

フッ化炭素鎖をもつ芳香族系界面活性剤の合成

鶴 田 稔

Synthesis of the aromatic surfactants with perfluorocarbons

Minoru TSURUTA

(1995年11月30日受理)

New kinds of perfluoro surfactants, Sodium m-perfluorooctylbenzenesulfonate [A], Sodium m-perfluorooctanoylbenzenesulfonate [B], Sodium p-perfluorooctanoylaminobenzenesulfonate [C], and Sodium 3-(o-perfluorooctanoyl) phenoxypropane-1-sulfonate [D] were prepared by the method of Scheme 1. Using the aqueous solutions of those salts, surface tensions, critical micelle concentration, Krafft point, wettability, forming power and emulsifying power were determined and compared with those of dodecylbenzenesulfonate.

1. 緒 言

フッ化炭素鎖を疎水基とするフッ素系界面活性剤が、従来の炭化水素系界面活性剤には見られない優れた界面特性や、化学的安定性を示すことは良く知られている¹⁾。フッ素化合物の特異な反応性や物性はフッ素元素に由来するもので、耐熱性、耐薬品性耐候性、電気絶縁性などのほかに表面特性を大きく変える性質があり、低表面張力、はっ水はっ油性、汚濁防止性、低摩耗性、非粘着性などが発現する。これら特性を利用したフッ素系界面活性剤の開発は脂肪族系を主体に進められており、芳香族系活性剤についてはヘキサプロピレンオリゴマーから誘導された、分岐状ペルフルオロアルケニル基をエーテル結合を介してベンゼン環側鎖にもつネオス・フタージェント²⁾が市販されているにすぎない。

著者らは、芳香環を介して長鎖ペルフルオロアルキル基と極性基を連結した新規フッ素系界面活性剤の合成を検討してきたが、本報では Scheme 1 の方法により、直鎖ペルフルオロアルキル基とスルホン酸基とをベンゼン環をもつ連結部で結合した新しいフッ素系界面活性剤を合成し、炭化水素系界面活性剤と比較してその特徴を明らかにしたので報告する。

2. 実 験

2.1 界面活性剤の合成

出発原料のヨウ化ペルフルオロオクチル [1] およびペルフルオロオクタン酸 [III] はトーケム・プロダクツ(株)から提供されたものを使用し、その他は一般の市販試薬を用いた。比較試料のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [DBS] は東京化成工業(株)ソフト型を使用した。

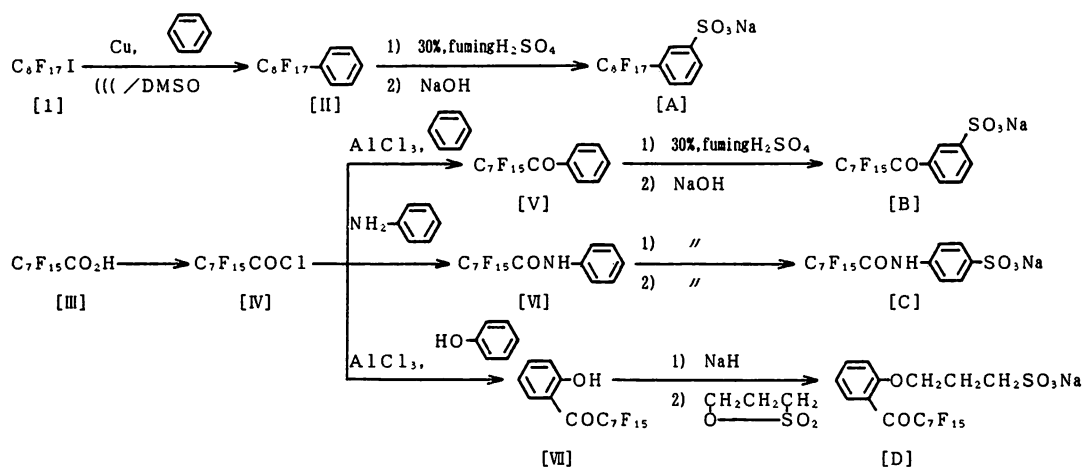
2.1.1 m-ペルフルオロオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム [A]

はじめに、Coe³⁾らの方法を参照してペルフルオロオクチルベンゼン [II] を合成した。[I] 10.0 g (18.3 mmol)、銅粉 3.0 g およびジメチルスルホキド 10 ml とを超音波照射により活性化したのち、窒素気流下で 110°C に加熱し、さらにベンゼン 26.4 g (338 mmol) を加えて 18 hr 反応させ、生成物をエーテルで抽出後、精留して [II] を得た。bp. 110~112°C/25 mmHg, 収率 45%。

つぎに、[II] を 4 倍過剰の 30% 発煙硫酸と混じ、50°C において薄層クロマトグラフィーで [II] が認められなくなるまで約 4 hr スルホン化を行い、水で希釈してから NaOH 水溶液で中和した。反応物は蒸発乾固後、ソックスレー抽出器によりエーテル洗浄し、メタノールで [A] を抽出した。

