蒸発抑制剤とその応用に関する研究

(1) 蒸発抑制剤の合成とその抑制率について

三原 義秋・中村 千里*

(農業技術研究所気象科)

Studies of the Application of Evaporation Suppressors

(1) Some Characteristics of newly Synthesized Suppressors

Y. MIHARA and S. NAKAMURA

(Division of Meteorology, National Institute of Agricultural Sciences)

1. ま え が き

貯水池水面の蒸発抑制に関する実験的研究は、1956年 Mansfield 以来、濠、米などでかなり行なわれているが、現在まだ実用的段階には立ち至っていない。われわれは、1951年以来、水温上昇を目的とする水面蒸発の抑制剤の研究に入り、米、濠などで使用されている化学資材に比べて一段すぐれた抑制率を示す剤の合成に成功した。すでに本剤は、OED の名称で水田昇温その他に実用の段階にも入っている。これまでこの研究に関しては実用上の報告以外は、ほとんど公表しなかつたので、ここにその研究の経緯と、結果を取りまとめた。

この応用的研究は、応用気象学と物理化学並びに応用化学の三分野の協力の下に進められたものである。この協力の下での研究が順調に、進展したのは、次に述べるような研究の各過程における関係機関並びに関係者の数多くの援助と協力の賜に外ならないのであつて深甚の謝意を表すものであるが、なかでも特に記して感謝を捧げたいのは、農林省振興局渡辺誠治技官で、この研究の開始も、またその進展も、氏の推進力によるところがきわめて大きかつた。

2. 研究の経緯

1950年三原、矢吹、谷は、水田の熱収支を調べ、水面受熱の7~8割が蒸発熱として消費されていることを確かめ、1956年には、鉱植物油を使用して蒸発抑制による水田昇温の可能性を確信するに至つた。しかしそれと同時に、現存の鉱物油、植物油のすべてが、稲その他の生物に対する強い葉害のために、灌漑水には使用不可能のことも明かとなつた。そこで油に代つて、油のような水面展開性と蒸発抑制力は持つが、生物の細胞への透過性のない物質が求められることになつた。著者の一人は I. LUNGMUIR らの行なつた単分子膜の実験の利用を

着想し、その分野の業績を探索した結果、界面化学、物理化学の領域で脂肪酸や高級アルコールなどについて、その単分子層の研究が行なわれているのを見いだした。特に、Sebba, Briscoe 両氏の高級アルコール三種 ($C_{16}H_{33}OH$, $C_{18}H_{37}OH$, $C_{22}H_{45}OH$) の蒸発抑制に関する研究は、われわれの研究に最大の目標を与えるものであつた。1952年当時、わが国で最も高級なアルコールであつた $C_{16}H_{33}OH$ (Cetanol) および $C_{18}H_{37}OH$ (Octadecanol) を供試し、昇温試験を行なつたが、それらの蒸発抑制力があまり大きくなかつたために、その昇温効果は満足なものではなかつた。アルコールの単分子層の場合、その抑制力は、アルキル基の鎖長に応じて増すことは示されていたので $C_{22}H_{45}OH$ (Docosanol) の供試に希望をつなぎ、その入手について国の内外広く探したが、ついに不成功に終つた。Sebba Briscoe 両氏の供試材料は実験室内の少量の所産であつたことも判明した。1953年に、Docosanol の合成をいくつかの油脂会社研究部に求めて果さず、最後に鈴木正臣氏にその合成を依頼し、氏がそれを検討し始めたのが1953年であつた。

鈴木氏は、最初植物油からの抽出分離法をさけ $C_{18}H_{37}OH$ を基材とする合成法を採ることにした。1954年から農林省応用研究費の助成が鈴木氏に対してなされ、初年度において Docosanol の合成には成功したが、行程は危険と困難を伴い、かつ原料に対する製品の収率は、はなはだ低いものであつた。そこで1955年度には、菜種油からの分離合成法を試みることにし、篠原好幸氏の協力の下にその作業が進められ、1956年3月には Docosanol の純粋なものが抽出精製され、筆者らの実験に供試されるに至つた。この待望のアルコールはただちに実験に移されたが、アルコール単体ではほとんど展開性なく、したがつて蒸発抑制の機能をほとんど全く示さなかつた。エーテル、リグロインなどの有機溶媒にはよく溶けるので、その溶液を使用すれば高い抑制力を示すのである

