

燐變性 브롬화 에폭시樹脂合成과 難燃劑로서의 應用

金殷泳 · 李德媛 · 閔庚宙

韓國科學技術院 高分子研究部

(1981년 8월 18일 접수)

Synthesis of Phosphorus-modified Brominated Epoxy Resins and Their Applications as Flame Retardant

Un Young Kim, Duk Won Lee and Kyoungzu Min

*Department of Polymer Science & Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology
Seoul, Korea*

(Received August 18, 1981)

要約 : Tetrabromobisphenol A와 epichlorohydrin으로부터 브롬화 에폭시樹脂를 合成하였으며 이것을 燐含有 化合物과 反應시켜 燐의 含量이 다른 樹脂를 얻었다. 熱重量分析으로 이 變性樹脂의 熱安定性이 燐含量的 增加에 따라 減少함을 확인하였다. 市販 에폭시樹脂를 燐과 브롬을 含有한 樹脂로 難燃化시킨 결과 이 樹脂는 우수한 自己消火性을 나타내었으며 UL規格 94VO等級에 合格하였다. 이 變性 에폭시樹脂와 酸化안티몬을 각각 10部씩 市販 에폭시樹脂에 混合할 경우 Oxygen Index는 34.5를 나타내었다. 이 數値는 市販 에폭시樹脂의 Oxygen Index 21.5보다 훨씬 높았다.

ABSTRACT : A brominated epoxy resin was prepared from tetrabromobisphenol A and epichlorohydrin, and further modified with phosphorus containing compounds to produce resins with different phosphorus contents. From the thermogravimetric analysis, it was found that the thermal stability of the modified resin decreased with the increase in phosphorus contents. The commercial epoxy resin was flame-retarded using the phosphorus- and bromo-containing resin. It showed an excellent self-extinguishing property and met Underwriters Laboratory Specification 94 VO grade. When the commercial epoxy resin was mixed with 10 part of modified resin and 10 part of antimony oxide, the oxygen index was 34.5. This value is much higher than that of commercial epoxy resin, 21.5.

1. 序 論

高分子 材料의 難燐化 경향은 세계적인 추세

이며, 특히 乳兒衣類, 建築材料, 輸送器機, 電氣部品등에서는 이미 법규제를 강화하여 難연화를 의무화하고 있는 실정이다. 이러한 고분자 재

료를 難燃化시키는 방법에는 주로 難燃化 效果를 갖는 난연제를 수지에 물리적으로 첨가시키거나(添加型), 혹은 수지에 화학적으로 반응시켜 난연성을 갖게하는 것이 있다. (反應型)¹⁾

난연제는 주로 5族이나 7族 元素들의 화합물으로써 특히 할로젠, 燐, 안티몬, 화합물이 가장 효과적인 난연제로, 이들 난연제의 난연 메카니즘에 관하여 여러학설이 대두되고 있다. 일반적으로 할로젠 화합물중에서도 염소와 브롬이 난연효과가 크며, 특히 브롬은 염소보다 난연효과가 더욱 우수한 것으로 알려져 있다.²⁾

이는 O-Br의 bond strength(65kcal/mol)가 C-Cl(81kcal/mol)의 것보다 약하기 때문에 C-Cl보다 C-Br이 쉽게 熱分解된다. 이때 생성된 브롬 radical(Br·)은 폭발적인 燃燒反應을 일으키는 수소 radical(H·) 및 水酸 radical(·OH)와 연차적으로 반응하여 수소 및 수산 radical의 농도를 감소시켜 연소반응을 억제하는 역할을 한다. 또 燐化合物은 熱分解되어 燐酸과 alkane을 생성하며 이것은 가열에 의한 char의 생성 및 polyphosphoric acid와 물을 동시에 발생하여, 연소반응을 억제시킨다. 특히 酸化안티몬을 섞어 사용할 때, 우수한 難燃上昇效果를 얻을 수 있다.^{3),4)}

이러한 難燃 mechanism에 근거하여 본 연구에서는 브롬(Br)과 燐(P)이 한 분자내에서 동시에 함유되어 있으면서, 특히 Bisphenol A base 에폭시 수지와 분자구조가 유사한 에폭시 수지 難燃劑를 합성하여 이들의 열적성질과 難燃성을 검토하였다.

2. 實 驗

2-1. 試料 및 試藥

Tetrabromobisphenol A (TBBA)는 Great Lakes사 제의 분말상태를 그대로 사용하였으며, epichlorohydrin은 공업용 시약을 감압증류(6.6±0.1°C, 10mmHg)하여 사용하였다.

Diethyl chlorophosphate는 Aldrich Chemical사의 일급 시약을, 경화제로 사용한 triethylene tetramine(TETA)는 Eastman사의 것을, 에폭시 수지는 Epikote 828(Shell Chemical Co.)을 각각

사용하였다.

그 밖의 용매 및 분석용 시약은 Wako사의 일급시약을 정제않고 그대로 사용하였다.

