

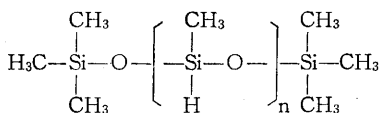
# 繊維に対するシリコンの放射線グラフト反応

清水 治 通

ポリマー～ポリマー系放射線グラフト反応の研究の一環として、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線またはバンデグラフ電子線による天然繊維～メチル・ハイドロジェン・ポリシロキサン系の空気中共存照射グラフト反応をおこなった。約 2 Mrad の照射でグラフト率約 4% のシリコングラフト繊維が得られ、これはすぐれた撥水性と十分な耐久性とを示した。また機械的性質に特異性が認められた。

## 1. 緒 言

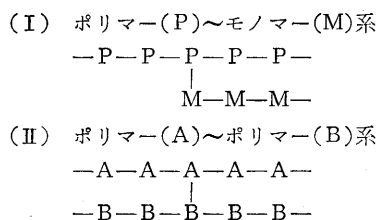
すでによく知られているように、シリコンは織物の撥水加工剤として使用されるが、シリコンによる撥水加工法が世に出たのは、1942 年 G. E. 社の特許<sup>1)</sup>をはじめとする。しかし、現在のごとくシリコンがこの面で工業的に使用されるようになったのは、1947 年 Dow Corning 社から、メチル・ハイドロジェン・ポリシロキサン (PMHS)



の構造をもつシリコンが市販されてからであろう。これ以後、すぐれた撥水性を有する織物をうる事が可能になったが、ナイロンやテトロンのような疎水性繊維においてはともかく、コットン、レーヨンなどの親水性繊維では、その撥水性が洗たくによって簡単に失われてしまうという欠点があるが、現在まだ残されている。この欠点を改善するために、シリコンの改良、撥水加工のさいに添加する触媒の改良など多くの努力がはらわれている。シリコン加工をおこなった繊維は、その表面が架橋したシリコンによっておおわれており、水との直接的な接触が妨げられている。しかし繊維とシリコンとの間には化学的結合がないので、物理的な力を与えるとシリコンの被膜は破壊されて繊維上から脱離してしまう。(メチルクロルシランによるコットンの処理においてセルロースの OH 基における化学結合の生成を考える研究もある。<sup>2)</sup>)

著者は、繊維とシリコンとの間を化学的に結合するならば、耐久性のある撥水性繊維をうる事ができると考え、コットンをはじめとして、レーヨン、ウール、ナイロンなどの各種繊維に対するシリコンの放射線グラフト反応の実験をおこなって来ている。ところでモノマー～ポリマー系の放射線グラフト重合は多くの人々によって研究され、その詳細が明らかにされているが、ポリマー～ポリマー系については二、三の報告があるに過ぎない。ポリエチレン～ポリイソブチレン系<sup>3)</sup>、ポリビニルピロリドン～ポリアクリルアミド系<sup>4)</sup>、ポリビニルクロライド～ポルビニルピリジン系<sup>5)</sup>などの反応生成物

