

ポリエステル樹脂に関する研究 (第3報)[†]

— ポリ縮合反応の動力学的取扱いについて —

Unsaturated Polyester Resins (III)

— On the Kinetics of Polycondensation —

田 中 久 雄*

内 容 梗 概

工業的に樹脂を縮合する場合、多価アルコールを過剰で反応させる場合が多い。ヒドロキシルおよびカルボキシル官能基にもとづいて、アルコール過剰率を考慮に入れた反応速度式を求めたが、反応率の余り高くない所に適用すれば簡略式でも十分に諸定数を決定することができる。

CO₂ ガスを吹き込みながら行わせたエチレングリコールと無水マレイン酸、無水フタル酸の縮合反応に適用した結果、反応は二次で進行するが、CO₂ 容積速度により速度恒数、活性化熱の値が変化し、吹込みガス量は正しく規定しなければならぬことを知った。

また芳香族系テロマーを共縮合させた結果では、アルコールは一般に速度恒数を減少させ、酸は増大せしめる。

〔I〕 緒 言

最近本邦においても不飽和ポリエステル樹脂工業が企業化され特徴ある樹脂として広く利用されつつある。ポリエステル化反応と呼ばれる樹脂の生成反応は古くから多数研究され、また合成樹脂製造に利用される反応の中で極めて重要であり、特に塗料工業界には重要な位置を占めているにもかかわらず、樹脂の製造は経験に頼る場合が多く、従来動力学的な取扱いが余り行われていない。

樹脂の合成は通常グリコール過剰で行われる場合が多く、吉田氏は Flory の式^{(1),(2)} を変形して酸価のみから反応を追跡する動力学的簡略式を導き、充分実用性のあることを報告している⁽³⁾。酸価から直接反応速度を求める方法はまだ確立されていないが、統計的方法による扱いは二、三試みられており⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾、Zeidler および Shkol'man 両氏はポリエステル樹脂生成反応の一連の動力学的研究を行つている⁽⁷⁾。また Wekua 氏等はアルキッド樹脂生成機構を⁽⁸⁾⁽⁹⁾、Rubin 氏はエポキシ樹脂について⁽¹⁰⁾ (1)式を用いて解析し、諸定数を計算して、この式の妥当性をのべている。

$$k \cdot t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{二分子反応})(1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a, b \text{ は } OH \text{ および } COOH \text{ 基初濃度} \\ x \text{ はエステル結合のモル数} \\ k \text{ は反応速度定数} \end{array} \right.$$

反応物質の酸化防止に N₂ あるいは CO₂ ガスのような不活性気体を通気してポリ縮合を行わせるのが普通であるが、この場合多くの研究者はガス送気量を規定していない。送気量によつて気相の縮合水蒸気圧が変化するから反応速度に影響することが考えられる。本報では炭

酸ガス送気量を変化させて反応させた。グリコールには最も普通のエチレングリコールを用い、これと無水マレイン酸、無水フタル酸との混合ポリエステルを縮合して反応経過を動力学的に扱つてみた。

また種々の芳香族一価アルコールとエステルおよび一塩基酸をテロマーとして分子端に共縮合させた場合、反応速度におよぼすこれらの影響を調べた結果を報告する。

〔II〕 実験の方法

実験に使用した原料の純度、合成方法、樹脂組成、酸価の測定方法などはつぎのようなものである。

(1) 供試原料

エチレングリコール (減圧蒸溜, b. p. 93~95°C/12~13 mmHg)。無水マレイン酸 (m. p. 52.9~53°C)。無水フタル酸 (m. p. 129~130°C)。ベンジルアルコール (b. p. 198~204°C/761 mmHg)。2-フェニルエタノール (b. p. 217~218°C/761 mmHg)。安息香酸メチル (b. p. 195~203°C/759 mmHg)。安息香酸 (m. p. 121.0~121.5°C)。フェニル醋酸 (m. p. 77.0~77.4°C)。p-t-ブチル安息香酸 (m. p. 163.2~164.3°C)。桂皮酸 (m. p. 132.1~132.8°C)。β-ベンゾイルアクリル酸 (m. p. 90.0~91.5°C)。

(2) 合成方法および原料組成

ポリ縮合反応には溶融法 (fusion process) と溶剤法 (azeotropic process) の二方法があるが、溶剤法は各種溶媒中における反応系の活性度により⁽¹¹⁾、また溶媒の誘電率によつて⁽¹²⁾速度恒数、活性化エネルギーなどに多分の影響があるので、こゝでは溶融法によつて合成した。

† 第1報 宮入、飯島：日評, 37, 863 (1955)

第2報 阿保：日評, 37, 1673 (1955)

* 日立製作所日立絶縁物工場

500 cc 四ツ口フラスコに所定量を配合し、恒温油浴に浸漬後一方より濃硫酸洗滌塔を通した CO₂ ガスを流量計を経て送気し、他方より縮合水と共に排ガスして、蒸発グリコールを還流させるために7φ×500 mm のガラス管を45°に取付けた。冷却部においては縮合水を定量して反応の目安とした。原料組成と試番を第1表に示す。

各樹脂組成のものを種々の温度で反応させ、その経過を酸価の測定で追跡した。酸価の測定値は使用した溶剤たとえばクロロホルム、アセトンなどで異つた値を示すが、こゝではアセトンを用いてフェノルフタレインを指示薬とし、0.1 N 酒精カリで直接滴定して求めた。また滴定は KOH 水溶液で行う場合もあるが測定値が幾分異り、指示薬に Bromcresol purple を用いると縮合度の低い所では鋭敏に終点を知ることができる。

〔III〕 ポリエステル化反応の動学的取扱い

COOH 基と OH 基の当モル反応の動力学は取扱いが容易であり、反応したカルボキシル基と最初に存在した全カルボキシル基の比でエステル化率を定義し、エチレングリコールと無水フタル酸のポリ縮合反応を酸価の測定により追跡した Kienle の実験⁽¹³⁾ 後 Flory によつて発展させられた⁽¹²⁾。

反応は通常グリコール過剰で行うので、この補正を行う必要がある。大島氏等は酸に対し1.05モルのグリコールを適当と認めている⁽¹⁴⁾。

C をカルボキシル基濃度、k を反応速度恒数とすれば

$$-\frac{dC}{dt} = k[COOH][OH]: \text{二次反応} \dots (2)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k[COOH]^2[OH]: \text{三次反応} \dots (3)$$

時刻 t におけるグリコール過剰率を π, 仕込時のそれを π₀ とし、反応率 p = (C₀ - C) / C₀ で定義すれば、

$$\pi = \frac{\pi_0 - p}{1 - p} = \frac{C_0}{C} (\pi_0 - 1) + 1 = \frac{[OH]}{[COOH]} \dots (4)$$

であるから、これを (2), (3) 式に代入すればそれぞれ次のようになる。

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2\pi = kC^2 \left\{ \frac{C_0}{C} (\pi_0 - 1) + 1 \right\} \dots (5)$$

