講 義

コポリマーブレンドの構造とレオロジー特性 (その 4)

藤村 敏一* ・ 岩倉 賢次**
村上 謙吉*** ・ 高橋 太****

3・4 グラフトコポリマーの構造と物性

3・4・1 はじめに

AモノマーとBモノマーの組合せを考えると、次の4つのポリマー構造をとりうる。

ABBABAAB : ランダム共重合体

AAABBBAAA : ブロック共重合体

AAAAAAAAA グラフト共重合体

AAAAAAAAA
+
BBBBBBBBB ; ポリマーブレンド

ランダム共重合体は、AモノマーとBモノマーが、ランダムに結合している重合体を意味し、ブロック共重合体は、AあるいはBモノマーがある有限の数、連続した単位の繰返しから成り、グラフト共重合体はAのホモポリマーと、Bのホモポリマーが結合して枝分かれ構造を示す重合体を意味する。

以上ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合体間の相違は、ポリマー中の繰返しの回数と、分岐の数の違いだけであり、本質的に同じものである。一方、ポリマーブレンドは、ブロック共重合体あるいは、グラフト共重合体の異種モノマーの結合点を切った形を考えればよく、この化学結合が性質にどのような影響を与えるかを考えれば良いはずだが、近年分岐点近傍の物性が議論され出したので、いちがいに言えなくなっている。

さらに理想的なランダム共重合体は、AモノマーとB

モノマーの2種のモノマーから構成されているが、1つのホモポリマーの挙動を示す。これに対して他の3つのポリマーは、それぞれのポリマーの成分が独立に動くことである。いいかえれば、前者は1本の糸のようなもので、局所的な変動が全体に波及するが、後者は変動がそれぞれの構成成分領域に止まる。

3・4・2 グラフト共重合体の構造

a) 前節を基礎にしてグラフト共重合体の構造と物性を考えて行きたい。しかしながら、これらに対する報告は非常に少ない。特に動的特性の報告が少ない。

さて、従来グラフト共重合体の性質を構造との関連において考察する時は、グラフト率、いいかえれば枝ポリマーの割合との関連において議論を進める場合が多かった。しかしさらに深く立ち入ってみると、グラフト率あるいはブロック率のみではグラフトポリマーなどの構造は規定されない。いうまでもなくグラフト率は分岐の数と枝ポリマーの長さの積に対応するものであり、グラフト率が同じでも分岐の数が少なく、枝ポリマーの長さの長いものと、その反対の構造を有するものでは、ポリマーの性質に何らかの相違が見られると思われる。そういう意味からグラフト率のみでなく、分岐の数と分岐ポリマーの長さとの関連においてポリマーの性質を考察する必要がある。しかし、このような立場からポリマーの性質を検討した例は非常に少ない。これは、側鎖だけを分離してその組成をしらべることは加水分解（セルロースやナイロン等）や、酸分解（PVA等）できるポリマー^{75,76)}に限られるためである。ここで酢酸セルロース、スチレン系について反応生成物から分別抽出法で分別されたグラフトポリマーの化学構造を表11にまとめる。

この表でみると不均一系の反応（上二段）は均一系の（反応）より分岐PStのwt%でも、分岐PStの分子量でも共に1ケタ位大きい。これは反応時のゲル効果、即ち反応進行領域（微視的）が高分子量になるにつれ、その粘性のため分子鎖の運動量が低下し成長末端同志の再結合の確率が小さくなるためと思われる。

次に重合度と、反応時間、反応温度との関係を表12

Structures and Rheological Characteristics of Copolymer Blends

* TOSHIKAZU FUJIMURA 山形大学工学部高分子化学科教授・工博

** KENJI IWAKURA " 講師・工修

*** KENKICHI MURAKAMI 東北大学非水溶液化学研究所教授・工博

**** TOHRU TAKAHASHI " 大学院修士課程

表 11 酢酸セルロース、スチレングラフトポリマーの化学構造

試料合成法 操作法	形状	重合温度 (°C)	見かけの グラフト 率(%)	分枝 PSt の wt %	分枝 PSt の分子量 $\times 10^{-5}$	幹 1 個当 たりの分枝 の数	文献
浸漬法 ^{*1}	繊維	25	93	70	4	0.45	72)
空気中前 ^{*1}	繊維	65	67	86	17	0.37	
浸漬法 ^{*2}	フィルム	—	183	87	12	0.41	73)
浸漬法 ^{*3}	フィルム	—	58	87	5	0.86	
真空中前 ^{*2}	フィルム	室温	98	95	10.5	1.15	
溶液法 ^{*4}	均一系	25	—	31	0.24	1.0	74)
溶液法	均一系	25	—	34	0.31	0.9	
溶液法	均一系	25	—	39	5.39	0.9	

