フッ素系ジェミニ型界面活性剤

Fluorinated Gemini Surfactants

吉村 倫一

奈良女子大学 大学院 人間文化研究科・
理学部化学科

〒630-8506
奈良市北魚屋西町

Tomokazu YOSHIMURA
Graduate School of Humanities and Sciences,
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Nara Women's University
Kitauoyanishi-machi, Nara 630-8506, JAPAN

論文要旨：ジェミニ型界面活性剤は従来の界面活性剤と比べて低い臨界ミセル濃度 (cmc) や高い表面張力低下能など優れた界面活性を有し、水溶液中での低濃度においてプレミセル形成や自発的ベシクル形成などユニークな会合挙動を示すことが知られている。これまでに報告されているジェミニ型界面活性剤のほとんどは、疎水基に炭化水素鎖を含むものであるが、筆者らは、研究例の少ないフッ化炭素鎖を有するフッ素系ジェミニ型界面活性剤に着目して研究を行ってきた。本稿では、(1) カルボン酸塩を有するフッ素系ジェミニ型アニオン界面活性剤、(2) 四級アンモニウム塩を有するフッ素系ジェミニ型カチオン界面活性剤、(3) フッ化炭素と炭化水素の異種の疎水鎖を有するハイブリッドジェミニ型カチオン界面活性剤の分子設計・合成、cmc や表面張力などの界面化学的性質ならびに水溶液中で形成する会合体の特性について紹介する。

Abstract: Gemini surfactants are known to have high surface activities such as lower critical micelle concentration (cmc) and higher efficiency in lowering the surface tension than conventional surfactants, and show unique aggregation behavior such as premicellar aggregate formation and spontaneous vesicle formation at low concentration in solution. Although most gemini surfactants that have been reported so far, contain hydrocarbon chains as hydrophobic group, the authors pay attention to fluorinated gemini surfactants with one or two fluorocarbon chains in a molecule, and have been researching. Only a few reports are available with regard to research on fluorinated gemini surfactants. Design and synthesis, surface-active properties such as cmc and ability in reducing the surface tension, and aggregation properties in aqueous solution for (1) fluorinated anionic gemini surfactants with carboxylate salts, (2) fluorinated cationic gemini surfactants with quaternary ammonium salts, (3) hybridgemini surfactants with different chains of fluorocarbon and hydrocarbon are reviewed in the present study.

Key words: gemini surfactant, fluorinated surfactant, hybridgemini surfactant, surface-active property, aggregation property

1 はじめに

ジェミニ型界面活性剤は界面活性剤同士が適当な連結基により繋がれた構造で、分子内に2本の疎水鎖と2つの親水基をもつ。ジェミニ型界面活性剤の多くは、一般の1疎水鎖1親水基型の界面活性剤と比較して、1~3桁低い臨界ミセル濃度 (cmc) や低い表面張力などの優れた界面活性を有し、水溶液中において cmc 付近の低

濃度でのプレミセル形成や自発的なベシクル形成など特異な会合挙動を示すことが知られている¹⁾。ジェミニ型界面活性剤の研究は、1990年頃から Okahara²⁾, Menger³⁾, Zana⁴⁾, Rosen⁵⁾ らの研究グループを中心に精力的に行われ、新しい構造の分子設計・合成から物理化学的性質の研究まで幅広く行われてきた。疎水基、親水基および連結基を変えることで多種多様な構造のジェミニ型界面活性剤の分子設計が可能であり、20年経過した現在でも研究者の興味は尽きることなく研究は進展し続けている。近年では、ジェミニ型界面活性剤は次世

連絡者：吉村 倫一
E-mail：yoshimura@cc.nara-wu.ac.jp

代型界面活性剤として注目されており、実用化も行われるようになった。しかし、これらのジェミニ型界面活性剤は疎水基として炭化水素鎖を有するものがほとんどであり、炭化水素鎖中の水素原子の一部またはすべてをフッ素原子で置き換えたフッ化炭素鎖を有するフッ素系ジェミニ型界面活性剤の研究は比較的少ない⁶⁻²²⁾。これはフッ素原子の電気陰性度が大きく電子を強く引きつけて他原子との反応性が低いために、合成が困難であることが大きな理由と考えられる。また、連結基にフッ化炭素を有するジェミニ型界面活性剤の研究も行われている^{23, 24)}。フッ素原子は原子半径および分極率が小さく、電気陰性度はあらゆる元素の中で最も高く、また、炭素-フッ素結合の結合エネルギーが大きいといった性質を有することから、フッ素系界面活性剤は、炭化水素系界面活性剤と比較して低いcmcや高い表面張力低下能などの高い界面活性を示し、耐熱性および耐薬品性に優れていることが知られている²⁵⁾。

