(昭和35年11月17日受理)

蒸発抑制を目的とする界面活性剤の合成 (第2報)

鈴木 正 臣*

Synthesis of Surface-Active Agents for Suppression of Water Evaporation. II

Masaomi SUZUKI

Laboratory synthesis of surface-active agent, EGDE, (Ethylene glycol mono docosyl ether) an evaporation depressant, was described in the first report. This report deals with a simple and economic synthetic method of EGDE starting from rapeseed oil. The EGDE showed surface tension of 40 dyne/cm at room temperature without addition of any external mechanical operation. It showed 70~80% suppression of evaporation under usual condition and the maximum suppression was above 90%. This is much higher than heretofore known evaporation suppressing agents, such as cetanol (with the maximum suppression 30~35%) and octadecanol. Using of EGDE was effective not only for suppression of evaporation but it was accompanied with an increase of temperature of water and it is effective for improving of thermal conditions in agriculture and horticulture.

I. 緒 言

前報において蒸発抑制を目的とする界面活性剤がそなえるべき性質と条件を考慮しながら、新しい蒸発抑制剤 EGDE の一連の合成法についてのべた。すなわち、オクタデシルアルコールを出発原料とし、これに任意のメチレン基を増加せしめた上で、適宜のモル数のエチレンオキシドを付加せしめる方法であるが、合成工程の数が多く、かつ収率も全体からみてよいものではない。したがって、実験室的合成法としての意義を有しているのとどまる。

EGDE を工業的に有利に製造するには、長鎖の脂肪酸あるいはアルコールの誘導体を容易に入手できる動植物油脂に原料源をもとめるのが至当で、しかも、比較的簡単な操作工程で実施できるものでなくてはならない。

ドコサノールもしくはその脂肪酸エステルを直接天然産油脂の中にもとめることは、ほとんどのぞみがないので、 C_{22} の直鎖の飽和もしくは不飽和一価脂肪酸トリグリセリドをさがし出さなくてはならない。 C_{22} の飽和一

価脂肪酸はベヘン酸 ($C_{21}H_{43}COOH$) であるが、そのトリグリセリドは天然産油脂には比較的少量にしか含まれていない。しかし C_{22} の不飽和脂肪酸の一つであるエルカ酸 ($C_{22}H_{41}COOH$) はトリグリセリドとして、魚油、鯨油、タラ肝油、白芥子油、菜種油などにかなり多量に含有され、とくに菜種油の中には 50% 以上含有されている場合がある (表 1 参照)。一般には菜種油の中

表 1 菜種油と白芥子油の組成

	菜 種 油			白芥子油	
ミリスチン酸	1.5	—	—	0.5	—
パルミチン酸	—	2.8	1.9	—	2
ステアリン酸	1.6	1.2	3.0	—	痕跡
アラキジン酸	—	0.9	2.4	—	—
ベヘン酸	0.5	0.6	1.4	3.8	1
リグノセリン酸	2.4	0.7	0.8	32.8	1
オレイン酸	20.2	14.2	16.3	1.1	28
エルカ酸	57.2	52.5	45.0	41.0	53
リノール酸	14.5	12.0	13.4	18.1	14.5
リノレン酸	2.1	7.6	7.2	2.7	—
その他の不飽和酸	—	7.5	8.6	—	0.5

* 資源技術試験所 (埼玉県川口市寿町 188)

のエルカ酸トリグリセリドの含有量は 35~50% とみるべきであり、これはドコサノールの製造原料として十分利用できる含有量である。

本報において、菜種油を原料とした EGDE の合成法を、工業化実施を考慮してのべ、さらに蒸発抑制のための機能および実用に供した場合の成果をあわせてのべる。

II. 菜種油を原料とする EGDE の合成

菜種油からドコサノールを得るためにはいくつかの方法が考えられるが、工業化することを前提にして次のような方法をえらんだ。

菜種油にメチルアルコールを加えてエステル交換反応を行わしめて脂肪酸のメチルエステルの混合物をつくり、これを減圧蒸留して、エルカ酸メチルエステルを分離する。

ここに分離、精製されたエルカ酸メチルエステルを銅クロム酸化物触媒を用いて、加圧下に水素を作用させ、不飽和結合に水素添加すると同時にカルボニル結合をメチレン結合とし、直接ドコサノールを得る。

