

講 座

ポリエーテル系非イオン界面活性剤()

三輪三郎

目 次

- () 1. はしがき
2. 界面活性剤という言葉
3. 界面活性剤とは
4. ポリエーテル系非イオン活性剤
- 4-1 歴史
- 4-2 分類
- () 4-3 性質
- 4-3-1 ミセルの形式と CMC
- 4-3-2 HLB
- 4-3-3 特性
- 4-4 分析方法
- 4-4-1 表面張力の測定
- 4-4-2 水に対する溶解性
- 4-4-3 赤外線吸収スペクトル
- 4-4-4 化学分析
- 4-5 新しいポリエーテル系非イオン
活性剤

4-3 性 質

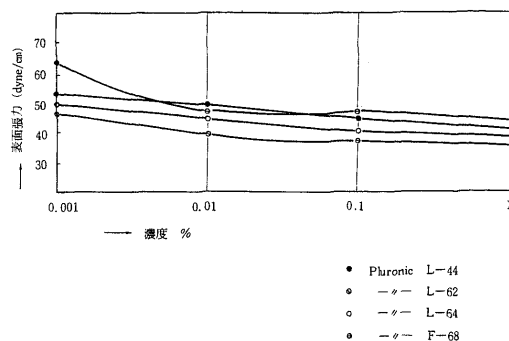
イオン性活性剤水溶液の性質については古くから研究が行われていたが、非イオン活性剤の研究は比較的新しい。その理由は非イオン活性剤はイオン性活性剤に較べて可成り異なった性質を示し、又、非イオン性活性剤の主体であるポリエチレングリコール系活性剤は一種のポリマーであり、純粋な試料を調製することが困難であったためである。しかし、近年分離分析技術の進歩により、ようやく単一な試料を用いて系統的な研究が行われるようになり、その物理化学的性質の統一な解釈が下され、それについて数多くの研究報告や綜説^{36)・37)・38)・39)・40)・41)}がでている。

4-3-1 ミセルの形成と CMC

初期の研究段階では非イオン活性剤がミセルを作っているかどうか疑問がもたれていたが、多くの実験結果から非イオン活性剤もイオン性活性剤と同様、ミセルを形成していることが証明された。

ミセル生成の原因はその分子中のアルキル鎖が水の凝集力によって、或濃度になると水から追い出されることによる。したがって、プルロニックスのように疎水基としてアルキル基をもたないような非イオン活性剤ではミセルの形成は認められない。いまかりに CMC があるとしても、それは数%という、かなり高濃度のところであるとされている。このことは第 1 図で明

第 1 図 Pluronic の表面張力 30



らかなように濃度の変化により表面張力が急激に低下しないことや、Dwiggims⁴²⁾らによって行われたミセル濃度の測定実験により(第 4 表参照)ミセル 1 個あたりの分子数が 1 個という結果からも明らかにされている。

第 4 表 ポリエーテル系非イオン活性剤のミセル量⁴²⁾
遠心分離法

商 品 名	構 造	大体の 分子量	ミセル 分子数 × 10 ⁴	1 個のミ セル当り の分子数
Igepal CO-710 (General Aniline)	ノニールフェ ノール —10.3EO	680	8.5	125
Sulfonic N-95 (Jefferson社)	—ター —9.5EO	640	16.9	265
Triton X-100 (Rohm & Haas)	オクチルフェ ノール —9.7EO	635	6.3	100
Pluronic L-64 (Wyandotte Chem)	プロピレンオ キシド エチレンオキ シド	2,850	0.28	1

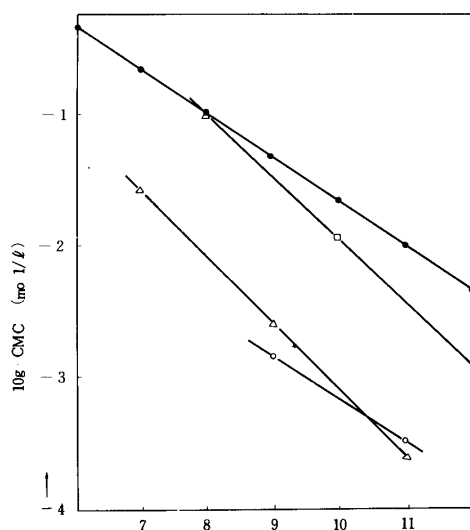
次に一般の非イオン性活性剤はイオン性活性剤に比べて CMC が小さい。第 2 図は脂肪酸石けん，両性活性剤，ポリエチレングリコールエーテル系非イオン活性剤およびアルキルグルコシド系非イオン活性剤の 4 種類の活性剤についてアルキル基の炭素数と CMC の対数との関係を示したものである。これによると，同じ炭素数の疎水基（アルキル基）では非イオン性の方が CMC は小さい。例えば C_{12} では非イオン性のは 10^{-4}mol のオーダーに対し，イオン性では 10^{-3}mol と 1 桁小さくなっている。この理由はイオン性の活性剤は生成したミセルの表面で極性基が電離し，そのイオンが同一符号のため反撥し合って，ミセルの生成を阻害するためと考えられている。

