

リン含有エポキシ樹脂の合成と その耐熱性及び難燃性の評価

Synthesis of Phosphorus-Containing Epoxy Resins and Evaluation of Their Thermal and Flame Retardant Properties

田村 健
Ken TAMURA

新規リン含有エポキシ樹脂(1.5~7.0%含リン量)が1,4-シクロオクチレンホスフィンオキシドと1,5-シクロオクチレンホスフィンオキシドの混合物(CPHO)とオルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂,フェノールノボラックエポキシ樹脂と反応させて得られた。エポキシ当量,³¹P NMR, IR測定によりCPHO含有エポキシ樹脂の確認をおこなった。その後,ジシアンジアミド,フェノールノボラック樹脂で硬化された。得られたエポキシ樹脂硬化物の耐熱性と難燃性をDSC, TG-DTA, LOI(limiting oxygen index)測定によって評価した。硬化剤との反応性,ガラス転移温度,難燃性の諸特性と含リン量との関係が認められた。

1 緒 言

エポキシ樹脂は,優れた耐熱性,電気特性,寸法安定性,金属等に対する強い接着性,アルカリ等への化学的安定性などの性質のために,接着剤,塗料,積層板,封止剤など多岐にわたる分野で利用されている¹⁾。これらの中で,電気電子材料分野では樹脂の難燃性の要求が厳しく,現在では臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンの組み合わせで難燃化を達成している。しかし,臭素化合物の中には燃焼条件により有害なダイオキシン類を発生するものがあるため,最近では環境負荷のより少ない有機リン化合物による難燃化の検討が盛んに行われている。

過去の文献の内,有機リン化合物をエポキシ樹脂骨格に導入した反応型を対象を限定すると,リン酸エステル化合物²⁻³⁾、ホスホン酸化合物及びホスフィン酸化合物⁴⁻⁵⁾、ホスフィンオキシド⁶⁻⁷⁾等による難燃化が報告されている。得られた難燃エポキシ樹脂は発煙性もほとんど認められず,反応型であるため難燃剤の揮発等がないことから持続的な難燃性を示す。また,これらの有機リン化合物の大多数はエポキシ樹脂主骨格に導入されており,本報のような pendent 型のもはまれである。この形式で難燃剤を導入すると,本来のエポキシ樹脂骨格に与える影響は小さいものと予想され,耐熱性等の樹脂本来の物性の低下を少なくできると考えられる。

エポキシ樹脂の難燃化方法には,硬化前のエポキシ樹脂にリン化合物を導入する方法と,硬化剤に組みこむ方法がある。後者の場合では,現在の汎用FR-4で使用されているアミン系硬化剤のジシアンジアミドを一例として挙げると,硬化反応において当量反応させる場合でも,エポキシ樹脂に対して数 wt % しか硬化剤を必要としない。これは,硬化反応時にエポキシ基2分子に対してアミノ基1分子が反応することや分子量の違いに起因する。よって,難燃化に必要なリン原子を必要量導入することは困難であり,前者の場合のエポキシ樹脂骨格にリン原子を導入する方が効率的である。

本報では,以上の考えを基にして,エポキシ樹脂に pendent 型に含リン 19.5% の1,4-シクロオクチレンホスフィンオキシドと1,5-シクロオクチレンホスフィンオキシドの混合物(以後 CPHO と略す)を導入した含リンエポキシ樹脂を合成し,硬化剤との反応性を DSC によって調べた。さらに,その硬化物の耐熱性や難燃性を TG-DTA, LOI 測定により明らかにした。



1,4-cyclooctylene phosphine oxide 1,5-cyclooctylene phosphine oxide

Fig. 1 Molecular structures of CPHO, that is mixture of two isomers.

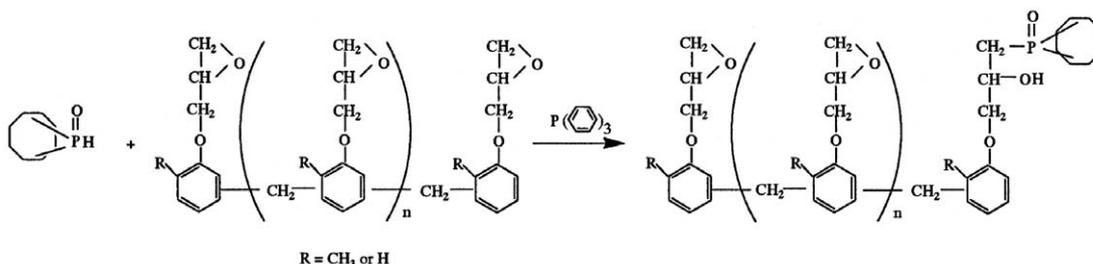
2 実験および結果

2.1 CPHO 変性含リンエポキシ樹脂の合成(代表例として Table 1 の CPHO-CN(3.0) の場合を示す)

エポトート YDCN-701 (オルトクレゾールノボラックエポキシ樹脂, 東都化成社製, エポキシ当量 200.2 g/eq.) 120.0 g を仕込み 120 °C へ昇温した。次いで, CPHO

22.72 g, 触媒としてトリフェニルホスフィン 0.047 g を攪拌しながら添加して 150 °C へ昇温した。30 分後, 均一な溶解物が形成され, 更に 15 時間攪拌した後に溶解物を冷却して淡黄色透明固体を得た。次いで, 乳鉢ですり潰して白色粉末 141.8 g の含リンエポキシ樹脂を得た。

Scheme 1 に上記の反応式を, Table 1 に含リンエポキシ樹脂合成条件と得られた樹脂のエポキシ当量を示す。



Scheme 1 Preparation of phosphorus-containing epoxy resins.

Table 1 Reaction conditions and EEW.

Resin name	Epoxy resin /g	CPHO /g	TPP ^{c)} /mg	P cont. /wt%	EEW ^{d)} /g · eq. ⁻¹	
					Cal.	Found
CPHO-CN ^{a)} (3.0)	120.0	22.72	47.0	3.0	313.0	311.2
CPHO-PN ^{b)} (1.5)	57.0	4.68	24.5	1.5	212.4	213.5
CPHO-PN(3.0)	30.45	6.08	23.8	3.0	275.9	281.6
CPHO-PN(5.0)	40.80	13.65	36.0	5.0	395.1	406.9
CPHO-PN(7.0)	37.55	23.48	56.2	7.0	979.6	1000.6

a) CN : o-cresol novolac epoxy b) PN : phenol novolac epoxy c) triphenyl phosphine

d) EEW(epoxy equivalent weight) was determined by JIS K 7236-2001

表中の CPHO-CN(3.0) は, オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂を含リン 3% になるように反応させた含リンエポキシ樹脂であることを示す。他も同様な規則で名称をつけた。

