総 説

第 8 回日本油化学協会賞 (論文賞)

界面活性剤のコロイド学的研究

黒 岩 茂 隆

信州大学繊維学部 (上田市常田 3-15-1)

Colloidal Studies on Surface Active Agents

Shigetaka KUROIWA

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University
(Tokida 3-15-1, Ueda-shi)

著者が界面活性剤の溶液物性に興味を抱き、その「コロイド学的研究」を行うようになった 1950~55 年は、非イオン界面活性剤なるものがようやく実用化され、各方面で注目されはじめてまだ間もないころであった。しかし非イオン界面活性剤はイオンの無関係に界面活性を有するばかりでなく、疎水基に対し親水基の大きさを自由に変えることによって、任意の性能を有するものが得られるなど、イオン性の界面活性剤にはみられない幾多の長所があるので、その進歩もめざましく、将来の発展が大いに期待されていた。またこの非イオン界面活性剤の出現によって、界面活性剤に関する従来の考え方に、新しく検討を加えなければならなくなったことも事実であった。たとえば非イオン界面活性剤の場合もイオン性のそれと同様、やはり水溶液中でミセルを形成するものであることは、当時種々の実験事実によりすでに一般に認めるところであった。しかしミセルの性質、ミセル形成状況などについては、親水基が非電離性であるというばかりでなく、かなりの大きさを有して広い空間を占有すること、さらにはその重合度に分布があることなど、イオン性の界面活性剤の場合とは異なった、別な角度からの見方がなされなければならない問題が多々あった。本研究は、非イオン界面活性剤がもつこの重大な使命を痛感し、従来取り扱われてきた各ミセル説のそれぞれの長短を考慮に入れつつ、上述の観点から非イオン界面活性剤の溶解状態、ミセルの性状、濃厚溶液の構造などについて、総合的考察を試みようとの構想のもとに行われたものである。

はじめに著者は、二、三の非イオン界面活性剤水溶液につき、その粘度の濃度変化を調べ、いずれの場合もミセル形成に対応する現象が、 10^{-3} mole/l のオーダーのところに現れることを認めた¹⁾。しかし非イオン界面活性剤の cmc に関する他の研究者の得た実験結果を考慮すれば^{2)~6)}、けっきよく非イオン界面活性剤では、その親水基に重合度分布があるために、一般にミセルは明確な臨界濃度で急激に形成されるのではなく、 10^{-4} mole/l、あるいはそれ以下の濃度から次第に生成されるものであると推論される。この実験において著者は、界面活性剤のうちには、形成するミセルの形態が明らかに球形より背違していると思われる、そのために水溶液はかなり低濃度から非ニュートン粘性を示すことを見いだした⁷⁾。そこで次に、水溶液の粘性挙動からみて明らかにその特色を異にする 2 種の試料をえらび、このことと可溶性現

図-1 POE (重合度 30) ラウリン酸エステル水溶液の η_{sp}/C 対 C (界面活性剤濃度) 曲線 (●) とベンゼンの溶解度曲線 (○) (25°C)

1 非イオン界面活性剤の溶解状態とミセルの性質

1.1 ミセル形成と可溶性現象

象との関係を明らかにするために、これら非イオン界面活性剤に対するベンゼンの溶解度曲線を求め種々検討した⁸⁾。結果は図-1に示すように、ベンゼンの溶解度は非イオン界面活性剤のミセル形成状況に応じて変化し、しかも界面活性剤の濃度増大に対するベンゼン可溶化量増加割合は、その水溶液が非ニュートン粘性を示し、非球形ミセルを形成すると推定されるものの方が大であることが明らかにされた。

