

腐食と劣化(6) 合成樹脂(ゴム・プラスチック)の 劣化評価・分析手法

大武 義人 (財)化学物質評価研究機構

キーワード: 劣化解析 (Degradation Mechanism), 水道水中の残留塩素 (Chlorine in City Water)



はじめに

ゴム・プラスチックの最大の弱点は、金属や無機材料、または皮革などの天然素材と比べても劣化しやすいことである。図-1をみてみよう。有機系天然素材とゴム・プラスチック材料との劣化速度の比較を示している。初期物性は明らかにゴム・プラスチックに軍配が上がるが、長期間を経た後では、天然素材のほうが優れた物性を示す。金属や無機材料とでは、その差は歴然としている。もし、保管状態さえよければ金属や無機材料は、例えば日本刀のように半永久的に物性は維持される。一方、ゴムやプラスチックは人工的に熱と圧力をかけ、さらには高活性な触媒を使って無理やりつくり出したものであるため、どうしても不安定にならざるを得ない。日常生活の必需品となり産業活動の要になっても、実際には一般に考えられているほど長期に渡っては頑丈でない。ゴム・プラスチックは自然環境下に曝されているうちに物理的・化学的作用を受け、徐々に本来の物性を失い、ついには実用に耐えられなくなり、崩壊・分解にいたる。崩壊にいたるまでにならなくとも、それまでにさまざまな事故を誘引したりする。これは、高分子材料の強度を発現させる単分子鎖の分子量と、その集合状態がさまざまな要因によって劣化するためである。

日本ゴム協会環境劣化委員会では、天然ゴムと7種類の合成ゴムについて無負荷の状態で百葉箱に入れ15年間の経年変化を追跡調査したが、ほぼ半数のゴムが50%以上の強度低下を示した。この結果からも経年変化の著しいことがわかる。

さらには、ゴム・プラスチックは、熱水、紫外線、オゾンそして近年は大気中の窒素酸化物(NO_x)、イオウ酸化物(SO_x)によっても影響を受ける。これらの劣化因子によって劣化が始まると、事故が多発するようになる。使用初期は多少の不具合が内在していても現象として現れないが、劣化が進行してくると、内在していた不具合が表面化してくる。そのような高分子の劣化を防止し、安定性、耐久性を向上させるために、多くの努力が払われているが、ゴムやプラスチックはとにかく劣化しやすく寿命が

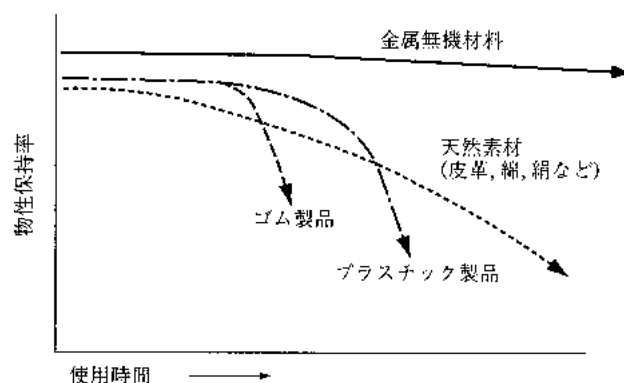


図-1 各種材料の使用時間と物性低下の関係

短い”ということを十分認識しておく必要があると同時に、劣化状態を定量的に把握するための評価分析手法を確実にしておく必要がある。

本稿では、誌面の許す限り、ゴム・プラスチックの評価分析手法を述べるが、ただ単に一般的劣化解析を述べるのみではなく、空気調和・衛生工学会にふさわしい水を用いる劣化を中心とし、平易に述べてみたい。

1. 水劣化

1.1 水がゴム・プラスチックに及ぼす影響

我々の日常生活は快適なトイレ、ふる、空調によってより質の高い文化生活として営まれているが、それらは水に強くさびないことを利点とするプラスチックの配管や、気密性を利点とするさまざまなゴムパッキン、弁などによって支えられている。いわば、これらの資材によって文化的な生活が保障されているといっても過言ではない。しかし、これらの資材のゴム・プラスチック類は意外と水に弱い。

高分子材料が“水に弱い”ということ、そんなことはないと思われるであろう。ゴムやプラスチックは水をはじき返す能力をもつということで、以前は溶剤で溶かしたゴムを布に塗って、雨合羽にしたり、戦後の話ではあるが、進駐軍払い下げの塩化ビニル成形品を花柄プリント模様のテーブルクロスにリサイクルしていた。しかし劣化し親水基であ

