

エポキシ樹脂のリサイクル性に及ぼす樹脂 および硬化剤の化学構造の影響

仙北谷 英貴*・山本 秀朗*・党 健栄*
久保内 昌敏*・津田 健*

概 要

ケミカルリサイクルを行う目的で3種類のエポキシ樹脂を80°Cの4mol/lおよび6mol/lの硝酸水溶液により分解した。DDM(diaminodiphenylmethane)硬化ビスフェノールF型エポキシ樹脂では、樹脂は4mol/lで約400時間、6mol/lで80時間の分解時間を要した。DDS(diaminodiphenylsulfone)硬化TGDDM(tetraglycidylaminodiphenylmethane)型エポキシ樹脂は、4mol/lでは約50時間、6mol/lでは約15時間で分解した。硝酸水溶液から酢酸エチルによって抽出された化合物の分析の結果、C-N結合の開裂とニトロ化が起こっていることが明らかになった。また、一般的に耐酸性の高い酸無水物硬化エポキシ樹脂について、樹脂主剤の化学構造の中にC-N結合をもつ無水メチルハイミック酸硬化TGDDM型エポキシ樹脂を硝酸水溶液で分解させた。4mol/l硝酸水溶液では約80時間、6mol/lでは約250時間で分解し、本手法が酸無水物硬化エポキシ樹脂にも応用可能であることが明らかになった。分解生成物の分析結果から、回収された分解生成物を再重合する目的であればビスフェノールF型エポキシ樹脂の4mol/l硝酸水溶液による分解が優れ、単純に廃棄物処理するだけであればDDS硬化TGDDM型エポキシ樹脂を6mol/l硝酸水溶液で分解させる方法が最も適していることが明らかになった。

1. 緒言

プラスチックのリサイクルは、ケミカルリサイクル、マテリアルリサイクル、サーマルリサイクルの3種類に大別される。ケミカルリサイクルは、モノマークラスにまで分解して再利用する方法、マテリアルリサイクルは、溶融や粉碎などの方法により、分子構造を変化させずにリサイクルする方法、サーマルリサイクルは燃焼などによってエネルギーを再利用する方法である。このうちケミ

カルリサイクルは、再生品を高品質にできる反面、経済性のハードルが高い。特に、熱硬化性樹脂に関しては、分子構造が3次元立体網目状であることから、分解速度が遅く、再利用が可能な低分子化合物を回収することが困難であった。

これに対しBuchwalterら¹⁾は、エポキシ樹脂の分子構造を最適化することにより、酸性アルコール溶液系の溶剤を用いてすばやく分解する方法を提案している。清水ら²⁾は、廃プリント配線板用エポキシ樹脂をアルカリ金属化合物の存在下で解重合し、水溶液への溶解を可能にした。また、有機化合物を分解させる方法として、超臨界流体の応用が注目されているが、FRPの有機成分をほぼ完全に分解して強化繊維を回収する方法は、実験室レ

* 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻
〒152-8552目黒区大岡山2-12-1

ベルではほぼ成功している³。FRPは熱硬化性樹脂の主要な用途であり、廃棄物処理を容易にするこれらの研究は重要な意義を持つが、最終的にはマトリックスである熱硬化性樹脂のリサイクルシステムの確立が求められる。

Braunら⁴は、無水フタル酸硬化エポキシ樹脂と芳香族系溶剤をオートクレーブに入れて高温で分解させ、ビスフェノールAを含む低分子化合物を高収率で回収した。これは、再利用可能な化合物を回収した点で貴重な研究成果といえる。しかしながら、オートクレーブによるバッチ処理のため、処理速度やコストの面で実用化には多くの困難が伴う。タイら⁵は、酸無水物硬化エポキシ樹脂をアミン化合物で分解処理することにより、エポキシ樹脂の硬化剤として再利用可能な化合物を回収することに成功した。この手法によると、分解後の生成物に特別な処理を行わずに再利用できるが、汎用材料のアミン硬化エポキシ樹脂には応用できないという欠点を持つ。

著者らは、アミン硬化エポキシ樹脂が硝酸環境下で著しく劣化する現象を見出しそう、これをエポキシ樹脂のケミカルリサイクルに応用する手法を検討した^{7~10}。その結果、MDA(1,8-p-menthanediamine)で硬化したビスフェノールF型樹脂を用いた場合、主剤と硬化剤の架橋部のC-N結合を選択的に開裂させることにより、主鎖構造を維持した化合物を高収率で回収できることを報告した⁷。また、DDM(diaminodiphenylmethane)で硬化したTGDDM(tetraglycidyldiaminodiphenylmethane)型樹脂は、化学構造の対称性・規則性により、副生成物の少ない単一の化合物に分解されることが示された⁸。さらに、MDA硬化ビスフェノールF型エポキシ樹脂に関しては、その分解生成物を原料樹脂に25wt%の割合で混合して再重合し、均質かつ力学的特性の優れたリサイクル成形品が得られることを明らかにした⁸。しかしながら、MDAは硬化物の強度が低いことなどから汎用性が低く、より実用的な硬化剤についての検討が必要であった。また、アミン系硬化剤に次いで重要な酸無水物系硬化剤を用いて硬化させたエポキシ樹脂についても、硝酸による分解が可能かどうかといった