2-2. 브롬화 에폭시 樹脂의 合成

브롬화 에폭시 수지의 서로 다른 분자량 및 epoxide equivalent의 값을 얻기위하여 TBBA와 epichlorohydrin의 몰비율 각각 1:10[수지(I)], 1:1[수지(II)]의 2가지로 반응시켰다.

2-2-1. 브롬화 에폭시 수지(I)의 합성⁵⁾

환류냉각기, 교반기, 온도계 및 압력 평형용 깔대기가 장치된 2/의 4구 플라스크에 TBBA 544gr(1mol)과 epichlorohydrin 925gr(10mol)을 넣고, 교반시키면서, 온도 92°C로 상승시킨 다음, NaOH 80gr(2.0mol)을 H₂O 20gr에 녹여 천천히 가하면서 3시간동안 환류 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 냉각시켜 미반응의 epichlorohydrin을 減壓蒸溜(16.6±0.1°C, 10mmHg)하여 제거하였으며, 생성된 NaCl을 여과하여 제거한 후 40~45°C의 물로 수지를 더 세척함으로써 수지속에 함유된 미량의 NaCl을 완전히 제거하였다. 마지막 세척시 AgNO₃로써 chlorideion의 유무를 확인하였다.

이 수지를 眞空乾燥器(90°C, 10mmHg)에서 24시간 건조하여 테시케이터에 보관하였다.

2-2-2. 브롬화 에폭시 수지(II)의 합성⁶⁾

위와 같은 장치에 TBBA 544g(1mol)과 메탄올 600ml를 넣고 교반시키면서 50°C까지 온도를 상승시켜 TBBA를 완전히 용해시켰다.

여기에 epichlorohydrin 92.5(1mol)을 서서히 가한후 34% NaOH메탄올용액(NaOH 52g+메탄올 100g)을 2시간에 걸쳐 천천히 添加시켰다. 그 후 67°C에서 3시간 동안 환류 반응시킨후 냉각시켜 생성된 NaCl을 여과하여 제거한후 위와같은 방법으로 정제하여 테시케이터에 보관하였다.

2-3. 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂의 合成

교반기, 온도계 및 환류냉각기가 부착된 500ml

의 3구 플라스크에 브롬화 에폭시 수지 [I] 65.6g(0.1mol)을 넣고 톨루엔 250ml를 가하여 서서히 가열하면서 용해시켰다. 이 용액에 과량의 diethyl chlorophosphate 68.8g(0.4mol)을 서서히 가하여 110°C에서 교반시키면서, 4시간 환류 반응시켰다. 이 반응액을 감압증류(18.4 ± 0.1°C, 20mmHg)하여 톨루엔을 제거한후, 2mmHg 65°C에서 未反應의 diethyl chlorophosphate를 제거하여 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂(A)를 얻었다.

한편 燐의 함량이 서로 다른 燐變性 브롬화 에폭시 수지를 얻기 위하여, 위와 동일한 합성 조건으로 브롬화 에폭시 수지 [II] 70g씩에 diethyl chlorophosphate 17.7g(0.1mol), 8.6g(0.05mol), 4.3g(0.025mol)을 각각 반응시켜 정제하여 인변성 브롬화 에폭시 수지 [B], [C] 및 [D]를 얻었다.

2-4. 燐과 브롬의 定量分析

수지내의 원소중 燐은 重量法, 브롬은 Norelco Universal Vacuum x-ray Spectrograph를 사용하여 정량분석 하였다.

2-5. Epoxy ring의 定性分析⁷⁾

2g의 methyl cellosolve에 1g의 수지를 녹인후, 2ml의 lithium chloride용액(10g LiCl+5ml H₂O +85g methyl cellosolve)과 페놀프탈레인 용액 2~3방울을 넣고 10초간 가열하였다. 이때 pink 색상이 나타나면 epoxy ring이 존재하는 것이다.

2-6. Epoxide 및 hydroxyl equivalent 측정

Epoxide equivalent는 pyridium chloride법으로⁸⁾, hydroxyl equivalent는 acetyl chloride법으로⁸⁾ 각각 측정 하였다.

2-7. 溶解度 測定

브롬화 에폭시 수지 및 燐變性 브롬화 에폭시 수지의 각종 유기용매에 대한 용해도는 10% 용액으로 만들어 25°C에서 24시간 방치하면서 육안으로 관찰하였다.

2-8. 自己消火性 試驗(UL 94規格)⁹⁾

시판 에폭시수지(Epikote 828) 100部, 燐變性 브롬화 에폭시수지(B.C 및 D) 5~20部, 酸化 안티몬 5~20部를 잘 혼합하고 여기에 硬化劑 TE⁻TA를 넣어 混合後 UL規格의 실리콘 金型(12.7 × 1.27 × 0.32cm)에 부어 경화시켜 시편을 제조하였으며 試驗은 UL規格에 따랐다.

