

三鎖型界面活性剤による超臨界二酸化炭素中での効率的な水の分散

(弘前大院理工) ○鷺坂将伸・岩間修穂・小野真司・佐藤広大・久保田真・吉澤篤

1. 緒言 超臨界 CO₂ 中にナノメートルサイズの水滴を熱力学的安定に分散させた水/CO₂ マイクロエマルジョン(W/CO₂μE)は、有機溶媒を使用しないクリーンな微粒子合成やドライクリーニングを達成するグリーン溶剤として注目されている。当研究グループでは、環境負荷の低い短い炭化フッ素を疎水基とした二鎖型フッ素系界面活性剤 4FG(EO)₂ (Fig.1, フッ化炭素鎖長 $n=4$) 合成し、それが超臨界 CO₂ 中で高い水分散能力を持つことを報告した。本研究では、フッ化炭素鎖数の影響を検討するため、同様のフッ化炭素鎖を持つ三鎖型フッ素系界面活性剤 4FT(EO)₃ を合成し、その水分散能力を検討した。

2. 実験 利用したフッ素系界面活性剤の構造式を Fig.1 に示す。W/CO₂μE の形成を評価するため、界面活性剤に対する水のモル比(W_0)、圧力、温度を操作変数とし、CO₂/界面活性剤/水の混合物の相挙動を目視観察した。観察は、温度 35~75 °C、圧力 100~400 bar の範囲で行い、CO₂ 中の界面活性剤の濃度は 15~20mM とした。

3. 結果及び考察 Fig.2 に n FG(EO)₂ ($n=2,4,6,8$) または 4FT(EO)₃/水/CO₂ 混合物の $W_0=18$ における透明均一相から白濁相へ転移する圧力を示す。 $W_0>10$ 以上では、透明な均一相はナノサイズの水滴が分散したマイクロエマルジョンとみなされ、一方で白濁相はサブミクロンサイズ以上水滴となったマクロエマルジョン相であると考えられる。4FT(EO)₃ の相転移圧力は、極めて低く、35°C で 90 bar 程度であった。これは他の界面活性剤が 130bar 以上の高圧力を必要ことから考えると 4FT(EO)₃ の疎水基はより高い CO₂ 親和性を持つことが伺える。さらに水の可溶化限界量を検討したところ、相挙動観察および吸光度測定から 4FT(EO)₃ は、モル比で最大 60~70 の水を CO₂ 中に分散できる良好な超臨界 CO₂ 用可溶化剤であることが確認された。

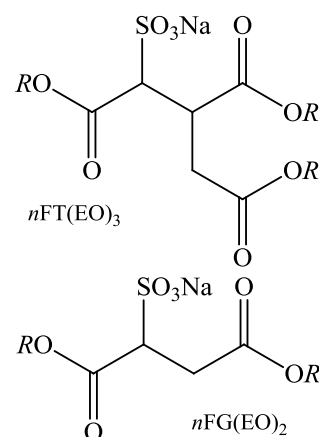


Fig. 1 Structures of surfactants.
 $R = F(CF_2)_nCH_2CH_2-$

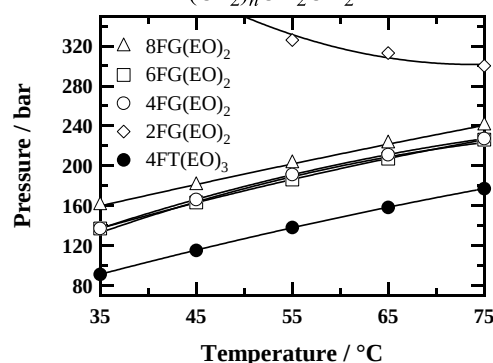


Fig.2 Phase boundary pressures from a transparent single phase to a turbid phase for surfactant/water/CO₂ mixtures with $W_0=18$.

Efficient Dispersion of Water in Supercritical CO₂ with an aid of a Triple-tail Surfactant

M. SAGISAKA, S. IWAMA, S. ONO, K. SATO, M. KUBOTA, A. YOSHIZAWA (Hirotsaki Univ., sagisaka@cc.hirotsaki-u.ac.jp)

Previous study found a double-perfluorooctyl-tail surfactant 4FG(EO)₂ to act as a super-efficient solubilizer in supercritical CO₂ (scCO₂) at high temperature (> 55 °C), which can stabilize a water-in-scCO₂ microemulsion with W_0 up to 60 at 75 °C. This study synthesized a novel CO₂-philic surfactant 4FT(EO)₃ with triple-perfluorooctyl-tail, and examined the solubilizing power at several temperatures of 35-75 °C. From visual observation and UV-vis spectroscopic measurement with a water-soluble dye, a water-in-scCO₂ microemulsion with 4FT(EO)₃ was found to form even at a high water-to-surfactant ratio of ~60 and a low temperature of ~35 °C. It identified 4FT(EO)₃ to be an efficient solubilizer for W/CO₂ microemulsion, compared with other surfactants reported in earlier papers. In addition to this solubilizing performance, 4FT(EO)₃ was able to stabilize the microemulsion at a gentle pressure (~100 bar), although the 4FG(EO)₂ and similar surfactants needed at least 130 bar to form the microemulsion.