<研究論文>

(受理：2019年7月18日)

各種両末端エポキシ化マクログリコールの
ビスフェノール A 型ジグリシジルエーテルへの添加効果佐藤 暢也*・村井 祐太*・山田 英介*・
荻野 剛史**・水谷 充貴**・清水 裕巳**

要 旨

ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) 或いはポリカプロラクトングリコール (PCL) の両末端をそれぞれグリシジルエーテル化した新規な両末端エポキシ化マクログリコール (E-glycol) を、ビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル (DGEBA) に添加し、三級アミン系触媒型硬化剤を用いた硬化物の諸物性と E-glycol の化学構造、分子量及び添加量の関係を検討した。その結果、PTMG 系 (E-PT) において、分子量が高いほど、はく離強さは低添加量領域で高い値を示し、せん断接着強さは、添加量の増加とともに大幅に低下した。曲げ物性及び破壊靱性値の強度発現においては、せん断接着強さと同じ傾向を示した。一方、PCL 系 (E-PCL) は、接着性及び曲げ物性の向上については、ほとんど効果は認められないが、破壊靱性値を増大させること及びその効果は分子量に依存しないことを認めた。また、それらの物性はモルフォロジーと密接に関係し、せん断接着強さ、曲げ物性、破壊靱性値は、三次元的な細かな凹凸を有する破壊面で高い物性を示すが、はく離強さは、丸みを帯びた比較的大きな凹凸の破壊面で高い値を発現することを認めた。

1. 緒 言

近年多くの産業界では、環境維持のために CO₂ 放出量削減に注力している。特に、自動車業界では車体の軽量化が差し迫った最重要課題として取り上げられている。その手法として、高張力鋼板の使用拡大に加え、従来の構造材料である鉄よりも軽量のアルミ合金、繊維強化樹脂への代替検討が急速に進んでいる。繊維強化樹脂の中でも炭素繊維強化樹脂 (CFRP) に対する期待が非常に大きく、数多くの研究がなされている。そのマトリックス樹脂として現在実用化されているエポキシ樹脂には、繊維への含浸性が求められるため、強靱性に加えて低粘度であることが必須となる。

エポキシ硬化物の強靱化に関する代表的な研究例として、反応性液状ゴム^{1~6)}、各種エラストマー、ポリエーテルイミド (PEI) やポリエーテルスルホン (PES) などのエ

ンジニアリングプラスチック^{7~10)} 及びコア-シェル微粒子^{11~14)} を添加する例が挙げられる。これまで筆者らは、種々の化学構造のウレタンオリゴマーやポリウレタンのブレンド、ウレタンプレポリマーのイソシアナート基によるエポキシの鎖延長、ハードセグメント含有ポリウレタンによるエポキシ硬化物の強靱化を行ってきた^{15~26)}。しかし、ウレタン結合やハードセグメントの導入或いは鎖延長により、いずれも粘度が上昇するため、繊維強化樹脂のマトリックス樹脂やペーストタイプの接着剤用樹脂に適さない場合がある。そのため、本研究では、ビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル (DGEBA) の強靱化且つ低粘度化可能な化合物として、両末端エポキシ化マクログリコール (E-glycol: PTMG 系及び PCL 系) を用い、そのエポキシ硬化物の Fe/Fe 接着試験、三点曲げ試験、破壊靱性試験、動的機械分析、走査型電子顕微鏡観察の結果から、強靱化における化学構造や分子量の影響を検討及び考察した。

2. 実 験

2.1 原材料

エポキシは、市販のビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル (DGEBA; EP-4100, ADEKA 製、エポキシ当量

* 愛知工業大学 工学部

愛知県豊田市八草町八千草 1247 〒470-0392

** 四日市合成㈱

三重県四日市市宮東町 2-1 〒510-0843

(原稿受付日：2019年7月16日)

(WPE) = 184 ~ 194 (g/eq)) を窒素雰囲気下で約 70℃, 6 時間以上減圧脱水して使用した。用いた種々の両末端エポキシ化マクログリコール (以下 E-glycol と略記; 四日市合成製) を以下に示す。両末端エポキシ化 PTMG (E-PT) は分子量の異なる 3 種を, それぞれ Mn=870, WPE=435 (g/eq) の E-PT を 6ET, Mn=1380, WPE=690 (g/eq) の E-PT を 10ET, Mn=2016, WPE=1008 (g/eq) の E-PT を 20ET とそれぞれ略記した。両末端エポキシ化 PCL (E-PCL) は, 分子量の異なる 2 種を, Mn=932, WPE=466 (g/eq) の E-PCL を 5EL, Mn=2728, WPE=1364 (g/eq) の E-PCL を 20EL と略記した。それらを窒素雰囲気下で約 70℃, 6 時間以上減圧脱水して使用した。硬化剤として, 三級アミン系触媒型硬化剤である 2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (ナカライテスク製, DMP-30 と略記) を市販品のまま使用した。使用した原材料の化学構造を Fig. 1 に示す。