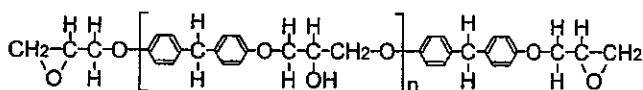
検討はなされていなかった。

そこで本研究では、まず、MDAよりも汎用性の高いDDMで硬化させたビスフェノールF型エポキシ樹脂の硝酸による分解挙動を調べ、リサイクル性に対する硬化剤の種類の影響を検討した。次に酸無水物系硬化エポキシ樹脂についてであるが、これまでの研究により通常の酸無水物硬化エポキシ樹脂は耐酸性に優れおり¹¹、分解には適さないことがわかっている。そこで、前述の知見から、主鎖にC-N結合を有するTGDDMを酸無水物で硬化させることで、主鎖部を開裂させて分解する方法について検討を行う。これらの結果から、エポキシ樹脂の主剤及び硬化剤の化学構造がリサイクル性に及ぼす影響について総括的な議論を行う。

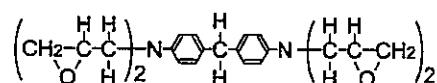
2. 実験方法

2.1 試験材料および試験片

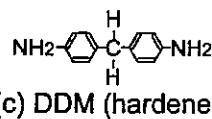
本研究で使用したエポキシ樹脂は、主剤にビスフェノールF型エポキシ樹脂、硬化剤にDDMを用いたもの(以下BF/DDMと略記)、主剤にTGDDM型エポキシ樹脂、硬化剤に無水メチルハイミック酸



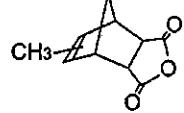
(a) Bisphenol F type epoxy resin



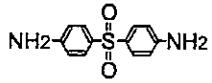
(b) TGDDM type epoxy resin



(c) DDM (hardener)



(d) MHAC (hardener)



(e) DDS (hardener)

Fig. 1 Chemical structures of resin and hardener.

(以下TGDDM/MHAC), さらに主剤にTGDDM, 硬化剤にDDS(diaminodiphenylsulfone)を用いたもの(以下TGDDM/DDS)の3種類である。構造式をFig. 1に、樹脂/硬化剤の配合比および硬化条件をTable 1に示す。TGDDM/MHACは、硝酸では分解されにくい酸無水物硬化エポキシ樹脂を、主鎖中のC-N結合を開裂させて分解・回収する目的で選定された。TGDDM/DDSは硬化剤DDSが化学的に安定であることから、主鎖中のC-N結合をより選択的

Table 1 Materials and curing conditions.

Cured resin system	Resin prepolymer (Content)	Hardener (Content)	Curing	Post curing
BF/DDM	Bisphenol F (100 phr)	DDM (27phr)	80°C × 2h	150°C × 4h
TGDDM/MHAC	TGDDM (100 phr)	MHAC (110phr)	120°C × 0.33h	180°C × 2h
TGDDM/DDS	TGDDM (100 phr)	DDS (33phr)	110°C × 2h	200°C × 4h

に攻撃することを期待して選ばれた樹脂システムである。

これらを用いて厚さ2mmの樹脂板を注型により成形し、これを幅25mm、長さ60mmに切断して試験に供した⁷⁾。

2.2 試験方法

浸せき試験は、70mlの硝酸水溶液を満たしたガラス製試験管に試験片を1個ずつ入れて行った。硝酸水溶液の初期濃度は4mol/lおよび6mol/lとした。試験片が分解して小片化した際に重ならないようポリ4フッ化エチレン製のホルダーで固定した。こ

の試験管を80±0.1°Cの恒温水槽中に静置した。なお、硝酸水溶液の量は、試験片をほぼ完全に分解するのに要する値よりも多くなるように設定されている。
試験方法

浸せき後の試験片の様相を模式的にFig. 2に示す。試験片は硝酸水溶液によって徐々に分解され、黄褐色のゲル状物質が生成する。残存する樹脂はやがて完全に分解して消失する。

分解生成物の分析を行うため、浸せき開始後所定の時間で試験管を恒温水槽から取り出し、生成したゲル状物質を回収して50°Cの空気恒温槽で336時間乾燥して固形物を得た。次に、ゲル状物質および残存する試験片を除去した後の水溶液を氷冷し、析出した物質を回収して乾燥し、結晶状の固形物を得た。最後に、環境溶液中に残存する分解生成物を酢酸エチルで抽出し、これを乾燥して固形物を得た。簡略化のため、最初に得られたゲル状物質をRE(Residue)，氷冷して析出したものをCR(Crystal)，環境溶液からの抽出物をEX(Extract)，分解せずに残留している樹脂をRESINと表記する。なお、Crystalは析出しない場合もあった。

乾燥させた3種類の分解生成物の質量を測定し、サイズ排除クロマトグラフィ(以下SEC)を用いて分子量分布を求めた。さらに、フーリエ変換型赤外分光分析器(以下FT-IR)による官能基分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 DDM硬化ビスフェノールF型エポキシ樹脂の硝酸による分解

Fig. 3は、BF/DDMを4mol/l硝酸水溶液に浸せきした場合の分解生成物の収量の経時変化を示している。縦軸の値は、浸せき前の樹脂の重量で無次元化してある。4mol/l硝酸においてはCrystalは得られなかった。樹脂(RESIN)は約400時間で完全に分解しているが、既報⁷⁾の1,8-p-menthanediamine硬化ビスフェノールF(以下BF/MDA)の場合には約50時間でほぼ分解している結果と比較すると、BF/DDMの分解反応は遅い。Residueは浸せき開始とともに増加し、400時間で約60%の収量で一定となっ

