた静電スプレー塗料の調整	104
5.2.9 静電スプレー塗装工程	104
5.3. 結果と考察	106
5.3.1 静電スプレー塗装材料検討	106
5.3.2 酸化マグネシウムスラリーを配合したポリアミド酸塗料の静電スプレー検討	109
5.3.3 表面処理ヒュームド粒子の適用検討	113
5.4. 結論	118
5.5. 引用	119
第6章 結言	120
業績	122
謝辞	126

## 第1章 緒言

### 1.1. 研究背景

工学・工業の発展は、人類に幸福をもたらしてきたと共に多くの問題を生んでしまった。2022年11月15日、国連の報告では、この日世界の人口は、80億人を超えた[1]。最新の予測では、2050年には97億人に到達する見込みであるが、2075年頃の105億人をピークに減少に転じる可能性が示されている。これは、産業革命以降の近代化に伴う死亡率の低下とそれに伴う出生数の減少が、世界中に拡大しているためと考えられている。世界に先んじて、日本の人口は、2008年をピークに減少を始め、イタリア、ドイツでも減少を始めている。政策の影響は多分にあるが、2022年には、中国でも人口減少が始った[2]。工業の発展は、これまで、人口の増加、及びそれに伴う経済の拡大に寄与してきたが、人々の生活の質の向上、文化の成熟により、あと50年ほどで、これまでの右肩上がりの世界ではなくなる可能性がある。工学を益々発展させることにより、現在予想されている破滅的な未来を回避し、幸福に包まれた世界を実現することに貢献できるだろうか。

工業がどのようにして人口の増加、及び人類の生活の質の向上に寄与してきたかについて、考えてみたい。年代毎の世界人口について、Fig.1-1に示す。世界的な人口の急増は、18世紀後半の産業革命前後から始まっている。それ以前の世界では、流通は、人馬や帆船に頼っており、大量の荷物を輸送することが出来なかったが、蒸気機関の発明により、動力を得たことで、鉄道や自動車が登場し、輸送量が飛躍的に向上した[3]。18世紀までは、農作物の生産量は、その地域の気象状況によって大きく左右され、数年に1度は飢饉が発生していたが、蒸気機関により、豊作の土地から食糧を安定的に輸送することが可能になり、飢餓が大幅に減少した。一方で、1798年イギリスの経済学者であるR.マルサスは、「人口論」を発表し、人口増加により食糧需給がひっ迫する事を警告し、物議を醸したが[4]、1840年に過リン酸石灰の合成、1909年にアンモニアを合成する技術が開発され、化学肥料による生産量の増大に貢献した。2018年、国連の調査によると1日に使える金額が1.90米ドル未満の貧困層は、8億人を超え、世界人口の10%に上る。この人々には、十分な食料が行き渡っていないと考えられるが、経済的、政治的な背景が多分に影響していると考えられる。今後の人口増加は、25%程度であり、フードロス低減の施策や富の再分配が行われ、国・地域間の流通が行われることによって、現状の生産能力を維持、増進できれば、十分に飢餓は撲滅出来るものと考えられる。一方で、砂漠化の問題もあり、2035年までに農地が12%減少するとの見立てもある。砂漠化は、アフリカ大陸中部、オーストラリア、中東東欧、アメリカ西部、チベットなど、乾燥地域、半乾燥地域で、進行中であり、気候変動が原因と考えられている。人類の飢餓を真に解消するためには、気候変動の抑制が重要である。

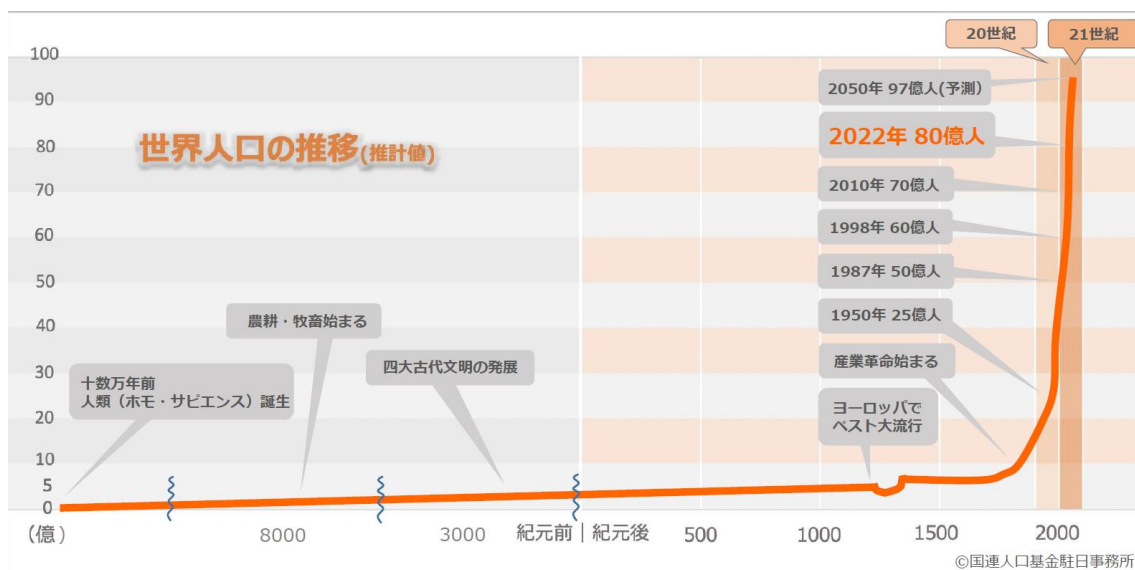
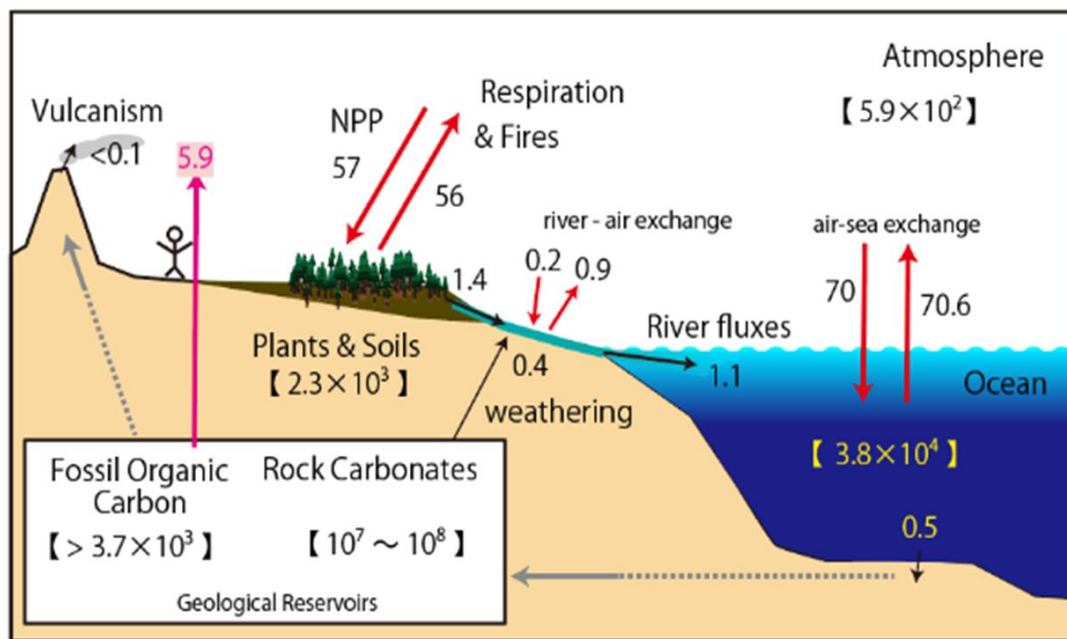


Fig1-1. World population trends [5].

人類のあらゆる活動には、エネルギーと資源が必要である。エネルギーは、石油、天然ガス、石炭、ウラン、再生可能エネルギーがあげられるが、資源エネルギー庁の集計では、2019 年末での埋蔵量は、石油・天然ガスが 50 年、石炭は 132 年、ウランは 115 年分の採掘量に相当する[6]。これらの数値は、これまでもそうであったように時代によって新しい地層が見つかる等で見直され、延命されてきた。石油、石炭、天然ガスは、これまで古代の生物や植物由来であるケロジェン説に従えば、消費限界があるエネルギー資源であると考えられる。一方、地球は、海の誕生から一貫して CO<sub>2</sub> を固定化してきた。地球上の炭素の動きについて Fig.1-2 に示す。地球に海が現れた当初は、大気組成の 97% が二酸化炭素であり、二酸化炭素分圧は、40 気圧にも達していた[7]。その量は、炭素量として 10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup>Pg であり、現在の二酸化炭素量の 1 万倍であり、これらが、海に吸収され、Ca<sup>2+</sup> と結合することで、海底に沈降し、地殻の動きに乗り、地殻内部に取り込まれ、30 億年前に 0.3 気圧、5 億 4 千万年前に 0.003 気圧にまで下がったと考えられている。このころ繁栄した植物の一部が、現在の化石資源の材料として地下に隔離された。その埋蔵量は、炭素量として 3.7×10<sup>3</sup>Pg であり、空気中には、5.9×10<sup>2</sup>Pg の炭素が二酸化炭素として存在していた。産業革命以降に人類が化石資源を使うようになってから、空気中に拡散した CO<sub>2</sub> 量は、それ以前に空気中に存在していた CO<sub>2</sub> 量の 2 倍程度も放出し、大気中の濃度を 4 割増加させた。人類が放出した CO<sub>2</sub> の 8 割程度が海洋に吸収されたと考えられている[8,9]。

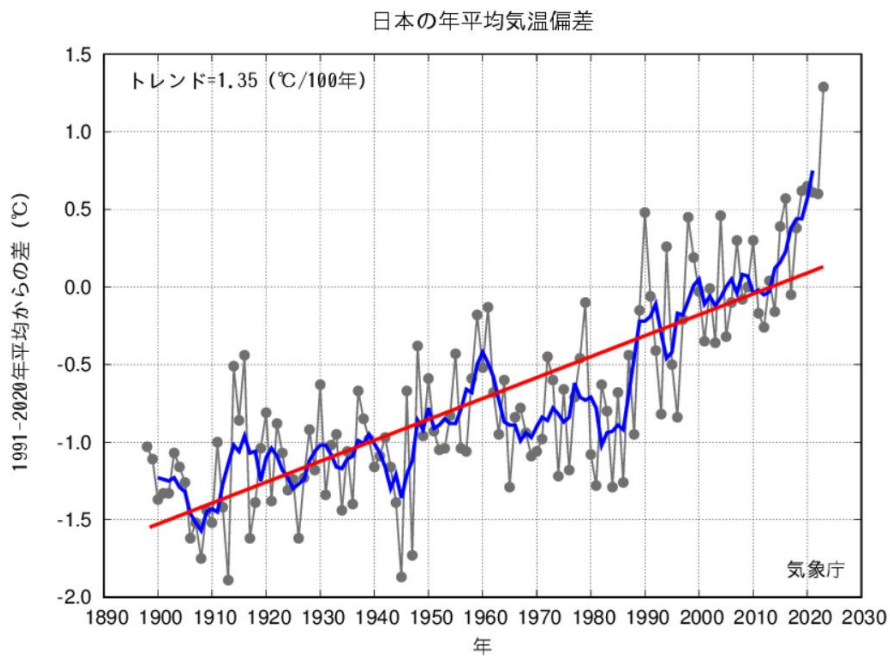


Units are Pg C for [reservoirs] and Pg C/yr for fluxes

Fig1-2. Global carbon transfer[8].

この CO<sub>2</sub> 等の温室効果ガスの増加により、産業革命期に比べ、地球の平均気温の上昇幅は、2022 年には 1.15°C に達した (Fig.1-3)。わずか 1.15°C であるが、これにより海面は、100 年間で 19 cm 上昇した。化石燃料を 2010 年のペースで使い続けると、今後の気温上昇カーブは急激であり、2027 年には 1.5°C に達し、2050 年には 2.2°C、2100 年には 5.7°C に達すると予測されている[10]。これらにより海水温度が上昇する事での海面上昇だけではなく、台風やハリケーンの勢力強化・長寿命化、各地での干ばつ、猛暑、森林火災、局所的豪雨、河川氾濫など、影響は多岐に渡る。産業革命以前の緩やかな環境変化の中で、その気候に合わせて進化を遂げてきた現代の生物にとっては、逃げ場が無く、生態系も大きく変化させてしまう。4.9°C に臨界点があり環境破壊のスパイラルが生じるとの予測もある。植物による光合成は、平均的に 46.7°C を超えると機能不全を起こし、光合成が出来なくなるとの報告がある[11]。現在大気中の CO<sub>2</sub> 濃度は、北半球の夏の終わりに当たる 9 月頃を下限として上昇に転じ、春に当たる 5 月頃にピークを迎えて、また 9 月に向けて減少するジグザグの挙動を示しつつ、トレンドとして増加するキーリング曲線を描いている (Fig.1-4)。これは、陸地の植生の大部分を占める北半球が冬になることで、光合成可能な植物が減少するため、二酸化炭素の吸収量が減少する影響であると考えられている。今後夏場でも植物が光合成出来ない状態が来ると、このキーリング曲線は描けず、これまでの数倍の速度で CO<sub>2</sub> 濃度が上昇することになり、地球の自浄能力を一気に超える可能性がある。これは、2100 年より前に到達する予測である。この臨界点は、まさに人類の存亡に関わる点であり、決して超えてはならない点である。現代の文化的な生活を維持できる点は、2.0°C であると考えられている[12]。2050 年には、その温度に到達することが見えており、まさに待ったなしの状況である。化石資源からの脱却は、工学、工業に

携わるものが、真摯に対応しなければならない課題である。この課題を解決できるか否か、工学が人類の幸福に貢献できるか否かに掛かっていると考える。



細線(黒)：各年の平均気温の基準値からの偏差、太線(青)：偏差の5年移動平均値、直線(赤)：長期変化傾向。  
基準値は1991～2020年の30年平均値。

Fig1-3. Changes in the average global temperature[13]

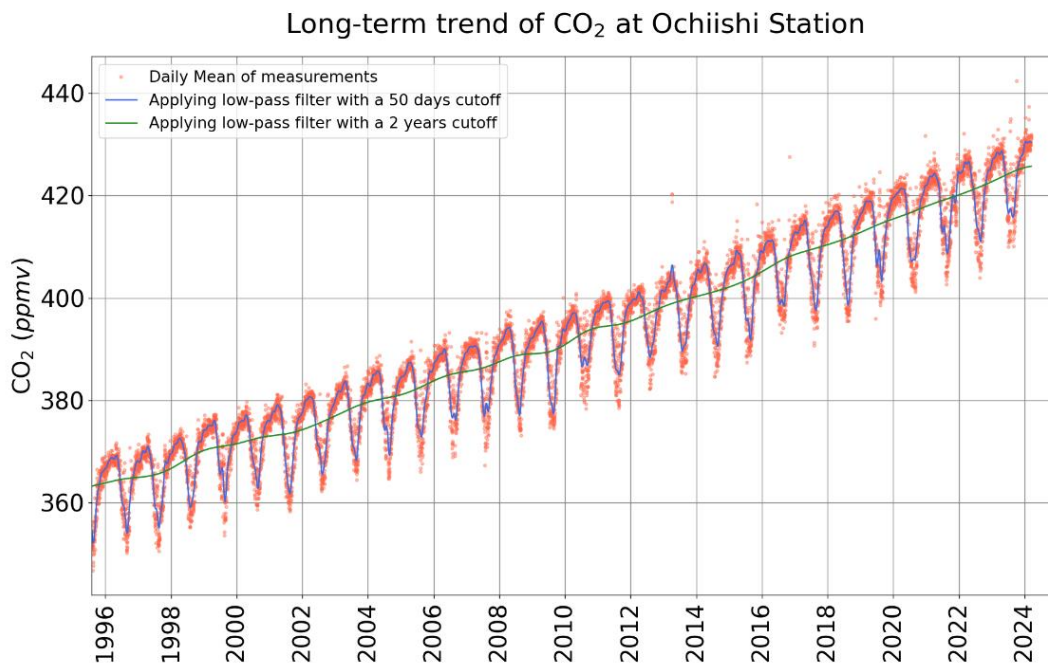


Fig1-4. Changes in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration (Keeling curve)[14].



大気の温室効果について、初めて言及したのは、フーリエ変換で著名な物理学者のフーリエ (Fourier) であると言われている[15]。1827年にフーリエが発表した論文に気体が温度を保持する能力について言及があり、その後1861年にジョン・ティンダル(Tyndall)によって、水蒸気、二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、オゾンといった主要成分とは言えない気体成分が太陽光を吸収して熱を発すると結論付けた[16]。この後も多くの研究者から、温室効果ガスと気候変動について警笛を鳴らす論文が、発表されてきた。1930年代に実際に地球温暖化が観測されようになるが、マスメディアが大々的に取り上げるようになり、地球温暖化という言葉が世間から注目され始めたのは、1970年代のことである。それから50年以上が経過し、地球温暖化による気象異常を肌で感じるところに来ているが、大気中の二酸化炭素濃度増加傾向をサチュレーションさせることは出来ていない。

この対策に向け、近年世界がようやく一丸となろうとしているように思われる。1992年に採択された国連気候変動枠組条約に基づき、1995年より毎年、国連気候変動枠組条約締約国会議(COP)が開催されている。2005年に発効された京都議定書では、厳しい削減義務目標を掲げたが、欧州のみ達成し、日本も含めたその他の地域では達成できないどころか増加した。中国は、批准しておらず、排出量を激増させた。それ以降、サミットやCOPなどの枠組みで目標が共有されてきたが、具体性がなかった。2015年12月のCOP21において、発展途上国も含めた全世界187か国(シリア、ニカラグアを除く)が批准した、パリ協定が採択され、2016年に発効された。長期目標は、「世界の平均気温上昇を産業革命以前に比べて2°Cより十分低く保ち、1.5°Cに抑える努力をする」「そのため、できるかぎり早く世界の温室効果ガス排出量をピークアウトし、21世紀後半には、温室効果ガス排出量と(森林などによる)吸収量のバランスをとる」である。これまでのトップダウン型の目標設定ではなく、ボトムアップ型の目標設定である点が画期的である。これまで、国々の状況が異なる中で、共通の目標を掲げる事自体が難しい状況であったが、ボトムアップ型にすることで、各国の状況にあった目標設定が出来、改善のサイクルを回すことが可能となる。全ての国に削減目標の提出、状況報告し、レビューを受けることが義務付けられた。これを受けて、日本においては、「パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略」が令和3年10月22日に閣議決定された。目標は、2030年の温室効果ガス排出量を2013年度から46%削減し、50%へ挑戦し、2050年にカーボンニュートラルを達成するというものである。カーボンニュートラルとは、二酸化炭素の排出量が実質ゼロであるということである。生産やサービスに関わる原材料、副資材、エネルギー等に関わる二酸化炭素の吸収と排出の差をゼロ以下にすることである。前述の通り、地球にはCO<sub>2</sub>の吸収能力があり、カーボンニュートラルになれば、CO<sub>2</sub>は減少するはずである。日本社会全体としてカーボンニュートラルを達成し、地球環境に対して責任を果たすことが方針として定められたのである[17]。

具体的な達成の道筋について、見ていきたい。2019年の日本の温室効果ガスの年間総排出量は、CO<sub>2</sub>換算で10.3億トンである。内訳は、電力が4.4億トン、非電力が5.9億トン(運輸2.0億トン、産業2.8億トン、民生1.1億トン)であり、電力の影響は大きい。電力における再生可能エネルギーの占める割合は、現状22%に過ぎない。特に風力や太陽光は、天候による影響が大きいため、変動性自然エネルギーと呼ばれ、安定した電力と言えないことが、拡大の足止めになっている。

そこで政府は、水の電気分解により水素に変換することで、電力を貯蔵することを計画している。変換効率は、40%程度と低いですが、国は、2030年迄にコストを3分の1に下げ、2050年までにさらにコストを2分の1に下げること目標にしている。このように化石資源から脱却し、基本的にはカーボンフリーの燃焼及び、それにより生産された電気や再エネをエネルギー源とする動きが、進むはずである。

石油エネルギーの最大の需要家は、自動車である。エネルギー起源のCO<sub>2</sub>排出量は、自家用自動車46%で9500万トン、貨物自動車37%で7600万トンであり、運輸部門の8割を超える(Fig.1-5)。

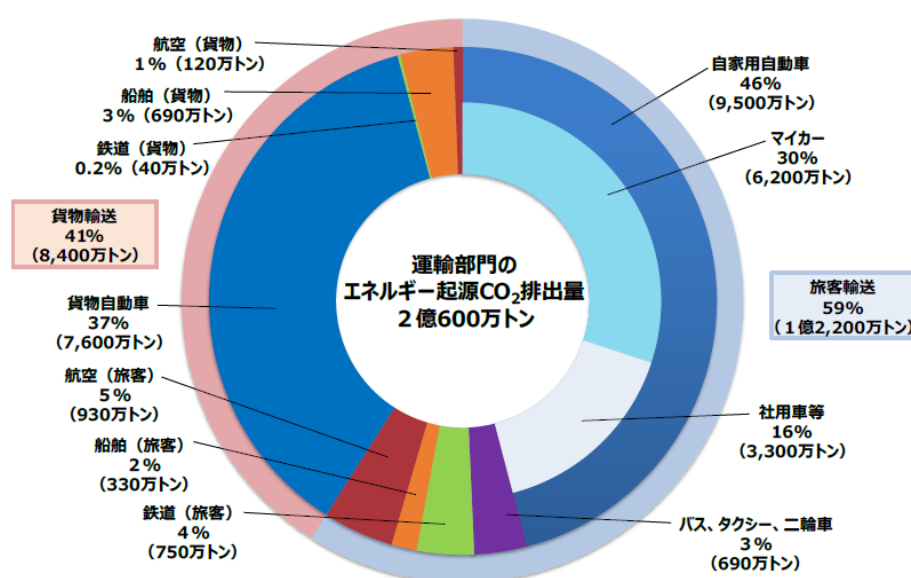


Fig1-5. Breakdown of energy-based carbon dioxide emissions from the transport sector[17].

この分野に対して、日本の電動化は、十分とは言えない。国際エネルギー機関(IEA)の発表では、2010年には、ほぼゼロ%であった電気自動車の普及率は、2022年には14%に急伸している。2022年の新車販売台数におけるバッテリー電気自動車(BEV)・プラグインハイブリッド車(PHEV)比率は、ノルウェーがトップで88%であり、ヨーロッパ全体でも21%である。それ以外の地域では、中国が高く29%、日本は、先進国としては、非常に少ない3%である。この数値は、日本が先導したハイブリッド自動車(HEV)を含んでいない。日本の自動車各社がなぜBEV市場に参入しないのかについては、BEVが抱える種々の課題が、理由として挙げられる。第一には、リチウムイオンバッテリーの問題である。リチウムイオンバッテリーは、電池負極に用いられているグラファイトを生産する際のエネルギーが過大であり、それに伴うCO<sub>2</sub>排出量が多く、価格も非常に高い事から、一部の富裕層にしか行き渡らず、人類としての排出量低減効果は限定的である。また、正極に用いられるコバルトやニッケル産地での人権問題等がクリアできていないなど人道上の課題もある。前述

の通り、世界的に電力の再生可能エネルギー化は 22%に過ぎず、化石エネルギーに頼る現在において、HEV が最もリーズナブルであるし、EV 充電設備などのインフラ整備が行き届かない地域でも過渡期としての二酸化炭素排出低減効果は、非常に高いと考えられるが、実質的にカーボンニュートラルにはなりえない。今後バッテリーの不良検知技術等が組み込まれたり、全固体電池が実用化させたり、再生可能エネルギーが普及し、電気料金の高騰が抑えられるなどで、課題への対策が進んでくれば、BEV 普及の動きは止まらないと考えられる。

EV (BEV, PHEV, HEV) の種類に関わらず、今後自動車の駆動を担うのは、モータである。1910 年に日立製作所が日本で初めて純国産モータの製造を開始して以来、用途に応じて高出力小型軽量化が進められてきたが、その一部は、コイルに用いられる巻線の進化に支えられてきたと言える (Fig.1-6)。1900 年代、巻線用の絶縁材料は、天然樹脂を焼付けたたり、綿や紙等を巻き付けたたりする等して形成されていたため、絶縁の信頼性が低く、コイル間の距離を空けたり、油を含浸させたりする絶縁を組み合わせる必要があり、巻線の外径が、大きかったが、合成樹脂の登場により、エナメル線が開発され、耐熱性や機械的強度が向上してくると絶縁材料に欠陥が生じにくくなるため、薄い膜で絶縁性を満足出来るようになってきたことから、巻線の外径が小さくなり、モータの小型化に寄与した。

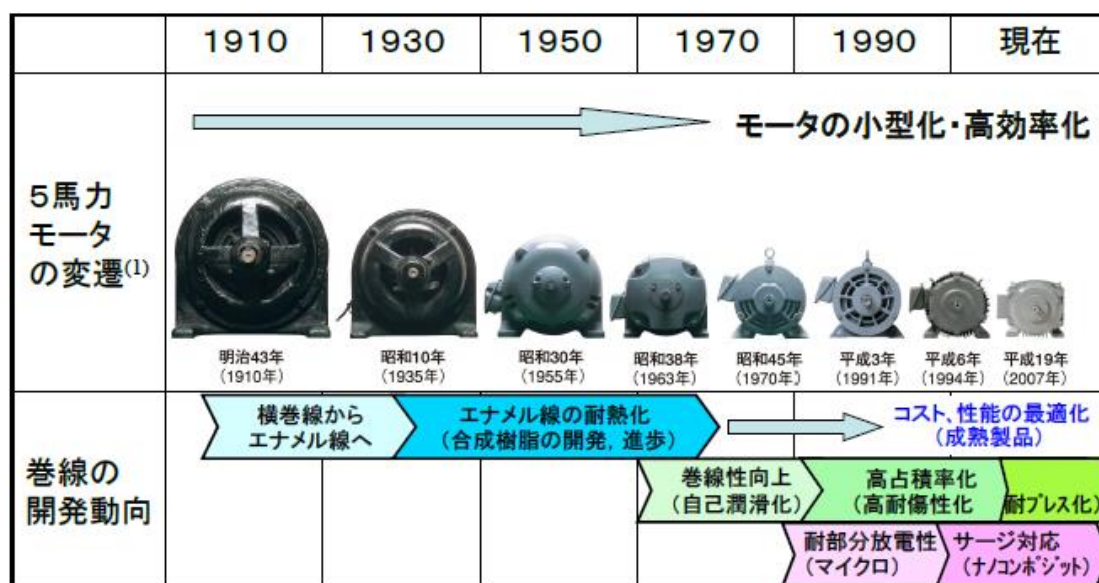


Fig1-6. Motor Transition and Enamelled Wire Development[18]

合成樹脂は、ホルマール、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等があるが、耐熱性や機械的特性を向上させてきた。高出力・小型・軽量が求められる用途には、これらの特性がトップクラスであるポリアミドイミドとポリイミドが用いられるケースが多い。

エナメル線は、導体上に熱硬化性樹脂が溶媒に溶解しているワニス塗布し、乾燥、焼付けすることで絶縁皮膜を形成する。ワニスを塗布する工程は、一般的に浸漬させてワニスを付着し、ダイ

スに通すことで、余分なワニスを絞り落とした後に乾燥、焼付けを行う。ワニス塗布、乾燥、焼付けの工程を1サイクルとして、繰り返すことで、皮膜厚さを成長させ、目的の厚さとなるまで繰り返す。1回当たりの塗膜厚が厚すぎると、その後の乾燥、硬化工程での溶剤抜けが悪くなり、発泡するなどの外観異常が発生する問題が生じるため、概ね 3~5 $\mu\text{m}$  程度しか皮膜を成長させることが出来ない。100 $\mu\text{m}$  以上の厚い皮膜を形成する場合には、塗装回数が多くなり、コストが高くなる。また、焼付けのために導体を含めた線全体を 300 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで昇温させるが、このままワニスを塗布すると発火する恐れがあるため安全な温度まで下げる必要がある。このため、導体の温度も上げ下げする必要があり、エネルギー効率も悪い。ダイスを通して塗膜厚を調整するため、長手方向で断面形状が変化しないことが前提となり、アスペクト比が長手方向で変わるような導体に対しては、用いる事が出来ない製造方法である。加えて、占積率は、断面平角形状の4つの角部の R 径を小さくした方が向上するが、ワニスは流動性が高いため、表面張力の影響で角部が薄くなりやすいことから、エナメル塗装工程では、角部の R 径は、小さくしにくい。このようなディップ方式で塗装したエナメル線を用いてモータの銅占積率を向上させるには、限界があると考えられる。

## 1.2. 研究目的

EV (HEV・BEV・PHEV) 普及による脱炭素を最大化するために重要なのは、電気エネルギーから運動エネルギーへの変換効率である。駆動用モータの変換効率が高ければ、自動車の走行距離は長くなり、電池の容量も小さくて済むことになる。EV の駆動の仕組みについて、Fig.1-7 に示す。経済産業省の示す指針では、この変換効率は 85%以上とする目標が掲げられている。エネルギー変換効率を上げるには、各部で生じる損失を最小化することである。特に銅損は、コイル導体起因の損失のことであり、一般的にコイル導体には、銅が用いられるため、銅損という。導体に電気が流れる際に導体の電気抵抗のために電気エネルギーの一部が熱エネルギーとなり失われ、損失となる。この銅損を減らすには、導体の抵抗を下げることで導体に流す電流を下げる必要がある。導体抵抗を下げるため、無酸素銅が用いられるが、銅は、温度が上がるほど抵抗が増える性質があるため、モータ外郭に放熱構造をとったり、冷却装置を設置したりするなどで、対策される。導体に流れる電流を下げると当然出力が下がり、モータのパワーが出ないため、電圧を上げ、出力を維持する。EV用のパワーデバイスに用いられているキャリア周波数は 5kHz~30kHz の範囲である。キャリア周波数とは、バッテリーから供給される直流電源を、インバータを介して交流に Pulse Width Modulation (PWM) 変換し、モータに供給される際の周波数のことである。インバータは、この PWM 変換されたパルス波形のスイッチング時間を変更することで、疑似的にコイルに正弦波を与え、極の反転を行っている。スイッチング周波数を上げると疑似的な正弦波が滑らかになり、モータの騒音が、低下する。

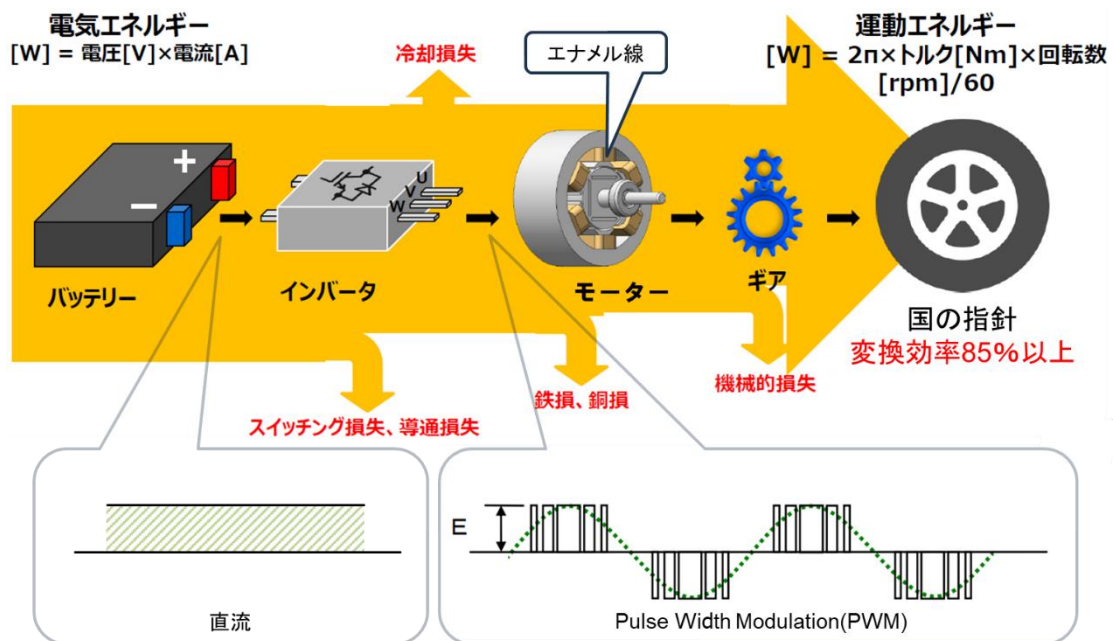
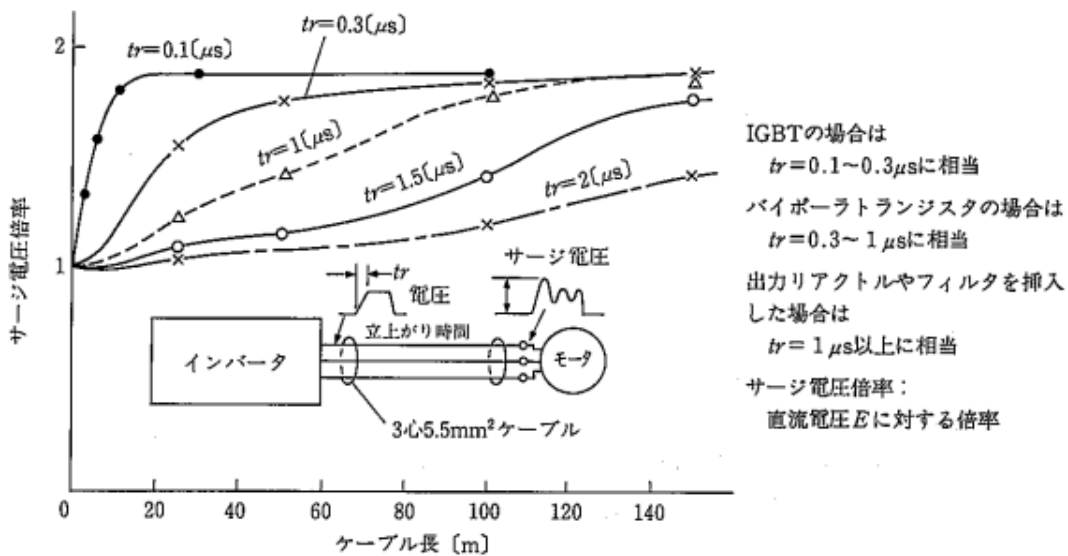


Fig1-7. Mechanism of EV Motor Drive[19]

銅損を減らすためには、高電圧高周波数の電源にてモータ駆動をコントロールする必要があるが、パワー半導体の課題は、SiC の登場により対策される見込みである。これまで主流であった400V から、650V、800V も実用化されている。この電圧を上げる際に障壁となるのが、コイルの絶縁材料である。導体の絶縁が破壊されると短絡し、最悪の場合、破壊時の火花放電により火災を生じる可能性もある。そのため、絶縁材料は、電圧で絶縁破壊しないよう設計する必要がある。インバータによってパルス波形に変換された電圧は、サージ電圧という印加電圧に対して2倍程度高い電圧を生じる。これは、インバータとモータ端子部のインピーダンスが異なるためと考えられている。パワー半導体による高速スイッチングによるパルスの立ち上がりが数十～百 ns と急峻であるため、インピーダンスの異なる部位で反射が起き、印加電圧と合成された電圧の波が発生するためである。Fig.1-8 にインバータとモータ間のケーブル長とパルス立ち上がり時間によるサージ電圧倍率の関係を示す。パルスの立ち上がり時間が早いとケーブル長を短くしてもサージ電圧倍率が高くなり、約2倍で飽和することがわかる。パワー半導体の技術革新により、スイッチングがより高速になり、パルスの立ち上がり時間が短くなることで、サージ電圧の倍率が高まるため、それを考慮した絶縁膜の設計が必要である。



〔電気学会誌 107巻 7号、昭和62年〕より抜粋

Fig1-8. Relationship between surge voltage multiplier with pulse rise time and cable length between inverter and motor.

皮膜で絶縁された導体間には、絶縁破壊に至らない低い電圧であっても放電が生じる現象があり、部分放電(コロナ放電)といい、絶縁材料に用いられている有機物を侵食する[20]。原因は、放電時の熱による分解、放電によりオゾンが発生することによる酸化などが複合的に影響して侵食していると考えられている。部分放電は、絶縁材料の比誘電率  $\epsilon_r$  と絶縁皮膜厚さ  $t$  の関数で表される電圧  $V$  を超えると発生するとされ、この  $V$  を部分放電開始電圧(PDIV)という。

【Dakin 式】。

$$V = \sqrt{2 \times 163 \times (2 \times t / \epsilon_r)^{0.46}} \dots \dots \dots (1)$$

皮膜厚  $t$  ( $\mu\text{m}$ ) が大きく、比誘電率  $\epsilon_r$  が低い程、 $V$  は大きくなることから、低誘電率の材料研究が進んでいる。ただし、EV 駆動モータに組み込むことが出来る樹脂は限られており、現状芳香族ポリアイミドが主流である。EV 駆動モータは、道路を走行するため、激しい振動に見舞われることから、コイルを形成されたのち、ワニスを含浸させて固められる。この処置をしないと、振動により、電線同士が摩耗し、短絡してしまう。このワニスとの接着性が求められるため、誘電率の低い、フッ素樹脂などは、ワニスとの接着力が低く、用いることが出来ない場合が多い。また、高い耐熱性も必要である。ポリアイミドやポリアミドイミド等の高耐熱でありワニスとの親和性が高い熱硬化性樹脂が選定される。一般的なポリアイミドの誘電率は、3.2~3.4 程度であるが、近年構造にフッ素を導入したり、フルオレン骨格を導入したりして低い誘電率を実現した材料も報告されているが、いずれも 2.5 以上である。これらの材料を用いて  $800\text{V} \times 2 \text{ 倍} = 1600\text{V}$  の電圧でも部分放電を発生させないようにするに

は、Dakin 式から計算すると Table.1-2 のようになる。

Table 1-2. Coating thickness for achieving PDIV.

Types of polyimides	PDIV (Vp)	Dielectric constant $\epsilon(-)$	Film thickness ( $\mu\text{m}$ )
Low dielectric constant polyimide	1600	2.5	84
Low dielectric constant polyimide	2000	2.5	137
Low dielectric constant polyimide	2400	2.5	204
General Purpose Polyimide	1600	3.2	108
General Purpose Polyimide	2000	3.2	175
General Purpose Polyimide	2400	3.2	261

定常状態でのサージ電圧が 1600V の場合、部分放電を発生させないためには、絶縁皮膜には、おおよそ 1.5 倍程度高い PDIV を設定しておく必要がある。これは、自動車の走行環境によって PDIV が低下するためである。高温、高所、高湿度時には、絶縁材料 PDIV が低下するとの報告があり[21]、これらを合算すると概ね 1.5 倍程度となり、サージ電圧が 1600V となる場合は、PDIV が、2400V の皮膜を使用することが必要になる。しかしながら、この水準になると低誘電率のポリイミドを用いても皮膜厚さが 200 $\mu\text{m}$  を超えるため、モータ設計における皮膜のスペースが増大し、モータ小型化の枷となってしまふ。

ここまで、部分放電フリーの絶縁設計について述べたが、部分放電の発生を部分的に許容しながら、それに耐えるという耐部分放電という考え方もある。基本的にはサージ電圧以上の PDIV を設計する。部分放電により侵食を受けるのは、主に有機物であるため、シリカ等の無機物やアルミナ等の金属酸化物を皮膜中に分散させることにより、耐部分放電性を有する絶縁材料の実用化や研究が進んでいる。2001 年に菊池らは、シリカ、アルミナ、酸化チタンなどの無機粒子ゾルを用いて、ポリアミドイミド樹脂やポリエステルイミド樹脂中にナノ粒子の状態をキープしながら分散することで、部分放電に対する寿命を、無機粒子を含まない絶縁材料の 1000 倍に引き上げたナノコンポジット絶縁材料を開発し、報告した[22]。2017 年に林坂らは、無機粒子ゾルにペーライトなどのアルミナ水和物ゾルを用いることで、それまでに上市されていたシリカゾルタイプよりも 9~16 倍に長寿命化することを見出した[23]。Fig.1-9 に無機粒子の種類と放電寿命の関係を示す[24]。無機粒子は、部分放電で破壊されにくいいため、皮膜中に均一に無機ナノ粒子を分散させる事で、シールド効果が発現するとされている。これらのような耐部分放電技術をあわせながら、絶縁寿命を延ばしていくことが市場から求められると考える。

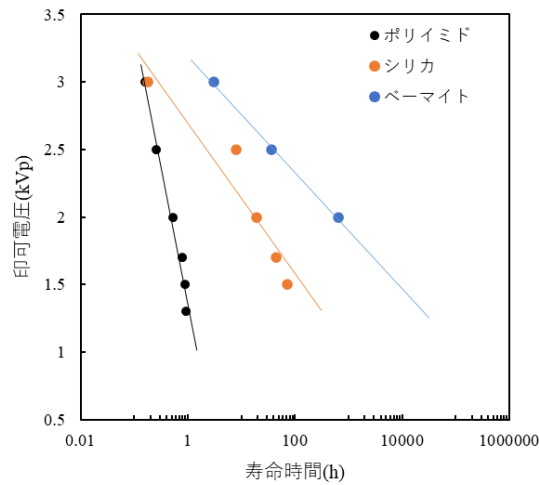


Fig 1-9. Results of accelerated degradation test for polyimide, silicate composited, and berrnite-alumina composited.

一方、モータの形状も進化している。EV 駆動用モータの形や巻線方式、極数などはメーカー各社様々であるが、共通した欲求としては、小型・軽量化である。電線を巻く前の鉄心の外観と電線の断面形状と占積率の関係を示す。モータの断面構造の模式図を Fig.1-10 に示す。基本的なモータは、鉄心にエナメル線等の絶縁電線を巻き付け、電磁石を作り、それが周方向に並ぶように配置する。この際の鉄心間で電線の密度を占積率というが、この占積率が高い程、モータは、高出力をキープしながらも小さくできる。線積率を高める方法として、電線の断面形状を変更することが進められている。断面が丸形状から、平角形状に変わり、近年では、アスペクト比が変わる平角形状も登場してきた[25]。

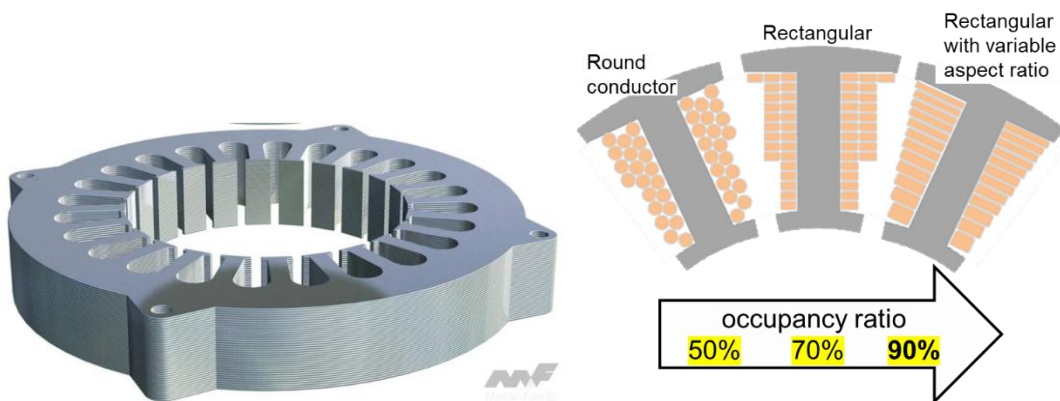


Fig1-10. Appearance of the iron core[26] and the relationship between the cross-sectional shape of the wire and the occupancy ratio.

このようにアスペクト比が変わり、角部の R 径が小さい電線に対しても絶縁材料を塗布することが



可能な技術として電着塗装が挙げられる。電着塗装は、塗装対象物(基材)と非塗装対象物を電極とし、塗料液に浸漬した後、両電極間に直流電流を加えることにより、電気泳動により塗料粒子を基材に析出させ、膜を形成する技術である。基材を陽極とし、塗料粒子は負に帯電している電着をアニオン電着といい、基材を陰極にし、塗料粒子は正に帯電している電着をカチオン電着という。Fig.1-11 にカチオン電着塗装の模式図を示す。電着塗装は工業的には自動車のボディやドアなどの塗装で用いられており、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。

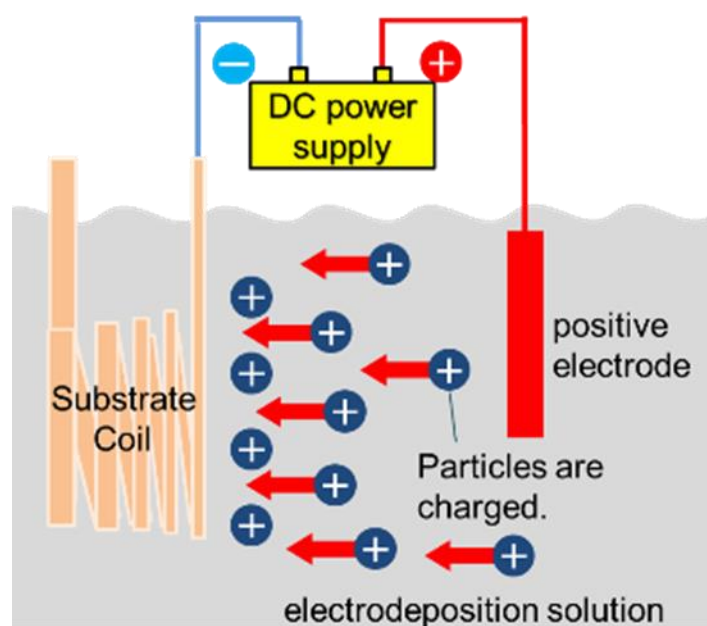
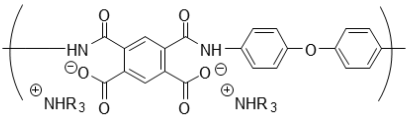
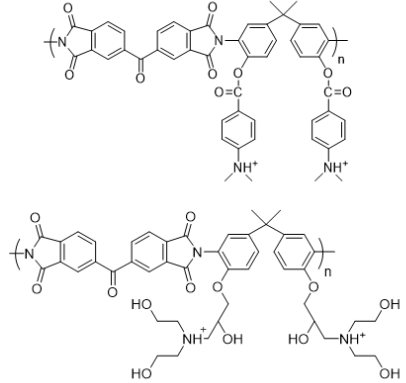


Fig1-11. Deformed coils are coated by Cationic electrophoretic deposition.

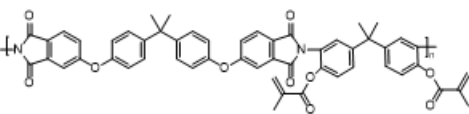
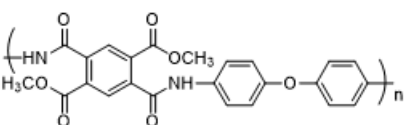
電着塗装をポリイミド系絶縁材料に応用する研究も進められてきた。2014年に飯田らが、ポリアミドイミド樹脂を分散させた水系電着塗料を開発した[27]。2018年に小林らが、ポリアミド酸のカルボン酸基をアミン類で中和し、電着機能を付与した水分散の電着技術を報告した。どちらもアニオン電着であるため、銅を基材に用いた場合に腐食を起こすなどの問題がある。水が介在することで、水の電気分解の影響で、塗膜が発泡しやすく、厚膜化が難しいと思われる。特にポリアミド酸は、加水分解しやすく、電着液の使用期限が短い課題があった[28]。続いて小林らは、溶媒可溶性のポリイミドに種々の官能基を導入することで、樹脂を正に帯電させたカチオン電着塗料を報告した[29,30]。樹脂にポリイミドを用いることで加水分解しにくい構造とし、水を用いない溶媒電着とすることで、水の電気分解を発生させないことで、厚膜化と外観異常の低減がなされている(Table.1-3)。しかしながら、イオン性官能基の耐熱性が、ポリイミドの主鎖に比べ、耐熱性が低いことに起因していると考えられるが、熱分解温度が低く、10%重量減少温度が、305～380℃であった。

Table 1-3. Previous studies on electrophoretic deposition polyimides [28, 29, 30].

	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		

可溶性ポリイミドの側鎖にイオン性の官能基を導入する方法では、EV 駆動モータ用の絶縁樹脂としては、耐熱性が低い。少なくともポリアミドイミド同等の 10%重量減少温度で 400℃台を有したい[31]。そこで、イオン性官能基による電荷の付与ではなく、別の機構にて電着出来ないかと考えた。

Table 1-4. Molecular design of polyimide with electrophoretic deposition function.

