熱可塑性樹脂/熱硬化性樹脂アロイの熱分解挙動解析

石井 義行*¹・反田 久美*¹

(受付 2002 年 11 月 22 日・審査終了 2003 年 1 月 22 日)

要 旨 反応誘起相分離構造をもつポリフェニレンエーテル/トリアリルイソシアヌレートアロイ (PPE/TAIC アロイ) は、低誘電率と高耐熱性を兼ね備えた材料であり、電子材料分野で実用化されているが、非ハロゲン系難燃処方¹⁾の確立が急務である。本研究では PPE/TAIC アロイを用いて非ハロゲン系難燃処方を確立する上で重要である熱分解挙動の速度論的解析、および、難燃性の指標とされる酸素指数について検討を行った。難熱分解性樹脂である PPE と易熱分解性樹脂である TAIC をアロイ化すると、PPE 自身の熱分解が促進されることがわかった。パイロライザー装着熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC/MS) による分解生成物の解析の結果、PPE の熱分解前駆体であるメチレンブリッジ構造への転移反応が、TAIC とのアロイ化によって抑制されていることが示唆された。

1 緒 言

情報機器の小型化、高速化の進展とともに、部品を実装するプリント基板もその特性の向上が求められている¹⁾。プリント基板はガラスクロスに熱硬化性樹脂を含浸させたものであり、熱硬化性樹脂には一般にエポキシ樹脂が用いられているが、電子機器の小型化、信号伝播速度 (クロック周波数) の高速化が進むと、プリント基板自身にも、低誘電率、低誘電正接、高耐熱性が要求されつつある²⁾。したがってプリント基板を構成する樹脂にも同様の特性が要求されており、エポキシ樹脂自身の改良、あるいは、新規の樹脂系材料への移行が進んでいる。

ポリフェニレンエーテル (ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)) (PPE) は、誘電率 2.45、誘電正接 0.0007 を有し、非常に電気的特性に優れている熱可塑性樹脂である³⁾。また、耐熱性の指標としてのガラス転移温度 (T_g) は、210℃ と高く、さらに吸水特性、耐酸・アルカリ性も良好なものであり、電子材料、特にプリント基板用樹脂としてのポテンシャルを有している⁴⁾。しかし、このような熱可塑性樹脂をプリント基板用樹脂に応用するためには成形が問題となる。熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂はゲル化が起こるまでは液状であり微細配線部にも追従する粘性を示すが、熱可塑性樹脂は溶融する温度が高くとえ溶融させても粘度が高いために微細配線を樹脂が埋め尽くすことが難しい。可塑剤を使っ

て粘性を下げることも可能ではあるが、系全体の耐熱性が低下するために永久材料として電子機器に埋め込まれることを考えると好ましくない。この課題を解決する方法としては、可塑剤として架橋性を有する熱硬化性樹脂を用いることであり、適切な熱硬化性樹脂を選択することによって耐熱性の低下は防止できる。熱可塑性樹脂の成形加工性を熱硬化性樹脂を用いて改良しようとするコンセプトは、1997 年 Venderbosch らによって“reactive solvents”として提案されたが^{5)~7)}、熱可塑性樹脂/熱硬化性樹脂アロイ自体の研究の歴史は古く、まずカルボキシル末端変性ブタジエン-アクリロニトリルゴムとビスフェノール A 型エポキシ樹脂との組合せとして報告されている⁸⁾。この系ではゴム粒子がエポキシ樹脂の硬化過程で系内に取り込まれた構造となり、エポキシ樹脂自身の靱性が改良される。その後一連の熱可塑性樹脂、たとえばポリエーテルスルホン⁹⁾、ポリアリルエーテルケトン¹⁰⁾、ポリエーテルイミド¹¹⁾、そして PPE^{(12), (13)} と熱硬化性樹脂とのアロイに関する研究が行われている。このような熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とのアロイは熱硬化性樹脂の硬化過程で、その分子量増大に伴い、反応誘起相分離を起こし、相分離機構はスピノーダル相分離機構で進展することが知られている¹⁴⁾。本研究で取り上げる PPE/トリアリルイソシアヌレート (TAIC) についても、反応誘起相分離による高次構造が確認されている¹⁵⁾ (Scheme 1 に PPE と TAIC の化学構造を示す)。

一方、電子材料において難燃化は必須である。樹脂の燃焼メカニズムは、燃焼時の熱で分解して可燃性分解生成物を発生し、それが酸化反応場で酸素と反応すること

*¹ 旭化成 (株) 電子応用研究所 (☎416-8501 富士市鮫島 2-1)

Scheme 1. Chemical structures of PPE and TAIC.

