(昭和59年6月25日受理)

非膨潤系および膨潤系でメタクリル酸メチルをグラフト共重合させたセルロースの2,3の物性と構造の変化の比較^{*1}

中村学園大学家政学部 宮田 奈美子
九州大学農学部 坂田 功

DIFFERENCES IN SOME PROPERTIES AND FINE STRUCTURES OF CELLULOSE METHYL-METHACRYLATE-GRAFTED IN NON-SWELLING OR SWELLING SOLVENT^{*1}

By Namiko Miyata^{*2} and Isao Sakata^{*3}

^{*2} (Nakamura Gakuen College, Befu, Jonan-ku, Fukuoka-shi, 814)

^{*3} (Faculty of Agriculture, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, 812)

The graft copolymerization of methyl methacrylate (MMA) onto cellulose was attempted in non-swelling ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6 = 1:2$, 18% swelling) or swelling ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} = 4:1$, 120% swelling) solvent. Some properties and fine structures of the resulting MMA grafted cellulose were investigated and the following results were obtained.

1) The value of the wet or dry strength (tensile-, burst-strength and folding endurance) of the cellulose papers MMA-grafted in non-swelling solvent was higher than that of those MMA-grafted in swelling solvent.

2) The hygroscopicity of the cellulose papers MMA-grafted in swelling solvent was higher than that of those grafted in non-swelling solvent.

3) The value of the wet or dry strength and hygroscopicity of the cellulose papers MMA-grafted in non-swelling solvent having a smaller number of branches of high molecular weight were higher than those of the MMA-grafted cellulose papers having a larger number of branches of low molecular weight.

4) The layer openings of the fibrous structure of cellulose pulps occurred more often in the graft copolymerization of MMA in swelling solvent than in that in non-swelling solvent. The degree of the openings between layers appeared to increase with an increase in the degree of grafting.

5) The lowering of crystallinity of cellulose and birefringence of the cellulose pulps MMA-grafted in swelling solvent was larger than that of the cellulose pulps MMA-grafted in non-swelling solvent.

6) It seemed that poly MMA (PMMA) grafted onto cellulose pulps in non-swelling solvent was crystalline and the crystallinity of PMMA increased with an increase in the degree of grafting, though PMMA grafted in swelling solvent was amorphous.

These results suggest that the differences of the strength and the hygroscopicity of the cellulose MMA-grafted in non-swelling or swelling solvent are due to the differences of the orientation and the crystallinity.

(Received June 25, 1984)

^{*1} この報文を「セルロース系グラフト共重合体の構造と物性に関する研究(第3報), Studies on the Structures and the Properties of Cellulosic Graft Copolymers (Part 3)」とする。なお、第1報、第2報はそれぞれ「繊維学誌, 29, T-405 (1973), 33, T-332 (1977)」とする。

1. 緒 言

グラフト共重合の際の、溶媒による幹ポリマーの膨潤¹⁾は、グラフト共重合反応に影響をおよぼす因子の一つである。セルロースのような親水性の高分子のグラフト共重合は、一般に膨潤系の溶媒のほうが、非膨潤系の場合より、共重合が促進されることが多い^{1,2)}ため、膨潤系の水媒体中で行われることが多い。グラフト共重合させたセルロース紙の性質に関しては、従来、Schwabら³⁾、藤井ら⁴⁾、荻原ら⁵⁾、森ら⁶⁾および西山ら⁷⁾による報告があるが、これらは全て水媒体中で、グラフト共重合させた紙の物性についてであり、しかも、グラフト率と枝ポリマーの相違による影響のみが検討されている。したがって、紙の物性におよぼすグラフト共重合の際の溶媒の相違による、セルロースの膨潤状態の変化の影響については、検討されていない。

また、セルロースグラフト共重合物の物性と幹ポリマーの構造の変化については、レーヨン系へCe塩による水膨潤系(膨潤度88%)でグラフト共重合させた場合と、 γ 線照射によるメタノール-水の比較的膨潤させない状態(膨潤度78%)の場合については報告⁸⁾されている。しかし、上記したように膨潤度は大差がない上に、非膨潤系と膨潤系で開始剤も異なっているため、グラフト共重合物の物性と構造の変化に対するこれらの影響があるかもしれない。