1959年4月7日昭和34年度大会において発表

* 現在 農林省 北陸農業試験場

が、これらの有機溶剤は稲に対して、致死的原因であるために用いることはできなかった。わずかに、アセトン溶液としたのち水を加えてアセトンの濃度を 5~10% としたものは使用可能であり、ある程度の昇温効果が得られるに至った。1956 年 6 月までは千葉農試、福島県農試猪苗代試験地、群馬農試の協力を得て、それらの圃場で昇温効果の測定が行なわれ、同 6 月下旬からは、北海道農試北見支場、楠 隆氏らの手によつて、生育効果試験も試みられた。しかしながらこの剤形では、展開力がなお不十分で、予期したよい結果は得られなかった。

溶剤を用いることなくして、この長鎖アルコールを水面に展開させるためには、アルコールに適当な親水基の附加結合が有効であろうとの予想の下に、Ethylene Oxide ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) とのエーテル結合を試みることにした。しかし、これは特殊の設備を必要とする高圧反応でたまたまこの設備を持つ日研化学 KK 研究部の協力を求め、この行程を担当してもらった。Ethylene Oxide の結合は展開性の付与にきわめて有効な手段であることが判明したので、最上の展開性と蒸発抑制力をあわせ持つものの作出のために数百種の供試品が日研研究室において作られ、筆者らに提供された。筆者らはそれらの単分子膜の蒸発抑制能力の検定を行なうと同時に、水田使用に伴う物理的、化学的な諸問題の検討につとめ使用法の基準確立を行なつた。この間、農林省水産技術会議から特別な研究費の援助を受けた。1957 年夏には現在の ODE が完成し、翌 1958 年には全国各地農事試験場において、水田への実用化試験が開始された。苗代並びに本田初期に使用されてその昇温作用は確認され、1959 年の北日本を主とする普及展示圃の試用に続いて、1960 年には相当数の実際使用例を見るに至っている。

3. OED の 合 成

OED は Oxyethylene Docosanols ($\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$) 正確には monodocosyl polyethylene glycol ether の略名であつた。現在使用されている OED はアルコールとしては Docosanols のみでなく、また若干の展開補助剤も添加されている。

まず、母材の Docosanols の作出は、前述のように鈴木、篠原両氏の担当で、はじめての試みであつたために最も大きい努力と時間がかけられたのであるが、ここでは概略を述べる

(1) Docosanols 合成法 市販最高級アルコール $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ を 2 行程により $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{MgBr}$ とし、別に 5 行程によつて作られた $\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ を加えて、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CO}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{OCH}_3$ とし、これを還元したのちブロム化し、さらに加水分解して $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{OH}$ を得る。本法の収率は第

1 行程原料の約 1000 分の 1 であつた。

(2) 天然油脂からの分離精製 菜種油を原料として第 1 図のようなエステル交換、分留、水素添加などの行程で n -ドコサノールが得られた。

第 1 図 ドコサノールおよび OED の合成

ODE の合成 高圧釜のなかに上記 n -Docosanols の 1 モルとエチレンオキシド 5 モル以下の量とを、ナトリウムメチラートを触媒として反応せしめて、Oxyethylene Docosanols が得られる。その反応式は $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{OH} + (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n = \text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ である。

その後、Docosanols のみの代りに、それと Octadecanols の混合物にエチレンオキシドを結合させたものも作られ、また Octadecanols や Cethanols も同様処理されて比較検討された。

