しかし、酢酸カドミウムを硬化触媒とすれば非常に早く重縮合が進み(図4)、表5に示すように反応温度が約180°C、原料モル比0.9~1でも不融性架橋化ポリシアヌレートが一部生成する。したがって、原料モル比を1.5として無触媒重縮合を短時間(たとえば220°C、2時間)進めて初期縮合物(ジメチルホルムアミド可溶性、アセトン不溶部53%、軟化点150~170°C)を合成し、

つぎにこれに酢酸カドミウムを添加して再び180~200°Cで約30分重縮合を進めれば、耐熱耐アルカリ性のすぐれた(Ⅲ)のような不融性架橋化ポリシアヌレート(ジメチルホルムアミド不溶部90.3%)を塊状で作ることができる。

(昭和39年9月18日、第14回熱硬化性樹脂討論会講演)

s-トリアジン類によるノボラックの硬化†

(昭和39年10月6日受理)

中村 儀郎・田村 浩作・佐藤 哲・斎藤 由子*

製造条件の異なるノボラックに2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジン(X:OC₆H₅, NH₂, N(C₂H₅)₂, OCH₃, OC₂H₅, Cl, m-C₆H₃(CH₃)₂)を添加、減圧加熱して脱フェノール重縮合反応を進め、これら化合物のノボラックに対する硬化能について検討しつぎの結果をえた。

- 1) 2,4,6-トリフェノキシ-s-トリアジンをを用いた場合、ノボラックの硬化速度はこの化合物の添加量、加熱温度の増加にともない大となる。
- 2) 上記硬化速度およびその活性化熱はノボラックの平均分子量に比例して増大するがこの傾向は塩酸を用いたノボラックにおいてとくに顕著である。
- 3) 上記硬化反応において酢酸カドミウムが有効な促進剤として作用する。
- 4) 2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンのXに関するHammettの置換基定数とノボラックの硬化速度との間に直線関係が存在する。
- 5) 硬化したノボラックの耐アルカリ性は十分に大とはいえないが、X:OC₆H₅<Cl<N(C₂H₅)₂の順に増大する。

1 緒 言

ノボラックの硬化剤として従来ヘキサミン、パラホルムアルデヒドなどが知られているが、これらの硬化剤はいずれもノボラックのフェノール核相互をメチレン基等で仲介して網状構造を形成する性質のものである。著者がここに報告する2-X-ジフェノキシ-s-トリアジンは従来の硬化剤とは異なり、ノボラックのフェノール性水酸基相互をたとえば[I]式のようにs-トリアジン環で仲介し網状構造を形成する性質の硬化剤である。したがって、このような機構によって硬化した樹脂はフェノール性水酸基に起因する樹脂の赤変および耐アルカリ性に乏しい点で改良さ

れ、さらに樹脂の一部として存在するトリアジン環による耐熱性をも兼持する製品となる可能性がある。

このような観点から、著者らはまず2,4,6-トリフェノキシ-s-トリアジンのノボラックに対する硬化能と硬化反応におよぼすノボラックの構造ないし製造条件などの影響に関して実験を行ない、つぎに2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンの硬化能の比較、生成樹脂の性質などについて検討した。

2 実 験

2.1 原料化合物の合成

2.1.1 2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジン X=OC₆H₅¹⁾, NH₂²⁾, Cl¹⁾は文献にしたがいそれぞれのmp 232~233, 181~182, 118~120°Cのものを合成した。X=OCH₃, OC₂H₅はまず2-メトキシ(またはエトキシ)-4,6-ジクロール-s-トリアジンを文献³⁾にしたがって合成し、これを常法¹⁾によりフェノキシ化し、それぞれのmp 88~89, 131~132°Cのものを合成した。X=N(C₂H₅)₂はX=NH₂の処法²⁾を参考とし、まず2-ジエチルアミノ-2,6-ジクロール-s-トリアジン(mp 77~78°C)を合成し、これを常法¹⁾でフェノキシ化した。mp 88°C。X=m-C₆H₃(CH₃)₂は上記2-クロール-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンをm-キシレン中で塩化アルミニウム触媒を用いて約80°Cで脱塩酸縮合し析出物をテトラヒドロフラン・石油ベンジンで再結晶した。mp 138~140°C。

2.1.2 ノボラック フェノール、37%ホルマリンおよび触媒の混合液を湯浴で95~99°Cに還流加熱後油状物を分離、これを

† 本報告を「トリアジン環を含む高分子の合成(第2報)」とする。

* Yoshiro NAKAMURA, Kosaku TAMURA, Akira SATO, Yoshiko SAITO 岩手大学工学部応用化学科・盛岡市上田。

1) F. C. Schaefer et al., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2990 (1951).

