表 10 ポリマーの溶解性

No.	硫酸	酢酸	DMF	THF	ピリジン	エーテル	アセトン	ホルリン	キシレン	ヘキサン
酸化	B-3	○	×	×	×	×	×	○	×	×
	B-16	○	×	×	×	×	×	○	×	×
重縮合	C-1	○	×	×	×	×	×	×	×	×
	C-2	○	×	○	×	×	×	○	×	×
	C-3	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	C-4	×	×	○	×	×	×	○	×	×
重付加	D-4	○	○	○	○	×	×	○	×	×
	D-8	○	○	×	×	×	×	○	×	×
界面重縮合	E-1	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	E-2	○	○	○	×	×	×	○	×	×

○: 可溶, ×: 不溶

ゾール環に直接メチレン連鎖が結合しているポリマーと環とメチレン連鎖の間にカルボニル基が入った場合を見ても、いずれもポリマー鎖にチオエステル結合を導入することによって融点を高める効果を持っていることが理解できる。

定性的に曳糸性は酸化によるジスルフィドポリマーおよび重付加によって得られるスルフィドポリマーは曳糸性を示さず、界面重縮合によるチオエステルポリマーおよび重縮合によるスルフィドポリマーは曳糸性を示した。

表 11 にチアジアゾール環を含むポリマーとの比較のため、すでに得られているスルフィドポリマー、ジスルフィドポリマーの融点を示した。

チアジアゾール環を含むジスルフィドポリマーは主鎖にエチレン基またはプロピレン基を持つジスルフィドポリマーより融点は高く、またドデカメチレンスルフィドポリマーにおいてもチアジ

表 11 スルフィドポリマー、ジスルフィドポリマーの比較

ポリマー	融点 (°C)	[η] (dl/g)	文献
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-S-}_n$	163	—	9)
$\text{-(H}_2\text{)}_3\text{-S-S-}_n$	72	—	9)
$\text{-(}\begin{array}{c} \text{N-N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}\text{-S-S-)}_n$	171~173	0.026 ^{a)}	
$\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-S-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-S-}_n$	85	—	9)
$\text{-(}\begin{array}{c} \text{N-N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONHCH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-CH}_2\text{-S-}_n$	102~106	0.102 ^{a)}	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CONHCH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{-S-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-CH}_2\text{-S-}_n$	159~163	0.046 ^{b)}	10)
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CONHCH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{-S-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-CH}_2\text{-S-}_n$	205~210	0.030 ^{a)}	

a) 25°C 硫酸中

b) 30°C 酢酸中

アゾール環を導入されているほうが融点は高かった。重付加によって得られるスルフィドポリマーにおいてもチアジアゾール環が導入されているほうがエチレンジアセテートを持つスルフィドポリマーより高い融点を示した。以上のことよりジスルフィドポリマー、スルフィドポリマーにおいてチアジアゾール環をポリマー主鎖に導入することによって融点が高くなることがわかった。

(1966 年 4 月, 日本化学会第 19 年会一部講演)

9) 箕浦, 金, 未発表

10) 箕浦, 座古, 工化, 69, 340 (1966).

前照射レーヨンへのスチレン乳化グラフト重合における乳化剤および酸素の影響

(昭和 42 年 3 月 30 日 受理)

後藤田正夫^{*1}・景山英一^{*1}・上埜武夫^{*2}・野崎文男^{*1}・宇田川 昂^{*1}

電子線で空気中前照射処理したポリノジックレーヨンへのスチレン乳化グラフト重合において乳化剤の種類およびその添加量、そして酸素量の反応成績におよぼす影響を検討した。その結果、つぎの諸点が明らかになった。一般的に陰イオンおよび非イオン性活性剤がよく、陽イオン活性剤は本反応系において乳化剤として適格でない。また、乳化剤の添加量とともにグラフト率およびグラフト効率ともに低下するのが一般であった。酸素の影響として、本報告の乳化グラフト法はメタノールを溶媒とする溶液グラフト法にくらべて酸素の抑制効果が見かけ上小さい。また、乳化剤の種類によってこの抑制効果が相違し、陰イオン性活性剤を使用するとこれをきわだって小さく保ち得た。