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3\pi = kC^3 \left\{ \frac{C_0}{C} (\pi_0 - 1) + 1 \right\} \dots (6)$$

これらを積分すれば (5) 式より

$$-\frac{1}{C_0(\pi_0 - 1)} \int_{C_0}^C \left\{ \frac{1}{C} - \frac{1}{C + C_0(\pi_0 - 1)} \right\} dC = k \int_0^t dt$$

したがつて、カルボキシル基に対し二次となる場合は酸価に置き換えて (7) 式となる。

$$0.434 C_0(\pi_0 - 1)kt = \log \frac{1 + \frac{a_0}{a} (\pi_0 - 1)}{\pi_0} \quad (7)$$

第1表 原料組成と試番
Table 1. Experimental Compositions and Test Number

実験番号	エチレングリコール (mole)	無水マレイン酸 (mole)	無水フタル酸 (mole)	テロマー (mele)	全配合重量 (g)
(a)	1.10	1.00	—	—	499
(b)	1.10	0.70	0.30	—	544
(c)	1.10	0.50	0.50	—	574
(d)	1.10	0.30	0.70	—	604
(e)	1.10	—	1.00	—	649
(f)	1.10	0.50	0.50	•CH ₂ OH	0.09 603.2
(g)	1.10	0.50	0.50	•CH ₂ •CH ₂ OH	0.09 606.9
(h)	1.10	0.50	0.50	•COOCH ₃	0.061 608.9
(i)	1.10	0.50	0.50	•COOH	0.09 607.0
(j)	1.10	0.50	0.50	•CH ₂ •COOH	0.09 610.8
(k)	1.10	0.50	0.50	t-Bu- •COOH	0.09 622.0
(l)	1.10	0.50	0.50	•CH=CH•COOH	0.09 614.0
(m)	1.10	0.50	0.50	•CO•CH=CH•COOH	0.09 621.6

同様に三次反応となる場合は

$$C_0^2(\pi_0 - 1)kt = \frac{a_0}{a} - 1 - \frac{2.303}{\pi_0 - 1} \log \frac{1 + \frac{a_0}{a} (\pi_0 - 1)}{\pi_0} \dots (8)$$

ただし a₀, a は仕込時の酸価および時刻 t の酸価。

しかしながら (7), (8) 式は計算が面倒であるから (5), (6) 式で π が時間とともに変わらないと仮定すれば簡略式をうるが⁽³⁾, この場合は (4) 式でも明らかなように反応率の増大につれて急増するから、p の低い所にだけ適用できる。

π を一定として積分すれば、

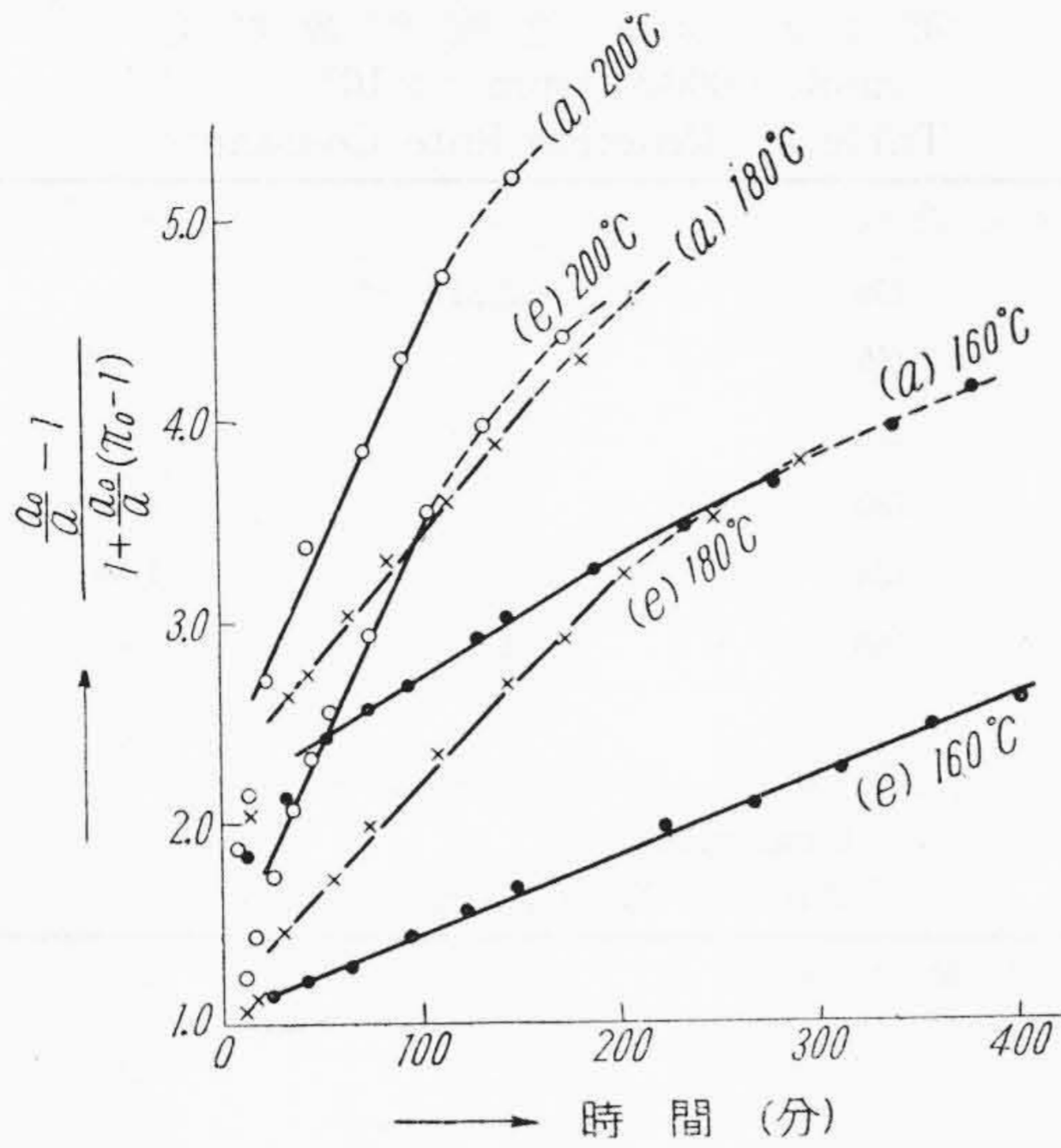
$$C_0kt = \frac{\frac{a_0}{a} - 1}{1 + \frac{a_0}{a} (\pi_0 - 1)} : \text{二次反応} \dots (9)$$

$$C_0^2kt = \frac{\left(\frac{a_0}{a}\right)^2 - 1}{1 + \frac{a_0}{a} (\pi_0 - 1)} : \text{三次反応} \dots (10)$$