得られたドコサノールに所要モル数のエチレンオキシドを付加せしめて、EGDE を製する。

III. 実験の部

1. 菜種油のエステル交換反応によるエルカ酸メチルエステルの製造 ホーロー引釜中に市販の菜種油* (ケン化価 176, ヨウ素価 96.2) 1.45 kg とメタノール 260 cc を混合して入れ、5 g のカセイソーダを加えて還流加熱を約 1 hr 続ける。上下二層に分れた反応液の下層をとり、上層を温水でくり返し洗浄する。こうして得られた脂肪酸メチルエステルの混合物を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥したのち、減圧蒸留によってエルカ酸メチルエステルの留分、すなわち、238~42°C/10

mmHg の留分をあつめる。

菜種油の中に共存する脂肪酸トリグリセリドは C_{18} の脂肪酸のものが一番多いが (表1参照)、これらのメチルエステルは沸点が十分に低いから、エルカ酸メチルエステルの留分とは明確に分留することができる。しかし、分留のさいに、 C_{18} , C_{20} , C_{22} の脂肪酸のメチルエステルがエルカ酸メチルエステルの留分の中に混入してくるのをできるだけ回避するために、分留管は十分に高い分留能をもっていることがのぞましいことはもちろんである。収量 558 g (理論量の 86.4%)。*

	文 献 値	測 定 値
ケ ン 化 価	159.2	167.3
ヨ ウ 素 価	72	78.1
分 子 量	352	347

エルカ酸エチルエステルも全く同様に、菜種油とエタノールの混合物にカセイソーダを添加してエステル交換反応を行なうことによって製することができる。

	文 献 値	測 定 値
ケ ン 化 価	153	161
ヨ ウ 素 価	69	72.7
分 子 量	366	359

2. エルカ酸メチルエステルの水素添加によるノルマルドコサノールの製造 エルカ酸の炭化水素残基の二重結合に水素添加し、同時にカルボニル基をメチレン基にかえて、ドコサノールに還元するのに銅クロム酸化物触媒を用いた高圧還元によるのが最も適当である。

エルカ酸メチルエステル 700 g (もしくはエルカ酸エチルエステル 730 g) に銅クロム酸化物触媒*** 30~40 g を加えてオートクレーブ中に入れ、水素を圧入して 120 atm にしたのち、250°C にまで加熱し数時間保つ。このさい、圧力は 220 atm まで到達し、その間に水素の吸収がおこなわれる。圧力の降下がもはやみとめられなくなしてから、なおしばらく加熱を続けて還元を完結させる。オートクレーブを放冷後、内容物をとりだし、温リグロインに溶かして、温時吸引口過して触媒をとりのぞき、さらに青緑色に着色した製品を脱色するために、温時活性炭を用いて精製する。ロ液を放冷すると、ノルマルドコサノールが板状結晶として析出してくる。生成したノルマルドコサノールのケン化価もしくはヨウ

* 市販の菜種油の脂肪酸トリグリセリドの脂肪酸の平均分子量を 310 とすると、菜種油の平均分子量は 970 となる。

** 菜種油の中のエルカ酸トリグリセリドの含有量を 45% として計算

*** 触媒の調製法は Riener の方法によった。

J. Am. Chem. Soc. 71 1130 (1949)

素価がなお高いときは、再び水素添加をくりかえす。

	文 献 値	測 定 値
ケ ン 化 価	—	3.1
ヨ ウ 素 価	—	0.21
ア セ チ ル 価	152.3	157.2
分 子 量	326	318

3. ドコサノールのオキシエチレン化¹⁾ リグロインから再結晶し、完全に乾燥したドコサノール 326 g にナトリウムメチラート 2~3 g を加えてオートクレーブに入れる。オートクレーブ中の空気を窒素でおきかえたのち、44 g のエチレンオキシドを加える。かくはんしながら 100~30°C に約 1 hr 加熱すると、エチレンオキシド付加反応は完結する。収量 360 g (理論量にはほぼ同じ)。