によって燃えるとされている¹⁶⁾。したがって樹脂の燃焼を阻害するには、(1)気相における酸化反応の抑制、(2)酸化反応場の輻射熱の低減、(3)伝熱の阻害、(4)高分子の分解を抑制、(5)分解生成物の拡散防止、(6)材料や酸化反応場の単位体積当たりの燃焼物質を低下させるなどの方法がとられる¹⁷⁾。プリント基板用エポキシ樹脂は主に臭素系難燃剤による難燃処方であり、この臭素系難燃剤も含めたハロゲン系難燃剤による難燃効果は気相のラジカル反応を抑制することによって達成される。しかしながら、環境上の理由、特にダイオキシン問題からハロゲン系難燃処方は社会上問題視されつつあり、そのためリン系難燃剤やシリコン系難燃剤など、いわゆる非ハロゲン系難燃剤による難燃処方が精力的に研究されている。リン系難燃剤やシリコン系難燃剤の抑止効果は、燃焼時に樹脂表面に薄い炭化層（チャー層）を形成することによって燃焼場への可燃性分解生成物の供給を抑えることによるとされている¹⁸⁾。したがって非ハロゲン系難燃処方を検討する上で樹脂の熱分解挙動を理解することは重要である。

本研究では反応誘起相分離構造を有する熱可塑性樹脂/熱硬化性樹脂の組合せとして低誘電材料として注目されているPPEとTAICを選び、非ハロゲン系難燃処方を確立する上で重要とされる熱分解挙動の速度論的解析、難燃性の指標とされる酸素指数についての検討、さらには本アロイにおける特異的な熱分解挙動についての検討を行った。

2 実験

2.1 原材料

PPEはポリスチレン換算分子量で数平均分子量29000、重量平均分子量42000のものをを用いた。TAICは、日本化成(株)製のものを精製することなしに用いた。

Table 1. Typical masses of PPE/TAIC blends used in this study

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
PPE	1.0	0.85	0.70	0.55	—
TAIC	—	0.15	0.30	0.45	1.00
Pox ^{a)}	—	0.03	0.04	0.05	0.10

^{a)} Pox: 2,5-dimethyl-2,5-di(*t*-butyl peroxy)hexyne-3.

ラジカル開始剤(Pox)として2,5-dimethyl-2,5-di(*t*-butyl peroxy)hexyne-3(日本油脂(株)、商品名パーヘキシン25B)を用いた。

2.2 試料の調整

PPEとTAIC、およびPoxをTable 1に示す組成になるようにクロロホルムに溶解し、均一な溶液を得た。溶液濃度は、10 wt%とした。次に、シャーレにキャストし、風乾後真空乾燥機で24時間乾燥を行いクロロホルムを完全に除去した。得られたフィルムをアルミ板に挟み、プレス成形し硬化体を得た。成形温度は、200℃、1時間とした。熱分解挙動測定には、フィルムを乳鉢ですりつぶして粉末状とした。一方、酸素指数測定は、キャストフィルムを全厚みが1 mmとなるよう、重ね合わせ、200℃、1時間プレス成形して短冊状に切り出した。

2.3 試料の評価

2.3.1 熱重量分析(TGA)測定 TGA測定には、(株)島津製作所製TGA-50を使用した。昇温測定では、空気気流中にて試料重量5 mgで測定を行った。サンプルはあらかじめ乳鉢ですりつぶし粉末状とした。試料容器は白金パンを併用した。昇温速度は、5℃/minから20℃/minまでの条件で行った。一定温度での熱分解測定では同じTGAを用い、あらかじめTGAを所定の温度に十分熱しておいて、熱電対でモニタリングを行いながら試料を入れたサンプルパンをすばやくセットした。測定開始直後でも、熱電対で観測した温度のハンチングは5℃以内であり15秒以内に無視できるレベルに達した。

2.3.2 酸素指数測定 酸素指数はJIS K 7201に従って行った。耐熱ガラス製のセル内に、長さ150 mm、幅60 mm、厚み1 mmの短冊状の試料を設置し、酸素と窒素の混合気体を導入しながら試料が着火するときの気体の流量から酸素指数(Oxygen Index: O. I)を次式(1)、

$$\text{O. I} = [\text{O}_2] / ([\text{O}_2] + [\text{N}_2]) \times 100 \quad (1)$$

