

氏名	すずき よういちろう 鈴 木 祥 一 郎
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第59号
学位授与の日付	平成15年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	電着塗装の皮膜形成に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 尾形幸生 教授 伊藤靖彦 教授 片桐 晃

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、実用技術開発が先行して基礎的事象解明が十分になされているとは言いがたい電着塗装現象の基礎的な理解を得ることを目指し、電着塗装に用いられる塗料の分析技術の問題点を明らかにし、皮膜形成の機構を論じた結果をまとめたもので、9章からなっている。

第1章は序論で、多くの産業で使われている電着塗装技術の現状と新たな展開に向けた課題について述べ、さらに、現在受け入れられている電着皮膜形成機構を紹介した後、このモデルの問題点を指摘し、本研究の目的を示している。

第2章から第4章では、電着液の分析技術の問題点および電着液中の分散粒子の存在状態について論じている。

第2章では、電着用塗料に用いられる樹脂の固形分濃度分析法である加熱残分測定法を検討し、樹脂に含まれる高沸点溶剤による誤差を最小に抑える固形分濃度測定法として加熱時の重量変化を用いる勾配法を提案している。

第3章では、樹脂と分散液の酸基および塩基濃度測定に用いるテトラヒドロフラン溶媒の機能を検討し、酸基濃度測定時に生じる測定誤差の原因を明らかにし、水の存在が溶媒の比誘電率を増加させて分析精度を向上させることから水-テトラヒドロフラン混合溶媒使用が望ましいことを指摘し、さらに、用いる溶媒組成の最適化に指針を与えている。

第4章では、限外ろ過法により分散液中の酸および塩基濃度の物質収支をもとめることにより、電着用樹脂の溶液中での分散粒子のイオン化状態を解析している。メタクリル酸共重合樹脂と中和剤よりなる分散液のpHが水相に配向した樹脂の酸基と中和剤(2-ジメチルアミノエタノール, DMAE)の濃度比によって決まり、分散粒子がイオン対を形成し、その周囲に存在する遊離DMAEによる緩衝能が分散粒子の析出挙動に影響を与えることを明らかにしている。

第5章から第8章では、実用的なカチオン型電着樹脂のモデルとしてアクリル樹脂を用いて電着塗装における皮膜形成機構について論じている。

第5章では、メタクリル酸メチルを骨格としたアクリル樹脂を用い、電着皮膜形成の初期過程から成長過程にいたる析出挙動を検討し、従来皮膜形成が起らないと考えられている初期誘導期間中でも皮膜が形成することを原子間力顕微鏡観察により明らかにし、さらに、従来考えられていた値(pH12)より低いpH値(pH7.5)で皮膜析出が開始することを見出している。

第6章では、樹脂のガラス転移温度が皮膜形成に与える影響を検討している。高い転移温度を有するメタクリル酸メチル系樹脂(MMA)では高い析出電圧を示す高抵抗皮膜型、低い転移温度のアクリル酸メチル系樹脂(MA)では大きな電圧上昇を伴わずに平坦な析出形態を示すイオン透過皮膜型の膜形成が起こること、さらにこれらの樹脂における皮膜成長箇所が共に皮膜/電解液界面であることを見出している。

第7章では、異なる析出挙動を示すMAおよびMMA系の皮膜構造と析出機構の関連を検討している。両樹脂共に外層がスポンジ状であるが内層の構造が異なり、MA系では非多孔質連続層、MMAでは微細孔が分散した内層構造を示すが孔間は粒子が融着した連続層となっており、皮膜の比抵抗の大きさとそこで生じるジュール熱による融着挙動の違いによっ

て異なる皮膜形態が発現するが、共にイオン透過皮膜型機構で皮膜成長が起こるというモデルを提唱している。

第8章では、実用系で用いられる混合系における電着挙動を検討し、低いガラス転移温度を有する樹脂が高いガラス転移温度の樹脂から析出した粒子間隙を埋める結合剤として作用して導電性の連続層を形成することを見出し、また、溶剤の存在が樹脂分散溶液中の分散粒子構造を変化させ、析出粒子間の融着が促進されて連続膜が形成されることを見出し、樹脂の混合効果および溶剤効果に対する作用機構を明らかにしている。

第9章は結言で、各章の内容をまとめた後、本研究の意義と将来への展望を示している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、電着塗装現象の基礎的な理解を得ることを目指し、電着塗装に用いられる塗料の分析技術の問題点を明らかにし、皮膜形成の機構を研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) 塗料に用いられる樹脂の固形分濃度の分析法を検討し、高精度の測定法として加熱時の重量変化を用いる勾配法を提案した。また、樹脂と分散液の酸基および塩基濃度測定に用いる水-テトラヒドロフラン混合溶媒の組成最適化に指針を与えた。さらに、電着用樹脂の溶液中での分散粒子に対する遊離中和剤による緩衝能が粒子析出挙動に影響を与えることを明らかにした。

2) カチオン性アクリル樹脂を用い、電着皮膜形成過程を検討し、従来皮膜形成が起こらないと考えられている初期誘導期間中でも皮膜が形成すること、および従来考えられていた値より低い pH 値で皮膜析出が開始することを見出した。また、樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が析出膜の特性を支配し、高い  $T_g$  を有するメタクリル酸メチル系樹脂 (MMA) では高抵抗皮膜型、低い  $T_g$  のアクリル酸メチル系樹脂 (MA) ではイオン透過皮膜型の膜形成が起こり、成長箇所が共に皮膜/電解液界面であることを見出した。

3) 異なる析出挙動を示す MA および MMA 系の析出挙動を検討し、共に皮膜の成長がイオン透過皮膜型機構で進行するが、皮膜の比抵抗の大きさと析出粒子間における融着挙動の違いによって、異なる皮膜形態が発現することを見出した。さらに、混合系における電着挙動を検討し、低い  $T_g$  を有する樹脂が高い  $T_g$  の樹脂から析出した粒子間隙を埋める結合剤として作用することによって、また、溶剤の存在による粒子間の融着促進によって連続膜が形成されることを見出し、樹脂の混合効果および溶剤効果に対する作用機構を明らかにした。

これらの研究は、電着塗装の作用機構を基礎的立場から探るものであり、同技術の新たな展開に指針を与えるものであり、エネルギー科学分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年12月12日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。