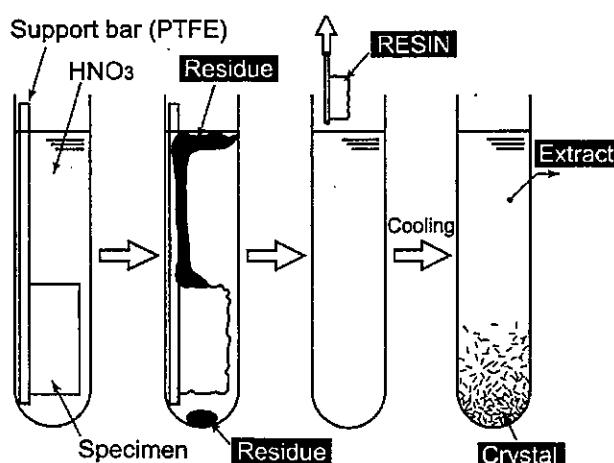


Fig. 2 Decomposition behavior of resin in nitric acid solution.

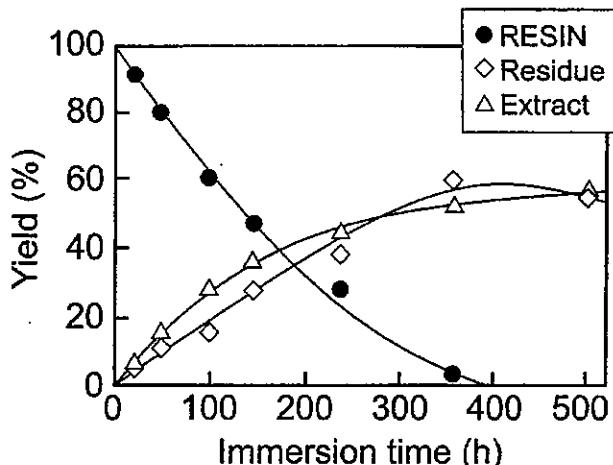


Fig. 3 The yield of products of BF/DDM decomposed by 4mol/l nitric acid.

ている(BF/MDAでは約40%)。また、ExtractもResidueとほぼ同様に増加し、約60%で一定値となる。

6mol/l硝酸水溶液に浸せきした場合の結果の図は省略したが、RESINは約80時間で消失し、Residue, Extractはともに約100時間で最大に達した後減少しながら一定値になった。その値は、Residueが約

30%, Extractが約55%である。また、浸せき後約200時間からCrystalが得られた。本研究では500時間まで浸せきしたが、この範囲でCrystalは増加し続け、実験終了時に約35%に達した。CrystalはSECによる分子量分析の結果などから、ピクリン酸(2,4,6-trinitrophenol)を主成分とした比較的純度の高い物質であると考えられる。

BF/DDMを4mol/l硝酸水溶液に浸せきして回収したResidueおよびExtractについて、SEC分析によって得られた分子量分布をFig. 4に示した。また、図中には、モノマー相当分子量として硬化前

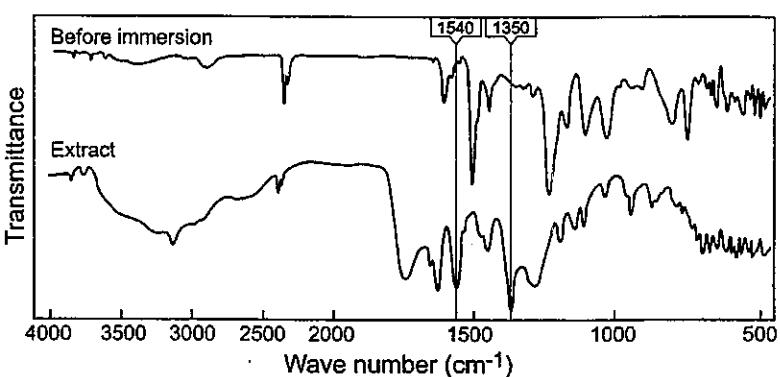


Fig. 5 IR spectra of BF/DDM before immersion and extracted compounds after 145 hours immersion in 4 mol/l nitric acid solution.

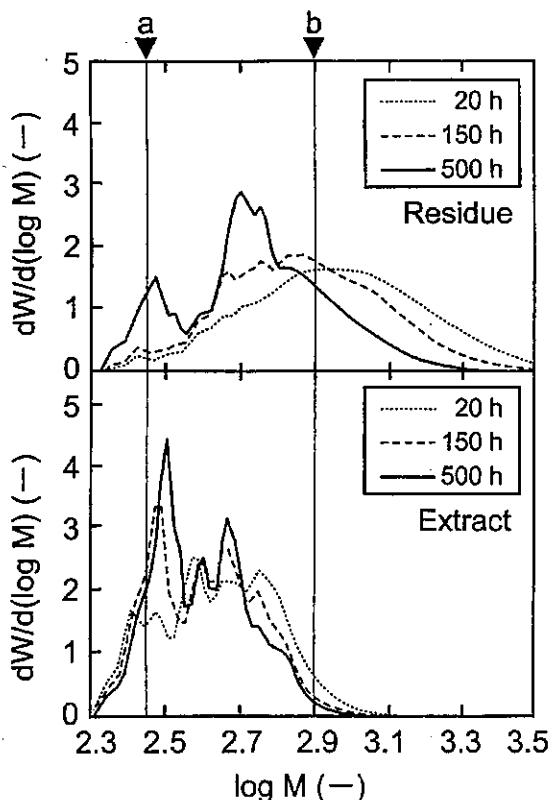


Fig. 4 Change of molecular weight distribution of "Residue" and "Extract" of BF/DDM decomposed by 4mol/l nitric acid.