2.2 調製及び硬化

Scheme 1 に示す様に, 各種 E-glycol を DGEBA に対して 10, 15, 20, 30phr 添加し, 自転・公転真空ミキサー (ARV-310 THINKY 製) を用い, 公転速度 2000rpm・自転

Scheme 1 Preparation of cured E-glycol/DGEBA.

Diglycidyl ether bisphenyl-A (DGEBA)

Epoxidized poly(oxytetramethylene)glycol (E-PT)

Epoxidized poly(caprolactone)diol (E-PCL)

2, 4, 6-tris-(dimethylaminomethyl)phenol (DMP-30)

Fig. 1 Chemical structure of raw materials.

Fig. 2 Shape and size of test piece.

速度 1000rpm の条件で 30 分間かく拌した。次に各エポキシブレンド物に対して、三級アミン系触媒型硬化剤である DMP-30 を 3.5phr 添加し、同ミキサーを用いて 3 分間かく拌・真空脱泡を行った。その後 80℃/1 時間、120℃/1 時間、160℃/2 時間の 3 段階で硬化させた。本研究で使用した試験片の形状を Fig. 2 に示す。

2.3 物性測定

2.3.1 接着物性 (T 型はく離強さ, セン断接着強さ)

試験片は、試料塗布前に溶剤で十分に脱脂した銅板 (SPCC) とし、0.15mm のスペーサーを用いて接着剤厚さを制御して作製した。はく離試験は、引張試験機 (小型卓上試験機 EZ-L-1kN, 島津製作所製) を使用し、試験速度 50mm/min の条件で測定した。せん断接着試験は、引張試験機 (AG-IS 10kN, 島津製作所製) を使用し、試験速度 5mm/min の条件で測定した。

2.3.2 曲げ物性 (曲げ強度, 曲げ弾性率)

三点曲げ試験には、引張試験機 (オートグラフ AG-X, 島津製作所製) を使用し、試験速度 1mm/min, 支点間距離 30mm の条件で測定した。

2.3.3 破壊靱性

試験片は、予熱したコンパクトテンション形状の金型に、調製したブレンド物を流し込み硬化させて作製し、測定時に剃刀を用いてプレクラックを導入した。測定は引張試験機 (小型卓上試験機 EZ-L-1kN, 島津製作所製) を使用し、試験速度 0.5mm/min の条件で測定した。

2.3.4 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察

測定試料は、固定剤を塗布した真鍮上に凍結破壊した硬化物を固定し、その破壊面に炭素蒸着したものを用い、電界放出型走査電子顕微鏡 (JSM-6335F, 日本電子製) を使用し、倍率 5000 倍, 加速電圧 2.0kV の条件で測定を行った。

2.3.5 動的機械分析 (DMA)

測定試料は、長さ 10mm, 幅 2mm, 厚さ 1mm に加工し、動的粘弾性測定装置 (DMA Q800, TA Instruments 製) を使用し、引張モードにて歪み量 0.03%, 測定周波数 1Hz, 昇温速度 5℃/min, 測定温度範囲 -100 ~ 200℃ の条件で測定した。

3. 結果と考察

3.1 硬化物の外観

初めに、それぞれの硬化物の外観について述べる。DGEBA 硬化物は淡黄色透明であるが、エーテル系の 6ET 添加物では添加量の増加とともに少しずつ濁りが生じるが 30phr 添加物においても若干の透明性を保持している。10ET 添加系では 20phr から不透明になった。分子量の最も高い 20ET 添加系では 5phr から不透明になり、添加量の増加とともに試料の色が黄土色から淡黄色になった。これらの未硬化試料は透明であることから、硬化過程で相分離していると考えられる。Fig. 3 に各 E-PT を 15phr それぞれ添加した硬化物の外観写真を示す。

一方、エステル系の E-PCL 添加系では、いずれの硬化物も透明性を保持しており、20EL の 30phr 添加系においても黄色透明な硬化物であるため、E-PCL 系は相溶系であると考えられる。

3.2 接着物性

Fig. 4 及び Fig. 5 に E-PT 及び E-PCL 添加系の接着物性と添加量の関係をそれぞれ示す。まず、エーテル系の E-PT 系については、下方のはく離強さにおいて、6ET 系は添加量によって値がほとんど変化せず、10ET 系は少しずつ強度が増大し、20phr から大幅に増大した。20ET 系は、強度が 10phr から増大して 20phr まで保持した後に低下した。上方のせん断接着強さにおいて、6ET 系の強度は添加

Fig. 3 Photographs of cured E-PT/DGEBA (15phr).

