総 説

第 17 回 日本油化学協会賞・論文賞

油脂及びその関連物質の 界面化学的研究

早 野 茂 夫

東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木 7-22-1)

Surface Chemical Studies of Fat, Oil, and Their Derivatives

Shigeo HAYANO

Institute of Industrial Science, University of Tokyo
(22-1, Roppongi 7-Chome, Minato-ku, Tokyo)

終戦後の混乱がまだ色こく後を引いていた昭和 23 年の 3 月に私は大学を卒業した。しばらくの間、現在の花王石鹼株式会社に御厄介になり、昭和 29 年の夏に東大生産技術研究所に入った。もう足掛け 30 年になる。この度、思いがけず名誉ある日本油化学協会賞をいただいた。ここでは受賞の対象となった研究の背景や動機、さらにこれらの研究に協力して下さった多くの方々の貢献の内容などについて思いつくままに記し備忘への一助としたい。

1 油脂並びにその誘導体のポ ーラログラフ的研究

前述のように、昭和 29 年の夏に大学に戻ったが、これの主なきっかけとなったのは浅原先生のお薦めであった。当時は機器分析のいわば草創期であり、生産技術研究所では武藤義一先生が自動定電位電解装置を考案されたり、仁木栄次先生が交流変換直流方式によるペン記録式ポーラログラフを初めて製作されたりして活気が溢れていた。油脂及びその誘導体の分析にポーラログラフを応用することに着目されたのは浅原先生であり、その第 1 報は浅原先生と平井長一郎氏により報告された。私は仁木先生の御指導を受けてそのテーマに引き続いて携わることとなった。

初めての仕事は、飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸をポーラログラフによって分析できないかということであった。もしポーラログラフにより、官能基別の分析が可能であれば、油脂分析法の新しい手段となるかも知れない。当時は非水溶媒のポーラログラフは研究が少なかったもので、水に事実上溶解しない長鎖脂肪酸のポーラログラムをとるための有機溶媒についても手さぐりで選

択しなければならなかった。しばらくして気がついたことであるが、脂肪酸が示すポーラログラフ波は銅とかカドミウムのような典型的な無機の陽イオンが呈する可逆的な well-defined (読み取りやすく、従って解析しやすい) な波でなく、どちらかというひとすじ縄では処理できない厄介な波であることが多い。そのような事で、再現性の良い結果を得た上で、飽和脂肪酸のポーラログラフ波の本性に関する実験的証拠をあげて行くということがこの研究の中心となった。ここで解決すべき問題を言い直すと次のようになる。飽和脂肪酸によって現れるポーラログラフ波は、電極からの電子が脂肪酸のカルボキシル基に移行して、つまりカルボキシル基を還元することによって生じる波ではない。むしろ、電極のごく近傍に存在するカルボキシル基が触媒となって、一定の電位でプロトンが還元されて水素となる波、つまり接触水素波であるという事である。この論証に当たっては仁木先生から多くのヒントをいただいたが、最終的には、酪酸とブチルアルデヒドのポーラログラフ波を 0.1 mol 塩化リチウム水溶液中で比較したところ、ブチルアルデヒドの単位モル当たりの拡散電流値が酪酸のそれより約 3 倍も大きかったことが定性的にはあるが決定的な証拠となった。なぜならば、もし酪酸が電気的な還元を受けるとすれば、まず次のスキームにより、2 電子還元でブチルアルデヒドとなり、さらに 2 電子還元により第一アルコールあるいはジオールになることが考えられるからである。この仮定が正しいとすれば、モル濃度当たりの拡散電流値は、電気化学的にはより酸化段階にある酪酸

の方がブチルアルデヒドより高くなければならない。しかし事実はこの仮定が正しくないことを示している。ということは、酪酸のポーラログラフ波は、カルボキシル基の還元波でないということを示している^{1)~3)}。

