 研 究

モノアルコキシチタネートによるアルミニウムの表面改質

伊藤 征司郎*, 鈴木 充*, 岡田 光弘*, 桑原 利秀*

Surface Modification of Aluminum with Monoalkoxy Titanate

Seisiro ITO*, Mituru SUZUKI*, Mituhiro OKADA*, Toshihide KUWAHARA*

Hydrophobing or organophilizing treating of an aluminum plate was performed by using TTS (isopropyl triisostearoyl titanate) after pretreatment with nitric acid. The degree of the modification was determined from contact angle of water, surface free energy, and surface polarity. The modification was affected by nitric acid pretreating conditions to a greater extent with increasing treating temperature, nitric acid concentration, and dipping time. The modification was also affected by water rinsing time after the pretreatment; thus the rinsing had to be finished within 9 minutes. The effect of TTS treating time is not so notable in the case of the pretreatment with nitric acid of high concentrations and temperatures. In the case of low concentrations and low temperatures, the TTS treatment effected modification for a period of less than 10 minutes but didn't for over 10 minutes. And in the case of the pretreatment with 20% nitric acid, surface modification was effected sufficiently even by TTS treatment of 1×10^{-3} mol/l.

1. 緒 言

著者らは既報¹⁾において、 γ -アルミナやペーマイト粉末をモノアルコキシチタネート系カップリング剤であるイソプロピルトリイソステアロイルチタネート (TTS) で処理すると、粉体と TTS との間で容易に脱アルコール反応が起こり、粉体は親油疎水性に改質されることを報告した。TTS は比較的新しいカップリング剤で、既報¹⁾でも述べたように、従来から使用されているシラン系カップリング剤に比べて単分子膜を作りやすいなど多くの特徴をもっている²⁾。

他方、アルミニウム板へ直接塗装や印刷などを行う場合、アルミニウム板と塗料や印刷インキとの密着性などが問題となるが、その大切な要因の一つとして、アルミニウム板表面と塗料や印刷インキとの親和性の問題があげられる。

著者らは、アルミニウム板と油性の塗料や印刷インキとの密着性の向上を終局の目的として、まずアルミニウム板表面の親油疎水化について種々検討したところ、ア

ルミニウム板を硝酸で前処理して板の表面を活性化したのち、TTS で処理すると板の表面が疎水化することを見出したので報告する。

2. 試料および実験方法

2-1 試 料

アルミニウム試験片は、1050アルミニウム板 (5×3×0.04cm) を10%水酸化ナトリウム (60°C で30秒間) —水洗—5%硝酸 (30°C で15秒間) —水洗—温風乾燥 (50°C) の順に処理したのち、デンケーター中に保存したものを用了。

TTS は市販品を、ベンゼンは特級試薬をそのまま使用した。

2-2 硝酸による前処理

硝酸による前処理は、前述のアルミニウム試験片を硝酸溶液中に浸せきして行い、水洗後、送風乾燥 (室温) した。この時の水洗は次のように行った。1l のイオン交換水の入ったビーカーを3個用意し、それぞれマグネチックスターラーでカクハンしながら、順次1分間づつ試験片を浸せきして行った。水洗時間は総時間数で表し、特にことわらない限り、1分間づつ3回、すなわち、3分間とした。また、イオン交換水は毎回新しいものと取り換えた。なお、乾燥した試験片は保存せずに直ちに

* 近畿大学理工学部応用化学科 (〒577 大阪府東大阪市小若江3-4-1)

Fac. of Sci. and Eng., Kinki Univ. (4-1, Kowakae-3chome, Higashiosaka-shi, Osaka 577)

TTS 処理に供した。

2-3 TTS 処理

TTS 処理は、硝酸で前処理したアルミニウム試験片を TTS のベンゼン溶液中に浸せきして行った。処理温度は 30°C 一定とした。浸せき処理後、試験片を取り出し、ベンゼン、アセトンの順で十分洗浄し、室温で送風乾燥したものを処理試料とし、デシケーター中に保存して以下の測定に供した。

2-4 接触角 θ の測定

接触角はゴニオメーター式接触角測定器 G-1 型（エルマ光学製）を用いて、 $29 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で測定した。測定は 30 秒毎に 2 分間行い、それらの値を各測定時間に対してプロットし¹⁾、測定時間 0 に外挿した値を接触角とした。なお、測定は 1 供試面当たり 5 回行い、その平均値をとった。ただし、この接触角の値は前進接触角値である。接触液としては、水（イオン交換水）およびヨウ化メチレンを用いた。

