フッ素界面活性剤の合成と特性

大歳 幸男

旭硝子(株)中央研究所, 221 横浜市神奈川区羽沢松原 1150

(昭和 63 年 6 月 21 日受理)

筆者らは、パーフルオロアルキルヨードイド ($\text{CF}_3(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{I}$) から得られるパーフルオロアルキルカルボン酸を用いて種々のアニオン系、カチオン系、両性系並びに非イオン系の含フッ素界面活性剤を合成している。これらは炭化水素系界面活性剤と比較して、1) 水の表面張力の低減効果が大い、2) 低濃度で高い界面特性を示す、3) 耐熱耐薬品性に優れる、4) 有機溶剤中でも界面活性を示す、等の特徴を示す。さらにアニオン系含フッ素界面活性剤とカチオン系含フッ素界面活性剤との混合系において水の表面張力低下の相乗効果等、炭化水素系界面活性剤では見られない興味深い特性を見出した。

本報告では以上筆者らが開発を進めているフッ素系界面活性剤の合成と特徴、並びに混合系の挙動等についての研究の概要を述べる。

1. 緒 言

界面活性剤は洗剤、マヨネーズ、化粧用クリーム等身の回りに様々な形で古くから利用されている。

これらは炭化水素系、シリコン系、フッ素系と大別して 3 種の素材が用いられているが、中でもフッ素系はパーフルオロアルキル基の低表面エネルギーによって他の素材系では発現されないはつ油性を始めとする幾つかの特徴的な性質を示す。その結果、乳化剤、湿潤剤、エッチング浴添加剤、表面処理剤、消火剤等他の系にない用途への広がりを見せている。

フッ素系界面活性剤の研究は 1950 年頃から行われ¹⁾、3 M, Du Pont, ICI 等が工業的な含フッ素界面活性剤の製造を開始したが、その後日本でもダイキン工業(株)、旭硝子(株)、等での合成が始められた。これらはそれぞれ独自の合成法により、官能基を有するパーフルオロアルキル化合物を合成し、親水基を付加することにより界面活性剤を得ている。

2. フッ素系界面活性剤の合成

フッ素系界面活性剤の構造は炭化水素系界面活性剤と同様に、1 分子中に親水基と疎水基を有している。親水基に関しては両者共、全く同じ官能基から成っているが、疎水基は後者がハイドロカーボン鎖で構成されているのに対し、前者はフルオロカーボン鎖で構成されている。従って、フッ素系界面活性剤の特性を支配する疎水基のフルオロカーボン鎖の合成についてまず述べ、次に界面活性剤全体の合成について述べる。

2・1 フルオロカーボン鎖の合成

(1) テロメリゼーション法

テトラフルオロエチレンをトリフルオロヨードメタン等の連鎖移動定数の大きいパーフルオロアルキルハライドをテロゲンとしてラジカル反応により、テトラフルオロエチレンのテロマーを合成する。

この付加反応は逐次反応であり目的とする n 数は重合反応リサイクル回数でコントロールしている。

その後テロマーの C-I 結合が開裂してラジカルになり易い性質を利用して種々の官能基を導入する。一例としては下記方法でパーフルオロアルキルカルボン酸と合成し界面活性剤の中間体としている。

この方法で得たパーフルオロアルキル基は炭素数の分布を有しているが、一般に界面活性剤としての特徴を発揮できる鎖長は 6~10 と言われている^{2,3)}。

(2) 電解フッ素化法

直鎖アルキルカルボン酸またはスルホン酸クロライドを無水フッ化水素中でニッケル電極を用いて 4.5~6.0 V・2 A/dm² 程度の電流密度で電解しフッ素化する方法である。

この方法では単一鎖長のパーフルオロアルキル基が 1 段の反応で得られる利点がある⁴⁾。

(3) オリゴメリゼーション法

テトラフルオロエチレンをフッ化カリウムなどを触媒としてジグライム等の極性溶媒中でアニオン重合してオリゴマーを得る方法である。

この方法では枝分かれしたパーフルオロアルキル基が得られる⁵⁾。

2・2 フッ素系界面活性剤の合成⁶⁾

以上の方法で合成したパーフルオロアルキル化合物を中間体とし、それぞれの用途に対する要求性能を満足するように親水基を導入し界面活性剤を合成する。界面活性剤はその親水基の構造により、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性に分