上の仕事は、私にとってはポーラログラフへのかわりを持つきっかけとなった。数年間のブランクの後、上の経験を基礎として、金子秀昭君の実験によってアクリロニトリルのポーラログラフ⁴⁾が発表され、さらに昭和 41 年より研究室に助手として加わった篠塚則子さんにより、界面活性剤のミセルによって可溶化された染料を含む系のポーラログラフの研究が始まった。後者については別な場所で述べる。また、篠塚さんは鎖長の異なる一連の n -アルキルヒドロペルオキシドを合成し、そのポーラログラフを試み、電極反応の機構を考察した⁵⁾。それより数年たって、彼女は食用油に含まれる重金属を、パルスポーラログラフによって定量した⁶⁾。油脂ならびにその誘導体に対して、ポーラログラフは分析的に見て必ずしも有利な方法ではないが、その特長を活用すれば独特の用途が見いだされると思う。

2 クロマトグラフパラメーターと HLB との関係

浅原先生は早くから界面活性剤に強い関心を持っておられ、とくに金属表面処理における界面活性剤の応用に関しては深い経験をお持ちであった。そこで研究室では、黒岩茂隆氏（現信州大学繊維学部教授）や後藤健一氏（現職業訓練大学校教授）がそれぞれユニークな領域を開拓しつつあった。このつながりによって、私はコロイド化学、界面化学の集まりに出かけるようになった。昭和 32 年か 33 年と記憶しているが、日本油化学協会と日本化学会のコロイド化学討論会が合同で研究発表会を仙台で開催した事があった。たまたま同宿した宿舎で、目黒謙次郎氏や矢部章彦先生と意気投合し、爾後の深いおつき合いが始まった。今、思い返して見ると、ついこの間のような気がする。それにつけても、私は良い友達に恵まれていたことを素直に喜び、感謝しなければならないと思う。

昭和 34 年の秋から 36 年の秋にかけて、当時ベルリン市長であり、後に西ドイツの大統領になられたウィリー・ブランド氏の名前を冠した奨学金によって、私はベルリン工科大学の食品化学研究所に留学することになった。私は当時愛しょう（誦）していた木下圭太郎の詩のモチーフであるまだ見ぬ西洋への強いあこがれを自分の思いとして、それに共感を抱いていたので、大きい期待に胸をふくらませて渡欧した。ウエルナー・ワックス教授の指導によって、私は脂肪酸 γ -糖エステルの物理化学的性質を HLB という観点から検討するようにとのテ

マをいただいた。まだ日本では顕在化していなかったが、ヨーロッパではそのころ既に、合成洗剤の廃水問題が環境に有害であるとの見地から取り上げられており、脂肪酸 γ -糖エステルは生分解性に優れている将来の洗剤原料のひとつと見なされていた。さて、脂肪酸 γ -糖エステルの脂肪酸の鎖長が増加すると、いわゆるトラウベ則に従って臨界ミセル濃度 (cmc) が減少するが、その HLB も同時に変化する。HLB を導く式は経験的にグリフィンやデーヴィスによって与えられており、これを上記のトラウベ則と結合させると、脂肪酸 γ -糖エステル同族体の cmc と HLB の関係が得られる^{9), 10)}。以上は研究の結論であるが、実験では一部のサンプルの合成と表面張力ならびに界面張力の測定が主な仕事となった。私は明けても暮れても表面張力と界面張力の測定に携わっていた。外国にも要領の良い人がいるもので、私と同室で実験していたドクターは核酸をペーパークロマトで分離する事を主な仕事としていたが、私が研究室に拘束されているので、彼は実験のスタートの時間だけ出て来て、後は本務のベルリン市の研究所に行き、実験の簡単な後始末には私が当たった。言ってみれば彼は無人実験を工科大学で実施していたことになる。

界面活性剤を手掛けている人で HLB の意味を知らない人はおそらくいないであろう。グリフィンの創始したこの便利なパラメーターは、アトラス社のパンフレットによって Span, Tween とともに昭和 27 年ころにわが国に急速に普及した。私自身も、かなり早い時期から HLB を界面活性剤が持っている他の性質と関連づけた仕事をしたいと考えていたので、ワックス教授の所で行った研究の後、帰国してその仕事を前進させることになった。