モノマー組成: ^{*1} 純 St, ^{*2} 90% St+10% DMF, ^{*3} 30% St+60% トルエン+10% DMF, ^{*4} 上から St: ビリジンの比は 40:60, 50:50, 60:40

表 12 酢酸セルロース、スチレングラフトポリマーの分枝の重合度

重合時間 (hr)	重合温度 (°C)			
	65	80	95	100
1	10640	11120	7950	4900
2	14640	11230	7720	5740
6	18400	11570	8960	7620

第 37 図 ●放射化分析による値
○ESR による値

に示す⁷⁷⁾。これは空気中前照射法により合成した試料から加水分解して取り出した。

重合度は反応が進むにつれて大きくなり、重合温度の高いほど小さくなる。一般に分枝の分子量は同時に副生するホモポリマーと等しいといわれており、この関係は上記の酢酸セルロース、スチレングラフト系でも確認されている⁷⁸⁾。

次にグラフト鎖が加水分解や、酸分解できないポリエチレン-スチレングラフト系について筆者等の結果を少しふれておく⁷⁹⁾。電子線を空気中前照射したポリエチレンにスチレンを浸漬法で反応させ、種々の方法で臭素

標識剤で、スチリルラジカルを標識し、これを放射化分析して定量した。これを ESR による数平均分子量と比較した結果を図 37 に示す。

左辺縦軸が側鎖ポリスチレンの平均重合度、右辺縦軸は側鎖ポリスチレンの平均分子量でありスチレンの分子量が 104 であることより、ESR による平均分子量（右辺縦軸）と良い一致を示す。また、分子量分布は 20 分位のところにピークを持ち、スチリル成分ラジカルの平均寿命も 3,000 秒付近にあることもわかった。

b) グラフトの場所

グラフトが表面で起るか、内部まで均一におこるかは、物性に大きな影響を与える。

プロピレン繊維に過酸化ベンジルをしみこませて、熱処理後メチルメタクリレートグラフトしたもの⁸⁰⁾の染色断面を顕微鏡写真⁸⁰⁾でみると 20% 程度の低いグラフト率にもかかわらず、内部まで均一にグラフトされている。γ線でアクリル酸をグラフトした場合⁸¹⁾でも 10% 前後のグラフト率で同様な結果がえられている。また無熱処理ポリビニルアルコール皮膜を水膨潤後スチレン浸漬状態で γ線照射を行なった場合⁸²⁾、皮膜は三次元方向にほぼ均等に拡大する。その結果皮膜の周辺部と中心部、あるいは内層と外層とは大きな性質の差異は認められず、グラフト重合は皮膜の内部まで、ほぼ均等に進行する。これに対してレーヨンに酢酸ビニルを水中で重合させたもの⁸³⁾は、グラフト表面から進行し、相当高いグラフト率に達しても内部まで均一にグラフトされていない。またポリエチレンを塩化ビニルの気相中で γ線照射グラフト反応を行なった場合⁸⁴⁾、一般に最表面層ではグラフトは抑制され、0.15mm 以上の深部ではほとんどグラフトは行なわれない。以上よりグラフトの場所はその目的により、即ち親水性、表面カタサ、印刷性、接着性が問題の時は表面グラフトを、染色性（特に彩度）あるいは膜の形成能などが問題の時は均一グラフトの方が望ましい。

次にグラフトが結晶領域に起るか、無定形領域に起るかをしらべる。ポリビニルアルコール膜の水系でのメチルメタクリレートのグラフト重合⁸⁵⁾では、結晶化度逆比例してグラフト量が増加する。従ってグラフトは無定形領域に起っている。ところで一般に不均一系で重合が行なわれた場合には、グラフトによって幹ポリマーの結晶性は大きく変化しないといわれる。セルロースへのメ