のビスフェノールF型エポキシ樹脂(Fig. 1参照)の分子量($M=284, \log M=2.45$)と、ダイマー相当分子量としてビスF樹脂の分子量の2倍に硬化剤DDMの分子量を加えた値($M=794, \log M=2.90$)を記してある。まず、ゲル状物質のResidueに着目すると、分子量分布の幅が広いのが特徴で、浸せき時間の増加とともに低分子量側のピークが増加する傾向がある。この結果より、Residueはダイマー相当以上の分子量をもつ化合物が多量に含まれており、硝酸水溶液に溶解するほど低分子化されていない重合体の混合物と考えられる。一方、酢酸エチルで抽出して得られたExtractはほぼモノマー相当分子量とダイマー相当分子量の間に分布をもち、経時変化も小さい。硝酸浸せき前のBF/DDMと145時間浸せき後のExtractについてFT-IRによる分析を行った結果をFig. 5に示す。Extractでは、芳香族ニトロ基由来の 1540cm^{-1} および 1350cm^{-1} のピークが観察されており、ベンゼン環のニトロ化が起こっていることがわかる。また、緒言でも述べたよう

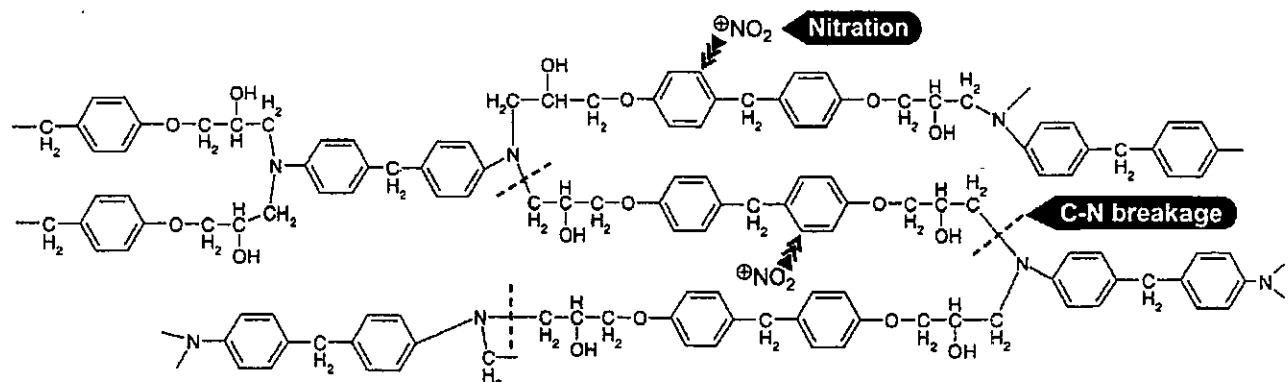


Fig. 6 Decomposition mechanism of BF/DDM in nitric acid.

に、C-N結合をもたないエポキシ樹脂は硝酸による分解速度が非常に遅いことなどから考えて、BF/DDMの硝酸による分解は、Fig. 6に示したようなC-N結合の開裂とニトロ化が起こっていることが推測される。

3.2 無水メチルハイミック酸硬化TGDDM型エポキシ樹脂の硝酸による分解

著者らは酸無水物硬化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の酸性水溶液中での腐食挙動について検討を行い¹¹⁾、硫酸水溶液に対しては1000時間以上浸せきしても曲げ強度の低下がほとんど見られないことを明らかにした。酸無水物硬化エポキシ樹脂は、電気・電子分野において配線基板やIC封止材などとして大量に使用されており、このような化学的安定性がリサイクルにおいては障害となる。本研究では、酸無水物系の硬化剤が使用された場合においても、硝酸によってアミン系硬化タイプと同様に処理が可能であることを期待し、主鎖構造に攻撃を受けやすいC-N結合を有するTGDDMを主剤とする酸無水物硬化エポキシ樹脂について検討を行った。

Fig. 7は、TGDDM/MHACを4mol/l硝酸水溶液に浸せきした場合の分解生成物の収量の経時変化を示したものである。図より、樹脂(RESIN)は約250時間で消失している。これは、前述のBF/DDMの約400時間よりは短いものの、既報¹²⁾で示したBF/MDAの約80時間、TGDDM/DDMの約100時間と比較すると長い。

6mol/l硝酸では、約80時間で樹脂が完全に溶解し、Residueの収量は最大で約10%と少なかった。

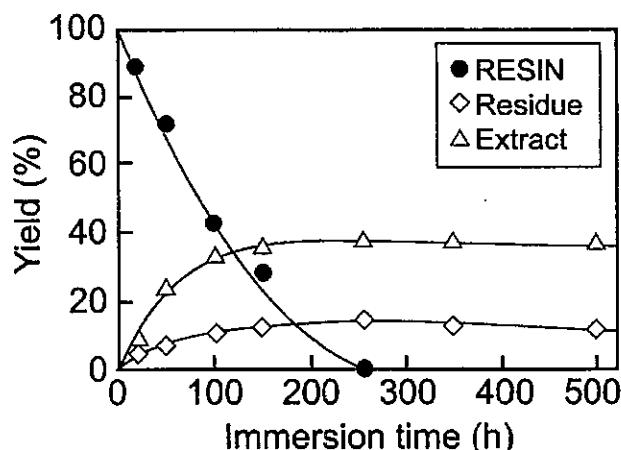


Fig. 7 The yield of products of TGDDM/MHAC decomposed by nitric acid.