2-9. Oxygen Index(OI) 測定(ASTM 2863-77)¹⁰⁾

시판 에폭시수지(Epikote 828) 100部, 燐變性 브롬화 에폭시수지[A] 5~30部, 酸化 안티몬 0~10部를 잘 혼합하고 여기에 경화제 TETA를 넣어 混合後 ASTM D 2863-77, A형 시편(15 × 0.65 × 0.3cm)을 제조하고 OI를 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂의 合成

TBBA와 epichlorohydrin을 반응시켜 얻은 브롬화 에폭시 수지는 그 물비에 따라 Table 1에서 보는 바와 같이 그 물성이 다소 차이가 있다.

이러한 브롬화 에폭시 수지에 diethyl chlorophosphate를 반응시켜 다음식(A)과 같이 燐과 브롬이 한 분자내에서 존재하고 있는 P-Br 變性 에폭시 樹脂를 얻었다.

Table 1. Properties of brominated epoxy resin.

Proerties	Brominated epoxy resin (I) ^{*1)}	Brominated epoxy resin (II) ^{*2)}
Epoxide equivalent	384	1476
Hydroxyl equivalent	—	1125
Epoxy group per molecule	1.7	1.33
Molecular weight(\bar{M}_n)	656	2050
Br content(%)	48.8	52.9
Tm(°C)	44 ± 2	165 ± 2
Appearance	light yellow crystal	White crystal
Solubility	Very soluble in common organic solvent	DMF, THF, chloroform

*1) resin (I): TBBA/epichlorohydrin=0.1

*2) resin (II): TBBA/epichlorohydrin=1

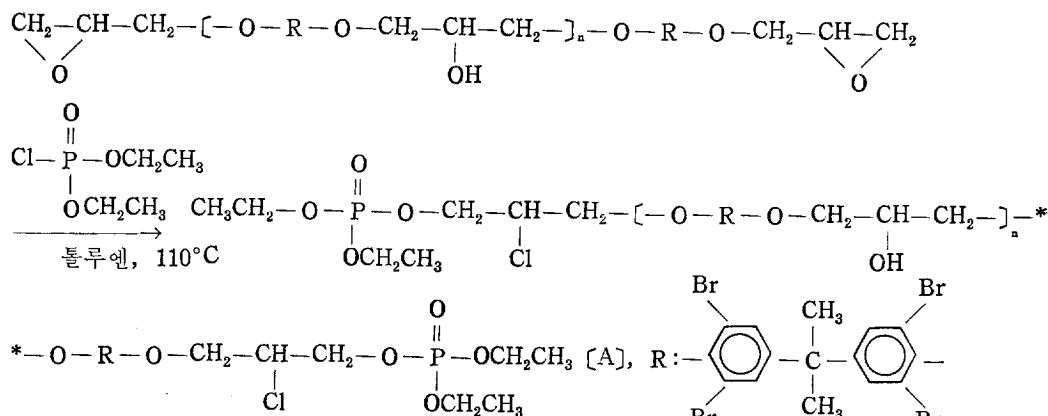


Fig.1은 P-Br 변형 에폭시 수지인 위의 식에서 A로 표시한 물질의 IR-spectrum으로서, 1150-1170cm⁻¹에서 P-O-ethyl의 valence vibration, 1295cm⁻¹에서 phosphin oxide(P=O)의 valence vibration에 의한 absorption band를 각각 확인할 수 있다.¹¹⁾

한편 epoxy ring의 개환으로 생성된 P-O-aliphatic의 asymmetric stretching absorption band가 990-1050cm⁻¹에서¹¹⁾ 나타나 있다.

또 C-Cl의 absorption band는 700-800cm⁻¹에서 C-Br의 것과 overlapping됨으로 말미암아 이

들 IR-Spectrum에서는 그 peak를 확인할 수 없어 다음에 NMR-spectrum으로 확인하였다.

Fig.2는 브롬화 에폭시 수지(Ⅱ)의 NMR-spectrum이며, Fig.3은 위 수지식(A)의 NMR-spectrum으로서 각 proton에 해당하는 peak를 A, B, C, D, E, F, G, H, I로서 표시하였다.

이들 peak를 서로 비교해 보면, epoxide group의 proton에 기인된 peak인 Fig.2의 A, B(methylene proton: δ=2.8ppm, tertiary methin proton: δ=3.2ppm)^{9),12)}는 Fig.3에서는 볼 수 없다. 그때 신 첨가 반응으로 epoxy ring의 개환으로 인해