昭和 40 年ごろより、スタールによってある程度規格化が行われた薄層クロマトグラフィー (TLC) がわが国に急激に普及した。ガスクロとは異なり、TLC は沸点の高い物質あるいは極性の高い物質にも応用が可能という意味で、これより十数年後に高速液体クロマトグラフィーが現れるまでは、化学において極めて大きい役割を演じた。シリカゲル G を使用する TLC は、ポリオキシエチレンを親水基とする非イオン界面活性剤の分離手段として予想以上に効力を発揮し、たとえばノニルフェニルポリオキシエチレンエーテルで、ポリオキシエチレンの平均付加モル数 10 のもの (NP-10) を分離すると、ピークが 15 に分かれた。それぞれのピークの R_f と親水基の長さとの関係を論じた¹¹⁾。ここで得られた関係をさらにドデシル=ポリオキシエチレン=エーテル、ステアリン=ポリオキシエチレン=エーテル、オレイル=ポリオキシエチレン=エーテルに拡張し、最後にこれらの非イオン界面活性剤に対して、 $R_f/(1-R_f)$ と HLB との間に直線的な関係が成立することを見いだした¹²⁾。応用上

の問題とも関連してある時期までは HLB の意味に関する議論が活発に行われたが、これについての私の考え方は昭和 39 年に資料として油化学に発表した¹³⁾。

3 可溶化系のポーラログラフィー

昭和 38 年ごろから私は学術振興会染色加工第 120 委員会の手つだいをするようになった。そこでは、染色化学の専門家の間で、助剤の専門家としての立場から、浅原先生が創立以来その発展に努力を傾けられておられた。当時は大阪府大の黒木先生は新進気鋭の研究者として活躍されておられた。わが国では化学繊維の全盛時代であり、化学繊維に用いられる分散染料の問題が大きく取り上げられていた。具体的には、それは分散染料の染浴中での溶存状態や、それによる染色機構の解明などという問題になる。これらの研究は染料が溶液中あるいは繊維中で示す分光学的性質を検討することによって従来は行われていた。ところが、染料の固有の色を発現するために分子中に含まれる原子団一つつまり発色団は、電気化学的に酸化還元反応に関与することが多い。たとえばアゾ基やキノンはいずれもある電位で酸化還元を受ける。とすれば、分光学的手法の代わりに電気化学的手法のひとつであるポーラログラフを利用して、染料の溶存状態に関する情報が得られるはずだ。以上がわれわれの考えである。

われわれが最初に手がけたものはメチレンブルーと硫酸ドデシルナトリウムが共存する系であった¹⁴⁾。この論文は工業化学雑誌の特集号に発表された。この論文は水中で陽イオンとなる塩基性染料とアニオン界面活性剤との相互作用をポーラログラフ的に検討したものである。ところで分散染料にポーラログラフを応用するとどうなるだろうか。分散染料は、それ自体は水にほとんど溶解しないが、界面活性剤を添加すると、界面活性剤ミセルの中に取り込まれ、可溶化される。このような可溶化系が疎水性の化学繊維の染浴となる。ミセル中に可溶化された分散染料は、ある条件で化学繊維の非結晶性部分に移行し、繊維を染める。われわれは分散染料としてテトラアミノアントラキノン (TAA) を用い、界面活性剤としてノニルフェニル=ポリオキシエチレン=エーテル (NP-19) を使ってそれを可溶化した。前述のようにこの研究は篠塚さんが研究室に見えてからの最初の仕事となった。上のような可溶化系について、直流ポーラログラムをとると、TAA のキノン基の還元に基づく比較きれいな波が得られる。これに対してイルコビッチ式が成立すると仮定すると、この電流値より可溶化粒子の拡散係数が求められる。これに対し、さらにストークス・アインシュタイン則を適用すると、可溶化粒子の半径が計算される。たとえば上記の系では染料濃度を変化させても、可溶化粒子の半径は一定であるが、染料として