	ラジカル重合性ポリイミド(メタクリル基)	カプトン前駆体ポリアミドエステル/無機粒子ゾル
分子設計	 メタクリル基で重合させ高分子量化 →電着効率向上 耐熱性、機械的特性向上	 カルボン酸をエステルで非イオン化 無機フィラーの表面電位を用いた電着 →カプトン由来の高耐熱性
利点	材料の保存安定性, 耐熱性が高い 電着効率が向上する	高耐熱性 材料の保存安定性が改善
欠点	全芳香族PIIに比べて耐熱性が落ちる	可溶性PIIに比べて材料の保存安定性が劣る 合成が煩雑である

そこで本研究では、電極で発生するラジカルを用いた重合反応にて電着機能を有するラジカル重合性ポリイミド、及び無機ナノ粒子ゾルが持つ高い表面電位を利用して樹脂粒子を安定化、及び電気泳動させる事で電着機能を付与するカプトン前駆体ポリアミドエステル/無機粒子ゾル複合

材料の2通りの電着方式について、検討する事とした。ラジカル重合性ポリイミドについては、詳細を第 2 章で述べる。また、カプトン前駆体ポリアミドエステル/無機粒子ゾル複合材料について、詳細を第 4 章で述べる。(Table.1-4)

コイル部分に対する絶縁方法として、電着塗装を述べてきたが、モータを製造する為には、コイル間の溶接部への絶縁処理も必須である。コイルをスロット内に挿入する方法として、別の治具に絶縁電線を巻き付ける等して作成したコイルをモータに組み込んだり、緩衝材を介して直接鉄心のスロットに巻き付けてコイルを形成したりする方法があるが、スロットに挿入後、同相のコイル同士を結合する必要がある。コイル間の結合は、絶縁材料を剥離するなどして裸にした金属導体同士を溶接する事で行われる。溶接部を絶縁しなければ、漏電を起こしたり、導体露出部からスパークを生じてモータを短絡させたりするため、再度絶縁する必要がある。本研究では、このコイル間溶接部の絶縁について、静電スプレー塗装を採用して検討した。その詳細は、第 5 章で述べる。

### 1. 3. 本章の参考文献

- 1 I, McFarlane, UNFPA, *State of World Population 2023.*, (2023)
- 2 三浦有史, "人口減少が示す中国経済の近未来", *環太平洋ビジネス情報 RIM.*, Vol23, No.88(2023)1-48
- 3 佐藤勝則, オーストリア・ハンガリー産業革命把握の基礎視角—後進資本主義国の編成替え把握をめぐる, 2(1979)19-42
- 4 佐藤龍三郎, "人口転換と人口論の発展", *Jpn J Health & Human Ecology.*, 86(2020)242-254
- 5 国連人口基金駐日事務所ホームページ,  
<https://www.jaero.or.jp/sogo/detail/cat-01-02.html> [Accessed 2024.3]
- 6 一般財団法人日本原子力文化財団,"1 章 日本のエネルギー事情と原子力政策 エネルギーミックスの重要性",  
<https://www.jaero.or.jp/sogo/detail/cat-01-02.html> [Accessed 2023.10]
- 7 Y.Kitano, "Study on carbonate materials in earth's environment", *Chikyukagaku(Geochemistry)* .,31,(1997)221-226
- 8 大木淳之, "北海道大学 LASBOS",  
<https://repun-app.fish.hokudai.ac.jp/course/view.php?id=155> [Accessed 2024.3]
- 9 H. Kashiwagi, *Journal of Geography (Chigaku Zasshi)* ., 126(2017)513-531
- 10 World Meteorological Organization, <https://public.wmo.int/en/media/press-release/global-temperatures-set-reach-new-records-next-five-years> [Accessed 2023.10]
- 11 C. E. Doughty, J. M. Keany, B. C. Wiebe, et/al, *Nature.*, 621(2023)105–111
- 12 H.Lee, J. Romero, IPCC, *CLIMATE CHANGE 2023 Synthesis Report Summary for Policymakers.*, (2023)
- 13 気象庁, "日本の年平均気温偏差の経年変化(1898～2023年)",  
[https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/an\\_jpn.html](https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/an_jpn.html) [Accessed 2024.3]

- 14 国立環境研究所, "落石岬の温室効果ガス/大気汚染物質トレンド",  
<https://db.cger.nies.go.jp/ged/ja/realtimedata/ochiishi.html> [Accessed 2024.3]
- 15 W.Kininmonth, "Rethinking the Greenhouse Effect", *The Global Warming Polky Foundation.*,  
Note 34
- 16 中陣隆夫, "「地球の温暖化」認識の変遷＊その 1「気候変動認識の歴史」", *地学教育と化学運動.*, 87(2021)47-53
- 17 パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略(令和3年10月22日閣議決定)
- 18 菊池英行, "ナノコンポジット材料によるエナメル線の耐部分放電性向上に関する研究",  
(2013)
- 19 経済産業省製造産業局商務情報政策局, "「次世代蓄電池・次世代モーターの開発」プロジェクトに関する研究開発・社会実装の方向性", 資料 3,(2021) 43
- 20 伊藤貴和, 立松義伯, "インバータ用耐部分放電電線の開発" *IEEJ Journal.*, 126(2006)432-434
- 21 D. Muto, M. Oya, T. Aoi, T. Ueno, *古河電工時報.*, 133 (2014) 11-18.
- 22 菊池英行, 鉄芳之, "耐部分放電性エナメル線用塗料及び耐部分放電性エナメル線" Japan Patent JP 2001-307557 (2000).
- 23 N. Hayashizaka, K. Kawasaki, M. Yamashita, T. Ebina, T. Ishida, and S. Hattori, "ELECTRICAL INSULATING RESIN COMPOSITION FOR PARTIAL-DISCHARGE RESISTANCE", PCT Int. Appl. WO 2017006999 A1 20170112 (2017).
- 24 小川和弘, "自動車の電動化を支える高分子材料", *日本ポリイミド・芳香族高分子会議「ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進捗2018」.*(2018)26-31.
- 25 本郷武延, "コイル製造方法およびコイル製造装置", Japan Patent JP 2018-051630 (2018).
- 26 牧野茂雄, "内燃機関超基礎講座". *Motor-Fan TECH.*, 2020,  
<https://car.motor-fan.jp/tech/10016845> [Accessed 2024.3]
- 27 飯田慎太郎, 桜井英章, "電着塗装体の製造方法", Japan Patent JP 2014-171210 (2014).
- 28 A. Kobayashi, H. Wada, M. Yamashita, S.Bando, T. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 31 (2018) 607-612.
- 29 A. Kobayashi, K. Iritani, S.Bando, T. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 32 (2019) 811-816.
- 30 A. Kobayashi, M. Sou, K. Iritani, S.Bando. T. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 33 (2020) 479-484.
- 31 M. Nakano, T. Koyama, T. Sugie, M. Minami, "Caractaristics of Polyamideimide Film", *Hitachi Hyoron.*, 50-12(1973)67-70.

## 第2章 側鎖にメタクリル基を有する可溶性ポリイミドの合成とそのカチオン電着能

### 2.1. 序

電着塗装に樹脂等の絶縁性の材料を用いる場合、塗料内の粒子や樹脂にイオン性の官能基を導入して電荷を付与し、電気泳動させることにより樹脂成分を基材近傍に移動させ、電極での酸化還元反応で、電極近傍の pH 変化等により不溶化させ、析出させる方法が一般的である。ポリイミドを用いた既往の研究でも同様であり、アニオン電着とカチオン電着の 2 通りで検討されている。本研究では、アプリケーションがモータ用コイルであるため、基材が銅であることが多く、カチオン電着であることが求められた。銅を陽極に接続してしまうと銅が酸化し、 $\text{Cu}^{2+}$  となって溶出してしまうことから、塗料に銅イオンが混じり、塗膜中に不純物として銅イオンが入りやすくなってしまう。その対策として、官能基を有する種々の溶媒可溶性ポリイミド (PI) を用いたカチオン電着が報告され、その電着性能が評価されている[1-4]。

本章では、PIを用いた新たな電着手法として、電極で生じるラジカルを用いたラジカル重合反応により電着出来ないか検討した。電解重合は、1979 年に Diaz らによって、ポリピロールの合成反応が報告されて以来、様々なモノマーを電解重合する研究が広がった[5,6]。代表的なポリピロールやポリアニリンは、複素環を有する化合物であるが、それ以外に不飽和結合を有する化合物でも電解重合膜を形成する事が知られている。ポリピロールの電解重合機構を Fig. 2-1 に示す。まずモノマーが電子を失う酸化反応から重合が開始する事が分かる。このことから、反応が開始する電極は、正極であり、銅線への電着にとって良好なカチオン電着となりうる事が想定されることから、電界重合を用いた電着絶縁材料、及びその電着機能について、検討することにした。

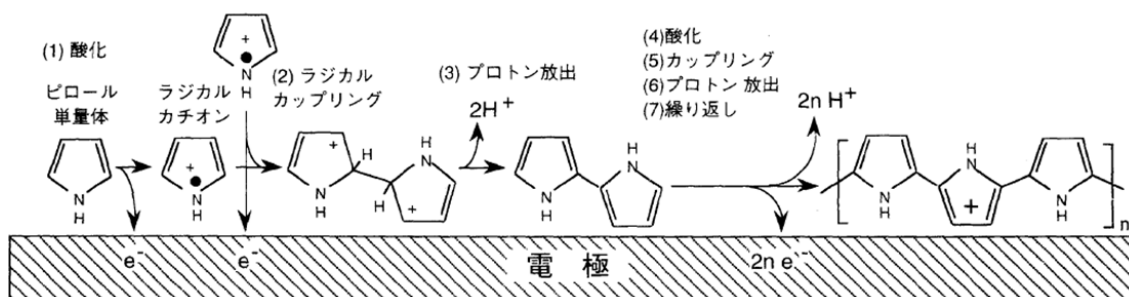


Fig 2-1. Electropolymerization reaction mechanism of pyrrole [5].

ピロール系の電解重合生成物であるポリピロールは、共役系により電気伝導性を持つことが知られている。ピロール系の構造物ではなく、ビニル系での検討を実施することとし、アクリル基より、立体障害により比較的安定なメタクリル基を側鎖に持つ溶媒可溶性 PI を設計した (Fig.2-2)。既往の研究を踏襲し、骨格に脂肪族鎖を導入する事で、溶媒可溶性ポリイミドとし、カルボン酸を無くすことで、無機粒子と複合材料化できる設計とした。酸二無水物とジアミンから二段階合成法によって、PI (BPADA/AHPP) を合成し、水酸基と各種メタクリル化合物と合成しする事で、ポリイミドの側鎖に

メタクリル基を導入し、電極反応によるラジカル重合機構を経ることにより溶剤へ不溶化し、塗膜が形成できれば電着反応の高効率化と塗膜物性の向上が図れると考え、メタクリル基を有するポリイミドを合成し、その電着性能と耐熱性について、評価した。

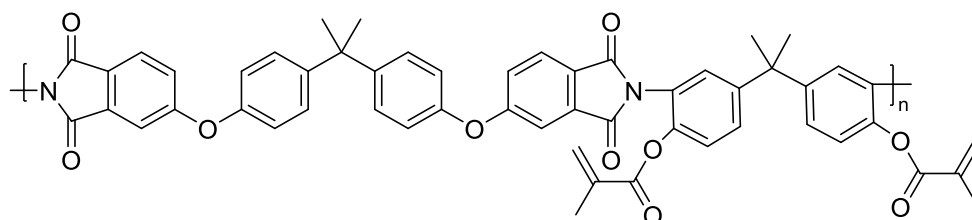


Fig 2-2. 目標とするポリイミドの構造

## 2.2. 実験

### 2.2.1 試薬

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン (AHPP)、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物 (BPADA)、メタクリロイルクロリド、メタクリル酸無水物は東京化成工業(株)製の特級試薬をそのまま使用した。

1-メチル-2-ピロリドン(超脱水)(NMP)は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬を不活性ガスのアルゴンを封入して使用した。

メタノール、テトラヒドロフラン (THF)、トルエン、ピリジン、メタクリル酸、*N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド (DIC) は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬をそのまま使用した。

ベーマイトアルミナは川研ファインケミカル(株)製のアルミナゾルー10A をそのまま使用した。

### 2.2.2 物性評価装置

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*<sub>6</sub> 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。

電流測定是三和電気計器株式会社製 PC710 デジタルマルチメータを用いて使用した。

電着塗膜の膜厚測定にはシンワ測定(株)製の 79523 デジタルマイクロメーター0~25 mm を用いた。

ピンホール試験は、直流安定化電源装置 (TEXIO PA250-0.42B) と 0.2%食塩水にフェノールフ

タレイン溶液を添加して目視で観測した。電源装置の陰極にサンプルの導体露出部を接続し、絶縁部を 0.2% 食塩水 350 mL にフェノールフタレイン溶液を 7 滴入れた溶液に浸漬し、12 V で 1 分間印加し、液の変色の有無を確認した。

### 2. 2. 3 ポリイミド PI(BPADA/AHPP)の合成

300 mL セパラブルフラスコに 2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(AHPP)を 8.0015 g (31 mmol)、1-メチル-2-ピロリドン(超脱水)(NMP)を 120 mL 入れ、アルゴン雰囲気下で、攪拌羽にて攪拌した。AHPP が完全溶解したところで、氷水浴し、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物(BPADA)を 15.9625 g (31 mmol) 加えた。室温にて 20 時間反応させ、500 mL ナスフラスコに移した。その際、NMP を 26 mL 使用した。ディーンスターク装置と冷却管を設置し、トルエン 38 mL を添加後、オイルバス温度 209 °C まで昇温し、脱水、熱イミド化した。水とトルエンがそれぞれ留出しなくなるまで加熱して、ポリイミド溶液としてサンプル瓶で保存した。

PI(BPADA/AHPP): <sup>1</sup>H-NMR [400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C]: δ 9.67 (s, 2H, -OH), 6.90–7.92 (m, 20H, -ArH), 1.56 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.70 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>); FTIR (KBr): 3420, 2966, 2927, 1775, 1507, 1477, and 1232 cm<sup>-1</sup>.

### 2. 2. 4 メタクリロイルクロリドを反応させたポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA の合成

100 mL ナスフラスコに、合成したポリイミド溶液 PI(BPADA/AHPP) 5.662 g に NMP を 25 g、メタクリロイルクロリド 1.222 g (0.0142 mol)、ピリジン 1.2983 g (0.0142 mol) 入れ、終夜室温で攪拌した。得られた生成物をメタノールと水に滴下したところ、どちらも溶解したため、アセトンで再沈殿を行い、常温減圧下にて乾燥させた。

PI(BPADA/AHPP)-MA: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C): δ 6.90-7.92 (m, 20H: -ArH), 6.01 (s, 2H: -CH<sub>2</sub>), 5.72 (s, 2H: -CH<sub>2</sub>).

### 2. 2. 5 メタクリル酸無水物を反応させたポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA の合成

100 mL ナスフラスコに、ポリイミド溶液 PI(BPADA/AHPP) 5.01 g を入れ、メタクリル酸無水物を 1.49 g (9.6 mmol)、ピリジンを 0.76 g (9.6 mmol) を添加し、アルゴン雰囲気中、室温で終夜攪拌した。得られた生成物を THF 5 mL で希釈し、メタノールで再沈殿し、常温減圧下にて乾燥させた。

PI(BPADA/AHPP)-MA: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C): δ 6.90-7.93 (m, 20H: -ArH), 5.60 (s, 2H: -CH<sub>2</sub>), 5.69 (s, 2H: -CH<sub>2</sub>), 1.76 (s, 6H: -CH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 12H: -CH<sub>3</sub>).

### 2. 2. 6 メタクリル酸と反応させたポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA の合成

100 mL ナスフラスコに、ポリイミド溶液 PI(BPADA/AHPP) 5.020 g を入れ、メタクリル酸を 0.8295 g (9.6 mmol)、*N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド(DIC)を 1.2164 g (9.6 mmol) を添加し、アルゴン雰囲気中で終夜室温攪拌した。得られた茶褐色の液体に 2 mL の NMP を入れ、吸引ろ過を行った。ろ液をメタノールで再沈殿を行った後、減圧下にて乾燥させ、生成物を得た。

PI(BPADA/AHPP)-MA: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C): δ 7.10-7.92 (m, 20H: -ArH), 5.99

(s, 2H: -CH<sub>2</sub>), 5.68 (s, 2H: -CH<sub>2</sub>), 1.76 (s, 6H: -CH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 12H: -CH<sub>3</sub>).

### 2.2.7 ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA の微粒子化

ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA 0.100 g を良溶媒の NMP 10 g で溶解し、ベーマイトアルミナ 0.25 g を添加、その後貧溶媒のメタノールを 20 mL/min で 15 mL 滴下してハイブリット微粒子分散液を作製した。

### 2.2.8 ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA とベーマイトアルミナのハイブリット微粒子分散液ゼータ電位の測定

得られたポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA 微粒子分散液をメタノールで 10 倍希釈し、HORIBA nano Partica SZ-100 でゼータ電位と粒子径の測定を行った。

ゼータ電位 (HORIBA nano Partica SZ-100): □□ = +58.1 mV, +54.7 mV, +53.8 mV

粒子径 (HORIBA nano Partica SZ-100): キュムラント径 = 619.6 nm

### 2.2.9 ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA とベーマイトアルミナハイブリット微粒子分散液の電着

得られたポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA とベーマイトアルミナのハイブリット微粒子分散液をステンレス容器に入れ陽極とし、その中に銅板(10 mm×24 mm×0.5 mm) を浸して陰極とした。直流安定化電源装置 (TEXIO PA250-0.42B) を接続して 250 V 定電圧、最大電流値を 40 mA に設定し電着を行った。

TG/DTA: T<sub>5</sub> = 391.61 °C, T<sub>10</sub> = 413.94 °C

### 2.2.10 電着膜の膜厚測定

電着膜(縦 2.4 cm×横 1.0 cm)の最上部、真ん中、最下部の三か所測定したものを平均値として膜厚を算出した。

### 2.2.11 電着膜の絶縁評価試験

0.2%の食塩水 350 mL にフェノールフタレイン溶液を 7 滴入れ、電着膜のついた銅板を陰極として直流安定化電源装置 (TEXIO PA250-0.42B) を接続して 12 V、1 分間印加した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 ポリイミド PI(BPADA/AHPP)の合成

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン)(AHPP) に 1-メチル-2-ピロリドン(超脱水)(NMP) を添加し、アルゴン雰囲気下で、攪拌羽にて攪拌し溶解した。完全溶解したところで、氷水浴し、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物 (BPADA) 加え、室温にて 20 時間反応させた。その後、オイルバス 209 °C で 5 時間熱イミド化してポリイミド PI(BPADA/AHPP) 溶液を合成した。合成スキームを Fig. 2-3 に示す。



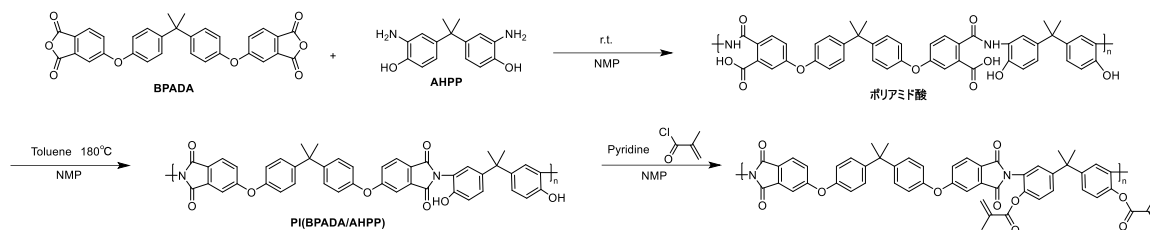


Fig 2-3. ポリイミド PI (BPADA/AHPP) 合成スキーム

合成したポリイミド PI (BPADA/AHPP) 溶液をメタノールで再沈殿を行った後、 $^1\text{H}$  NMR を測定した。測定した  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを Fig. 2-4 に示す。

1.5 ppm 付近に 2 種の脂肪族水素、7~8 ppm 付近に芳香族水素が観測された。この脂肪族水素は、酸無水物およびジアミン中の 2 種のメチル基に由来すると同定される。芳香環由来のプロトンの積分比を 20 とした場合、1.5 ppm~1.8 ppm 付近のメチル基のピークの積分比は 6 となり構造が確認された。

合成したポリイミド PI (BPADA/AHPP) の IR スペクトルを Fig 2-5. に示す。ポリアミド酸のカルボニルの吸収は  $1720\text{ cm}^{-1}$  に対し、イミド化し合成したポリイミドは  $1775\text{ cm}^{-1}$  に吸収があり、イミドカルボニルに特徴的な吸収であることからイミド化が進んでいることが示唆された。

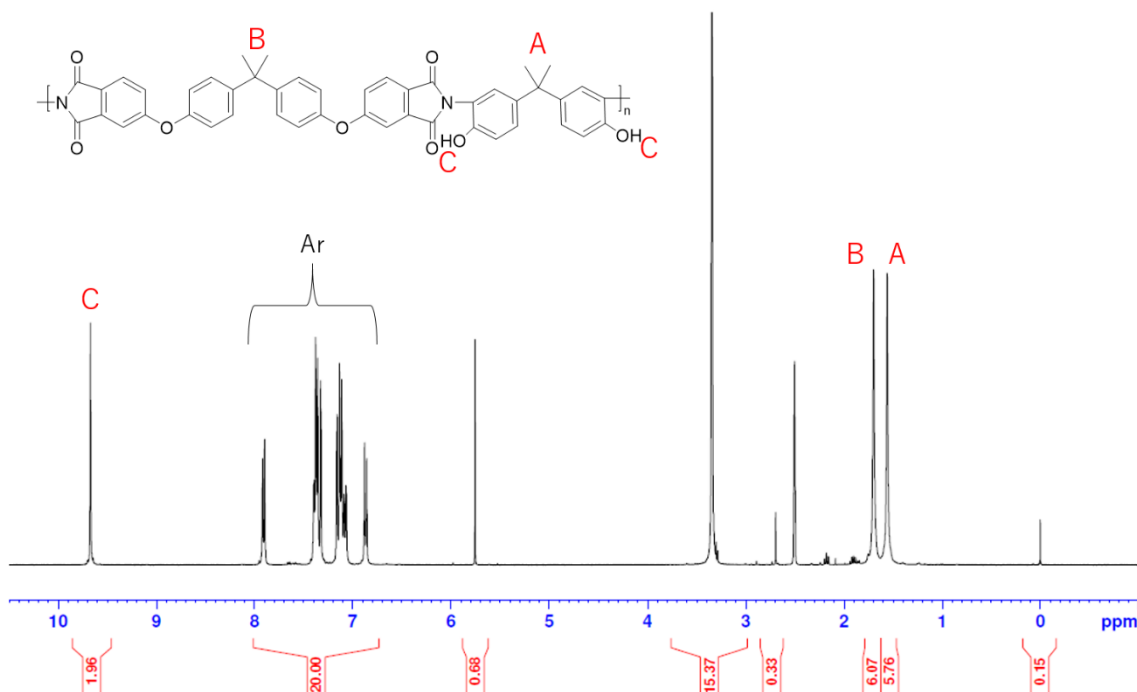


Fig 2-4. PI(BPADA/AHPP)の $^1\text{H}$  NMR スペクトル (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)

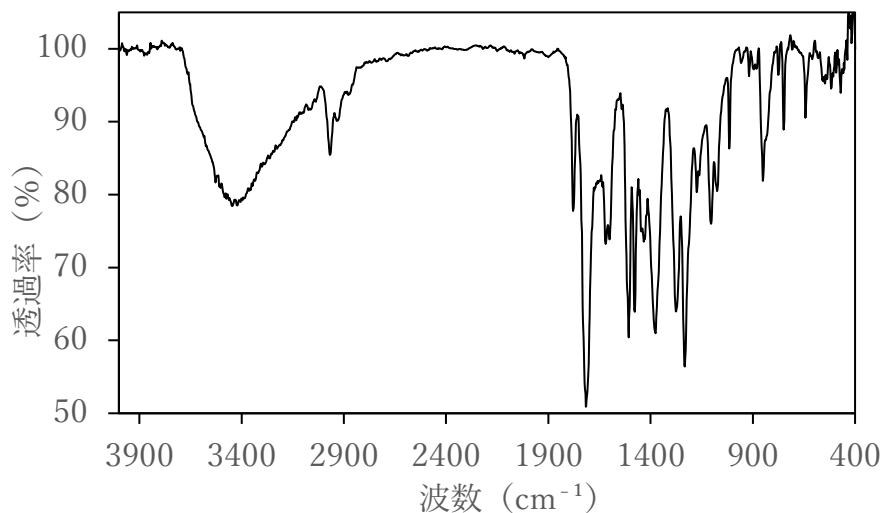


Fig 2-5. PI(BPADA/AHPP)のフィルムの IR スペクトル

### 2.3.2 ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA の合成と評価

メタクリル基の導入の検討として、まず、PI(BPADA/AHPP)をメタクリロイルクロリドと反応させた。PI(BPADA/AHPP)に等モルのメタクリロイルクロリドとピリジン、NMP を加え、アルゴン雰囲気下、アルミホイルで遮光しながら終夜反応させた。生成物は、アセトン中で再沈殿した後、減圧下にて乾燥させた。合成スキームを Fig. 2-6 に示す。

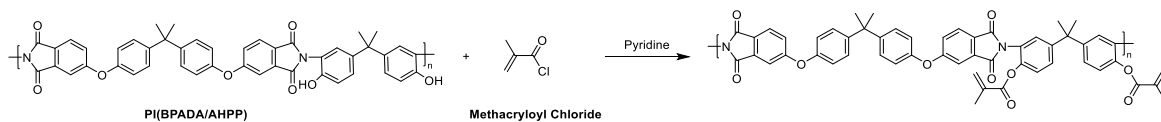


Fig 2-6. PI(BPADA/AHPP) – MA の合成スキーム

得られた生成物の<sup>1</sup>H NMR を Fig. 2-7 に示す。7～8 ppm 付近に芳香族のプロトンが観測された。これの積分値を 20 とした時、6 ppm 付近に観測されたメタクリルのオレフィンプロトンの積分値は 0.40 であることから、メタクリル基の導入率は 10% 程となり、この合成経路では、導入出来なかった。

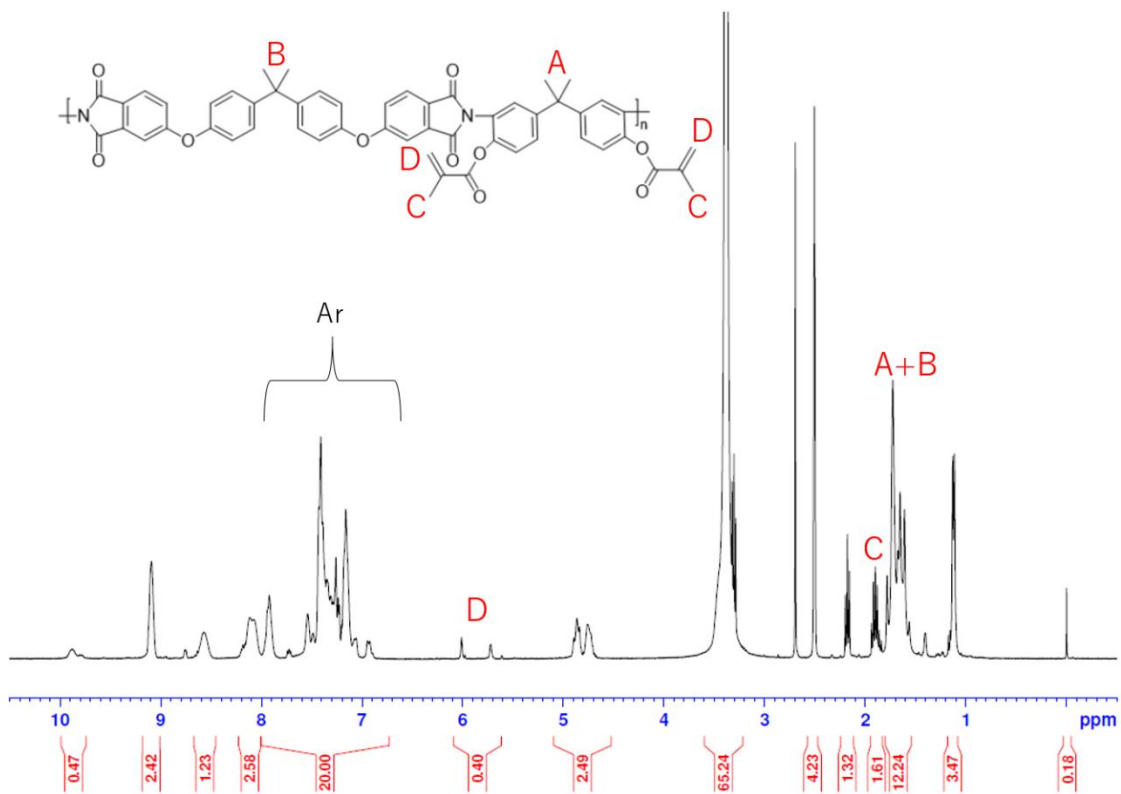


Fig 2-7. PI(BPADA/AHPP)とメタクリロイルクロリドを反応させた生成物  $^1\text{H}$ NMR スペクトル (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ )

そこで、メタクリル酸無水物を用いたメタクリル基の導入を行った。ポリイミド PI(BPADA/AHPP) 溶液 5.011 g に、メタクリル酸無水物 1.488 g (9.6 mmol)、ピリジン 0.760 g (9.6 mmol)を添加し、アルゴン雰囲気下、室温で終夜反応させた。得られた生成物をメタノールで再沈殿し、減圧下で乾燥させた。合成スキームを Fig. 2-8 に示す。

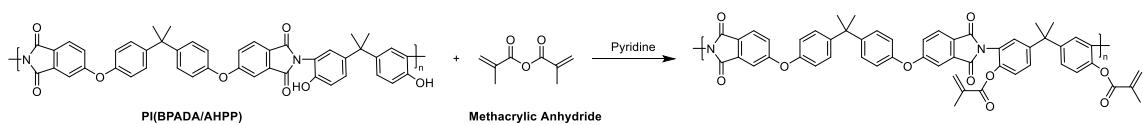


Fig 2-8. PI(BPADA/AHPP)-MA の合成スキーム

得られた生成物の  $^1\text{H}$  NMR を Fig. 2-9 に示す。7~8 ppm 付近に芳香族のプロトンが観測された。これの積分値を 20 とした時、6 ppm 付近に観測されたメタクリルのオレフィンプロトンの積分値が 3.18、メチルプロトンの積分値は 5.25 から、メタクリル基の導入率は 80%程となった。

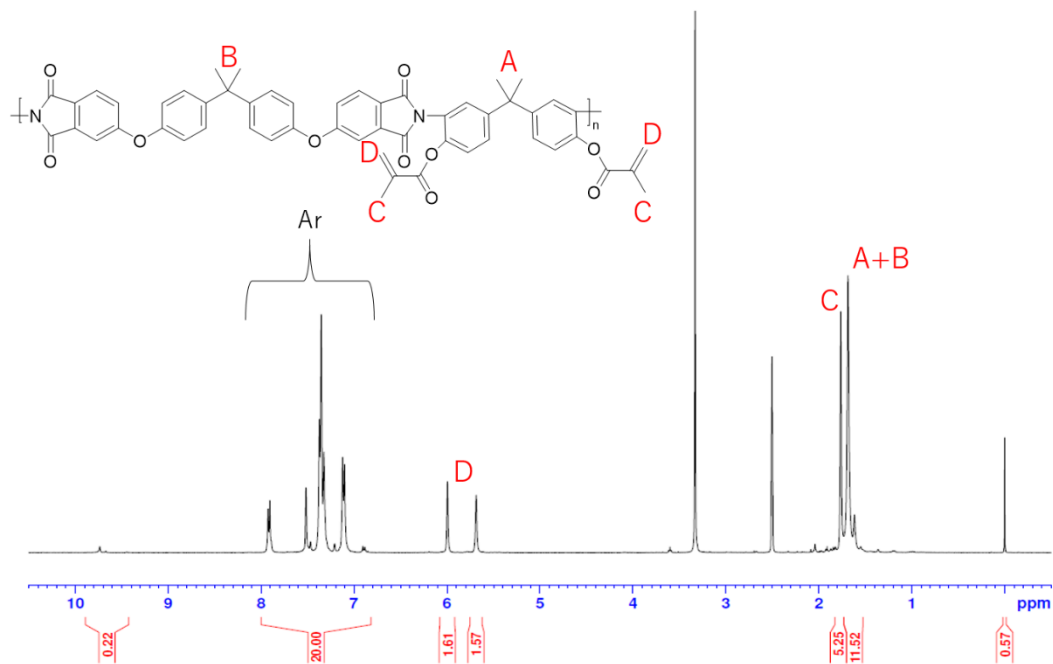


Fig 2-9. PI(BPADA/AHPP)とメタクリル酸無水物を反応させた生成物<sup>1</sup>H NMR スペクトル(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C)

次にメタクリル酸と縮合剤を用いて、メタクリル化する検討をした。ポリイミド PI(BPADA/AHPP) 溶液 5.020 g に、メタクリル酸 0.8295 g (9.6 mmol)、*N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド (DIC) 1.2164 g (9.6 mmol)を添加し、アルゴン雰囲気下、室温で終夜攪拌した。得られた生成物をメタノールで再沈殿し、常温減圧下で乾燥させた。合成スキームを Fig. 2-10 に示す。

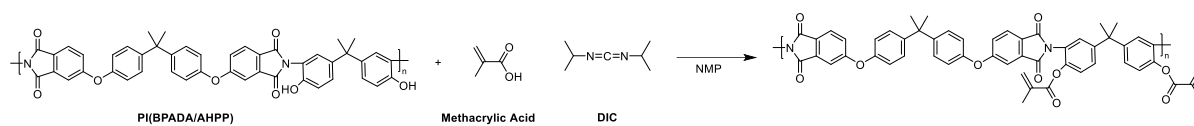


Fig 2-10. PI(BPADA/AHPP)-MA の合成スキーム

生成物の<sup>1</sup>H NMR を Fig. 2-11 に示す。7~8 ppm 付近に芳香族のプロトンが観測された。これの積分値を 20 とした時、6 ppm 付近に観測されたメタクリルのオレフィンプロトンの積分値は 3.86、メチルプロトンの積分値は 5.90 となり、メタクリル基の導入率は 98%となった。

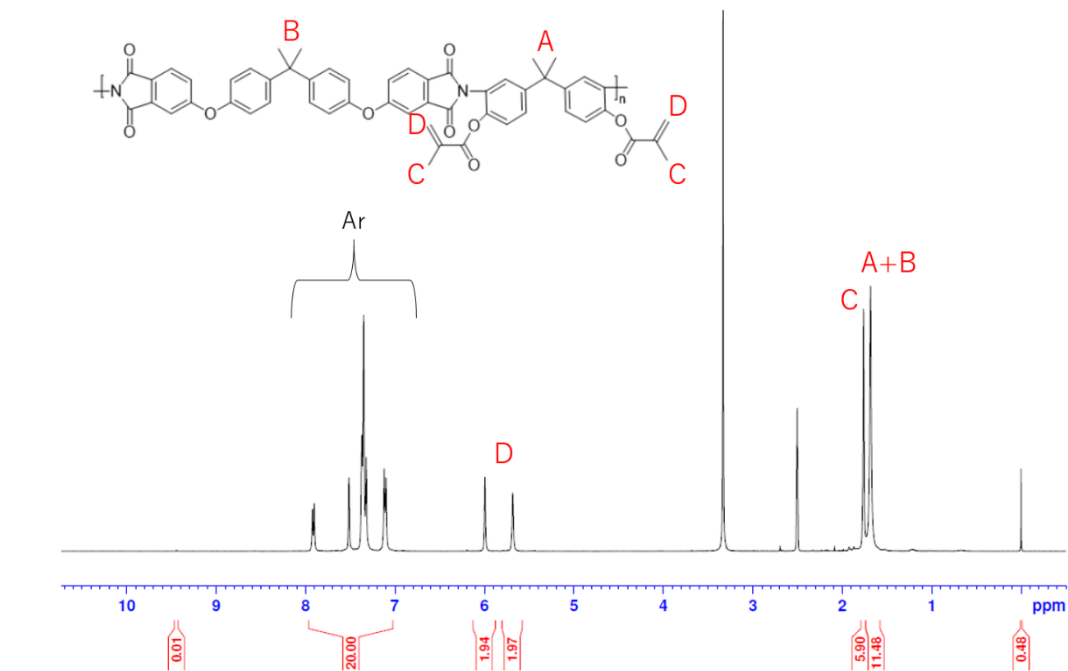


Fig 2-11. PI(BPADA/AHPP)とメタクリル酸を反応させた生成物<sup>1</sup>HNMR スペクトル  
(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C)

以上の結果から、メタクリル酸と縮合剤のカルボジイミドを用いた合成方法が、ポリイミドへのメタクリル基の導入率が高いことが分かった。Table 2-1.に合成したポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA について試薬量、及び結果を示す。

Table 2-1. PI(BPADA/AHPP)-MA についての合成条件

No.	PI(BPADA/AHPP)		メタクリル酸			DIC		収量 (g)	収率 (%)
	PI 溶液 (g)	PI 固形分 (g)	物質量 (mmol)	使用量 (g)	物質量 (mmol)	使用量 (g)	物質量 (mmol)		
1	12.44	1.70	2.28	10.35	120	15.4	121	1.73	89
2	30.06	4.10	5.52	24.78	288	36.4	288	3.81	82
3	58.29	7.95	10.71	9.22	107	13.5	107	8.21	91

### 2. 3. 3 PI(BPADA/AHPP)-MA の微粒子化

PI(BPADA/AHPP)をメタクリル酸と反応させ合成した PI(BPADA/AHPP)-MA の電着検討を行った。まず、PI(BPADA/AHPP)-MA 0.095 g を良溶媒のテトラヒドロフラン(THF) 5.0 g に溶かした。調整した液を微粒子化することなく容器に入れ、250 V で 5 分間印加した。しかし、銅板には何も付

着せず、電着不可能であった。そこで、PI(BPADA/AHPP)-MAの微粒子化検討を行った。Table.2-2に微粒子化検討の条件についての一覧を示す。まず、PI(BPADA/AHPP)-MAをTHFで溶かした後、強攪拌中に水を滴下して微粒子化した。水を0.7 mL滴下したところで白濁し、0.8 mL滴下したところで凝集しゲル化したため、水の滴下を中止した。良溶媒をNMPに変え、同様にPI(BPADA/AHPP)-MAをNMPに溶かした後、貧溶媒の水を滴下した。水0.7 mL滴下したところで白濁したことを確認した。調整した微粒子分散液を電着してみた。100 V、250 Vでそれぞれ5分間印加したが、電着膜は形成されなかった。微粒子分散液の上澄み液のゼータ電位及び粒子径を測定した結果をFig. 2-12とFig. 2-13に示す。測定結果、ゼータ電位は-2.2 mV、粒子径は1099 nmであった。マイナスにわずかに帯電していたが、電着するには低い事から、粒子の電荷不足であったことが確認できた。

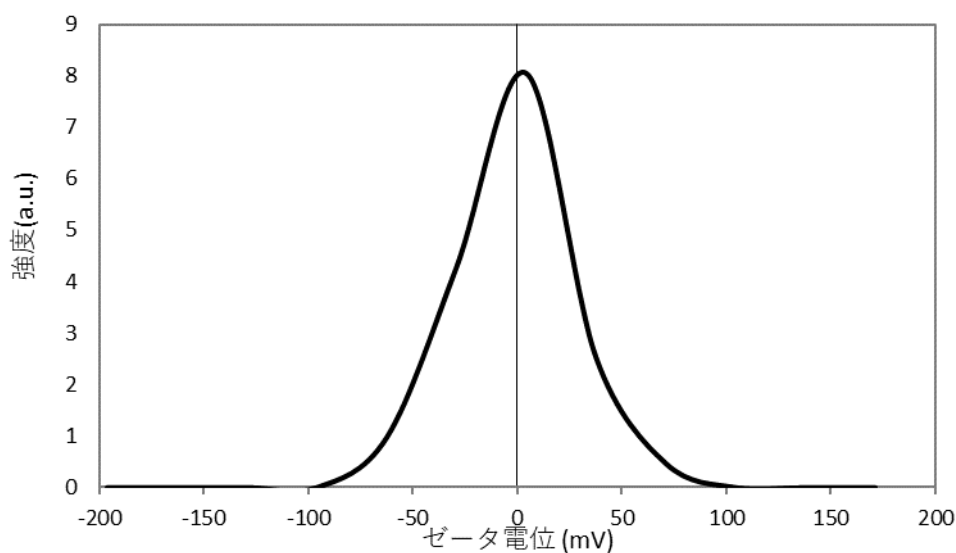


Fig 2-12. PI(BPADA/AHPP)-MAをNMPに溶解し水を滴下した溶液のゼータ電位

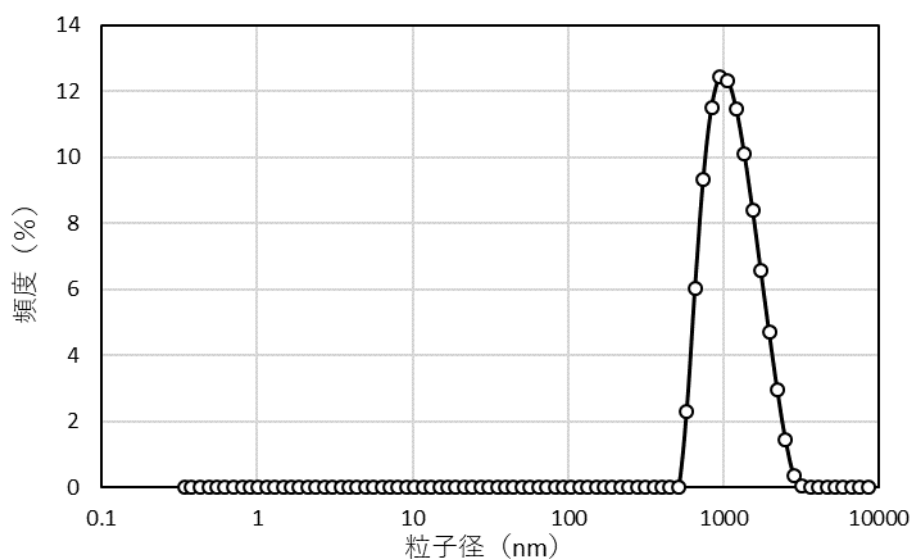


Fig 2-13. PI(BPADA/AHPP)-MA を NMP に溶解し水を滴下した溶液の粒子径

次に貧溶媒を水からメタノールに変え、同様に実験を行った。PI(BPADA/AHPP)-MA に NMP を入れて溶解し、強攪拌中にメタノールを滴下して微粒子化を行った。滴下速度を 10mL/min で固定し、メタノール滴下量を 10, 15, 20, 25 mL と変えて微粒子化を行った。

しかし、すべての条件で凝集が起こってしまい、微粒子化が不可能であった。すべての実験結果から、メタノール滴下量が、10 mL 前後で溶液が白濁し、その後凝集してしまうことが分かった。メタノール量が約 10 mL で、微粒子が安定し始めると考え、メタノール量を 10 mL より少し増加させた 15 mL で最適な滴下速度の検討を行った。

PI(BPADA/AHPP)-MA を NMP で溶解し、強攪拌中にメタノールを滴下して微粒子化を行った。メタノール滴下量を 15 mL で固定し、滴下速度を 5 mL/min、10 mL/min、15 mL/min、20 mL/min でそれぞれ行った。すべての条件で、メタノールを 10 mL 滴下したところで白濁し、その後凝集が起こった。滴下速度が 5 mL/min～15 mL/min は、凝集物が 1 つの固体のように完全に固まったが、滴下速度が 20 mL/min の際は、細かい粒子が沈殿したような形となり、メタノールの滴下速度が速いほど、微粒子が分散される可能性が高いことが分かった。

次に、分散助剤としてベーマイトアルミナを用いた微粒子化を行った。同様に PI(BPADA/AHPP)-MA を NMP で溶解させたものに、ベーマイトアルミナを入れて攪拌させた。ベーマイトアルミナゾルは、アルミナ固形分が、PI を含めた固形分全体の 20% になる量を添加した。メタノールを 15 mL、20 mL/min で滴下したところ、10mL 滴下したところで白濁し、全量 15mL 滴下しても凝集せず、安定した微粒子分散液を形成した。(Fig 2-14.)