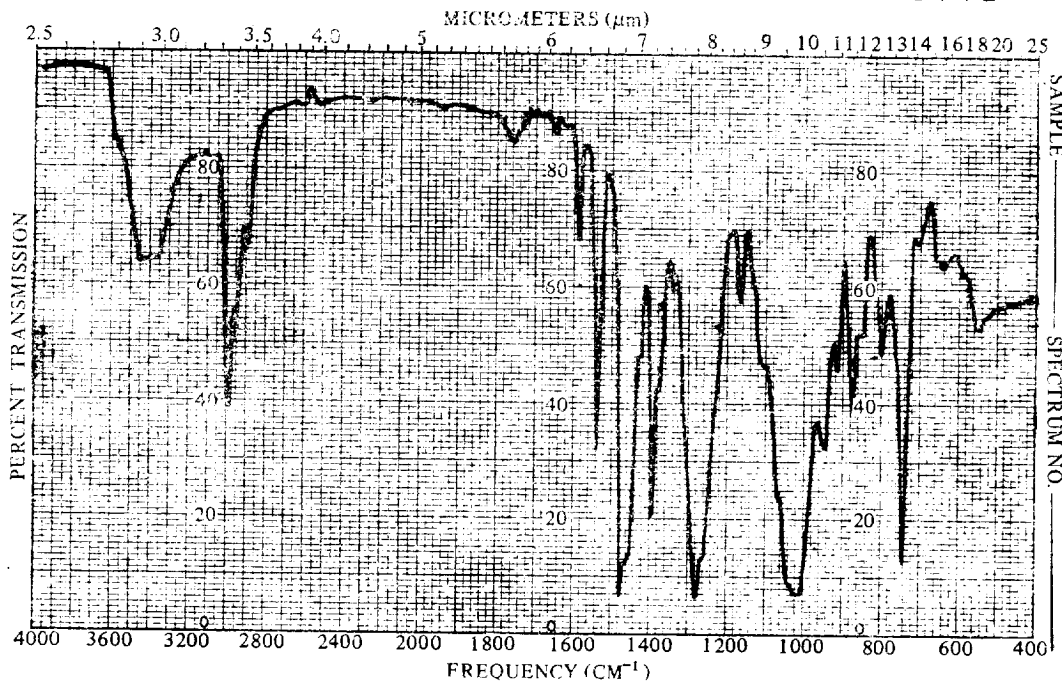


Figure 1. The infrared spectrum of P-Br modified epoxy resin (A)

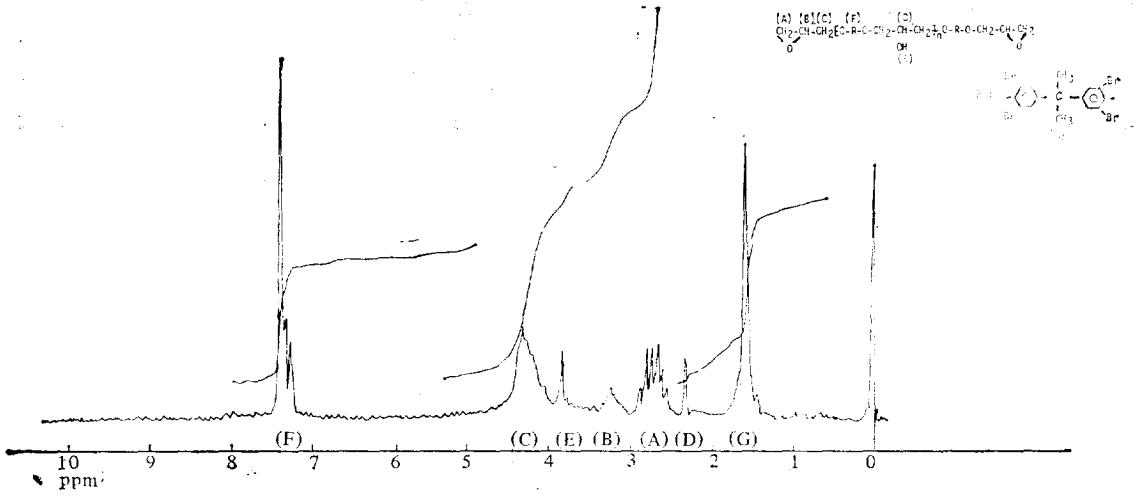


Figure 2. The NMR spectrum of brominated epoxy resin (II)

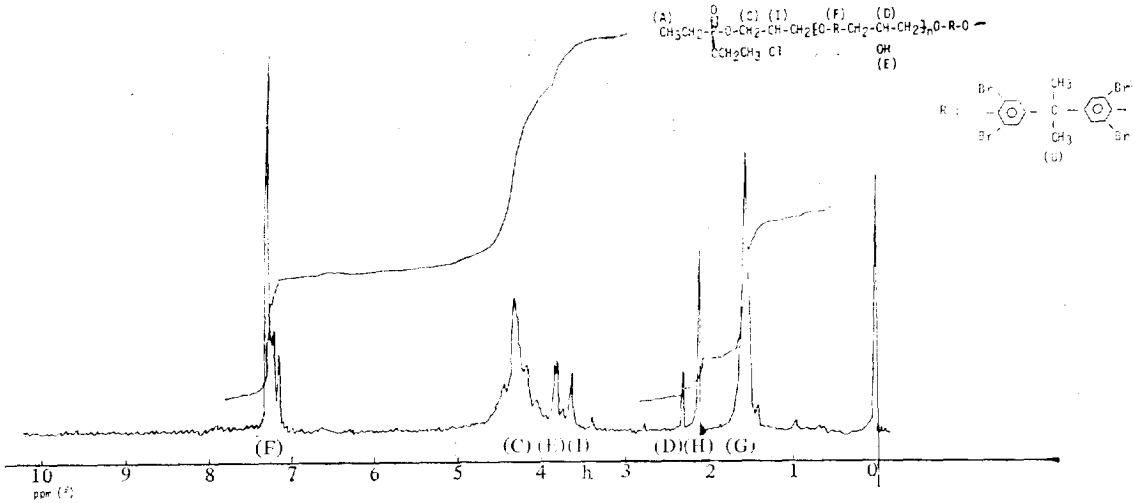


Figure 3. The NMR spectrum of P-Br modified epoxy resin (B)