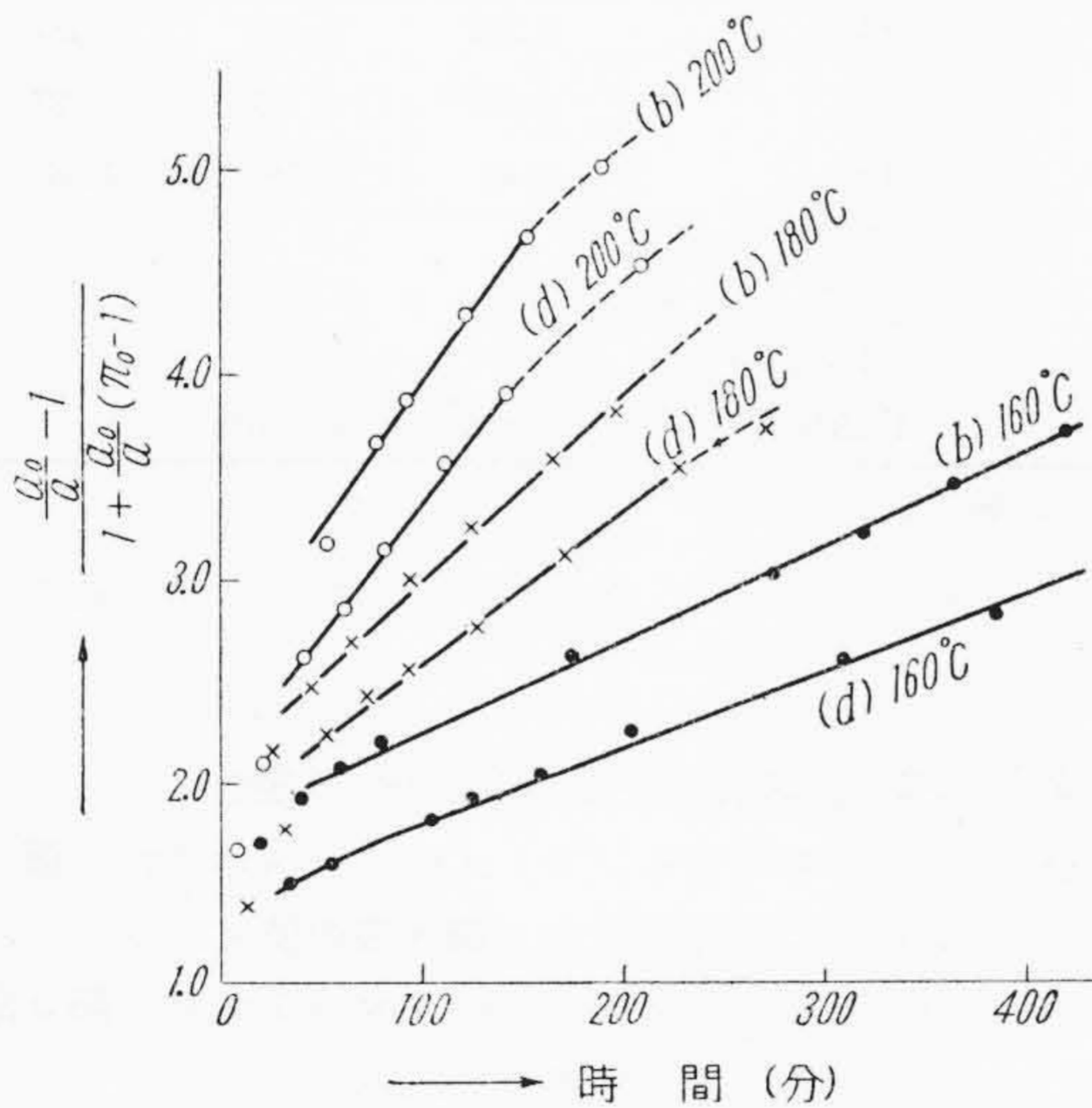
現場設備で反応を行う場合、同一組成、同一条件で操作しても反応釜の種類形状により反応速度が異なる場合が多い。反応次数、速度恒数、活性化エネルギーなどを求めておけば、釜の面積効果とか設計の資料としての化学工学的意義ばかりでなく、合成作業資料としても有利である。

〔IV〕 実験結果と検討

CO₂ ガス容積速度をそれぞれ 0.36, 1.0, 2.4 l/min, と変えて反応を行い、結果の解析は (7), (8) 式の適用が不便であるので (9) および (10) 式の簡略式を利



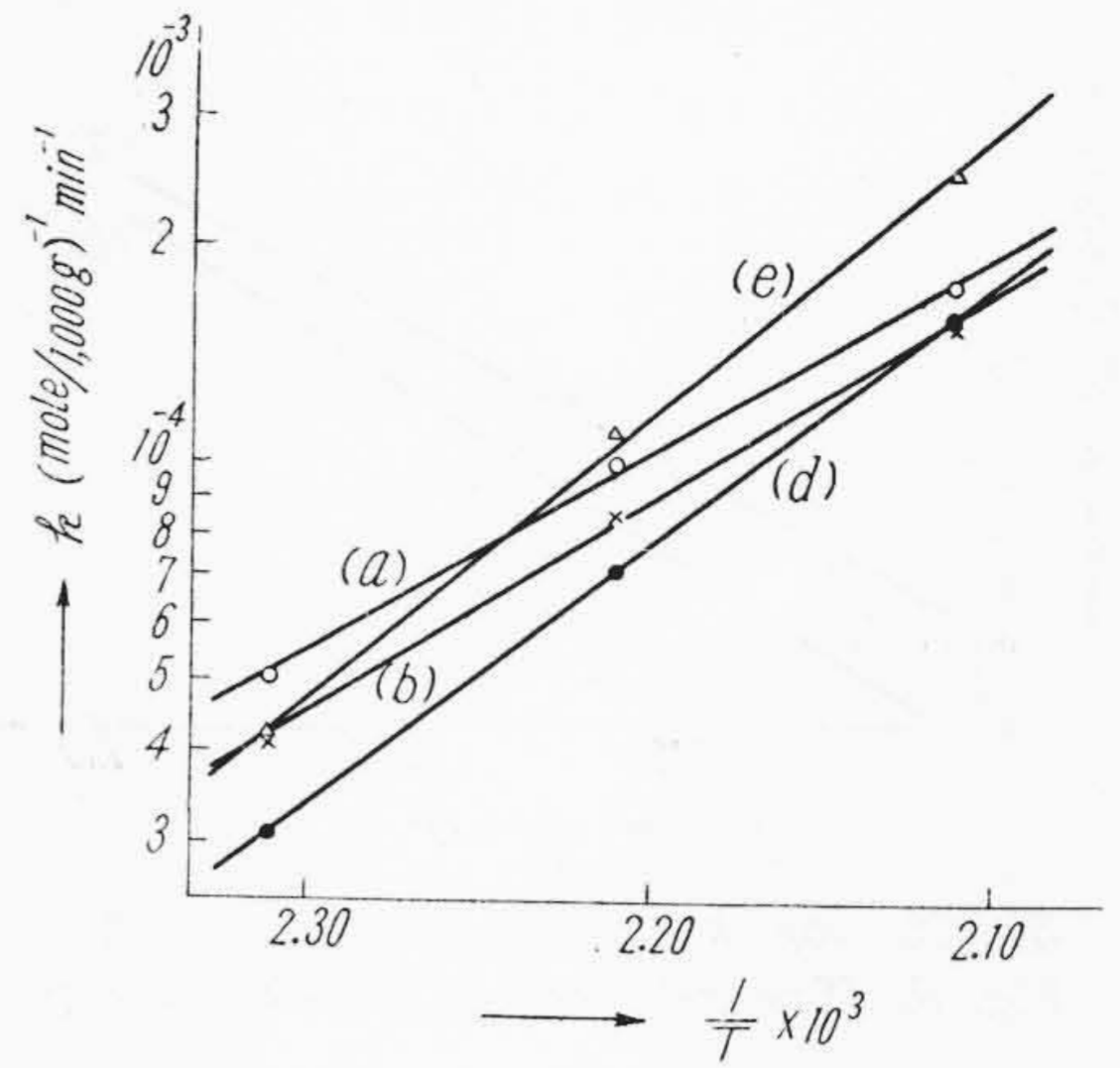
第1図 (a), (e) へ (9) 式の適用
Fig. 1. Application of the Equation (9) for the Experimental Results of (a) and (e)



