

メチルメタクリレート部分重合体／セメント系複合材料に関する研究(その1)

—樹脂組成及びセメントモルタルの水セメント比に関する検討—

青山 幹
林 好正

Study on Thermosetting Acrylic Resin/Cement Composite (Part 1) —Investigations on Composition of Thermosetting Acrylic Resin and Water-Cement Ratio of Cement Mortar—

Tsuyoshi Aoyama
Yoshimasa Hayashi

Abstract

This study is concerned with a thermosetting acrylic resin-cement composite material characterized by physically and chemically combining gels of the polymer phase with those of the cement phase. The main purpose of the investigations described in this report was to study the influence of the composition of thermosetting acrylic resin on the bond between the polymer phase and the cement phase. As a result, it was clarified that the addition of a radical polymerizable crosslinking monomer to methyl methacrylate syrup improved the bond between the two phases and water played an important part in the action.

概 要

本論文は、熱硬化型アクリル樹脂のゲルとセメント水和物のゲルとの物理・化学的作用により相互の強固なる結合を促しその結果ポリマー相とセメント水和物相が一体となったポリマー／セメント系複合材料に関するものである。本複合材料の製法にあたっては種々の要因が考えられるが、本報告においては特にそれらの中から、樹脂組成、セメントモルタルの水セメント比及び養生方法が、ポリマー相とセメント水和物相の界面における接着強度に及ぼす影響について巨視的観点から追求した。

その結果、メチルメタクリレート部分重合体に反応性モノマーを添加する事により、ポリマー相とセメント水和物相との間に強固な結合を形成する事が可能であり、また両者の結合にあたっては、水の作用が大きな役割りを果たしている事が判明した。

1. まえがき

本研究はポリマー／セメント系複合材料に関するものであり、セメント水和物のゲルと熱硬化型アクリル樹脂のゲルとの物理・化学的作用により相互の強固なる結合を促し、その結果セメント水和物相とポリマー相が一体となった強固な複合材を形成する事を目的としている。なおその製造方法は以下に示す通りである。

メチルメタクリレート部分重合体とビニール系架橋性単量体と酸化還元系重合開始剤及び骨材からなる混合物を所定の型枠に注型し、その混合物の重合過程においてその上に水硬性セメントコンクリートを打設する事によって、熱硬化型アクリル樹脂の重合反応とセ

メントの水和反応を同時に進行させて両者を一体成形する。その応用は特に外装材を対象としており、化学的・物理的变化に対して耐久性が優れている化粧面とコンクリート層が同時成形されるため、二次的手段を必要としない上、一体成形される事によって化粧面が下地コンクリートから剝離しない事及び化粧面へのコンクリートの遊離アルカリの湧出がなくエフロレンスの発生が皆無である事などを特徴としている。

一体成形する上での問題点として種々の要因が考えられるが、本報においては、特に熱硬化型アクリル樹脂をバインダーとするレジコンクリートの樹脂組成及び裏打ちモルタルの水セメント比等が複合板の界面における接着性能に及ぼす影響について実験研究を行ったものである。

2. 実験計画

2.1. 検討項目

- 2.1.1. 酸化還元系重合開始剤の添加量が樹脂単味の重合時間に及ぼす影響に関する検討。
- 2.1.2. メチルメタクリレート部分重合体への添加剤の選定に関する検討。
- 2.1.3. メチルメタクリレート部分重合体への添加剤の添加量に関する検討。
- 2.1.4. 裏打ちモルタルの水セメント比及び養生方法に関する検討。

2.2. 使用材料

2.2.1. 樹脂コンクリート層

(1) メチルメタクリレート部分重合体 (以下MMAと称す)

重合率: 25% 粘度: 6 ポイズ(20°C) 比重: 0.94

(2) 添加剤

- a. イタコン酸
- b. アクリルアミド
- c. N-メチロールアクリルアミド
- d. ダイアセトンアクリルアミド
- e. アクリロニトリル
- f. エチレングリコール・ジメタクリレート (以下1Gと称す。)
- g. 2, 3 エポキシ・プロピル・メタクリレート (以下GMAと称す。)
- h. メタクリル酸 (以下MAAと称す。)
- i. 2ヒドロキシ・エチル・メタクリレート (以下HEMAと称す。)

(3) 酸化還元系重合開始剤

過酸化ベンゾイル (以下 BPOと称す。) とジメチルアニリン (以下DMAと称す。) の混合系を使用した。

(4) 骨材として天然石砕砂及び川砂を使用した。

2.2.2. 裏打ちセメントモルタル層

(1) 普通ポルトランドセメント ($w/c=0.4\sim0.6$)

(2) 骨材として川砂及び豊浦標準砂を使用した。(10mm以下)

2.3. 試験方法

2.3.1. 樹脂単味の重合時間の測定

メチルメタクリレート (MMA) 100 重量部に対してエチレングリコール・ジメタクリレート (1G) 4 重量部添加した樹脂に対して過酸化ベンゾイル (BPO) を添加し, 十分攪拌する。更にジメチルアニリン (DMA) を加え, 同様に十分攪拌し, 約 20cc を 25°C の雰囲気中の試験管に流し込み, その樹脂が重合するまでの時間を測定した。