생성된 chloromethin proton의 peak(Fig.3의 I) 및 $\delta=2.2\text{ppm}$ (Fig.3의 H)에서의 methyl proton 을 확인할 수 있다. 또 이 사실은 위 수지식(A) 의 epoxy ring 정성분석결과 epoxy ring이 전혀 함유되어 있지 않음이 밝혀졌다. Table II에 이상과 같은 燐變性 브롬화 에폭시

Table II. Molecular weight, melting point and content of Br and P of P-Br modified epoxy resins

Resin	Br Content(%)		P Content(%)		Molecular weight \overline{M}_n	Melting Point(T_m) ($^{\circ}\text{C}$)
	theoretical value	actual value	theoretical value	actual value		
P-Br modified epoxy resin A	Max. (52.9)	41.4	Max. (3.7)	2.48	946	50+2
" B		49.9		1.54	2280	142+2
" C		49.7		0.77	2200	150+2
" D	Min. (47.6)	49.0	Min. (1.3)	0.48	2170	158+2

수지의 인과 브롬의 함량, 融點 및 分子量을 나타내었다.

3-2. 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂의 熱安定性

Thermogravimetric analysis(TGA)를 이용하여 인변성 브롬화 에폭시 수지를 공기중에서 일정한 속도로 加熱하여 온도에 따른 무게 減量을 측정함으로써 熱安定性을 검토하였다.

Fig.4에 브롬화 에폭시 樹脂(II)(曲線 1)와 燐 함량이 각기 다른 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂(曲線 ABCD)들의 TGA thermogram을 나타내었다.

이들 TGA曲線들은 대체로 (A),(B),(C) 3부분의 영역이 뚜렷이 나타나는데, (A)영역은 수지내의 ether 및 phosphate결합을 중심으로 aliphatic bond의 분해로 인한 무게감소이며, (B)영역은 aromatic C-Br bond, (C)는 aromatic bond 자체의 분해에 기인된 무게감소의 결과이다.¹³⁾ 이러한 무게감소의 현상은 같은 온도에서 수지

의 燐含量이 많을수록 증가됨을 알 수 있다.

예를 들어 275°C에서 燐이 전혀 들어있지 않은 브롬화 에폭시 수지(曲線E)는 약 1.5%인테 반하여 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂는 8%, 12%, 13.5% 및 15%의 무게 감소를 각각 나타내었다.

또 325°C부근에서 브롬화 에폭시 樹脂는 50% 정도의 무게감소를 나타내었으나, 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂는 60% 이상을 보이고 있다. 그러나 高温에서(650°C)char의 함량은 燐의 함량이 클수록 증가됨을 알 수 있다.

이러한 것은 T. Kimura와 S. Nara¹⁴⁾의 연구에서도 비슷한 현상을 볼 수 있었다. 이러한 열 분해 반응을 좀 더 定量的으로 비교검토하기 위하여 熱分解 速度가 가장 큰 Fig.4의 (B)영역에서 degradation reaction parameters(活性化 에너지, 反應次數)를 계산하여 비교해 보았다. 이러한 parameter는 다음 식 (1), (2)와 같은