3. 実験結果および考察

3-1 硝酸による前処理の影響

種々の条件で前処理した試験片を $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の TTS のベンゼン溶液（30°C）中に浸せきして、TTS 処理したものの水に対する接触角と TTS 処理時間（TTS 溶液中への浸せき時間）との関係を図 1～図 3 に示す。

図 1 は硝酸による前処理を 30°C で行った場合で、硝酸の濃度が高いほど、また同じ硝酸濃度では、前処理時間（硝酸溶液中への浸せき時間）が長いほど、接触角は大きくなっている。また、硝酸濃度が 5% および 10% の系では、TTS 溶液中への浸せき時間が 10 分間までは浸せき時間の増加にともなって接触角も大きくなる傾向がみられるが、10 分間以上では 10% の系でわずかに大きくなる程度でほとんど変化はみられない。20% の系では接触角は浸せき時間の影響をほとんど受けていない。

図 2 は前処理温度が 50°C の場合で、30°C の場合（図 1）に比べて、全体的に接触角は大きくなり、この傾向は 5% 硝酸で前処理した試料で特に顕著に現れ、TTS 処理の処理時間が 10 分間以上の試料ではいずれも接触角は 70° 以上になっている。また、この 50°C で前処理した場合の TTS 溶液中への浸せき時間の影響は、硝酸濃度が 5% の系の試料だけに現れ、10% および 20% の系ではほとんどみられない。

前処理温度が 70°C の場合（図 3）は、更に接触角は大きくなり、この場合でも TTS 溶液中への浸せき時間の影響は 5% 硝酸で前処理した試料にのみみられる。

これらの結果から、接触角は硝酸による前処理条件に大きく左右されるのがわかる。すなわち、接触角は前処

理の際の処理温度および硝酸濃度が高いほど、硝酸溶液中への浸せき時間が長いほど大きくなる。また、TTS 処理の際の処理時間の影響はそれほど顕著ではなく、特に、前処理の際の処理温度および硝酸濃度が高い系ではほとんど影響を受けなかった。

このように、これらの処理によって、アルミニウム板

Fig. 1 Contact angles of water on specimens dipped for various times at 30°C in $1 \times 10^{-2} \text{ M-TTS}$ solution.

Fig. 2 Contact angles of water on specimens dipped for various times at 50°C in $1 \times 10^{-2} \text{ M-TTS}$ solution.

注 1) 接触角は時間と共に直線的に減少する。

Fig. 3 Contact angles of water on specimens dipped for various times at 30°C in 1×10^{-2} M-TTS solution.

Fig. 4 Contact angles of water on specimens dipped for 10 minutes at 30°C in TTS solutions of various concentrations.

表面の水に対する接触角は大きくなり、表面の疎水化が起こったのは明らかである。実際、前処理温度 30°C 、硝酸濃度5%として前処理した試料を除くすべての試料が、その度合いに差はあるが、撥水性を示した。したがって、表面が撥水性を示すようになる接触角（水に対す

Fig. 5 Effect of rinsing times on contact angles of water.

る) 値は約 60° 以上であることになる。

3-2 TTS 濃度の影響

以上は TTS 濃度を 1×10^{-2} mol/l として処理した場合であるが、次に TTS 濃度の影響を調べてみた。結果を図 4 に示す。前処理条件は処理温度 30°C 、処理時間 1 分間一定とし、TTS 溶液中への浸せき時間はその効果が十分に得られる 10 分間一定とした。

前処理の際の硝酸濃度を 20% とした場合は、TTS 濃度が 1×10^{-3} mol/l でも撥水性を示している。また、硝酸濃度が 10% の場合は 1×10^{-2} mol/l 以上、5% の場合は 1×10^{-1} mol/l の TTS 溶液で処理することによって、程度に差はあるが撥水性を示しているのがわかる。このように、硝酸濃度が高くなると、TTS 濃度の影響が極端に少なくなる傾向がみられる。