本報告では、非膨潤系($\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6=1:2$ 、膨潤度⁹⁾18%)で、メタクリル酸メチル(MMA)をグラフト

共重合させたセルロース紙の2, 3の物性(引張強さなどの強度、吸湿性)およびモルホロジー、複屈折率やX線回折による微細構造が、膨潤系($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}=4:1$ 、膨潤度⁹⁾120%)の場合と比較して、どのような相違があるかについて検討した。また、さきに膨潤系でグラフト共重合させたセルロース紙の枝ポリマーの数と分子量をかえてその物性¹⁰⁾の検討を行ったので、今回は非膨潤系でのそれについて、あわせて検討した。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

MMA：精製は既報⁹⁾と同様に行った。

開始剤：過酸化ベンゾイル(BPO)およびラウリルメルカプタン(L-SH)は市販一級品をそのまま使用した。

セルロース紙およびセルロースパルプ：紙は広葉樹さらしセルロースパルプから調製した塗工紙用の原紙をそのまま使用した。セルロースパルプは広葉樹さらしパルプを、アルコール・ベンゼン(1:2)で6時間脱脂して使用した。

2.2 グラフト共重合および共重合物から枝ポリマーの分離と分子量の測定

セルロース紙のグラフト共重合を容易にするため、既報⁹⁾のセルロースパルプの場合と同様に、メタクリル酸をエステル化させ、エステル基の置換度(DS)が0.02のものを調製した。エステル化したセルロース紙10g, MMA 70g, 溶媒350ml および所定量のBPOを加えて、60℃で所定時間加熱して、グラフト共重合させた。

Table 1 The graft copolymerization of MMA onto methacrylated paper and the molecular weight and the number of grafted PMMA.

No.	Solvent	Concentration of initiator (BPO) (mol/l)	Grafting time (min)	Degree of grafting (%)	Molecular weight of grafted PMMA	Number of grafted PMMA (mol/g cellulose)
1	$\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ (4:1)	5.9×10^{-8}	40	3.6	—	—
2	"	"	72	40.8	—	—
3	"	"	90	41.6	38×10^5	1.0×10^{-7}
4	"	"	175	54.5	50×10^5	1.1×10^{-7}
5	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6$ (1:2)	5.9×10^{-8}	110	6.8	—	—
6	"	"	220	18.8	17×10^5	1.1×10^{-7}
7	"	"	385	30.6	—	—
8	"	"	555	37.1	42×10^5	0.9×10^{-7}
9	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6$ (1:2)	(2.8×10^{-1}) L-SH=0.17	140	10.6	—	—
10	"	"	235	17.2	1.3×10^5	12.9×10^{-7}
11	"	"	710	34.5	2.3×10^5	14.6×10^{-7}

Table 2 The graft copolymerization of MMA onto cellulose pulp.

No.	Solvent	Concentration of initiator (BPO) (mol/l)	Grafting time (min)	Degree of grafting (%)
1	H ₂ O : CH ₃ OH (4 : 1)	7.4 × 10 ⁻³	16	25.6
2	"	"	32	28.7
3	"	"	90	71.4
4	"	"	150	103.0
5	CH ₃ OH : C ₆ H ₆ (1 : 2)	"	210	11.6
6	"	"	400	58.1
7	"	"	450	61.5

また、枝ポリマーの分子量が小さいグラフト共重合紙の調製には、ラウリルメルカプタンを所定量加えた。共重合の際、生じたホモポリマーは、全重合物をアセトンに浸漬して、スターラーで撹拌する抽出除去を4~5回繰り返した後、24時間ソックスレー抽出を行って除去した。抽出除去されなかったポリMMA (PMMA) が、共重合されたものとして、常法のとおり、重量増加率によって、グラフト率を算出した。また、グラフト共重合紙は、水に5時間浸漬した後、Tappi 標準抄紙法に準じて、プレスして乾燥板上で風乾した。

なお、モルホロジー、複屈折率、X線回折による検討には、広葉樹さらしセルロースパルプに、上記のとおりMMAをグラフト共重合させ、常法のとおり、グラフト率を算出した物を使用した。