1 緒 言

前照射セルロース繊維に対するスチレンのグラフト重合反応は従来主として、溶液重合法により行なわれてきたが¹⁾、そのさい重合抑制剤となる酸素をあらかじめ十分除去しておく必要があることが認められている²⁾。これは本法の工業化を計ろうとする場

合、好ましい条件ではない。これに対し、著者らは先に乳化重合法により、比較的高濃度酸素存在下でもグラフト重合反応を容易に進行させ得ることを確認した³⁾。これにより、著者らは本反応の中間規模試験を実施するにさいして、まず乳化重合法によることとした⁴⁾。

酢酸ビニルのポリプロピレンへの乳化グラフト重合においてはすでに鳥飼⁵⁾によりグラフト速度への乳化剤その他の影響が報告されているが、スチレンの乳化グラフト重合についてはその実

*1 Masao GOTODA, Eiichi KAGEYAMA, Fumio NOZAKI, Akira UDAGAWA 日本原子力研究所高崎研究所:

高崎市綿貫町。

*2 Takeo UENO 山陽パルプ(株)岩国工場: 岩国市。

1) 桜田, 岡田ら, 同位体と放射線, 4, 240 (1961); 織学誌, 18, 687 (1962)。

2) 桜田, 岡田ら, 放高協年報, 5, 39 (1964)。

3) 後藤田, 上埜, 鳥内, 日本化学会 17 年会 (昭和 38 年) 要旨集。

4) M. Gotoda, et al., Pre-Print of Int. Sym. on Macromol. Chem., Tokyo. III-75 (1966)。

5) 鳥飼, 向山, 高分子化学, 19, 337 (1962)。

験例が見あたらない。かかる状況から本報告ではこれに必要な基礎データを得る目的で、前報³⁾の実験に引き続き、さらに実験条件を精密にして結果の定量化をはかり、主として乳化剤および酸素の影響を検討した結果についてのべる。

2 実験

2.1 試料綿

東洋紡績(株)製のポリノジックレーヨン(商品名、東洋紡タフセル)で太さ 1.5 デニール(乾燥時平均直径約 12 μ)、カット長 51 mm である。この試料綿は 20°C、相対湿度 65% の恒温恒湿室中で長期調湿し、含水分 10~13 wt% に一定とした。なお、含水分は重量法により、そのつど正確に測定し補正した。この試料綿は改めてこれ以上の精製処理などは施さなかった。

2.2 スチレンおよび乳化剤

市販の旭ダウ(株)製スチレン(安定剤としてターシャリブチルカタコール 30~50 ppm 含有)を常法により精製し使用に供した。なお、この精製処理はできるかぎり使用直前に行なった。乳化剤は市販の日本油脂(株)製のものをそのまま使用に供した。

2.3 実験方法

調湿処理した試料綿約 1 g を精秤し、ポリエチレン製袋に入れて空気存在下常温で、2 MeV 共振変圧器型電子線加速器からの電子線を照射した。このさいの線量率は 9.18×10^4 rad/sec で、特記しないかぎり全線量は 2×10^6 rad になるよう照射時間を調節した。照射処理した試料綿はそのまま直ちにグラフト反応に供するか、またはやむをえず貯蔵しなければならない場合にはポリエチレン製の袋に入れたままドライアイス中に保管し、その貯蔵期間は 4 日を越えないようにした。なおこの貯蔵保管時間の経過にともなうグラフト反応成績への影響は小さいことを別に実験的に確かめた。

照射処理試料綿約 1 g を図 1 に示した装置の反応器(内容積約 500 ml)に入れ、反応前にあらかじめ 1~2 mmHg の真空度で 5~10 分間常温にて排気処理した。なお、この排気度すなわち酸素濃度の影響を調べるため、真空度を変えた場合の検討も別途行なった。一方、乳化液はスチレン 20 部に蒸留水 180 部を加え、さらに所定の乳化剤を特記しないかぎり 1 部の割合で加え、家庭用ミキサー(1000~2000 rpm)を使用して調製した。こうして得た乳化液を図 1 の乳化液貯蔵容器に入れ、高純度窒素ガス(99.999%)を 300~500 ml/min の速度で 15~30 分間乳化液中をパッ