本稿では、Fig. 1に示すようなカルボン酸塩のアニオンおよび四級アンモニウム塩のカチオンの2種類のフッ素系ジェミニ型界面活性剤の合成、界面化学的性質、水溶液中での会合体特性について、筆者らの研究を中心に紹介する。また、分子内にフッ化炭素と炭化水素の異種の疎水鎖を有する四級アンモニウム塩のハイブリッドジェミニ型カチオン界面活性剤についても解説する。

2 フッ素系ジェミニ型アニオン界面活性剤

フッ素系ジェミニ型界面活性剤の研究は、四級アンモニウム塩のカチオン型が最も多く、アニオン型のものは少ない。ここでは、親水基にカルボン酸塩を有するフッ素系ジェミニ型アニオン界面活性剤の合成、界面化学的性質²⁰⁾および水溶液中での会合体特性¹⁸⁾について紹介する。

カルボン酸基を有するフッ素系ジェミニ型界面活性剤

Fig. 1 Chemical structures of fluorinated anionic gemini surfactant ($2C_n^F \text{ edda}$), fluorinated cationic gemini surfactant ($C_n^F C_3-2- C_3 C_n^F$), and fluorocarbon/hydrocarbon cationic hybrid gemini surfactant ($C_n-s- C_3 C_m^F$).

($2C_n^F \text{ edda}$, n はフッ化炭素鎖長で 4, 6, 8) は、エチレンジアミン- N,N' -二酢酸と 3-ペルフルオロアルキル-1,2-エポキシプロパンをメタノール溶媒中、水酸化ナトリウム添加によるアルカリ条件下で約 50 時間反応させることにより得られる。

電位差 pH 滴定より $2C_n^F \text{ edda}$ の酸解離定数 (pK) は、 $2C_4^F \text{ edda}$ が $pK_1=8.3$, $pK_2=5.1$, $2C_6^F \text{ edda}$ が $pK_1=8.2$, $pK_2=4.6$, $2C_8^F \text{ edda}$ が $pK_1=8.1$, $pK_2=4.1$ であることから、水溶液中での測定で用いる pH 12~13 (0.1 mol dm⁻³ の水酸化ナトリウム水溶液使用) の条件は、親水基が完全にカルボキシリオンになっている。一般に、フッ素系界面活性剤は水への溶解性が低いが、 $2C_n^F \text{ edda}$ は 2 本のフッ化炭素鎖を有するにもかかわらず 2 つのカルボキシリオンを含有しているために、pH 12~13 のアルカリ水溶液に対して良好な水溶性を示す。25℃での表面張力曲線より得られる $2C_n^F \text{ edda}$ の cmc, cmc における表面張力 (γ_{cmc}), 分子占有面積 (A), 吸着の標準自由エネルギー ($\Delta G_{\text{ads}}^\circ$) の値を Table 1 に示す。フッ化炭素鎖長が 6 のときに最も低い cmc と小さな γ_{cmc} 値を示し、気/液界面に効率よく吸着・配向していることがわかる。鎖長が 6 から 8 に長くなると cmc が増加する異常な現象は、炭化水素系の長い鎖をもつジェミニ型界面活性剤でしばしば認められ、これは cmc 以下の低濃度で 2, 3 量体のプレミセル形成に基づくとの報告²⁶⁻²⁸⁾もあるが、詳細はわかっていない。 $2C_n^F \text{ edda}$ の cmc は、一般のフッ素系アニオン界面活性剤 $C_7F_{15} \text{ COONa}$ の cmc (30 mmol dm⁻³)²⁹⁾ と比べてもはるかに小さく、ジェミニ型界面活性剤の特徴が現れている。また、 $2C_n^F \text{ edda}$ は、 $C_7F_{15} \text{ COONa}$ の γ_{cmc} (47.4 mN m⁻¹)³⁰⁾ と比べてもかなり大きな表面張力の低下を示す。鎖長が 6 から 8 に長くなると γ_{cmc} は 10 mN m⁻¹ 程度高くなり、界面での配向性は低下する。一方、 $2C_n^F \text{ edda}$ の分子占有面積 A は、鎖長の増加に伴い小さくなり、これはフッ

Table 1 Surface-active properties obtained by surface tension plots of $2C_n^F$ edda.

