アゾベンゼン修飾界面活性剤の電解還元を用いた有機顔料によるアルマイトの着色と耐光性に関する研究

佐 治 哲 夫^{a,*}

^a 東京工業大学 名誉教授(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-2-1)

Coloring and Lightfastness of Anodized Aluminum with Organic Pigment Using Electrochemical Reduction of Surfactant with an Azobenzene Moiety

Tetsuo SAJI^{a,*}

^a Professor Emeritus at Tokyo Institute of Technology (2-2-1, Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550)

Preparation and lightfastness of anodized aluminum (alumite) colored with organic pigment were investigated. Alumite was prepared by anodic oxidation of aluminum in oxalic acid solution, followed by pore-widening with the oxalic acid solution at 50 °C. Pigment particles were dispersed by a surfactant with an azobenzene moiety (AZPEG). The pigment particles were deposited on the barrier-layer surface of the alumite pore by electrochemical reduction of AZPEG. Using this method, alumite was colored with pigments of 15 kinds.

The color difference of 400 h light irradiation by xenon arc lamp was less than 2, which indicated that alumites colored with pigments have excellent lightfastness.

Keywords : Anodized Aluminum, Coloring, Organic Pigment, Lightfastness, Azobenzene

1. 緒 言

アルミニウムは軽量であり、その陽極酸化物(アルマイト)は優れた耐食性と硬度を有する。このアルマイトは着色することが可能であるため、多くの方法により着色され、製品化されている¹⁾。これらの着色方法の中で陽極酸化により生成するポア(孔)に化合物を挿入する方法に限定すると、金属または金属塩を析出する方法¹⁾、ポアの中を染料で染色する方法等がある^{2)~4)}。染色法は、種々の鮮明なカラーが得られ、多くのアルマイトの着色に使用されているが、高い耐光性が要求される外装品の着色に用いるには限界がある^{3),4)}。この克服法として、ポアの中に有機顔料(以後顔料と略す)を挿入するアルマイトの新規の着色法の開発が期待されている。問題は、ポアの中に顔料粒子を挿入して析出する方法の確立である。これまでポアに顔料を挿入する方法として、顔料の酸への溶解⁵⁾、ポア中での顔料の電気化学的作製⁶⁾、PVD法⁷⁾等があるが、適用できる顔料は限られている。野田らは、ポアサイズの大きいリン酸アルマイトを用い、顔料により着色できることを報告している⁸⁾。得られた着色アルマイトの400時間暴露での色差(ΔE)は、黒色で0.43、緑色では5.6に改善されることを報告している。しかし、リン酸アルマイトでは封口ができないため、耐食性が課題となっている。

以前著者らは、疎水部に還元活性なアゾベンゼンを導入した界面活性剤 AZPEG (図1)の水溶液に有機化合物を分散し、

電解還元により界面活性剤(以後分散剤と略す)の分散能が失われることにより有機化合物の薄膜を作製できることを報告した^{9)~11)}。その後、前報¹²⁾で著者は、酸処理によりアルマイトのポアサイズを顔料の粒子径より大きくし、さらに、AZPEGの還元により、顔料粒子をポアに析出させてアルマイトを着色できることを報告した。本報では、同法を用いた顔料によるアルマイトの着色と耐光性の詳細を報告する。

2. 方 法

2.1 アルマイトの作製

アルマイトは、アルミニウム(A1050)板を脱脂・前処理として30 g L⁻¹アイクリン 417(アイコー)水溶液に浸漬(60 °C, 5分)、水洗後、Al³⁺の溶出を抑制するために1.0 g L⁻¹シュウ酸アルミニウムを加えた15 g L⁻¹シュウ酸の水溶液を用い、20 °C、65 ~ 85 Vで陽極酸化して作製した。孔拡大に前報ではリン酸を用いたが、アルマイト表面におけるリン酸化合物の生成により封孔が困難になるので¹³⁾、本研究ではシュウ酸を用いた。具体的には50 °Cの65 g L⁻¹シュウ酸水溶液に上記アルマイトを浸漬して超音波処理(50 °C, 5分)、静置(50 °C, 25分)、さらに室温の水中で超音波処理(5分)して孔拡大をした。得られたアルマイトの膜厚は電解時間30分で18~20 μ m (75 V)、20~22 μ m (80 V)、23~25 μ m (85 V)であった。膜厚はサンコウ膜厚計 SAMAC-FN(サンコウ電子研究所)により測定した。超音波処理には超音波洗浄器(CITIZEN SW1500)を用いた。以後電解電圧80 V、電解時間30分で作製したアルマイトを8030と略す。

