総 説

混ぜる——分散と溶解

荻 野 圭 三

東京理科大学理工学部 (野田市山崎 2641)

東京理科大学界面科学研究所 (東京都新宿区神楽坂 1-3)

Dispersion and Dissolution

Keizo OGINO

Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo

(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba)

Institute of Colloid and Interface Science University of Tokyo

(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

はじめに

いわゆる“添加剤”は補助的な役割を果たしているが、それを加えることによって性能、機能が格段と向上し、これなくしては製品になり得ないものが多い。その意味では配合量は比較的少なくても不可欠の成分といえる。さて、著者に与えられた“分散と溶解”ということ添加剤という面からとらえるとすれば、分散剤、溶解剤ということになり、著者の専門から界面活性剤を主体とせざるを得ない、となれば、対象は分散については、エマルション、サスペンションが、溶解については可溶化が中心となる。しかし、界面活性剤の種類の多いこと、広範囲の応用分野についてすべて網羅することは到底不可能である。そこで、便宜上いくつかに分け、また偏った例をあげて書きつづてみたが決して満ちくものではないが、いくらかでも読者のお役に立てば幸いである。

1 分 散

1.1 液/液分散系

水と油とは互いに混じり合わないが、このいずれか一方を微細な粒子にして他方の連続相に均一に分散することによって、O/W 型及び W/O 型エマルションが生成する。エマルションは化粧品、食品、塗料、インキ、農薬、乳化重合等、広く用いられ、工業的に極めて重要である。しかし、エマルションは熱力学的には不安定で、均一で安定なエマルションを得るためには有効な分散剤が必要となる。

1.1.1 水系エマルション

まず、水系エマルション、すなわち O/W 型エマルションを生成する場合、連続相の水に対し分散相の油には

無極性油のほか、極性の異なる種々の油が用いられる。このうち、無極性油は水と混じり合わず最もエマルションにしにくい油である。

一般に、エマルションを生成させるには、物理化学的には、油/水界面に各種の界面活性物質を吸着させて界面張力を低下させ、一たん生成した油粒子が、クリーミング、凝集及び合一を起こして分離しないようにしてやることが重要である¹⁾。

無極性の Nujol をアニオン界面活性剤で乳化することは難しい。それはイオン性界面活性剤の水溶性が大きすぎるためである。このような場合、Nujol に極性を有する乳化助剤、たとえば、脂肪酸、脂肪族アルコール及びコレステロール等を少量添加してやると有効である。

Fig-1 に、添加する極性油性物質の種類をかえて Nujol と水との界面張力を測定した結果を示してあるが、コレステロールの効果が顕著なことが見いだされる²⁾。また、

Fig-1 Effect of oil soluble agent on the interfacial tension at Nujol/SDS soln. interface.

同じ炭素数 C_{12} をもつ無極性ドデカン中にドデカノールを $0.03\sim 0.10$ mol 添加し、SDS 溶液と接触させると、ほぼ 0 mN/m 近くまで界面張力が低下し、自然乳化することが見いだされている⁹⁾。

油性物質にイオン性の界面活性剤が吸着すると、油粒子表面に界面活性剤分子の親油基をむけて配向吸着し、粒子に電荷を与える。著者らも、極性油のオレイン酸やオイルアルコールが SDS 溶液中で ζ -電位が著しく増加することを見いだしている⁴⁾。

無極性油の乳化に関しては、イオン性界面活性剤より非イオン性界面活性剤の方が有効にはたらくが、それでも乳化助剤の効果は大きい。たとえば、無極性 Nujol 中に前述の脂肪酸、高級アルコール、コレステロール等の極性物質を添加してやることにより界面張力が著しく低下し自然乳化をおこすに至る。この場合もコレステロールの効果は著しい⁹⁾。

非イオン界面活性剤を用いて得られるエマルション粒子は荷電をもたず、水和されたエチレンオキシド鎖が油粒子表面を覆い、立体保護作用によって合一が防がれる。したがって、HLB 値からみると、O/W 型エマルションでは高い HLB 値のものが好ましく、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤では、オキシエチレン鎖の長い方が合一がおこりにくいことが知られている^{6), 7)}。またオキシエチレン鎖の付加モル数分布に関しても、分布のある市販品がよいとされ⁹⁾、さらに、アルキル鎖長についても異なる鎖長を含むものが有効であるといわれる⁹⁾。

一方、エマルションの作成方法によっても、非イオン界面活性剤の HLB が温度によって変化することを利用した転相温度乳化法^{10), 11)}、ゲル乳化法¹²⁾、さらに D 相乳化法¹³⁾等が開発され、均質で細かい安定な乳化滴が得られることが報告されている。さらに、添加剤としての co-surfactant として多価アルコールが用いられることもあり¹⁴⁾、また、1,3-ブタンジオール等の2価アルコールが有効であることも知られている^{14), 15)}。

ポリビニルアルコール (PVA) も植物油、鉱油、ワックスなどの乳化剤として用いられ、特に、加水分解度 $76\sim 79\%$ の中・高粘度用がよいとされているが、さらに、他の界面活性剤との併用によって乳化効果があがる^{16), 17)}。

特殊エマルションとして、人工血液素材を含フッ素系非イオン界面活性剤を用いて安定なエマルションとすることも報告されている¹⁸⁾。

1.1.2 非水系エマルション

非水系エマルション、すなわち油を連続相とする W/O 型エマルションをつくるには、一般に油溶性界面活性剤が用いられる。これらは形の上では水溶性のものと同じであるが、イオン性たとえばアニオン界面活性剤では、水溶性が高すぎるため、酸の形か、あるいは通常、金属

塩 (Ca, Mg, Ba) など疎水性にしたものが用いられる。また、非イオン系界面活性剤では、HLB の小さいものが有効である。

無極性油のアニオン界面活性剤による W/O 型エマルションの作成には酸型特に硫酸塩、スルホン酸塩などのものが有効であるが、目的によっては使えないので、ここでも脂肪酸や高級アルコールなどの極性油性物質を添加してやる。実用的なのは非イオン界面活性剤によるエマルションで、化粧品、食品をはじめ多くの用途が開けている。