1,4-ジアミノアントラキノンを用いた系では、染料濃度を変えると可溶化粒子の半径が大幅に変わる。ところで染料の濃度を一定にし、界面活性剤の濃度を変えて行くと、TAA-NP 19 の系では、ある濃度まで可溶化粒子径が増大し、約 80 Å になると一定になり NP 19 の濃度をそれ以上、高くしても大きくならない。ちなみに比較のためにそれと同様の系で水の代わりに 50% アルコールを用いるとミセルは消失し、粒子径は 2.5 Å になる¹⁵⁾。この仕事は、ミセルの粒子径を見積もる新しい方法を見つけたという所に意義があった。しかし、ポーラログラフィストの一部には直ちには受け入れられなかった。なぜならば、界面活性剤は電極表面に吸着して、それがなければ電気化学的に活性である物質の酸化・還元を進行を阻害し、測定を困難にすることがあるからである。そこでわれわれは、前述の系の限界電流の性質を更に立ち入って検討した¹⁶⁾。さらにアニオン界面活性剤とオレンジ OT のつくる可溶化系について研究を進めた¹⁷⁾。これらの流れの発展として、研究グループに属していた鈴木肇君はクロノポテンシオメトリーを可溶化系に適用しようとしてかなりの年月をかけて実験を進めていた。そのころ私どもの研究室は最初の大学院生として藤平正道君が、芳香族ラジカルアニオンのプロトン化の研究を進めており、研究室の活気が大いに高まった。このような討論の成果のひとつとして、アニオン界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc) をポーラログラフ的に決定する研究^{18), 19)}が生まれた。さて、前述の鈴木肇君の仕事は再現性が悪く、ペーパーにまとめることができなかった。そこで鈴木君は可溶化系のポーラログラフィーを電極反応速度論から説明しようとして試みた。鈴木君の最大の収穫は、可溶化系のポーラログラフィーの解析において、図-1 に示すように、移動係数と還元電子数の積 αn_a と半波電位 $E_{1/2}$ とのプロットが、荷電の性質を正しく反映することを見いだしたことである²⁰⁾。残念なことに彼は家庭の事情で企業に就職することになり仕事を中断した。鈴木君の仕事のある意味での総まとめは、1972

図-1 $(\alpha \cdot n_a)_{app}$ の $E_{1/2}$ による変化

年にチューリッヒで開催された第 6 回国際界面活性剤会議に報告した²¹⁾。藤平君は、染料と界面活性剤が形成する可溶化系においても染料の一部は水相に分配し、残りの染料はミセル中に分配するというに着目し、この分配平衡反応がポーラログラフ波に関係するという考え方で解析を試みた。この結果は IUPAC のコロイド化学部会が主催する国際会議で発表された²²⁾。可溶化系のポーラログラフィーに関するわれわれの研究は、藤平君の留学先の師であるオハイオ州立大学の クワナ 教授や、IBM 研究所のミッター博士のお薦めにより、アメリカ化学会のコロイド化学部会での招待講演に準ずるものとして篠塚さんが総説にまとめ、“Solution Chemistry of Surfactants”²³⁾ に発表された。

4 ミセル系に関するその他の研究

前節で紹介した藤平君の研究は、彼につづいて研究室に入ってきた若い大学院生にかなり強い影響を与えた。藤平君の結果は、水に難溶性あるいは微溶性の物質が、界面活性剤ミセルを含む溶液にどのように分配するかを研究するには、ポーラログラフィーは必ずしも最適の方法でないことを意味していた。この問題に対する別のアプローチはないだろうか？

この仕事をガスクロマトグラフで研究することを考えた早瀬光司君は、染料の代わりに 1-アルコールの同族体を添加物として使うことにした。この同族体は、鎖長の異なる試料が入手できる。鎖長が大きくなるにつれて水への溶解度は急激に小さくなり、それにつれてミセルの分配がより大きくなるだろう。従来、界面活性剤ミセル水溶液に有機物を添加したとき、有機物の水への分配とミセル内への分配とを実験的に追求した例として、蒸気圧測定とか部分モル体積測定による研究があった。これらは、いずれもある種の仮定が含まれており、実験は必ずしも容易でなかった。早瀬君は図-2 に示すようなガスクロマトグラフを主体とする装置を組み立て、1-ア

ルコールが添加された硫酸ドデシルナトリウムミセル水溶液中における 1-アルコールの蒸気圧を測定し、これより分配係数を巧みに算出した^{24), 25)}。これらの結果を基礎にして、これまでは理論的に推定されるだけであった熱力学データが実験によって求められ、硫酸ドデシルナトリウムの臨界ミセル濃度と、1-アルコールの分配係数との間の定量的な関係が誘導された²⁶⁾。これらの仕事のまとめは早瀬君によって、「表面」に発表された²⁶⁾。