第2図 (b), (d) へ (9) 式の適用
Fig. 2. Application of the Equation (9) for the Experimental Results of (b) and (d)

用した。式の誘導経過からも明らかなように、簡略式は反応率 80% 以上では $\pi_0=1.10$ の時急激に π が増大するため、式の右辺は急に減少する。 $p=80\%$ 以下では、 π の時間的变化は微小と見做しうるから、式の右辺と時間 t とは直線となるはずである。二塩基酸のハーフエステル生成後は (9) 式があてはまり、反応は COOH 基に対し動力学的に二次である。

(1) CO_2 ガス容積速度 0.36 l/min の場合
各反応温度について $t \text{ vs. } \left(\frac{a_0}{a} - 1\right) / \left(1 + \frac{a_0}{a}(\pi_0 - 1)\right)$



第3図 (a), (b), (d), (e) のアレニウスプロット
Fig. 3. Arrhenius Plot of (a), (b), (d) and (e)

第2表 反応速度恒数の値 (mole/1,000 g)⁻¹ min⁻¹ × 10³

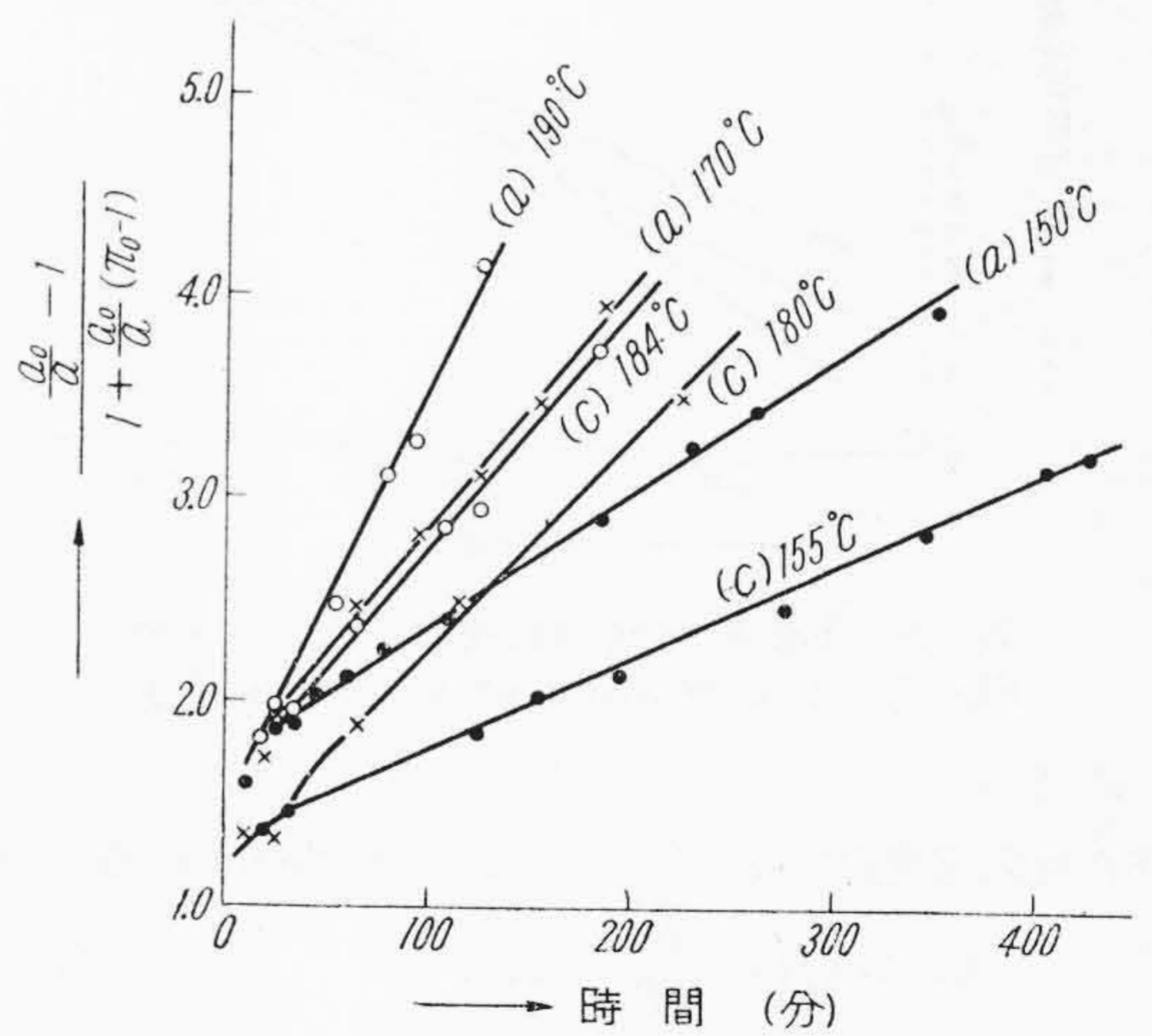
Table 2. Observed Values of Reaction Rate Constant, k

反応温度(°C)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
160	0.506	0.405	—	0.303	0.418
180	0.990	0.842	—	0.716	1.11
200	1.76	1.56	1.57	1.58	2.59