Surfactant	cmc (mmol dm ⁻³)	γ_{cmc} (mN m ⁻¹)	A (nm ² /molecule)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)
$2C_4^F$ edda	0.484	18.4	0.944	-45.4
$2C_6^F$ edda	0.00516	16.4	0.610	-41.4
$2C_8^F$ edda	0.0324	26.9	0.538	-33.3

化炭素鎖が長くなると鎖間の相互作用が強まり、気/液界面に密に吸着していることを示す。しかし、鎖が長くなり過ぎると界面が高密度となり（小さな A 値）、配向が低下する（大きな γ_{cmc} 値）ものと考えられる。吸着の標準自由エネルギー ΔG_{ads}° の絶対値は、フッ化炭素鎖長の増加とともに小さくなり、界面吸着よりも水溶液中でのミセル形成が起こりやすいたことが示唆される。

pH 12~13 の水溶液中で $2C_n^F$ edda が形成する会合体について、動的光散乱 (DLS) より得られた $2C_n^F$ edda の会合体の見かけの流体力学的半径と濃度の関係を Fig. 2 に示す。 $2C_n^F$ edda の会合体のサイズは、炭化水素系ジェミニ型界面活性剤の会合体と比べてかなり大きい。 $2C_4^F$ edda および $2C_8^F$ edda の会合体のサイズは濃度の増加とともに大きくなるのに対し、 $2C_6^F$ edda は濃度増加に伴い、半径約 270 nm の会合体が極大となって検出され、さらに濃度が増加するとそのサイズは約 80 nm まで小さくなる。この特異な会合挙動は、 $2C_6^F$ edda の疎水鎖が rigid なフッ化炭素と flexible な炭化水素から成ることが理由の一つとして考えられる。炭化水素系ジェミニ型界面活性剤やフッ素系 1 鎖型界面活性剤ではこの

Fig. 2 Change in apparent hydrodynamic radius with the concentration of $2C_n^F$ edda ($n=4, 6, 8$). $\circ$, $n=4$; $\triangle$, $n=6$; $\blacklozenge$, $n=8$.

ような挙動は認められず、大変興味深い結果であると言える。 $2C_6^F$ edda の $0.21 \text{ mmol dm}^{-3}$ における会合体のフリーズフラクチャー法による透過型電子顕微鏡 (FF-TEM) 写真を Fig. 3 に示す。確認された構造はベシクルのような大きな会合体であり、そのサイズは DLS より得られた粒径とほぼ一致する。 $2C_4^F$ edda および $2C_8^F$ edda については TEM 観察より、それぞれ紐状 (string-like) の会合体、ベシクルを形成していることが確認されている。このように、 $2C_n^F$ edda のフッ化炭素鎖長および濃度を変えることにより、形成する会合体の構造やサイズが劇的に変化することは大変興味深い。

3 フッ素系ジェミニ型カチオン界面活性剤

Oda らは、親水基に四級アンモニウム塩、疎水基にペルフルオロオクチルブチル鎖を有するフッ素系ジェミニ型カチオン界面活性剤を分子設計・合成し、水溶液中で 15~200 nm の大きさのユニラメラベシクルを形成することを報告した⁸⁾。この研究がフッ素系ジェミニ型界面活性剤の始まりといってもよい。しかし、この合成方

Fig. 3 Freeze-Fracture TEM micrographs of $2C_6^F$ edda solution at $0.21 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a). The leaflike bilayer sheet (black arrow) and the source (white arrow) can be distinctly seen in b. The complicated nanocage aggregate is also seen in c.

法は多数のステップから成るため、収率よくかつ純度よく目的物を得るのはかなり難しい。そこで著者らは、そのような問題を解決すべく、フッ化炭素鎖の原料に3-ペルフルオロアルキル-1,2-エポキシプロパンを用いてアプローチを行った。ここでは、筆者らが手がけた疎水基にペルフルオロアルキル-2-ヒドロキシプロピル鎖を有する四級アンモニウム塩のフッ素系ジェミニ型カチオン界面活性剤の合成、界面化学的性質¹⁴⁾および水溶液中での会合体特性¹⁷⁾について紹介する。