は、ポリマー～モノマー系生成物と異なり II の構造をとると考えられ、



特異な性質を示すであろう。著者らの実験もこのポリマー～ポリマー系の反応に属し、生成物の性質に特異性が現われることが期待できる。

ここでは、コットン～シリコン系を主にして報告するが、ポリマー～ポリマー系の反応は一般に非常に困難であり、不均一系においてはさらに反応が起こりにくいことが知られている。著者は反応の可能性を明らかにするとともに、この系の放射線グラフト反応の様相を知るとを第 1 の目的とする。さらにこの反応によって得られた生成物の撥水性を明らかにし、従来の防水加工法ではどのような方法を用いても不可能であった耐久性ある撥水性コットンを得るための最適条件を知るとを、目的の第 2 とする。また、シリコンと化学結合したコットンが示す機械的性質の特異性を調べるとを第 3 の目的としたい。ところで放射線グラフト重合の方法には前照射法と同時照射法とがある。前照射法とは、幹ポリマーをあらかじめ照射して活性点をつくっておき、その後モノマーと接触して反応をおこなうものであり、同時照射法とは、モノマー共存下で幹ポリマーを照射する方法であって、均一溶液での照射、浸漬状態での照射、膨潤状態での照射など、ポリマーとモノマーとの組み合わせで種々の手段が使用されている。著者の実験においても、前照射法と同時照射法とを用いたが、繊維～シリコンの系では前照射法が同時照射法よりすぐれているという結果が得られていない。著者の実験は、現在小規模な連続装置による実験にまで発展しているが、操作上の種々の制約あるいは経済的見地からして、この系では同時照射法の採用がより有利であろうと考えられる。このような事情から、この報告では同時照射法による結果のみを記述する。

2. グラフト反応<sup>6)</sup>

幹ポリマーであるコットン、レーヨン、アセテートの各織布は、試験用のものであって樹脂加工など加工処理はされていない。シリコンはメチル・ヒドロジェン・ポリシロキサン構造を有し、粘度 40 C. S. のものである。試験布はシリコン中に浸漬し、平衡状態に達した後、押圧して過剰のシリコンを除去し、試験布に対し同重量のシリコンが含浸している試料 (100% 附着) を調製する。この試料に対して、空気存在下、室温で  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  線を照射する。線源は都立アイソトープ総合研究所 (世田谷区深沢町 1-899) の 2000 ci  $^{60}\text{Co}$  を使用し、本実験における線量率は  $1.8 \times 10^5$  rad/hr である。また比較のためにおこなった電子線照射は、同所のバンデグラフ静電加速機を用い、この場合の線量率は  $1.1 \times 10^8$  rad/hr である。照射後の試料は、通常  $80^\circ\text{C}$  で 20 時間加熱したのち、ベンゼンで 25 時間抽出をおこなう。以上の処理が完了した後、次式からグラフト率を算出する。

$$\text{グラフト率} = [(W - W_0) / W_0] \times 100$$

ここで、 $W_0$  は試験布の重量、 $W$  は抽出後の試料の重量である。ただしグラフト物中のホモポリマーの存否については未確認であり、また照射による試験布の重量変化に対する補正をしていないので、この報告におけるグラフト率は“見かけのグラフト率”である。

図 1 に照射線量とグラフト率との関係を示す。図 1

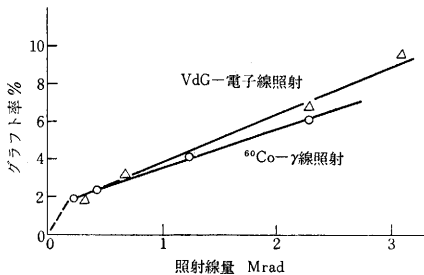


図 1 照射線量とグラフト率との関係

に示した範囲内では、照射線量の増加にともなってグラフト率はほぼ直線的に増加している。しかし多くのポリマー～モノマー系グラフト重合に比較して、そのグラフト率は非常に低い。またこの範囲内での  $G$  値を計算すると 2～3 が得られる。このように反応速度が遅いこと、あるいは  $G$  値が 10 以下である事実は、この系の反応が、通常のグラフト重合の場合と異なり、連鎖反応ではないことを示すものであろう。図 1 においては、 $\gamma$  線照射の結果に比較して電子線照射の結果も示してある。この両者は、その線量率において 500 倍以上の差がある。したがってこの系の反応では線量率依存性が存在しない。シリコンのコットン中への拡散が反応を支配しており、照射によって生成する両者の活性点の接触確率が重要な因子と考えられる。照射初期の反応結果は大きくば

らつき正確な様相がわからないが、図 1 のように破線で示すこともできる。この系の反応が、初期に繊維表面においてまず起きるとすると、実線部分はすでに反応速度が飽和傾向を示しつつある範囲として理解できる。このことは繊維表面にグラフトしたシリコンが未反応シリコンの繊維内部への拡散に対する妨害作用をしており、その後の反応はグラフトしたシリコンを基盤として進行していることを示している。その結果、この系のグラフト反応は繊維表面において優勢であり、その生成物はきわめて不均一なものと考えられる。