グラフト共重合物からの枝ポリマーの分離と、枝PMMAの分子量の測定は、既法^{9,10)}のとおりである。

2.3 グラフト共重合紙の物性の測定

2.3.1 強度の測定

グラフト共重合紙の乾燥強度は、20 ± 2℃、65 ± 2% RHの条件下で調湿後、また、その湿潤強度は、20℃の水に24時間浸漬後、それぞれ引張り、破壊および耐折強さを測定した。引張強さは、ストログラフP型試験機を用いて、20 mm/minの引張速度で測定した後、JIS規定による裂断長で表した。破裂強さおよび耐折強さは、それぞれミューレン型破裂強さ試験機、MIT耐折強さ試験機を用いて測定した。なお、破裂強さは、JIS規定による比破裂度(破裂強さ(kg/cm²)/メートル坪量(g/m²) × 100)で表した。

2.3.2 吸湿性の測定

吸湿性は既報¹⁰⁾のとおり測定した。

2.4 モルホロジーおよび微細構造

2.4.1 電子顕微鏡によるモルホロジーの観察

日本電子製走査型電子顕微鏡(JSMT-300)によって、

非膨潤系および膨潤系でグラフト共重合させたセルロースパルプを、18分間金蒸着した後、10 kVの加速電圧下、モルホロジーを観察した。

2.4.2 複屈折率の測定

電子顕微鏡による観察に使用した試料について、オリンパス製偏光顕微鏡(BHSP)およびベレツク式コンペンセーターを用いて、複屈折率¹¹⁾を求めた。

2.4.3 X線回折

電子顕微鏡による観察に使用した試料を粉末にして、理学電機社線X線回折装置(Geiger Flex)を用いて、広角X線の散乱強度(50 kV, 200 mA)を測定するとともに、X線回折写真(35 kV, 15 mA)を撮影した。

3. 結果および考察

3.1 強度におよぼす影響

3.1.1 引張強さにおよぼす影響

まず、グラフト共重合におよぼす溶媒によるセルロースの膨潤の影響を検討した。図1に非膨潤系(膨潤度⁹⁾ 18%)および膨潤系(膨潤度⁹⁾ 120%)におけるグラフト共重合反応を示す。図1からわかるように、同一グラフト共重合時間で比較すると、膨潤系でのグラフト共重合のほうが、非膨潤系の場合よりグラフト率は高い。この原因は、水によってセルロースの水素結合が、非膨潤系の場合と比べて、より破壊されるため、凝集力の弛緩が大きいこと、およびゲル効果¹²⁾などが考えられる。

Fig. 1 Relation between the degree of grafting and time of the graft copolymerization in swelling or non-swelling solvents.

○: Non-swelling solvent (CH₃OH : C₆H₆ = 1 : 2)

△: Swelling solvent (H₂O : CH₃OH = 4 : 1)

一般にセルロースへのグラフト共重合は、水のような膨潤系の媒体中で行われる場合が多く、グラフト共重合させた紙の物性に関する従来の研究³⁻⁷⁾も、全て水媒体中で行われている。しかし、グラフト共重合を非膨潤系で行った場合は、膨潤系の場合と比べて、セルロースの水素結合が破壊されることが少ないため、凝集力の弛緩が少なく、前者と後者では、グラフト共重合させた紙の物性に相違がみられることが予想される。そこで、非膨潤系および膨潤系で、グラフト共重合させた紙の湿潤および乾燥裂断長を、図2に示し検討した。また、同じく図2に、非膨潤系でグラフト共重合させた場合の枝ポリマーの分子量の大小の相違が、裂断長におよぼす影響を示し検討した。図2にみられるように、湿潤および乾燥裂断長とも、膨潤系の場合より、非膨潤系の場合のほうがかなり大きい。これは非膨潤系および膨潤系の場合に、セルロースまたはグラフト共重合物の微細構造に相違があって、凝集力の弛緩に違いがあるためであろう。このことはX線回折や複屈折率の測定から後述する。また、このように非膨潤系の場合のほうが、力学的性質が大きい現象は、レーヨン系へグラフト共重合させた場合⁸⁾のヤング率の低下についてもみられる。

Fig. 2 Relation between the breaking length and the degree of grafting.

