



## 〈綜 説〉

(受理：昭和 58 年 4 月 23 日)

## フッ素系界面活性剤

## Fluorinated Surfactants

大 歳 幸 男\*

Sachio OHTOSHI

## 1. はじめに

フルオロカーボン鎖を疎水基として持つフッ素系界面活性剤が、従来の炭化水素系やシリコン系界面活性剤には例を見ない優れた界面特性を示すことは、よく知られている。最近では種々のフッ素系界面活性剤が工業的に入手可能となったので、単に炭化水素系界面活性剤の代替品としてではなく、その特性を活かした用途が急速に拡がりつつある。

ここではその特性について文献や最近の筆者らの研究を紹介しながら述べるとともに、合成法や用途についても具体例を引きながら説明する。

## 2. フッ素系界面活性剤の特性

フッ素系界面活性剤も炭化水素系と同様に、親水基の構造によりアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性の4種類に分類できる。その化学構造は炭化水素系の場合の親水基の化学構造とはほとんど同じであり、その特性は疎水基のフルオロカーボン鎖に大きく依存している。

表1に示すように、フッ素原子は水素原子や他のハロゲン原子と比較し特異な性質を有している。特にC-F結合はフッ素原子の電気陰性度が大きいことから、本来

表1 フッ素原子の特異性

|                           | H    | F    | Cl   |
|---------------------------|------|------|------|
| 電気陰性度                     | 2.1  | 4.0  | 3.0  |
| Van der Waal's 半径         | 1.2  | 1.35 | 1.8  |
| C-X 結合距離                  | 1.11 | 1.39 | 1.78 |
| C-X 結合エネルギー<br>(kcal/mol) | 98   | 108  | 81   |

\*旭硝子(株)

横浜市神奈川区羽沢町松原 1,150 〒221

ASAHI GLASS Co., Ltd.

Matsubara 1,150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221 Japan.

の共有結合性にイオン結合性に加わり、高い結合エネルギーを持っている。従ってフルオロカーボンは熱的、化学的に極めて安定である。また図1に示したようにフッ素の原子半径が水素原子に比べて大きく、完全に炭素原子を覆ってしまうことと、Van der Waal's 力が小さいことから分子間力が小さくなるという特徴がある。このことは図2に示すように、アルカン類の分子量と沸点を比較した場合、パーフルオロアルカンの方が分子量に比較し沸点が低いことから明らかである。

以上のことなどから、フルオロカーボンの特徴を以下にまとめてみた。

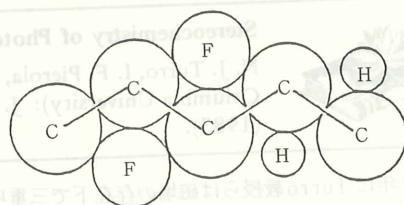


図1 水素、フッ素、炭素の原子半径の比較

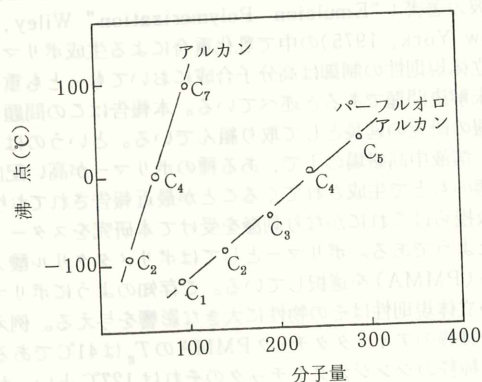


図2 アルカンおよびパーフルオロアルカンの分子量と沸点

(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。
- 撓水性, 撓油性を有する。
- 摩擦係数が小さい。
- 非粘着性である。

(3) 屈折率が小さい

(4) 電気絶縁性が良い

これらの特性を有するフルオロカーボン鎖を疎水基として持つフッ素系界面活性剤は炭化水素系界面活性剤と比較し次のような特徴を発揮する。

(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。

(炭化水素系; 27 dyn/cm,

シリコン系; 22 dyn/cm)

(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。

図3に代表的な界面活性剤の構造と表面張力の濃度変化を示した。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わかる。また  $C_8F_{17}COONH_4$  は最低表面張力が 16.5 dyn/cm と低いばかりでなく, c. m. c. が 0.36 wt % (0.007 mol/l) であり, 同じ構造の炭化水素系界面活性剤  $C_7H_{15}COONH_4$  の c. m. c. 約 7.0 wt % (0.027 mol/l) の 1/10 以下である。特に  $C_8F_{17}CONH(CH_2)_6COONH_4$  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

