報 文

一般報文

(昭和51年12月16日受理)

2,5-ジクロロテレフタル酸からのポリアミド およびポリエステル*

京都工芸繊維大学繊維学部 清造 剛・内野規人
京都府立大学女子短期大学部 永田 実

POLYAMIDES AND POLYESTERS FROM 2,5-DICHLOROTEREPHTHALIC ACID*

By Tsuyoshi Kiyotsukuri**, Minoru Nagata*** and Norito Uchino**

** (Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

*** (Department of Clothing Science, Junior Women's College of Kyoto
Prefectural University, Shimogamo, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

Polyamides were prepared from 2,5-dichloroterephthalic acid with hexamethylenediamine, ethylenediamine, piperazine, 2,5-dimethylpiperazine, *p*-phenylenediamine, *m*-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminodiphenylmethane or 4,4'-diaminodiphenylsulfone. Polyesters were also prepared from 2,5-dichloroterephthalic acid with bisphenol-A, resorcinol, hydroquinone or ethylene glycol. Synthesis and properties of these chlorinated polymers were compared with those of non-chlorinated polymers prepared from terephthalic acid to examine the effect of chlorine substitution.

η_{sp}/C of polymers obtained by the interfacial or low temperature solution polymerization method decreased by chlorine substitution. Crystallinity, melting point and decomposition starting point measured by DTA also decreased by chlorine substitution. The ratio of melting point ($^{\circ}\text{K}$) of chlorinated to non-chlorinated polymer was about 0.92 for polyamides having flexible chain, and was smaller for polyamides having rigid chain and for polyesters having no intermolecular hydrogen bond. Effect of chlorine substitution on TG curves was remarkable for nylon-6T and was little for PET, while chlorinated PET was self-extinguishing when removed from a flame. Chlorinated polymers had better solubility to organic solvents.

(Received December 16, 1976)

1. 結 言

テレフタル酸はポリエステルやポリアミドの原料として広く利用されているが、テレフタル酸のベンゼン環の水素をハロゲン原子で置換したハロゲン化テレフタル酸からのポリエステルやポリアミドに関する研究は極めて少なく、特許を別にすれば秋吉らの報告¹⁾がみられる程度のものである。ところで、ハロゲン原子は近年難燃剤として脚光を浴びており、種々の含ハロゲン難燃剤が開

発されているが、ポリエステルやポリアミドの分子構造中へのハロゲン原子の導入によって、仕上や洗たくなどに対する堅ろう度の高い難燃性の賦与が期待される。さらに高分子鎖中へのハロゲン原子の導入は、ハロゲン系溶剤などに対する溶解性を増し、最近注目を集めている全芳香族系のポリアミドやポリエステルの成型性を高めることが期待される。

そこで本研究では、まず原料的に入手しやすい2,5-ジクロロテレフタル酸を取り上げ、これと9種のジアミンとからポリアミドを合成し、また3種のビスフェノールおよびエチレングリコールとからポリエステルを合成した。そして塩素置換基がこれらの重合体の合成や物性に

*この報文を「ハロゲンを有する縮合系重合体および繊維に関する研究(第1報), Studies on Halogen-Containing Condensation Polymers and Fibers (Part 1)」とする。

及ぼす影響を、塩素置換基のないテレフタル酸からの同種の重合体と比較することによって検討した。

2. 実験法

2.1 単量体

本研究で使用する単量体の化学構造および略号を図1に示す。

2.1.1 酸クロリド

Tの酸クロリドは市販1級品を*n*-ヘキサンで再結晶して精製した。mp. 79~80°C(文献値²⁾ 81.2°C)。T_{Cl2}の酸クロリドはT_{Cl2}と塩化チオニルから常法により合成し、蒸留および再結晶により精製した。bp. 124~125°C/3 mmHg, mp. 74~75°C(文献値¹³⁾ 80.5~81°C)。

2.1.2 ジメチルエステル

TのジメチルエステルはTとメタノールから硫酸を触媒とし常法により合成し、メタノールで再結晶して精製した。mp. 142°C(文献値³⁾ 141~142°C)。

T_{Cl2}のジメチルエステルもT_{Cl2}から上記と同じ方法で合成し、メタノールで再結晶して精製した。mp. 137.5°C(文献値¹⁾ 137~138°C)。