これと同じ時期に、ベトナムの留学生であったチャン・ディン・トゥオング君が約 5 年間研究室に在籍した。チャン君は界面活性剤ミセル水溶液への染料の溶存状態について大きい関心を持っていた。次式に示す染料はチャン君が、この研究目的のために合成したものであるが、水溶液中では最大吸収波長は 502 nm で、ミセル中に取り込まれると 550 nm に移行するので分光学的な研究に使用するのに適していた。チャン君は、親水性ゲルであるセファデックスを用いたゲルクロマトグラフィーを電子スペクトルと併用し、硫酸ドデシルナトリウム水溶液中において、cmc 以上になると上記の染料分子はミセル 1 個中に 1 個しか入らないことを見いだした²⁸⁾。また、上記の染料は NP 10 のミセルにはフロイントリッヒ型の吸着を行うものとした²⁹⁾。

早瀬君やチャン君の研究は、宮下雄次君のテーマである界面活性剤ミセルへの染料の取り込みの速度論の研究の基礎となった。宮下君はストップ・フロー法により取り込み速度を測定した。染料はチャン君の合成した上記の染料を利用したが、ユニオン技研のストップ・フロー装置の測定可能範囲に入る系は、上記染料とカチオン界面活性剤である長鎖第四級アンモニウム塩 (HTAB) のミセル水溶液がつくる系だけであった。宮下君は染料がミセル中に取り込まれる速度が、添加塩の陰イオンによって激しく影響されることを見いだした³⁰⁾。そこで宮下君の研究の主な目標はこのような陰イオン効果を解明することに向けられた。われわれがこれまで行ってきた研究には概して同様の傾向があるが、宮下君の研究にも参考になるような報告はあまり発表されていなかった。従って、研究室の中では、どのようにして問題に取り組むかという事についてはてしなない議論が続いた。遠回りになるかも知れないが、速度の測定で用いている系を、平衡状態においてデータを取り、その結果を検討して見ようという事になった。これにより染料と界面活性剤の相互作用には三つのケースが存在することが明らかとなった³¹⁾。第一は HTAB 濃度が染料濃度より低いときで、この場合には不溶性の 1:1 塩を形成する。第二は、HTAB 濃度が染料濃度より高くなったときで、一度は析出した塩が再溶解する領域である。第三は大過剰の

図-2 ガスクロマトグラフによる蒸気圧測定装置図

HTAB が存在し（言うまでもなく cmc 以上）、染料がミセル中に取り込まれる領域である。これは次のようなスキームで表すことができる。ここで、D は染料、S は HTAB、DS はそれらの 1:1 錯体、DS₃ は 1:3 錯体

を表し、これらの生成はスペクトルの解析によって確かめられた。D_m はミセル中に侵入した染料を表す。これらを考慮して、ストップ・フローで観測された結果に基づいてその過程を再構成すると次のように表せるだろう³²⁾。

$$DS_3 \xrightleftharpoons[k']{k} D_m$$

ここで D_s は、DS₃ の状態ならびに裸の状態でのミセル表面に存在する染料の全部を、 k と k' は D_s から D_m への変化に関する正方向ならびに逆方向の速度定数を表す。陰イオンの速度に及ぼす効果と同様に、われわれはまた、1-アルコールを添加する場合にもその添加が染料の取り込み速度を大幅に促進することを見いだした。これらの効果は、定性的にはあるが、ミセルの表面電位の変化に基づくものと推論した³³⁾。

5 海洋フミン酸に関する研究

私のような工科系の人間が、何故海洋フミン酸を研究するのかと質問を受けることがある。このように訊ねられても直ぐに気のきいた返事はできないので適当な返事でお茶を濁すことになる。考えて見ると、これには二つの大きな理由がある。第一には、私は界面活性剤の研究者であって、比較的早いころから浅原先生の手伝いをして石油海洋汚染の対策の問題に関係してきた。第二には、昭和 48 年より私が勤務する大学の研究所で、環境工学を研究する付属施設が設置され、私はそれと同時にそこに配置換えになったことである。第一の仕事を通じて私は海洋環境の問題に関心を抱くようになった。第二の条件は、私の研究テーマの重点を環境工学・環境科学に移行させることになった。海洋汚染防止に関する委員会では、私は東大農学部で徳田廣氏の知遇を得た。同氏より、私は海洋フミン酸は未知の部分が多く、それが海洋生態系でかなり重要な役割を演じているらしいというお話を伺った。同氏のアドバイスで、私は 1973 年の *Geo-chimica Cosmochimica Acta* に発表されたベームの論文を読み、海洋フミン酸への研究意欲を大いにかき立てられた。それによると、海洋中に微量含まれるフミン酸は、海洋環境中で界面活性剤に似たはたらきをし、石油が海上に流出した場合にはこれを分散させて表面積を広げ、海洋細菌による石油の微生物分解を促進させるといっているのである。

