

補助架橋型耐酸性塗料の開発

Development of Auxiliary Cross Link Type Acid Rain Resistant Coating

小松 泰典* 上村 純二*

Yasunori Komatsu Junji Kamimura

池原 慎一* 居原 理*

Shinichi Ikehara Satoru Ihara

要 旨

近年、酸性雨による自然破壊が深刻な環境問題としてとりあげられている。自動車塗膜も二酸化硫黄、窒素酸化物などによる雨水の酸性(低pH)化の影響で浸食を受け、外観商品性上の問題が顕在化してきている。

そこで、酸性雨による塗膜浸食に対応するため、浸食発生のメカニズムの解析、ならびに浸食に対する塗膜特性要因解析を行ない、耐酸性向上の指標を作った。そして、それらを基にして補助架橋型耐酸性塗料の開発を行った結果について報告する。

さらに、アメリカ市場調査から得られた環境特性要因と被害レベルの統計的な相関についても考察を行なう。

ABSTRACT

Acid rain, which destroys nature, is an increasingly serious environmental issue. Its contents of NO_x and SO₂ makes rain so low in pH that it damages the automobile coatings as well.

Analysis is made on the mechanism of the generation of etch on the coating, which is the cause of its damage as well as coating material properties, as affected by the etch. Based on this analysis, effective guidelines to improve acid rain resistance of the coating was formulated. Consequently, auxiliary cross link type acid resistant coating has been developed.

In addition, statistical correlation has been performed between environmental factors and levels of damage by etch, based on the market survey of North America.

1. まえがき

1986年頃からアメリカ東部地区において、自動車外板塗膜が浸食される問題が発生し始めた。この浸食は平面部全面に多数発生するため、外観商品性の低下を招くという報告が市場からよせられた。

以前の降下物による塗膜ダメージは、Fig. 1に示す中のウォータスポット、鳥糞、虫の死骸などに起因するものであり、形状がほとんど凸状で化学的变化を伴わない膨潤的物理変形が主体であった。

しかし、最近の塗膜浸食は、外径1~20mm、深さが0.1~5μmで、輪郭部が特に深くえぐられた凹型の特徴的なリング状を呈しているものがほとんどで、前述のものと明確に区別できる。

浸食を受けた市場回収部品の解析により、浸食の原因がいわゆる酸性雨であり、雨滴が太陽熱などにより乾燥する過程で酸が濃縮され塗膜を加水分解して浸食が発

生することがわかった。さらに、アメリカ東部地区の浸食被害が大きいことが、pH5以下の酸性降雨地域であることに一致した。Fig. 2に示すアメリカの降雨の年間平均pHマップ¹⁾からも、東部地区のpHが特に低い事が認められる。また、ヨーロッパ、日本においてもpHが5以下の降雨が認められ、被害が報告されている。

今後は二酸化硫黄、窒素酸化物の排出量規制が強化されるものの酸性雨による浸食被害は続くものと思われ、自動車外観商品性向上のために外板用耐酸性塗料の開発を行なった。

まず、市場での塗膜浸食メカニズムを解析し、浸食のシミュレーション方法を確立した。そして、それによって塗膜特性の要因解析を行ない、塗膜の耐酸性向上の指標を確立し、その指標を基に酸による加水分解を受けにくい補助架橋型耐酸性塗料の開発を行なった。

* 栃木研究所

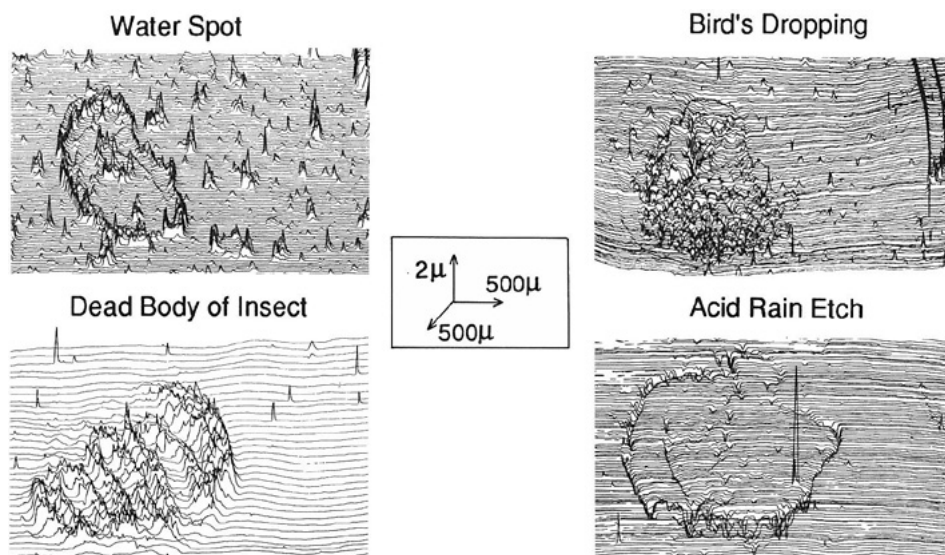


Fig. 1 Coating Damages

2. 浸食メカニズムの解明

2.1. 浸食部の分析

浸食塗膜の化学構造変化を調べるために、北米市場で浸食を受けた塗膜、受けていない塗膜の顕微フリーエ変換赤外線吸収 (FTIR) スペクトル分析、及び電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) スペクトル分析を行なった。