2.1.3 ジアミンおよびビスフェノール

いずれも市販品を蒸留あるいは再結晶により精製した。

2.2 重縮合

2.2.1 溶液重縮合

界面重縮合法(IP法)および低温溶液重縮合法(SP法)の重合条件を表1にまとめて記した。なお混合方法は、IP法の場合はジアミン水溶液またはビスフェノール水溶液中にすみやかに酸クロリド溶液を投入する方法を、SP法のP, M, O, CおよびSの場合はMorganの方法⁴⁾

Diacid Monomer

Diamine Monomer

Bisphenol Monomer

Glycol Monomer

Fig. 1. Chemical structure of monomer.

Table 1. Conditions of polycondensation.

Diamine or bisphenol	Process ^{a)}	Solvent	Temp. (°C)	Time (min)	Total solute ^{b)}		
					Diacid chloride (mol/l)	Diamine or bisphenol (mol/l)	Acid acceptor
6 2	IP	CH ₂ Cl ₂	5	10	0.014	0.08	KOH 0.16(mol/l)
Pip DMPip	SP	CHCl ₃	room	5	0.25	0.20	(C ₂ H ₅) ₃ N 2.8 ml/50 ml
P M O C S	SP	NMP	<0	30	0.50	0.50	NMP
A R H	IP	CHCl ₃	room	10	0.083	0.167	NaOH 0.334(mol/l)

^{a)} IP; stirred interfacial system, SP; low temperature solution system.

^{b)} Mole ratio of diacid chloride to diamine or bisphenol=1.

を参考にし、ジアミンを溶媒のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶かし、ドライアイス-メタノールで冷却して固化させ、それに酸クロリドを固形のまま加えてから解凍する方法を用いた。

反応後、ヘキサメチレンジアミンやエチレンジアミンの重合物については生成した沈殿を汙別し、熱水で十分洗浄後、さらに水洗した。PipとDMPipの重合物についてはn-ヘキサン中へかきまぜながら投入して沈殿させて汙別し、水およびアセトンで十分洗浄した。P, M, O, CおよびSの重合物については多量のメタノール中にかきまぜながら投入して沈殿させて汙別し、水で十分洗浄した後、メタノール中で還流加熱し、溶媒などの不純物を除去し、再びメタノールとアセトンで十分洗浄した。A, RおよびHの重合物については生成した沈殿を汙別し、乳化剤などを除去するため水で十分洗浄し、最後にアセトンで洗浄した。得られた重合物はいずれも減圧下に60℃で10 hr乾燥した。

2.2.2 溶融重合

ガラス製縮合管にジメチルエステル5g, エチレングリコール10ml, 触媒として酢酸亜鉛16.4mgを入れ、精製したN₂気流中で197℃で1 hr加熱して生成するメタノールを留去し、ついで240℃で1 hr加熱して過剰のエチレングリコールを留去し、その後減圧下に280℃で3 hr加熱した。

2.3 溶液粘度

試料0.1gをポリアミドについては濃硫酸10mlに、ポリエステルについてはテトラクロロエタン/フェノール(重量比40:60)10mlに、それぞれ溶解し、ウペローデ型粘度計を用いて30℃で還元比粘度(η_{sp}/C)を測定した。

2.4 示差熱分析

島津DT-2B型示差熱分析装置を用い、試料約100mgをボトム法で充填して、昇温速度20℃/min, 感度±50μVでN₂ガス気流中で測定した。示差熱曲線はベースラインの上部を発熱、下部を吸熱で示した。そして吸熱ピークの頂点の温度を融点(T_m)とした。また肉眼的観察によるガス発生開始温度を熱分解開始点(T_d)とし、示差熱曲線中に矢印で示した。

エチレングリコールとのポリエステルについては上記装置に、マイクロ試料容器を付加し、試料量10mg, 昇温速度10℃/min, 感度±50μVでN₂ガスふん囲気中で測定した。

