

高分子 界面活性劑에 관한 研究(第 2 報)

—나트륨 알파 술폰 지방산 비닐에스테르 올리고머類의 界面活性—

鄭魯喜 · 南基大 · 蘇富永* · 蘇熙準**

忠北大學校 工科大學 工業化學科

* 나드리 化粧品 研究室

** 韓國 化學試驗檢査所

Studies on the Polymeric Surface Active Agent (II)

— Surface Activities of Sodium α -Sulfo Fatty Acid Vinyl Ester Oligomers —

Jeong, No-Hee · Nam, Ki-Dae

So, Boo-Young · So, Hee-Jun

Dept. of Industrial Chemistry Chung Buk National University

**Nadri Cosmetics Laboratory*

***Chemicals Inspection & Testing Institute, Korea*

(Received Apr. 4, 1989)

ABSTRACT

A series of four sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers including sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer, sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer, sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer and sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer were examined for surface activities such as surface tension, foaming power, foam stability, emulsifying power, dispersion effect, solubilization of orange OT.

The critical micelle concentration (CMC) was also evaluated. Consequently, these sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers were shown to have a good cohesive power and dispersion effect.

I. 緒 論

界面活性劑는 19 世期初에 工業的으로 製造하게 되어 오늘에 이르러서는 그 種類만도 數千余種에 이른다. 그리고 그에 대한 應用範圍도 매우 넓어서 相互 界面이 存在하는 모든 産業分野에서 使用되고 있다. 즉, 纖維工業을 비롯하여 製紙·펄프, 皮革, 클리닝, 食

品, 醫藥, 化粧品, 染料, 顔料, 塗料, 잉크, 寫眞, 印刷, 고무, 플라스틱, 農藥, 建築, 土木, 窯業, 石油, 鑛業, 機械, 金屬工業 및 環境保全 등에 應用되어 附加價値의 向上 및 製造工程의 合理化에 力을 擔當하고 오늘에 이르러서는 그 重要性이 더욱 增大되고 있다. 한편 界面活性劑의 組成도 低分子化合物로부터 텔로머, 올리고머 高分子界面活性劑 및 바이오界面活性劑 등이 새로이 出現되고 있고, 또한 疎水性

部分인 炭化水素를 대신하여 固有한 特性을 갖기 위하여 弗素系 및 실리콘系 界面活性劑 등의 새로운 構造를 갖는 新素材가 많이 研究되고 있다.²⁾ 특히 高分子界面活性劑는 分子量이 數百程度の 低分子量인 것이 大部分이지만 分子量이 數千以上の 올리고머類인 것으로 界面活性的 機能을 갖고 있는 것도 많이 製造되고 있다.

高分子 化合物 중에도 특히 水溶性의 것은 水溶性 官能基를 갖고 있어 界面活性能을 갖고 있는 것들이 많다. 高分子界面活性劑로는 알긴酸 나트륨, 澱粉 및 chitosan을 비롯한 水溶性 高分子단백질類 등의 天然系인 것과 carboxy methyl cellulose, carboxy starch, 알긴酸 graft starch, cation cellulose 및 heterocyclo ethyl cellulose 등은 半合成系이며 合成系 高分子界面活性劑로는 poly(1-dodecyl-4-vinyl pyridium bromide)의 界面活性能을 갖고 있는 官能基를 結合시킨 것을 始作³⁾으로 石油資源에 각종 共重合物⁴⁾ 高分子天然物과 官能基를 갖는 것과 그라프트 重合物等 各種의 올리고머 合成高分子界面活性劑가 開發되어 그에 대한 應用研究도 많이 進行되어 각 産業分野에서 使用이 점차 增加되고 있다.⁵⁾

炭素數 12~18 範圍의 高級脂肪酸 비닐系 올리고머에 親水性官能基를 導入시킨 α-술폰酸鹽 陰이온性 高分子界面活性劑의 合成에 대한 것(第1報)을 發表하였고, 本 研究에서는 이들에 대한 界面活性能을 試驗하였다. 즉 稀薄한 水溶液에서의 表面張力, 起抱力 및 그의 安定度, 分散能, 乳化力 및 可溶化能等を 測定하여 比較檢討하였다.

II. 實驗方法

1. 試料 및 實驗裝置

第1報에서 合成한 α-술폰 脂肪酸鹽 비닐系 올리고머類, 즉 sodium α-sulfo lauric acid vinyl ester oligomer, sodium α-sulfo myristic acid vinyl ester oligomer, sodium α-sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer 및 sodium α-sulfo stearic acid vinyl ester oligomer 등 四種의 高分子界面活性劑는 0℃이하의 차가운 四鹽化炭素로 再結晶한 다음, 減壓乾燥하여 다음과 같이 熔融點을

갖는 것을 試料로 擇하였다.

(C ₁₄ H ₂₆ SO ₅ Na) ₅₋₈	246~248°C (dec.)
(C ₁₆ H ₃₀ SO ₅ Na) ₅₋₈	231~233°C (dec.)
(C ₁₈ H ₃₄ SO ₅ Na) ₅₋₈	206~207°C (dec.)
(C ₂₀ H ₃₈ SO ₅ Na) ₅₋₈	200~201°C (dec.)

그밖의 試藥들은 Tokyo Kasei 製 特級 또는 一級試藥을 그대로 使用하였다. 물은 potassium permanganate를 加하여 2時間 끓인 다음, 再蒸溜하여 이온交換 樹脂를 通過한 것을 使用하였고, 炭酸칼슘은 超微粒 NS#100을 100℃에서 3時間 乾燥하여 使用하였다.

表面張力은 JIS K-3362로 規定된 Traube의 Stalogrameter로 測定하였고, 起抱力 및 그의 安定度는 Fig. 1에 圖示한 바와 같이 JIS K-3362로 規定된 Ross-Miles 測定裝置를 使用하였다.