Fig. 3 に示す FTIR スペクトルから、浸食を受けた塗膜では 815cm^{-1} 、 1556cm^{-1} の波数に現われるメラミン樹脂のトリアジン核に基づく吸収ピークの減少が認められた。また、Fig. 4 に示す EPMA スペクトルでは、S (硫黄) 元素のピークが浸食部で大きいことが認められた。

2.2. 浸食メカニズム

塗膜の浸食メカニズムは、Fig. 5 に示すように硫酸が、メラミン樹脂との結合を切断 (加水分解) し、次いでメラミン樹脂が水に溶け易い構造に変化して溶出することにより、体積が減少して発生する。具体的には、主体樹脂のアクリル樹脂と硬化剤のメラミン樹脂間、およびメラミン樹脂相互間の架橋点である結合エネルギーの低いメチレンエーテル結合が優先的に切断され、次いでアクリル樹脂内部のエステル結合が切断されると推定される。浸食による体積減少は、切断されたメラミン樹脂が Fig. 6 に示す変化で水溶化され溶出するため発生するものと考えられる。

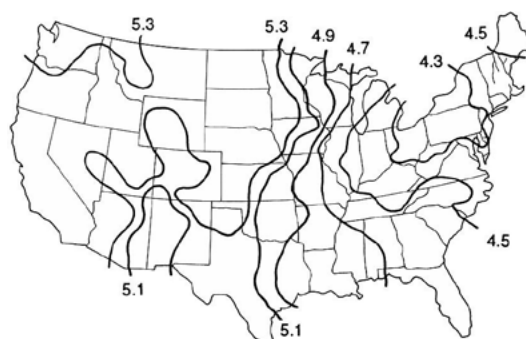


Fig. 2 pH of Rain Water in U.S. (1990 Annual Ave.)

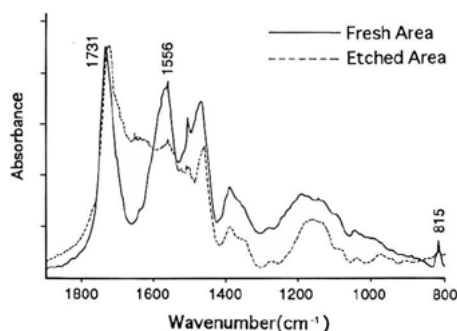


Fig. 3 FTIR Spectrum Analysis

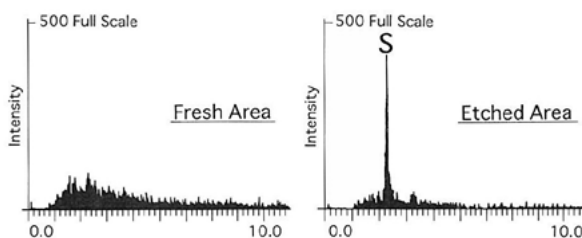


Fig. 4 EPMA Spectrum Analysis

2.3. 浸食発生プロセス

浸食のマクロ的なプロセスは、分析テストの結果、輪郭部が深いリング状であること、発生部位が主に水平面であること、夏場に短期間で発生することなどの事実を総合して Fig. 7 に示すように考えられる。

- ①ボディ上に残存した pH4 程度の数 ml 以下の雨滴が、太陽熱やエンジンからの熱で濃縮し、酸濃度が増大する。
- ②同時に、塗膜が熱で軟化し水分が侵入する。
- ③酸濃度が高くなる三相（塗膜／気相／水相）境界面の雨滴外周部から加水分解が始まる。
- ④加水分解された部位は親水性が増し、雨滴が選択的に集って輪郭部の深い浸食となる。

雨滴の場合、pH、雨滴のサイズにより浸食発生濃度に達するまでの体積収縮率が異なる為、pH が低く、サイズが大きい程、浸食径が大きくなる。実際に付着する雨滴径の大きい水平面は大きな、垂直面は小さな浸食となり、同時に大きな雨滴が残留し易い水平面の浸食数の方が多いことが明らかになった。

3. 市場塗膜浸食のシミュレーション 方法の確立

市場では様々な環境要因が複合的に絡み合っているため、Fig. 8 に示した環境因子を用いて市場レベルの形状、深さの再現性、簡便性、促進性の観点でシミュレーションを実施した。