エポキシ当量の計算値と測定値の比較から, CPHO は Scheme 1 に示す反応式に従ってエポキシ基と反応していることが示唆される。変性前のエポキシ樹脂のエポキシ当量が CN = 200.2 g/eq., PN = 178.2 g/eq. であるこ

と, 変性後のエポキシ当量の測定値が計算値と同等か超えていることから, CPHO は収率良く反応していると考えられる。ただし, CPHO が未反応の場合でもエポキシ基同士が付加重合することでエポキシ当量の値は大きくなるため, 次に CPHO の分析からこの可能性について考察する。Fig. 2, 3 に反応前の CPHO とリン変性後のエポキシ樹脂の ³¹P NMR チャートを示す。

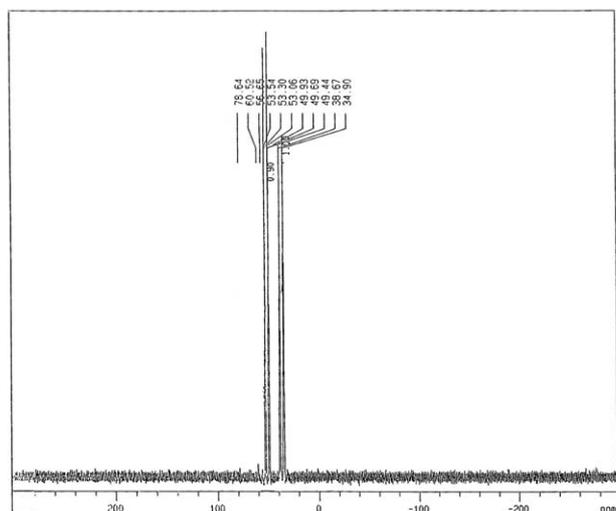


Fig. 2 ³¹P NMR spectrum of CPHO.

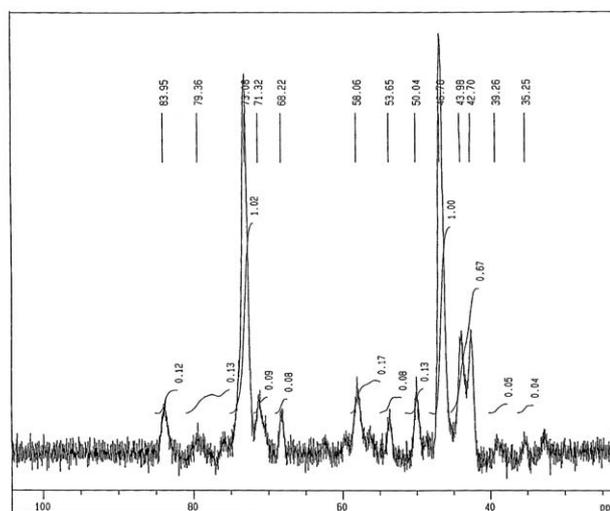
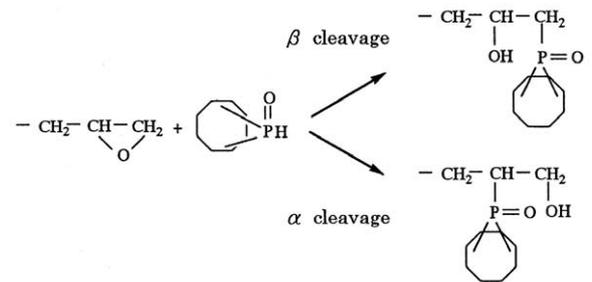


Fig. 3 ³¹P NMR spectrum of CPHO-containing epoxy resin.

Fig. 2 より 36.78 ppm , 51.49 ppm を中心とする二本の二重線の存在が認められる。面積比はほぼ 1:1 である。ピークが二本存在するのは 1, 5-シクロオクチレンホスフィンオキシドと 1, 4-シクロオクチレンホスフィンオキシドに対応する 2 種類の異性体の混合物であることを示し、各々のピークがさらに二本に分裂 ($J = 458.0 \text{ Hz}$) しているのはリン原子に直接結合している水素原子が 1 つ存在していることを示す。Fig. 3 では、46.78 ppm , 73.08 ppm に面積比約 1:1 の一重線からなるメインピークの存在が読み取れる。一重線であることから Fig. 2 で存在していた P - H 結合が P - C 結合へと変換されたと考えることができる。つまり、Scheme 1 の反応式に従い CPHO はエポキシ基と反応したと考えられる。Fig. 3 での未反応 CPHO は面積比で約 8% にすぎなかった。よって、エポキシ当量の測定と CPHO に関する ^{31}P NMR の分析から、CPHO は収率良くエポキシ樹脂に導入されたと判断できる。

Fig. 3 では他にもいくつかの小さなピークが認められる。この内、42 ~ 43 ppm と 68 ~ 71 ppm に存在するピークは Scheme 2 に示すエポキシ基の開裂に伴う副反応に由来するものと推察される⁸⁾。



Scheme 2 Two possible products by reaction of CPHO with oxirane ring.

Fig. 4 にリン変性後のエポキシ樹脂の IR チャートを示す。3214 cm^{-1} に -OH 基に帰属される吸収が認められるが、この吸収は変性前のエポキシ樹脂には存在しない。これは Scheme 2 で示される反応の結果生じる -OH 基に由来する。よって、この事実からも CPHO とエポキシ基の反応性についての推察が妥当であると判断できる。その他に 2997, 2915 cm^{-1} が脂肪族 C - H に、1608, 1503, 1477 cm^{-1} が芳香族 C - C に、1131 cm^{-1} が C - OH に、1212, 1016 cm^{-1} が芳香族 C - O - C に、910 cm^{-1} がエポキシ基に帰属される。一方、P = O に帰属されるべき吸収は含リン量が 3% にすぎないためか、Fig. 4 から読み取ることができない。

