

V—7 アクリル系ポリマーコンクリートの低温硬化特性

北海道工業大学 正会員 犬塚 雅生
 北海道立工業試験場 平野 徹
 北海道立工業試験場 長野 伸泰
 北海道立工業試験場 勝世 敬一
 北海道工業大学 学生会員 高嶋 知則
 北海道工業大学 学生会員 萩原 才行

1 はじめに

ポリマーコンクリートは、樹脂を結合材とするコンクリート（モルタルも含める）で、その一般的性質は高強度で耐薬品性に富む他、耐摩耗性や耐防塵性にもすぐれている。著者らは、これまで、グリセロールメタクリレート（GM）とスチレン（St）を主成分とするアクリル系樹脂液のポリマーコンクリートへの応用について検討してきた。このアクリル系樹脂液の特徴は、極めて粘度が低く、骨材との混練性や打設作業性が良い、短時間で硬化する、低温下でも硬化するなどの点で、従来使用されている不飽和ポリエステル、エポキシなどのポリマーコンクリート用結合材にくらべて優れていることである。

本報では、主成分中のGM割合を変えた配合樹脂系の研究の一環として50wt% GM系の低温硬化性（0～-20℃）について検討するものである。その内容は、樹脂液の低温硬化性と、これを用いたポリマーモルタル（POM）、ポリマーコンクリート（POC）の強度発現性から成っており、低収縮配合樹脂液を使用し、適正な可使時間を与える硬化条件の設定とPOM、POCの強度発現性の点から検討を加えたものである。これによって、低温環境下でも迅速に硬化するポリマーコンクリートの開発を目的としている。

2 実 験

2.1 使用材料

2.1.1 結合材（樹脂液）

主成分樹脂として、グリセロールメタクリレート（GM）とスチレン（St）の50% 等量混合液を使用した。増粘剤および改良剤としては、MMAとメタクリル酸ブチル（BMA）の共重合体（CPMB、分子量約100,000）を30wt% MMAに溶解して使用した。低収縮剤として、Stとメタクリル酸メチル（MMA）のランダム共重合体（CPSM、分子量42,000）を使用した。硬化剤は、メチルアセトアセテートパーオキシド（MAAPO）の25wt%ジメチルフタレート溶液を用いた。促進剤は、6%ナフテン酸コバルト（CoN）を主に用い、N,N-ジメチルバラトルイジン（DMT）も一部併用した。これらの結合材の配合は表1に示す。

表1 結合材の組成

成分名	内 容	配合割合
主成分	50% GM-50% St	75wt%
低収縮剤	CPSM	5wt%
増粘剤	CPMBの30%MMA溶液	20wt%

2.1.2 骨 材

POM用骨材は、次の配合砕砂を用いた。

4号/5号/6号/8号 = 25/25/35/15

POC用骨材は、粗骨材（粒径5～13mm）54.6wt%，細骨材（<5mm）35.4wt%，および重質炭酸カルシウム（<0.3μm）10wt%を用いた。なお、使用骨材の含水率は、0.1wt%以下とした。

2.2 試験方法

2.2.1 試験の共通条件

結合材，POM，POCに関する試験と供試体作成は、0°，-10°，-20℃に調整された低温室で行ない、（樹脂液，骨材などの）使用材料および器具などは、所要の試験温度に達していることを確認の上用いた。また、強度判定は、低温室から取り出した直後に行い、供試体の温度上昇の影響を極力さけるようにした。

2.2.2 樹脂液の硬化試験

樹脂液25gに、促進剤と硬化剤を添加してかきまぜ、内径18mmの試験管に移し、液中央部に（銅-コンスタンタン）熱電対を入れて、発熱硬化曲線を記録した。その際、樹脂液の可使時間（W_r）は、硬化剤の添加後から、液の流動性がなくなるまでの時間とし、硬化時間（P_r）はピーク温度を示すまでの時間とした。