第3表 活性化エネルギー, E kcal/mole

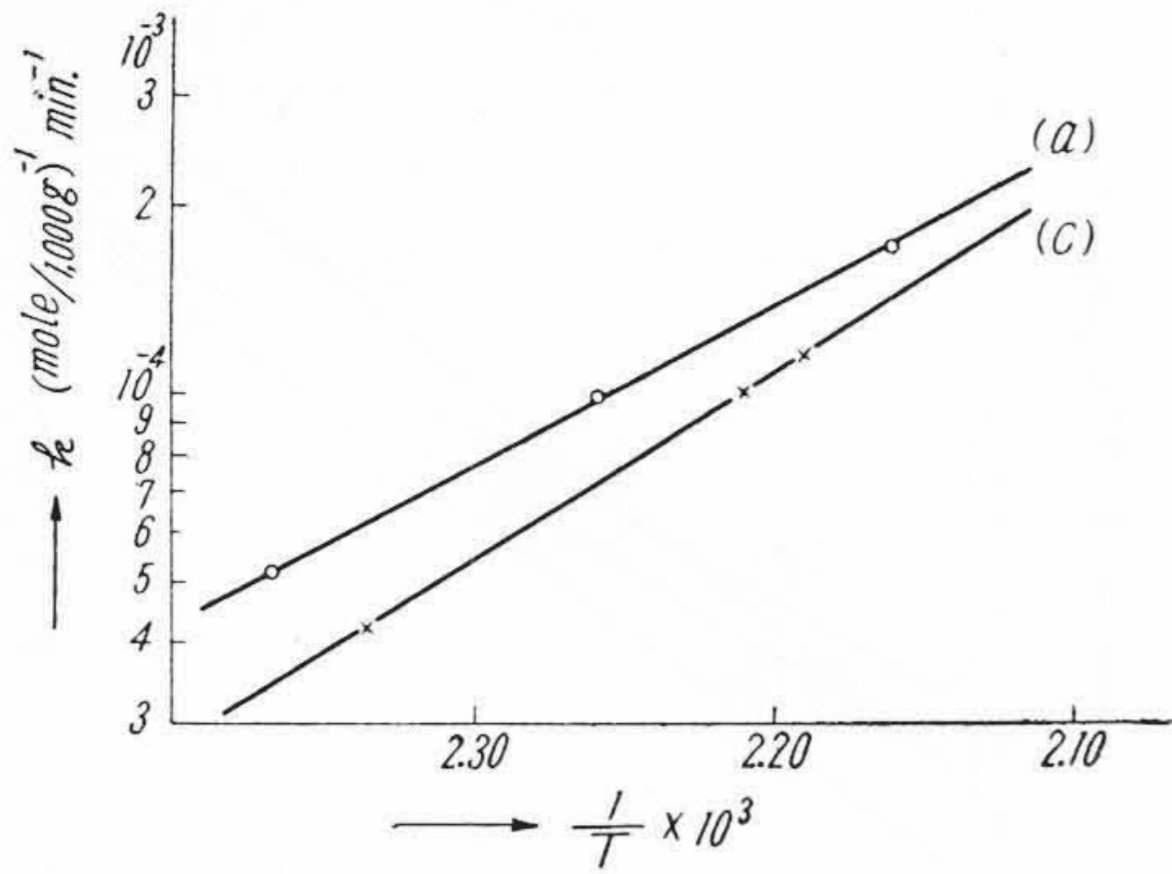
Table 3. Activation Energies

実験番号	(a)	(b)	(d)	(e)
E	12.7	13.7	16.8	18.6

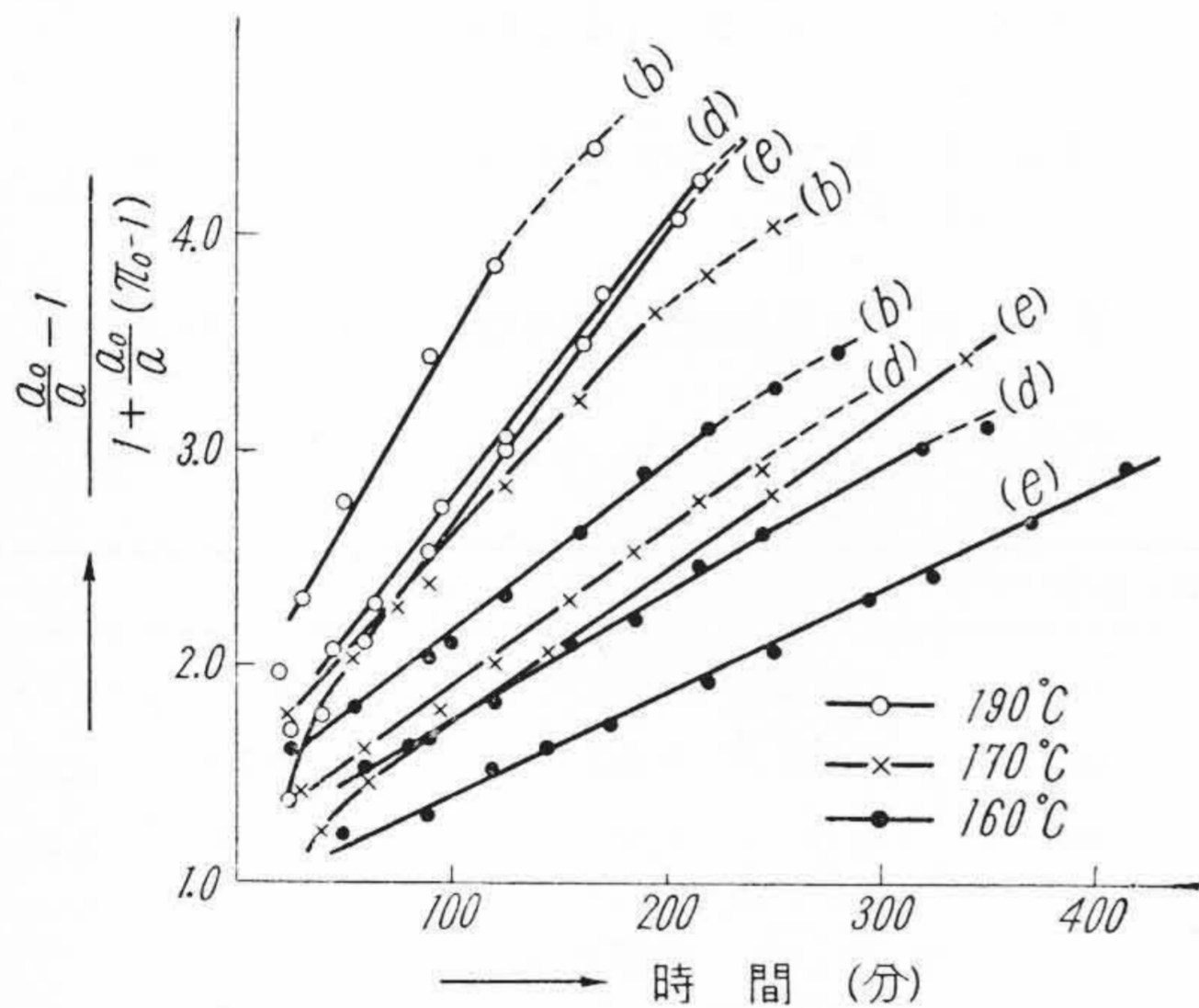


第4図 実験結果
Fig. 4. Experimental Results

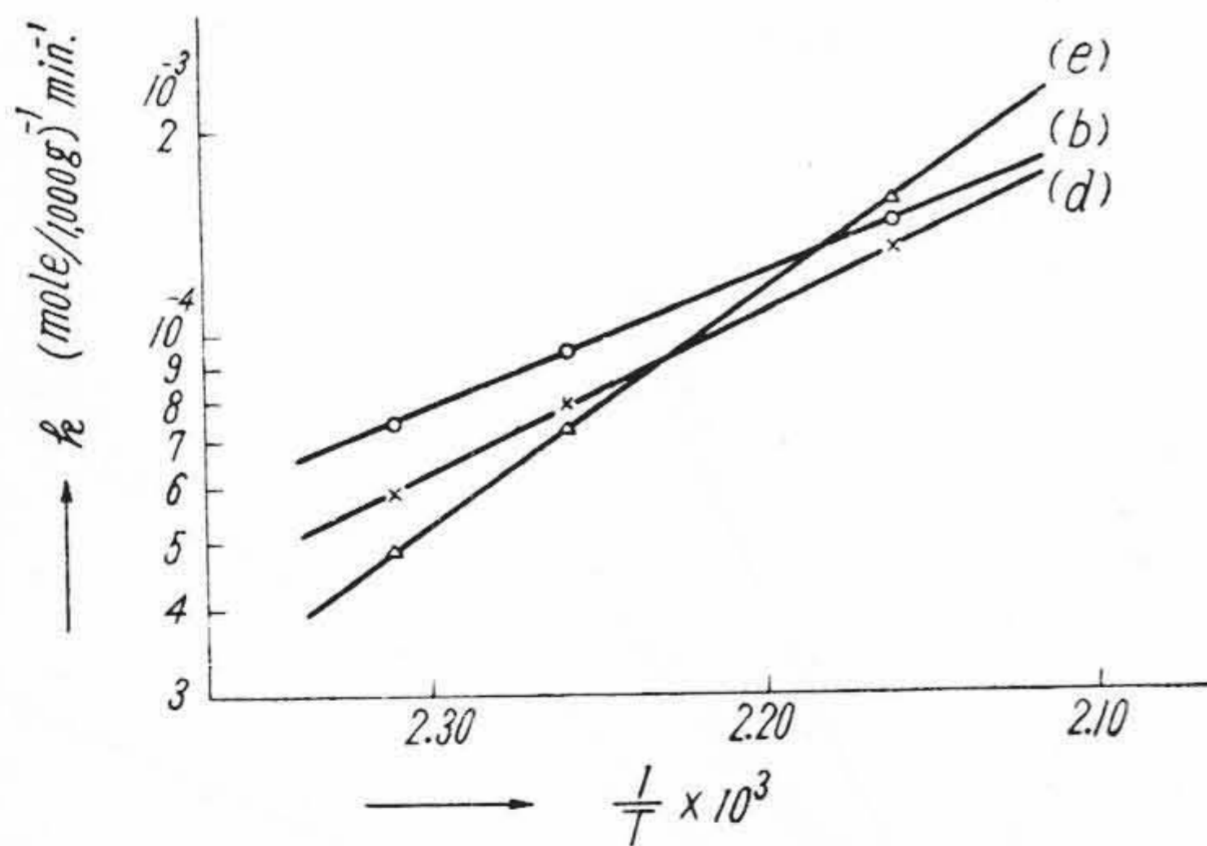
をプロットすれば (a), (e) は第1図, (b), (d) は第2図のようになる。これより k を算出して第2表のよ



第5図 $\log k$ と絶対温度の逆数との関係
Fig. 5. The relation of $\log k$ vs. $1/T$



第6図 実験結果
Fig. 6. Experimental results



第7図 $\log k$ と絶対温度の逆数との関係
Fig. 7. The relation of $\log k$ vs. $1/T$

うになつた。

また反応速度論で最も基本的な式は Arrhenius の関係式

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (11)$$

で、これは $\log k$ と絶対温度の逆数 $1/T$ とが直線となることを示している。第2表よりこれをプロットすれば第3図の如くなり、直線の傾斜より第3表のような活性化エネルギー E の値を算出することができる。

第4表 反応速度恒数の値
(mole/1,000g)⁻¹ min⁻¹ × 10³

Table 4. Reaction Rate Constants

反応温度 (°C)	(a)	(c)
150	0.517	—
155	—	0.419
170	0.984	—
180	—	1.00
184	—	1.14
190	1.70	—