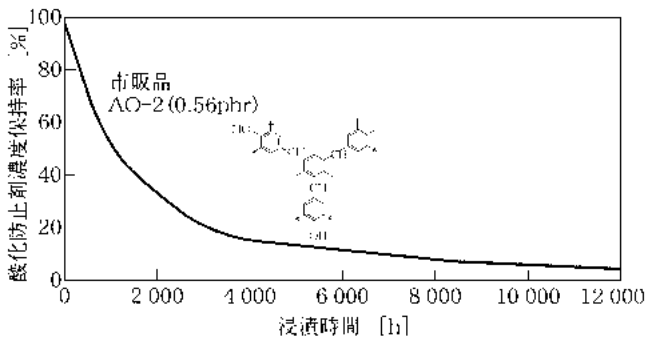


図-2 フェノール系酸化防止剤の蒸留水浸漬処理中の流出状況

表-1 高圧水銀灯1時間照射後の各種プラスチックの吸水率

試料	吸水率
エステル系ポリウレタン(PU)	3.5%
エーテル系ポリウレタン(PU)	2.0%
ノボラック系エポキシ(EP)	0.1%
低密度ポリエチレン(LDPE)	0.3%

注 湿度90% 雰囲気下24時間後。

カルボニル基($C=O$)などがポリマー分子鎖に生じると親水性をもつようになる。すると、表面とその近傍にわずかながらも水分が吸着するようになり、かびが生えやすくなるなど、予想外の事故を誘発するようになったり、加水分解による分子量の低下から材料の崩壊を導く。また、劣化を防止する重要な酸化防止剤が少しずつ溶出し、寿命を著しく短くしてしまうこともある。図-2に、ポリプロピレン(PP)に含まれる酸化防止剤の水浸漬中の溶出状況を示した。

表-1は、数種類の試料厚み $100\mu m$ のポリマーを高圧水銀灯1時間照射の後、湿度90% 雰囲気下で24時間暴露した後における吸水率を測定したものである。いずれのポリマーも高圧水銀灯照射前の吸水量は皆無に近いが、高圧水銀灯により表面が劣化することで、吸水率が増してくる。非極性の代表格であるポリエチレン(PE)でさえもその傾向が現れる。また、図-3に示したものは、エポキシの海水浸漬時間と浸入深さを示したものである。約2年で $200\mu m$ のほど海水がエポキシ中に浸入していく様子が見られる。浸入度合の分析は、Electron Probe Micro Analyzer(EPMA)を用い、海水中に含まれるCl(塩化物イオン)がポリマー中に浸透している様子を線分析により測定した。EPMAのライン分析はポリマー含浸している物質の深さに非常に有効であり、水道水中の残留塩素分析にも同様の成果が得られる。

一般に、新品に近い通常の状態のゴム・プラスチックのほとんどは、はじめから水を吸着するような電解質の高吸水性ポリマー(ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピリジンなどで分子鎖に付加されているも

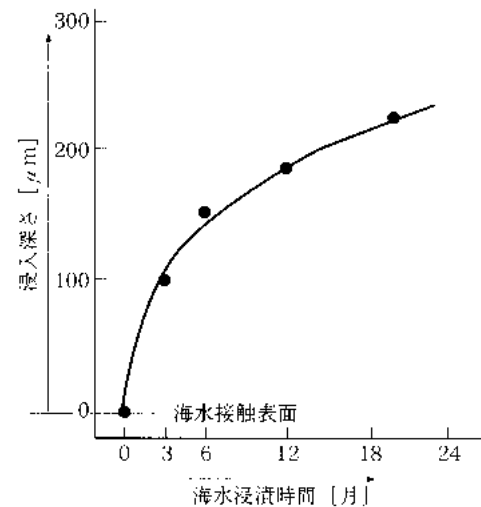


図-3 海水浸漬時間と浸入深さの関係



写真-1 PU製靴底にかびが育成し崩壊した様子

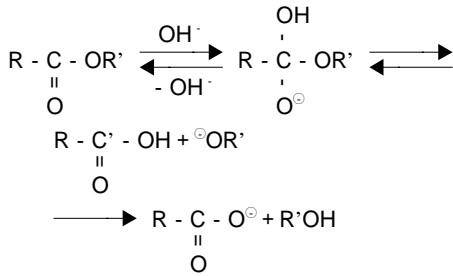
のを除き前述したように水を吸収しない。また、電解質のポリマーでなくとも、親水基である $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_3$ 、 $-COOH$ 基などが分子鎖に付加されていれば、電解質の高吸水性ポリマーほどでなくとも、比較的水を吸収する傾向を示す。