(a) 6ET (b) 10ET (c) 20ET

Fig. 4 Relationship between adhesive properties of E-PT/DGEBA and amount of E-PT.

..... Control ● 6ET
 ◆ 10ET ▲ 20ET

Fig. 5 Relationship between adhesive properties of E-PCL/DGEBA and amount of E-PCL.

..... Control ▲ 5EL
 ✕ 20EL

量の影響をあまり大きく受けず、10ET系は10～15phrで強度が増大して30phrまで保持した。20ET系は、はく離強さの傾向とは逆に10phrから大幅に低下した後にほぼ一定となった。E-PT系では、分子量の増加により、強度が低添加量から発現すると言える。

一方、エステル系のE-PCLについては、接着物性に対する添加効果はほとんど認められず、30phr添加でわずかな差が見られる程度であった。

3.3 曲げ物性

Fig. 6 及び Fig. 7 に E-PT 及び E-PCL の添加量と曲げ物性の関係をそれぞれ示す。E-PT 系においては、添加量に対する曲げ強度及び曲げ弾性率の変化挙動は、同様の

傾向を示した。6ET 及び 10ET 系の曲げ物性は、添加量 20phr まで E-glycol 無添加系（コントロール）とほぼ同等の強度を保持し、それ以降で低下傾向があるが、10ET 系の方が若干低添加量から低下した。20ET 系では 10phr 以降で低下し、15phr から大幅に低下した。

E-PCL 系においては、接着物性と同様に大きな影響は見られず、曲げ強度においては、5EL 及び 20EL の両系は、添加量の増加とともに若干低下したが、曲げ弾性率はコントロールと同等の値を保持し、30phr で若干の低下が見られた。

これらの挙動と硬化物の外観から合わせて考えると、硬化物が透明である系、つまり相溶系と考えられる 6ET (<20phr)、5EL 及び 20EL 系では添加量の影響があまり見

Fig. 6 Relationship between bending properties of E-PT/DGEBA and amount of E-PT.

Fig. 7 Relationship between bending properties of E-PCL/DGEBA and amount of E-PCL.

られず、特にエステル系でその傾向が顕著であった。また、E-PTの物性は分子量に依存しており、これは分子量の増加によってDGEBAに対する相溶性が低下することを示唆している。

3.4 破壊靱性

E-PT及びE-PCL系の破壊靱性値と添加量との関係をFig. 8及びFig. 9に示す。E-PT系では、6ET及び10ET系は同様の傾向であり、添加量とともに20phrまで大きく増大して最大値を示し、それ以上の添加量で若干低下した。E-PT中では6ET系が最大値を示した。20ET系は10phr

Fig. 8 Relationship between fracture toughness of E-PT/DGEBA and amount of E-PT.

Fig. 9 Relationship between fracture toughness of E-PCL/DGEBA and amount of E-PCL.

まで増大したが、それ以後大きく低下した。20ET 系の添加量による影響は、せん断接着強さ及び曲げ物性の発現挙動と同じであるため、両末端のエポキシ基によってエポキシ硬化物の網目に組み込まれるが、分子量が高いことにより、DGEBA に対する相溶性が低下し、添加量が 10phr を超えるとマクロな相分離状態をとることが示唆される。

一方、5EL 及び 20EL 系の破壊靱性値は、添加量の増加に比例して強度が増大し、その傾向は分子量に依存しないことが明らかである。E-PCL 系は、曲げ物性を低下させることのない強硬化剤として有効であると言える。

3.5 FE-SEM によるモルフォロジー観察

E-PT の分子量と添加量の変化によって、目視による硬化物の外観の違い、つまり透明から不透明に変化する領域で、大きく物性変化が起こっているように推察するため、E-glycol を添加した硬化物のモルフォロジー観察を行い、諸物性との関係を検討した。

