アルミニウム陽極酸化皮膜上への アルキル基導入効果*

吉村 長蔵**・野口 駿雄**・伊藤 征司郎**

The introduction effect of alkyl group on the
surface of aluminum anodized coatings*

UDC 669.716 : 547.435

YOSHIMURA Chozo**, NOGUCHI Hayao** and ITO Seisiro**

Alkyl groups in such alcohols as hexyl, octyl, nonyl and dodecyl alcohol were introduced on the surface of anodized aluminum film through a chemical treatment, and contact angles and corrosion resistance were measured to examine a hydrophobic effect. An anodized film prepared in sulfuric acid aqueous solution was dipped in a mixed solution of alcohols and carbon tetrachloride containing phosphorus pentoxide as a dehydrater. The treated film has angles considerably extended to various liquids and higher resistance to alkali corrosion than the untreated one. As the value of carbon number in alcohols increases, the contact angle θ is enlarged. IR spectrophotometry on the absorption of CH in 2870 to 2960 cm^{-1} , CH_2 and CH_3 in 1470 cm^{-1} shows that the effect depends on the substituents.

(Received October 3, 1977)

1. 緒 言

アルミニウム陽極酸化皮膜の耐食性は、種々の物質を溶解している液体とのヌレと関係があり、ヌレの大きい液体程接触面積が大きくなるので、同一の物質についてはヌレの小さい溶媒の方が腐食面積が小さくなり、腐食されにくくなる。ゆえに、前報¹⁾で種々の液体の陽極酸化皮膜に対するヌレを測定したが、本報では、陽極酸化皮膜表面を化学的に改質し、液体の θ を大にして接触面積を小さくすることを試みた。すなわち、アルミニウムの陽極酸化皮膜は、多孔質のペーマイト [$\text{AlO}(\text{OH})$] を生成し、熱水処理などの水和反応によりパイヤライト型 [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] となり、表面や孔中が水和物で充填されたような状態になる。しかし、ペーマイトの $-\text{OH}$ にアルキル基を置換導入することにより疎水性が大になることは知られている。すなわち、これらの金属酸化物は、固体酸性を呈し、表面水酸基の H をアルコールなどのアルキルにて置換して、表面を疎水親油性にすることができる。ゆえに化学的に陽極酸化皮膜を処理してアルキル基を導入したものに付き、その効果を接触角や耐食性の面より調査した。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 アルミニウム陽極酸化皮膜試料
試料は、化学研摩を行なった 99.85% 純アルミニウム ($5 \times 3 \times 0.03\text{ cm}$) を水酸化ナトリウム (脱脂) 一水洗一硝酸 (中和) 一水洗の順序で前処理を行なった後、15 W/V % 硫酸浴中で陽極酸化を行ない、約 $14\mu\text{m}$ の皮膜を生成させた。また、後処理として沸騰水中に 60 min 浸漬した。なお、沸騰水処理を行なっていない試料も用いた。

2.1.2 ペーマイト試料

アルミナ表面の改質したものを比較するために、 Al_2O_3 製ハイドラジライト ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を 300°C で 3 hr 焼成したものを用いた。この試料の酸量は、ニートラルレッド (pKa 6.8) を指示薬として、n-ブチルアミン滴定法²⁾で求めた結果 1.3 mmol/g であった。

2.2 アルキル基導入処理

沸騰水処理を行なった試料 (以下封孔試料という) および後処理を行なっていない試料 (以下未封孔試料という) をシリカゲルを充填したデシケーター中で 24 hr 保存乾燥後化学処理を行なった。すなわち、アルコール

* アルミニウム陽極酸化皮膜の化学的表面改質の研究。日本化学会第36春季年会 (1977) にて発表した。

** 近畿大学理工学部 (東大阪市)。Faculty of Science and Engineering, Kinki University (Higashiosaka)。

(ヘキシルアルコール, オクチルアルコール, ノニルアルコールおよびドデシルアルコール) と溶媒 (四塩化炭素) とを 1 : 1 の割合で混合し, これに脱水剤として五酸化リンを加え, 磁気攪拌を行ないながら, 20°C で 2 hr 浸漬した。その後アセトン中で 3 min 洗浄し, デシケーター中に保存した。この処理を行なった試料を以下改質皮膜という。また, この試料の IR スペクトルを測定してアルキル基の導入を確認した。

2.3 接触液

接触液には, 硫化水素および亜硫酸ガスをそれぞれ飽和させた水溶液, 蒸留水, スピンドル油 (鉱油) およびドデシルアルコールを用いた。

2.4 θ の測定

θ の測定は, ゴニオメーター式接触角測定器 (エルマ

光学製) を用い, 皮膜と液滴との θ は, 接触液の直径が 1 ~ 2 mm 程度になるようにダイヤルゲージ型マイクロビューレットで液滴を試料面に付着させ, 5 min の経時変化を 3 回測定し, その平均値を求めた。

