総説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 79 [10], 449-454 (2006)

エポキシ樹脂の化学分解とケミカルリサイクル

久保内昌敏*

1. はじめに

塗料材料として使われている熱硬化性樹脂は、架橋によりネットワーク構造をとるため不溶・不融の安定した化学構造を形成し、それゆえリサイクルに対して大きなハンディを背負っている。「ケミカルリサイクル」は、ポリマーに何らかの化学反応を作用させて、より低分子量の有価な化合物を得ることを目的とする。完全に元のモノマーとして利用できれば、いわゆるクローズドなリサイクルとなるが、これを実現するのは困難であるため、ほかの利用方法をとることが多い。プラスチック一般のリサイクルでは、エステルやアミドのように化学的分解反応が可逆的に可能であったり、解重合できるものは限られており、付加重合系では可逆的とはならないために、いわゆる熱分解による油化、ガス化の位置づけが高い。有価物といっても最終的に燃料として使用するだけでなく、部分的に燃料と原料に振り分ける方法なども提案されており、ケミカルリサイクルとサーマルリサイクルの境界がはっきりしないものも多い。ここでは、燃料あるいは高炉の還元剤として使うような最終的な利用法を除いて、材料として循環させることを前提としたケミカルリサイクルを取り挙げる。

熱硬化性樹脂の中でも、不飽和ポリエステルやポリウレタンでは、エステル結合、ウレタン結合といった加水分解を受けやすい結合が含まれているため、この分解反応を目指した検討が進んでいるようだ¹⁾。以下では、電気絶縁用あるいはFRP用として用いられるエポキシ樹脂をターゲットとしたケミカルリサイクルの現状について概観する^{2,3)}。

2. エポキシ樹脂構造とリサイクルの問題点

エポキシ樹脂を目的としたケミカルリサイクルの研究は、やっと実験室レベルの基礎研究が始まったという段階であろう。これは、以下に述べるエポキシ樹脂の組成の複雑さや、そのための分解生成物の組成の問題、さらには廃棄物の回収の問題などさまざまな障害があるためと考えられる。

硬化したエポキシ樹脂は、いわゆるエポキシ基を複数有するエポキシ主鎖と、架橋を担う硬化剤により構成される。両者と

も多くの種類が用意されており、その組み合わせにより硬化物の構造が異なり、それによってさまざまな物性が得られることが特徴であり、その硬化物の化学構造は非常に多くて複雑である。したがって、ケミカルリサイクルのための分解手法も一律に同じにできない。さらに、複数の樹脂を併用して用いたり、複合材料として強化繊維やフィラーといった副資材が配合されたりすることもしばしばである。

分解生成物中にはこのような充填材や強化材以外にも、不要な副生成物が多く含まれ、リサイクルのためにはその分離技術が求められる。しかしながら分離のコストは一般に大きく、リサイクルにおけるコストアップの一因となる。これに、さらに回収コストも加わるため、エポキシ樹脂の中でも電気・電子部品あるいは工場成形品、加工時の端材、廃材として供給されるもののみがとりあえずの対象となるようだ。

分解反応を容易に受ける構造をもった樹脂あるいは硬化剤を用

図-1 主鎖構造にエステル構造を有するエポキシ樹脂の耐アルカリ性

〔氏名〕 くぼうち まさとし
〔現職〕 東京工業大学大学院理工学研究科
化学工学専攻 助教授
〔趣味〕 ドライブ
〔経歴〕 1986年3月 東京工業大学大学院修士
課程修了
1986年4月 東京工業大学工学部化学
工学科助手
1995年2月 博士(工学)取得(東京
工業大学)
1996年8月 東京工業大学工学部化学
工学科助教授
現在に至る。

平成18.6.26 受理
Chemical Decomposition and Recycling of Epoxy Resins
Masatoshi KUBOUCHI
*東京工業大学大学院化学工学専攻
目黒区大岡山2-12-1, S1-17 (〒152-8552)

いれば、分解を起こすことは容易となる。たとえば、Buchwalterら⁴⁾はアセタール結合を有する脂環式エポキシ樹脂を酸無水物硬化したものについて酸条件下でのアセタール開裂を報告している。また、筆者らもエステル結合を主鎖構造内にもつ酸無水物硬化脂環式エポキシが、比較的低濃度のアルカリ環境でも容易に分解することを得ている(図-1)。しかしながら、これらの樹脂は実用上の信頼性が問題である。また、この方法ではすでに市場ある樹脂の廃棄物処理を解決することはできない。