1.2 水溶液の粘性挙動と化学構造

界面活性剤のミセル（一般にコロイド粒子）が球形に近似できるものであるか、または球形より背違しているものであるかは、その溶液の粘性挙動を調べることにしても見当をつけることができる。非ニュートン性流動と化学構造の研究では、疎水基の種類およびPOE（ポリオキシエチレン）基の大きさの異なる非イオン界面活性剤10数種につき、これら水溶液の流動性を詳細に調べた。この実験により、POE基の大きさが疎水基に対しある範囲内にあるもの（HLBでいうと9～11）は、一般にその水溶液が非ニュートン性流動を示しやすいこと⁹⁾、そしてエステル型のものよりはエーテル型のものの方がその傾向が著しいこと¹⁰⁾がわかった。またとくにオレイル基のような不飽和鎖を疎水基とするものは、一般に、非球形ミセルを形成しやすいことも明らかにされた¹¹⁾。

1.3 水溶液の粘性挙動と水和性

非イオン界面活性剤の水溶液が場合によっては非ニュートン性流動を示すものがある、という上で見いだされた実験事実は、非イオン界面活性剤のミセルの性状を知る上にまことに示唆に富むものと思われたので、ここではこの問題に着目し、非イオン界面活性剤の水和性との関係について追究した。まず最初は、塩類の添加が水溶液の非ニュートン性流動にどんな影響を及ぼすか検討した。結果は、無機塩を添加すると、水溶液の粘度も非ニュートン性もともに低下した⁷⁾。これは、ミセルが添加イオンの脱水と作用によって、その比容積を減少すると同時に、次第に球形に近づくことによるもので、その効果は脱水力の強いイオンほど大であった。

次に非イオン界面活性剤は、水溶液の温度をあげただけでも脱水とされ、次第に水溶液を失う性質のあることが知られている^{12)~15)}。そこで今度は、水溶液の流動性を温度を種々変えて測定し検討したところ、一般に非イオン界面活性剤の水溶液は、比較的低温度ではニュートン粘性を示していても、その温度を上昇すると非ニュートン性になり、ついには曇り点近くで粘度も非ニュートン性も極大に達すること、そしてさらに温度をあげると、粘度は徐々に低下し、再びニュートン性になることが明らかにされた^{16), 17)}。この現象は、ミセルが加熱による脱水の影響を受けて次第に球形より背違するように

なること、そしてさらに温度を上昇すると、ついには水和が破壊されて水溶性を失い、水に分散することになるものである。このことは、同一温度における非イオン界面活性剤水溶液の粘性挙動が、POE基の大きさによって相違し、それが疎水基に対しある範囲内にあるときに粘度も高く、かつ非ニュートン性も著しくなることに対応している。

1.4 粘性挙動と不飽和鎖および異常粘性挙動

既述(1.2)の水溶液の粘性挙動と化学構造の研究は、ある一定温度において行われた実験結果の比較検討であった。しかし上の実験により、低温度ではニュートン粘性を示すようなものでも、温度を曇り点近くまであげると、ミセルは球形より背違するようになり、その結果水溶液は非ニュートン粘性を顕著に示すにいたるものであることが明らかにされた。このことは、非イオン界面活性剤水溶液の流動性の比較は、ある特定温度のものだけについて行ったのでは不適当であって、それぞれが最も顕著に非ニュートン粘性を示す温度のものをとりあげなければならないということを物語っている。そこでここでは、これまで主として使用してきたオレイルエーテルと、POE基の重合度ならびにアルキル基の炭素原子数の同じステアシルエーテルにつき、それらの水溶液の各温度における流動性を調べ、不飽和結合の非ニュートン粘性への寄与について再検討した。その結果、オレイルエーテルはアルキル基に不飽和結合があり、それだけ親水的であるにもかかわらず、やはりステアシルエーテルの場合よりはるかに非ニュートン性であった¹⁸⁾。このことは明らかに、オレイル基の不飽和結合の性質が、かえってミセルの球形よりの背違に重大な役割を果たしていることを意味するものである^{19), 20)}。

またこの研究で、ステアシルエーテルとオレイルエーテルの混合物水溶液の粘度が極大となるときの混合割合

○：0.5 g/100 ml，●：1 g/100 ml，◐：2 g/100 ml
 η_{rel} ：相対粘度， τ_{max} ：最大せん断力
 図-2 POE（重合度10）ステアシルエーテルならびにオレイルエーテル混合物（混合比 1:2 および 1:3）水溶液の異常粘性挙動（40°C）