	計 算 値 (%)	測 定 値 (%)
C	77.84	77.69
H	13.27	13.07

IV. 界面活性剤としての EGDE

一般に実用に供せられている界面活性剤の機能は、その化合物の親水性と疎水性とのバランスの如何によって論ぜられている。これは、いわゆる HLB として示され、水への分散性ないしは溶解性の大小を知る指数として使用されている。HLB の大小による界面活性剤の性質のあらましは表 2 のように区分できるが、現在までのところ、HLB 4 以上のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル (ポリオキシエチレン脂肪族アルコール)、ポリエチレングリコールアリアルエーテル (ポリオキシエチレンとフェノール類とのエーテル)、ポリエチ

表 2 HLB と分散性ないしは溶解性の関係²⁾

HLB	
1~4	水中に分散性なし
4~6	分散性弱し
6~8	はげしくかくはんすれば乳状に分散
8~10	安定な乳状分散, 半透明
10~13	半透明ないし透明
13 以上	透明に溶解

レングリコール脂肪酸エステル (ポリオキシエチレン脂肪酸エステル) など非イオン性界面活性剤は多数の商品として、それぞれ多量に利用されているところであるの

に、HLB 1~4 の分散性の弱い界面活性剤は、実用面への応用の点で未開拓の分野に属する。

本研究は、一定の長さ以上の炭素鎖をもち、わずかに親水性をもつ化合物で、水に溶解することなく、水平面に整然と配列して単分子膜を形成しうるものが、水の蒸発を抑制する効果をあらわすという原理にもとずいて出発したものである。

水の蒸発を抑制するための界面活性のある化合物が所有すべき疎水基の鎖長は、本研究の結果、およそ 25 Å 以上であることがわかった。鎖長が大きくなると、水表面での展開力が減少してくる。

親水基として安定なものの一つに -OH 基があるが、疎水基の鎖長が大きくなると、-OH 基の親水性が疎水基の疎水性にまかされて、表面展開性が損なわれ、したがって、水表面へ単分子膜の様な形成が困難になってくる。したがって、上記のように HLB を増大せしめて、水表面にくまなく拡がって行く力をあたえる必要性がでてくる。

一端に親水基を有する直鎖状化合物が水表面に展開するのに必要な最低限の HLB は、およそ 3.5 ± 0.5 であると考えられ、25 Å 以上の鎖長を有するという条件をそなえたドコサノールにあっては、エチレンオキシド 1 mol を付加させたときに HLB 3.3 となり、満足すべき水面展開力をそなえるにいたる。(図 1)

さらに、ドコサノールより高級なノルマルアルコール

図 1 高級アルコールのエチレンオキシドを付加させた誘導体の HLB 曲線

1. ラウリアルアルコール
2. セチルアルコール
3. オクタデカノール
4. ドコサノール

の場合には、鎖長の点では条件をみすけれども、十分な水面展開力をあたえる HLB をもたせるには、1 mol のアルコールについて 2 mol 以上のエチレンオキシドを付加させなくてはならなくなり、それだけ対電子の数が多くなって、単分子膜の老化という点で思わしくない*。

水面展開力は、一定温度の場合に、表面圧もしくは表面張力と時間との関係で表わされ、実験式として次のようにあてることができる。

$$F = \sigma_w - \sigma = \frac{a}{\frac{b}{\sqrt{t}} + 1}$$

σ_w : 水の表面張力

σ : 界面活性剤で処理した水面の表面張力

純水の表面張力と界面活性剤で処理された水面の表面張力の差が表面圧 (F) で、純水が界面活性剤で処理されてからの時間の経過を t であらわす。 a と b は水面での界面活性剤の濃度に関する係数で、一つの曲線の二点からもとめることができる (図 2)。

$$\frac{dF}{d\sqrt{t}} = \frac{ab}{(b + \sqrt{t})^2}$$

表面処理の瞬間、すなわち $t \rightarrow 0$ のとき

図 2 EGDE で処理した水表面の表面張力の時間的変化

*ドコサノール以上の高級アルコールを安価に入手することは容易でなく、製造経費も高くつくと思われるので経済的とは云えない。

図 3 水面展開状態曲線 (EGDE)