われわれの研究室での海洋フミン酸の研究は、当時大

学院学生として研究室に来たばかりの斉藤喜二君が口火を切った。実験に用いる試料は東大海洋研究所の研究船に採集を依頼した。

斉藤君は研究室でのフミン酸研究のパイオニアとして多くの貴重な有形無形の財産をのこした。海底堆積物よりアルカリ抽出によってフミン酸を調製する条件の設定や、混入する灰分をできるだけ減少させるための操作に習熟するのに多くの時間がかかった。われわれのさし当たりの目標は、ある場所から採取したフミン酸の特性を元素分析や官能基分析のような化学的手法と同時に、可視紫外スペクトル、赤外スペクトル、H¹-、C¹³-NMR、ESR などのデータを取った上で解明することであった。同君により、伊豆半島周辺の海底の堆積物から得たフミン酸は、陸上起源のフミン酸に比べて脂肪族化合物としての性質が顕著であり、芳香族化合物としての性質は弱いことが明らかにされた^{34), 35)}。なお、斉藤君の研究で、生産研の高井信治氏の示唆による新しいタイプの水系硬質ゲル (TSK-GEL, SW) を用い、高速液体クロマトグラフィーによりフルボ酸を分離した仕事は一部で評価された²⁶⁾。

上につづいて海洋フミン酸の界面活性を調べる仕事が百武昌夫君によって行われた。彼は長い間ほこりをかぶっていた表面張力測定装置を修理し、フミン酸水溶液の表面張力の測定に使用した。これによって海洋フミン酸がわれわれの予想よりもはるかに大きく水の表面張力を低下させることが明らかになった。たとえば図-3 に示すように海洋フミン酸は約 0.1% の濃度で、表面張力が 40 dyn・cm⁻¹ まで低下した。同時にそれはこの濃度でほぼ一定となり、溶液中で会合がつくられている可能性を示した。またフミン酸を限外ろ過により分画し、表面張力を調べたところ、高分子のフラクションが界面活性が強いことが明らかとなった³⁷⁾。

この間、われわれが用いた海洋フミン酸を徳田氏の許に送り、それが海産藻類の増殖に及ぼす影響を検討していただいた。その結果、海洋フミン酸はある程度の細胞分裂促進作用を示した。このような生理作用の根源を明

図-3 表面張力と濃度との関係

図-4 リポソームからの K^+ 透過に及ぼす
フミン酸濃度の影響 (30°C)

らかにする手掛りを得るために、われわれは脂質二分子膜リポソームに及ぼすフミン酸の影響を観察することにした。この研究は池ノ上芳章君が担当した。リポソームの内液にカリウムイオンを入れておき、外部にフミン酸を添加すると、おどろくべきことにフミン酸が 35 ppm という低濃度で膜に何らかの孔があき、カリウムイオンの透過が起こった。この後 Triton X-100 を用いリポソーム内部に残留しているカリウムイオンを外部に透過させたがこのときの状況を図-4 に示す。ちなみに後で加えた界面活性剤 Triton X-100 の濃度は 130 ppm であるので、フミン酸の特異な作用がこの場合にかなり顕著であると思われる³⁸⁾、リポソームに及ぼすフミン酸の影響にはまだ未解決の問題が沢山残されている。

フミン酸の研究はさらに新治 修君によって進められ、高分子学的なアプローチが試みられた。同君は水溶液の粘度測定、pH 滴定、フミン酸水溶液のヘキサゲンに対する界面張力測定を実施し、高分子電解質としての性質を海洋フミン酸水溶液が備えていることを明らかにしたが、その一部は報告された³⁹⁾。研究室では海洋フミン酸の研究を引きつづき行っており、新しい展望が開かれることを期待している。