このように、この系のグラフト反応が、活性点の接触確率、あるいはシリコンの拡散に支配されるものであるため、前処理でいかに多くのシリコンを繊維内部へ浸透させるかが問題となろう。各種有機溶媒によるシリコン稀釈液の使用、または水、メタノールなどの使用による繊維膨潤処理など種々試みてみたが、良い結果が得られていない。シリコンを溶解する有機溶媒の多くは無極性であって、セルロースとの親和性にとぼしいことが原因であろうし、水やメタノールはシリコンを溶解せず、これらの存在は繊維とシリコンとの接触を妨害するのかも知れない。この問題は未解決であるが、撥水性繊維をうる目的のためには、撥水現象が水と物質との接触面での現象であるかぎり、繊維表面におけるグラフト反応がより効果的におこなわれれば十分であろう。

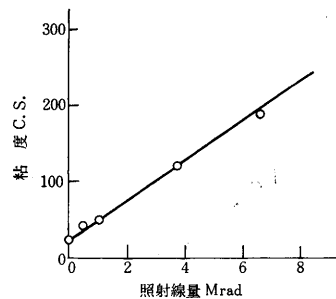


図 2 照射によるシリコンの粘度変化

図 2 には、照射によるシリコンの粘度変化を示してある。このようにメチル・ヒドロジェン・ポリシロキサンの架橋速度はかなり大きく、ジメチル・ポリシロキサンの架橋速度にくらべて約 6 倍を示している。この差がシリコンにおけるラジカルあるいは活性点濃度の差に関係あるものとすれば、コットン～ジメチル・ポリシロキサン系のグラフト反応にくらべ、本実験系のグラフト反応速度は大きいはずである。事実、本実験系では 0.57 グラフト%/hr であるのに対し、コットン～ジメチル・ポリシロキサン系では 0.18 グラフト%/hr に過ぎない<sup>7)</sup>。また、このようにシリコンの架橋速度がかなり速いことは、グラフトしたシリコンと未反応シリコンとの間の架橋も、この系においては大きな割合でお

こりうると考えられる。

コットン、レーヨン、アセテートに対するグラフト反応を比較したものが図3である。照射線量の増加にとも

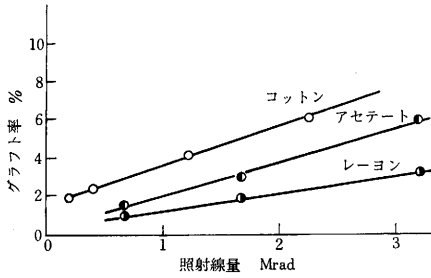


図3 照射線量とグラフト率との関係

なってそのグラフト率はほぼ直線的に増加する傾向にある。グラフト重合においては、一般にポリマーの非晶部分で反応がおきる。いまコットンとレーヨンの結晶化度を比較すると、63%と48%でコットンの方が大きい。グラフト率は結晶化度から予想される結果の逆を示している。このことは、グラフト反応が繊維の結晶性に依存するというような簡単なものではなく、繊維の表面状態あるいはその微細構造に影響を受けるものと考えられる<sup>8)</sup>。また同程度の結晶化度を有するレーヨンとアセテートとを比較すると、グラフト反応はアセテートの方が容易である。グラフトがセルロースのOH基において起きるとすると、アセチル化度54%のアセテートの方がむしろ困難であってよいはずである。しかしアセチル基の存在による放射線感受性の増大という事実<sup>9)</sup>からみれば、この結果は妥当なものかも知れない。