* 現在：旭硝子(株)東京支店 100 東京都千代田区有楽町 1-12-1

類できる。ここでは筆者らが研究を行ったパーフルオロアルキルカルボン酸の合成方法について述べる。なお、本化合物は塩基で中和することによりアニオン性活性剤となりまたその他のイオン性活性剤を合成するための中間体としても利用できる。

2・2・1 実験方法

(1) 試薬

- パーフルオロオクチルエチレン (C₈F₁₇CH=CH₂) は C₈F₁₇C₂H₄I のアルカリによる脱 HI 反応で合成した後蒸留を行った。純度は 99% 以上である。
- オゾンは酸素雰囲気中で放電することで発生させ、3 vol% の濃度に管理した。
- 他の原料は市販品をそのまま使用した。

(2) 実験方法及び結果

100 ml のかくはん装置付き反応器にパーフルオロオクチルエチレンを入れ 3 vol% 濃度のオゾンを 50℃ でバブリングしながらパーフルオロオクチルエチレンと等モル仕込む。その結果 C₈F₁₇CH(OO)CH₂, C₈F₁₇CHO, C₈F₁₇COOH, 酢酸を得た。

Fig.1 Reaction of C₈F₁₇CH=CH₂ and Ozone

Fig. 1 に C₈F₁₇CH=CH₂ とオゾンのモル比による選択率

を示す。オゾン化物 (C₈F₁₇COOH, C₈F₁₇CH(OO)CH₂) の選択率は C₈F₁₇CHO は反応中全て 65% であるがモル比が 0.4 (O₃/C₈F₁₇CH=CH₂) 以上で C₈F₁₇COOH が生成し、モル比が 1.0 で約 10% の選択率となる。

次にオゾン化物とアルデヒドを各種酸化剤を用いて酸を合成した。Table 1 に酸化剤と生成物の関係を示した。この結果酸化剤としては過酸化水素と酢酸によって生成する過酢酸が最も有効であることがわかった。

(3) 反応機構

一般に炭化水素オレフィンのオゾン分解において生成するオゾン化物は不安定でありアルデヒドまで分解が進むが、フルオロアルキルオレフィンの場合は 50℃ においても安定である。これはフルオロカーボンの強い電気陰性度に帰因するものと思われる。求電子的なオゾン付加が生じて、次に C-C 結合の開裂が生じて再配列を起こしオゾン化物及びアルデヒドが生成すると考えられる。

一方過酢酸はカルボニル基の π 電子により次のような反応を行う。

Fig. 2 Schema of Reaction

Table 1 Oxidation and Pyrolysis of Ozonolysis Product

Run	Oxidant	Reaction		Composition of Product (mol/%)			
		Temp. (°C)	Time (hrs)	Ozonide	C ₈ F ₁₇ CHO	C ₈ F ₁₇ COOH	C ₇ F ₁₅ COOH
1	None (under N ₂)	50	4	64.7	25.4	9.3	<0.1
2	do.	90	4	28.1	48.2	23.0	<0.1
3	O ₂	90	4	27.2	9.5	56.2	7.3
4	O ₃ (3% in O ₂)	90	4	7.1	4.7	75.3	12.2
5	H ₂ O ₂ (30% in water)	90	4	0	0	91.0	6.1
6	CH ₃ COOOH	50	4	0	0	99.9	<0.1
7	(CH ₃ COOH+H ₂ O ₂)	90	2	0	0	99.9	<0.1

oxidant/ozonide + aldehyde (molar ratio) : 2

以上の結果反応スキームは **Fig. 2** のように考えられる。

また **Fig. 3** に電解フッ素化によって得られる $C_8F_{17}SO_2F$ を中間体とする界面活性剤の合成例を示す。

Fig. 3 Synthesis Procedure of Fluorinated Surfactants

3. フッ素系界面活性剤の特徴

フッ素系界面活性剤と炭化水素系界面活性剤の構造的相違点は、疎水基のフルオロカーボン鎖にあることからフッ素系界面活性剤の特徴はフルオロカーボンの特性に依存している。そこでフルオロカーボンの特性について述べる。

3・1 フルオロカーボンの特性

フッ素は水素や他のハロゲンと比較し **Table 2** に示す特性を有しており、(1)電気陰性度が最も大きい、(2)ファンデルワールス半径が小さい、(3)炭素との結合エネルギーが大きい、等の特性から以下の特徴がある。