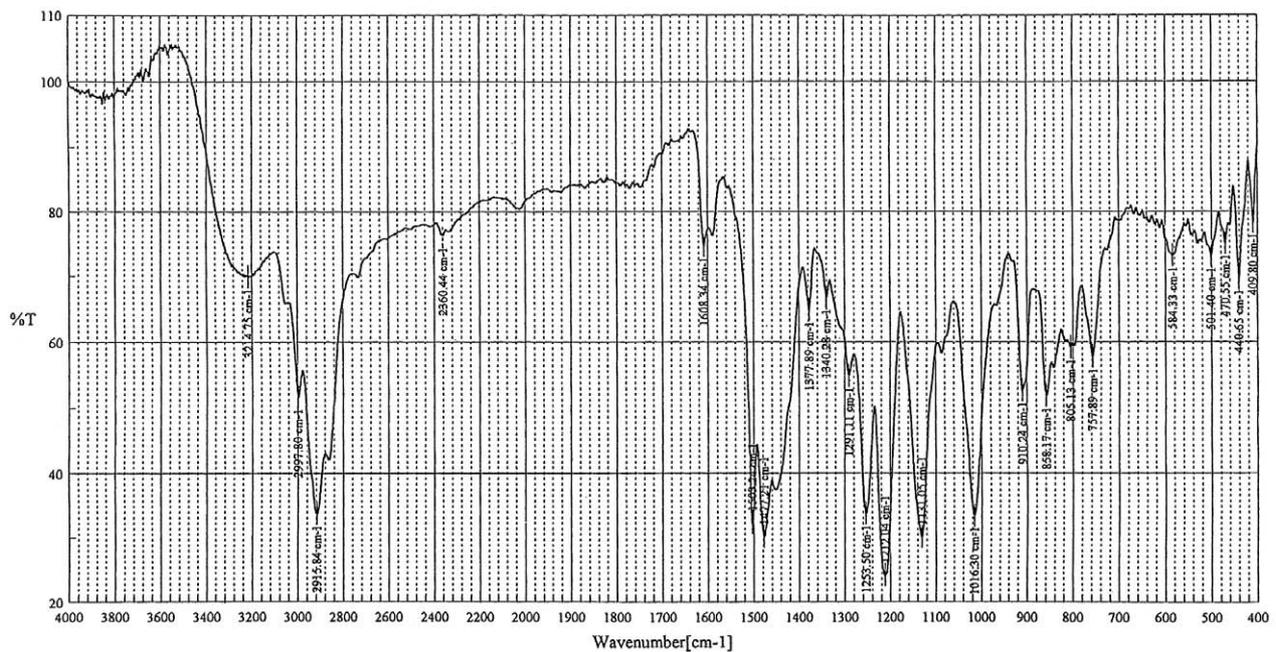


Fig. 4 IR spectrum of CPHO-containing epoxy resin.

2.2 含リンエポキシ樹脂と硬化剤の反応性

CPHOを導入した含リンエポキシ樹脂とジシアンジアミド(DICY), フェノールノボラック樹脂の2種類の硬化剤との反応性についてDSCを測定することにより検討した。1当量のエポキシ樹脂に対してジシアンジアミドの場合0.5水素当量, フェノールノボラック樹脂の場合は1水酸基当量に相当する硬化剤を使用して混合し, 均一な試料を作成した。Fig. 5に, Table 1に示したCPHO-CN(3.0)とDICY混合物に対する未変性オルソ

クレゾールノボラックエポキシ樹脂とDICY混合物の比較を示す。Fig. 6では, CPHO-PN(3.0)とDICY混合物, CPHO-PN(7.0)とDICY混合物に対する未変性フェノールノボラックエポキシ樹脂とDICY混合物の比較を示す。さらに, Fig. 7にCPHO-CN(3.0)とフェノールノボラック樹脂に対する未変性オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂とフェノールノボラック樹脂の混合物の比較を示す。また, Table 2にFig. 5, 6, 7から読み取った発熱開始温度とピークトップ温度を示す。

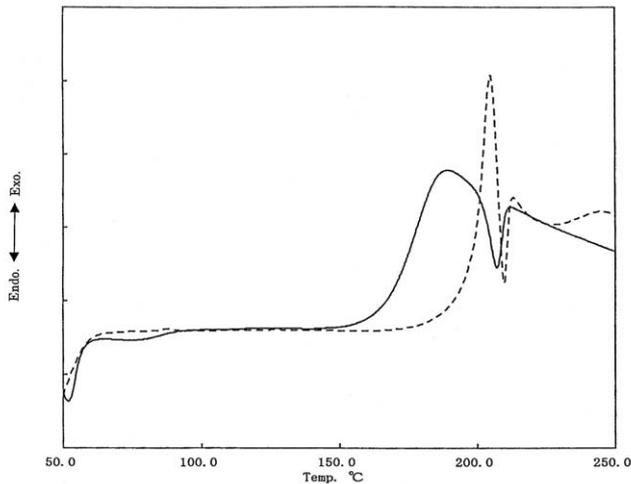


Fig. 5 DSC thermograms of o-cresol novolac epoxy resin-curing agent compositions. Heating rate was 10 / min.
 — CPHO-CN(3.0)/DICY, - - - - - CN/DICY.

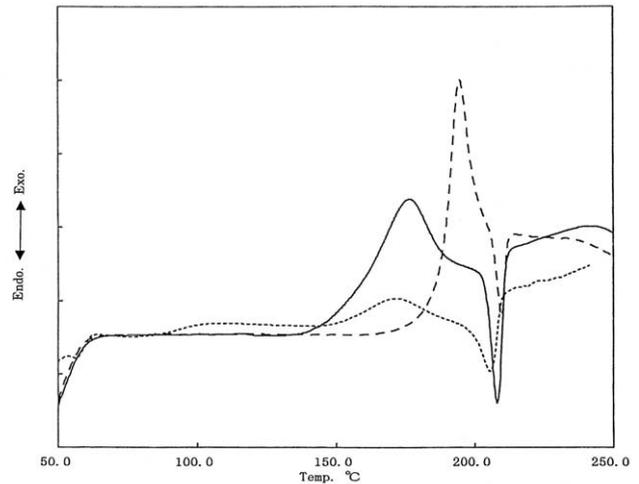


Fig. 6 DSC thermograms of phenol novolac epoxy resin-curing agent compositions. Heating rate was 10 / min.
 — CPHO-PN(3.0)/DICY, - - - - - CPHO-PN(7.0)/DICY, ····· PN/DICY.

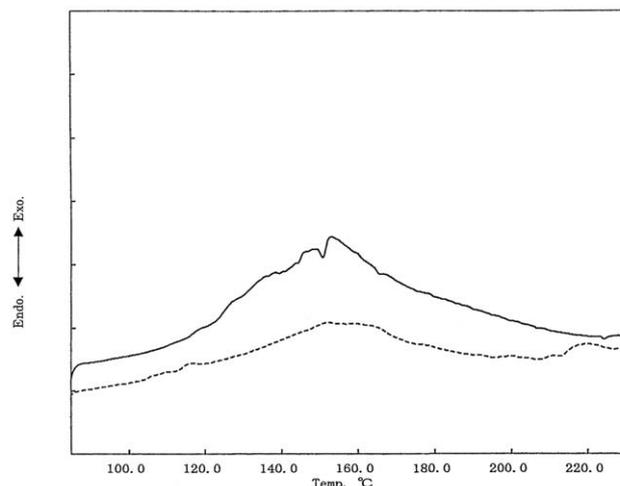


Fig. 7 DSC thermograms of o-cresol novolac epoxy resin-curing agent compositions using accelerator. Heating rate was 10 / min.
 — CPHO-CN(3.0)/PR, - - - - - CN/PR.