Fig. 8 の特性要因から浸食に影響を与える因子を取り出し、人工酸性雨の組成、および促進性のための酸濃度や乾燥温度などの条件を決定した。

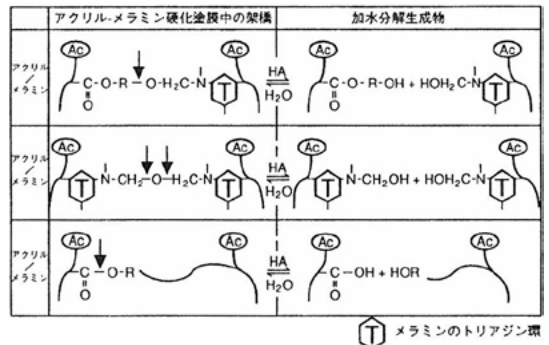


Fig. 5 Hydrolysis Processes of Cured Acrylic-Melamine Film

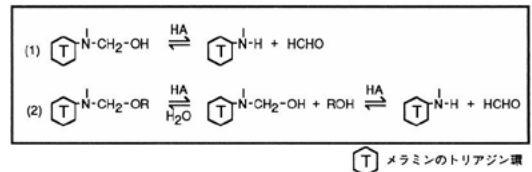


Fig. 6 Water Soluble Reactions of Melamine

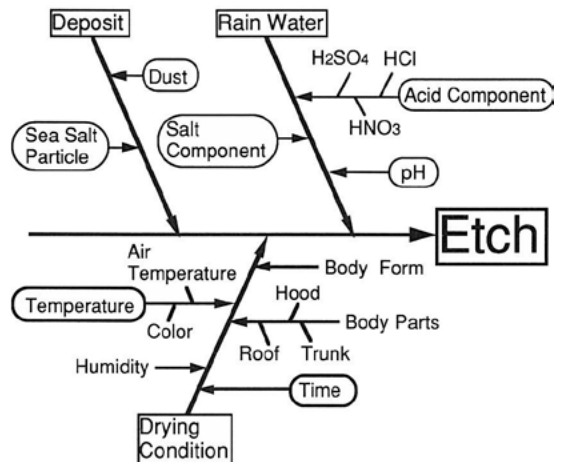


Fig. 8 Fish Bone Diagram for Etch

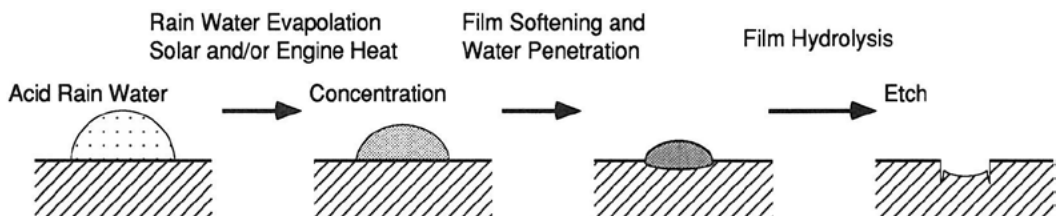


Fig. 7 Etch Generating Process

3.1. 人工酸性雨の組成検討

(1) 酸の種類

硫酸は、揮発性が低く浸食の再現が可能だが、硝酸は揮発性、吸湿性が高く塗膜が膨潤し、形状の再現が困難であることと、EPMA 分析結果から硫酸が多量に検出されたことから、人工酸性雨用の酸は硫酸とした。

(2) 塩の種類

Table 1 に塩（アニオン、カチオン）の量を変動させた人工酸性雨の組成条件を示す。塩としては文献値に従う配合量を標準量²⁾とし、塩を配合していない試料、及び各イオン濃度を標準量の5倍配合した試料を用い、各因子の影響を調べた。Table 1 の人工酸性雨を用いたスポットテスト結果を Fig. 9 に示す。

実際の雨水に存在するレベルでは塩の存在は塗膜浸食の形状や深さに大きく影響を与えていない。塩の溶解量は数十 mg/ℓ と低く、濃縮した雨水から塩が析出しても塗膜表面の親水性発現の起点とはなりえないため、浸食形状に影響しなかったと考える。また、塩が形状の支配因子となりえないことから、形状と関わりの深い浸食深さも影響を受けなかったものと考えられる。

(3) pH の影響

Fig. 10 に人工酸性雨の pH と乾燥温度の浸食発生条件検討結果を示す。いずれの温度でも pH が 3.5 以上では明確な浸食が発生しない。これはボディ上に残る最大量である 10ml 程度の pH4 の雨滴が濃縮して、平均的な浸食径である 5~10mm サイズ (約 0.2ml) になると pH は約 2 となることとも一致する。従って、人工酸性雨の pH は 2 に設定した。

3.2. スポット条件

(1) スポット量

スポット時の形状のばらつきを考慮し、スポット量を 0.2ml に設定した。

(2) ダストの有無

浸食深さで定量するためには、浸食径の再現性が不可欠である。浸食径がテストごとにばらつくと共にそれに伴い深さも大きくばらつき、シミュレーション法として好ましくない。従って、浸食径を極力初期の雨滴径と同じ大きさにさせ、浸食リング内の深さばらつきを抑える手法が必要となる。

その達成手法として、水難溶性の塩をダストとして人工酸性雨に溶解させることを考えた。すなわち、十分な

Table 1 Formulation of Synthetical Rain Water

Sample		1	2	3	4	5	6	7
Component								
Acid	pH3.6 H ₂ SO ₄	←	←	←	←	←	←	←
	Na ⁺ (mg/l)	0	0.4	2	0.4	0.4	21.48	17.9
Salt Ion	K ⁺	0	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1
	Mg ²⁺	0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Ca ²⁺	0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	NH ₄ ⁺	0	1	1	1	5	1	1
	SO ₄ ²⁻	0	11	11	11	11	55	11
	NO ₃ ⁻	0	7	7	7	7	7	35
	CL ⁻	0	1	3.41	1.34	8.86	1	1
	F ⁻	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

*Standard Formulation is Followed 8409-II(U. S. NBS SPECIAL PUB.)