2.2.3 POMの硬化試験および強度測定

表2に示す、POMの配合を用い、手練りで均一に混練したPOMをつくり、JIS A 1172 に準じて40×40×160mm三連型枠中に二層に分けて打設した。この際、時々太さ4.5mmの鉄棒をPOM中に押し込み、モルタルの初期状態にこわばりなどの変化が生じはじめ、押し込み抵抗を感じるまでの時間を可使時間（W_m）とし、硬化度測定器で30kg以上の硬さに達するまでの時間を硬化時間（P_m）とした。

また、各温度で作成したPOM供試体について、JIS A 1172 に準じて、曲げおよび圧縮強度試験を行った。

2.2.4 POC供試体の作成と強度試験

表2に示すPOCの配合を用い、JIS A 1181 に準じてオムニミキサーで均一に混合し、60×60×240mmの三連型枠中に打設した。各温度で作成した供試体について、所定時間毎に、JIS A 1184 および 1183 に準じて曲げおよび圧縮試験を行った。

2.2.5 収縮率の測定

表2に示すPOMを混練し、100×200×10mmの鋳製型枠の内側にテフロン系離型剤を塗りテフロンシートを張った平板上に固定し、この中にPOMを入れて、表面をこて仕上げる。所定の温度で硬化24h後の線収縮率を測定した。

表2 POM，POCの配合

		POM	POC
結合剤	配合樹脂液	17.0wt%	7.0wt%
	硬化剤,促進剤	適量	適量
骨材	配合珪砂	83.0wt%	—
	粗骨材 5~13mm	—	50.8wt%
	細骨材 <5mm	—	32.9wt%
	重質炭酸カルシウム	—	9.3wt%

3 結果と考察

3.1 樹脂液の配合と硬化性

3.1.1 主成分樹脂の硬化特性

これまでのGM/St系樹脂液についての研究結果から^{2,3)}、GM割合が増加すると、図1に示すように硬化に要する時間が短くなることがわかっており、低温硬化特性についてもよりすぐれていることが期待される。本報では、GMとStの等量混合液（以下50GSと略記する）を主成分樹脂として使用した。50GSの低温硬化特性の例を図2,3に示す。これらの図から、MAAPOおよびCoNの添加量を増すと硬化反応が促進され、MAAPO-CoN系開始剤は、50GSの低温硬化に大きな効果のあることがわかる。

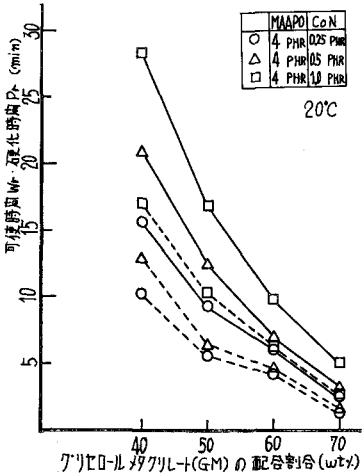


図1 GM/St比と硬化性 (20℃)

図4は、温度が10℃低下すると、 W_r , P_r は約2倍に延長されることを示唆している。一般に、樹脂液の W_r と P_r の間には

$$P_r = a \cdot W_r + b$$

の関係が認められる。ここで、 a, b は樹脂液の種類で定まる実験定数である。50GSでは、図5に示すように

$$P_r = 1.95 W_r + 1.21$$

で表わされる。この関係は温度に関らず、0~20℃の間で成り立っているため、発熱硬化曲線のピーク温度までの時間を測定することによって、読み取り誤差を生じやすい W_r の算出に使うことができる。

3.1.2 配合樹脂の性質

50GSに低収縮剤、増粘剤を加えた配合樹脂の性質を表3に示す。配合樹脂液は、褐色透明な均一溶液である。粘度は、図6に示すように50GSにくらべて高いが、低温側での温度依存性は不飽和ポリエステルより小さく、-20℃においても十分使用できる粘度範囲にある。

硬化性は、図7に示すように、図4の同条件における50GSに似ているが、若干 W_r, P_r が短かく、より低温硬化性が良くなっている。促進剤CoNにDMTを併用すると、図8に示す促進効果が認められる。DMTの併用効果は、3PHRまでの添加によって、 P_r として、-20℃で約20分、-10℃で約15分、0℃で約5分そ