Table 2 Thermal characteristics of epoxy resin - curing agent compositions.

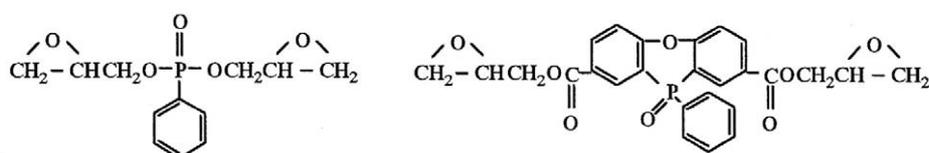
Composition name	Onset temperature /	Peak top temperature /
CPHO - CN(3.0)/ DICY	167.1	189.0
CN / DICY	196.8	204.7
CPHO - PN(3.0)/ DICY	148.2	176.3
CPHO - PN(7.0)/ DICY	150.1	171.2
PN / DICY	184.2	194.7
CPHO - CN(3.0)/ PR	-	153.1
CN / PR	-	156.9

発熱開始温度は発熱ピーク上の接線と発熱前のベースラインの交点とした⁹⁾。DSC チャートより、148 から 204 の範囲で硬化反応に伴う発熱が生じていることがわかった。含リンエポキシ樹脂と硬化剤との反応性は発熱開始温度から求めることが出来る。同じ反応条件下では、より低い温度から発熱を開始する場合がより反応性が高いことが知られているので¹⁰⁻¹¹⁾、CPHO をエポキシ樹脂に導入したことによる硬化剤との反応性への影響を評価することが可能である。Fig. 5 では CPHO - CN(3.0) / DICY < CN / DICY の順序であり、Fig. 6 では CPHO - PN(3.0) / DICY < CPHO - PN(7.0) / DICY < PN / DICY 順序で発熱開始温度が上昇していた。よって、CPHO を反応させたことによりエポキシ基と硬化剤のジシアンジアミドとの反応性は高まったといえる。この傾向は Fig. 6 の比較からより明らかで、含リン量 7% の場

合はさらに低温に発熱ピークがシフトしている(Table 2 に掲げた発熱開始温度は含リン量 3% < 7% の順序であるが、Fig. 6 での発熱ピークの領域を比較すればこれと逆であることは明らかである)

これは、電子吸引基である P = O の効果であると考えられることができる。この硬化反応はアミノ基のエポキシ基への求核反応であるため、エポキシ基のメチレン炭素がより電子不足になり反応性が高まったと推察される。分子中の P = O 濃度がさらに高い CPHO - PN(7.0) / DICY の場合は、より反応性が高まったと考えられる。同様な効果を示す化合物は過去の文献にも報告されており Fig. 8 に一例を示す^{6, 12)}。

Fig. 7 でも CPHO - CN(3.0) / PR < CN / PR の順序であり、ジシアンジアミドと同様にフェノールノボラック樹脂との反応性も高まっていた。



bis-(3-glycidyloxy)phenylphosphine oxide 10-phenylphenoxaphosphine-3,8-diglycidylester 10-oxide

Fig. 8 Compounds exhibiting the same electron withdrawing effect as CPHO.

2.3 含リンエポキシ樹脂硬化物の作成とその耐熱性の評価

前項の検討から得られた知見を基に Table 3 に示す硬

化条件を決定した。表の中で硬化物組成につけた名称はこれまでと同様である。例えば、CPHO - PN(1.5) / DICY はフェノールノボラックエポキシ樹脂を含リン

Table 3 Curing cycles of several epoxy systems.

Compositions	Curing temperature /	Curing time / min	Postcure temperature /	Postcure time / h
Neat resin system				
PN / DICY	180	30	190	5
CN / DICY	190	30	200	5
CN / PR a)	150	30	160	5
Modified resin system				
CPHO - PN(1.5)/ DICY	150	30	180	5
CPHO - PN(3.0)/ DICY	150	30	180	5
CPHO - PN(5.0)/ DICY	150	30	180	5
CPHO - PN(7.0)/ DICY	150	30	180	5
CPHO - CN(3.0)/ DICY	160	30	190	5
CPHO - CN(3.0)/ PR	150	30	160	5

a) PR : phenol novolac resin

1.5% となるように CPHO を反応させ、得られた含リンエポキシ樹脂をジシアンジアミドと硬化反応させる系であることを示す。この条件に従い作成されたエポキシ樹脂硬化物の内、CPHO-CN(3.0)/DICY について Fig.9

に示す硬化前後の IR チャートを比較し、硬化生成物について考察する。また Fig.10 には CPHO-CN(3.0)/PR の硬化後の IR チャートを示す。

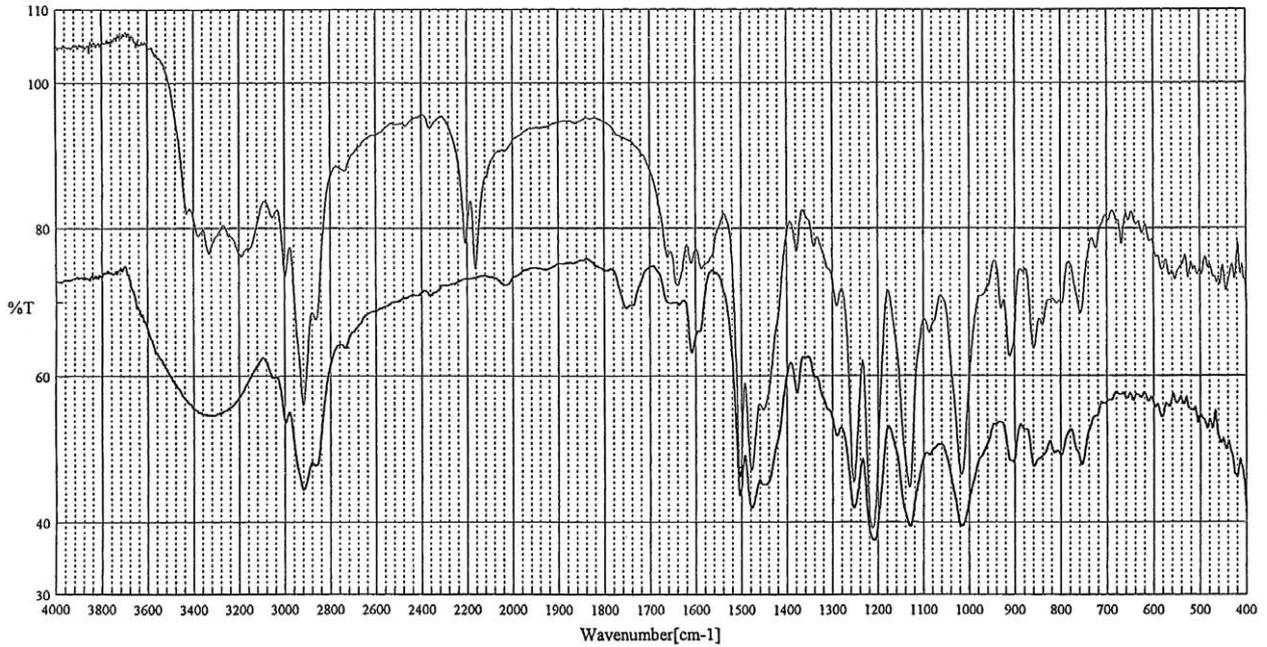


Fig. 9 IR spectra of CPHO-CN(3.0)/DICY before curing (upper line) and after curing (lower line).

