解 説 (4)

洗 浄 と 界 面 現 象

出 口 勝 彦

花王株式会社・家庭品研究所 〒321-34 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606

(1990 年 11 月 15 日 受理)

Detergency and Interfacial Phenomena

Katsuhiko DEGUCHI

Household Products Research Laboratories, Kao Corporation

2606, Akabane, Ichikaimachi, Haga, Tochigi 321-34

(Received November 15, 1990)

我々の極く身近な家庭での洗浄（特に衣料の洗浄）に焦点を当て解説した。固体汚れに対する DLVO 理論及びヘテロ凝集理論、液体汚れに対する rolling-up 現象等の古典的な理論に基づいた洗浄のプロセスについて述べ、洗浄研究の現状、問題点等にも触れた。また、洗浄における界面活性剤及びビルダーの役割についても簡単に解説し、特に最近の無リン化に伴う研究の動きについて説明した。更に最近、注目を集めている新酵素（アルカリセルラーゼ）による新洗浄メカニズムについて言及した。

1. 緒 言

洗浄とは物体の表面から污垢を取り除き、できるだけ元の状態に近づける行為である。洗浄剤の歴史は古く、BC 2,500 年頃に遡る。古代メソポタミアで発見されたシュメルタブレット（粘土板）に刻まれた楔形文字に石けん製造の処方が既に印されており、文明のはじまりとともに人類は汚れを落とす手段として洗浄剤（界面活性剤）を使う知恵を有していたことがうかがえる。

今日、洗浄はその目的に応じて工業用（繊維、パルプ、金属、超 LSI 基板などの洗浄）、業務用（ビルの外壁・床、航空機、電車の車両、車などの洗浄）、家庭用（洗濯、食器などの硬質表面の洗浄、身体の洗浄）と多岐に渡っており、洗浄媒質（水または溶剤）、洗浄方法、洗浄剤、洗浄の対象となる基質、汚れも多種多様化し、複雑化してきている。従って洗浄全般を論ずるには本稿の域を越えていると思われるのでここでは、我々の極く身近な家庭での洗浄に焦点を当て解説する。

昭和 28 年に日本で本格的な衣料用合成洗剤が工業化されて以来 37 年、様々な技術開発がなされてきた。界面活性剤の生分解性に関する研究¹⁻⁴⁾、河川、湖沼、海洋などの富栄養化問題⁵⁾の解決のための無リンビルダー

の研究⁶⁻⁹⁾、更には洗浄力増強のための改良（蛋白汚れ除去のための酵素・プロテアーゼ、汚れの再付着を防ぐための各種水溶性高分子など）、液体化、粉末の濃縮化などの形態の変化など、様々な改良も行われてきた。合成洗剤の誕生以来、その洗浄メカニズムの基本的なところは、大きく変わってはいない。従来の洗浄メカニズムは、界面活性剤やビルダーの働きによる汚れと繊維間の界面張力の低下及び汚れの可溶化・乳化・分散作用などの物理化学的作用¹⁰⁾や、酵素（プロテアーゼなど）による汚れの分解^{11,12)}など、いずれも汚れそのものに直接洗剤成分が作用して汚れを落とすという原理に基づいていた。しかしながら、最近バイオテクノロジーにより得られた新しいタイプの酵素（アルカリセルラーゼ）は、汚れに直接作用するのではなく、基質（木綿繊維）に作用して汚れを落とすという全く新しい洗浄メカニズムを示すことが見出され、注目されている¹³⁻¹⁶⁾。

本稿では、水系での洗浄と界面現象に関する従来の知見と衣料用合成洗剤を中心とした最近のトピックスについて概説する。

2. 洗浄のプロセス

洗浄が起こるためには、まず汚れ粒子・基質間に水が

図 1 液体中での基質 S からの粒子 P の離脱過程及びそれぞれに対応したエネルギーレベル (V_I , V_{II} , V_{III} はポテンシャルエネルギー)。

浸透し、汚れが基質から離れることが必要である。一般に洗浄は洗剤溶液中で行われるため、ぬれ、分散、乳化、起泡、可溶化など、いろいろな界面現象が重なり合った極めて複雑なものであり、ある一つの現象のみをとらえてこれを論ずることはできない。また基質から汚れが除去される機構は、固体汚れ、液体汚れ、固体／液体混合汚れの場合とではかなり異なっている。