四級アンモニウム塩を有するフッ素系ジェミニ型界面活性剤 ($C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$, n はフッ化炭素鎖長で 4, 6, 8) は, N,N' -ジメチルエチレンジアミンと 3-ペルフルオロアルキル-1,2-エポキシプロパンの反応により得られる N,N' -ジメチル- N,N' -ジ (3-ペルフルオロアルキル-2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミンと過剰量のヨウ化メチルの四級化反応を行い, 対イオンを臭素イオンに交換することにより得られる。

$C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ は 25℃ で高い水溶性を示す。表面張力曲線より得られる $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ の cmc, cmc における表面張力 (γ_{cmc}), 分子占有面積 (A), 吸着の標準自由エネルギー (ΔG_{ads}°) の値を Table 2 に示す。 $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ の γ_{cmc} は, 対応する四級アンモニウム塩の炭化水素系ジェミニ型界面活性剤 (C_m-2-C_m , m は炭化水素鎖長で $m=10$ のとき $\gamma_{cmc}=32 \text{ mN m}^{-1}$, $m=12$ のとき $\gamma_{cmc}=40 \text{ mN m}^{-1}$)³¹⁾ と比べてかなり低い値であり, また, 一般のフッ素系 1 鎖型界面活性剤 ($\gamma_{cmc}=15\sim 20 \text{ mN m}^{-1}$)^{30, 32, 33)} と比べて同等あるいは低い値であり, ジェミニ型界面活性剤とフッ素系界面活性剤の両方の特性が十分に発揮されていることがわかる。一般に, フッ素系界面活性剤の cmc はそのフッ化炭素鎖長の 1.5 倍の炭素鎖を有する炭化水素系界面活性剤の cmc にほぼ等しいことが知られている³⁴⁾。 $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ の疎水鎖のヒドロキシル基を無視すると, フッ化炭素鎖長 6 の $C_6^F C_3-2-C_3 C_6^F$ の cmc は, 炭化水素鎖長 12 の $C_{12}-2-C_{12}$ の cmc とほぼ等しいと予想されるが, 実際は前者が後者よりも 6.4 分の 1 ほど小さい。これより, 凝集エネルギーの小さい 2 本のフッ化炭素鎖を束ねたジェミニ型構造にすることで, cmc を小さくできることがわかる。また, $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ の cmc の対数は, フッ化炭素鎖長の増加とともに

に直線的に減少する。一般の炭化水素系直鎖状界面活性剤において, cmc と炭化水素鎖の炭素原子数 (N) の間には, $\log \text{cmc} = A - BN$ (A, B は定数) の関係が成立し, 25℃ でアニオンおよびカチオン界面活性剤の場合, B 値は約 0.3, 両性および非イオン性界面活性剤の場合, B 値は約 0.5 であることが経験的に知られている³⁵⁾。そこで, フッ化炭素鎖の 1.5 倍の鎖長に 2-ヒドロキシプロピル鎖の炭素鎖長の 3 を加えた長さを N としてこの式を適用すると, B 値は 0.55 と見積もられる。この値は一般のカチオン界面活性剤や四級アンモニウム塩のジェミニ型界面活性剤 ($B=0.41$)³⁶⁾ と比べて大きく, これは鎖長増加に伴う cmc の変化が, フッ素系ジェミニ型界面活性剤に対して顕著であることを示している。 $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ の cmc は, フッ化炭素鎖よりも 1.7~1.8 倍長い炭化水素鎖をもつ炭化水素系ジェミニ型界面活性剤にほぼ等しく, この 1.7~1.8 倍は, 報告されているフッ素系 1 鎖型界面活性剤の 1.5~1.7 倍^{31, 37, 38)} よりも大きい。なお, カチオンの $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ では, 前述したアニオンの $2C_n^F \text{edda}$ で見られたプレミセル現象は認められない。一方, $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ の A および ΔG_{ads}° の絶対値は, $2C_n^F \text{edda}$ とは異なり, 鎖長の増加に伴い大きくなる傾向が見られる。

水溶液中で $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ が形成する会合体は, フッ化炭素鎖長および濃度を変えることによって構造が劇的に変化し, 大変興味深い。 $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$ の会合体の染色法による TEM 写真を Fig. 4 に示す。 $C_4^F C_3-2-C_3 C_4^F$ では, 低濃度 ($\text{cmc} \times 3$) でベシクルのような大きな会合体 (a) を形成し, 濃度をわずかに増加させると DLS より得られた見かけの流体力学的半径は 20~30 nm となり, 歪んだ構造の会合体 (b) へと変化する。 $C_6^F C_3-2-C_3 C_6^F$ では, 低濃度 ($\text{cmc} \times 5$) で紐状 (string-like) のミセル (c) を形成し, 濃度増加でベシクルが出現して, 紐状 (string-like) のミセルとベシクルの異種の会合体が共存する (d)。 $C_8^F C_3-2-C_3 C_8^F$ では, $\text{cmc} \times 15\sim 40$ の濃度でベシクルを形成するが, 比較的高濃度では多分散となり, 小さなサイズのベシクルと大きなサイズのベシクルが存在する (e, f, g)。

