総 説

機械的かくはんによる液-液分散* (I)

分散過程におよぼす乳化剤の影響

築 山 俊 一**・高 村 彰**

1. は じ め に

液-液の分散操作は顔料や塗料はもとより、化粧品・医薬品・食料品・洗剤などの製造工程において幅広く行なわれ、多くの興味ある問題を含んでいる。この方面への研究は乳化剤などを中心とした界面化学の分野で数多く行なわれてきているが、工学的立場に立って機械的かくはん作用と結びついた研究は少ない¹⁾。

いま、ピグメントレジンカラーひとつ取り上げてみても、カラーペーストを調製する場合、水とミネラルターペンによりエマルジョンペーストを機械的に調製する製造工程がある。このエマルジョンペーストの調製には乳化機としてホモミキサーまたはプロペラやタービン羽根によるかくはん機が一般に用いられている。この型式のミキサーは調製し始めのきわめて低粘度の状態から、仕上がりのきわめて高粘度の状態まで乳化の効率が良いといわれている²⁾。

このように、近年とくに汎用されているエマルジョン製品を安定につくるには、油相や水相の種類および添加方法、分散相の濃度、乳化剤の種類および濃度、製造温度などの界面化学的な因子の影響とエマルジョン生成のための設備、かくはん方法、羽根回転数、かくはん時間などの工学的因子の両方を考慮しなければならない。たとえば、乳化剤ひとつ取り上げても、与えられた乳化系に対し最適な乳化剤を選択する方法は多くの研究者によって検討され、HLB 値法^{3),4)}とか PIT 法^{5),6)}とか非常

に有益な選択方法が確立されつつあるが、なお、未解決な問題が多く残されている。また、機械的・工学的立場からは Rushton⁷⁾ や Sharma⁸⁾ らによってエマルジョン粒子径に与えるかくはん時間の影響や比界面積に関する定量的研究がかなり行なわれている^{9),10)}。しかし、かくはん強度と液-液間の物理的因子を総合的に関連づけた研究はあまり行なわれていない。ところで、われわれは液-液分散操作におよぼすかくはん効果および分散系の乳化剤の効果などについて、統計的見地から実験を行ってきた。そこで、本総説ではその中から機械的液-液分散に対する乳化剤の効果についての実験を選び、これらの結果を中心にし、さらに他研究者の関連実験も含めて記述することにする。なお、著者らの実験は次の要項(1)~(3)に主眼点をおいて考察を試みたものである。

- (1) o/w 型および w/o 型乳化における非イオン界面活性剤の効果
- (2) o/w 型乳化における炭化水素鎖長の影響
- (3) かくはんエネルギー効率と平均粒径の相関

2. 実験的検討とその結果・考察

機械的液-液分散の実験的検討においては、使用する装置の特性・連続相と分散相の条件などが関与する。そこで、まずこれらの検討例を 2.1~2.5 にて説明したのち、その結果・考察について 2.6~2.8 で記述する。

2.1 かくはん装置

液-液分散においては、かくはん装置の特性が関与する。著者らの用いたかくはん装置の概要を図-1 に示した。かくはん槽は直径 150 mm、高さ 210 mm のパッフル付メタアクリル製、かくはん羽根は直径 49 mm のステンレス製 Rushton 標準型(放射状、6 枚羽根)である。槽の周囲には系の温度を一定(20°C)に保つためのジャケットが付属され、それは恒温槽と連結し、循環流が通される。

昭和 49.10.24 受理

Liquid-Liquid Dispersion on Mechanical Agitation I.

Effect of the Emulsifying Agent on Dispersion Process

Shunichi TSUKIYAMA and Akira TAKMURA

** 明治薬科大学(東京都田無市谷戸町 1-22-1)

* 化学工学では、“かきまぜ”よりも“かくはん”という用語を主として用いるので、本総説では以下これを使用し記述した。

図-1 かくはん装置

1. タンク 2. パフフリ 3. シャフト 4. 羽根
5. 恒温槽 6. 温度計 7. ポンプ

2.2 連続相と分散相

複雑な乳化実験における検討を行なうには、その因子を減らすために分散相と連続相の比重を同じにすることがある。たとえば、著者らの実験では、(i) o/w 型乳化においては連続相に蒸留水を、分散相には連続相と同比重 ($s. g = 1.000$) に調整した $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ と CCl_4 の混合液を使用した。なお、乳化剤は Tween 20* と Tween 80 を精製後使用した。(ii) w/o 型乳化は、連続相に $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ と CCl_4 の混合液 ($s. g = 1.000$) を、分散相に蒸留水を使用した。乳化剤は Span 20**, Span 40 および Span 85 の3種類を用いた。これら (i), (ii) の条件によって行なった実験結果は、2.6~2.8 に示す。