Fig. 10 に E-PT 添加硬化物の破壊面の SEM 写真を示す。E-PT 系の各種物性の変化領域を考慮して、10, 15, 20phr の添加量で SEM 観察した。コントロールの破壊面（紙面の関係で Fig. 11 参照）は、平滑で脆性的であるが、6ET 系及び 10ET 系ともに、10phr では細かな筋状部に凹凸が存在する破壊面を示した。15phr になると 6ET では筋

状の太い凹凸を、10ET では鱗片状から細かな粒子の凝集を示し、20phr ではそれらが更に凝集してより大きな凹凸を持つ破壊面となった。20ET 系においては、前者と異なり 10phr で粒子径分布が大きい海島構造を示し、15phr では粒子が合一したと思われる大きな丸みを帯びた凹凸を確認することができた。更に添加量が多い 20phr では、丸い脆性的な破壊面が混在するようになり、共連続構造の様に見える。E-PT の化学構造はエーテル系の PTMG であるため、先の知見から DGEBA との相溶性がエステル系に比べて低く、さらに分子量の増加によってエポキシ網目から析出し易くなるために、この様なモルフォロジーを示したと考えられる。このモルフォロジーに起因して物性が変化したと考えられるが、添加量が増加すると、先の様なマクロな相分離を形成することによって、20ET 系の高添加量側での物性の大幅な低下が起こると考えられる。

Fig. 11 に E-PCL 硬化物の破壊面の SEM 写真を示す。どちらの系も 6ET 添加系と類似した延性的な筋状の凹凸破壊面を示し、高添加量試料であっても、添加量の増加に起因する傾向も 6ET 添加系とあまり変わらない。エステル系で分子量が高い 20EL 系の 30phr の破壊面では、細かな粒子状の凹凸を含むより延性的破壊面であった。これは、PCL が DGEBA と相溶性が高く且つ架橋点間分子量の増加による架橋密度低下の相乗効果によるものであると考えて

Fig. 10 FE-SEM images of fracture surface of E-PT/DGEBA ($\times 5000$).

Fig. 11 FE-SEM images of fracture surface of E-PCL/DGEBA (× 5000).

いる。6ET 及び 20EL 添加系の諸物性がほぼ同等であることは、両系のモルフォロジーが酷似していることに起因すると考えられる。

3.6 動的機械分析 (DMA)

Fig. 12 に E-PT を 20phr 添加した各系の動的粘弾性の温度分散結果を示す。コントロールの貯蔵弾性率 (E') は、低温側のガラス領域から徐々に低下し、約 130℃ からのガラス転移領域で大きく低下して 160℃ 以上でゴム状プラトー領域を示した。一方、損失正接 ($\tan\delta$) の温度分散曲線は E' の温度変化に対応し、約 -40℃ に β 分散ピークを、約 140℃ に α 分散ピークをそれぞれ観察することができる。添加する E-PT の分子量の増加とともに、ガラス領域の E' が低下した。これは、E-PT の分子量が高いほど、その分子鎖への架橋による拘束が小さく、柔軟な PTMG 骨格に起因して、その領域の E' が低下したと考えられる。また、分子量が高いほど、ゴム状プラトー領域の E' が低下したことは、架橋密度に起因した挙動であると考えられる。一方、各添加系の $\tan\delta$ 温度分散曲線の α 分散ピーク温度 (ガラス転移温度: T_g) は、低温側から順に 6ET が 86.5℃、10ET が 95.2℃、20ET が 113.1℃ であり、E-PT の分子量が低いほどコントロールの T_g からの低下が大きいことが明らかである。柔軟な E-PT のエポキシ網目への導入によ

り、可とう化されるが、分子量が高い E-PT である 20ET では、DGEBA との相溶性が低いことに起因し、DGEBA 網目から析出することにより、相分離構造を取るため、コントロールの T_g に接近すると考えられる。これは、SEM

Fig. 12 Temperature dependence of storage modulus and $\tan\delta$ of E-PT/DGEBA (20phr).

Fig. 13 Temperature dependence of storage modulus and $\tan \delta$ of E-PCL/DGEBA (20phr).