Extractは100時間で最大(60%)となり、その後減少して約45%で一定となった。

4mol/l硝酸水溶液で分解させて得られたExtractのSECによる分子量分布の測定結果をFig. 8に示す。

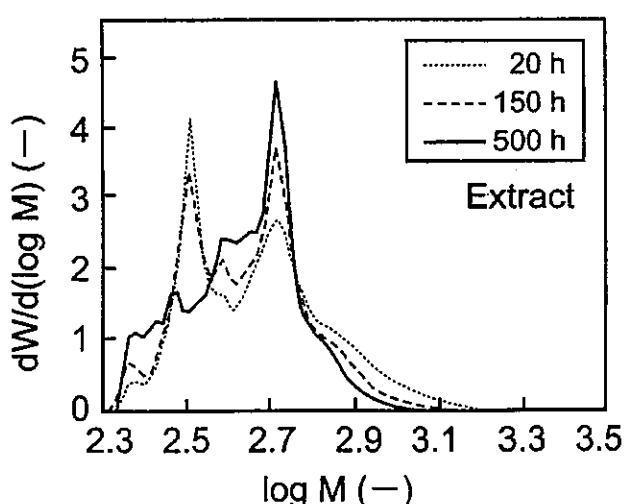


Fig. 8 Change of molecular weight distribution of "Extract" of TGDDM/MHAC decomposed by 4mol/l nitric acid.

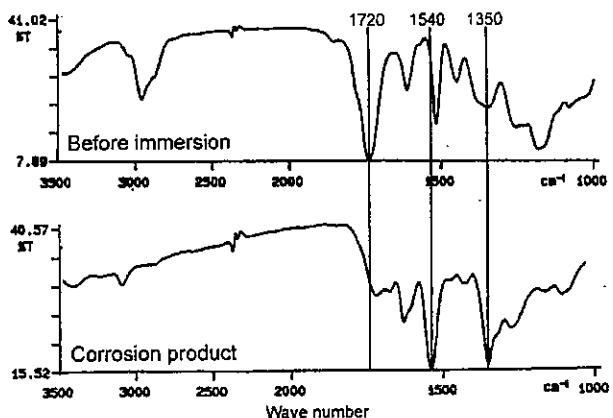


Fig. 9 IR spectra of TGDDM/MHAC before immersion and corrosion product on the surface of a specimen after 500 hours immersion in 4 mol/l nitric acid solution.

図からわかるように、Extractは $\log M=2.50$ ($M=316$)と $\log M=2.72$ ($M=525$)にピークを持つ。TGDDMの分子量は422なので、ほぼTGDDM 1分子程度の分子サイズまで分解されていることがわかる。TGDDM/MHACについて、硝酸浸せき前の材料と、500時間浸せき後に生じたResidueのうち試験片表面近傍に付着した分解生成物についてFT-IR分析を行った結果をFig. 9に示す。1720 cm⁻¹のエステル結合のピークが分解生成物では顕著に減少しており、さらにピークは低い波数側にシフトしている。これはエステルの減少とカルボン酸の生成を示していることから、加水分解によってエステル結合が分解していることがわかる。また、分解生成物のIRチャートでは、芳香族ニトロ基由来の1540cm⁻¹および1350cm⁻¹のピークが観察されており、ベンゼン環のニトロ化が起こっていることがわかる。さら

に、BF/DDMの場合と同様にC-N結合の開裂が起こっていると考えられるため、TGDDM/MHACの分解はFig. 10に示すように進んだものと考えられる。

以上より、これまで酸性水溶液に対しては化学的安定性が高いと考えられていた酸無水物硬化エポキシ樹脂に対しても、主鎖構造にC-N結合を含む樹脂を選択することにより本手法で分解可能であることが明らかになった。

3.3 DDS硬化TGDDM型エポキシ樹脂の硝酸による分解

前述の通り、これまで硝酸では分解速度が非常に遅いと考えられていた酸無水物硬化エポキシ樹脂についても、主鎖中にC-N結合を含むような化学構造を選ぶことにより、分解・再利用が可能であることが示された。そこでここでは、主鎖中にも架橋部にもC-N結合を有する構造のDDS硬化TGDDM型エポキシ樹脂について検討を行う。

TGDDM/DDSを4mol/l硝酸水溶液に浸せきした場合の分解生成物の収量の経時変化をFig. 11に示す。樹脂(RESIN)は約50時間で消失しており、樹脂の分解時間を比較すると前述のBF/DDM(400時間)、TGDDM/MHAC(250時間)と比べて短い。6mol/lにおいては、RESINは約15時間で消失し、Residueの収率は約70%に達した後約35%に減少した。Extractは約50%の収率であった。Table 2は、種々の樹脂/硬化剤の組合せに関し、4mol/lおよび