2) J. T. Thurston et al. *ibid.* 73, 2981 (1951).

3) J. T. Thurston et al. *ibid.* 73, 2986 (1951).

加熱濃縮してノボラックを作った。このノボラックは原料モル比、触媒の種類および濃縮最高温度の異なるものであり、一部のはエタノール-水で再沈殿精製した。製造条件の詳細を表1に記した。試料10のノボラックは200°C、約15分の減圧加熱によってアセトンに不溶性となるが、その他の試料は約4時間同様に加熱しても不溶性とならない。

2.2 熱硬化と硬化率

表1の条件で作ったノボラック粉末に種々の割合のS-トリアジン類を添加混合し、これを約1gずつ試験管にとり、そのままあるいは硬化触媒を加えて恒温油浴中で減圧加熱した。なお本実験範囲の加熱温度では $1 \times 10^{-1} \sim 20$ mmHg程度の減圧度の差異は硬化率に影響しないことがわかったので、実験は10~20 mmHgの減圧下で行なった。減圧加熱の終了した試料を乳鉢で50メッシュ以下に粉碎し、この約0.3gを精秤して45°Cのアセトン30 mlに15時間浸漬後不溶部分を分離、80°Cに120分乾燥しその重量と原試料重量との百分比を硬化率とした。

3 結果と考察

3.1 2,4,6-トリフェノキシ-S-トリアジン (TPT) の添加量の影響

TPTの添加量を変えてノボラックの硬化を200°Cで行ない、その硬化率を測定し、表1試料5のノボラックに関する結果を図1に例示した。

いま x を t 分後の硬化率、 a を最高硬化率とすれば(1)により一定の硬化速度定数(k)がえられ(図1-B)、同図から添加量5~50 P. H. R.の範囲では添加量が多いほど最高硬化率および硬化速度定数が大となるがわかる。

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (1)$$

図1 トリフェノキシ-S-トリアジンの添加量の影響

硬化温度：200°C

○：30P. H. R. $k=1.41 \times 10^{-3}$, ●：30P. H. R. $k=3.01 \times 10^{-3}$

○：20P. H. R. $k=2.47 \times 10^{-3}$, ●：50P. H. R. $k=4.09 \times 10^{-3}$

図2 トリフェノキシ-S-トリアジンの添加量と硬化速度との関係

試料番号(表1)

●：1, ○：4, ○：6, ○：3, ○：5, ○：9

つぎに表1記載の種々のノボラックについても同様実験を行ない、添加量と硬化速度定数との関係を図2に示した。この結果から平均分子量の小さいノボラック(たとえばNo. 1, 5, 6)ほどTPTの添加量の影響を大きく受け、添加量の増加にともない硬化速度は急激に増大することがわかる。

3.2 硬化温度の影響

TPTの添加量が一定の場合について種々の硬化温度で熱硬化を進めその硬化率を測定し、表1試料5のノボラックに関する結果を図3に例示した。

3.1と同様に(1)により一定の硬化速度定数(k)がえられ(図3-B)、硬化温度との関係($\log k \sim 1/T$)がほぼ直線関係となるから、Arrheniusの誘導式にしたがって硬化反応の活性化熱と

図3 加熱温度の影響

トリフェノキシ-S-トリアジン添加量：20P. H. R.

○：180°C $k=0.446 \times 10^{-3}$, ●：190°C $k=1.10 \times 10^{-3}$

○：200°C $k=2.15 \times 10^{-3}$

表1 ノボラックの製造条件と諸性質

試料 No.	原料モル比 F:P:酸	濃縮条件 (°C)	精製	平均 分子量	E (kcal·mol ⁻¹)
1	0.8:1:0.01	110	○	360	21.6
2	0.8:1:0.01	150	○	526	22.3
3	0.95:1:0.01	120	×	407	24.1
4	0.88:1:0.005	HCl 0.01m 追加	×	752	36.6
5	0.9:1:0.001	120	×	400	33.6
6	0.8:1:0.01	110	○	377	24.1
7	0.87:1:0.01	HCl 0.01m 追加	×	612	36.3
8	0.87:1:0.01	110	×	300	20.3
9	0.95:1:0.01	120	×	482	33.7
10	0.8:1:0.3g	150	○	400	—

No.1~4の酸はシュウ酸, No.10はホウ酸亜鉛, その他は塩酸。

○:精製, ×:精製せず

して 33.6 kcal·mol⁻¹ を求めることができる。表1の記載の種々のノボラックについても同様実験を行ない、それぞれの値を同表に付記した。この結果から塩酸を用いた平均分子量の大きいノボラックほど硬化反応の活性化熱は大となり、硬化温度の影響を受けやすいことがわかる。