2.5 アルカリ滴下試験

JIS H 8601 に準じて行なった。すなわち, 35 ± 1 °C に加温された装置内で, 35 ± 1 °C の 10% 水酸化ナトリウム水溶液を 5 sec 間隔で滴下し, 皮膜が溶解される時間を求めた。

2.6 皮膜電位の経時変化の測定

ドデシルアルコールにより処理した皮膜および処理していない皮膜を用いて, 1 規定硫酸溶液中で甘汞電極を対極として, ポテンシオメーターにより各皮膜の電位変化を 20 min まで測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 本法により処理したペーミットの IR スペクトル

2.2 の方法によりアルコキシ化した試料の IR スペクトルを Fig. 1 に示す。処理したものは, 2,870 ~ 2,960 cm^{-1} にかけて CH の伸縮振動を, 1,470 cm^{-1} 付近に CH_2 , CH_3 の変角振動による吸収が認められ, アルキル基の導入が証明される。また, DTA による測定結果からも発熱反応ピークが存在するので, -OH は, -OR (R = アルキル基) となつていと思われる。

3.2 本法処理皮膜面における蒸留水およびガス飽和水溶液の θ

Fig. 2 (a) に, 種々のアルコールによる各改質皮膜における蒸留水の θ の経時変化を示す。未封孔試料についてアルコキシ化処理を行なった皮膜の θ の測定結果であるが, ヘキシルアルコール, オクチルアルコール, ノニルアルコール, ドデシルアルコールでアルコキシ化処理した皮膜の順に θ が大きくなつた。また, 硫化水素および亜硫酸ガスの飽和水溶液を用いた場合も同じ傾向を示し

Fig. 1 Infrared absorption parts of the treated specimen.

- 1) Hydrargillite
- 2) Treated in nonyl alcohol
- 3) Treated in dodecyl alcohol

Fig. 2 Change of contact angles with standing time.

- 1) Dodecyl alcohol, 2) Nonyl alcohol, 3) Octyl alcohol 4) Hexyl alcohol
- Film thickness: $14 \pm 1 \mu$

Fig. 3 Change of contact angles with standing time.

1) Dodecyl alcohol, 2) Octyl alcohol

Film thickness: $14 \pm 1 \mu\text{m}$

Table 1 Influence of sealing on contact angles (after 1 min).

Contact solution Alkyl	Sealing*	H ₂ O		H ₂ S		SO ₂	
		×	○	×	○	×	○
Hexyl alcohol		94	98	78	94	82	97
Octyl alcohol		96	98	94	109	93	108
Dodecyl alcohol		109	135	108	130	101	134

*: ×; Unsealed, ○; Sealed with boiling water for 60 min..

Film thickness: $14 \pm 1 \mu\text{m}$

が多くなるに従い、 θ も大きい値を示した。改質化処理した (Fig. 2 (b), (c))。すなわち、用いたアルコールの炭素数をしていない試料については、極低値 (蒸留水を接触液として用いた場合、1分経過後の θ が 10° であった) を示したので図より省略した。

3.3 本法処理皮膜面におけるドデシルアルコールおよびスピンドル油の θ

有機物に対するヌレを検討するために、二者の接触液につき検討した。結果を Fig. 3 (a) および (b) に示す。水溶液を接触液として用いた場合に比較して、 θ は小さい値を示した。これは、水に比較して、ドデシルアルコールやスピンドル油が、皮膜表面のアルキル基と結合しやすくヌレが小になると思われる。

3.4 沸騰水処理試料の θ

沸騰水による封孔試料を、ヘキシルアルコール、オクチルアルコールおよびドデシルアルコールを用いて改質処理を行ない、蒸留水、硫化水素および亜硫酸ガスの飽和水溶液を用いて θ を測定 (1min 経過後) し、未封孔試料の場合と比較した。いずれも封孔処理を行なった場合の方が大きい θ を示したことより、皮膜表面の反応性水酸基が増加し、それを化学処理をしたため皮膜面のアルキル基が増加したためと考えられる。結果を Table 1 に示す。

3.5 アルカリ滴下試験結果

Table 2 Resistance to alkaline corrosion

Alkyl	Sealing	Unsealed (sec)	Sealed with boiling water* (sec)
Hexyl alcohol		40	110
Octyl alcohol		40	115
Nonyl alcohol		40	115
Dodecyl alcohol		40	115
No treatment		35	75

* Treated with boiling water for 60 min.