この系のグラフト反応がどのような機構で進行するかを知るために、照射後の加熱時間または加熱温度をかえて実験をおこない、得られた結果を図4に示す。空気

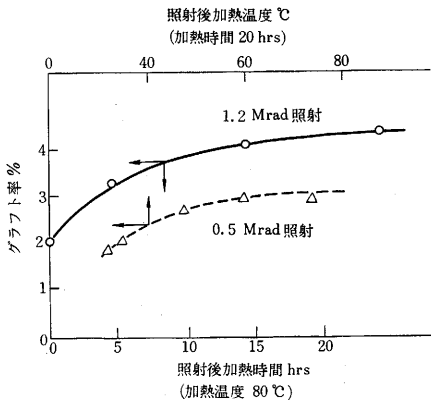


図4 照射後加熱処理のグラフト率におよぼす影響

中で照射されているのでこの系にはパーオキサイドが生成するはずである。加熱温度の上昇につれてグラフト率も増加するが80°C付近でその増加が止まる現象は、この系のパーオキサイドの存在を証明し、かつそのパーオ

キサイドは80°Cまでで分解してしまうことがわかる。しかしその分解速度はかなり遅く、分解が終わるには10時間位必要である。またこの系では照射後の加熱処理をしなくてもグラフト反応は起きている。これは照射中生成するラジカルの直接反応によるものであろう。これらの結果から、この系では照射中生成するラジカルの直接反応とパーオキサイドを経過する反応とによってグラフトがおこなわれることがわかる。

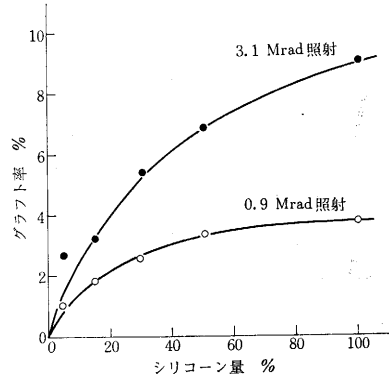
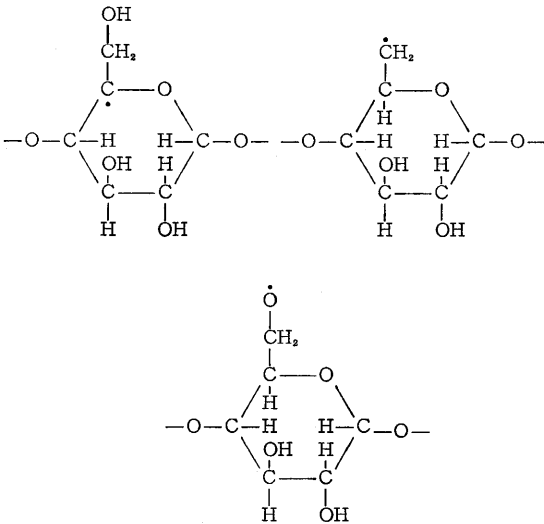


図5 照射時共存シリコン量とグラフト率との関係

図5は、照射時のシリコン量とグラフト率との関係を示したものである。シリコン量の少ないものほどグラフト効率(使用シリコン量に対するグラフトシリコン量の比)が高い結果を示しているが、酸素の拡散によるパーオキサイドの生成量の変化として理解できる。

以上のようにして得られたシリコングラフトコットンの構造、特にシリコンとセルロースとの結合様式を知ることはきわめて困難である。たとえばX線解析をおこなってみても、照射線量が比較的低い本実験生成物ではセルロースとシリコンとのX線図をそのまま重ね合わせた図形が得られるに過ぎない。もっともこの結果からセルロースの結晶部分の破壊はおこらず、グラフト反応は非晶部分においてのみ起きることが確認される。赤外吸収スペクトルでも、コットンとシリコンの吸収を合わせたものが得られる。この範囲での照射では、コットンあるいはシリコンのそれぞれの特性吸収帯の吸収強度とシリコングラフトコットンの吸収強度との差を定量的に求めることは不可能である。そこで著者は、シリコングラフトコットンの加水分解をおこなってみた。この場合、シリコンおよびセルロースに対しては何らの変化を与えない条件下で加水分解がおこなわれなければならない。0.5%硫酸中100°Cで3時間加熱をおこなうと、約70%のシリコンがグラフトコットンより脱離し、残りの30%のグラフトシリコンはさらに長時間の処理をおこなっても脱離しない。脱離したシリコンは固体であり、有機溶媒に不溶であるので架橋を生じた高分子量体である。この脱離したシリコンがホモポリ