図 1 ガラス製反応装置

A: 乳化液貯蔵容器, B: 照射綿反応器

ブリングさせ乳化液中に包含または溶存している酸素を除いた。この操作において排気窒素ガス中の酸素量を必要に応じてガスクロマトグラフ(モレキュラーシーブ 5 A, 2 m, カラム温度 50°C)で分析した。通常の操作ではこの酸素量が 200~300 ppm となるまで窒素を通じ、常温で排気処理されている照射試料綿に乳化液を送入しつつ、反応器を所定温度の恒温水槽に浸漬してグラフト重合を開始させた。なお反応進行中、反応器上部の空間はその温度における水およびスチレンの蒸気でみたまされていた。

乳化液中の酸素量がさらに高い場合の検討を行なうには窒素ガスパップリング操作で、前述の窒素ガスの代りに、あらかじめ酸素濃度を定量した 2 種類の低純度窒素ガスを用いて乳化液中の酸素量を変えた。この場合、乳化液中の酸素量は乳化液からの排気窒素ガス中の酸素濃度をガスクロマトグラフで測定し、乳化液中の酸素量は気相濃度と溶解平衡にあるものとした。

かくして所定時間グラフト反応を進行せしめたのち、試料綿をとりだし、通常の重量法により次式からグラフト率およびグラフト効率を求めた。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

$$\text{グラフト効率}(\%) = \frac{P_g}{P_g + P_h} \times 100$$

W_0 : 試料綿の乾燥時重量 (g)

W : グラフト綿の乾燥時重量 (g)

P_g : グラフトポリスチレン重量 (g), ($P_g = W - W_0$)

P_h : ホモポリスチレン重量 (g)

なお、ここでグラフト綿の重量 (W) はグラフト反応後試料綿を 24 時間ベンゼン抽出処理したのちの乾燥重量、ホモ重合体重量 (P_h) は反応液中に生じたポリスチレン重量とした。これは上記ベンゼン抽出液に含まれたホモ重合体が、本実験では原綿の 2~3 wt% にしか達しなかったため省略したためである。

3 実験結果とその考察

3.1 乳化剤の種類および添加量による影響

同一反応条件下で乳化剤の種類を変えてグラフト率におよぼす

図 2 乳化剤の種類^{a)}によるグラフト率と重合時間の関係

A: ソルビタンモノオレエート, B: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, C: ラウリル硫酸ナトリウム, D: ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム, E: ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート, F: オクタデシルアミン塩

a) 添加量はいずれも 0.1 wt%

影響を調べた結果を図2に示した。

これによればグラフト重合反応は速度の速い初期と遅い後期の2段で進行する。そして、初期反応は乳化剤の種類によってほとんど差が見られないが、後期ではかなりの差が認められ、陰イオン性乳化剤(曲線 B, C, D) および非イオン性乳化剤(曲線 A, E) が後期でもグラフト率の上昇が継続するのに対し、陽イオン性乳化剤(曲線 F) ではむしろ停止する傾向を示している。このように、乳化剤によって反応の傾向が相違するが、その原因は現在のところ不明であり、例えば HLB 値等との関係も求め得なかった。

つぎに、各種乳化剤についてその添加量のグラフト反応におよぼす影響を調べた。その結果、乳化剤の種類に無関係にほぼ同じ傾向が見られたので、その代表的なものを図3, 4に示した。なお、この結果は低酸素濃度の場合であり、酸素濃度が大きくなればその傾向を異にする。このさいの挙動については後述する。

さて、図3および4より明らかなように、酸素量の少ない条件下ではいずれの乳化剤でもその添加量の増加とともに、グラフト率およびグラフト効率のいずれも低下の傾向を示すことがわかる。添加量の増加とともにグラフト率が低下し、少なくともグラフト率曲線に最大値が観測されていない事実は、乳化剤がグラフト反応に必ずしもプラスの効果だけをもたらすものでないこと

