

アルミニウム陽極酸化皮膜の染色メカニズム

黒田表面技術事務所 黒田孝一

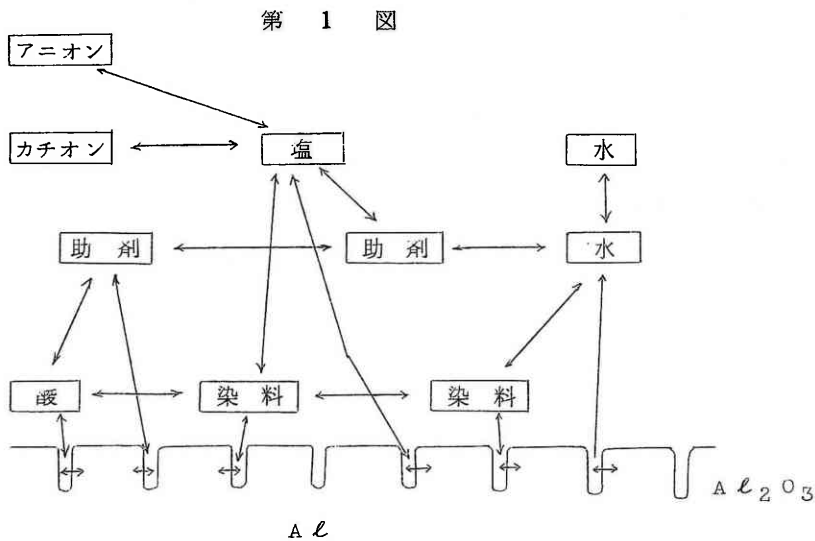
1. 緒言

アルミニウムの陽極酸化皮膜（以下アルマイトと称す）は、何故、染料を吸着するのだろうかそして、どのようなメカニズムで染色が行はれているのだろうか、アルマイトの染色を行っているものなら素朴に考える。

染色が実際に行われたのは数千年前と云われ、染色とは、一般に繊維を染料液に浸漬し、吸着させることと解釈されている。この繊維染色も、理論的研究手段がとられたのは、まだ数10年前前のことである。一方、アルマイト染色工業は、繊維染色工業に較べ、極めて歴史の浅いものである。従って、詳細な研究手段による理論的考察は極めて少ないのが現状である。筆者は、繊維染色の研究を参考にしながら、アルマイトの染色機構に就いて、検討を加えた。

2. 繊維とアルマイトの吸着現象

染色浴には、染料、水、染色助剤、酸イオン、塩イオンが存在し、これと繊維及びアルマイト皮膜との反応となる。第1図にこれらの関係を示す



この反応にあづかる因子は、20数種類もある。これらの因子を全て考慮に入れて、実験する事は、不可能である。純粋の染料のみの浴からの染色でも、数種類の因子を考えなければならない。

然し、これらの内、最も強い相互作用は染料とアルマイト皮膜との間にある。この作用が強いので、他の相互作用は抑制されたり、或は、無視し得る様になる。

繊維と異り、アルマイトでは、陽極酸化後皮膜の吸着能力は時間と共に減少して行く。即ち、皮膜生成直後が最も染色し易く、時間経過と共に段々染色：難しくなり、遂には全く染まらなくなってしまうと云うアルマイト特有の性質があり、問題を尙複雑にしている。

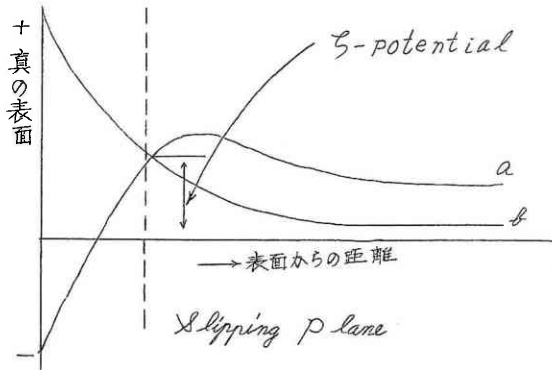
繊維染色の場合、古くから色々な理論的解釈が行はれている。例えば1890年O・N・W・が、液中の染料イオンが繊維内に溶け込む（溶解）という云う固溶体説を出している。その後H・F r e u n d l i c hにより収着説が出されたが、これらは、共に平衡状態に於て論じたものであり、前者は分配平衡であり、後者は収着平衡である。溶解現象と収着現象とは、次の様な考え方の差がある。溶解現象では付着する分子数に較べ、付着される場所（座席）が極めて多くあるのに反し、収着現象では一定座席に一分子が付着すると云う考えである。濃度が極めて小さい場合は、全座席の内の一部しか使用しないので溶解現象と同じになるが濃くなると異って来るこれらの考え方が染色の母体となっている。