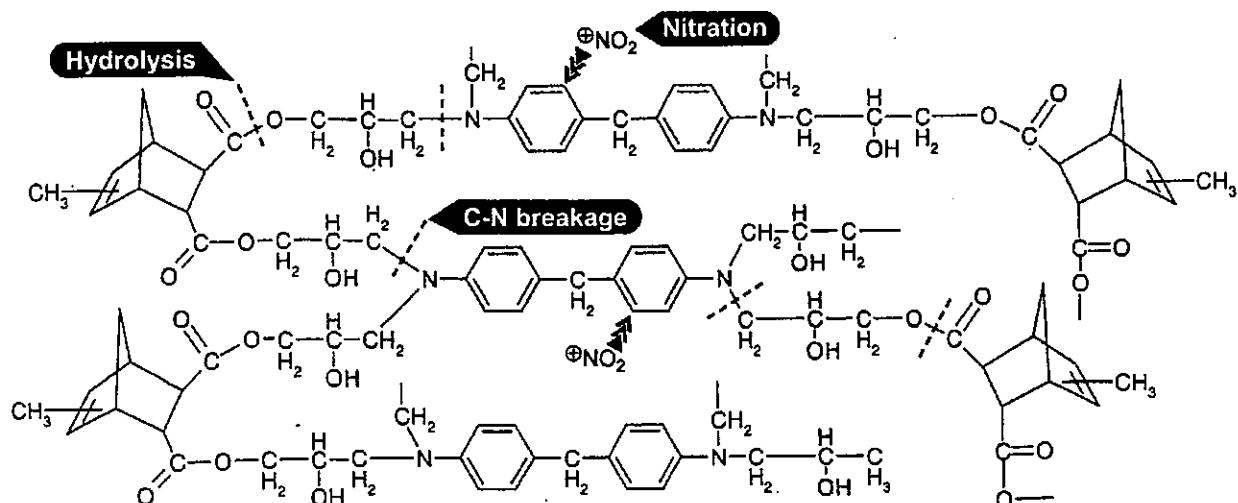


Fig. 10 Decomposition mechanism of TGDDM/MHAC in nitric acid.

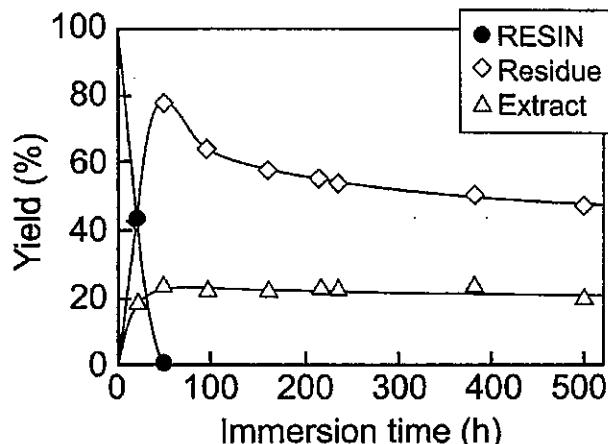


Fig. 11 The yield of products of TGDDM/DDS decomposed by nitric acid.

6mol/l硝酸水溶液において樹脂がほぼ完全に消失するまでの時間を示したものである(既報および予備試験の結果を含んでいる)。著者らが扱った材料の中では、TGDDM/DDSの分解が最も早かった。なお、Table 2のBisphenol Aの硬化剤の欄にCatalystとあるのは、硬化剤を用いずに触媒によってBisphenol Aを硬化させたものを意味する。この材料では、架橋部は主として化学的に安定なエーテル結合で形成されるため、硝酸水溶液による分解が顕著に遅くなっていることがわかる。

Table 2 Time required for resin decomposition in nitric acid solution. DEAPA is diethylaminopropylamine, TGIC is triglycidylisocyanate.

Prepolymer	Hardener	Resin decomposition time(h)	
		4mol/l HNO ₃	6mol/l HNO ₃
Bisphenol A	MDA	150	40
	DDM	—	70
	DEAPA	—	130
	Catalyst	—	330
Bisphenol F	MDA	80	20
	DDM	400	80
TGDDM	MHAC	250	80
	DDM	100	20
	DDS	50	15
TGIC	MHAC	230	90

4mol/l硝酸水溶液にTGDDM/DDSを浸せきして回収されたResidueおよびExtractについて、SEC分析を行って求めた分子量分布をFig. 12に示す。Residueは幅広い分子量分布を持っているが、ExtractはlogM=2.50(M=316)にシャープなピークを持つ。さらに、ExtractのFT-IR分析を行ったところ、1278cm⁻¹および1541cm⁻¹にニトロ基の吸収を示す