で求めた。ここで、 $[\text{O}_2]$ はサンプルの燃焼が3分以上継続するときの酸素流量、 $[\text{N}_2]$ は対応する窒素流量である。

2.3.3 熱分解生成物の同定 熱分解生成物の同定にはパイロライザーを接続した熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析計を使用した。パイロライザーは、フロンティアラボ(株)製2020 Dを用いた。加熱炉温度は590℃

とした。ガスクロマトグラフィーは、日本ヒューレットパッカード(株)製 6890 A を用いた。カラムは HP-5 (30 m) であり、カラム温度は、40 °C, 10 min 保持した後昇温速度 10 °C/min で 300 °C まで昇温した。質量分析計は、ヒューレットパッカード製質量分析計 (MS 5973) を用いた。イオン化方法は、電子衝撃イオン化法を用いた。またピークの帰属については、Usami, 高山らの報告を参考とした^{19), 20)}。

3 結果と考察

3.1 PPE, TAIC 硬化物単独の熱分解挙動

まず PPE, TAIC 硬化物それぞれ単独の熱分解挙動を TGA で比較した。Fig. 1 にそれぞれの TGA 曲線を示す。PPE は、460 °C 付近から熱分解が開始し、480 °C 付近で分解が最大に達し、500 °C 付近で分解反応は緩慢になる。一般の多くの樹脂の場合、熱分解を開始すると逆 S 字

Fig. 1. TGA curve for PPE and TAIC in air: heating rate 20 °C/min, gas flow, 100 mL/min.

型のカーブを描いて最終的には完全に分解するが、ポリフェニレンエーテルの場合は 500 °C 付近でいったん分解が緩慢になり炭化物(チャー)が残渣として残る。この PPE の高い耐熱性(難熱分解性)は、Jachowicz らによって調べられており次の推定メカニズムで起こっているとされている²¹⁾。まず、PPE が、高熱にさらされると PPE 主鎖の再配置(フリース転移)を取り、メチレンブリッジ構造をとる。その後メチレンブリッジ構造でのベンジル結合の切断が進行し熱分解されていくと考えられている。Scheme 2 にこの PPE の熱分解の様子を示す。表層にこの種のメチレンブリッジ構造を有する炭化物が形成されると表層からの低分子ガス成分への拡散は抑制され、この拡散抑制のメカニズムが高い耐熱性(難熱分解性)の発現の理由と考えられる。PPE の TGA 曲線(Fig. 1)については、300 °C 付近に重量の増加が見られるが、これは空気中の酸素を取り込んで PPE が部分的に酸化橋かけが形成されたためであると示唆される²²⁾。

TAIC 硬化物は PPE と同じく 450 °C 付近から熱分解が開始するが、分解が終了するのは 500 °C に達する前である。また、TAIC 硬化物は分解終了後の残渣がほとんど存在しない。TGA の結果からは、TAIC 硬化物は PPE と比較すると易熱分解性であることがわかる。また、ラジカル開始剤の濃度を 5 wt% から 15 wt% まで変化させて作製した TAIC 硬化物の熱重量減少曲線は変化しなかったことから、TAIC 硬化物の熱分解時においてラジカル重合に用いた過酸化物残渣の影響はないこと、さらには TAIC 硬化物の熱分解は、重合度、フリーな末端基数に関係なくランダムに起こっていることがわかる。

Van Krevelen²³⁾ によると高分子の熱分解の速度論的解析では多くの場合、1 次反応であり、次式(2)

Scheme 2. Rearrangement scheme of PPE to methylene-bridge structure in the main chain.

Table 2. Comparison of thermal degradation for PPE and TAIC

	PPE	TAIC
Peak top of differential TGA (ramping rate) (degree C)	471 (20 °C/min) 457 (10 °C/min) 448 (5 °C/min)	487 (20 °C/min) 467 (10 °C/min) 453 (5 °C/min)
Rate constant ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) (Degradation temperature °C)	1.5 (440 °C) 6.1 (450 °C) 8.4 (460 °C)	12.8 (460 °C) 15.2 (470 °C) 15.1 (480 °C)
Activation Energy (Ea) ^{a)} (kJ/mol)	260±10	210±10
Char yield at 800 °C	29%	0%
Oxygen Index (O. I)	33	17.5

^{a)} Activation Enaergy (Ea) was determined by Ozawa-Kissinger's equation²⁴⁾.