4 - 3 - 2 HLB

HLB は界面活性剤の乳化力を示す数値として Griffin^{17)・18)}によって提出されたもので，乳化剤として広い用途をもつ非イオン活性剤についての HLB に関する研究報告は非常に多い。

以下，その算出式のみを簡単に示す。

第 2 図 界面活性剤の炭化水素鎖長による CMC の変化



界面活性剤の炭化水素鎖中の炭素原子数

- $C_1H_{2i+1}COOK$, △ $C_1H_{2i+1}O (C_6H_{11}O_5)$
- $C_1H_{2i+1}O (CH_2CH_2O)_{12}CH_3$
- $C_1H_{2i+1}CHCOO^-$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad +N(CH_3)_3$

1) $RCOO(C_2H_4O)_nH$ 型

$$HLB = 20(1 - S/A)$$

S; 製品のけん化価

A; 用いた酸の酸価

2) $R - (O - (C_2H_4O)_mH)_n$ 型

$$HLB = (E + P)/S$$

E; EO 数

P; 分子中の多価アルコールの重量%

3) $R - O(C_2H_4O)_nH$ 型

$$HLB = E/5$$

E; EO 数

4) Pluronic 型

$$a) HLB = 0.098 + 4.02$$

; 曇り点⁴³⁾

$$b) HLB = 16.02 \log y - 7.34$$

y; 曇り数^{43)・44)}

5) 活性剤一般について適用できるもの

$$a) HLB = 7 + 11.7 \log Mw/Mo$$

Mw; 親水基の分子量

Mo; 親油基の分子量

$$b) HLB = 7 + (\text{親水基の基数})$$

- n(CH₂の基数)

例 親水基の基数

SO₃Na 38.7

COONa 19.1

OH (遊離) 1.9

親油基の基数

-CH₂- }

-CH₃ } -0.475

=CH- }

- (CH₂-CH-O) - -0.15
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$

$$c) HLB = 7 + 4.02 \log 1/CMC$$

$$d) HLB = \text{無機性/有機性} \times 10$$

なお，HLB の解釈，その物理化学的意味と新算出法等については早野²⁴⁾岡田²³⁾らの詳しい報告があるので，それらを参照されたい。

4 - 3 - 3 特性

ポリエーテル系非イオン活性剤は水溶液中においてイオンに解離せずに界面活性を示すので，イオン性活性剤とは異なった多くの性質をもっている。⁴⁵⁾

その主要なものを以下に列記する。

1) 水溶液中でイオンに解離しないので，イオン性活性剤と混合することができる。

- 2) EO の鎖長を変化することにより連続的に任意の性質(HLB)のものをうることができる。
- 3) 製品中に無機物、水分をほとんど含まないものを工業的に容易に製造できる。
- 4) 曇り点を有する。
- 5) 低濃度における界面活性がよい。
- 6) 耐酸性耐塩類性がすぐれている。
- 7) 親水性の性質上一般に有機溶剤とか油にとけやすい。この点で W/O 型の乳化剤は非イオン活性剤にその多くを求めざるを得ない。
- 8) 起泡性が他の界面活性剤より少ない。

4 - 4 分析方法

税関における界面活性剤の分析は未知試料から少量存在する界面活性剤を分離し、その定性、定量を行なうことは比較的少なく、一般に界面活性剤として製造された商品について、その定性分析を行なう場合が多い。

前者については界面活性剤の分析について多くの報告があるので、必要な場合にはそれらを参考にさせていただくことにし、ここでは後者の分析について直接役に立つ分析方法を述べることにする。