2.5 熱重量分析

試料100mgを精秤し、上記の示差熱分析装置に入れて空気中で20℃/minで所定温度まで昇温し、そこですみやかに試料を取り出してその重量減を測定することに

より、逐次的に熱重量変化を測定した。

2.6 溶解性試験

粉末試料を用い、その10mgを試験管に入れ、0.3~0.5mlの溶媒を加えて室温における溶解状態を観察し、室温で溶けない場合は、その溶媒が沸騰しはじめるまで加熱してその状態を観察した。その結果を室温で溶けるものを++, 加熱して溶けるものを+, 加熱しても溶けないものを-で示した。

3. 結果と考察

3.1 溶液粘度

重合物の収率と還元比粘度をポリアミドについては表2に、ポリエステルについては表3にそれぞれ示す。なおポリエステルのRT, RTCl₂およびHTについては溶媒がみつからなかったため測定しなかった。

TCl₂からの重合物の溶液粘度をTからの重合物のそれと比較するとポリアミド、ポリエステルとも低くなっている。Norrisら⁹⁾は、ベンジクロリドとエタメルとの反応において、ベンジクロリドのベンゼン核の塩素置換基が反応に及ぼす影響を検討し、2,5-位に塩素が置換された場合は、無置換の場合とくらべて14.1倍も反応速度が遅くなることを示した。またこれが2,4-あるいは3,4-塩素置換体よりも反応速度が遅いことから、この原因を塩素原子の立体障害によるものとした。この事実から、TCl₂からの重合物の溶液粘度が低くなった原因も2,5-位に置換された2個の塩素原子による立体障害によるものと思われる。

Table 2. Yield and η_{sp}/C of polyamides.

Diamine	Polyamide from T		Polyamide from TCl ₂	
	Yield (%)	η_{sp}/C (dl/g)	Yield (%)	η_{sp}/C (dl/g)
6	90	1.39	90	0.22
2	78	1.08	90	0.32
Pip	64	0.42	76	0.34
DMPip	85	0.56	74	0.29
P	92	0.32	71	0.16
M	98	0.25	87	0.18
O	91	0.38	99	0.34
C	95	0.36	90	0.22
S	85	0.37	67	0.17

Table 3. Yield and η_{sp}/C of polyesters.

Bis-phenol	Polyester from T		Polyester from TCl ₂	
	Yield (%)	η_{sp}/C (dl/g)	Yield (%)	η_{sp}/C (dl/g)
A	84	1.90	86	0.86
R	73	—	57	—
H	59	—	oil product	—
E_g	—	0.61 ^{a)}	—	0.57 ^{a)}

a) Intrinsic viscosity.

IP法で合成したポリアミドの6TCl₂と2TCl₂およびポリエステル(ATCl₂)は、それらのTからの重合物とくらべて溶液粘度が顕著に低いことが注目される。試みにPipTとPipTCl₂をIP法で合成したところ、前者の η_{sp}/C は0.36、後者のそれは0.10であり、その差はSP法による差よりも大きかった。

ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレン2,5-ジクロロテレフタレート(PETCl₂)の場合は E_g の低反応性のために、溶液重合法で調製することは困難である。著者らもIP法とSP法でPETの合成を試みたが、油状物質しか得られなかった。そこで実験法の2.2.2に記した熔融重合法による調製を行った。熔融重合法では溶液重合法と異なり重合物の溶液粘度(表3)はほとんど相違しておらず、塩素置換基の立体障害があまり影響していないが、これは反応時間が長く反応温度が高いことによるためであろう。

3.2 示差熱分析(DTA)

重合物のDTA曲線をポリアミドについては図2に、ポリエステルについては図3にそれぞれ示す。また T_m と T_d をポリアミドについては表4に、ポリエステルについては表5にそれぞれ示す。

図2のDTA曲線で、TCl₂からの重合物のほうがTからの重合物よりも融解ピーク面積は小さく、またブロー

ドである。この傾向は、脂肪族-芳香族ポリアミドよりも全芳香族ポリアミドのほうが顕著である。これより、塩素置換基が分子鎖の充填性を阻害し、重合体の結晶性を低下させることが推定される。