このうち、ポリビニルアルコールは、分子量の低い重合体であれば完全に水に溶解してしまう。 $-COOH$ 、 $-HSO_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 基などが分子鎖に存在すると、水分を吸着しやすく、エーテル結合($-O-$)、エステル結合($-OO-$)、アミド結合($-CONH-$)では吸水性ばかりでなく、加水分解も受けやすくなる(特にアルカリ性水溶液において加水分解が生じる。一方、酸性水溶液では、加水分解を受けることは一部のポリマーを除いてほとんどない)。

1.2 ポリウレタンの加水分解

エステル系のポリウレタン(PU)で作られた靴底、特に発泡PUの靴底では、発泡により生じた細かい穴による毛管現象と長期使用による劣化とが相乗して加水分解を受

式 1) 塩基雰囲気



式 2) 酸

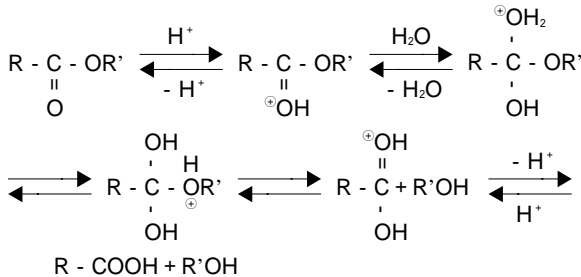
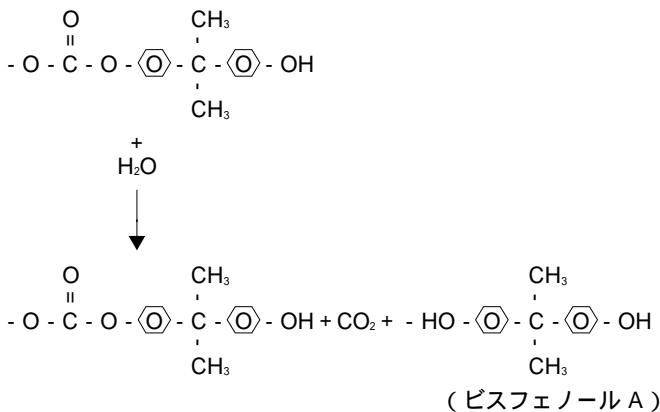


図-4 PUの加水分解スキーム



エステル結合が水分によって切断され、CO₂の発生とともに、ビスフェノール A や低分子量体が生成する。

図-5 PCの加水分解スキーム

けることがある。場合によっては、靴に付着した土壌に含まれる微生物による酵素分解反応も加わってくるため、劣化が相乗的に激しくなる傾向がある。

しかし、一般にはPUは衛生工学分野では断熱材として使用されるもの以外、水と接触するところはあまりないため、加水分解による事故は少ない。写真-1に、エステル系PUの靴底が微生物により破壊された様子を示す。加水分解の有無を分析する手段としては、加水分解反応はいずれのプラスチックも図-4に示すように低分子化現象を伴うため、GPC(ゲルパーミレーションクロマトグラフィー)で分子量分布および、数平均分子量(\bar{M}_n)、重量平均分子量(\bar{M}_w)を分析する。

1.3 ポリカーボネートの加水分解の分析

エンジニアリングプラスチックの一つであるポリカーボ

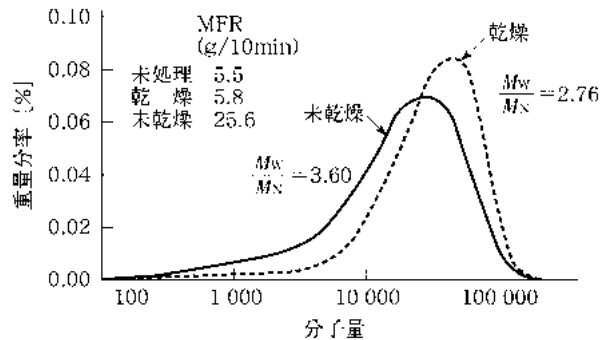


図-6 ポリカーボネートの乾燥有無と分子量分布

ネート(PC)も、空気配管やルブリケータ(油だめ)などで多用されているが、長期の使用で空気中の水分を吸着し加水分解されやすくなる。小学校給食室にて10年間を経たPC製の天井を支えるボルトが脆弱化し破壊した原因は、なべぶたより上がる水蒸気でボルトの一部に加水分解が生じたためであった。図-5に、PCの加水分解のスキームを示す。