Film thickness: $14 \pm 1 \mu\text{m}$

改質処理を行なった試料の方が耐アルカリ性にすぐれた結果を得たが、改質処理に用いたアルコールの種類による差異は認められなかった。これは、皮膜表面における水酸化ナトリウムによる加水分解の影響と思われる。結果を Table 2 に示す。

3.6 自然電極電位の経時変化

Fig. 4 に、未封孔試料についてドデシルアルコールにより処理を行なった場合と処理を行なっていないものにつき、1 規定硫酸溶液中における自然電極電位の経時変化を示した。図中、改質処理を行なった皮膜は、疎水性のために最初硫酸溶液にヌレず、約 30 sec 電位が測定できなかったが、その後図のような電位を示すようになり、

Fig. 4 Variation of potential of the films in dil. H_2SO_4 .

1) Dodecyl alcohol, 2) No treatment

Film thickness: $14 \pm 1 \mu m$ (unsealed)

1N- H_2SO_4 , $20^\circ C$.

1 min後には約 $-0.6V$ に達し、以後徐々に改質処理をしていない皮膜の電位に近づいた。これらのことより、改質処理した皮膜の表面で硫酸による加水分解が起こり、これに要した時間が約30 secであると推定される。また、電位測定後、試料を水洗し、表面を観察すると、疎水性のある部分も残っていたので、他の部分は十分に表面改質が行なわれていなかったと思われる。

以上の結果から、蒸留水に比較して硫化水素および亜硫酸ガスの飽和水溶液を接触液として用いた場合 (Fig. 2), 放置時間が長くなると θ の低下する割合が大きくなった。これは、3.6の結果と考え合わせて酸による加水分解が原因と思われる。また、この傾向は、低級アルコール (ヘキシルアルコールおよびオクチルアルコール) に著しく表われたことより、低級アルコールのアルキル基は置換されにくいと思われる。また、未封孔試料では、孔中へのアルコールの吸着も考えられるが、3.4の結果から、封孔試料を用いた場合 θ が大きくなったことより、沸騰水処理により皮膜表面に反応性に富む水酸基が生じたと思われる。前報¹⁾において、未封孔試料および封孔試料を用いて、蒸留水を接触液として θ を測定した結果では、封孔試料の方が θ が小さくなったのは、上記の理由によると思われる。

また、DTAの測定結果から、ノニルアルコールおよびドデシルアルコールにより処理した試料は、 $210^\circ C$ 付近か

ら $400^\circ C$ 付近にかけて発熱ピークが表われたが、これはアルコキシ基の酸化分解によると思われる²⁾。一方、IRスペクトルによる測定結果では、3.1で述べたように、 $2,870 \sim 2,960 cm^{-1}$ にCHの伸縮振動が、 $1,470 cm^{-1}$ 付近に CH_2 および CH_3 の変角振動による吸収が認められ、宇津木による報告⁴⁾と合わせて考慮すると、明らかに $-OH$ が $-OR$ になっていると思われる。

4. 結 論

本報では、種々の炭素数の異なる直鎖アルコールを用いて化学的に改質処理を行なったが、改質処理した硫酸浴皮膜の θ を測定した結果、処理を行なっていない硫酸浴皮膜に比較してひじょうに大きな θ を示し、耐食性にすぐれた皮膜に改質されたことがわかった。また、沸騰水処理を行なった硫酸浴皮膜を化学処理することにより、さらに耐食性を良くすることができた。この理由として、沸騰水処理によりアルキル基の導入されやすい水酸基が生じたためと推定した。

本処理法に用いたアルコールの種類による影響では、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコールの順、すなわち、炭素数が多くなるに従って θ が大きくなり、耐食性が良くなった。これはヘキシルアルコールやオクチルアルコールなどの低級アルコールでは、常温で置換されにくいと思われる。アルカリ滴下試験の結果では、未封孔の場合、化学処理を行なっていない皮膜と処理した皮膜とを比較すると、大差のない結果を得たが、沸騰水封孔試料については大差を生じた。この理由は、封孔処理により、アルキル基置換が緻密に行なわれたためと思われる。

以上の処理により耐食性は向上するが、有機の置換基のため徐々に性能は衰退するが、時間を長くする方法を検討中である。

参 考 文 献

- 1) 吉村, 柳生: 軽金属, **27** (1977), 161.
- 2) K. Tanabe: "Solid Acids and Bases", [Kodansha, Academic Press], (1970), p. 13.
- 3) 宇津木: 日化 (1972), 2237.
- 4) 宇津木, 堀越: 日化 (1972), 2244.