染料イオンとアルマイトの間の引力が染色時の律速となる。それは、静電的引力かV a n d e r Wa a l s f o r c e の様なものか、或はその両者なのか問題となる。

そこで、繊維染色の定量的な研究手段として、多く用いられているジータ（ ζ ）電位測定をアルマイト染色のメカニズムを解明する為に利用してみた。電位は、流動電位、電気泳動、電気滲透などの方法により測定される。筆者は、流動電位法により ζ 電位を測定した。

3. ζ 電位によるアルマイトと染料の吸着現象の解明

ζ 電位は、第2図に示す如く、表面の真のP o t e n t i a lを示すものではなく、真の表面からのある距離のP o t e n t i a lを示している。従つて真の表面及び表面に近いところの



第 2 図

P o t e n t i a l の変化は、はっきり判らない。極端な場合は、曲線a・bの如く、まったく符号が逆になる可能性もある。然し、他に何ら良い近似法が無いので、 ζ 電位が現在のところ有力な研究手段となる。

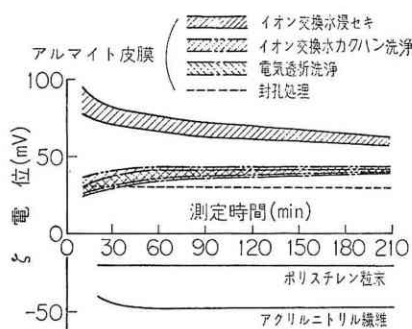
通常、bのカーブと考へて議論を進めて行く。

試料の表面に溶液を流す、試料両端で電位が生じる。これが流動電位である。アルマイトのζ電位の測定には、流動電位法が比較的容易である。流動電位を測定し、Helmholtz - Smalchowsky の式より、ζ電位を求める。

$$\zeta = \frac{4 \pi n \lambda E}{P D}$$

ζ: ζ電位 · E: 流動電位 n: 粘度 λ: 電気伝導度 P: 圧力 D: 誘電率

アルミニウムを陽極酸化 (H₂SO₄ 15%・20°C 1.5 A/dm² 45 min) した試料を各々次の前処理をした後ζ電位を測定した。これとポリスチレン粒、アクリルニトリル繊維のζ電位の関係を第3図に示す。



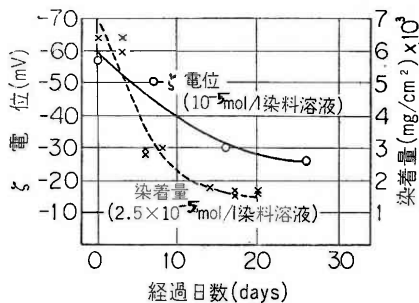
第3図 洗浄状態とζ電位の時間的關係

- i) イオン交換水浸漬洗浄
 - ii) イオン交換水カクハン洗浄
 - iii) 電気透折洗浄
 - iv) 封孔処理 (沸とう水1時間処理)
- } 2時間処理

図より明らかな如く、イオン交換水浸漬の場合にはζ電位が一番高く、且その測定値は実線で示した範囲にあり、バラツキが大きい。イオン交換水カクハン洗浄、電気透折洗浄の順に、ζ電位は減少しバラツキも少なくなる。封孔処理の場合には一定値 (+30 mV) で、しかも未封孔のものに較べ、一番小さな値を示している。高分子物質 (ポリスチレン粒、アクリルニトリル繊維) は、測定後ただちに一定値をとり、アルマイトとは異り、バラツキのない直線となる。封孔処理皮膜、ポリスチレン、アクリルニトリルは共に安定した表面であるのに対し、未封孔皮膜は、孔

中に、 $H^+ \cdot A I^{3+}$ などの脱離し易いカチオンがあり、洗浄方法により、 ζ 電位が変る。即ちイオン交換水に浸漬しただけでは、充分にこれらのカチオンを取り除く事が出来ないのでナイオン過剰と云うところで電位が一番高い値を示す。イオン交換水中でカクハンしながら洗浄するとカチオンの脱離が多くなり電位は下る。同様にイオン交換水中で電気透折を行うと電位は尙下つて行く。今、カチオンだけの影響に就いて述べたが、アニオンについても考える必要がある。即ちプロトン中和する為 $O H^-$ が入り込み、表面の $+C h a r g$ が減少し、電位は下つて行き、遂に充分に水和した封孔皮膜の電位となる。この研究を行った当時は、カチオンの影響しか考えていなかったが、アニオンの影響も非常に大きい事が考えられる。むしろ、プロトンと水酸基の両方の影響を考える必要がある。

この様に、洗浄法や測定時間により皮膜は、少しづつ活性能を失い変化して行く、陽極酸化後皮膜をイオン交換水中に浸漬して置くと、時間の経過につれて染色しにくくなり、遂には染色しなくなる。この関係を、 ζ 電位と染着量が時間の経過につれて、どの様に変化して行くかを第4図に示す。