PCは、一般に分子量20,000(\bar{M}_n)以上であれば加水分解は生じにくいですが、最初から分子量の低い成形品は少しずつ加水分解が進行し材料の脆弱化が生ずる。

以上のように水分は、成形後の高分子材料に影響を与えるが、成形前の原料ペレット段階でも水分の影響を強く受ける。水分を含んだペレットを使って成形加工すると、激しい加水分解を生じるポリマーが多い。これは、ポリマーの融解状態で水分が存在すると、加水分解反応が進行しやすくなることによる。特に、エステル系ポリマーのPCポリエチレンテレフタレート(PET)などは、ペレットの保管状況には注意を要する。図-6に、PCの未乾燥状態と乾燥状態での成形後の分子量分布の比較を示した。未乾燥の状態では分子量分布は低分子側に大きくシフトし、低分子量成分が多くなる。このため、 \bar{M}_w/\bar{M}_n (重量平均分子量を数平均分子量で割ったもので、分子量分布図の広がり状態を示す)は大きくなり、幅広い分子量分布を示す。

以上のように、加水分解の分析を行う場合、GPC(ゲルパーミレーションクロマトグラフ)による分子量測定が必要となる。

1.4 EPDMの水道水残留塩素による劣化解析

一般に、設備関係者間で認識されている“クロコ(黒粉)”といわれる現象は、水道水に常時接触しているEPDM成形品が軟化劣化したために起こり、表面を指で強くこすると、ゴムに配合したカーボンとゴムの一部と思われる物質が指に付着してくる。また、この状態下でのホースやパッキン類が組み込まれている装置からは、破壊や漏水ではないものの、水道水中にEPDMの劣化物である黒粉が少しずつ流水中に脱落する。この黒粉は、コップで水を飲

もうとした場合には、たとえ微少であっても黒いために異物として非常に目立ち、一種の問題化されている。ここでは、この劣化解析について述べてみたい。

(1) 外観観察

劣化品を外観より観察することは重要であり、次の分析へ進むステップとなる。一般には、観察の順番として次に示す順になる。

- ① 目視：全体観察
- ② ルーペ(5~20倍)：不具合箇所の部分的観察
- ③ マイクロスコープ(20~200倍)：不具合箇所の部分的拡大観察。色もそのままの状態で見られるため変色部などの観察に最適
- ④ 走査型電子顕微鏡(30~20000倍)：不具合箇所の部分的観察。可視光線の代わりに電子線を用いているため、波長が短く、その結果焦点距離が深くとれ、観察部位が極めて立体的に見える。ただし、Au(金)のスパッタリング前処理が必要である。破面観察に極めて有効。

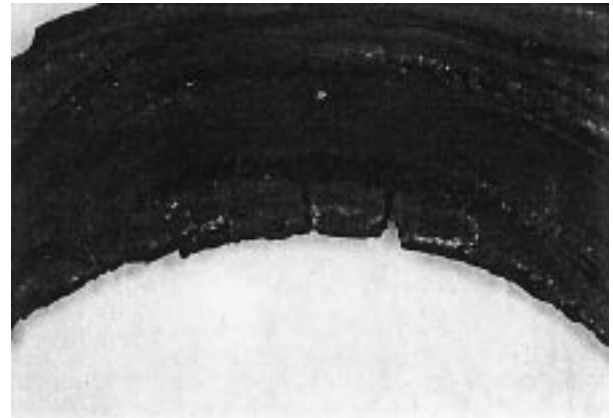
調査に供試した市場回収品は、管接続用パッキンである。

トラブル品の全体の様子はクラックもなく、また欠けもない状態であり、一見不都合な状態がないようにもみえるが、表面状態はかなり激しい荒れがみられる。手で触ってもゴム弾性は失われておらず、むしろ、未使用品と比べるとソフトな感じが感じられる。そこで、SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて表面状態の観察とマイクロ硬度計を用いた表面硬度の測定を行った。表面状態を写真-2に示す。激しい凹凸とともに表面の一部が剥離・脱落寸前の様子も認められ(恐らくこれらが最後には脱落し黒粉となるのであろう)、激しい劣化とともに水流など外部からの物理的因子により、かなりのダメージを受けている様子が観察された。以上のように、外観観察も詳細に行うことによって立派な劣化分析手段にもなる。