3-3 水洗時間の影響

図 1 ~ 図 4 の結果は前処理後の水洗時間を 3 分間とした場合であるが、次に接触角に及ぼすこの水洗時間の影響について調べてみた。その結果を図 5 に示す。前処理条件は処理温度 50°C 、硝酸濃度 20%、浸せき時間 2 分間一定、TTS 処理は TTS 濃度 1×10^{-2} mol/l、処理温度 30°C 、処理時間 10 分間一定である。

この図から、接触角は水洗時間を 15 分間（5 分間を 3 回）とすると急激に減少し、30 分間以上水洗した試料では処理効果はほとんどみられない。したがって、水洗時間は短時間（9 分間以内）で完了させなければならないのがわかる。

この方法によってアルミニウム板の表面が疎水化されるのは、まず、硝酸処理によってアルミニウム板の表面

Table 1 Contact angles, surface free energies and polarities of treated specimens

Pretreatment			TTS treatment*		Contact angle (deg.)		Surface free energy (dyn/cm)			Polarity
HNO ₃ (%)	Temp. (°C)	Time (min.)	TTS (mol/l)	Time (min.)	θ _{H₂O}	θ _{CH₂I₂}	γ ^d _s	γ ^p _s	γ _s	γ ^p _s /γ _s
20	70	2	1×10 ⁻²	30	105	63	29.3	0.9	30.2	0.03
20	70	1	1×10 ⁻²	5	99	57	29.4	2.9	32.3	0.09
10	70	2	1×10 ⁻²	10	97	53	30.9	3.3	34.2	0.10
10	50	2	1×10 ⁻²	5	84	42	31.8	8.1	39.9	0.20
5	50	1	1×10 ⁻²	5	71	38	30.7	14.5	45.2	0.32
5	50	1	1×10 ⁻²	3	62	37	29.9	19.4	49.3	0.39
5	30	1	1×10 ⁻²	1	43	35	29.4	30.1	59.5	0.51
—	—	—	1×10 ⁻²	30	33	34	29.2	35.5	64.7	0.55
20	70	1	—	—	26	34	29.0	38.9	67.9	0.57
—	—	—	—	—	spread		—	—	—	—

* Treating temp. 30°C

が活性化し、既報¹⁾で述べたγ-アルミナやペーマイト粉末の場合と同様に、その活性点(表面水酸基)とTTSとの間で次のような脱アルコール反応が起こるためと考えられる。

したがって、硝酸処理後の水洗時間が長くなると効果が激減するのは、硝酸処理によって活性化したアルミニウム板表面の活性点、すなわち、表面水酸基に水が配位してアルミニウム板が不活性となり、TTSとの反応点が激減したためと推定できる。

3-4 表面極性

接触角の大小は液滴の広がりを目視的に示すため、ヌレの尺度としてよく使われているが、本来、ヌレの変化は固体と液体の系の自由エネルギーの変化に基づくものであるから、接触角そのものの値は、熱力学的に必ずしもヌレの良否を表すものではない。すなわち、厳密にはヌレは付着張力 $\gamma_L \cos \theta$ (注2)で表される。しかし、同一の液体、すなわち γ_L が一定である場合には、 θ をもってその液体に対するヌレの良否を比較することができ、本実験(3-1, 3-2, 3-3)でも、水に対する接触角の大小を比較することによって疎水性への改質効果を評価した。

他方、固体の表面極性の定量的評価法の一つにWuの方法³⁾がある。これは接触角の値と界面張力式とを利用して、固体の表面自由エネルギーと極性度とを求めるもので、固体表面極性の評価法としてはきわめて有効な方法といえる。Wuは熔融ポリマーの界面張力の測定結果から、液体Lと固体Sとの間の界面張力 γ_{LS} は調和平均

型の(1)式で表されるとした。これをWuの式という。

$$\gamma_{LS} = \gamma_L + \gamma_S - \frac{4\gamma_L^d \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} - \frac{4\gamma_L^p \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \dots\dots\dots (1)$$

γ^d および γ^p は、表面張力(または表面自由エネルギー) γ の分散力(非極性)成分と極性成分で、 $\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p$ である。ただし、 i は任意の意味である。

ここで、Young-Dupréの式、(2)式を活用し、(1)式 $\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{LS} \dots\dots\dots (2)$

を(2)式に代入して γ_{LS} を消去すると(3)式が得られる。 θ は接触角である。

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left\{ \frac{2\gamma_L^d \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + \frac{2\gamma_L^p \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