図3 乳化剤^{a)}の添加濃度による影響

a) 添加した乳化剤はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
—x—: グラフト効率, —o—: グラフト率

図4 乳化剤^{a)}の添加濃度による影響

a) 添加した乳化剤はポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート
—x—: グラフト効率, —o—: グラフト率

がわかる。また添加量の増加とともにグラフト効率も低下する、すなわちホモ重合体生成量が増加している。この事実は乳化剤で形成されるミセルがグラフト反応に直接関与しないことを示し、むしろ乳化剤添加量が増加するとホモ重合体生成の場であるミセル⁶⁾が増加するためホモ重合体が生成しやすくなり、グラフト効率が低下するものと推論される。

3.2 乳化液中の酸素濃度の影響

2.3の方法によって、乳化液中の酸素除去程度を種々に変えた場合のグラフト率への影響を調べた。この場合、乳化液中の酸素濃度は排気窒素ガス中の酸素濃度がそれぞれ 200, 1500, および 3600 ppm の3段階になるように調節し、さらに反応器(照射試料綿)の空気圧を乳化液が反応器に送入された場合、乳化液と反応器上部空間の気相との間に酸素の物質移動が起こらないように、上記の乳化液酸素除去の3段階、すなわち 200, 1500, 3600 ppm に対応してそれぞれ約 1, 6, 14 mmHg^{*3}に調節した。かくして得られた結果を図5に示す。図5から乳化液内酸素含有量が増大するとグラフト速度は低下してくることがわかる。ところで、乳化液中の酸素濃度が気相酸素濃度と溶解平衡にあるとし、乳化液を近似的に水と考えると、図5の実験では 300 ml の乳化液中には 200, 1500, および 3600 ppm 気相濃度に対応して、それぞれ約 3.4×10^{-9} , 2.6×10^{-8} および 6.1×10^{-8} mol の酸素が存在することになる^{*4}。この酸素量は前述のとおり、気相酸素圧約 0.2, 1.2 および 2.8 mmHg^{*5}に溶解平衡にある酸素濃度であって、岡田ら²⁾のステレン-メタノール溶液系におけるグラフト反応進行に対する酸素圧最大許容量である $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg に比較すると非常に大きい。この事実からも本報告の乳化グラフト重合法が溶液法グラフト反応にくらべて、酸素に対して非常に鈍感であることの有利性が強調しうる。

さて、図5に示した結果を酸素濃度とグラフト速度との関連において詳細にみると、乳化液中酸素濃度が増大しても、反応開始

図5 乳化液中の酸素濃度とグラフト反応成績

—o—: 200 ppm, —Δ—: 1500 ppm, —x—: 3600 ppm
乳化剤: ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート

6) 佐藤, 谷山, 工化, 68, 67 (1965).

*3 脱気度(空気圧) 1, 6, 14 mmHg は酸素濃度約 260, 1600, 3600 ppm に相当する。

*4 20°C における酸素の水に対する溶解度を酸素圧 1 atm のとき、 $0.00434 \text{ g O}_2/100 \text{ g H}_2\text{O}$ とし、溶解平衡量はヘンリーの法則にしたがうものとした。

*5 *3 の空気圧の 1/5

後約 15 分以内にみられるグラフト初期速度はほとんど変わらず、それ以降の後期グラフト速度が酸素濃度とともに低下していることがわかる。ここでさらに後期グラフト速度をみると、酸素濃度の増大（気相濃度 200~3600 ppm）とともに約 25 グラフト率%/hr（曲線 1）から 15%/hr（曲線 3）に減少しているに過ぎない。したがって、乳化液中および反応器上部空間の気相酸素濃度が約 20 倍と大幅に変化しているにもかかわらず、図 5 に示した結果は全体としてそれほど大きな影響を受けていないと見なし得る。