2. 界面活性的 實驗

本 研究에서는 第1報에서 合成한 α-술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머 四種에 대하여 이들의 나트륨 黃酸鹽 水溶液에 대한 表面張力, 起抱力, 分散能 乳化力, 可溶化能 등의 界面活性能을 다음과 같이 實驗하였다.

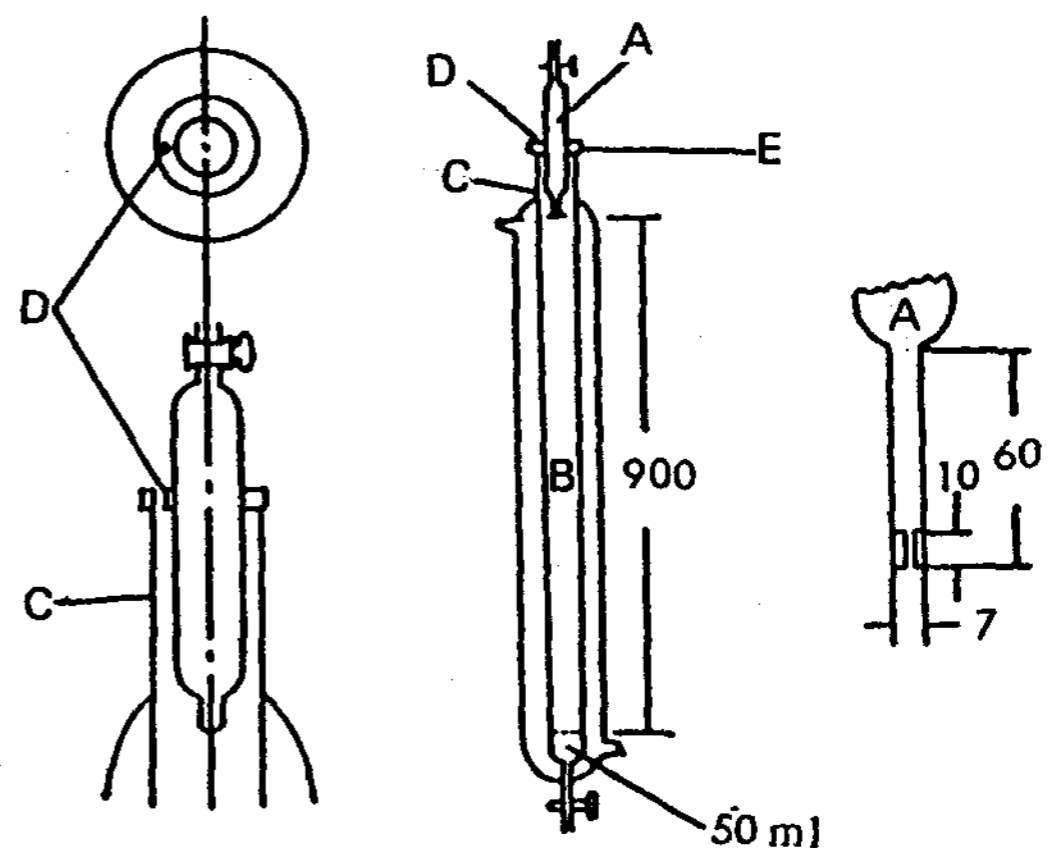


Fig. 1. Apparatus for the determination of the foaming power.

- A: Foam pipet
- B: Foam receiver
- C: Vertical tube
- D: Hole
- E: Rubber stopper

1) 表面張力の 測定

表面張力は JIS K-3362로 規定된 試驗方法에 따라 나트륨 α -술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머類에 대하여 0.01~1.00 (g/100 ml) 濃度範圍 안에서 一定濃度の 水溶液에 대하여 25°C에서 각각 測定하였다.

測定方法是 Traube의 Stalogrameter를 試驗液으로 3회 세척한 다음 試驗液을 채워 25±0.2°C로 잘 調節할 수 있는 恒溫水槽 안에 裝置한 U자管 안에 수직으로 세우고 試驗液의 液面이 Stalogrameter의 指定된 上下의 標線사이(容量 5ml)를 每分 12±2 방울 정도로 떨어지도록 落下速度를 調節하여 떨어지는 동안의 모든 방울수를 세고, 따로 순수한 물에 대하여도 같은 방법으로 測定하여 다음 식에 의하여 表面張力を 소숫점 2째 자리까지 구하였다.

$$\sigma = \frac{n_0}{n} \times \sigma_0 \quad (1)$$

여기서 σ_0 는 測定溫度에서 순수한 물의 表面張力 (dyne/cm), n_0 는 순수한 물의 방울수, n 는 試驗液의 방울수, σ 는 測定溫度에서의 試驗液의 表面張力 (dyne/cm)이다. 이 結果는 Fig. 2에 圖示하였다.

2) 起泡力 및 그의 安定度の 測定

起泡力은 JIS K-3362로 規定한 Ross-Miles法⁶⁾에 따라 一定濃度の 水溶液에 대하여 Fig. 1에 圖示한 起泡力 測定裝置로서 25°C에서 각각 測定하였다. 起泡力 測定裝置 B를 수직으로 세우고 25°C의 물을 外管에 순환시켜 溫度를 一定하게 維持하고, A를 裝置한 다음, 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 1.00 (g/100ml) 濃度の 試驗液 50ml를 B의 내부 壁을 따라 조심스럽게 흘러내린 다음, A(容量 200ml)를 裝置에서 빼내어 여기에 試驗液 200ml를 넣고 다시 B에 부착시킨 다음, A의 상단에 있는 콕크를 열어서 試驗液이 B의 液面の 중심위치에 떨어지도록 30초동안 모두 落下시키고 신속하게 거품의 量을 높이(mm)로 測定하였다. 이와 같은 操作의 3회 平均値를 구하여 試料의 起泡力으로 나타내었다. 또 5분후의 거품의 量을 각각에 대하여 똑같은 방법으로 測定하여 거품의 安定度로 表示하였南 이 結果는 起泡力은 Fig. 3에 圖示하였고, 거품의 安定度는 Table 2의 괄호안에 表示하였다.