Fig 2-14. ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA, NMP, ベーマイトアルミナゾル,  
メタノールで調製した微粒子分散液

調製した微粒子分散液をメタノールで 10 倍希釈し、ゼータ電位と粒子径の測定を行った。微粒子分散液のゼータ電位及び粒子径の測定結果を以下に示す(Fig. 2-15, Fig. 2-16)。この結果、作製した微粒子分散液の微粒子のモード径は 619 nm であり、ゼータ電位は+55.5 mV を示した。ポリイミド/アルミナ複合微粒子が分散液中で正に帯電しており、電気的反発によりすぐに沈降しないことが確認できた。

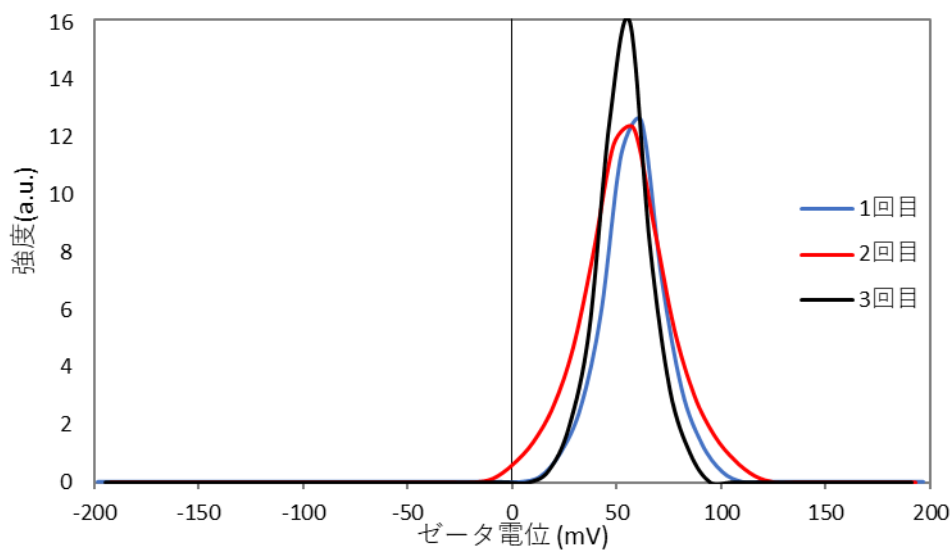


Fig 2-15. ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA とアルミナのハイブリット微粒子分散液のゼータ電位



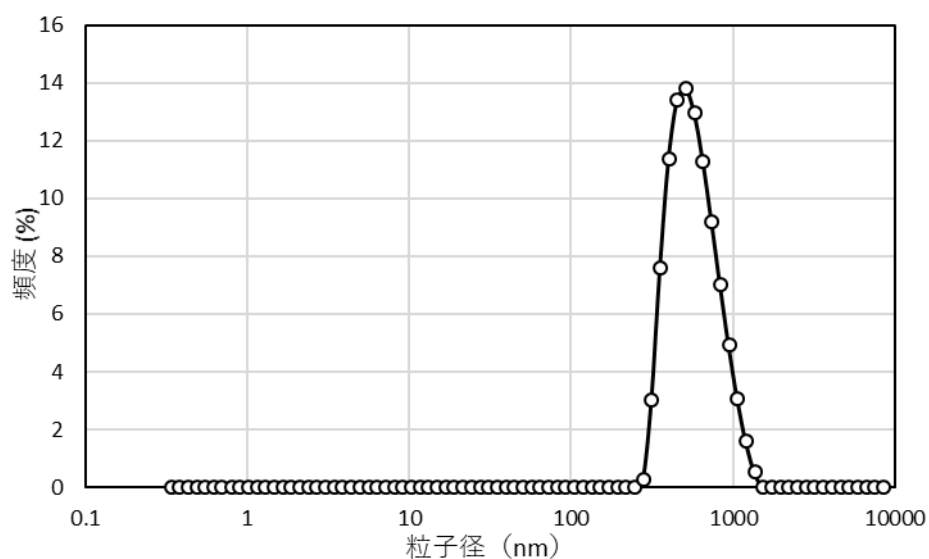


Fig 2-16. ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA とアルミナのハイブリッド微粒子分散液の粒子径

Table 2-2. ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA の微粒子化検討条件

Run.	PI (g)	Good Solvent(g)	Poor Solvent (mL)	Alumina(g)	Drop rate (mL/min)	Result	$\zeta$ potential (mV)	Particle size(nm)		
1	0.095	THF	5.00	Water	0.8	-	10	agglomeration	-	-
2	0.100	NMP	5.40	Water	0.7	-	10	dispersion	-2.2	1099
3	0.103	NMP	10.02	MeOH	10.0	-	10	agglomeration	-	-
4	0.103	NMP	10.05	MeOH	15	-	10	agglomeration	-	-
5	0.102	NMP	10.16	MeOH	20	-	10	agglomeration	-	-
6	0.103	NMP	10.01	MeOH	25	-	10	agglomeration	-	-
7	0.010	NMP	10.01	MeOH	15	-	5	agglomeration	-	-
8	0.104	NMP	10.02	MeOH	15	-	10	agglomeration	-	-
9	0.101	NMP	10.02	MeOH	15	-	15	agglomeration	-	-
10	0.101	NMP	10.01	MeOH	15	-	20	agglomeration	-	-
11	0.101	NMP	10.01	MeOH	15	0.36	20	dispersion	55.5	619

#### 2.3.4 PI(BPADA/AHPP)-MA とベーマイトアルミナのハイブリッド微粒子分散液の電着

次に作製したポリイミド微粒子分散液で電着を行った。得られたポリイミド微粒子分散液をステンレス容器に入れ、その中に銅板(10 mm×24 mm×0.5 mm) を浸して 250 V で 5 分間電着を行った。微粒子分散液による電着塗膜を Fig. 2-17 に示す。膜厚 122  $\mu\text{m}$  の欠陥のない膜が付き、電着可能なことが確認できた。

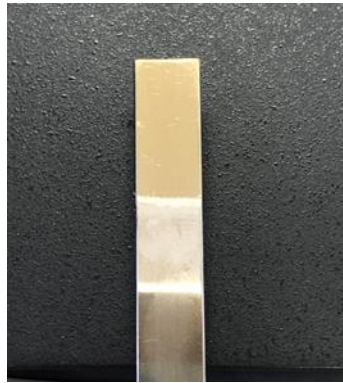


Fig 2-17. 電着塗膜(カソード)

そこで、塗膜のクーロン効率を求めるために、電着時間における析出量と電流値の変化の測定を行った。Fig. 2-18 および Fig. 2-19 に印加電圧 250 V で電着時間が 1 秒、3 秒、5 秒、30 秒、1 分、1.5 分、3 分、5 分、10 分の電着時の電流値を測定した結果を示す。最大電流値は 40 mA に設定して測定した。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。

電着後 120 °C で 30 分、300 °C で 20 分焼成し、析出量を測定した。また、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。膜の時間ごとの析出量、膜厚及びクーロンを Table 2-3. に示す。

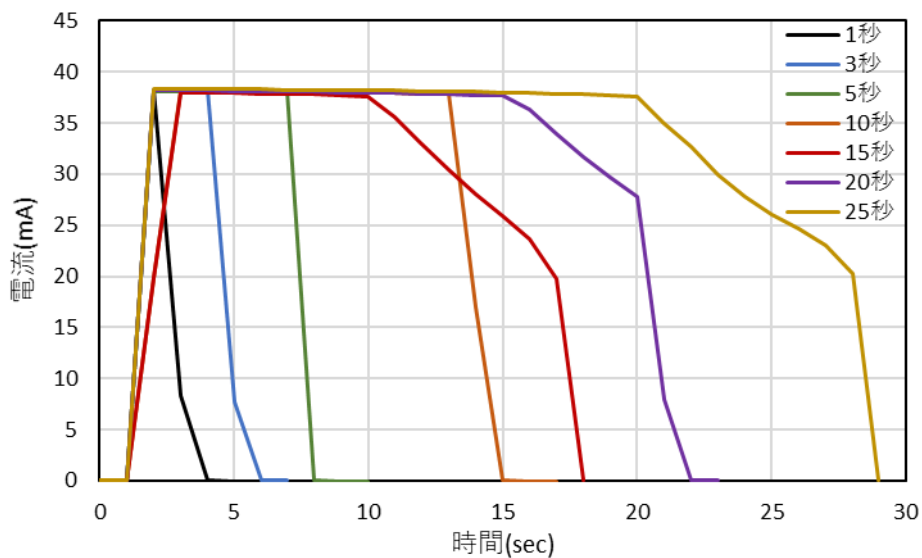


Fig 2-18. PI(BPADA/AHPP)–MA の電着時の電流変化(1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 秒)

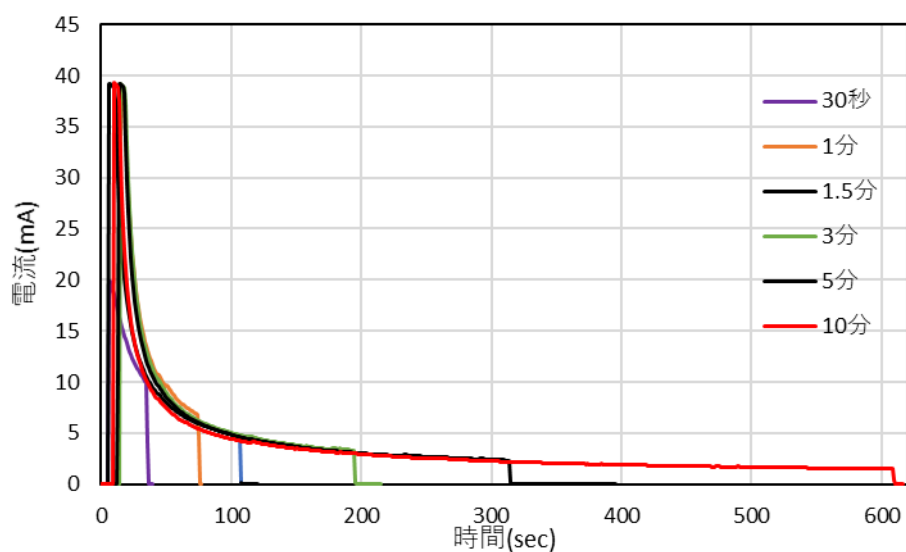


Fig 2-19. PI(BPADA/AHPP)–MA の電着時の電流変化(0.5, 1, 1.5, 3, 5, 10 分)

Table 2-3. 印加電圧 250V で各電着時間における析出量、膜厚、クーロン

Run.	電着時間	膜厚( $\mu\text{m}$ )	析出量(mg)	クーロン(C)
1	1 秒	4	2	0.046
2	3 秒	4	3	0.122
3	5 秒	6	6	0.228
4	10 秒	15	13	0.455
5	15 秒	20	14	0.519
6	20 秒	36	17	0.699
7	25 秒	39	18	0.943
8	30 秒	22	18	0.428
9	1 分	26	20	0.899
10	1.5 分	28	24	1.119
11	3 分	38	29	1.363
12	5 分	41	33	1.661
13	10 分	51	38	2.109

電着時間が長いほど、膜厚、析出量共に増加していることが確認できた。電気を流す時間が長いほど、厚膜化できることが分かった。

析出した物質との相関関係を求めた結果を Fig. 2-20 に示す。初期の傾きより、ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA 微粒子液の電着において 1 クーロン当たり 37 mg の塗膜が形成されることが確認できた。

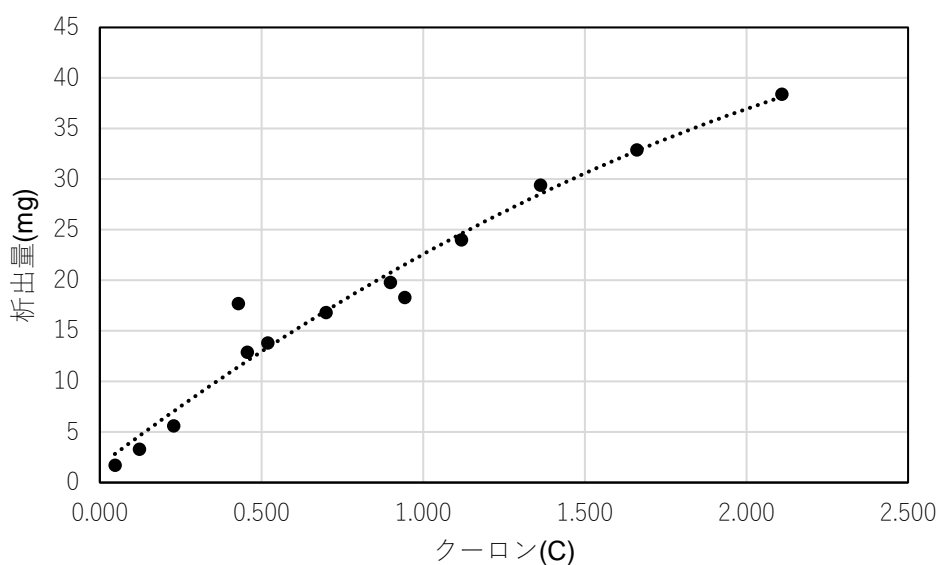


Fig 2-20. 電着時の析出量の変化

得られた電着膜について、絶縁性を評価するために塗膜電極を用いて食塩水中で水の電気分解を行った。電着膜の被覆が不完全ではない場合、食塩水の中を電気が流れ電気分解が起こり、水素の発生及び水の還元によってヒドロキシイオンが発生する。フェノールフタレインはアルカリ性には赤紫に変色するため赤紫の筋となる。

0.2%食塩水 350 mL にフェノールフタレイン溶液 7 滴入れ、電着膜を陰極として、12 V で 1 分間印加した。その結果、気泡の発生及び発色はなかった (Fig. 2-21)。また、印加の際に電流値も測定したが、電流は流れなかった。これらのことから、得られた電着膜は欠陥なく絶縁されていることが確認できた。(Fig. 2-22)



Fig 2-21. 絶縁性試験中の電着膜の様子 (気泡、発色ともになし)

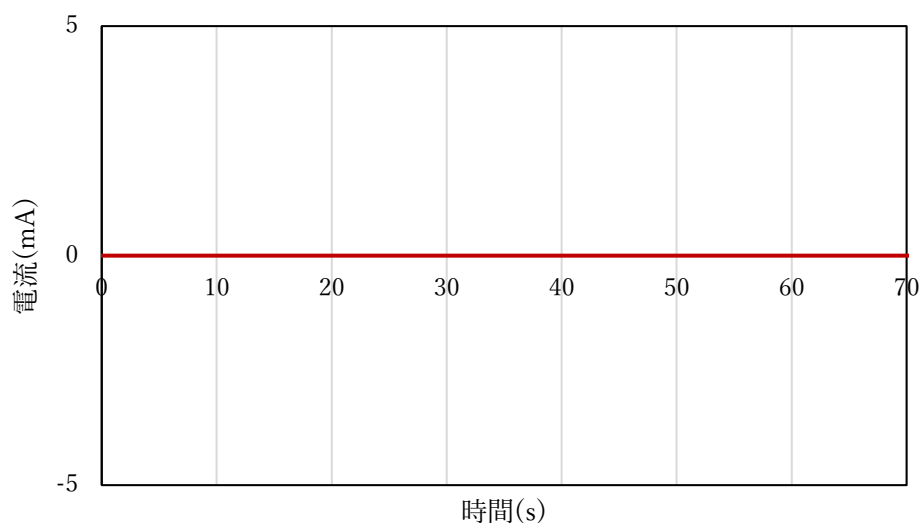


Fig 2-22. 絶縁性試験の際の電流値(0.2%食塩水中、12 V で1分間印加)

電着前後のポリイミドの IR スペクトルを Fig. 2-23 に示す。

電着前の生成物は、アルケンの  $3090\text{ cm}^{-1}$  付近(C-H 伸縮)、 $1679\text{ cm}^{-1}$ 、 $1110\text{ cm}^{-1}$  付近(C=C 伸縮)、 $835\text{ cm}^{-1}$  付近(C-H 面外変角)にピークが確認できたが、電着後はピークが消失したことから、反応が進行したことが確認できた。

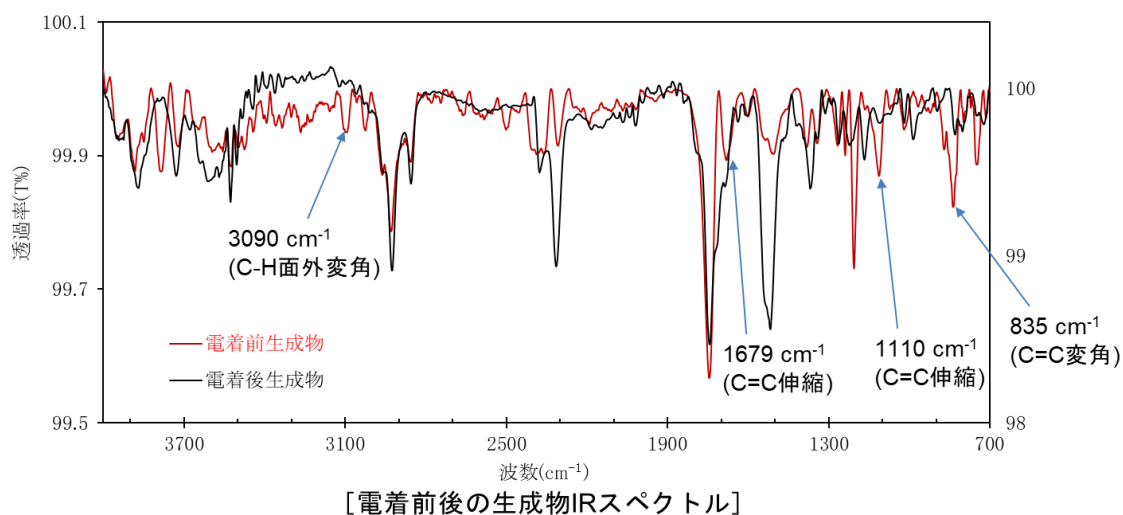


Fig 2-23. PI(BPADA/AHPP)-MA の電着前後の IR スペクトル

ポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA 電着後の電着膜の TG-DTA 測定を行った結果を Fig. 2-24 横軸を時間に変更したものを Fig. 2-25 に示す。窒素雰囲気下で  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 2 時間保持した後、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで昇温して 5 時間保持し、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。このポリイミドフィルムは5%重量減少温度(T5)は388.69℃、10%重量減少温度(T10)は412.7℃であることが確認できた。Fig. 2-25 から空気を導入したときに発熱反応が起きていることから、有機物の燃焼が起きていることが確認できた。灰分からアルミナ含有率は26%であったことが確認できた。

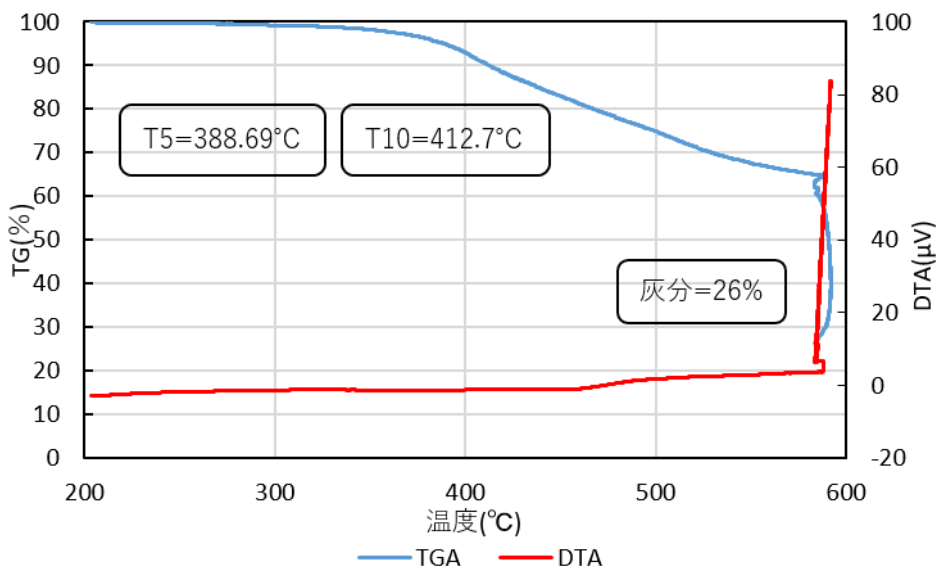


Fig 2-24. PI(BPADA/AHPP)-MA 電着膜の TG-DTA 曲線(横軸温度)

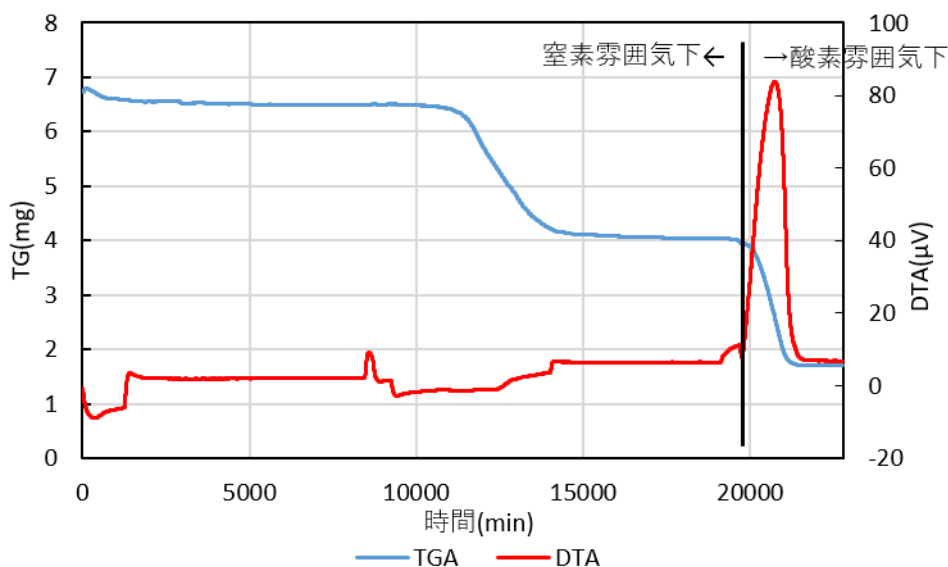


Fig 2-25. PI(BPADA/AHPP)-MA 電着膜の TG-DTA 曲線(横軸時間)

## 2.4 結論

側鎖にメタクリル基をもつポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA を新規に合成した。合成したポリイミド PI(BPADA/AHPP)-MA を溶剤に溶解させた状態で、電着による析出をねらったが、メタクリル基がラジカル重合せず、析出させることができなかった。次に、分散助剤としてベーマイトアルミナを入れ、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。

微粒子分散液中のポリイミド微粒子のキュムラント径は 619 nm、ゼータ電位は +55.5 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 37 mg/C で膜厚 122  $\mu\text{m}$  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 412.7  $^{\circ}\text{C}$  であった。

## 2.5 引用

1. 飯田慎太郎, 桜井英章, "電着塗装体の製造方法", Japan Patent JP 2014-171210 (2014).
2. A. Kobayashi, H. Wada, M. Yamashita, S. Bando, T. Yamashita, J. Photopolym. Sci. Technol., 31 (2018) 607-612.
3. A. Kobayashi, K. Iritani, S. Bando, T. Yamashita, J. Photopolym. Sci. Technol., 32 (2019) 811-816.
4. A. Kobayashi, M. Sou, K. Iritani, S. Bando, T. Yamashita, J. Photopolym. Sci. Technol., 33 (2020) 479-484.
5. 直井勝彦, 大浦靖編, "表面処理における電解重合", 表面技術., 46(1995)1110-1114
6. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, and G. Sabouraud, Chem. Soc. Rev., 29 (2000) 283.

### 第3章 メタクリル基を有する可溶性ポリイミド/グリコールリグニン複合材料の合成と電着機能

#### 3.1. 序

エネルギーと同様、資源についても化石資源からの脱却を目指さなければならない。エネルギーとは異なり、素材として炭素が固定化させた状態を保持出来れば、石油系プラスチックを使うことが、すぐさま地球温暖化のような破滅的な危機とはなりにくいと思われるかもしれない。しかしながら、プラスチックの原料は、原油中に 9%程度含まれるナフサであり、ナフサを取り出すために 10 倍以上の原油を掘り出さなければならない。残りの 91%をエネルギーとして使ってしまうと、人類の生存の道は断たれてしまう。

産業革命以前は、木材、レンガ、綿、羊毛、毛皮、漆、ガラス、金属類など非化石由来の資源が主流であり、CO<sub>2</sub>を吸収する有機物が、資源の大部分を占めていた。1835年にフランスのルノーが塩化ビニル、ポリ塩化ビニルの粉末を作成したことが、史上初のプラスチックといわれ、1870年にアメリカでセルロイドが商品化されるまで、市場には出回らなかった。その後、20世紀になり、次々に上市され、その高い加工性と工業化の容易性から、爆発的に世界に広がった。累積プラスチック生産量と処分量の実績と予測を Fig. 3-1 に示す。1950年以降で生産されたプラスチックは 83 億トンを超え、63 億トンがごみとして廃棄され、回収されたプラスチックごみの 79%が埋立あるいは海洋等へ投棄されている。リサイクルされているプラスチックは 9%に過ぎず、現状のペースでは、2050年までに 120 億トン以上のプラスチックが埋立・自然投棄される予測である[1]。日本においてもプラスチックはほとんど素材としての再利用は進んでおらず、プラスチックごみの 20%程度であり、ペットボトルのような特別な回収方法をとっていても 85%である。その他は、埋め立てや燃料として燃焼処理される。特に日本においては、埋め立て地の飽和が以前から問題になっており、プラスチック廃棄物全体の 76%を焼却している。

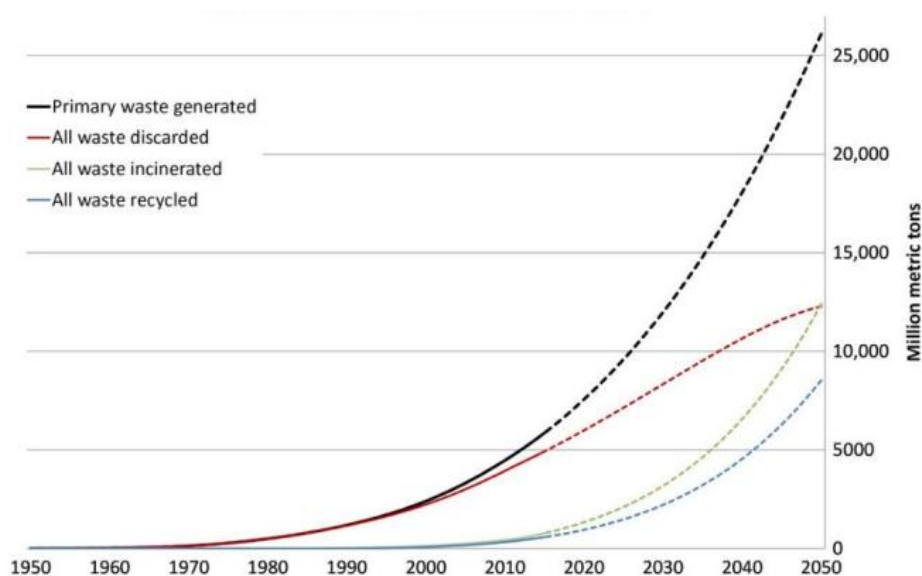


Fig3-1. Cumulative plastics waste generation and disposal [1].



このようにプラスチックを市場に投入した後に適正に処理するには、限界がある。そこで、バイオプラスチックの研究が盛んにおこなわれている。日本バイオプラスチック協会 (JBPA) では、バイオマスプラスチックを「原料として再生可能な有機資源由来の物質を含み、化学的又は生物学的に合成することにより得られる高分子材料。」と定義している。現在上市されているバイオプラスチックの一覧を Fig. 3-2 に示す[2]。多種多様なプラスチックがバイオ化されているが、原材料にトウモロコシやサトウキビの澱粉、トウゴマのひまし油など、農作物が使用されている。家畜用飼料などで、人間が直接食するものではないが、間接的には人間の食料として利用されるべき資源であると考ええる。

生分解性	PLA PHA系 (PHBH等)	バイオPBS PBAT・PLAコンパウンド 澱粉ポリエステル樹脂 酢酸セルロース (ジアセテート)	PVA, PGA PBS, PBSA PBAT PETS その他
	バイオPE バイオPA11 バイオPA1010	バイオPET バイオPTT バイオPA610, 410, 510, 56 バイオPA1012, 10T バイオPA11T, MXD10 バイオPC バイオPU 芳香族ポリエステル バイオ不飽和ポリエステル バイオフェノール樹脂 バイオエポキシ樹脂 酢酸セルロース (トリアセテート)	PE PP PET PTT PVC PS ABS, PC, PBT POM, PMMA PPS, PA6, PA66 PU, フェノール樹脂 エポキシ樹脂 その他
非生分解性	バイオ由来	バイオ由来+化石由来	化石由来

PVA: ポリビニルアルコール、PGA: ポリグリコール酸、PBS: ポリブチレンサクシネート、PBSA: ポリブチレンサクシネート-co-アジペート、PBAT: ポリブチレンアジペートテレフタレート、PETS: ポリエチレンテレフタレートサクシネート、PE: ポリエチレン、PP: ポリプロピレン、PET: ポリエチレンテレフタレート、PTT: ポリトリメチレンテレフタレート、PVC: ポリ塩化ビニル、PS: ポリスチレン、ABS: アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、PC: ポリカーボネート、PBT: ポリブチレンテレフタレート、POM: ポリアセーテル、PMMA: ポリメタクリル酸メチル、PPS: ポリフェニレンサルファイド、PA: ポリアミド、PU: ポリウレタン、PLA: ポリ乳酸、PHA: ポリヒドロキシアルカノエート、PHBH: 3-ヒドロキシ酪酸・3-ヒドロキシヘキサ酸共重合ポリエステル

Fig3-2. Types of bioplastics [2].

非可食のバイオマスとして、最も流通しているものは、木材である。木は、古来より地球上の CO<sub>2</sub> を吸収、固定化することで、成長し、地球の CO<sub>2</sub> 濃度を下げ、大気環境を維持してきた。木は、一部の開発途上国にて、無計画な伐採が進み、砂漠化を進行させてしまった地域もあるが、植林の技術が確立している日本や北欧地域、中国東部、アメリカ東部などには、潤沢に生育している。むしろ日本においては、森林資源の伐採率が 0.58%/年しか行われておらず、十分に活用できていない。スギやヒノキ等の産業利用が盛んな樹木は、50 年を過ぎると成長が鈍化し、CO<sub>2</sub> の吸収量が落ちるといふ。積極的に伐採し、森を若返らせることが、森の CO<sub>2</sub> 吸収量を上げることにつながると考えられる。木材等の植物由来の材料であれば、最終処理が燃焼であったとしてもカーボンニュートラルであると考えられるため、近年石油代替としての利用が検討されている。

樹木はセルロース 40~50%、ヘミセルロースが 20~25%、リグニンが 25~35%、微量成分が数%から構成されている(Fig.3-3)。セルロースは紙の材料として広く用いられているが、リグニン成分は製紙の際に不要物として処理されており、燃料用途などのサーマルリサイクルやコンクリート混

和剤、土壌改良剤等の付加価値の低い用途でしか利用されて来なかった。セルロースは、糖鎖構造を持つのにに対し、リグニンは基本骨格中にフェノールを多く含んでいるために、比較的高い耐熱性が期待でき、石油由来材料に変わる原料として活用できる可能性が高い。しかし、パルプ製工程から取り出され、硫酸塩化されているサルファイトリグニンやクラフトリグニンなどの工業用リグニンは、水溶性であり、疎水性の成分に対して分散性が乏しく、プラスチックの代替として活用するには課題が多い素材であった。

リグニンの芳香核単位は、グアイアシル核(G 核)、シリングル核(S 核)、p-ヒドロキシフェニル核(H 核)であり、細胞壁内で、酵素により酸化重合しているが、針葉樹では基本骨格が G 核のみであるが、広葉樹になると G 核と S 核、草本系植物になると G 核, S 核, H 核を持ち、化学構造が樹種により異なる (Fig. 3-4) [3]。

近年山田らによって、スギからポリエチレングリコールを用いて加溶媒分解反応でグリコール化されたリグニン化合物を抽出する技術が開発された[4]。この生成物を“ポリエチレングリコール(PEG)改質リグニン(以下グリコールリグニン、または GL)” (Fig. 3-5)と呼ぶ。スギは、日本固有の針葉樹であり、単一品種である。その為、心材に含まれるリグニンは、G 核のみで構成させている。また、林業者により接ぎ木や挿し木、株分けで植樹されたものであり、サクラのソメイヨシノのように、同じ遺伝子を持ったクローンであり、木材としての個体差が小さく、工業製品化した際に品質が安定する事が期待できる。

GL は、耐水性があり、各種プラスチックへの分散性が良好で、加熱溶解することからプラスチックに似た挙動を示し、熱分解温度も高いことから、スーパーエンジニアリングプラスチック並みの高耐熱性プラスチックへの適用が期待されている。

GL は、結合した PEG の長さを変化させることで、性質をコントロールできる。製品化例として、繊維強化プラスチック (FRP) では自動車用部材に使用され、高強度を発揮し、揮発性有機物が発生しない。その他では、電子基板用フィルムや 3Dプリンター用機材などに使用されている例がある。また、改質リグニンをを用いた製品により 1,000 億円を超える市場が開拓できる可能性が示唆されている[5]。改質リグニンのような高機能新規バイオマスをプラスチックとして最高水準を求められる車載用コア部材として用いることが出来れば、プラスチックの代替は急速に進むと考えられる。

GL は、ベンゼン環を多く含むことに起因して、他のバイオマス素材に比べ、高い耐熱性を有する事から、芳香族プラスチックの代替に検討されている。本研究では、ポリイミドと複合材料とすることで、電着材料として用いる事を検討した。ポリイミドと結合させる為に2章と同様にメタクリル化を行い電着挙動と膜物性について評価した。

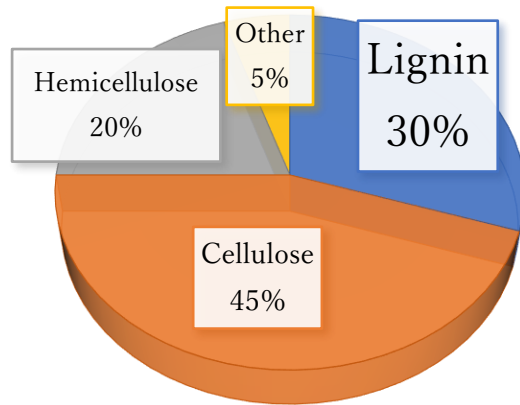


Fig 3-3. Chemical composition of wood.

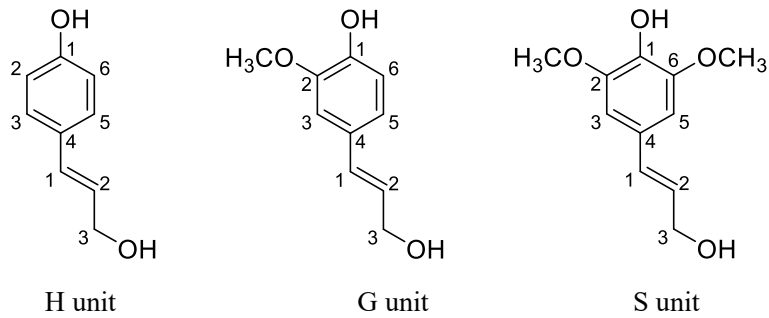


Fig 3-4. Component units of lignin

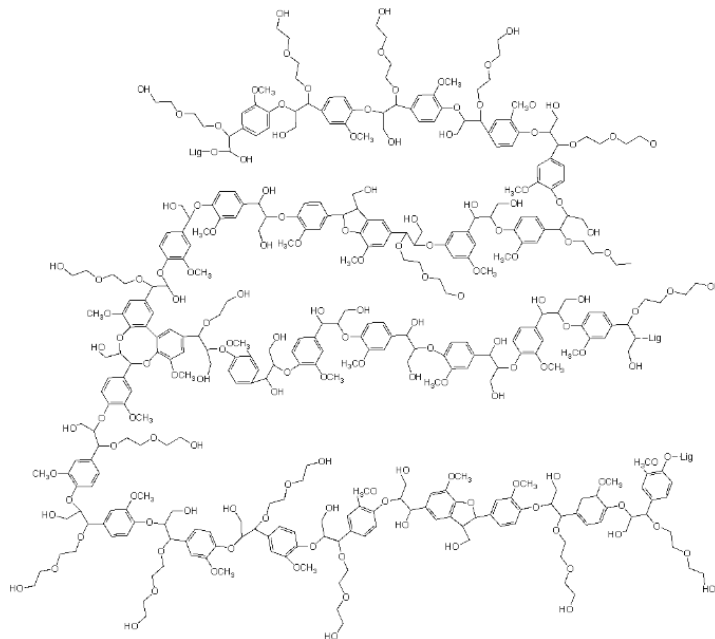


Fig 3-5. Structure of glycol lignin.

### 3.2. 実験

#### 3.2.1. 試薬

グリコールリグニン<sup>1</sup>は、国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所から提供された PEG400 タイプ (Table. 3-1) を使用した。m-トリジン (DMB)、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン (AHPP)、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物 (BPADA)、メタクリロイルクロリド、メタクリル酸無水物、無水酢酸は、東京化成工業(株)製の特級試薬をそのまま使用した。

1-メチル-2-ピロリドン(超脱水)(NMP)は富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬を不活性ガスのアルゴン<sup>2</sup>を封入して使用した。

メタノール、ピリジン、トリエチルアミン(TEA)、テトラヒドロフラン(THF)は、富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。アルミナ分散ゾルは、川研ファインケミカル製の A1 (NMP)-10 をそのまま使用した。

Table3-1 Physical properties of glycol lignin. (Lot : MP4044)

Tg	Tf	Average molecular weight	Lignin ratio
(°C)	(°C)	(Mw/Mn)	(%)
90.78	131.17	6000/2000	81.01(±2.8)

#### 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ペンタフルオロベンズアルデヒド(PFB)、重溶媒として DMSO-d<sub>6</sub> 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(TG)測定は TG/DTA 同時測定装置 SHIMADZU DTG-60 を用いて昇温速度 5°C/min で行い、窒素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、有機溶媒セルに電着液を入れてゼータ電位測定をおこなった。測定条件は分散溶媒メタノールまたは純水、スタンダードピークで測定を行った。サンプルは全て 100 倍希釈で調整した。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マイクロメータ 293-230-30 MDC-25MX を用いた。

ピンホール試験は、直流安定化電源装置 (TEXIO PA250-0.42B) と 0.2%食塩水にフェノールフタレイン溶液を添加して目視で観測した。電源装置の陰極にサンプルの導体露出部を接続し、絶縁部を 0.2%食塩水 350 mL にフェノールフタレイン溶液を 7 滴入れた溶液に浸漬し、12 V で 1 分間印加し、液の変色や気泡発生の有無を確認した。

絶縁破壊電圧は、東京静電製の耐電圧試験機 MS-30010-SP を用いて測定した。耐電圧試験と同様に、サンプルにアルミ箔を巻き、電極とアースを接続し、0V から 500V/秒の速度で昇圧し、

5mA 以上流れた電圧を絶縁破壊電圧とした。

断面観察は、リファインテック製不飽和ポリエステル樹脂及び硬化剤を用いて、埋め込み樹脂を作成して、研磨して作成した。テフロンパイプと油粘土で作成した容器内に試験片を立てて固定し、硬化剤と混合した不飽和ポリエステル樹脂を流し込み、常温で固め、埋め込み樹脂を作成した後、IMT 社製回転研磨機 IM-P2 を用いて#120, 800, 2000 番の耐水研磨紙を用いて磨き、最後に 8000 番のアルミナ粉で鏡面研磨して仕上げた。マイクロスクウェア製マイクロスコープ DS-3A を用いて観察し、写真撮影、皮膜厚測定を実施した。

### 3. 2. 3. グリコールリグニンの水酸基定量

2ロナスフラスコに GL 10.00g、ピリジン 10mL(123.9mmol)、無水酢酸 10mL(105.8mmol)を入れ、60°Cで3.5時間加熱撹拌を行った。反応後、純水 500mL に再沈殿し、減圧濾過、減圧乾燥を行った。生成物は、KBr法で FT-IR スペクトル測定、及びNMR測定を実施した。NMR測定は、アセチル化 GL14.2mg に対し、内部標準としてペンタフルオロベンズアルデヒド (PFB)11.7mg(0.06mmol)を加え、重DMSOに溶解させた後に測定した。

### 3. 2. 4. メタクリル酸無水物による GL のメタクリル化

100mL ナスフラスコに GL 5.00g(OH 当量 14.7mmol)と THF 30mL を入れて室温・アルゴン雰囲気下で撹拌した。完全に溶解したことを確認してから、メタクリル酸無水物 40.00g(259.5mmol)を入れて、遮光して室温・アルゴン雰囲気下で撹拌した。反応終了後、純水 1200mL に再沈殿し、減圧濾過、減圧乾燥を行い、生成物であるメタクリル化グリコールリグニン (GL-MA)を得た。

### 3. 2. 5. PI(BPADA/DMB)の合成

300 mL セパラブルフラスコにm-トリジン(DMB)を 8.00 g (37.7 mmol)、超脱水 NMP を 80 mL 入れ、アルゴン雰囲気下で、撹拌羽にて撹拌した。DMB が完全溶解したところで、氷水浴し、BPADA を 19.42 g (37.4 mmol) 加え、40 mL の超脱水 NMP でフラスコ壁面に付着した BPADA を洗いこんだ。室温にて 20 時間反応させた後、無水フタル酸を 2 g (13.5 mmol)添加して、5時間反応した後、無水酢酸 8.00 g(78.4 mmol)とピリジン 8.00 g(101.1 mmol)添加し、温度調節器(アズワン製デジタル高精度温度調節器 TMA-550K)とマントルヒータを設置し、50°Cで1時間反応させ化学イミド化を実施した。THF 200 mL を添加して希釈後、メタノール 1 L 中に再沈殿後、ろ過、真空乾燥し、粉体を得た。粉体を THF 300 mL に溶解させ、メタノール 1L 中に再沈殿、ろ過、真空乾燥し、溶媒可溶性 PI(BPADA/DMB)の粉末を得た。反応機構を Fig.3-6 に示す。

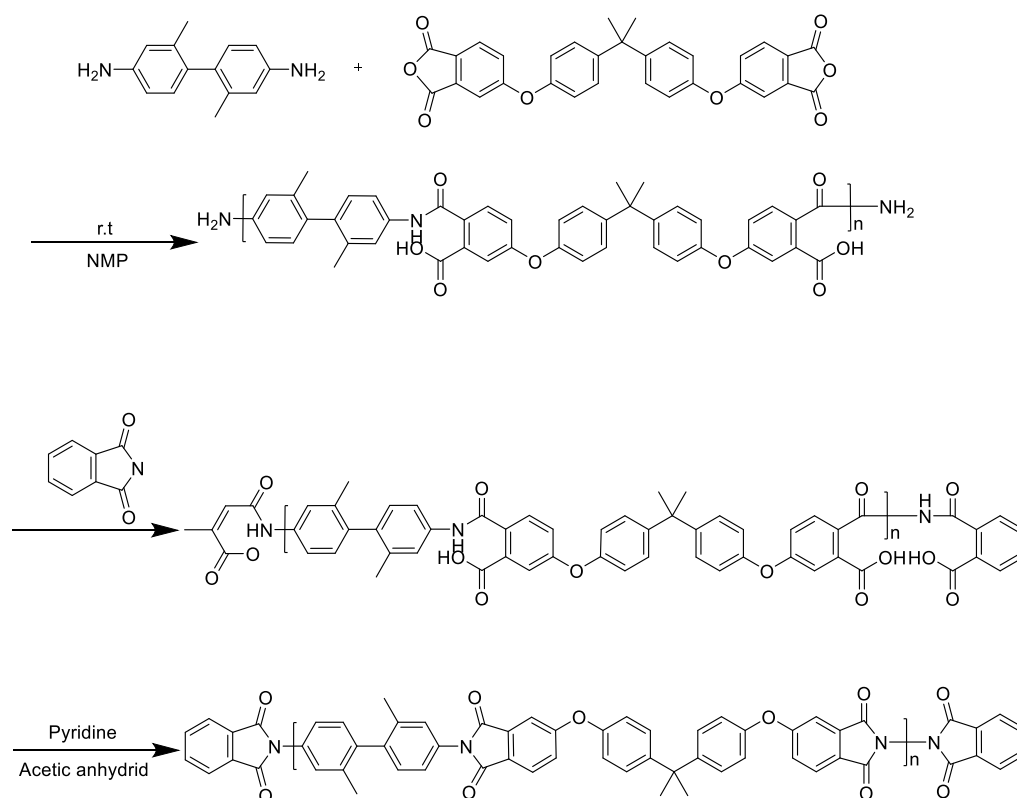


Fig 3-6. Synthetic scheme for PI (BPADA/m-Tolidine).

### 3. 2. 6. GL-MA-PI(BPADA/DMB)の複合液の調製

GL-MA と PI(BPADA/DMB)を用いて微粒化、電着、膜物性評価を行った。微粒化は 100mL サンプル瓶に GL-MA, PI(BPADA/DMB), 2,2'-アゾビス(AIBN)、ペーマイトアルミナを溶解した。それぞれを加えて、さらに貧溶媒を添加し検討を行った。さらに微粒化できたものと銅板を用いて電着、焼成を行った。焼成は 120°Cから 270°Cまで昇温させ 270°Cで 10 分間保持した。できた膜を熱分析し評価した。

### 3. 2. 7. 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 10mL 用ガスタイトシリンジに充填したメタノールまたは純水を定流速(20mL/min)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。電着後の塗膜はヤマト科学株式会社 低温乾燥機 DX302 に入れ加熱焼成を行った。

## 3. 3. 結果と考察

### 3. 3. 1. 可溶性ポリイミド PI(BPADA/DMB)と GL を用いた電着検討

単純に電着液中に GL を混ぜる事で、溶性ポリイミドと GL を複合化出来ないか検討した。第2章、3章にて、ペーマイトアルミナを用いる事で、樹脂に電荷が無くとも電気泳動を引き起こし、電

極に皮膜を形成する事が出来た。このため、特に官能基化せずとも電着が可能では無いかと考えた。GLは、構造中にフェノール性水酸基を持つため、溶液中では、僅かに電離し、O<sup>-</sup>の負電荷を持つと考えられる。この負電荷とベーマイトアルミナの正電荷が引き合い、電極へ導くのではないかと考えた。

PI (BPADA/DMB)の合成は、ジアミンを酸二無水物に対して1%過剰で行った後、無水フタル酸で末端修飾した後、化学イミド化を実施し、メタノール中に再沈殿を2回実施して精製後、60°Cで真空乾燥して粉末状の樹脂を得た。このPI (BPADA/DMB) 0.48gとGLをPI樹脂に対して10%, 20%, 30%を100mLサンプル瓶に入れ、NMPを48g添加してスターラーで良く攪拌して溶解し、ベーマイトアルミナゾルをPIに対し固形分で15%, 20%, 30%となる量を添加し、スターラーで攪拌しながら、メタノールを25g, 50gシリンジポンプで20mL/分で滴下した。調製した条件をTable.3-2に示す。

Table 3-2. Conditions for the preparation of electrophoretic deposition solutions containing PI (BPADA/DMB) and GL.

Run	PI(BPADA/DMB) (g)	NMP (g)	GL (g)	GL conc (wt%)	Boemite aluminum oxide sol (g)	BA conc (wt%)	Methanol (g)	Solid conc (%)	Appearance of liquid
1	0.48	48	0.05	10	0.96	15	25	0.85	dispersion
2	0.48	48	0.12	20	1.07	15	25	0.95	dispersion
3	0.49	49	0.21	30	1.23	15	25	1.08	dispersion
4	0.48	48	0.13	21	1.5	20	25	1.01	dispersion
5	0.48	48	0.00	0	0.87	15	25	0.76	dispersion
6	0.49	49	0.21	30	2.99	30	50	0.97	dispersion

調製した全ての液で、均質に分散していることが伺える良好な分散液となった。各分散液を用いて、銅板(10 mm×24 mm×0.5 mm)に電着を実施した。液をステンレスボトルに入れ、銅板を陰極、ステンレスボトルを陽極に接続し、30秒, 60秒, 90秒, 180秒, 300秒印可して銅板サンプル(CP1~32)を作成した。電着後の銅板は、120°Cに保持された恒温槽内で保管し、そのまま300°Cへ昇温後10分保持して乾燥、焼付けた。電着前後の銅板の重量を測定し、差から皮膜の重量を算出した。また、電着前後の銅板の厚さの差から、皮膜厚を算出した。サンプル毎の電着時の電流値を記録し、クーロン量を求めた。作業条件、及び測定結果をTable.3-3に、電着後、焼成後の銅板の外観をFig.3-7に示す。

全てのサンプルは、皮膜の剥がれや凹凸、発泡等はなく、外観が良好であったが、光沢は無く、くすんだ外観をしていた。時間を延ばす程、皮膜厚は厚くなり、300sでは41~76μmの皮膜厚となった。皮膜厚が厚い程色が濃くなり、GL無添加のRun5に比べ、GLを添加したその他のサンプルは、茶色が濃い傾向であった。ただし、液の色が茶色であった為、粒子に出来ていないGLの取りこぼしがあると考えられた。そこで、どの程度液中に残留しているか確認する為、膜が形成できなくなる限界まで電着を繰り返すことで、歩留を調査する事とした。

銅板に対して5回電着した Run1～6 を用いて検討した。液をステンレスボトルに入れ、ステンレスの平板を陰極、ステンレスボトルを陽極に接続し、3 分～30 分程度印可して、析出した皮膜をスパチュラで剥ぎ取り、アルミ箔上に展開した。アルミ箔は、120°Cに保持された恒温槽内で保管し、そのまま 300°Cへ昇温後 10 分保持して乾燥、焼付けた。電着膜展開前と電着膜硬化後のアルミ箔の重量を測定し、差からステンレス板上に析出した皮膜の重量を算出した。分散液作成時に添加した初期の固形分重量を 100%とし、析出した皮膜重量の和を引き、液中に残る初期重量に対する割合を固形分残存率(Residual solid content%)として計算した。また、電着中に流れた電流値を計測して、クーロン量を計測した。皮膜の重量をクーロン量で除して、クーロン効率を算出し、この値がゼロになる点を電着不可成分率(歩留の逆数)とした。測定結果を Table.3-4 と Fig.3-8 に示す。



Table3-3. Electrophoretic deposition conditions on copper plate and results of film weight and thickness.

Dispersion Run	Copper plate No.	Weight of copper plate (g)	Applied voltage (V)	Electro-deposition time (s)	Weight after electro-deposition and curing (g)	Weight of electrodeposited film (mg)	Copper plate thickness (mm)	Outer thickness (mm)	Film thickness (mm)
Run1	CP1	2.632	250	30	2.651	19	0.498	0.543	0.023
	CP2	2.764	250	60	2.787	23	0.498	0.555	0.029
	CP3	2.663	250	90	2.691	28	0.498	0.563	0.033
	CP4	2.736	250	180	2.770	33	0.498	0.579	0.041
	CP5	2.665	250	300	2.713	48	0.498	0.613	0.058
Run2	CP6	2.733	250	30	2.750	17	0.498	0.540	0.021
	CP7	2.651	250	60	2.672	21	0.498	0.550	0.026
	CP8	2.743	250	90	2.765	22	0.498	0.554	0.028
	CP9	2.684	250	180	2.712	28	0.498	0.562	0.032
	CP10	2.703	250	300	2.744	41	0.498	0.598	0.050
Run3	CP11	2.715	250	30	2.730	15	0.498	0.534	0.018
	CP12	2.685	250	60	2.703	18	0.498	0.543	0.023
	CP13	2.704	250	90	2.723	20	0.498	0.547	0.025
	CP14	2.676	250	180	2.700	24	0.498	0.556	0.029
	CP15	2.733	250	300	2.767	34	0.498	0.579	0.041
Run4	CP16	2.715	250	30	2.732	17	0.498	0.537	0.020
	CP17	2.658	250	60	2.680	22	0.498	0.546	0.024
	CP18	2.710	250	90	2.735	25	0.498	0.555	0.029
	CP19	2.685	250	180	2.715	30	0.498	0.572	0.037
	CP20	2.665	250	300	2.710	45	0.498	0.603	0.053
Run5	CP21	2.706	250	30	2.725	19	0.499	0.539	0.020
	CP22	2.689	250	60	2.712	23	0.499	0.550	0.026
	CP23	2.706	250	90	2.731	25	0.499	0.553	0.027
	CP24	2.669	250	180	2.701	32	0.499	0.567	0.034
	CP25	2.666	250	300	2.704	38	0.499	0.602	0.052
Run6	CP26	2.745	250	30	2.769	23	0.499	0.542	0.022
	CP27	2.687	250	60	2.725	39	0.499	0.575	0.038
	CP28	2.711	250	90	2.756	46	0.499	0.585	0.043
	CP29	2.691	250	180	2.747	56	0.499	0.614	0.058
	CP30	2.632	250	300	2.711	79	0.499	0.651	0.076

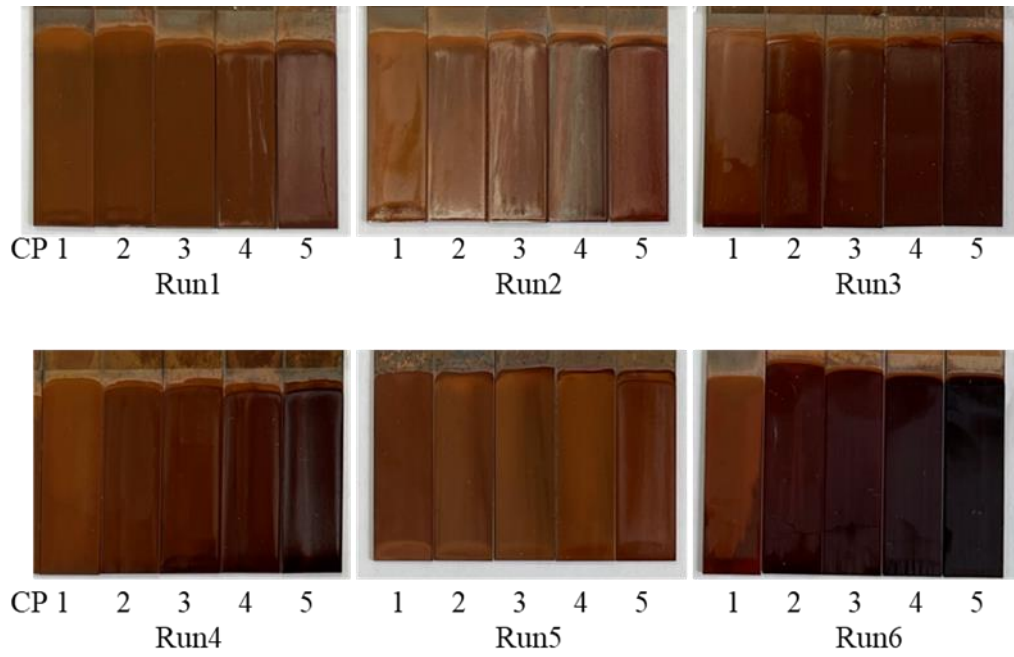


Fig3-7. Appearance of copper plates after electrophoretic deposition.

Table3-4. Coulombic efficiency of each electrophoretic deposition solution in terms of residual solids content.