3.3 反応器（照射綿）空気圧の影響

窒素バブリング法で比較的容易に到達し得る最小値まで乳化液中の酸素濃度を低下せしめた乳化液（窒素気中酸素濃度約 200 ppm）と、このような酸素除去処理をまったく施さない乳化液（以後これを空気飽和乳化液とよぶ）との二種類の乳化液を用いて、前項とは逆に反応器中の空気脱気度を種々に変えてグラフト反応への酸素の影響を調べた。その結果を図 6 に示す。図 6 の結果から、窒素置換した乳化液および空気飽和乳化液のいずれの場合も、反応器すなわち照射綿の脱気度低下につれて観測されるグラフト率は低下していることがわかる。

図 6 反応器内の空気圧とグラフト率の関係

1: 乳化液内を窒素バブリングして、酸素濃度を約 200 ppm にした場合、2: 空気飽和乳化液を用いた場合
乳化剤：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート

ところで空気飽和乳化液の場合（曲線 2），乳化液中には 152 mmHg (760×1/5) の気相酸素と溶解平衡にある酸素が溶存しているはずである*6。したがって、反応器内の脱気度を図 6 記載の実験範囲（1 mm~40 mmHg）で変え、空気飽和乳化液を用いてグラフト反応を行なった場合、グラフト反応進行中酸素が乳化液から反応器上部空間に蒸発移行することはあっても、その逆方向の移行はないはずである。十分に窒素置換した乳化液を用いた場合には、上述の空気飽和乳化液使用の場合とは逆に、酸素は反応器上部空間から乳化液に溶解移行しているはずである。このような状況にあるとき、実際に観測されるグラフト率は図 6 曲線 1 および 2 で示されるように、いずれの場合にも脱気度 1~20 mmHg の範囲で大きく変化し、それ以上の範囲ではグラフト率の変化は小さかった。

ところで、上述した脱気度のグラフト率への影響を酸素の気液両相にわたる物質移動を考慮して定量的な考察を加えることは現在のところまだ不可能である。その理由は脱気度を変えた場合、試料綿に吸着または吸蔵されている酸素量の変化が定量化されて

いないからである。この吸着または吸蔵酸素量が 1~20 mmHg の脱気度範囲で大きく変化しているものとすれば図 6 の結果は説明し易いが、これ以上の定量的な説明はできない。ただし、つぎの諸点を本項の知見として強調したい。

すなわち、乳化液を十分に窒素バブリング処理しておけば、反応器側の脱気度が 30~40 mmHg 程度でもかなり大きいグラフト速度が実現できることである。これは気相中酸素の水相への溶解拡散速度がグラフト速度にくらべてそれほど速くないことを想像させると同時に、これらの事実は大規模設備におけるグラフト操作にとって誠に好都合な条件であって、照射試料綿中の空気排気処理を大型装置においても容易に実現可能ならしめ、また排気処理を照射綿中の空気を常圧で窒素置換する方法に置き換え得ることをも可能ならしめる。図 6 から得られるもうひとつの知見は溶液法グラフトよりは酸素に対して見かけ上鈍感な乳化法グラフトにおいて、照射綿の排気処理よりもむしろ乳化液中の酸素除去により注意を払う必要のあることである。

3.4 グラフト反応進行中における反応器への空気導入の影響

大規模装置の運転時には反応器内への空気漏洩を完全に避けることには困難をとまなう。そこで、もし仮にグラフト反応進行中空氣が反応器内へ入った場合、どんな影響があるかを前もって知って置くことは意義がある。このような見地からグラフト反応進行中、人為的に反応器へ空気を導入したときの影響を調べた。その結果を図 7 に示す。

図 7 反応器中へ空気を導入する重合時間とグラフト率の関係

1: 空気漏入のない通常の反応、2: 反応開始後 15 分して反応器へ空気を導入した反応、3: 反応開始直後に反応器へ空気を導入した反応
乳化剤：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート

図 7 の結果からつぎのことがわかる。すなわち空気漏入のない通常の方法におけるグラフト率時間曲線 1 と反応開始後 15 分して人為的に反応器へ空気を導入したときのグラフト率曲線 2 とくらべると、1 時間以内に観測されるグラフト率にはほとんど差異がない。1 時間以降において曲線 2 は時間軸に平行となってグラフト率の増大はなく、グラフト反応はまったく抑制されてしまう。これにくらべて、グラフト反応開始の直後に空気を導入した場合、曲線 3 は 30 分以降においてグラフト率の増大はまったく認められなかった。

