臭素、塩素およびホウ素変性によるフェノール樹脂 の耐燃、耐熱性の向上†

広 畑 健* 三 崎 敏 一* 吉 井 稔*

Bromine, Chlorine and Boron Modified Phenolic Resins with Excellent Flame Retardance and Thermal Stability

by

Takeshi HIROHATA*, Toshikazu MISAKI* and Minoru YOSHII*

Bromine (BRP) or chlorine modified phenolic resins (CLP) were prepared by the reaction of paraharogenated phenol-phenol mixtures with formaldehyde. Boron modified phenolic resins (PBP) were prepared by the esterification of boric acid with phenol, followed by the polycondensation with paraformaldehyde.

The flame retardance of the modified resins was evaluated in comparison with the unmodified resin (GP) by the measurement of oxygen index, and found to be in the order: BRP>PBP>CLP>GP.

The higher was the heat-treatment temperature, the higher was the heat distortion temperature (HDT) of resin. The HDT of resin was in the order: PBP, GP>BRP>CLP. This order was the same as the results of flexural properties.

The resistance against thermooxidative degradation of the resins was examined by means of thermogravimetry and differential thermal analysis, and the higher resistance was observed by the order of PBP>GP≡CLP>BRP.

キー・ワード：ハロゲン変性フェノール樹脂，ホウ酸フェニル樹脂，耐燃性，耐熱性，耐酸化熱分解性

1 緒 言

フェノール樹脂は耐燃、耐熱性に優れ、しかも安価なことから各種産業分野で使われている。しかし最近ますます耐燃、耐熱性への要求は厳しいものになりつつある。

樹脂の耐燃性を向上させる目的でよく用いられている添加型難燃剤はブリード、それに機械的、電気的性質や耐熱性の低下という問題があるため、使用に当たり、これら物性の低下を極力抑える必要がある。

反応型難燃剤にはこれらの欠点が少ないが、¹⁾反応型難燃剤の多くがハロゲン原子を含むため、熱分解時に有害ガスの発生が避けられない。これに対して、樹脂に無機分子構造を化学結合させたものは、耐熱性の向上とともに耐燃性にも寄与し、熱分解時の発生ガスも無害であると期待される。しかし現在のところ無機分子構造を化学結合したフェノール樹脂に関する研究は少ない。

本報告では、p-クロロフェノールまたはp-ブロモフェノールとフェノールの共縮合した樹脂を合成した。また、ホウ酸とフェノールをエステル化させて、ホウ酸フェニルを得、このものよりホウ酸エステルタイプのフェノール樹脂を合成した。そして得られた樹脂の

構造および置換原子と物性との関係について検討した。

2 実 験

2・1 試薬

p-クロロフェノール、フェノール、パラホルムアルデヒド、35%ホルムアルデヒド水溶液、ホウ酸、水酸化ナトリウム、モノメチルアミン、塩酸は市販1級品をそのまま使用した。p-ブロモフェノールは市販の試薬特級品を用いた。

2・2 p-ハロゲン化フェノール-フェノール共縮合樹脂の合成

p-クロロフェノールまたはp-ブロモフェノールとフェノールの混合フェノール1モルに対してホルムアルデヒドが1.8モルとなるように35%ホルムアルデヒド水溶液と0.05モルの水酸化ナトリウムを加え、80～90℃で3時間かきまぜながら反応させた。反応終了後2時間減圧下で脱水濃縮したものを2枚の強化ガラス板で作った型に注入し、40℃で24時間、70℃で72時間加熱して硬化させた。以下p-クロロフェノール-フェノール共縮合樹脂をCLP、p-ブロモフェノール-フェノール共縮合樹脂をBRP、両者を総称したp-ハロゲン化フェノール(PHP)-フェノール共縮合樹脂をPH-PPと略記する。また総フェノールに対するPHPの

† 原稿受理 昭和61年5月26日 Received May 26, 1986

* 正 会 員 大阪府立工業技術研究所 東大阪市高井田中, Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Takaida-naka, Higashi-Osaka