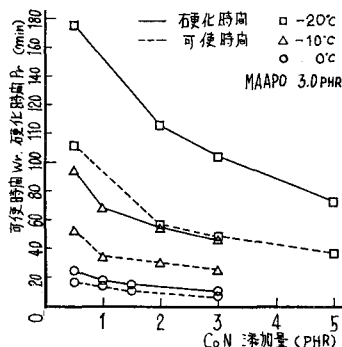


図2 促進剤添加量と50GSの恒温硬化性

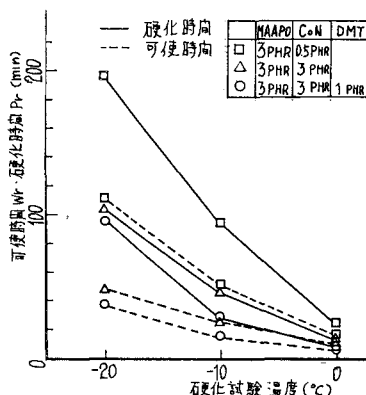


図4 温度と50GSの硬化性

表3 配合樹脂の性質

樹脂液	外観	淡褐色透明液	
	粘度 (cps)	60 (20℃)	
樹脂	比重 (20℃)	1.02	
	可使時間 (min) ※	0℃	8.5
硬化性		-10℃	17
		-20℃	54.3
	硬化時間 (min) ※	0℃	12.5
硬化樹脂		-10℃	34
		-20℃	100
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	305	
樹脂	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	1.44×10 ⁴	
	吸水率 (%)	3.94	
	収縮率 (%)	-0.05	

注) ※ MAAPO 3PHR, CoN 3PHR

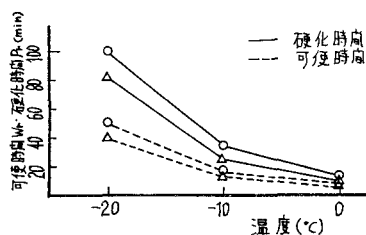


図7 温度と配合樹脂液の硬化性

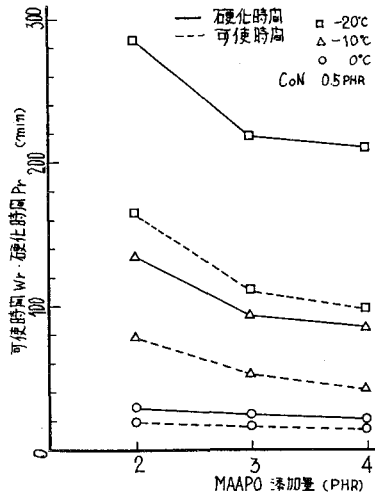


図3 硬化剤添加量と50GSの低温硬化性

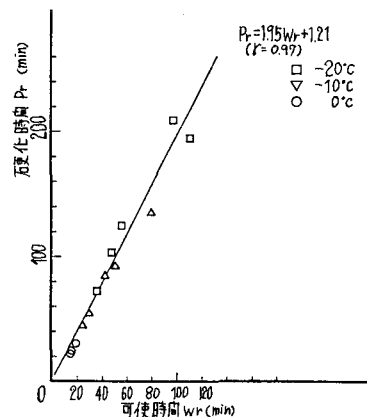


図5 50GSの可使時間と硬化時間の関係

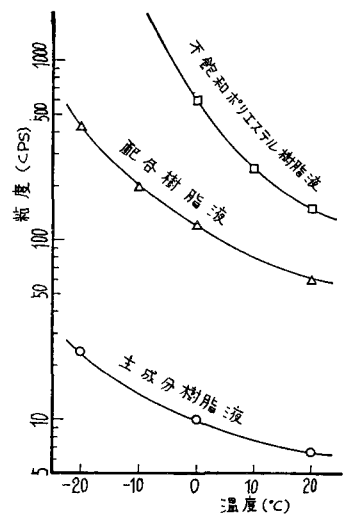


図6 樹脂液粘度の温度依存性

れぞれ短縮される。これを短縮率に直すと20~40%になる。

硬化樹脂の性質は、表3の後段に示すように曲げ強度約300Kgf/cm²、弾性係数1.5×10⁴Kgf/cm²、吸水率3.95wt%である。また0℃での硬化収縮率は-0.05%であり、低収縮剤の添加量との関係は、図9のように5.0wt%の添加率で0.1%であった。