Sample No.	Run1		Run2		Run3		Run4		Run5		Run6	
	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)
CP 1	97.1	39.6	97.7	38.6	98.2	35.5	97.7	28.5	96.7	43.3	97.7	19.8
CP 2	93.4	38.0	94.7	35.9	96.1	32.2	94.8	28.3	92.7	41.3	93.8	17.4
CP 3	88.9	38.7	91.6	32.1	93.7	32.2	91.4	26.5	88.2	37.3	89.2	16.6
CP 4	83.6	34.6	87.6	31.6	90.7	29.3	87.4	24.0	82.6	34.9	83.5	15.3
CP 5	76.1	29.9	81.7	28.2	86.6	24.8	81.4	21.8	75.9	24.9	75.6	12.7
AF1	71.6	25.3	75.6	23.1	82.1	22.9	75.4	18.7	66.3	24.7	52.5	13.0
AF2	67.6	23.1	70.2	20.2	77.6	20.1	70.7	16.2	57.4	20.4	40.0	7.9
AF3	63.9	20.7	65.4	17.1	73.3	16.1	66.6	15.1	49.4	15.7	32.1	4.0
AF4	60.3	20.0	61.3	14.5	68.6	15.9	63.0	13.4	42.6	13.3	25.7	3.4
AF5	57.2	15.9	57.7	13.2	62.9	13.4	59.9	11.3	36.7	9.6	22.0	1.8
AF6	54.3	15.1	54.6	11.0	57.2	10.0	57.0	10.4	31.7	7.8	19.3	1.2
AF7	52.0	12.2	51.7	10.1	52.8	7.5	54.4	9.0	27.7	6.2	17.6	0.7
AF8	49.7	12.1	49.0	8.0	48.4	5.4	52.0	8.3	24.7	4.2	16.1	0.2
AF9	47.4	11.2	46.7	6.4	47.0	3.4	50.0	6.9	22.2	3.2	15.5	0.1
AF10	45.3	9.1	44.4	5.7	45.8	2.3	48.0	6.8	20.1	2.5		
AF11	43.4	8.9	42.1	4.9	43.9	1.8	46.2	6.1	18.3	1.2		
AF12	41.5	7.9	40.0	3.5	41.9	1.1	44.6	5.3	16.9	0.7		
AF13	39.9	6.5	37.5	3.0			43.1	4.9	16.0	0.2		
AF14	38.0	6.2	34.2	1.7			41.1	3.9				
AF15	36.0	5.7					39.4	3.5				
AF16	31.0	3.6					37.6	3.1				
AF17	26.7	2.0					36.0	2.3				
AF18							33.0	1.5				

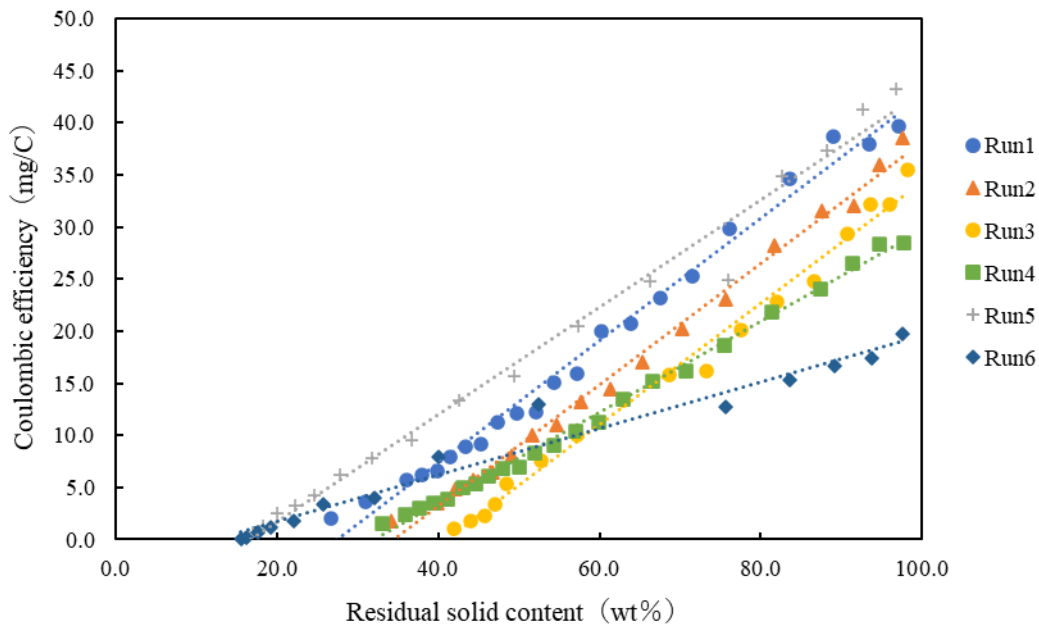


Fig3-8. Coulombic efficiency of each electrophoretic deposition solution in terms of residual solids content.

Fig.3-8 の x 切片が、電着不可成分率であるが、全ての組成品で、15%を超えた。これは、貧溶媒の滴下によって析出させられなかった成分の量であると考えられる。貧溶媒であるメタノールを多量に入れた Run6 で最小値の 15.5%となった。また、GL を入れていない Run5 が次いで 16.0% となり、その他の Run は、GL 添加量が多い程大きいように思われた。電着不可成分率と固形分中の GL 濃度の関係図を Fig.3-9 に示す。その結果、貧溶媒量を増やした Run6 を含めなければ、非常に精度よく相関した。したがって、GL は溶媒中に溶けこんでおり、定量的に析出されておらず、皮膜内に導入出来ていないと考えられる。これは、PI と GL の溶媒に対する溶解性が異なり、再沈殿法で、粒子を析出させる際に PI が多く析出し、GL はほとんど溶解したままであったと考えられる。貧溶媒量を増やす事で、析出量は増やせる可能性があるが、濃度が下がり過ぎるとコストの問題が生じると考える。PI と GL を同時に定量的に析出させるため、事前に結合を作っておくことを検討することにした。結合は、第2章でも検討したメタクリル化、及びラジカル重合を採用し、検討した。

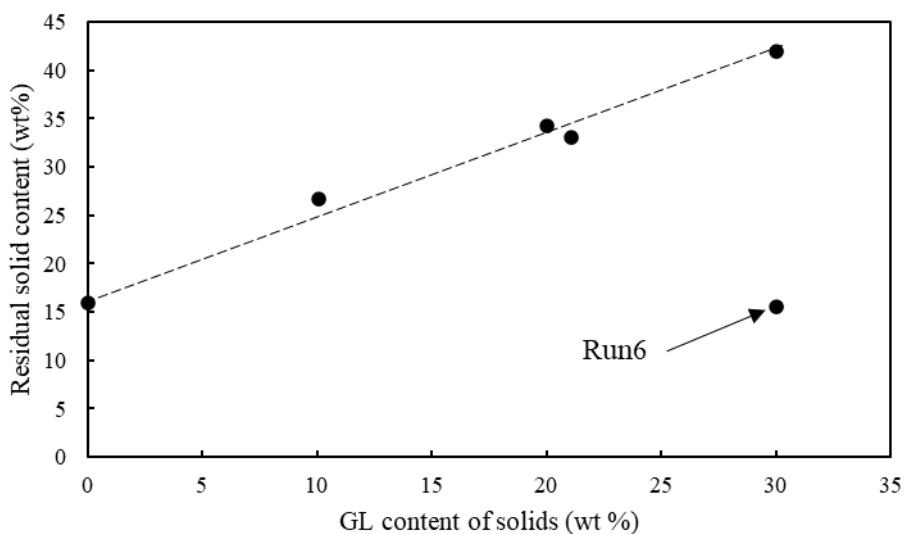


Fig3-9. Residual solids content vs. initial GL content in solids.

### 3.3.2. グリコールリグニンの水酸基定量

メタクリル化を検討する前に GL の水酸基量を定量した。GL の水酸基量を定量する事で、メタクリル化がどの程度進んでいるかを明らかにした。GL と無水酢酸と塩基としてピリジンを加えて反応させ、アセチル化を行い、NMR でアセチル基の定量を行った(Fig. 3-10)。

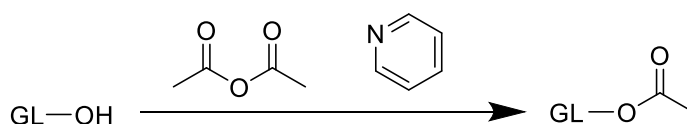


Fig 3-10. Acetylation of glycol lignin.

実験は、2口ナスフラスコに GL 10.00g、ピリジン 10mL(123.9mmol)、無水酢酸 10mL(105.8mmol)を入れ、60°Cで加熱攪拌を行った。3.5 時間反応させた後、純水 500mL に再沈殿し、減圧濾過、減圧乾燥を行った。生成物の IR スペクトルを測定したところ、3400cm<sup>-1</sup> 付近のヒドロキシ基の吸収が消失し、それに伴い 1740cm<sup>-1</sup> にカルボニル基の吸収が観察された(Fig. 3-11)。このことから、アセチル化が進行したことを確認した。次に、得られたアセチル化体の NMR 測定を行った。アセチル化 GL14.2mg に内部標準としてペンタフルオロベンズアルデヒド(PFB)11.7mg(0.06mmol)を加え NMR 測定をした。そのスペクトルを Fig. 3-12 に示す。

NMR スペクトルにおいて 10.14ppm にペンタフルオロベンズアルデヒドのホルミル基、2.23ppm にフェノール性水酸基のアセチル化体のメチル、2.01ppm に脂肪族性水酸基のアセチル化体の

メチルが観測された。その結果、ヒドロキシ基はグリコールリグニン 1g に対し、フェノール性水酸基のアセチル基は 1.63mmol、脂肪属性水酸基のアセチル基は 1.31mmol であり、合計 2.94mmol であった。

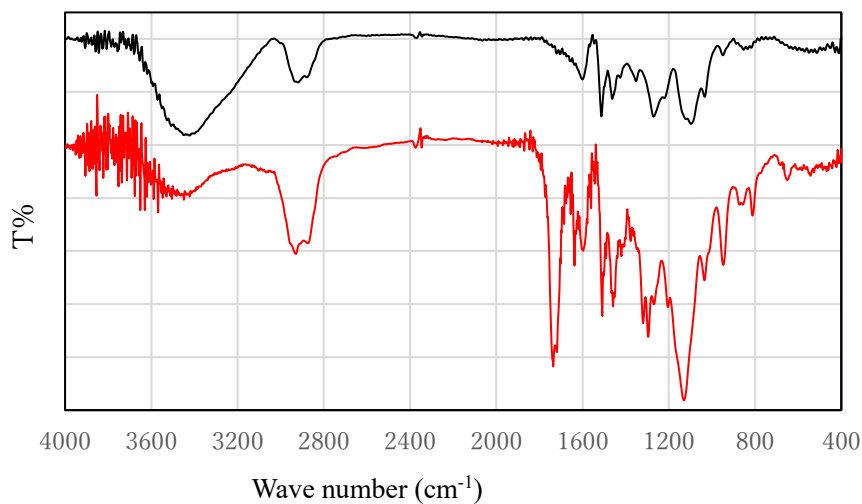


Fig 3-11. IR spectra before (black) and after (red) acetylation

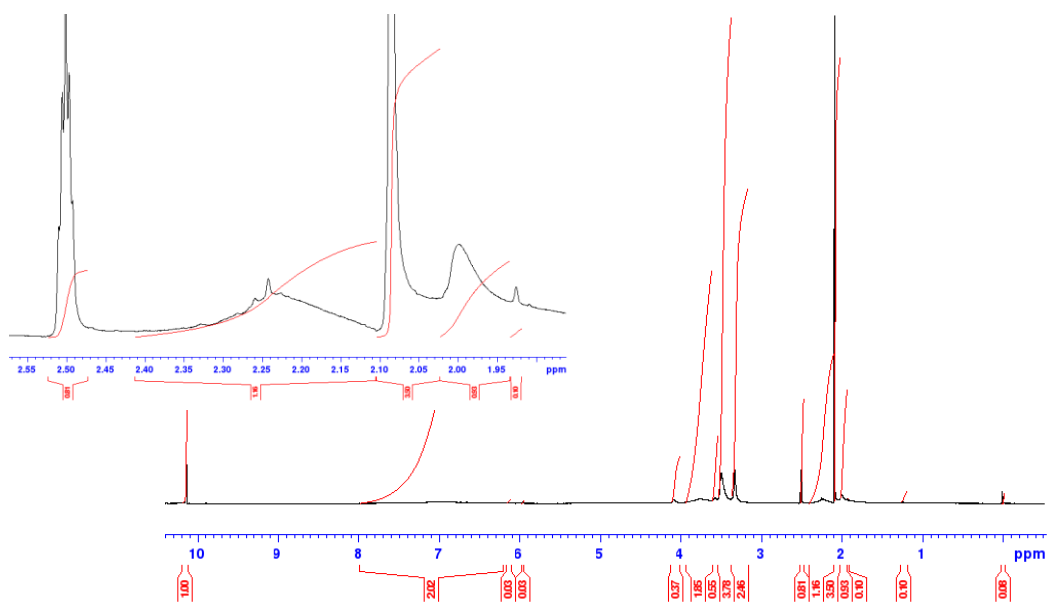


Fig 3-12. NMR spectra of acetylated GL. (Enlarged view)

### 3. 3. 3. グリコールリグニンのメタクリル化

まず、塩化メタクリロイルにより GL をメタクリル化する検討を実施した(Fig. 3-13)。グリコールリグニン 2.51g (OH 当量 7.38mmol)を THF15mL に溶解させ、塩化メタクリロイル 5.83g(56mmol)、ピリジン 5.132g(65mmol)を入れ 20h アルゴン雰囲気下で室温、遮光撹拌を行った。撹拌終了後、

THF を留去したところ、固形状となったため、エタノール 5mL で再度溶解させた後、純水に再沈殿し、減圧濾過、減圧乾燥を室温で行った。その後、生成物の NMR 測定を行った。6ppm 付近にビニル基の吸収が確認されず、メタクリル化は起こっていないと判断した。

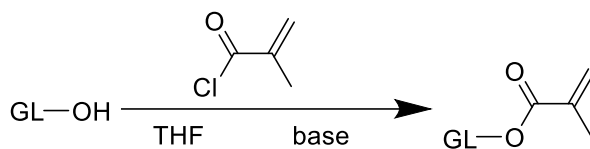


Fig 3-13. Methacrylation of glycol lignin using methacryloyl chloride.

そこで、酸クロリドの代わりに酸無水物を用いてメタクリル化を行うこととした (Fig. 3-14)。グリコールリグニン 2.5069g (OH 当量 7.37mmol) を THF 15mL に溶解し、ピリジン 5.132g (65mmol) を加えアルゴン雰囲気下で室温、遮光し、メタクリル酸無水物 10.009g (65mmol) を加え 20h 攪拌を行った。攪拌終了後、THF を留去し、純水に再沈殿し、減圧濾過した。生成物にメタクリル酸のにおいが残っていたため、再度 THF 30mL に生成物を溶解させた THF を留去した。その後、純水に再沈殿し、減圧濾過、減圧乾燥を室温で行った。その後、乾燥が完了した生成物の IR スペクトルを測定した (Fig. 3-15)。1774 $\text{cm}^{-1}$  にカルボニル基由来の吸収、1100 $\text{cm}^{-1}$  付近に C-O 伸縮を観測した。また、メタクリル化グリコールリグニン 14.3mg に内部標準としてペンタフルオロベンズアルデヒド (PFB) 13.7mg (0.07mmol) を加え NMR を測定した。そのスペクトルを Fig. 3-16 に示す。

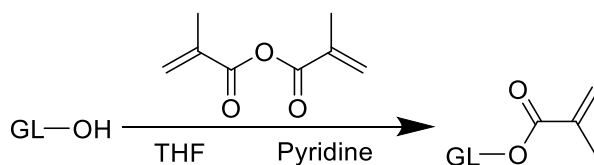


Fig3-14. Methacrylation of glycol lignin with methacrylate anhydride.

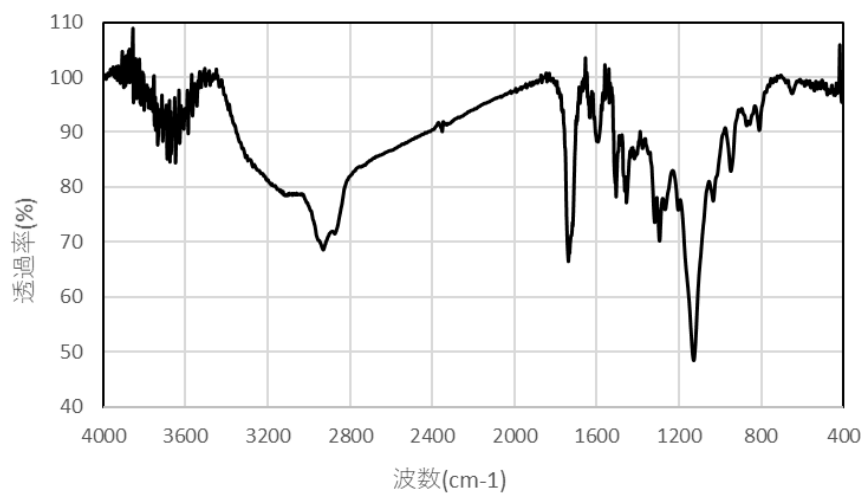


Fig. 3-15 IR spectra of methacrylated glycol lignin with methacrylate anhydride.

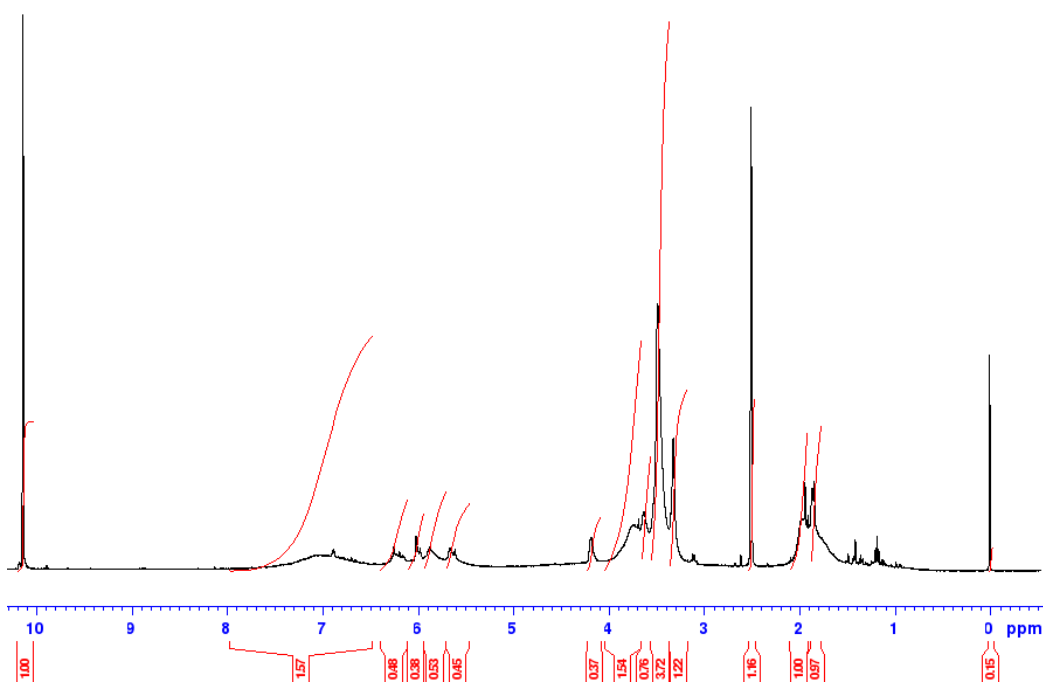


Fig. 3-16 NMR spectra of methacrylated glycol lignin with methacrylate anhydride.

Fig. 3-16 より、2ppm 付近にメタクリル基のメチル、6ppm 付近にオレフィンの吸収がそれぞれ観測された。グリコールリグニンの水酸基の定量と同様にしてメタクリル基の導入率を求めた。6ppm 付近のオレフィンの吸収は 4 本のピークが見られる。これはフェノール性メタクリル基から 2 本、脂肪族性メタクリル基から 2 本観測されるからである。従って、2 本ずつに分けて積分比を取り計算した。ペンタフルオロベンズアルデヒドを内部標準として 10.14ppm にホルミル基のピークを確認した。2ppm 付近のメチル基のピークは他のピークと重なりフェーズ調整が出来ないため 6ppm 付近のオ

レフィンの吸収よりメタクリル化反応率を求めると、ヒドロキシ基はグリコールリグニン 1g に対し、2.94mmol であったことから、反応率は 77%であることがわかった。また生成物の収量は 2.24g であったことから化学収率は 71%であった。

#### 3.3.4. 溶解性試験

グリコールリグニン(GL)、メタクリル化グリコールリグニン(GL-MA)の溶解性試験を行った結果を以下に示す(Table.3-5)。試験条件は GL または GL-MA 0.02g に対し、溶媒 0.20g で溶解性を確認した。GL のメタクリル化を行うことでクロロホルムには溶けやすくなり、NMP と DMSO には溶けにくくなることがわかった。これは、GL 中の水酸基が、メタクリル基に置き換わった事で、極性が低下した為と考える。

Table 3-5. Solvent solubility test results for GL and GL-MA. ( Solute : Solvent = 1 : 10 )

Solvent	GL	GL-MA
Water	×	×
Methanol	△	△
Ethanol	△	△
Acetone	△	△
Ethyl acetate	△	△
Methylene chloride	△	△
DMSO	◎	○
THF	◎	◎
DMF	◎	◎
DMAc	◎	◎
NMP	◎	○
Chloroform	△	○
Toluene	×	×

◎ : Easily dissolved

○ : soluble

△ : difficult to dissolve

× : insoluble

#### 3.3.5. GL-MA を用いた微粒子分散液の調製

電着液を作製するにあたり、条件検討を行ったものを以下に示す(Table. 3-6)。実験は、良溶媒に DMAc、または THF を用いて GL-MA または GL を溶解させた後にベーマイトアルミナゾルを加えて、スターラーで強攪拌しながら、貧溶媒としてメタノール、または精製水を滴下し、外観を観察した。



Table3-6. Conditions for GL and GL-MA particulation studies.

Run	GL (g)	GL-MA (g)	Good Solvent	(g)	Boemite aluminum oxide sol (g)	Poor solvent	(ml)	Apperance of dispersion
1	-	0.10	DMAc	5.0	-	Methanol	15	No particulation
2	-	0.10	THF	5.0	-	Methanol	15	No particulation
3	-	0.10	DMAc	3.0	-	Methanol	15	dispersion
4	0.10	-	DMAc	1.0	-	Methanol	15	No particulation
5	0.10	-	THF	1.0	-	Methanol	15	No particulation
6	-	0.10	DMAc	3.0	0.15	Methanol	15	No particulation
7	-	0.10	DMAc	1.0	0.15	Methanol	15	No particulation
8	0.10	-	DMAc	1.0	0.15	Methanol	15	No particulation
9	-	0.10	DMAc	1.0	0.15	Water	4	dispersion

GLは、概ね10%の濃度で良溶媒に溶解していても貧溶媒にメタノールを用いた場合には、析出しない事が明らかとなり、3.3.1項でPIと複合化検討をした際も微粒子としては析出していなかったと考えられる。一方GL-MAは、Run3にて析出が確認された。ベーマイトアルミナを投入するとベーマイトアルミナゾルに含まれるNMPの影響か、メタノールでは析出しなくなった。貧溶媒に精製水を用いると簡単に析出した。

### 3.3.6. PI(BPADA/AHPP)-MAとの微粒子分散液の調製

第2章にて作成したPI(BPADA/AHPP)-MAを用いてGL-MAと複合材料として電着する検討を実施した。実験は、100mLガラスサンプル瓶にメタクリル酸エステル化可溶性PI(PI(BPADA/AHPP)-MA)を0.1g入れ、GLやGL-MAをPI重量に対し、15%加え、NMPを10g添加した後、スターラーで溶解するまで30分程度攪拌し、目視で不溶分が無い事を確認した後、オイルバスにて加熱を2時間実施し、水冷により常温に戻した。スターラーにて強攪拌を継続しつつ、ベーマイトアルミナ粒子が、PI重量に対して15%となるよう10%ベーマイトアルミナのNMP分散液を添加し、メタノール15mLを、パスツールピペットを用いて1min程度で速やかに添加し、白濁した電着液を得た。液の調製条件をTable. 3-7に示す。これら電着液全量をステンレスカップに入れ、重量測定済みの銅板を29mm±1mm浸漬し、ステンレスカップに陽極、銅板に陰極を接続し、電流計を接続した直流電源にて50Vを印加した。印加時間1, 2, 5, 10, 30秒, 1, 3, 5, 10, 30分の10条件を実施した。電着時の電流値を電流計及び積算用PCを用いて測定し、電流値の積分値をクーロン量とした。実際に測定した電流値の時間変化の様子をFig3-17~Fig3-20へ示す。どの電着液もほぼ同様の電流値カーブを描いており、大きな差異はなかった。電着後の銅板は、120°Cの恒温槽内で吊るし、300°C迄昇温し、10分保持した。冷却後取り出し、基材の重量測定を実施し、付着した皮膜の重量を算出し、膜重量/クーロン量を逐時クーロン効率とした。各測定値を

Table.3-8 に示す。

Table3-7. Conditions for the preparation of electrophoretic deposition solutions with GL and PI-MA.

Run	GL (g)	GL-MA (g)	PI(BPADA/AH PP)-MA (g)	Heating Temp (°C)	NMP (g)	Boemite aluminum oxide sol (g)	Methanol (ml)	Apperance of dispersion
1	0.033		0.1	-	10	0.18	15	dispersion
2		0.033	0.1	70	10	0.18	15	dispersion
3		0.035	0.1	120	10	0.18	15	dispersion
4			0.1	-	10	0.18	15	dispersion

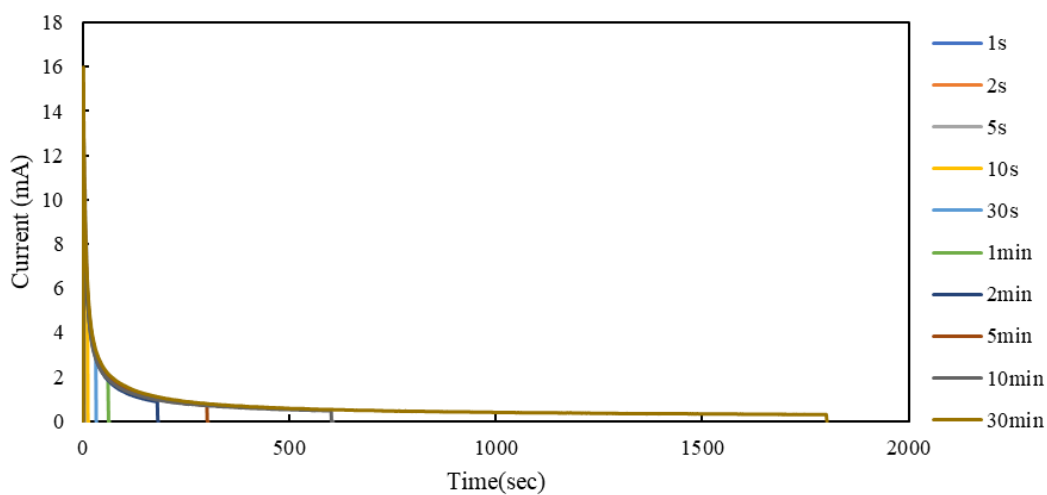


Fig3-17. Current changes during electrophoretic deposition of Run1.

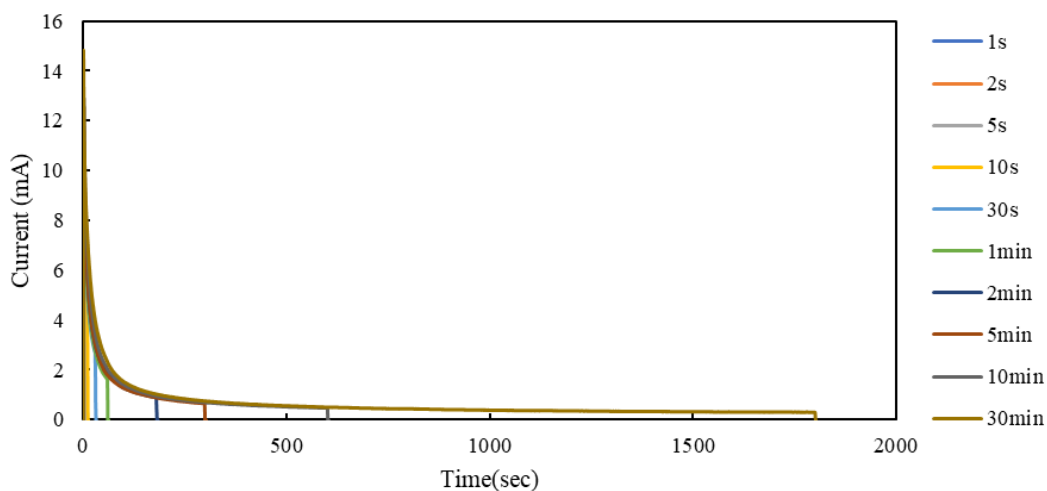


Fig3-18. Current changes during electrophoretic deposition of Run2.

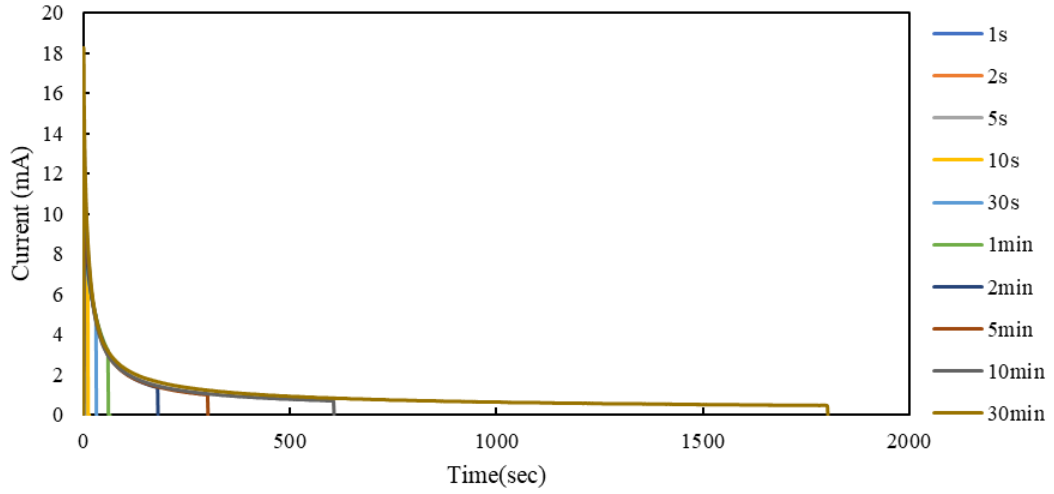


Fig3-19. Current changes during electrophoretic deposition of Run3.

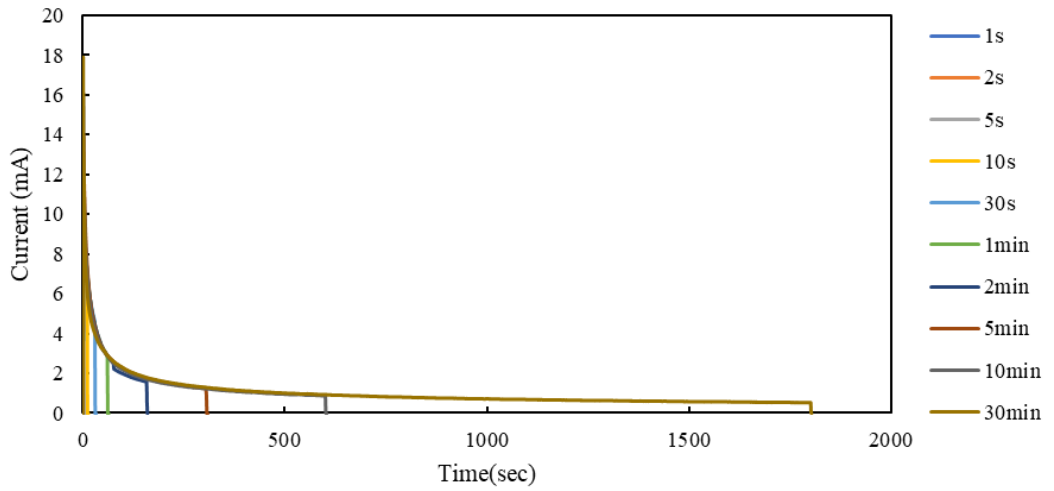


Fig3-20. Current changes during electrophoretic deposition of Run4.

Table3-8. Measurements of the Coulomb volume and coating weight of each electrophoretic deposition solution

Electro-deposition time (s)	Run1					Run2				
	Coulomb (C)	Weight of electrodeposited film (mg)	Cumulative weight of electrodeposited film (mg)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)	Coulomb (C)	Weight of electrodeposited film (mg)	Cumulative weight of electrodeposited film (mg)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)
1	0.010	0.8	0.8	99%	82	0.011	0.4	0.4	100%	38
2	0.024	0.7	1.5	99%	29	0.024	1.2	1.6	99%	50
5	0.043	2.0	3.5	98%	46	0.044	1.7	3.3	98%	39
10	0.076	2.0	5.5	96%	26	0.072	2.4	5.7	96%	33
30	0.157	4.7	10.2	93%	30	0.143	5.1	10.8	93%	36
60	0.238	7.0	17.2	89%	29	0.210	7.7	18.5	88%	37
180	0.371	10.1	27.3	82%	27	0.378	9.1	27.6	82%	24
300	0.514	11.2	38.5	75%	22	0.464	11.7	39.3	74%	25
600	0.655	13.0	51.5	67%	20	0.687	14.3	53.6	65%	21
1800	1.187	15.8	67.3	56%	13	1.189	17.6	71.2	53%	15
X-intercept	<b>27%</b>					<b>25%</b>				

Electro-deposition time (s)	Run3					Run4				
	Coulomb (C)	Weight of electrodeposited film (mg)	Cumulative weight of electrodeposited film (mg)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)	Coulomb (C)	Weight of electrodeposited film (mg)	Cumulative weight of electrodeposited film (mg)	Residual solid content (wt%)	Coulombic Efficiency (mg/C)
1	0.009	0.9	0.9	99%	98	0.014	0.8	0.8	99%	58
2	0.019	1.4	2.3	99%	73	0.020	1.7	2.5	98%	85
5	0.048	2.2	4.5	97%	46	0.045	1.6	4.1	97%	36
10	0.082	3.9	8.4	95%	48	0.085	3.1	7.2	94%	36
30	0.200	8.1	16.5	89%	40	0.196	6.2	13.4	89%	32
60	0.325	12.2	28.7	81%	38	0.305	8.9	22.3	82%	29
180	0.560	17.8	46.5	70%	32	0.497	14.0	36.3	70%	28
300	0.699	17.6	64.1	58%	25	0.743	15.1	51.4	58%	20
600	0.976	18.4	82.5	47%	19	1.027	14.9	66.3	46%	15
1800	1.789	18.4	100.9	35%	10	1.863	17.0	83.3	32%	9
X-intercept	<b>16%</b>					<b>9%</b>				

銅板毎の消費したクーロン量と電着硬化後の皮膜の重量をプロット(Fig.3-21, Fig.3-22)し、一次近似線の初期の傾きから、Run 毎のクーロン効率を求めたところ、Run1 は、36.7mg/C、Run2 は、26.5mg/C、Run3 は、35.9mg/C、Run4 は、26.8mg/C であった。Run4 は、リグニン化合物が含まれていない分、固形分濃度が低い為、低い数値となると考えられる。Run3 は、GL-MA を加えて、120°Cに加熱したことにより、PI と複合材料となり、塗膜になることが出来る粒子濃度が高い為、高いクーロン効率であり、Run2 は、加熱温度が低い為、PI と複合材料化出来ず、クーロン効率が、Run4 と同水準に低いと考えられる。Run1 については、クーロン効率が高い理由が明確ではないが、製造後の GL をそのまま用いた為、GL 生産時の不純物である硫酸や硫酸ナトリウム、遊離した PEG が混入している可能性があり、GL の水分散液の pH は、若干酸性を示す。その為、系内の酸

性を高める効果があり、電荷を増やし、効率が高くなった可能性があると考える。

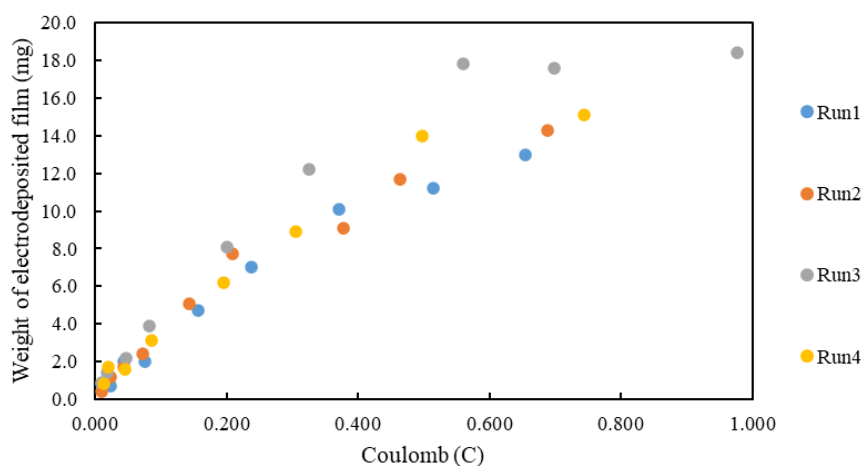


Fig3-21. Relationship between Coulomb and Weight of electrodeposited film.

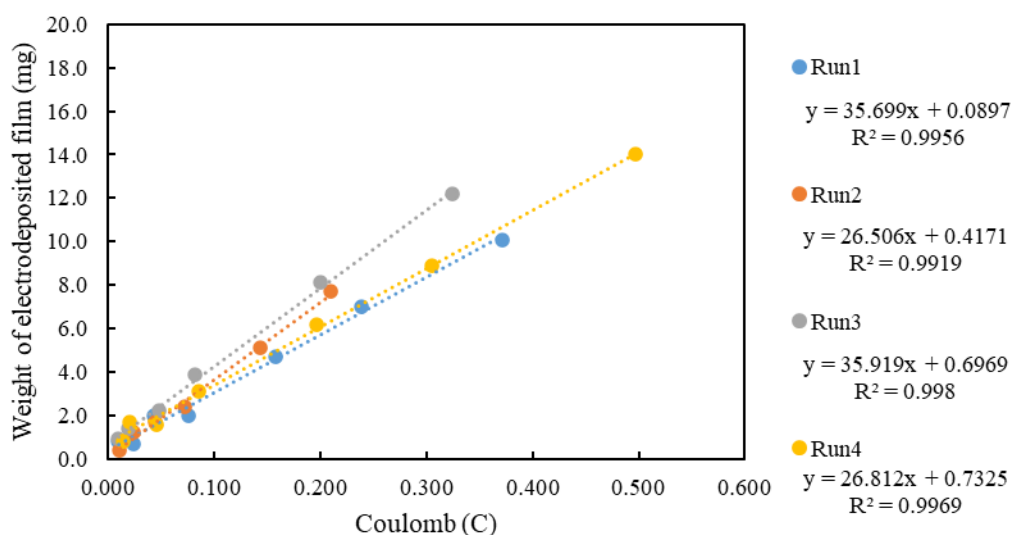


Fig3-22. Relationship between Coulomb and Weight of electrodeposited film(Coulomb < 0.5C).

固形分残率とクーロン効率の関係を Fig.3-23, Fig.3-24 に示す。電着初期は、電着時間が数秒である事もあり、全ての Run で、バラつきが大きくなったが、固形分残率が 95%以下の領域では、電着時間も長く、傾向が安定した。その安定領域で、固形分残率と逐時クーロン効率の相関を取ると、一次近似線に精度よく相関した。この図の X 切片は、電着不可の固形分濃度を示し、電着工程の理論歩留の逆数となる。X 切片は、Run1 は、27%、Run2 は、25%、Run3 は、16%、Run4 は、9%であった。GL 化合物を投入していない Run4 が最も小さくなったが、9%あり、より多くの貧溶媒を入れて析出粒子量を増加させるなどの工夫が必要であることが明らかとなった。Run1 は、メタクリ

ル基を持たない為、PI と複合材料化出来ず、析出する事が出来ない為、高い。Run2、Run3 は、GL-MA を使い、加熱しているが、Run2 の 70°Cでは、温度が低く、重合が進まず、Run3 の 120°Cで重合が進んだ為、低くなったと考えられる。より詳細に温度条件を検討する事で、理論歩留向上が可能であると考えられる。

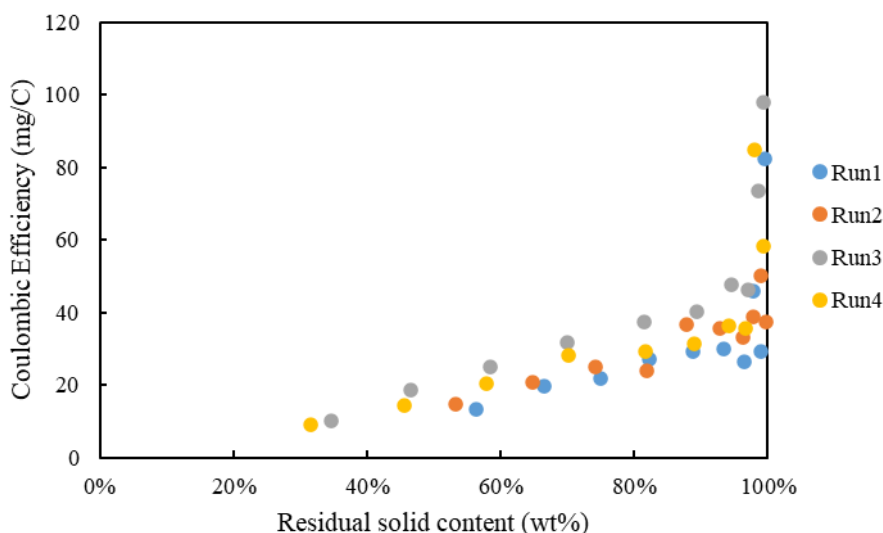


Fig3-23. Relationship between Residual solid content and Coulombic efficiency.

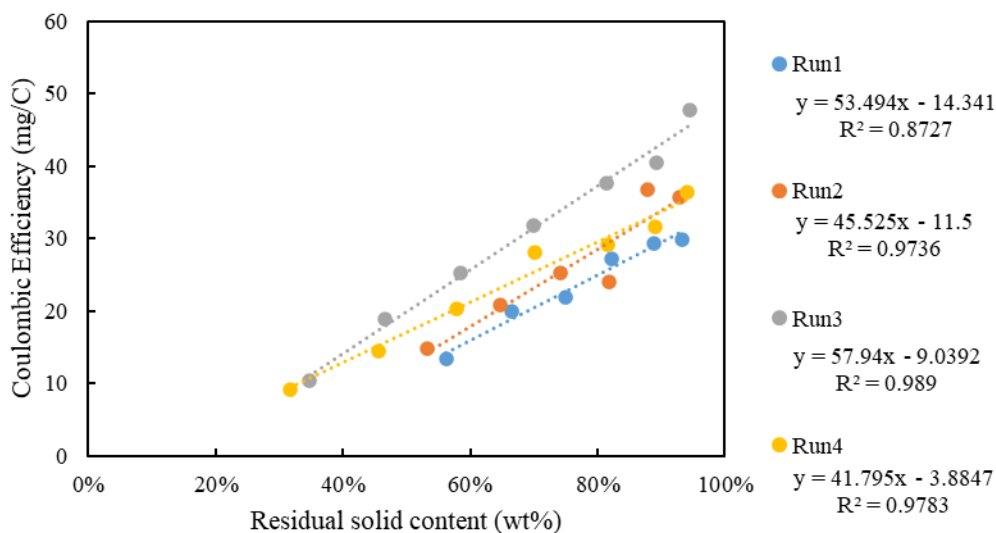


Fig3-24. Relationship between Residual solid content and Coulombic efficiency (Residual solid content < 95%).

電着効率検討後の液は、粒子が液中から見えなくなるまで SUS 板を用いて電着作業を継続し、粒子除去作業を継続した。除去作業後の液外観を Fig.3-25 に示す。Run4 は、GL 化合物が入っ

ていない為、無色透明であるが、Run3も概ね無色であり、GL成分の残留量が少ない事が伺える。



Fig3-25. Appearance of electrophoretic deposition solution after electrophoretic deposition  
(From left to right: Run4, Run2, Run1, Run3)

次に電線としての各種絶縁特性を評価することとした。膜の絶縁性が高い場合、測定部と導体露出部までの距離が短いと沿面放電して絶縁破壊してしまい、膜の絶縁性を測れない可能性がある。その為、Run3を3倍にスケールアップし、深いステンレスボトルに浸漬して絶縁膜を形成する電着実験を実施した。実験は、100mL ナスフラスコに PI(BPADA/AHPP)-MA 0.31g と GL-MA 0.10g、NMP 31g を加え、密閉し、スターラーで良く攪拌して溶解した後、120°Cに加熱したオイルバス中で2時間、スターラーで攪拌しながら加熱し、メタクリル基の反応を促した後、25°C程度まで冷却し、ベーマイトアルミナゾルを0.55g添加し、メタノール47mLを1分間で滴下して、微粒子分散液を得た。分散液の外観をFig.3-26に示す。薄い黄色の乳白色の外観をしている。粗大粒子は無く、均質な分散液であった。ゼータ電位測定結果をFig.3-27、粒子径測定結果をFig.3-28に示す。ゼータ電位は、+37.2mVであり、正に帯電していることから、カチオン電着が可能である。平均粒子径は、855nmであった。



Fig3-26. Appearance of PI-MA, GL-MA, Al-sol dispersion.

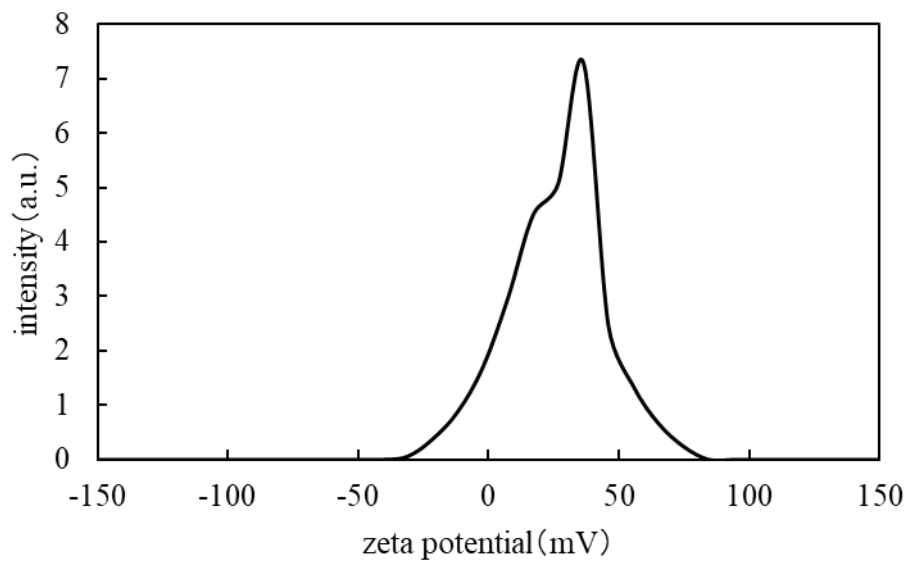


Fig3-27. Result of zeta potential measurement of the dispersion

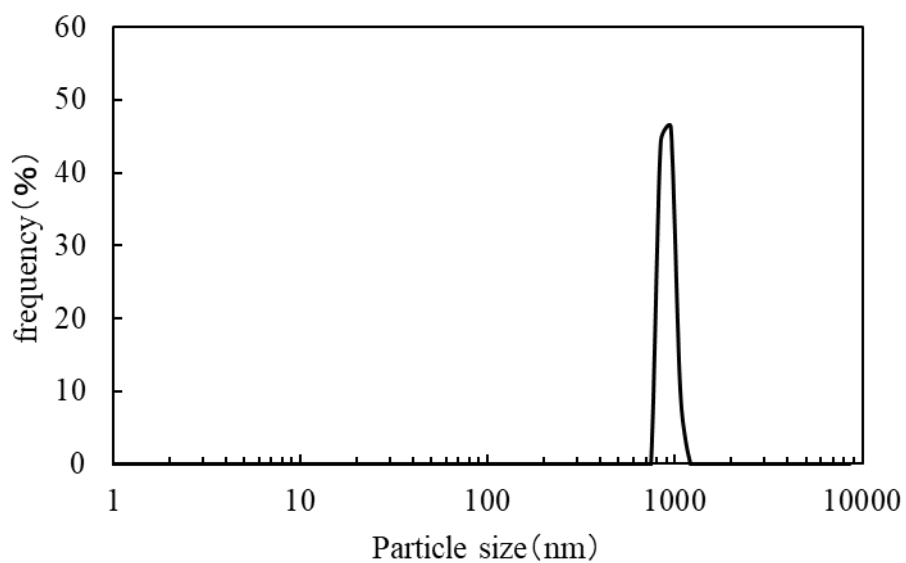


Fig3-28. Result of particle size measurement of dispersion

導体には、厚みが 2.0mm、幅が 3.5mm、R 径が 0.3mm の平角無酸素銅線を用いて、膜厚変更品を作成し、絶縁特性を評価した。電着条件、及び電線寸法、絶縁性評価結果を Table.3-9 に、電着線の外観を Fig.3-29 に示す。



Table3-9. Electrophoretic deposition conditions and results on rectangular copper wire.