先づ、分析にあたり最も重要なことは、その分析対象試料が、1)界面活性剤であるか否か。2)界面活性剤であれば、どのような構造(界面活性剂的に)を有するものであるか。この二点である。

第1点は界面活性剤とはどんなものであるかという定義がはっきりしていなければならない。実験によってこれを決める方法は乳化力、起泡性、浸透性、CMCの測定等色々な手段があるが、最も一般的なものは、

1) 表面張力の測定

2) 水に対する溶解性

の2つであると思われる。

第2点の構造確認の手段には

1) IR 吸収スペクトルの測定

2) 化学的試験法

の2つがある。

以下、この四種類の試験方法について順をおって述べる。

4 - 4 - 1 表面張力の測定

界面活性剤の水溶液がその表面張力を著しく低下させることは界面活性剤の大きな特徴の一つである。従って分析にあたり、その表面張力の測定は是非必要である。

一般に測定試料は0.1～1%水溶液として試験する。測定水溶液の濃度については特に制限はないが、上記

濃度程度であれば一般の活性剤は CMC 以上であるので、特にそれ以上にする必要はない。逆にあまり濃度を高くすると、活性剤は比較的水にとけにくいものがあるので、水溶液の表面に不溶の活性剤が分離して、真の表面張力が得られないことがあるので注意を要する。

ふつうの界面活性剤では表面張力は 40dyne/cm以下にドロップする。

測定方法には毛管上昇法、毛管圧力法、泡圧法、液滴法、輪環法、垂直板法等多くの方法がある。^{46)・47)} 一般には du Nouy の輪環法が用いられている。又最近では、Welheling 法(島津, Surface Tensometer ST - 1)や輪環法(離合社, リゴオートテンシオメーターNR - 1)を採用した自記記録式の測定装置が発売されている。従来の方法では一時点の表面張力しか測定できなかったのに対し、自記式では界面活性剤水溶液の経時変化を自動的に記録できる長所があり、操作も比較的簡単であるので、分後大いに普及するものと思われる。

第5表 ポリエーテル系非イオン活性水溶液の表面張力(0.1%)

No.	製 品	表面張力(dyne/cm)
1	P-イソオクチルフェノール — 9EO ⁴⁸⁾	29.7
2	— — — — — 10EO ⁴⁸⁾	29.7
3	ソルビタンラウレート EO ⁴⁸⁾	35.1
4	Pluronic F — 68 ⁴⁸⁾	45.2
5	— — — — — L — 101	32.6 [*]
6	Genapol PF — 10(プルロニックス)	38.1 [*] (2g/l)
7	Silicone L — 520	34.2 [*] (5g/l)
8	ジメチルポリシロキサン・ポリエチレングリコールブロックポリマー ³¹⁾	21.1～28.9
9	ジメチルポリシロキサン・グリシジルエーテル ⁴⁹⁾	23～38
10	ポリプロピレングリコール ⁵⁰⁾ 1500～2100	43～46(0.5g/l)

名古屋市工業研究所 舟橋測定

第5表に各種ポリエーテル系非イオン活性剤の表面張力を示した。表中 No. 7, 8, 9は新しい界面活性剤であり、まだ研究段階のものもある。又、No.10はポリプロピレングリコールそのもので界面活性剤ではないが、水に比較的溶けにくいこの程度の分子量のものが、特に表面張力の低下を示し、或種の界面活性性を有する点で興味があるので、あえて掲載した。これについてはあとで若干ふれる。

4 - 4 - 2 水に対する溶解性

石けんはアニオン活性剤の代表的なものであり、その組成は脂肪酸ナトリウムの混合物である。ところが、この同族体である酢酸ナトリウムやプロピオン酸ナトリウムは界面活性を示さない。水には容易に溶解し、イオン性水溶液の性質しか示さない。脂肪酸ナトリウムの場合アルキル基の炭素数は C_{7-9} 以上でないと界面活性剤の性質は示さないといわれている。

このように界面活性剤分子中の疎水基（主としてアルキル基）はかなり大きいので、水に対する溶解性は一般の物質に較べてはるかに小さい。厳密にいうと CMC が界面活性剤の飽和濃度ということになる。勿論 CMC 以上の濃度でも大部分の活性剤は肉眼的には透明な溶液である。界面活性剤の種類によっては水に溶解しながら徐々に濃度を高くしていくと混濁し、ついには完全に二層に分離するものがある。又、ブルロニックス系の或種ものは室温においてすでに混濁状態を呈し、 $10 \sim 5$ 以下に冷却しないと透明な溶液にならないものがある。