表4で T_m と T_d はいずれもTからの重合物にくらべてTCl₂からの重合物のほうが低くなっており、 T_m や T_d が低下したのは、明らかに塩素置換基による影響と考えられる。絶対温度でのTからの重合物の T_m とTCl₂からの重合物の T_m との比を表の右端に示したが、ポリアミドの場合には、PとMからの全芳香族ポリアミドおよびPipとDMPipからのピペラジン系ポリアミドを除いて、この比はほぼ0.92付近にあるようである。芳香族ポリアミドやピペラジン系ポリアミドの場合には、この比が0.92よりかなり小さくなっているが、これは主鎖中に屈曲性の基がなく分子鎖が剛直であるために、塩素置換基による立体障害が結晶格子中の分子鎖の充填性をより阻害することによるものであろう。

図3の全芳香族ポリエステルは図2のポリアミドとく

Table 4. $T_m^a)$ and $T_d^b)$ of polyamides.

Diamine	Polyamide from T		Polyamide from TCl ₂		Ratio of T_m (°K) (TCl ₂ /T)
	T_m (°C)	T_d (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)	
6	355	422	295	342	0.90
2	436	398	382	366	0.92
Pip	470	440	360	335	0.85
DMPip	463	439	300	271	0.78
P	540	502	345	310	0.76
M	450	420	325	300	0.83
O	470	457	414	370	0.93
C	445	430	390	363	0.92
S	426	396	370	362	0.93

a) Melting point.

b) Decomposition starting point.

Table 5. T_m and T_d of polyesters.

Bisphenol	Polyester from T		Polyester from TCl ₂		Ratio of T_m (°K) (TCl ₂ /T)
	T_m (°C)	T_d (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)	
A	350 ^{a)}	395	240 ^{b)}	336	0.82
R	428	436	267	365	0.77
H	470	480	—	—	—
E_g	248	380	157	352	0.81

a) Literature value from Morgan.⁶⁾

b) Measured by hot-plate method.

Fig. 2. DTA curves of polyamides from T or TCl₂.

Fig. 3. DTA curves of polyesters from T or TCl₂.

らべて融解ピーク面積が小さく、顕著に結晶性が低下している。またAからのポリエステルとO, CおよびSからのポリアミド, RからのポリエステルとMからのポリアミド, あるいは E_g からのポリエステルとエチレンジアミンからのポリアミドのように類似の分子構造を有する重合体を比較すると、ポリエステルのほうがポリアミドよりも T_m の比は小さくなっている。これらの現象の原因は、ポリエステルでは分子鎖間に水素結合が形成されないために、分子鎖間の凝集力が小さくて分子鎖の充填性が阻害され、この傾向が塩素置換基の立体障害によってさらに強められるためであろう。

PETは衣料用繊維などを中心として広く利用されており、PET $_{Cl_2}$ についても難燃性繊維などへの利用が考えられるのでやや詳細に検討した。結晶性試料は、熔融重縮合法で調製した重合物を N_2 気流中でメタクレゾールに200℃で溶解し、メタノール中に投入して析出させた沈殿をろ別し、メタノールにより溶剤を抽出除去して得た。なお無定形試料は、上記粉末10mgをDTAパンに充填し、 T_m より少し上の温度で融解し、ドライアイスアセトン中に投入し急冷して調製した。

上記のようにして得た結晶性および無定形試料の昇温および降温によるDTA曲線を図4に示す。無定形試料の昇温DTA曲線には、ガラス転移(T_g)に基づく吸熱変曲点が観察される。さらにPETでは結晶化に基づく発熱ピーク(T_{cc})、融解に基づく吸熱ピーク(T_m)および降温時の結晶化に基づく発熱ピーク(T_{mc})が観察されるが、PET $_{Cl_2}$ ではこれらはみられない。このことはPET $_{Cl_2}$ が結晶化しにくいことを示すものである。

PET $_{Cl_2}$ の結晶性試料のDTA曲線には、融解に基づく3個の吸熱ピークが存在することが注目される。この試料の熱処理によるDTA曲線の変化を図5に示したが、熱処理して結晶化を促進させると低温側の2個の融解ピークは形状が複雑に変化するが、高温側の157℃付近の融解ピークはそのまま面積が増大し、130℃、10hrの乾燥熱処理では低温側の融解ピークは消失して、157℃のみ

Fig. 5. Effect of heat-treatment on DTA curves of PET $_{Cl_2}$.