割合(重量%)を示すときには、CLP(10)~CLP(50)、BRP(10)~BRP(50)のように表す。

2・3 ホウ酸フェニル樹脂の合成

ホウ酸1モルに対し、1.5~3.0モルのフェノールを加え、室温より徐々に加熱して反応させた。^{2)~7)}8時間かけて300℃にし、300℃で7時間反応させた。エステル化反応が進むにつれて水が生成するので、未反応フェノールとともに留去し反応を促進させた。エステル化反応終了後60~80℃まで温度を下げ、フェノール1モルに対しホルムアルデヒド1.5モルになるようにパラホルムアルデヒドを少しずつ加え、発熱反応が治まってから150℃まで加熱し樹脂化した。このプレポリマーの状態のときに注型し、80℃で24時間、さらに100℃で24時間硬化させて樹脂板を作製した。

2・4 硬化樹脂の物性測定

酸素指数の測定は、東洋精機(株)製キャンドル法燃焼試験機を用い、JIS-K7201に従って行った。

熱変形温度(HDT)は、ASTM-D648に従い、東洋精機(株)製荷重たわみ温度試験機を用いて、曲げ応力1.81MPa、昇温速度2℃/minの条件下で測定した。

曲げ試験は、インスドロン材料試験機1114型を用い、試験片形状6.0×13×110mm、スパン100mm、クロスヘッド速度2mm/minにて行い、5点の平均値で結果を示した。

熱分析は理学電機(株)製TG-DTA標準型を用い、試料重量7~9mg、昇温速度10℃/min、静止空気雰囲気中の条件下で熱重量分析(TG)と示差熱分析(DTA)を室温から900℃まで測定した。

各試料の熱処理には熱風循環式乾燥機を用いた。

3 結果および考察

3・1 ホウ酸フェニルの推定一般構造式

ホウ酸と過剰のフェノールを反応させるとFig.1に示すⅣのようなホウ酸トリフェニルができる。ホウ酸に対してフェノールの割合が少なくなると、Fig.1のⅠ~Ⅲのようなホウ酸とフェノールのエステルの混合物ができると考えられている。^{5)~7)}これから一般式 $BO_x(OC_6H_5)_y$ または $B(OH)_x(OC_6H_5)_y$ が提唱されてい

Fig. 1. Proposed structure of reaction products of boric acid with phenol.

⁶⁾⁷⁾るが、ここでは $BO_x(OH)_l(OC_6H_5)_m$ で表すことにする。

生成した水と未反応フェノールを定量することにより、Table Iに示すようなホウ酸フェニルが得られた。これらをパラホルムアルデヒドと反応させて樹脂化したものをそれぞれPBP(1)~PBP(4)で示す(Table I)。

Table I. Preparation of phenyl borates and their condensation resins with paraformaldehyde.

Run	Phenol/ Boric acid molar ratio	Phenyl borate ^{a)}			Oxygen index
		k	l	m	
PBP (1)	1.5	0.80	0.025	1.4	73
PBP (2)	2.0	0.44	0.33	1.8	73
PBP (3)	2.5	0.20	0.10	2.5	69
PBP (4)	3.0	0.01	0.28	2.7	75

a) $BO_k(OH)_l(OC_6H_5)_m$

3・2 耐燃性

樹脂中にハロゲンが存在すると耐燃性が増加すると考えられる。そこで今回合成したPHPPの酸素指数に及ぼすハロゲンやホウ酸フェニル樹脂のホウ素の影響について調べた。

Fig.2にPHPPの組成比と酸素指数の関係を示す。同一重量のPHPの含有量で比較するとBRPはCLPに比べて約10倍有効であった。またホウ酸フェニル樹脂は未変性フェノール樹脂(以下GPと略記)の酸素指数55に比べて有効であったが、その構造が耐燃性に及ぼす影響は小さかった(Table I)。

Fig. 2. Effect of p-halogenated phenol (PHP) content on oxygen index in p-halogenated phenol-phenol copolymers.

以上より耐燃性に及ぼす変性樹脂の効果は、BRP>PBP>CLP>GPの順であった。

3・3 熱処理の影響

3・3・1 ホウ酸フェニル樹脂の外観の変化 4種類のホウ酸フェニル樹脂のプレポリマーを室温下で放

置して硬化させたものはすべて灰緑色であった。これを 120℃で 5 時間熱処理すると鮮やかな黄色になり、200℃, 5 時間では PBP(1) と PBP(3) が黄褐色, PBP(2) は黄色, PBP(4) は褐色となった。250℃, 5 時間では PBP(1) と PBP(3) が緑褐色, PBP(2) は黄褐色, PBP(4) は褐色であった。