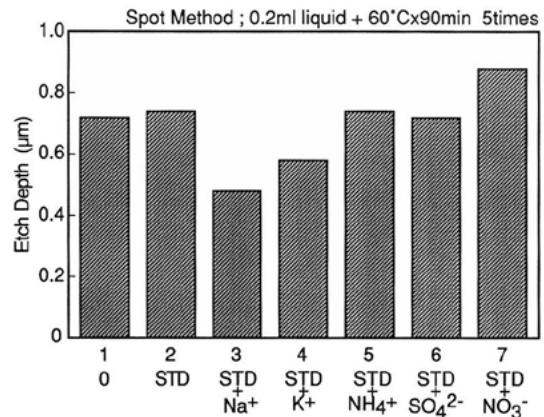


Fig. 9 Influence of Rain Water Salts on Etch Depth

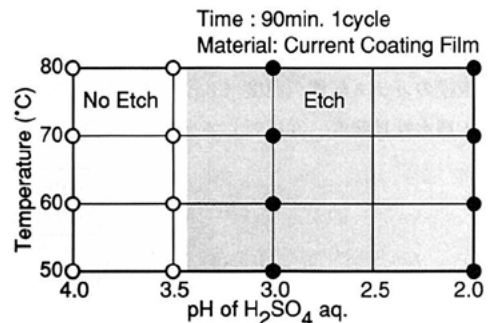


Fig. 10 Etching Condition with pH and Temperature

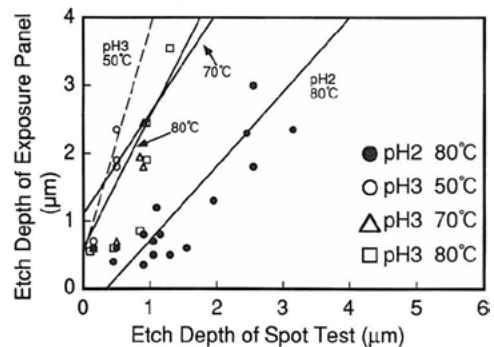


Fig. 11 pH and Temperature Condition to Simulate Etch Depth of Exposed Panel

量の塩を雨水の揮発初期段階で析出させることで、雨滴径に沿った塩リングを形成でき、この親水性の塩リングに沿って塗膜浸食させる考え方である。塩として、種々の水難溶性塩を検討したところ、硫酸カルシウムが溶解度、試薬中の安定性に優れていることが判った。

(3) 乾燥温度と時間

乾燥時間は、50℃程度の低い乾燥温度でもスポット液が乾固する90分に固定した。Fig. 11に乾燥温度による暴露テストピースの酸性雨浸食深さのシミュレーション検討結果を示す。pH3では、80℃で浸食深さが飽和し、シミュレーションに限界がある。pH2では80℃で市場の浸食深さをシミュレーション可能となった。

以上の検討を基に、Table 2に示すシミュレーション条件を決定した。浸食の深さはFig. 12の方法で測定し耐酸性の評価尺度とした。

4. 耐酸性向上のための特性要因

4.1. 耐酸性雨性と塗膜特性

浸食シミュレーション法に従い各種塗膜特性が耐酸性に及ぼす影響度を調べた。浸食発生プロセスは、①熱による塗膜の軟化、②塗膜の表層への雨水の侵入、③酸による加水分解、の順で発生し、これらのプロセスに係わる塗膜特性要因図をFig. 13に示す。プロセス①に対しては塗膜のガラス転移点温度(Tg)、②に対しては架橋密度、親水性基濃度、③に対しては、加水分解性結合濃

Table 2 Acid Spotting Test Procedure

PROCEDURE	CONDITION
1 Pre-Treatment	Polish with Compound Wax and Wipe with Iso-propyl Alcohol.
2 Spotting Synthetical Rain Water	Component of Synthetical Rain Water : pH2 Sulfuric Acid (25℃, 0.005mol/l) Calcium Sulfate 0.3wt% Solution
3 Drying	Spotting Volume : 0.2ml for Each Two Spotting Drying Temperature : 80℃ Drying Time : 90 minutes
4 Finishing Treatment	Water Rinse and Keep for 24 Hours at Room Temperature, then Polish with Compound Wax to remove Hydrolyzed
5 Evaluation	Measure Depth at 12 Points from Two Spot Rings with Profile Meter. Evaluating Data is calculated from measured 12 Points as Average. (See Fig.12)

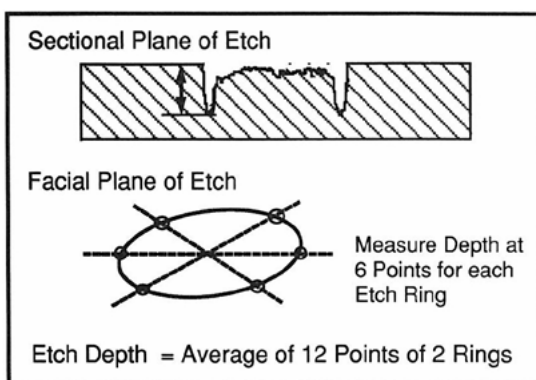


Fig. 12 Evaluation Method of Etch Depth

度が係っている。これらの特性とシミュレーション法における浸食の深さの関係を調べた結果をFig. 14に示し、浸食発生のプロセス順に塗膜特性の影響を説明する。

(1) 塗膜のガラス転移温度 (Tg)