— Control - - - 5EL
- · - 20EL

観察の結果も支持している。

Fig. 13 に E-PCL を 20phr 添加した系の動的粘弾性の温度分散結果を示す。ガラス領域の E' は E-PCL の分子量に依存せず、コントロールと同等の E' を保持し、ガラス転移領域に関しても、前述の諸物性の発現挙動と同様に、大きな差は認められなかった。これは、エステル基を有する E-PCL は、エーテル系 E-PT より剛直な化学構造であると同時に DGEBA との相溶性が高いために生じた結果であると考えている。 $\tan \delta$ 温度分散曲線の α 分散ピーク温度 T_g は、5EL 系が 99.0 °C、20EL 系が 96.8 °C とほぼ同等の T_g を示した。これは、モルフォロジーの観察結果とも一致し、PCL 鎖がエポキシ網目に組み込まれるが、架橋密度よりも DGEBA に対する高い相溶性の影響が上回り、系を可とう化したことが理由であると考えられる。

4. 結 言

両末端エポキシ化マクログリコール (E-glycol : E-PT 系及び E-PCL 系) を添加した DGEBA の DMP-30 を用いた硬化物の諸物性と E-glycol の化学構造、分子量及び添加量との関係を以下にまとめた。

- (1) エステル系の E-PCL 添加硬化物の外観はいずれの分子量、添加量においても透明で、淡黄色から黄土色であった。エーテル系の E-PT 系では、その分子量の増加とともに、より低添加量で透明性が失われたことから相分離が進行することを認めた。
- (2) E-PCL 系の接着物性は、その分子量及び添加量に依存せず、コントロールとほぼ同じ値を示した。一方、E-PT 系では、はく離強さが高分子量 E-PT ほど低添

加量から高い強度が発現したが、せん断接着強さでは、分子量が高い 20ET 系において 10phr 以降で急激に低下し、分子量により強度発現傾向が大きく異なり、10ET が最もバランスが良いことを認めた。

- (3) E-PCL 系の曲げ物性では、接着物性と同様に分子量及び添加量に依存しないことを認めた。E-PT 系は、分子量が低い E-PT 添加系では、コントロールとほぼ同等の値を保持するが、20ET 系では、10phr を越えると添加量とともに値が大きく低下した。
- (4) E-PCL 系の破壊靱性の挙動は、5EL、20EL 系ともに、添加量に比例して破壊靱性値が大幅に増大した。一方、E-PT 系では、20ET 系を除き、高添加量まで高い値を示すが、せん断接着強さと同様に、分子量が高い 20ET 系は、10phr 以降で大幅に低下する傾向であった。
- (5) E-PCL 系のモルフォロジーは、分子量に依存せず、いずれも筋状の凹凸の小さい延性的な破壊面を示した。E-PT 系のモルフォロジーは、分子量が高いほど、添加量の増加とともに破壊面の凹凸が大きくなり、20ET 系はマクロな相分離を示し、各種の物性が低いことを支持した。
- (6) DMA の結果から、E-PT 系の T_g は 6 ET 系が最も低く、架橋密度よりも DGEBA と各 E-PT との相溶性の影響が大きいことを明らかにした。DGEBA と相溶性が高い E-PCL 系の T_g は、分子量に依存せず、ほぼ同等であることを確認した。

以上の様に、両末端エポキシ化マクログリコールの化学構造や分子量を変化させることにより、DGEBA との相溶性を制御可能であり、その結果、硬化物の諸物性発現に適したモルフォロジー形成が可能であることを見出すことができた。今後は、分子量の異なる E-glycol の併用等により、エポキシ硬化物の更なる強靱化・高性能化の検討を継続していく。

文 献

- 1) J.N. Sultan, F.J. McGarry, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 29 (1973).
- 2) M. Ochi, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **34**, 194 (1998). (越智光一, 日本接着学会誌)
- 3) 垣内 弘, 熱硬化性樹脂, **8**, 152 (1987).
- 4) A.J. Kinloch, S.J. Shaw, D.A. Tod, D.L. Hunston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983).
- 5) S.C. Kunz, J.A. Sayre, R.A. Assink, *Polymer*, **23**, 1897 (1982).
- 6) A.F. Yee, R.A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
- 7) H. Kishi, J. Kawasaki, N. Odagiri, T. Ito, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **34**, 471 (1998). (岸 肇, 川崎順子, 小田切信之, 伊藤忠史, 日本接着学会誌)
- 8) R.A. Pearson, A.F. Yee, *Polymer*, **34**, 3658 (1993).
- 9) M. Kimoto, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **32**, 6 (1996).
- 10) A. Murakami etc, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **27**, 364 (1991). (村上 惇ら, 日本接着学会誌)
- 11) T. Ashida, M. Ochi, *J. Adhes. Sci. Tech.*, **11**, 519 (1997).
- 12) T. Ashida, M. Ochi, K. Handa, *J. Adhes. Sci. Tech.*, **12**, 749 (1998).

