報 文

多分枝第三級カルボン酸からの界面活性剤の合成と物性

中辻 洋司*・上野 真吾*・木寺 洋介*・益山 新樹*・
岡原 光男*・川崎 宏**

* 大阪大学工学部応用化学科 (〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1)

** 出光石油化学(株) 化成品研究所 (〒745 山口県徳山市新宮町 1-1)

Synthesis and Properties of Surfactants Derived from Highly Branched Tertiary Carboxylic Acids

Yohji NAKATSUJI*, Shingo UENO*, Yohsuke KIDERA*, Araki MASUYAMA*,
Mitsuo OKAHARA*, and Hiroshi KAWASAKI**

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
(2-1, Yamada-oka, Suita-shi, Osaka-fu, 〒565)

** Chemical Research Laboratory, Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.
(1-1, Shingu-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi-ken, 〒745)

Several surfactants were derived from highly branched carboxylic acids, prepared by the carbonylation of isobutylene oligomers. Surface and forming properties, and wetting ability toward a felt chip were examined. Ionic surfactants such as sodium sulfonate, sodium sulfates, quaternary ammonium salts, and the betaine derivative showed good ability for lowering surface tension and excellent wetting ability. Micelle forming properties were relatively poor compared to the corresponding linear analogs. To characterize the highly branched structure of hydrophobic group in surfactants several connecting groups between the hydrophilic group and the highly branched moiety were investigated for series of sodium sulfate derivatives. Micelle forming properties improved by increase in the hydrophobicity of the connecting chains without decrease in water solubility. The esters of carboxylic acid and the poly (ethylene glycol), a nonionic surfactant, could be easily prepared and were found to have the qualities mentioned above due to their highly branched structures.

1 緒 言

最近、枝分かれしたアルキル鎖をもつ第三級カルボン酸がイソブチレンオリゴマーのカルボニル化反応によって工業的に安価に製造されるようになり、各工業分野における利用が検討されている¹⁾。多分枝第三級カルボン酸の高度な枝分かれ構造を界面活性剤の疎水基としてとらえた場合、直鎖型の対極に位置する典型的な分枝型とみなすことができ、その特殊な構造が界面活性剤の諸物性にどのような影響を与えるか興味をもたれる。以上の観点から本研究では、典型的な分枝型界面活性剤の特徴を明らかにすることを目的として、多分枝第三級カルボン酸に諸種修飾を施すことによって対応する界面活性剤へと誘導し、その基本的な界面物性を測定した。本研

連絡者：中辻洋司

究で合成した化合物(1~9)及び参照化合物として用いた硫酸 *n*-アルキル=ナトリウム(10)の構造を Fig.-1 に示す。

2 実 験

2.1 試 料

原料カルボン酸として、出光石油化学(株)製の多分枝第三級カルボン酸²⁾であるエクアシッド13(以下A-13と略す)(炭素数13のカルボン酸含量97.2 wt %;中和価274)とエクアシッド9(以下A-9と略す)(炭素数9のカルボン酸含量97.8 wt %;中和価350)を使用した。

2.2 合 成

2.2.1 多分枝第三級アシルクロリドの合成

A-13 (0.04 mol, 8.56 g) を 50℃でかくはんしながら

Fig.-1 Structure of surfactants (1~9) derived from highly branched tertiary carboxylic acids and sodium linear alkyl sulfates (10).

塩化チオニル (0.08 mol, 9.52 g) を 30 min かけて滴下した。50℃ で 2 h 反応後、軽沸分を留去し、赤茶色半透明の粘ちょうな液体としてほぼ定量的に対応するアシルクロリド (以下 Cl-13 と略す) を得た。IR スペクトルより、原料カルボン酸由来の 1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) における吸収の消失と、 1780 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) における吸収によりその生成を確認した。A-9 由来のアシルクロリド (以下 Cl-9 と略す) も同様の方法により合成した。