これに対して GP を室温で硬化させたものは白色であり, 120℃, 5 時間では朱色となり, 150℃, 5 時間で褐色となった。200℃以上では表面の色は黒色となり炭化が始まっていることが暗示された。すなわちホウ酸フェニル樹脂では GP に比べて高温下における色の変化が少なかった。なかでも PBP(2) の着色の程度はわずかであった。

3・3・2 HDT に及ぼす影響 熱硬化性樹脂では熱処理温度が高い程硬化が進み, 物理的, 化学的耐熱性が向上することが知られている。

180℃, 5 時間熱処理した PHPP の共縮合比が HDT に及ぼす影響を Fig. 3 に示す。いずれの共縮合比においても BRP の方が CLP より約 10℃HDT が高かった。しかしながら PHP の割合が多くなると HDT が低下するのは PHP はフェノール樹脂の反応性のあるベンゼン環のオルソ, パラ位置のうち, オルソ位置のみの 2 官能性のため十分に架橋が進まないためと考えられる。

Fig. 3. Heat distortion temperature (HDT) vs. p-halogenated phenol (PHP) content in modified phenolics after heat-treatment at 180°C for 5hr.

Fig. 4 は共縮合比 50 wt% の樹脂を各温度で, それぞれ 5 時間熱処理したものの熱処理温度と HDT の関係を示す。BRP の方が CLP よりも HDT が高いことがわかる。

ホウ酸フェニル樹脂の熱処理条件と HDT の関係を調べた。結果を Table II に示す。150℃, 24 時間の熱処理では, 4 種類のホウ酸フェニル樹脂の HDT は

Fig. 4. Relation between HDT and heat-treatment temperature (HTT) in PHP (50) modified phenolics.

Table II. Heat distortion temperature (HDT) of phenyl borate resins.

Heat treatment conditions	HDT (°C)				
	GP	PBP (1)	PBP (2)	PBP (3)	PBP (4)
150°C, 24 hr	240	164	175	189	194
200°C, 5 hr	>250	193	>250	>250	>250
250°C, 5 hr	—	>250	>250	>250	>250

かなり異なり, また GP よりも低かったが, 熱処理温度を高めるにつれ, いずれも HDT は 250℃以上になった。これはホウ酸フェニル樹脂では, フェノールとホウ酸のエステル結合の結果, ベンゼン環のオルソ, パラ位置の電子密度が変化したり, ホルムアルデヒドが結合する際に立体障害を受けたりして, GP に比べて三次元硬化し難いためと考えられる。

3・3・3 曲げ特性 ホウ酸フェニル樹脂と GP の熱処理温度と曲げ特性の関係を Fig. 5 に示す。熱処理は 100℃, 24 時間硬化したものをそれぞれの温度で 5 時間加熱することにより行った。Fig. 5 より曲げ強さは熱処理温度 150℃付近で最大となった。

GP では熱処理温度が 200℃以上になると黒化し, 250℃以上ではフレキや割れが多く生じたが, ホウ酸フェニル樹脂では 200℃以上でも劣化の度合は外観および曲げ強さからみて GP に比べて小さかった。

曲げ弾性率はモノメチルアミン触媒の GP の場合熱処理により大きく変化したが, ホウ酸フェニル樹脂と塩酸触媒の GP ではほとんど変化しなかった。

モノメチルアミン触媒で合成した GP は塩酸触媒で合成したものに比べて熱処理による曲げ強さの低下の度合いが大きく, 曲げ弾性率の挙動も違う。これはア

Fig. 5. Relation between flexural properties and HTT.

ミン系触媒ではメチレンエーテル架橋の割合が多く、⁹⁾
 塩酸触媒ではメチレン架橋の割合が多いためと考えら
 れる。¹⁰⁾

ハロゲン系樹脂である BRP と CLP では熱処理温
 度200℃以上では割れやフクレが多いため150℃で熱処
 理したものについて調べた。曲げ強さは BRP が30～
 43 MPa に対し CLP は 25～39 MPa となり、BRP
 の方が若干大きかったが GP よりは小さかった。

3・4 熱分解性

Fig. 6 に各フェノール樹脂の静止空気雰囲気中の
 TG 曲線を示す。TG 曲線において熱分解の初期での
 樹脂間の差はないが、高温になる程ホウ酸フェニル樹
 脂の耐熱分解安定性が良いことがわかる。ハロゲン系
 樹脂では BRP(50) の方が CLP(50) に比べて低温で
 熱分解した。BRP は CLP より耐燃性が非常に優れ

Fig. 6. Thermogravimetric curves of modified phenolics.