なお、実験結果の解析に必要な乳化剤を加えた液-液間の界面張力は、吊板法を用い温度 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した¹¹⁾。また溶液の粘度は、単一円筒型回転粘度計(芝浦システム製)で測定した。前述の実験範囲では分散相と連続相の粘度比 μ_d/μ_c は 0.5 から 2.0 前後であり、かくはんせん断力に比して粘性抵抗の影響は小さいことが確かめられた。

2.3 乳化実験

乳化実験においては、分散相濃度は種々かえてみるのが大切である。ここでは記述を省略するけれども、著者らは分散相濃度を種々かえて予備実験を行ない、その結果から重量分率 2.0%(w/w) と決めて検討を進めた。また回転数は低すぎると細分化が遅すぎ、逆に高回転すぎると空気を吸いこみ、写真撮影の際、液滴と気泡の区別がむずかしくなる。そこでこれらの事を考慮して、

* 以後、Tween 20 と Tween 81 は T-20, T-81 と略す。東邦化学工業(株)製品。

** 以後、Span 20, Span 40 および Span 85 はそれぞれ S-20, S-40, S-85 と略す。東邦化学工業(株)製品。

図-2 直接顕微鏡写真法

間接法 直接法
図-3 液滴粒子群の光学顕微鏡写真

分散相: $\text{CCl}_4 + n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 連続相: 蒸留水
回転数: 330rpm かくはん時間: 60分

200~812rpm の範囲で行なった。実験は分散相を1個の球となるように中心部に注入しかくはん槽を密ぺいた後、かくはん機を起動し、1~2時間連続的にかくはんした。

2.4 顕微鏡写真測定法

測定法には、従来より使用されている間接法と比較的新しい直接法¹²⁾とがあるが、ここでは直接法について説明しよう。

著者らは¹³⁾顕微鏡本体から鏡筒部だけを取りはずし、これを直接液中に挿入し、顕微鏡用アダプターを用いてカメラに取りつけた。液中で顕微鏡写真撮影を行なう場合、対物レンズの先に液があると写真全体が不透明となる。そこで図-2 に示すように、対物レンズの先端に被写体の位置までシリンダー状のガラスキャップ*を取り付け、このキャップの先端部に厚さ1mmの円形ガラス板をはめて接着し**、対物レンズと被写体の間に分散液が入らないようにした。図-3 に、液滴粒子群の光学顕微鏡写真を直接法と間接法で比較して示した。両方法と

* 直径 17 mm, 長さ 30 mm

** エポキシ樹脂製

DATA NUMBERS 500					530rpm, 35min
SCO	CUM	*100/N	NUM	*100/N	HISTOGRAM
10	0	0.00	0	0.00	
20	5	1.00	5	1.00	*
30	18	3.60	13	2.60	***
40	31	6.20	13	2.60	***
50	67	13.40	36	7.20	*****
60	108	21.60	41	8.20	*****
70	181	36.20	73	14.60	*****
80	243	48.60	62	12.40	*****
90	313	62.60	70	14.00	*****
100	377	75.40	64	12.80	*****
110	418	83.60	41	8.20	*****
120	455	91.00	37	7.40	*****
130	475	95.00	20	4.00	*****
140	484	96.80	9	1.80	**
150	490	98.00	6	1.20	*
160	491	98.20	1	0.20	
170	499	99.80	8	1.60	**
180	500	100.00	1	0.20	
DIBAR	D2BAR	D3BAR	BUNSAN	HYOJUNHNSA	
84.91	89.68	94.08	833.18	28.86	

図-4 コンピューターによる解析例

も粒子の形状および大きさとも類似していることがわかるであろう。

2.5 粒径の統計的計算

データーの統計論的処理には、多くの場合1回の測定に1,000個以上の粒子径を求め計算されているが¹⁴⁾、かくはんのような動的变化の大きい系では1,000個以上を求めるのはやや問題がある。すなわち、かくはんの初期はかくはん時間の関係より300~500個が限度である。しかし、ある程度かくはん時間が経過すれば問題はない。