浸食深さと負の相関が認められた。塗膜 Tg が高いほ

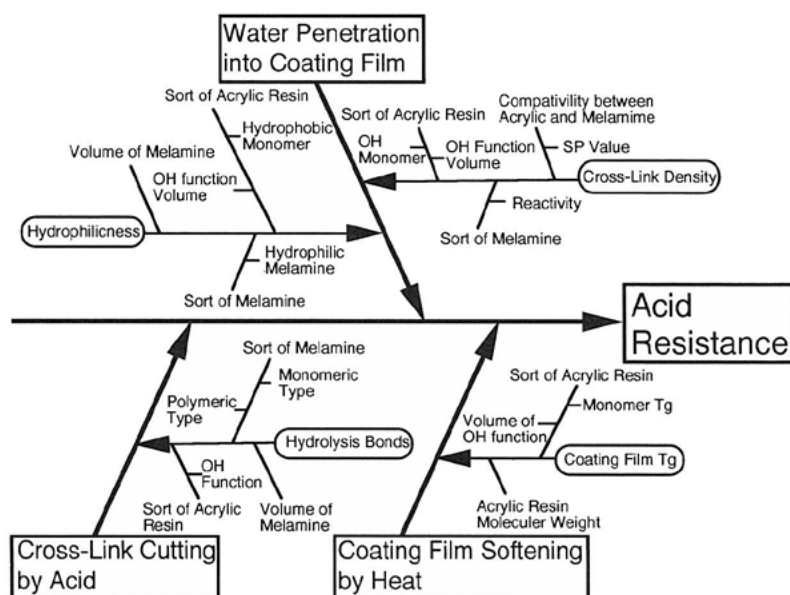


Fig. 13 Fish Bone Diagram of Acid Resistance Detroration

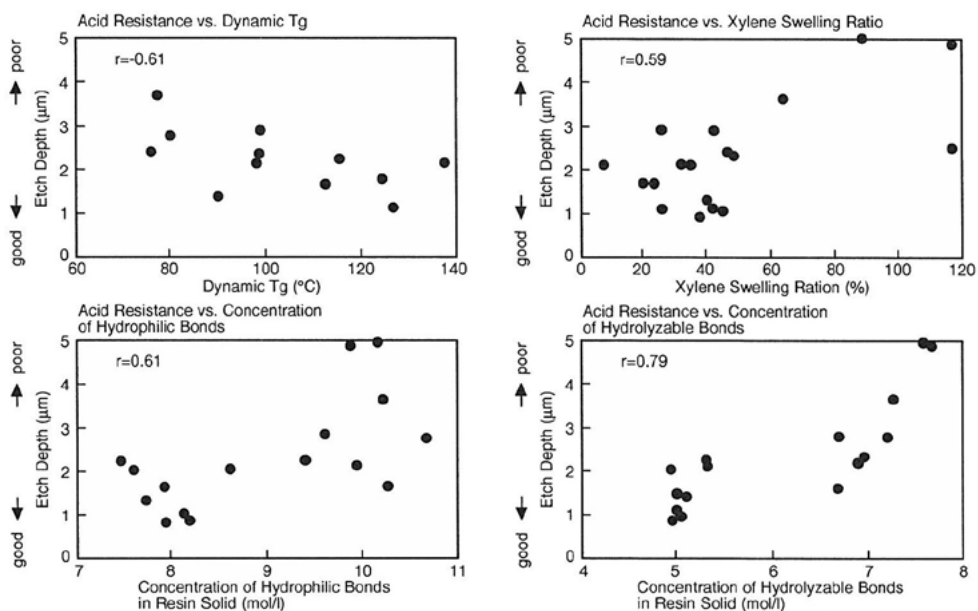


Fig. 14 Relation between Acid Resistance and Film Properties

ど、熱軟化温度が高く樹脂分子間の自由体積が小さく維持され雨水の塗膜内侵入性が低下し浅くなると考える。

(2) 架橋密度

架橋密度の代用特性としてキシレン膨潤率を用いた。これらの特性間には逆比例の関係があるので、キシレン膨潤率が小さいほど架橋密度が高いことを意味する。

キシレン膨潤率は、浸食の深さと正の相関が認められた。膨潤率が大きいほど、架橋が疎であることを示しており、雨水の塗膜内侵入性が高まり、且つ少ない架橋点数のために樹脂切断エネルギーが小さくなり深くなると考える。

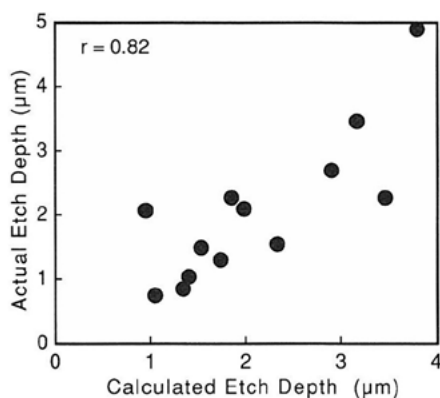


Fig. 15 Multiple Regression Analysis between Actual Etch Depth and Film Properties

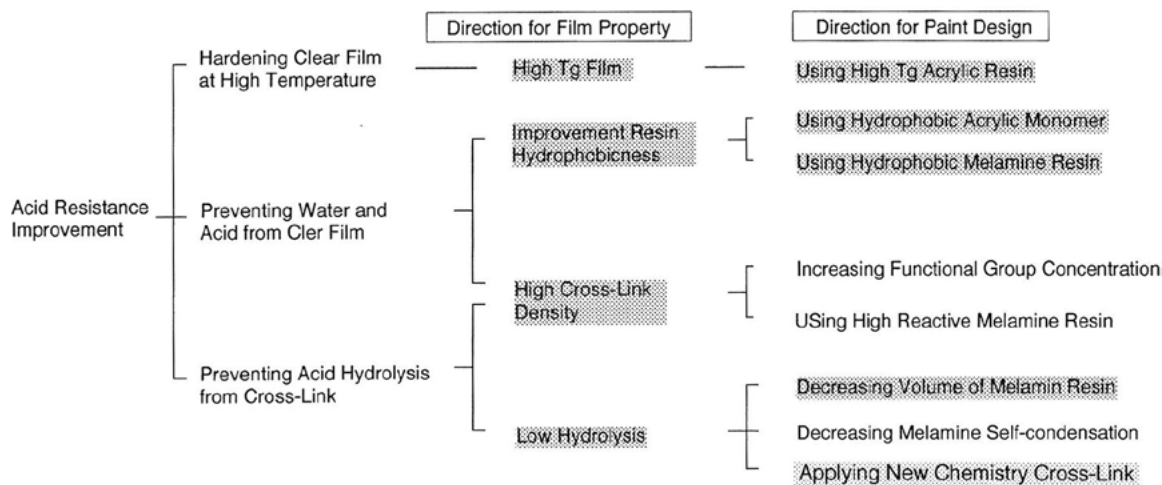


Fig. 16 Acid Resistance Improvement

(3) 親水性基濃度 (親水性)