(2) 硬度測定

硬度測定は、他の分析手法と比べ極めて簡便であるが、ゴムやプラスチックの劣化度測定には重要な目安になる。劣化を生ずるほとんどのゴムやプラスチックは劣化条件にもよるが、架橋反応が生じ分子量が大きくなるとともに固く、そして柔らかくなる(CR, NBR, SBRなど)。また、一方では軟らかくなり、低分子化する(NRなど)場合もある。また、加硫反応が多くなれば、それだけ硬度も上昇し加硫度合(加硫密度)の目安にもなる。

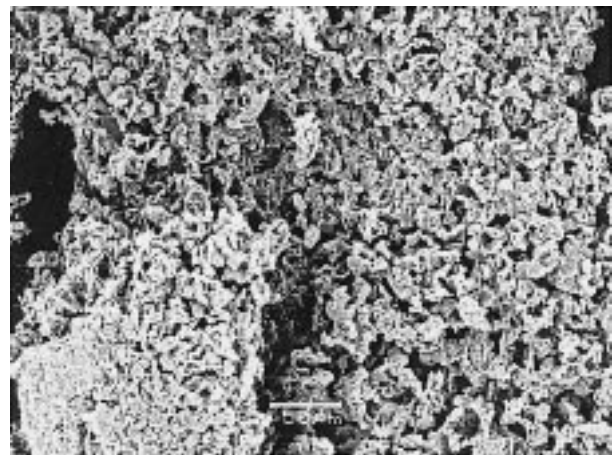
本供試料の市場で回収された EPDM パッキンは、本来



×12 実体顕微鏡写真

↓ 拡大

EPDM 上 300



×300 SEM 写真

写真-2 市場回収品、パッキン

表-2 パッキンの表面硬度

	未使用品	市場回収品
表面	69	62
↓	70	64
↓	71	65
深さ方向	71	66

劣化を生ずると硬化現象を示すものであるが、逆にかなりの低下を示している。特に、エッジに近い部分より水流に当たる部分でより低い傾向であることが認められた(表-2)。

(3) EPMA による塩素浸透度の測定

市場回収品は、劣化によって水分量の吸着が認められたことから、塩素の浸透度に水分浸透率が寄与しているものと考えられる。そこで、EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)の線分析法によって、市場回収品の断面を表面から内部方向へ向かって、塩素分布状態を調べた(図-7)。その結果、市場回収品はClが高い濃度で表面から内部へ向

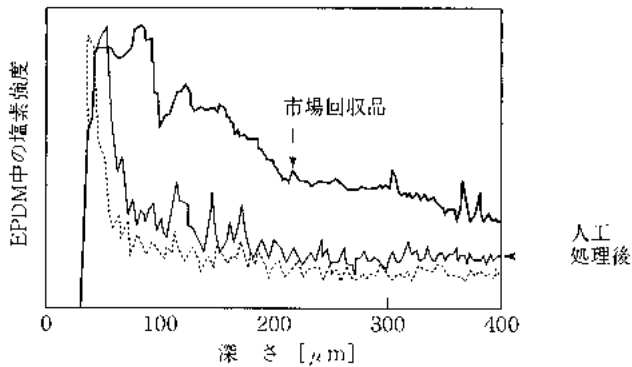


図-7 EPMAによるClの深さ方向への分布状態

かって、深さ約200 μm まで高く、その後、指数関数的に低下し、深さ約400 μm で一定値に達することを確認した。

これを、人為的に促進劣化させた場合と比較すると、市場回収品は塩素の拡散浸透現象はかなり深く、そのためゆっくりと長時間にわたり劣化が進行していることが明らかとなった。すなわち、市場回収品は水分が吸着されると同時にCl化合物もC・Bより吸着され、促進劣化品よりもCl化合物の浸透拡散現象ははるかに深くまで進行し、その劣化も激しいことが明らかになった。

(4) 架橋密度の測定

市場回収品は塩素化合物を、促進劣化品よりも深く浸透吸着させており、その分多くの高分子鎖にダメージを与えている可能性が推測されたため、劣化による架橋密度の変化を膨潤法で測定した。その結果、促進劣化させた場合には、架橋密度が増加する典型的な硬化劣化であるのに対し、市場回収品は架橋密度が低下し、ポリマーが低分子化する軟化劣化が生じていることが判明した。これは、前述したマイクロ硬度計を用いた表面の硬度測定でも、市場回収品は未使用品と比べ、かなり低下傾向を示していた結果を支持している。