○, ●: Non-swelling solvent

△: Swelling solvent

Molecular weight of grafted PMMA

○: High, ●: Low

また、未処理紙と比べると、湿潤裂断長は非膨潤系および膨潤系の両方の場合に、グラフト率の増加とともに増大するが、乾燥裂断長は低下する。これは枝ポリマーのPMMAが疎水性であるため、紙のみかけ密度の低下と、繊維間の結合強度(接着強度)が、低下するためであろう。このことは疎水性のモノマーをグラフト共重合させたパルプ^{8,9)}から抄紙した紙の乾燥強度の場合と類似している。しかし、湿潤裂断長の場合はPMMAが疎水性のために、水の分子が入りにくくなり、繊維間の接着

強度を増強する働きをしているためと考えられる。

また、非膨潤系におけるグラフト共重合紙の枝PMMAの分子量の大小の影響は、既報の膨潤系¹⁰⁾の場合と同様に、枝PMMAの分子量の大きい(枝の数は少ない)ほうが小さい(枝の数は多い)場合より大きい。これは高分子鎖が長いと、枝と枝、枝と幹セルロースの分子間結合力が大きいこと、および分子鎖の可動性が大きく、応力が均一に分布されるためであろう。

3.1.2 破裂強さおよび耐折強さにおよぼす影響

非膨潤系および膨潤系で、グラフト共重合させた紙の湿潤および乾燥比破裂度および耐折強さと、グラフト率の関係を、それぞれ図3および図4に示す。引張強さと同じく、湿潤および乾燥比破裂度および耐折強さは、非膨潤系の場合のほうが、膨潤系の場合より大きい。これらの原因は、引張強さの場合と同様に、非膨潤系と膨潤系の場合とで、セルロースおよびグラフト共重合体の微細構造に相違があるためであろう。また、非膨潤系の場合、枝PMMAの分子量の大小で、比破裂度および耐折強さを比較すると、膨潤系¹⁰⁾の場合にみられたように、分子量の大きいほうが、小さいほうより大きいことが、図3および図4からも分る。この原因も引張強さの場合

Fig. 3 Relation between the burst factor and the degree of grafting.

Symbols are the same as those in Fig. 2.

Fig. 4 Relation between the folding endurance and the degree of grafting.

Symbols are the same as those in Fig. 2.

と同様であろう。

また、図3および図4において、未処理の場合と比較すると、湿潤比破裂度および耐折強さは、増加しているが、乾燥比破裂度および耐折強さは、低下していることがわかる。これらの原因も引張強さの場合と同様であろう。

3.2 吸湿性におよぼす影響

非膨潤系および膨潤系で、MMAをグラフトさせたセルロース紙の吸湿量と、グラフト率の関係を図5に示す。膨潤系の場合のほうが、非膨潤系の場合より、グラフト共重合紙およびグラフト共重合紙中のセルロースに対する吸湿量は大きい。これは膨潤系の場合と非膨潤系の場合と比べると、後述するが、微細構造に相違があり、水蒸気が浸入しやすいためであろう。

Fig. 5 Relation between the moisture regain and the degree of grafting. Symbols are the same as those in Fig. 2.

また、非膨潤系で同じグラフト率の場合、枝PMMAの分子量が大きく、枝の数が少ないほうが、枝PMMAの分子量が小さく、枝の数の多いほうより、吸湿量が大きいことが図からわかる。これは膨潤系¹⁰⁾の場合とは、全く逆であった。これらの原因については、膨潤系では、PMMAの疎水基の影響よりも、枝の数の多い(分子量：小)ほうが、枝の数の少ない(分子量：大)ほうより、セルロースの結晶領域、すなわち水に sensitive でなかった部分まで、その凝集力を破壊させるためと考えられる。したがって、吸湿量が大きくなったのであろう。しかし、非膨潤系では、枝の数の少ない(分子量：大)ほうが、枝の数が多(分子量：小)ほうより、PMMAの疎水基の影響が小さく、吸湿量は逆に大きくなったのであろう。