3) 分散能의 測定

分散能은 Maba의 方法⁷⁾을 인용하여 나트륨 α -술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머類 四種에 대하여 0.025 g/100ml 및 0.08 g/100 ml의 試驗液 400 ml에 炭酸칼슘 10g을 混合하여 30분간 혼든 다음, 25±0.2°C의 恒溫水槽안에 조용히 놓아두고 一定時間 동안 沈降되는 量을 測定하였다.

이 結果는 Fig. 4와 5에 각각 圖示하였다.

4) 乳化力の 測定

乳化力은 Kimura의 方法⁸⁾을 적용하여 大豆油 및 벤젠에 대하여 각각 試驗하였다. 즉 유리 덮개로 密封할 수 있는 눈금이 새겨진 30cm길이의 메스실린더에 0.5%濃度の 試驗液 10ml를 취하고, 여기에 大豆油 및 벤젠 등 乳化試驗液 100ml를 加하여 30分間 격렬하게 흔들어서 乳化시키고 恒溫水槽 안에서 25±0.2°C로 維持시켜 一定時間마다 乳化相의 부피에 대한 比率를 구하여 乳化力으로 表示하였다. 이 結果는 Fig. 6와 7에 圖示하였다.

5) 可溶化能의 測定

可溶化能은 色素可溶化法을 적용하여 orange OT에 대한 可溶化量을 測定하여 구하였다. 즉, 각 試料에 대하여 0.01, 0.05, 0.10, 0.50 및 1.00 (g/100 ml)의 一定濃度の 試驗液 20ml에 orange OT 20mg을 加하고, 35ml L자 試驗管에 넣은 다음 25±0.2°C의 恒溫水槽안에서 振盪器로 2시간 흔들어서 可溶化가 平衡에 도달하게 했다. 그 다음 남아있는 orange OT 色素를 G-4 glass filter를 사용하여 여과하고 上澄液을 一定量 취하여 같은 量의 에탄올로 희석하고 λ_{max} 495 m μ 에서 分光光度法으로 吸光度를 測定하여 미리 작성한 檢量線으로 부터 可溶化量을 구하였다.

이 結果는 Fig. 8에 圖示하였다.

III. 結果 및 考察

1. 表面張力

일반적으로 界面活性劑는 低濃度の 試驗液에서 表面張力을 크게 低下시키는 作用을 한다. 表面張力의 測定은 JIS로 規定된 界面活性劑의 工業規格에 따른 滴下法이 널리 이용되어 왔고, 低級同族의 界面活性劑에서 炭素數와 表面張力의 關係는 원칙적으로 Tr-

aube의 法則⁹⁾이 成立된다.

순수한 물의 表面張力은 0.℃에서 75.6 dyne/cm, 20℃에서 72.8 dyne/cm, 40℃에서 69.6 dyne/cm, 100℃에서 58.9 dyne/cm¹⁰⁾이다.

陰이온 界面活性劑인 C₁₂~C₁₈ 範圍의 나트륨 α-술폰 脂肪酸 에틸에스테르의 0.1% 水溶液의 表面張力은 상온에서 35~45 dyne/cm¹¹⁾이다.

本 研究에서 合成한 四種의 나트륨 α-술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머의 表面張力은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 55~65 dyne/cm을 나타내었다. 이것은 5~8의 重合度를 갖는 올리고머의 特性을 나타내는 것으로 다른 일반적인 界面活性劑보다는 表面張力 低下能이 떨어지지 않는다.

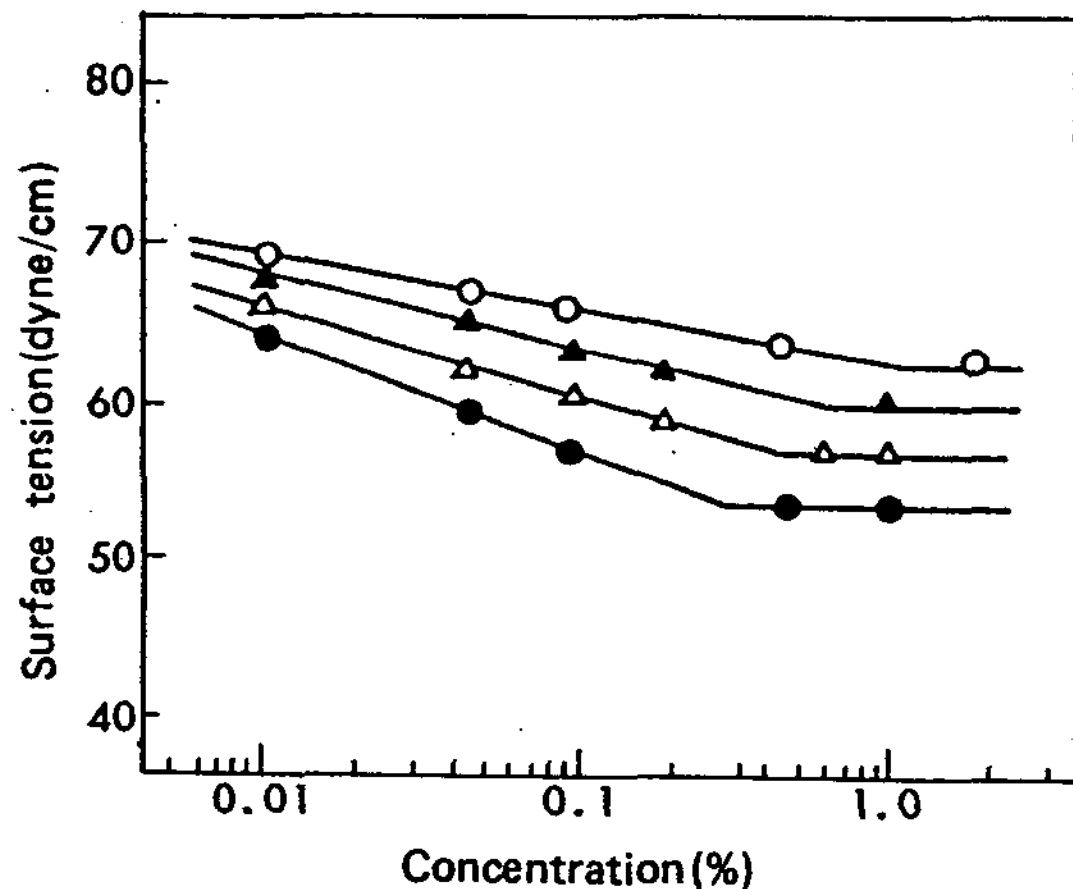


Fig. 2. Surface tension versus log concentration curves of sodium α-sulfo fatty acid vinyl ester oligomers at 25°C