は、温度によって異なること、およびこの場合、粘度の速度こう配（または最大せん断力）依存性に図-2 に示すようなヒステリシス現象、ならびに異常粘性挙動が観察されたことは特筆すべきことである。この異常現象については、毛細管中を流れる水溶液の速度こう配による構造の形成^{21), 22)}、およびせん断力による構造の破壊の両観点から論ぜられた¹⁸⁾。

1.5 ミセルの力学的性質

以上非イオン界面活性剤が水溶液中で形成するミセルの形状について、主としてその化学構造ならびに水和性との関係において種々検討した。しかしこれらはすべて水溶液の粘性挙動を調べることによって行われたものである。それは常に流動の場におかれたミセルの形状を検討してきたということになる。したがって非イオン界面活性剤が形成するミセルは、元来は球形であるのが、流動という外的な条件によって容易に変形し、そのためにこれまでのような結果を得たのではないかという問題が残されている。そこで著者は次にこの問題を解明するために、流動複屈折による実験を行い、ミセルの力学的性質について種々検討した^{23), 24)}。その結果ミセルは案外剛体に近い性質を有するもので、それが流動の場におかれたときに初めて変形し、球形より背違するようなものでなく、はじめから一定の形態を保持しているものであることが明らかにされた²⁵⁾。なおこれに関連して、ミセルの溶液中における回転拡散定数も求められ、これについて検討が加えられた。

2 非イオン界面活性剤濃厚水溶液の構造と性質⁴⁰⁾

2.1 粘弾性の濃度および温度依存性

非イオン界面活性剤は、濃厚溶液になると非常に粘りゅうになり、ものによってはゲル化する性質を有する。そして一たんゲル化したものは水を加えてもそのままではとけにくくなるなど、実際に非イオン界面活性剤を取り扱う上にまことにやっかいなことがある。非イオン界面活性剤濃厚水溶液の粘弾性に関する研究においては、この現象と非イオン界面活性剤の性質との関係、ならびに濃厚溶液の構造を究明するために、POE 基の重合度を異にする数種の試料につき、オシレイショナルレオメータを使用して、それぞれ 20~80% 水溶液の動的粘弾性を測定した。

実験の結果によれば、一般に濃厚溶液の粘性率および剛性率は、濃度とともに著しく増大していずれも約 60% 付近で極大に達し、後比較的急激に低下すること、そしてその低下割合は剛性率の方が大であることがわかった。またこのような濃度変化は POE 基の重合度の異なるものほど急激で、60% 付近ではほとんどゲルに近い性質を示すことも明らかにされた（図-3）²⁶⁾。引きつづ

図-3 POE (重合度 17) ノニルフェニルエーテル水溶液の粘性率 η (poise) (□) および剛性率 G' (dyne/cm²) (■) の濃度変化

き行った粘弾性の温度依存性の研究では、粘弾性は温度の上昇とともに著しく低下し、濃度による差があまり顕著でなくなることが明らかにされた^{27), 28)}。また POE 基の重合度の比較的大なる非イオン界面活性剤の 60% および 80% 溶液では、粘弾性の温度依存性にそれぞれ特異なヒステリシス現象が観察された²⁸⁾。これらの結果は、非イオン界面活性剤ではミセル（円筒状または層状）の外側に POE 基が長くひろがっているのが、それが濃度の増大につれて水を媒介として互に結合し合うようになり、その結果いわゆる網目構造を形成するとともに、水を不動化することによるものであり、さらに 60~70% 以上では、構造が逆型ミセルへと推移することによるものである^{29), 30)}として濃厚溶液の構造を論じた。

2.2 粘弾性の周波数依存性

この研究では実験の結果、粘性率は周波数をあげていくと次第に低下するのに対し、剛性率の方は反対に増大することがわかった²⁸⁾。これは、網目構造の形成にともなって不動化された水が、周波数の増大、したがってズレ変形速度の増大につれて、応力の一部を分担するようになるためである。