* E-mail : tsaji26@ozzio.jp

分)により孔拡大し、さらに超音波処理(5分)により付着している顔料を分散液に溶出させる方法を用いた。アルマイトに着色が残っている場合には50℃での熱処理時間をより長くした。得られたリン酸水溶液の吸光度を可視紫外分光光度計により測定し、検量線よりアルマイトに析出した顔料を定量した。

2. 5 耐光性の測定

着色アルマイトの耐光性の試験には、卓上型キセノンアークランプ式促進耐光性試験機〔サンテスト XLS+(ATLAS社)〕を使用した。色差の測定には積分球分光測色計 SP64 (x-rite 社)を使用した。放射強度(照度) 550 W m^{-2} , BST 温度 65°C , 所定の時間照射部と照射前の色差(ΔE)の値より耐光性を測定した。

3. 結果および考察

C4 (図1, AZPEG : m=4) の 0.1 M HNO_3 水溶液は、撹拌子で溶液を撹拌下、カーボンを作用極に用いると $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近に還元波を示した¹⁴⁾。ITO ガラス基板を作用極に用いると $-0.3 \sim -0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近に還元波を示した。次に、PB15-3 分散液(表2(k))を用いて $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で定電位電解を10分間行ったところ、ITO 上に青色の薄膜が生成した。一方、アルマイト(8030)を 0.1 M HNO_3 水溶液浸漬し、5分間超音波後、アルマイトを作用電極とすると、 $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近より卑な電位で還元電流が観測された。この溶液に 3 mM C4 を加えたが還元電位の顕著な変化は認められなかった。これは水素過電圧が変化してC4の還元と重なったためと考えられる。次に、上記PB15:3分散液中で超音波処理(5分)したアルマイトを作用電極として $-0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で定電位電解(10分)行った結果、アルマイトが青色に着色された。 0.0 V で定電位電解(10分)行ったがアルマイトの青色の着色は前者よりかなり薄かった。そこで、このときの定電位電解での電流値を考慮して、アルマイトを陰極、カーボンを陽極とし、顔料の分散液を用いて定電流電解(40 mA dm^{-2} , 15分)した結果、アルマイトが着色した。

図2に分散剤の濃度を一定にし、定電流電解(40 mA dm^{-2} , 15分)したときの顔料分散液の顔料濃度(C)とアルマイトへの顔料析出量(P)の関係を示す。Cが小さい領域ではアルマ

イトは薄くしか着色せず、PはCに比例しなかった。これは顔料表面に吸着していないAZPEGの濃度が高いと、電解によりバリアー層表面でAZPEGの濃度が減少しても、バルクからのAZPEGの拡散によりバリアー層表面でのフリーのAZPEG濃度が臨界ミセル濃度(cmc)以下にならず、顔料表面からのAZPEGの脱着が起こらないためと考えられる¹⁴⁾。しかし、接触法でITO上に顔料が析出するC近くではPは急激に大きくなり、アルマイトは濃く着色した。これは、電解還元により顔料に吸着していないフリーのAZPEG濃度が減少してcmc以下となり、顔料表面に吸着しているAZPEGが脱着して顔料が析出したと考えられる。一方、Cが2.6w%では顔料は沈降した。これはフリーのAZPEG濃度がcmc以下となり、顔料表面からAZPEGが一部脱着して顔料粒子が凝集・沈降したためと考えられる。