3. ケミカルリサイクルのための分解法

エポキシ樹脂主鎖の大部分はビスフェノールまたはノボラックであり、これを分解するとフェノール誘導体となる。そこで、フェノール誘導体として利用するか、ここからエピクロヒドリンを利用してエポキシに再合成することが考えられる。これを大別すると以下の三つに集約されるであろう。

3.1 熱分解により利用可能な生成物を目指す方法

400℃程度の高温熱分解あるいは超臨界水等の条件で、ネットワークを形成する樹脂骨格、架橋部を分解し、分解した生成物としてフェノール誘導体混合物を得る方法が挙げられる。できるだけ炭化を防ぐとともに、加熱のためのエネルギーコストを抑えることがポイントとなる。この方法は分解が進むといわゆる油化あるいはガス化となる。

3.2 硬化樹脂を可溶化し、分解物を新しい樹脂の成分として利用する方法

樹脂骨格の一部、あるいは架橋部のみを分解し、元の樹脂における骨格の一部や官能基を残した分解物を得る方法。モノマーに近い分解物が得られれば、これを化学的に反応させて理想的にはモノマーまでたどり着く可能性はあるが、分離技術とコストが問題となる。

3.3 硬化樹脂から樹脂以外の化合物を目指す方法

たとえば炭化させて活性炭など機能性の炭素系材料として利用する方法。

4. ケミカルリサイクル研究の現状

エポキシ樹脂をターゲットとするケミカルリサイクルは、前述のようにいまだコストを含めた問題点が多く、現状では溶媒に可溶な分解物を得てそのキャラクタリゼーションを行うまでの研究が多く、再度樹脂に戻してその物性を評価するところまで至っているものはわずかである。以下に、報告されている研究例を紹介する。

4.1 超臨界・亜臨界流体を利用した分解

超臨界または亜臨界を利用した熱分解が、PET^{5,6)}や架橋PE⁷⁾あるいは多層フィルム⁸⁾など多くのプラスチック種におけるリサイクルで報告されている。物質は臨界温度、臨界圧力以上では気・液の両方の性質を有する高密度の非凝縮性流体となり、気体と同等の高運動エネルギーおよび液体と同等の高分子密度があるため、超臨界は非常に高い反応場として注目されている。なかでも水(臨界条件; 374℃, 22.1 MPa)は安価で取り扱いやすく、かつ環境負荷が少ないといった理由でこの種の研究に使われている。超臨界の一般的な性質に加えて、超臨界水では誘電率(溶媒極性の尺度)とイオン積という反応場に重要

な因子を大幅にかつ連続的に制御できる特徴を有する。このため、室温・大気圧下では溶解しない炭化水素を溶かすことができ、さらに水の解離で生じる酸・アルカリを触媒として加水分解を促進することもできる^{9,10)}。

後藤らは、ノボラック、アミン、酸無水物で硬化させたビスフェノールA型エポキシ樹脂について400℃, 35 MPaの超臨界水によって10分間処理すると、アミンおよび酸無水物による硬化物はエステル結合、アミド結合を含み加水分解しやすいため、この条件ではほぼすべてが分解するが、ノボラック硬化では50%程度しか分解しないことを報告している¹¹⁾。反応場には高温とともに水の密度が高いことが必要であるとしている。岡島らも、酸無水物硬化系のビスフェノールA型エポキシ樹脂について超臨界水による分解を試みている¹²⁾。圧力25 MPa, 300℃では反応時間30分で完全に分解し、少し温度を上げるとメタノールへ可溶なベンゼン環1個程度の低分子量成分が増すが、450℃に至るとガス成分や残渣が増して可溶成分の収率は下がる。これは、臨界温度より低温では高密度の水相が存在して加水分解が優先するが、臨界温度より高温にすると水密度が下がり、熱分解あるいは熱分解後の再結合が起きるためにガス成分や残渣が増加するのが原因である。したがって、亜臨界～超臨界ぎりぎりの条件を提案している。彼らは、同時に炭素繊維強化複合材料についても検討を行っており、320℃以上において高価な炭素繊維の回収ができることを示している。