マーであるならば、後述するより過酷な物理的処理によって除去されるはずであるが、そのようなことは認められない。すでに Henglein により C-O-Si の結合が容易に加水分解を受けることが報告されている<sup>10)</sup>。したがってこの加水分解を受けたシリコンはセルロースと C-O-Si のエーテル構造類似の結合によってグラフトしていたものであり、加水分解を受けない約 30% のシリコンは C-Si の結合によりセルロースとグラフトしていると考えられる。シリコンのみを照射した場合、生成するラジカルには  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\cdot$  および  $\equiv\text{Si}\cdot$  が考えられる。事実ジメチル・ポリシロキサンの高線量照射では、上記 2 種類のラジカルが確認されており、これらのラジカルによる架橋は Si-Si, Si-CH<sub>2</sub>-Si, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si の 3 種類となる。さらにこれらのラジカルは酸素の存在により、 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\text{OO}\cdot$  および  $\equiv\text{SiOO}\cdot$  となり後者は架橋の生成に関与する<sup>11)</sup>。セルロースの照射では、その ESR スペクトルから次の 3 種類のラジカルの生成が確認されている<sup>12)</sup>。



したがってシリコングラフトコットンにおいてシリコンとセルロースとは、C-O-Si および C-Si の結合によりグラフトしているといえる。

### 3. シリコングラフトコットンの撥水性<sup>13)</sup>

グラフト率 3% のグラフト綿布 (G)、シリコンを 3% 付着させた綿布をアンモニアガス中 80°C で 20 時間加熱したもの (A)、過酸化ベンゾイル 0.05% 添加したシリコンの 3% 付着綿布を 80°C で 20 時間加熱したもの (B)、シリコンの 3% 付着綿布を 80°C、20 時間加熱したもの (C)、触媒も添加せず、加熱もしないシリコン 3% 付着綿布 (D) を、ベンゼンで抽出し、抽出時間と撥水度との関係を図 6 に示してある。撥水度の測定はスプレーテスト法により、撥水度の表示は次の基準に従って判定した。

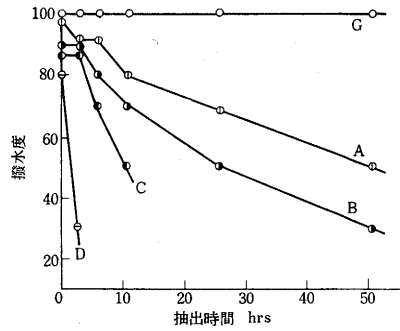


図 6 ベンゼン抽出による撥水度の変化

- G—3% グラフト綿布
- A—3% 付着綿布 (NH<sub>3</sub> ガス使用, 加熱)
- B—3% 付着綿布 (BPO 触媒使用, 加熱)
- C—3% 付着綿布 (加熱)
- D—3% 付着綿布

- 100……表面に付着湿潤のないもの
- 50……表面全体に湿潤を示すもの
- 0……表裏面共完全に湿潤を示すもの

図 6 からわかるように、グラフト綿布は 50 時間の抽出をおこなってもなお撥水度 100 を保持している。これにくらべ他の加工綿布は急速に撥水度が低下する。A~D の加工綿布は、この抽出処理により繊維上のシリコンが次第に脱離してゆくため撥水度が減少すると考える。