- : Sodium α-sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
- ▲ : Sodium α-sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
- △ : Sodium α-sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
- : Sodium α-sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

2. 臨界미셀濃度の 測定

界面活性劑의 水溶液은 어떤 濃度範圍에서 粘度, 溶解度, 表面張力, 끓는점오름, 어는점내림, 蒸氣壓等 物理化學的 性質이 눈에 띄게 變化한다.¹⁰⁾ 이와 같은 物理化學的 性質과 濃度曲線의 變化로 부터 미셀이 形成되는 臨界미셀濃度(Critical Micelle Concentration)를 推定할 수 있다.

臨界미셀濃度の 測定은 電氣傳導度法, 密度法, 粘度法, 表面張力法, 光散亂法, X-線 廻折法, 膜電位法 및 流動複屈折法等 여러가지 方法¹¹⁻¹³⁾이 있다.

本 研究에서는 表面張力法을 적용하여 Fig. 2의 變曲點에서 구하였다.

이 結果는 Table 1에 表示하였다.

Table 1. Critical micelle concentration of fatty acid derivatives:

Comp'd.	CMC (g/100ml)	cmc(dyne/cm)
Ls	7.0×10^{-1}	63
Ms	5.6×10^{-1}	60
Ps	4.2×10^{-1}	57
Ss	2.7×10^{-1}	54

Compound :

- Ls : Sodium α-sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
- Ms : Sodium α-sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
- Ps : Sodium α-sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
- Ss : Sodium α-sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

미셀의 形成은 臨界미셀濃도와 밀접하게 關係되나 여러가지 因子에 影響을 받는다. 가령 界面活性劑가 表面活性이 크면 미셀이 쉽게 形成되고 臨界미셀濃度는 低下된다.

本 研究에서 合成한 나트륨 α-술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머類의 臨界미셀濃度는 0.27 g/100 ml~0.70 g/100ml 濃度範圍이다.

3. 起泡力 및 그의 安定度

本 研究에서 合成한 四種의 나트륨 α-술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머에 대하여 II-2-2)의 方法으로 起泡力 및 그의 安定度を 測定한 結果는 Fig. 3 및 Table 2에서 보는 바와 같다. 전반적으로 起泡性은 낮은 傾向을 보이는데 반하여 그의 安定度는 優秀함을 알 수 있다.

일반적으로 界面活性劑의 起泡性은 表面張力, 溫度, 濃度 및 pH, 起泡方法等 여러가지 條件에 따라 傾向이 다르다. 대개 表面張力이 낮으면 起泡性이 양호하다. Fig. 3 및 Table 2에서 보는 바와 같이 이들 올리고머類의 起泡性이 낮은 것은 表面張力이 54~63 dyne/cm로 비교적 낮지 않은 것과 關係가 있고 安定도가 높은 것은 이들 올리고머類가 갖는 高分子

Table 2. Foaming power and foam stability of sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers

Comp'd.	Concentration(g/100ml)			
	0.10	0.25	0.50	1.00
Ls	52(50)	76(74)	108(105)	112(109)
Ms	46(43)	67(64)	92(89)	87(84)
Ps	32(30)	48(45)	72(71)	71(70)
Ss	26(25)	32(30)	52(50)	60(59)

Unit; mm

Parentheses are foam stability.