接触法でITO上に顔料が析出する分散液を用いたときの電解時間と顔料析出量(P)の関係を図3に示す。電解しないで超音波処理(5分)だけでアルマイトを水洗すると、多くはないが顔料は析出してアルマイトは着色していた。このような着色は平滑なITOや金属基板では起きない。これはフリーのAZPEG濃度が洗浄水に接触してcmc以下となり、顔料表面からAZPEGが脱着して一部の顔料がポア内部に析出したためと考えられる。一方AZPEGの電解還元により多くの顔料が析出していることが分かる。このことから、ポアの底部にあるバリアー層の表面におけるフリーのAZPEGの還元により、ポア内部に顔料粒子が析出したと考えられる。ポアの構造上の制限により粒子の拡散が制限されるため、粒子がバリアー層の表面だけでなく、アルマイトのポア全体にも析出すると考えられる。

顔料の分散液を用いて定電流電解(40 mA dm^{-2} , 15分)により得られた着色アルマイトは、使用した顔料特有の色を呈していた(図4)。アルマイトの色の濃さはアルマイト顔料分散液の顔料濃度及び電解時間等に依存していた。したがってこれらの値を変えることによりアルマイトの色の濃さは制御できることになる。ただし分散液中の顔料濃度が高いと洗浄時の顔料粒子の凝集により表面付近に顔料が析出して不均一

Fig. 2 Precipitation amount of pigment (P) vs. concentration of pigment (C/w%) in dispersion containing 2 mM C6, 1 mM Brij 58 and 0.1 M HNO_3 . Pigment: PV19

Fig. 3 Precipitation amount of pigment (P) vs. electrolysis time. Same dispersion was used in Fig. 2. Concentration of pigment: 2.30 w%

なりやすい。一方、一次粒子の粒径がポアサイズより大きいと着色しなかった¹²⁾。

耐光性は、耐光性が違う PB16 (濃色 8, 淡色 8) と PR123 (7,6) を用いて着色したアルマイトについて比較検討した。

表 3 に光照射後の色差 (ΔE) を示す。図 5 には顔料濃度が約 4 w% の顔料分散液 (表 2) を用いて着色し、さらに封孔したアルマイトの 400 時間光照射前後の写真を示す。視覚的には両者の色濃度の違いは僅かであった。アルマイトの光照射時間と色差 (ΔE) の関係を図 6 に示す。PB16 では ΔE は 200 時間までは 0.5~1.0 増加するが、その後は 400 時間までほとんど変化なく、1 以下であった。前報でのアルマイトの断面の走査型電子顕微鏡像 (文献 12 の図 3(a)) とデジタル顕微鏡像

Fig. 4 Photograph of anodized aluminums colored with pigments. The pigment particles were deposited by controlled current electrochemical reduction (40 mA dm^{-2}) for 15 min. PB60 (I) : 20 mA dm^{-2} for 30 min. Pigment dispersions for coloring are in Table 2.

Fig. 5 Photograph of anodized aluminums colored with pigments before and after light irradiation for 400 h.

より有機顔料粒子がポアの下部から表面近くまで析出していると考えられる¹²⁾。したがって、100 時間の光照射での PB16 で着色したアルマイト (8530) と (7530) の ΔE の違いは、ポア上部付近に析出した顔料の量の違いによると考えられる。染色においてポアの上部に染料が多く付着するとポアの下部に付着するものより耐光性は弱くなることが分かっている²⁾。染料と同様にポアの上部に析出した顔料の光分解速度は速く、ポアの下部に析出した顔料は遅いと考えられる。一方 PR123 では ΔE は 100 時間まで変化し、以後は 400 時間まで一定の割合で変化した。PB16 と PR123 の ΔE の変化の違いは顔料粒子固有の耐光性の違いと顔料のポア内部における析出位置に起因すると考えられる。染色では膜厚は通常 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ のアルマイトが用いられており、ポアの上部に染料が多く吸着しているため紫外線により分解しやすい。本研究では膜厚が $20 \sim 25 \mu\text{m}$ の比較厚いアルマイトが用い、紫外線の減少するポアの下部に顔料が析出したので耐光性が向上したと考えられる。しかし顔料の耐光性がやや弱い PR123 では紫外線の弱いポア下部でも分解が進むと推定される。一方、PR123 において未封孔の ΔE の値が封孔したものより大きい (表 3)。これは未封孔ではポアより紫外線が多く侵入することを示している。また、分散液の顔料濃度を低くすると ΔE はより小さい。これは顔料濃度が低いと洗浄時にポア上部に析出する顔料が減少するためと考えられる。