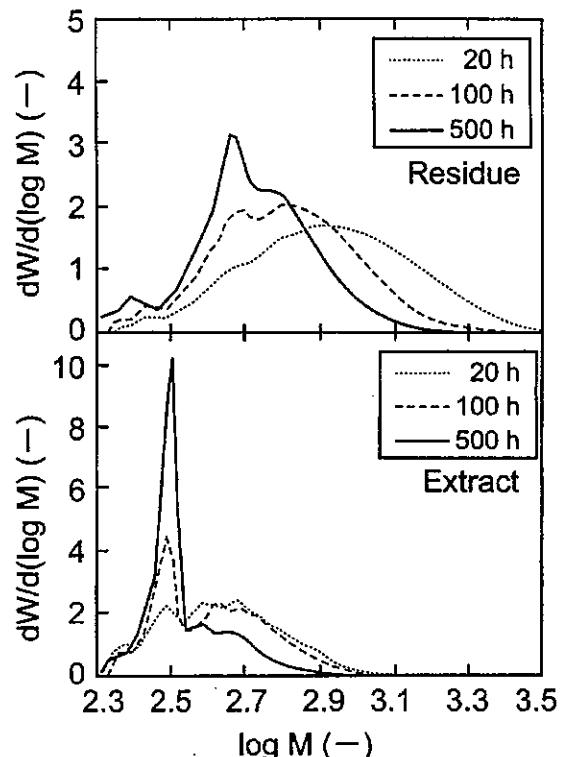


Fig. 12 Change of molecular weight distribution of "Extract" of TGDDM/DDS decomposed by 4mol/l nitric acid.

ピークが現れた。これらのことから考えて、TGDDM/DDSはFig. 13に示すように分解が進んだものと考えられる。硬化剤DDS中の-SO₂-結合は強い電子吸引性であり、ベンゼン環のニトロ化の影響も受けて、パラ位の炭素原子の電子が吸引されやすい。これによって硬化剤側のベンゼン環と結合した窒素原子が置換反応によって脱離(図中Substitution)しやすくなる。このような反応がおこることにより、TGDDM/DDSの分解がより速く進んだものと考えられる。

TGDDM/DDSのExtractの分子量分布は、BF/DDMおよびTGDDM/MHACの場合と比較すると、 $\log M = 2.60$ ($M = 398$)以上の分子量の化合物の割合が非常に少ないのが特徴である。Extractはニトロ化合物と考えられるが、ニトロ基1分子に相当する分子量は48であることと、Fig. 1の化学構造式より、TGDDMの分子量は422、DDSの分子量は248であることなどから推測すると、ビスフェノール骨格の開裂も起こっている可能性が高い。

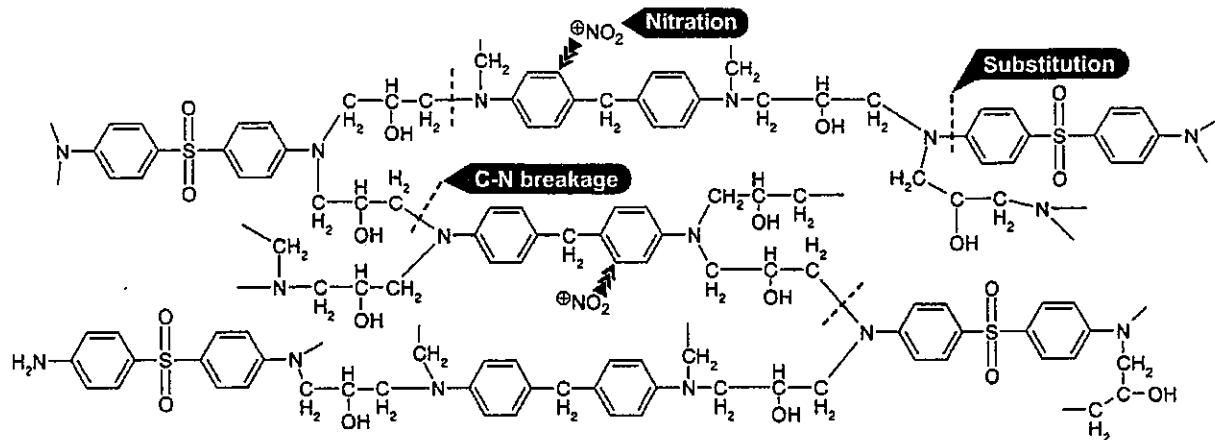


Fig. 13 Decomposition mechanism of TGDDM/DDS in nitric acid.

3.4 リサイクル性の検討

エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂はガラス繊維強化プラスチックなどのマトリックスとして使用されることが多く、短時間で繊維と樹脂を分離できる処理方法が望ましい。一方、リサイクルという観点で考えると、再利用が容易な化合物が高い収率で回収される必要がある。樹脂の分解速度の点から検討すると、Table 2に示したように、TGDDM/DDSの分解が最も早く、次いでBF/MDA、TGDDM/DDMの順となっている。しかし、Fig. 12で求めた分解生成物(Extract)の分子量はビスフェノール骨格の開裂を示唆しており、またExtractの収率も4mol/l硝酸水溶液で約30%と高くない。既報で示したBF/MDAでは、ビスフェノール骨格を維持した化合物が主成分と考えられ、Extractの収率も約65%と高い。一般にアミンは塩基性を示し、求核剤として作用することから、C-N結合の開裂はFig. 14に示したように、プロトンを求電子剤とした置換反応によって起こると考えられる。BF/MDAの場合、脱離するカルボニウムイオンが3級で安定であるため、架橋部のC-N結合の開裂が選択的に進行したものと推定される。