すなわち、比較的穏やかな環境下で進行した市場回収品の劣化機構は、促進劣化の場合の劣化機構と大きく異なる反応メカニズムを示す。そこで、さらに以下に示す詳細な反応メカニズム解析を行った。

(5) FT-IRと ^{13}C -固体NMRによる劣化メカニズムの解析

FT-IR(フーリエ変換赤外分光分析)はポリマーの鑑別、ポリマー分子構造の劣化、および劣化の程度を判定する分析機器で極めて汎用的でゴム・プラスチックの分析には必要不可欠なのである。

一方、NMR(Nuclear Magnetic Resonance:核磁気共鳴分光法)は、ここ数十年間、高性能化と使いやすさに目覚ましいものがある反面、価格は性能に反比例し低下する一方で、数千万円の範囲内で十分高性能な機器が入手できる

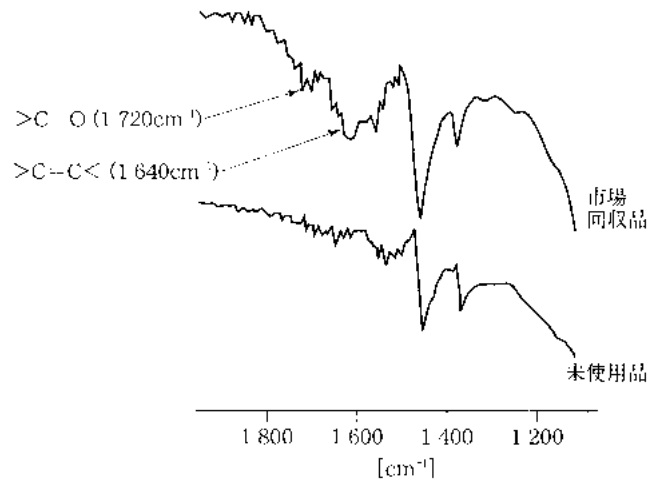


図-8 市場回収品、未使用品EPDMのFT-IRスペクトル比較

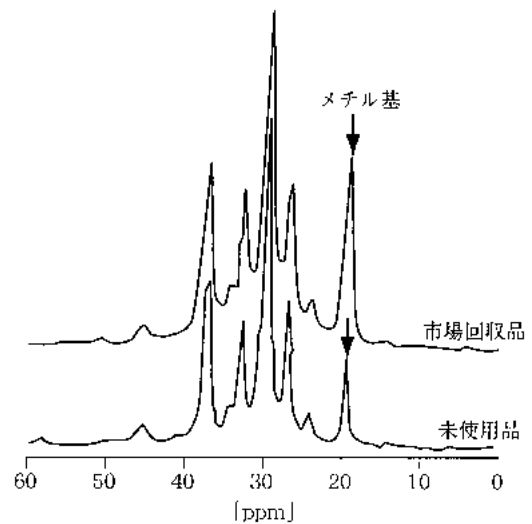


図-9 EPDM市場回収品と未使用品の ^{13}C 固体NMRスペクトルの比較

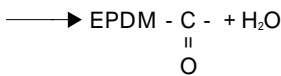
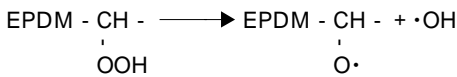
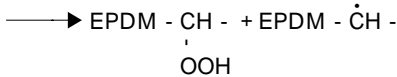
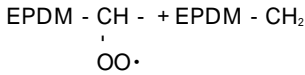
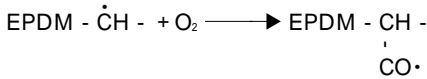
ようになり、もはや特殊な分析機器とはいえない。高分子に使われるNMRには、溶液高分解能NMR、固体高分解能NMR、パルスNMRおよびNMRイメージングがある。特に、固体NMRの場合、溶媒に不溶なゲル状ポリマー、すなわち、加硫ゴムなどには最適の分析手法になり、構造解析には強力な武器になる。エラストマー類は分子自体に高い運動性をもつため、NMR測定に有害な固体相互作用(双極子相互作用、化学シフト異方性)が平均化され飽和時間も短い。したがって、加硫ゴムの分析、特に劣化の判定に適しているといえる。

FT-IRの残留塩素によって劣化したEPDMの測定結果を図-8に示す。この結果、市場回収品には未使用品にはみられない 1720cm^{-1} のC=Oの吸収と、 1640cm^{-1} の主鎖中のC=C結合を示す明瞭な吸収スペクトルが得られた。