プリント配線基板などに用いられるエポキシ樹脂をマトリックスとするFRP板は、難燃を目的として臭素が含有されており、焼却すると臭素系ダイオキシン類が発生する恐れがあるため熱回収さえ難しい材料とされている。岡島らはプリント配線基板を亜臨界～超臨界水で処理することで、分解・脱臭素する方法を報告している¹³⁾。圧力25 MPa, 反応時間30分の条件で、280℃ではほとんど分解しないが、それ以上では分解し、290℃では樹脂中の臭素の70%がTHF可溶成分中に、25%が水相中に存在することを示した。さらに、300℃では樹脂はすべてが分解され、臭素の98%が水相中に移行した。さらに温度を上げると、炭化物ができてTHF可溶成分は減るが、ガス中には臭化水素は検出されず、300℃, 25 MPaの亜臨界水で臭素を外界に放出せずにエポキシ樹脂を分解することに成功している(図-2)。

図-2 臭素含有エポキシ樹脂の分解率と臭素存在割合

4.2 加溶媒分解

ポリエステル類をグリコール類中で加熱するとグリコリシスにより分解する^{14,15)}。このような溶媒が被分解物と結合する形で分解を起こす加溶媒分解が、エポキシ樹脂についてもいくつか報告されている。アミン (TETA) で硬化したビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、比較的低い温度、すなわちジエチレングリコール (DEG) の沸点 (245℃) 程度で分解することができる¹⁶⁾。さらに酸無水物硬化のビスフェノール型エポキシでも DEG で分解することに成功している¹⁷⁾。

4.3 水素供与性溶媒 (テトラリン) を利用した分解

エポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂は、分解すると分解時に発生する炭素ラジカルによって再結合を含む結合反応を起こし、最終的に副反応の炭化が進む。これを抑制するため、高温の水素供与性溶媒 (テトラリン、ジヒドロアントラセン、インドリン等) 中で硬化物を分解する方法が Braun ら¹⁸⁾、寺田ら¹⁹⁾によって検討されている。たとえばテトラリンは図-3 に示すようにナフタリンに変化する際に水素ラジカルを放出するため、上記の炭化を抑えることができる。

具体的には、寺田らは、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂をイソシアネート (BDDM) など硬化させた硬化物を 300℃ のテトラリン中で 3 時間加熱すると、ほぼ全量が崩壊して THF に可溶となると報告している。硬化物の熱分解温度は約 350℃ であるから単なる熱媒ではなく、加溶剤分解あるいは触媒として働いて、低温での迅速な分解を可能としたものである。彼らはさらにボンド磁石 (エポキシをバインダとして希土類などの合金粉末を結合した成形磁石) に応用した。この場合にもバインダのエポキシは THF 可溶となり磁性粉末と分離される。回収された磁性粉末を再びボンド磁石に成形したところ、反応性が高く酸化しやすい希土類粉末が 300℃ の空気雰囲気中に晒されたにもかかわらず、リサイクル品は 70% の保磁力を有しており、ここでもテトラリンの還元性が寄与している。

図-3 テトラリンにおける水素ラジカルの発生

4.4 有機アルカリによる方法

有機アルカリ溶液を利用して、常圧でかつ比較的低い温度域でエポキシ樹脂を分解する手法が検討されている。タイら²⁰⁾は、無水フタル酸で硬化したビスフェノール A 型エポキシ樹脂に対して、アミン化合物の高い分解性を利用したケミカルリサイクルを提案している。200℃ でキシリレンジアミン (XDA) により加熱すると 1 時間弱で水飴状になり、分析すると架橋点のエステル結合部が分解されて硬化剤骨格のジアミンとエポキシ主鎖骨格のポリエーテルオール化合物が認められた (図-4)。これらはアミン化合物と水酸基含有化合物であるため、ともにエポキシの硬化剤として反応できる。さらにここで特徴的なのは、溶媒兼分解薬液として使用し分解物相に残存するキシリレンジアミンもまた硬化剤として反応するため、これを分離することなく利用できる (図-5) という点である²¹⁾。彼らは、同様にポリウレタンをジエタノールアミンで分解した分解生成物をエポキシ硬化剤に展開している²²⁾。

