総 説

フッ化炭素系界面活性剤について

小 森 三 郎*

Saburō KOMORI

界面活性剤はきわめて多種類のものが合成されてきたが、その多くは親水基を変化させたものであった。親油基の方も側鎖の影響、鎖長の影響、アリール置換の影響などはよく研究されてきたが、炭化水素鎖からはなれたものはほとんどない。界面活性剤では界面に配列される疎水基の作用が大きいため炭化水素鎖を変化させると飛躍的な変化を起こすことができるはずである。

フッ化炭素系界面活性剤については1952～3年ごろから^{1),2),3)}基礎的な研究がされてきたが、1957年および1958年米国農務省南部研究所の繊維の撥油剤に関する研究が発表され、本年 Minnesota Mining Manufacture Co. (M.M.M.) から住友商事を通じて商品がわが国に輸入され、PR が行なわれるようになったので急に注目をひくようになった。

フッ化炭素系界面活性剤は表面張力を下げる作用が非常に強く、耐化学薬品性および耐熱性が格段すぐれているほか、これで処理された表面は水をはじく力が強いだけでなく、油をはじく性質があるので汚れを防ぐという実用性の広い作用がある。

表-1 は炭化水素系化合物とフッ化炭素系化合物の表面張力を比較したものであるが、後者は表面張力が非常に小さいことがわかる。

表-1 炭化水素とフッ化炭素の表面張力

炭化水素系	表面張力 dyne/cm (20°C)	フッ化炭素系	表面張力 dyne/cm (20°C)
n-ヘキサゴン	18.4	n-C ₈ F ₁₈	9.87
n-オクタゴン	21.8	n-C ₇ F ₁₆	12.06
n-オクチルアルコール	27.5	n-C ₆ F ₁₄	13.6

また perfluoro acid の水溶液の表面張力低下能は図-1 のようにいずれも 20 dyne/cm 以下になっている。また perfluoro octanoic acid およびそのカリウム塩の種々の pH での表面張力は図-2 のようである。

フッ化炭素系化合物はアルキル基と親和力がないため、フッ化炭素系モノマーを乳化重合するには普通の界面活性剤では行なうことができないのもっぱらフッ化炭素系界面活性剤が使われてきた。クロムメッキのとき有毒なクロムを含んだ霧が飛散するがこれを防ぐための界面活性剤としても、反応液が強い酸化性を持っているため酸化に強いフッ化炭素系界面活性剤でないと役に立

A : C₉F₁₉COOH, B : C₇H₁₅COOH,
C : C₈F₁₇COOH, D : C₈F₇COOH,
E : C₆F₅COOH, F : CF₃COOH

図-1 aqueous perfluoro acids の表面張力

1: 水, 2: KOH 0.005 mol, 3: KOH 0.01 mol,
4: KOH 0.025 mol, 5: KOH 0.10 mol,
6: KOH 0.05 mol, 7: C₇F₁₅COOK

図-2 perfluoro octanoic acid の表面張力に対する溶液中の pH の影響

たない。このような特殊な用途は今後いくつか発見されるものと思われる。しかし現在のところ最も注目されているのは撥油性界面活性剤としてであるので、以下これらについて述べることにする。

1. 撥油剤としてのフッ化炭素系界面活性剤

Naval Research 研究所の Zismann ら^{1),2),3),4),5)}は固体表面の「ぬれ」の問題を詳細に研究した。その結果表面エネルギーの最も低いものが最もぬれにくいことが明らかにになった。最も表面エネルギーの低い表面は CF₃。

* 大阪大学工学部応用化学科 (大阪市都島区東野田9丁目)

で密におおわれたものであり、ぬれにくさは $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ の順に小さくなる。フッ化炭素系界面活性剤でおおわれた表面は $-\text{CF}_3$ であり、フッ化炭素系高分子の表面は $-\text{CF}_2-$ である。このようにしてフッ化炭素系界面活性剤は撥水性とともに撥油性も示すことが明らかになってきた。