2.1 固体汚れの洗浄

固体汚れに対しては疎水性コロイドの安定性、または分散・凝集の理論によって理解することができる。近年、疎水コロイドの安定性に関する Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) の理論¹⁷⁾をもとにしてヘテロ凝集理論^{18,19)}により洗浄の機作を界面電気現象の立場から解明しようとする試みがなされている^{20~32)}。図 1 は Lange によって提案された固体汚れの離脱機構である²²⁾。固体汚れ(P)によって汚された基質(S)を洗液中に入れると、まず、汚れ粒子と基質が水に濡れる段階が I の状態である。次に粒子と基質との接触部分に水に溶けている物質(例えば界面活性剤など)が吸着し、この助けを借りて水が浸透して粒子が距離 δ だけ離れる。この段階が II の状態であり、特に外部からエネルギーを与える必要はない。また、距離 δ は水和層又は界面活性剤等の吸着層程度の厚さであり、極めて小さな距離である。最後の段階 III では、粒子と基質との相互作用がなくなるまで遠くに離れる。粒子を完全に引き離すのに必要な全エネルギー (A_w) は状態 I から II への移行 (Step 1) に伴うエネルギー (A_1) と II から III への移行 (Step 2)

図 2 粒子-基質系のポテンシャルエネルギー曲線。

V_R : 電気二重層間の反発力,
 V_A : ファンデルワールスの引力。

に伴うエネルギー (A_2) の和になる。すなわち、

$$A_w = (V_{II} - V_I) + (V_{III} - V_{II}) = A_1 + A_2$$

で表され、このうち A_1 は、水和、吸着等によって自然に与えられ、外部から与えなければならないエネルギーは残りの A_2 のみである。

図 2 のポテンシャルエネルギー曲線に示されるように、Step 2 においては途中で A_2 よりもっと高いポテンシャル障壁 ($A_2 + V_{max}$) を乗り越えなければならないことがわかる。この越えるべき山の高さがどの程度かによって固体汚れの落ちやすさ (洗浄のしやすさ) が決まる。有効な洗浄とは ($V_{max} + V_{min}$) を低くして粒子を脱落しやすくし、 V_{max} を高くして再汚染が起こらないようにしてやることであり、 $V_{max}/(V_{max} + V_{min})$ の値が大きければ、洗浄は有効に進むことになる。

洗浄系は、界面電気的立場からなめると、繊維表面から脱離した汚れ粒子が洗液中で荷電し、電気二重層でおおわれたコロイド粒子として存在し、繊維もまた同様に荷電している。同種コロイド粒子間の凝集、分散を取り扱う DLVO 理論では実際の洗浄系を正確に説明できない。そのため、汚れ粒子と繊維との異種粒子間非対称電気二重層間の相互作用を考慮したヘテロ凝集理論がより実際の洗浄系に近い理論として検討されている。

一般に図 2 に示したような粒子間の相互作用のポテンシャルエネルギー曲線は、溶液中での二つの力、すなわちファンデルワールスの引力 V_A と電気二重層間の反発

力 V_R の和を距離 x の関数として求めれば、得られる。粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギー V は、

$$V = V_A + V_R$$

で表される。ヘテロ凝集理論により繊維／汚れ粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギー V を求めるにあたって汚れ粒子を球、繊維を平板と仮定すれば、球／平板間のファンデルワールスの引力 V_A は、次式で与えられる³³⁾。

$$V_A = \frac{-A_{12/3}}{6kT} \left\{ \frac{2a(x+a)}{x(x+2a)} - \ln \frac{(x+a)}{x} \right\} \quad (2.1)$$

球／平板状非対称電気二重層間の反発力 V_R は、

$$V_R = \frac{\alpha \varepsilon}{4kT} \left\{ (\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln \frac{\exp(2\kappa x) - 1}{\exp(2\kappa x)} - 2\phi_1\phi_2 \ln \frac{\exp(\kappa x) + 1}{\exp(\kappa x) - 1} \right\} \quad (2.2)$$

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 n \varepsilon}{\varepsilon kT} \right)^{1/2}$$