チルメタクリレート重合系^{86,87)}等での実験結果を参照されたい。

c) グラフト物の立体規則性

グラフト重合された枝ポリマーの立体規則性に関する報告はまだ少ないが、近年繊維にグラフトした系について、二、三報告されだした。その理由は繊維に対して比較的少量のモノマーを添加した場合には、グラフト重合時における繊維の膨潤度は低い。それゆえ、繊維とモノマーの適当な組合わせを選び、適当な条件下でグラフト重合を行なうと、幹ポリマーとモノマーあるいは枝ポリマーラジカルとの相互作用によって、繊維の不存在下で同様な条件で重合したホモポリマーと異なる立体規則性を持つ枝ポリマーを生じる可能性が期待されるからである。6-ナイロン繊維に過硫酸塩を開始剤に用いて、比較的少量 (30~70%) のメタクリル酸メチル (MMA)、アクリル酸メチル (MA) および、スチレン (St) をグラフトさせ普通の相当するポリマーの挙動と比較した⁸⁸⁾。PMMA は比較的シンジオタクチックなアタクチックポリマーであり、PMA は隣接側鎖基間の空間距離が普通のポリマーよりも大きい^{89,90,91)}構造をしている。PSt も隣接スルホン酸基間の空間距離がより大きいと考えられる特殊な立体規則性、たぶん高シンジオタクチシティを持つと思われる。同様に酢酸ビニルをグラフトさせた場合⁹²⁾はよりシンジオタクチシティが高いことが確かめられた。

3.4.3 グラフト共重合体の物性

a) 相溶性 2成分間の相溶性は、混合前後の free energy の変化で表される。

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

すなわち、 $\Delta F < 0$ のとき相溶性があり、 $\Delta F > 0$ のときは相溶性がない。ポリマーの場合は

$$\Delta H = ZJWX \quad (2)$$

$\Delta W = W_{AB} - 1/2(W_{AA} + W_{BB}) \cdots$ (混合によって生ずる結合エネルギーの増加)

ZX: 混合によって生ずる A 成分と B 成分の接触数

ΔH は次式で示すように solubility parameter (S.P) の差に比例する。

$$\Delta H = k(\sqrt{E_A/V_A} - \sqrt{E_B/V_B})^2 \quad (3)$$

E_A, E_B : 分子蒸発エネルギー, V_A, V_B : 分子容

一方 ΔS は

$$\Delta S = -k \left[\frac{N_A}{P_A} \ln \phi_A + \frac{N_B}{P_B} \ln \phi_B \right] \quad (4)$$

N_A, N_B : 分子数, P_A, P_B : 重合度, ϕ_A, ϕ_B : 濃度
従って ΔF を小さくするには、 ΔH を小さくし、 ΔS を大きくする方法である。そのためには (2), (3), (4) から明らかなように、 $\sqrt{E/V}$ すなわち S.P がお互いに

接近し重合度が低いほうがよい。逆にいえば、大きい分子、即ちポリマーは一般に相溶性が悪いことになる。

グラフトポリマーにおいて相溶性が全然なければ、幹ポリマー同志、側鎖ポリマー同志がそれぞれブロックを形成し、力学分散等は各々が単独に存在していた時と、ほとんど同じ挙動を示すはずである。即ち両界面の間に応力の伝達が全然ないと考える。逆に完全に相溶性なら各々と別な、複合単一ポリマーとして挙動するだろう。しかし、一般のグラフトポリマーは中間の挙動を示すものが大部分である。このことは動的粘弾性⁹³⁾や T_g 測定⁹⁴⁾により、それらの温度や組成によるずれをみれば良くわかる。

b) 転移点 前節で述べたように転移点にも相溶性の議論が有用である。即ち相溶性の悪い天然ゴムメチルメタクリレートグラフトポリマーの場合⁹⁵⁾は、それぞれのポリマーの転移点を示し、グラフトによって転移点の変化はみとめられない。酢酸セルロース-アクリル酸エステル系グラフトポリマーについても、グラフトによって酢酸セルロースの転位点に変化しないことが見出されている⁹⁶⁾。その他ポリプロピレン-塩化ビニル系⁹⁷⁾、ポリエチルアクリレートへのスチレンのグラフトポリマーについても同様な結果がえられている⁹⁸⁾。この理由は、グラフトによって幹ポリマーの凝集状態に大きな影響を与えないために、それぞれのポリマーの転移点はグラフト構造をとることによっても変化しないと考えられる。