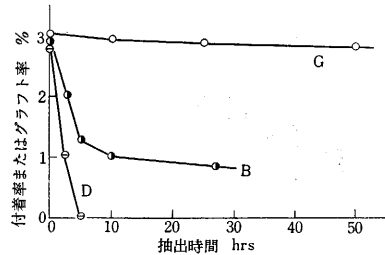


図 7 ベンゼン抽出による残存シリコン量の変化

- G—3% グラフト綿布
- B—3% 付着綿布 (BPO 触媒使用, 加熱)
- D—3% 付着綿布

図 7 にはベンゼン抽出による繊維上のシリコン量の変化を示してある。グラフト綿布はグラフト率の低下がほとんど認められず、きわめて優秀な耐溶剤性を示す。

コットン、レーヨン、アセテートの各織布に、シリコンを 5% 付着させた状態で照射をおこない、ドライクリーニングをおこなってみた。ドライクリーニングは、株式会社白洋舎に委託し、同社の工業用洗たく機を用い、洗剤を添加したミネラルターペンを溶剤として、一般の洗たく物と混入して 30 分間処理した。これをクリーニング 1 回とし、その度毎に撥水度を測定した。撥水度 80 以上を保持した回数と照射線量との関係を図 8 に示してある。いずれも耐ドライクリーニング撥水性は照射線量の増加にともなって増加する。コットンとレーヨンとの耐久性の関係は、グラフト反応の容易さに対応しているが、アセテートは異なった傾向にある。この撥水

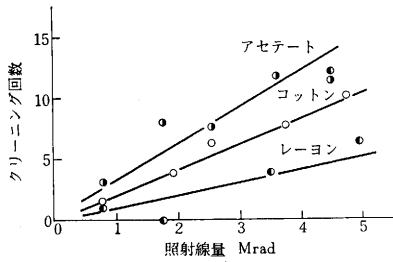


図 8 各種グラフト布の撥水性のドライクリーニング耐久性

試験は繊維自体の湿潤に対する耐性によって影響されるものである<sup>13)</sup>から、コットンやレーヨンよりも疎水性であるアセテートの場合、グラフト率の比較的低い本実験範囲内の生成物では、その撥水性に幹アセテートの性質が影響してくるのかも知れない。

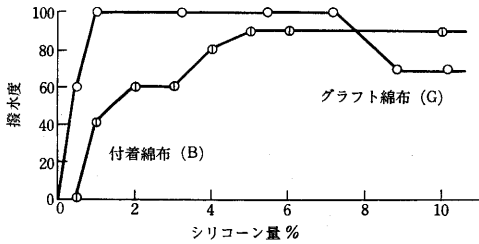


図 9 反応シリコン量による綿布の撥水度の変化

繊維上のシリコン量と撥水度との関係を図 9 に示してある。グラフトコットンではわずか 1% 程度のシリコンがグラフトしただけで撥水度 100 を示すのに対し、過酸化ベンゾイル 0.05% 添加したシリコンを付着させたコットンを 80°C で 20 時間加熱処理したものは、シリコン量が 4% 以上にならないと同程度の撥水度を示さない。このことは繊維表面におけるシリコンの存在形態に相違があるとしなければ理解できない。またシリコン量が多くなった場合、グラフト綿布の撥水度が低下する現象も理解しにくい。

シリコン量 5% のグラフト綿布と付着綿布とを使用して、水滴の接触角を測定すると、次のような値が得られる。グラフト綿布—130°~136°, 付着綿布—100°~125° これは、 $\tan(\theta/2) = 2H/D$  ( $D$  は水滴の底の直径,  $H$  は水滴の高さ) の式<sup>14)</sup> から求めた値であるが、繊維上に同量のシリコンを有しているにもかかわらず、このように異なった値を示すことは、繊維上のシリコンの構造の差に起因すると思える。この点についてはさらに実験をすすめ、撥水機構を明らかにしたいと考えている。

#### 4. シリコングラフトコットンの機械的性質<sup>15)</sup>

50 kg ショッパー型布引張り試験機を使用し、引張り速度 15 cm/min でストリップ法により求めた引張り強度を比較したものが図 10 である。シリコンに過酸化ベンゾイルを添加し、これを付着させた綿布を 80°C で