熊田ら²³⁾は、アルミナフィラーを 50 wt% 含有する酸無水物硬化エポキシ樹脂を 100℃、4 時間の条件で、無機アルカリを含むさまざまなアルカリ水溶液で処理したところ、無機アルカリおよび 4 級アンモニウムヒドロキシド塩類で分解できることを得た。彼らは、樹脂のリサイクルというよりモールド品の理

図-5 キシリレンジアミンおよび分解物で硬化したビスフェノール A 型エポキシ樹脂のガラス転移温度

図-4 無水フタル酸硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のキシリレンジアミンによる分解²⁰⁾

図-6 アルカリ／有機溶媒下における臭素化エポキシ樹脂 (PCB) の溶解性

め込み金属の回収を主目的としているが、分解液を高濃度としたときには、NaOHでは分解性が低下するのに対し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液は高い分解性を維持し、上述のキシリレンジアミンよりさらに高い分解性を得ている。

4.5 有機溶媒とアルカリを組み合わせる方法

無機アルカリと有機溶媒の組み合わせによる、臭素化エポキシ樹脂を含有するプリント配線基板 (PCB) の分解方法が堀内らにより検討されている²⁴⁾。臭素化エポキシ樹脂をフェノールノボラックあるいはジシアングジアミドで硬化させたガラス布に対してKOHとN-メチル-2-ピロリドン (NMP) で100℃、1時間の処理を行うと、単独ではほとんど溶解しないものが、場合によって94%の溶解率を示す。この場合、臭素化率の高いもののほど分解速度が速いのが特徴である (図-6)。

5. 硝酸を用いたエポキシ樹脂のリサイクル方法

筆者らは、耐食FRPやライニング材料の耐久性を検討している中、逆転の発想により、むしろ劣化が非常に顕著なアミン硬化エポキシ樹脂と硝酸の組み合わせをこのリサイクルのための分解に使うことを検討している。上述の手法は、そのほとんどが熱またはアルカリを用いた分解に基づいているのに対して、本手法は酸で分解する点でも特徴的である。以下に、われわれの研究例を紹介する。

5.1 アミン硬化エポキシ樹脂の硝酸分解

筆者らはエポキシ樹脂の耐酸性について検討する中²⁵⁾、高濃度の硝酸水溶液中ではアミンで硬化したエポキシ樹脂が激しく分解することから、この現象を応用したケミカルリサイクル法を検討している²⁶⁾。なかでも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を1,8-p-メンタンジアミン (MDA) で硬化させたものは、硝酸4M、80℃において図-7に示すように、2mmの厚さの板状樹脂は150時間ですべて溶解し、粘性の高い分解物、針状の析出結晶が得られるとともに、硝酸水溶液中から有機溶媒で抽出して得られる成分が回収できる。この抽出物は、最大で元の樹脂重量基準の約80%に達し、後述するようにビスフェノール骨格を残しながら粘性分解物がさらに分解したものと分析された。

図-7 4M硝酸によるビスフェノールA型エポキシ樹脂／1,8-p-メンタンジアミン硬化物の分解

図-8 1,8-p-メンタンジアミン (MDA)

図-9 TGDDM/DDM硬化物構造

一方、析出した結晶は、これらの分解がさらに進んだピクリン酸であった²⁷⁾。

ここで用いた硬化剤MDAの化学構造は図-8であり、アミンが3級炭素に結合している点が分解を促進していると考えている。しかしながらMDAは汎用的な硬化剤ではないので、ジアミノジフェニルメタン (DDM) で行ったところ分解速度は遅くなるが分解可能であった。DDM硬化剤を使う場合でも、エポキシ主剤をテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM) とすれば、主鎖と架橋の両方の骨格化学構造が同じとなるため、独特の対称性と繰り返し構造をもった硬化物 (図-9) となる。C-N結合の密度が増えて分解が速くなるとともに、分解生成物の分子量分布がシャープになり、効率的なリサイクルが期待される^{28,29)}。

5.2 硝酸分解物の評価

比較的マイルドな条件で初期の樹脂骨格を残した化合物が高収率で得られるので、この抽出回収物によるケミカルリサイクルを検討することとした。そこで、MDA硬化ビスフェノールF型エポキシ樹脂を80℃の4M硝酸100時間浸せき後の抽出物お