となる²⁶⁾。ここで $A_{12/3}$ は溶液 3 中での粒子 1 と繊維 2 との間の Hamaker 定数 (おのおの Hamaker 定数の幾何平均)、 a は球の半径、 k は Boltzmann 定数、 x は球／平板間距離、 ϕ_1 と ϕ_2 は球と平板の表面電位 (実験的には電位 ζ で代用)、 κ は Debye-Hückel パラメータ、 T は絶対温度、 ε は媒質の誘電率、 e は電気素量、 n はイオン濃度、 ε はイオンの原子価である。

これらの式から明らかなように V_R を支配する因子は、主として次の三つである。すなわち、a) 粒子の大きさ、b) 電解質のイオン強度、c) 粒子または基質の表面電位である。粒子の半径が小さくなると V_R も比例して小さくなり、同時に $V_{\max}$ の値を小さくして洗浄には不都合である。また、電解質濃度が高くなると κ が大きくなり、 V_R が減少する。その結果 $V_{\max}$ が小さくなり、やはり洗浄には不都合となるが、界面活性剤が存在する時は、電解質の添加で界面活性剤の吸着が促進され、粒子の表面電位 (ϕ_1) または基質の表面電位 (ϕ_2) が増大するため、 V_R が増大し、洗浄には好都合となる。硬水中での Ca^{2+} や Mg^{2+} のような重金属イオンの存在は、 κ を増大させ、反発力 V_R を減少させるため、洗浄力に悪影響を与えることになる。

実際の洗浄をその都度 V の計算から $V_{\max}$ や ($V_{\max} + V_{\min}$) を求めることで説明する繁雑さから Lange²²⁾, Durham^{23,24)}, Marshall²⁵⁾ らは電気的相互作用について安定化定数を定義したが、表面電位の非対称性の効果をよく説明し得なかった。この点に着目した今村、常盤²⁹⁾ は非対称効果 $f(\zeta_2/\zeta_1)$ をいれて安定化定数 θ_H を定義し、更に実験的に $f(\zeta_2/\zeta_1)$ を決めた。

$$\theta_H = \frac{\zeta_1 \cdot \zeta_2}{\kappa \cdot A_{12/3}} \exp \left\{ -\frac{1}{5} \left(\frac{\zeta_2}{\zeta_1} - 1 \right) \right\}, \quad \frac{\zeta_2}{\zeta_1} \geq 1 \quad (2.3)$$

図3 水中における油污れの基質への付着の様子。

この θ_H は $V_{\max}$ と良好な直線関係があり、繊維への粒子の付着量をよく説明できるとされている。

以上、ヘテロ凝集の考え方の洗浄系への応用についてはほんの一部を述べたが、この分野の研究にはまだまだ実験的に検証していかなければならない課題が多い。

2.2 液体汚れと混合汚れの洗浄

一方、固体汚れ以外の液体汚れ、混合汚れの場合には現在のところ界面電気現象の観点からはうまく説明できていない。液体（油性）汚れは通常、変形を受けて、所謂 rolling-up の過程^{34,35)} を経て基質から除去されることがよく知られている。

液体汚れの rolling-up の過程は、汚れと基質とのぬれ性の観点から説明されている³⁶⁾。図3に示したように油性汚れ-水-基質の接触点Pにおいて、三種の界面張力の間には Young の式 (2.4) で表される平衡関係が成り立っている。

$$\gamma_{ws} = \gamma_{os} + \gamma_{wo} \cos \theta \quad (2.4)$$

ここで γ_{ws} , γ_{os} , γ_{wo} は各々水／基質、油性汚れ／基質、水／油性汚れ間の界面張力であり、 θ は油性汚れと基質の接触角である。また、この rolling-up の過程を経て油性汚れが基質から脱離するための仕事 W_a は式 (2.5) で表される。