一方、 ^{13}C NMRスペクトルの測定を行った結果では、市場回収品は未使用品よりも主鎖のメチル基に相当する

①水とともに残留塩素の EPDM への吸着

②残留塩素による EPDM の酸化反応



③主鎖切断(低分子化)

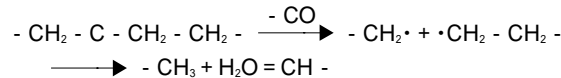


図-10 穏やかな環境下に設置されていた EPDM 市場回収品の残留塩素による劣化メカニズム

ピーク強度の増大が認められ(図-9), 主鎖切断が生じている可能性を示唆している。

以上の FT-IR および¹³C-NMR 分析結果から推定した市場回収品 EPDM 製パッキンの劣化のメカニズムを図-10 に示す。

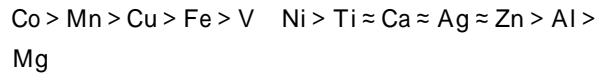
まず, 第1段階として, EPDM に配合された CB に水道中の次亜塩素酸が少しずつ吸着する。第2段階は, 促進劣化させた場合は塩素化反応が起こるのに対し, 市場回収品は酸化反応による >C=O が生成する。さらに第3段階で, 促進劣化させた場合は塩素化されたメチル基が, 他の EPDM 分子と架橋反応することで架橋密度が上昇したのに対し, 市場回収品は Norrish I 型の主鎖(主鎖が逐次的に切断され鎖長が短くなる。カルボニル基を含む分子でこの切断が生ずる)の切断によって生じるラジカル対の不均化で CH₃, >C=C< の増加が観測され, それに伴って架橋密度の低下と分子の主鎖切断による低分子化が起こり, パッキンの部分的な分解・崩壊にいたり, 黒粉現象を発現したことが判明した。また, 促進劣化では高濃度の残留塩素にさらされているため架橋反応が生じ硬化現象が発現することが判明した。

1.5 金属劣化(銅害)

ゴムやプラスチックは, 成形加工中や成形品の使用時に, 金属や金属化合物と接触する機会が多い。一例を挙げれば, プラスチックを着色するときには, 金属酸化物の顔料が用いられ, 商品価値を高める有効な手段となっている。

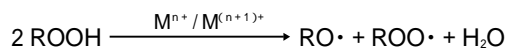
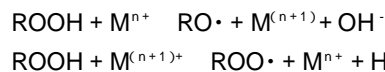
金属に弱いというのは, 金属イオンがポリマーの自動酸化反応を促進させる触媒的な作用(レドックス反応)で, ポリマー類を劣化させることを指す。すべての有機材料は, 金属の中でも銅に特に敏感に反応する。“銅害”と呼ばれるほどの劣化促進が生じて大きな打撃を受ける。

金属がゴムやプラスチックに及ぼす元素別の影響度は, 次のとおりである。

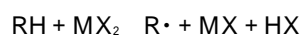


最も影響の大きいコバルト(Co), マンガン(Mn)などの金属は, 我々の身のまわりでゴムやプラスチックに接触する機会は, 通常では少ない。しかし, 多量に使われている銅(Cu)や鉄(Fe), 特に銅による被害が目立つ。成形後でも金属と直接接触することも多く, ポリ塩化ビニル(PVC)やポリエチレン(PE)で銅線を被覆するのは, そのよい例である。

ゴムの場合も同様である。あめ色をした輪ゴムは, 普通天然ゴム(NR)でつくられている。輪ゴムを真鍮めっきされた止め金につるしておく, めっきされている部分に接触したところは, 1週間もたらずにベタ付いて輪ゴムとして用をなさなくなる。これは, ゴムが低分子化した現象で, わずかな力でせん断されるようになる。一方, 鉄釘につるしておいた輪ゴムに異状は生じない。めっきに用いられた真鍮は銅と亜鉛(Zn)の合金であるが, 純銅に比べ銅の濃度は低いとはいえ, NR は主鎖に二重結合を持っているため, 銅による影響を受けやすい。我々は銅害を認識して材料設計を行うべきである。金属による害は, 温度や湿度が高くなれば, いっそう激しさを増し, 熱酸化劣化も加わり促進される。この原理は, 次のように金属イオン(Mⁿ⁺/M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺)がヒドロパーオキシド(ROOH)をレドックス反応により, フリーラジカル(RO·, ROO·)に接触分解し, 連鎖反応を促進させるというものである。