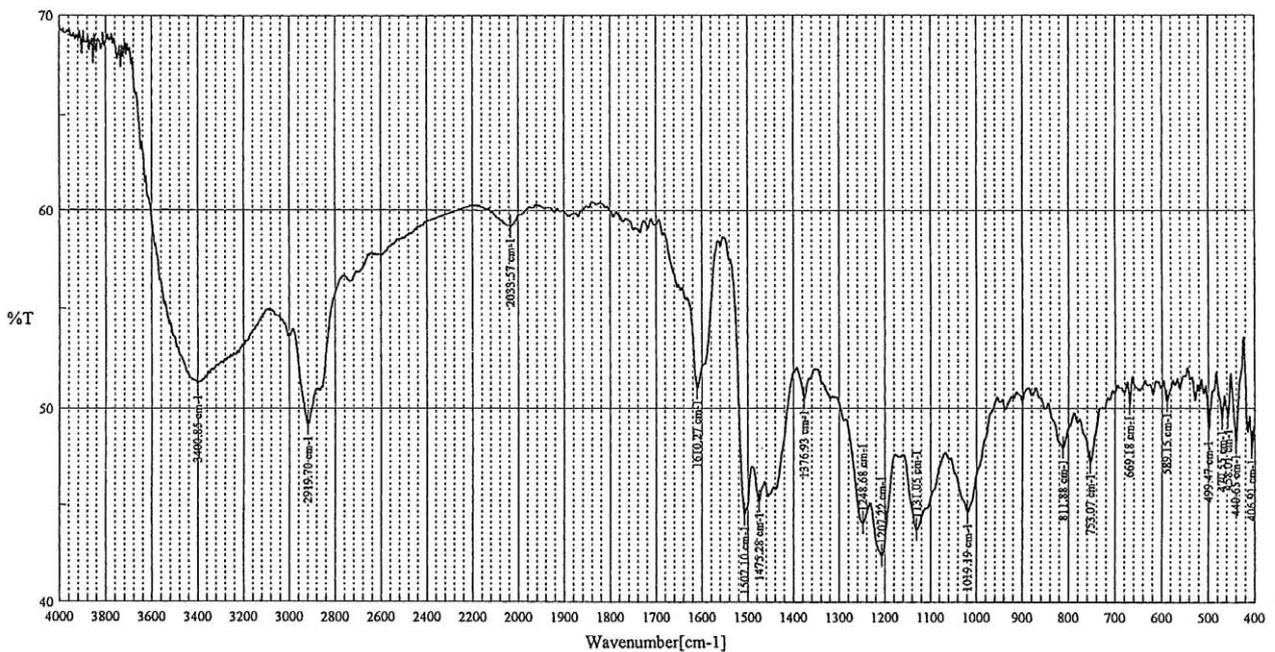


Fig. 10 IR spectrum of CPHO-CN(3.0)/PR after curing.

Fig. 11 に示す 4 つの硬化物の測定結果は、いずれも 1st run である。よって、Fig. 6 の結果と合わせると、Table 3 の硬化条件でエポキシ基とアミノ基の反応は充分に進行したと考えられる。すなわち、Fig. 6 において CPHO-PN(3.0)+ DICY 系と CPHO-PN(7.0)+ DICY 系は 150 ~ 170 にかけて硬化反応に伴う発熱が観測されたが、Fig. 11 ではいかなる発熱も認められないし、210 に現れる未反応ジシアジアミドの融点による吸熱ピークも存在しないからである。もし、硬化反応が部分的なものであるとしたら、これらの熱量が観測されるはずである。その代わりに 100 ~ 170 の領域に Fig. 6 には存在しなかったガラス転移点の出現に伴う比熱容量の変化が認められる。よって、熱分析上からも硬化反応は充分に完結していると判断できる¹⁰⁾。

Table 4 から CPHO をエポキシ樹脂骨格に導入したことによる耐熱性への影響を読み取ることができる。PN / DICY 系では 182.0 あった Tg が含リン量を高めることに従って 175.7 から 100.9 まで低下した。CN / DICY 系では 184.0 から 166.8 へ低下し、CN / PR 系では 169.2 から 111.1 へ低下しており同様の傾向を示した。一般にリン系難燃剤を使用すると著

しい可塑化作用を示しガラス転移温度の低下に結びつくが¹³⁾、本報で検討している CPHO は反応型であるので可塑化作用というよりも架橋密度の低下に由来すると考えられる¹⁴⁻¹⁷⁾。よって、難燃化に必要な CPHO の必要量とそのときの耐熱性のバランスをとることが本難燃剤を使用していくうえで重要な要件であると思われる。

分子鎖のミクロブラウン運動の解凍温度であるガラス転移温度 Tg と架橋密度とは次の式が成り立っていることが知られている¹⁸⁾。

$$T_g = K_1 \log \quad + K_2$$

ここで は架橋密度であり、 K_1 と K_2 は定数である。本来 を求めるには硬化物の粘弾性物性を測定してゴム状態式を適用するという作業が必要であるが、本報では簡潔のために硬化前の含リンエポキシ樹脂のエポキシ当量の逆数を求めて、この値と Tg との相関を求めた。Fig. 12 に Fig. 11 に示した 4 種類の含リンエポキシ樹脂硬化物についての結果を示す。また、Table 5 に含リン量を含めた結果をまとめる。

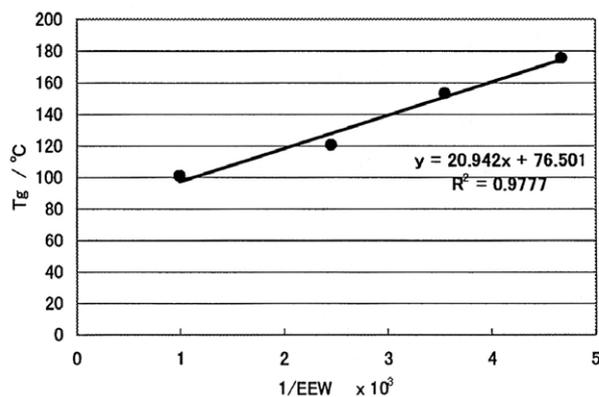


Fig. 12 Correlation between Tg and 1 / EEW.

