解 説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 97 (3), 81-85 (2024)

一小特集 東北からはじまる色材研究のフロンティア— 環境調和型低表面エネルギー界面活性剤

鹭坂将伸*,†

*弘前大学大学院理工学研究科 青森県弘前市文京町3番地(〒036-8561) †Corresponding Author, E-mail: sagisaka@hirosaki-u.ac.jp

(2023年11月29日受付, 2023年12月22日受理)

要 旨

低表面エネルギーを作り出すためにさまざまな用途でフッ素系界面活性剤が利用されてきたが、生体蓄積性やその他の生体・環境へのリスクが懸念され、使用が制限されている。本解説では、フッ素系界面活性剤の代替として期待される低表面エネルギー炭化水素系界面活性剤"ヘッジホッグ界面活性剤"の開発について、分子設計、界面物性およびそれらの応用について紹介する。

キーワード:界面活性剤、表面エネルギー、表面張力、トリメチルシリル基

1. はじめに 〜低表面エネルギー界面活性剤の課題〜

界面に存在する分子は、接する他相側から他分子との非常に弱い分子間相互作用、バルク側からより強い同種分子間の相互作用を受ける。この分子間相互作用の違いが界面を成立させ、表面や界面の面積を狭めようとする表面(界面)自由エネルギーおよび表面(界面)張力を生じさせる。一方で、界面活性剤は、表面(界面)へ吸着し、表面(界面)張力を低下させる。

液体の表面張力を効果的に低下させる界面活性剤として. フッ化炭素基を疎水基とするフッ素系界面活性剤がある。フッ 素系界面活性剤は、水の表面張力を15~25 mN/m程度まで低 下させることができ、さらにその撥油性から炭化水素油中でも 界面活性を働かせ、表面張力を低下させる1)。この特徴から、 泡消火剤, カーペット, 衣服, ワックス, 印刷紙, 液晶, ボー ドなどの防汚・保護剤、塗料添加剤、航空機用油圧作動油など に重宝されてきた2)。しかし、その反面、フッ素系界面活性剤 が湖沼、河川、地下水、海水、水道水、水生生物などから広く 検出されることが国内外で多数報告され、フッ素系界面活性剤 による水環境汚染問題への関心が急速に高まった²⁾。生体蓄積 性があることや、また発がん性も示唆されるようになり、パー フルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やパーフルオロオクタ ン酸(PFOA)など長いフッ化炭素鎖をもつ界面活性剤が、ス トックホルム条約の残留性有機汚染物質に追加され、フッ素系 界面活性剤の使用が大きく制限されるようになった²⁾。



〔氏名〕 さぎさか まさのぶ

現職〕 弘前大学大学院理工学研究科 教授

〔趣味〕 旅行,読書

[経歴] 2003年東京理科大学大学院理工学研究科博士後期課程修了後,日本学術振興会特別研究員(PD)に採用され、1年間産業技術研究所にて研究に従事。2004年弘前大学理工学部助手に着任。2014年弘前大学大学院理工学研究科准教授,2022年に教授に昇任し、現在に至る。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai/-char/ja/

このような背景から、フッ素をまったくもたない低表面エネルギー界面活性剤の開発が渇望され、活発に研究されるようになっている。フッ素系界面活性剤の代替として、PDMS鎖 [-(CH₃)₂Si-O-]_nを有するシリコーン系界面活性剤が第一に挙げられる。機能の点でフッ素系界面活性剤には劣るもののその代用として広く利用されている。ただし、PDMSが天然に存在しない構造であるため生分解性に乏しく土壌に蓄積することや、一方で、酸性・アルカリ性環境では加水分解し性能が落ちること、D4などの低分子環状シロキサンの健康リスクの可能性やVOSiCs(volatile organic silicon compounds)の燃焼により発生するシリカが装置類に大きな負荷を与えるなど問題点もある³)。このようなことから今後を見据えると、フッ化炭素鎖だけでなく、シリコーン鎖も利用しない低表面エネルギー界面活性剤の開発が必要と考えられる。

2. 新しい低表面エネルギー界面活性剤の設計

まず、フッ素系やシリコーン系以外で、どのような物質(液体)が低表面エネルギー(低表面張力)を発現しているか検討する。表-1に低表面エネルギーを発現する三つの異種オクタン(液体)の構造と物性を示す。n-オクタンとi-オクタンを比較すると、密度に大きな差はないが、沸点、融点ともi-オクタンのほうがそれぞれ26℃、47℃も低い。これは分岐により、分子間相互作用が弱まるためであり、その効果がn-オクタンよりも3 mN/mほど低いi-オクタンの表面張力にもあらわれている。パーフルオロオクタンの表面張力には及ばないものの、分岐構

表-1 n-オクタン, i-オクタン, n-パーフルオロオクタンの物性

	n-Octane	i-Octane Perfluorooctane	
	^	$\checkmark \downarrow$	$F(CF_2)_8F$
Density/(g cm ⁻³)	0.69	0.70	1.77
Boiling- point/°C	125	99	104
Melting point/°C	- 60	-107	- 25
Surface tension/($mN m^{-1}$)	21.6	18.8	14.0