粒径の計測は、同一大きさに引き伸ばしたマイクロメーターの写真と比較して行なった。このとき人為誤差の出ないよう複数の測定者に同一条件で撮影した写真を均等に分配し、一枚の写真に写っている液滴は全部残らず測定した。データーの処理にはIBM 1620を用い、平均粒径 $d_i = \sum d_i / n$ 、面積平均粒径 $d_s = \sqrt{\sum d_i^2 / n}$ 、体積平均粒径 $d_v = \sqrt[3]{\sum d_i^3 / n}$ 、統計的分散値 $\sigma^2 = \sum (d_i - d_i)^2 / n$ を求めた。

なお、IBM 1620による計算例を図-4に示す。

2.6 o/w型およびw/o型乳化における非イオン界面活性剤の効果について

Groves¹⁵⁾は機械的かくはんにおける乳化剤濃度の効果について、薬用エマルジョン cetrimide cream (B. Vet. C, 1953) をとりあげ、つぎの実験を行なっている。すなわち、分散相としての液体パラフィンおよびセステアリアルアルコールをふくむエマルジョンを cetrimide (テトラデシルトリメチルアンモニウムブロマイドが主成分) をふくむ食塩水溶液で1次、2次と希釈して乳化剤濃度の効果をみている。

1次希釈は50mg 試料を時計皿に精秤し、100mg グリセリンですりつぶす。分散物は、cetrimide (3×10^{-4} モル) 一食塩水溶液を用いて50mlまでゆっくり希釈

図-5 平均粒径と cetrimide 濃度の相関

図-6 平均粒径とかくはん時間の相関

A = 0.00003M B = 0.00015M C = 0.0003M
D = 0.00015M E = 0.003M F = 0.03M

し、得られた液は24~28°Cで保存された。

2次希釈は1次希釈液の1.5mlに100mlのcetrimide-食塩水溶液を加えて行なった。用いたcetrimideの濃度は 1.5×10^{-5} , 3×10^{-5} , 1.5×10^{-4} , 3×10^{-4} , 3×10^{-3} および 3×10^{-2} モルであった。

1次と2次希釈は、回転数187.5rpmの比較的ゆっくりとした速度でかくはんし、粒径の測定にはコールターカウンター法が用いられた。

図-5は、2次希釈に用いたcetrimide濃度によるエマルジョン粒子の見かけ平均粒径の変化を示したものである。cmc濃度 (3×10^{-3} モル) 以下では、 3×10^{-4} モル付近に屈曲点があり乳化剤濃度の減少にしたがってある濃度以下では、見かけの平均粒径が大粒径の方へシフトすることがわかる。

図-6は、系の温度を一定25°Cに保ち、187.5rpmで

かくはんを行なった場合の見かけの平均粒径の経時変化である。乳化剤濃度が高い場合、かくはん時間が長いほど見かけの平均粒径は小さくなり、次第に一定値に近づいていく。

表-1 o/w 型乳化における分散相と連続相の物性値

乳 化 剤	濃 度 %(w/w)	表面張力 $ \gamma_c - \gamma_a $ (dyn/cm)	比粘度 μ_a/μ_c (—)	比 重 ρ_a/ρ_c (—)
0	—	50.0	0.5045	1.000
1	10^{-4}	40.0	0.5935	1.000
2	10^{-2}	14.4	0.5148	1.000
3	1.0	5.80	0.4239	1.000
4	10^{-4}	45.0	0.5096	1.000
5	10^{-2}	23.0	0.4946	1.000
6	1.0	12.5	0.3479	1.000

図-7 乳化剤濃度のちがいによる粒径分布の比較
分散相: $\text{CCl}_4 + n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 連続相: 蒸留水
乳化剤: Tween-20 回転数: 400rpm
かくはん時間: 60分

図-8 長さ平均粒径と乳化剤濃度の相関

□ Tween-20, 6分 △ Tween-81, 6分
■ Tween-20, 60分 ▲ Tween-81, 60分
分散相: $\text{CCl}_4 + n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 連続相: 蒸留水
回転数: 400rpm