Table 5 Thermal property of cured epoxy resins.

Compositions	1 / EEW / eq. g ⁻¹	P cont. / %	Tg /
CPHO-PN(1.5)/ DICY	4.68 × 10 ⁻³	1.5	175.7
CPHO-PN(3.0)/ DICY	3.55 × 10 ⁻³	3.0	153.3
CPHO-PN(5.0)/ DICY	2.45 × 10 ⁻³	5.0	120.5
CPHO-PN(7.0)/ DICY	0.99 × 10 ⁻³	7.0	100.9

Fig. 12 より T_g と $1 / EEW$ には良い相関があることがわかった。前出の数式との比較から、本評価系では $\log = K_3 / EEW$ (K_3 は比例定数) が成立しているためであると思われる。この結果は含リンエポキシ樹脂の耐熱性が予測可能であることを示している。これは、本報で検討している難燃剤が pendent 型に導入されているため、本来の樹脂物性に与える影響が比較的簡単に予測できるためと考えられる(減少したエポキシ基の数のみ考慮すれば良い)。Fig. 8 に示す様なエポキシ樹脂の骨格主鎖に難燃剤が導入された場合は、架橋密度の他に骨格に与える影響を評価しなければならないであろう。

2.4 含リンエポキシ樹脂硬化物の難燃性の評価

作成した含リンエポキシ樹脂硬化物の難燃性を TG-DTA により評価した。測定は実際の燃焼環境に合わせ

るために空気雰囲気下でおこなった。比較のため、次ぎの3グループに分類した。Fig. 13 ではベースレジンにフェノールノボラックエポキシ樹脂を用いた系、すなわち、PN / DICY と CPHO-PN(3.0) / DICY の比較を、Fig. 14 ではベースレジンにクレゾールノボラックエポキシ樹脂を用いた系、CN / DICY, CPHO-CN(3.0) / DICY と TPP-CN(3.0) / DICY の比較を(TPP はトリフェニルホスフェートであり、添加型難燃剤として使用した)、Fig. 15 ではベースレジンはクレゾールノボラックエポキシ樹脂であるが硬化剤にフェノールノボラック樹脂を用いた系、CN / PR, CPHO-CN(3.0) / PR の比較を示した。さらに、Table 6 に Fig. 13 ~ 15 に示された TG 曲線から、各重量減少温度と昇温後の char 収率を読み取りまとめた。

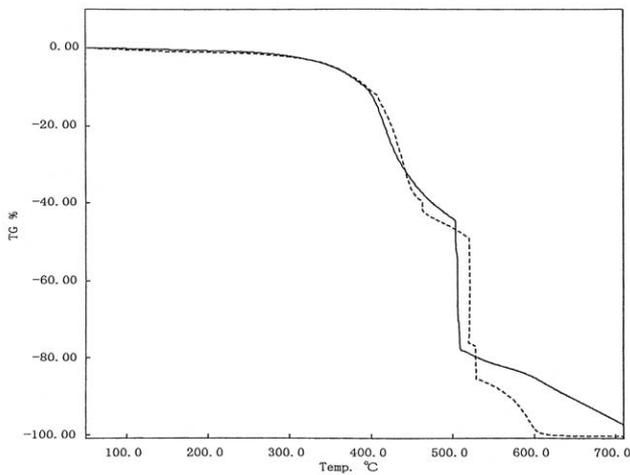


Fig. 13 TG thermograms of cured epoxy resins under air. Heating rate was 10 / min.
 ----- PN / DICY, — CPHO-PN(3.0) / DICY.

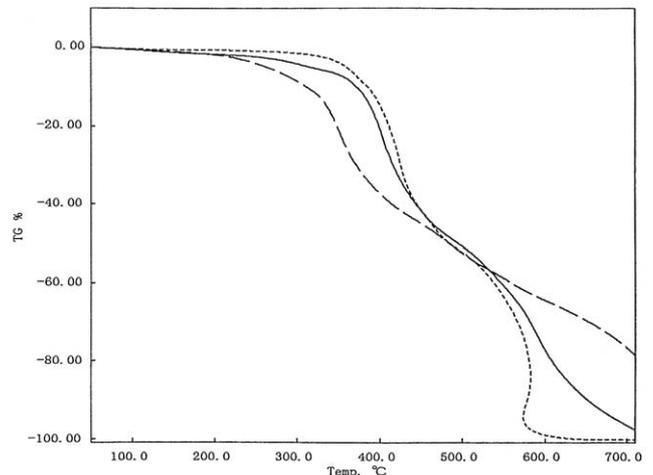


Fig. 14 TG thermograms of cured epoxy resins under air. Heating rate was 10 / min.
 ----- CN / DICY, — CPHO-CN(3.0) / DICY,
 - · - · - TPP-CN(3.0) / DICY.

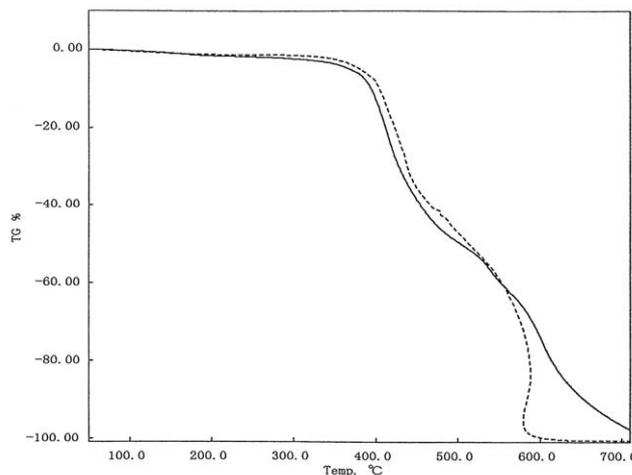


Fig. 15 TG thermograms of cured epoxy resins under air. Heating rate was 10 / min.
 ----- CN / PR, — CPHO-CN(3.0) / PR.

Table 6 Thermogravimetric data of cured epoxy resins under air.