浸食深さと正の相関が認められた。親水性が高まるほど、雨水の塗膜内侵入性、保持性が高くなるため深く考えると考える。

(4) 加水分解性結合濃度 (耐加水分解性)

浸食の深さと正の相関が認められた。濃度が高くなる程、一定体積の樹脂中の架橋点切断確率が高くなり深く考えると考える。

これらの因子の中で、加水分解性結合濃度因子が浸食に支配的であり、浸食の最終的プロセスである加水分解反応と直接的に係わっている。その他の特性因子は、加水分解反応との直接的な係わりより、加水分解を生じるまでのプロセスの律速因子となっていると考える。

発生メカニズムとして、これらの特性が複合的に係っているため、塗膜 Tg やキシレン膨潤率など 4 種の特性による重回帰分析を行なった結果、より高い精度で説明付けることができた。

Fig. 15 に重回帰式から求めた浸食深さ予測値と実測値の関係を示す。この式によりこれら 4 種の特性値から最適な耐酸性レベルの設定が可能となり、耐酸性向上のための指標が確立できた。

5. 耐酸性塗料配合の確立

5.1. 塗料配合設計の考え方

耐酸性向上のための塗料配合設計の考え方を Fig. 16 に示す。

設計因子としてアクリル樹脂には Tg、官能基濃度、官能基・非官能基モノ種、分子量があり、メラミン樹脂には官能基種、縮合度、配合量の因子があるが、これらの因子の塗膜特性に対する分散分析検討結果の一部を Fig. 17 に示す。

塗膜 Tg を上げるためには①アクリル樹脂の高 Tg 化、②アクリル樹脂の高官能基量化、③メラミン樹脂の高反応性化 (分子量アップ、官能基種の変更) が有効である。キシレン膨潤率を下げるためには②と③が、また、親水性基濃度を下げるためには、④低官能基量化と⑤疎水性アクリルモノマの増量が有効である。そして、加水分解性結合濃度を下げるためには、⑤と⑥メラミン樹脂の減量とそれを補う非メラミン架橋成分の導入が有効である。

Table 3 Paint Formulation Design of Acid Rain Resistant Clearcoat

Paint Type	Current Type (Acrylic/Melamine)	Developed Type (Auxiliary CrossLink)	None-Melamine Type
Design Item			
Design Tg (°C)	STD	STD+5-15	STD+15-15
Volume of OH Function	STD	STD	Partially add
Content of None-Melamine Cross-Link Component (%)	0	20-30	100
Content of Hydrophobic Monomer (%)	STD	STD x 1-3	STD x 1-3
Molecular Weight	STD	STD + 1000-2000	—
Functional Group	Imino Type	Methylol Type	—
Molecular Weight	STD	STD	STD
Acrylic/Melamine Resin Ratio	70/30-65/35	80/20-70/30	100/0
Material Cost	STD	→	↗

5.2. アクリル樹脂配合の改良

(1) ガラス転移温度 (Tg)

過度の高 Tg 化は、塗膜の伸び率、応力緩和能の低下につながり、光劣化、沸騰水浸漬、低温屈曲時の早期クラックやチッピング剥がれの増大を誘発するため、これらの性能面での支障のない水準を検討し、従来型アクリル樹脂の設計値の+5~15℃に設定した。

(2) 官能基濃度 (水酸基)

高官能基量化は、温水浸漬時のプリスタや仕上がり外観の低下、及びコスト増加が認められたため、従来型と同等か微減レベルとした。

(3) 非メラミン架橋成分量

水酸基とメラミン樹脂の加水分解性結合濃度を減量させ、それによる架橋密度の低下を非メラミン架橋成分 (以下、補助架橋という) の導入で補った。補助架橋量

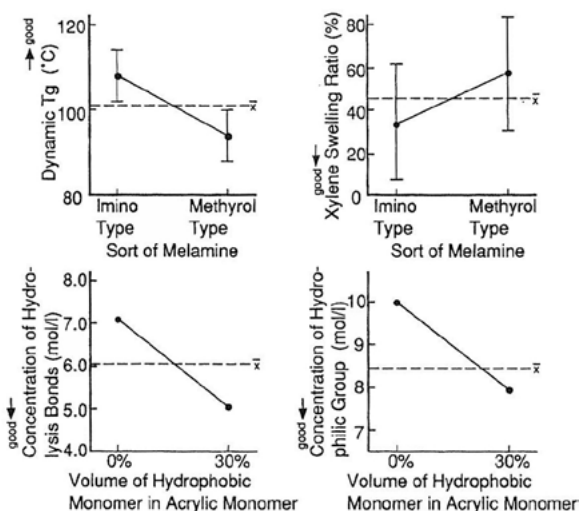


Fig. 17 Variance Analysis between Film Properties and Paint Design

は、耐酸性雨性、塗料安定性、コストの面から全体の架橋点濃度の20～30%とした。補助架橋成分にアルコキシシランによるシロキサン結合、カルボン酸とグリシジルによるエステル結合、水酸基とイソシアネートによるウレタン結合を採用した。