$$\ln(1/(1-p)) = kt \quad (2)$$

に当てはめることができる。ここで、 p ：反応率（重量減少率）、 k ：速度定数、 t ：分解に要した時間である。したがって、時間に対し $\ln(1/(1-p))$ をプロットすると速度定数 k が、また線形性から、1次反応から拡散律速への移行のタイミングが把握できる。PPE、TAIC 硬化物両者の熱分解挙動を速度論的に定量評価するために一定温度での熱重量減少を測定し、反応率（熱重量減少率）、および $\ln(1/(1-p))$ を時間に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。PPE の場合 $\ln(1/(1-p))$ の直線性は全体の分解の約 30% までしか成立していない。これは、PPE の分解が比較的早い段階で拡散律速に変わっていくことを示唆している。この拡散律速への移行は、PPE 表面にメチレンブリッジ構造を有するチャー層が形成したために起こると考えることができる。一方、TAIC 硬化物の場合 $\ln(1/(1-p))$ の直線性は分解の 70% まで成立し、分解が速やかに進行していることがわかる。Table 2 に PPE と TAIC 硬化物の熱分解挙動についてまとめたものを示す。460 °C における TAIC の反応速度定数は PPE の 1.5 倍であり、速度論的にも早く熱分解することがわかる。また、活性化エネルギーでは TAIC が 20% 小さいこと、さらには TAIC は分解反応が幅広い領域にわたって 1 次反応速度式に従う点など、すべての指標において TAIC がより熱分解されやすいことがわかる。この結果から非ハロゲン難燃処方に対応するためには PPE への TAIC のアロイ化は不利になると考えられ、したがって表層への可燃性分解生成物の拡散抑制などの対策が重要になると考えられる。

3.2 PPE/TAIC アロイの熱分解挙動

次に PPE/TAIC アロイについて同様に熱分解挙動の解析を行った。Fig. 3 に PPE/TAIC アロイの熱分解曲線を示す。PPE/TAIC アロイは、熱分解が開始する前の 300 °C 付近で重量減少を起こしているが、これは反応誘

Fig. 2. Extent of reaction and 1st order kinetics expression vs. time for (a) PPE isothermally at 450 °C and (b) TAIC homopolymer isothermally at 470 °C.

起相分離をしていく過程で PPE-rich マトリックスに未反応のまま取り込まれた TAIC モノマーやオリゴマー成分が揮発したためであると考えられる。PPE/TAIC アロイの 800 °C 付近の残渣はほとんど 0 であり、PPE 本来

Fig. 3. TGA curves for PPE/TAIC alloy in air: heating rate 20 °C/min, gas flow, 100 mL/min.

Fig. 4. Extent of reaction and 1st order kinetics expression vs. time for PPE/TAIC alloy. TAIC contains 15 wt%. Measurement was conducted at 470 °C.

の高いチャー化率が少量のTAICの添加によって失われているのは興味深い。

Fig. 4には、恒温で熱重量分析を行った結果を示す。TAICを15%添加すると $\ln(1/(1-p))$ の直線性は、分解が40%進行するまで確保されておりTAICとのアロイ化に伴い易分解性になったことを示している。

PPE/TAICアロイの熱分解挙動をTable 3にまとめた。またTGAでの熱分解速度が最大に達する温度をPPE/TAIC組成に対してプロットしたものをFig. 5に示すが、PPEにTAICをブレンドすることによりピークトップは高温側にシフトすることがわかる。またFig. 6にはこのPPE/TAICアロイの酸素指数測定結果をまとめた。特出すべき点は熱分解速度が最大に達する温度や酸素指数のパラメータがPPE/TAIC組成に対して易分解性の方向に影響を受けており加成性を示さないことである。PPEとTAICの熱分解反応が独立であるとすると加成性は成

Table 3. Monomeric fractions of PPE and PPE/TAIC produced by thermal degradation

Group	Chemical Structure	Fraction (%)	
		PPE	PPE/TAIC
A 1	<chem>Oc1ccccc1</chem>	1.0	0.8
B 1	<chem>Cc1cc(O)ccc1</chem>	17.3	15.9
C 1	<chem>Cc1ccccc1O</chem>	2.8	2.8
D 1	<chem>Cc1cc(C)cc(O)c1</chem>	27.2	23.9
E 1	<chem>Cc1cc(C)c(O)cc1C</chem>	24.8	26.8
F 1	<chem>Cc1cc(O)ccc1C</chem>	1.4	4.8
G 1	<chem>Cc1cc(C)c(O)c(C)c1</chem>	25.5	25.0
Total		100.0	100.0