(昭和 58 年 8 月 16 日受理)

文 献

- 1) 浅原照三, 早野茂夫, 油化学, **5**, 352 (1956)
- 2) 浅原照三, 早野茂夫, 榎場逸志, 工化, **60**, 178 (1957)
- 3) T. Asahara, S. Hayano, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **63**, 1 (1961)
- 4) 浅原照三, 早野茂夫, 妹尾 学, 金子秀昭, 電化, **35**, 882 (1967)
- 5) S. Hayano, N. Shinozuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2039 (1970)
- 6) 篠塚則子, 早野茂夫, 油化学, **27**, 312 (1978)
- 7) 浅原照三, 早野茂夫, 油化学, **5**, 202 (1956)
- 8) 早野茂夫, 油化学, **12**, 605 (1963)
- 9) W. Wachs, S. Hayano, *Kolloid-Z. u. Zf. Polymere*, **181**, 139 (1962)
- 10) W. Wachs, S. Hayano, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **64**, 1043 (1962)
- 11) S. Hayano, T. Nihongi, T. Asahara, *Tenside*, **5**, 80 (1968)
- 12) S. Hayano, T. Asahara, Proc. Vth Int. Cong. of Surface Active Agents, Barcelona, 1968, p. 983
- 13) 早野茂夫, 油化学, **13**, 220 (1964)
- 14) 早野茂夫, 影山 宏, 鈴木孝男, 工化, **68**, 2128 (1965)
- 15) S. Hayano, N. Shinozuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1469 (1969)
- 16) S. Hayano, N. Shinozuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2083 (1970)
- 17) S. Hayano, N. Shinozuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1503 (1971)
- 18) N. Shinozuka, H. Suzuki, S. Hayano, *Kolloid Z. u. Z. f. Polymere*, **248**, 159 (1971)
- 19) 篠塚則子, 鈴木 肇, 早野茂夫, 分化, **21**, 517 (1972)
- 20) H. Suzuki, N. Shinozuka, S. Hayano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1093 (1974)
- 21) S. Hayano, N. Shinozuka, H. Suzuki, T. Asahara, Ber. vom VI Int. Kong. f. Grenzflächenaktive Stoffe, Zürich, 11-15, Sept. 1972, Bd II, 2, p. 899
- 22) S. Hayano, M. Fujihira, Proc. of Int. Conf. on Colloids and Surface Sciences, Budapest, 1975, Vol. 1, p. 609
- 23) N. Shinozuka, S. Hayano, "Solution Chemistry of Surfactants", (1979), Vol. 2, p. 599
- 24) K. Hayase, S. Hayano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 83 (1977)
- 25) K. Hayase, S. Hayano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 933 (1978)
- 26) K. Hayase, S. Hayano, *J. Colloid & Interface Sci.*, **63**, 446 (1978)
- 27) 早瀬光司, 表面, **16**, 727 (1978)
- 28) T.D. Tuong, K. Otsuka, S. Hayano, *Chem. Lett.*, **1977**, 1319
- 29) T.D. Tuong, S. Hayano, *Chem. Lett.*, **1977**, 1323
- 30) Y. Miyashita, S. Hayano, *Chem. Lett.*, **1978**, 987
- 31) 宮下雄次, 早野茂夫, 油化学, **30**, 573 (1981)
- 32) Y. Miyashita, S. Hayano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3249 (1981)
- 33) Y. Miyashita, S. Hayano, *J. Colloid & Interface Sci.*, **86**, 344 (1982)
- 34) Y. Saito, S. Hayano, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **36**, 59 (1980)
- 35) Y. Saito, S. Hayano, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **36**, 286 (1981)
- 36) Y. Saito, S. Hayano, *J. Chromatogr.*, **177**, 390 (1979)
- 37) S. Hayano, N. Shinozuka, M. Hyakutake, 油化学, **31**, 357 (1982)
- 38) 早野茂夫, 篠塚則子, 池ノ上芳章, 油化学, **31**, 527 (1982)
- 39) S. Hayano, N. Shinozuka, O. Shinji, 油化学, **32**, 10 (1983)