2・2・2 スルホン酸塩型アニオン界面活性剤 (1) の合成

タウリン (0.03 mol, 3.75 g) と水酸化ナトリウム (0.03 mol, 1.20 g) をメタノール (400 mL) に溶かし、

メタノールを留去することによりタウリンナトリウム塩とした。Cl-13 (0.02 mol, 4.64 g), トリエチルアミン (0.03 mol, 3.03 g), タウリンナトリウム塩 (0.024 mol, 3.53 g) を混合し、常温で 24 h かくはんした。これに水 (150 mL) を加え、1-ブタノール (150 mL で 2 回) で抽出した後、1-ブタノールを留去した。IR スペクトルから若干量のアシルクロリド及びカルボン酸の混在が認められたので不純物の吸収が消失するまでヘキサンによるデカンテーションを繰り返し、これらを除去した。赤橙色半透明の粘ちょうな液体として目的物 (1) (2.71 g, 40 %) を得た。IR : 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); NMR (CD_3Cl_2), δ : 0.84~1.44 (m, 25 H), 3.08~3.30 (m, 2 H,

-CONHCH₂CH₂-), 3.58~3.70 (t, 2 H, -CONHCH₂CH₂-).

2・2・3 硫酸エステル塩型アニオン界面活性剤(2~5)の合成

一例として**3b**の例を示す。ヘキサメチレングリコール(0.04 mol, 4.72 g), トリエチルアミン(0.08 mol, 8.08 g), 1,2-ジクロロエタン(10 mL)を混合し, 還流条件下, Cl-13(0.02 mol, 4.64 g)の1,2-ジクロロエタン(10 mL)溶液を1 h かけて徐々に滴下しさらに4 h 還流した。溶媒留去後, 水(100 mL)を加え, ジクロロメタン(100 mLで2回)で抽出した後, 溶媒を留去した。残分をクーゲルロール蒸留(110°C/0.03 mmHg)し, エステル誘導体を得た。収量4.50 g。収率72%。透明粘ちょう液体。次に, 得られたエステル誘導体(0.003 mol, 0.94 g)をクロロホルム(30 mL)溶液とし, 約0°Cでかくはんしながら, クロロ硫酸(0.006 mol, 0.70 g)を30 min かけて滴下し, さらに2.5 h かくはんした。これに温度を0°Cに保ったまま水酸化ナトリウム(0.006 mol, 0.24 g)のメタノール(150 mL)溶液, さらに炭酸ナトリウムを少量加えた後, メタノール, クロロホルムを留去した。残分に水(100 mL)を加え, 1-ブタノール(100 mLで2回)で抽出し, 硫酸マグネシウム(無水物)で乾燥後, 1-ブタノールを留去した。さらに水(70 mL), メタノール(30 mL)を加え, ヘキサン(50 mLで2回)で洗浄し, 水, メタノールを留去することによって目的物**4b**を得た。収量0.74 g。収率43%(A-13基準)。白色固体。

他の硫酸エステル塩型界面活性剤も同様の方法に準拠して, 中間体のエステルアルコールをクーゲルロール蒸留により精製した後, 硫酸エステル化を行い, 合成した。原料カルボン酸基準の収率, 形状並びにスペクトルデータを以下に記す。

(**2a**) 収率: 42%; 白色ワックス状固体; IR: 1730 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.66~1.84 (m, 29 H), 3.91~4.21 (m, 4 H, -COOCH₂+CH₂OSO₃Na).

(**2b**) 収率: 39%; 白色ワックス状固体; IR: 1730 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.68~1.90 (m, 33 H), 3.96~4.16 (m, 4 H, -COOCH₂+CH₂OSO₃Na).

(**3a**) 収率: 41%; 淡黄色ワックス状固体; IR: 1730 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.64~1.85 (m, 29 H), 4.00~4.32 (m, 4 H, -COOCH₂+CH₂OSO₃Na).

(**3b**) 収率: 43%; 白色ワックス状固体; IR: 1720 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.76~1.72 (m, 33 H), 3.90~4.16 (m, 4 H, -COOCH₂+CH₂OSO₃Na).

(**3c**) 収率: 49%; 淡黄色ワックス状固体; IR: 1730 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.64~1.92 (m, 37 H), 4.00~4.28 (m, 4 H, -COOCH₂+CH₂OSO₃Na).