図-10 4M硝酸によるビスフェノールF型エポキシ樹脂／1,8-p-メンタンジアミン硬化物の分解生成物の分子量分布

よび粘性分解物の分子量分布を測定したところ、図-10に示す結果を得た。図より、抽出物は粘性分解物の分子量分布の形を保ちながら低分子量側にシフトしていることがわかる。よって、粘性分解物は分解過程において生じた分子量の大きい中間生成物であると考えられる。抽出物は主に四つのピークからなる。図中に示したビスフェノールF型エポキシ樹脂のモノマーおよびダイマー分子量と比較して、分解物のピーク分子量はそのモノマーからダイマー程度のところに分布している。これまでの分析により、主鎖骨格を残した1量体および2量体程度の化合物、およびそれらがニトロ化した化合物など多様な化合物が混合していると考えられる。

5.3 リサイクル成形品の評価

ピクリン酸の生成を抑えて抽出物を得るためには、ビスフェノール骨格の切断が抑止できるビスフェノールF型がよく、6M硝酸で分解して得た抽出物を、酸無水物硬化のエポキシ樹脂中に混合してリサイクル樹脂硬化物を作製したところ、図-11に示すように抽出物を加えるとむしろ強度が上昇するという結果を得た。同様に、リサイクル材の熱的特性を調べるためDSC測定を行ったところ、未添加の材料ではガラス転移温度 (T_g) が約104℃であるのに対し、抽出物を25%加えたものでは T_g が122℃に上昇しており、耐熱性も向上していることが明らかになった。酸無水物では硬化の反応速度が遅いので、しばしば3級アミンなどの硬化促進剤を添加するが、抽出物中にその働きをする成分が含まれているものと推定される³⁰⁾。

前述の図-10では、回収される抽出物に大きく四つのピークが存在することを示した。これらをピークごとに液体クロマトグラフにより分取して、ピークごとのリサイクル品（10%添加品）を作製し、その強度と弾性率を評価したところ、図-12に示すような結果を得た²⁷⁾。すなわち、バージンの樹脂（抽出物添加量0 phr）に比べて、ピーク3あるいはそれより高分子量のピーク4では比較的高い機械的物性が得られるが、ピーク2ではむしろ悪くなる。5.1および5.2で考察したように、硝酸による分解が進むと主鎖骨格が保持されなくなり、最終的にはピクリン酸にまで分解が進むので、ピーク2は分解が過度に進んだ

図-11 リサイクル硬化物の曲げ、引張強度

図-12 抽出物ピークごとに作製したリサイクル硬化物の曲げ強度と曲げ弾性率

化合物を多く含むものと推定される。実際、ピーク3以上の成分を多く含むほど機械物性は高くなるので、現在この観点から分解条件の最適化を検討している³¹⁾。

FRPの場合には、マトリックスが分解されると同時に繊維が分離されるが、得られるガラス繊維を検討したところ、汎用のEガラスでは元の1割程度まで強度が低下してしまうが、耐酸グレードの繊維を用いれば8割程度の強度を保持する³²⁾。Liuらはわれわれと同様に硝酸を用いて炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の分解を試みており、樹脂分解物の構造解析とカーボン繊維の回収を得ている³³⁾。

6. おわりに

ヨーロッパでは2005年よりいわゆるWEEE（Waste Electrical and Electronic Equipment）廃電気電子指令によりすべての機器が容易にリサイクルを求められている³⁴⁾。エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂はリサイクルに関してさまざまな問題を抱えているが、今やリサイクル手段をもたない材料は将来がないと言っても過言ではなくなってきた。さまざまな方面から根気よく取り組んでいく必要がある。