に明瞭な融解ピークが観察される。このような熱処理による多重融解ピークの出現やその変化に関しては、ナイロン66⁷⁾やPET⁸⁾などについて既に報告されている。

PETとPET $_{Cl_2}$ の T_m にはかなり大きな差異がある。著者ら⁹⁾はポリエチレン1,2-ジフェノキシエタン-P,P'-ジカルボキシレートのベンゼン環のメチルおよびメトキシル置換基が融点降下に及ぼす影響を検討し、置換基がメトキシル基程度に大きくなってはじめて側鎖の影響が顕著に現われることを報告したが、ベンゼン環を2個の塩素原子で置換するとこの影響がさらに顕著になることは注目される。

3.3 熱重量分析(TG)

6Tと6T $_{Cl_2}$ のTG曲線およびDTA曲線を図6に示す。図2の6Tおよび6T $_{Cl_2}$ の N_2 ふん囲気中でのDTA曲線では融解終了後に分解が起こっているが、空気中では融解開始と同時に分解も開始し、DTA曲線は複雑に変化

Fig. 4. DTA curves of amorphous and crystalline samples for PET and PET $_{Cl_2}$.

Fig. 6. TG and DTA curves of 6T and 6T $_{Cl_2}$ in air.
----- 6T, ——— 6T $_{Cl_2}$.

しており、複雑な分解反応が起こっていることが示唆される。久世ら¹⁰⁾は、全芳香族ポリアミドが320~360℃で重量損失が始まり、550℃までにほぼ完全に分解することを報告しているが、6Tの場合もこれに類似しているようである。しかし6T_{Cl₂}の場合には、熱分解は6Tより速く起こるが、450~500℃の高温でも重量損失が60~70%と少なく、難燃性が向上していることがわかる。この原因としては、神戸ら¹¹⁾がブロム化エポキシ樹脂の熱分解反応で報告したと同様に、6T_{Cl₂}の熱分解過程においては、炭化反応がより低温で進行して、分子の巨大化を促進することにより可燃性の低分子気体の発生を抑制し、補給を断絶するなどの効果によるものと思われる、これには発生する塩化水素の触媒作用が関与していると考えられる。

PETとPET_{Cl₂}のTG曲線およびDTA曲線を図7に示す。これらのポリエステルは上記のポリアミドと異なり、融解終了後に熱分解が起こっている。また分解のDTA曲線は、ポリアミドとくらべてより単純である。重量損失速度が最大となる温度は380℃付近であり、これはPETとPET_{Cl₂}とであまり差はないようである。ただし500℃ではPETの重量損失が100%近いのに対して、PET_{Cl₂}では約90%であり、分解の程度が若干小さい。難燃性の1つの目安となる熱分解残査の量は、ポリアミドの6T_{Cl₂}では30~40%であったのに対してポリエステルのPET_{Cl₂}では10%であり、ポリエステルのほ

Fig. 7. TG and DTA curves of PET and PET_{Cl₂} in air.

----- PET, ——— PET_{Cl₂}.

うが難燃性が悪いようである。この原因は、難燃化(自己消炎性)に必要な難燃剤濃度が、塩素の場合、ナイロンでは3.5~7%で済むのに対しポリエステルでは25%とかなり多く必要である¹²⁾ことに関係するものと思われる。すなわち、塩素濃度は6T_{Cl₂}では22.7%, PET_{Cl₂}では27.2%であり、6T_{Cl₂}は自己消炎性に必要な濃度の3~6倍の塩素があるためTG曲線に大きな差が現われたものと思われる。PET_{Cl₂}はTG曲線ではあまり大きな差は現われなかったが、ガスバーンによる燃焼試験を行ったところ、PETでは炎を取り去っても燃焼が継続したが、PET_{Cl₂}では炎を取り去ると直ちに消炎し、明

Table 6. Solubility^{a)} of polyamides from T / from T_{Cl₂}.