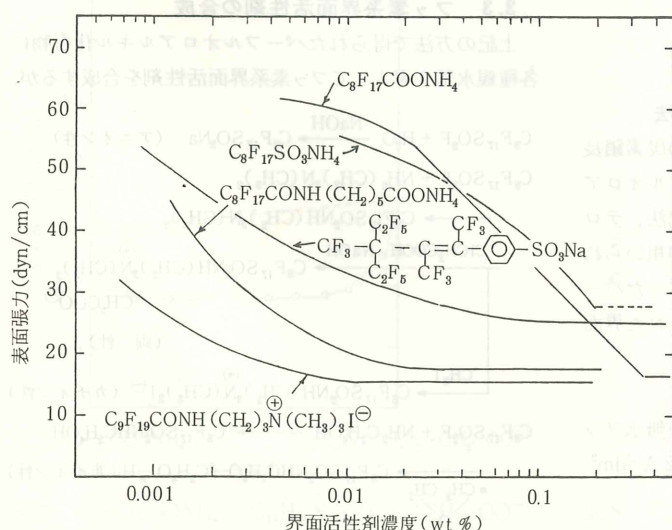
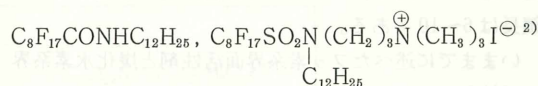


図3 フッ素系界面活性剤の表面張力

と, c. m. c. は 0.03 wt % となり, より効果的に表面張力を低下できることがわかる。これは  $C_7H_{15}COONH_4$ ,  $C_8F_{17}COONH_4$ ,  $C_8F_{17}CONH(CH_2)_6COONH_4$  の順に疎水性が強くなるためと考えられる。

炭化水素系界面活性剤は疎水基がヒドロカーボン鎖であるから, 当然ながら親油性であり, 油-水の界面張力を小さくして安定な乳化系を作ることができる。一方フッ素系界面活性剤の疎水基は疎油性でもあり, 油-水の界面張力を小さくする効果はほとんど持っていない。しかしこの疎油性を利用して親水基の代りに親油基をパーフルオロアルキル基と結合させると, 有機溶剤中でも界面活性を示す化合物を作ることができる。表2に



の有機溶剤中での表面張力を示した。

Davies らの報告<sup>3)</sup>によると  $-CF_2-$  の水の表面への吸着エネルギーは 1300 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

表2 油溶性界面活性剤の表面張力低下効果

| 界面活性剤                                  | (単位 dyn/cm) |         |      |
|----------------------------------------|-------------|---------|------|
|                                        | 溶 剤         | シクロヘキサン | トルエン |
| 無 添 加                                  |             | 25.0    | 30.5 |
| $C_9F_{19}CONHC_{12}H_{25}$            |             | 23.4    | 26.8 |
| $C_8F_{17}SO_2N(CH_2)_3N^+(CH_3)_3I^-$ |             | 19.9    | 20.3 |

(フッ素系界面活性剤; 0.5% 添加)

を炭化水素系界面活性剤と混合して水に溶解した場合でも, フッ素系界面活性剤が選択的に水の表面に吸着し, 表面張力を効果的に低下させる。一方炭化水素系界面活性剤は油-水界面に吸着し界面張力を低下させるため, 両者を組合せて用いると, 水溶液の濡れ性をより向上させることができる。

I. J. Lin<sup>4)</sup> は界面活性剤の親水基と疎水基のバランスを示す  $H. L. B.$  値を求める場合に必要の  $H. L. B.$  基数を測定した。 $-CF_2-$  の基数は 0.870 で  $-CH_2-$  の 0.475 と比較して大きく, 疎水性が強いことを明らかにした。界面活性剤は親水基と疎水基のバランスが重要であり, どちらか一方が大き過ぎても小さ過ぎても優れた界面活性を示さない。一般に炭化水素系界面活性剤では疎水基のアルキル鎖長は 12~18 が最



表3 フッ素系界面活性剤と炭化水素系界面活性剤の相違

| 項 目                                     | フッ素系      | 炭化水素系    |
|-----------------------------------------|-----------|----------|
| 最低表面張力 (dyn/cm)                         | 15        | 27       |
| 最低界面張力 <sup>*1</sup><br>(dyn/cm)        | 11.5      | 1~2      |
| 表面吸着エネルギー<br>(cal/mol)                  | 1300~1490 | 910~1190 |
| H. L. B. 基数 <sup>*2</sup><br>(Davies 法) | 0.870     | 0.475    |

<sup>\*1</sup> ;  $C_8F_{17}COONa$ ,  $C_{18}H_{37}COONa$  の各 0.1% 水溶液とシクロヘキサンの界面張力

<sup>\*2</sup> ;  $H. L. B. = \Sigma(\text{親水基数}) - \Sigma(\text{疎水基数}) + 7$

適であるのに対し、フッ素系界面活性剤の最適アルキル鎖長は 6~10 である。

いままでに述べたフッ素系界面活性剤と炭化水素系界面活性剤の違いをまとめて表 3 に示した。

### 3. 合成方法

#### 3.1 合成方法の概要

フッ素系界面活性剤は図 4 に示すように 3 段階の工程を経て合成される。まずフルオロアルキル基を合成し、次に種々の親水基を導入し易いように中間体を作り続いて親水基を導入する<sup>5)</sup>。親水基の導入方法は炭化水素系界面活性剤の場合と同じような合成方法をとるのでここでは省略し疎水基の合成方法を示す。