一方、汚れるということは水または油と着色物質の混じったものが固体表面特に繊維製品に付着するために起こるものであり特に油性の汚れはとれにくい。ナイロンのような合成繊維は汚れやすく、そのワイシャツなどは毎日洗たくなければならないのはナイロンが親油性であるからである。このようなことから一般に繊維をフッ化炭素系界面活性剤で処理して表面をおおうと汚れにくくなることが想像されるので、繊維技術者、界面活性剤技術者および家庭の主婦達が望んでいた夢が解決されようとしている。

繊維類の永久撥水、撥油剤としてはじめに現われたものはキロン型のものとポリアクリロニトリルエステル型のものとである^{6),7)}。キロン型のもは脂肪酸からのものと同様パーフルオロカルボン酸をイソプロパノールまたは四塩化炭素を溶媒として塩基性の 3 価のクロム塩を反応させれば得られる。

R_f : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-$ を示す。

このような perfluoro octanoic acid から作ったキロン型の界面活性剤は FC-804 として M.M.M. 社からの商品となっている。

これらクロム錯塩の 1~2% 水溶液でサテン布を処理したものの撥油性は表-2 のようである。表中の数値は処理布の上に種々の油滴を落し、それが浸透して油滴が

表-2 処理サテン布の撥油試験

クロム錯塩の原料の種類	処理液中の complex (%)	滴下油と浸透時間の関係 (hr)			
		鉱油	SAE # 10	SAE # 30	落花生油
perfluoro-octanoic acid	1.0	0.66~3	4~24	96~336	192~336
perfluoro-decanoic acid	1.0	8~>336	8~168	336~優良	336~優良
FC-804	1.0	2.25~>336	72~>336	312~>336	優良
perfluoro-octanoic acid	1.5	240~>336	>336~優良	優良	優良
perfluoro-decanoic acid	1.5	8~>336	312~優良	>336~優良	優良
FC-804	1.5	優良	優良	優良	優良
perfluoro-octanoic acid	2.0	>336	優良	優良	優良
perfluoro-decanoic acid	2.0	>336~優良	168~優良	優良	優良
FC-804	2.0	優良	優良	優良	優良

見えなくなるまでの時間で表わしてある。試験は 336 hr でそれ以上は優良となっている。336 hr 以上というのは 336 hr のときに一部油の浸透が認められ、なお油滴も認められる状態にあったものである。範囲のあるのは四つの油滴によって試験されたためである。鉱油は表面張力 (r) 26.0 dyne/cm (27.3°C) の白燈油, SAE # 10 oil および SAE # 30 oil はおのおの $r=30.1$ dyne/cm (26.8°C) および $r=30.9$ dyne/cm (25°C) の潤滑油, 落花生油は $r=32.6$ dyne/cm の未精製のものを使っている。perfluoro octanoic acid と perfluoro decanoic acid から作ったクロム錯塩では後者の方が少しよいが大差はなく、1.5~2.0% 水溶液で処理したものは良好な撥油性が認められる。油の表面張力の低いものに対しては撥油性が少なくなっている。

1,1,-dihydropерfluorobutyl acrylate ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$) の重合物 (以下 PFBA と略す) の水中エマルジョンに綿サテンを浸し、乾燥したものの撥油性は表-3 のようである。

表-3

処理液中の全樹脂量 (%)	処理法	樹脂の付着量 (%)	滴下油と浸透時間の関係			
			白燈油	SAE # 10	SAE # 30	落花生油
1	A	2.7	—	優良	—	優良
2	B	2.7	20~72	優良	優良	優良
5	A	8.1	—	優良	—	優良
6	B	14.4	優良	優良	優良	優良

処理法 A: 150°C で 1 hr 乾燥 B: 48 hr 空気乾燥

perfluoro acrylate のポリマーと perfluoro carboxylic acid のクロム錯塩を併用すると少量で撥油性が得られる⁸⁾。

2. フッ化炭素系界面活性剤の製法

2.1. 炭化水素系化合物のフッ素化

炭化水素系化合物から perfluoro alkyl 系化合物を作るには金属高フッ化物、たとえば CoF_3 を使用する次式のような方法と電解フッ素化とがあるが、後者の方が工業的に有利である。