したがって、 γ_L^d および γ_L^p の値が既知である2種類の液体を用いてそれぞれの接触角を測定すると、(3)式を変形した(4)式から、 γ_S^d 、 γ_S^p を算出することができる。

なお、表面極性度は γ_S^p / γ_S で示される。

$$\left. \begin{aligned} (b_1 + c_1 - a_1) \gamma_S^d \gamma_S^p + c_1 (b_1 - a_1) \gamma_S^d \\ + b_1 (c_1 - a_1) \gamma_S^p - a_1 b_1 c_1 = 0 \\ (b_2 + c_2 - a_2) \gamma_S^d \gamma_S^p + c_2 (b_2 - a_2) \gamma_S^d \\ + b_2 (c_2 - a_2) \gamma_S^p - a_2 b_2 c_2 = 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 $a_1 = (1/4) \gamma_1 (1 + \cos \theta_1)$ 、 $b_1 = \gamma_1^d$ 、 $c_1 = \gamma_1^p$ 、 $a_2 = (1/4) \gamma_2 (1 + \cos \theta_2)$ 、 $b_2 = \gamma_2^d$ 、 $c_2 = \gamma_2^p$ である。添字

1 および 2 は用いた液体を表している。

そこで著者らも、この方法を利用して処理試料の表面

注2) 付着仕事 W_a は、 $W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta)$ で示される。

自由エネルギーおよび表面極性を算出し、処理によってこれらがどの程度変化するかを調べてみた。使用した液体は水(1)およびヨウ化メチレン(2)で、これらの γ_L , γ_L^d , γ_L^p の値は次のとおりである。 $\gamma_1=72.8\text{dyn/cm}$, $\gamma_1^d=22.1\text{dyn/cm}$, $\gamma_1^p=50.7\text{dyn/cm}$, $\gamma_2=50.8\text{dyn/cm}$, $\gamma_2^d=44.1\text{dyn/cm}$, $\gamma_2^p=6.7\text{dyn/cm}$ 。

計算結果を表1に示す。硝酸による前処理を行わずに TTS 処理をした試料および前処理だけ行って TTS 処理を行わなかった試料の接触角は、いずれも小さく、 γ_s^p や極性度も大きくなっている。すなわち、前処理あるいは TTS 処理だけでは、疎水性に改質されないことを示している。これに対して、水に対する接触角 θ_{H_2O} の値が大きい、換言すると十分処理されている試料ではこれらの値が非常に小さく、疎水性に改質されているのがわかる。

4. 結 言

アルミニウム板の親油疎水化を、硝酸で前処理したのち、TTS 処理して行った。

改質の程度は水に対する接触角および表面自由エネルギー、表面極性度から判定した。その結果、改質効果は硝酸による前処理の際の処理条件に大きく左右され、その処理温度および硝酸濃度が高いほど、硝酸溶液中への浸せき時間が長いほど、改質効果は大きくなった。なお、前処理後の水洗時間も改質効果に大きな影響を及ぼ

し、水洗時間は9分間以内にする必要があった。TTS 処理の際の処理時間の影響はそれほど顕著ではなく、特に、前処理の際の硝酸濃度や処理温度が高い系ではほとんど影響を受けず、これらが低い系でもその影響が現れるのは TTS 処理時間が10分間以内で、10分間以上ではほとんど影響が現れなかった。また、前処理の際の硝酸濃度が高い(20%)系では $1 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ の TTS でも十分な改質効果が認められた。

(昭和54年11月、本協会第60回学術講演大会にて発表)

(1980—7—29 受理)

非 S I 単位の S I 単位に対する換算表

物 理 量	単位記号	S I 単位による値
表面張力	dyn/cm	1 dyn/cm = 10^{-3} Pam

文 献

- 1) 伊藤征司郎, 鈴木充, 桑原利秀; モノアルコキシチタネートによる γ -アルミナ 粉末の表面改質, 本誌, **31**, 302 (1980)
- 2) S.J. Monte, G. Sugerman, D.J. Seeman; Break-through in Titanium Chemistry, *Modern Paint and Coatings*, **67** (7), 27 (1977)
- 3) 例えば, S. Wu; Interfacial and Surface Tensions of Polymers, *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, **C10**, 1 (1974), S. Wu, K.J. Brzozowski; Surface Free Energy and Polarity of Organic Pigments, *J. Colloid and Interface Sci.*, **37**, 686 (1971)