第 4 図 水浸セキ放置による ζ 電位と染着量の時間的關係

ζ 電位と染着量は比例関係にある事が判る。ただし、 ζ 電位は、アルマイト皮膜と酸性染料溶液 (10^{-5} mol/l) の電位なので、一電位が大きいほど染料アニオンの吸着量が多くなる。水漬日数の経過と共に ζ 電位は減少し、従つて、染着量も減つて行く。即ち、皮膜の吸着能が減少して行く為に染料を吸着しにくくなって行く。

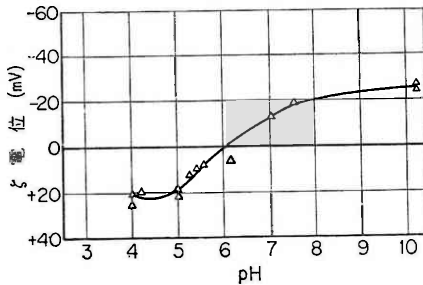
この様に、繊維の安定度に較べ、アルマイト未封孔皮膜は、陽極酸化後の時間の経過と共に表面が変化する不安定さは、アルマイト染色の研究を困難にしている主要因の一つでもある。

4. アルマイト皮膜の等電点

アルマイトと繊維とを比較すると、染料は、繊維の場合、ミセルを除く、非晶質部分に吸着するのに対し、アルマイトでは、多数の孔に染料が吸着されると云う違いがあり、又、封孔処理と云うアルマイト特有の現象もある。

水溶液のPHを変えて行くと、皮膜の ζ 電位が、+電位を示す範囲と、-電位を示す範囲がある即ち、等電点を有すると云う点で、羊毛の染料吸着現象と類似している点がある。第5図にPH

を変えて行ったときのアルマイト皮膚のζ電位を示す。

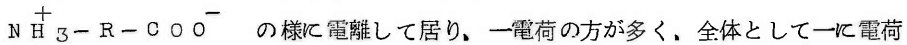
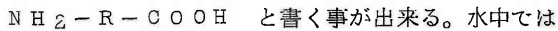


第 図 アルマイト皮膚—(HCl-NaOH) 溶液系の ζ 電位

酸性側で、アルマイト皮膚は、+電位を示し、PH=4.5を極大点とし、アルカリ側へ向うに従って減少し、PH 6で電位は零となる。更に、アルカリ側へ行くと皮膚は一電位となる。

PH=6に於いて、ζ電位の零の点、即ち、等電点が見られるが、これは、皮膚が両性物質である事を示している。

羊毛は、ケラチンと云う、一種の蛋白質から出来て居り、一般式は



を帯びることが知られて居り、酸を加えて酸濃度を増すと、カルボキシル基に水素イオンが結合し、繊維全体として+の電荷を帯びるようになり、アルカリを加えてアルカリ濃度を増して行くと、アンモニウム基に水酸イオンが結合して、一の電荷を帯びるようになる。

羊毛と染料の結合は、静電的結合が主であると云われている。

アルマイト皮膚においても、羊毛の染色の場合と同様の染色機構をとつていると考えられる。

即ち、前述せる如く、アルマイト皮膚表面には、脱離し易い H^+ 、 Al^{3+} が居り、これらのイオンは脱離し易いと同時に、再び吸着し易い。溶液側より、 OH^- が近づいて行く。又、Pullen Ginsberg らは、硫酸アルマイト皮膚内、約15%の SO_3 を含有していると云い、Murphy は、多孔質層の内部表面は、電解質の陰イオン、会合した水分子、水素イオン(プロトンスペースチャージ)によつて覆われていると云っている。

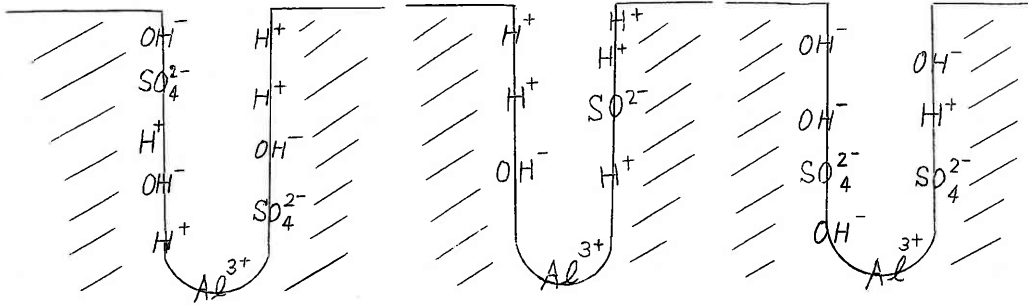
このことから、孔中の遊離イオンとして、 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{OH}^- \cdot \text{Al}^{3+} \cdot \text{H}^+$ が考えられる。