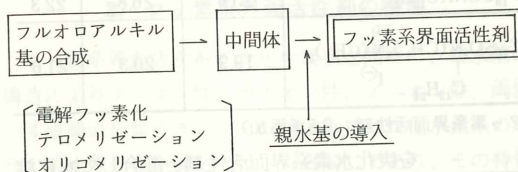


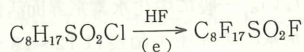
図4 フッ素系界面活性剤の合成経路

#### 3.2 パーフルオロアルキル基の合成方法

先に述べたようにパーフルオロアルキル基の炭素鎖長は 6~10 が最適であるため、この長さのパーフルオロアルキル基を合成することを目的に電解フッ素化法、テロメリゼーション法、オリゴメリゼーション法が用いられている。またこれらの合成方法から構造の異なったパーフルオロアルキル基が得られ、それから誘導された界面活性剤はそれぞれ異なった特徴を発揮する。

##### 3.2.1 電解フッ素化法

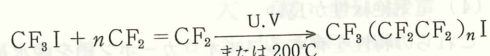
カルボン酸またはスルホン酸のクロライドを無水フッ化水素中でニッケル電極を用いて  $4.5 \sim 6.0 \text{ V} \cdot 2 \text{ A/dm}^2$  程度の電流密度で電解しフッ素化する。



この方法は単一鎖長のパーフルオロアルキル基が一段の反応で得られる利点はあるが C-C 結合の切断や環化が生じ、収率は低い欠点を有している<sup>6)</sup>。

##### 3.2.2 テロメリゼーション法

Haszeldine<sup>7,8)</sup> の先駆的な仕事により見出された方法で、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重合を行ってテトラフルオロエチレンのテロマーを合成する。

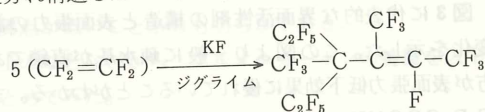


その後テロマーの C-I 結合が開裂してラジカルになり易い性質を利用して種々の官能基を導入する。

この方法で得たパーフルオロアルキル基は炭素鎖長が分布を持っているが、収率が高いという特徴がある。

##### 3.2.3 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リ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<sup>9)</sup>。生成物は主に 5 量体であり枝分れ構造したパーフルオロアルキル基である。



この方法で得られたパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤は他の方法で合成した界面活性剤と比較し表面張力低下効果に劣っており、水の表面張力を  $22 \sim 23 \text{ dyn/cm}$  までしか低下させないが、比較的低コストで合成可能であるといわれている。

### 3.3 フッ素系界面活性剤の合成

上記の方法で得られたパーフルオロアルキル化合物に各種親水基を導入してフッ素系界面活性剤を合成するが、

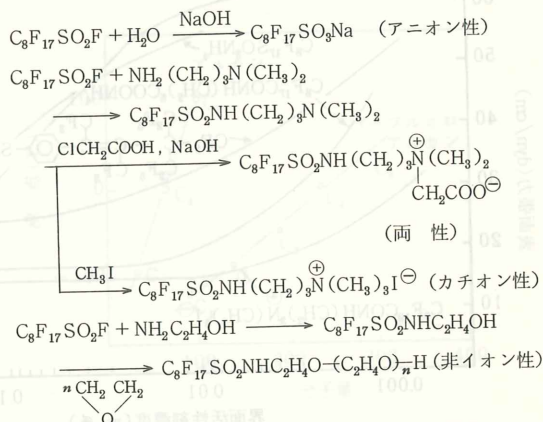


図5 フッ素系界面活性剤の合成方法

その代表的な方法を図5に示す。

#### 4. フッ素系界面活性剤の特性

フッ素系界面活性剤は炭化水素系界面活性剤とは種々異なった特性を有していることから、筆者らがフッ素系界面活性剤同志の混合や炭化水素系界面活性剤との混合による相互効果に興味を持ち検討した結果を述べる。

##### 4.1 $C_8F_{17}COONH_4$ と炭化水素系界面活性剤の組合せ

筆者らは  $C_8F_{17}COONH_4$  は c. m. c. が  $0.0074 \text{ mol/l}$  ( $0.36 \text{ wt \%}$ ) とフッ素系界面活性剤の中では大きく、表

面張力低下効果が低いことが、適当な炭化水素系界面活性剤と混合すると低濃度で水の表面張力を低下できることを見出した。

ウィルヘルミー法表面張力測定装置を用いて  $C_8F_{17}COONH_4$  と種々の炭化水素系界面活性剤を等モル混合した水溶液の表面張力を測定した。炭化水素系が両性界面活性剤の場合が最も低い表面張力を示した。

図6に  $C_8F_{17}COONH_4$  と  $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2 \cdot CH_2COO^-$  を混合した場合の表面張力を示した。両者をモル比1:1で混合したときの c. m. c. は  $C_8F_{17}COONH_4$  単独の c. m. c. の約1/10まで低下することが明らかになった。