$$W_a = \gamma_{ws} + \gamma_{wo} - \gamma_{os} \quad (2.5)$$

式 (2.5) に Young の式 (2.4) を代入すると、

$$W_a = \gamma_{wo}(1 + \cos \theta) \quad (2.6)$$

となり、 W_a は実測可能な γ_{wo} と接触角 θ から求めることができる。洗浄系においては界面活性剤が添加されることによって基質及び油性汚れに界面活性剤が吸着し、 γ_{ws} 及び γ_{wo} が低下する。油性汚れ／基質界面には界面活性剤が浸入できないため γ_{os} は殆ど変化しない。このような状態では油性汚れ-水-基質の接触点Pは γ_{os} によって油性汚れ側に引っ張られ、油性汚れは丸く (θ が大きく) なるようとする。この油性汚れの変形過程が rolling-up と呼ばれている。図4及び5はその過程を模式的に示したもので¹⁰⁾, γ_{ws} 及び γ_{wo} が極端に小さい場合、油滴は完全に球となり、特に外部から力を加えなくても自然に基質から離脱することになる。すなわ

図4 $\theta > 90^\circ$ の時の基質からの油汚れの完全な離脱過程。

図5 $\theta < 90^\circ$ の時の基質からの油汚れの不完全な離脱過程。

ち、 $\theta = 180^\circ$ のとき、 $W_a = 0$ となるからである。図4に示したように $\theta > 90^\circ$ であれば汚れは比較的落ちやすいが、 $\theta < 90^\circ$ の場合、汚れは落ち難く、外部からのエネルギー（または力）を加えても図5のように完全に落ち切れないことがある。

固体と液体の両成分を含んだ複合汚れの洗浄過程は純粋な固体汚れや液体汚れに関するより、一層複雑であり、その機構についてはまだ不明な点が多い。実際の洗浄系での天然污垢は衣類の種類、着用の履歴、性別、季節などで変化するが、一般に、皮脂を主体とした油性汚れ（70～80%）、ケラチンを主体とする蛋白質汚れ（10～20%）、汗の塩分や泥・粉塵等の無機質汚れ（10～20%）からなる複合汚れであることが報告されており³⁷⁾、その洗浄のプロセスは rolling-up や界面電気現象だけでは単純には説明しきれない要因を含んでいる。

3. 界面活性剤、ビルダーの役割

一般に水系で繊維を洗浄するための洗剤は、界面活性剤とトリポリリン酸ナトリウム（STTP）、ゼオライト、ケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのビルダーから成る。これらのビルダーは界面活性剤の洗浄作用を補助するほか、それ自身で洗浄作用をもつものもあり、なかでも STTP は多面的な性能を有し、最も重要なビルダーである。しかし、近年、河川や湖沼での富栄養化の問題が取り上げられ、現在ではリン酸塩代替物としてのゼオライトが主流になっている。

洗浄系においては界面活性剤のもつ浸透性（湿潤性）、吸着性、油性汚れの可溶性・乳化性、固体汚れの分散性などの物理化学的作用が支配的である。これら界面活性剤の機能の発現の根底にあるのはその両親媒性構造から

図6 界面活性剤水溶液中におけるカーボンブラック粒子の電気泳動易動度と界面活性剤濃度との関係。(1)ドデシル硫酸ナトリウム、(2)ポリオキシエチレンドデシルエーテル、(3)ドデシルピリジニウムクロライド。

くる汚れ粒子や基質の界面への配向性（吸着性）であり、親水基、親油基のバランス（HLB）が重要となる。通常、水系の洗浄にアニオン性界面活性剤が主として用いられている理由は、吸着により汚れ粒子や基質表面の負の電荷が増加し、表面電位を増大させたり、また界面張力（ γ_{ws} , γ_{wo} ）を低下させる効果を有しているためである。これに対しカチオン性界面活性剤の場合は、界面張力を低下させるものの、吸着により汚れ粒子や基質の負の電位を減少させるか、打ち消してしまうため、洗浄の目的には使われない。またノニオン性界面活性剤の場合は、粒子の電位に大きな影響を与えない。ノニオン性界面活性剤はイオン性界面活性剤に比べ油性汚れの乳化力が高いため、アニオン性界面活性剤の補助界面活性剤として用いられることが多い。図6は、水中に分散したカーボンブラック粒子の電気泳動易動度 U (ζ 電位に対応したもの) に及ぼす代表的な三種の界面活性剤の効果を示したものであるが³⁸⁾、アニオン性、カチオン性、ノニオン性のそれぞれの特徴をよく表している。尚、最近の界面活性剤の応用技術については著者の別の総説³⁹⁾にまとめているので参照されたい。