第5表 活性化エネルギー
k cal/mole

Table 5. Activation Energies

実験番号	(a)	(b)
E	11.5	13.8

第6表 k の値 (mole/1,000 g)⁻¹ min⁻¹ × 10³

Table 6. Reaction Rate Constants

反応温度 (°C)	(b)	(d)	(e)
160	0.737	0.580	0.487
170	0.958	0.781	0.737
190	1.44	1.33	1.58

第7表 活性化エネルギー
k cal/mole

Table 7. Activation Energies

実験番号	(b)	(d)	(e)
E	9.10	10.5	16.1

(2) CO₂ ガス容積速度 1.0 l/min の場合

同様にしてこの場合を (9) 式により図示すれば第4図の如くなり、 k を算出すると第4表の値となる。

これらの k の値を Arrhenius プロットすれば第5図を得、これより E を求めて第5表に示した。

(3) CO₂ ガス容積速度 2.4 l/min の場合

同様な手続きでそれぞれ第6図、第7図および第6表、第7表を得ることができる。

実験に供したエチレングコールは b. p. が 197°C であるから、実験温度が沸点附近にあり、反応後期においてはグリコールの逸散も考えられるが、初期に速度式を適用すれば諸定数を決定することが可能である。また攪拌条件が反応速度に影響することが考えられるが、種々の実験ではあまり効果が認められない。

二塩基酸無水物のハーフエステル生成はグリコールの種類によつて異なるが⁽⁹⁾、きわめて速かに完了し、ことに無水マレイン酸のハーフエステル化反応は激烈な発熱反応である。無水フタル酸の場合は縮合水の出始めたとき

第8表 有機弱二塩基酸の解離定数 (25°C)
Table 8. Dissociation Constants of Weak Organic Dibasic Acids