3.5 乳化剤の種類による酸素の影響の相違

3.1 において窒素置換した乳化液使用の場合における乳化剤の影響は述べた。本項では空気飽和乳化液を使った場合について改

*6 空気飽和乳化液 300 ml には約 8.1×10^{-5} mol の酸素が溶存している。

図 8 空気飽和乳化液を用いた乳化剤の種類^{a)}による重合時間とグラフト率の関係

—x—: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, —o—: ラウリル硫酸ナトリウム, —△—: ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート, —□—: ソルビタンモノオレエート, —▲—: ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム, —●—: オクタデシルアミン塩

a) 添加量はいずれも 0.1 wt%

めて調べた。その結果を図 8 に示す。

図 8 の結果を図 2 と比較すると、乳化剤の種類によっては空気飽和乳化液を使ってもグラフト反応成績にほとんど影響を与えない場合（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）と乳化液の窒素置換をしないとグラフト率がきわ立って低下してしまう場合（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレエート、オクタデシルアミン塩）とが認められる。前者は陰イオン性乳化剤、後者は非イオンまたは陽イオン性乳化剤の場合である。窒素置換した乳化液を使用する場合には非イオンおよび陰イオン性乳化剤が乳化剤として適当なことを 3・1 項に述べた。しかるに本項の結果をも考慮すれば、陰イオン性乳化剤が空気飽和乳化液の使用をも可能にし、工業的な操作における乳化剤としてより適性が高いことがわかった。

ところで、窒素置換した乳化液を用いた図 3 および図 4 の場合、乳化剤添加量の増加とともにグラフト速度およびグラフト効率とも低下することを述べた。そこでこの傾向が空気飽和乳化液を使用する場合にも認められるか否かを、この場合にもグラフト速度の大きかった代表的な陰イオン性乳化剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いて調べた。その結果を図 9 に示す。

図 9 の結果から、特徴的な事実としてつぎのことがわかる。す

図 9 乳化剤^{a)}の添加濃度による影響(空気飽和乳化液)

a) 添加した乳化剤はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

—x—: グラフト効率, —o—: グラフト率

なわち、乳化剤添加量には最適値があって、この場合 0.1 wt% 付近でグラフト速度が最大になる。グラフト効率は図 3 および 4 に記載の場合と同様に、乳化剤添加量の増加とともに逐次単調に低下している。しかし、グラフト速度は上述したとおり 0.1 wt% 付近まで乳化剤添加量の増加とともに増大し、そのときの結果は十分に窒素置換した乳化液を使用した場合（図 3）の結果とほぼ同程度である。0.1 wt% 以上さらに乳化剤添加量を増すとグラフト速度は逆に低下しはじめ、その様相は十分に窒素置換した乳化液使用の場合とほとんど差違がみられない。このように陰イオン性乳化剤を採用すると、グラフト率の経時変化（図 2 と図 8）および乳化剤添加濃度のグラフト反応への影響（図 3 と図 9）はいずれにおいても陽イオン性および非イオン性乳化剤使用の場合と異なり、乳化液窒素置換処理有無の影響が比較的小さいことが特徴的であった。

さて、乳化グラフト重合において乳化剤の影響は複雑であって、実験結果の統一した原則的解釈が得られなかった。たとえば、酸素の影響に対する乳化剤効果についてみると、陰イオン性乳化剤では原因は明らかではないが、それが酸素のグラフト抑制作用を保護しているかのように見える。しかし非イオン性乳化剤では明らかに酸素によるグラフト抑制作用があった。したがって、統一的作用機構の解明およびそれによるより適当な乳化剤の発見は今後の実験、研究に待たざるを得ない。

(日本化学会第 18, 19 年会講演)

本研究に有益な御討論ならびに御批判をいただいた東京工業大学助教授久保田 宏氏、尾見信三博士に謝意を表する。