Copper plate No.	Applied voltage (V)	Electro-deposition time (s)	Copper rectangular wire size (mm)		Outer size (mm)		Film thickness ( $\mu\text{m}$ )		Pin hole test	BDV(kV)
			Short	Long	Short	Long	Short	Long		
1	250	380	1.95	3.36	2.18	3.59	115	114	pass	9.0 <sup>※</sup>
2	250	434	1.95	3.36	2.13	3.56	90	102	pass	9.0
3	250	540	1.95	3.36	2.12	3.52	82	83	pass	7.6
4	250	660	1.95	3.36	2.09	3.50	68	71	pass	4.8
5	250	1080	1.95	3.36	2.06	3.46	54	48	pass	4.8

※breaking down at the conductor exposed part

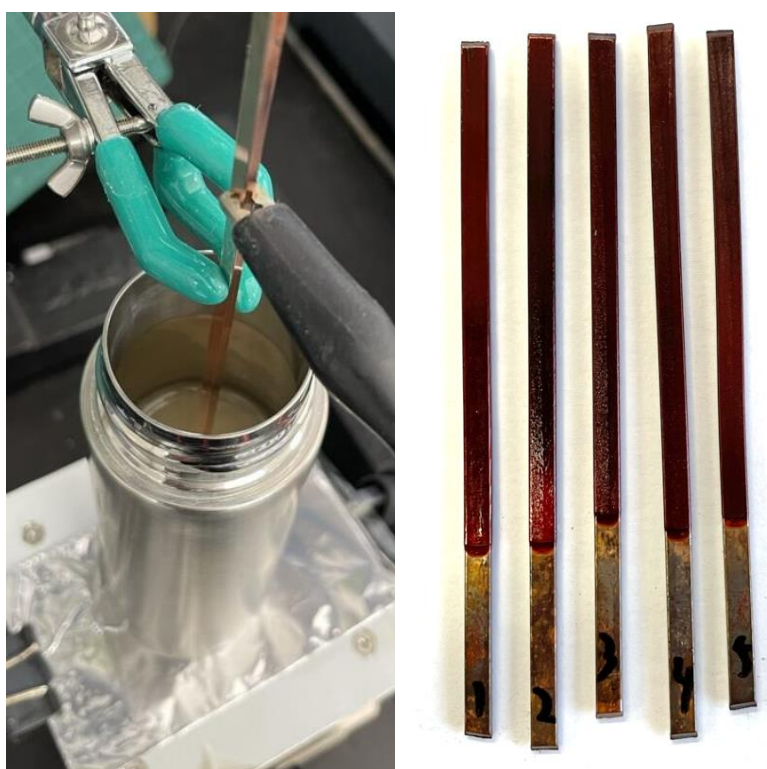


Fig3-29. Appearance of electrophoretic deposition jig and copper rectangular wire after electrophoretic deposition. (From left to right: No.1, No.2, No.3, No.4, No.5)

No.1, No.2 は、作業順であるが、始めに実施したサンプルは、比較的短時間で、厚い皮膜が付いたが、回数を重ねるごとに時間を延ばしても薄い皮膜となった。これは、電着塗装を重ねることによって、液中の粒子が消費され、粒子濃度が低下する為と考えられる。工業化を検討する際には、濃度を安定化させたり、大容量の液を循環しながら用いて、濃度変化を小さくするなどの工夫が必要と考えられる。皮膜厚は、48～115 $\mu\text{m}$  の範囲で変更したものを作成した。全てのサンプルでピ

ンホール試験をクリアした。これにより、浸漬した 10 mm の範囲内には、先端部の鋭利な部分も含めて欠陥の無い、絶縁膜が形成出来ていることが明らかとなった。金属箔の絶縁破壊電圧試験 (BDV) 結果と皮膜厚の関係を Fig.3-30 に示す。皮膜厚は、短辺と長辺の薄い方の皮膜厚を採用してプロットした。皮膜厚が、厚くなるほど、絶縁破壊電圧は、高くなった。しかし、9kV 以上で沿面放電を生じてしまい、測定出来なかった。測定不可を含めないプロットを用いて一次近似線の傾きを求めたところ、102 V/ $\mu\text{m}$  であった。エナメル線としては、200 V/ $\mu\text{m}$  程度あると優秀な絶縁皮膜であると言われているが、その領域には、至っていない。これは、皮膜に若干の凹凸があることで、マイクロメータの測定値よりも皮膜が薄い箇所がある、電着液に異物がある事で、電気のパスになってしまっている可能性があること等が原因となり絶縁破壊電圧を押し下げている可能性がある。また、GL 化合物の共鳴構造が、絶縁性を妨げている可能性もあるが、測定値と皮膜厚の相関が直線状に並んでいないことから管理面の影響は大きいと考えられる。

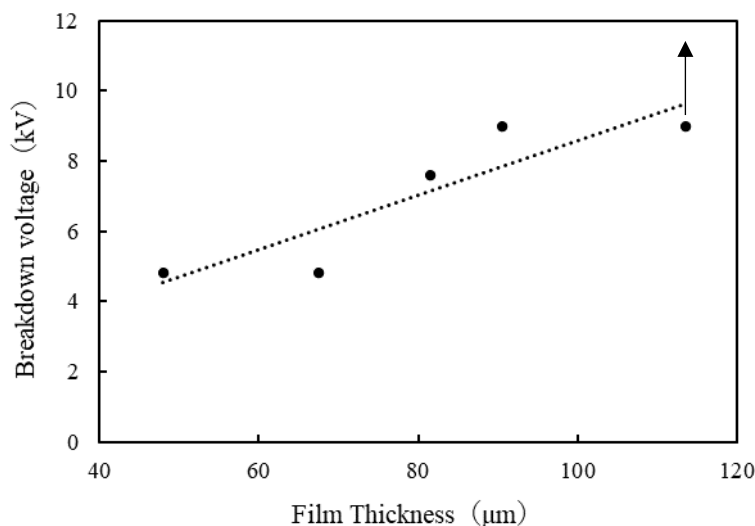


Fig3-30. Relationship between film thickness and breakdown voltage.

No.1 のサンプルについて、中央部での断面観察を実施した。断面写真、及び最薄部、最厚部の測定位置を Fig.3-31 に示す。最薄部は、長辺の中央部で 85 $\mu\text{m}$ であり、最厚部は、R 部で 108 $\mu\text{m}$ であった。厚く、均一な膜が形成されていることが明らかとなった。またこのことから、皮膜の成長は、R 部から始まり、長辺、短辺の各面に広がるものと考えられる。これは、電着槽に用いたステンレスボトルとの距離が、最も近い部位がR部である事や角部に電界が集中しやすい事が影響していると考えられる。皮膜を一部剥離し、TG-DTA 測定を実施した。結果を Fig.3-32 に示す。5%重量減少温度は、324 $^{\circ}\text{C}$ 、10%重量減少温度は、401 $^{\circ}\text{C}$ であった。これは、GL の熱分解温度とリンクしていると考えられる。耐熱樹脂の範囲として考えると低い数値であると考え、PI 側、GL 側双方の耐熱性向上を検討する事で、解決される課題であると考え。

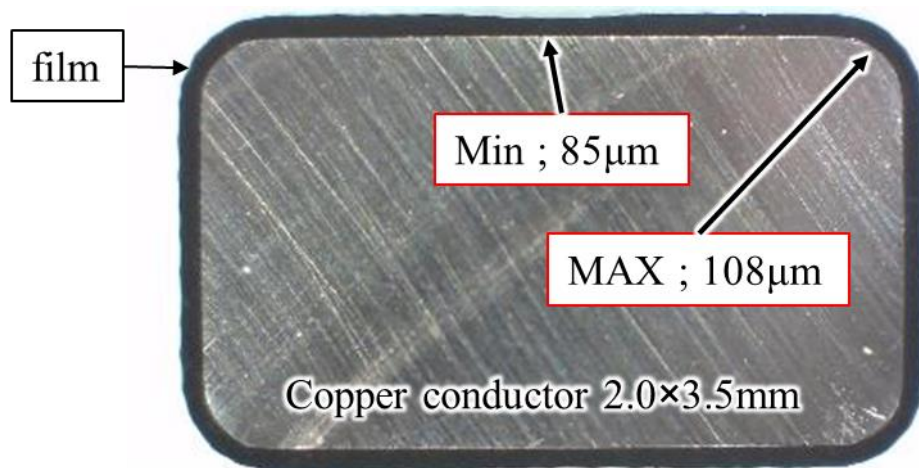


Fig3-31. Cross section of electrodeposited wire

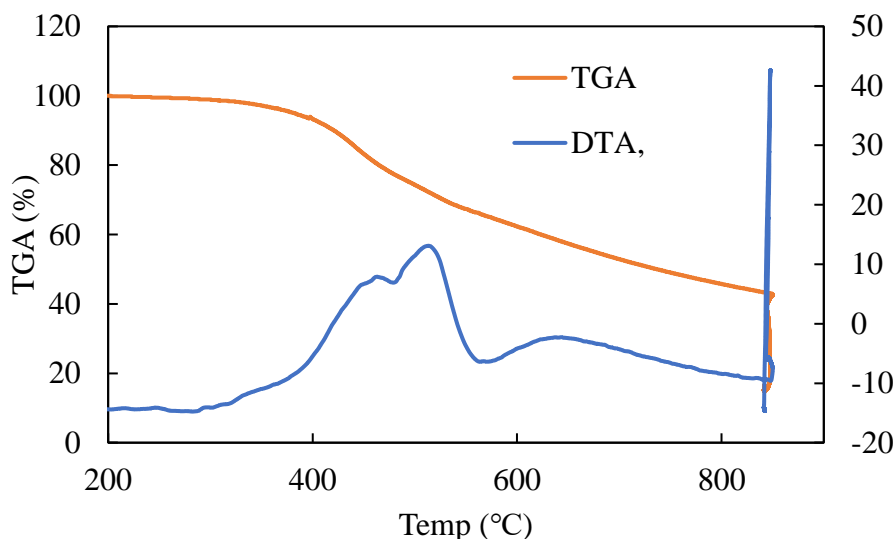


Fig3-32. TG-DTA of electrodeposited films after curing

### 3.4. 結論

PI と結合する可能基の無い GL と PI(BPADA/DMB)を用いて電着をしたが、GL が絶縁膜中に取り込まれず、溶媒中に残留してしまうことが明らかとなった。GL にメタクリル基を導入した GL-MA と PI(BPADA/AHPP)-MA をラジカル重合した後に電着する事で、絶縁膜中に GL-MA を導入でき、その結果、理論歩留が向上した。これを用いた平角絶縁電線は、48～115 $\mu\text{m}$  と厚い膜を形成でき、ピンホールフリーであり、絶縁破壊電圧は、9 kV 以上と高い値を示した。皮膜当たりの絶縁破壊電圧は、102V/ $\mu\text{m}$  とまずまずであり、耐熱性も 5%重量減少温度で 324 $^{\circ}\text{C}$ 、10%重量減少温度が 402 $^{\circ}\text{C}$ と低い数値となってしまったが、天然物から簡単な工程で取り出した GL を絶縁膜に利用した画期的な絶縁材料を開発した。

### 3.5. 引用文献

1. 環境省, "プラスチック を取り巻く国内外の 状況<参考資料集>",  
<https://www.env.go.jp/council/03recycle/y0312-05/s1.pdf> [Accessed 2024.3]
2. 日本バイオプラスチック協会, "バイオマスプラスチック入門",  
<http://www.jbpaweb.net/bp/> [Accessed 2024.3]
3. T. Takano, "Prospect of Lignin Utilization Research", *Network Polymer*, 31(2010)213-223
4. 山田竜彦, 高田依里, 高橋史帆, "グリコールリグニンの製造方法及びそのシステム",  
Japan Patent JP 2017-197517 (2017).
5. 農林水産省農林水産技術会議事務局, "地域資源を活用した再生可能エネルギー等の  
利活用技術の開発", *木質リグニンからの材料製造技術の開発*., 574(2017)1-66

## 第4章 カプトン型ポリイミド前駆体ポリアミドエステルの合成と電着機能

### 4.1. 序

カプトンは、1960年にデュポン社が開発した全芳香族のポリイミドであり、耐熱性や機械的特性に優れる最も基本的でありながら、高性能なポリイミドである。しかしながら、不溶・不融である為、塗装などの用途には、一般的には、前駆体であるポリアミド酸(PAA)塗料の状態で行われる。また本研究で用いるベーマイトは、表面電位が正である為、ポリアミド酸のカルボン酸と分子間相互作用によりイオン架橋を形成する為、凝集してしまう事から、ポリアミド酸の状態では、均一に分散させることが出来ない。カプトン型等の全芳香族ポリアミド酸を容易に用いる事が出来ない点が、本電着技術の最大の障壁である。

既往の研究では、ポリアミド酸のカルボキシ基をアミンと中和することにより塩構造とし、正電荷をもたせることが可能である。(Fig.4-1)これらを再沈殿法あるいは貧溶媒を添加する方法で微粒子化することでアニオン電着ができる[1]。この方法はほとんどのポリアミド酸前駆体にアミンやピリジンなどの塩基を添加するだけでイオン化が出来る為、比較的簡単に電着材料が合成できるというメリットがある。しかし、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材とする場合にはその基材の電気分解による溶解が起こるため、適応できる基材に制限がある。またポリアミド酸自体も少量の水で加水分解が進むため、保存安定性などに問題があった。

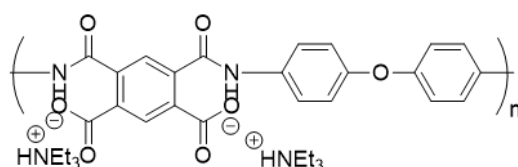


Fig 4-1. PAA 塩(PMDA/ODA)

そこで、ポリイミド化合物に電荷を付与する事はせず、無機粒子ゾルがそもそも持っている高い表面電位を利用して電着出来ないか検討することとした。ゾルゲル法や水熱合成で合成された無機粒子ゾルは、酸性や塩基性の液性に調整され、イオン化されたり、表面修飾剤等で修飾されたりすることで、表面に高いゼータ電位を付与され、粒子同士の電氣的斥力により安定分散している。この電位は、正にも負にも調製する事が出来、数多くの無機粒子ゾルが上市されている。この無機粒子ゾルの高い電荷を利用して、表面電位を持っていない材料に電位を付与することで、電着塗料とすることが出来ないかと考えた。日産化学㈱から上市されているスノーテックス3種の詳細をTable.4-1に示す。また、外観をFig.4-2に、粒子径とゼータ電位を測定した結果をFig.4-3に、シリカゾル単体で電着した際の外観をFig.4-4に示す。ゼータ電位はスノーテックス S,NS にて負であり、AK は、正を示した。各分散液を用い、電源の両極にニッケルメッキ線を接続して電着したところ、スノーテックス S,NS は陽極に析出し、AK は陰極に析出した。

Table4-1. Silica sol used to study the effect of surface charge. (typical value)

Product name	SNOWTEX		
Grade	S	NS	AK
Type	Alkaline sol pH-adjusted by sodium hydroxide	Alkaline sol pH-adjusted by ammonia	Acidic sol(cationic surface)
Particle size(nm) (Sears method)	9	9	12
Solid content(wt%)	30.5	20.3	17.8
dispersant	Water		
specific gravity	1.214	1.129	1.142
pH	10.1	9.6	4.6
viscosity(mPa · s)	6.3	3.8	3.7
Other inclusions(%)	0.45(Na <sub>2</sub> O)	0.0026(Na <sub>2</sub> O)	2.1(AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

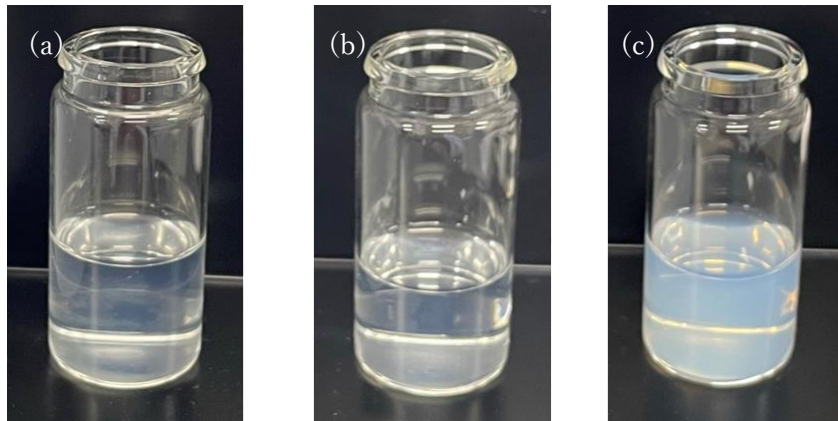


Fig4-2. Appearance of Snowtex (a)S, (b)NS, (c)AK

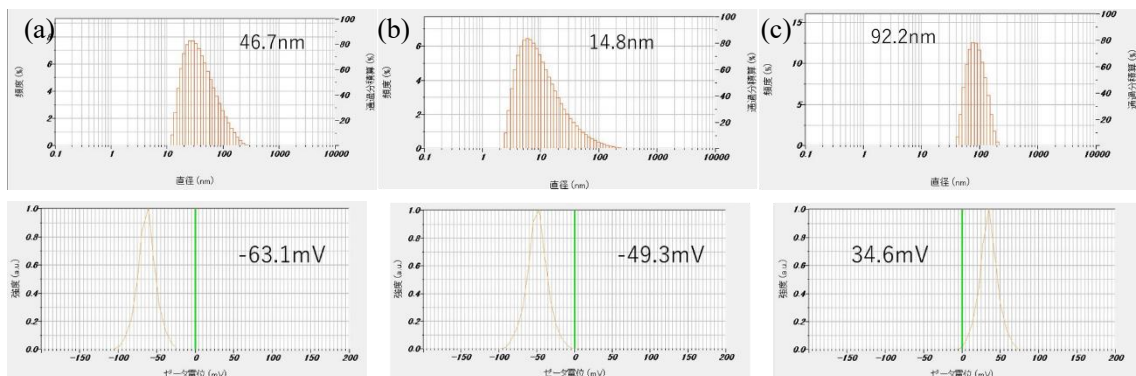


Fig4-3. Results of Snowtex (a)S, (b)NS, (c)AK particle size and zeta potential measurement.

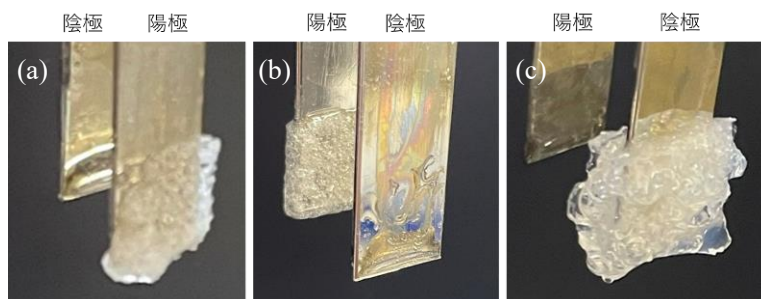


Fig4-4. Appearance of substrates electrodeposited with Snowtex (a)S, (b)NS, (c)AK

このように合成された粒子のみで、電着機能を有する事が明らかになった。また、粒子の表面電位の極性を変更することで、析出する極を変更できることから、電荷を持った粒子を用いることで、電荷を持たない粒子であっても電着材料とできるのではないかと考え、検討することにした。

一方樹脂成分については、ポリアミド酸が持つイオン性官能基であるカルボン酸をエステル化することにより、中和し、ペーマイトアルミナとの分子間相互作用を抑制させ、凝集しにくい構造とした。本論文では Fig 4-5 に示す優れた保存安定性と耐熱性を有する電着材料であるカプトン骨格を有するポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成と電着について述べる。

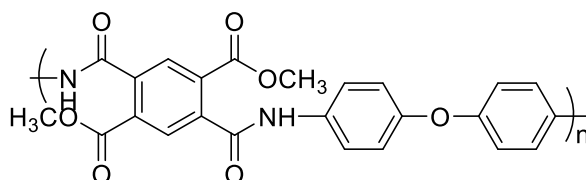


Fig 4-5. 目標とするポリアミドエステル

## 4.2. 実験

### 4.2.1. 試薬

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 18 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。4,4'-Diaminodiphenyl Ether (ODA), 純度 : >98.0%(GC)(T)、Potassium Carbonate, 純度 : >99.0%(T) 、 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene, 純度 : >98.0%(GC)(T)、Iodomethane (stabilized with Copper chip), : 純度>99.5%(GC)、Trimethylsilyl diazomethane (ca. 10% in Hexane, ca. 0.6mol/L) 、 Diphenyl (2,3-Dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl) phosphonate, 純度 : >98.0%(T)は株式会社東京化成工業のものをそのまま使用した。

Pyromellitic Dianhydride (PMDA), 純度 : >98.0%(T)は株式会社東京化成工業から購入し、真空下 180°C で 2 時間加熱を行い焼成したものを使用した。

1-Methyl-2-pyrrolidone, Super Dehydrated, 純度 : 99.0+% (Capillary GC)、Dimethylsulfoxide-

D6 + 0.05% TMS、N,N-Dimethylformamide-d7, 99.5%は和光純薬株式会社のをそのまま使用した。

#### 4. 2. 2. 物性測定装置

核磁気共鳴分析(NMR)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、DMF 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 nanoPartica SZ-100 を使用し測定した。シリンジポンプは YMC 社製 YSP-101 を用いた。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 を使用した。電着時の電流値は三和電気計器(株)製デジタルマルチメータ PC710 を用いて電流を測定した。

#### 4. 2. 3. PAA(PMDA/ODA)の合成

300 mL三口フラスコ内を、Ar ガスを封入したゴム風船付き三方コックを用いて Ar ガスで置換した。そこに、ODA を 15.057 g(75 mmol)量り取り、NMP 125 mL に攪拌しながら溶解した。ODA が完全に溶解したことを確認後、アイスバスを用いて溶液を十分に冷却した。PMDA 16.4012g(75 mmol)を加え 24 時間攪拌し合成した。得られたポリマー溶液を NMP 100mL で希釈し、メタノール 2000mL 中に滴下し再沈殿することでポリアミド酸の固体を得た。これを吸引ろ過し、減圧下にて 24 時間乾燥を行って得た固体を NMP に溶解させ、再沈殿の操作を 3 回繰り返し、黄褐色粉末のポリイミド PAA(PMDA/ODA)を得た(Fig 4-6)。収率は 99%であった。

PAA(PMDA/ODA): <sup>1</sup>HNMR(400 MHz DMF-d7): $\delta$  7.13(s,2H), 7.89(s,2H), 8.04(s,2H), 8.12(s,2H), 8.48(s,2H), 10.57(s,2H). IR (KBr) : 3300, 1664, 1408, 1300, 752 cm<sup>-1</sup>.

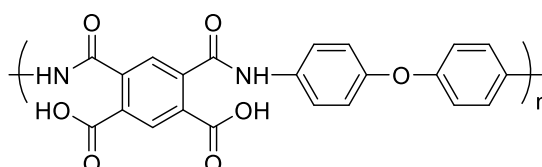


Fig 4-6. 合成によって得られたポリアミド酸(PMDA/ODA)

#### 4. 2. 4. ヨウ化メチルによるエステル化

100mL ナスフラスコ内を、Ar ガスを封入したゴム風船付き三方コックを用いて Ar ガスに置換した。そこに、PAA(PMDA/ODA) 2.2446 g(5.0 mmol)、炭酸カリウム 1.100 g(8.0 mmol)、ヨウ化メチル 1.0mL(16mmol)を加え 40°Cで 5 時間加熱攪拌し合成した。得られたポリマー溶液を NMP 40mL で希釈し、純水 1000mL 中に滴下して再沈殿しポリマーの固体を得た。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 3 回繰り返し、黄褐色粉末のポリマーを得た。ポリマーへのメチル基の導入率は 34%、収率は 92%であった。

#### 4. 2. 5. トリメチルシリルジアゾメタンによるエステル化

100 mL ビーカーに PAA(PMDA/ODA) 10 wt% 13.2529 g(3mmol)を量り取り、アイスバスを用いて溶液を十分に冷却させた。そこに、TMSCHN<sub>2</sub> 10 mL(6mmol)を慎重に滴下した。滴下すると粘度が上昇し水素の泡が発生した。泡の発生が無くなったことを確認した後に再び滴下することを繰り返した。全量滴下後から 5 時間攪拌を行ったところ、ゲル化した。NMP を 50 mL 加え 50°Cで 2 時間加熱したが不溶であった。

#### 4. 2. 6. ジメチルピロメリット酸の合成[2,3]

200 mL フラスコに風船を用いて Ar ガスで置換した。そこに PMDA 13.2972 g(60 mmol),MeOH 120mL を測り入れたのちに 5 h 還流を行った。次に MeOH で再結晶を行い一晩静置後に吸引濾過を用いて白色固形物を得た。その後 100°Cで 48 時間真空乾燥を行い、ジメチルピロメリット酸を得た。収率は 58%であった。

ジメチルピロメリット酸: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ13.83 (s, 2H), 8.01 (s, 2H), 3.84 (s,6H).

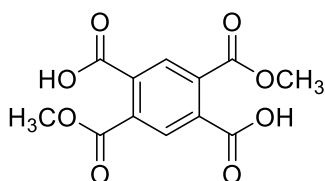


Fig 4-7. 合成によって得られたジメチルピロメリット酸

#### 4. 2. 7. PAE(PMDA/ODA)の合成[4]

300mL 三口フラスコを、風船を用いて Ar ガスで置換した。そこに、ODA 5.000 g(24.97 mmol)、NMP150 mL を加え完全に溶解したことを確認したのちにジメチルエステルモノマー 7.0465 g(24.97 mmol),TEA 7.5 mL(50 mmol)を加えた。次に、アイスバスで冷却攪拌しながら DBOP 23.1211 g(60 mmol)を加え常温で 24 時間反応させた。MeOH を用いて再沈殿を 3 回行った後に真空乾燥を行った。

PAE(PMDA/ODA): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ 10.64 (s, 2H), 8.073 (s, 2H), 7.70 (s, 4H), 7.07 (s,4H), 3.84 (s, 6H).

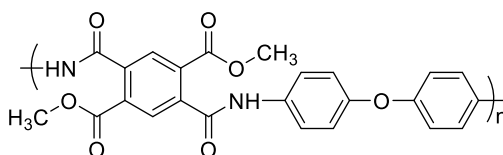


Fig 4-8. 合成によって得られたポリアミドエステル(PMDA/ODA)

#### 4. 2. 8. PAE(PMDA/ODA)の微粒子化

PAE(PMDA/ODA)をNMPに溶解させ、30分攪拌した。貧溶媒を滴下し、再沈殿によって微粒子化を形成した。

Table 4-2. PAE(PMDA/ODA)にエタノールを滴下時の条件と結果

Run	PI (g)	NMP (mL)	C <sub>ini</sub> (%)	R <sub>d</sub> (mL/min)	V <sub>p</sub> (mL)	v (nm)	ζ (mV)	C <sub>p</sub> (%)	結果
1	0.1	10	1.0	20	20	357.3	-0.9	0.33	一部凝集

C<sub>ini</sub>...初期濃度 R<sub>d</sub>...滴下速度 V<sub>p</sub>...貧溶媒滴下量 C<sub>p</sub>...微粒子分散液の固形分濃度

#### 4. 2. 9. PAE(PMDA/ODA)/ベーマイトアルミナハイブリット微粒子

PAE(PMDA/ODA)をNMPに溶解させ、ベーマイトアルミナ/NMP混合溶液(ベーマイトアルミナ10%)を加え、15分間攪拌させてベーマイトアルミナを分散させた。貧溶媒を滴下し、再沈殿によって微粒子を形成した。

Table 4-3. PAE(PMDA/ODA)/AIOOHを微粒子化するための検討  
PAE(PMDA/ODA)に対してAIOOH 15wt%

Run	PI (g)	NMP (g)	C <sub>ini</sub> (%)	R <sub>d</sub> (mL/min)	V <sub>p</sub> (mL)	v (nm)	ζ (mV)	C <sub>p</sub> (%)	dispersed liquid condition	Plate appearance	Film thickness (μm)
1	0.1	10	1.0	5	20	370	28.4	0.33	dispersion	good	-
2	0.1	10	1.0	10	20	279	63.2	0.33	dispersion	good	-
3	0.1	10	1.0	15	20	244	63.6	0.33	dispersion	good	-
4	0.1	10	1.0	20	20	224	78.3	0.33	dispersion	good	-
5	0.1	10	1.0	20	15	128		0.40	dispersion	good	40
6	0.1	10	1.0	20	20	163		0.33	dispersion	good	78
7	0.1	10	1.0	20	25	157		0.29	dispersion	good	40
8	0.1	10	1.0	20	30	143		0.25	dispersion	cracked	-
9	0.1	10	1.0	20	40	142		0.20	dispersion	cracked	-
10	0.1	10	1.0	20	50	141		0.17	dispersion	cracked	-
11	0.1	10	1.0	20	60	138		0.14	dispersion	cracked	-
12	0.1	10	1.0	20	70	143		0.13	dispersion	cracked	-
13	0.1	10	1.0	20	80	149		0.11	dispersion	cracked	-
14	0.05	5	1.0	20	10	163	45.0	0.33	dispersion	good	60
15	0.1	5	2.0	20	10	221	44.6	0.67	dispersion	good	82
16	0.15	5	3.0	20	10	317	43.2	1.00	dispersion	good	98
17	0.2	5	4.0	20	10	535	26.1	1.33	dispersion	good	57
18	0.25	5	5.0	20	10	566	23.2	1.67	dispersion	good	78
19	0.3	3	10.0	20	6	737	44.8	3.33	agglomeration	foaming	-

C<sub>ini</sub>...Initial concentration R<sub>d</sub>...Drop rate V<sub>p</sub>...Amount of poor solvent C<sub>p</sub>...Solid concentration of dispersion liquid v...Average particle diameter ζ...zeta-potential

C<sub>ini</sub>...初期濃度 R<sub>d</sub>...滴下速度 V<sub>p</sub>...貧溶媒滴下量  
C<sub>p</sub>...微粒子分散液の固形分濃度

#### 4. 2. 10. 粒子径・ゼータ電位の測定

2-2-8、2-2-9 で作成した微粒子液をそのまま有機溶媒セルに入れ、HORIBA nanoPartica SZ-100 で粒子径とゼータ電位を測定した。試料ファイルはマルチポリスチレンを選択した。分散媒はエタノールを選択し、標準モードで測定した。セルは有機溶媒セルを使用し、分布形態は単分散、スタンダードを設定した。

#### 4. 2. 11. PAE(PMDA/ODA)の電着

作製した微粒子分散液をステンレス製カップに移し入れ、銅板(10mm×120mm×0.79mm)を挿入した。ステンレス製カップを陽極、銅板を陰極として直流安定化電源装置に接続し、定電圧を印加し、電着を行った。

#### 4. 2. 12. クーロン効率の測定

アセトンを浸み込ませたペーパータオルを用いて、銅板(10mm×60mm×0.79mm)表面の拭き取り、重量測定を行った。その後、ステンレス製カップを陽極、銅板を陰極として直流安定化電源装置に接続し、電極間に流れる電流の経時変化を測定しながら定電圧を印加し、電着を行った。サンプルの乾燥、焼成は、恒温槽にて実施し、80°Cで 60 分、150°Cで 30 分、210°Cで 30 分、240°Cで 30 分、270°Cで 30 分、300°Cで 10 分実施し、再度重さを計量した。電着前の銅板の重さと電着後の銅板の重さの差を割り出し、電着しているときの電流の経時変化を用いてクーロン効率を算出した。

#### 4. 2. 13. イミド化率の測定[5]

作製した微粒子分散液をステンレス製カップに移し入れた。ステンレス製カップを陽極、銅板(10mm×120mm×0.79mm)を陰極として液中に装着し、直流安定化電源装置を接続し 40 V の電圧を印加し電着を 5 分間行った後に 80°Cで 60 分アニーリングを行った。乾燥した電着膜を銅板から剥離した後に IR 測定を行った。以上の操作を同じ塗膜を用いて 150°Cで 30 分、210°Cで 30 分、240°Cで 30 分、270°Cで 30 分、300°Cで 10 分間の計 6 回行い、吸光度の高さを用いてイミド化率を算出した。

#### 4. 2. 14. 熱重量測定

サンプルを 10 mg 程度詰めたアルミ製パンにパンチャーを用いて測定用サンプルを作成し、示差熱・熱重量 (TG/DTA) 同時測定装置の計測部に乗せた。50 ml/min 窒素フロー下において測定パラメータを室温から 300 °Cまで+10 °C/min の昇温速度で走査後に 150 分間保持を行い、-10 °Cの降温速度で 200 °Cまで降温し、再び+10 °C/min の昇温速度で 600°Cまで走査後、50 ml/min の空気フロー下において保持を行い、TG-DTA 曲線を得た。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. 高分子反応によるポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成

ポリアミド酸は、液中の微量な水分でも加水分解を起こす為、重合度の低下を起こしやすく、保存安定性が低い問題がある。そのためポリアミド酸のカルボキシル基を 100%エステル化しポリアミドエステルにすることで加水分解が抑制され、保存安定性が向上すると考えられる[6]。そこで、カプトン骨格のポリアミドエステルの合成を試みた。Fig. 4-9 に示すポリアミドエステルの合成を目的とした。

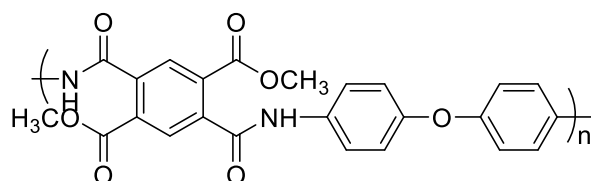


Fig 4-9. 目標とするポリアミドエステル(PMDA/ODA)

まずポリアミド酸(PMDA/ODA)の合成を行った(Fig. 4-10)。300mL 三口フラスコに ODA 15.057g(75 mmol), NMP125mL, PMDA 16.4012g(75 mmol)を加えた。24 時間攪拌し重合した。

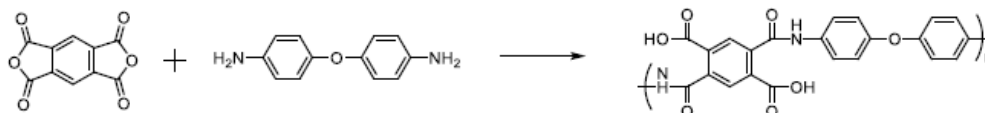


Fig 4-10. カプトン前駆体の合成スキーム

合成したポリアミド酸(PMDA/ODA) の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル結果を Fig. 4-11 に、IR スペクトル結果を Fig. 4-12 に示す。Fig. 4-11 から trans 体、cis 体が存在するため 3 本のピーク(a)が観測され、エーテル酸素の電子供与性により高磁場シフトが予想される 7.13 ppm にピーク(b)が観測され、7.89 ppm に芳香環のピーク(c)が観測され、10.57 ppm にアミド基のピーク(d)が観測された。a, b, c, d の積分値の比が 1:2:2:1 であったことから PAA(PMDA/ODA)の合成を確認した。3300 $\text{cm}^{-1}$  から 2500 $\text{cm}^{-1}$  にわたってカルボン酸由来のピークが確認され、1660 $\text{cm}^{-1}$ 、1690 $\text{cm}^{-1}$  にアミド基由来のピークが観測された。

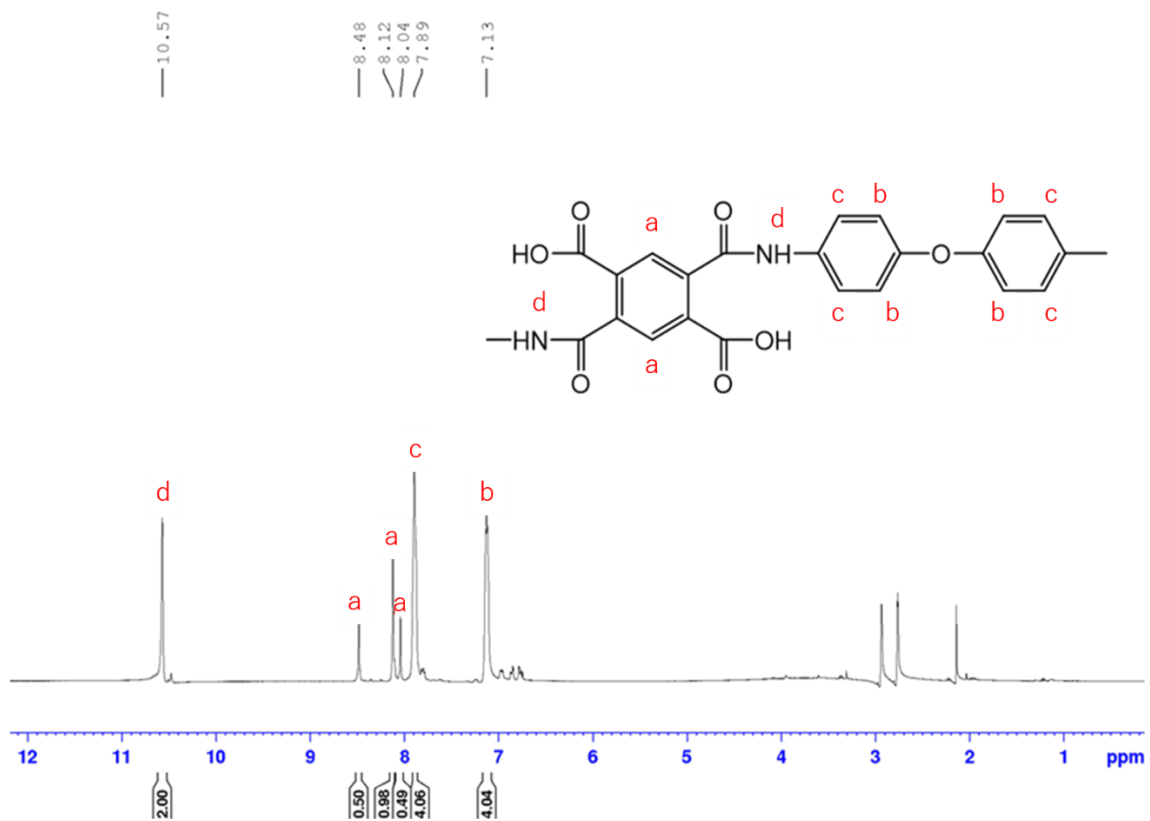


Fig 4-11. カプトン前駆体(PMDA/ODA)の<sup>1</sup>H NMR スペクトル (重溶媒として DMF-d<sub>7</sub> を使用)

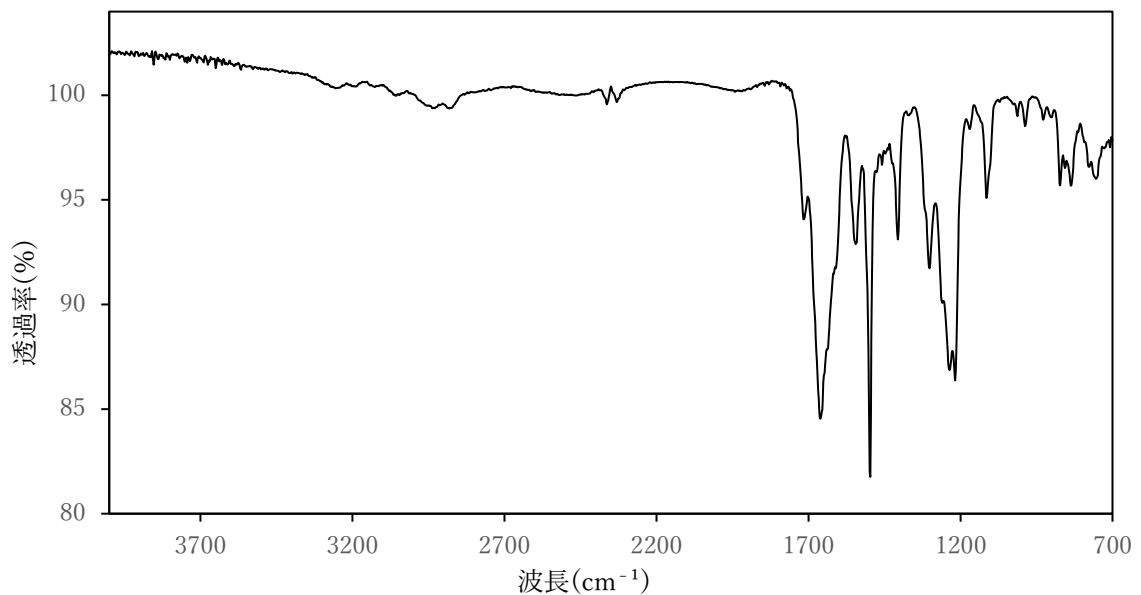


Fig 4-12. カプトン前駆体(PMDA/ODA)の IR スペクトル

ヨウ化メチルを用いたエステル化についての検討を行った。研究室では既に BR ワニスとヨウ化メチルを反応させ高い導入率でエステル化体を合成することに成功している。そこで、PAA(PMDA/ODA)にヨウ化メチルを用いてポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成を試みた。

100mL ナスフラスコに、PAA(PMDA/ODA) 2.2446 g(5.0 mmol)、炭酸カリウム 1.100 g(8.0 mmol)、ヨウ化メチル 1.0mL (16mmol)を加えた。40°Cで 5 時間加熱攪拌を行った後に純水で 2 回再沈殿を行った。その後に真空乾燥を行い 2.0629 g のポリマーを得た。収率は 92 %であった。合成スキームを Fig. 4-13 に示す。

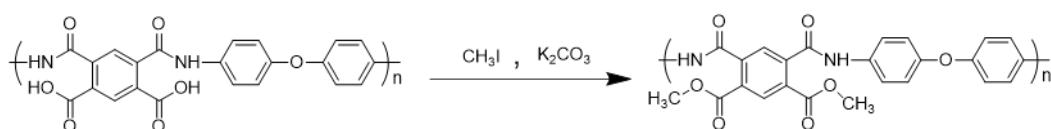


Fig 4-13. ヨウ化メチルを用いたエステル化の合成スキーム

反応後のポリマーの<sup>1</sup>H NMR スペクトル結果を Fig. 4-14 に IR スペクトル結果を Fig. 4-15 に示す。Fig. 4-14 を見ると 3.83 ppm にメチル基由来のピークが確認された。芳香環のプロトンの積分値が 10 に対してメチル基が 2.06 であり、導入率は 34%であった。また Fig. 4-15 には 1724cm<sup>-1</sup>にエステル化由来のピーク、1776cm<sup>-1</sup>にイミド基由来のピークが確認された。以上のことから一部導入は成功しているが競争反応としてイミド化が進行していると考えられた。保存安定性を高めるためにはエステル化率が 100%である必要がある。そのため次にトリメチルシリルジアゾメタンを用いたエステル化の検討を行った。

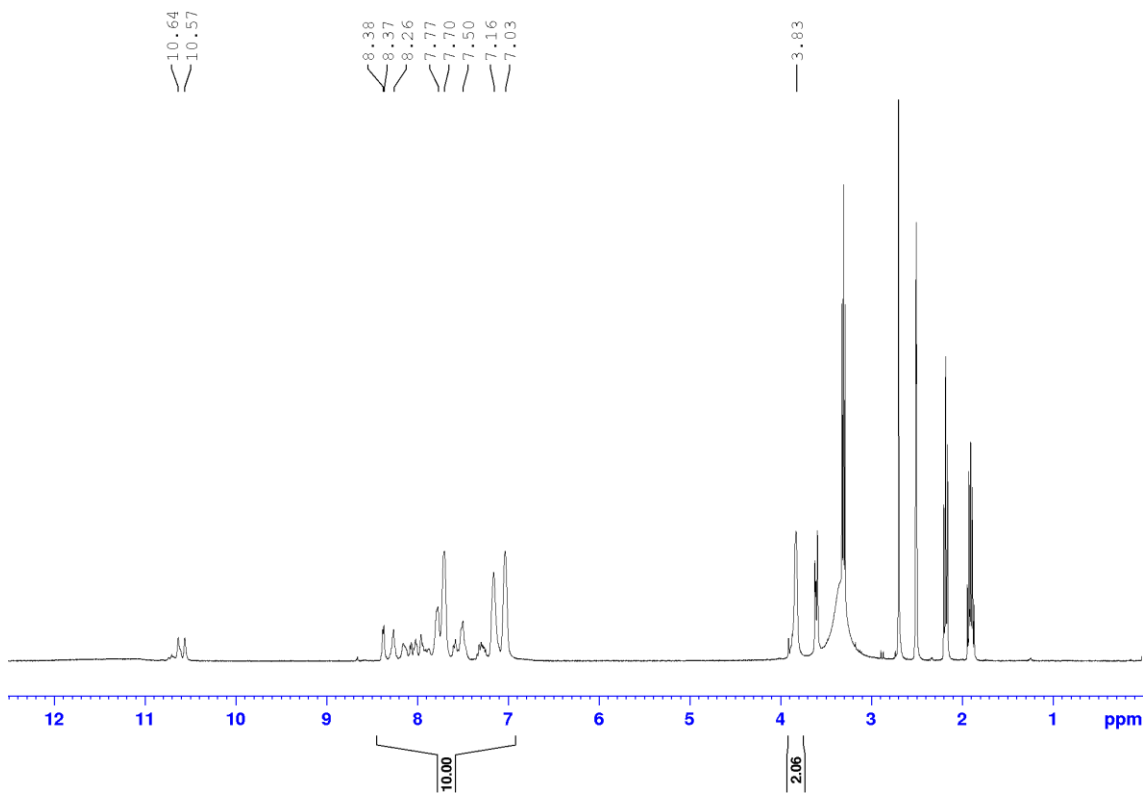


Fig 4-14. ヨウ化メチル、炭酸カリウムを加え 40°Cで 5 時間反応後 PAA(PMDA/ODA)の  $^1\text{H}$ NMR スペクトル (重溶媒として DMSO-d<sub>6</sub> を使用)

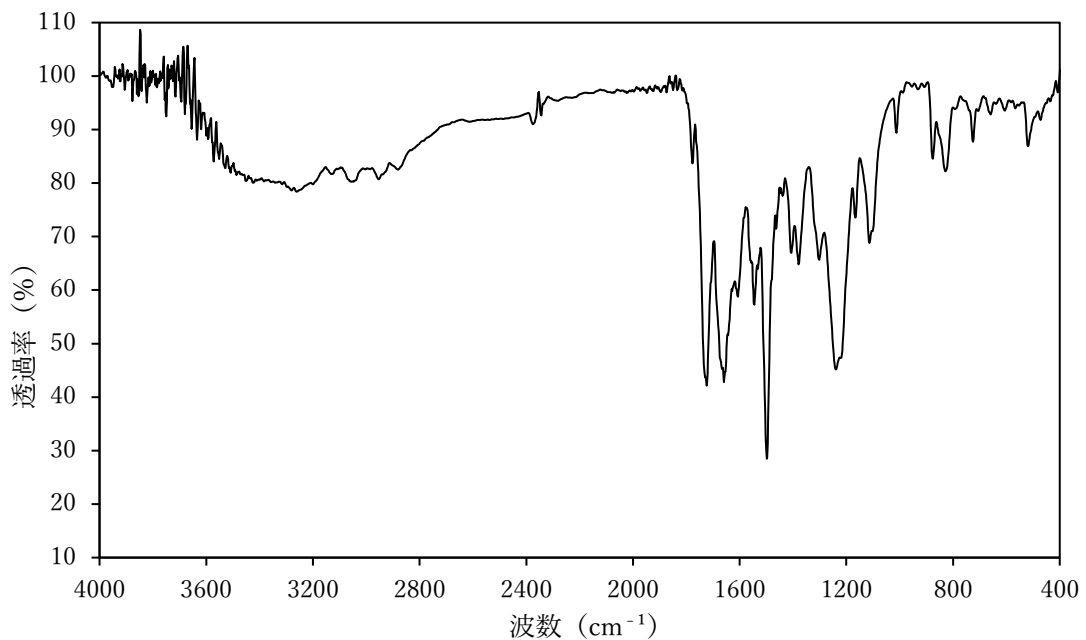


Fig 4-15. ヨウ化メチル、炭酸カリウムを加え 40°Cで 5 時間反応後 PAA(PMDA/ODA)の FT-IR スペクトル

100 mL ビーカーに PAA(PMDA/ODA) 10 wt% 13.2529 g(3mmol)を測り入れ、そこにトリメチルシリルジアゾメタン 10 mL(6mmol)を加え反応させた。全量のトリメチルシリルジアゾメタンを滴下してから 5 時間後にゲル化が見られた。さらにゲル化したものを NMP 中で、50°Cで加熱攪拌したが変化は見られなかった。合成スキームを Fig. 4-16 に示す。

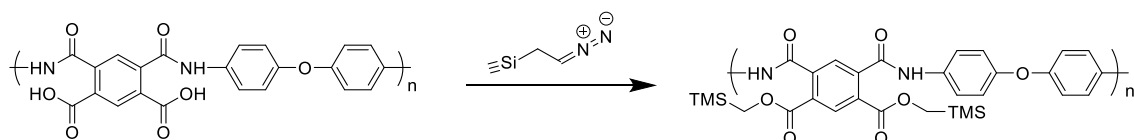


Fig. 4-16 トリメチルシリルジアゾメタンと PAA (PMDA/ODA)の反応スキーム

合成開始から 30 分経過後の IR スペクトル結果を Fig. 4-17 に、ゲル化後の IR スペクトル結果を Fig. 4-18 に示す。Fig 4-17 から 1776cm<sup>-1</sup>にイミド基由来のピークが観測され、Fig. 4-18 ではイミド基由来のピークが大きくなっていることがわかった。このことからイミド化の進行が示唆された。