非イオン界面活性剤を用いてつくられる W/O 型エマルションは粒子間に静電的な反発がないため、O/W エマルションに比較して凝集がおこりやすく、見かけ上クリーミングとなって分離してくる。また、HLB の小さい非イオン界面活性剤は、一般に油相に溶解込みやすく、界面吸着量が減るため、エマルション粒子の合一が起こりやすい。このため糖類やアミノ酸等の助剤の添加が有効とされている^{19), 20)}。

鷺谷^{21), 22)}は、非イオン界面活性剤を用いて W/O 型エマルションをつくるための最適乳化剤の選択法を見つけて出している。これによると、与えられた系に対してまず乳化剤として $R_9C_6H_4O(EO)_nH$ の適当な鎖長のものを用いて転相温度を求め、乳化系を保存しようとする温度を転相温度とする n の値を求め、その n の値より2だけ小さいもの ($0.70\sim 0.88$ を掛けた値) をもつものが最適乳化剤になるとしている。Fig.-2 にシクロヘキサン-水系における種々の非イオン界面活性剤の転相温度と n の値との関係を示す。そして、流動パラフィン/水系では $R_9C_6H_4O(C_2H_4O)_{8.2-4.1}H$ 、シクロヘキサン/水系では $R_9C_6H_4O(C_2H_4O)_{4.3-5.6}H$ が、 25°C で最適であ

Fig.-2 The $\bar{n}$ number of polyoxyethylene ($\bar{n}$) nonylphenyl ether corresponding to the PIT of some nonionic surfactants.

ることを見いだしている。

また、オキシエチレン鎖の少ない非イオン界面活性剤中には未付加の親油基がかなり残存し、合一安定性に悪影響を及ぼす。安定な W/O 型エマルジョンを得るには、オキシエチレン鎖の分布は適当にあった方がよいが、あまり長鎖のオキシエチレン付加体を含むのはよくない。一方、親油基については、アルキル鎖長が大きい方が、エマルジョンの安定性は向上するが、あまり長すぎると界面活性剤が固化析出し、エマルジョンの分離がおこる。これを防ぐには、アルキル基を分枝させた方がよいことが提案されている²⁸⁾。

1・2 固/液分散系

顔料、粉体などの固体微粒子を液体中に安定に分散させてサスペンションを得ることは、塗料、化粧品、農薬等において極めて重要である。そして、これらを得るために添加剤として界面活性剤や高分子物質等の分散剤が必要となる。これら分散剤は固体粒子/液体界面に吸着し、粒子間の凝集を防止する。この作用は固体微粒子、分散剤及び溶剤（媒）との親和性が大きな要因となる。すなわち、粒子自体が親媒性であるか疎媒性であるかによって分散剤の作用機構も異なってくる。

1・2・1 水系サスペンション

a) 極性表面をもつ粒子の分散

i) 表面電荷の付加による。帯電したコロイド粒子は表面電荷により電気二重層を形成し、反発力によって分散することは DLVO 理論^{24), 25)} によって定量的に取り扱いがなされている。この場合、表面電荷をより大きくしてやることは安定なサスペンションを得るのに有効である。

一般に、 CaCl_2 , BaSO_4 等の無機塩の ζ -電位は pH によってあまり変化しないが、 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 等の無機酸化物の ζ -電位は pH によって大きく変化する。たとえば、アルミナゾルでは低い pH で、 Al^{3+} の吸着により正に荷電し、高い pH では OH^- または AlO_2^- の吸着により負に荷電することはよく知られている²⁶⁾。また、カオリン、粘土鉱物の ζ -電位は pH が低いと H^+ を吸着して不安定になり凝集がおこるが pH 7 以上で安

定なコロイド性を示す。さらに、ポリリン酸塩などを添加することにより粒子の負の ζ -電位は向上し、Table-1 に見られるような安定なサスペンションが得られる²⁷⁾。

ii) 界面活性剤の吸着による。一般に、水系で極性またはイオン性表面をもつ微粉体に、イオン性界面活性剤を添加すると、極性基間相互作用あるいはイオン間相互作用によって、まず Fig.-3(a) のように単分子吸着し、ついで界面活性剤濃度が高くなるにつれ、界面活性剤の疎水基同士の結合によって第二層を形成し、固体微粒子が水中に分散される [(b)]。この場合、粒子電荷と反対のイオン性界面活性剤を用いた場合には、電荷の逆転がおこる²⁸⁾。(a) の単分子吸着に関しては、同じ親水基の界面活性剤を用いた場合、アルキル鎖長が大きくなるにつれ飽和吸着量に達する平衡濃度が小さくなり、いわゆる Traube 則²⁹⁾ が適用され、低濃度で効果を発揮するが、あまり大きくなると Krafft 点が高くなり常温で使えなくなる。これを防ぐには分枝アルキル鎖のものが有効である。また、(b) の第二層の吸着分子は非イオン界面活性剤によって置きかえることができ、その方が安定なものが得られる場合がある。

Fig.-3 Double adsorption layer of surfactant on solid particles.

b) 非極性（疎水性）表面をもつ粒子の分散

i) 界面活性剤の吸着による。カーボンブラックやグラファイトは製造方法によって極くわずかの含酸素表面官能基が存在するが²⁹⁾、一般には疎水性の炭素表面をもっている。したがって、これらを水中に分散するには界面活性剤が有効で、イオン性、非イオン性いずれの界面活性剤でも可能である。この場合、界面活性剤分子は炭化水素鎖を疎水結合によって炭素粒子表面に、親水基を水にむけて配向吸着し、イオン性の場合には電荷を与え、非イオン性界面活性剤では立体保護作用によって粒子を分散させる。SDS の場合、 5×10^{-4} M で充分安定なカーボンブラックのサスペンションが得られる。イオン性界面活性剤の場合、吸着等温線にしばしば

Table-1 Electrophoresis data on dilute sodium kaolin suspensions, pH=7.0

Deflocculant added ^a	Measured zeta potential (mV)	Appearance of clay in microscope (120 $\times$)
None	-71	Flocs in clear liquid
Sodium chloride	-72	As above
Sodium orthophosphate	-109	Some small flocs
Sodium trimetaphosphate	-93	Manyvery small flocs
Sodium pyrophosphate	-114	Some very fine flocs
Class : 7 Na ₂ O/5 P ₂ O ₅ (R=5)	-130	Unresolved milky liquid
Class : Na ₂ O/P ₂ O ₅ (R=200)	-135	As preceding sample

^a (5.0 milliatomic weights of phosphorus) per 100 g. dry clay.