ていたことから、含ハロゲン系樹脂においては熱分解
 を受けやすい方が耐燃性に有効であることがわかる。
 この理由として、C-Br の解離エネルギーが 54 kcal/mol
 に対し C-Cl の解離エネルギーは 67 kcal/mol であり、¹¹⁾
 臭素系樹脂の方が塩素系樹脂よりも解離エネルギーが小
 さい、同じ熱エネルギーでは臭素系樹脂の方が速く分解
 して、Br₂ や HBr を発生し、これが樹脂の熱分解に
 よって生じる可燃性ガスを希釈したり、ラジカル機構
 で進行する燃焼反応の連鎖反応を停止するためである。¹¹⁾

同様な結果は DTA の酸化分解発熱ピークからもわ
 かる。Fig. 7 は酸化分解発熱ピークを試料 1mg に換
 算して比較したものである。BRP の酸化発熱量は大
 きく、そのピークは低温で始まっていることから耐酸
 化熱分解性が低いことがわかる。これに対して CLP
 では GP とあまり差はみられない。逆にホウ酸フェ
 ニル樹脂の場合には酸化発熱量は小さく、しかもその
 ピークが高温側にずれていることがわかる。特に PBP
 (1) の場合にこの傾向が強く、TG 曲線の結果を含め
 て耐酸化熱分解性が優れていることがわかる。

Fig. 7. DTA curves of modified phenolics per 1mg.

フェノール樹脂を非酸化雰囲気中で熱分解させると
 残炭率が高いことは知られている。¹²⁾しかし空気中、高
 温下では酸化熱分解してしまうことが Fig. 6, 7 より
 示された。ホウ酸フェニル樹脂を高温で熱分解すると
 炭化物とガラス状のものが目視により観察された。こ
 のガラス状のものは、融点および赤外線吸収スペクト
 ル、アルコール、水などへの溶解試験により B₂O₃ と
 推定した。これから、ホウ酸フェニル樹脂が耐酸化熱
 分解性に優れているのは熱分解時に炭化物と B₂O₃ が
 生じ、この B₂O₃ が酸化防止に働くためと考えた。

4 結 言

耐燃、耐熱性の向上を目的として、5 種類の塩素ま
 たは臭素を含有するフェノール系共縮合樹脂および 4

種類のホウ酸フェニル樹脂を合成し、物性に与える影響について検討したところ以下のようであった。

(1) 耐燃性が最も優れている樹脂は臭素系樹脂であった。ホウ酸フェニル系樹脂間での酸素指数にはあまり差がなかった。また変性フェノール樹脂の耐燃性に与える効果は $BRP > PBP > CLP > GP$ の順であった。

(2) 熱処理温度が高い程熱変形温度は高くなった。しかしホウ酸フェニル樹脂では未変性フェノール樹脂に比べてより高い熱処理温度が必要であった。

(3) 熱処理温度 150℃付近で曲げ強さが最大となったが、200℃以上では低下した。ホウ酸フェニル樹脂では熱劣化の程度が小さかった。

(4) 耐酸化熱分解性は、ホウ酸フェニル樹脂がハロゲン系共縮合樹脂、未変性フェノール樹脂に比べて非常に優れていた。耐酸化熱分解性に及ぼす変性フェノール樹脂の効果は $PBP > GP \approx CLP \gg BRP$ の順であった。

(昭和61年9月19日 第30回材料研究連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 海老原直文, 半田 隆, 材料, **30**, 936 (1981).
- 2) T. Colclough, W. Gerrard and M.F. Lappert, J. Chem. Soc., 907 (1955).
- 3) U.S.P. 2623866.
- 4) DEAS 1816241.
- 5) H. Schiff, "Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie", **H-6**, 183 (1918).
- 6) DEPS 1233606.
- 7) 特公昭37-8847.
- 8) 福田明德, 長谷川喜一, 堀内 光, 高分子論文集, **40**, 329 (1983).
- 9) P.W. King, R.H. Mitchell and A.R. Westwood, J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1117 (1974).
- 10) 村山新一, "フェノール樹脂", p.14 (1970) 日刊工業新聞社.
- 11) 英 一太, "プラスチックの難燃化", p.112 (1978) 日刊工業新聞社.
- 12) 船引恭平, 中村昌之, 釣谷雅明, 熱硬化性樹脂, **2**, 220 (1981).