脂肪酸はフッ化水素に溶解するので電解フッ素化することができ、この方法について多くの文献^{9),10),11)}があるが収量は 10~20% で、爆発の危険もある。脂肪酸のフッ素化によって水ができるがこの水はさらにフッ化酸素 (OF_2) や hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) を生成する。これらのものは爆発性であり、酸化力が強いので種々の酸化分解物を生成する。したがってアルキル基が長くなるほど収率は低くなる。さらに perfluorocarboxylic acid (R_fCOOH) は電解によって脱炭酸を受ける¹²⁾。

ように環状のエーテルが40%以上の収率で生成する¹³⁾。

上述のことから推定されるように酸無水物を使うと水の生成が少なく、収量が増大する。さらに脂肪酸のハロゲン化物特にフッ化物をHF中で電解すると高収率でフッ素化ができる。acetyl fluorideからは85%の収率でtrifluoroacetyl fluorideが得られる。炭素数が増加すると収率は減少するが、脂肪酸を原料とする場合の約3倍の収率である¹⁴⁾。

アルキルエーテルもよくフッ化炭化水素に溶けるので電解フッ素化ができる。このときは水の生成がないから脂肪酸に比べてパーフルオロアルキルエーテルの収率がよい^{13), 15), 16)}。

文献は全部特許であるが、dimethyl から dihexyl に至るパーフルオロエーテルの物理的性質が述べられている。 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ のような glycol mono ether からは $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_5$ が33%の収率で得られる。環状エーテル $[(\text{CH}_2)_n\text{O}]$ では $n=4$ および $n=5$ のもので $[(\text{CF}_2)_n\text{O}]$ の収率はおのおの42% および35%である。

アミン類も容易に電解フッ素化される。このときNについた水素も置換されて R_fNF_2 , $(\text{R}_f)_2\text{NF}$ となる^{17), 18), 19), 20), 21), 22), 23)}。したがって生成物はアミン誘導体というよりも nitrogen trifluoride の誘導体と考えねばならない。

perfluoro-alkane sulphonyl fluoride は電解フッ素化で得られるフッ化炭素系界面活性剤の重要なものであるが、アルキルスルホン酸のフッ素化では次式によって水ができるので脂肪酸と同様収量が悪い。したがってアルキルスルホン酸ハロゲンイド RSO_2X (X は F または Cl) を電解フッ素化するとよい。

perfluoro alkane sulphonyl fluoride はアルカリによってナトリウム塩になる。これらのパーフルオロスルホン酸塩は起ホウ剤として良好である^{24), 25)}。特に濃いクロム酸のような強酸化剤中でも安定なアワを出すのでクロムメッキの浴中に添加して有毒なクロム塩の霧の発生を防ぐのに適している。

2.2. α H, α H, ω H-perfluoro alcohol

メタノールの存在下に tetrafluoro ethylene をテロメリゼーションさせるとつぎの反応によって α 位に二つと ω 位に一つの水素を持った perfluoro alcohol (以下 ω -H-PFA と呼ぶ) が得られる。

この反応では $n=1\sim6$ のものができるが n の数値の小さいものの方が多く得られる。

ω -H-PFA はフッ素の影響で普通のアルコールより酸性が強いがフェノールよりは弱い(解離恒数 アルコール 2.9×10^{-16} , fluoro alcohol 4×10^{-12} , フェノール 1.3×10^{-10})。K.L.Berry および A.F. Benning はこの ω -H-PFA から種々の界面活性剤を合成している。 ω -H-PFA を発煙硫酸またはクロルスルホン酸で処理すると硫酸エステルが得られる²⁶⁾。 ω -H-PFA を氷酢酸中 $70\sim100^\circ\text{C}$ で過マンガン酸カリウムまたはクロム酸で酸化すると相当する ω -H-パーフルオロカルボン酸 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ が得られる²⁷⁾。 ω -H-PFA に POCl_3 およびピリジンと反応させると mono- および bis-phosphate が得られる²⁸⁾。 ω -H-パーフルオロカルボン酸のカリウム塩の0.2%水溶液の表面張力は表-4 のようである。これらは前述した CF_3 を末端に持つ界面活性剤に比べて表面張力低下能はよくない。