また、未処理の紙と比較すると、吸湿量はPMMAの疎水性のため、グラフト共重合紙に対しては低下しているが、セルロースに対しては増加している。これは非膨潤系および膨潤系の両方の場合において、疎水性のPMMAの影響よりも、グラフト共重合することにより、

セルロースの微細構造が変化したためであり、特に膨潤系の場合その変化が大きいと考えられる。

3.3 モルホロジーにおよぼす影響

図6に未処理のセルロースパルプ(A)とMMAを非膨潤系(B, C)および膨潤系(D, E, F)でグラフト共重合させたセルロースパルプの断面の走査電子顕微鏡像の写真を示す。未処理のセルロースパルプの断面(A)には殆どき裂は見られないが、非膨潤系および膨潤系でグラフト共重合させたセルロースパルプの断面には、き裂がみられ、グラフト率が高いほうがき裂が増加している。また、非膨潤系(B, C)のほうが、膨潤系(D~F)の場合より、き裂が少ない。

グラフト共重合させたセルロースの電子顕微鏡像は、Authur ら^{13,14)}によって観察されている。放射線によって、綿セルロースへMMAをグラフト共重合させた共重合物の電子顕微鏡像の例であるが、メタノールが溶媒で、グラフト率50%でもき裂が見られない例や、塩化亜鉛水溶液が溶媒のときは、断面の外側にのみグラフトされている例¹⁴⁾などがあり、溶媒(モノマーの拡散速度や膨潤度の影響)、セルロースとモノマーの比、線量などによって、モルホロジーは変化することが報告されている。セルロースパルプを非膨潤系および膨潤系で、グラフト共重合させた場合も、後者のほうが断面のき裂が多いことから、PMMAがセルロースの微細構造を大きく変化させているのに対し、非膨潤系の場合は、それほど変化させていないと推定される。

3.4 セルロース-MMAグラフト共重合物の構造

3.4.1 複屈折率におよぼす影響

一般に複屈折率¹⁵⁾は光学的異方性を示す尺度であり、分子構造と配向状態に影響される。X線による測定が結晶領域の配向を考えるのに対し、これは結晶および無定形領域の配向をあわせもっている。表3に各種グラフト共重合物の複屈折率を示す。未処理の場合と比べ、膨潤系および非膨潤系の場合の複屈折率は低下しており、特に膨潤系の場合の低下が大きく、グラフト率の増加とともに低下している。これらのことは膨潤系のほうが、強度的性質の低下が大きく、セルロースに対する吸湿量が增大していることと対応し、セルロースの配向の低下が、上記した性質の変化の原因の一つであろう。

レーヨン系へのグラフト共重合の場合⁸⁾、膨潤系と非膨潤系で、セルロースの配向の低下に差がないとされているが、本報告のセルロースパルプへのグラフト共重合の場合には、相違が認められた。この原因はレーヨン系(セルロースⅡ)とセルロースパルプ(セルロースⅠ)の相違および前者の場合、膨潤系と非膨潤系で、膨潤度にあ

Fig. 6 Scanning electron micrographs of cross sections of cellulose pulp and PMMA-grafted cellulose pulps.

- (A): Cellulose pulp, $\times 5000$
 (B): Cellulose pulp PMMA-grafted in non-swelling solvent, 11.6% grafting $\times 3000$
 (C): Cellulose pulp PMMA-grafted in non-swelling solvent, 61.5% grafting $\times 5000$
 (D): Cellulose pulp PMMA-grafted in swelling solvent, 28.7% grafting $\times 3500$
 (E): Cellulose pulp PMMA-grafted in swelling solvent, 71.4% grafting $\times 3500$
 (F): Cellulose pulp PMMA-grafted in swelling solvent, 103.0% grafting $\times 5000$

Table 3 The birefringence of cellulose pulp and the graft copolymers.

No.	Sample	Solvent	Degree of grafting (%)	Birefringence
1	Cellulose pulp	—	—	0.019
2	Graft copolymer	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$ (4 : 1)	25.6	0.006
3	"	"	71.4	0.004
4	"	$\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 2)	11.6	0.009
5	"	"	61.5	0.008

Fig. 7 Wide-angle X-ray diffraction intensity curves of cellulose pulp and PMMA grafted cellulose pulps.