(**4a**) 収率: 50%; 白色にかわ状固体; IR: 1740

cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.64~2.60 (m, 25 H), 3.60~4.12 (m, 4 H, -OCH₂-), 4.24~4.64 (m, 4 H, -COOCH₂+CH₂OSO₃Na).

(**4b**) 収率: 51%; 白色にかわ状固体; IR: 1730 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.72~1.44 (m, 25 H), 3.64~3.96 (m, 8 H, -OCH₂-), 4.11~4.48 (m, 4 H, -COOCH₂+CH₂OSO₃Na).

(5) 収率: 29%; 白色にかわ状固体; IR: 1740 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.68~1.48 (m, 34 H), 3.36~5.26 (m, 9 H).

2・2・4 第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(6)の合成

Cl-13(0.04 mol, 9.28 g), 3-(ジメチルアミノ)-1-ブロパノール(0.08 mol, 8.24 g)を混合し, 50°Cで3 h かくはんした。これに水(150 mL)を加え, ジクロロメタン(150 mLで2回)で抽出した後, ジクロロメタンを留去した。残分をクーゲルロール蒸留(70°C/0.05 mmHg)し, 透明な液体として中間体エステル化合物(8.73 g, 73%)を得た。IR: 1730 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.80~1.16 (m, 25 H), 1.64~1.95 (m, 2 H, -COOCH₂CH₂CH₂-), 2.24 [s, 6 H, -N(CH₃)₂], 2.88~2.44 [t, 2 H, -CH₂N(CH₃)₂], 4.04~4.17 (m, 2 H, -COOCH₂-).

次に得られたエステル誘導体(0.01 mol, 2.99 g), ヨウ化メチル(0.03 mol, 4.26 g)を封管し, 時々振り混ぜながら80°Cの水浴中で3 h 反応させた。冷却後開封し, ジクロロメタン(50 mL)で洗浄してなす型フラスコに移しかえ, 過剰のヨウ化メチル並びにジクロロメタンを留去した。薄黄色の固体としてほぼ定量的に対応する第四級アンモニウム塩(6)を得た。IR: 1720 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.84~1.20 (m, 25 H), 2.16~2.40 (m, 2 H, -COOCH₂CH₂CH₂-), 3.56 [s, 9 H, -N(CH₃)₃], 3.72~3.88 [m, 2 H, -CH₂N(CH₃)₃], 4.20~4.32 (m, 2 H, -COOCH₂-).

2・2・5 第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(7)の合成

Cl-13(0.04 mol, 9.28 g)及び溶媒として用いたジクロロメタン(10 mL)を70°Cでかくはんしながら, *N,N*-ジメチルエチレンジアミン(0.08 mol, 7.04 g)を30 min かけて滴下した。3 h 後冷却し, 炭酸ナトリウム(0.06 mol)水溶液(150 mL)を加え, ジクロロメタン(150 mLで2回)で抽出した後, ジクロロメタンを留去した。残分をクーゲルロール蒸留(75°C/0.04 mmHg)し, 透明粘ちょうな液体として中間体アミド化合物(9.54 g, 84%)を得た。IR: 1640 cm⁻¹ (ν_{C=O}); NMR (CDCl₃), δ: 0.84~1.16 (m, 25 H), 2.24 [s, 6 H, -N(CH₃)₂], 2.34~2.48 [t, 2 H, -CH₂N(CH₃)₂], 3.24~3.42 (m, 2 H, -CONHCH₂-).

上記アミド誘導体 (0.015 mol, 4.26 g), 塩化ベンジル (0.017 mol, 2.16 g) を混合し, 120°C で 5 h 反応した。これにヘキサン (50 mL で 2 回) を加えデカンテーションを行って不純物を除き, シリカゲルショートカラム (エタノール 100 %) で精製し, ほぼ定量的に目的物 (7) を得た。IR : 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); NMR (CDCl_3), δ : 0.72~1.24 (m, 25 H), 3.36 [s, 6 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.86 (bs, 4 H, $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$), 4.92 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$), 7.34~7.60 (m, 5 H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$).