Table 2 Surface-active properties obtained by surface tension plots of $C_n^F C_3-2-C_3 C_n^F$.

Surfactant	cmc (mmol dm ⁻³)	γ_{cmc} (mN m ⁻¹)	A (nm ² /molecule)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)
$C_4^F C_3-2-C_3 C_4^F$	11.3	20.3	1.11	-42.2
$C_6^F C_3-2-C_3 C_6^F$	0.172	19.8	1.31	-54.6
$C_8^F C_3-2-C_3 C_8^F$	0.00593	13.7	1.37	-69.3

Fig. 4 TEM images of $C_n^F-C_3-2-C_3C_m^F$ ($n=4, 6, 8$) aggregates. $C_4^F-C_3-2-C_3C_4^F$ at (a) $33.9 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($\text{cmc} \times 3$) and (b) $56.5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($\text{cmc} \times 5$), $C_6^F-C_3-2-C_3C_6^F$ at (c) $0.86 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($\text{cmc} \times 5$) and (d) 2.6 mmol dm^{-3} ($\text{cmc} \times 15$), $C_8^F-C_3-2-C_3C_8^F$ at (e) $0.09 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($\text{cmc} \times 15$) and (f, g) $0.24 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($\text{cmc} \times 40$). The arrows in micrograph (d) indicate the large aggregate.

4 フッ化炭素／炭化水素ハイブリッドジェミニ型カチオン界面活性剤

分子内にフッ化炭素と炭化水素の異種の疎水鎖を有する2本鎖型はハイブリッド界面活性剤として知られ、Guo や Yoshino, Kondo らによって精力的に研究が行われている³⁹⁻⁴²⁾。ハイブリッド界面活性剤の大きな特徴は炭化水素系およびフッ化炭素系界面活性剤の両方の優れた性質を併せもつ点であり、熱応答性粘弾性挙動など、それぞれ単独系および混合系では認められないユニークな特性を示す。しかし、2本鎖1親水基型構造のハイブリッド界面活性剤は、鎖が長くなるとクラフト温度が高くなって水溶性が低下するために、室温付近での実用的な使用が困難である。そこで筆者らは、水溶性ならびに界面活性の向上を目指して、分子内にフッ化炭素と炭化水素の異種の疎水鎖を有し、2個の親水基（四級アンモ

ニウム塩）を導入した構造のハイブリッドジェミニ型界面活性剤の開発⁴³⁾を行った。ここでは、その合成、界面化学的性質ならびに水溶液中での会合体特性について紹介する。ハイブリッドジェミニ型界面活性剤の主な研究は、これまでに Oda⁸⁾ らによって報告されているだけであり、今後の展開が期待される。

分子内にフッ化炭素と炭化水素の異種の疎水鎖と四級アンモニウム塩を有するハイブリッドジェミニ型界面活性剤 ($C_n-s-C_3C_m^F$, n は炭化水素鎖長で 8, 10, 12, m はフッ化炭素鎖長で 6, 8, s は連結鎖長で 2, 3, 6, 8, 10, 12) は、 N,N,N',N' -テトラメチルジアミノアルカンと臭化アルキルの四級化反応により1本の炭化水素鎖を導入し、次いで3-(ペルフルオロアルキル)プロピルブロミドの四級化反応により得られる。

$C_n-s-C_3C_m^F$ の 0.2 wt% 水溶液におけるクラフト温度はいずれも 5℃ 以下であり、対応する同種の疎水鎖を有する炭化水素系ジェミニ型界面活性剤 (C_n-s-C_n) およびフッ化炭素系ジェミニ型界面活性剤 ($C_m^F-C_3-s-C_3C_m^F$) と比べてかなり低く、異種の疎水鎖を含むハイブリッド構造にすることで高い水溶性が認められる。電気伝導度から得られた $C_n-s-C_3C_m^F$ の cmc の対数と炭化水素鎖長の関係を Fig. 5 に示す。一般の界面活性剤と同様に、cmc の対数は炭化水素鎖長の増加とともに直線的に低下し、傾き (B) は 0.16~0.19 である。フッ化炭素鎖長が 6 から 8 に長くなると cmc は 4~5 分の 1 低下し、鎖長増加に伴う cmc の低下はフッ化炭素鎖の方が炭化水素鎖よりも大きい。また、cmc は $s=2\sim6$ の連結鎖長に依存せ