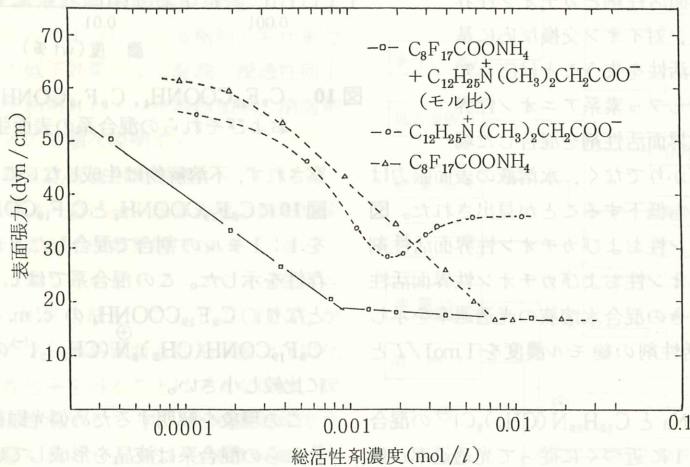


図6  $C_8F_{17}COONH_4$ 、 $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2 \cdot CH_2COO^-$  および両者の混合系の表面張力

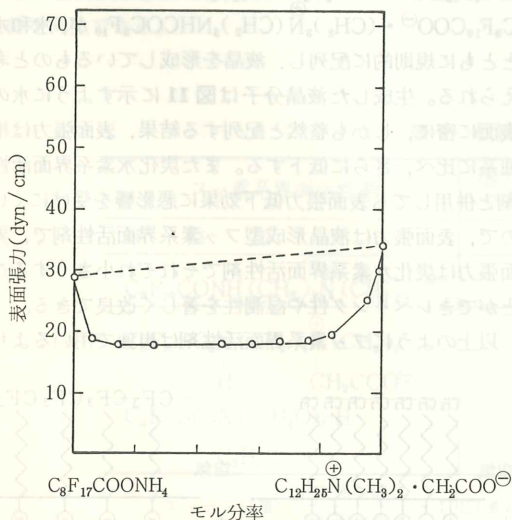


図7  $C_8F_{17}COONH_4$  と  $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2 \cdot CH_2COO^-$  の混合比と表面張力 (総活性剤濃度;  $0.002 \text{ mol/l}$ )

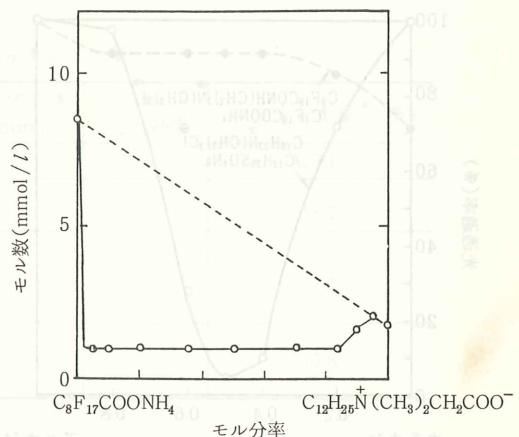


図8  $C_8F_{17}COONH_4$  と  $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2 \cdot CH_2COO^-$  の混合比と c. m. c.



次に  $C_8F_{17}COONH_4$  と  $C_{12}H_{25}\overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot CH_2COO^-$  の混合比を変えたときの表面張力を図7に示した。この図から  $C_{12}H_{25}\overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot CH_2COO^-$  にごく少量の  $C_8F_{17}COONH_4$  を混合すると、表面張力を  $C_8F_{17}COONH_4$  単独系よりも小さくできることがわかる。さらに図8に示すように両者の混合比と c. m. c. の関係を測定した結果、それぞれ単独の値よりも小さくなることがわかった。

#### 4.2 フッ素系アニオン性およびカチオン性界面活性剤混合系<sup>10)</sup>

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、対イオン交換反応に基づく沈殿を生じ、界面活性を失うことは広く知られている。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場合、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値よりも低下することが見出された。図9にフッ素系のアニオン性およびカチオン性界面活性剤と、炭化水素系のアニオン性およびカチオン性界面活性剤の混合比を変えたときの混合水溶液の光透過率を示した。この場合、界面活性剤の総モル濃度を  $1 \text{ mol/l}$  とした。

この結果  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  と  $C_{16}H_{33}\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$  の混合系は、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認められた。

一方、 $C_9F_{19}COONH_4$  と  $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$  の混合系では混合比率の変化に伴う光透過率の低下は観