2・2・6 ベタイン型両性界面活性剤 (8) の合成

2・2・5 で合成した中間生成物アミド誘導体 (0.01 mol, 2.84 g), モノクロロ酢酸ナトリウム (0.01 mol, 1.17 g), 水 (1.5 mL) を 95~100°C に保ち, 水は蒸発させながら 3 h かくはんした。酢酸エチル (40 mL) を加え, 硫酸ナトリウム (無水物) 3 g で乾燥後, 温時汙過し, 不溶の結晶及び硫酸ナトリウムを除去し, 酢酸エチルを留去した。淡黄色半透明の極めて粘ちょうな液体として, ほぼ定量的に目的物 (8) を得た。IR : 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); NMR (CDCl_3), δ : 0.72~1.20 (m, 25 H), 3.40 [s, 6 H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$], 3.80 [bs, 4 H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$], 4.00 (bs, 2 H, $-\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$).

2・2・7 ポリ (オキシエチレン) 型非イオン界面活性剤 (9) の合成

エチレングリコール (0.04 mol, 2.48 g), トリエチルアミン (0.08 mol, 8.08 g), ジクロロエタン (5 mL) を混合し, 還流条件下, Cl-13 (0.02 mol, 4.64 g) のジクロロエタン溶液 (5 mL) を 1 h かけて滴下し, さらに 4 h 還流した。溶媒留去後, 水 (100 mL で 2 回) で抽出し, ジクロロメタンを留去した。残分をクーゲルロール蒸留 (110°C/0.03 mmHg) し, 中間体エステル誘導体を得た。収量 3.97 g. 収率 77 %. 透明粘ちょう液体。IR : 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); NMR (CDCl_3), δ : 0.76~1.24 (m, 25 H), 3.80~3.88 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 4.16~4.28 (m, 2 H, $-\text{COOCH}_2-$).

次に得られたエステル誘導体 (0.007 mol, 1.81 g) と水酸化カリウム (85 %, 0.007 mol, 0.046 g) を混合し, 110°C でかくはんしながらエチレンオキシドを 4 h 吹き込んだ。これに水 (100 mL) を加え, 1-ブタノール (100 mL で 2 回) で抽出した後, 1-ブタノールを留去した。残分をクーゲルロール蒸留 (120°C/0.05 mmHg) し, 低沸点成分を除いた。収量 2.10 g. 収率 33 % (A-13 基準)。薄黄色粘ちょう液体。IR : 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); NMR (CDCl_3), δ : 0.76~1.12 (m, 25 H), 3.64 (bs, 41 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.12~4.28 (m, 2 H, $-\text{COOCH}_2-$).

2・3 界面物性の測定

試料水溶液の表面張力は, Wilhelmy 式測定装置 (島

津 ST-1) を用いたガラス吊板法により 20°C で測定した。クラフト点 (T_{KP}) 及び曇り点 (T_{CP}) は常法に従い, 各試料 1 wt % 水溶液で測定した。起泡力及び泡沫安定性は 1 wt % 水溶液について半微量 TK 法³⁾により 20°C で測定した。浸透力は, 内径 30 mm の 100 mL メスシリンダーにいれた所定濃度の試料溶液 50 mL の液面上においたフェルト片 (JIS-R 28 W 規格, 15 mm × 15 mm, ステンレスフック付き 70 mg) の沈降時間を測定することにより評価した。

3 結果及び考察

本研究で合成した界面活性剤 (1~9) は, いずれもいくつかの混合物からなる多分枝第三級カルボン酸のエステルあるいはアミド誘導体であり, 詳細は実験項に記載した。多分枝第三級カルボン酸誘導体の特長は, 第一級あるいは第二級カルボン酸誘導体と比較してきわめて耐加水分解性に優れている点である¹⁾。

合成した化合物の表面張力-濃度曲線の代表例として, 硫酸エステル塩型化合物 (2, 3, 4) の結果を Fig.-2 に示す。なお, 他の化合物もすべて上記曲線において明確な屈曲点が認められた。界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc), 表面張力低下能 (γ_{cmc}) 及びクラフト点 (T_{KP}) を Table-1 に示す。エクアシッド 13 (A-13) のナトリウム塩はきわめて親水性が高く, 0.1 M 以下の濃度では cmc が認められないため, このままでは界面活性剤として不適である。従って, 疎水基と親水基の間に適当な

Fig.-2 Surface tension vs concentration plots of surfactants 2, 3, and 4.