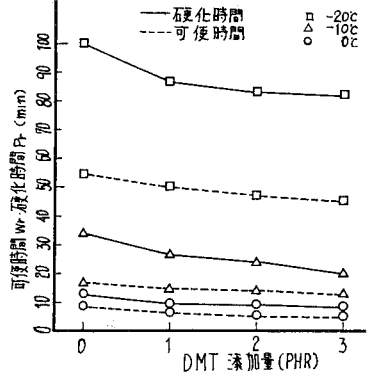


図8 配合樹脂液の低温硬化特性に与えるDMTの添加量

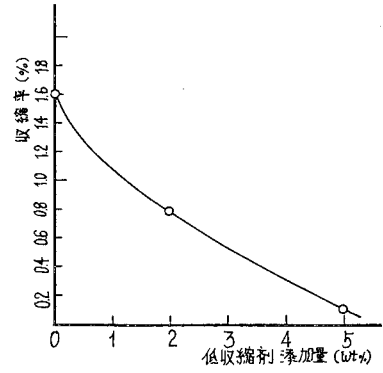


図9 低収縮剤の添加量と収縮率の関係

3.2 ポリマーモルタルの低温硬化性

以上から、配合樹脂液の低温硬化性については、ほぼ50qsに似た硬化特性を示すことがわかった。また、POMとPOCの硬化には骨材の種類、配合の影響を受けて、樹脂液だけの場合に比べ、同じ硬化条件のもとでも2~3倍の時間が掛かることから、いくつかの適当と予測される硬化剤・促進剤の組合せについて、POMの可使時間W_mと硬化時間P_mの測定および発現強度の経時的測定を行った。それらの結果は表4~6にまとめられている。この表中の硬化条件は、24h後、あるいはキュア後の最終到達強度の点からは、曲げ160~220Kgf/cm²、圧縮650~980Kgf/cm²、で十分高強度POMを形成する。しかし早強性でかつ作業時間とれる硬化条件を選定するために可使時間W_mが20分以上あり、発現強度が100Kgf/cm²以上に達する測定値を選び、両者を満足する場合は判定欄に○印を記した。

表4の0℃における強度発現性からは、3~5h後の曲げ強度もすべて条件を満たすが、W_mはCoN 3PHR以上では短かすぎるので、0℃の適正な硬化条件としては、MAAPO 2~3PHR、CoN 1~2PHRが望ましい。同様に、表5の-10℃における強度発現性からは、早強性を示す硬化条件は、MAAPO 4~6PHR、CoN 3~4PHRであり、DMTを併用すると一層早強性となる。さらに、表6の-20℃における強度発現性からは、早強性を示す硬化条件は、MAAPO 6~3PHR、CoN 3~5PHRにDMT 1PHRの併用が必要である。なお、各表

表4 0℃におけるPOMの硬化条件と発現強度

硬化条件 (PHR)			W _m (min)	P _m (min)	曲げ強度 (Kgf/cm ²)				圧縮強度 (Kgf/cm ²)		判定
MAAPO	CoN	DMT			3hr	5hr	24hr	Cure1	Cure	Cure1	
2	2		30	40		148	185	178	847	650	○
3	1		25	40	110	128	146	165	848	797	○
3	2		20	30	149	159	180		860	697	○
3	3		18	30	145		198	207	836		○
4	1		19	35		129	161	175	875	638	○
4	2		17	30		163	170	180	864	683	○
4	3		15	30		171	164	166	824	682	○
3	3	1			160	153	165		781	741	○
3	3	2			146	156	167		812	672	○
3	3	3			151	138	158		726	656	○
3	3		26	39	174		213	221			○