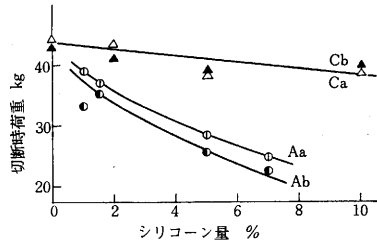


図 10 引張り強度の比較  
Aa—グラフト綿布 タテ方向  
Ab— " ヨコ方向  
Ca— 付着綿布 タテ方向  
Cb— " ヨコ方向

20 時間加熱処理したものが、図中の Ca あるいは Cb であるが、これらにくらべグラフト綿布の Aa あるいは Ab の強度低下は著しい。これは照射による綿布の強度低下の影響が大きく現われていることを示している。

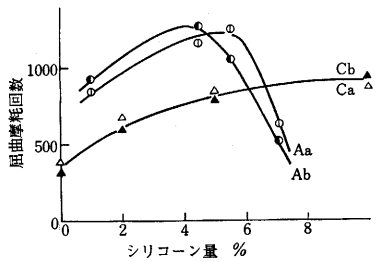


図 11 屈曲摩擦強度の比較  
Aa—グラフト綿布 タテ方向  
Ab— " ヨコ方向  
Ca— 付着綿布 タテ方向  
Cb— " ヨコ方向

図 11 にシリコン量と屈曲摩擦強度との関係を示してある。この測定には、ユニバーサル型摩擦試験機を使用し、引張り荷重 1,360 g, 押圧荷重 680 g, 摩擦速度 125 回/分 で測定した。屈曲摩擦強度は試料が切断する時までの摩擦回数で表わしてあるが、付着綿布にくらべグラフト綿布は特異な傾向を示す。一般にシリコンは柔軟剤としても使用されている。したがって付着綿布では、シリコン量の増加につれてその強度が徐々に増加している。付着綿布のシリコンは、繊維上に薄膜状に被覆しており、屈曲摩擦に対して潤滑剤的役割をはたすので、その強度の増加は当然であろう。しかしながら、シリコンが不均一に存在すると考えられるグラフト綿布において、グラフト率 4~5% までの範囲では、その強度が付着綿布の 2 倍ちかくも大きいという現象を説明することはむずかしい。グラフト点を基点として長く成長したシリコン鎖が比較的柔軟性をもっていること、したがってグラフトシリコンの架橋度は比較的 low、硬い樹脂状物ではないこと<sup>16)</sup>などが原因かも知れない。

図 12 には荷重~伸び率曲線を比較して示してある。原綿布および付着綿布でははっきりしていない降伏点が、照射によって明瞭に現われている。二つの降伏点を有す

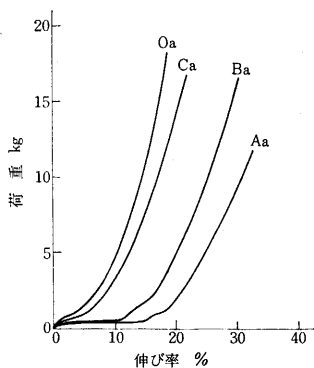


図 12 荷重～伸び率曲線の比較  
 Aa—グラフト綿布 タテ方向  
 Ba—照射綿布 タテ方向  
 Ca—付着綿布 タテ方向  
 Oa—原綿布 タテ方向

る照射綿布とグラフト綿布とを比較した場合、いずれも照射線量は 1.3 Mrad であるけれども、グラフト綿布は照射綿布よりも第 1 降伏点の強度は減少し、伸び率は増加している。また第 2 降伏点においても同様な傾向が認められる。これらの現象が何に起因するものであるか明らかではないが、次のように考えることもできよう。未照射試料と照射試料との降伏点の現われ方の大きな差異、および照射綿布とグラフト綿布との降伏点前後の曲線形態の類似から、繊維構造は照射によって何らかの変化を生ずる。また照射綿布とグラフト綿布との降伏点の強度および伸び率の差から、シリコンがグラフトすることにより繊維構造に何らかの変化を与えている。この系でのシリコングラフト反応は繊維の非晶部分でおこなわれる。この非晶部分にシリコンがグラフトすることによって、結晶部分を破壊する可能性は少ないが、繊維の凝集状態が変化しうる可能性は大きい。照射およびグラフト反応によって分子間の結合の弱いところの切断、または繊維の凝集状態の弛緩が惹起されるならば、第 1 降伏点として現われ、その程度によって降伏点のずれが生ずるであろう。また照射により分子鎖の切断が起きれば、第 2 降伏点として現われ、照射時にシリコンが共存することにより、繊維の重合度低下が加速されるならば、第 2 降伏点における強度低下として示されるであろう。