$$\frac{dF}{d\sqrt{t}} = \frac{a}{b}$$

したがって

$$\frac{a}{b} = \tan \theta$$

この $\tan \theta$ の値が一定温度における水面展開力の大きさをあらわすことになる (図 3)。ただし、このさい、界面活性剤の 1 分子が水表面に占有する面積が、その分子の断面積よりはるかに小さくなるほど十分の量の界面活性剤が水表面に加えられたものとする。 θ の値が大きければ水面展開力は大きいわけで、いいかえれば図 2 に表わされた展開状態曲線において斜線をほどした部分にみられるように、平坦な曲線にはやくなればなるほど、それだけ水面展開性がすぐれているといえるわけである。

展開状態方程式にはいろいろの研究が公表されているが³⁾、いずれも HLB の値の大きな化合物について、ある仮定にもとづいてのみ成立するものであるから、本研究では単に図 2 および図 3 に EGDE の実測値の一例を示すにとどめる。図にみられるとおり、 $\tan \theta$ の値は水層の温度の高低によって大きく影響をうける。水面展開力が大きければ、個々の分子の規則的な配列が達成されて、図 4 に示すような単分子膜が形成されて、水

図 4 水表面に単分子膜が形成される状態

分子が水層から空気層へ蒸散するのがさまたげられ、この分子の配列が完全に近付けば、それだけ蒸発抑制効果があがることになる。

V. EGDE の純度

EGDE は前述のごとく、ドコサノールにエチレンオキシドを付加させる方法で製造するかぎり、純粋な形で得ることは不可能で、たとえば、1 mol のドコサノールに 1 mol のエチレンオキシドを付加させるべきとき、未反応のドコサノールがそのままのこるばかりでなく、2 mol 以上のエチレンオキシドが付加したものが同時に生じて、しかもこれらの相互分離はまず不可能である。このような同族体の生成状態は 図 5 にしめすような分

図 5 付加生成物の同族体の分布曲線

布をなすものと考えられる。オキシエチレン化の作業条件を調節することにより、ある程度、この山を高くすることができると考えられる。このように、EGDE は純粋でありえないので、一定の融点を示さず、また、製造の度毎に異なった融点を示す。ドコサノールに付加させるべきエチレンオキシドのモル数が多くなると、統計学から明らかのように、分布曲線の山は低くなり、同族体の混入割合は大きくなり、4 mol 以上になると、もはや固体ではなくクリーム状の様相を呈するにいたる。

EGDE が水の蒸発抑制剤として用いられる場合、このような未反応ドコサノール、2~3 mol のエチレンオキシドの付加したものが共存していても一向に差支えなく、かえって水面展開を助長する効果さえみとめられる。オキシエチレン化のさいに不可避の夾雑生成物ばかりでなく、実用的には、オキシエチレン化反応を行うべきとき、ドコサノールに C_{18} とか C_{20} などのノルマルアルコールが多少混在しているものを原料とした方が、生成された EGDE の水面展開力にかえって好ましい結

果をあたえる。このことは F. Sebba ら⁹⁾も他の例について認めているところである。したがって、EGDE を工業的に製造するときには、菜種油をメタノールを用いてエステル交換反応を行なったのち、生じたエルカ酸メチルエステルを厳密に分留しないままで、還元を行ない、ドコサノールを主成分とする高級アルコール（ドコサノールに少量のオクタデカノール、アイコサノールを夾雑物として含む）混合物をオキシエチレン化を行なうので、製造工程を簡略化でき、収率向上も達成せられることとなり、はなはだ都合である。

VI. 蒸発抑制界面活性剤の水面における寿命

親水基として $-OH$ ないしは $-O-CH_2-CH_2-$ 群をもつ、

単分子膜を形成する界面活性剤は水表面に展開してから時間の経過とともに大なり小なり変化をうけて消耗して行く。これは不對電子をもつ酸素原子のため、水との間に会合がおこりその結果水溶性が増加してくるためと考えられる。これを老化とよんでいる。

すでにのべたように、オキシエチレン化されたアルコールは、高級アルコール自身よりも分子中に酸素原子を余計に含んでいるので、水溶性も大きくなり、会合する機会も多いわけである(図 6)。アルコール自体を比