注) Cure 20℃, 24h放置後打設時温度に戻し測定
Cure1 20℃, 24h放置後20℃で測定
α) 可使時間20min, 曲げ強度100Kgf/cm²以上のもの

表5 -10℃におけるPOMの硬化条件と発現強度

硬化条件 (PHR)			W _m (min)	P _m (min)	曲げ強度 (kgf/cm ²)			圧縮強度 (kgf/cm ²)			判定
MAAPO	CoN	DMT			3hr	5hr	24hr	Cure1	Cure	Cure1	
3	3		45	70	69		176	183			
4	2		30	76		106	142	187	879	697	○
4	3		25	56	96	114	190	193	878	763	○
4	4		25			120	179	202	938	750	○
6	2		20			112	184	177	888	706	○
6	3		20			134	178	195	875	719	○
6	4		20			138	190	179	944	756	○
3	3	1	35	50	154	181	199				○
3	3	2	32	46	173	193	211				○
3	3	3	30	50	160	195	195				○
3	3		45	63	79		198	221		906	○

注) 記号は表4と同じ

終行欄は表2の配合に8号珪砂を20wt%加えた骨材を使用した値で、到達強度は大きい。これらの早強性の条件と温度との関係を図10に示す。使用温度との交点に相当する、MAAPO、CoN、DMTの量を樹脂液に添加することにより早強性POMを配合使用することができる。

図11は、POMの W_m と P_m の関係を示している。図5の樹脂液の W_r と P_r の關係に依っているが、 W_m の測定精度が低いため相関係数は比較的小さい。

図12は、POMの W_m と P_m を樹脂液の W_r に対してプロットしたものである。

$$W_m = 1.66 W_r + 5.34$$

$$P_m = 3.02 W_r + 11.76$$

の關係式が得られる。この式から、POMの W_m を30分とするには、樹脂液の可使時間は約15分に設定すれば良いことがわかる。

なお、POMの硬化収縮は、0~-20℃では、ほとんど無く、吸水率は24h後で0.2wt%である。

3.5 ポリマーコンクリートの低温硬化性

表7には、図10のPOMと同じ硬化条件を使って0、-10、-20℃で、表2の配合で成形したPOCの曲げ、圧縮強度を示す。発現強度は5h後には曲げ約80~100 kgf/cm²、圧縮は400~570 kgf/cm²、24h後には、曲げ120~130 kgf/cm²、圧縮670~800 kgf/cm²。

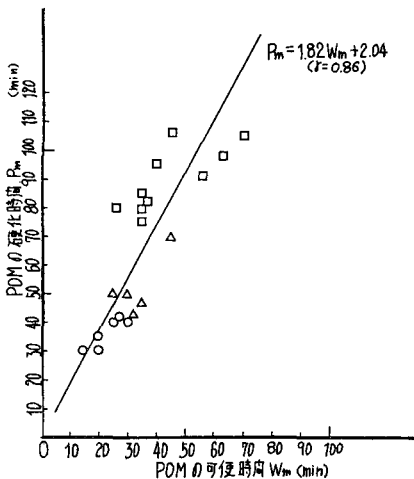


図11 ポリマーモルタルの可使時間-硬化時間 曲線

表6 -20℃におけるPOMの硬化条件と発現強度

硬化条件 (PHR)	MAAPO	CoN	DMT	W_m (min)	P_m (min)	曲げ強度 (kgf/cm ²)			圧縮強度 (%)			判定
						3hr	5hr	24hr	cure1	cure2	cure3	
3	3	1	70	105	29	79	147					
3	3	2	63	98	30	81	132					
3	3	3	56	91	31	81	111					
4	4	1	50		47	101			884	397		○
5	5	1	45		51	90	137		839	434		
6	3	1	40	95		96	227	188	960	800		
6	4	1	33	80	101	108	229	196	896	794		○
6	5	1	35	80		108	233	200	969	747		○
8	3	1	37	82		105	231	184	927	738		○
8	4	1	35	75		112	238	189	984	759		○
6	4		45	112		47	134	184	946	809		
8	4		40	102		58	164	195	979	831		
6	4	1	35	80	50		201	220		847		