表-4

界面活性剤	表面張力
$\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$	35.6 dyne/cm
$\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{COOK}$	34.6 "
$\text{H}(\text{CF}_2)_{12}\text{COOK}$	38.6 "

A.H. Ellison ら²⁹⁾は CF_3 -, CF_2H および $-\text{CF}_2-$ (polytetra fluoro ethane) の金板上の monolayer に対する水および種々の有機液体の 20°C における接触角を測定して撥水性および撥油性を比較している。

表-5

試 験 液	試験液自体の表面張力	接 触 角 θ		
		CF_3	CF_2H	CF_2
ヘキサデカン	27.6	72	67	46
フタル酸-ジ-(2-エチルヘキシル)	31.2	71	40	63
ペラルゴン酸	29.5	55	50	55
n -デシルアルコール	28.8	69	59	46
n -オクチルアミン	27.7	17	18	32
水	72.8	102	97	107

この表から撥水性は $-\text{CF}_2- > \text{CF}_2 > \text{CF}_2\text{H}$, 撥油性は $\text{CF}_3 > \text{CF}_2\text{H} > \text{CF}_2$ である。 ω -H はアルコール, 酸および水と水素結合する力が強いために、それらに対する接触角は低くすると推定される。

上述のように電解フッ素化でもテロメリゼーションでも炭素鎖の長いものは作りにくく、一方炭化水素系の場合と違って炭素数が $7\sim10$ 程度で十分界面活性を呈するのでこの範囲の鎖長のものがもっぱら使われていることに注目せねばならない。

2.3. パーフルオロ系陽イオン界面活性剤

フッ化炭素エステルと N,N -ジアルキルアルキレンジアミンの反応によって合成するのが容易である²⁹⁾。

(I)は沸点 $154 \sim 8^\circ\text{C}$ で、これに CH_3I を作用させると $\text{mp } 148 \sim 5^\circ\text{C}$ の第四級塩が得られる。(I)にモノクロル酢酸を作用させて $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NCl}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_3)_2$ なる両性界面活性剤も作られている。次式の方法によってピリジニウム塩も得られている。

これらのものは耐洗タク性はないが一時的な撥水、撥油、防汚性界面活性剤である。

perfluoro alkyl imidazoline 系のものも次式によって合成されている³⁰⁾。

$\text{Y} = \text{H}$ または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{19}$ の alkyl

$\text{X} = \text{H}$, $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=2 \sim 3$)

これらの imidazoline の低級脂肪酸塩 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$) は水溶性であり、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ の脂肪酸塩は油溶性界面活性剤として使われる。この活性剤 0.1% を含む 10% 塩酸水溶液中で炭素鋼の溶解は 15 mil/year, 10% 硫酸水溶液は 40 mil/year で inhibitor としての作用は強い。塩水を含むガソリンによる鉄の腐食、石油井戸の SO_2 , H_2S , CO_2 による腐食などを防ぐのにもよい。熱には 175°C まで安全に使用できる。

2.4. $\text{R}_1\text{SO}_2\text{F}$ (II) から誘導される界面活性剤

2.1. で述べたように(II)は比較的作りやすいのでこれを中間体として種々の界面活性剤が作られている。(II)を diiso propyl ether 中でエチルアミンと $75 \sim 105^\circ\text{F}$ で 5 hr 反応させて希塩酸および硫酸第一鉄水溶液さらにモルホリンで洗浄したのち 150 mmHg で 180°F までの揮発性物質を留去し、残留物として $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ (III) が得られる。これにモノクロル酢酸エステルを作用させてカセイソーダでケン化すると(IV)が得られる³¹⁾。

(IV)は酢酸水溶液から再結晶で精製される。 $\text{mp } 162^\circ\text{C}$ で常温ではわずかに水に溶ける程度である。カリウム塩、リチウム塩およびアンモニウム塩の各 0.1% 水溶液の表面張力はのおおの 14 dyne/cm, 15 dyne/cm および 19 dyne/cm である。アルミニウムおよび亜鉛塩も撥水、撥油