界面活性剤が水に溶解することは主要な性質の一つではあるが、その溶解性を論ずる場合には上記のようなことを充分考慮しなければならない。単に肉眼的に水にとけにくいだけで、これを界面活性剤でないという訳には勿論いかなない。

なお、最近、非水溶媒中における界面活性剤の研究、開発が盛んに行われており、これらの多くは全く水に溶解しないが、現在、税関ではこれらは界面活性剤と認めないものが多いので、これについては本講座ではふれないことにする。

4 - 4 - 3 赤外線吸収スペクトル

ポリエーテル系非イオン活性剤の 1R 吸収スペクトルは D.Hummel の“赤外線吸収スペクトルと化学的方法による界面活性剤の分析”のスペクトルボリウム⁵¹⁾に大部分のものが掲載されているので、実際の分析にあたってはそれらのスペクトルを参考にすれば、先づその構造は確認できる。

ポリエーテル系活性剤では主としてポリエチレングリコール鎖にもとづく特異吸収が指紋領域に強く現われるので、他の界面活性剤に較べて極めて特徴のあるスペクトルが得られる。しかもこの特異吸収は置換基の種類によって影響をうける事が少なく、ほぼ一定の位置にでる。

ポリエチレングリコールそのものの 1R 吸収スペクトルの帰属については Davison⁵²⁾黒田ら⁵³⁾の詳細な報告がある。第 6 表にその主要な吸収の帰属を示した。

第 3, 4, 5 図にポリエチレングリコール 4000, ポ

リエチレングリコール・アルキルフェノールエーテル型 ($R - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OE})_n$) (Emulgator 825), ポリエチレングリコール・アルキルエーテル型 ($R - (\text{OE})_n$) (Emulphor OC) の 1R 吸収スペクトルを示した。何れも指紋領域のポリエチレングリコールによる吸収は極めて類似したスペクトルを与える。

第 6 表 ポリエチレングリコールの 1R 吸収スペクトルの帰属⁵²⁾

帰 属	吸収位置 (cm^{-1})
$(\text{CH}_2)_2$ bending	1470 (s)
$(\text{CH}_2)_2$ rocking	960 (s), 844 (s)
$(\text{CH}_2)_2$ wagging	1344 (s), 1280 (s)
$(\text{CH}_2)_2$ twisting	1237 (m), 1145
C—O—C (Antisym)	1120 (vs)
C—O—C (Sym)	Ca 1061 (m)

Fig. 3 Infra-red Spectrum of Polyethylene Glycol(4000)

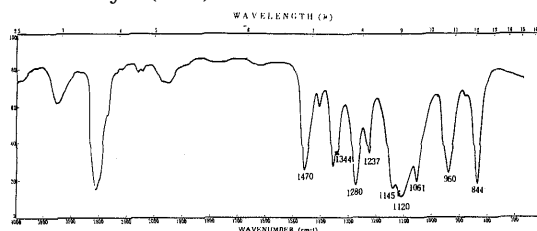


Fig. 4 Infra-red Spectrum of Emulgator 825

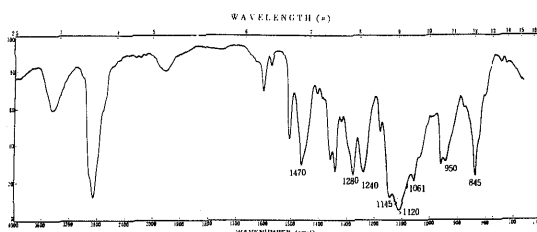
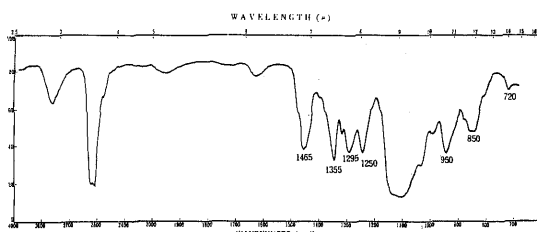