立し各パラメータは両者の相加平均となることから、加成性が成立しない結果はPPEとTAICはその熱分解時に何らかの相互作用を及ぼしあっていると考えられる。

この熱分解挙動について詳細に検討を行うために、Py-GC/MSを使用して分解生成物の同定を行った。Table 3にPPEおよびPPE/TAICアロイの熱分解生成物のうちベンゼン環が一つからなる化合物を定性・定量した結果を示す。PPEの熱分解生成物は主鎖構造の2,6-キシレノール、およびメチレンブリッジ転移構造から生成する2,4-キシレノール2,4,6-トリメチルフェノール、*o*-クレゾールなどの、2,4,6-置換体が主成分であり、これらはScheme 3(a)のような切断様式で進行すると考えられる。各成分の存在割合は高山らの報告と一致している²⁰⁾。一方、PPE/TAICアロイの場合は、2,4,6-置換体が同様に検出されるものの、3,5-ジメチルフェノールの検出量が4.8%とPPEよりも3倍多く検出されている。この3,5-ジメチルフェノールはScheme 3(b)のように主鎖がメチレンブリッジ転移を行う前に切断されて生成すると考えられる。PPE/TAICアロイの熱分解生成物に

Fig. 5. Peak top of differential TGA.

Fig. 6. Oxygen index of PPE, TAIC and PPE/TAIC alloy.

Scheme 3. Chemical structure of (a) rearrangement of PPE to methylene-bridge structure in the main chain and (b) *graft*-PPE. Dashed line shows cleavage points at thermal degradation (R=H, allyl group and TAIC).

このように3,5-ジメチルフェノールが多い理由として、PPE主鎖のメチレンブリッジ構造転移の阻害が考えられる。片寄らは、PPEのベンジル位にかさ高いアリル($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$)基を導入しその熱分解挙動について検討を行い、アリル変性PPEは通常のPPEより熱分解しやすくなることを報告している^{25), 26)}。このアリル変性PPEの熱分解生成物には、3,5-置換体(3,5-ジメチルフェノール)が通常PPEより多く生成すること、および

生成量はアリル変性量、つまりベンジル位へのアリル導入量と相関があることが報告されている。Scheme 3(b)で、Rをアリル基とするとメチレンブリッジ構造への転移が阻害を受けることが理解できる。したがって、PPE/TAICアロイでもPPEが何らかの変性を受け、その結果熱分解挙動に変化が生じた可能性がある。

PPE/TAICアロイは、硬化過程においてTAICのラジカル重合に伴う分子量増大により系全体が不安定領域に

文 献

突入しスピノーダル分解を起こすが、極めて初期の相分離状態において系全体が凍結していることが形態観察や¹⁵⁾、シンクロトロン放射光を用いた時間分解小角 X 線散乱などで観察されている²⁷⁾。この PPE/TAIC アロイの相分離初期の相構造凍結は、ラジカル重合過程で PPE ベンジル位のプロトンの引き抜きが起こり、TAIC ネットワークに PPE が取り込まれているためであると考えられている¹⁵⁾。したがって、PPE/TAIC アロイ中の PPE が TAIC をベンジル位に付加した構造であるとする (Scheme 3(b) で、R=TAIC) メチレンブリッジへの転移は大きく阻害されう。このように PPE/TAIC は、PPE のベンジル位と TAIC との間に共有結合をもつためにメチレンブリッジ構造への転移は阻害され、熱分解挙動の相互作用が発現したと考えることができる。また、TAIC が PPE にグラフトしていない状態であっても微細網目構造を取る TAIC ネットワーク中に PPE が取り込まれていれば分子の易動度は著しく制限されると考えられる。すなわち、PPE の熱分解過程におけるメチレンブリッジ転移抑制の因子としては、TAIC がグラフトすることによる化学的抑制、および TAIC ネットワーク中に取り込まれ易動度が低下する物理的抑制の両因子が寄与していると考えることができる。

4 結 論

PPE と TAIC、および PPE/TAIC アロイの熱分解挙動を速度論的に解析することにより、PPE の熱分解が促進される相互作用が観測された。Py-GC/MS の解析結果から、PPE 主鎖構造のメチレンブリッジ転移阻害が相互作用の原因であると考えられた。メチレンブリッジ転移阻害のメカニズムとしては、(1) PPE への TAIC のグラフトによる抑制、および、(2) TAIC ネットワーク中に取り込まれた PPE の易動度の低下が考えられる。