文 献

- 1) 前川一誠：強化プラスチック, **52**, 251 (2006).
- 2) エポキシ樹脂技術協会編, 松井泰雄：“総説 エポキシ樹脂”, 第2巻, 146, エポキシ樹脂技術協会 (2003).
- 3) 越智光一, 沼田俊一監修, 久保内昌敏：“電子部品用エポキシ樹脂の最新技術”, 143, (株)シーエムシー出版 (2006).
- 4) S. L. Buchwalter, L. L. Kosbar : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 249 (1996).
- 5) 阿尻雅文：化学工学論文集, **23** [4], 505 (1997).
- 6) T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, S. Yoda, Y. Takebayashi, I. Okajima, C. Kamizawa : *Polym. J.*, **31**, 714 (2000).
- 7) 後藤敏晴, 山崎孝則, 岡島いづみ, 菅田 孟, 三好利一, 林 繁信, 佐古 猛：高分子論文集, **58** [12], 703 (2001).
- 8) 佐古 猛, 岡島いづみ, 菅田 孟, 大竹勝人, 竹林良浩, 神澤千代志, 友永文昭：高分子論文集, **56** [1], 24 (1999).
- 9) S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, M. T. Klein, S. C. Paspek : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 143 (1988).
- 10) 岡島いづみ, 佐古 猛：日本ゴム協会誌, **77**, 353 (2004).
- 11) 後藤純也, 大鳥利行, 猪股 宏, 新井邦夫：第46回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, **29**, (1996).
- 12) 岡島いづみ, 山田和男, 菅田 孟, 佐古 猛：化学工学論文集, **28** [5], 553 (2002).
- 13) 岡島いづみ, 佐古 猛：高分子論文集, **58**, 692 (2001).
- 14) S. Aslan, B. Immirzi, P. Laurienzo, M. Malinconico, E. Martuscelli, M. G. Volpe, M. Pelino, L. Savini : *J. Mater. Sci.*, **32** [9], 2329 (1997).
- 15) K. H. Yoon, A. T. DiBenedetto, S. J. Huang : *Polymer*, **38**, 2281 (1997).
- 16) K. E. Gersifi, N. Destais-Orvoen, G. Durand, G. Tersac : *Polymer*, **44**, 3795 (2003).
- 17) K. E. Gersifi, G. Durand, G. Tersac : *Polymer Degradation and Stability*, **91** [4], 690 (2005).
- 18) D. Braun, W. vonGentzkow, P. P. Rudolf : *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 25 (2001).
- 19) 寺田貴彦, 大西 宏, 川上哲司：日本金属学会誌, **56** [7], 627 (2001).
- 20) 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).
- 21) C. M. Tai, T. Gotanda, K. Tsuda : *Proc. Intrn. Sympo. 39th Ann. Conf. Metallurgists of CIM, Environment Conscious Materials; Ecomaterials*, 237 (2000).
- 22) カオミンタイ：日本化学会第 79 回春季年会講演予稿集 II, 830 (2001).
- 23) 熊田輝彦, 長 江偉：第33回FRPシンポジウム講演論文集, 111 (2005).
- 24) 堀内 猛, 清水 浩, 柴田勝司：日立化成テクニカルレポート, **36**, 33 (2001).
- 25) H. Sembokuya, T. Nishiyama, M. Kubouchi, K. Tsuda : *Materials Science and Technology*, **39** [3], 121 (2002).
- 26) M. Kubouchi, K. Tsuda, T. Nishiyama, H. Hojo : *Adv. Composites Let.*, **4**, 13 (1995).
- 27) 久保内昌敏, 仙北谷英貴, 八牧孝介, 津田 健：ネットワークポリマー, **25** [3], 146 (2004).
- 28) 仙北谷英貴, 山本秀朗, 党 偉榮, 久保内昌敏, 津田 健：ネットワークポリマー, **23**, 178 (2002).
- 29) W. Dang, M. Kubouchi, H. Sembokuya, K. Tsuda : *Polymer*, **46**, 1905 (2005).
- 30) W. Dang, M. Kubouchi, S. Yamamoto, H. Sembokuya, K. Tsuda : *Polymer*, **43**, 2953 (2002).
- 31) 原 万紀子, 久保内昌敏, 酒井哲也, 津田 健：化学工学会関東支部50周年記念大会学生賞ポスター発表, CD-学生21 (2005).
- 32) W. Dang, M. Kubouchi, T. Maruyama, H. Sembokuya, K. Tsuda : *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, **18**, 49 (2002).
- 33) Y. Liu, L. Meng, Y. Huang, J. Du : *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1912 (2004).
- 34) L. Darby, L. Obara : *Resources Conservation & Recycling*, **44**, 17 (2005).