Solvent	Diamine								
	6	2	Pip	DMPip	P	M	O	C	S
Sulfuric acid	++/++	++/++	++/++	++/++	++/++	++/++	++/++	++/++	++/++
Trifluoroacetic acid	++/++	++/++	+/-	++/+	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
N-methyl-2-pyrrolidone	-/+	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/+	-/+	+/-
Dimethylformamide	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Dimethylformamide/ Lithium chloride (95:5 by wt.)	-/+	-/-	-/-	-/-	-/+	-/+	+/+	-/+	+/+
Chloroform	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Chlorobenzene	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Phenol	-/+	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
m-Cresol	+/+	-/-	-/-	+/+	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
o-Chlorophenol	-/+	-/-	-/-	+/+	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Tetrachloroethane	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Dimethylsulfoxide	-/+	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-

^{a)} Soluble cold (++) ; soluble hot (+) ; insoluble (-).

Tested at concentration of 10 mg of polymer in 0.3~0.5 ml of solvent.

Table 7. Solubility of polyesters from T /from T_{Cl2}.

Solvent	Bisphenol			E _g
	A	R	H	
Sulfuric acid	+ / + (dec.) (dec.)	+ / + (dec.) (dec.)	+ / (dec.)	++/++
Trifluoroacetic acid	-/-	-/-	-/-	++/++
N-methyl-2-pyrrolidone	-/-	-/-	-/-	-/+
Dimethylformamide	-/-	-/-	-/-	-/+
Dimethylformamide/ Lithium chloride (95:5 by wt.)	-/-	-/-	-/-	+/+
Chloroform	-/-	-/-	-/-	-/+
Chlorobenzene	-/-	-/-	-/-	-/+
Acetone	-/-	-/-	-/-	-/-
Methanol	-/-	-/-	-/-	-/-
Pyridine	-/-	-/-	-/-	-/+
Phenol	-/-	-/-	-/-	+/++
m-Cresol	+/+	+/+	-/-	++/++
o-Chlorophenol	+/++	+/+	-/-	++/++
Tetrachloroethane	-/-	-/-	-/-	+/++
Phenol-Tetrachloro- ethane (60:40 by wt.)	++/++	-/-	-/-	++/++
Dimethyl sulfoxide	-/-	-/-	-/-	-/+

白に自己消炎性が観察された。

3.4 溶解性

溶解性試験の結果をポリアミドについては表6に、ポリエステルについては表7に示す。重合体の構造により溶解性は顕著に相違しているが、T_{Cl2}からの重合体のほうがTからの重合体よりも溶解性は増大しているようである。とくに、脂肪族-芳香族重合体である6T_{Cl2}(表6)やPET_{Cl2}(表7)は、塩素置換基のない6TやPETとくらべて溶解性の増大が顕著である。また濃硫酸以外の溶媒には溶解しにくいP, M, O, CおよびSからのポリアミドが、塩素の導入により室温でジメチルホルムアミド-塩化リチウム(重量比95:5)溶媒に可溶となったことも注目されよう。含塩素溶媒に対する溶解性の増大も、一部の重合体についてo-クロロフェノールで認められる。

文 献

- 1) 秋吉三郎, 岡村陸彦, 橋本静信; 工化, **57**, 214 (1954)
- 2) P. W. Morgan, S. L. Kwolek; *J. Polymer. Sci.*, **A2**, 181 (1964)
- 3) 星野敏雄, 依田直也訳; 「高分子合成実験法」, 東京化学同人, P.100(1962)
- 4) P. W. Morgan; 日特公, 昭35-14399
- 5) J. F. Norris, V. W. Ware; *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1418 (1939)
- 6) P. W. Morgan; "Condensation Polymers" Interscience Publishers, P. 335 (1965)
- 7) たとえば, J. P. Bell, T. Murayama; *J. Polymer. Sci.*, **A2**, 7 1059 (1969)
- 8) たとえば, J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dumbleton; *J. Polymer. Sci.*, **A2**, 6, 1773 (1968)
- 9) 今村力造, 清造 剛, 山本吉威, 三軒 齊, 堀尾正雄; 織学誌, **23**, 58(1967)
- 10) 久世勝郎, 三輪慎治; 工化, **71**, 129(1968)
- 11) 神戸博太郎; 「高分子の熱分解と耐熱性」, 培風館, P. 287(1974)
- 12) J. W. Lyons; "The Chemistry and Uses of Fire Retardants" Wiley Intersciences, N.Y., P. 14 (1970)
- 13) S. Levy, A. Curchod; *Berichte*, **22**, 2109 (1889)