Compositions	T _{d,1.5}	T _{d,5}	T _{d,10}	T _{d,20^{a)}}	Char yield / %	
	/	/	/	/	600	700
Neat resin system						
CN / DICY	303.2	360.0	384.7	411.2	1.0	0
PN / DICY	254.5	355.6	396.6	425.2	1.5	0
CN / PR	312.6	380.9	404.3	423.3	0.2	0
Modified resin system						
CPHO-CN(3.0)/ DICY	181.2	316.0	372.1	399.5	22.8	3.7
CPHO-PN(3.0)/ DICY	278.2	355.2	393.0	417.0	14.8	3.6
TPP-CN(3.0)/ DICY	184.6	264.9	312.6	348.9	35.5	25.4
CPHO-CN(3.0)/ PR	211.1	369.9	395.3	411.6	25.8	3.4

a) T_{d,20} : temperature at weight loss of 20%.

本報では5%重量減少温度を樹脂分解開始温度と定義する。各グループにおいて、PN / DICY系では分解開始温度に差異はほとんど認められず、CN / DICY系では約40の低下、CN / PR系では約10の低下に留まっていた。よって、CPHOを導入した含リンエポキシ樹脂硬化物の耐熱性は十分に保持されていると評価できる。しかし、TPP-CN(3.0)/ DICYではかなりの耐熱性の低下が認められた。未変性のCN / DICYの360.0から264.9へと約100も低下していた。これは、CPHOが反応型であるがTPPは添加型であるので難燃剤と樹脂間の化学的な結合がない分、TPPが樹脂硬化物に留まりにくいことの結果であろう。

Fig. 13 ~ 15のTG曲線から、以下の3点に注目して硬化物の難燃性について考察する。

- ①分解初期では、未変性樹脂硬化物よりも含リン樹脂硬化物の方が分解が早い。
- ②含リン樹脂硬化物の場合、600以上の昇温後のchar収率はかなり増加する。
- ③硬化物は300 ~ 500の第一段階と500以上の第二段階の2段階で分解する。

分解初期(300 ~ 500)において含リンエポキシ樹脂硬化物の方が重量減少が速いのは、導入したCPHO部位の分解によるものと考えられる。分解後のCPHOは無水リン酸またはメタリン酸等の構造とり、これらの脱水作用がchar収率の増加につながるものと思われる。よって、分解初期での分解速度の増大はリン系難燃剤の真の“活性体”を燃焼場に供給することになり、樹脂の難燃性の向上につながる。

char収率の増加はリン系難燃剤にとって非常に重要な要件である。1970年FenimoreがカーボンのLOIを測定して事実上不燃の材料であることを発表して以来、あらゆるリン系難燃剤の研究動向は燃焼場にカーボン、すなわち極めて炭素リッチなcharを作り出すことに向けられてきたからである。このcharの作用は樹脂の分解か

ら生じる可燃性ガスの遮断、酸素の遮断、樹脂表面の熱伝導率の低減などによると一般に考えられている^{6,19,20)}。

CPHOを導入したエポキシ樹脂硬化物でもかなりのchar収率の増加が認められた。600での未変性樹脂が1%程度にすぎないのと比較して、CPHOを導入した場合は10 ~ 20%になっていた。よって、難燃剤としてのCPHOは十分に機能していると考えられる。TPPを添加した系は特異な挙動を示した。600では35.5%、700でも25.4%のchar収率があった。CPHOよりもかなりchar収率が増加しており、700での差異はかなり大きい。これは、CPHOが脂肪族8員環の置換基を持っているが(Fig. 1)、TPPは芳香族化合物であるベンゼン環のみを置換基に持つことによるものと思われる。樹脂の構成単位とchar収率の関係は、1975年Krevelenによって広範な樹脂を対象にまとめられており、次式のように表される²¹⁾。

$$\text{Char 収率} = 1200(\text{CFT}) / M$$

Mは構成単位の分子量、CFTは構成単位毎に定められた定数である。フェニル基は1、フェニレン基は2 ~ 4、ナフチレン基は6などであるが、ハロゲン含有しない脂肪族置換基は0である。すなわち、char収率にはいっさい寄与しないとされている。この公式は本来樹脂に適用されるものであるが、置換基に対する考慮もされているので、CPHOが置換基として導入されている本含リンエポキシ樹脂硬化物へもある程度の適用が可能ではないかと思われる。

Fig. 13 ~ 15の全ての硬化物は2段階で分解しているが、これは、Krevelenの報告²¹⁾と一致した挙動である。この報告では350 ~ 550を第一段階の分解としており、フラグメント間の水素原子の不均化による一次charの生成と分解ガスの発生が起きているとしている。さらに、第二段階の分解は550以上で起きており、一次char

からの脱水素の結果，炭素リッチな二次 char の生成が起きているとしている。この報告を基に本含リン硬化物の分解を考察すると，500 までに導入された CPHO フラグメントの切断やグリシジルエーテル部位の切断などが起きていると考えられる²²⁻²³⁾。ただし，いずれの硬化物でも約 500 で同じ重量減少 (char 収率) に達するので，ここまでの温度ではリン系難燃剤の char 促進効果は起きていないであろう。500 以上の分解において含リン硬化物と未変性硬化物との char 収率に大きな差が生じるので，Krevelen の報告にある脱水素と同時にリン系難燃剤による脱水作用が起きているものと推察される。

最後に LOI 測定から含リンエポキシ樹脂硬化物の難燃性について考察する。LOI は樹脂の難燃性を表す指標としてよく研究されており，LOI 値が大きいほど難燃性が高いことを示す。Table 7 に測定結果の一覧を示す。

Compositions	LOI Value ^{a)}
Neat resin system	
CN / DICY	24
PN / DICY	26
CN / PR	24
Modified resin system	
CPHO-CN(3.0)/ DICY	34
CPHO-PN(1.5)/ DICY	30
CPHO-PN(3.0)/ DICY	34
CPHO-PN(5.0)/ DICY	34
CPHO-PN(7.0)/ DICY	34
TPP-CN(1.5)/ DICY	26
TPP-CN(3.0)/ DICY	28
TPP-CN(5.0)/ DICY	28
CPHO-CN(3.0)/ PR	34

a) JIS K 7201-2

CPHO を導入した含リン硬化物は確かに難燃性が改善されていることがわかった。オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂では CN / DICY の 24 が CPHO-CN(3.0)/ DICY で 34 になり，添加型の TPP-CN(3.0)/ DICY では 28 になっていた。さらに，CN / PR の 24 が CPHO-CN(3.0)/ PR では 34 へ上昇していた。フェノールノボラックエポキシ樹脂でも同様であり PN / DICY の 26 が CPHO-PN(3.0)/ DICY では 34 となった。よって，TG-DTA の char 収率の結果とも整合性がとれており，CPHO はエポキシ樹脂の難燃剤として十分に機能していると考えられる。CPHO-CN(3.0)/ DICY や CPHO-PN(3.0)/ DICY は硬化剤がジシアンジアミドであるので，難燃剤として P + N 併用系であると言える。しかし，P 単独系である CPHO-CN(3.0)/ PR と比較すると，これらの LOI はすべて 34 であるため，本報では P + N 併用による相乗効果は認められなかった。