化合物	分子式	K	化合物	分子式	K
アセチレンジカルボン酸	$C_2(COOH)_2$	1. 1.85×10^{-5} 2. 4.02×10^{-5}	メザコン酸	$Me \cdot C_2H(COOH)_2$	1. 8.22×10^{-4} 2. 1.78×10^{-4}
マロン酸	$CH_2(COOH)_2$	1. 1.40×10^{-3} 2. 2.03×10^{-6}	クロルフマル酸	$Cl \cdot C_2H(COOH)_2$	1. 1.67×10^{-2} 2. 1.54×10^{-4}
エチルマロン酸	$Et \cdot CH(COOH)_2$	1. 1.03×10^{-3} 2. 1.47×10^{-6}	マレイン酸	$C_2H_2(COOH)_2$	1. 1.42×10^{-2} 2. 8.57×10^{-7}
コハク酸	$(CH_2)_2(COOH)_2$	1. 8.71×10^{-5} 2. 4.77×10^{-6}	シトラコン酸	$Me \cdot C_2H(COOH)_2$	1. 5.14×10^{-3} 2. 7.15×10^{-7}
グルタル酸	$(CH_2)_3(COOH)_2$	1. 5.54×10^{-5} 2. 3.80×10^{-6}	クロルマレイン酸	$Cl \cdot C_2H(COOH)_2$	1. 1.90×10^{-2} 2. 1.37×10^{-4}
アジピン酸	$(CH_2)_4(COOH)_2$	1. 3.72×10^{-5} 2. 3.87×10^{-6}	イタコン酸	$C_3H_4(COOH)_2$	1. 1.40×10^{-4} 2. 3.56×10^{-6}
スベリン酸	$(CH_2)_6(COOH)_2$	1. 3.04×10^{-5} 2. 3.95×10^{-6}	グルタコン酸	$C_3H_4(COOH)_2$	1. 1.8×10^{-4} 2. 7×10^{-6}
アゼライン酸	$(CH_2)_7(COOH)_2$	1. 2.81×10^{-5} 2. 3.85×10^{-6}	フタル酸	<i>o</i> - $C_6H_4(COOH)_2$	1. (50°C) 1.0×10^{-3} 2. (25°C) 5.4×10^{-6}
ジメチルマロン酸	$C_3H_6(COOH)_2$	1. 6.83×10^{-4} 2. 8.72×10^{-7}	イソフタル酸	<i>m</i> - $C_6H_4(COOH)_2$	1. (25°C) 2.9×10^{-4} 2. (18°C) 2.5×10^{-5}
フマル酸	$C_2H_2(COOH)_2$	1. 9.50×10^{-4} 2. 4.80×10^{-5}	テレフタル酸	<i>p</i> - $C_6H_4(COOH)_2$	1. (25°C) 3.1×10^{-4} 2. (16°C) 1.5×10^{-5}

第9表 種々のポリエステル化反応の次数と活性化熱 kcal/mole
Table 9. Reaction Order and Activation Energies of Various Polyesterification

ポリエステル化反応	次数	活性化熱	文献	ポリエステル化反応	次数	活性化熱	文献
エチレングリコール(1)~無水フタル酸(1)	2次	22.6	(13)	アマニ油ジグリセリド~無水フタル酸	2次	13.2	(9)
同 上	"	16.1	(9)	グリセリン~無水フタル酸(ゲル化)	—	19.0	
同 上	"	17.5	(15)	ペンタメチレングリコール~アジピン酸	—	12.0	(16)
プロピレングリコール(1)~無水フタル酸(1)	"	15.6	(9)	ジエチレングリコール~アジピン酸 (カトレンスルホン酸触媒)	2次	11.2	(2)
同 上(ニトロトルエン中)	"	15.6	(9)	ペンツール(1)~無水フタル酸(2)	"	27.3	(18)
グリセリン(1)~無水フタル酸(1.5)	3次	17.9	(3)	ペンツール(1)~テトラクロロ無水フタル酸(2)	"	24.0	(18)
同 上	2次	16.7	(9)	マンニット~無水フタル酸	3次	7.34	
グリセリン(1)~無水フタル酸(1)	"	17.3	(9)	マンニット~無水マレイン酸	—	14.3	
同 上	"	20.7	(16)	マンニット~アコニット酸	—	16.3	
アマニ油モノグリセリド(1)~無水フタル酸(1)	"	14.3	(9)	エポキシレジン~脂肪酸	—	16.6	

になおハーフエステル生成完了の理論酸価を示さないが、それでも反応物の温度を約 30°C も高めることが報告されている⁽¹³⁾。以上の実験結果からハーフエステル生成後は二次反応として進行することが認められた。

無水フタル酸とエチレングリコールのポリエステル化反応は二次となることが古くより報告されているが⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾、また一方 Davies 氏らはアジピン酸とペンタメチレングリコールとのポリ縮合反応は一定の反応次数を示さず、反応次数が反応進行と共に変わることは無触媒エステル化反応の特徴であるとも述べている⁽¹⁶⁾。Flory 氏らの行ったジエチレングリコールとアジピン酸の縮合反応はアジピン酸の hydrion が自己触媒的に関与するため、速度式は(3)式のごとくなりカルボキシル基に対し三次反応となる⁽¹⁾。無水マレイン酸および無水フタル酸とグリコールとの反応では多く二次と報告さ

れ、本実験でも二次であることが確かめられた。従つて無水マレイン酸、無水フタル酸の解離による hydrion は触媒的に作用するに十分な濃度まで解離しないものと思われる。第8表に種々の二塩基酸の解離定数 K を表示した。

高温で行われるエステル化反応は不活性ガスを用いるが、本実験で確かめたようにガス速度がかなり速度定数に影響し、活性化熱もガス量にしたがつてかなり小さくなる傾向にある。また別にジエチレングリコールとの反応においても、 k はガス量によつて非常に相違することを認めており、実験に際してはガス量を規定しなければならない。文献にある種々のポリエステル化反応の活性化熱を実験結果と比較するために第9表に列挙した。

(4) テロマーが反応速度におよぼす影響

第1表に示した芳香族一塩基酸および一価アルコール

第10表 k の値 (mole/1000 g)⁻¹ min⁻¹ × 10³
Table 10. Reaction Rate Constants

実験番号	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)
k	0.786	0.902	1.00	1.23	1.705	1.08	1.11	1.87

をテロマーとしてそれぞれ 180°C において 9 モル% 共縮合させた時は第 8 図をうる。CO₂ 容積速度は 1.0 l/min である。

これより k を求めると第 10 表の値となつた。

同一条件で反応させた (C) の反応速度恒数は $k = 1.00 \times 10^{-3}$ であるから、一般にアルコールは反応速度を小さくさせ、酸は早める。解離定数 K は安息香酸 (6.31×10^{-5} , 25°C)、フェニル醋酸 (4.88×10^{-5} , 25°C)、桂皮酸 (3.8×10^{-5} , 25°C) であるが、常温の K からはこれらの現象を説明することが困難である。