図 6 会合の一例

較すれば、アルキル基の鎖長の大きいほど、水溶性が小さいので、セタノールよりもオクタデカノール、オクタデカノールよりもドコサノールが会合する割合が少ないので、老化に対して安定といえることができる⁹⁾。このように、会合した分子が水の中にはいりこんで行くので、表面膜は部分的に損耗して行く。実際の場合には、過剰の界面活性剤を水面に浮遊させておけば、この表面膜の損耗が、活性剤の界面展開力のためにおぎなわれて、蒸

発抑制のための表面膜の保持には、ほとんど支障があらわれるほど短時間に全体が消耗するものではない。

VII. EGDE のアルキル基の炭素数と表面圧との関係

蒸発を抑制する界面活性剤の性能は、すでにのべたように、疎水基の鎖長と、水面展開力を支配する親水基の強さによって大きく左右されるわけであるが、本研究におけるような高級アルコールのオキシエチレン化生成物での相互関係についていえば、表面圧の高い方が表面膜の形成が密で、蒸発を抑制するのに都合のよい状態であるということが出来る。ところで、疎水基の鎖長と水の温度とが表面圧にあたる影響をしらべると 図 7 のご

図 7 各温度における表面圧の時間的变化

a: EGDE
b: エチレングリコールモノオクタデシルエーテル
c: エチレングリコールモノセチルエーテル

とくになる。ここに見られるとおり、比較的低級アルコールのエチレンオキシド付加物は、低温において強い表面圧をあたえ、表面膜の配列が密であることをしめているが、高温になると EGDE の方が高い圧力を示すようになる。

また、表面膜が何らかの熱的影響をうけるような場合——たとえば、日光の照射——には、表面膜の溶解性が大きくなって、低級のもののほど、膜の強度が弱まり、消耗して行く。

VIII. 蒸発抑制界面活性剤の実用面への応用

EGDE の単分子膜は、形成後に何ら機械的な押しよせを外部からはどこさなくても、常温で 40 ダイン/cm 以上の表面圧をしめす。これは、疎水基の鎖長を等しくするアルコールのしめす表面圧よりいじめるしく高い。水表面にこのような単分子膜が一たん形成されると、水の蒸発が抑制されるだけでなく、水分子の蒸散にさいして水相から蒸発の潜熱がうばい去られることによっておこる水層の温度の降下を防ぐ効果もある。この二つの効果を利用して、様々な利用の道が考えられる。すなわち、水層あるいは水分を含んだ物体——たとえば、付着水とか毛管水をもった多孔性物体——からの水の蒸発を抑制すると同時に、温度の上昇に応用することができる。具体的に記せば

- 1) 水田の水温を上昇せしめて水稻の生育を促進させる。
- 2) 貯水池やダムでの蒸発抑制によって水の損失を低減させる。
- 3) 園芸用地の温度環境の改善、調節。
- 4) セメントモルタルなどの過早乾燥を防止して、コンクリートの凝固、固化を適正化する。また、冬季の凍結を防止する、など。

このような利用目的に用いるときに、動植物に有害であったり、悪影響を及ぼしたりしてはならないのはもちろんであるが、EGDE は全くこの条件にも適合するものである。

1. 水の蒸発を抑制する効果をしめす試験

① 水の蒸発抑制試験を実験室的に試験するために、毎分 1 回転する直径 70 cm の回転円板を用いた。12 個のシャーレに蒸留水をそれぞれ 200 cc ずつ入れ、その中の数個を EGDE で処理したのち、回転円板上にならべ、円板上 20 cm のところから 250 W の赤外線ランプで照射しながら、3 hr 回転させ、各シャーレの水の量を秤量して蒸発抑制率を比較した。

また、屋外、日光照射下で試験するために、毎分 1/5 回転する直径 150 cm の回転円板を用いた。円板上には 40 cm × 50 cm × 6 cm のホーロー引きバットをのせ、その中に 3000 cc の蒸留水をいれて、EGDE で処理したものと、処理しないものとの蒸発抑制率を 6 hr の日光照射ののちに測定した。