Fig. 5 Infra-red Spectrum of Emulphor OC



次にブルロニックス系活性剤について述べる。これはポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの

ブロックポリマーであるので、両者の吸収の加算されたものが得られることになる。ポリプロピレングリコールの1R吸収スペクトルについては川崎ら⁵⁴⁾の報告がある。

第7表に主要吸収の帰属を示した。

第6図にポリプロピレングリコール750, 第7図にブルロニック L - 101, 第8図に Desmophen 3900(Bayer), 第9図にブルロニック F - 88 の1R吸収

第7表 ポリプロピレングリコールの1R吸収スペクトルの帰属⁵⁴⁾

帰属	吸収位置(cm^{-1})
CH_3	1380
CH	1351
CH_2	1307
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1149
$\text{C}-\text{C}$	1111
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1016
CH_3	933

Fig. 6 Infra-red Spectrum of Polypropylene Glycol (750)

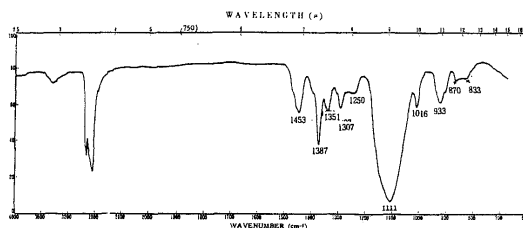


Fig. 7 Infra-red Spectrum of Pluronic L - 101

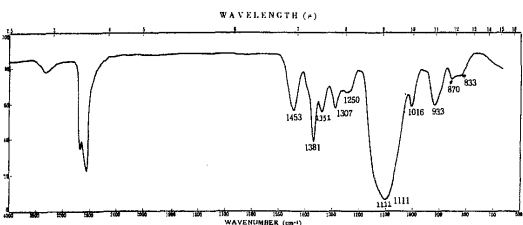


Fig. 8 Infra-red Spectrum of Desmophen 3900

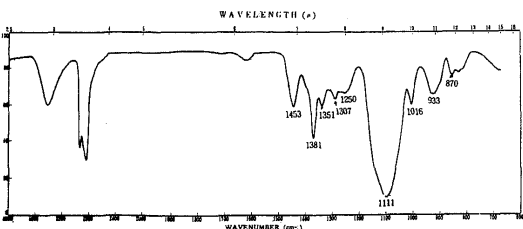
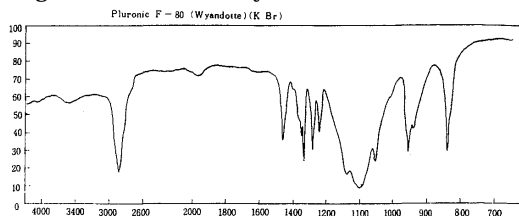


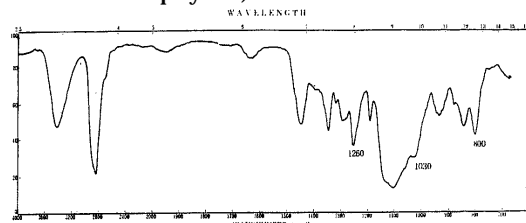
Fig. 9 Pluronic F-88(Wyandotte)(KBr)



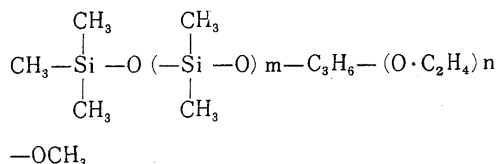
スペクトルを示した。第6, 7, 8図はほとんど同一吸収である。ブルロニック L-101 はポリプロピレングリコール基が 80~90%, ポリエチレングリコール基はわずか 10~20%含まれているにすぎない。

Desmophen 3900 はウレタン樹脂のポリエーテル原料として用いられるポリプロピレングリコール系化合物で、水には極めてとけにくい、その水溶液の表面張力は 34.1 dyne/cm で、明らかに界面活性がある。第9図に示したブルロニック F - 88 は L - 101(第7図)とは逆にポリエチレングリコール含有量が 80~90%と極

Fig. 10 Infra-red Spectrum of Nonionic Surfactant (Dimethylsiloxane Polyethyleneglycol Black polymer)



めて多いので、その吸収スペクトルはポリエチレングリコール 4000(第3図)のそれと極めて類似している。第10図は含有機金属化合物のうち、ジメチルポリシロキサンとポリエチレングリコールのブロックポリマー型非イオン活性剤で、その構造は次のようであると思われる。ポリエチレングリコールの吸収のほかに 1100 cm^{-1}