Fig. 5 Relationship between the logarithm of cmc and hydrocarbon chain length of $C_n-s-C_3C_m^F$. $C_n-s-C_3C_6^F$: ●, $s=2$; ▲, $s=3$; ■, $s=6$, $C_n-s-C_3C_8^F$: ○, $s=2$; △, $s=3$; □, $s=6$.

ずはほぼ同じ値であるが、 $s > 6$ に長くなると低下する。連結鎖が長くなると、連結部分が柔軟となってミセルを形成しやすくなると考えられる。このcmcと連結鎖長の関係は、同種の疎水鎖を有する C_n - s - C_n および C_m^F - C_3 - s - C_3 - C_m^F と同様の傾向である。cmcは疎水鎖の種類によっても異なり、 C_n - s - C_3 - $C_m^F > C_n$ - s - $C_n > C_m^F$ - C_3 - s - C_3 - C_m^F の順に小さくなり、異種の疎水鎖を有するハイブリッドジェミニ型界面活性剤が同種疎水鎖のジェミニ型界面活性剤と比べて高いcmcを示す。 C_n - s - C_3 - C_m^F のcmcにおける表面張力 (γ_{cmc}) および分子占有面積 (A) 値は、炭化水素鎖長、フッ化炭素鎖長および連結鎖長に大きく依存する。すなわち、連結鎖長 $s=2$ のとき $\gamma_{cmc}=15\sim 22$ mN m $^{-1}$, $A=0.92\sim 1.3$ nm 2 , $s=3$ のとき $\gamma_{cmc}=22\sim 27$ mN m $^{-1}$, $A=0.92\sim 1.9$ nm 2 , $s=6$ のとき $\gamma_{cmc}=27\sim 31$ mN m $^{-1}$, $A=1.0\sim 2.0$ nm 2 であり、連結鎖長が最も短いときに両値が小さく、気/液界面に効率よく吸着していることがわかる。逆に連結鎖長が長くなると、その鎖が湾曲状となり広がって界面に吸着・配向するために、界面活性が低下するものと考えられる。最も高い表面張力低下能は C_{12} -2- C_3 - C_8^F のときに認められ (15.3 mN m $^{-1}$)、一般のフッ化炭素系界面活性剤がもつ最低の表面張力 (14 mN m $^{-1}$) に近い値を示す。また、フッ化炭素鎖長 $m=8$ の C_n - s - C_3 - C_8^F の γ_{cmc} 値は、各連結鎖長において炭化水素鎖長の増加とともに小さくなるのに対し、 $m=6$ では $s=2$ および $s=6$ のとき、炭化水素鎖長が10から12に増加すると γ_{cmc} 値は逆に大きくなる。これより、 C_n - s - C_3 - C_m^F は炭化水素鎖とフッ化炭素鎖の長さがほぼ等しいときに、界面で優れた吸着・配向性を示すことが考えられる。

C_n - s - C_3 - C_m^F 水溶液の低濃度 (cmc の10~30倍の濃度) では、いずれの鎖長においても数nmの大きさのミセルを形成していることがDLSおよび低温透過型電子顕微鏡 (cryo-TEM) 観察により確認される。 C_8 -3- C_3 - C_6^F (cmc $\times 10$) が形成するミセルのcryo-TEM写真をFig. 6 (a)に示す。ミセルの大きさは、DLSで得られた見かけの流体力学的直径 (2.6~4.0 nm) とほぼ一致する。一方、高濃度になると溶液に粘性が現れ、 C_n - s - C_3 - C_m^F の会合体は連結鎖長 s および濃度に大きく依存する。 $s=2$ では水への溶解が低く、cmcの10~25倍以上の濃度で溶液が白濁する。 $s=3$ では水溶性が向上し、 C_{12} -3- C_3 - C_m^F はcmcの20~40倍の濃度から高い粘性溶液となる。 C_{12} -3- C_3 - C_m^F ($m=6, 8$, cmc $\times 100$) の貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') と角周波数 (ω) の関係をFig. 7に示す。 C_{12} -3- C_3 - C_6^F は ω が小さいとき $G' < G''$, ω が大きくなると逆に $G' > G''$ となる。これは粘弾性体に特徴的な挙動のMaxwell型モデルを表し、紐状ミセルの