(4) 疎水モノマ濃度

加水分解性結合濃度、及び親水性基濃度を減量するために、耐酸性、耐候性を考慮し、従来型の配合量の0～+200%に設定した。

(5) 分子量

加水分解性結合濃度を減量するために、仕上がり外観、塗料固形分低下のマイナス面を考慮し、従来型の+1000～2000に設定した。

5.3. メラミン樹脂配合の改良

(1) 官能基種

架橋密度を増加させるため、イミノ／アルコキシ型からメチロール／アルコキシ型に変更した。

(2) アクリル樹脂／メラミン樹脂比率

加水分解性結合濃度を減量するため、従来の比率の70/30～65/35から80/20～70/30とした。

以上の検討結果から確立した補助架橋型耐酸性塗料配合をTable 3に示す。

6. 効果

確立した補助架橋型耐酸性塗料配合塗膜のラボテスト、実車環境としてのテストピース、実車での暴露テストを行い、耐酸性効果を検証した。

6.1. ラボテスト

前述のシミュレーション法により、開発品の補助架橋型塗料、比較に従来型塗料、メラミンを含まない非メラミン型塗料の塗膜を評価した結果をFig. 18に示す。開発品の浸食の深さは、従来型の3分の1まで浅くなり約65%の向上効果が認められた。また、市場で最も耐酸性が良好な非メラミン型に遜色のない性能を有していることが認められた。

6.2. テストピース暴露

酸性雨による浸食被害の大きい地域でテストピースによる暴露テストを実施した。テスト地は、酸性雨、気温

Table 4 Etch Rating Point

POINT	DESCRIPTION OF THE POINT	
0	No Etch	
1	Customer cannot notice. Only expert can notice etch when watching carefully.	Good ↑
2	Expert can notice. Customer may notice etch when watching carefully.	
3	Customer may notice etch easily. Some Customer may complain.	No Good ↓
4	Everybody can notice etch and make a complain.	

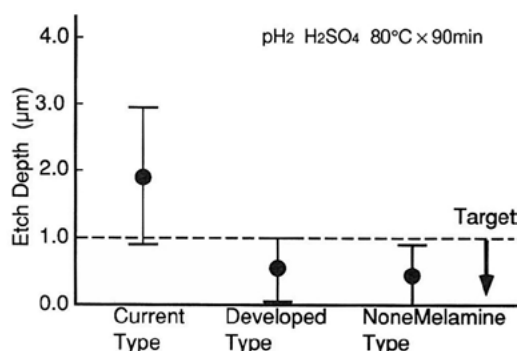


Fig. 18 Etch Test of Different Cross Link Type Coatings

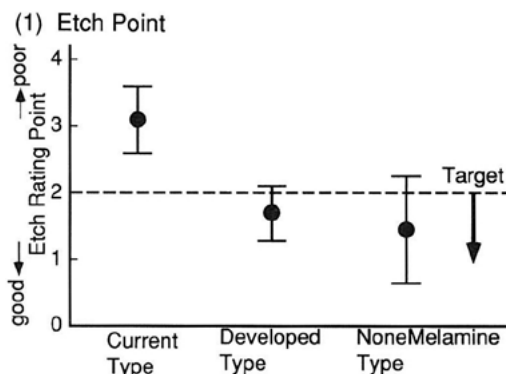


Fig. 19 Jacksonville Exposure Test Result (1)

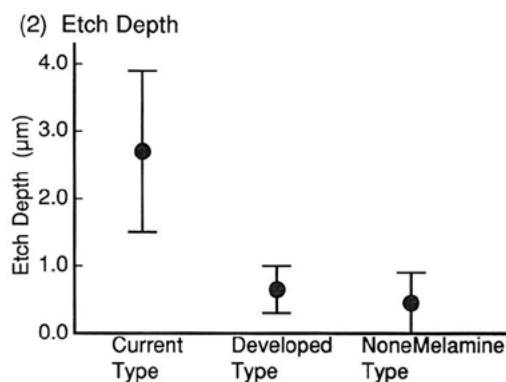


Fig. 20 Jacksonville Exposure Test Result (2)

等の最も厳しい地区の一つとされるジャクソンビル (アメリカ、フロリダ州) で実施した。

評価方法として、Table 4 に従う目視評価と平均浸食深さの二方法を用いた。目視の目標値は、Table 4 の 2 点以下とした。Fig. 19、20 に結果を示す。開発品の浸食数は従来品と比べてはるかに少なく、目視の目標レベルである 2 点以下を満足し、しかも深さは約 65 % 浅くなり大幅な改善を示した。

6.3. 実車暴露

モニター車テストによる実車検証を行なった。アメリカ、ニュージャージーでの実車塗膜浸食進度比較を Fig. 21 に示す。

従来品は、浸食進度が速く、ユーザが容易に判別できる評点 3 点以上のレベルに達しているが、開発品はユーザが意識しない評点 2 点レベル以内に留まり、長期にわたりその効果が確認できた。