- 13) Y. Nakamura, H. Tabata, J. Suzuki, K. Iko, M. Okubo, T. Matsu-
moto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4865 (1986).
- 14) Y. Nakamura, H. Tabata, J. Suzuki, K. Iko, M. Okubo, T. Matsu-
moto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 885 (1987).
- 15) E. Yamada, M. Mizuno, S. Inagaki, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **32**,
266 (1996). (山田英介, 水野充彦, 稲垣慎二, 日本接着学会誌)
- 16) E. Yamada, M. Mizuno, S. Inagaki, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **36**,
362 (2000). (山田英介, 水野充彦, 稲垣慎二, 日本接着学会誌)
- 17) E. Yamada, S. Inagaki, N. Sato, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **33**, 227
(1997). (山田英介, 稲垣慎二, 佐藤暢也, 日本接着学会誌)
- 18) N. Sato, S. Inagaki, E. Yamada, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **37**, 10
(2001). (佐藤暢也, 稲垣慎二, 山田英介, 日本接着学会誌)
- 19) N. Sato, M. Nakamura, S. Inagaki, E. Yamada, *J. Adhesion Soc.*
Jpn., **37**, 101 (2001). (佐藤暢也, 中村通利, 稲垣慎二, 山田
英介, 日本接着学会誌)
- 20) N. Sato, M. Nakamura, S. Inagaki, E. Yamada, *J. Adhesion Soc.*
Jpn., **37**, 259 (2001). (佐藤暢也, 中村通利, 稲垣慎二, 山田
英介, 日本接着学会誌)
- 21) N. Sato, S. Inagaki, E. Yamada, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **39**, 287
(2003).
- 22) N. Sato, S. Inagaki, A. Shimamura, E. Yamada, *J. Adhesion*
Soc. Jpn., **40**, 191 (2004).
- 23) K. Takaki, N. Sato, E. Yamada, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **52**, 31
(2016). (高木一功, 佐藤暢也, 山田英介, 日本接着学会誌)
- 24) N. Sato, T. Sugiki, E. Yamada, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **52**, 70
(2016). (佐藤暢也, 杉木友哉, 山田英介, 日本接着学会誌)
- 25) N. Sato, T. Sugiki, E. Yamada, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **53**, 41
(2017). (佐藤暢也, 杉木友哉, 山田英介, 日本接着学会誌)
- 26) N. Sato, T. Sugiki, E. Yamada, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **53**, 262
(2017). (佐藤暢也, 杉木友哉, 山田英介, 日本接着学会誌)

<Original Paper>

Improvement Effect of Physical Properties of Diglycidylether of Bisphenol-A Modified by Epoxy Terminated Macroglycols

Nobuya SATO *, Yuuta MURAI *, Eisuke YAMADA *,
Tsuyoshi OGINO **, Mitsuki MIZUTANI **, Hiromi SHIMIZU **

* Aichi Institute of Technology
1247, Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, Aichi 470-3792, Japan
** YOKKAICHI CHEMICAL CO., LTD.

2-1, Miyahigashi-cho, Yokkaichi, Mie 510-0843, Japan

(Accepted for publication : July 18, 2019)

Abstract

The authors investigated physical properties of diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) modified by various epoxy terminated macroglycols (E-glycol) which were made from polyoxytetramethyleneglycol (PTMG) or polycaprolactone glycol (PCL), respectively. E-glycol were added to DGEBA, then the mixtures were cured by typical tertiary amine. The relationship between physical properties of cured epoxy resins and chemical structure or molecular weight of E-glycol was clarified. PTMG type E-glycol (E-PT) which had higher molecular weight caused T-peel strength increased at the low amount region. Tensile shear strength was drastically decreased as increasing the amount of E-PT. The tendency of bending properties and fracture toughness had great resemblance to the one of tensile shear strength. On the other hand, PCL type E-glycol (E-PCL) could not improve adhesive properties and bending properties, but fracture toughness effectively. The improvement effect has no relationship with the molecular weight of E-PCL. It was found that these physical properties correlated with the respective morphology as follows. The cured compound which had high value of tensile shear strength, bending properties and fracture toughness showed three-dimensional fine uneven in fracture surface. And in that had high value of T-peel strength bigger roundish uneven was observed.

Key words : Diglycidylether of bisphenol-A, Fracture toughness, Epoxy terminated macroglycol,
Polyoxytetramethyleneglycol, Polycaprolactone glycol, Micro phase separation structure

(Received : July 16, 2019)