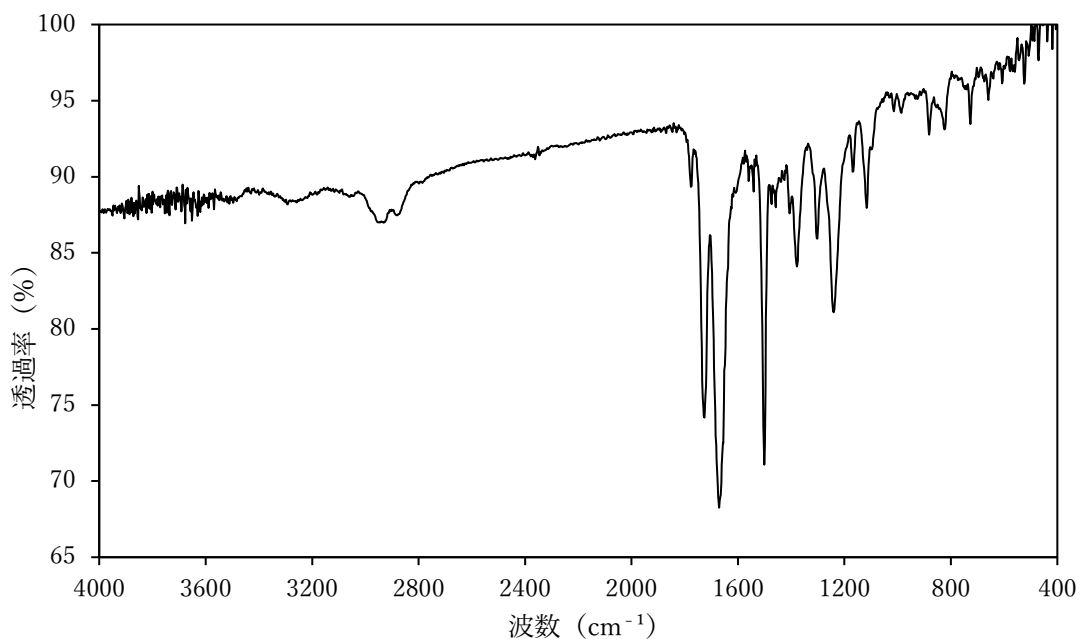


Fig 4-17. トリメチルシリルジアゾメタンを加えてから 30 分経過後 PAA (PMDA/ODA) の FT-IR スペクトル



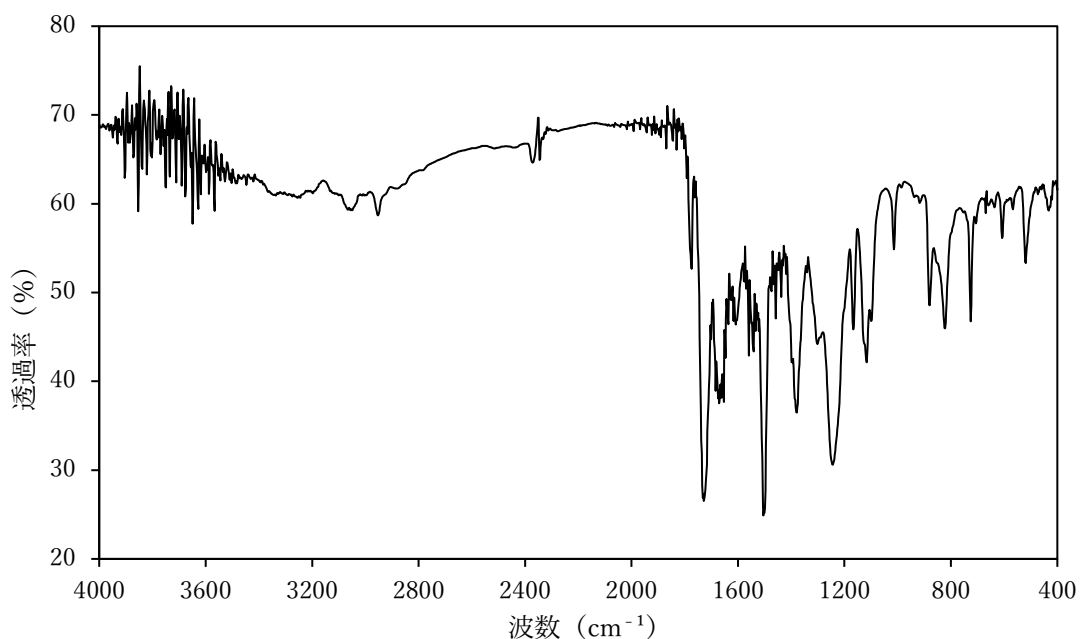


Fig 4-18. トリメチルシリルジアゾメタンを加えてから 5 時間経過後 PAA (PMDA/ODA) の FT-IR スペクトル

#### 4.3.2. モノマー反応によるポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成

高分子反応によるポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成では導入率を 100%にすることが困難であるとわかった。そこで、モノマー反応によるポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成を検討した。合成スキームを Fig. 4-19 に示す。

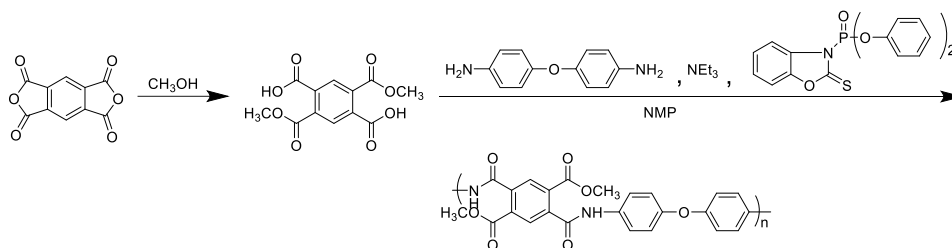


Fig 4-19. モノマー反応によるポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成スキーム

まず、ジメチルピロメリット酸の合成を行った。500 mL フラスコに PMDA 13.2972 g(60 mmol)、MeOH を 300 mL 加え 5 h 還流を行った。次に MeOH で再結晶を行い精製し、白色沈殿物を濾過で得たのち 100°C で真空乾燥を行った。合成スキームを Fig. 4-20 に示す。

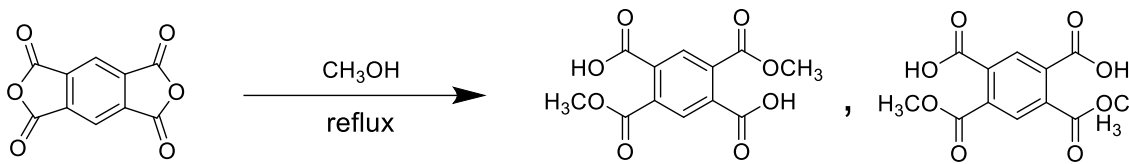


Fig 4-21. ジメチルピロメリット酸の合成スキーム

合成したジメチルピロメリット酸の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル結果を Fig.4-21 に示す。Fig.4-21 から 13.83 ppm にカルボン酸のピーク(a)が観測され、trans 体、cis 体が存在するため 3 本のピーク(b)が観測され、3.84 ppm にメチル基のピーク(c)が観測された。a, b, c の積分値分値の比が 2:2:6 であったことからジメチルピロメリット酸の合成を確認した。

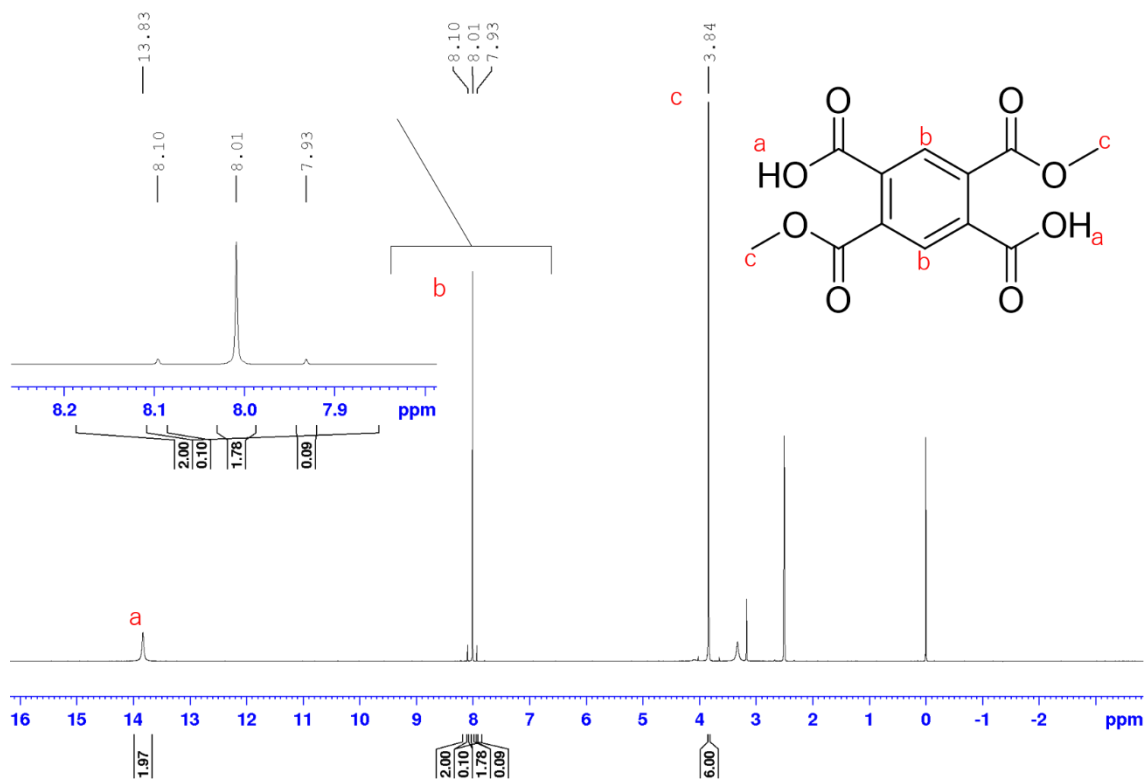


Fig 4-21. ジメチルピロメリット酸の $^1\text{H NMR}$  スペクトル (重溶媒として DMSO-d6 を使用)

次に DBOP を縮合剤として、ジメチルピロメリット酸と ODA を重合した。200 mL メスフラスコに NMP 9mL, ODA 0.8890 g(4.44 mmol)を加え完全に溶解したことを確認したのちにメチルエステルモノマー 1.2530 g(4.44 mmol), TEA 0.9696 g(8.88 mmol)を加えた。次に、DBOP 4.830 g(10.65mmol)を加え、常温で 24 時間攪拌を行った。MeOH を用いて再沈殿を 3 回行ったのちに 80°C で真空乾燥を行った。合成スキームを Fig.4-22 に示す。

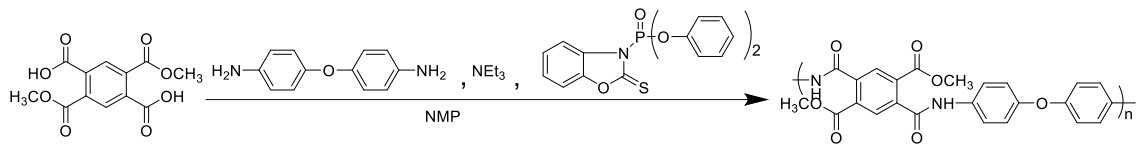


Fig 4-22. DBOP を縮合剤として用いたジメチルピロメリット酸と ODA の重合反応

合成したポリアミドエステル(PMDA/ODA) の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル結果を Fig. 4-23 に、IR スペクトル結果を Fig.4-24 に示す。Fig.4-24 から 3.84 ppm メチル基のピーク(a)が観測され、trans 体、cis 体が存在するため 3 本のピーク(b, c)が観測され、7.70 ppm 芳香族のピーク(d)が観測され、エーテル酸素の電子供与性により高磁場シフトが予想される 7.07 ppm にピーク(e)が観測され、10.64 ppm にアミド基のピーク(f)が観測された。a, b, c, d, e, f の積分値の比が 6:2:4:4:2 であったことからポリアミドエステル(PMDA/ODA) の合成を確認した。Fig.4-25 から PAA(PMDA/ODA)では見られた  $1720\text{ cm}^{-1}$  に見られたカルボン酸由来のピークが消失し、 $1730\text{ cm}^{-1}$  にエステル由来のピークが観測された。

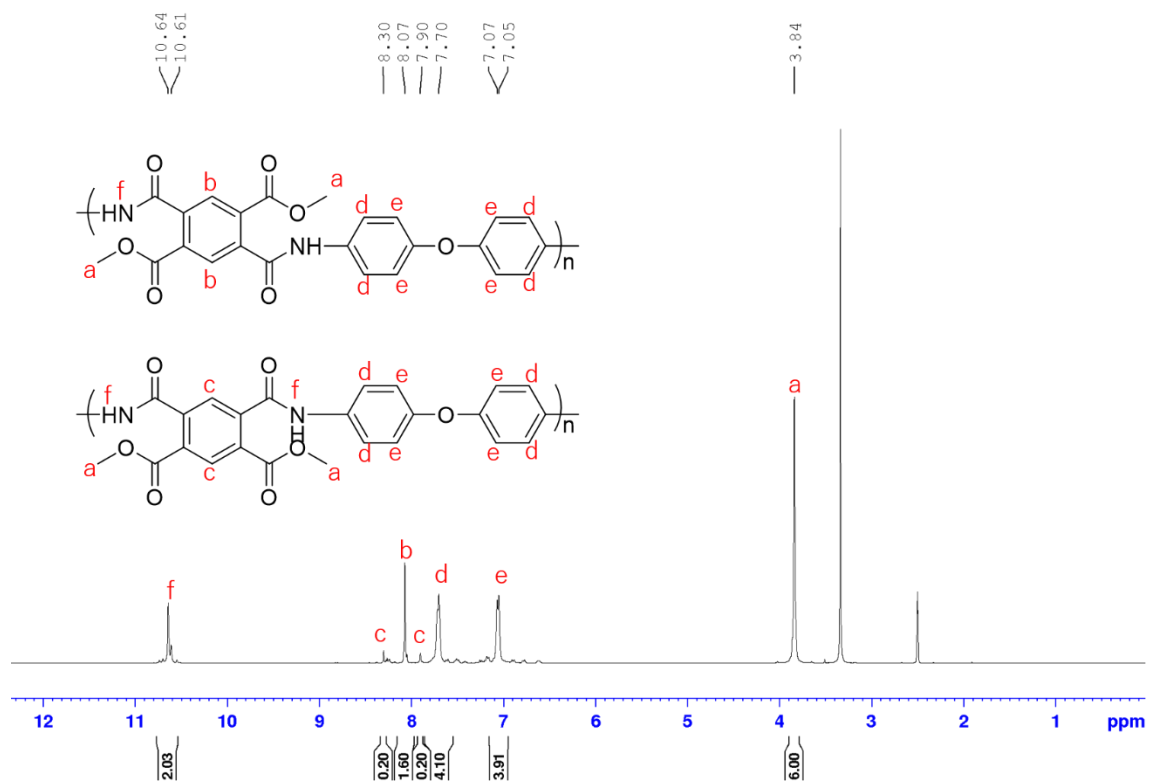


Fig 4-23. ポリアミドエステル(PMDA/ODA)の $^1\text{HNMR}$  スペクトル (重溶媒として DMSO-d6)を使用

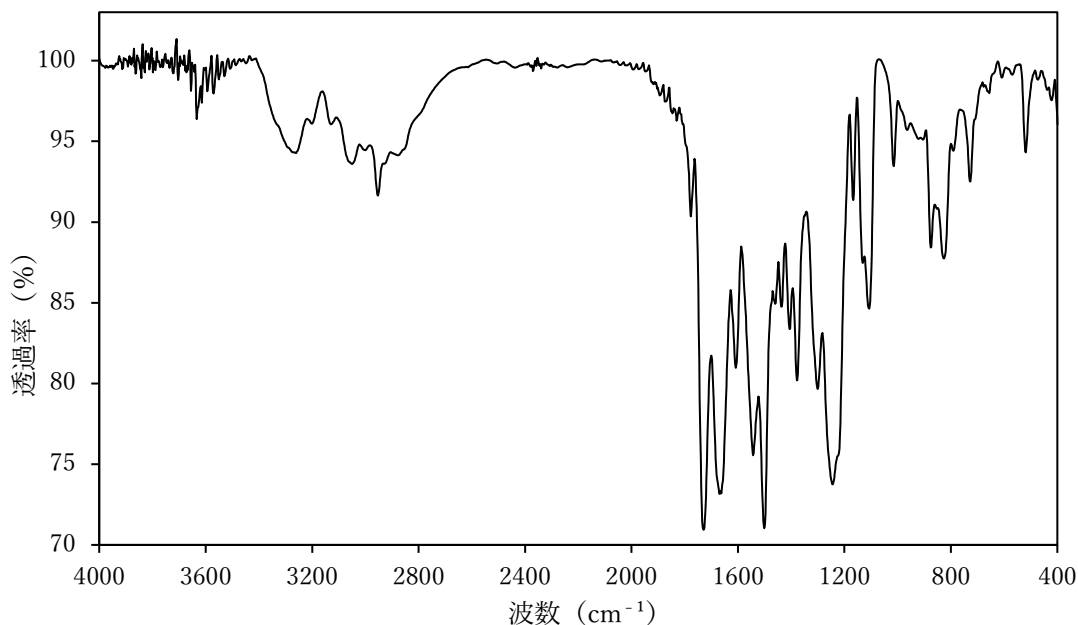


Fig 4-24. ポリアミドエステル(PMDA/ODA)の IR スペクトル

#### 4. 3. 3. PAE(PMDA/ODA)/ベーマイトアルミナハイブリット微粒子の微粒子液調製

ポリアミドエステルを微粒子化し、粒子径およびゼータ電位の測定を行った。結果を Table. 4-4 に示す。PAE(PMDA/ODA) 0.1 gを NMP10mL に溶解して初期濃度 1 %溶液とし、そこに速度 20 mL/min で、20 mL のエタノールを滴下した。14 mL 滴下したところで、ポリイミドに白濁が見られ、20 mL 滴下時には壁面にポリマーの凝集が見られたゼータ電位が-0.9 mV であったことから PAE(PMDA/ODA)の微粒子にはほとんど表面電位がないことが確認できた為、ベーマイトゾルによる電荷付与の検討にシフトした。

Table 4-4. PAE(PMDA/ODA)にエタノールを滴下時の条件と結果

Run	PI (g)	NMP (mL)	C <sub>ini</sub> (%)	R <sub>d</sub> (mL/min)	V <sub>p</sub> (mL)	v (nm)	ζ (mV)	C <sub>p</sub> (%)	結果
1	0.1	10	1.0	20	20	357.3	-0.9	0.33	一部凝集

C<sub>ini</sub>...初期濃度 R<sub>d</sub>...滴下速度 V<sub>p</sub>...貧溶媒滴下量 C<sub>p</sub>...微粒子分散液の固形分濃度  
R<sub>s</sub>...溶媒組成

20 wt%に調製した PAE(PMDA/ODA)溶液にポリアミドエステルに対して 10、20、30、40、50 wt% のベーマイトアルミナを添加した。サンプルを Fig.4-25 に示す。ベーマイトアルミナを添加した全てのサンプルで凝集は見られなかったためベーマイトアルミナを用いた微粒子分散液の条件検討を行った。

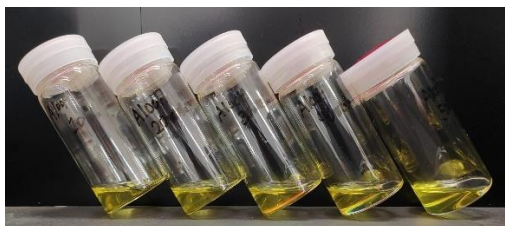


Fig 4-25. 20 wt%に調製した PAE(PMDA/ODA)溶液に PAE に対して 10、20、30、40、50 wt% のパーマイトアルミナ添加時の外観

得られたポリアミドエステル溶解度を調べた。DMSO、DMF、NMP に可溶であり、アセトン、アセトニトリル、THF、ヘキサン、塩化メチレン、酢酸エチル、クロロホルム、エタノール、メタノール、 $H_2O$  に不溶であった。良好な分散液が得られたことからエタノールを貧溶媒として選択した。

PAE(PMDA/ODA)/AIOOH を微粒子化するための速度条件の検討を行った。この結果を Table. 4-5 に示す。貧溶媒としてエタノールを用い、微粒子形成条件を検討した。PAE(PMDA/ODA) 0.1 g を NMP 10mL に溶解して初期濃度 1 % 溶液とし、PAE(PMDA/ODA) 固形分に対してそこにパーマイトアルミナを 15 wt% 添加し、貧溶媒としてエタノールを 20 mL 滴下したところ、良好な分散液が得られた(run1-4 on Table. 4-5)。得られた分散液は 1 か月経過後も沈殿が見られなかった。

貧溶媒の滴下速度を 5、10、15、20 mL/min とした場合のサンプルの外観を Fig.4-26 に、微粒子のゼータ電位及び粒子径を Fig.4-27 に示す。

貧溶媒の滴下速度が 5 mL/min の時の粒子径は 369.5 nm であったが、エタノールの滴下速度が速くなるにつれて粒子径は減少する傾向が見られた。滴下速度が 20 mL/min の時の粒子径は 233.9 nm と最も小さい値を示した。一方ゼータ電位は滴下速度が 5 mL/min の時は 28.4 mV と低い値を示したが、滴下速度を上げるにつれて高いゼータ電位を示した。滴下速度が 20 mL/min の時のゼータ電位は 78.3 mV と最も高い値を示した。これらの結果から滴下速度は 20 mL/min を採用した。



Fig 4-26. PAE(PMDA/ODA)/AIOOH の微粒子化における貧溶媒添加速度の依存性  
PAE 固形分濃度:0.33 wt%、両溶媒と貧溶媒の組成比:1/2、PAE に対する AIOOH の濃度:15 wt%(左から順にエタノールの滴下速度が 15、10、15、20 mL/min)

Table 4-5. PAE(PMDA/ODA)/AIOOH の NMP 溶液にエタノールを滴下時の速度検討

Run	PI (g)	NMP (mL)	C <sub>mi</sub> (%)	R <sub>d</sub> (mL/min)	V <sub>p</sub> (mL)	v (mm)	ζ (mV)	C <sub>p</sub> (%)	結果
1	0.1	10	1.0	5	20	369.5	28.4	0.33	分散
2	0.1	10	1.0	10	20	279.2	63.2	0.33	分散
3	0.1	10	1.0	15	20	244.1	63.6	0.33	分散
4	0.1	10	1.0	20	20	223.9	78.3	0.33	分散

C<sub>mi</sub>...初期濃度 R<sub>d</sub>...滴下速度 V<sub>p</sub>...貧溶媒滴下量 C<sub>p</sub>...微粒子分散液の固形分濃度  
R<sub>s</sub>...溶媒組成

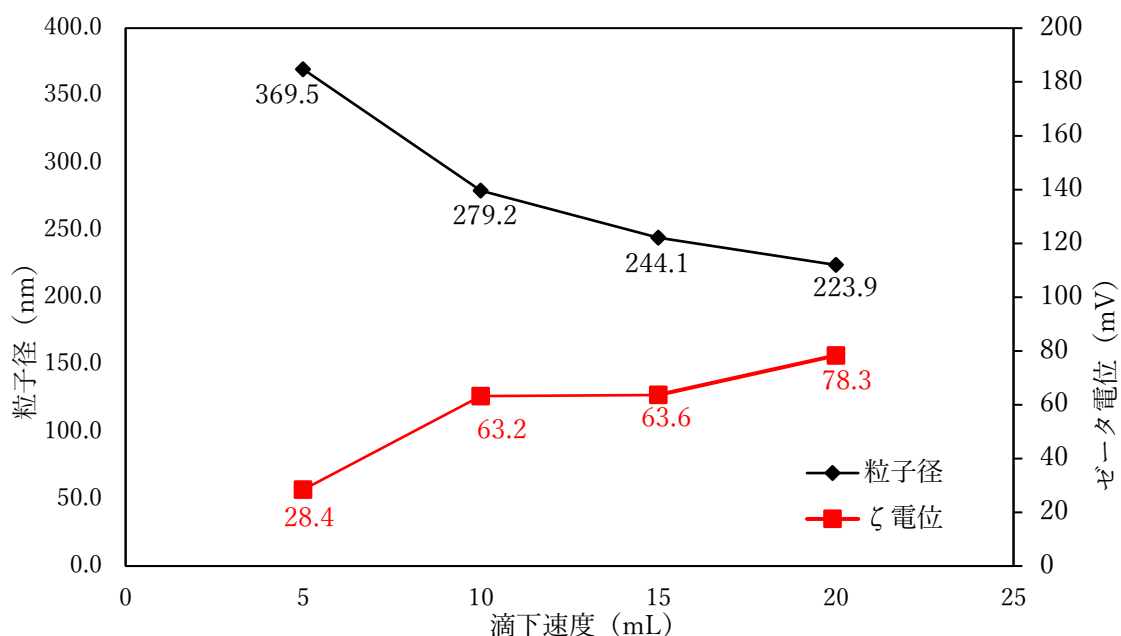


Fig 4-27. PAE(PMDA/ODA)/AIOOH の微粒子化における貧溶媒添加速度における粒子径とゼータ電位(PAE 固形分濃度:0.33 wt%、両溶媒と貧溶媒の組成比 1:2、PAE に対する AIOOH の濃度:15 wt%)

PAE(PMDA/ODA)/AIOOH を微粒子化するための貧溶媒の滴下量条件の検討を行った。この結果を Table. 4-6 に示す。PAE(PMDA/ODA) 0.1 g を NMP 10mL に溶解して初期濃度 1% 溶液とし、PAE(PMDA/ODA) 固形分に対してそこにペーマイトアルミナを 15 wt% 添加し、貧溶媒としてエタノールを 20 mL/min の速度で滴下したところ、良好な分散液が得られた(run1-9 on Table. 4-6)。得られた分散液は 1 か月経過後も沈殿が見られなかった。

貧溶媒の滴下量を変更したサンプルの外観を Fig.4-28 に、微粒子のゼータ電位及び粒子径を

Fig. 4-29 に示す。

貧溶媒の滴下量が 15 mL の時の粒子径は 128.4nm であり、最も小さな値を示した。また、滴下量が 20 mL の時に最も大きい粒子径を示し、30 mL 以上の滴下では安定した粒子径を示した。一方ゼータ電位は滴下量を増やすに連れて高くなり、50 mL で最大値を取ったのちに徐々に低下が見られた。滴下量の最適化を行う際に一定以上の濃度が必要となる。そこで滴下量が 15,20,25,30 mL の 4 つの条件で、250V で 5 分間印加を行い電着膜の厚さを測定した (Fig. 4-30)。15 mL で 40 $\mu$ m、20 mL で 78 $\mu$ m、25 mL で 40 $\mu$ m、30 mL では塗膜が得られなかった。電着時の塗膜が最も厚膜であった 20 mL 滴下した条件を採用した。



Fig 4-28. PAE(PMDA/ODA)の微粒子化における貧溶媒添加量の依存性  
 PAE 固形分濃度:左から順に 0.40,0.33,0.29,0.25,0.20,0.17,0.14,0.13,0.11 wt%、  
 PAE に対する AlOOH の濃度:15 wt%  
 左から順にエタノールの滴下量が 15、20、25、30、40、50、60、70、80 mL

Table 4-6. PAE(PMDA/ODA)/AlOOH の NMP 溶液にエタノールを滴下時の滴下量検討

Run	PI (g)	NMP (mL)	C <sub>ini</sub> (%)	R <sub>d</sub> (mL/min)	V <sub>p</sub> (mL)	v (nm)	ζ (mV)	C <sub>p</sub> (%)	結果
1	0.1	10	1.0	20	15	128.4	44.9	0.40	分散
2	0.1	10	1.0	20	20	162.5	45.0	0.33	分散
3	0.1	10	1.0	20	25	156.5	62.5	0.29	分散
4	0.1	10	1.0	20	30	143.2	77.8	0.25	分散
5	0.1	10	1.0	20	40	141.5	82.2	0.20	分散
6	0.1	10	1.0	20	50	141.0	107.7	0.17	分散
7	0.1	10	1.0	20	60	138.4	95.3	0.14	分散
8	0.1	10	1.0	20	70	142.5	79.0	0.13	分散
9	0.1	10	1.0	20	80	149.3	81.2	0.11	分散

C<sub>ini</sub>...初期濃度    R<sub>d</sub>...滴下速度    V<sub>p</sub>...貧溶媒滴下量    C<sub>p</sub>...微粒子分散液の固形分濃度  
 R<sub>s</sub>...溶媒組成

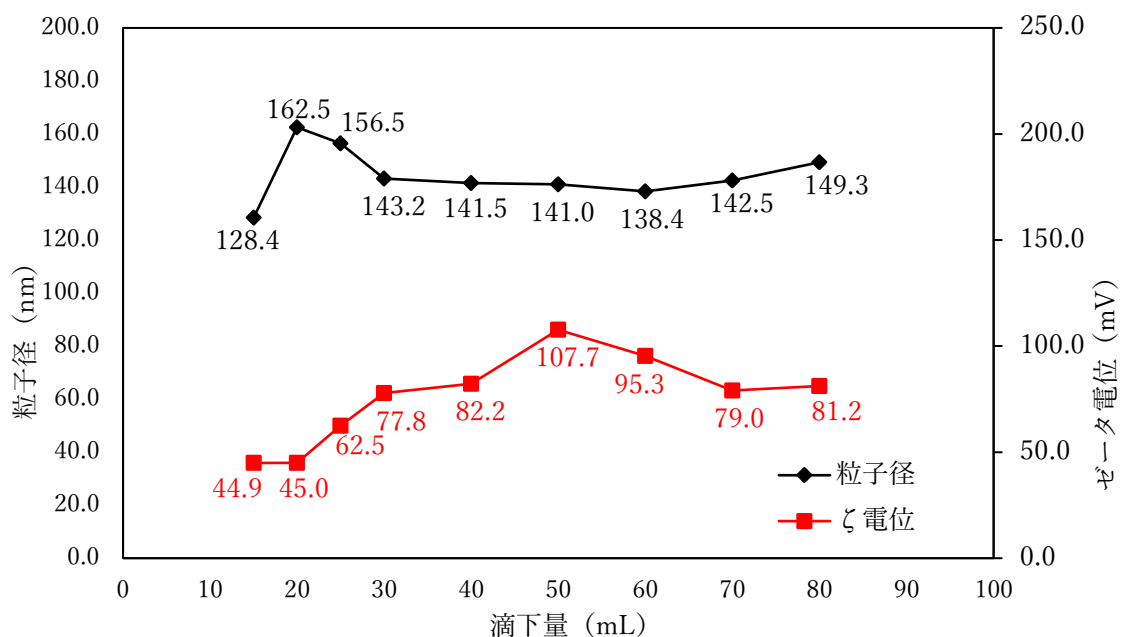


Fig 4-29. PAE(PMDA/ODA)/AlOOH の微粒子化における貧溶媒添加速度における粒子径とゼータ電位

PAE 固形分濃度:左から順に 0.40,0.33,0.29,0.25,0.20,0.17,0.14,0.13,0.11 wt%、  
PAE に対する AlOOH の濃度:15 wt%

滴下量	15 mL	20 mL	25 mL	30 mL
電着後				
焼成後				
膜厚	40 μm	78 μm	40 μm	---

Fig 4-30. PAE(PMDA/ODA)/AlOOH へのエタノールの滴下量を変更して得られた分散液を電着時の外観と焼成後の外観。電着条件は 250 V で 5 分間、アニーリング条件は 80°C 60 分、150°C 30 分、210°C 30 分、240°C 30 分、270°C 30 分



初期濃度の検討を行った。この結果を Table. 4-7 に示す。貧溶媒としてエタノールを用い、微粒子形成条件を検討した。PAE(PMDA/ODA を NMP 5 mL に溶解し、PAE(PMDA/ODA)固形分に対してそこにペーライトアルミナを 15 wt%添加し、貧溶媒としてエタノールを 20 mL/min で 10 mL 滴下したところ、良好な分散液が得られた(run1-5 on Table. 4-7)。また、初期濃度が 10%の溶液では凝集沈殿が見られた(run6 on Table. 4-7)

貧溶媒滴下前の PAE(PMDA/ODA)/AIOOH 溶液の濃度が 2,3,4,5,10 wt%とした場合のサンプルを Fig.4-31 に、微粒子のゼータ電位及び粒子径を Fig.4-31 に示す。

ポリマー溶液の初期濃度が 1 wt%の時の粒子径は 162.5 nm であったが、初期濃度が高くなるにつれて粒子径は大きくなる傾向が見られた。一方ゼータ電位は 1-3 wt%までは 45mV 程度の値を示し、それ以降のゼータ電位は低下した。これらの結果から粒子径が 317.0 nm で高いゼータ電位を示した初期濃度 3 wt%を採用した。



Fig 4-31. PAE(PMDA/ODA)の微粒子化における初期濃度における依存性

PAE 固形分濃度:左から順に 0.33,0.67,0.1.00,1.33,1.67,3.33 wt%

両溶媒と貧溶媒の組成比:1:2

PAE に対する AIOOH の濃度:15 wt%

Table 4-7. PAE(PMDA/ODA)/AIOOH の NMP 溶液にエタノールを滴下時の初期濃度の検討

Run	PI (g)	NMP (mL)	C <sub>ini</sub> (%)	R <sub>d</sub> (mL/min)	V <sub>p</sub> (mL)	v (nm)	ζ (mV)	C <sub>p</sub> (%)	結果
1	0.05	5	1	20	10	162.5	45.0	0.33	分散
2	0.10	5	2	20	10	220.5	44.6	0.67	分散
3	0.15	5	3	20	10	317.0	43.2	1.00	分散
4	0.20	5	4	20	10	535.1	26.1	1.33	分散
5	0.25	5	5	20	10	566.0	23.2	1.67	分散
6	0.30	3	10	20	6	737.2	44.8	3.33	一部析出

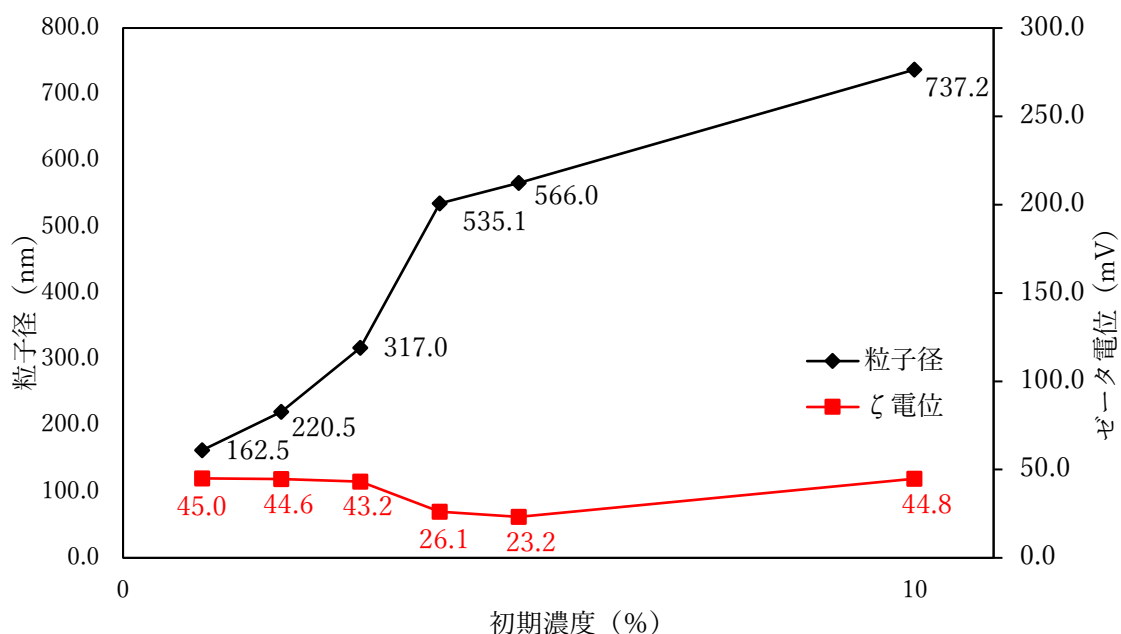


Fig 4-32. PAE(PMDA/ODA)/AlOOH の初期濃度変更時の粒子径とゼータ電位

PAE 固形分濃度:左から順に 0.40,0.33,0.29,0.25,0.20,0.17,0.14,0.13,0.11 wt%、  
PAE に対する AlOOH の濃度:15 wt%

#### 4.3.4. PAE(PMDA/ODA)/ペーマイトアルミナハイブリット微粒子液の電着

PAE(PMDA/ODA) 0.6 gを NMP 20mL に溶解して初期濃度 3 %溶液とし、PAE(PMDA/ODA) 固形分に対してそこにペーマイトアルミナを 15 wt%添加し、貧溶媒としてエタノールを 20 mL/min の速度で 40 mL 滴下し、PAE(PMDA/ODA) 濃度 1 wt%の分散液を作製した。

5 V で 60 分間の電着を行い、電流値の変化を測定した。測定した電流値からクーロン量を求めたところ、253.75 mC であった。このクーロン量を基準とし、近いクーロン量を示すまで注意深く電流値を確認しながら 10V、20V、40V、80V、160V、250V でも同様に電着を行った。アニーリング条件は 80°C 60 分、150°C 30 分、210°C 30 分、240°C 30 分、270°C 30 分で行った。電着結果を Fig.4-33 に示す。塗膜の膜厚と塗膜の均一性から 40 V を採用した。



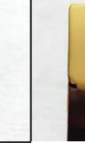











電圧	5 V	10 V	20 V	40 V	80 V	160 V	250 V
電着後							
焼成後							
膜厚	27.5 $\mu\text{m}$	22.5 $\mu\text{m}$	26.0 $\mu\text{m}$	25.5 $\mu\text{m}$	20.0 $\mu\text{m}$	15.0 $\mu\text{m}$	58.0 $\mu\text{m}$

Fig 4-33. PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 分散液を総クーロンが一定になるように電圧と時間を変更し電着した時の外観と焼成後の外観。

PAE 固形分濃度:0.33 wt%、両溶媒と貧溶媒の組成比:1/2、ベーマイトアルミナ 15 wt%  
 アニール条件は 80°C 60 分、150°C 30 分、210°C 30 分、240°C 30 分、270°C 30 分

PAE(PMDA/ODA)/ベーマイトアルミナ分散液のクーロン効率を算出した。用いた分散液は、固形分濃度 1 wt%、NMP : EtOH = 1 : 2、ベーマイトアルミナ 15wt%の微粒子分散液を用いて 40 V で電着を行った。各塗膜は電着後 80°Cで 60 分、150°Cで 30 分、210°Cで 30 分、240°Cで 30 分、270°Cで 30 分、300°Cで 10 分間アニールを行い、膜厚及び膜重量を測定した。測定条件と結果を Table. 4-8 に示す。40 V で 30 分電着時の電流の経時変化を Fig.4-31 に、電着時間までの電流値を積分して求めた電荷量と膜重量の変化を Fig.4-32 に示す。

Fig.4-34 を見ると時間経過によって流れる電流値が小さくなっていることがわかる。これは、銅板に PAE(PMDA/ODA)/AlOOH が堆積することで絶縁されたためであると考えられる。また、Fig.4-32 から流れる電荷量が増えるに従って膜重量が大きくなることが分かった。初期の傾きから求められるクーロン効率は 82 mg/C であった。

Table 4-8. PAE(PMDA/ODA)固形分濃度 1 wt%、NMP : EtOH = 1 : 2、ペーマイトアルミナ 15wt%の微粒子分散液を用いて 40 V で電着を行った結果。

Run	印加時間 (s)	電荷量 (C)	重量 (mg)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
1	1	0.00291	0	-
2	2	0.00626	0.001	-
3	5	0.0135	0.002	2.5
4	10	0.0260	0.003	3.0
5	30	0.0756	0.005	9.0
6	60	0.1368	0.006	14.0
7	120	0.2351	0.008	23.0
8	300	0.3849	0.018	42.5
9	600	0.5429	0.022	53.0
10	1800	0.60435	0.023	53.0

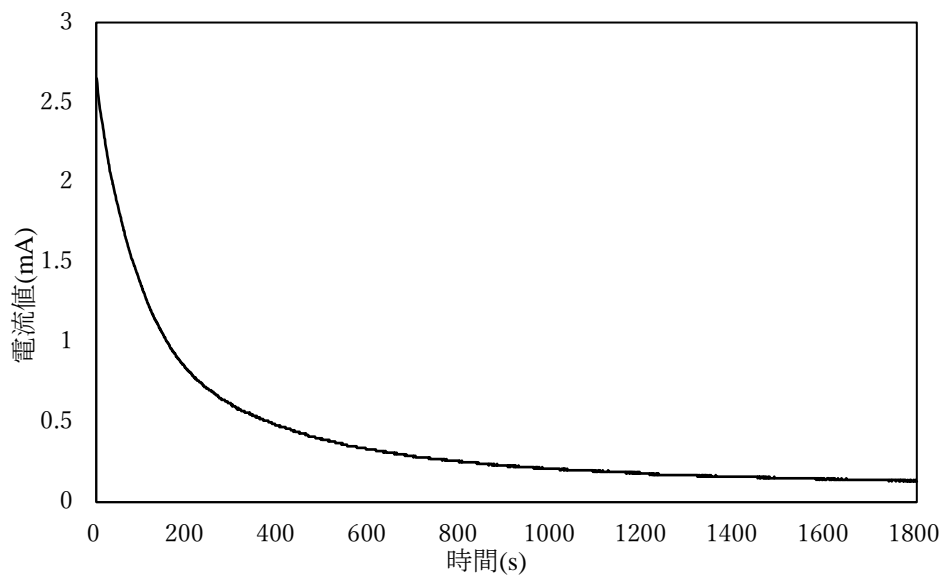


Fig 4-34. PAE(PMDA/ODA)固形分濃度 1 wt%、NMP : EtOH = 1 : 2、ペーマイトアルミナ 15wt%の微粒子分散液を用いて 40 V で電着を行った結果(Run 10 on Table. 4-8)。

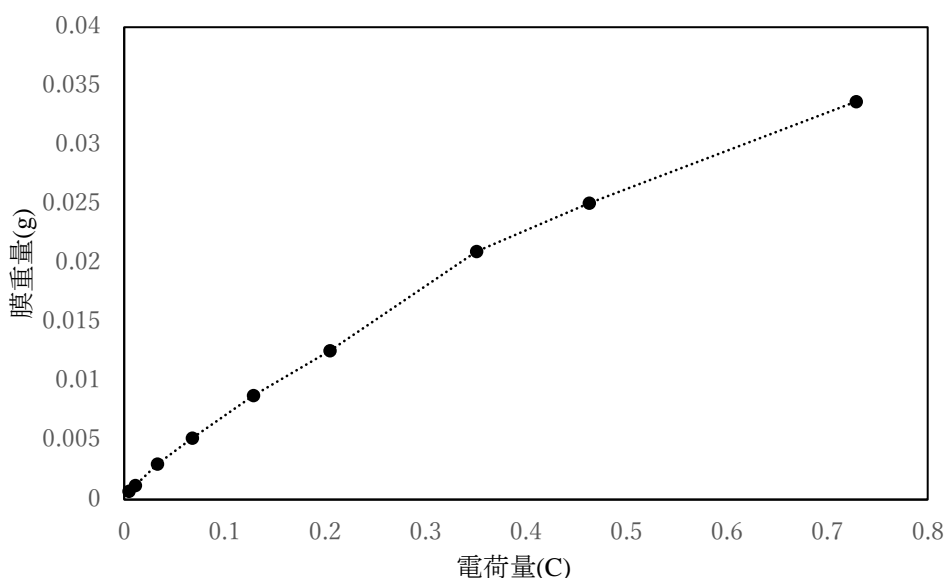


Fig 4-35. PAE(PMDA/ODA)固形分濃度 1 wt%、NMP : EtOH = 1 : 2、ベーマイトアルミナ 15wt%の微粒子分散液を用いて 40 V で電着を行った結果(Run 1-10 on Table. 4-8)。横軸に各電着時間までの電流値を積分して求めた電荷量、縦軸に膜重量の変化。

#### 4. 3. 5. PAE(PMDA/ODA)/ベーマイトアルミナハイブリット電着膜の物性

電着膜の加熱温度におけるイミド化率を算出した。固形分濃度が 1%、貧溶媒と両溶媒の比が 1:2、ベーマイトアルミナの含有量が 15 %の電着液を用いて 40 V で 10 分間電着を行った。得られた塗膜を 80°Cで 1 時間焼成後に銅板から剥離し IR 測定を行った。同様に 150°Cで 30 分、210°Cで 30 分、240°Cで 30 分、270°Cで 30 分、300°Cで 10 分間の加熱後に IR を測定した。得られたスペクトルを吸光度に変化したのちに、 $1776\text{cm}^{-1}$ の高さと $1500\text{cm}^{-1}$ の高さを求め、 $1776\text{cm}^{-1}$ の値を $1500\text{cm}^{-1}$ の値で割りイミドと芳香環の比を求めた。次に 300°C加熱時の値を 100%としてイミド化率を算出した。求めた値を Table. 4-9 に、イミド化率をグラフにしたものを Fig.4-36 に、温度ごとの IR スペクトルの変化を Fig.4-37 示す。

温度経過によってイミド化率が高くなっていることが分かった。また、Fig.4-37 の  $1776\text{cm}^{-1}$ を見ると加熱によってイミド基の割合が大きくなっていることが確認できた。

Table 4-9. ポリアミドエステル(PMDA/ODA)加熱温度におけるイミド化率

Heating temperature (°C)	Absorbance ratio (1776cm <sup>-1</sup> /1500cm <sup>-1</sup> )	Imidization ratio (%)
80	0.0568	58
150	0.0647	66
210	0.0834	85
240	0.0869	89
270	0.0960	98
300	0.0980	100

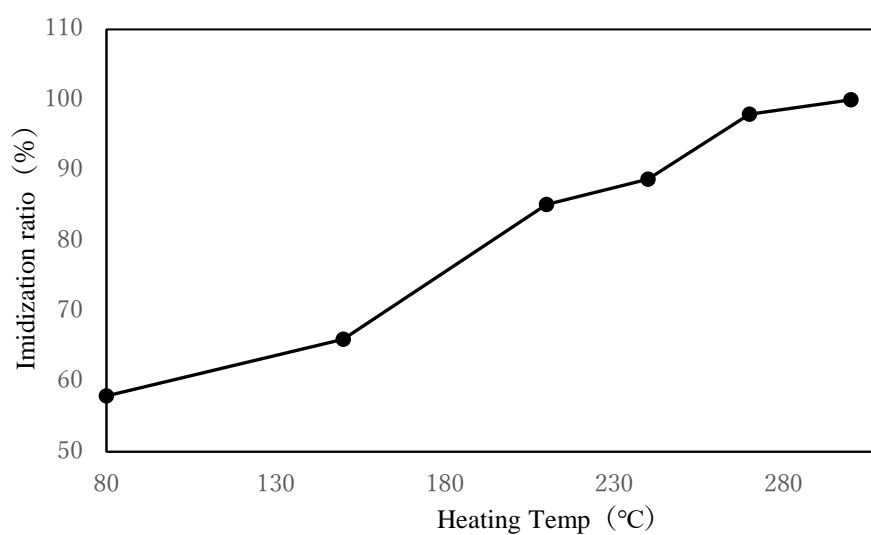


Fig 4-36. PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 電着膜の温度におけるイミド化率

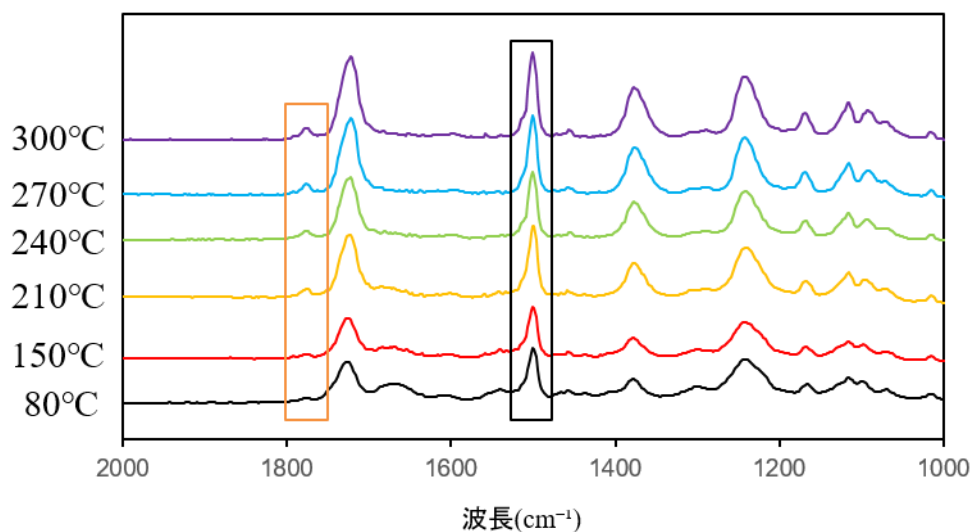


Fig 4-37. PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 電着膜の温度における IR スペクトルの変化。オレンジ色の枠 1776  $\text{cm}^{-1}$ 、黒色の枠 1500  $\text{cm}^{-1}$

次に電着膜の TG-DTA を測定した。固形分濃度が 1%、貧溶媒と両溶媒の比が 1:2、ペーマイトアルミナの含有量が 15 %、30 %の電着液を用いて 40 V で 10 分間電着を行った電着膜を用いた。また、比較用として Katon フィルムの測定も行った。昇温条件は 10°C/min で 300°C→50°C→600°Cで行った。

Fig.4-38 に Kapton、Fig.4-39 に PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 15 %、Fig.4-40 に PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 30 %の熱重量減少の結果を示す。

Kapton の 10 % 重量減少温度は 570°Cであり、PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 15 %、PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 30 %の 10%重量減少温度は 580°C、569°Cであったことから Kapton と同等の高い耐熱性を有することが分かった。また、アルミナの含有量は 16%、28%であったことから電着膜中に含まれるペーマイトアルミナは PI に対する含有率と一致していると考えられ、ペーマイトアルミナは電着膜に均一に分散していると考えられた。