本研究のように樹脂の熱分解特性を速度論的に解析することは、構造制御を用いる難燃機構の発現を対象とした研究にとって重要であると考えられる。今後難燃剤を添加した場合などについても評価を行い系統的な結果を構築したいと考えている。

The Thermal Degradation Process of Thermoplastic/Thermoset Alloy

Yoshiyuki Ishii*¹ and Kumi Sorita*¹*¹Electronic Materials and Devices Laboratory, ASAHI KASEI Corporation (Samejima, Fuji-city, Suzuoka 416-8501, Japan)

The thermal degradation process of Poly(phenylene ether) (PPE)/Triallylisocyanurate (TAIC) alloy was investigated. The alloy creates a bi-continuous phase during reaction-induced phase separation. PPE has high thermal stability due to rearrangement of main chain. Several kinetics data such as activation energies, 1st order kinetic expression, and reaction constants show that mixing with TAIC accelerated thermal degradation of PPE. Monomeric compound analysis of thermal degradation by Py-GC/MS shows that the amount of 3,5-dimethylphenol in PPE/TAIC is 3-times as much as that in PPE. This is due to the fact that TAIC-graft-PPE is difficult to rearrange as regards main chain and main chain scission of PPE is likely.

KEY WORDS Polyphenylene Ether / Thermal Degradation / Polymer Alloy / Reaction-Induced Phase Separation /

(Received November 22, 2002; Accepted January 22, 2003)

[Kobunshi Ronbunshu, 60(5), 218-224 (2003)]

- 1) 高木 清, “ビルドアップ多層プリント配線板技術”, 日刊工業新聞社, 東京 (2000).
- 2) 新井雄史, 横山秀久, 木下昌三, 片寄照雄, 回路実装学会誌, **10**, 113 (1995).
- 3) “Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, **13**, John-Wiley & Sons, NY (1988), p. 1.
- 4) 石井義行, 黒木正勝, 小田弘治, 新井雄史, 片寄照男, 高分子論文集, **54** (4), 171 (1997).
- 5) R. W. Venderbosch, H. E. Meijer, and P. J. Lemstra, *Polymer*, **35**, 4349 (1994).
- 6) R. W. Venderbosch, H. E. Meijer, and P. J. Lemstra, *Polymer*, **36**, 1167 (1994).
- 7) R. W. Venderbosch, H. E. Meijer, and P. J. Lemstra, *Polymer*, **36**, 2903 (1994).
- 8) E. Butta, G. Levita, A. Marchetti, and A. Lazzeri, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 63 (1986).
- 9) C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 639 (1989).
- 10) T. Iijima, T. Tochimoto, and M. Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 63 (1986).
- 11) C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
- 12) Y. Ishii and A. J. Ryan, *Macromolecules*, **33**, 158 (2000).
- 13) Y. Ishii and A. J. Ryan, *Macromolecules*, **33**, 167 (2000).
- 14) B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1995).
- 15) H. Fujiwara, B. S. Kim, and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1541 (1996).
- 16) M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, “Flame-Retardant Polymeric Materials”, Plenum Press, NY (1975).
- 17) 武田邦彦, 佐藤ふみ, 根本哲也, 化学工業, **10**, 753 (1998).
- 18) 西沢 仁, 化学工業, **10**, 789 (1998).
- 19) T. Usami, F. Keitoku, H. Ohtani, and S. Tsuge, *Polymer*, **33**, 3024 (1992).
- 20) 高山茂樹, 新井 剛, 木下雅夫, 武田邦彦, 高分子論文集, **53** (5), 284 (1996).
- 21) J. Jachowicz, M. Kryszewski, and P. Kowalski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2891 (1978).
- 22) 田中誉郎, 藤本隆光, 柴山恭一, 高分子論文集, **34** (5), 377 (1977).
- 23) V. Krevelen, “Properties of Polymers”, 2nd edition, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1990), p. 641.
- 24) 神戸博太郎, 小澤丈夫, “新版熱分析”, 講談社サイエンティフィク, 東京 (1992), p. 65.
- 25) T. Katayose and H. Oda (Asahi Kasei), U. S. Patent 4923932 (1990).
- 26) 旭化成 (株), 特公平 6-78482 (1994).
- 27) Y. Ishii, Ph. D. Thesis, The University of Sheffield, Sheffield, UK (1999).