領域に Si - O - Si の吸収が強くあらわれている。

以上、ここにかかげた 1R 吸収スペクトル図は代表的なポリエーテル系活性剤である Emulgator 825, Emulphor OC を除いては特殊なもののばかりで、ポリエ

チレングリコールやポリプロピレングリコールとほとんど同じ吸収を示し、1R 吸収スペクトルだけでは界面活性剤かどうか判定しにくい例である。又第 10 図は比較的新しい型の活性剤であるので、参考として示した。

4 - 4 - 4 化学分析

化学試験の試薬、操作等具体的方法については数多くの成書^{1), 2), 3), 4), 55)}があるので、これらを参考にしってもらうことにして、ここでは試験方法のうち、特に注意すべき点と原報だけを記することにする。

1) 燐酸による熱分解試験⁵⁶⁾

試料と燐酸を加熱、分解し、生成するアルデヒドをニトロプルシッドソーダ・ジエタノールアミンの水溶液中に導入し、その呈色によって確認する。

ポリエチレングリコール鎖は青色、ポリプロピレングリコール鎖は橙色を呈する。従ってプルロニックス系活性剤は反応の途中で呈色液を取りかえることにより、青色と橙色の両方の反応を確認できる。しかし、筆者の行った試験ではどちらか一方が 15%以下のときには少ない方の呈色はほとんど確認できなかった。

又、この反応はポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールそのものでも陽性であることは勿論であるが、燐酸分解によってアルデヒドを生成するような化合物（例えばグリセリンおよびその誘導体）に対しても陽性であるので注意しなければならない。

2) アンモニウム・コバルトチオシアネート試験⁵⁷⁾

アンモニウム・コバルトチオシアネート試薬をポリエーテル系活性剤に添加するとその水溶液は青色になる。青色の沈澱を生ずる場合はカチオン活性剤の存在を示し、試薬と同様、赤紫色であれば本反応は陰性である。

ポリエチレングリコールでは分子量 1000 までのものは陰性であるが、それ以上になると比較的高濃度の水溶液では呈色しはじめ、分子量 4000 以上になると稀薄溶液でも青色を呈する。ポリプロピレングリコールではダイマーから徐々に青色を呈し、分子量 750 のものではポリエチレングリコールと同様、稀薄溶液でも青色となる。潤滑剤やウレタン樹脂の原料として用いられるポリエーテル系化合物に対しても、それらの水に対する溶解性とは関係なく陽性反応を呈する。

3) 曇点試験

ポリエーテル系化合物ではそのエーテル結合の酸素が水と水素結合をして水溶性を示す。この結合は比較的弱く(7Kcal/mcl)加熱により容易に切断されて水に不溶性となる。水溶液が加熱により曇り(白濁)を生ずるのは、その不溶性物質の分離によるためである。

ポリエーテル系活性剤の中にはかなり大きい疎水基が存在するので、大低の場合曇り点は 100 以下である。水溶液が沸点に達しても濁りを生じないならばその疎水基が極めて小さいか、ポリエチレングリコールそのものとみてよい。ポリエチレングリコールでは分子量 10,000 でも 100 で曇りを生じない。ところが同じエーテル結合の場合でもポリプロピレングリコールはその様子が大分異なる。例えばポリプロピレングリコール 750 はその水溶液は加熱により容易に白濁する。分子量 1000 以上になると、その溶解度がいちじるしく低下することからも理解できる。これはポリプロピレングリコール鎖中には疎水性のメチル基が存在するので、その疎水性がエーテル結合の親水性を上まわるためであると説明されている。先に述べた分子量 1500~2000 のポリプロピレングリコールが、かなりの表面張力の低下をきたし、或種の界面活性を有するもの、このエーテル結合と末端硫酸基の親水性とメチル基の疎水性とが丁度適当なバランス(HLB)をとっているためであると思われる。