Fig. 6 Cryo-TEM images of C_n - s - C_3 - C_m^F aggregates. (a) C_8 -3- C_3 - C_6^F at 73.6 mmol dm $^{-3}$ (cmc $\times 10$), (b, c) C_{12} -3- C_3 - C_8^F at 34.7 mmol dm $^{-3}$ (cmc $\times 100$), (d, e) C_{12} -3- C_3 - C_8^F at 139 mmol dm $^{-3}$ (cmc $\times 400$), (f) C_{12} -6- C_3 - C_6^F at 142 mmol dm $^{-3}$ (cmc $\times 100$).

Fig. 7 Frequency dependence of storage and loss moduli for C_{12} -3- C_3 - C_m^F solution at cmc $\times 100$. C_{12} -3- C_3 - C_6^F : ●, G' ; ○, G'' , C_{12} -3- C_3 - C_8^F : ■, G' ; □, G'' .

形成を示唆する。一方、フッ化炭素鎖が長い $C_{12}-3-C_3C_8^F$ では常に $G' > G''$ である。これは一般にゲル溶液で見られる挙動と一致する。このとき cryo-TEM 観察より、紐状ミセルとベシクルの2つの会合体の共存が確認され (Fig. 6 (b)), なかには多重層ベシクルも見られる (c)。濃度をさらに増加させる ($cmc \times 400$) と、600~800 nm の非常に大きな多重層ベシクルに転移する (d, e)。また、連結鎖が長い $s=6$ では、 $s=3$ とは異なる粘性溶液となり、 $C_{12}-6-C_3C_6^F$ ($cmc \times 100$) では紐状ミセルの形成が確認される (f)。このように、ハイブリッドジェミニ型界面活性剤のフッ化炭素および炭化水素の両鎖長と連結鎖長を変えることで、形成する会合体の構造は劇的に異なり、大変興味深い。詳細は、今後の著者らの論文を参照していただきたい。

5 おわりに

カルボン酸塩を有するフッ素系ジェミニ型アニオン界面活性剤、四級アンモニウム塩を有するフッ素系ジェミニ型カチオン界面活性剤、フッ化炭素と炭化水素の異種の疎水鎖を有するハイブリッドジェミニ型カチオン界面活性剤の界面化学的性質および水溶液中で形成する会合体の特性について概説した。これらに対応するフッ素系1鎖型界面活性剤と比べて低い cmc を有し、 20 mN m^{-1} 以下の優れた表面張力低下能を示し、また、フッ化炭素鎖長および濃度を変えることで、水溶液中で形成する会合体の構造が劇的に変化することは大変興味深い結果である。

フッ素系ジェミニ型界面活性剤に関する研究は、高価なフッ素原料や合成の複雑さを理由に敬遠されがちで、現在のところ他のジェミニ型界面活性剤と比べて遅れている。応用研究が大いに期待できるフッ素系ジェミニ型界面活性剤は、炭化水素系ジェミニ型界面活性剤と同様、多種多様な分子設計が可能であるので、今後、合成、基礎物性、応用面での研究が進み、フッ素系ジェミニ型界面活性剤ならではの特性が数多く明らかになることを期待したい。筆者らも、さらなる性能および機能性が付与したフッ素系ジェミニ型界面活性剤を開発したいと考えている。