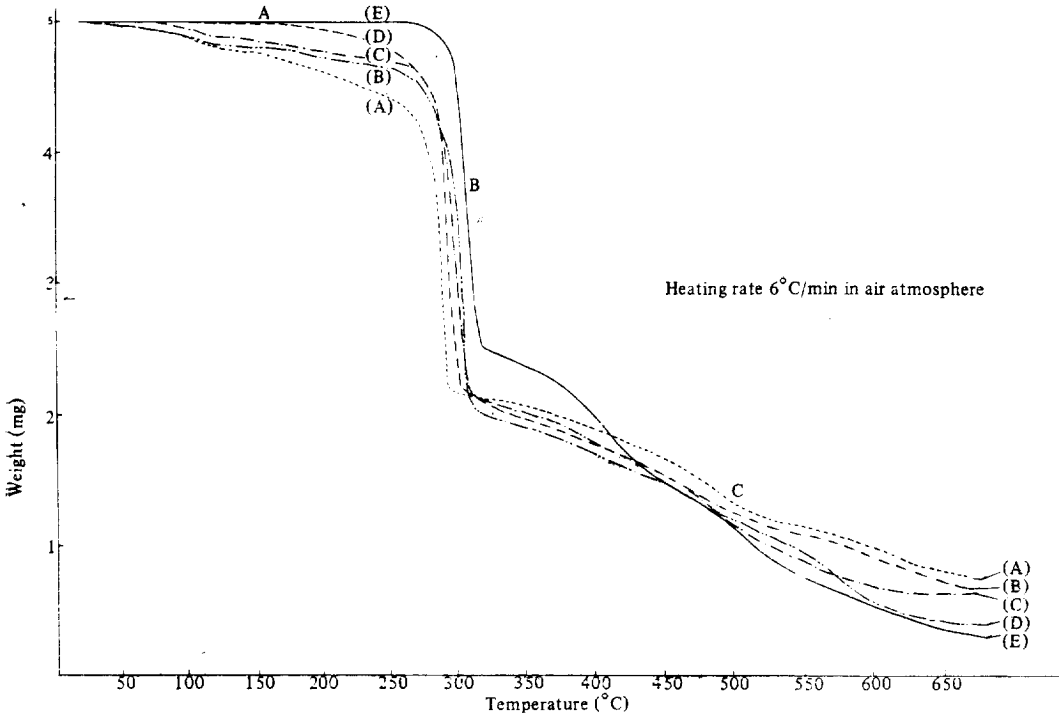


Figure. 4. TGA thermogram of P-Br modified epoxy resin (A,B,C,D) & brominated epoxy resin (E).

- (A) Br : 41.4% P : 2.48%
- (B) Br : 49.9% P : 1.54%
- (C) Br : 49.7% P : 0.77%
- (D) Br : 49% P : 0.48%
- (E) Br : 52.9% P : —

Reich¹⁵⁾의 식을 이용하여 $\log Rt$ 와 $[(CW_M/T_M^2 R_M) \log W - (1/2, 303T)]$ 의 값을 Fig.5와 같이 plot 하였을 때 이 직선들의 기울기로부터 活性化 에너지 (E)를, 또한 식 (2)에 의하여 分解反應의 反應次數를 각각 구할 수 있다.

$$\log R_t = (E/R) [(W_M/T_M^2 R_M) \log W - (1/2, 303T)] + \log A \quad (1)$$

$$n = (W_M/T_M^2 R_M) (E/R) \quad (2)$$

이 식에서

R_t = the rate of reaction (mg/°K)

E = overall activation energy (kcal/mol)

R = gas constant (cal/deg.mol)

T = absolute temp. (°K)

W = weight of material remaining (mg)

n = reaction order

W_M = weight of material remaining at maximum rate (mg)

T_M = absolute temperature of maximum rate (°K)

R_M = slope of the thermogram at maximum rate (mg/°K)

Table II 에 이러한 방법으로 측정된 degradation

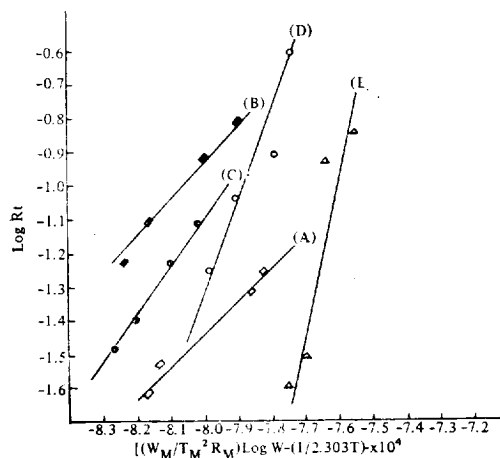


Figure. 5. $\log Rt$ versus $[(W_M/T_M^2 R_M) \log W - (1/2, 303T)]$ for P-Br modified epoxy resin (A,B,C,D) and brominated epoxy resin (E)

- A) Br : 1.4% P : 2.48%
- B) Br : 49.9% P : 1.54%
- C) Br : 49.7% P : 0.77%
- D) Br : 49.0% P : 0.48%
- E) Br : 52.9% P : -

reaction 活性化 에너지와 反應次數를 나타내었다.

이 表에서 보는 바와 같이 수지의 燐 含量이 증가할수록 이에 따른 活性化 에너지는 감소하며 反應次數 역시 작아짐을 알 수 있다.

즉 燐이 전혀 들어 있지 않은 브롬화 에폭시 樹脂는 熱分解 反應의 活性化 에너지가 (B) 領域에서 83.5 kcal/mol 인데 비해, 燐 含量이 2.48% 含有된 경우에는 23.8 kcal/mol 임을 알 수 있다.

Table III. Activation energy and reaction order for thermal degradation of P-Br modified epoxy resins (A,B,C,D) and brominated epoxy resin (E).