極大が見いだされることがあるが³⁰⁾、その理由は明らかでない。グラファイト粒子表面への SDS, ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の吸着は Langmuir 型であることが認められている^{31), 32)}。

ii) オリゴゾープによる 上述の界面活性剤による分散系は、共存イオン, pH, 温度等の影響を受け、不安定になる場合があり、また、塗料における顔料の分散において塗膜の耐水性が劣るなどの欠点がしばしばおこる。また、最近は公害対策と省資源の面から油性塗料の水溶性化³³⁾も重要になりつつある。そこで、このような欠点の少ない重合体型分散剤が使用されつつある。たとえば、ナフタレンスルホン酸ナトリウム・ホルマリン縮合物^{34), 35)}、スチレン・マレイン酸共重合体³⁶⁾、及びポリアクリル酸ナトリウムとその誘導体³⁶⁾などの顔料に対する分散作用が報告されている。

最近、低重合度の重合体型界面活性剤（オリゴゾープ）として、マレイン酸誘導体をアルキルビニルエーテルとの交互共低重合体けん化物³⁷⁾（式-1）、アクリル酸とアクリロニトリルとからなる共重合体型オリゴマー³⁸⁾（式-2）などが、フタロシアニンやカーボンブラックなど難分散性の顔料粒子の分散に効果があることが認められている。

これらのオリゴゾープは、0.01% の低濃度でもアニオン界面活性剤より大きな分散力を示す。これは疎水性表面粒子にオリゴゾープの疎水部が van der Waals 力によって吸着し、かさ高い構造と分散に対して有効な多官能（多数の側鎖アルキル基、カルボキシラート及びエステル基）による立体保護効果が重要な役割を果たし、また、オリゴゾープの顔料に対する湿潤作用の向上による効果も与えられる。

1.2.2 非水系サスペンション

工業的に重要な非水系の固/液分散系は、主に塗料、油性インキ、また最近では COM, メタコールなどが関連する。この場合も、分散剤として界面活性剤ならびに高分子物質が用いられるが、固体粒子（顔料）、分散剤、溶剤間の相互作用が重要となり、それぞれの親和性が大きく影響する。

a) 界面活性剤による分散

固体粒子を非水溶媒に分散させるには、粒子表面が極性、非極性にかかわらず溶媒にぬれやすくすることが必要である。そのため界面活性剤処理が行われるが、この場合、W/O エマルションの項で述べたように、非水系では水系ほど粒子に荷電を与えて安定化をはかることは

期待できない。イオン性界面活性剤では金属セッケンが古くから用いられており、特に極性表面をもつ粒子に効果的である。また、1,2-ビス（2-エチルヘキシルオキシカルボニル）-1-エタンスルホン酸ナトリウム（Aerosol-OT）はすぐれた分散効果を示すことが知られている³⁹⁾。

非水系溶媒から疎水性、親水性粒子表面への界面活性剤の吸着モデルは Fig.-4 のように示され、粒子表面がカーボンブラック等の疎水性表面の場合、シクロヘキサンのような溶媒中で非イオン界面活性剤を粒子表面につけ、また、極性表面をもつ粒子表面にも同様の溶媒中で、粒子表面を疎水化して非水系溶媒にぬれやすくしてやることができる⁴⁰⁾。また、非水系の特殊な顔料分散剤の一つとして銅フタロシアニン誘導体 $CPC-(CH_2N<\frac{R_1}{R_2})_n$ ($R_1: H$ またはアルキル基, $R_2: \text{アルキル基}$, $CPC: \text{銅フタロシアニン基}$)⁴¹⁾ の効果が認められている⁴¹⁾。

Fig.-4 Adsorption model of surfactants on the surfaces of hydrophobic and hydrophilic solid from non-aqueous solvents.

b) 高分子分散剤による分散

非水系塗料における顔料分散安定化をはかるには、顔料、樹脂、溶剤間の相互作用をどのように取り扱ったらいかが問題になるが、この三者間にはそれぞれいろいろな種類が存在し、古くから、いろいろな試みがなされているがあまり有効な方法はなく、経験によるところが多い。

藤谷ら⁴²⁾は、いくつかの顔料と溶剤とをとりあげ、顔料に対する溶剤の付着張力と溶剤の溶解度パラメーターとの関連について、次の事実を明らかにしている。すなわち、付着張力 (A) と Hansen の水素結合性溶解度パラメーター $\delta_h^{43)}$ との間には関係がみられ、 $A-\delta_h$ スペクトルより使用した顔料を Fig.-5 に示すように三つのグループに分類している。そして、Aタイプに属し、小さい δ_h の溶剤で付着張力が最大となる顔料（例、 TiO_2 ）はマレイン酸樹脂溶液中で容易に分散し、 δ_h が大きい溶剤で付着張力が最大となる顔料はブチル化メラミン樹脂溶液中で容易に分散する。Cタイプに属する顔料（例カーボンブラック、フタロシアニンブルー等）はいずれの樹脂溶液中でも容易に分散し、また、Bタイプの顔料（例、Insoluble Azo B）はいずれの樹脂溶液中でも分散しにくいことを認めている。

1.3 固/固分散系

代表的な固/固分散系としてはプラスチックの複合化があげられる。すなわち、熱硬化性樹脂系複合材料 FRP

Type A: Mono peak (Titanium dioxide ○)
 Type B: Broad peak (Insoluble Azo.B ×)
 Type C: Two peak (Insoluble Azo. A ●)

Fig.-5 Relation between adhesion parameter A and Hansen parameter δ_h .