(1)炭素-フッ素の結合エネルギーが大きい結果、

- 耐熱性、耐薬品性に優れる。
- 毒性が小さい。

(2)分子間力が小さいので、

- 表面張力が小さい。
- はつ水性、はつ油性を有する。
- 摩擦係数が小さい。
- 非粘着性である。

(3)屈折率が小さい。

(4)電気絶縁性が高い。

(5)酸素富化性がある。

(6)生理、薬理活性が高い。

これらの特性のうちフッ素系界面活性剤に最も重要な表面張力について言及する。Zisman⁷⁾はフルオロカーボンを始めとし、各種物質の表面エネルギーを比較するため臨界面張力(γ_c)を測定した。その結果を **Table 3** に示す。この結果 CF_3 -を末端に有する物質が最も低い γ_c を与えることが分かる。従って CF_3 -基を分子の末端に有するフッ素系界面活性剤は水に溶解させた場合、 CF_3 -が水表面上に配向し水の表面張力を 15 dyn/cm と油よりも低い値まで低下させることができる。

3・2 フッ素系界面活性剤の特徴

上記のようなフルオロカーボンの特異的性質により、界面活性剤として次の特性を発揮する。

Table 2 Comparison of F Atom to H and Cl Atoms

	H	F	Cl
Van der Waals radius (Å)	1.20	1.35	1.80
C-X bond length (Å)	1.091	1.317	1.766
C-X bond energy (Kcal/mol)	99.5	116	78

Table 3 Critical Surface Tension

Structure	γ_c dyn/cm (20°C)
Fluorocarbon	
-CF ₃	6
-CF ₂ -CF ₂ -	18.5
-CF ₂ -CH ₂ -	25
Hydrocarbon	
-CH ₃	22~24
-CH ₂ -CH ₂ -	31
Chloro-carbon	
-CCl ₃	41~45
-CCl ₂ -CH ₂	40

Fig. 4 The Forces Related to Expansion of Droplet

1) 水の表面張力を 15 dyn/cm まで下げることができ、湿潤性、浸透性を向上させる。

2) 低濃度で高い界面活性を示す。

3) 耐熱性、耐薬品性に優れる。

4) 有機溶剤中でも界面活性を示す。

Table 4 に我々の開発したフッ素系界面活性剤の代表的な品種と特性を示す。

ここで表面張力低下効果と湿潤性の関係について述べる。

Fig. 4 に示すように固体表面上に液滴を置いた場合、固体の表面張力(γ_s)、液滴の表面張力(γ_w)、固/液の界面張力($\gamma_{w/s}$)が働き、液体が固体表面上を広がるためには

$$\begin{aligned}
 S &= \gamma_s - (\gamma_w \cos \theta + \gamma_{w/s}) > 0 \\
 &= (\gamma_s - \gamma_{w/s}) - \gamma_w \cos \theta > 0 \\
 &= \gamma_c - \gamma_w \cos \theta > 0 \quad (\gamma_c: \text{固体の界面張力})
 \end{aligned}$$

の条件を満たす必要がある。つまり γ_w が小さければ小さい程 S は正となり濡れ広がることになる。

Fig. 5 に代表的な界面活性剤の構造と水溶液の表面張力濃度変化を示す。この図より一般に疎水基が直鎖である方が表面張力低下効果に優れていることが分かる。

$C_8F_{17}COONH_4$ は最低表面張力が 16.5 dyn/cm と低いものの、 CMC (臨界面張力) は 0.36 wt% と大きい。一方 $C_8F_{17}CONH(CH_2)_5COONH_4$ のようにパーフルオロアルキル基と親水基の間に疎水性の連結基を導入すると CMC は 0.03 wt% となり、より効果的に表面張力を低下できる。このよう

Table 4 Properties and Grades of "Surlon"