相溶性の良い系についてはこの逆のことが言える。転移点の低下が一般におこり、しかも分子分散に近い状態に至るほど相溶性があると転位点は一つになる。結晶性ポリマーへのグラフトの場合は、ポリ塩化ビニル-ポリエステルグラフト系⁹⁹⁾などで転移点が低下する。しかし相溶性だけでなく、グラフト鎖の幹ポリマーに対する物理的割込によっても、転移点は低下する。たとえば、セルロースにメチルアクリレートをグラフト¹⁰⁰⁾させた場合の転移点の低下は相溶性より無定形部分の水酸基の水素結合がグラフトによりこわされたためと考えた方が自然だろう。

c) 軟化点 ランダム共重合体の耐熱性の低下は繊維にしても樹脂にしても大きな欠点となる。これに対してグラフト系ではより高い軟化点を示し、元ポリマーの軟化点と比較すると、グラフト重量比による加成性が成り立つ。しかしこれはグラフト鎖数が少なく、充分長い場合に言える。枝の数が多くなれば、ランダム共重合体と同じになる¹⁰¹⁾。

d) 耐衝撃性 グラフトポリマーもブレンドポリマーも耐衝撃性に関しては本質的に差がない。即ち、耐衝撃性はすべて両ポリマーの相溶性という点に還元される。

だから耐衝撃性をもっとも効果的に与えるには、両ポリマーの間に適当に相溶性があることが必要である。両ポリマーの相溶性がない場合、両ポリマー間に相互作用がないので、ゴム成分はまったく孤立した形で樹脂成分相の中に存在し、ゴム成分の力学的性質が樹脂全体に反映されない。相溶性が完全にある場合には、ゴム成分が分子状に分散されるので、もはやゴムとしての性質を保持できなくなり、単なる可塑剤のような役割を演ずるのみで、いずれの場合にも耐衝撃性は期待できない。一般に高分子は相溶性が悪いが、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS) 樹脂に見られるごとく、単にグラフトするだけでブレンド物より相溶性が良くなる。従ってグラフト物、例えばサイコラック管 (ポリブタジエンにスチレン) の方が低温でもポリブタジエンの特性が効いているので、耐衝撃性が良くなる¹⁰²⁾。

e) 機械的性質 以上の諸物性が複合して現われる機械的性質について少々述べたい。天然ゴムにメチルメタクリレートグラフトしたポリマーと、そのブレンド物の抗張力を比べると¹⁰³⁾ グラフト物の方が、全濃度範囲にわたって 2~3 倍大きい。ゴムとスチレンのグラフト物とブレンド物の耐衝撃性¹⁰⁴⁾ は、グラフト物のスチレン含量が増すと急激に大きくなり、ブレンド物ではあまり変らない。即ちこれらの元ポリマーはお互に相溶性が悪いにもかかわらず、グラフトすることにより相溶性ができて機械的物性が向上した例である。

繊維に対するグラフトの報文はかなりあるので、専門書を見られたい。ここでは次節との関連においてナイロンに対する種々のビニルモノマーをグラフトしたものの剛性率¹⁰⁵⁾を図 38 に示す。

これより転移点の低いものをグラフトすると低下し、高いものをグラフトすると高くなる。

f) 動的粘弾性

これに関するデータはまだ非常に少ない。これはグラ

第 38 図 ナイロンのグラフトポリマーの剛性率

フト鎖の詳細な構造や物性が特殊な場合を除いて定量的に明確になっていないためと思われる。最初に前節との関連により、ナイロンにアクリル酸メチル、アクリロニトリルなどをグラフト重合した場合¹⁰⁶⁾の結果を図 39 に示す。

アクリル酸メチル (MA) グラフト系では 22°C 付近に新しい分散が生じる。これは MA による分散 (表 13 より) と思われる。グラフトする前からあった 75°C 付近の α' 分散 (ナイロンの非晶部の水素結合が切れるところ) はグラフトによって響影を受けない。この説明としては 75°C 付近の高い温度では、PMA の鎖は自由に運動しているので、ナイロン主鎖の運動には響影を与えない。

第 39 図 ナイロンにアクリル酸メチルをグラフトした共重合体の剛性率 G と $\tan \delta$

第 40 図 ナイロンにアクリロニトリルをグラフトした共重合体の剛性率 G と $\tan \delta$

第 41 図 スチレンをグラフトしたポリ塩化ビニルの動的弾性率 E' ならびに損失弾性率 E'' の温度との関係

表 13 グラフトポリマーの主分散

モノマー	グラフトポリマー (°C)	ホモポリマー (°C)
MMA	125	120
AA	105	—
AN	100	100
VAc	38	33
MA	25	25
EA	-5	-5