いていく。しかし乳化剤濃度が cmc 以下の場合、見かけ平均粒径は一次的に増加し、極大値を有し、やがて減少していくという結果を得ている。

次に著者らの実験結果について説明する。

表-1 に、o/w 型エマルジョンに対し Tween 系の乳化剤を用いた場合について、その界面張力や比粘度などの物性値の例を示した。

図-7 は、かくはん時間 60 分における乳化剤濃度 T-20 の濃度を変えた場合の粒径分布の比較である。乳化剤濃度の高低が液-液分散に与える影響は大きく、粒径分布の形にその差がハッキリあらわれている。乳化剤濃度が高くなるほど、ピークの位置が粒径の小さい方へ移動し、その分布幅も狭くなっている。この結果は乳化剤が単に分散系の界面張力を下げ液滴の細分化を促進するだけではなく、粒子径の均一性にも効果があることをあらわしている。

図-8 に平均粒径と乳化剤濃度の相関を示した。乳化剤濃度が高くなるほど、平均粒径は小さい値となる。また乳化剤濃度に対する平均粒径の割合は、乳化剤濃度が

表-2 w/o 型乳化における分散相と連続相の物性値

乳 化 剤	濃 度 %(w/w)	比界面張 γ (dyn/cm)	粘度比 μ_a/μ_c (—)	比 重 ρ_a/ρ_c (—)
1	10^{-2}	9.37	2.287	1.000
2	1.0	3.96	2.216	1.000
3	10^{-2}	11.28	2.144	1.000
4	1.0	4.56	2.036	1.000
5	10^{-2}	18.60	2.116	1.000
6	1.0	5.76	2.072	1.000

図-9 長さ平均粒径と乳化剤濃度の相関

□: Span-85 △: Span-40 ○: Span-20
分散相: 蒸留水 連続相: $\text{CCl}_4 + n\text{-C}_7\text{H}_{16}$
回転数: 400rpm かくはん時間: 60分

高くなるほど、ゆるやかになっていた。

表-2 は、w/o 型エマルジョンに対し Span 系の乳化剤を用いた場合について、その界面張力や粘度などの物性値の例を示したものである。表-1 の o/w 型エマルジョンの場合と比較するとよい。

図-9 に回転数を 400rpm に設定した条件下で 60 分かしくはんした場合について、平均粒径と乳化剤濃度の相関を示した¹⁷⁾。乳化剤に S-20, S-40 および S-85 を用いた場合、同じような傾向を示した。すなわち、乳化剤濃度が低範囲 (10^{-3} ~ 0.3% , w/w) では、平均粒径は乳化剤濃度の増加にしたがい大きく減少し、乳化剤濃度が高い範囲 (0.3 ~ 5% , w/w) ではほぼ一定値を示した。

図-10 長さ平均粒径と乳化剤濃度の相関

○: $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ●: $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ △: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$
▲: $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ □: $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

乳化剤: Tween-20 回転数: 400rpm
かくはん時間: 60分 分散相: $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{CCl}_4$
連続相: 蒸留水

2.7 o/w 型乳化における炭化水素鎖長の影響について

分散相に用いた炭化水素の鎖長が o/w 型乳化においてどのように影響するか、著者らの実験結果について説明する。

表-3 に、分散相の種類と物性値を示した。

乳化剤に T-20 を用いた場合について、平均粒径と乳化剤濃度の相関を図-10 に示した¹⁸⁾。乳化剤濃度が 10^{-3} ~ $10^{-2}\%$ (w/w) と低い範囲において、平均粒径は急激に減少し、濃度が高くなるにしたがって平均粒径の値は一定値 (40 ~ 30μ) に収束する傾向を示した。また、本

図-11 比界面積と炭素鎖数の相関

□: Tween-20 1.0% (w/w)
■: Tween-81 1.0% (w/w)
△: Tween-20 $10^{-3}\%$ (w/w)
▲: Tween-81 $10^{-3}\%$ (w/w)

回転数: 400rpm かくはん時間: 60分
分散相: $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{CCl}_4$ 連続相: 蒸留水