- (A): Cellulose pulp
- (B): Cellulose pulp PMMA-grafted in non-swelling solvent, 11.6% grafting
- (C): Cellulose pulp PMMA-grafted in non-swelling solvent, 58.1% grafting
- (D): Cellulose pulp PMMA-grafted in non-swelling solvent, 61.5% grafting
- (E): Cellulose pulp PMMA-grafted in swelling solvent, 25.6% grafting
- (F): Cellulose pulp PMMA-grafted in swelling solvent, 71.4% grafting
- (G): Cellulose pulp PMMA-grafted in swelling solvent, 103.0% grafting

Fig. 8 Wide-angle X-ray diffraction patterns of cellulose pulp and PMMA-grafted cellulose pulps.

- (A): Cellulose pulp
- (B): Cellulose pulp PMMA-grafted in non-swelling solvent, 61.5% grafting
- (C): Cellulose pulp PMMA-grafted in swelling solvent, 71.4% grafting

まり差がなかったことおよび枝ポリマーの相連(ポリメチルアクリレートとPMMA)などであろう。

3.4.2 X線回折

非膨潤系および膨潤系でグラフト共重合させたセルロースパルプの広角X線の散乱曲線を図7に示す。非膨潤系は未処理のセルロースパルプと比べて、バックグラウンドが低く、グラフト率が高いほうが低い。そのため、Hermans-Weidingerの方法¹⁰⁾に準じて、非膨潤系の場合のセルロースの結晶性を概算して、未処理のセルロースパルプと比べると、結晶性はやや低下しているが、グラフト率の影響はほとんどない。また、図7にシャープな回折線(3.26 Å, 2.82 Å, 1.99 Åおよび1.63 Å)が現れており、その強度はグラフト率が高いほうが強い。このシャープな回折線は、図8のX線回折写真において、未処理のセルロースパルプ(A)および膨潤系(C)の場合には見られないが、非膨潤系(B)の場合に見られる同心円と対応している。これは一般には無定形であるPMMA¹⁰⁾が、鋳型重合して結晶化したのかかもしれない。これはグラフト率が高いほうが高く、グラフト共重合物全体からみると、未処理のセルロースパルプより、結晶性はよくなっていると考えられるが、今後検討すべきであろう。膨潤系のときは、未処理の場合と比べて、バックグラウンドは殆ど同じであるが、シャープな回折線は、グラフト率の低いときのみ表れている。また、セルロースの結晶性は、未処理のセルロースと比べて低下しており、グラフト率が高くなるほどその低下は大きい。

従来、セルロースのような結晶性で、水素結合の強いポリマーに、不均一系でグラフト共重合させる場合、無定形領域にグラフトされ、結晶化度の変化は認められない^{8,17)}とされている。しかし、本報告の膨潤系および非膨潤系の場合、セルロースの結晶性は低下しており、前者の場合の低下が大きい。

前述したように、未処理のセルロースと比べて、非膨潤系と膨潤系の場合、乾強度の低下と、セルロースに対する吸湿量の増大は、配向とセルロースの結晶性の低下によると推定される。また、非膨潤系と膨潤系の場合の、上記両性質の相連も、配向と結晶性の相連によると推定される。

4. 結 論

非膨潤系(膨潤度⁹⁾ 18%)および膨潤系(膨潤度⁹⁾ 120%)でMMAをグラフト共重合させたセルロース紙の物性と構造には相違があることが予想される。したがって、両者の場合に、グラフト共重合させたセルロース紙の強度的性質(引張り、破裂および耐折強さ)、吸湿量およびグラフトさせたセルロースパルプのモルホロジー、複屈

折率、X線回折などについて検討し、次の結果を得た。

1) 強度的性質については、湿潤強度は非膨潤系および膨潤系の場合、未処理の場合と比べ増大するが、乾燥強度は低下する。また、湿、乾両強度とも、前者のほうが後者より大きい。また、非膨潤系の場合、強度的性質におよぼす枝PMMAの分子量の大小の影響は、膨潤系¹⁰⁾の場合と同様に、分子量の大きい(枝の数は少ない)ほうが、分子量の小さい(枝の数は多い)ほうより大きい。