4. 蒸 発 抑 制 力 の 測 定

単分子層の蒸発抑制力測定には、これまで物理化学の領域でいろいろの方法が採られて来た。筆者らはその応用的見地から、次のような測定装置を設けた。すなわち、任意の温度、湿度に調節できる間口 150 cm、奥行 150 cm、高さ 100 cm のチェンバーの中に Turn Table を置く。この Table の円周上に 10 個の硬質塩化ビニル製皿を並べる。皿は直径 21 cm、深さ 4.2 cm である。皿に水を約 1.5 cm の深さに入れる。単分子膜の展開は、通常、中央 1 点における水面接触法によつた。

展開に皿を用い、その全面からの蒸発量を測定する場合に最も注意すべき点は、器壁における水面メニスカスの形状である。硝子製シャーレーのように、メニスカスが深く発達するときは、水の表面積が増大する。特に皿が小さいときは、その比率が大きい。問題は単に面積の誤差だけでなくこのメニスカスの部分に対しては単分子層の展開がはなはだ悪いから、水平面の部分に比べ抑制率が低下する。硝子容器に比べて、塩化ビニルはきわめてメニスカスの発達が小さく、蒸発量の測定にとつてきわめて好都合であつた。

第2図 蒸発抑制率の測定装置

- T Turn Table
S Plastic Tray
Ts Thermostat
Hs Humidistat
E Electronic control panel
R Infrared Lamp
V Vapor Nozzle
H Heating
C Cooling Coil
M Refrigerator
W Hot water

多くの試料が、10~30°C の水面において試験された。

Turn Table 上に一定時間おかれたのち、Chamber 内において皿は秤量され、同一時間内の自由水蒸発量 q_0 と処理区蒸発量 q_n から次式で蒸発抑制率を求めた。

$$\frac{q_0 - q_n}{q_0} \times 100$$

5. 各種試料の蒸発抑制率

数多くの試料について、それらの単分子層の蒸発抑制率が求められたが、代表的な試料数例の組成並びに使用形態を第1表に、その抑制率を第3図に示す。

第3図の抑制率は、すべて水面展開を行なつてから以後3時間の値によるものである。

第1表

試料記号	組 成	使用 形 態
OED 13	$C_{22}H_{45}OCH_2CH_2OH$ (CMC 1 割添加)	mixer による乳濁液 (水中)の接触展開
OED 70	$C_{22}H_{45}OCH_2CH_2OH$ 55% $C_{22}H_{37}OCH_2CH_2OH$ 45% (CMC 1 割添加)	"
Octadecanol	$C_{18}H_{37}OH$	mixer による懸濁液 (水中)の接触展開
Cetanol	$C_{16}H_{33}OH$	"

Cetanol から Octadecanol とアルキル基の鎖長増大とともに抑制率は高くなっているが、一面抑制率は、それが展開している水の温度によつてかなり変化する。水温によつて抑制率が変わることはこれまで明かにされていなかったところであつた。特長的なのは、Docosanol のみ

第3図 OED および高級アルコールの蒸発抑制率

に1モルのエチレンオキシドを付加した OED-13 の特性で、水温 17°C くらいを界にそれ以下では、展開直後の蒸発抑制機能はきわめて低いにかかわらず 20°C 以上では 93% に達する高い抑制率を示すのである。しかしこれもまた水温が高くなるにつれて、その抑制力は低下する傾向はまぬがれない。OED-13 の低温域における抑制作用の低さは、その展開力の低さによるもので展開後、2~3 日を経て、はじめて密な単分子層を形成して強い抑制を示すに至る。その状況は第4図に示される。

OED-13 の低温域不活性を矯正する意味でアルコールに Octadecanol を一部加えた OED-70 は低温域ではきわめて高い抑制率を示すが、常温域では OED-13 に比べてその力の低下を免れることができなかった。しかし、それにしても現在、濠州やアメリカ合衆国などで用いられている Cetanol 主剤の蒸発抑制剤に比べると約 30~70% も高い抑制力を持っている。現在、水田に用いられている“OED”はその組成がこの“70”に近いものである。