従つて、PHを変化させた場合、等電点(PH 6)より酸性側では、カチオン過剰で、皮膚は+電位となり、アルカリ側では、アニオン過剰で一電位となる。このモデル図を第6図に示す

PH = 6

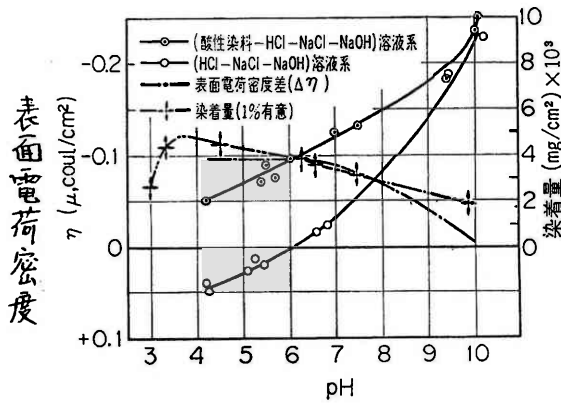
PH 6以下

PH 6以上



第 6 図

従って、PH 6 以下で、皮膜は+に荷電して居るので、酸性染料（アニオン）を良く吸着する
PH 6 以上で、皮膜は-に荷電して居るので、酸性染料を吸着し得ないと考えたが、実際には、
第7 図に示す如くアルカリ側でも染色が可能となる。



第7 図 アルマイト皮膜—(酸性染料—HCl—NaCl—NaOH) 溶液系における表面電荷密度差と染着量の関係

第7 図の表面電荷密度 ($\Delta\eta$) とは

$$[\text{酸性染料} - (\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{NaOH})] - (\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{NaOH}) = \text{酸性染料}$$

である。

即ち、 ζ 電位測定では、イオン強度の影響を受けやすいため、解釈が難かしくなるので、イオン強度を考慮に入れた表面電荷密度に換算してある。染着量測定用の染料溶液を用いて、 ζ 電位を測定し、 ζ 電位から計算した表面電荷密度を求めた。ここで NaCl を添加しているのは、イオン強度の影響を少なくするためである。アルマイト皮膜の染着量に見合う表面電荷密度は、式に示した如く、染料の入った (HCl-NaCl-NaOH) の系 (- \odot -) より、PH 調節の (HCl-NaCl-NaOH) の系 (- \circ -) を引いた、残りの染料のみの $\Delta\eta$ (- . -) となり、染着量 (- $\frac{1}{1}$ -) と、PH 4~10 迄の範囲で対応している。従って、PH 6 以上でも染料アニオンが充分吸着出来る事を示している。

一方、塩基性染料 (カチオン) でアルマイト皮膜を直接染色する事は出来ない。これは、静電的反発があるためであるが、繊維染色における媒染剤として用いられているタンニン酸溶液に浸漬することにより染色出来るようになる。

アルマイト皮膜-タンニン酸溶液 (10^{-6} mol/l) の ζ 電位は、-45 mV であり、この事から、タンニン酸処理によりアルマイト皮膜は、-に荷電するようになり、+に荷電した塩基性染料を吸着する様になる。

第1表に、タンニン酸処理をした皮膜と、しない皮膜の酸性染料、塩基性染料の染色性に就いて示した。タンニン酸処理を施さない通常のアルマイトは、酸性染料をよく吸着し、濃く染まる。塩基性染料は、全く染色出来ない。タンニン酸処理を施した皮膜は、この逆になると考えたが、結果は異り、本来染まらないはずの酸性染料 (アニオン) でも、淡く染まる。塩基性染料では、濃く染まる。

第1表 タンニン酸処理によるアルマイト皮膜の染色性

染料 タンニン酸処理	酸性染料	塩基性染料
無	濃	染色せず
有	淡	濃

染 色 酸性染料 (Alfast orange SW 5202)
塩基性染料 (Magenta)
2g/l 60℃ 30min

タンニン酸処理 5% 50℃ 1h 処理

無処理皮膜では、静電的關係が成り立つが、処理皮膜では、この關係が成り立たない、この事はまだタンニン酸処理が不十分のため、電荷の変換が完全に行われていないと考えた方が良いのか

又は、静電的吸引、反発だけではなく、Van der Waals 力等の他の力が働いていると考えるべきなのか問題は多い。

参考文献

安藤：染料膠質学（1948・裳華堂）：金丸・高分子構造論中巻（1952・修教社）

黒木：染色理論化学（1969 槇書店）

黒田：金属表面技術 18・5（1967） 18・12（1967）

金丸：工業化学雑誌 60・452（1957）

須沢： 〃 62・232（1959）