いからだと考えられる。アクリロニトリル (AN) の場合は α' 分散より上の 105°C に分散が生じる。従って 75°C 付近においては PAN の枝がナイロン主鎖の運動の解放をおさえ $\tan \delta$ の山の高さを低下させる。即ち、グラフト鎖の主分散がナイロンの α' (75°C) より高いか、低いかにより上記の AN 型か MA 型の影響を主鎖ナイロンに与える。表 13 の上 3 行のポリマーが、AN 型、下 3 行のポリマーが MA 型である。

いずれにしても、もとの幹ポリマーとグラフト鎖ポリマーとの両方の性質が現われる共重合体ができていると考えてよさそうである。

次にポリ塩化ビニルにスチレンをグラフト共重合させた場合¹⁰⁷⁾は、図 41 のようになる。

実線は -80°C に温度を上げた後、昇温させながら測定した結果であり、点線は最初 180°C に温度を上げたのち、温度を下降させながら測った結果を示す。実線の昇温の場合には、ポリ塩化ビニルのガラス転移温度に近い温度に E'' の 1 つの山が現われるだけであるが、点線の降温の場合にはこの山のほかに、ポリスチレンのガラス転移温度に相当する温度にもう 1 つ E'' の山が現われる。これはスチレンがポリ塩化ビニルと相溶性がいいから、均一にグラフトする。従って最初の昇温の時は一物体としての E'' の山が一つ現われるだけだが、始めに共

重合体をポリ塩化ビニルとポリスチレンの両方のガラス転移温度より、十分に高い温度に熱している。点線の場合は、お互いの相溶性の悪さと、ポリマーのブラウン運動により相分離を起したためと考えられる。

ポリ酢酸ビニルにスチレンをグラフト共重合した場合¹⁰⁸⁾も同様にポリスチレンにより、幹ポリマー (PVAc) のブラウン運動が影響を受ける。これを定量的に示すため、

$$\frac{E}{T} + \frac{E_1}{T} = \frac{E - E_0}{TY} \cdot Y_0$$

なる式を導いた。 E_1 , Y_0 は実験的に求める定数 Y : グラフト率, E : 弾性率

この式を得られたデータを使って計算、図示すると良い直線性を示す。これよりグラフトによって幹ポリマー (PVAc) が固定されるとき、1 つのグラフト点当たり、平均して約 15 個のモノマー (VAc) が同時に束縛されることを示している。 E'' に対する同様の計算をすると、全部 E の時の値と一致する。これを比容積を使ってスチレンに換算すると 12 個つなげたものがグラフトによる運動凍結による固定の一単位となる。

ポリビニルアルコール系繊維にスチレンをグラフト共重合させた場合は¹⁰⁹⁾、ポリスチレンと PVA が 2 相に分離した構造で、物性的にはポリスチレンの含有量が多くなる時は PVA の並列力学的モデルでこれら繊維の粘弾性的挙動を示すことができた。この結果からビニロン繊維にスチレンをグラフト共重合したものは 2 相の独立した機械的混合系の挙動と特に大きい相違がないことがわかった。

ポリブタジエンへのスチレンのグラフト反応、スチレン・アクリロニトリル/ブタジエンアクリロニトリル系の反応¹¹⁰⁾の動的粘弾性を測定すると、元ポリマーのピークよりは低温側にずれてピークがでてくる。しかも元ポリマーが極性基をもっていたり、分子間に水素結合等があると一層大きくなることがわかった。

以上種々の組合せについて述べた。これ以外にも多少は¹¹¹⁾あるが、省略する。この動的物性の分野は今後大いに発展することが望まれる領域である。

最後にグラフト関係の論文を参考資料として、若干の総説¹¹²⁻¹¹⁵⁾および井手氏の論文を引用したことを感謝とともに付言する。

文 献

- 72) 早川 et al.; 高化, 20, 540 (1963)
- 73) H. Yasuda et al.; J. Polymer Sci., C 2, 387 (1963)
- 74) V. Stannett et al.; J. Polymer Sci., C 4, 551 (1963)
- 75) Robert Y. H. Huang et al.; J. Appl. P. S.