Table-1 The cmc, γ_{cmc} and T_{Kp} values of compounds 1~10.

Surfactant	cmc (mM)	γ_{cmc} (mN/m)	T_{Kp}^a (°C)
1	20	29	<0
2 a	3.0	33	<0
2 b	0.59	35	<0
3 a	7.7	31	<0
3 b	0.93	29	<0
3 c	0.28	30	<0
4 a	4.1	26	<0
4 b	3.5	28	<0
5	1.3	30	<0
6	12	28	<0
7	17	29	<0
8	14	29	<0
9	0.086	31	<0
10 a ^{b)}	8.2	38	16
10 b ^{c)}	2.1 (25°C)	35 (25°C)	30
10 c ^{c)}	0.58 (40°C)	37 (60°C)	45

a) Krafft point b) ref. 4 c) ref. 5

連結基を導入することによって疎水性を向上させる必要があると考えた。多分枝第三級カルボン酸のエステルあるいはアミド結合は耐加水分解性が高いため、これらの結合形成反応により簡単かつ安定な連結基を導入することができる。比較的容易に入手でき、合成ステップ数を

少なくすることを念頭において、まず連結基部分の短いものを選び、親水基構造を変化させ、アニオン (1), カチオン (6, 7), 両性 (8), 非イオン界面活性剤 (9) を合成した。その結果、非イオン界面活性剤を別にして、連結基がメチレン数 2 から 3 のもの (1, 6, 7, 8) では、いずれも cmc が 12~20 mM 程度と高いものの表面張力低下能は 28~29 mN/m と大変優れていることがわかった。

単一成分の界面活性剤における飽和炭化水素疎水基構造と cmc あるいは表面吸着の有効度などとの関係は、桑村らによってかなり体系化されている⁶⁾。本研究では混合物であることを踏まえた上で、この多分枝構造に基づく疎水基の特徴を明らかにするため、親水基を硫酸エステル塩 (2~5) に固定し、連結基構造が界面物性に及ぼす効果について検討した。A-13 由来の疎水基をもつ界面活性剤 (3) の場合、連結基のメチレン鎖長を 4 (3 a), 6 (3 b), 8 (3 c) と増加させると当然ミセル形成能は増大するが、このときクラフト点はいずれも 0°C 以下で高い水溶性が維持されていることがわかった。もちろん、直鎖型界面活性剤 (10) の場合にも、疎水基を大きくすることにより cmc を下げることができるが、クラフト点は上昇するため水溶性が問題となる。本研究の多分枝型界面活性剤はいずれの場合も表面張力低下能は高い。これは単一成分の多鎖型界面活性剤の表面吸着の有効度は、対応する構造の単鎖型に比べて大きいというハートレイ効果⁷⁾と明確に対応している。また A-9 由

Table-2 Foaming properties and wetting ability of compounds 1~10 and Aerosol OT.

Surfactant	Foam volume (mL)		Wetting time (s)		
	0 min	5 min	1 wt %	0.6 wt %	0.1 wt %
1	100	0	4	13	—
2 a	240	60	7	—	—
2 b	250	80	7	—	11
3 a	140	20	4	—	—
3 b	260	260	4	4	5
3 c	260	260	4	—	6
4 a	240	140	3	—	—
4 b	200	200	3	—	—
5	250	0	2	—	8
6	210	40	4	5	—
7	100	0	5	9	—
8	210	0	4	5	—
9	240	20	4	4	6
10 a	250	70	14	30	—
Aerosol OT ^{a)}	—	—	—	—	5 ^{a)}