なお、曇点試験はその構造が判明しているときには EO の付加モル数決定の手段としても用いられる。

4) リンモリブデン酸試験⁵⁸⁾

非イオン活性剤は本試験により、白色又は緑色沈澱を生ずる。これはカチオン活性剤に対しても同様の結果を示す。

5) Dragendorff's 試験^{59)・60)}

6) ヨード・ヨードカリ試験^{57)・61)}

橙色から赤褐色の沈澱を生ずるが、本反応もカチオン活性剤に対して同様な反応を示す。

7) 硫酸、ホルムアルデヒド反応⁶²⁾

この反応はポリエーテル系活性剤のうち、アルキルフエノールエチレンオキサイド系化合物に対してのみ陽性を示す、特有反応である。

このほか、BaCl・HCl 溶液試験⁶³⁾、Hetero Polyacid の利用⁶⁴⁾等があるが、一般の定性試験には 1) ~ 4) までで充分である。

組成や EO 付加モル数の決定には前記曇点試験のほか、分子屈折率測定法⁶⁵⁾やフェノール滴定法⁶⁶⁾が用いられる。更に最近では機器を用いた多くの分析方法の報告があり、これにより従来の方法では得られなかった詳しい構造的知見が得られている。核磁気共鳴スペクトル法には R.A.Greff^{67)・68)・69)}、薄層クロマトグラフィー法には R.C.Mansfield^{69)・70)・71)}、ガスクロマトグラフィー法には小島^{72)・73)}、赤外吸収スペクトル法には谷森^{74)・75)}の報告がある。

税関分析でも関税中央分析所において入江⁷⁶⁾に

よって新しい機器分析法が採用され、従来分析が困難であったポリエーテル系非イオン活性剤が次々と分析されている。

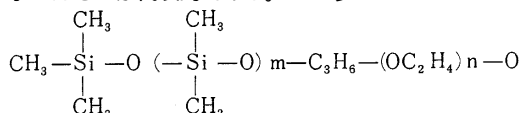
第7図に示したプルロニック L-101(輸入の際は別の商品名で取引)もその一つである。

以上、分析方法全般にわたって概説してきたが、どの試験方法も、それ一つだけで充分というものはなく、これらの中からいくつかを選んで試験を行ない、その結果から総合的に判断するより仕方がない。

4 - 5 新しいポリエーテル系非イオン活性剤

ポリエーテル系活性剤はその親水性、疎水性を自由に変えることができるので、他のイオン性活性剤に較べて極めて多くの且つ多様な製品が生れる可能性がある。

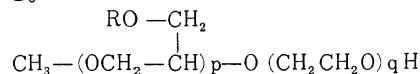
比較的新しいものに含有機金属化合物系活性剤³⁰⁾がある。用いられる金属はチタン、シリカ等で、4 - 2 に示したものが代表的である。このうち



-OCH₃ はプルロニックスのポリプロピレングリコール基をジメチルポリシロキサンによって置換したような構造を有する。1R 吸収スペクトルと表面張力を第10図、第5表に示した。我が国では生産されていないようであるが、数年前から商品として輸入がある。

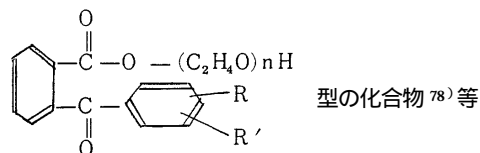
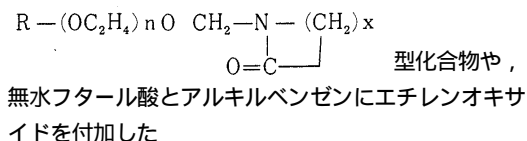
これら一連の含有機金属化合物はシリコン油の乳化、合成樹脂の表面の水ぬれをよくする等従来の活性剤にみられなかった特性を有するので、今後新しい界面活性剤の用途を開拓するものと考えられる。

シリカを含む新しい活性物質にジメチルポリシロキサンを含むグリシジルエーテル系化合物⁷⁷⁾の報告がある。



R; ジメチルポリシロキサンを含むプロピル基

このほか、カプロラクタムを原料とした



多数の報告がある。

ポリエーテル系非イオン活性剤に焦点をあてて、界面活性剤とはどんなものか、どのように分析したらよいか等について述べてみた。すでに製品化されている活性剤でも、その分析や税表分類の面でむづかしい場合がある。まして、今後商品として出てくる新しい型の活性剤になるとその問題は多くなってくる。これに対処するために常に新しい商品の動向を把握し、又分析方法の調査、検討も行なっていかなければならない。この意味で本稿が税関で界面活性剤を取り扱われる方々のために少しでも役に立てば幸いである。