と並んで、最近では各種の無機物を複合化素材とする熱可塑性複合プラスチックの研究開発が極めて盛んで一部工業化されている。この背景には石油資源の節約と新しい機能の探索がある^{44), 45)}。

古くからゴムに Filler として用いられてきたカーボンブラックを除いて、現在、広く用いられている無機物は炭酸カルシウム（重質，軽質，コロイド状），タルク，カオリン，マイカ，水酸化アルミニウム，シリカ，ケイソウ土，ガラス繊維，カーボン繊維等，その多くは親水性表面をもっており，疎水性プラスチックマトリックスに添加した場合，“なじみ”が悪く物性の低下をきたす。そこで，これら無機物の表面改質が必要となる。

親水性粒子表面の疎水化に関しては，古くから顔料などの脂肪酸処理，界面活性剤処理等のコーティングによる改質⁴⁶⁾が実用化されているほか，メカノケミカル反応による改質⁴⁷⁾，カプセル化による改質⁴⁸⁾，トポケミカルな改質等，最近では表面化学的な種々の方法が採用されている。

たとえば，シリカゲル（ホワイトカーボン）の表面シラノール（Si-OH）をビニルトリクロロシラン及びトリメチルモノクロロシラン処理して，最終的にビニル基とメチル基でおおって表面を有機化したり⁴⁹⁾，また，メルカプトシラン処理して，末端のメルカプト基とゴム分子とを反応させて三次元的な網目構造をつくらせて，物性の向上をはかることが行われている（Fig.-6）⁵⁰⁾。

さらに，最近広く利用され始めたチタナート系カップリング剤は下記のような一般構造と機能をもっており⁵¹⁾，Table-2 に示す各化合物が上市されているが⁵²⁾，これらは分子中に無機物と結合する部分と，有機物に親和する部分とがあり，無機物にチタナート系カップリング剤を添加すると有機物と親和しやすい被膜を形成し，分散性が著しく改善される。これらの添加剤はますます

Fig.-6 Filler-Elastomer vulcanization coupling.

重要となるであろう。

2 溶 解

2.1 ミセル溶解

溶解に関する物理化学的取り扱いには溶液論の方ですでに理論的には，かなり進んでいる。一方，界面活性剤の溶解挙動についてもすでに多くの研究が行われ，分子集合系ミセル，液晶の生成等が知られている⁵³⁾。これらのミセル溶液は，また特異な性質を示し，水系ミセル中に水不溶性物質を，非水系ミセル中には水等を溶解することが可能となる。これらの現象を可溶化（Solubilization）⁵⁴⁾と呼び，前者はかなり古くから知られている。これらの可溶化系は，化粧品，洗浄剤（特にドライクリーニング），食品等に応用され，また，最近では石油の第三次回収等において工業的に次第に重要になりつつある。

2.2 水系可溶化

一般に，水不溶性物質（Solubilizates）を界面活性剤ミセル水溶液に溶解した可溶化系は乳化と異なり熱力学的に安定である。可溶化の機構については

- ミセル中心溶解型（脂肪族ならびに芳香族炭化水素をミセル内部の炭化水素部に溶解する場合）
- パリセード層侵入型（アルコール，脂肪酸，アミンなど極性化合物がミセルのパリセード中に侵入し，混合ミセルを形成する場合，もっとも大きな可溶化量を示す）
- ミセル表面吸着型（極性の強い有機化合物，染料等がミセル表面に吸着している場合で，この型の可溶化は前二者に比較して可溶化量は小さい）

が知られている⁵⁵⁾。

2.2.1 イオン性界面活性剤による可溶化

著者ら⁵⁶⁾は，SDS ミセル水溶液中にソルビリゼートとしてアルキル炭素数の異なる脂肪族アルコールと脂肪

Table-2 Titanate coupling agents.

「プレナクト」 の品種	化 学 名	化 学 構 造 式	分子量	外 観	比 重 (23°C)
T T S (2-3099)	イソプロピル トリイソステアロイル チタナート	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\text{Ti} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \right]_3$	957	赤褐色 液 体	0.94
9 S	イソプロピル トリドデシルベンゼン スルホニル チタナート	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\text{Ti} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \right]_3$	1,083	赤褐色 粘稠液体	1.09
38 S	イソプロピル トリス(ジオクチルピロ ホスファート) チタナート	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\text{Ti} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2 \right]_3$	1,311	淡黄赤色 液 体	1.10
41 B (7-356) (2-1894)	テトライソプロピル ビス(ジオクチル ホスファイト) チタナート	$\left[\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O} \right]_4 \text{Ti} \cdot \left[\text{P}(\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{OH} \right]_2$	897	淡黄色 液 体	0.97
46 B (7-356) (2-1894)	テトラオクチル ビス(ジトリデシル ホスファイト) チタナート	$(\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O})_4 \text{Ti} \cdot \left[\text{P}(\text{O}-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{OH} \right]_2$	1,458	淡黄色 液 体	0.94
55	テトラ(2,2-シアリルオキシ メチル-1-ブチル) ビス(ジトリデシル) ホスファイト チタナート	$\left[\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{O} \right]_4 \text{Ti} \cdot \left[\text{P}(\text{O}-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{OH} \right]_2$	1,794	黄 色 液 体	0.97
138 S	ビス(ジオクチル ピロホスファート) オキシアセタート チタナート	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{Ti} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2 \right]_2$	925	淡黄色 液 体	1.09
238 S	トリス(ジオクチル ピロホスファート) エチレン チタナート	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{Ti} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2 \right]_2$	911	淡黄色 液 体	1.08