劣化の初期段階では, ポリマー(RH)と金属イオン(Mⁿ⁺)が直接反応してフリーラジカル(R·)を生成するようになる。



最近では, 地球環境保全を目的としてエネルギー循環型の機能を有する設備を備えた建造物が増加しており, これらの設備において, 長期使用において銅製熱交換器, パイプなどから金属イオンが溶出し, 水道水中の金属イオン濃度が上昇させる原因となっている。特に, 水道水中の残留

表-3 ゴム・プラスチックの分析劣化評価に用いられる方法と機器

組成分析	元素分析 バルク 局所 表面	自動元素分析 蛍光 X 線 X 線マイクロアナライザ(XMA) X 線光電子分光分析(ESCA)
	分離分析 クロマトグラフィー	薄層クロマトグラフィー(TLC) ガスクロマトグラフィー(GC) 熱分解ガスクロマトグラフィー(PYGC) 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)
	化学構造解析 原始団体構造 結合様式 分子量 分子量・分布 結合状態	赤外分光分析(IR), ラマン分光分析 フーリエ赤外分光分析(FT-IR) 高分解能核磁気共鳴吸収分析(NMR) 質量分析(MASS) ゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC) 浸透圧法, 光散乱法, 沈降平衡法, 粘度法 X 線光電子分光分析(ESCA), 電子線共鳴(ESR)
	結晶構造解析 結晶構造 相間構造	広角 X 線回折(WAXS) 小角 X 線回折(SAXS) 中性子散乱回折
形態解析	ミクロ形態解析	透過電子顕微鏡(TEM) 走査型電子顕微鏡(SEM) 光学顕微鏡/偏光・干渉・微分干渉・実体・金属
	熱的性質	示差走査熱量計(DSC) 熱重量分析(TGA) 熱機械分析(TMA) 熱伝導度測定装置
	機械的性質	粘弾性測定(動的, 静的) ケモレオロジ
	電気的性質	誘電率, 導電率測定
	磁氣的性質	パルス核磁気共鳴吸収
	架橋: 網目鎖濃度	膨潤法, 力学物性法, 化学分析法

塩素はイオン化を促進している。このことにより、ゴム製 O リングは過酷な状況下に曝され、漏水事故の増加に密接な影響を与えていると推測できる。

さらには、前述した水道水中の残留塩素による劣化と相乗して激しい劣化を示すことも明らかになっている。金属害(銅害)を防ぐ手段として、加硫・ゴム、プラスチックそれぞれにポリマー中へ銅害防止剤の添加などが有効な手段となる。ぜひお試しあれ。

2. ま と め

劣化トラブルには、必ず原因があり起こるものであるから、原因追求にいたる考え方には犯罪捜査のそれと多くの共通点を持っている。

- 1) 劣化現象(症状)を正確に把握すること。
- 2) 履歴・経過の把握(足でかせぐ)。
- 3) トラブル劣化が起きたときのまわりの状態を把握。
- 4) 思いこみは厳禁。
- 5) 複眼的視点をもて。
- 6) 原因は意外なところにある。

材料劣化トラブルの報告を受けたら、ただちにそのトラブルの状況(症状)を正確に把握するとともに、製品の設計者や製造者に材料設計、製造経過について詳細な聞き取り調査を行う。また、使用者にどのような経過を経て劣化トラブルにいたったか、そのときの気象状況、使用環境をも含めて詳細に聞き取り調査を行う。できれば、その現場に赴き自分の目で状況把握を行う。この状況収集データと事故品の詳細な観察から、複眼的に可能性のある原因仮説をたてる。このとき、思いこみは厳禁である。この仮説を駆使して一つ一つ論証に原因を絞り込む。さらに、劣化トラブル発生のシミュレーションを行い、防止策を立てる。これらの原因追及の過程とデータは貴重な資料になるので、万人がみて再現実験ができるようにファイルとして保管する。材料分析で一般に行われている分析方法と分析機器を表-3 に示す。

参 考 文 献

- 1) 大武義人: ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工学新聞社刊(2005)
- 2) 大武義人: 高分子材料の事故原因究明と PL 法, アグネ技術センター刊(2002)
- 3) 大武義人: 材料トラブル調査ファイル, 日刊工業新聞社刊(1999)

(2005/8/3 原稿受理)



大武義人 おおたけよしと
昭和 25 年生まれ/出身地 茨城県/最終学歴 国立小山工業高等専門学校工業化学科/学位 工学博士/
主な業績 日本ゴム協会優秀論文賞受賞(1995)/主な著書 高分子材料の事故原因究明と PL 法(アグネ技術センター, 1999)ほか