Ls : Sodium α -sulfo lauric acid ester oligomer

Ms : Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer

Ps : Sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer

Ss : Sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

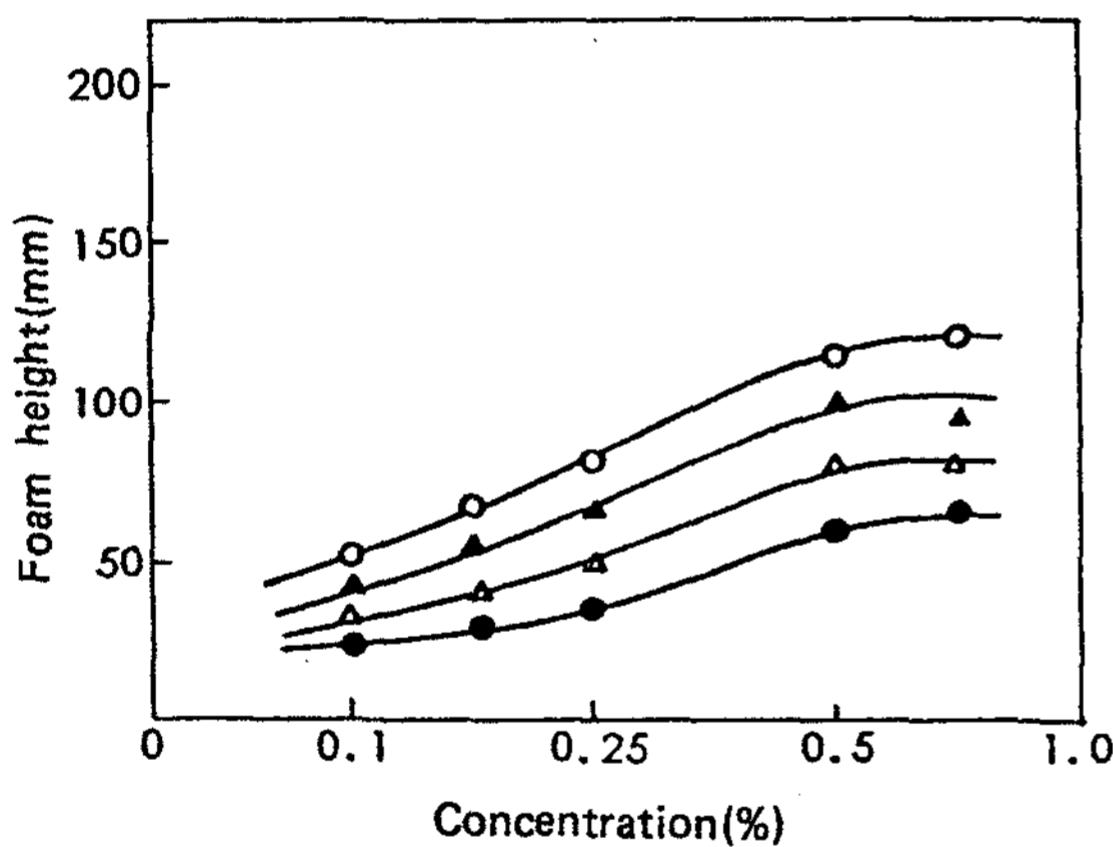


Fig. 3. Ross - Miles foam height versus concentration curves of sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers at 25°C.

- : Sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
- ▲ : Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
- △ : Sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
- : Sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

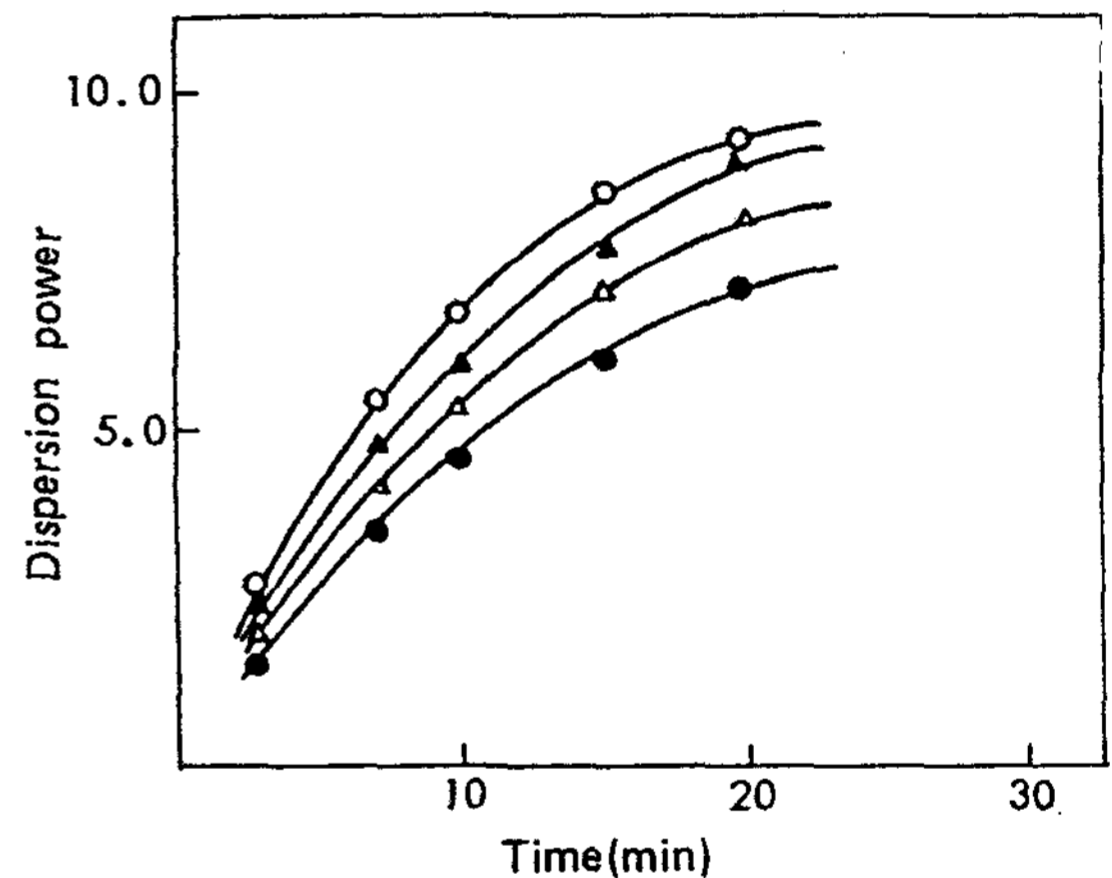


Fig. 4. Dispersion power of sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers at 25°C (0.025g/100ml).

- : Sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
- ▲ : Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
- △ : Sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
- : Sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

界面活性劑로서의 특징적인 性能이라 하겠다.

4. 分散能

나트륨 α -술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머類에 대하여 II-2-3)의 방법에 따라 一定濃度 水溶液 內에서의 炭酸칼슘의 分散性を 測定한 結果는 Fig. 4 및 5에 圖示하였다.

일반적으로 高分子 界面活性劑는 濃度에 따라 舉動이 다르다. 低濃度에서는 分散粒子的 表面에 吸着

하여 粒子사이에 相互連結이 可能하여 凝集力이 作用하며 高濃度에서는 粒子表面을 올리고머가 둘러싸기 때문에 粒子사이에 立體障壁가 생기고, 粒子사이의 會合에 의해 凝集이 防害받기 때문에 分散劑로서 效果를 나타낸다는 義治의 研究¹⁴⁾와 잘 一致한다.