酸を用いた実験を行い、可溶化量は油性物質分子の炭素数の増加にともなって減少し、また、同じ炭素数の場合脂肪酸の方がアルコールよりも可溶化量が大きくなることを見いだしている。

水に不溶性物質を溶解するには界面活性剤ミセル中に可溶化させるわけであるから、用いる界面活性剤は cmc の低いものほど効果的である。したがって、界面活性剤が同族の場合、アルキル基を長くするほど cmc は小さ

くなるので油の可溶化量は多くなる⁵⁷⁾。これは、ソルビリゼートが極性、無極性、また、脂肪族、芳香族にかかわらず、そういうことがいえる。しかしながら、イオン性界面活性剤の場合、アルキル鎖長が大きくなるにつれて Krafft 点が上昇し^{58), 59)}、実用から遠ざかる。そのために親油基と親水基との間に、エチレンオキシドやプロピレンオキシドを導入したアルキルエーテル硫酸塩^{60), 61)}やアルキルエーテルカルボン酸塩⁶²⁾などが用いられる。

また、アルキル基に分枝をもたせることにより Krafft 点を低下させ、低温における可溶化が可能となる。しかも分枝アルキル系の方が可溶化量が多いことも見いだされている^{63), 64)}。

イオン性界面活性剤の場合、電解質の添加によって cmc が小さくなるので、可溶化量が増すことが知られている^{65)~67)}。一方、非電解質に関しては、ペンタノールやオクタノールを co-solubilized additives として添加することによりイオン性界面活性剤水溶液への可溶化量が影響されることが明らかにされている⁶⁵⁾。

2・2・2 非イオン性界面活性剤による可溶化

一般に、非イオン界面活性剤の cmc はアニオン系界面活性剤のそれより 1 オーダー低い、したがって、非イオン界面活性剤水溶液中への油の可溶化能はアニオン系界面活性剤系より大きい^{68), 69)}。しかし温度の影響を受けやすく、曇り点で界面活性剤と水とが分離してしまう欠点がある⁶⁶⁾。非イオン界面活性剤水溶液中への油の可溶化量はある温度範囲で急激に増加すること、塩添加、界面活性剤の親水基であるオキシエチレン鎖長、及び親油基であるアルキル基に依存することが知られている⁷⁰⁾。

最近、非イオン界面活性剤水溶液への油の可溶化に対する多価アルコールの添加効果が報告されている⁷¹⁾。それによるとポリオキシエチレンオレイルエーテル POE ($n=10$) 3 wt% 水溶液の水の一部を D-ソルビトール、グリセリンで置換することによって流動パラフィンの可溶化量が增大することが見いだされている。

2・2・3 水系における界面活性剤混合系による可溶化の向上

親水性の強いイオン性界面活性剤水溶液に親油性の強い非イオン性界面活性剤を加えると、ミセルの会合数が増し、イオン性/非イオン界面活性剤のある比率で溶液は濁り始める。これは界面活性剤相または液晶相がミセル溶液から分離するためで、混合することにより界面活性剤の親油性・親水性のバランスが変わるためである。このようにイオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤を混合し、適当な HLB にすると可溶化能を著しく向上することができる。たとえば、Fig-7 に示すように、親水性の強い $C_8H_{17}CH(C_6H_{13})COONa$ 単独だと、シクロヘキサンの可溶化量は 2.6 g/100 g aq. soln. であるが、これに親油性の強い $C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_2H$ が併用されると可溶化量は増加し、最大で 13.4 g/100 g aq. soln. までに達する⁷²⁾。

2・3 非水系可溶化

非水溶液中におけるミセル形成は、界面活性剤のアルキル基部を外側に、極性基部を内側にした、いわゆる逆(型)ミセルとなるが、水溶液系のように cmc がはっきりしない場合もあり、cmc が明確に存在するかどうかについても議論の対象になっている。そして仮に cmc

Fig-7 The solubilized region (I_w) of cyclohexane in 0.164 mol/kg aqueous micellar solutions of the mixture of branched soaps with $C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_2OH$. The solubilized region in L.C. is not determined.

と見られる濃度以上においても、その会合数は非水溶媒によって異なるが、数分子ないし十数分子というくらいでミセルと呼べるかどうか疑問の点がある⁷³⁾。また、cmc の値も 10^{-2} M で水中の場合の $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M より 1 オーダー大きい。しかし、被可溶化物である水の添加によって、はっきりしたミセルが形成され、可溶化が進むことが知られている^{74), 75)}。

2・3・1 非水系におけるイオン性界面活性剤による可溶化

イオン性界面活性剤は一般に親水性が強いいため単独ではあまりよい可溶化剤とはならない。そこで、cosurfactant や塩を加えて界面活性剤の HLB をつり合わせる試みが行われている⁷⁶⁾。

しかし、2 個のアルキル基鎖をもつ Aerosol OT はイオン性界面活性剤にもかかわらず非水溶媒にもよく溶解し、多量の水を可溶化することができる^{77)~79)}。また、水和した界面活性剤の融点である Krafft 点も二鎖型の方が低いことより実用的であるといえる。特に、二鎖型イオン性界面活性剤 $C_8H_{17} \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CH_2SO_3Na$ ($i-R_6SO_3Na$ と略す) は HLB のつり合いが良いため cosurfactant を必要とせず、塩の添加のみで HLB をつり合わせることができると報告されている^{76)~80)}。2 つのアルキル基鎖をもつものはカチオン系⁸¹⁾や非イオン系界面活性剤でも親油性が強く非水溶媒によく溶解する⁸²⁾。

2・3・2 非水系における非イオン界面活性剤による可溶化

非イオン界面活性剤の非水溶液による水の可溶化についても水系と同様、温度に依存し、ある狭い温度範囲で最大可溶化量が得られることが知られている^{83), 84)}。そ