最後に、本研究の一部は昭和薬科大学松岡圭介講師との共同研究であることを付記する。

文 献

- 1) R. Zana & J. Xia, *Gemini Surfactants; Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications*, Marcel Dekker, New York (2003).
- 2) M. Okahara, A. Masuyama, Y. Sumida & Y.-P. Zhu, *Jpn. Oil Chem. Soc.*, **37**, 746 (1988).
- 3) F. M. Menger & C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1451 (1991).
- 4) R. Zana & Y. Talmon, *Nature*, **362**, 228 (1991).
- 5) M. J. Rosen, *CHEMTECH*, **30** (1993).
- 6) F. Marty, E. Bollens, E. Rouvier & A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **48**, 239 (1990).
- 7) M. Gaysinski, L. Joncheray, F. Guittard, A. Cambon & P. Chang, *J. Fluorine Chem.*, **74**, 131 (1995).
- 8) R. Oda, I. Huc, D. Danino & Y. Talmon, *Langmuir*, **16**, 9759 (2000).
- 9) F. Guittard, & S. Geribaldi, *J. Fluorine Chem.*, **107**, 363 (2001).
- 10) R. Oda, R. Laguerre, I. Huc & B. Desbat, *Langmuir*, **18**, 9659 (2002).
- 11) L. Massi, F. Guittard & S. Geribaldi, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **126**, 190 (2004).
- 12) J. Nishida, A. Brizard, B. Desbat & R. Oda, *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, 298 (2005).
- 13) Y. Li, P. Li, J. Wang, Y. Wang, H. Yan, C. Dong & R. K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **287**, 333 (2005).
- 14) T. Yoshimura, A. Ohno & K. Esumi, *Langmuir*, **22**, 4643 (2006).
- 15) T. Asakawa, T. Okada, T. Hayasaka, K. Kuwamoto, A. Ohta & S. Miyagishi, *Langmuir*, **22**, 6053 (2006).
- 16) S. Dong, X. Li, G. Xu & H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 5903 (2007).
- 17) K. Matsuoka, T. Yoshimura, T. Shikimoto, J. Hamada, M. Yamawaki, C. Honda & K. Endo, *Langmuir*, **23**, 10990 (2007).
- 18) K. Matsuoka, T. Yoshimura, M. Bon, C. Honda & K. Endo, *Langmuir*, **24**, 5676 (2008).
- 19) A. Ohno, A. Kushiya, Y. Kondo, T. Teranaka & N. Yoshino, *J. Fluorine Chem.*, **129**, 577 (2008).
- 20) T. Yoshimura, M. Bon, K. Matsuoka, C. Honda & K. Endo, *J. Colloid Interface Sci.*, **339**, 230 (2009).
- 21) T. Kawase, J. Iidzuka & T. Oida, *J. Oleo Sci.*, **59**, 483 (2010).
- 22) P. X. Li, C. C. Dong, R. K. Thomas & Y. L. Wang, *Langmuir*, **27**, 656 (2011).
- 23) Y. Li, P. Li, C. Dong, X. Wang, Y. Wang, H. Yan & R. K. Thomas, *Langmuir*, **22**, 42 (2006).
- 24) P. X. Li, C. C. Dong & R. K. Thomas, *Langmuir*, **27**, 1844 (2011).
- 25) E. Kissa, *Fluorinated Surfactants and Repellents*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York (2001).
- 26) F. M. Menger & C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10083 (1993).
- 27) L. D. Song & M. J. Rosen, *Langmuir*, **12**, 1149 (1996).
- 28) R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **246**, 182 (2002).
- 29) K. Shinoda & T. Hirai, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1842 (1977).
- 30) K. Shinoda, M. Hato & T. Hayashi, *J. Phys. Chem.*, **76**, 909 (1972).
- 31) Th. Dam, J. B. F. N. Engberts, J. Karthäuser, S. Karaborni & N. M. van Os, *Colloids Surf., A*, **118**, 41 (1996).
- 32) H. Kunieda & K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2468

- (1976).
- 33) E. Schuierer, *Tenside*, **13**, 1 (1976).
 - 34) 羽藤正勝, 篠田耕三, 日化, **91**, 27 (1970).
 - 35) H. B. Klevens, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 130 (1948).
 - 36) R. Zana & H. Lévy, *Colloids Surf., A*, **127**, 229 (1997).
 - 37) J. C. Ravey, A. Gherbi & M. J. Stebe, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **259**, 761 (1981).
 - 38) C. Selve, J. C. Ravey, C. El Moudjahid, E. M. Moumni & J. J. Delpuech, *Tetrahedron*, **47**, 411 (1991).
 - 39) W. Guo, Z. Li, B. M. Fung, E. A. O'Rear & J. H. Harwell, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6738 (1992).
 - 40) N. Yoshino, *J. Jpn. Soc. Colour Mater. (SHIKIZAI)*, **74**, 196 (2001).
 - 41) 好野則夫, オレオサイエンス, **1**, 649 (2001).
 - 42) Y. Kondo & N. Yoshino, *Current Opinion in Colloid Interface Sci.*, **10**, 88 (2005).
 - 43) 奥田葵, 吉村倫一, 日本油化学会第48回年会・講演要旨集, 名古屋, p.121 (2009).