Fig. 4에서는 試料 0.025g/100ml 濃度에서 뛰어난 凝集效果에 의해 沈降速度가 상당히 빠름을 보여 준다. 이에 반해 0.08g/100ml 濃度의 경우인 Fig. 5는 分散粒子 사이의 會合에 의해 優秀한 分散效果

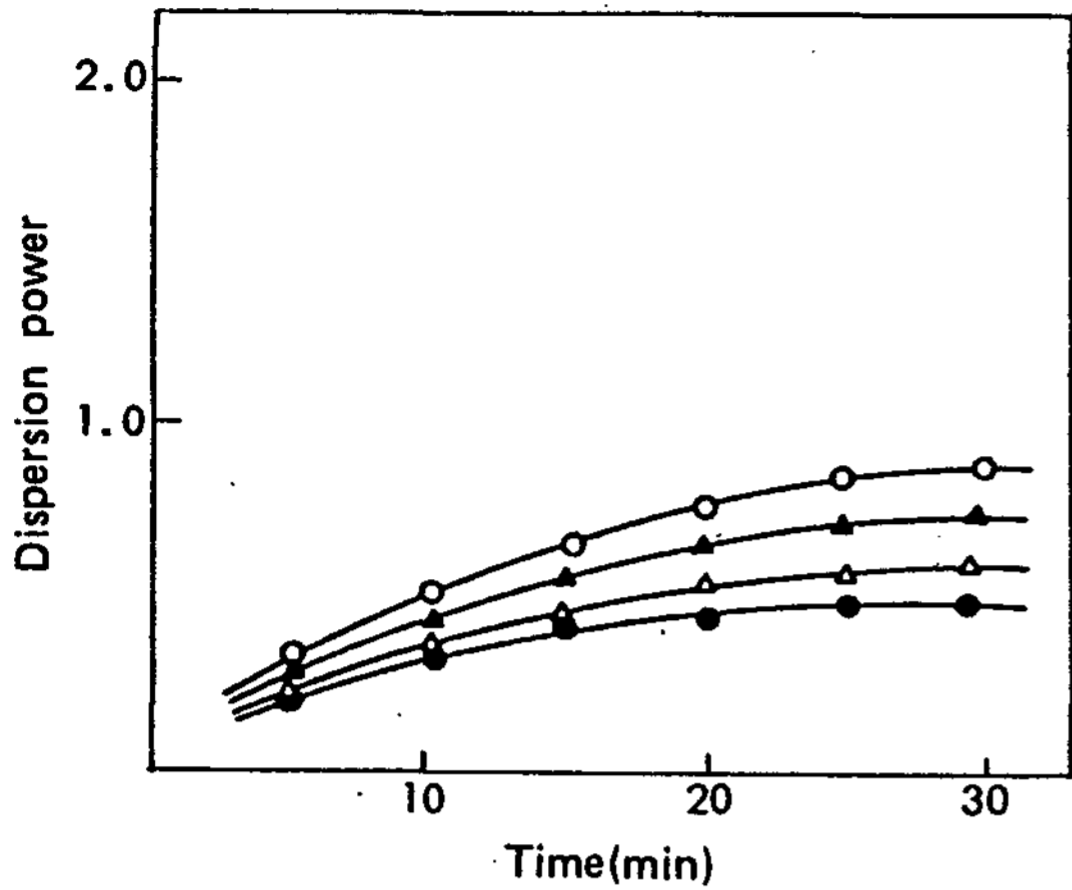


Fig. 5. Dispersion power of sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers at 25°C (0.08g/100ml).

- : Sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
- ▲ : Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
- △ : Sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
- : Sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

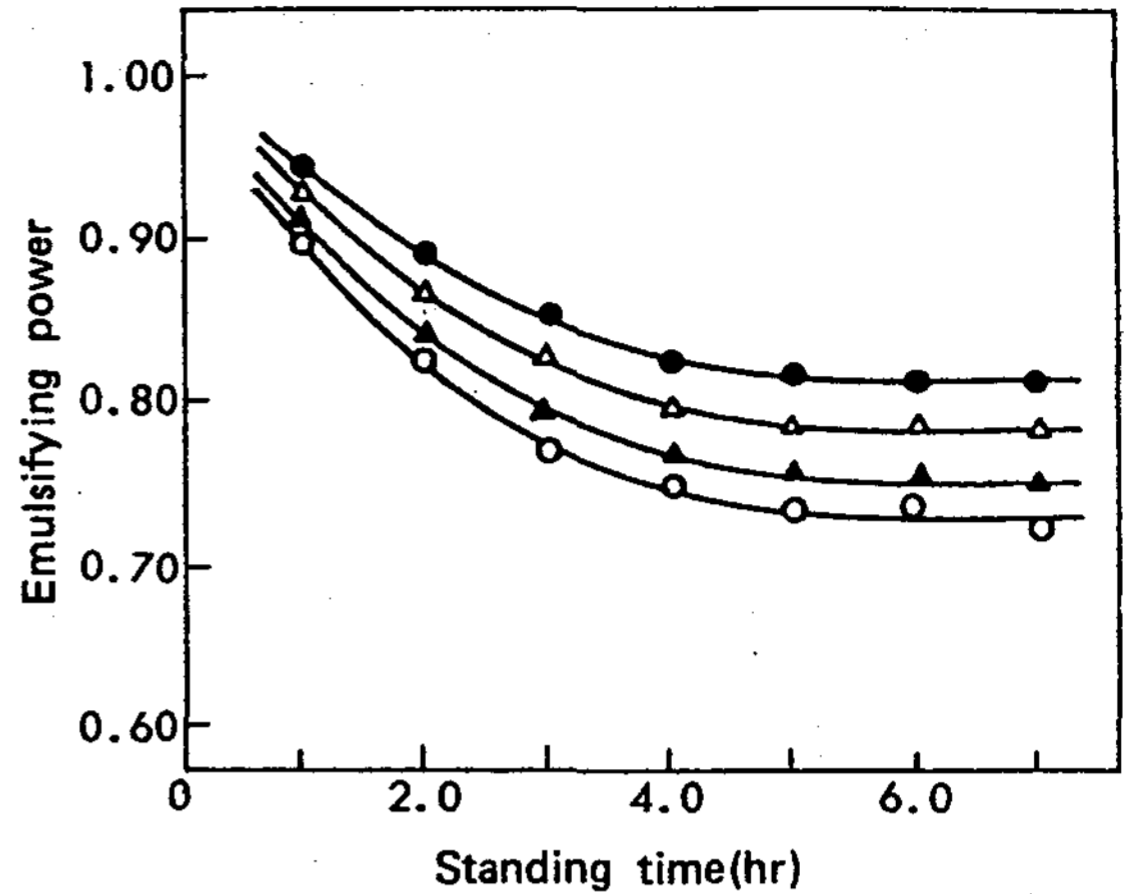


Fig. 6. Emulsifying power of sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers for soybean oil at 25°C.

- : Sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
- ▲ : Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
- △ : Sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
- : Sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

를 나타내고 있음을 알 수 있다.

이 實驗에서 나타난 凝集作用과 分散作用은 陰이온 高分子界面活性劑가 갖는 주목할 만한 性能이다.

5. 乳化力

四種의 나트륨 α -술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머에 대하여 II-2-4)의 방법에 의하여 有機溶媒인 벤젠과 植物性 기름인 大豆油에 대한 乳化力を 實驗한 結果는 Fig. 6와 7에 圖示하였다. 그림에서 보는 바와 같이 이 化合物들은 매우 우수한 乳化力を 갖고 있음을 알 수 있고, 安定한 에밀션을 形成할 수 있기 때문에 여러 用途의 乳化劑로서 가치있는 利用이 기대된다.

이 化合物들의 乳化力은 疎水性部分의 炭素數 增加에 따라 增加하는 傾向을 나타내고 있다. 또한 大豆油에 대한 乳化力이 벤젠보다 良好한 것으로 觀察되었고, 전반적인 乳化傾向은 重合도가 없는 單分子型 界面活性劑보다 優秀한 것을 보여주고 있다.

6. 可溶化能

四種의 나트륨 α -술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머를

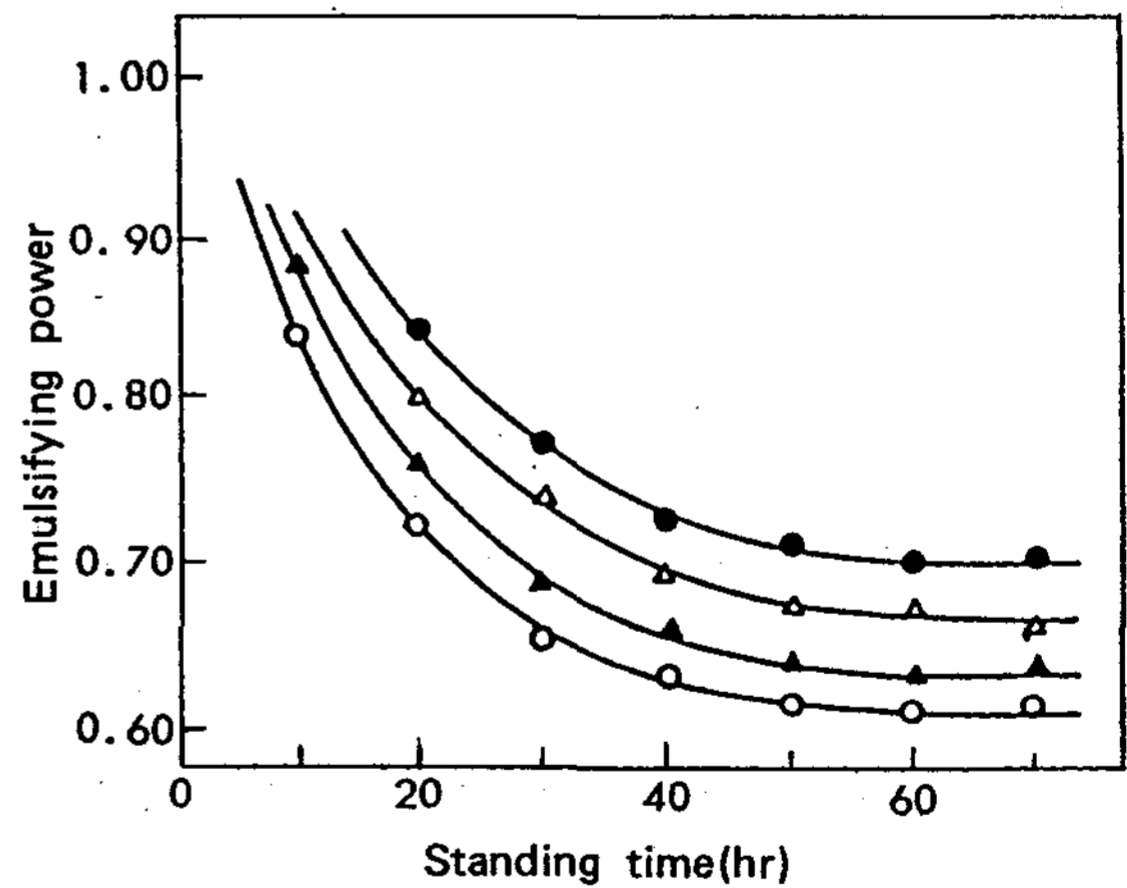


Fig. 7. Emulsifying power of sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers for benzene at 25°C.

- : Sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
- ▲ : Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
- △ : Sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
- : Sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

고머를 一定濃度 水溶液의 orange OT에 대한 可溶化能을 II-2-5)의 방법으로 測定한 結果는 Fig. 8에 圖示한 바와 같다.