表-3 o/w 型乳化における分散相と連続相の物性値

測定温度: 20°C

	分散相 % (v/v)	乳化剤	濃度 % (w/w)	界面張力 γ (dyn/cm)	粘性比 μ_a/μ_c (—)	比重 ρ_a/ρ_c (—)
1	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (62.1%) CCl_4 (37.9%)	Tween-20	10^{-2}	14.74	0.819	1.000
2			1.0	7.49	0.789	
3		Tween-81	10^{-2}	14.60	0.824	
4			1.0	7.13	0.541	
5	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (65.4%) CCl_4 (34.6%)	Tween-20	10^{-2}	14.37	0.928	1.000
6			1.0	5.80	0.894	
7		Tween-81	10^{-2}	13.60	0.934	
8			1.0	7.85	0.613	
9	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ (72.7%) CCl_4 (27.3%)	Tween-20	10^{-2}	15.45	1.868	1.000
10			1.0	4.19	1.800	
11		Tween-81	10^{-2}	12.30	1.879	
12			1.0	7.09	1.234	

高くなるほど、ゆるやかになっていた。

表-2 は、w/o 型エマルジョンに対し Span 系の乳化剤を用いた場合について、その界面張力や粘度などの物性値の例を示したものである。表-1 の o/w 型エマルジョンの場合と比較するとよい。

図-9 に回転数を 400rpm に設定した条件下で 60 分かしくはんした場合について、平均粒径と乳化剤濃度の相関を示した¹⁷⁾。乳化剤に S-20, S-40 および S-85 を用いた場合、同じような傾向を示した。すなわち、乳化剤濃度が低範囲 (10^{-3} ~ 0.3% , w/w) では、平均粒径は乳化剤濃度の増加にしたがい大きく減少し、乳化剤濃度が高い範囲 (0.3 ~ 5% , w/w) ではほぼ一定値を示した。

図-10 長さ平均粒径と乳化剤濃度の相関

○: $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ●: $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ △: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$
▲: $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ □: $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

乳化剤: Tween-20 回転数: 400rpm
かくはん時間: 60分 分散相: $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{CCl}_4$
連続相: 蒸留水

2.7 o/w 型乳化における炭化水素鎖長の影響について

分散相に用いた炭化水素の鎖長が o/w 型乳化においてどのように影響するか、著者らの実験結果について説明する。

表-3 に、分散相の種類と物性値を示した。

乳化剤に T-20 を用いた場合について、平均粒径と乳化剤濃度の相関を図-10 に示した¹⁸⁾。乳化剤濃度が 10^{-3} ~ $10^{-2}\%$ (w/w) と低い範囲において、平均粒径は急激に減少し、濃度が高くなるにしたがって平均粒径の値は一定値 (40 ~ 30μ) に収束する傾向を示した。また、本

図-11 比界面積と炭素鎖数の相関

□: Tween-20 1.0% (w/w)
■: Tween-81 1.0% (w/w)
△: Tween-20 $10^{-3}\%$ (w/w)
▲: Tween-81 $10^{-3}\%$ (w/w)

回転数: 400rpm かくはん時間: 60分
分散相: $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{CCl}_4$ 連続相: 蒸留水

表-3 o/w 型乳化における分散相と連続相の物性値

測定温度: 20°C

	分散相 % (v/v)	乳化剤	濃度 % (w/w)	界面張力 γ (dyn/cm)	粘性比 μ_a/μ_c (—)	比重 ρ_a/ρ_c (—)
1	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (62.1%) CCl_4 (37.9%)	Tween-20	10^{-2}	14.74	0.819	1.000
2			1.0	7.49	0.789	
3		Tween-81	10^{-2}	14.60	0.824	
4			1.0	7.13	0.541	
5	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (65.4%) CCl_4 (34.6%)	Tween-20	10^{-2}	14.37	0.928	1.000
6			1.0	5.80	0.894	
7		Tween-81	10^{-2}	13.60	0.934	
8			1.0	7.85	0.613	
9	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ (72.7%) CCl_4 (27.3%)	Tween-20	10^{-2}	15.45	1.868	1.000
10			1.0	4.19	1.800	
11		Tween-81	10^{-2}	12.30	1.879	
12			1.0	7.09	1.234

図-12 かくはんエネルギー効率と平均粒径の相関

○: $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ●: $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ △: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$
▲: $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ □: $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

乳化剤: Tween-20 かくはん時間: 60分
回転数: 400rpm 分散相: $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{CCl}_4$
連続相: 蒸留水

実験範囲で炭素鎖の炭素数が少ないほど, 同じ乳化剤濃度における平均粒径の値は小さかった。

次に, 乳化剤の HLB 値の影響をしらべるため, 同じ分散相に対する比界面積の比較を行なった。乳化剤濃度は $10^{-3}\%$ (w/w) と低い場合と, 1.00% (w/w) と高い場合を選び, 図-11 に示した。いずれの場合も, HLB 値の大きい T-20 (HLB 16.0) の方が, HLB 値の小さい T-81 (HLB 11.2) を用いた場合より比界面積が大きく, したがって分散効果が良いといえた。