Resin	Content (%)		E (kcal/mol)	N	
	Br	P			
P-Br modified epoxy resin	A	41.4	2.48	23.8	0.14
"	B	49.9	1.54	34.6	0.21
"	C	49.7	0.77	45.7	0.33
"	D	49.0	0.48	52.7	0.34
Brominated epoxy resin	E	52.9	-	83.5	0.45

이러한 현상은 Levi¹⁶⁾가 연구한 것중 架橋되지 않은 epoxy 樹脂 Epon 820과 *m*-phenylenediamine 으로 가교시킨 架橋 Epon 820의 TGA Thermogram을 利用하여 測定한 값에서도 그 비슷한 例를 볼 수 있다. 前者의 $E=17\sim22$ kcal/mol, $N=0.08\sim0.35$ 인데 비하여 後者는 $E=28\sim32$ kcal/mol, $N=1.1\sim1.15$ 로서 架橋된 樹脂가 높은 값을 나타내었다.

樹脂의 熱安定性에는 活性化 에너지 및 反應次數 외에도 bond strength, 軟化點, 融點, 架橋度等 많은 요인과 연관되어 있으므로 活性化 에너지 및 反應次數 만으로는 직접적인 定量的 關係를 나타낼 수 없으나 서로 비교할 수 있으며, 이러한 현상을 Table II에서 融點과도 일치함을 알 수 있다.

3-3. 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂의 難燃效果

본 실험에서 合成한 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂를 난연제로서의 난연효과를 검토하기 위하여 自己消火性 試驗을 하였다. 아울러 일정한 조건에서 시편을 태우기 위한 최저 酸素의 濃度(vol

%) 즉 oxygen index(OI)를 측정·비교해 보았다.

3-3-1. 自己消火性 試驗(UL 94規格)

硬化되지 않은 에폭시 樹脂 Epikote 828 100部에 上記 樹脂 B.C.D(表 2.)와 難燃 相乘 效果를 고려하여 酸化 안티몬을 각각 5部, 10部, 20部 혼합하여 TETA로 경화시켜 製造한 시편의 自己消火性을 Fig.6에 나타내었다. 이들 曲線 (1), (2) 및 (3)에서 보는 바와 같이 難燃劑 樹脂의 磷의 含量이 클수록, 特히 0.7% 以上에서는 磷의 含量이 크게 증가하더라도 自己消化時間의 큰 변화는 볼 수 없음을 알 수 있다. 또 上記 難燃劑 없이 酸化 안티몬만을 Epikote 828에 5部, 10部 및 20部 添加하여 TETA로 경화시킨 시편의 自己消火性은 5部 添加시킨 경우 UL 94規格의 조건에 만족하는 自己消火性을 갖지 않았으며, 10부와 20부는 각각 20초와 10초의 自消性을 갖고 있었다.

여기에 磷이 0.77% 함유된 上記 難燃劑를 5部, 10部 및 20部 섞을 경우 自己消火時間은 큰 변화를 나타내어 각각 15초, 9.5초, 2초의 自己

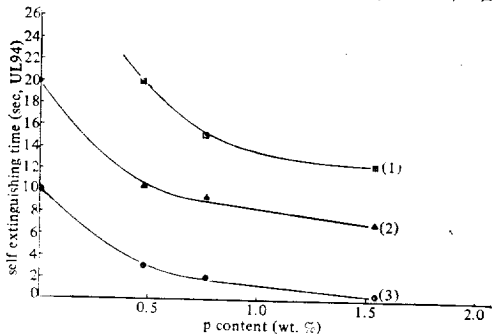


Figure 6. Dependence of self extinguishing time (sec) on phosphorus contents (wt.%) in P-Br modified epoxy resins as flame retardant.

Curve 1 : 5 part P-Br modified epoxy resin and 5 part Sb₂O₃ in Epikote 828

Curve 2 : 10 part P-Br modified epoxy resin and 10 part Sb₂O₃ in Epikote 828

Curve 3 : 20 part P-Br modified epoxy resin and 20 part Sb₂O₃ in Epikote 828

(Curing agent; TETA)

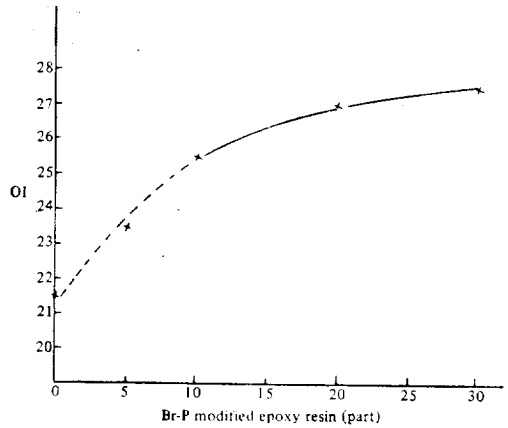


Figure 7. The effect of P-Br modified epoxy resin contents(part) in Epikote(cured with TETA) on oxygen index.

消火時間을 나타내고 있다. 特히 曲線(3)과 같이 多量添加(20部)하였을 경우 모두가 짧은 自己消火時間을 나타내었으며, 磷 含量이 0.48%인 경우에서도 5초 以內의 짧은 自己消火時間을 가지며, 이는 UL 94 VO規格에 만족하는 結果이다.