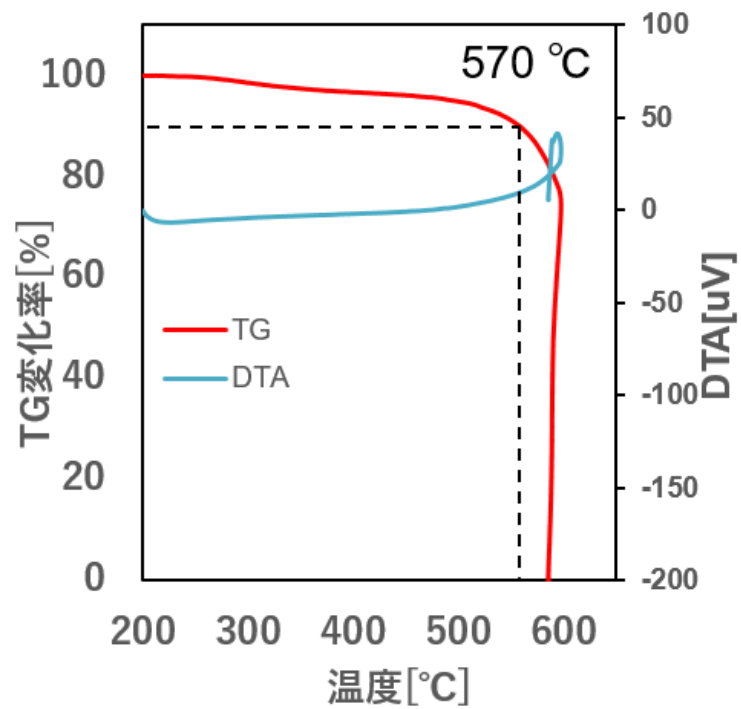


Fig 4-38. Kapton の TG 変化率と DTA

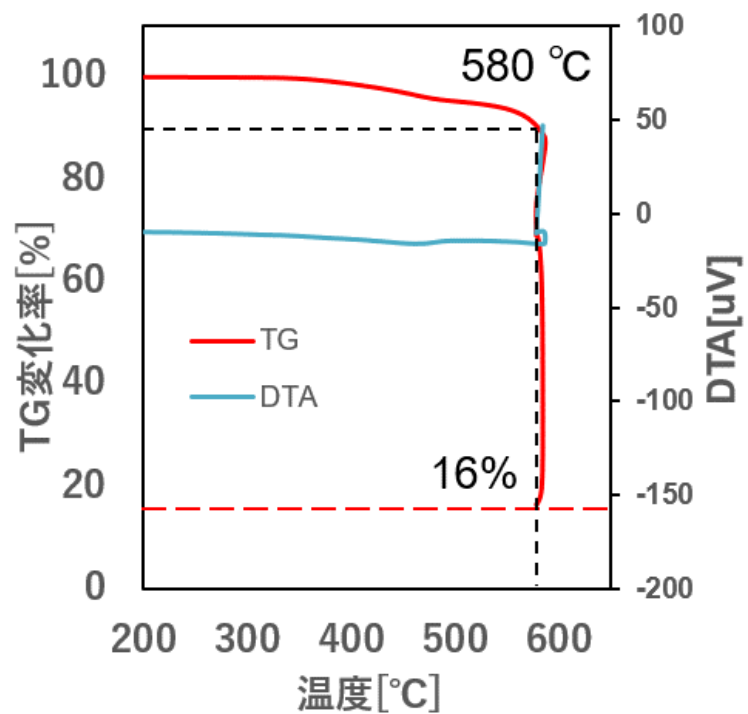


Fig 4-39. PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 15% の TG 変化率と DTA



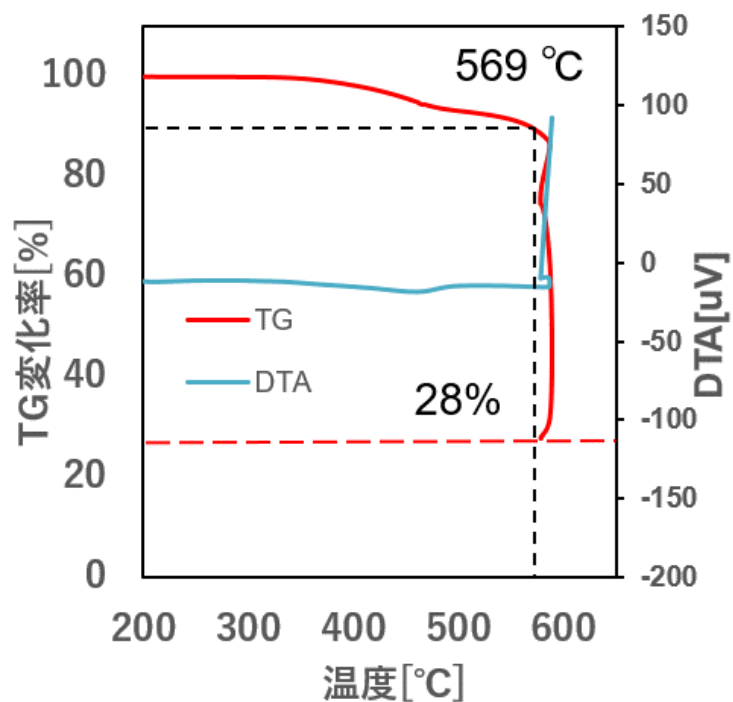


Fig 4-40. P PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 30 %の TG 変化率と DTA

次に電着膜の引張試験を行った。固形分濃度が 1%、貧溶媒と両溶媒の比が 1:2、ベーマイトアルミナの含有量が 15 %の電着液を用いて 40 V で 10 分間電着を行った電着膜を用いた。引張試験の条件と結果を Table. 4-10 に、応力-ひずみ曲線を Fig.4-41 に示す。

引張試験の結果電着膜は変位が 6%と伸び率が低いと分かった。これはベーマイトアルミナを添加したことによって膜が脆くなったことが原因であると考えられた。

Table 4-10. 引張試験の条件と結果

引張速度	膜厚	幅	破断点	
			応力	変位
mm/min	mm	mm	N/mm <sup>2</sup>	%
20	0.037	4	85.17	5.95

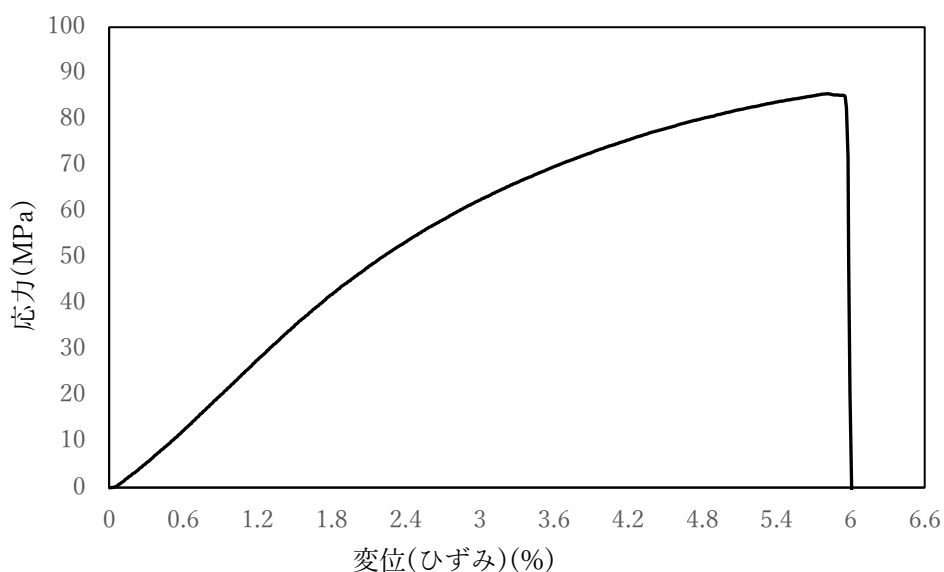


Fig 4-41. 応力-ひずみ曲線

次に反応機構の確認を行うために pH 変化における分散液の変化を確認した。電着液を 10 mL 測り取り、そこにトリエチルアミンおよび乳酸を滴下した。外観を Fig.4-39 に示す。塩基性になったことで直ぐに凝集沈殿が見られた。そこで、10 mL 分散液にエタノールで 100 倍希釈したトリエチルアミンを滴下した。外観を Fig.4-40 に、一日経過後の粒子径およびゼータ電位を Table. 4-11 に示す。1 滴滴下時では変化が見られなかったが 2 滴滴下時に凝集が始まり、10 分後には完全に沈殿した。pH は pH7 程度から変化が見られなかった。粒子径の変化を見ると希釈したトリエチルアミンを 1 滴滴下後は粒子径が大きくなっており、ゼータ電位の絶対値が非常に小さくなっていることが分かった。このことから粒子同士の電荷反発が小さくなることで凝集沈殿が起これと考えられた。

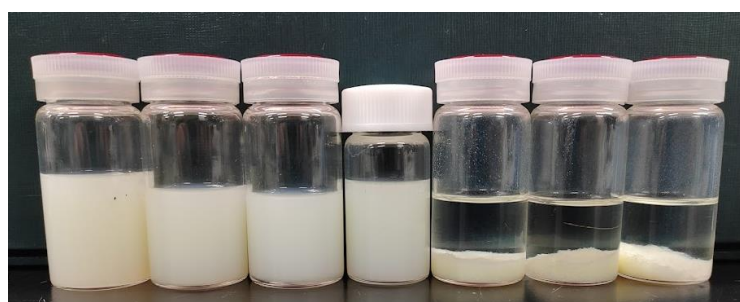


Fig 4-42. 分散液 10 mL に乳酸と TEA を滴下し、一日静置後の外観  
 (左から乳酸 6.0 mL, 3.0 mL, 0.5 mL, 0 mL, TEA 0.3 mL, 1.0 mL, 5.0 mL)  
 (PAE 固形分濃度:1.0 wt%、両溶媒と貧溶媒の組成比:1:2、ペーマイトアルミナ 15 wt%)

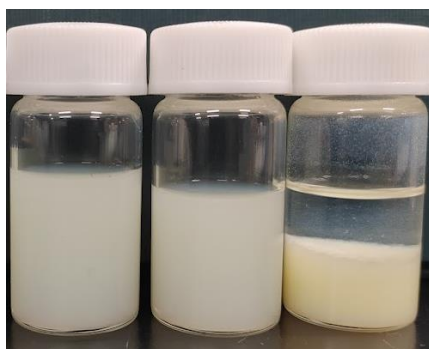


Fig 4-43. 100 倍希釈した TEA を滴下後の外観  
 左から分散液, TEA 1 滴滴下, TEA 2 滴滴下  
 (PAE 固形分濃度:1.0 wt%、両溶媒 : 貧溶媒 = 1 : 2、ペーライトアルミナ 15 wt%)

Table 4-11. 分散液への TEA100 倍希釈液滴下時の結果

Run	滴下量 (滴)	粒子径 (nm)	ゼータ電位 (mV)	結果
1	0	151	95.3	分散
2	1	165.5	22.9	分散
3	2	-	-	沈殿

次に、調製した PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 分散液の保存安定性を調べた。比較用として BR ワニスを用いたポリアミド酸の分散液を用いた。BR ワニス分散液は PAA 固形分濃度:0.43 wt%、両溶媒と貧溶媒の組成比:1:4 貧溶媒とし、トリエチルアミンを加えて調製した。BR ワニス分散液調製直後に電着を行いイミド化、7 日経過後に電着を行いイミド化、7 日後の分散液の外観を Fig.4-44 に示す。また、PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 分散液の調製直後に電着を行いイミド化、30 日経過後に電着を行いイミド化、45 日後の分散液の外観を Fig.4-45 に示す。

BR ワニスの分散液は 7 日経過後には良好な電着塗膜が得られず、分散液は凝集し分解が進んだことが分かった。それに対して PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 部分散液は 30 日経過後も良好な電着膜が得られ、45 日経過後も電着液は分散していた。

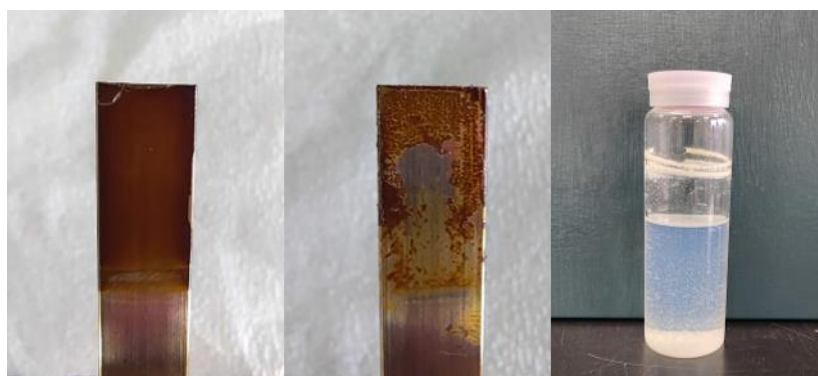


Fig 4-44. 左から BR ワニス分散液調製直後に電着、焼成したサンプル、7 日保管後の分散液を用いて電着、焼成したサンプル、7 日保管後の分散液外観 (PAA 固形分濃度:0.43 wt%、両溶媒:貧溶媒=1:2)

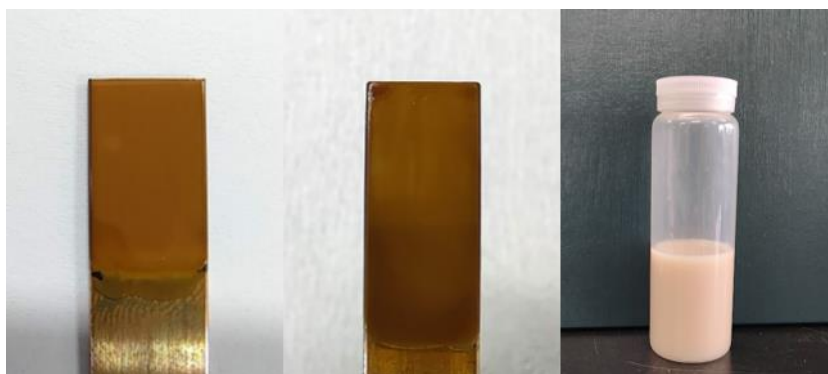


Fig 4-45. 左から PAE(PMDA/ODA)/AlOOH 分散液の調製直後に電着、焼成したサンプル、30 日保管後の分散液を用いて電着、焼成したサンプル、45 日保管後の分散液外観 (PAE 固形分濃度:1.0 wt%、両溶媒:貧溶媒=1:2、ペーマイトアルミナ 15 wt%)

#### 4. 4. 結論

保存安定性に優れたカプトン骨格のカチオン電着材料を目標にポリアミドエステル(PMDA/ODA)の合成を行った。まずポリアミド酸(PMDA/ODA)のエステル化を検討した。ヨウ化メチルを添加し加熱反応を行ったが導入率が 34%であった。導入率向上のために昇温を行ったところ、イミド化反応が進行し不溶化した。種々反応条件を検討したが、イミド化反応が競争して起こるため収率よくエステル化体を得ることが出来なかった。

次にモノマーを作成し重合を行った。メタノールとピロメリット酸無水物を反応させジメチルピロメリット酸を合成したのちに縮合剤として DBOP を用いて塩基存在下で ODA と反応させポリアミドエステル(PMDA/ODA)を合成した。

ポリアミドエステル(PMDA/ODA)にペーマイトアルミナを添加したのちにエタノールを滴下し分散液を得た。その分散液に電圧を印加することで陰極に電着塗膜が得られた。クーロン効率は 46

mg/C であった。得られた塗膜の物性評価を行ったところ、10%重量減少温度が 580°Cと耐熱性があることが分かった。

PAE(PMDA/ODA)/AIOOH 分散液からは、30 日経過後でも良好な電着塗膜が得られた。

#### 4. 5. 引用

1. A. Kobayashi, H. Wada, M. Yamashita, S.Bando, T. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 31 (2018) 607-612.
2. S.K.Park, S. Y. Park, C. J. Lee, *Polymer*, 41 (2000) 433-440.
3. V.J.Pastore, T.R.Cook, J.Rzayev, *Chem. Mater.*, 30 (2018) 8639-8649.
4. M. Ueda, A. Kameyama, K. Hashimoto, *Macromolecules.*, 21 (1988) 19-24.
5. L. P. Buchwalter, *J. Vac. Sci. Technol.*, 7 (1989) 1772-1777.
6. 今井淑夫, "合成と化学構造制御ーポリイミド生成反応における副反応の制御", *ポリイミド最近の進歩*, (1992) 5-15.

## 第5章 静電スプレー法によるコイル溶接部絶縁技術の開発

### 5.1. 序

#### 5.1.1 研究背景・研究目的

前章まで、鉄心のスロット部に格納されるコイルについては、電着塗装にて検討した結果を報告してきたが、モータを製造する際には、コイル同士を溶接した部位についても絶縁皮膜を形成する必要である。コイルの結合は、絶縁材料を剥離して金属導体同士を溶接する事で行われる。事前剥離や溶接時の高熱で絶縁皮膜が除去されているため、導体が露出しているが、そのままでは、漏電を起こしたり、導体露出部からスパークを生じてモータを短絡させたりするため、再度絶縁する必要がある。断面が丸形状のエナメル線(丸エナメル線)を用いる場合、1本のエナメル線で一相分のコイルを連続して製造しやすかったことから、コイル間溶接部をモータの外側に取り出して集約したり、そもそもこの溶接個所を減らしたりしやすかった。平角エナメル線を用いるようになると厚み幅の向きを区別して、整列に巻き付ける必要があり、且つ捻じれを発生させられない等の制約が生まれた。また、ステータの形状は、円筒状であることから、1本のエナメル線を用いて、一相分のコイルを連続して作成することは、困難となった。平角エナメル線を用いてコイルを作成する場合は、1コイルずつ作成し、ステータに組み込んだ後にコイルの末端部の絶縁皮膜をレーザーやカッターなどで剥離し、末端の銅を露出させた後にレーザーで溶接したり、端子としてバスバーを介して接続されたりして、同相のコイルを連結する工程が設けられてきた。溶接を用いた場合は、導体が露出しているため、導体露出部を再度絶縁処理必要があった。

近年では、セグメントコイル方式(Fig. 5-1)で製造されたモータが、日本国内のEV駆動モータに適用されるケースが増えているが、コイル間溶接部は、これまでエポキシ樹脂[1]、ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂に浸漬したり、粉体塗装したりする方法で行われてきた[2]。これらは、有機溶媒を生じない為、環境負荷が小さく、工場の危険物対応が必要ないなど、利点がある方法であるが、ポリイミド等の高耐熱熱硬化性樹脂に比べ、耐熱性が低く、折角コイル部にポリイミドを被覆していても、この溶接部の絶縁材料を守る高出力化に限界があり、平角線による占積率の向上によるモータの高出力小型化技術の効果が小さくなってしまふ。

本研究で取り組んだモータは、Fig.5-2のようなコイルエンド部にコイル溶接部が放射状に並んでいる形状であった。

そこで、本研究では、高耐熱ポリイミド樹脂をコイル溶接部に塗装する検討を実施することにした。コイル溶接部もスロット部と同様に耐サージ性、耐部分放電性が求められることを前提に無機粒子を配合したポリイミド塗料の検討に取り組んだ。ポリイミドのような高耐熱の熱硬化性樹脂を用いて絶縁処理する方法としては、Table.5-1に示す方法が考えられる。



Fig5-1. セグメントコイル方式モータのコイル間溶接部[3]

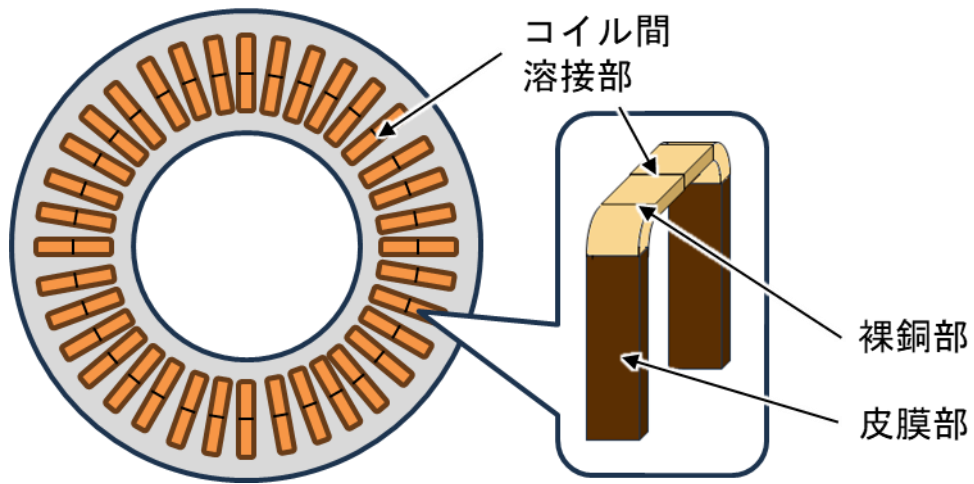


Fig5-2. 本研究で対象とするモータコイル溶接部構造

Table 5-1.絶縁方法とそのメリット、デメリット及び評価結果

絶縁方法	メリット	デメリット	評価
テープ巻	絶縁膜の厚さが均一	自動化が困難 粘着剤の耐熱性が不足 重ね部が必要	×
ディップ	高濃度塗料の使用が可能	複雑なコイル溶接部に均一に塗装出来ない 焼成時に発泡し、外観が悪化する	×
粉体塗装	厚く絶縁性の高い皮膜が得られる 技術が確立されている	耐熱性が不足する	△
電着塗装	均一な絶縁膜が得られる。 導体露出部に選択的に塗装可能	溶接部のみを浸漬させるため、モータ構造の 端に位置させる必要がある。	△
静電スプレー	導体露出部に選択的に塗装可能 高濃度塗料の使用が可能	塗料が飛散し、周囲を汚す可能性がある スプレーノズルの反対側の面に塗装が難しい	○

それぞれのメリット、デメリットを比較した。粘着層を持つポリイミドテープを巻くテープ巻の方法について考察した。ポリイミドのテープは、市販され、製造工程も安定しており、比較的安価に入手する事が可能である。しかし、既存の接着剤は、熱で熔融する機構や硬化する機構を取らざるを得ず、どちらも耐熱性が低い樹脂であり、熔融粘度が高いことから、溶接部の複雑な形状を埋める事が出来ず、導体と密着しにくいと考えられる。ディップ方式、粉体塗装方式は、前述の通り、本件には採用出来ない。電着塗装は、本研究でも取り組んでおり、溶接部をモータの端部に位置させる事が出来れば、溶接部に均質な絶縁膜を形成できる可能性はある。静電スプレー塗装についても構造上の制約がある事は、同様ではあるが、電着塗装と同様に導体露出部をアースに繋ぐ事で、選択的に絶縁処理する事が可能であり、電着よりも高濃度の液を使用する事が可能である。スプレー塗装である為、理想的に導体露出部に飛行せずに周囲を汚染する可能性がある事とスプレーノズル側でない面に上手く塗料を塗布できるかは課題であるが、検討するに値すると考え、検討を開始した。

静電霧化は、液体に高電圧を印可することで、静電反発により液体が、気相中で分散する現象であり、電場の中で、次々に分散し微粒子化する現象である(Fig.5-3)[4]。金属酸化物やタンパク質のナノ粒子製造等にも利用される等、液体の微粒子化には非常に優れた方法である。静電スプレー塗装は、エアースプレーと併用する方式とエアーを必要とせず、静電霧化現象のみを利用する方式の2つがある。いずれも液を粒子状に放出し、帯電させることにより、アースや対極に向かって飛行させると。エアースプレー方式を採用するには、エアーの種類、流量、圧力、液体の粘度、流量、比率と検討項目が多岐に渡る上に流量が大きいと考えられ、モータのコイル間溶接部のように対象物が小さく、狭い範囲を塗装するには向かないと考えた。また、エアーを使わない静電霧化方式は、流量が 0.1mL/分〜と小さく、印可した電荷をエアーに取られず、100%塗料に付与させる事が出来る為、電気コストは低い。同じ塗料粘度であれば、エアースプレーで得られる粒子径よりもレイリー分裂によって得られた粒子の方が、小さいと考えられる。また、後者は、スプレー形状を電圧や液流量により自在に変化させる事が出来(Fig. 5-4)、条件によっては、ストレート部を持たせ



る事ができる。このストレート部を活かす事で、塗装対象の裏面に塗料を塗布できると考えた(Fig. 5-5)為、後者の静電霧化方式を検討した。用いる絶縁材料については、一貫して耐サージ性、耐部分放電性が求められることを前提に無機粒子を配合したポリイミド塗料の検討に取り組んだ。

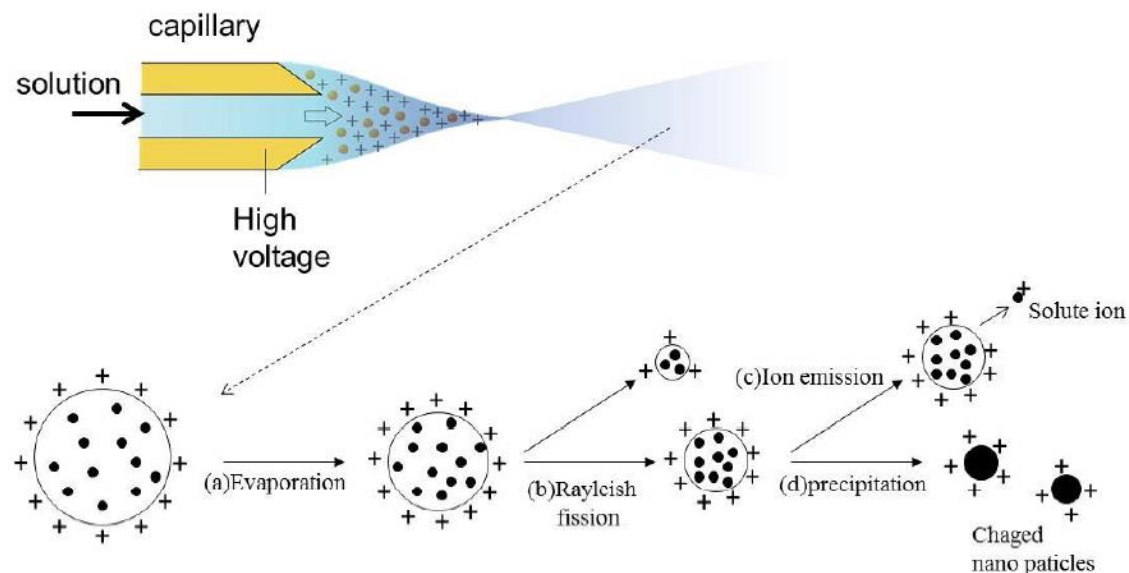


Fig 5-3. Schematic illustration of ion and nanoparticle formation by electro spray [4]

Pieces of liquid		Liquid jets	
Dripping mode		Cone-jet mode	
Microdripping mode		Oscillating-jet mode	
Spindle mode		Precession mode	
Multispindle mode		Multijet mode	
Ramified-meniscus mode		Ramified-jet mode	

Fig5-4. Appearance of electrostatic sprays [5].

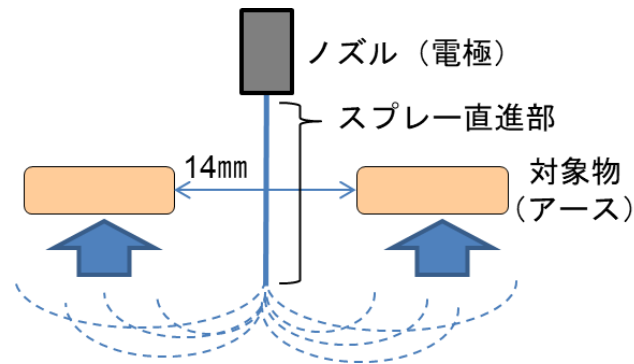


Fig 5-5. Spray shape to be achieved in this study

## 5. 2. 実験

### 5. 2. 1 試薬

4,4-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)、ピロメリット酸二無水物、3,3,4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)は、東京化成工業(株)製の特級試薬をそのまま使用した。

1-メチル-2-ピロリドン(NMP)は、超脱水グレードについては、富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬を不活性ガスのアルゴンを封入して使用した。特級グレードは、富士フィルム和光純薬(株)製の試薬をそのまま用いた。

無機ナノ粒子ゾル、及び粉末の無機粒子は、サンプル品や市販品をそのまま用いた。ベーマイトアルミナは、川研ファインケミカル(株)製のアルミナゾル(NMP) A1-10A、シリカゾルは、日産化学(株)製スノーテックス S、同 NS、同 AK を用いた。酸化マグネシウムは、(株)JHE 製の平均粒子径 2.2 $\mu$ m 品、表面処理ヒュームドシリカは、トクヤマ製の HM30S、HG-09、表面処理ヒュームドアルミナは、日本エアロジル製 AEROXIDE AluC805 を用いた。

### 5. 2. 2 物性測定装置

酸化マグネシウムのスラリーの粒子径およびゼータ電位測定は HORIBA nano Partica SZ-100 を使用し測定した。

硬化後の膜厚測定にはシンワ測定(株)製の 79523 デジタルマイクロメーター0~25 mm を用いて、幅広面(フラット面)と幅狭面(エッジ面)の絶縁部長手方向と幅方向の中央部を測定した。予め測定しておいた試験片寸法と絶縁膜外径寸法差の半値を皮膜厚とした。

耐電圧試験機は、鶴賀電機株式会社製の耐電圧試験機 MODEL8529 を用いた。サンプルである絶縁材料を塗布した試験片の絶縁部に10mm幅のアルミ箔を巻き付け、アルミ箔側に電極を接続し、平銅板の銅露出部にアースを接続して、1.5kVを60秒間印可した。5mA 以上流れた場合、失格とした。

絶縁破壊電圧は、東京静電製の耐電圧試験機 MS-30010-SP を用いて測定した。耐電圧試験と同様に、サンプルにアルミ箔を巻き、電極とアースを接続し、0V から 500V/秒の速度で昇圧し、5mA 以上流れた電圧を絶縁破壊電圧とした。

断面観察は、リファインテック製不飽和ポリエステル樹脂及び硬化剤を用いて、埋め込み樹脂を

作成して、研磨して作成した。テフロンパイプと油粘土で作成した容器内に試験片を立てて固定し、硬化剤と混合した不飽和ポリエステル樹脂を流し込み、常温で固め、埋め込み樹脂を作成した後、IMT 社製回転研磨機 IM-P2 を用いて#120, 800, 2000 番の耐水研磨紙を用いて磨き、最後に 8000 番のアルミナ粉で鏡面研磨して仕上げた。マイクロスクウェア製マイクロスコープ DS-3A を用いて観察し、写真撮影、皮膜厚測定を実施した。

### 5.2.3 ポリアミド酸 PAA(PMDA・BPDA/ODA)の合成

アルゴン置換した 300 mL セパラブルフラスコに ODA を 18.0 g (89.9 mmol)、1-メチル-2-ピロリドン(超脱水)(NMP)を 120 g 入れ、0.2 L/分のアルゴン気流下で、攪拌羽にて攪拌した。ODA が完全溶解したところで、氷水浴し、PMDA を 9.80 g (44.9 mmol)と BPDA を 13.2 g (44.9 mmol)を加え、超脱水 NMP 60 g を用いて、フラスコ壁面に着いた酸無水物を洗いこんだ。室温にて 18 時間反応させた。反応後は、ポリアミド酸 PAA(PMDA・BPDA/ODA)塗料としてガラス製サンプル瓶に格納し、冷蔵庫で保存した。

### 5.2.4 ポリアミド酸 PAA(PMDA/ODA)の合成

アルゴン置換した 300 mL セパラブルフラスコに ODA を 18.0 g (89.9 mmol)、1-メチル-2-ピロリドン(超脱水)(NMP)を 120 g 入れ、0.2 L/分のアルゴン気流下で、攪拌羽にて攪拌した。ODA が完全溶解したところで、氷水浴し、PMDA を 19.6 g (89.9 mmol)を加え、超脱水 NMP 30 g を用いて、フラスコ壁面に着いた酸無水物を洗いこんだ。室温にて 20 時間反応させた。反応後は、ポリアミド酸 PAA(PMDA/ODA) 塗料としてガラス製サンプル瓶に格納し、冷蔵庫に保存した。

### 5.2.5 無機ナノ粒子ゾルを用いた静電スプレー塗料の調整

無機ナノ粒子ゾルと PAA 塗料を有機酸を分散助剤として用いて、以下の方法で混合、攪拌して静電スプレー塗料を調整した。(株)マルエム製の 50mL サンプル管瓶にアルミナゾル 9.01g 入れ、リン酸エチルを 0.057g 追加し、スパチュラで良く手攪拌した後、NMP を 1.12g 添加し、再度よくスパチュラで手攪拌した後、PAA(PMDA・BPDA/ODA)塗料を 30g 添加し、再度スパチュラでよく手攪拌し、冷蔵庫内で静置して気泡を抜いて静電スプレー塗料を得た。静電スプレー装置のシリンジを押しす力に上限がある為、状況に応じて NMP で希釈した。

### 5.2.6 溶媒可溶性 PI(BPADA/DMB)の合成

300 mL セパラブルフラスコに m-トリジン(DMB)を 8.0011 g (37.7 mmol)、超脱水 NMP を 80 mL 入れ、アルゴン雰囲気下で、攪拌羽にて攪拌した。DMB が完全溶解したところで、氷水浴し、BPADA を 19.4228 g (37.4 mmol) 加え、40 mL の超脱水 NMP でフラスコ壁面に付着した BPADA を洗いこんだ。室温にて 20 時間反応させた後、無水フタル酸を 2 g (13.5 mmol) 添加して、5 時間反応した後、無水酢酸 8 g (78.4 mmol) とピリジン 8 g (101.1 mmol) 添加し、温度調節器(アズワン製デジタル高精度温度調節器 TMA-550K)とマントルヒータを設置し、50°C で 1 時間反応させ化学イミド

化を実施した。テトラヒドロフラン(THF)を 200 mL 添加して希釈後、メタノール 1 L 中に再沈殿後、ろ過、真空乾燥し、粉体を得た。粉体を再度 THF 300 mL に溶解させ、メタノール 1 L 中に再沈殿、ろ過、真空乾燥し、溶媒可溶性 PI(BPADA/DMB)の粉末を得た。

#### 5.2.7 ビーズミル粉砕機で微粒子化した無機酸化物スラリーの作成

酸化マグネシウムを NMP 溶液に予備分散した後にビーズミル粉砕することで、酸化マグネシウムの NMP 分散液を作成した。まず、(株)AIMEX 製ビーズミル粉砕機 S-NUM のベッセルに  $\phi 0.03$  mm ジルコニアビーズを 160 g 入れ、300 g の NMP を用いて、循環ライン内を NMP で満たした。S-NUM のステンレスホッパーに NMP を 300g 入れ、翼径 60 mm のディスパ翼付き攪拌棒を挿入し、新東科学製スリーワンモータ攪拌機を用いて、300rpm で、NMP を攪拌しながら、酸化マグネシウムを少しずつ添加し、約 1 時間で 30 g 添加し、予備分散液を作成した。次に S-NUM の攪拌機を 4200rpm で回転させ、送液ポンプでベッセル内に予備分散液を導入し、酸化マグネシウムの粉砕を実施した。ベッセルを通過して粉砕された酸化マグネシウムスラリーは、再びステンレスホッパーに戻り、再度ベッセルへ供給される。ベッセル内の液温度が 50°C 以下となるよう、冷却ジャケット内に上水を供給し、4 時間粉砕した。ステンレスホッパーに戻る吐出口にポリプロピレン製の 500mL アイボーイを設置して、酸化マグネシウムスラリーを 250 g 程度サンプリングを実施した。重量測定したアルミ箔上に酸化マグネシウムスラリーを 2 g 展開し、恒温槽中に置き、恒温槽を 120°C から 300°C へ昇温後、10 分保持した。恒温槽内の温度が 100°C 以下となったところで、アルミ箔を取り出し、重量測定することで、酸化マグネシウム濃度を求めたところ、5.43% であった。

同様の手順にて、トクヤマ製ヒュームドシリカ HM30S (濃度 6.32 %)、及び HG-09 (濃度 7.42 %)、日本エアロジル製表面処理アルミナ AEROXIDE AluC805 (濃度 5.90 %) のスラリーを得た。

#### 5.2.8 無機酸化物スラリーを用いた静電スプレー塗料の調整

粉末状の各種無機酸化物スラリーと PI 塗料や PAA 塗料を以下の方法で混合、攪拌して、静電スプレー塗料を調整した。PAA(PMDA/ODA)塗料 26.1g を株式会社シンキー製の自動・公転方式ミキサーあわとり練太郎 ARE-310 用 150mL 標準容器に加え、次いで酸化マグネシウムスラリーを 13.7g 添加し、あわとり練太郎 ARE-310 にセットし、20 分間ミキシング後、15 分間遠心分離を 1 セットとし、温度が上がらないように 30 分程度時間を空けて、3 セット実施して、静電スプレー塗料を調整した。静電スプレー装置のシリンジを押す力に上限がある為、状況に応じて NMP で希釈した。

#### 5.2.9 静電スプレー塗装工程

静電スプレー塗装は、ナガセテクノエンジニアリング(株)製の静電塗布装置 Micro Mist コーター PDR-390LM(Fig. 5-6)を用いた。30mL ディスポシリンジに気泡を含まない静電スプレー塗料を吸い入れ、気泡を抜いた後、ルアーロック接手を介してノズル部と連結し、ノズルボディにセットし、シリンジクランプで固定する。ノズル部に高電圧電源コネクタ(陽極)を接続した。アース側は、図のよ

うに配置し、コイル溶接部を模擬した試験片には、純銅板 1.6 mm×10.5 mm×65 mm R 面取りを 4 枚用いた。4 枚の純銅板サンプルと金属ブロックとの間にアルミ箔を挟み、アースと繋いだ。図のノズル走査範囲に対して、上面塗布条件と側面塗布条件、下面塗布条件を設定し、塗布した。上面塗布条件は、ノズル先端－銅板上面距離;75mm, ノズル速度;100 mm/秒, 走査ピッチ;1.0mm の条件とし、側面塗布条件は、ノズル先端－銅板上面距離;53mm, ノズル速度;100mm/秒, 走査ピッチ;0.1mm の条件とし、下面塗布条件は、ノズル先端－銅板上面距離;44mm, ノズル速度;44mm/秒, 走査ピッチ;0.1mm の条件とした。とは、アルミ箔で側面塗布条件と下面塗布条件は、銅板間距離 14mm の中央部 1mm 幅での走査条件である。図左奥角部から塗装開始し、図右手前角部で 1 サイクルの塗布動作が完了し、装置の原点に戻り、再度図左奥角部から塗布を開始するサイクルを 40 サイクル実施した。ノズルに 11kV の電圧を印可し、0.1mL/分の流量でシリンジを押す事で、塗料が噴霧される。MISUMI 製プレートヒータ MPHK-100-20-V100-W80 を金属プレートと試験片の間に挟み、WANPTEK 製直流電源 KPS1203D に接続し、38 W で加熱し、試験片の温度を 120°C±10°C に調整した。塗布が完了した試験片は、120°C に調整されたヤマト科学製の恒温槽 DX302 に保管し、300°C へ昇温後、10 分保持して焼成した。槽内の温度が 100°C 以下に下がったところで、試験片 4 枚の内、中央部 2 枚のみ評価対象とし、外観観察、皮膜厚測定、断面観察を実施した。

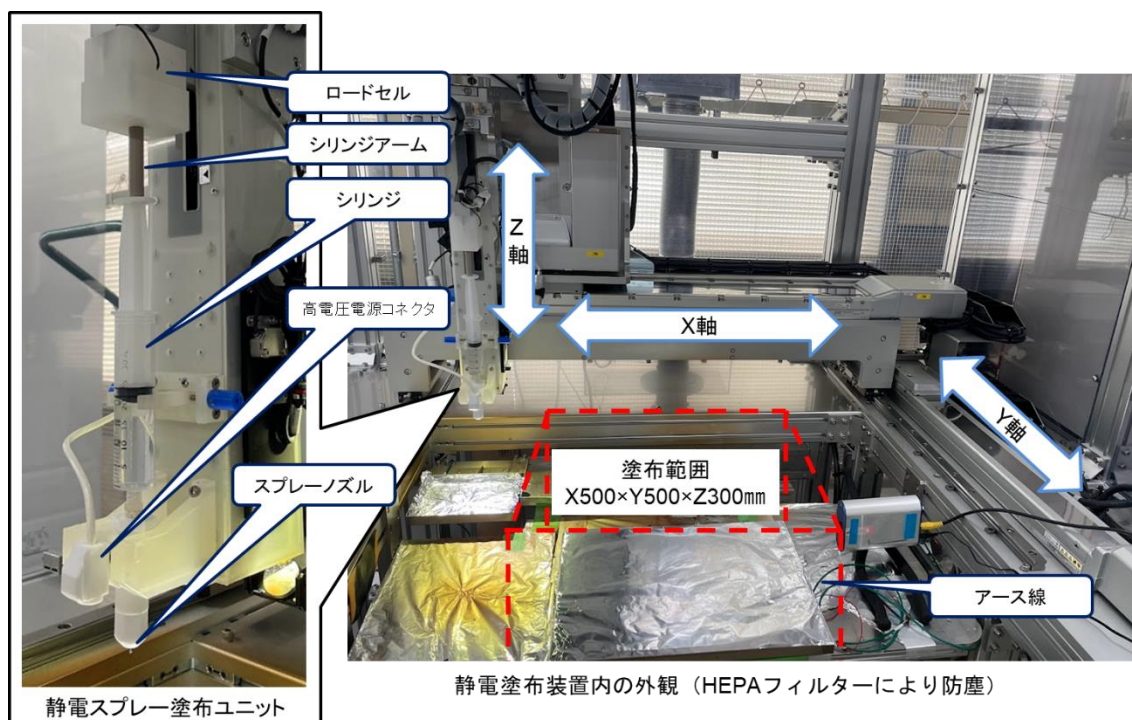


Fig 5-6. 静電スプレー装置の塗料供給機構、及びスプレー部の構造

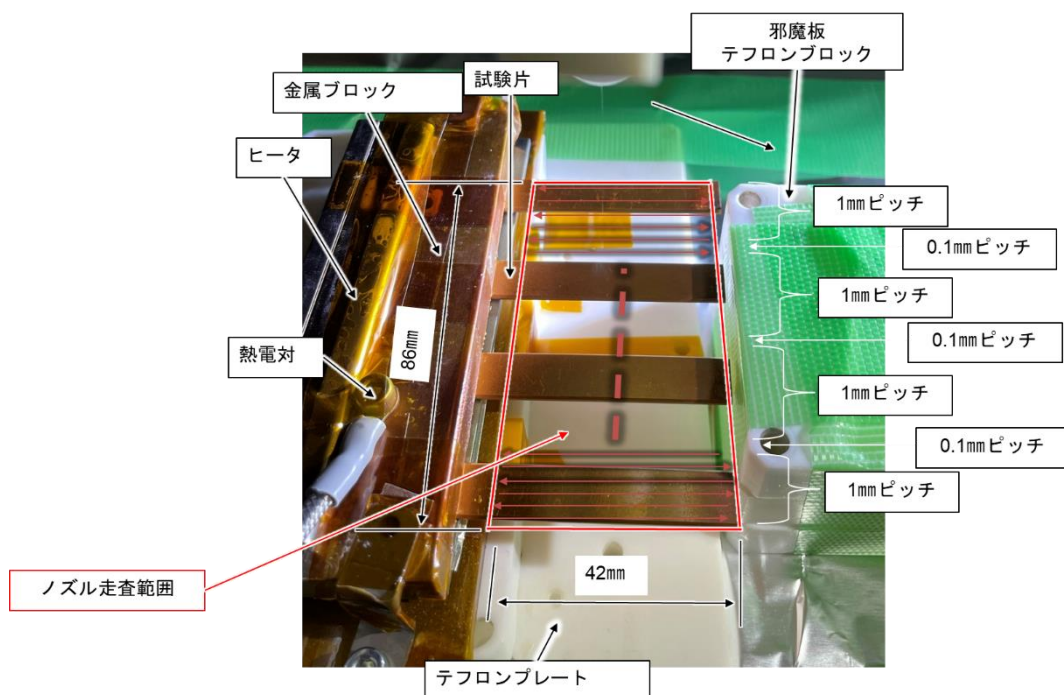


Fig 5-7. 静電スプレー検討治具、及びノズル走査範囲の寸法

### 5. 3. 結果と考察

#### 5. 3. 1 静電スプレー塗装材料検討

まず、静電スプレーに適するポリイミド系材料や無機フィラーを選定する為、材料選定検討を実施した。静電スプレーは、前述の通り、静電気を帯びた粒子を電気力線に沿って、アースに向かって飛翔させる技術である為、静電気を帯びない限り、適切に塗装する事は難しい。

各種ポリアミド酸、ポリイミドと無機粒子を組み合わせ実際に静電スプレー装置で噴霧し、スプレーの形状や状況を観察した。Table.5-2 に塗料の組成を示す。また、その際のスプレー外観をFig.5-8, Fig.5-9 に示す。

Table 5.2. Conditions of Vanish adjustment and Resuil of Spray.

Run	Polymer in vanish	Conditions of varnish adjustment					Results of Spray		
		(g)	Solvent	(g)	Inorganic particle	(g)	Solid conc(%)	Spray shape	straight ahead
1	PAA(PMDA/ODA)	3	DMAc/NMP	30	-	0	9.1	Ramified-jet	medium
2	PAA(PMDA・BPDA/ODA)	3	DMAc	30	-	0	9.1	Ramified-jet	medium
3	PAA(PMDA/ODA)	3	DMAc/THF	30	-	0	9.1	Ramified-jet	Short
4	PAA(PMDA/ODA)	3	NMP	30	boemite almina	0.9	11.5	Dripping & Multiple-jet	No
5	PAA(PMDA/ODA)	3	NMP	30	MgO	0.9	11.5	Ramified-jet	Long
6	PI(BPADA/DMB)	3	NMP	30	-	0	9.1	Ramified-jet	Long
7	PI(BPADA/DMB)	3	THF	30	-	0	9.1	Spider thread-like	medium
8	PI(BPADA/DMB)	1	NMP	30	-	0	3.2	Ramified-jet	Long
9	-	0	NMP	30	boemite almina	3	9.1	bicomponent	No



Fig 5-8. Spray shapes of (a)Ramified-jet , (b)random, (c)spider threa-like

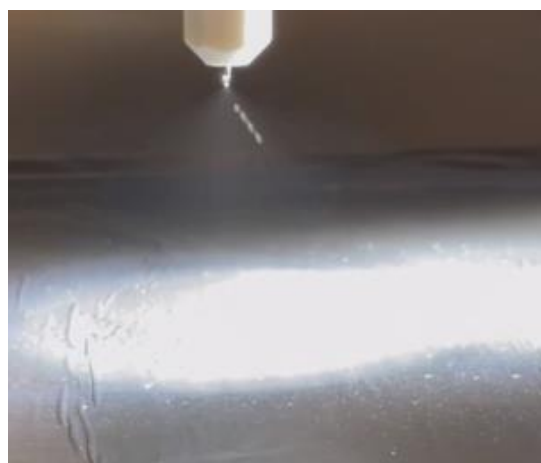


Fig 5-9. Dripping & Multiple-jet of Run5 in Table.5-2 .