してその最適温度（水飽和曇り点と呼ばれる）及び最大可溶化量は界面活性剤の構造、非水溶媒の種類⁸⁵⁾、ならびに塩類添加⁸⁹⁾などに大きく依存する。

アルキルフェニル=ポリオキシエチレン=エーテル系非イオン界面活性剤の親油基部分（アルキルフェニル， $R_m-C_6H_4O-$ ），と親水基部分〔ポリオキシエチレン， $(CH_2-CH_2O)_n-$ 〕との大きさを変えて，5 wt% シクロヘキサン溶液中への水の可溶化量の温度変化から水飽和曇り点と最大可溶化量を求めた結果が Fig.-8 に示されている⁸⁴⁾。これより，親油基部分と親水基部分とがともにある程度大きい界面活性剤が有効であることがわかる。

非イオン界面活性剤でも2つのアルキル基をもつものは親油性が強くなり，より非水溶媒に溶解しやすくなる⁸¹⁾。

非イオン界面活性剤同士の混合効果についてみると，より親水性の強いものを混合すると水飽和曇り点が高温側に移行し，逆に親油性の強い界面活性剤を添加すると水飽和曇り点が低温側に移行し，水最大可溶化量は増加する傾向が明らかになっている。前者の例に， $NPE_{7.4}$ とスクロースミリストート（SM）系が，後者の例に， $NPE_{7.4}$ と Span 20 系及び $NPE_{\bar{n}}$ 系列の $\bar{n}$ を短くした場合の例があげられる⁸⁴⁾。

2.3.3 非水系における界面活性剤混合系による可溶化の向上

非水系における混合界面活性剤による水の可溶化については，ドライクリーニング溶媒として最も多く用いられている四塩化エチレンを溶媒としてアニオンと非イオン界面活性剤，カチオンと非イオン界面活性剤の混合非水溶液における水の可溶化の温度依存性が調べられている⁸⁶⁾。すなわち，アニオン界面活性剤として Aerosol

Fig.-8 Effects of the hydrophilic and lipophilic chain length of $R_mC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ on the cloud point saturated with water and the maximum amount of solubilized water. [Concentration of $R_mC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$: 5 wt% (10 wt%)]

Fig.-9 Solubilization of water by cationic and nonionic surfactants in tetrachloroethylene solutions.

OT, カチオン界面活性剤としてブチルドデシルジメチルアンモニウム=プロミド（BDAB），非イオン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（平均オキシエチレン基数 $n=4, 6, 8, 10$ ）（NP=4, 6, 8, 10），ソルビタンモノオレアート（SMO），グリセリンモノオレアート（GMO）を用いて，それぞれの混合系について検討されている。

アニオンと非イオン界面活性剤混合系では，たとえば Aerosol OT : NP の混合比が 1 : 3 になると，高温領域に円形の白濁領域が現れ可溶化領域は減少するが，低温領域では可溶化領域が著しく広がる。たとえば，30°C の一定温度で混合溶液による可溶化量は，それぞれ単独の界面活性剤による可溶化量の和より 3 倍以上増加することが見いだされている。

カチオンと非イオン界面活性剤混合溶液系では，BDAB と NP=8, GMO 及び SMO との混合溶液について調べられているが，BDAB と SMO (1 : 1) 系の水の可溶化量は測定温度範囲すべてにわたって増加した。特に 50°C 付近で水の可溶化領域が急激に広がり，それぞれの界面活性剤による可溶化量の和より 14 倍も増加し，相乗効果が認められている（Fig.-9）。

2.4 ミクロエマルション

すでに述べてきたように界面活性剤溶液にある種の極性物質を添加することによりエマルションを安定化したり，可溶化能を増大させることを知った。Schulmann らは，イオン性界面活性剤/水/油系のエマルションに C_{4-5} 以上の長鎖アルコールを添加することにより，水，油を多量に含む透明な溶液を得て，これをミクロエマルション（microemulsion）と名づけた^{87)~89)}。ミクロエマルションは外観が青色透明の状態で，エマルション系なのか可溶化系なのか議論が分かれてきたが，その後，Friberg⁹⁰⁾ や篠田ら^{91), 92)} の相平衡図による検討からミクロエマルションが多量の油（または水）を可溶化し，膨潤したミセル水溶液（またはミセル油溶液）であることを明らかにした。したがって，可溶化量を増すには，ミ

クロエマルションの利用が有効である。

この場合，界面活性剤濃度は cmc より充分高く（たとえば 5 wt%），すでに可溶化の項でも述べられている。

ミクロエマルションの生成について，イオン性界面活性剤/水/油系においては，イオン性界面活性剤の強い親水性を抑えるため混合ミセルを形成する長鎖アルコール等のいわゆる co-surfactant を加えたり^{78), 93)}，塩析効果のある無機塩などを加えて HLB を適当にすることが必要である⁸⁴⁾。この場合，co-surfactant はエチレンオキシドの付加モル

数の少ない非イオン界面活性剤であってもよい⁹⁰⁾。一方、非イオン界面活性剤系については、非イオン界面活性剤/水/油系の温度調節、エチレンオキシド鎖長の調節などを行ってマイクロエマルションを生成する条件を選ぶことが重要となる⁹⁰⁾。

以上、水系、非水系の可溶化について簡単に述べてきたが、国枝ら⁹¹⁾は、水と油の相溶性を相平衡図を用いて研究し、なるべく少量の界面活性剤で可溶化量を増大させる条件として次のことを提唱している。

- 1) 単一または混合界面活性剤の HLB (すなわち PIT) が適度なこと。
- 2) 非イオン性界面活性剤に関しては適度な温度 (PIT 付近) を選ぶこと。
- 3) 混合界面活性剤の場合は HLB (または PIT) が適度となるよう混合すること。
- 4) 2 種の界面活性剤を混合して用いるときは両者の HLB がたがいに近いことが望ましいこと。
- 5) もし HLB が近いならイオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の混合がよいこと。
- 6) 同じ HLB (または PIT) のものでは親油基、親水基の大きい方が界面活性剤濃度はより低濃度でよいこと。