2.3 流動複屈折の濃度および温度依存性^{31)~36)}

一般に非イオン界面活性剤水溶液の流動複屈折度 Δn ははじめ負の値（またはゼロ）を示し、その絶対値は濃度とともに増大し、極大をへて後減少する。そしてさらに濃度を増大すると、界面活性剤の種類および温度によって決まるある特定濃度で負から正に変化し、濃度とともに著しく増大して 50~60% 付近で極大に達する。さらに濃度を増大すると、 Δn は急激に減少して 80% 前後でゼロになるか、ふたたび負の値を示すようになる。

また Δn の温度依存性は溶液の濃度によって著しく相

違し、濃度が低い場合は、 Δn は負でその絶対値は温度の上昇につれて増大し、極大を経て後減少しつつに曇り点に達する。濃度が比較的高い場合は、 Δn ははじめ正であるが、その値は温度の上昇とともに急激に減少し、界面活性剤の種類および濃度によって決まるある温度で正から負に変化する。さらに濃度が高く 80~85% 以上になると、溶液は低温度において負の複屈折を示し、温度の上昇とともに Δn は減少して一たんゼロになり、さらに温度をあげるとふたたび負の値を示すという特異な変化を示す。

2.4 状態図^{32)~36)}

ここでは詳細な説明を省略するが、著者は流動複屈折度と並行して粘度の濃度および温度依存性についても検討し、それぞれ流動複屈折度の濃度および温度変化ときわめて類似した関係を得た。これらの実験結果と、曇り点およびゲル化温度の測定結果とを組み合わせると、溶液の光学的性質に関する状態図をつくることができる。POE 基の重合度 12 のノニルフェニルエーテルを例にとり、得られた状態図を示すと図-4 のようになる。図中 EF は Δn (絶対値) および粘度 η が極大を示す温度曲線である。図-4 をみると、 Δn の符号が変化する温度曲線 AB と、ゲル化温度曲線 CD は同一濃度のところで極大となることがわかる。この極大点の濃度はまた、 Δn および η が極大を示す濃度と一致することが実験の結果明らかにされた。

界面活性剤の濃厚水溶液は種々の構造の液晶を形成する。これらのうち、円筒状ミセルが六方配列した Middle phase は負の複屈折性を示し、層状ミセルからなる Neat phase は正の複屈折性を示す^{37)~39)}。したがって図-4 における Δn 負の領域は、ミセルが球形から背違して円

図-4 POE (重合度 12) ノニルフェニルエーテル水溶液の状態図

筒状になる領域であり、 Δn 正の領域はミセルが層状になる領域と考えれば簡単である。しかし POE 基の重合度が 9~10 以上のノニルフェニルエーテルは、Middle phase のみで Neat phase を形成しないことが知られているので¹⁹⁾、問題はそう簡単ではない。とくに非イオン界面活性剤の場合は、上述したように POE 基が水を媒介にして相互に結合し、網目構造を形成しうるので複雑である。これらのことに関する詳細は目下著者の研究室で引きつづき検討中である。

POE 基を親水基とする非イオン界面活性剤は一般に、濃度が 70~80% 以上になると、水を内部に抱き込んだ逆型ミセルを形成する^{28), 29), 30)}。このような高濃度の領域では、上述したように Δn は正の極大を経た後急激に減少し、80% 付近からふたたび負になるか、またはゼロになる。これは溶液構造が正常ミセルから逆型ミセルへと推移することによるものである。ただ興味深いのは、同じものでも非イオン界面活性剤が形成する逆型ミセルには、負の複屈折性を示す非球形のものと、複屈折現象を示さない球形のものがあって、温度が低く、POE 基の重合度の大きなものほど、非球形逆型ミセルをつくりやすいことが実験の結果明らかにされたことである。

2.5 POE ドデシルエーテル硫酸塩 (アニオン性)

これまでは実験試料として直接非イオン界面活性剤を使用し、その濃厚水溶液の構造と性質について種々検討してきた。そして非イオン界面活性剤の濃厚水溶液が特異な性質を有するのは、POE 基の化学的性質に基因するものとして、種々考察を試みた。著者はこの他に、非イオン界面活性剤ではないが、同一疎水基および解離基を有し、POE 基を結合員手とするものと、POE 基を持たないアニオン界面活性剤を実験の試料とし、その濃厚水溶液の動的粘弾性ならびに流動複屈折を同様にして測定し、POE 基の有無がどのような相違となって現れるか比較検討した。それによると、結合員手として POE 基を有する前者の濃厚水溶液は、後者 (SDS) のそれよりはるかに粘弾性的性質が顕著で、その濃度変化も著しいことが明らかにされ、これまでの推論に対する実験的裏付けを得た⁴¹⁾。

またこの両者の化学構造による差異は、粘弾性の周波数依存性⁴¹⁾、ならびに流動複屈折の速度こう配依存性⁴²⁾にも明らかに認められ、とくに平均重合度約 6 の POE 基を有するドデシルエーテル硫酸塩 (ナトリウム) の場合には、周波数または速度こう配依存性にヒステリシス現象を示すことが明らかにされた。このことについては、同じ POE 基を有するものでも、非イオン界面活性剤ではこのような現象を示さないこと、および電解質を添加するとヒステリシス現象が消失する⁴²⁾ことより、この場合には POE 基の相互結合による網目構造の形成が、末端にある解離基の静電的な阻止効果によって妨げられ

ていることによる現象と推論した。

3 選択ぬれに及ぼす界面活性剤の効果

3.1 選択湿潤張力について

固体表面のぬれおよびそれに関連した現象は、いろいろな因子が関与し複雑であるが、工業的にはきわめて重要な現象であるので、以前から実際問題とにらみ合わせて各方面で取り扱われてきた。しかしそれはいずれも固・液・気相系におけるものに限られ、気相は多くの場合空気であった。本研究では著者は、水と油とを同時に対象とした固体のぬれの問題をはじめて取りあげ、与えられた固体表面が水と油のいずれの方にさきにぬれるかを判断し、その程度を知る尺度として、

$$r_{wo} (\cos \alpha - \cos \beta)$$

で示される量を提案し、これを“選択湿潤張力”とよんだ⁴³⁾。ただし r_{wo} は水と油との間の界面張力であり、 α は水滴が油中において固体に対し示す接触角、 β は油滴が水中で示す接触角である。

ついで著者は、固体としてセロファン、酢酸セルロース、ビニロンおよびポリ塩化ビニル皮膜を用い、この考えを適用してその妥当性を実験的に確かめた。また得られた選択湿潤張力の値を比較検討したところ、セロファンのみは選択的に水の方にぬれやすいのに対し、他はすべて油（あまに油）の方にぬれやすい性質（ことにポリ塩化ビニルの場合は著しい）を有することが明らかにされた。とくにセルロース系皮膜では、時間の経過とともに選択湿潤性が幾分変化することが認められたが、これは水との接触によってこれら皮膜が膨潤し、しだいに表面の状態を変化することに基づくものと結論された⁴³⁾。

3.2 選択ぬれと界面活性剤

界面活性剤としては、はじめアニオン性ならびに非イオン性のもの数種をえらび、上記各皮膜の油および界面活性剤水溶液に対する選択湿潤張力を求めた。実験の結果、水の代わりに界面活性剤水溶液を用いても、上述の“選択湿潤張力”の考え方がそのまま適用されうること、そして一般に、水より油の方にぬれやすかったものが、界面活性剤を用いるとその程度を低下し、皮膜と界面活性剤の種類によっては、かえって水溶液の方にはるかにぬれやすくなるものもあることが明らかにされた。そしてさらにアニオン界面活性剤使用の場合には、この水溶液の方に選択的にぬれやすくなる効果が、ビルダーとして配合する無機塩類の量によって相違し、配合量が少なく、界面活性剤の水に対する溶解度が大きい状態にあるほど、その効果が著しいことも明らかとなった⁴⁴⁾。

次に添加界面活性剤の性質、あるいは化学構造との関係の研究においては、非イオン界面活性剤が POE 基の重合度を自由に変えることによって、任意の性能のもの

をうることができるということを利用し、POE 基の重合度だけが異なる数種の非イオン界面活性剤を用いて、同様の実験を行った。その結果、ポリ塩化ビニルの場合を除き、皮膜はこれら非イオン界面活性剤の使用によってかえって水溶液の方にはるかにぬれやすくなり、その効果は POE 基の大なるものほど、したがって水溶性の大なるものほど顕著であることがわかった⁴⁵⁾。このことはちょうど、アニオン界面活性剤使用の場合に、水溶液の方に選択的になる効果が、そのときの無機塩類の配合量が少ないほど大であるという、上で得た結果と類似している。

界面活性剤の疎水基の大きさとの関係の研究においては、疎水基の大きさだけが異なる非イオン界面活性剤を試料として実験を行った。そして界面活性剤を用いることにより水溶液の方に選択的にぬれやすくなる効果が、疎水基の小なるものほど顕著であるという結果を得た⁴⁶⁾。これは、これら高分子皮膜の選択ぬれが添加界面活性剤の水溶性に密接に関係し、水溶液の方に選択的になる効果が、水溶性の大なるものほど大なることをさらに確証するものである。ただしポリ塩化ビニルの場合は、これら非イオン界面活性剤を用いることにより、皮膜の油に対する選択ぬれはかなり低下しても、水溶液の方により選択的になるという現象はあまりみられず、その低下効果も、用いた界面活性剤の POE 基が小さく、または疎水基の大なるもの、したがって水溶性の小なるものほど顕著であった⁴⁷⁾。

3.3 選択ぬれと溶媒効果

合成樹脂その他の高分子物質を溶媒に溶かして製膜するとき、皮膜が用いた溶媒の蒸気を吸収して膨潤したり、あるいは表面分子の配向に変化を生じたりすれば、水に対するぬれも当然異なるものと思われる。著者はかかる意味での選択ぬれに対する溶媒効果についても検討した。実験の結果は、ポリビニル系の皮膜は使用する溶媒によって選択ぬれにそれほど変化を受けないが、セルロース系のものでは溶媒効果が顕著であった⁴⁸⁾。この差異は明らかに高分子の化学構造の相違によるものと考えられる。すなわち、皮膜がそれをつくる際用いた溶媒の蒸気を吸収して、表面層の性質に変化を生ずれば、選択ぬれも当然かわってくるが、一般に直鎖状のビニル結合よりも、環状のグルコース基を有するグルコシド結合の方がそうなりやすく、このためセルロース系皮膜の方により顕著に溶媒効果が現れたのであろう。なお、詳細は原報を参照されたい。

これらの研究は、著者が昭和 26 年恩師浅原先生の下をはなれ、信州大学繊維学部に来てから行われたものであった。浅原研を去るに当たり先生から、「お前は将来繊維助剤をやれ。繊維助剤はコロイドとか界面化学が基礎だから面白いし、やりがいのある分野だ。」といわれ、何か全身に情熱のようなものがこみ上げて来た時のことを今でも思い出す。以来 20 数年界面活性剤

の溶液物性の研究を手掛けるようになったわけであるが、その間、界面化学部会では佐々木、立花、北原、目黒、福田その他の諸先生方、学振染色加工 120 委員会では浅原、矢部、黒木、早野その他の諸先生方に仲間入りさせていただき、いろいろ御指導いただいた。著者が今日あるのは、これらの諸先生方や諸先輩、それに研究遂行に当たり御協力いただいた多くの方々の御指導、御支援があったからこそである。稿を終わるに当たり、これら多くの方々に衷心より感謝申し上げ筆をおく次第である。

(昭和 49 年 6 月 7 日受理)

文 献

- 1) 黒岩, 清水, 矢野, 工化, **58**, 859 (1955)
- 2) E. Gonick, J.W. McBain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 334 (1947)
- 3) L.M. Kushner, W.D. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1163 (1954)
- 4) 後藤, 菅野, 小泉, 日化, **75**, 73 (1954)
- 5) 中川, 栗山, 稲葉, 通, 日化, **77**, 1563 (1956)
- 6) 中川, 通, 栗山, 日化, **77**, 1684 (1956)
- 7) 黒岩, 清水, 矢野, 工化, **58**, 862 (1955)
- 8) 黒岩, 工化, **59**, 665 (1956)
- 9) 黒岩, 工化, **60**, 256 (1957)
- 10) 黒岩, 工化, **60**, 798 (1957)
- 11) 黒岩, 伊藤, 工化, **60**, 1009 (1957)
- 12) K. Boedeker, *Kolloid-Z.*, **94**, 161 (1941)
- 13) M.N. Fineman, G.L. Brown, R.J. Myers, *J. Phys. Chem.*, **56**, 963 (1952)
- 14) C.F. Jelinek, R.L. Mayhew, *Textile Research J.*, **24**, 765 (1954)
- 15) W.N. Maclay, *J. Colloid Sci.*, **11**, 272 (1956)
- 16) 黒岩, 工化, **60**, 796 (1957)
- 17) 黒岩, 工化, **60**, 1539 (1957)
- 18) 黒岩, 工化, **62**, 1588 (1959)
- 19) F. Husson, H. Mustacchi, V. Luzzati, *Act. Cryst.*, **13**, 668 (1960)
- 20) V.A. Parsegian, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 848 (1966)
- 21) B.J. Trevelyan, S.G. Mason, *J. Colloid Sci.*, **6**, 354 (1951)
- 22) R.St.J. Manley, S.G. Mason, *J. Colloid Sci.*, **7**, 354, (1952); *Can. J. Chem.*, **32**, 763 (1954)
- 23) R. Cerf, *J. Colloid Sci.*, **6**, 293 (1951)
- 24) R. Cerf, H.A. Scheraga, *Chem. Rev.*, **51**, 185 (1952)
- 25) 黒岩, 工化, **63**, 1968 (1960)
- 26) 黒岩, 工化, **63**, 1384 (1960)
- 27) 黒岩, 工化, **63**, 2065 (1960)
- 28) 黒岩, 水野, 井出, 工化, **65**, 2032 (1962)
- 29) H.L. Greenwald, G.L. Brown, *J. Phys. Chem.*, **58**, 825 (1954)
- 30) P. Ekwall, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 16 (1969)
- 31) 黒岩, 松田, 北沢, 工化, **70**, 2103 (1967)
- 32) 黒岩, 松田, 北沢, 工化, **71**, 636 (1968)
- 33) 黒岩, 松田, 北沢, 平野, 工化, **71**, 1960 (1968)
- 34) 黒岩, 松田, 政田, 近藤, 工化, **73**, 1139 (1970)
- 35) 黒岩, 松田, 政田, 工化, **74**, 218 (1971)
- 36) 黒岩, 油化学, **23**, 33 (1974)
- 37) F.B. Rosevear, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **31**, 628 (1954)
- 38) J. Rogers, P.A. Winsor, *Nature*, **216**, 477 (1967)
- 39) P.A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968)
- 40) 黒岩, 油化学, **17**, 125 (1968)
- 41) 黒岩, 宮下, 工化, **66**, 212 (1963)
- 42) 黒岩, 松田, 宮沢, 油化学, **22**, 676 (1973)
- 43) 黒岩, 三石, 呉, 工化, **58**, 867 (1955)
- 44) 黒岩, 工化, **61**, 271 (1958)
- 45) 黒岩, 工化, **61**, 1207 (1958)
- 46) 黒岩, 工化, **63**, 2064 (1960)
- 47) 黒岩, 工化, **64**, 420 (1961)
- 48) 黒岩, 山浦, 工化, **66**, 732 (1963)