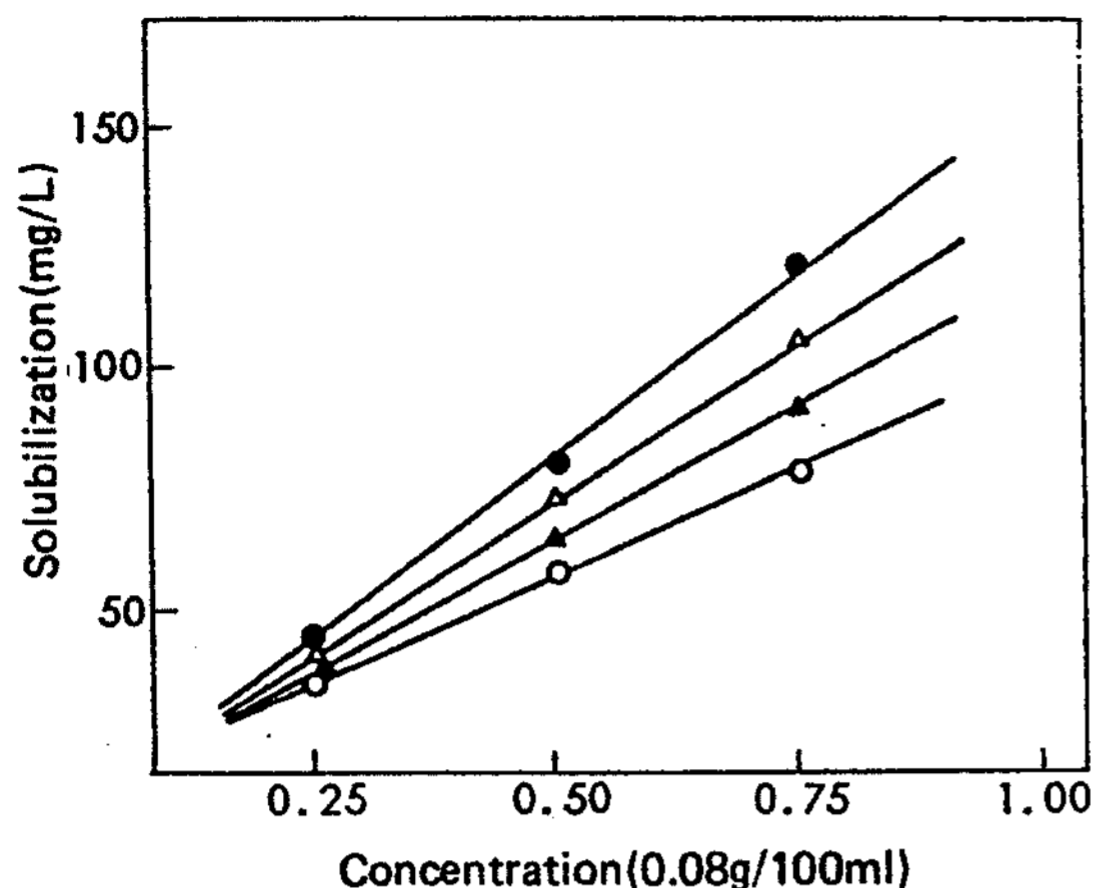


Fig. 8. Solubilization of sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers at 25°C (0.08g/100ml).

- : Sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
- ▲: Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
- △: Sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
- : Sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

可溶化는 물에 대한 溶解度가 작은 물질이 界面活性劑의 添加로 인해 溶解度 이상으로 溶解하는 현상을 말하며, 可溶化量은 可溶化되는 물질의 化學構造에 따라 다르고, 同族列 化合物에서는 分子量이 클수록 可溶化量이 작고, 알칼基의 길이가 같은 경우에는 極性인 것이 無極性 化合物보다 可溶化量이 커진다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 可溶化能은 비교적 良好하고, 일반적으로 疎水性部分의 炭素數 增加로 可溶化量은 增加하는 傾向이다.

IV. 結 論

炭素數 12~18인 나트륨 α -술폰 脂肪酸 비닐에 스테르의 올리고머類 四種에 대한 臨界미셀濃度는 0.27 g/100ml ~ 0.70 g/100ml 濃度範圍이고, 表面張力 低下能은 55~65 dync/cm이다.

起泡力은 弱한데 비해 그의 安定性은 뛰어난 것으로 觀察되었다. 特히 濃度變化에 따라 즉, 0.025 g/

100 ml의 低濃度에서는 凝集力이 優秀하고 0.08g/100 ml의 高濃度에서는 分散性이 뛰어나 보다 安定한 分散媒를 얻을 수 있고, 이들의 乳化力은 有機溶媒인 벤젠보다 植物性 기름에 대하여 良好하게 나타났으며 可溶化能도 優秀함이 觀察되었다.

文 獻

1. M.J. Schick, F.M. Fowkes, "Surfactant Science Series" Vol. 1-Vol. 11, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel (1980).
2. 李學敖, 朴英緒, "界面活性劑工業의 現況과 技術開發動向", 産業研究員 (1986).
3. U.P. Strauss, H.L. Jorgenson, *J. Phys. Chem.* **65**, 1873 (1961).
4. R.G. Bistline et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **33**, 44 (1956).
5. a) 原徹, "水溶性高分子" 化學工業社 (1981).
b) 倉田道夫, 高分子, **3**, 466 (1954).
c) 谷崎義治, 油化學, **34**(11), 973 (1985).
6. Miles, G.D. and J. Ross, *J. Phys. Chem.*, **48**, 280 (1944).
7. 馬場, 竝木, 前田, 工化, **67**, 2077 (1964).
8. 木村, 柏谷, 油化學, **24**, 121 (1975).
9. Traube, J., *Ann. Chem.*, **265**, 27 (1981).
10. International Critical Tables, **4**, 432 (1928).
11. Warner M. Linfield, Surfactant Science Series, **7**, 470. Anionic surfactants, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1976).
12. N. Sata and K. Kyuzyo, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **26**, 177 (1953).
13. K.A. Wright, A.D. Abbott V. Siverts and H.V. Tartar, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 549; M.L. Carrin and W.D. Harlins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 679 (1947); S.H. Herjfield, *J. Phys. Chem.*, **56**, 953 (1952); N. Sata and K. Kyuzyo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 177 (1985).
14. 谷崎義治, 油化學, **34**(11), 9 (1985).