一方、ビルダーの作用として金属イオン捕捉能、アルカリ緩衝能、分散能および界面活性剤の可溶化能、乳化能の増大、臨界ミセル濃度の低下作用などが要求される。STTP 代替品のゼオライトは、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ の化学式で表される A 型結晶構造のアルミノケイ酸ナトリウムで、水中の二価金属イオン（主に Ca^{2+} ）

を構造中に取り込む機能のみを有している。水不溶性のため、現在のところ用途は粉末洗剤に限定されている。通常は、このゼオライトの機能を補うためにその他の無機及び有機ビルダーが併用される。ケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機ビルダーはキレート力はないが、アルカリ緩衝能は大きい。炭酸ナトリウムはカルシウムイオンと結合して炭酸カルシウムとして沈殿するので、広義の金属イオン捕捉剤といえる。一方、有機ビルダーとしてはクエン酸に代表される有機カルボン酸塩、特定の高分子電解質（カルボン酸型オリゴマー）などがある。これらは良好な金属イオン捕捉能を有しており、水への溶解度が大きいので、粉末と液体の両方の洗剤に適用できる利点をもっている。そのほか、ポリエチレングリコールやポリビニルアルコールなどの非解離性の水溶性高分子ビルダーは金属イオン捕捉能をもたないが、界面活性剤の界面活性能を高めることが知られている。洗剤用ビルダーについては詳しい総説があるので参照されたい^{8,9)}。

4. 新洗浄メカニズム

これまで述べてきた洗浄理論では対象となる汚れが基質表面にあることを前提としている。しかしながら、最近の木綿の肌着の汚れに関する研究では、木綿繊維の表面だけではなく、木綿の単繊維内部にまで皮脂汚れが浸入し、閉じ込められていることが明らかになっている¹³⁻¹⁵⁾。よく知られているように木綿のような天然繊維は、最小単位である単繊維を撚りあわせた糸を編んだものであり、単繊維内部は水をよく吸収する微細構造をもっている。この微細構造は、ラメラ層と呼ばれる結晶化度の高いセルロース分子の集まりが同心円状に層を成しており、このラメラ層とラメラ層の間のわずか $0.2\ \mu\text{m}$ くらいの層間（セルロースの非結晶性領域）に汗などの水分と共に皮脂汚れが閉じ込められている。この非結晶性領域のセルロース分子は、浸入してきた水と結合してゲル構造を形成し、これに汚れが絡みついて外に出にくくなっていると考えられている。このゲル構造は、従来の洗剤成分である界面活性剤、ビルダー、酵素（プロテアーゼ、リパーゼ）などでは壊せない構造であるため、これが木綿衣料の汚れが落ち難いといわれていた原因と思われる。

最近、非結晶性領域のゲル構造に選択的に作用して効率よく軟化し、閉じ込められていた汚れを容易に繊維の外に流し出す新しいタイプの酵素（アルカリセルラーゼ）が発見され、注目を浴びている¹³⁻¹⁵⁾。これまで世の中に知られていたセルラーゼは、そのほとんどが作用至適 pH を酸性側に有する酸性セルラーゼ、ないしは中

図7 アルカリセルラーゼの洗浄メカニズム。

性セルラーゼであったため、弱アルカリ性の洗剤に対する耐性がなく、また選択的に非結晶性領域のゲル構造に作用するものではなかった。図7は、アルカリセルラーゼによる洗浄メカニズムを模式的に示したものである¹⁴⁾。もちろん、アルカリセルラーゼの作用により、繊維外へ放出された汚れには従来の洗浄原理が適用される。

5. おわりに

古典的な洗浄理論に加え、最近の洗浄研究の話題について概説した。我々の身近な界面現象としての洗浄は、まだまだ理論だけでは説明しきれない要素が多い。アルカリセルラーゼの作用メカニズムにみるように汚れと基質との係わり方（付着状態など）を分子、原子レベルまで深く掘り下げた研究が洗浄という複雑な糸を解きほぐす上において今後ますます必要となろう。