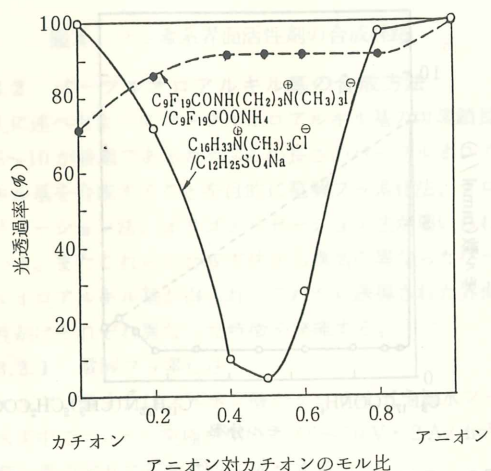


図9 カチオン性およびアニオン性界面活性剤の混合比と光透過率

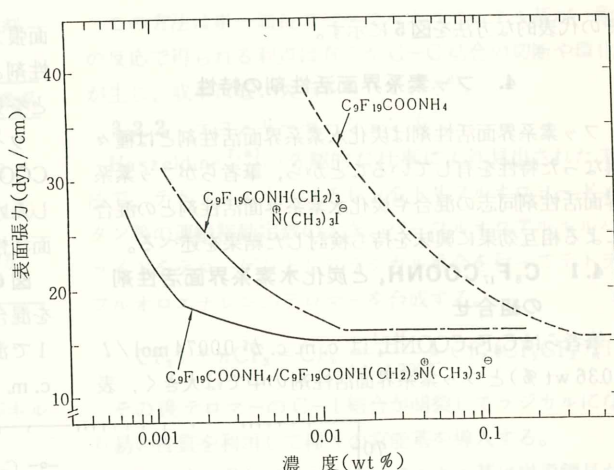


図10  $C_9F_{19}COONH_4$ ,  $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$  およびそれらの混合系の表面張力

察されず、不溶解物は生成しないことを示している。また図10に  $C_9F_{19}COONH_4$  と  $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$  を 1:1 モルの割合で混合したときの表面張力の濃度依存性を示した。この混合系では c. m. c. が約 0.004 wt % となり、 $C_9F_{19}COONH_4$  の c. m. c. (0.25 wt %) および  $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$  の c. m. c. (0.01 wt %) に比較的小さい。

この現象を解明するため偏光顕微鏡で観察した結果、これらの混合系は液晶を形成していることがわかった。国武<sup>11)</sup>ら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おり、この系も  $C_9F_{19}COONH_4$  と  $C_9F_{19}CONH(CH_2)_3\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$  の反応生成物である  $C_9F_{19}COO^- \cdot (CH_3)_3\overset{+}{N}(CH_2)_3NHCOC_9F_{19}$  が、水和水とともに規則的に配列し、液晶を形成しているものと考えられる。生成した液晶分子は図11に示すように水の表面に密に、しかも整然と配列する結果、表面張力は単独系に比べ、さらに低下する。また炭化水素系界面活性剤と併用しても表面張力低下効果に悪影響を受けにくいので、表面張力は液晶形成型フッ素系界面活性剤で、界面張力は炭化水素系界面活性剤でそれぞれ小さくすることができレベリング性や湿潤性を著しく改良できる。

以上のようにフッ素系界面活性剤は単独で用いるより

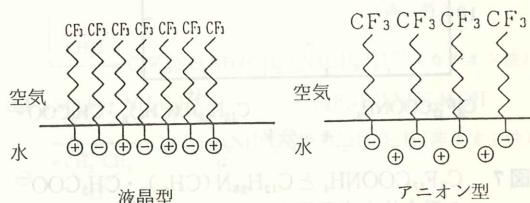


図11 水表面の界面活性剤の配向状態

も他の界面活性剤と混合して用いる方が、より優れた性能を発揮することから、その組合せを検討することが重要となる。

## 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。従って使用する系により水溶性品種と油溶性品種を使い分ける必要がある。

また用途により適宜構造を選択することが必要である。

### 5.1 水溶性フッ素系界面活性剤の用途

この系では図12に示すようにフッ素樹脂の乳化重合時の乳化剤、表面張力低下効果による湿潤、浸透性向上剤、耐薬品性、耐熱性を利用したメッキ浴添加剤、消泡剤等の用途が考えられるので順次説明する。

#### 5.1.1 フッ素樹脂乳化重合用乳化剤

フッ素系界面活性剤は一般に油-水界面張力低下効果に劣っているため油の乳化には効果的でない。しかしフッ素化合物の乳化には適しておりテフロンやフッ化ビニリデン樹脂の乳化重合用乳化剤として $C_8F_{17}COONH_4$ が使用されている。またフッ素系界面活性剤単独では炭化水素化合物の安定な乳化系を得ることはできないが、炭化水素系界面活性剤と併用することにより相乗効果で全体の界面活性剤添加量を減少できるという特徴がある<sup>12)</sup>。

従って水系塗料の場合、乳化剤の存在が塗膜の耐水性を阻害する問題があるが、フッ素系界面活性剤を併用することで界面活性剤添加量が少なくてすみ、塗膜の耐水性を向上できる。

#### 5.1.2 メッキ、エッチング用添加剤

$C_8F_{17}SO_3K$ などは耐薬品性を有しており強酸、強塩基中でも界面活性を示す。従って強酸性のエッチング浴やメッキ浴に添加すると浴の表面に泡を形成し、ミストの飛散を防止する<sup>13)</sup>とともにエッチャントの表面張力を低下させるためエッチング速度が向上したり<sup>14)</sup>、メッキ