PAA の合成は、試験片を加熱する温度を出来るだけ低くするために DMAcを用いた。溶媒の種類やそれに伴う粘度の変化によって、静電スプレーの状態が変化するか確認したが、Run1~3 では、溶剤組成に依らず、Fig.5-8(a)のように直進部を持った後に拡散する Ramified-jet の形状が出来ていた。NMP を用いたものに比べ、THF を用いた場合、塗料の粘度が下がるせいか、直進部の長さが短くなった。ペーマイトアルミナを添加したところ、Fig.5-8(b)のようにスプレー形状が安定せず、大きく拡散したり、大きな液滴が不規則に飛散する状態となった。ペーマイトアルミナと PAA は、時間を置くと、凝集してゲル化する事が分かっているため、混合後 30 分以内の短時間でスプレー作業を実施したが、凝集の影響がある可能性があり、Run10 でペーマイトアルミナのみスプレー状態を確認したが、Fig.5-9 のように噴霧の粒子の中から頻繁に大きな液滴が飛散する状態となり、スプレーの方向も安定せず、頻繁噴射角度が変化する現象が見られた。粒子が安定して存在しているはずのペーマイトアルミナ溶液であってもスプレーが安定しない事から、ペーマイトアルミナは、静電スプレーには向かない材料であると考えられる。ペーマイトアルミナは、ゾル・ゲル法で合成された

粒子であり、表面に高い正の電荷を有している。このことが、静電気による分極を阻害、または中和したのではないかと考える。

MgO と PAA 塗料の配合は、当初、PAA 塗料と MgO を手攪拌で混合したスラリーをあわとり練太郎を用いて予備分散させた後、AIMEX社製のバッチ式ビーズミル粉砕機 RBMIIのベッセルにφ0.1mmのジルコニアビーズと共に投入し、ポリアミド酸塗料中で湿式粉砕させながら、分散させる方法を検討した。しかし、ポリアミド酸を含むスラリーの粘度が高い為、粉砕攪拌時にジャケットからの冷却では、スラリー全体が冷却しきれず、部分的に熱イミド化が進行したと思われるゲル化物や固化が発生し、メッシュによるろ過では、ビーズとの分離が非常に困難であった。そのため、MgO と NMP をビーズミル粉砕機に掛け、スラリーを得てから、ポリアミド酸塗料と配合し、あわとり練太郎で分散させる方法をとる事にした。MgO 12 g と DMAc 48 g をビーカー内で混合し、ビーズと共にベッセルに投入し、5 分間 100rpm で予備攪拌後、サンプリングし、4200rpm にて 10 分、20 分、30 分で液を一部サンプリングしつつ、粉砕を実施した。その結果、平均粒子径は、初期 1.6 μm に対して、10 分後 725 nm、20 分後 345 nm、30 分後 271 nm となり、粒子径の減少が止まった 30 分で液を取り出し、メッシュ分離にてビーズと分離した。この際ビーズ洗浄の為、DMAcを用い、ろ液と合わせ、MgO/DMAc スラリー液を得た。得られたスラリーの濃度を測定したところ、13.5wt%であった。これを PAA 塗料と混合し、あわとり練太郎で分散させたが、凝集、沈降は発生しない均質な液が得られた。スプレー形状は、PAA 塗料単体で用いた場合と同様に直進部を持った Ramified-jet のスプレー形状が得られた。

可溶性ポリイミド PI(BPADA/DMB)については、スプレー形状としては、Ramified-jetとなったが、拡散した後の粒子が糸を引いているように見えた為、確認の為に試験片を Fig.5-8(c)のように 2 枚並べ、アースと接続して噴霧したところ、塗料が、蜘蛛の巣のように試験片間に繊維状の橋渡しとなった。これは、PAA に比べ、可溶性 PI の方が、溶剤に対する溶解性が低い為、噴霧後の吸湿により PI が析出し、拡散時に糸状になったものと考えられる。THF を用いると(Run7)ドーム状のスプレー形状ではなく、円柱状になり、粒子が互いに離れられない様子がみられた。濃度を下げる(Run8)とドーム状の形となったが、低下を招いてしまう事から、一旦可溶性ポリイミドを検討に使う事を見合わせた。

Run1の PAA 塗料を用いて、狙い通り、試験片下面にスプレー粒子が引き寄せられているか、撮影を試みたところ、試験片の高さでスプレーの拡散が起き、試験片脇を下向きに通過した粒子が、上方向に引き返し、試験片の下面に粒子が塗布されている様子が撮影された (Fig.5-10)。



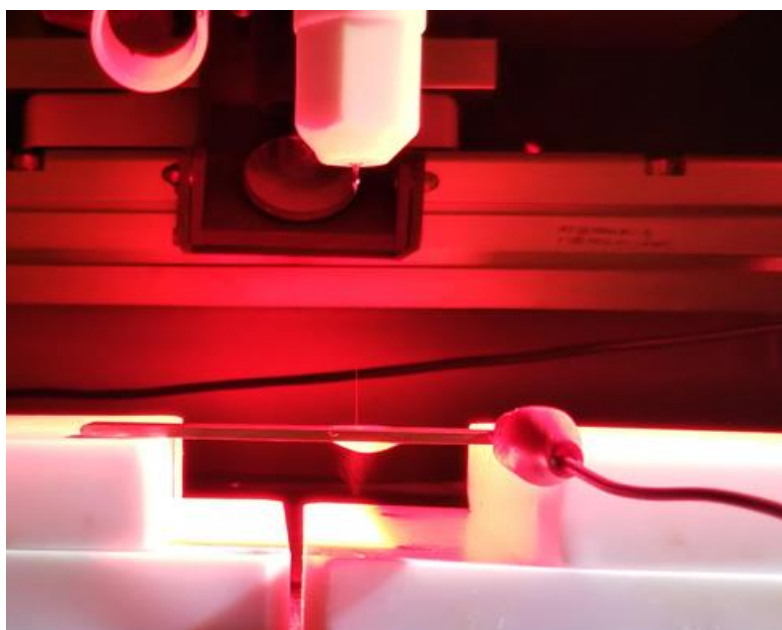


Fig 5-10. Coated on the underside of the sample by electrostatic spraying

### 5.3.2 酸化マグネシウムスラリーを配合したポリアミド酸塗料の静電スプレー検討

ベーマイトアルミナの適用が難しい状況であったが、形成する絶縁材料の中に無機粒子を配合し、耐部分放電性を実現する為、酸化マグネシウムを用いて、静電スプレー検討を実施した。塗料の配合とそれを用いたスプレー状態、及び試験片上に形成した皮膜の外観を Table.5-3 に示す。また、塗布焼成後の試験片の外観写真を Fig.5-11, Fig.5-12 に示す。

Table 5-3. Formulation and results of MgO-containing PAA vanishes

Run	PAA(PMDA・BPDA/ODA) (g)	Conditions of varnish adjustment					Results	
		NMP (g)	MgO (g)	Grinding bead diameter( $\phi$ mm)	Particle size of slurry(nm)	Solid conc(%)	Spray shape	Appearance of the test piece
1	7.20	44.80	-	-	-	13.8	Ramified-jet	Chapped
2	6.32	35.44	1.11	0.1	189	17.3	Ramified-jet	Chapped
3	3.87	23.83	0.683	0.03	155	16.0	Clogged up in the spray nozzle	-



Fig 5-11. Appearance of test pieces (left; top surface, right; bottom surface in Run1 Table.5-3)

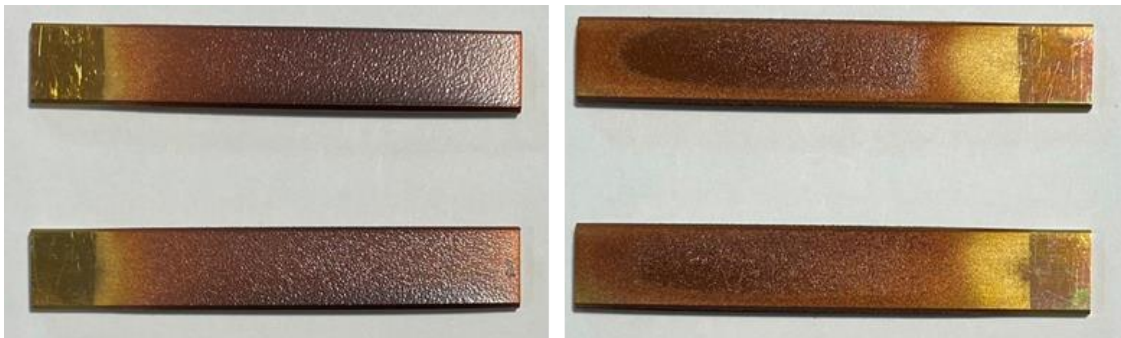


Fig 5-12. Appearance of test pieces (left; top surface, right; bottom surface in Run2 Table.5-3)

まず、PAA(PMDA・BPDA/ODA)塗料のみを用いてスプレー塗布したところ、Fig.5-8 のように皮膜が形成され、光沢がなく、くすんでいた。写真上側の試験片に対して、皮膜厚と絶縁破壊電圧を測定したところ、7.3kV と良好な絶縁性を示すものもあったが、1.4kV と低い数値を示すものもあった。表面のクスマについて、マイクロスコープで観察すると、Fig.5-13 のような外観であった。凹凸があり、高低差(Sz)は 6.35 $\mu$ m もある事が判明した。これは、静電スプレー塗布した際に銅板表面を加熱しておくが、その温度が 120 $^{\circ}$ C程度と高い温度にしている為、スプレー粒子の乾燥が早く、粒子が平たく変化する前に固まってしまっているものと考えられる。

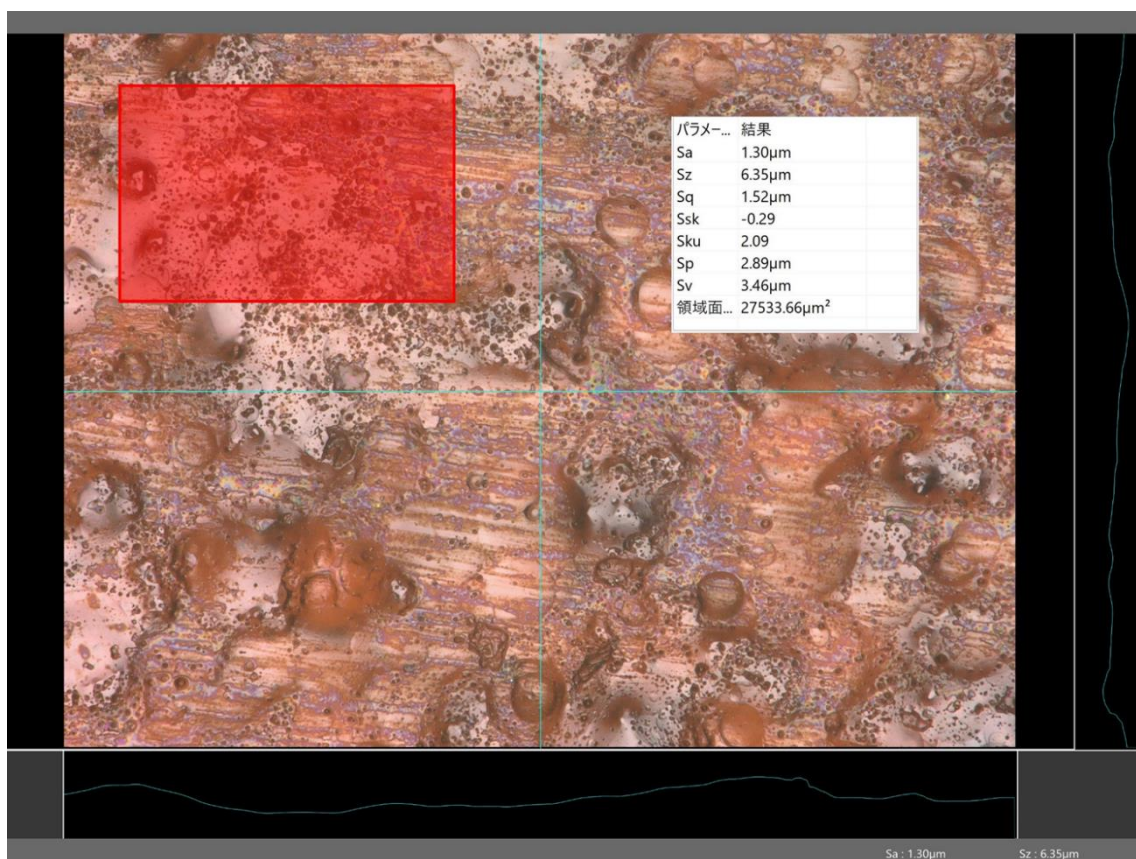


Fig 5-13. Magnified view of the test piece surface.

そこで、プレートヒータ出力を 32W に下げ、表面の温度を 110°C程度まで下げて静電スプレー塗布したところ、Fig.5-15 のように下面に割れが発生してしまった。これは、温度を下げたことで、銅板上での塗料の乾燥が不十分となり、塗膜が形成され、流動したことによる液だまりが生じ、その液だまりでの乾燥収縮に皮膜が耐えられず、割れたものと考えられる。粒子を含まないポリアミド酸塗料であれば、Fig.5-14 のように液だまりが出来ても、十分対応できる伸びがあるが、無機粒子を含有している為に伸びが不足している。粉碎時の粒子径を小さくするため、ビーズミル粉碎工程で使用するジルコニアビーズ径を  $\phi 0.1$  mmから  $\phi 0.03$  mmに変更し、更なる微細化により、皮膜伸びを向上させることで、割れを防ぐことが出来ないか検討した (Run3-Table.5-3)。



Fig 5-14. Appearance of PAA varnish electrostatic spray-applied test piece (110°C)



Fig 5-15. Appearance of PAA varnish + MgO electrostatic spray-applied test piece (110°C)

NMP 分散液の MgO 粒子の粒子径を測定したところ、平均粒子径は、155nm であり、ビーズ径変更前に比べ、僅かに小さくなった。しかし、PAA 塗料と配合したところ、Fig.5-16 のように凝集物が発生してしまった。これは、ビーズ径変更前には見られない現象である。粉碎で得た粒子である為、粒子の表面が活性なままであると考えられ、分散媒との相互作用で、安定した状態が作られていたが、PAA 塗料と混合する事で、分散媒との相互作用が崩れると凝集してしまうためと考えられる。粉碎により粒子を小さくすると、より凝集性が高くなるものと考えられる。

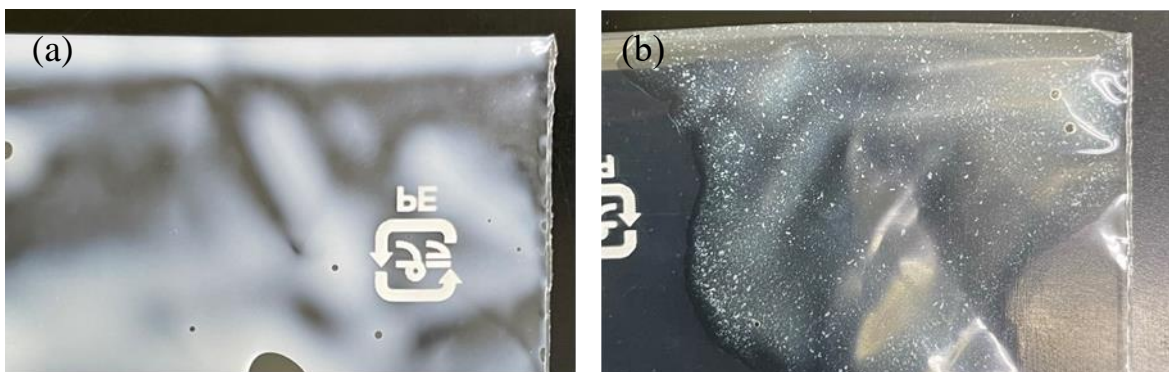


Fig 5-16. Appearance of magnesium oxide slurry solution(a), mixed with PAA Vanish(b)

### 5.3.3 表面処理ヒュームド粒子の適用検討

これまで、酸化マグネシウムとアルミナゾル、シリカゾルを検討してきた。酸化マグネシウムについては、粉碎が粗いと、乾燥、硬化時に皮膜割れが発生し、細かく粉碎するとポリアミド酸と混合した時の凝集性が高くなり、ノズルを詰まらせてしまった。ゾル・ゲル法で作成した各種ゾルを用いると電気的な作用と思われる不安定化が発生し、安定したスプレー形状を作る事が出来なかった。そこで、表面を有機化合物で処理されたヒュームド粒子を検討する事にした。ヒュームドシリカ粒子は、トクヤマ(株)製のレオロジル HG-09 とレオロジル HM-30S を用いた。ヘキサメチルジシラザンを用いて粒子表面の水酸基をトリメチルシリル化され、疎水化処理されている。HG-09 は、表面処理剤にアミノシランを併用する事で、一部をアミノシリル化し、正に帯電する機構を設けている。ヒュームドアルミナ粒子は、日本エアロジル(株)製の AEROXIDE Alu C805 を用いた。表面処理は、オクチルシランで処理され、疎水化されている。粒子の特性を Table.5-4 に示す。

Table 5-4. Properties of hydrophobic fumed silica and aluminum oxide

Product name	REOLOSIL		AEROXIDE
	HG-09	HM-30S	Alu C805
Grade			
Type	Hydrophobic Fumed Silica Positive electrostatic charge	Hydrophobic Fumed Silica Large specific surface area and very fine particles	Hydrophobic Fumed Aluminium Oxide
Surface treatment agent	hexamethyldisilazane, aminosilane	hexamethyldisilazane	Octylsilane
Mean primary particle size(c.a. nm)	22	7	14 (Calculated from BET)
Specific Surface Area (BET)(m <sup>2</sup> /g)	65	185 - 225	85 - 115
Carbon Content (%)	1.5	3.5	3.0 - 4.5
Bulk Density (g/L)	50	50	50
pH (4% suspension)	-	6.6	3.0 - 4.5
Other inclusions	Al<20ppm, Fe<20ppm	Al<20ppm, Fe<20ppm	purity >95%

ヒュームド粒子は、非常に比重の小さい微粒子である為、液体と接触すると急激に凝集し、粘度が急上昇し、取り扱いが難しくなってしまう。その為、粘度が高い PAA 塗料と直接混合する事は非常に困難である。まず、ビーズミル粉碎機を用いて、NMP 分散液を調製することにした。ヒュームド粒子は、粘度高い状態になってもせん断を与え続けければ、粒子の凝集が解こうされ、徐々に粘度が低下する。ビーズミル粉碎機は、非常に高いせん断を与える事が出来る事から、NMPを循環する系内に順次ヒュームド粒子を添加する事で、急激な粘度上昇を抑えながら、スラリー化が可能である。ビーズミル粉碎機 S-NUM のステンレスホッパーに 500mL の NMP を投入し、ベッセルには、φ0.03 mm のジルコニアビーズを 160g 入れ、NMP をポンプで系内を循環させる。ベッセル内の攪拌を開始し、NMP がステンレスホッパーに戻ってきたところで、ステンレスホッパーにヒュームド粒子を数 g ずつ投入し、約1時間かけて 30g 投入する。その後 5 時間解砕処理をし、ステンレスホッパー

への戻り液をサンプリングした。得られたスラリーの濃度を調査したところ、HG-09 は、6.97%、HM-30S は、8.34%、Alu C805 は、5.90%であった。得られたスラリーを PAA 塗料に混合し、無機粒子が固形分の 15wt%となるよう調製した。混合液は、あわとり練太郎を用いて 2000rpm で 20 分間分散処理後、遠心分離を 2200rpm で 10 分間実施した。調整したヒュームド粒子入りの PAA 塗料の組成と液外観を Table.5-5 に、外観を Fig.5-17 に示す。

Table 5-5. Conditions and results of vanishes preparation

Run	PAA(PMDA・BPDA/ODA) (g)	Vanish (g)	Fumed particle (g)	slurry (g)	Solid conc(%)	Appearance of varnish	Spray shape	straight ahead
1	7	50	HG-09	1.3	18	cleanness	Ramified-jet	medium
2	7	50	HM-30S	1.3	15	cleanness	Ramified-jet	medium
3	15	119	Alu C805	2.4	36	cloudiness	Ramified-jet	medium

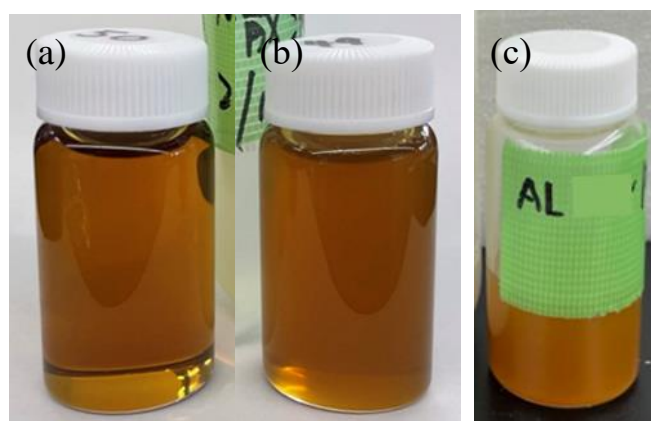


Fig 5-17. Appearance of electrostatic spray-varnish (a)Run1, HG-09 (b)Run2, HM-30S, (c)Run3, Alu C805

HG-09 を用いた塗料は、沈殿物や濁りも一切ない透明な外観であった。HM-30S を持ちいた塗料は、それに比べて若干濁りを生じたが、凝集物もなく透明性を保っており、良好な外観であった。Alu C805 を用いた塗料は、透明感は無く、濁りを生じたが、沈降物等は生じなかった。それぞれの塗料について、静電スプレーを実施したところ、全ての塗料で、良好な Ramified-jet の形状となり、適度な直進長さを持つ良好なスプレー作業性であった。

試験片 4 枚に対して塗装する検討を実施し、中央2枚について、外観や特性、断面観察を実施した。静電スプレー塗装時の試験片加熱温度は、ヒータ出力を 32.5W にし、試験片表面が 110°C であることを確認して塗布を開始した。ノズルは、プラスの電源に接続し、11kV 印可してスプレーした。試験片をアースに接続して実施した。上面塗布条件は、ノズル先端—銅板上面距離;75 mm, ノズル速度;100 mm/秒、走査ピッチ;1.0 mmの条件とし、側面塗布条件は、ノズル先端—銅板上面距離;53 mm, ノズル速度;100 mm/秒、走査ピッチ;0.1 mmの条件とし、下面塗布条件は、ノズル先端—

銅板上面距離;44 mm, ノズル速度;44 mm/秒、走査ピッチ;0.1 mmの条件とした。40 サイクル実施し、塗料の供給量は、0.1mL/分とした。

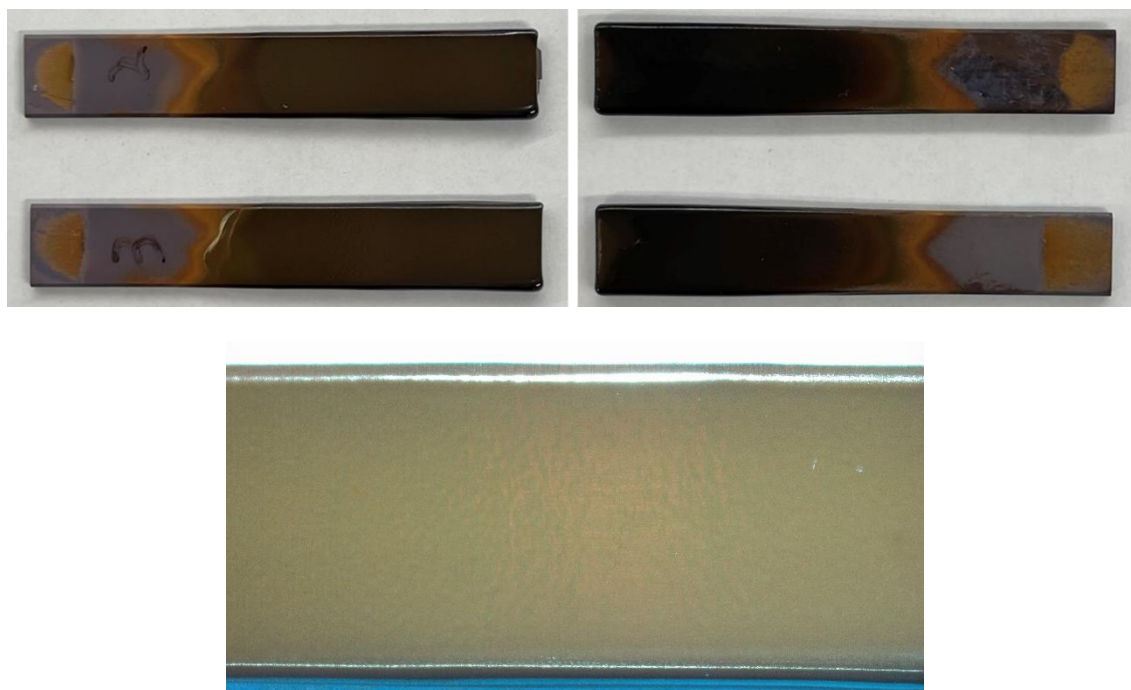


Fig 5-18. Appearance of electrostatic spray-applied test piece Run1 (HG-09)

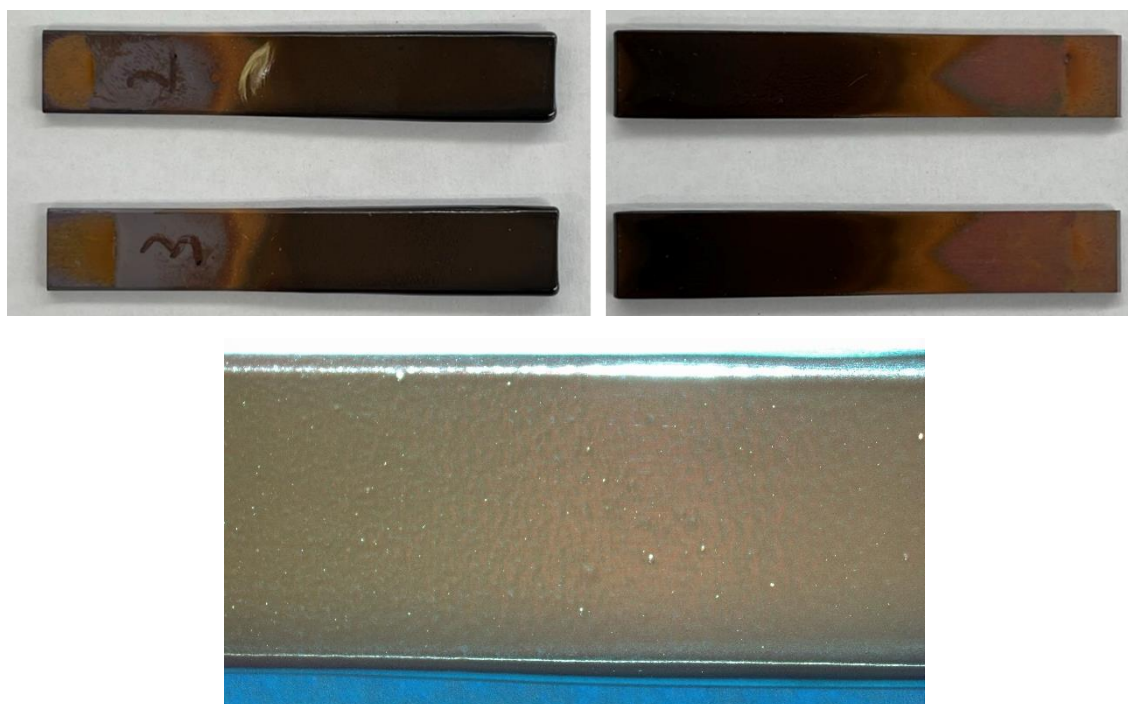


Fig 5-19. Appearance of electrostatic spray-applied test piece Run2 (HM-30S)



Fig 5-20. Appearance of electrostatic spray-applied test piece Run3 (Alu C805)

全てのサンプルで、割れは発生せず、これまでのサンプルと比べて滑らかな表面であった。HM-30S を用いたサンプルの表面を拡大して観察すると凝集物が確認された。これは、ヒュームドシリカの凝集物と考えられる。HM-30S スラリーと PAA 塗料と混ぜた際に塗料が僅かに濁った事からも塗料と配合した際に分散媒である NMP との相互作用による安定化が壊され、凝集したものと思われる。このことから、HG-09 のように表面処理にアミノシランを用いた事、一次粒子径が大きめで凝集力が比較的小さい事が、効果的であったと考えられる。

次に制作したサンプルの耐電圧試験と絶縁破壊電圧試験を実施した。結果を Table.5-6 に示す。全てのサンプルで耐電圧試験に合格した。絶縁破壊電圧試験では、全てのサンプルで、静電スプレー塗装部では破壊せず、近傍の被覆が無い部分まで沿面放電して絶縁破壊していたことから、静電スプレー塗装部は、表記の絶縁破壊電圧より高い絶縁性を有している。



Table 5-6. Withstand voltage and breakdown voltage test results of electrostatic spray-painted test pieces

Sample	Withstand voltage test (AC1500V-60s)	breakdown voltage test (kV)
Run1①	pass	6.7 <sup>*</sup>
Run1②	pass	7.0 <sup>*</sup>
Run2①	pass	5.1 <sup>*</sup>
Run2②	pass	8.1 <sup>*</sup>
Run3①	pass	6.5 <sup>*</sup>
Run3②	pass	6.5 <sup>*</sup>

※breaking down at the edge

次に各塗料で制作したサンプルの内1本について、断面観察を実施した。Run1①の断面写真を Fig.5-21 に Run2①の断面写真を Fig.5-22 に Run3①の断面写真を Fig.5-23 に示す。測定箇所は、上面の中央部(upper)、下面の中央部(under)、側面の中央部 2 か所(side1, side2)の計4か所を測定した(Fig.5-24)。全てのサンプルで、120 $\mu$ m 以上の厚い皮膜を形成する事ができた。

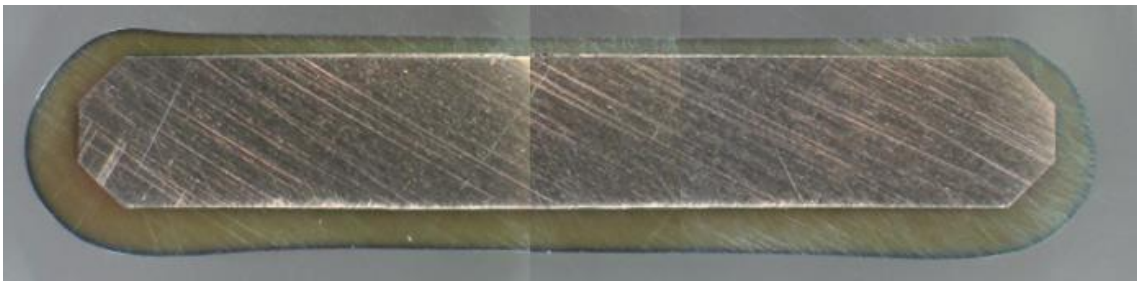


Fig 5-21. Cross-section view of Run1①

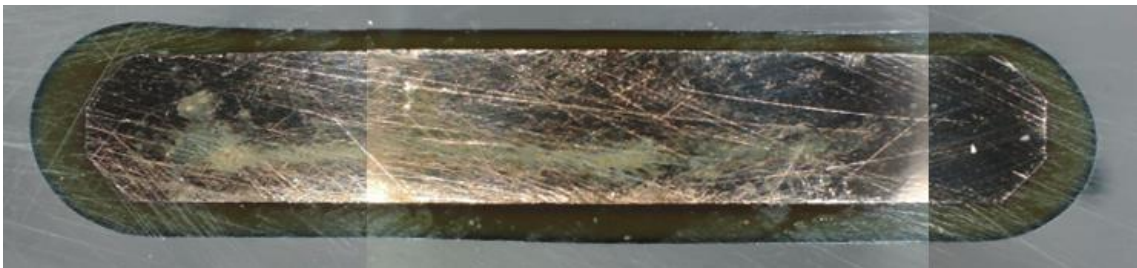


Fig 5-22. Cross-section view of Run2①



Fig 5-23. Cross-section view of Run3①

Table 5-7. Film thickness of electrostatic spray-painted test pieces

Measurement position	Film thickness (μm)		
	Run1①	Run2②	Run3③
upper	171	218	128
under	461	442	148
side1	578	637	238
side2	402	553	237

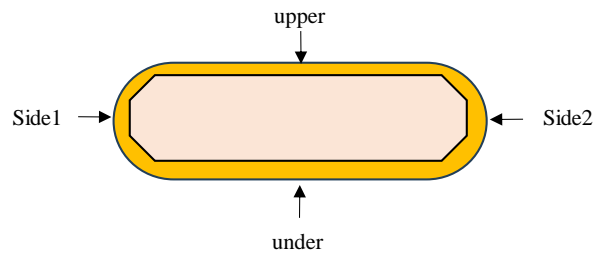


Fig 5-24 Measurement position of film thickness

#### 5. 4. 結論

コイル溶接部をポリイミド系高耐熱樹脂で塗装する為に静電スプレー塗装検討を実施した。

静電スプレーが可能な材料を選定したところ、ポリアミド酸塗料と酸化マグネシウムを用いた塗料が安定した Ramifide-jet の形状を実現する事ができた。可溶性ポリイミドは、溶解性が不足していると思われ、ベーマイトアルミナゾルは、粒子の帯電が影響していると思われる事象により、静電スプレー塗装には、使用できなかった。

酸化マグネシウムをビーズミルで粉砕する手法では、酸化マグネシウムの分散性が低い事に起因して、皮膜割れが発生した。対策の為、より細かく粉砕したところ、急激に凝集し、スプレーノズルを詰まらせる程の大きさの粒子を形成してしまい、静電スプレー塗布が不可能であった。

表面疎水化処理されたヒュームド粒子をビーズミル粉砕機で解砕する手法では、用いた全ての粒子が、NMPに対して分散性が良好で、ポリアミド酸塗料と配合しても凝集しにくく、静電スプレー作業性が良好であった。得られた絶縁部は、耐電圧試験をパスし、高い絶縁破壊電圧を有していた。断面観察では、128μm以上の皮膜が周方向に形成されている事が、確認された。

#### 5.5. 引用

1. 卷島達徳, 青木孝司, 加藤和生, "コイルの製造方法及びコイル", Japan Patent JP 2012-29399A (2006).
2. M. Niwa, Y. Serizawa, "Insulating Powder Paint ARONPOWDER® EL Series for Automotive Electronics", 東亜合成グループ研究年報 27(2022).
3. W. Lenggoro, K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Japan.*, 37(2000)753-760.
4. T. Mawkawa, T. Tokumi, H. Higashi, T. Seto, Y. Otani, "Effect of Solution Concentration on Breakup of Electro-sprayed Droplets and Emission of Solute Ions"(2004).
5. Z. Esa, M. Abid, J. H. Zaini, B, Aissa, M. M. Nauman, *Applied Physics A.*, 780(2022)2-39.

## 第6章 結言

工学は、これまで化石資源をエネルギー、資源にフル活用することで、食料の安定供給やエネルギーや資源の大量供給により、人類の繁栄と幸福に貢献してきた。これにより、80 億人を超える人口増大に貢献し、成熟した社会による緩やかな人口減少に差し掛かってきた。一方で、地球が誕生当時から一貫して固定化をしてきた炭素を地上に拡散させ、地球温暖化による種々の気候変動を引き起こし、近い将来にコントロールが効かない領域に達しようとしている。併せて海洋プラスチック問題など、世界的な環境汚染を起こした。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し、地球環境を正常化させることで、破滅的な予測を覆すことが、工学に求められている。

これらの要求を達成するため、全世界の国々が連携を深め、地球温暖化に歯止めをかける枠組みが始まった。エネルギーの脱化石資源化、非可食性バイオマスの利活用を進めて地球温暖化の抑制目標を達成するため、再生可能エネルギーの拡充と貯蔵化について、技術開発、インフラ整備が進められる予定である。それに伴い自動車の電動化、及び高効率化は、今後益々進められるが、絶縁材料がこれらの実現のカギとなっている。そこで、本研究では、地球環境のニーズに合わせて電着機能を持つ、耐部分放電性高耐熱ポリイミド絶縁材料、及び静電スプレー対応の耐部分放電性高耐熱ポリイミド絶縁材料を開発することを目的とした。

イオン性官能基を持ちいて電着能を付与するとが、常識であった電着塗装であるが、ビニル系官能基を導入することで、電解重合により、非イオン性の可溶性ポリイミドであっても電着塗装が可能か検討した。メタクリル基を有する可溶性ポリイミドを合成したが、単体での電着塗装は困難であり、微粒子化でも安定したものを出来なかった。ペーマイトアルミナを添加することで、分散助剤として働き、安定した微粒子分散液を得ることが出来、カチオン電着能を付与することができた。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。電着膜は、ペーマイトアルミナとポリイミドの比率が配合比通りであり、クーロン効率が 37 mg/C で膜厚 122  $\mu\text{m}$  の塗膜が得られた。この電着塗膜の 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。  
(第2章)

バイオマスの利活用を目的に近年、日本の杉を原料にしてポリエチレングリコールを用いて酸加溶媒分解反応で抽出されたグリコールリグニンを用いて、絶縁材料とする検討を実施した。官能基を付与せずに電着を実施したが、GL が塗膜中に配合されず、溶媒中に残ってしまうことが明らかとなった。GL にメタクリル基を付与した GL-MA を用いることでポリイミドと定量的に配合できると考え、検討した。GL-MA と PI(BPADA/AHPP)-MA とペーマイトアルミナを用いて微粒子化した分散液は、電着後の溶媒が無色となり、固形分残渣が小さいことから、定量的に塗膜中に配合可能と判断した。平角線に電着した塗膜は、48~115 $\mu\text{m}$  と厚い皮膜を形成でき、ピンホールフリーであり、

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%重量減少温度が 402 $^{\circ}\text{C}$ と低い数値であったが、バイオマスである GL を絶縁膜に利用した画期的な絶縁材料を開発した。(第 3 章)

ベーマイトなどのゾル・ゲル法等で合成した微粒子は、表面電荷が高く、電荷を持たないポリイミドに対して、カチオン電着能を付与できることが明らかとなり、カプトン型の高耐熱ポリイミドの電着を検討した。ポリアミド酸では、ベーマイトと凝集するため、カルボン酸基をメチルエステル化したポリアミドエステルを合成した。PMDA をメタノールでハーフエステル化し、ODA と重合して得たポリアミドエステルは、ベーマイトアルミナと混合しても凝集しなかった。微粒子化分散液は、均質で、高い保存安定性があり、30 日後でも塗膜の外観は良好であった。カチオン電着で得られた塗膜は、300 $^{\circ}\text{C}$ に焼き付けることで、完全にイミド化し、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)

モータ製造時のコイル間溶接部を絶縁塗装するために静電スプレー塗装を検討した。コイル間溶接部であってもコイルと同様、高耐熱、且つ耐部分放電性が求められるため、無機粒子を分散した絶縁塗料を検討した。ゾル・ゲル法等で合成された無機粒子は、分散助剤を用いても凝集してしまうため、スプレーが安定せず、使用できなかった。ビーズミル粉砕機で微粒子化した MgO は、微粒子化するほど凝集性が増し、スプレーノズルを詰まらせてしまった。表面を有機物でコーティングされたヒュームド粒子を用いたところ、高い微粒子の分散性が得られ、スプレー作業性は良好であった。基材の温度を最適化することで、均質で絶縁性の高い皮膜が得られ、8kV 以上であった。スプレーノズルとは反対側の面にも厚く均質な塗装が可能であり、断面観察では、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。これによりコイル間溶接部の塗装に適用可能な静電スプレー方式、及び静電スプレー塗料を開発した。(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・ゲル法等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、耐熱性に課題はあるが、本研究を通して、厚く・均一で高い絶縁性を有する絶縁皮膜が得られた。このことから、バイオマス適用のハードルが高い、自動車の心臓部でもある駆動用モータへの適用可能性を高めることが出来たと考える。今後も実用化に向けた研究・試験を継続し、筆者らが開発したバイオマス由来の絶縁材料により、高効率化された EV が走行する日を目指すと共に、地球の温暖化傾向が、サチュレーションする日を現実のものとしていきたいと考える。

## 業績

### 1 原著論文

#### 1 **Synthesis and Electrophoretic Deposition of Polyimide with Methacrylic Groups on the Side Chain**

Y. Funayama, R. Nozawa, A. Kobayashi, K. Iritani, D. Misho, H. Kikuchi, T. Yamashita, J. Photopolym. Sci. Tech., in Press.

#### 2 **Synthesis of Kapton-type Polyamide Ester and Study of Their Electrophoretic Deposition Function**

Y. Funayama, H. Takahashi, A. Kobayashi, K. Iritani, H. Kikuchi, D. Misho, T. Yamashita, J. Photopolym. Sci. Tech., in Press.

### 2 国際会議発表

#### 1 Design and Properties of Polyimides with Electrodeposition Ability for High Performance Insulators

T. Yamashita, A. Kobayashi, K. Iritani, Y. Funayama, H. Kikuchi,  
7th International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications 2022, October 31 (Santa Fe, USA)

### 3 国内学会発表

#### 1 Formation of Insulating Coating by an Electrodeposition Technique Using Soluble Polyimide Having Methacrylate Groups

Y. Funayama, A. Kobayashi, R. Nozawa, N. Ito, K. Iritani, D. misho, H. Kikuchi, Thi Thi Nge, T. Yamada, T. Yamashita

第70回高分子学会年次大会 3K21 (オンライン開催) 2022.5.27

#### 2 メタクリル基を有する可溶性ポリイミド/グリコールリグニン複合材料の合成と電着機能

船山泰弘, 小林亜由美, 野澤瑠麻奈, 入谷康平, 見正大輔, 菊池英行, ネーティティ, 山田竜彦, 山下俊

第71回高分子討論会 3Pc043 (北海道大学) 2022.9.7

#### 3 Electrophoretic deposition of Solvent Soluble Polyimide bearing polymerization groups

船山泰弘, 小林亜由美, 野澤瑠麻奈, 入谷康平, 見正大祐, 菊池英行, ネーティティ, 山田竜彦, 山下俊

東京工科大学サステイナブル工学研究会 C2-3 (東京工科大学片柳研究所) 2023.12.17

#### 4 カプトン®型ポリイミド前駆体ポリアミドエステルの電着挙動

船山泰弘, 高橋寿虎, 小林亜由美, 入谷康平, 見正大祐, 菊池英行, 山下俊

第71回高分子学会年次大会 3H20 (Gメッセ群馬) 2023.5.26

#### 4 登録特許 27 件

- 1 特願 2018-5404, 特許 7006290, エナメル線の製造方法, 日立金属, 佐藤巧, 船山泰弘, 秦昌平
- 2 特願 2018-508334, 特願 2021-28959, 特許 7147892, 絶縁電線、コイル及び車両用モーター, 日立金属, 田中康太郎, 菊池英行, 本田祐樹, 鍋島秀太, 花輪秀仁, 船山泰弘
- 3 特願 2018-4191, 特許 6988497, エナメル線用導体の製造方法及び製造装置並びにエナメル線の製造方法及び製造装置, 鈴木正彦, 船山泰弘, 本田祐樹, 佐藤巧, 大森研
- 4 特願 2018-18883, 特許 6962223, エナメル線の製造方法及び製造装置, 日立金属, 佐藤巧, 船山泰弘, 横山太一
- 5 特願 2017-242176, 特許 7095272, エナメル線塗料の溶剤回収方法及び溶剤回収装置、並びにエナメル線の製造方法, 日立金属, 船山泰弘, 鍋島秀太
- 6 特願 2017-112164, 特許 6516107, 塗料塗布装置、塗料塗布方法及びエナメル線の製造方法, 日立金属, 船山泰弘
- 7 特願 2017-107028, 特許 6868194, 調心機構付きダイス、エナメル線の製造装置およびエナメル線の製造方法, 日立金属, 船山泰弘, 石原純二, 宮地信介, 西村崇善
- 8 特願 2016-46960, 特許 6680000, 走行線の調芯機構および被覆線製造装置, 日立金属, 船山泰弘, 佐藤巧, 宮木将昭
- 9 特願 2016-46924, 特許 6631328, 絶縁電線の製造装置および製造方法, 日立金属, 佐藤巧, 船山泰弘, 大森研
- 10 特願 2016-167823, 特許 6852313, 絶縁電線の製造方法及び絶縁電線の製造装置, 日立金属, 船山泰弘, 大森研
- 11 特願 2016-12732, 特許 6638422, エナメル線の製造方法及び製造装置, 日立金属, 船山泰弘, 宮地信介, 菊池英行, 大森研, 藤田智行
- 12 特願 2015-96856, 特許 6455305, エナメル線の製造方法及び製造装置, 日立金属, 船山泰弘, 菊池英行, 藤田智行, 謝鵬
- 13 特願 2015-34307, 特許 6435915, エナメル線の製造方法及び製造装置, 日立金属, 船山泰弘, 大森研
- 14 特願 2014-154327, 特許 6269373, エナメル線の製造方法及び製造装置, 日立金属, 船山泰弘, 大森研, 佐藤俊一郎
- 15 特願 2013-99896, 特許 6007857, フラット配線部材およびその製造方法, 日立金属, 田中康太郎, 堀越稔之, 佐藤巧, 村上賢一, 船山泰弘, 岡本飛鳥
- 16 特願 2013-5769, 特許 5979015, 絶縁電線の製造方法およびその製造装置, 日立金属, 船山泰弘, 渡辺庸介
- 17 特願 2013-17383, 特許 6024490, ポリアミドイミド塗料及びそれを用いた絶縁電線, 日立金属, 牛渡剛真, 鍋島秀太, 船山泰弘, 本田祐樹, 菊池英行
- 18 特願 2013-12557, 特許 6160091, 塗料塗布装置、塗料塗布方法及びエナメル線の製造

方法, 日立金属, 船山泰弘

- 19 特願 2012-4980, 特許 5900837, ポリアミドイミド樹脂絶縁塗料及びそれを用いた絶縁電線, オート化学工業, 日立マグネットワイヤ, 細谷悠祐, 船山泰弘, 菊池英行
- 20 特願 2011-62642, 特許 5609732, 絶縁塗料及びそれを用いた絶縁電線, 日立マグネットワイヤ, 日立電線, 船山泰弘, 菊池英行, 本田祐樹
- 21 特願 2011-46137, 特許 5578439, 絶縁電線, 日立マグネットワイヤ, 船山泰弘, 菊池英行
- 22 特願 2011-26663, 特許 5626530, 絶縁塗料及びその製造方法並びにそれを用いた絶縁電線及びその製造方法, 日立電線, 鍋島秀太, 本田祐樹, 阿部富也, 菊池英行, 船山泰弘
- 23 特願 2011-179304, 特許 5842458, ポリエステルイミド樹脂絶縁塗料およびそれを用いた絶縁電線、並びにコイル, 日立マグネットワイヤ, 日立電線, 菊池英行, 船山泰弘, 花輪秀仁, 本田祐樹, 牛渡剛真, 鍋島秀太
- 24 特願 2010-187762, 特許 5265633, ポリアミドイミド樹脂絶縁塗料及びそれを用いた絶縁電線, 日立マグネットワイヤ, 菊池英行, 日野大輔, 高野雄二, 船山泰弘
- 25 特願 2008-82411, 特許 5113580, ポリアミドイミド樹脂絶縁塗料及びそれを用いた絶縁電線, 日立マグネットワイヤ, 船山泰弘, 行森雄三, 菊池英行
- 26 特願 2008-328930, 特許 5356798, ポリアミドイミド樹脂絶縁塗料及びそれを用いた絶縁電線, 日立マグネットワイヤ, 船山泰弘, 行森雄三, 菊池英行
- 27 特願 2006-213554, 特許 4674864, 架橋ポリマーのリサイクル方法, 日立電線, 宇都宮大学, 後藤敏晴, 山崎孝則, 葭田真昭, 船山泰弘

#### 5 出願特許 24 件

- 1 特願 2023-147878, グリコールリグニン及び樹脂組成物, リグノマテリア, 船山泰弘, 見正大祐, 山下俊
- 2 特願 2023-76955, 電着塗装用塗料、電着塗装用塗料の製造方法及び絶縁材の製造方法, リグノマテリア, Hide Technology, 片柳学園, 見正大祐, 船山泰弘, 菊池英行, 山下俊
- 3 特願 2023-76954, 電着塗装用塗料、電着塗装用塗料の製造方法及び絶縁材の製造方法, リグノマテリア, Hide Technology, 片柳学園, 見正大祐, 船山泰弘, 菊池英行, 山下俊
- 4 特願 2022-79822, 電着塗装用塗料、電着塗装用塗料の製造方法及び絶縁材の製造方法, リグノマテリア, Hide Technology, 片柳学園, 見正大祐, 船山泰弘, 菊池英行, 山下俊, 小林亜由美
- 5 特願 2018-14871, エナメル線の製造方法及びエナメル線の製造装置, 日立金属, 大森研, 船山泰弘, 藤田智行



- 6 特願 2018-132768, 絶縁電線の製造方法, 日立金属, 謝鵬, 船山泰弘
- 7 特願 2016-230740, 絶縁電線の製造方法, 日立金属, 本田祐樹, 船山泰弘, 菊池英行
- 8 特願 2016-145549, ダイスイユニット及びエナメル線の製造方法, 日立金属, 佐藤巧, 船山泰弘, 宮木将昭
- 9 特願 2016-145548, ダイスイユニット及びエナメル線の製造方法, 日立金属, 佐藤巧, 船山泰弘, 宮木将昭
- 10 特願 2016-145547, ダイスイユニット及びエナメル線の製造方法, 日立金属, 佐藤巧, 船山泰弘, 宮木将昭
- 11 特願 2016-145546, ダイスイユニット及びエナメル線の製造方法, 日立金属, 佐藤巧, 船山泰弘, 宮木将昭
- 12 特願 2015-59714, 絶縁電線, 日立金属, 花輪秀仁, 船山泰弘, 鍋島秀太
- 13 特願 2015-13113, ダイスイユニット, 日立金属, 伊藤元通, 船山泰弘, 佐藤巧
- 14 特願 2014-96307, ポリアミドイミド塗料及び絶縁電線, 日立金属, 鍋島秀太, 菊池英行, 本田祐樹, 船山泰弘
- 15 特願 2014-90384, ポリアミック酸塗料および絶縁電線, 日立金属, 本田祐樹, 菊池英行, 船山泰弘
- 16 特願 2014-229807, 絶縁電線及びその製造方法, 日立金属, 謝鵬, 船山泰弘
- 17 特願 2014-179627, エナメル線の製造方法及び製造装置, 日立金属, 船山泰弘, 鈴木正彦, 鉤幸修, 渡邊哲也
- 18 特願 2014-171820, ポリイミド樹脂前駆体絶縁塗料及びそれを用いた絶縁電線, 日立金属, 船山泰弘, 菊池英行, 本田祐樹, 鍋島秀太
- 19 特願 2014-171819, ポリエステルイミド樹脂絶縁塗料及びそれを用いた絶縁電線, 日立金属, 船山泰弘, 菊池英行
- 20 特願 2013-64039, 分岐配線用フラットケーブル並びにこれを用いた分岐配線方法及び分岐配線構造体, 日立金属, 田中康太郎, 堀越稔之, 佐藤巧, 村上賢一, 船山泰弘
- 21 特願 2013-119728, 絶縁電線, 日立金属, 本田祐樹, 船山泰弘, 菊池英行
- 22 特願 2012-167882, ポリアミドイミド樹脂絶縁塗料及びそれを用いた絶縁電線, 日立マグネットワイヤ, 菊池英行, 日野大輔, 高野雄二, 船山泰弘
- 23 特願 2010-75164, 絶縁塗料およびそれを用いた絶縁電線, 日立電線, 本田祐樹, 鍋島秀太, 阿部富也, 菊池英行, 船山泰弘, 日野大輔
- 24 特願 2010-247215 絶縁塗料およびそれを用いた絶縁電線, 日立マグネットワイヤ, 高野雄二, 菊池英行, 船山泰弘

## 6 その他

東京工科大学, サステイナブル工学専攻特別講義II, 講演, 2022年9月21日

## 謝辞

この論文は、2021年から2023年にかけて東京工科大学大学院サステナブル工学専攻において実施した研究をまとめたものです。東京工科大学工学部、山下俊教授には、指導教官として研究の遂行に対して、ご助言やご指導頂きまして、心から感謝いたします。

また、本論文をまとめるにあたり、東京工科大学工学部、入谷康平助教・小林亜由美研究員、合同会社 Hide Technology の菊池英行社長兼本学客員教授・鈴木和則様には、有益なご助言やご指導を頂きました。技術的にも精神的にも支えて頂き、深くお礼申し上げます。

グリコールリグニンのサンプル提供、及び多角的にご指導くださいました国立研究法人森林総合研究所の山田竜彦拠点長、大橋康典主任研究員、ティティネー先生に心から感謝申し上げます。

創業間もない頃から予算的にも大変厳しい中、学位取得を全面的に後押し下さった株式会社リグノマテリアの三浦善治会長、本田雄社長、小林秀至取締役、山本貴士取締役、見正大祐様、宮川公治様、杉之原祥二様には、心より深く感謝申し上げます。

また、業務面から全面的にバックアップ下さった澤畠勝憲様、竹田亮賢様、林章裕部長、眞浦和博課長、横山久美子副主任、福地凌大様、平松英之様、吉井泰雄様、吉井楽理佐様、株式会社リグノマテリアの皆様には、心より感謝申し上げます。筆者が、工場を空ける時間が長かったにも関わらず、滞りなく業務を遂行頂きましたお蔭で、心置きなく研究にまい進することが出来ました。

各種実験を遂行頂き、データ取得をサポートしてくださった高橋寿虎様、野澤瑠麻奈様、伊藤風沙様、試験機の取扱い指導や大学生生活全般の相談に乗って頂いた天沼竜馬様をはじめ、山下研究室の皆様には、心より感謝申し上げます。

最後に本研究を進めるにあたり、家を空けることが多いにも関わらず、心から応援し、家事育児を一手に担ってくれた妻、元気いっぱい育てくれた子供達、生活全般をサポートしてくださったお義母様に改めて感謝いたします。

2024年3月

船山 泰弘