また、硝酸濃度の影響を見ると、すべての材料

において4mol/lよりも6mol/lの方が分解時間が短い。一般的に硝酸の濃度が高いとニトロ化反応が進みやすくなるが、分解生成物のSEC分析やFT-IR分析などの結果から、6mol/lの濃度においてはニトロ化の寄与が著しいことが示唆された。分解生成物がニトロ化すると、再重合させる際に立体障害になり、反応速度が低下する可能性がある。また、高濃度の硝酸水溶液環境下では、いわゆるNO_xガスが発生しやすいこともあり、硝酸の消費量が多くなるだけでなく、プロセスとしての環境負荷が高くなる。

以上の結果から評価すると、単に廃棄物処理の目的であれば、著者らが扱った系の中ではTGD-DM/DDSを高濃度の硝酸水溶液で処理する方法が最も優れていた。回収された化合物のリサイクル、特に再重合して樹脂として再利用する目的の場合、BF/MDAを4mol/l硝酸水溶液で処理する方法が最も利点が多いと考えられる。

4. 結言

ケミカルリサイクルを行う目的で3種類のエポキシ樹脂を硝酸水溶液により分解し、得られた回収物の分析を行ってリサイクル性について検討を行った。結論を以下に示す。

1) DDM硬化ビスフェノールF型エポキシ樹脂を80°Cの4mol/l硝酸水溶液で分解させたところ、樹脂は約400時間で分解した。6mol/l硝酸水溶液の場合には約80時間で分解し、200時間以上経過したものを冷却するとピクリン酸の結晶が得られた。硝酸水溶液から酢酸エチルによって抽出された化合物

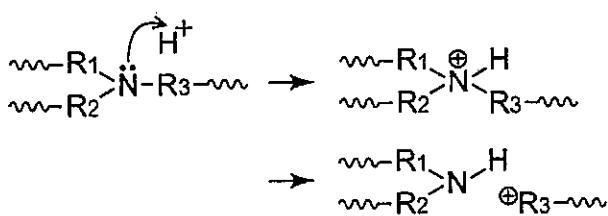


Fig. 14 A reaction mechanism of C-N bond breakage.

の分析を行ったところ、硬化樹脂中のC-N結合の開裂とニトロ化が起こっていることが明らかになった。

2) 無水メチルハイミック酸硬化TGDDM型エポキシ樹脂を硝酸水溶液で分解させた。酸無水物硬化エポキシ樹脂は、硝酸や硫酸などの酸に対する耐食性が高く、本手法による分解が困難であった。しかし、樹脂主剤の化学構造の中にC-N結合をもつTGDDMを用いることにより、架橋部にC-N結合を持たなくとも本手法によって分解することが可能であることが明らかになった。80°Cの4mol/lおよび6mol/l硝酸水溶液で処理することにより、樹脂はそれぞれ約80時間および250時間でほぼ完全に分解した。回収された化合物の分析を行った結果、C-N結合の開裂とニトロ化、さらにエステルの加水分解が起こっていることが明らかになった。

3) DDS硬化TGDDM型エポキシ樹脂の硝酸による分解を行ったところ、著者らが扱った材料の中で最も分解が速く、80°Cの4mol/lおよび6mol/l硝酸水溶液によりそれぞれ約50および15時間でほぼ分解した。回収された化合物の分析の結果、C-N結合の開裂とニトロ化が起こっていることが明らかになった。

4) 著者らが行った既往の研究材料も含め、エポキシ樹脂のリサイクル性について論じた。回収された分解生成物を出発原料として樹脂を再重合する目的であればMDA硬化ビスフェノールF型エポキシ樹脂の4mol/l硝酸水溶液による分解が最も優れ、単純に廃棄物処理するだけであればDDS硬化TGDDM型エポキシ樹脂を6mol/l硝酸水溶液で分解させる方法が最も適していることが明らかになった。

謝辞

本研究を行うにあたり貴重な助言を賜りました、東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻の土井隆行助教授に深く感謝します。

また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費、基盤研究(B)(2)、研究課題番号12450308の助成を受けて行いました。重ねて謝意を表します。

参考文献

- 1) S. L. Buchwalter and L. L. Kosbar, *J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **34**, 249 (1996).
- 2) 清水浩、柴田勝司、エコデザイン'99ジャパンシンポジウム論文集, 246 (1999).
- 3) 岡島いづみ、佐古猛、応用物理, **70**, 842 (2001).
- 4) D. Braun, W. V. Gentzkow and A. P. Rudolf, *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 25 (2001).
- 5) カオミンタイ、五反田武志、津田健、エコデザイン'99ジャパンシンポジウム論文集, 242 (1999).
- 6) S. Ono, K. Tsuda, M. Kubouchi, T. Nishiyama and H. Hojo, Proc. 10th Intern. Conf. Composite Materials, VI, 215 (1995).
- 7) 久保内昌敏、仙北谷英貴、山本秀朗、新井和吉、津田健、材料, **49**, 488 (2000).
- 8) W. Dang, M. Kubouchi, S. Yamamoto, H. Sembokuya and K. Tsuda, *Polymer*, **43**, 2953 (2002).
- 9) W. Dang, K. Yamaki, H. Sembokuya, M. Kubouchi and K. Tsuda, Proc. EcoDesign 2001: 2nd Intern. Sym. Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, 980 (2001).
- 10) W. Dang, M. Kubouchi, T. Maruyama, H. Sembokuya and K. Tsuda, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, **18**, 49 (2002).
- 11) H. Sembokuya, T. Nishiyama, M. Kubouchi and K. Tsuda, *Materials Science and Technology*(材料の科学と工学), **39**, 121 (2002).