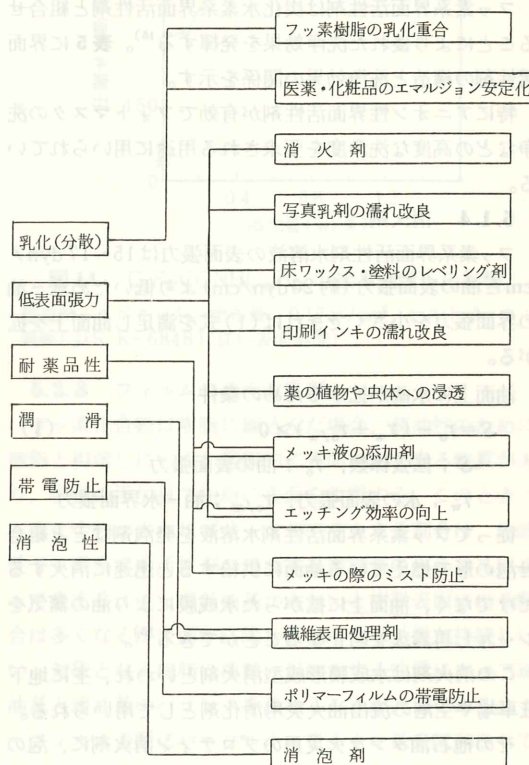


図12 フッ素系界面活性剤の機能と用途

表4 軟鋼へのエッチング効果

| フッ素系界面活性剤                                                                            | 泡でシールするまでの時間(min) | ミスト防止効果 | エッチング量* (%) |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------|-------------|
| 無・添加                                                                                 | —                 | —       | 17.1        |
| $C_9F_{19}CONH(CH_2)_9\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$                                     | 5                 | ○       | 16.7        |
| $C_8F_{17}SO_2N(CH_2)_3\overset{+}{N}(CH_3)_2$<br>H CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> | 5                 | △       | 21.3        |
| $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_4O)_5H$<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                        | 4                 | ×       | 17.8        |

\* エッチング量 =  $\frac{\text{処理後の減量}}{\text{未処理の重さ}} \times 100 (\%)$

エッチング液組成； 20% HNO<sub>3</sub> + 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

エッチング温度； 室温

エッチング時間； 15分間

界面活性剤添加量； 0.01 wt %



やエッチングを均一にする効果があり金属表面に光沢性を付与できる。表4に界面活性剤を0.01%添加した20% HNO<sub>3</sub>と5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のエッチング浴で軟鋼をエッチングした際のミスト防止効果およびエッチング効果を示す。

### 5.1.3 洗浄剤

フッ素系界面活性剤は炭化水素系界面活性剤と組合せることにより優れた洗浄効果を発揮する<sup>15)</sup>。表5に界面活性剤の構造と洗浄効果の関係を示す。

特にアニオン性界面活性剤が有効でフォトリソマスクの洗浄などの高度な洗浄度を要求される用途に用いられている。

### 5.1.4 消火剤

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)より低いため水-油の界面張力を小さくできれば(1)式を満足し油面上を拡がる。

油面上に水滴が拡がるための条件

$$S = r_o - (r_w + r_{o/w}) > 0 \quad (1)$$

$S$  ; 拡張係数,  $r_o$  ; 油の表面張力

$r_w$  ; 水の表面張力,  $r_{o/w}$  ; 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泡の形で燃えている油面に供給すると迅速に消火するだけでなく、油面上に拡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<sup>16)</sup>。

この消火剤は水成膜形成型消火剤といわれ、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る。

その他石油タンク火災用のプロテイン消火剤に、泡の流動性、粉末消火剤との併用性を向上させる目的で使用されている。

### 5.1.5 レベリング剤, 浸透剤

消火剤の項で説明したことと同じ原理でフッ素系界面

活性剤は物質の表面への濡れ性を向上する。例えば写真のフィルム製造時にゼラチン乳剤液に添加すると、基材のポリエステルフィルム上に薄く均一に塗布できる。その結果カラー写真フィルムのような多層塗りが必要な場合に効果的であり<sup>17)</sup>、また製造時の歩留まりを改良できる。

その他、床ワックス<sup>18)</sup>や水系塗料、印刷インク等<sup>19)</sup>のレベリング剤、染色助剤、農薬の浸透剤<sup>20)</sup>として使用される。特に水系塗料に添加した場合に“額ぶち現象”を防止する効果がある。図13に床ワックスや水系塗料に使用されているアクリルエマルジョンに界面活性剤を添加したときの表面張力を示す。

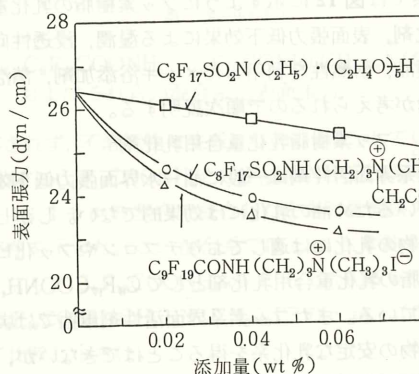


図13 アクリルエマルジョンへの表面張力低下効果

### 5.1.6 表面改質

フッ素系界面活性剤はフルオロカーボンの特徴である撥水撥油性を発揮する場合もある。例えばワックスや洗浄剤に添加することで濡れ性や洗浄性が向上するばかりでなく塗膜に汚れが付着しにくくなる。