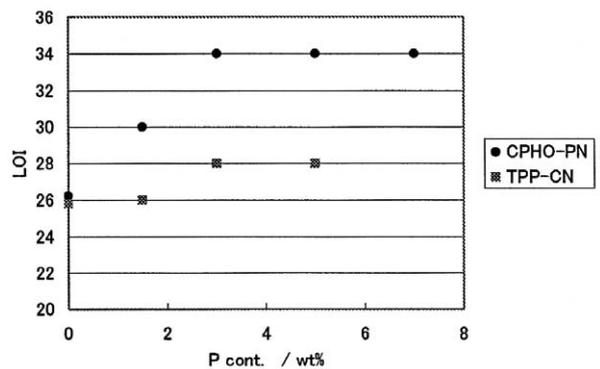


Fig. 16 Relationship between LOI value and phosphorus content of cured epoxy resins.

Fig. 16 において CPHO-PN / DICY 系と TPP-CN / DICY 系硬化物の含リン濃度を変更した場合の LOI の結果をプロットした。CPHO は難燃剤として有効であるが，樹脂へ導入する量は含リン量として 3% あれば充分であることが示されている²⁴⁻²⁵⁾。これは，リン系難燃剤の難燃機構が固相で効果を発揮するためと考えられる。リンは燃焼してもほとんど固相に残るので，燃焼場の樹脂表面を覆うのに足る量の char が生成してしまえば必要以上の厚さの char は不要なのであろう。含リン量が比較的低くても良いというこの結果は，経済的にも魅力があり，2.3 項で検討したガラス転移温度という物性の観点からも望ましい結果となった。

添加型難燃剤のトリフェニルホスフェート (TPP) の場合でも 3% で LOI が飽和に達するのは同じであるが，LOI 値は CPHO よりもかなり低かった。Table 6 では TPP の場合は CPHO よりもかなり char 収率が高い結果が得られていた。Char 収率と LOI 値は比例関係にあることが報告されているので^{21 26)}，本報では矛盾した結果となった。理由は明らかでないが，TPP が添加型として使用されているので樹脂中へ偏在していること等が考えられる。

3 結 論

CPHO をエポキシ樹脂の骨格へ pendent 型に導入した新規含リンエポキシ樹脂を合成し，エポキシ当量，³¹P NMR，IR 測定により収率良く反応が進行していることを確認した。さらに，ジシアンジアミドとフェノールノボラック樹脂硬化剤との反応性を DSC により検討し，CPHO を含有した含リンエポキシ樹脂は未変性エポキシ樹脂よりも硬化剤との反応性が高まっていることを確認した。得られた含リンエポキシ樹脂硬化物は CPHO の導入量に従いガラス転移温度が低下していた。また，難燃性について検討するため TG，LOI 測定をおこなった。

CPHO の導入により 600 以上での char 収率は大幅に増加し, LOI 値も未変性硬化物より顕著に増加していたため難燃性の改善がなされたことを確認した。含リン量と LOI 値のプロットから, 難燃性の改善のためにはエポキシ樹脂中に導入される CPHO は含リン量で 3% あれば十分であるという知見が得られた。

文 献

- 1) 新保 正樹 “エポキシ樹脂ハンドブック” 日刊工業新聞社.
- 2) M. Banks, J. R. Ebdon and M. Johnson, *Polymer*, 34, 4547(1993)
- 3) P. Flury, C. W. Mayer, W. Scharf and E. Vanoli, U. S. Pat. 5,506,313(1996)
- 4) F. J. Welch and H. J. Paxton, U. S. Pat. 3,405,075 (1968)
- 5) W. V. Gentzkow, J. Huber, W. Rogler and D. Wilhelm, U. S. Pat. 5,036,135(1991)
- 6) M. D. Shau and T. S. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 34, 387(1996)
- 7) E. R. Fretz and J. Green, 38th Annual Conference, Reinforced Plastics / Composites Institute, Session 13-C,(1983)
- 8) Kosolapoff, “Organic phosphorus compounds”, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 1, p. 158.
- 9) J. A. Mikroyannidis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 83(1985)
- 10) J. A. Mikroyannidis and D. A. Kourtides, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 197(1984)
- 11) W. K. Chin, M. D. Shau and W. C. Tsai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33, 373(1995)
- 12) Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng and L. H. Perng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 613(1996)
- 13) 古森 清孝, 小笠原 健二, 特開 2000-80251.
- 14) 石原 一男, 浅野 千明, 川本 俊彦, 特開平 11-166035.
- 15) 王 春山, 林 慶げん, 特開 2002-60460.
- 16) 小笠原 健二, 柏原 圭子, 特開 2001-151990.
- 17) 伊藤 幹雄, 特開 2000-129090.
- 18) 金城 徳幸, 尾形 正次, 沼田 俊一, 熱硬化性樹脂, 8, 208(1987)
- 19) R. Antony and C. K. S. Pillai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 2129(1993)
- 20) C. S. Cho, L. W. Chen, S. C. Fu and T. R. Wu, *J. Polym. Res.*, 5, 59(1998)
- 21) D. W. Krevelen, *Polymer*, 16, 615(1975)
- 22) K. S. Annakutty and K. Kishore, *Polymer*, 29, 756 (1988)
- 23) Y. L. Lin, G. H. Hsiue, C. W. Lan and Y. S. Chiu, *Polym. Degrad. Stab.*, 56, 291(1997)
- 24) A. D. Rosa, A. Recca, J. T. Carter, P. T. McGrail, *Polymer*, 40, 4093(1999)
- 25) C. S. Wang, C. H. Lin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 37, 3903(1999)
- 26) A. J. Papa, W. R. Proops, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 2361(1972)

Abstract

Novel phosphorus-containing epoxy resins (1.5 - 7.0 phosphorus content) were synthesized by the reaction of the mixture of 1,4-cyclooctylene phosphine oxide and 1,5-cyclooctylene phosphine oxide (CPHO) with o-cresol novolac epoxy and phenol novolac epoxy. Epoxy equivalent weight titration, ³¹P NMR spectroscopy, and FT-IR were used to characterize the CPHO-containing epoxy resins, and then they were cured with dicyandiamide or phenol novolac resin. The thermal stability and flame retardancy of the cured epoxy resins were evaluated by differential scanning calorimetry, thermal gravimetric analysis, and limiting oxygen index. A relation between these properties (reactivity with the curing agents, glass transition temperature, and flame retardancy) and the phosphorus content were recognized.



著 者

氏名 田村 健

Ken TAMURA

所属 研究開発本部

有機開発部

樹脂材料グループ