2.5 その他の溶解剤

2.5.1 Hydrotrope

以上述べてきた界面活性剤の可溶化効果に対し、水不溶性のニトロベンゼン、酢酸エチル、ベンジルアルコール、レシチン及びその誘導体などの有機物を水に溶解させるものに“ヒドロトロプ” (Hydrotrope) と呼ばれるものがある⁹⁰⁾⁻⁹³⁾。これらに属するものとしては、ベンゼン、トルエン等のスルホン酸塩のほか、脂肪族、芳香族ならびにアルキル環状化合物のカルボン酸塩等が含まれ、比較的低分子量の有機化合物で、分子中に親水基と親油基をもち、他の有機化合物を水あるいは塩類の水溶液中に高濃度に溶かす性質をもっている。これらは分子構造のうえからは界面活性剤に類似しているが、アルキル基が短く、たとえば, lower alkylbenzene sulfonate のようなもので、この分子に多数の水分子が会合して一つの新しい溶媒ができるものと見なされる。この場合, sulfonate と水とのモル比は一般の無機塩と大体同じ程度の大きさと見られ、一方、ヒドロトロプと被溶解物質とは分子性付加物 (molecular adducts) を形成して溶解性が増加すると見られている^{99), 100)}。

代表的なヒドロトロプとしては、次のようなものがあり、その溶解性は温度により影響されるが、

クメンスルホナート > エチルベンゼンスルホナート ≒ トルエンスルホナート > *m*-キシレンスルホナート > ベンゼンスルホナート ≒ *o*-キシレンスルホナート > *p*-キシレンスルホナート

の順である。

これらは被溶解物質ならびに塩類溶液の違いによって若干異なるが、イオン性界面活性剤などを高濃度にビルダー溶液に溶解してつくられるヘビー・デューティ液体洗剤のような場合¹⁰¹⁾、ヒドロトロプ分子の構造としては側鎖の炭素数や分枝状態によって左右されるが、大体、炭素数 9 個 (C₉) 位のところに落ち着くことが見いだされている。炭素数があまり大きくなるとヒドロトロプ自身の溶解度が減少して本来の目的に沿わなくなる。

その他、いわゆる可溶化剤としては、水の水素結合を断ち切って有機化合物を溶解しやすくする効果のあるものとして、尿素、チオ尿素などの尿素誘導体がある。

2.5.2 その他の溶解剤

その他の溶解剤として各種の無極性、極性の異なる有機溶媒があり、前者には脂肪族、芳香族、環状化合物が含まれ、後者にはアルコール、エーテル、ケトン、エステル、アミン、複素環化合物その他多くの有機化合物があり、それらは前述した溶解性パラメーター成分も明らかにされている。そして、溶解に関して多くの理論的、実験的研究がなされており、その中には“混合の妙”といわれるものも数多くあるが、それは別の機会に譲る。

(昭和 59 年 7 月 26 日受理)

文 献

- 1) 伊勢村寿三, 化学の研究, **9**, 159 (1951)
- 2) 荻野圭三, 太田基己, 油化学, **23**, 28 (1974)
- 3) K. Ogino, H. Umetsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1543 (1978)
- 4) 米山雄二, 荻野圭三, 油化学, **32**, 43 (1983)
- 5) K. Ogino, M. Ota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1187 (1976)
- 6) 岡本国雄, 大石秀夫, 薬学誌, **97**, 251 (1977)
- 7) K. Ogihara, M. Ueno, K. Meguro, *Yukagaku*, **31**, 146 (1981)
- 8) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 270 (1969)
- 9) K. Shinoda, H. Saito, H. Arai, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 624 (1971)
- 10) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
- 11) K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1967)
- 12) 公開特許 昭 56-144,732 (1981)
- 13) 鷺谷広道, 竹ノ内正紀, 油化学, **30**, 38 (1981)
- 14) H. Sagitani, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 738 (1981)
- 15) 鷺谷広道, 服部孝雄, 鍋田一男, 永井昌義, 日化, **1983**, 1399
- 16) S. Saito, *Kolloid Z.*, **133**, 12 (1953), **137**, 93 (1954)
- 17) U.P. Stranss, E.G. Jackson, *J. Polymer Sci.*, **6**, 649 (1951)
- 18) 立松良一, 長瀬俊治, 犬飼 鑑, 油化学, **33**, 46 (1984)
- 19) 熊野可丸, 中村 新, 田原定明, 公開特許 53-129,185 (1978)
- 20) 谷口康雄, 公開特許, 56-147,622 (1981)
- 21) 鷺谷広道, 篠田耕三, 油化学, **24**, 171 (1975)
- 22) K. Shinoda, H. Sagitani, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 68 (1978)
- 23) 鷺谷広道, 湯浅正治, 油化学, **26**, 240 (1977)