Grade		S-111	S-112	S-113	S-121	S-131	S-132	S-141	S-145
Properties									
Ionic Nature		Anionic	Anionic	Anionic	Cationic	Amphoteric	Amphoteric	Nonionic	Nonionic
Structure		Salt of perfluoroalkyl carboxylic acid	Perfluoroalkyl phosphate	Salt of perfluoroalkyl carboxylic acid	Perfluoroalkyl trimethyl ammonium salt	Perfluoroalkyl betaine	—	—	Perfluoroalkyl EO adduct
Appearance		Colorless, clear liquid	Light yellow dispersant	Yellowish-brown clear liquid	Light yellow, clear liquid	Light yellow, clear liquid	Light yellow, clear liquid	Light yellow, clear liquid	Light brown clear liquid
Solid Concentration (%)		30	15	30	30	30	30	30	30
Diluent		Water isopropanol	Water	Water/isopropanol	Water/isopropanol/chloroform	Water/isopropanol	Water/isopropanol	Water/isopropanol	Water/isopropanol/dioxane
Density (25°C)		1.08	1.08	1.02	1.10	1.08	1.11	1.10	1.03
Kraft Point (°C)		20	—	<0	<0	<0	<0	<0 >85 (Cloud Point)	<0 >85 (Cloud Point)
Surface Tension of Aqueous Solution (dyn/cm 25°C) :	0.001%	66.2	50.5	43.0	28.0	31.7	25.2	30.5	25.0
	0.1%	18.6	37.4	15.8	16.2	17.0	17.0	15.5	17.0
Lowest		15.1	37.4	15.8	16.2	17.0	17.0	15.5	17.0
Interfacial Tension (0.1% Aqueous Solution/Cyclohexane) (dyn/cm 25°C)		10.5	37.1	10.9	10.2	8.8		8.3	9.8
Calcium Tolerance in ppm (1% Aqueous Solution of CaCl ₂)		<30	<30	400	—	7,000	700	—	—
Remarks		Thermal resistance, 250°C. Excellent chemical resistance.	Surface improving agent.	Low surface tension. Excellent resistance to hard water among anionic agents.	Antistatic agent. Excellent rustproof effect.	Sufficient surface activity at low concentrations.	Wetting agent for photography.	Low surface tension and excellent surface activity at low concentrations.	Soluble in many different kinds of solvents.

Fig. 5 The Surface Tension of Aqueous solution of Fluorinated surfactant

に一般にフッ素系界面活性剤はパーフルオロアルキルカルボン酸やスルホン酸を原料として、各種連結基を導入することにより CMC を低下させることが可能である。

4 フッ素系界面活性剤の興味ある特性

一般にアニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を混合すると対イオン交換反応を行い界面活性を失うことが広く知られている。例えば $C_{12}H_{25}COO^{(-)}Na^{(+)}$ と $C_{16}H_{33}N^{(+)}(CH_3)_3Cl^{(-)}$ の水溶液を混合した場合、次式のように反応し親水性の小さい $C_{12}H_{25}COO^{(-)} \cdot N^{(+)}(CH_3)_3 \cdot C_{16}H_{33}$ を生成し沈殿となる。

これに対しフッ素系アニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を混合したときは沈殿を生じないばかりでなく、水溶液の表面張力はそれぞれ単独の表面張力より低下することを見出した。以下筆者らの検討結果を述べる。

4・1 試料および実験方法

(1) フッ素系界面活性剤

$C_9F_{19}COONH_4$:

$C_9F_{19}COOH$ (注: C_{10} , C_{11} , C_{12} の混合物で平均鎖長で C_9) を四塩化炭素に溶解し、アンモニアガスを吹込むことにより生成する $C_9F_{19}COONH_4$ を沈殿として分離した。

$C_9F_{19}CONH(CH_2)_5COONH_4$:

$C_9F_{19}COOC_3H_7$ をイソプロピルアルコール溶媒中で等モルの ϵ -アミノカブロン酸アンモニウム塩 [$NH_2(CH_2)_5COONH_4$] と室温で反応させ、目的とするアニオン性界面活性剤を得た。

$C_9F_{19}CONH(CH_2)_3N^{(+)}(CH_3)_3I^{(-)}$:

$C_9F_{19}COOC_3H_7$ をイソプロピルアルコール溶媒中で等モルの $NH_2(CH_2)_3N(CH_3)_2$ と室温で反応させ $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3N(CH_3)_2$ の中間体を得た。次にイソプロピルアルコール溶媒中で CH_3I と $83^\circ C$ で反応させ目的物質のカチオン性界面活性剤を得た。

$C_9F_{19}CONH(CH_2)_3N^{(+)}(CH_3)_2 \cdot CH_3COO^{(-)}$:

Fig. 6 Transmittance of Aqueous Solution of Cationic and Anionic Surfactants Mixtures