a) Sodium 1,2-bis[(2-ethylhexyl)oxycarbonyl]-1-ethanesulfonate; ref. 11

来の界面活性剤 (2) と A-13 由来の界面活性剤 (3) について、分子量が同じである場合 (2 a と 3 a あるいは 2 b と 3 b) には、連結基の直鎖部位の長い界面活性剤 (2) の方がミセル形成能に優れており、一方、表面張力低下能は主鎖部分が大きい界面活性剤 (3) の方が優れている。これらの結果は、いずれの界面活性剤も直鎖の連結基をもつものの、A-13 から誘導された界面活性剤 (3) は A-9 から誘導された界面活性剤 (2) に比べ分枝部分の寄与が大きいことによるものと考えられる。すなわち、同じく分枝構造をもつものであっても、このように化合物 (2) と (3) で微妙に分枝の大きさの差が反映されておりきわめて興味深い。また、オキシエチレン単位を連結基として用いることによってミセル形成能を高めることができる。これはイオン性基の近傍のエーテル酸素は疎水的に働くためである^{8)~10)}。本界面活性剤の場合にも化合物 (3 a) に比べ化合物 (4 a) あるいは (4 b) の方が低い cmc を示した。

界面活性剤の起泡力、泡沫安定性並びに浸透力の結果を Table-2 に示す。連結基の短い一部のもの (1, 3 a, 7) を除き、おおむね起泡力は良好であるが、泡沫安定性にはかなり差が認められる。直鎖型 (10 a) に比べ、浸透力は cmc 以上の濃度ではいずれの界面活性剤も良好であるが、特に、界面活性剤 (3 b) 及び (3 c) が市販の浸透剤として広く用いられている Aerosol OT に匹敵する浸透力を示したことは特筆される。A-9 由来のものと A-13 由来のものを比較した場合 (2 a と 3 a あるいは 2 b と 3 b)、前述したように cmc や γ_{cmc} に対して分枝構造の寄与の大きいことが見いだされた A-13 由来のものの方が高い浸透力を示すことがわかった。これも浸透力に与える枝分かれの程度の差を明確に反映している結果と考えられる。

4 結 論

多分枝第三級カルボン酸をビルディングブロックとして、そのエステル誘導体の高い耐加水分解性を活用し、

適当な連結基をはさんで親水基を導入することにより、表面張力低下能に優れ、水溶性の良好なアニオン界面活性剤を合成した。典型的な分枝型界面活性剤である構造上の特徴に着目して疎水基部分の構造を系統的に変化させることにより、当該界面活性剤の疎水基部分の枝分かれの程度が増すと、ミセル形成能は若干低下するものの、界面張力低下能並びに浸透力が向上することを明らかにした。一方、非イオン界面活性剤である多分枝第三級カルボン酸ポリ(オキシエチレン)エステル (9) は化学安定性はもちろんのこと、ミセル形成能、表面張力低下能、浸透力ともに優れており、合成も容易であることからノニルフェノールのエチレンオキシド付加物と同様の用途が期待される。

[平成 4 年 (1992 年) 2 月 19 日受理]

文 献

- 1) 相馬芳枝, 佐野 寛, 三輪秀明, 川崎 宏, 市原 収, 有合化, 48, 92 (1990)
- 2) 川崎 宏, 市原 収, 公開特許, 昭和 64-3145
- 3) 矢野 弥, 木村和三郎, 油化学, 11, 138 (1962)
- 4) Y-p. Zhu, A. Masuyama, Y. Kirito, M. Okahara, M.J. Rosen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69, 626 (1992)
- 5) M.J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", 2nd ed., John Wiley & Sons, N.Y. (1989), p. 123, 126, 220
- 6) 桑原常彦, "界面活性剤", 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原 一郎編, 講談社 (1979) p. 10
- 7) G.S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 30 (1941)
- 8) J.K. Weil, R.G. Bistline, A.J. Stirton, *J. Phys. Chem.*, 62, 1083 (1958)
- 9) D.S. Murphy, Z.H. Zhu, X.Y. Yuan, M.J. Rosen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 197 (1990)
- 10) Y-p. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 268 (1991)
- 11) Y-p. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 459 (1991)