7. 環境要因による被害度予測

アメリカ十数州で確認した地域被害度を基に雨水の pH との相関を試み、pH による被害度予測の可能性を検討した。地域被害度の尺度は、Table 5 の基準で定めた。Fig. 22 に地域被害度と雨水 pH の関係を示す。被害度と雨水の pH はある程度の相関が認められ、平均雨水 pH が約 4.6 以下の地域の被害度が大きい。しかし、雨水 pH 因子のみで地域被害度を正確に予測するのは困難である。そこで、浸食発生プロセスから気温、降水量も環境因子として係わると考え、さらにこれらの因子を加え、被害度を目的変数とした重回帰分析を行なった。下記に得られた関係式を示す。気温、降水量は正の係数、pH は負の係数を取り、重相関係数は 0.94 と技術的に矛盾のない精度の高い式が得られ、この式が、被害度予測に高い精度で使えることを示唆している。Fig. 23 に式から求めた予測被害度と実際の被害度の関係を示す。pH 因子のみに比べ、予測の精度が高まっていることが認められる。

$$S = 0.01297T - 0.2353P + 0.05064Q + 0.8870$$

重相関係数 = 0.94

S: 被害度

T: 平均気温 (°F) 6 月～9 月の平均

Table 5 Etch Damage Degree

DAMAGE DEGREE	DESCRIPTION OF DAMAGE DEGREE
3.5	VERY SEVERE (Area in which Current Type Clear Reach Level 4 in 1 Year. Even Auxiliary Cross Link Clear rarely Reach Level 3 in 1 Year.)
3	SEVERE (Area in which Current Type Clear Reach Level 3 in 1 Year.)
2	MODERATE (Area in which Current Type Clear Reach Level 2 in 1 Year.)
1	NO DAMAGE (Area in which Even Current Type Clear Keep under Level 1 in 1 Year.)

(Refer Table 4)

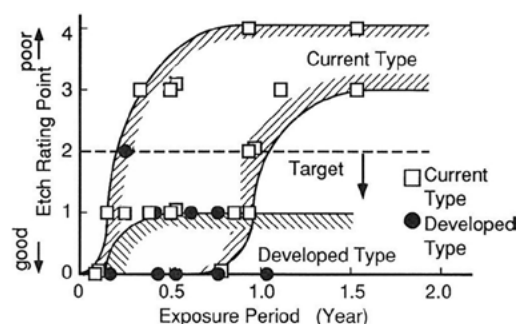


Fig. 21 Etch Damage of Actual Car Coating (New Jersey, 1992)

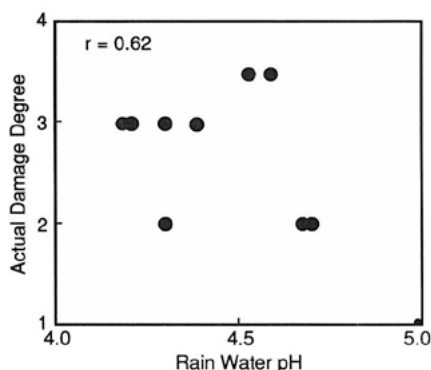


Fig. 22 Relation between Rain Water pH and Severity

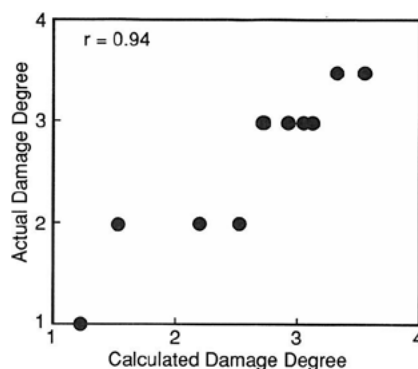


Fig. 23 Multiple Regression Analysis between Actual Damage Degree and Environmental Factors

P:雨の pH 6月～9月の平均
Q:降雨量 (inch) 6月～9月の平均

さらに、得られた予測式と環境データを用いて全米の酸性雨被害度予測マップを作成し Fig. 24 に得られたマップを示す。pH が低く、降雨量が多く気温の高い南東部が Table 5 の評点 3.5 点ゾーンに位置付けられ最も厳しく、次いで北東部が評点 3 点ゾーンとなり、これらの地域ではユーザからのコンプレイントが予測できるが、中部は 2 点の比較マイルドなゾーンで、西部は 1 点とほとんど被害がないゾーンに位置付けられる。

8. 結論

酸性雨浸食被害に対し、市場で長期に渡り外観商品性を維持可能な補助架橋型耐酸性塗料を開発し、量産車に適用した。



Fig. 24 Prediction Map for Acid Rain Damage

この補助架橋型塗料は、高価な非メラミン型塗料と同程度の性能が得られた。

酸性雨の浸食シミュレーション法を確立したことで、今後の材料開発における耐酸性の指標が得られた。

pH、気温、降水量の環境因子からその地域の酸性雨被害度予測が可能となり、対策を行なうための有効な指標が得られた。

今後のアメリカの酸性雨の動向は、その原因物質である二酸化硫黄、窒素酸化物排出量の段階的な削減プランの実施で、これらは半減化し、大気的清浄化が図られていくものの³⁾、雨水の pH としては 0.3 ポイント程度のアップに留まり 2000 年以降まで、酸性雨による被害は続くものとする。

今後も環境変化に対応した材料技術の見直しを行ない、環境と自動車技術の両立化を図っていきたい。

参考文献

- (1) National Atmospheric Deposition Program
Annual Date Summary (1990)
- (2) William F. Kock, Standard Reference Materials
National bureau of Standards 1986 JUL.
- (3) 矢野征吾、米国における大気浄化法とその影響
エネルギー経済 第 17 巻第 9 号

■ 著 者 ■



小 松 泰 典



上 村 純 二



池 原 慎 一



居 原 理