また複写機のキャリアー表面改質剤<sup>21)</sup>や農業用ビニー

表5 フッ素系界面活性剤の洗浄力

| フッ素系界面活性剤                                                                                                                                                       | 洗浄度* (%) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 無 添 加                                                                                                                                                           | 90.0     |
| C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COONH <sub>4</sub>                                                                           | 100.0    |
| C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> | 99.0     |
| C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) · (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>7</sub> H                             | 99.5     |

\* 洗浄力試験

人工汚染液で汚染したガラス板を上記組成の洗浄液で洗浄した後、光沢計を用い未汚染のガラス板との光沢度を比較

$$\text{洗浄度} = \frac{\text{洗浄後のガラスの光沢度}}{\text{未汚染ガラスの光沢度}} \times 100 (\%)$$

| 組 成                                                                                                                                                                                      |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| フッ素系界面活性剤                                                                                                                                                                                | ; 0.2%  |
| C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -  -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> OSO <sub>3</sub> Na | ; 0.2%  |
| C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -  -SO <sub>3</sub> Na                                                 | ; 0.2%  |
| プロピレングリコール                                                                                                                                                                               | ; 2.0%  |
| エタノール                                                                                                                                                                                    | ; 8.0%  |
| 水                                                                                                                                                                                        | ; 89.4% |



ルフィルムに添加して防曇性及霧発生防止効果を発揮する目的でも使用されている<sup>22)</sup>。

## 5.2 油性フッ素系界面活性剤

この活性剤は有機溶剤に可溶で有機溶剤の表面張力を低下する効果と、樹脂等に練込むことにより樹脂の表面改質を行う効果を有している。主に塗料、インキのレベリング剤、ワックス添加剤、接着剤添加剤、フィルムの表面改質剤、石油回収用助剤等に用いられており順次説明する。

### 5.2.1 塗料、インク用レベリング剤

塗料やインキは顔料、ビヒクルおよび溶剤から成っており、フッ素系界面活性剤はこれらの成分に対して次のような作用をする。

- (1) 顔料の分散性向上
- (2) 溶剤の表面張力低下による濡れ性向上
- (3) ビヒクルのレベリング性向上

表6に油性フッ素系界面活性剤として

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$  を各種塗料に添加したときの効果を示した。

### 5.2.2 接着剤、粘着剤添加剤

フッ素系界面活性剤を接着剤に添加すると樹脂の表面張力を低下させるため被接着物表面の凸凹への浸透性を向上できる結果、接着剤のアンカー効果を高め接着強度が大きくなる<sup>23)</sup>。図14にエポキシ系接着剤に  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CONHC}_{12}\text{H}_{25}$  を添加したときの鉄板への接着強度を示す。

フッ素系界面活性剤の添加量には最適値があり、添加量が多いと逆に接着強度を低下させることがわかる。しかしこの効果を利用して粘着剤に添加することによりその粘着性を適度に調整することができる。

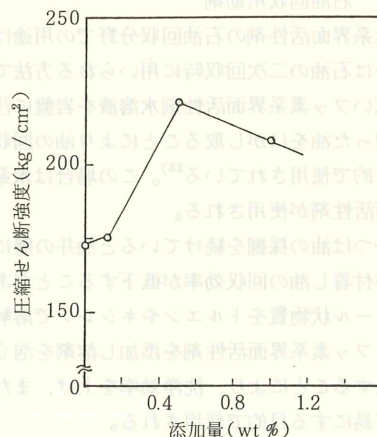


図14  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CONHC}_{12}\text{H}_{25}$  の接着強度への影響

接着剤；エポキシ系，塗布量； $0.17 \text{ g/cm}^2$ ，テストピース；鉄板（JIS K-6848 に従い表面処理）

### 5.2.3 フィルムの表面改質剤

フッ素化合物は樹脂に練込んだ場合、疎油性のために樹脂と相溶しにくく、選択的に表面に出て来る性質があり、少量の添加量で樹脂の表面を改質する。このときフッ素化合物が表面にブリード・アウトする割合は、油性フッ素系界面活性剤の疎油基と親油基のバランスによって決まる。従って疎油基が大きいと樹脂表面に出る割合は多くなるが表面から除かれ易くなり効果が持続しない。対象となる樹脂の種類、目的とする性質によって疎油基と親油基のバランスを決めることが大切である。

フィルム表面にパーフルオロアルキル基を配向させてフィルムのブロッキング防止、可塑剤のマイグレーション防止、摩擦係数の低下などの効果を発揮する<sup>24)</sup>ように、フッ素系界面活性剤をフィルムに練込むことが考えられている。