剤として良好である。(III)にアルカリの存在下にエチレンクロロヒドリンを作用させて得られる $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (V) およびこれを硫酸化した $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}$ (VI) の水溶液の表面張力は表-6 のようである³²⁾。

表-6

界面活性剤	水溶液の濃度	表面張力 dyne/cm
V	0.1%	17
VI	0.01%	19
VI	0.001%	38

む す び

以上述べたようにフッ化炭素系界面活性剤は汚れを防ぐばかりでなく、非常に表面活性が強く、安定であるため将来有望であると考えられるが、現在のははなはだ高価(約 1 万円/kg)である。(昭和 35 年 11 月 22 日受理)

文 献

- 1) W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zismann, *J. Colloid Sci.*, **1**, 513 (1946)
- 2) A.H. Ellison, H.W. Fox, W.A. Zismann, *J. Phys. Chem.*, **57**, 622 (1952)
- 3) H.W. Fox, W.A. Zismann, *J. Colloid Sci.*, **5**, 514 (1950)
- 4) H.W. Fox, W.A. Zismann, *ibid.*, **7**, 109, 428 (1952)
- 5) F. Schulman, W.A. Zismann, *ibid.*, **7**, 465 (1952)
- 6) Reid (M.M.M.Co.), *U.S.*, 2, 662,835 (1953); *Brit.*, 7,127,841 (1954)
- 7) F.J. Philips, L. Segal, L. Lock, *Textile Research J.*, **27**, 369 (1957)
- 8) L. Segal, F.J. Philips, L. Lock, R.L. Clayton, *ibid.*, **28**, 233 (1958)
- 9) E.A. Kauck, A.R. Diesslin, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2332 (1951)
- 10) R.A. Guenther, *Brit.*, 709,588 (1954); *U.S.*, 2,606,206 (1952)
- 11) A.R. Diesslin, E.A. Rnck, I.H. Simons *Brit.*, 686,678 (1953); *U.S.*, 2,567,011 (1951); 2,593,737 (1952)
- 12) J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey, J.G. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2574
- 13) J.H. Simons, *Brit.*, 659,251 (1951)
- 14) H.M. Scholberg, H.G. Brice, *U.S.*, 2,717,871 (1955)
- 15) E.A. Kauck, J.H. Simons, *Brit.*, 672,720 (1952); *U.S.*, 2,594,272 (1952)
- 16) J.H. Simons, *U.S.*, 2,500,388 (1950)
- 17) J.H. Simons, *U.S.*, 2,519,983 (1950)
- 18) J.H. Simons *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **95**, 47,53,55,59,64 (1949)
- 19) J.H. Simons, *U.S.*, 2,490,099 (1949)
- 20) J.H. Simons, *U.S.*, 2,490,098 (1949)
- 21) J.H. Simons *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3429 (1957)
- 22) J.H. Simons, *U.S.*, 2,616,927 (1952); *Brit.*, 666,733 (1952)
- 23) J.H. Simons, *U.S.*, 2,631,151 (1953)
- 24) R.D. Dresdner, J.A. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 574 (1959)
- 25) J.K. Wolfe, *U.S.*, 2,601,014 (1952); *Brit.*, 668,609 (1952)
- 26) K.L. Berry, J.A. Bittles, *U.S.*, 2,559,751 (1951)
- 27) K.L. Berry, *U.S.*, 2,559,629 (1952)
- 28) A.F. Benning, *U.S.*, 2,597,702 (1952)
- 29) A.F. Ahlbrecht (Minnesota Mining Co.), *U.S.*, 2,764,602; 2,764,603
- 30) P.J. Raifsnider (Snell Development Co.), *U.S.*, 2,915,376
- 31) H.A. Brown (Minnesota Mining Co.), *U.S.*, 2,809,990
- 32) A.H. Ahlbrecht, H.A. Brown (Minnesota Mining Co.), *U.S.*, 2,803,656