〔V〕 結 言

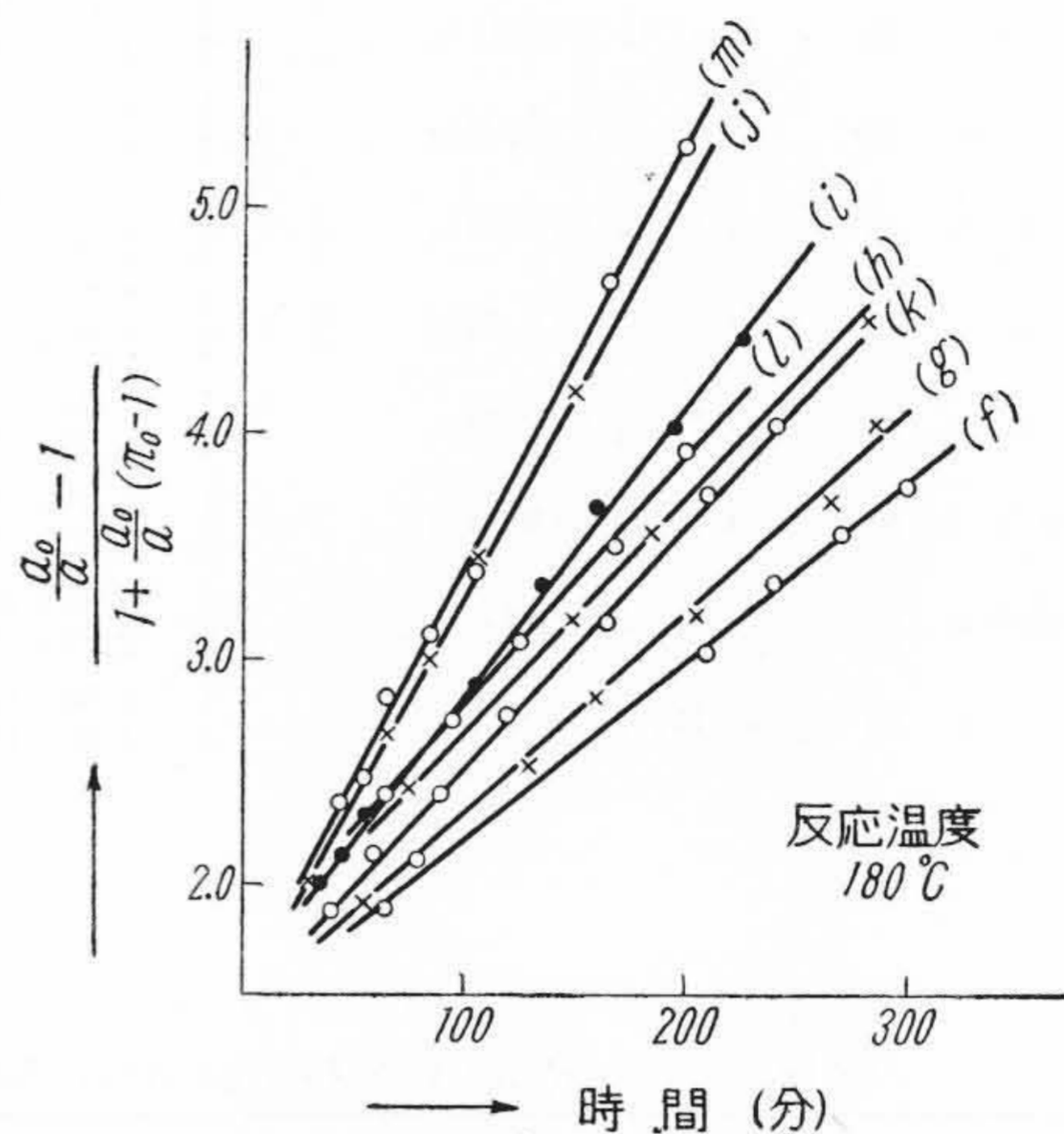
無水マレイン酸系のポリエステル化反応について動力学的解析を試み、簡略式を用いても充分諸定数を算出することができる。また不活性ガス容積速度が反応速度にあたる影響を検討した。これらの縮合反応を行う場合には不活性ガス量を正しく規定しなければならぬことは注意すべきことである。

芳香族系の一塩基酸および一価アルコールを添加した場合に、アルコールは一般に反応速度を小さくさせ、酸は大きくさせることを知つた。

終りに御指導を頂いた日立製作所日月、鶴田両博士をはじめ日研、絶縁物工場の関係者および実験を担当して頂いた西村俊隆君に厚く御礼申し上げる。

参 考 文 献

(1) P. J. Flory: J. Am. Chem. Soc., 61, 3334 (1939)
 (2) P. J. Flory: Ibid., 62, 2261 (1940)
 (3) 吉田: 色材協会誌, 26, 150 (1953)
 (4) 井本, 堀内: 高分子化学, 8, 198, 205, 519 (1951)
 (5) 長井: Ibid., 9, 261 (1952)
 (6) 井上: Ibid., 9, 316, 319, 322 (1952)
 (7) E. E. Shkol'man, I. I. Zeidler: J. Appl. Chem, USSR, 26 373, 689, 763, 1147 (1953)
 C. A., 47 11918^c: 48 7587^a: 49 5089^c etc.
 (8) K. Wekua, W. Reiser: Farbe u. Lack, 58 297, 345 (1952)
 (9) K. Wekua, W. Klausch: Ibid., 59 85, 138 (1953)
 (10) W. Rubin: J. Oil & Colour Chemists' Assoc., 35 418 (1952)
 (11) 多羅間, 久保田: 日化, 73 432 (1952); 74, 129, 566, 950 (1953)
 (12) 大野: 姫路工大報告, No. 2, 46 (1952)
 (13) R. H. Kienle, A. G. Hovey: J. Am. Chem.



第 8 図 種々のテロマーの影響
Fig. 8. The Effect of the Various Telomers

Soc., 52 3636 (1930)
 (14) 大島, 吉田: 科学と工業, 23 254 (1954)
 (15) E. E. Shkol'man, I. I. Zeidler: Zhur. Priklad. Khim., 26 1205 (1953); C. A. 47 11918^c
 (16) M. Davies: D. R. J. Hill, Trans. Farad. Soc., 49 395 (1953)
 (17) E. E. Shkol'man: I. I. Zeidler, Zhur, Priklad. Khim., 26 736 (1953) C. A. 47 11918^c
 (18) A. A. Ponomarenko: Ibid., 23 256 (1950); C. A. 44 1047i

Vol. 18 日 立 No. 3

目 次

- ◎ 光る物質
- ◎ パンと栄養
- ◎ 電話機の 70 年
- ◎ ショールーム (扇風機)
- ◎ 明日への道標
(佐久間発電所の発電機)
- ◎ 電気の教室 (水車の話 II)
- ◎ 続、人口とエレベータ
- ◎ 相模野快走 (相模鉄道の軽量客車)
- ◎ 建設機械の勝利 (小河内ダム)
- ◎ 日立だより

東京都千代田区丸の内 1ノ4 (新丸の内ビルディング 7 階)

日立評論社

誌代 1ヶ月 ¥60(〒12) 6ヶ月 ¥245(送共) 12ヶ月 ¥490(送共)