表6 油性フッ素系界面活性剤のレベリング性

| 塗料<br>添加剤<br>項目 | 溶 剤 系                 |                                                                                                                                | 水 系   |                                                                                                                                |
|-----------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 | 無 添 加                 | $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$<br>$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ | 無 添 加 | $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$<br>$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ |
| 表面張力            | 29.2 dyn/cm           | 21.5                                                                                                                           | 30.6  | 26.8                                                                                                                           |
| 塗膜状態            | アルミ板<br>フィッシュアイ<br>有り | 平 滑                                                                                                                            | 平 滑   | 平 滑                                                                                                                            |
| 汚染面             | 平滑性悪し                 | 平 滑                                                                                                                            | はじき有り | 平 滑                                                                                                                            |

○塗料

(a) 溶剤系；アルキッド系(デリコン # 850, 大日本塗料)

(b) 水 系；アクリルエマルジョン系(アサヒペン)

○基 材；アルミ板(表面を一部マシン油で汚染)

○塗布方法；アプリーケーター(30 μ)

○添加剤濃度；各 0.5 wt %

## 5.2.4 石油回収用助剤

フッ素系界面活性剤の石油回収分野での用途は二つある。一つは石油の二次回収時に用いられる方法で、表面張力の低いフッ素系界面活性剤水溶液を岩盤に注入し、細穴に溜った油をはがし取ることにより油の回収効率を上げる目的で使用されている<sup>26)</sup>。この場合は水系のフッ素系界面活性剤が使用される。

もう一つは油の採掘を続けていると油井の壁にタール状物質が付着し油の回収効率が低下することがある。そのときタール状物質をトルエンやキシレンで溶解し洗浄するが、フッ素系界面活性剤を添加し溶剤を泡立てて油井に注入することにより、洗浄効率を上げ、また溶剤の回収を容易にする目的で使用される。

これらの用途は石油価格と密接な関係があり、今後石油資源が減少するに従って伸びて来るものと予想されている。

## 5.2.5 その他の用途

その他にウレタン用整泡剤、整髪剤<sup>26)</sup>、複写機のトナー添加剤<sup>27)</sup>、離型剤、オイルバリアー、磁気テープなどに使用されている。

## 6. おわりに

フッ素系界面活性剤は工業的に入手可能になってからの歴史が浅いことや、比較的高価格であることから、その使用量は他の界面活性剤に比較してまだまだ少量である。近年他の界面活性剤に見られない特性が認識され始めたことや、コストパフォーマンスの観点からの理解を得てその使用量は急増してきている。成長をさらに促進するには、界面活性剤の持つ特質により限られた品種で多岐に渡る分野への対応が不可能なことから、界面活性剤メーカーとの相互の密接なコンタクトを持ち、その用途に適した構造を有する活性剤を開発していく必要がある。

## 引用文献

- 1) K. Shinoda, M. Hato, T. Hayashi, J. Phy. Chem., **76**, 909 (1972).
- 2) 大日本インキ, 日特開昭 54-41817 (1979).
- 3) Klevens and Davies, "Proc. 2nd Internatl. Congr. Surface Activity" (1957) Butterworth's, London.
- 4) I. J. Lin, J. Phy. Chem., **76**, 2019 (1972).
- 5) 浮橋 寛, 林 考雄, 有機合成化学, **31** (6) 508 (1973).
- 6) J. H. Simons, "Fluorine Chemistry" vol. I, Academic Press p. 414 (1950).
- 7) R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 2856 (1947).
- 8) R. N. Haszeldine, ibid, 3761 (1953).
- 9) J. A. Young, "Fluorine Chemistry Reviews" vol. I, Academic Press p. 359 (1967).
- 10) 大歳幸男, 旭硝子研究報告, **32**, 129 (1982).
- 11) 国武豊喜, 岡畑恵雄, 化学の領域, **34**, 480 (1980).
- 12) Du Pont, U.S.P. 2,559,752 (1951).
- 13) 松下電器, 日特開昭 51-135,836 (1976).
- 14) Bayer, U.S.P. 4,055,458 (1977).
- 15) J. H. Simons, "Fluorine Chemistry" vol. V p. 370 Academic Press (1964).
- 16) 3M, 日特公昭 40-20,080 (1965).
- 17) Ciba Geigy, 日特公昭 47-9,303 (1972).
- 18) I.C.I., Brit. 1,366,692 (1974).
- 19) Du Pont, U.S.P. 3,948,668 (1976).
- 20) I.C.I., 日特公昭 52-31,417 (1977).
- 21) アドレソグラフ マルティングラフ, 日特開昭 54-50,335 (1978).
- 22) シーアイ化成, 日特開昭 57-14,648 (1982).
- 23) 松本製薬, 日特開昭 56-32,571 (1981).
- 24) R. C. Bowers, N. L. Jarvies, W. A. Zisman, I&E.C. Product R & D **4**, 86 (1965).
- 25) Dow Chem. U.S.P. 4,018,689 (1977).
- 26) Alberto Culver, U.S.P. 4,013,786 (1974).
- 27) 3M, U.S.P. 4,268,598 (1979).

|                                                                                                   |                                                                                                   |                                                                                                   |                                                                                                   |                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |