無水マレイン酸-セチルビニルエーテル交互共重合体カリウム塩とモノソープとの水中における複合体形成とポリソープの会合状態の変化

石 上 裕

工業技術院東京工業試験所（東京都渋谷区本町 1-1-5）

Complex Formation between Polysoap and Monosoap in Aqueous Solution and Variation of the Aggregating Structure of the Polysoap

Yutaka ISHIGAMI

National Chemical Laboratory for Industry
(1-chome, Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo)

To investigate the solution behavior of the polysoap (potassium salt of alternating maleic anhydride and cetylvinyl ether copolymer), the interaction between polysoap and monosoap (potassium laurate (KL) and caprylate) in aqueous solutions was studied by determination of the amount of KL bound onto the polysoap, and by the light scattering measurement of aqueous polysoap solutions containing constant concentrations of monosoaps or potassium acetate.

The binding of KL onto the polysoap occurred over the entire concentration range, similarly to the solubilization of oil by polysoap. The amount of KL onto the polysoap increased linearly with polysoap concentration, and was 0.7 mol/basemol polysoap at the 0.4% polysoap solution in the 0.18 M-KOH solution as a solvent.

Potassium salts of shorter members of fatty acids ($\leq C_8$) promoted the intermolecular association between polysoap molecules, instead of the binding onto the polysoap.

On the other hand, KL interrupted the intermolecular association between polysoap molecules in aqueous solution, because of hydrophobic interaction between the hydrophobic portion of KL and polysoap, and so the complex formation of KL and almost one unit of polysoap may be confirmed.

1 緒 言

これまでに、ポリソープ（無水マレイン酸-セチルビニルエーテル交互共重合体カリウム塩）の水溶液中における光散乱測定によって、ポリソープ分子間のからみ合いのために、ポリソープの見かけの分子量がポリソープ溶液の履歴（温度、時間）に依存して加熱処理すると小さくなること¹⁾、見かけの分子量の平衡値がポリソープの親（原料）交互共重合体の実測分子量から計算した分子量より大きいことから、分子中の化学結合した界面活性基数が小さいポリソープほど分子間会合しやすいこと²⁾、およびポリソープ濃度を一定としてモノソープ（ラウリン酸カリウムとカプリル酸カリウム）を添加した場合と酢酸カリウムを添加した場合との粘度、カーボンブラッ

ク分散力、還元散乱強度 (R_{90}) および比電導度などの挙動の比較から、これらの分子間会合体がモノソープの添加によって単分子溶解状態に移行する傾向のあること³⁾が推定された。一方、水溶液中においてポリソープと近縁の水溶性高分子、例えばメチルセルロース⁴⁾ およびポリ酢酸ビニル部分けん化物⁵⁾ の疎水結合による会合性がいろいろな温度での光散乱測定から証明されている。また、ポリソープの場合水中で会合するものとししないものが知られている²⁾。

そこで著者はモノソープのポリソープへの結合などこれらの間の相互作用の解明を通してポリソープの溶存状態を明らかにし、かつモノソープの添加によるポリソープの分子間会合解消の傾向を定量的に確認するために、モノソープのポリソープへの結合量を測定するとともに

水酸化カリウム濃度が 0.03 M で一定の水溶液（加水分解防止のために水の代わりに用いた）に 0.1 M 相当の水酸化カリウム、酢酸カリウム、カプリル酸カリウムおよびラウリン酸カリウムを加えた水溶液を溶媒としてポリソープ水溶液の光散乱測定を行い、ポリソープの会合状態につき知見を深めることを目的とした。

2 実 験

2.1 試 料

ポリソープ（無水マレイン酸-セチルビニルエーテル交互共重合体カリウム塩）およびモノソープ（ラウリン酸カリウムおよびカプリル酸カリウム）は既報^{2),3)}と同じものを用いた。その他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。3種のポリソープ、 $P-1$ 、 $P-2$ および $P-3$ の親（原料）交互共重合体の重量平均分子量 ($\bar{M}_w$) はそれぞれ 47.9 、 32.5 および 5.0×10^4 であった。

2.2 実験方法

2.2.1 平衡透析法によるモノソープのポリソープへの結合量の測定

荒井ら⁹⁾と中垣ら⁷⁾の方法を参考にして水溶液中におけるポリソープ ($P-1$) に対するラウリン酸カリウム (KL) の結合量を測定した。予備実験として、それぞれ KL および $P-1$ 単独の溶液の透析実験を行い、下記の濃度範囲と実験条件で透析平衡に到達することおよび両者とも同等に塩化バリウムと化学量論的に反応して沈殿を生ずることを知った。

20 ml の $P-1$ 水溶液 ($0.1 \sim 0.5\%$) に KL (mol)/ $P-1$ (base mol) = 4 の比になるように KL ($0.04 \sim 0.2\text{ g}$) を加えて一夜放置後、Visking セロハンチューブに入れて糸でしばり、 20 ml の溶媒 (0.06 , 0.12 および 0.18 M -水酸化カリウム水溶液) を入れた 100 ml 共せん三角フラスコ中につす。これを室温 (約 28°C) で 6 日間以上時々振とうしながら透析平衡に到達させる。電導度を測定して平衡を確認する。そして透析膜内液を別の 100 ml 共せん三角フラスコに入れ換えた後、内液および外液に対して仕込みの $P-1$ と KL の極性基 (COOK) を複分解するのに必要な量の 1.5 倍の 1 M -塩化バリウム水溶液を加えて 60°C で 15 min 加熱後放冷した。生成した沈殿を No. 5 ガラスろ過器でろし、KOH 水溶液および水で洗った後 110°C で 1.5 hr 乾燥後バリウム塩としてひょう量した。1) 遊離の KL, $P-1$ に結合した KL および $P-1$ はそれぞれ塩化バリウムと化学量論的に複分解してバリウム塩となって沈殿する、2) 外液から得た沈殿はすべて遊離の KL に由来する、3) 外液中の遊離 KL は内液中の遊離 KL に等しい、との仮定の下に内液中の $P-1$ に結合した KL 量を計算した。

同様の方法で $P-1$ に対するカプリル酸カリウム (KC_8) の結合量測定を試みたが水中でバリウム塩が沈殿せず、

また KOH 溶液中では沈殿の生成が不充分なので測定できなかった。

2.2.2 光 散 乱

島津光散乱光度計 PG-21 型を用い、波長 $436\text{ m}\mu$ の自然光にて室温 (約 25°C) で測定した。詳細は既報²⁾に述べた。溶液は次の手順で調製した。 0.03 M -KOH 水溶液を溶媒としたポリソープ原水溶液を 70°C で 4 日間加熱後 1 日室温に放置してから Corning UF ガラスろ過器でろ過した溶液を各測定濃度に応じてメスフラスコに取り、酢酸カリウム (KA), KC または KL を 0.1 M の濃度になるように加えて 0.03 M -KOH 溶液で希釈した。これらの溶液を 1 日以上室温に静置してから測定に供した。

3 実験結果および考察

3.1 疎水結合によるモノソープのポリソープへの結合

KL のポリソープに対する結合量とポリソープ濃度との関係を Fig.-1 に示す。ポリソープ濃度ゼロから始まって濃度に比例して KL 結合量が増しており、また KOH 濃度が低くなると KL 結合量はいくらか増大する傾向がある。これは、疎水結合によるモノソープのポリソープへの結合に加えて、KOH 濃度の低下とともにドナン膜効果によりモノソープのポリソープ近傍への接近の度が増すためかもしれない。 $0.06 \sim 0.18\text{ M}$ -KOH 水溶液中において、 $P-1$ 濃度が 0.4% の時 $P-1$ に対する KL の結合量は $0.7\text{ mol KL/base mol } P-1$ である。水中における疎水結合による KL の結合量はドナン膜効果の寄与があるので実測できないが、Fig.-1 のように KL 結合量の KOH 濃度に対する依存性があまりないのでおおまかには同程度と考えられる。

Fig.-1 Effect of the $P-1$ concentration on the amount of KL bound onto $P-1$ in aqueous KOH solutions at the mixing ratio of KL (mol)/ $P-1$ (base mol) = 4 (30°C).

$P-1$ に対する KL の結合の特徴は、(1) ポリソープ濃度ゼロから KL の結合が始まる、(2) ポリソープ濃度に比例して直線的に KL 結合量が増す、ことである。ポリソープに対するモノソープの結合量に関する文献はないが、水溶性高分子に対するモノソープの吸着について次のような報告がある。ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルおよびポリ酢酸ビニル部分けん化物に対するラウリル硫酸ナトリウム (SDS) の結合量は高分子濃度を増すとともに増大した後一定値に近づき⁶⁾、この時 SDS は高分子主鎖上にミセル状に吸着する^{8),9)}。また、水溶性高分子へのモノソープの結合量がゼロの高分子濃度領域がある^{6),10),11)}。さらに、親水基に比べて疎水基の大きいポリ酢酸ビニルけん化物の方が SDS の結合量が大きい¹⁰⁾。このような水溶性高分子とポリソープ ($P-1$) に対するモノソープの結合の仕方と比較によって $P-1$ の側鎖セチル基が主としてモノソープの結合に関与する(高分子主鎖への結合は相対的に著しく小さくなる)ものと思われ、あたかも水溶液中においてポリソープが油を可溶化する時のように $P-1$ 濃度がゼロ (原点) から疎水結合によるモノソープの取りこみ (モノソープとポリソープの側鎖アルキル基との一種の混合ミセルの形成) が始まり、 $P-1$ 濃度に比例して直線的にモノソープの結合量が増大するものと考えられる。

3.2 モノソープのポリソープへの結合に伴うポリソープの会合状態の変化

3.2.1 ポリソープの会合状態に及ぼす添加脂肪酸カリウムのアルキル鎖長の効果

本来、多成分系の光散乱は結果の解析が大変難しい¹²⁾、¹³⁾ が、ここでは近似的取り扱いや、仮定を設けて理論を単純化することによって結果を整理した。すなわち、 KOH および各種脂肪酸カリウム水溶液を溶媒としたポリソープ溶液の光散乱測定を行い、二成分 (溶質-溶媒) 系に対する式を用いて Zimm プロットを描き、**Fig. 2** ~ **6** に示した。ポリソープ (ポリソープと KL との混合水溶液の場合は両者の複合体)、モノソープ、 KOH および水から成る多成分系に対する二成分系の理論の適用に際しては誤差を生ずるものと考えられること、セッケンの加水分解により測定値がばらつくことおよびポリソープと KL との複合体の濃度が明らかでないことを勘案して、重量平均分子量 ($\bar{M}_w$)、見かけの第2ビリアル係数 (A_2) および非対称係数 ($[Z]$) を求めるに留めた。 $P-1/KL$ 混合系を除いていずれも同様のプロットであるが、 $P-1/KL$ 混合系だけは縦軸の切片の値が異常に大きい ($\bar{M}_w$ が異常に小さい) などの相違が認められる。また、**Fig. 1** に示されるように $P-1$ に対する KL 結合量に濃度依存性があるにもかかわらず、その混合水溶液の Zimm プロットは正常である。**Table 1** に結果をまとめた。測定点のばらつきが大きいデータについては

数字を () で囲んだ。水溶液中のポリソープに対してアルキル鎖が C_8 の KC_8 (本測定で用いた濃度 $0.1 M$ -

Fig. 2 Zimm plot of $P-1$ in the aqueous $0.13 M$ - KOH solution.

Fig. 3 Zimm plot of $P-1$ in the aqueous $0.03 M$ - KOH and $0.1 M$ KC_8 solution.

Fig. 4 Zimm plot of $P-1$ in the aqueous $0.03 M$ - KOH and $0.1 M$ KL solution.

Fig. 5 Zimm plot of P-2 in the aqueous 0.03M-KOH and 0.1M-KA solution.

は単独水溶液の場合臨界ミセル濃度以下である)は KA および KOH と同じ効果(塩析効果)によって主にポリソープ分子の会合数を増大させるが、 C_{12} の KL (0.1 M は臨界ミセル濃度以上)はポリソープの $\bar{M}_W$ を著しく低下させるので、この現象が KL のポリソープ分子への疎水結合による結合によってもたらされると考えてよい。これについては 3・2・3 でさらに述べる。

Fig. 6 Zimm plot of P-2 in the aqueous 0.03M-KOH and 0.1M-KL solution.

3・2・2 $\bar{M}_W$ の補正項についての考察

ポリソープと KL との複合体の生成によって溶液の偏光解消度、ドナン膜効果および KL の結合による濃度の誤差などの補正項が大きければ、 $\bar{M}_W$ が著しく補

Table-1 Light scattering of the three polysoaps in the aqueous 0.03M-KOH and 0.1M -potassium alkylate salt solutions.

Sample	Solvent	$\bar{M}_W \times 10^{-4}$		$A_2 \times 10^4$ (mol·ml/g ²)	dn/dc (ml/g)	[Z]
		calcd	obsd			
P-1	—	60.2	—	—	—	—
	0.03M-KOH		50.5*2	0.9*2	0.141	1.3 _s
	0.13M-KOH		48.4*2	0.6*2	0.141	1.4 _s
	0.03M-KOH+0.1M-KA		50.6	0.6	0.145	1.4 _i
	0.03M-KOH+0.1M-KC		50.5	0.5	0.145	1.4 _s
	0.03M-KOH+0.1M-KL*1		(23)	(2)	0.149	1.0 _i
P-2	—	40.8	—	—	—	—
	0.03M-KOH		104*2	0.6*2	0.144	1.2 _s
	0.13M-KOH		104*2	0.3*2	0.144	1.3 _s
	0.03M-KOH+0.1M-KA		121	0.3	0.144	1.2 _i
	0.03M-KOH+0.1M-KC		123	0.5	0.144	1.2 _s
	0.03M-KOH+0.1M-KL*1		(21)	(2)	0.146	1.1 _s
P-3	—	6.3	—	—	—	—
	0.03M-KOH		36.4*2	1.3*2	0.144	1.0 _s
	0.13M-KOH		71.4*2	0.3*2	0.144	1.0 _s
	0.03M-KOH+0.1M-KA		71.2	0.3	0.146	1.0 _i
	0.03M-KOH+0.1M-KC		(82)	—	0.146	((1.36))*3
	0.03M-KOH+0.1M-KL*1		(7)	—	0.146	((1.47))*3

*1: These values of the systems may be due to the polysoap/KL complex.

*2: These $\bar{M}_W$ and A_2 values are a little different from ref. 2 because of the slight disagreement of ageing process.

*3: These large [Z] values may be attributed to the partial hydrolysis of KL, subsequent to the shortage of the hydrophobic interactions between P-3 and KL, and so the corresponding $\bar{M}_W$ would be overestimating.

Table-2 Depolarization of the *P*-2 solutions containing constant concentrations of potassium alkylates and KOH.

Solvent	<i>c</i> (%)	ρ_u	f_ρ
0.03 <i>M</i> -KOH	0.6397	0.0191	0.9597
	0.4798	0.0198	0.9579
	0.3200	0.0165	0.9643
0.03 <i>M</i> -KOH + 0.10 <i>M</i> -KA	0.7200	0.0205	0.9569
	0.4800	0.0190	0.9597
	0.3200	0.0178	0.9625
	0.1600	0.0153	0.9671
0.03 <i>M</i> -KOH + 0.10 <i>M</i> -KC ₈	0.7676	0.0209	0.9551
	0.6397	0.0195	0.9588
	0.4798	0.0204	0.9569
	0.3200	0.0164	0.9653
0.03 <i>M</i> -KOH + 0.10 <i>M</i> -KL	0.7676	0.0266	0.9443
	0.6397	0.0248	0.9479
	0.4798	0.0220	0.9533
	0.3200	0.0200	0.9579

正されて KOH, KA および KC を添加した系における $\bar{M}_W$ との相対関係が変わるかもしれない。

偏光解消による Cabannes の因子 f_ρ を次式より求め¹²⁾ て **Table-2** に示した。 $f_\rho = (6 - 7\rho_u) / (6 + 6\rho_u)$, ここで, ρ_u は偏光解消度である。どの溶液の f_ρ も 1 に近いので $\bar{M}_W$ 補正をしなかった。

3.1 で述べたように, KOH 高濃度における KL のポリソープへの結合はもっぱら疎水結合によるものと考えられる。他方, ポリソープの極性基に対する KL の結合量に対応して $\bar{M}_W$ は補正される (ドナン膜効果) が, 前記疎水相互作用との識別が困難で実測できない。しかし, **Table-1** において KOH, KA および KC₈ 溶液におけるポリソープの $\bar{M}_W$ に差異がないことから, ドナン膜効果が脂肪酸カリウムのアルキル鎖長にほとんど依存せず, さらにこれらと KL 溶液のドナン膜効果はほぼ同等と思われるので, **Table-1** における $\bar{M}_W$ の相対関係に影響しないであろう。

つぎに, ポリソープと KL との複合体形成にもかかわらず, **Fig.-4** および **Fig.-6** における Zimm プロットの横軸の濃度は各ポリソープ濃度を用いているので, これを複合体濃度に換算すれば大きい値になり, 従って Kc/R_θ も大きくなる。例えば, **Fig.-1** から *P*-1=0.4% の時の KL 結合量 (0.7 mol KL/base mol *P*-1) を全濃度に適用して計算すると Kc/R_θ が 36% 大きくなるので, 複合体中の *P*-1 部分の $\bar{M}_W$ は 23 万 (**Table-1**) が 17 万, *P*-2 は 21 万が 15 万, *P*-3 は 7 万が 5 万に, 相当する。

3.2.3 0.1*M*-KL 水溶液を溶媒とした時の $\bar{M}_W$ と親 (原料) 交互共重合体の $\bar{M}_W$ から計算した $\bar{M}_W$ との差異

Table-1 において KL 溶液中における複合体の $\bar{M}_W$ が計算分子量の半分なので KL がポリソープの疎水部に配向吸着することによってポリソープの分子間会合体を崩壊させるため, 実測の $\bar{M}_W$ が小さくなったのであろう。さらに, 親交互共重合体のけん化反応中にポリソープの高分子主鎖が切れて小分子が生成した可能性もその原因の一つとして挙げることができる。IR 分析によるカルボキシレートイオンの大きな吸収およびカリウム分析値から考えて側鎖のほとんど大部分は健在であった。

そこで, ポリソープ水溶液に塩酸を加えて中和することによってもとの親 (原料) 交互共重合体にもどし, 文献 2 に準じてテトラヒドロフラン溶液として $\bar{M}_W$ の測定を試みた。すなわち, ポリソープ水溶液にポリソープのカルボキシル基の当量よりも過剰の塩酸規定液を加えて 70°C で一夜静置後沈殿物をろ過して採取した。これを透析膜に入れて流水中で無機塩などを除いた (電導度で確認) 後, 五酸化リン上 50°C にて 50 hr 減圧下に乾燥してもとの交互共重合体を得た。元素分析値は, *CP*-1: C 68.49%, H 10.47%; 回収した *CP*-1: C 64.37%, H 9.61%, K 3.09%; *CP*-2: C 69.44%, H 10.39%; 回収 *CP*-2: C 64.54%, H 10.06%, K 2.44%; *CP*-3: C 70.83%, H 10.71%, Cl 1.21%; 回収 *CP*-3: C 61.65%, H 9.70%, Cl 0.66%, K 4.62% であった。これらの KBr 錠剤法による IR 分析 (1553 cm⁻¹ のカルボキシレートイオンの存在) とカリウム分析によればポリソープを完全に中和できなかった (逆に交互共重合体の完全けん化も不可²⁾)。これらのテトラヒドロフラン溶液の光散乱測定を行い, 結果を **Table-3** に示した。**Fig.-1** に示されるようなポリソープに対する KL の吸着量から各複合体の $\bar{M}_W$ を計算すると回収された *CP*-2 と *CP*-3 の $\bar{M}_W$ とでは大体一致する。例えば, 回収された *CP*-2 の $\bar{M}_W$ =14.1 万は 0.7 mol KL/base mol

Table-3 Light scattering results of the parent (original) alternating copolymers of the corresponding polysoaps recovered by neutralizing the polysoaps with acid, in tetrahydrofuran solutions at 20°C.

Alternating copolymer	$\bar{M}_W \times 10^{-4}$	$A_2 \times 10^4$ (mol·mL/g ²)	$\langle \bar{R}^2 \rangle_z^{1/2*2}$ (Å)	$[Z]^{*3}$
<i>CP</i> -1 {Recovered Original*1	25.1 47.9	3.4 4.3	631 913	1.2 ₂ 1.9 ₈
<i>CP</i> -2 {Recovered Original*1	14.1 32.5	2.3 4.3	497 880	1.1 ₆ 1.8 ₅
<i>CP</i> -3 {Recovered Original*1	4.8 5.0	4.3 3.3	—	1.0 ₆ 1.0 ₆

*1: Cited from reference 2.

*2: Z-average root mean square end-to-end distance for polydisperse random coil.

*3: Dissymmetry at $c=0$ of $1/(Z-1)$ vs. c plots.

P-2 の割合の複合体の $\bar{M}_w = 24.2$ 万に相当する (Table-1 では 21 万)。しかし、回収された CP-1 の $\bar{M}_w$ と複合体の $\bar{M}_w$ との関係は一致していない。この理由として光散乱と KL 吸着量との測定条件の相違および Table-3 における回収物の $\bar{M}_w$ と A_2 との不一致に見られるように回収してもとの交互共重合体にもどすことの不確かさなどが考えられる。

Strauss ら¹³⁾ は、重合度 19,000 のポリ-4-ビニルピリジンをベンゼン中 49°C で臭化ドデシルと反応させたところ、その反応生成物の重合度が 3,000 にまで減少したことを報告し、その理由として反応中におけるポリソープの高分子主鎖の分解とかポリソープ合成後の精製過程における偶然の分別効果などを考えた。本報告におけるポリソープの場合、主鎖が切断されるとすれば交互共重合体の生成と競合するような反応がけん化反応中に起こることが考えられる。また、いくらかの分別効果もありうるが、それは逆に $\bar{M}_w$ が増すような精製法 (水に溶解後エタノールを加えて沈殿させることをくり返した) によっている。

3.3 水中におけるポリソープ (溶質-溶媒の二成分系) の分子間会合数

3.2.3 で述べたように、0.1M-KL 水溶液中における KL とポリソープとの複合体の $\bar{M}_w$ (Table-1) から KL の吸着量を差し引いたポリソープだけの $\bar{M}_w$ (P-1: 16.9 万, P-2: 15.4 万, P-3: 5.1 万) は、当該ポリソープから回収された交互共重合体の $\bar{M}_w$ (Table-3) から計算したポリソープ換算の $\bar{M}_w$ (P-1: 31.5 万, P-2: 17.7 万, P-3: 6.1 万) と、P-1 を除き近い値なので、KL の存在によってはポリソープ同士の分子間会合体がほとんど存在せず単分子溶解に近い状態にあるものと推定される。ここで、Table-1 における KL 溶液中の $\bar{M}_w$ が KL と単分子溶解状態のポリソープとの複合体の $\bar{M}_w$ であり、疎水結合による両者の結合の度合いを Fig.-1 によって平均 0.7 mol KL/basemol P であるとしてけん化反応後のポリソープ単分子の $\bar{M}_w$ を決めると、著者らが文献 2 に述べたこれらのポリソープの会合数は Table-4 のように修正される。やはり、化学的に結合された界面活性基数の多いポリソープほど水中における会合数が少ない。

Table-4 Corrected aggregation number of the polysoaps in the aqueous solutions obtained from the interactions between polysoap and potassium laurate.

Polysoap	Reference 2		Solvent	Corrected Agg. No.*
	Solvent	Agg. No.		
P-1	0.03M-KOH	1	0.03M-KOH	3.0
"	0.13M-KOH	0.9	0.13M-KOH	2.9
P-2	0.03M-KOH	2.6	0.03M-KOH	6.8
"	0.13M-KOH	2.6	0.13M-KOH	6.8
P-3	0.015M-KOH	5.7	0.03M-KOH	7.1
"	0.10M-KOH	11.6	0.13M-KOH	13.9

*: The observed $\bar{M}_w$ in Table-1 were divided into the $\bar{M}_w$ of each polysoap calculated from the $\bar{M}_w$ s of the complex in the 0.03 M-KOH+10M-KL solutions respectively, by postulating the complex formation (average 0.7 mol KL/basemol P from Fig.-1) between monomolecularly dispersed polysoap and KL (see the text).

本研究の一部は昭和 47 年 11 月日本化学会第 25 回コロイドおよび界面化学討論会において報告した。

本研究にあたり、貴重な御討論と御助言をいただいた東京工業試験所 橋崎英男技官ならびに鎌田俊雄技官に感謝いたします。

(昭和 50 年 5 月 16 日受理)

文 献

- 1) 石上 裕, 橋崎英男, 油化学, **25**, 87 (1976)
- 2) 石上 裕, 橋崎英男, 油化学, **21**, 324 (1972)
- 3) 石上 裕, 橋崎英男, 油化学, **21**, 421 (1972)
- 4) W.B. Neely, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 311 (1963)
- 5) F.F. Nord, M. Bier, S.N. Timasheff, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 289 (1951)
- 6) H. Arai, S. Horin, *J. Colloid & Interfac. Sci.*, **30**, 372 (1969)
- 7) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, **1972**, 1496
- 8) 丸田 巖, 日化, **83**, 782 (1962)
- 9) 斎藤修二, 油化学, **17**, 176 (1968)
- 10) K.E. Lewis, C.P. Robinson, *J. Colloid & Interfac. Sci.*, **32**, 539 (1970)
- 11) S. Saito, *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, **154**, 19 (1957)
- 12) 鎌田俊雄, 化工資, **31**, 250 (1963)
- 13) 中垣正幸, 稲垣 博編, “光散乱実験法” (1965) 南江堂, 東京
- 14) U.P. Strauss, B.L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1390 (1969)