2) 吸湿量(対セルロース)は、未処理の場合と比べ大きく、膨潤系のほうが、非膨潤系より大きい。また、非膨潤系の場合、枝PMMAの分子量が大きいほうが、小さいほうより大きく、膨潤系¹⁰⁾の場合と逆であった。

3) グラフト共重合させたセルロースパルプのモルホロジーは、未処理の場合よりき裂が生じており、非膨潤系の場合と比べ、膨潤系の場合のほうが、き裂が大きく、グラフト率の高いほうが大きい。

4) 複屈折率は未処理の場合と比べて、低下しており、膨潤系のほうがその低下は大きい。これはグラフト共重合させることにより配向が低下し、その低下が膨潤系のほうが大きいことを示唆している。

5) X線回折によるセルロースの結晶性の変化は、未処理の場合と比べ、非膨潤系の場合はやや低下し、膨潤系の場合はグラフト率の増加にしたがって低下している。また、非膨潤系の場合、枝PMMAの結晶性はグラフト率が高いほうが大きい。膨潤系では高グラフト率で無定形であった。

以上を要約すると、未処理の場合と比べて、非膨潤系と膨潤系の場合、強度的性質の低下とセルロースに対する吸湿量の増大は、配向およびセルロースの結晶性の低下によると推定される。また、非膨潤系と膨潤系の上記両性質の相連も配向と結晶性の相連によると推定される。

X線回折写真の撮影に御協力下さり、有益な御助言をいただいた九大工学部応用化学梶山千里博士ならびにX線回折にあたり御協力いただいた理学電機(株)堀、中山両氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 井手文雄,「グラフト重合とその応用」, 高分子刊行会, p. 32 (1977)
- 2) 桜田一郎, 岡田紀夫, 秋山好弘, 同位体と放射線, **3**, 35 (1960)
- 3) E. Schwab, V. Stannett, D. H. Rakowitz, J. K. Magrane, *Tappi.*, **45**, 390 (1962)
- 4) 李 祥奉, 藤井光雄, 紙パテ協誌, **18**, 413, 485 (1964), **19**, 18, 139, 431 (1965), **20**,

- 383, 561 (1966)
- 5) 荻原允隆, 荒井建一郎, 佐藤博義, 紙パ技協誌, **24**, 26 (1970)
- 6) 森 見二, 村上良一, 紙パ技協誌, **26**, 409, 444, (1972)
- 7) 西山昌史, 松尾隆吉, 大山茂雄, 紙パ技協誌, **27**, 65 (1973)
- 8) 吉武郁之輔, 大淵 覚, 常田隆博, 前田裕志, 織学誌, **19**, 540 (1963), **20**, 412, 711 (1964)
- 9) 宮田奈美子, 坂田 功, 千手諒一, 織学誌, **29**, T-405 (1973)
- 10) 宮田奈美子, 坂田 功, 織学誌, **33**, T-332 (1977)
- 11) 繊維学会編, 「繊維便覧, 原料編」, 丸善, p. 969 (1968)
- 12) H. Sobue, K. Matsuzaki, H. Komagata, A. Ishida, *J. Polymer Sci., C-2*, 415 (1963)
- 13) Florine A. Blouin, Nelle J. Morris, Jett C. Arthur, Jr., *Text. Res. J.*, **36**, 309 (1966)
- 14) M. L. Rollins, A. M. Canizzaro, F. A. Blouin, J. C. Arthur, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 71 (1968)
- 15) 繊維学会編, 「繊維物理学」, 丸善, p. 147 (1962)
- 16) G. Challa, P. H. Hermans, A. Weidinger, *Makromol. Chem.*, **50**, 98 (1961)
- 17) 井手文雄, 「グラフト重合とその応用」, 高分子刊行会, p. 172 (1977)
- 18) 高分子学会高分子辞典編集委員会, 「高分子辞典」, 朝倉書店, p. 559 (1976)
-