文 献

- 1) 三浦千明, 山中樹好, 三階貴男, 吉村孝一, 林信太: 油化学 **28**, 351 (1979).
- 2) 高月峰夫, 戸田喜郎, 蒲谷利昭, 高柳好男, 片桐和臣, 飯島弘淳: 油化学 **34**, 131 (1985).
- 3) 吉村孝一, 都島康彦, 西山直宏: フレグランスジャーナル **18** (10), 59 (1990).
- 4) 日本石鹼洗剤工業会: 「合成洗剤と水質 (業界発表文献集)」, 1976年10月.
- 5) 安原 論: 油化学 **23**, 147 (1974).
- 6) 日本石鹼洗剤工業会: 「合成洗剤のリン酸塩代替品としてのゼオライトの洗浄力に関する研究」, 1978年7月.
- 7) 村田守康, 荒井明彦: 日本化学会誌 **1974**, 1724.
- 8) 村田守康, 荒井明彦: 油化学 **24**, 281 (1975).
- 9) 村田守康: フレグランスジャーナル **8** (3), 32 (1980).
- 10) A. M. Schwartz: "Surface and Colloid Science" vol. 5, ed. by E. Matijević (Wiley Interscience, New York, 1972) p. 211.
- 11) 村田守康: フレグランスジャーナル **10** (2), 89 (1982).
- 12) 奥村 統, 向山恒治: 油化学 **36**, 754 (1987).
- 13) M. Murata: Proc. 2nd. World Surfactant Cong., Paris, May 24~27, (1988) p. 549.

- 14) 村田守康：化学 **43**, 8 (1988).
- 15) 村田守康：化学と工業 **43**, 1105 (1990).
- 16) S. Ito, S. Shikata, K. Ozaki, S. Kawai, K. Okamoto, S. Inoue and A. Takei: *Agric. Biol. Chem.* **53**, 1275 (1989).
- 17) J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: "Theory of the stability of Lyophobic Colloids" (Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1948) p. 66.
- 18) R. Hogg, T. W. Healy and D. W. Fuerstenau: *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1638 (1966).
- 19) 臼井進之助：「界面電気現象」北原ら編（共立出版, 1972）p. 67.
- 20) H. Lange: *Kolloid-Z.* **154**, 103 (1957).
- 21) H. Lange: *Kolloid-Z.* **156**, 108 (1958).
- 22) H. Lange: "Solvent Properties of Surfactant Solution", ed. by K. Shinoda (Marcel Dekker Inc., New York, 1967) p. 117.
- 23) K. Durham: *J. Appl. Chem.* **6**, 153 (1956).
- 24) K. Durham: *Proc. 2nd. Int. Cong. Surface Activity IV*, (1957) p. 60.
- 25) J. K. Marshall and J. A. Kitchener: *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 342 (1966).
- 26) 今村哲也, 常盤文克：日本化学会誌 **1972**, 2177.
- 27) 今村哲也, 常盤文克：日本化学会誌 **1973**, 648.
- 28) 今村哲也, 常盤文克：日本化学会誌 **1973**, 2051.
- 29) 今村哲也, 常盤文克：日本化学会誌 **1974**, 405.
- 30) 今村哲也, 常盤文克：日本化学会誌 **1975**, 943.
- 31) 今村哲也, 常盤文克：日本化学会誌 **1976**, 869.
- 32) 常盤文克：「界面電気現象」北原ら編（共立出版, 1972）p. 298.
- 33) 北原文雄：化学の領域 **24**, 402 (1970).
- 34) N. K. Adam: *J. Soc. Dyers Colourists* **53**, 121 (1937).
- 35) W. Kling, E. Langer and I. Haussner: *Melliand Textilber.* **25**, 198 (1944).
- 36) 例えば, H. Schott: "Detergency" Part 1, ed. by W. G. Cutler, R. C. Davis (Marcel Dekker Inc., New York, 1972) p. 105.
- 37) 柏 一郎, 桑村秀明, 川崎征夫, 稲森正和, 西沢均, 角田光雄：油化学 **19**, 1095 (1970).
- 38) W. Kling and H. Lange: *Kolloid-Z.* **127**, 19 (1952).
- 39) 出口勝彦：「最新・界面活性剤応用技術」刈米孝夫監修（シーエムシー, 1990）p. 95.