3-3-2. Oxygen index(OI) (ASTM 2863-77 시편規格 A)

다음의 Fig.7은 磷 含量이 가장 많은 磷 變性 브롬화 에폭시 樹脂(Table II)를 Epokote 828에 혼합하여 TETA로 경화시킨 시편의 OI를 나타내었다.

상기 難燃劑가 들어있지 않은 경화된 Epikote 828은 OI가 21.5인데 반하여, 難燃劑를 5部, 10部, 20部 및 30部 添加한 경우 OI는 23.5, 25.5 27 및 27.5로 증가현상을 나타내었다.

또 上記 難燃劑의 難燃效果를 더욱 效果의으로 높이기 위하여 酸化 안티몬을 배합하여 보았다.

Fig.8에는 樹脂型 難燃劑를 5部, 10部 添加하였을 경우 酸化 안티몬의 양에 따른 OI 測定값을 나타내었다. 酸化 안티몬의 添加量에 따라 OI는 급격히 변화하며 上記 難燃劑만 10部 添加시킨 경우 OI는 25.5이었으나 酸化 안티몬 10部를 上記 難燃劑와 같이 사용할 경우는 34.5로 상승됨을 알 수 있다. 이러한 難燃劑는 에폭시 樹脂

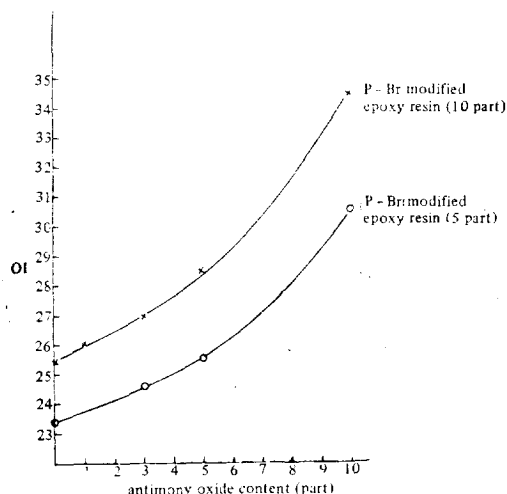


Figure 8. The effect of Sb_2O_3 content on oxygen index of Epikote 828 mixed with P-Br modified epoxy resin (A) 5 part and 10 part, respectively.

와 相溶性이 매우 좋아(화학적 구조가 거의 같음) 成型品에서 시간이 지남에 따라 breeding될 우려가 전혀 없음이 예상된다.

4. 結 論

1. Tetrabromobisphenol A와 epichlorohydrin 과의 polycondensation反應으로 브롬화 에폭시 樹脂를 合成하여, 여기에 燐化合物을 反應시켜, 燐의 含量이 자기 다른 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂를 合成하였다.
2. 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂의 熱安定性を TGA thermogram으로 검토 비교하였을때, 이 樹脂에 燐의 含量이 많을수록 熱安定성은 감소하는 경향을 보였다.
3. 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂를 難燃劑로 사용하여 시판용 에폭시 樹脂를 難燃化시켜, 難燃性 시험을 시도하여 UL 94 VO規格에 만족함을 얻었으며, 燐의 含量이 증가할수록 짧은 自己消火時間을 가졌다.
4. 본 樹脂를 oxygen index測定 結果 難燃化

시키지 않은 일반 에폭시 樹脂 (21.5)에 비하여 上記 燐變性 브롬화 에폭시 樹脂와 酸化 안티몬을 일반 에폭시 樹脂에 10部 添加시켜 難燃화 에폭시 樹脂를 만들었을때 이때 OI는 34.5로서 높은 값을 얻을 수 있어 그 難燃效果가 우수하였다.

Reference

1. R.K. Basle, *Kunststoffe*, **66**, 10 (1976)
2. R. Arie and O. Arie, *J. Appl. Poly. Sci.*, **23**, 797 (1979)
3. J.J. Pitts, *J. Fire & Flammability*, **3**, 51 (1972)
4. T.T. Marl, *Kunststoffe*, **69**, 9(1979)
5. R.C. Nametz, *USP*, **3**, 268, 619
6. Minnesota Mining & Manufg. Co. Fr, P. 1, 318, 849
7. K. Weigel, *Epoxidharzacke*, Wissenschaftliche (1965)
8. L. Henry and N. Kris, *Handbook of Epoxy Resin*, McGraw Hill (1967)
9. Test for Flammability of Plastic Materials, UL 94 July(1976)
10. ASTM D2863-77
11. J.B. Lambert and H.F. Shurrell, *Organic Structural Analysis*, Macmillan (1976)
12. D.H. Williams, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1965)
13. 木村隆男, 捺良成男, 研究實用化報告, **20**, 1005 (1971)
14. 木村隆男, 捺良成男, 研究實用化報告, **20**, 2491 (1971)
15. L. Reich, H.J. Lee and D.W. Levi, *Polymer Letters*, **2**, 535 (1963)
16. D.W. Levi, L. Reich and H.J. Lee, *Polymer Engineering & Science*, July 135 (1965)