上記方法で合成した $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3N(CH_3)_2$ に水酸化ナトリウム存在下でモノクロ酢酸と $83^\circ C$ で反応させ目的物質の両性界面活性剤を得た。

(2) 炭化水素系界面活性剤

$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2OC_{12}H_{25}N(CH_3)_2O$ (アロモックス DMC-W), $C_{16}H_{33}N^{(+)}(CH_3)_3Cl^{(-)}$ (アーカード 16-50) はそれぞれライオン・アーマ社の商品を使用した。

$C_{12}H_{25}SO_4Na$ (エマール S) は花王・アトラス社の商品を使用した。

4・2 実験装置および測定方法

(1) 透過率

平間理科研究所(株)製の光透過率測定装置を使用し 437 nm の波長で測定した。

(2) 偏光顕微鏡

オリンパス(株)製 BH-2 型顕微鏡を用いた。

(3) 表面張力および界面張力

協和科学(株)製ウイルヘルミー法表面張力計を使用した。プレートはガラス製を用い、研磨剤入り洗浄剤で洗浄し純水ですすいだ後、アセトンで洗浄した。プレートが試料液面に接してから 10 分後の値を測定した。

4・3 結果及び考察

Fig. 6 にフッ素系及び炭化水素系界面活性剤のアニオン、カチオン混合系の混合割合を変えた時の水溶液の光透過率を示す。この結果、炭化水素系の場合は混合割合が 1:1 に近づくに従って光透過率が低下し、溶液から分散系(細かい沈殿)に変化していることが分かる。一方、フッ素系の混合系は混合比を変えても光透過率の低下は見られず、沈殿を生成していないことを示している。

また Fig. 7 には $C_9F_{19}COO^{(-)}N^{(+)}H_4$ と $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3N^{(+)}(CH_3)_3I^{(-)}$ を 1:1 モルの割合で混合した系の表面張力の濃度依存性を示した。混合系では CMC が約 0.004 wt% となり $C_9F_{19}COONH_4$ の CMC (0.25 wt%) 及び

$C_9F_{19}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3I^-$ の CMC (0.01 wt%) に比較し小さく、低濃度で著しく低い表面張力を示すことが分かる。そこでこの現象の原因を考察した。

界面活性剤分子の溶解形態としては分子分散、ミセル及び液晶がある。国武ら⁸⁾は二つの疎水基を有する界面活性剤は液晶を形成し易いことを報告していることから、 $C_9F_{19}COO^-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3(CH_2)_3CONHC_9F_{19}$ 分子も液晶を形成していることが予想される。そこでこの混合系水溶液を偏光顕微鏡で観察した結果、液晶の形成を確認できた。界面活性剤が分子分散又はミセル溶解している場合は、規則正しい配列をせず偏光膜がクロスニコル状態では光は透過しない。一方液晶を形成している場合はクロスニコル状態で光の偏光を生じ、一部の光が透過する。

これらの結果から、フッ素系界面活性剤の場合、アニオンとカチオンを混合したときに炭化水素系界面活性剤と同様イオン反応により疎水性の強い塩を形成するが、パーフルオロアルキル基の分子間力が弱いため、凝集して沈殿を生成するまでには至らず、水和水と共に液晶を形成し安定化すると考えられる。生成した液晶分子は Fig. 8 に示すように水の表面にパーフルオロアルキル基を密にしかも整然と配列する結果、表面張力が単独系に比べてより低下する。それに対しアニオン性またはカチオン性界面活性剤単独の場合は、親水基が大きいことと電気的反発により界面活性剤分子が密に配向できない。

次にフッ素系アニオン、カチオン界面活性剤混合系(液晶型フッ素系界面活性剤)と炭化水素系界面活性剤の併用系の挙動

Fig. 7 Surface Tensions of Aqueous Solutions of $C_9F_{19}COONH_4$, $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3I^-$ and Their Mixtures