第4図 OED および高級アルコールの 11°C 恒温における抑制率の経過、抑制率は第3図に準ず

6. アルコール分子の鎖長と展開性および表面圧力

界面活性を持つ物質の水面上における表面圧力は、水の表面張力とその物質の表面張力の差である。したがって表面圧力の測定は、表面張力の測定と同様な原理による。われわれは、Du Noüy の表面圧力計を佐々木 (1941) などの方法に準じて改造して吊板表面圧力計とし、各試料の展開の難易やその圧力を測つた。アルキル基の chain の長さ、すなわち Carbon 数と水面展開性の関係を見るために、C₂₂, C₁₈, C₁₆ のノルマルアルコールにそれぞれ、エチレンオキサイド 1 モルを加えたもの

の OE-C₂₂, OE-C₁₈, OE-C₁₆ を作り、それらの懸濁液 (水中) の水面展開状況を圧力測定から調べた。懸濁液の一定量はマイクロペットで圧力測定水面上の一点に静かに落とされる。その後時間の経過とともに圧力の測定をした結果を第 5 図に示した。

図で、圧力曲線が短時間で水平化するものほど、展開性は良好であると見なしてよい。三種のアルコール間の差をみると高級 (あるいは長鎖) のものほど展開水面の温度に展開性が支配されている。最高の表面圧力を比較すると、高級のものほど高い傾向がうかがわれる。これらの傾向を第 3 図の抑制率の傾向と比較するとき、

OE-C₂₂ については、圧力曲線の傾向と最終圧力の高さは、その抑制率の特性に完全に一致する。また、蒸発抑制率は鎖長と表面圧力の大きさに伴って増すという、これまでの説明ともよく符合している。

OE-C₁₈, OE-C₁₆ の場合は、8°C, 12°C の低温域を除き 16°C 以上を考えれば、高温ほど最終圧力は低くなつていて、OE-C₂₂ の場合と同様に、圧力の高さが抑制率に比例している。しかしながら 8°C, 12°C の曲線がなにゆえに最終値が低いかは説明しがたい。もちろん、圧力測定はかなり微妙な作業で誤差もかなり含まれるから、この成績から細かい結論を引き出すことは無理としても、今後検討を要する問題である。

文献：第二報に一括する

第 5 図 Oxyethylen を附加したアルコール三種の表面圧力の変化、数字は水面温度

Summary

The possibility of warming the flood water in paddy rice land by suppressing evaporation from the water surface was previously confirmed by one of the authors and his colleagues.

In response to our request, *n*-docosanol (C₂₂H₄₅OH) has been synthesized by M. Suzuki from, first, octadecanol (C₁₈H₃₇OH) and next from the rape oil. However, having scarcely surface activity, Docosanol was combined with oxyethylene (CH₂CH₂O) at various rates of amount to get high spreading power. A lot of samples were made and supplied to the tests of spreading power and suppressing ability of evaporation.

In this paper, best two kinds of oxyethylene glycol, C₂₂H₄₅OCH₂CH₂OH and the mixture of C₂₂H₄₅OCH₂CH₂OH and C₁₈H₃₇OCH₂CH₂OH, are compared with two alcohols, C₁₈H₃₇OH and C₁₆H₃₃OH, in regard to the surface pressure and suppressing power of evaporation. The formers show 30~70% higher suppressing power than each of later two when they cover the water surface with their mono-molecular films.

In particular, C₂₂H₄₅OCH₂CH₂OH shows extremely high ability in the temperature range of 20 to 30 °C, reducing evaporation to blow 10% of that of free surface water. The mixture of two glycols indicates high ability of suppression even in the range of low temperature in which C₂₂H₄₅OCH₂CH₂OH hardly suppresses the evaporation. So called OED, made of the mixture glycols above mentioned, is now being put in practical use by rice growers for the purpose of warming the cold standing water and of advancing the growth of rice.