以上でこの解説を終了するが、つぎのように要約できる。

1) セルロース～シリコン系の放射線グラフト反応は可能である。しかしポリマー～モノマー系放射線グラフト重合と異なり、連鎖反応ではないので反応速度は遅い。

2) この系の反応は、照射中生成するラジカルの直接反応とパーオキサイドを経過する反応との 2 種類があって、セルロースとシリコンとは C-O-Si および C-Si の結合によってグラフトしている。

3) この系の反応によって得られたシリコングラフト綿布は、すぐれた撥水性を示し、かつ十分なる耐久性を有する。しかしその撥水機構はいまだ明らかでない。

4) シリコングラフト綿布は特異な機械的性質を示す。繊維表面および繊維内部におけるシリコンの存在形態に起因すると考えられるが詳細は不明である。

なお、実験結果の提示を省略させていただいた部分があるので、理解しがたい点が多いかと思ひ、深く御詫び申し上げる。

(1966 年 11 月 30 日受理)

文 献

- 1) U. S. P.; 2,306,222 (1942).
- 2) H. A. Shuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. F. Jurgens; J. Am. Chem. Soc., **70**, 1919 (1948).
- 3) F. P.; 1,166,793 (1958).
- 4) F. A. Henglein; Makromol. Chem., **32**, 226 (1959).
- 5) 荒木邦夫; 放高研年報, **2**, 481 (1960).
- 6) この項の一部は次を参照。清水, 篠崎, 飯塚, 千谷; 工化, **67**, 1281 (1964).
- 7) 千谷, 飯塚, 篠崎, 清水; 東ア研年報, **2**, 123 (1963).
- 8) 桜田, 岡田, 木村; 放高研年報, **2**, 55 (1960).
- 9) O. Teszler, H. A. Rutherford; A/conf., **29**, 228 (1958).
- 10) F. A. Henglein; Makromol. Chem., **13**, 53 (1954).
- 11) A. A. Miller; J. Am. Chem. Soc., **82**, 3519 (1960).
- "    "    "    **83**, 31 (1961).
- R. Jenkins; J. Polym. Sci., A, **4**, 771 (1966).
- 12) J. C. Arthur, Jr., Text. Research J., **36**, 630 (1966).
- 13) この項の一部は次を参照。清水, 西出, 篠崎, 飯塚; 東ア研年報, **4**, 25 (1965).
- 14) G. A. Slowinske; Am. Dyes Rep., Mar. **18**, 210 (1963).
- 15) この項の一部は次を参照。清水, 山崎, 篠崎, 飯塚, 千谷, 小野; 東ア研年報, **3**, 51 (1964).
- 16) 辻, 中尾; 織学誌, **22**, 459 (1966).

正 誤 表 (1月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤								
3	左	12	本 文	Fargue	Fagru								
11	左		表 1	スポット面積	セポット面積								
22	左		図 6										
22	右	14	本 文	損失が大きいため	損失が小さいため								
23	左		図 1	<table border="1"> <tr><td>▲</td><td>n-butanol</td></tr> <tr><td>●</td><td>iso- "</td></tr> </table>	▲	n-butanol	●	iso- "	<table border="1"> <tr><td>○</td><td>n-butanol</td></tr> <tr><td>▲</td><td>iso- "</td></tr> </table>	○	n-butanol	▲	iso- "
▲	n-butanol												
●	iso- "												
○	n-butanol												
▲	iso- "												