計算値 [C₁₄H₄O₃F₁₇SNa] C, 28.11; H, 0.67, 分析値 C, 27.94; H, 0.33; IR (KBr) (cm⁻¹) 1100~1300 (C-F), 1030, 1400 (S-O); ¹H-NMR

フッ化炭素鎖をもつ芳香族系界面活性剤の合成



(CDCl₃) δ (ppm), 7.6~8.2 (d, 4H)

2.1.2 m-ペルフルオロオクタノイルベンゼンスルホン酸ナトリウム [B]

はじめに、塩化チオニルを用いて [III] をペルフルオロオクタノイルクロリド [IV] とし、つぎに Friedel-Crafts 反応によってペルフルオロオクタノイルベンゼン [V] を合成した。ベンゼン 88 g (1130 mmol) と塩化アルミニウム 10.99 g (82.4 mmol) の混合物の攪拌還流下に [IV] 30.19 g (69.8 mmol) を滴下、6 hr 反応を行い、反応液を氷水 300 ml に注ぎ、ジクロロメタン 50 ml と濃塩酸 10 ml を加えて攪拌の後、有機相から蒸留によって [V] を生成した。bp. 81.5~83.5°C/3.5 mmHg, 収率 71%。

つづいて、[A] の場合と同様に [V] をスルホン化して [B] を得た。収率 79%。

計算値 [C₁₄H₄O₄F₁₅SNa], C, 29.18; H, 0.70, 分析値, C, 29.33; H, 0.52; IR (KBr) (cm⁻¹) 1710 (C=O), 1100~1360 (C-F), 1030, 1400 (S-O); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) 7.4~8.8 (m, 4H)

2.1.3 p-ペルフルオロオクタノイルアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム [C]

アニリン 0.52 g (5.58 mmol), [IV] 2.00 g (4.62 mmol), トリエチルアミン 3.65 g をジクロロメタン 10 ml を溶媒とし、還流下に 5 時間反応を行った。溶媒を留去し、無水硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を留去、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ヘキサン:アセトン 4:1) により精製し、[VI] を得た, mp. 101~102°C, 収率 79%。

つづいて、クロロホルムを溶媒として、[A] の合成と同様に [VI] をスルホン化し、クロロホルムを留去し、水に溶解してから中和、精製して [C] とし

た。収率 91%。

計算値 [C₁₄H₅NO₄F₁₅SNa], C, 28.44; H, 0.85; N, 2.37, 分析値, C, 28.17; H, 0.80; N, 2.32; IR (KBr) (cm⁻¹) 3300 (N-H), 1700 (CONH), 1100~1360 (C-F), 1040 (S-O) ¹H-NMR (CD₃OD) δ (ppm) 7.8~8.6 (m, 4H), 8.0 (s, 1H)

2.1.4 3-(o-ペルフルオロオクタノイル) フェノキシプロパン-1-スルホン酸ナトリウム [D]

フェノール 4.00 g (42.5 mmol), [IV] 19.64 g (45.4 mmol), 塩化アルミニウム 8.41 g (63.1 mmol) をジクロロエタン 30 ml を溶媒として、還流下に 12 hr 反応させた。反応の後処理は 2.1.3 の合成と同様に行い、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ヘキサン) によって精製し、淡黄色液体 O-ペルフルオロオクタノイルフェノール [VII] を得た, 収率 41%。

この [VII] 3.00 g (6.12 mmol) を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 2 ml の溶液とし、水素化ナトリウムによってナトリウム塩としたのち、プロパンサルトン 0.75 g (6.16 mmol) の DMF 1 ml 溶液を加えて、薄層クロマトグラフィーで [VII] を追跡しながら、室温で反応を行い、溶媒を留去後、エーテルで洗浄して [D] を得た, 収率 50%。

計算値 [C₁₇H₁₀O₅F₁₅SNa], C, 32.19; H, 1.59, 分析値, C, 33.16; H, 1.51; IR (KBr) (cm⁻¹) 1700 (C=O), 1120~1360 (C-F), 1050 (S-O); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) 2.0~2.5 (m, 2H), 2.7~3.2 (t, 2H), 6.8~7.8 (m, 4H)

2.2 界面活性能の測定

界面活性能の評価は、表面張力, Krafft point, 乳

化力、起泡性、および湿潤性について行い、それぞれ30°Cにおいて測定した。ただし Krafft point は 1 g/100 ml 濃度の試料水溶液を用いて、その完全溶解する温度を Krafft 点とした。

表面張力の測定には、協和界面科学(株)表面張力精密測定器 CBVP-A 1型を使用した。

乳化力はベンゼン、大豆油および白灯油について、濃度0.2 g/100 ml の試料水溶液 ([C] については、0.1 g/100 ml) を用い、全容量に対する乳化相の割合から評価した。

起泡性はあわの比容(1)から、また湿潤性は10号帆布 (2 × 2 cm) の沈下時間から評価した。

$$\begin{aligned} \text{あわの比容} &= \text{あわ量} / \text{あわ数} & (1) \\ \text{あわ数} &: \text{あわに変わった水溶液の容量} \end{aligned}$$