について検討を行った。

一般に物質の上に置かれた液滴が広がる(濡れる)かどうかは Fig. 4 に示す力のベクトルの和で決まる。物質を油とした場合、油面上に水が広がるための条件を考えると式(1)となる。

$$S = \gamma_o - (\gamma_w + \gamma_{o/w}) > 0 \cdots (1)$$

S: 拡散係数, γ_o : 油の表面張力

γ_w : 水の表面張力, $\gamma_{o/w}$: 油-水界面張力

この式を満足するためには水の表面張力と油-水界面張力を同時に低下させなければならない。フッ素系界面活性剤は水の表面張力は小さくするが一般に油-水界面張力は大きいので、単独では濡れ性の向上効果が期待できない。そこで界面張力を小さくする炭化水素系界面活性剤と組合せ、両者の特徴を生かして用いられることが多い。フッ素系界面活性剤と炭化水素系界面活性剤を混合し水に溶解させた場合、Klevens ら⁹⁾の研究で明らかなように $-CF_2-$ の水の表面吸着エネルギーは 1,300 cal/mol と $-CH_2-$ の 910 cal/mol に比較して大きいことからフッ素系界面活性剤の方が炭化水素系界面活性剤より選択的に表面に吸着する傾向を有している。そのため水の表面張力低下効果が阻害されることはないと考えられるが実際には Fig. 9

Fig. 9 Surface and Interfacial Tensions of Aqueous Solutions of Cationic Fluorosurfactant and Hydrocarbon Surfactant

Fig. 8 Oriented Structures of Fluorinated Surfactants at the Surface of Water

Fig. 10 Surface and Interfacial Tensions of Aqueous Solutions of Liquid Crystal Forming Surfactant and Hydrocarbon Surfactant

に示すように炭化水素系界面活性剤 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2$) の添加

量を増すと、油-水の界面には炭化水素系界面活性剤が選択的に吸着し界面張力を効果的に低下させているが、水の表面張力は高くなる。このことは水の表面に形成したフッ素系界面活性剤吸着層に炭化水素系界面活性剤が一部混入していると考えられる。

一方 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COO}^{(-)}\text{N}^{(+)}\text{H}_4$ と $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}(\text{CH}_3)_3\text{I}^{(-)}$ の混合系の液晶型の場合は炭化水素系界面活性剤を混合しても表面張力の上昇は見られない。これは液晶形成により分子が規則正しい配列をしており、その間に炭化水素系界面活性剤が混入することを防ぐためであろう (Fig. 10)。以上の結果から液晶形成型フッ素系界面活性剤は液体の濡れ性改良に非常に有効であると言える。

5. フッ素系界面活性剤の用途

フッ素系界面活性剤は親媒基を親水基にすると水系で界面活性を示し、また親媒基を親油基にすると有機溶剤中でも界面活性を示すことができる。

Fig. 11 に水系の界面活性剤の機能と用途を示す。この中で消火剤の用途について詳しく述べる。

フッ素系界面活性剤水溶液の表面張力は 15~17 dyn/cm と油の表面張力 (約 20 dyn/cm) より低い。従って水-油の界面張力を小さくできれば、式(1)を満たし油面上を水溶液が広がることが可能になる。

油面上に水滴が広がるための条件

$$S = \gamma_o - (\gamma_w + \gamma_{o/w}) > 0 \cdots \cdots (1)$$

S : 拡張係数, γ_o : 油の表面張力

γ_w : 水の表面張力, $\gamma_{o/w}$: 油-水界面張力

従って、フッ素系界面活性剤水溶液を発泡剤などと組合せ、

Fig. 11 Application Areas of "Surflon"

泡の形で燃えている油面上に供給すると迅速に消火するだけでなく、油面上に広がった水成膜により油の蒸気をシールし再着火を防止することができる。

この消火剤は水成膜形成型消火剤⁽¹⁰⁾といわれ、主に地下駐車場や空港の流出油火災用消火剤として用いられている。その他石油タンク火災用のプロテイン消化剤に泡の流動性、粉末消火剤との併用性を向上させる目的でフッ素系界面活性剤を添加したり、アルコール等の極性溶剤の火災の際にも消泡することなく有効に消火できるようにする添加剤として用いられている⁽¹¹⁾。

またこの原理は石油の回収工程でも水攻法, acidizing, fracturing に応用されている。原油で覆われた岩石の細孔に各種水溶液を浸透させるには炭化水素系界面活性剤により水/油の界面張力を限りなくゼロにすると共に、フッ素系界面活性剤の添加で水溶液の表面張力を低下させることが非常に有効である。特にフッ素系界面活性剤は耐薬品性に優れており、酸や塩基の存在下で効果を発揮している⁽¹²⁾。用いられている品種は無機塩の存在下でも有効であることが要求されることから非イオン系や両性系であることが必要である。Table 5 に当社の製品で