100 時間の光照射での ΔE が、高耐光性染料による着色アルマイトで 1.7³⁾、顔料による着色アルマイトでは PB16 で 0.5, PR123 で 0.7 であり、本研究により着色アルマイトの耐光性が大きく改善することが明らかとなった。

Fig. 6 Light Irradiation time vs. color difference (ΔE). PB16 (7530) (○), PB16 (8530) (□), PR123 (8530) (△), PR123 (7530) (◇)

Table 3 Color difference after light irradiation

Pigment	Pigment concentration /w%	Alumite	Sealing	Color difference		
				Light irradiation time		
				100 h	200 h	400 h
PR123	3.93	7530	Sealing	0.74	1.17	1.80
PR123	3.93	7530	—	1.40	1.58	—
PR123	2.52	7530	Sealing	0.73	1.06	—
PR123	1.26	7530	Sealing	0.64	0.67	—
PR123	3.93	8530	Sealing	0.70	1.11	1.82
PB16	3.70	7530	Sealing	0.46	0.53	0.49
PB16	3.70	8530	Sealing	0.94	1.01	1.00

4. 結 言

還元により分散能が失われるアゾベンゼンを導入した界面活性剤の電解還元を用いて、15種類の顔料によりアルマイトを着色できた。さらに、耐光性の違う2種類の顔料で着色したアルマイトの耐光性を調べた結果、いずれも高い耐光性を示した。このように高い耐光性を示した理由は、顔料がポアの下部に析出することに起因することが明らかとなった。本法で使用した顔料の大部分は、耐光性が濃色で最高の8、淡色で7~8のものである(表2)。高い耐光性を有するこれらの顔料による着色アルマイトも高い耐光性を有することが推定される。また、本法では分散液に加えた顔料比が着色にも維持されるので、絵具等と同様に減法混色による色合わせが容易となる。

一方、本法の適用できる有機顔料の範囲は、ポアサイズ以下の有機顔料に限定されている。今後、有機顔料の微粒子化の技術が進歩すれば、より多くの有機顔料による種々の鮮明なカラーが可能となる。今後、本法による着色アルマイトの高い耐光性を要求される外装品等への実用化が期待される。

謝 辞

本研究において耐光性試験、封孔をして頂きました奥野製薬工業株式会社の原 健二氏、本郷 亜弓氏に感謝します。ま

た、実験を遂行するに当たり種々の配慮をして貰った妻・佐治ひろみに感謝します。

(Received January 28, 2021 ; Accepted March 29, 2021)

文 献

- 1) S. Kawai ; Electrochemical Coloring of Aluminum and Application (The Nikkan Kogyo Shimbun, 1999). [河合 慧 ; アルミニウム電解カラー技術とその応用 (日刊工業新聞社, 1999).]
- 2) K. Kuroda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46**, 415 (1995).
- 3) K. Hara ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 743 (2010).
- 4) Y. Nakagishi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **69**, 586 (2018).
- 5) W. C. Cochran ; US3114660 (1959).
- 6) K. Knutsson, K. Dahlberg ; *Int.J. Surf. Eng. Coat.*, **54**, 53 (1976).
- 7) S. Ito, Y. Mori, S. Manaka, M. Tanaka ; *J. JILM*, **38**, 77 (1988).
- 8) M. Noda, K. Akimoto, I. Mori ; *ALUTUPLA*, **44**, 11 (2014).
- 9) K. Hoshino, T. Saji ; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5881 (1987).
- 10) T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto ; *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 450 (1991).
- 11) T. Saji, K. Ebata, K. Sugawara, S. Liu, K. Kobayashi ; *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6053 (1994).
- 12) T. Saji ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 328 (2015).
- 13) T. Sato, K. Kaminaga ; Theories of Anodized Aluminum 100 Q & A (Kallos Pub. Ltd., 1997).
- 14) Y. Ito, Y. Kaga, T. Saji ; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **76**, 331 (2003).
- 15) Y. Ito and T. Saji ; *Langmuir*, **18**, 6633 (2002).