2.8 かくはんエネルギー効率と平均粒径の相関

分散相 1g あたりの界面エネルギーは比界面積 S (cm^2/g) と界面張力 γ (dyn/cm) の積として表わされる。

$$E_s = \gamma \cdot S = \delta \gamma / \rho_d \cdot d_{sv} \quad (1)$$

式(1)で ρ_d は分散相の比重 (g/cm^3), d_{sv} は面積体積平均粒径 (cm) である。

次に, 液-液分散に与えるかくはんエネルギーはかくはん動力 P (watt) とかくはん時間 θ (sec) の積として示される。

$$E_A = P \cdot \theta \quad (2)$$

ここで, かくはんエネルギーが液-液間の比界面エネルギーの増加にどのくらい寄与したかを調べるためには, エネルギー効率 η を次のように定義すると良い。

$$\eta = E_s / E_A = \gamma \cdot S / P \cdot \theta \quad (3)$$

式(3)を用いて計算したかくはんエネルギー効率と平均粒径との相関の一例を図-12に示した。乳化剤に T-20 を用い, 分散相の種類をかえた場合である。粒径が

大きい範囲ではエネルギー効率はゆるやかに変化し, 粒径が小さくなるにしたがって著しく減少した。すなわち, かくはん強度を大きくすることは粒径を小さくし, 分散系の均一性を増す作用をするが, それだけエネルギー効率が悪くなるので両方のバランスを考えなくてはならない。

あ と が き

以上, “分散過程におよぼす乳化剤の影響” について説明したが, 紙面の都合上で十二分な記述が出来なかったように思われる。しかし, これは主題が大きいためだったかもしれない。具体的には, 個々の項目をさらに追求した形で整理し発表する機会があれば, 再度見解を述べてみたい。

最後に, この研究をご指導して下さいた東京理科大学工学部・故・高嶋巖助教授, 乳化剤の性質や界面張力の測定について助言して下さいた同大学薬学部・小石真純助教授ならびに電子計算機のプログラミングをして下さった同大学工学部・押村征二郎助手の方々に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) K. J. Valentas: *I & E.C. Fundamentals*, 5, 271 (1966)
- 2) 井上 一: 工業材料, 19, 151 (1971-4)
- 3) W. G. Griffin: *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 5, 249 (1954)
- 4) C. D. Moore and M. Bell: *Soap Perfumery & Cosmetics*, 29, 893 (1956)
- 5) K. Shinoda and H. Arai: *J. Phys. Chem.*, 68, 385 (1964)
- 6) S. Matsumoto and P. Sherman: *J. Colloid and Interface Sci.*, 33, 294 (1970)
- 7) W. A. Rodger, V. G. Trice and J. H. Rushton: *Chem. Eng. Progress*, 52, 515 (1956)
- 8) J. B. Fernandes and M. M. Sharma: *Chem. Eng. Science*, 122, 1267 (1967)
- 9) L. C. Grotz, D. L. Engle and F. Rodriguez: *A. I. Ch. E. Journal*, 7, 663 (1961)
- 10) P. H. Calderbank: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 36, 443 (1958)
- 11) 築山俊一, 高橋英美, 高嶋 巖, 幡野佐一: 薬学雑誌, 91, 305 (1971-3)
- 12) R. J. Dalton: *J. Photo. Science*, 9, 263 (1961)
- 13) 久保忠道, 築山俊一, 高村 彰, 高嶋 巖: 薬学雑誌, 91, 518 (1971-5)
- 14) T. Hatch and S. P. Choate: *J. Franklin Inst.*, 215, 27 (1929)
- 15) M. J. Groves: *J. Pharm. Pharmacol.*, 18, 305 (1966); 小石真純: 工業材料, 19, No. 4, 58 (1971)
- 16) 築山俊一, 高村 彰, 若松良子, 高嶋 巖: 薬学雑誌, 93, 191 (1973-2)
- 17) 築山俊一, 高村 彰: 薬学雑誌, 93, 785 (1973-7)
- 18) 築山俊一, 高村 彰, 諸貫泰子: 薬学雑誌, 94, 471 (1974-4)