3. 結果と考察

合成した界面活性剤は一般的な炭化水素系界面活性剤である DBS の界面活性能と比較して評価した。Fig. 1 には表面張力と濃度との関係を示し、Table. 1 にはこの関係から求められた cmc を示した。

[A], [C] は水に対する溶解度が小さく、それぞれ0.3%, 0.1%程度であり、Fig. 1 中の破線部は30°Cにおける飽和溶液の状態で測定したものである。

Table 1 Critical micell concentration, Surface tension and Krafft point

Surfactants	cmc × 10 ³	γ cmc	Kp °C
	M	mN/m	
DBS	2.3	36.0	<0
C ₈ F ₁₇ SO ₃ Na ⁴⁾	8.5	40.5	75
A	0.84	23.4	39
B	2.4	21.0	35
C	1.2	32.0	90
D	0.63	22.6	<5

いずれの活性剤も表面張力低下能は DBS より大きく、とくに [A] および [D] では低濃度からの大きな低下能が認められる。また、DBS と同型の [A] との比較にみられるように cmc も低濃度側にあり、フッ素系界面活性剤の特徴があらわれている。

ペルフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム⁴⁾ (cmc, 8.5 × 10⁻³ mol/l, γcmc, 40.5 mN/m) と比べて、表面張力と cmc の低下に対してペルフルオロアルキル基と極性基とのあいだにベンゼン環を導入した効果は大きい。

乳化力 (Table. 2) はベンゼンに対しては [D] が、灯油に対しては [B] が、それぞれ DBS に匹敵する乳化性を示し、大豆油については、[A] と [D] に DBS にまさる良好な乳化性が認められた。起泡力 [Table. 3] は [B] および [D] に DBS に優る良好な起泡性が認められ、浸透力 (Table. 3) は [D] が幾分 DBS より優れていた。

水溶性および界面活性の全般にわたり、今回合成した試料の中では [D] が最も優れた性能を示した。

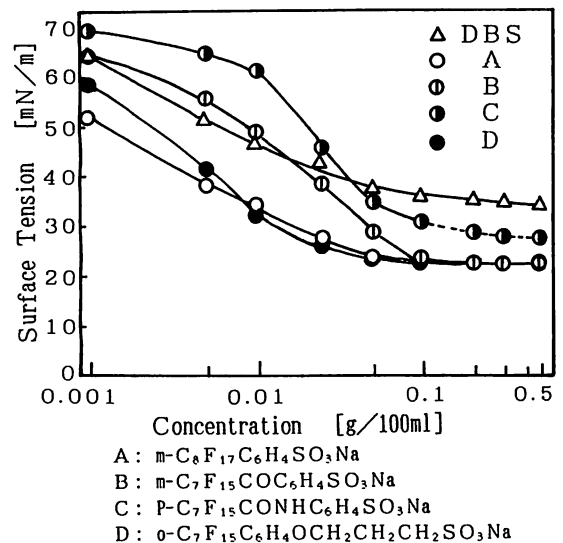


Fig. 1 Surface Tension-Concentration plots at 30°C

Table 2 Emulsifying power at 30°C

Oil Standing time/h Surfactants	Benzene			Kerosene			Soybean oil		
	0.5	3	7	0.5	3	7	0.5	3	7
DBS	0.65	0.57	0.55	0.54	0.49	0.49	0.63	0.52	0.52
A	0.46	0.41	0.34	0.44	0.41	0.41	0.68	0.64	0.62
B	0.31	0.29	0.29	0.53	0.51	0.49	0.46	0.02	0.01
C	0.01	0	0	0.01	0	0	0.50	0.48	0.49
D	0.56	0.52	0.52	0.44	0.43	0.41	0.71	0.56	0.55

フッ化炭素鎖をもつ芳香族系界面活性剤の合成

Table 3 Foaming power and wettability at 30°C

Conc. g/100ml	Foaming power				Wettability			
	Specific volume at each concentration				Sinking time(sec) at each concentration			
	0.05	0.1	0.3	0.5	0.05	0.1	0.3	0.5
Surfactants								
DBS	52	44	43	42	211	47	9	6
A	24	29	26		305	112	93	
B	46	66	131	126	>1800	112	19	12
C	7	11			>1800	>1800		
D	183	291	251	251	66	35	14	10

本研究の実施にあたり，試料を提供していただいたトーケム・プロダクツ(株)に謝意を表します。

本研究の一部は化学系7学協会連合東北地方大会(1987, いわき)において発表した。

4. 参考文献

- 1) a, 石川延男, 油化学, 26, 613 (1977)
b, 荻野圭三, 材料技術, 2 (11), 1 (1984)
- 2) (株)ネオス, 防錆管理, (7), 11 (1979)
- 3) P.L. Coe, N.E. Milner, J. Fluorine Chem., 2, 167 (1972/73)
- 4) 羽藤正勝, 藤平正道, 中山春夫, 篠田耕三, 日化, 91, 448 (1970)