注) 配合は表4と同じ

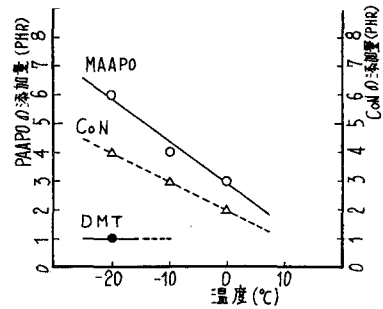


図10 ポリマーモルタルの硬化に必要な硬化剤と促進剤の適正なる使用量

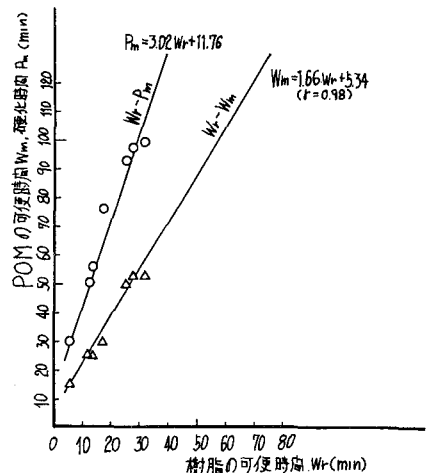


図12 配合樹脂の可使時間とポリマーモルタルの可使・硬化時間の関係

さらに20℃で24hキュア後元の温度に戻した強度は、
 曲げ150~170 kg/cm^2 、圧縮1080~1130 kg/cm^2 、の名
 強度を示し、POMと同様に低温で早強性POCが
 得られることがわかった。

4. ま と め

- 1). グリセロール×タクリレートを50wt%配合したア
 クリル系樹脂液50GSは、高反応性で、0~20℃
 における低温硬化性にすぐれている。
- 2). 低収縮剤、増粘剤を添加した配合樹脂液は、50GSに似た低温硬化性を示し、収縮がほとんどなく、ポリマー
 コンクリート用結合材として実用性が高い。
- 3). 配合樹脂液の可使時間 W_r とポリマーモルタルの可使時間 W_m 硬化時間 P_m の間には温度の如何に関らず、
 良い相関性が認められ W_m は W_r の2倍、 P_m は W_r の約3~4倍と考えることができる。
- 4). 硬化剤MAAPOと促進剤CoN、DMTの適正な配合使用により、0~20℃の低温下においても3~5hで十分に
 早強性のポリマーコンクリート(モルタルも含む)を得ることができる。
- 5). 配合樹脂液を結合材とするアクリル系ポリマーコンクリートの到達強度はPOMで曲げ180~220 kg/cm^2 、
 圧縮800~980 kg/cm^2 、POCで曲げ150~170 kg/cm^2 、圧縮1080~1130 kg/cm^2 となる。
 以上のように、アクリル系ポリマーコンクリートは、寒冷地の各種工事において、特に低温硬化性、早強性
 などの必要とされる工事に適した材料であると考えられ、その実用化の進展が期待される。

参考文献

- 1). 大井嘉彦, "ポリマーコンクリートの製造法と性質、用途および開発動向",
 ポリマーダイジェスト, vol.35, No.2, P.35~59, (1983)
- 2). T.Hirano, K.Katsuse, N.Nagano, T.Maruyama, "Polymer Mortar from Vinyl-Type Monomer
 with Glycerol Methacrylates", Proceedings of The 24th Japan Congress on Materials Research,
 P.258 (1981)
- 3). 平野 徹, "アクリル系ポリマーコンクリートの特性と応用",
 ポリマーダイジェスト, vol.35, No.5, P.25~43

表7 ポリマーコンクリートの曲げ強度・圧縮強度

	曲げ強度(kg/cm^2)			圧縮強度(kg/cm^2)			
	5hr	24hr	Cure	5hr	24hr	Cure	Cure1
0℃	105	124	150	568	802	1077	894
-10℃	84	130	168	395	709	1089	1062
-20℃	101	122	152	457	673	1125	1046

注) 記号は表4と同じ