3.3 ノボラックの製造条件と平均分子量の影響

表1試料9のノボラックをエタノール-水で再沈殿精製し、3.2同様の実験を行ない、諸結果を表2に示した。この結果から再沈殿精製したノボラックは未精製ノボラックに比較していくぶん大きい最高硬化率と硬化速度を与えることがわかる。

表2 熱硬化反応におよぼすノボラックの精製の影響

試料	平均 分子量	硬化速度定数* (k×10 ³)	最高硬化率 (%)	E kcal·mol ⁻¹
未精製ノボラック	482	3.68	88.5	33.78
精製ノボラック	520	3.71	91.3	33.94

TPT 添加量: 20P. H. R. * 硬化温度: 200°C

図4 平均分子量と硬化速度との関係

○: 塩酸触媒ノボラック, ●: シュウ酸触媒ノボラック
トリフェノキシ-S-トリアジン添加量: 0.2 (mol/mol ノボラック), 硬化温度: 200°C

つぎに表1記載の種々のノボラックの硬化速度定数を TPT 0.2 (mol/mol ノボラック), 硬化温度 200°C の場合について求め、ノボラックの平均分子量との関係を図4に示した。

同図から TPT によるノボラックの硬化速度は一般に原料ノボラックの製造条件の影響を受け、とくに塩酸を用いたノボラックについては、その平均分子量の大きいほど硬化速度が大となることがわかる。しかし、シュウ酸を用いたノボラックについては、この関係はあまり明瞭ではない。したがって TPT を用いた際に大きい硬化速度を与えるためには F/P を大とし、塩酸のような強酸を用いて作った平均分子量の大きいノボラックを用いなければなら

ない。

なおシュウ酸を用いたノボラックはその平均分子量が塩酸を用いたそれに近似していても、TPT による硬化速度がかなり異なる(図4)ことは、ノボラックの構造組成(フェノール性水酸基とメチレン基の位置の関係)も硬化速度に大きい影響を与えることを暗示する。すなわち、塩酸を用いたノボラックにはその赤外線吸収スペクトルから 4,4'-結合にとむことが判定でき、またジオキシジフェニルメタン類の TPT による硬化速度も 4,4'->2,2->2,4'-化合物となる※1。

3.4 硬化触媒の影響

TPT とノボラックの重縮合反応に際して酢酸カドミウム、酢酸亜鉛がとくに有効な触媒効果を示したが、その一例を図5に示した。

図5 酢酸カドミウム触媒の影響

硬化温度: 180°C

3.5 2-X-4,6-ジフェノキシ-S-トリアジン類の硬化能

2.1.1 記載の種々の S-トリアジン類を表1試料5のノボラックに混合して、減圧加熱し TPT の場合と同様にして硬化速度定数(k)と活性化熱を求め、これらの結果を表3、図6に示した。

表3 2-X-4,6-ジフェノキシ-S-トリアジンによるノボラックの硬化反応の活性化熱

X	OC ₆ H ₅	OCH ₃	Cl	NH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
活性化熱 kcal·mol ⁻¹	33.6	31.2	16.1	36.8	25.4	31.4

硬化温度: 180~220°C, 添加量: 20~30P. H. R.

図6 硬化速度定数と置換基定数との関係

硬化温度: 200°C, 硬化剤: 0.05mol/100g ノボラック

○: σ_p, ●: σ_m

※1 工化投稿予定。表1試料の硝酸亜鉛を用いた F/P=0.8 のハイオール型ノボラックは単独でも熱硬化するため TPT の影響はわからない。

本実験に用いた 2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジン類はいずれもノボラックを硬化する能力を有し、さらに添加量 0.06 mol/100 g ノボラックの場合の硬化速度定数と X に関する Hammett の置換基定数との間に直線関係が存在することが明らかとなった^{※2}。また置換基 X は硬化反応の活性化熱の値にも影響するが、その理由は明らかでない。

3.6 硬化したノボラックの構造

表 1 試料 5 のノボラックに種々の量の TPT を添加し、200°C で減圧加熱して

硬化率が飽和値に達した試料の不溶部分の窒素含量を測定し、一方添加した TPT が [I] 式に示したような反応でノボラックのフェノール性水酸基と完全に脱フェノール縮合した場合の窒素含量の計算値との関係を図 7 に示した。