- 2549, 12 (1968)
- 76) Robert Y.H. Huang et al.; *J. Polymer Sci.*, A-1, 1393 (1969)
- 77) J. C. W. Chien; *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 86 (1959)
- 78) H. Sobue et al.; *J. Polymer Sci.*, C 4, 551 (1963)
- 79) 投稿予定中
- 80) 久保田, 石塚; 繊維誌, 19, 480 (1963)
- 81) L. Oder, F. Geleji; 放射化学シンポジウム 1962 年9月ハンガリー
- 82) 辻和 et al.; 高化, 19, 389 (1962)
- 83) 井手; 工化, 65, 82 (1962)
- 84) 門永, 上田; 高化, 21, 657 (1964)
- 85) 井手; 工化, 64, 1676 (1961)
- 86) 白樫 et al.; 繊維誌, 19, 177 (1963)
- 87) 白樫 et al.; 繊維誌, 19, 182 (1963)
- 88) 坂口 et al.; 高化, 25, 756 (1968)
- 89) 桜田 et al.; 高化, 19, 620 (1962)
- 90) 坂口 et al.; 高化, 24, 25 (1967)
- 91) 桜田 et al.; 21, 426 (1964)
- 92) 桜田 et al.; 26, 794 (1969)
- 93) J. E. Bramfitt, J. M. Heapo; "Advances in PVC compounding and Proclssing", p. 47, Moclasen Co., London, 1962
- 94) 高柳 et al.; 九大工学集報, 37, 362 (1965)
- 95) L. E. Nielsen; "Mechanical properties of polymer", Reinhold Publishing Corp., New York, p. 176 (1962)
- 96) 井手 et al.; 日化 17 回年会講演要旨集
- 97) G. Natta, E. Beati, F. Sevevini; *J. Polymer Sci.*, 34, 685 (1959)
- 98) L. J. Hughes et al.; *J. A ppl. P. S.* 7, 59 (1963)
- 99) Brit. P. 914, 252
- 100) 吉武 et al.; 繊維誌, 19, 540 (1963)
- 101) M. L. Miller; *Can. J. Chem.*, 36, 303 (1958)
- 102) 高柳, プラスチック 13, 1 (1962)
- 103) 箕浦ら; 昭和31年学協会連合会秋季研究発表会講演
- 104) O. Lundstedt et al.; *J. Polymer Sci.*, 24, 297 (1957)
- 105) 篠原康夫; 高化, 17, 197 (1960)
- 106) Y. Shinohara; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 251 (1959) 他
- 107) 深田 p. et al.; 第6回日本アイソトープ会議報文集, p. 355 (1964)
- 108) 深田 et al.; 小林理学研究報告, 11, 53 (1961)
- 109) 長野 et al.; 高化, 26, 111 (1969)
- 110) Marrio Baccaredda; *J. Polymer Sci.*, 4, 605 (1963)
- 111) V. A. Kargin; *J. Polymer Sci.*, C-4, 1601 (1963) 他
- 112) 井手文雄; 高分子, 12, 697 (1963)
- 113) 井手文雄; 化学と工業, 17, 1120 (1964)
- 114) 井手文雄; 化学増刊 27, p. 151, 化学同人
- 115) 篠原, 柏原; 放射線と高分子, p. 262

重 色 目 (かさねいろめ).

衣服の表・裏の色の重なりを一体と見なし, 視的感覚を自然界の現象に関連させて表現したもので, 平安朝時代の貴族社会に流行した。次表のものが伝えられている。

色 目	表	裏	時 期	年 令	色 目	表	裏	時 期	年 令
桜	白	蘇 枋	冬 ~ 2月	若年	女郎花	黄	青	7月~8月	17.8
桜	白	葡 萄	正月~3月	若~中年	竜 胆	蘇 枋	青	8月~11月	
柳	白	青	正月~4月	若~老年	菊	白	青	9月~11月	年少~30
山 吹	黄	青	正月~3月	30まで	黄 菊	黄	青	9月~11月	年少~30
藤	薄 紫	青	3月~4月	14~20	青紅葉	青	朽 葉	9月~11月	
菖 蒲	青	濃紅桜	4月~5月		青朽葉	朽 葉	朽 葉		
卯の花	白	青	4月~5月	若~30	雪の下	白	紅	11月	
撫 子	紅 桜	青	5月~6月	若~30	枯 野	青	青	10月~3月	年少~30