Table 5 Performance of Oil Field Grade (Sarflon S-511)
〈Surface Tension〉

Concentration	0	10	50	100 ppm
Solvent				
water	73.0	28.0	18.1	15.0
2% KCl	73.0	26.7	18.0	16.0
3% HCl	72.5	29.8	20.5	18.0

〈Interfacial Tension〉 (0.1% solution of S-511/*n*-heptane)

Solvent	Interfacial Tension
	dyn/cm
water	4.0
2% KCl	3.5

Table 6 Performance of Oil Field Grade (Sarflon S-581)
〈Surface Tension of Organic Solvent Solution〉

Concentration	0	0.1	0.01%
Solvent			
Toluene	28.8	22.1	24.9
<i>n</i> -hexadecane	27.5	21.3	24.5
<i>c</i> -hexane	24.5	20.0	23.3
Kerocsene	26.3	22.4	24.0

〈Forming Ability〉

Concentration	Expansion	50% Drainage Time
0.1 %	2.6	50 (sec)
0.05	2.6	45
0.01	2.6	20
0	0	0

あるサーフロン S-511 の性能（表面張力低下効果）を示す。

その他の用途として油井の洗浄用起泡剤がある。油井から原油を生産すると油井の壁にタール状の物質が付着し、岩盤を通して原油がしみ出るのを妨げ生産性が低下してしまう。そこでタール状付着物を除去する方法としてケロシンに油溶性フッ素系界面活性剤を添加し泡立てた後油井に注入する方法が取られている。ケロシンのような有機溶剤に溶解し界面活性を示すには、疎油性を示すパーフルオロアルキル基と有機溶剤との親媒基を結合させた化合物（例： $C_8F_{17}COOC_{18}H_{37}$ ）が有効である。Table 6 に同じくサーフロン S-581 の物性及び性能を示す。

油溶性界面活性剤はこの他、塗料、インキのレベリング剤、ペイントリムーバー、レジストはく離剤、磁気記録材料用潤滑剤等に利用されている。

なおこの他の用途に応用できる物としてフッ素系樹脂表面改質剤があるが詳細は筆者の文献¹³⁾を参照されたい。

References

1) Scholberg, H.M., *J. Phy. Chem.*, **57**, 923 (1953).
2) Haszeldine, R. N., *J. Chem. Soc.*, 2856 (1947).
3) Haszeldine, R. N., *ibid.*, 3761 (1953).
4) Simons, J. H., “*Fluorine Chemistry*”, **1**, 414 (1950) Academic Press.
5) Young, J. A., “*Fluorine Chemistry Reviews*” **1**, 359 (1967) Academic Press.
6) Asahi Garasu Kenkyū Hōkoku, 27, 2, (1977).
7) Zisman, W, A, *J. Colloid, Sci.* **58**, 236 (1954).
8) Kunitake, T., Okahata, Y., *Kagaku no Ryoiki*, **34**, 480 (1980).
9) Klevens, Davies, “Proc. 2 nd. Internal Congr. Sarface Activity”, (1957) Butterworth’s, London.
10) Japan P 40-20080 (1965) to 3 M.
11) Japan P 47-21068 (1972) to George Angus.
12) Dow Chem. U. S. P 4,018, 689 (1977).
13) Ohtoshi, Y., *Plastic-Age*, **8**, 117 (1984).

Summary**Synthesis and Specific Properties of Fluoro-Surfactants**

Sachio OHTOSHI

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.
1150 Hazawa, Matsubara, Kanagawa-ku, Yokohama 221

Anionic, cationic, amphoteric and nonionic surfactants of the type $C_nF_{2n+1}COO^{(-)}NH_4^{(+)}$, $C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3N^{(+)}(CH_3)_3I^{(-)}$ have been synthesized, using corresponding carboxylic acid, as the raw material, which is prepared from perfluoroalkyl iodide. Specific features of the fluorinated surfactants was compared with those of the hydrocarbon surfactants. These

surfactants exhibit 1) low surface tension, 2) usefulness even in organic solvents. Mixed solution of anionic and cationic fluorinated surfactants generated no precipitates and reduced surface tension of water even in a low concentration. We describe here the synthesis procedure and characteristics of the fluorinated surfactants.

.....

Keywords

Fluoro-surfactant, Ozonization, Surface tension, Liquid crystal, Surfactant usage