- 24) E.W.J. Verway, J. Th. G. Overbeek, "Theory of the stability of Lyophobic Colloids" Elsevier Pub. Co. New York (1948)
- 25) 北原文雄, 渡辺 昌編 "界面電気現象" (共立出版) (1978)
- 26) A. Watanabe, *Bull. Inst. Chem. Research Kyoto University* (1960)
- 27) J.C. Harris, J.R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds" Interscience Publishes, Inc. (1961)
- 28) B. Tamamushi, K. Tamaki, "Surface Activity Proceeding of 2nd Intern Congress, London (1957)
- 29) H.P. Boehm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5**, 533 (1966)
- 30) M.L. Corrin, E.L. Lind, A. Roginsky, W.D. Harkins, *J. Colloid Sci.*, **4**, 485 (1949)
- 31) 安部郁夫, 林 勝己, 北川睦夫, 油化学, **25**, 145 (1976), **26**, 355 (1977)
- 32) 浅川丈夫, 荻野圭三, 第36回コロイドおよび界面化学討論会発表 (1983.10.9)
- 33) 北 龍二, 木暮郁雄, 色材, **53**, 299 (1980)
- 34) F. Tokiwa, T. Imamura, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 571 (1968)
- 35) 竹内 節, 常盤文克, 谷野幸雄, 服部健一, 工 化, **74**, 2239 (1971)
- 36) 青木由郎, 色材, **51**, 651 (1978)
- 37) 石上 裕, 鈴木 茂, 山崎信助, 鈴木 洋, 色材, **54**, 671 (1981)
- 38) 荻原公彦, 富岡真幸, 江角邦男, 目黒謙次郎, 色材, **54**, 546 (1982)
- 39) B.R. Vijayendran, ACS Symposium Series, **9**, "Colloidal Dispersions and Micellar Behavior", 211 (1975)
- 40) R. Abe, H. Kuno, *Kolloid-Z.*, **181**, 70 (1962)
- 41) W. Black, F.H. Hesselink, T. Topham, *Kolloid-Z. u. Z. polymers.*, **213**, 150 (1966)
- 42) 藤谷俊英, 佐藤忠明, 色材, **55**, 459 (1982)
- 43) C.M. Hansen, K. Shaarup, *J. Paint Tech.*, **39**, 511 (1967)
- 44) 由井 浩, *Plastic Age*, 105 (1979)
- 45) 高橋 浩, 生産研究, **33**, 255 (1981)
- 46) A.F. Sherwood, S.M. Rybicka, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **49**, 648 (1966)
- 47) 高橋 浩, 生産研究, **26**, 490 (1974)
- 48) H.G. Dekking, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1641 (1965) **11**, 23 (1967)
- 49) A.A. Cuijs *et al.*, *Kolloid Z.*, **31**, 779 (1969)
- 50) E.M. Dannenberg *et al.*, *Colloq. Intern. du C.N.R.S.* No. 231 (1975)
- 51) 寺田 裕, 高分子, **26**, 695 (1977)
- 52) チタネートカップリング剤 (味の素技術資料)
- 53) 北原文雄ら, "界面活性剤" 講談社 (1979) p. 69
- 54) J.W. McBain, M.E.L. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2610 (1936)
- 55) J.W. McBain, H. McHan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3838 (1948)
- 56) K. Ogino, M. Abe, N. Takeshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3679 (1976); **51**, 1880 (1978); **53**, 611 (1980)
- 57) P.H. Elworthy, C.B. Macfarlane, *J. Chem. Soc.*, **1963** 907
- 58) K. Shinoda, T. Soda, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2072 (1963)
- 59) K. Ogino, Y. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2683 (1976)
- 60) M. Hato, M. Tahara, Y. Suda, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 458 (1979)
- 61) 辻井 薫, 岡橋憲司, 竹内 節, 油化学, **30**, 566 (1981)
- 62) 荻野圭三, 阿地孝則, 田端勇仁, 日化, **1980**, 1385
- 63) H. Sagitani, T. Suzuki, M. Nagai, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 11 (1982)
- 64) K. Shinoda, H. Sagitani, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2018 (1983)
- 65) H.B. Kelevens, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3780 (1950)
- 66) H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 10 (1967)
- 67) K. Shinoda, H. Takeda, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 642 (1976)
- 68) H.B. Kelevens, *Chem. Rev.*, **47**, 1 (1950)
- 69) K. Shinoda, "Solvent Properties of Surfactant Solutions" Marcel Dekker N.Y., (1967) p. 51
- 70) 今野紀二郎, 北原文雄, 油化学, **22**, 335 (1973)
- 71) 鷺谷広道, 池田由美子, 大郷保治, 油化学, **33**, 156 (1984)
- 72) H. Sagitani, T. Suzuki, M. Nagai, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 11 (1982)
- 73) K. Shinoda, "Colloid Surfactants" Academic Press. N. Y. (1963) p. 1
- 74) A. Kitahara, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2788 (1965)
- 75) E. Sjöblom, S. Friberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 16 (1978)
- 76) 柴田 裕, 篠田耕三, 第49回日本化学会春季年会発表 (1984.4.1)
- 77) K. Konno, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 469 (1971)
- 78) H.F. Eicke, P.E. Zinshi, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 131 (1978)
- 79) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 577 (1979)
- 80) 国枝博信, 日化, **1977**, 151
- 81) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1710 (1978)
- 82) 高橋秀男, 大橋秀明, 桑村常彦, 油化学, **24**, 43 (1975)
- 83) K. Konno, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 221 (1970)
- 84) 斉藤 博, 日化, **1972**, 491
- 85) K. Shinoda, T. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 56 (1967)
- 86) 今野紀二郎, 松山隆夫, 北原文雄, 油化学, **23**, 571 (1974)
- 87) J.H. Schulman, D.P. Riley, *J. Colloid Sci.*, **3**, 383 (1948)
- 88) J.H. Schulman, J.A. Friend, *J. Colloid Sci.*, **4**, 497 (1949)
- 89) J.E. Bowcott, J.H. Schulman, *Z. Electrochem.*, **59**, 283 (1955)
- 90) S. Friberg, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 578 (1971)
- 91) 国枝博信, 篠田耕三, 日化, **1972**, 2001
- 92) K. Shinoda, S. Friberg, *Advance Colloid Interface Sci.*, **4**, 281 (1975)
- 93) D.O. Shab, R.M. Hamlin, *Science*, **171**, 483 (1971)
- 94) H.F. Eicke, H. Christen, *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 417 (1974); **48**, 281 (1974)
- 95) H. Sagitani, S.E. Friberg, *J. Dispersion Sci., Tech= nol.*, **1**, 151 (1980)
- 96) C. Neuberg, *Biochem. Z.*, **76**, 107 (1916)
- 97) C. Neuberg, H.A. Fischer, *Rec. Trav. Chim.*, **59**, 77 (1940)
- 98) C.D. Moor, M. Bell, *Am. Perfumer, & Cosmetics*. June. 25 (1959)
- 99) R.L. Huddleston, E.A. Setzkom, *Soap & Chem. Spe= ciality*, **3**, 63 (1965)
- 100) 荻野圭三, 化学市場研究資料 67-6 (1967)
- 101) M. Mausner, P. Sosis, *Soap & Chem. Speciality*, **2**, 47 (1962)