同図から TPT は 10~30 P.H.R. の添加量の範囲ではほぼ完全にノボラックのフェノール性水酸基と、脱フェノール縮合し硬化した樹脂の一部として存在していることが推定できる。また 2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンで硬化した不溶部分についても窒素定量を行ない、図 1 に示した反応で不溶化が進行した場合の窒素含量計算値との関係を表 4 に示したが、上記推定を支持する結果となった。

図 7 硬化物の窒素含量と計算値との関係

トリフェノキシ-s-トリアジン添加量 (P.H.R.)
 ○: 5, ●: 20, ●: 50, ○: 10, ○: 30, ○: 75
 —: 実験, ---: 計算

表 4 2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンの添加量と硬化樹脂の窒素含量の関係

X	OCH ₃	Cl*	NH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
添加量 P.H.R.	40	20	30	30	30
N 計算値 %	4.98	2.67	5.43	4.39	3.36
N 実験値 %	4.97	2.68	5.68	4.72	3.23

* X=Cl の場合硬化樹脂の Cl 含量は 0.18% となり Cl がフェノール性水酸基と脱塩酸縮合している。したがってこの反応に基いて N 計算値を求めた。

※2 σ_{para} の方が σ_{meta} より適合性が高い。

表 5 2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンで硬化した樹脂の性質

X	添加量 (P.H.R.)	硬化率 (%)	耐化学薬品性* (%)			減圧開始 温度** (°C)	加熱減量** (%)	
			30% H ₂ SO ₄	1% NaOH	10% NaOH		350°C	400°C
N(C ₂ H ₅) ₂	30	84.0	96.7	86.7	84.6	400	0	0.07
N(C ₂ H ₅) ₂	40	93.1	99.2	98.9	92.2	—	—	—
Cl	20	93.5	98.2	65.8	45.4	300	0.7	3.7
Cl	40	96.8	99.8	82.6	59.3	—	—	—
OC ₂ H ₅	30	96.6	98.8	57.9	28.8	360	0	2.1
OC ₂ H ₅	50	94.2	99.8	77.3	43.2	—	—	—
NH ₂	30	91.3	97.3	45.2	0	380	0	2.8
m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	30	78.0	98.0	0	0	410	0	0.1
OCH ₃	40	87.9	97.4	0	0	350	0.1	7.0
OC ₂ H ₅	16	59.0	98.1	0.92	0	—	—	—

* 室温で 10 日間浸漬後の不溶部分の重量比

** 200°C 1 時間減圧加熱処理した試料を 5°C/min の昇温速度で加熱減量曲線を測定した

図 8 ノボラックおよび硬化物の IR 図

1: 試料 4 (表 1), 2: 試料 4 に TPT 20P.H.R. を添加して硬化したアセトン不溶部分

さらに TPT を用いて硬化した樹脂の赤外吸収スペクトルを図 8 に示したが、s-トリアジン環の特性吸収帯 (1570 cm⁻¹ の面内振動, 810 cm⁻¹ の面外振動) が明瞭に認められさらに 3400 cm⁻¹ 付近の ν_{OH} の強度が原料ノボラックのそれよりもいちじるしく減少している。

したがって、この事実からもノボラックが [I] 式に記したような反応でトリアジン環を介して網状化していることが確認できる。なお 1700 cm⁻¹ の吸収帯はすでに知られているジオキシベンゾフェノン類の $\nu_{C=O}$ (1620~1630 cm⁻¹)⁴⁾ とはやや異なり、イソシアヌレート類の特性吸収帯 (765 cm⁻¹) の存在を考慮して、s-トリアジン環が一部イソシアヌレート環に転移したための $\nu_{C=O}$ に起因する⁵⁾ものと推察される。

3.7 硬化したノボラックの性質

2-X-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンで表 1 試料 5 のノボラックを硬化して、その硬化率が飽和値に達した試料の耐酸、耐アルカリ、耐熱性を表 5 に要約した。

耐硫酸性は X の種類に関係なく一般に良好であるが耐アルカリ性は十分強いとはいえない。しかし表から X の種類 (たとえば N(C₂H₅)₂, Cl, OC₂H₅) または添加量の増加によって耐アルカリ性の良い樹脂がえられることがわかる。

耐熱性は一般に良好であるが試料をあらかじめ減圧加熱処理した場合にくにすぐれた結果を与えるが、表から X が m-C₆H₄·(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, NH₂ の時にすぐれた結果となることがわかる。

(昭和 39 年 9 月 18 日, 第 14 回熱硬化性樹脂討論会講演)

4) 中村, 工化 61, 481 (1958).

5) B.H. Clampitt et al, J. Polymer Sci. 17, 515 (1959).