蒸発抑制率 (S) は次式を用いて計算し、理論所要量の 1 倍、5 倍、10 倍量の EGDE を用いた場合の結果を表 3 に示した。

$$S = (1 - \frac{e}{e_f}) \times 100 \%$$

e : EGDE で処理した場合の蒸発した水の重量

e_f : なにも処理しない場合の蒸発した水の重量

表 3

	蒸 発 抑 制 率 S %		
使用量	× 1	× 5	× 10
屋 内	60	75	77
屋 外	69	85	86

② 直径 25 cm、深さ 25 cm の磁製の鉢に土をつめ、これに様に EGDE の懸濁液を噴霧したのち、日光照射下において、蒸発抑制率を比較した。EGDE の使用量はそれぞれ、1 m² あたり 0.2 g、2.0 g、20.0 g で、1) と同様に 蒸発損失重量を測定して、未処理のものとの結果と比較した (表 4)。

2. 温度上昇効果の試験 ① 前にのべた 1) の②の試験方法と同様に、ホーロー引きのバット (40 cm × 50 cm × 6 cm) 数個を用意し、4 cm の深さになるように水をいれたのち、直径 150 cm の、屋外において毎分 1/5 回転する回転円板上にのせて温度の上り方をしらべた。バットのものは EGDE で、あるものはドコサノールで処理し、1 hr に 1 回水温を測定して、いずれも処理していない水の温度と比較した (図 8)。

また、実際の水田に利用した場合に、どの程度の水温上昇効果があるかを試験した結果を図 9 に示してある。この場合は 1:500 の EGDE の懸濁液を 1 m³ あたり 0.2 g (EGDE として) になるように懸濁液を一様に撒布した。昇温効果は撒布

表 4 土をみたした鉢からの蒸発の抑制

	噴霧されたEGDEの重量割合 g/m ²	24 hr 後		48 hr 後		96 hr 後	
		E	S	E	S	E	S
EGDE で処理した鉢	0.2	398	11.1	745	11.1	1181	4.4
	2.0	230	48.4	500	40.3	926	25.0
	20.0	64	85.7	201	76.1	466	62.8
処理しない鉢		446	0	837	0	1235	0

E: 蒸発損失重量 (g)
S: 蒸発抑制率 (%)

図 8 水温の上昇効果

1: EGDE で処理した水面
2: ドコサノールで処理した水面
3: 何ら処理をほどこさない水面

図 9 水田での水温上昇効果

1: EGDE で処理した水田
2: 何ら処理をほどこさない水田

図 10 地温上昇効果 1: EGDE で処理した地区 2: 何ら処理をほどこさない地区

後7日間経過しても、なお認めることができた。したがって、水稻の生育を促進するために必要な水温の上昇を継続的に期待するには、ある一定間隔をおいて、追加撒布すればよいと思われる。

② 地温の上昇効果を試験するために、90 cm×90 cm の試験用地面を二ヵ所とり、それぞれ 24.3 l の水を一樣に撒いて、しめさせたのち、一つの地面はそのままに、他の一つの地面に 0.1% の EGDE の懸濁液を、1 m² あたり EGDE として 4 g になるよう一様に撒布した。撒布後 4 日目と 11 日目にそれぞれ 1 m² あたり 0.2 g になるよう 0.1% の EGDE の懸濁液を追加撒布し（図 10 の下部↑印）、最初の日から 16 日間にわたって地温の測定を行った結果が図 10 に示されている。

〔付言〕 本研究は昭和 30 年から昭和 32 年にわたっ

て、農林省の農林畜水産業関係応用的科学研究費補助金制度による研究委託にもとずいて行なわれたもので、本研究の実施を許可された前資源技術試験所長黒川真武氏に感謝すると共に、農業面での利用研究を担当された農林省農業技術研究所技官三原義秋氏に深謝する。

本化合物の製品は OED なる名のもとに生産市販されている。

文 献

- 1) 鈴木, 有合化 19 131 (1961)
- 2) D. Becker, *Emulsion* p. 190
- 3) Ward, Tordai, *J. Chem. Phys.* 14 453
- 4) F. Sebba, H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.* 1940 114
- 5) F. Sebba, H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.* 1940 128