最後に本稿をまとめるにあたり界面活性剤全般について多くのご教示をいただいた名古屋市工業研究所根本嘉郎博士および何かとご便宜をいただいた名古屋税関市川公一、井戸田逸男、両分析官に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 36) 中川; 化学と工業 14 1135 (1961)
- 37) Colloidal Surfactant; 97 Academic Press (1963)
- 38) 篠田; 化学と工業 14 137 (1961)
- 39) 目黒; 工化 68 2014 (1965)
- 40) 黒岩; 油化学 17 1125 (1968)
- 41) 斉藤, 篠田; 油化学 17 133 (1968)
- 42) C. W. Dwiggings, R. T. Bolen, H. N. Dunning; J. Phys. Chem., 64 1175 (1960)
- 43) 林, 福島; 油化学 16 512 (1967)
- 44) 竹原; 化学工業日報 5631 号
- 45) 中原; 油化学 8 361 (1959)
- 46) 小野, 佐々木; “実験化学講座 7 界面化学” 日本化学会編 丸善 P2 (1959)
- 47) 関根; “表面張力測定法” 理工図書 (1957)
- 48) 石井; “非イオン界面活性剤” 誠文堂新光社 P91 (1962)
- 49) 枚, 村上, 池田, 小森; 工化 71 1679 (1968)
- 50) 根本, 舟橋, 功刀, 加島; 油化学 14 247 (1965)
- 51) D. Hummel; “Identification and Analysis of Surface-active Agents by Infrared and Chemical Methods” Spectra Volume Interscience Pub A Division of John Wiley & Sons

- (1962)
- 52) W.H.T.Davison J.Chem.Soc. ; **3290** (1955)
- 53) 黒田,久保 ; 化学の領域増刊号 **29**号 南江堂 赤外線吸収スペクトル,第4集,P1
- 54) 川崎,古川,鶴田,三枝,加古川,坂田 ; 工化 **63** 865 (1960)
- 55) 西,今井,笠井 ; “ 界面活性剤便覧 ” 産業図書 (1961)
- 56) M. J. Rosen ; Anal. Chem., **27** 787 (1955)
- 57) Van der Hoeve ; J. A. Rec. trau. Chim., **67** 649 (1948)
- 58) J. Oliver, C. Preston ; Nature, **164** 242 (1949)
- 59) Gallo. V. ; Boll. Chim. farm, **92** 332 (1953)
- 60) Gallo. V. ; Boll Chim. farm ; **93** 160 (1954)
- 61) Wurtzschmitt. B. ; Z. and Chem,**130** 105 (1950)
- 62) M. J. Rosen ; Anal. Chem., **27** 111 (1955)
- 63) S. H. Newpurger ; J. Assoc.Offic.Agr.Chemists, **34** 109 (1951)
- 64) C. B. Shaffer, F. H. Critchfield , Ind.Eng Chem., Anal Ed., **19** 32 (1947)
- 65) G. Carriere ; Fette Seifen Austrichmittel, **57** 563 (1955)
- 66) J. U. Karabinon ; Soap and Chem., Specialties
- 67) R. A. Greff, P. W. Flanagan ; J.Amer Oil Chemists Soc., **40** 118 (1963)
- 68) T. F. Page, W. E. Bresler ; Anal. Chem., **36** 1981 (1964)
- 69) F. John Lndwig ; Anal Chem., **40** 1620 (1968)
- 70) R. C. Mansfield, J. E.Locke ; J. Amer. Oil Chemists Soc.,**41** 267 (1964)
- 71) 木下, 大山 ; 工化 **69** 1040 (1966)
- 72) 小島, 岡 ; 工化 **70** 448 (1967)
- 73) 久田原, 石渡 ; 工化 **68** 2133 (1965)
- 74) 谷森, 阿部, 戸張 ; 工化 **69** 31 (1966)
- 75) 日本分析化学会近畿支部編, “ 第5改稿機器分析実験法 (上) , P.378 (1969)
- 76) 早野,入江 ; 本誌 No.8 45 (1969)
- 77) 枚,村上,池田,小森 ; 工化 **71** 1675 (1968)
- 78) U. S. P., 3, 110, 724, Chem.Abst., **60** 2852 (1964)

Lecture

Nonionic Surface Active Agents of Polyethers

Samuro MIWA
Nagoya Customs Laboratory
5, Kaigan-dori Minato-ku
Nagoya city

Received Sep.29,1969