樹脂組成	NO	接着強度 (kg/cm ²)	破壊状態
MMAのみ	1	4.9	界面
	2	2.2	"
	3	3.6	"
	ave.	3.6	
MMA + イタコン酸 (5%)	1	2.0	界面
	2	3.6	"
	3	4.6	"
	ave.	3.4	
MMA + アクリルアミド (5%)	1	7.8	界面
	2	2.3	"
	3	-	-
	ave.	5.0	
MMA + Nメチロールアクリルアミド (5%)	1	7.7	界面
	2	3.6	"
	3	-	-
	ave.	5.7	
MMA + ダイアセトンアクリルアミド (5%)	1	7.6	界面
	2	4.2	"
	3	4.1	"
	ave.	5.3	
MMA + アクリロニトリル (5%)	1	4.5	界面
	2	4.6	"
	3	3.6	"
	ave.	4.2	
MMA + エチレングリコール・ジメタクリレート (5%)	1	11.3	界面+モルタル
	2	13.1	"
	3	-	-
	ave.	12.2	
MMA + 2,3エポキシ・プロピルメタクリレート (5%)	1	>18.0	アタッチメント
	2	15.2	界面+モルタル
	3	13.4	"
	ave.	15.5	
MMA + 2,3エポキシプロピルメタクリレート (5%) + ヒドロキシエチルメタクリレート (5%)	1	15.7	界面+モルタル
	2	19.0	"
	3	>22.4	モルタルの凝集破壊
	ave.	19.0	
MMA + 2,3エポキシプロピルメタクリレート (5%) + メタクリル酸 (5%)	1	24.4	界面+モルタル
	2	20.4	"
	3	-	-
	ave.	22.4	

注1) 材令: 7日, 気中養生

注2) 硬化剤: BPOとDMAの混合系

表一 樹脂組成及び接着強度試験結果

NO	樹脂組成					重合開始剤		骨材	樹脂
	MMA	1G	GMA	AA	HEMA	BPO	DMA		
1	100	-	-	-	-	0.05	0.05	74/26	
2	100	1	-	-	-				
3	100	3	-	-	-				
4	100	4	-	-	-				
5	100	-	1	0.5	-				
6	100	-	3	1.5	-				
7	100	-	4	2	-			0.50	83/17
8	100	-	5	2.5	-				
9	100	-	1	-	1				
10	100	-	3	-	3				
11	100	-	4	-	4				
12	100	-	5	-	5				

注1) 骨材: タイルの破砕片, 天然石の砕砂, 川砂 etc.

注2) 裏打ちコンクリートのw/c: 0.4~0.6

表二 レジンコンクリートの樹脂組成比

No	樹脂組成					重合開始剤		骨材	水セメント比 (重量比)	養生
	MMA	1G	GMA	AA	HEMA	BPO	DMA			
13	100	3	-	-	-	1.0	0.3	350/70	0.4 0.5 0.6	気中 水中
14	100	-	4	2	-	1.0	0.3	350/70	0.4 0.5 0.6	気中 水中
15	100	-	3	-	3	1.0	0.3	350/70	0.4 0.5 0.6	気中 水中

注1) 骨材: 天然石の砕砂

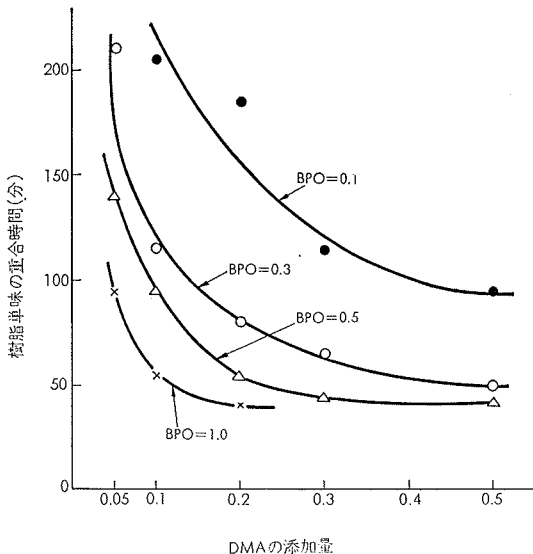
表三 樹脂組成及びセメントモルタルの水セメント比

2.3.2. 接着強度試験方法 130mm×160mm×40mm の鋼製型枠を用いて前記手法により複合板を成形し、所定の材令後にダイヤモンドカッターによって40mm×40mm×40mm に切断し、それを試験体とした。次に樹脂面と裏打ちセメントモルタル面に鉄製のアタッチメントをエポキシ樹脂で貼付け、オートグラフ（島津製作所製 IS-5000）を用いて1mm/分の引張速度で界面における接着強度を測定した。各検討項目に対する樹脂組成は表一1、2及び3に示す通りである。

3. 結果及び考察

3.1. 酸化還元系重合開始剤の添加量が樹脂単味の重合時間に及ぼす影響に関する検討

試験結果を図一1に示す。メチルメタクリレート(MMA)の重合時間は、湿度及び温度等の環境条件、重合開始剤の添加量、反応性モノマーの種類及びその混入量、骨材の種類及び混入量によって影響を受ける。特に今回の実験においては、樹脂が室温で重合する事を目的としているため、BPOとDMAの混合系を重合開始剤として用いている。(BPOの分解温度：80℃)しかしながらDMAの使用は樹脂の耐候性を低下させるため、複合板の製造法及び耐候性を考慮して、それらの最適な添加量を選定する必要がある。



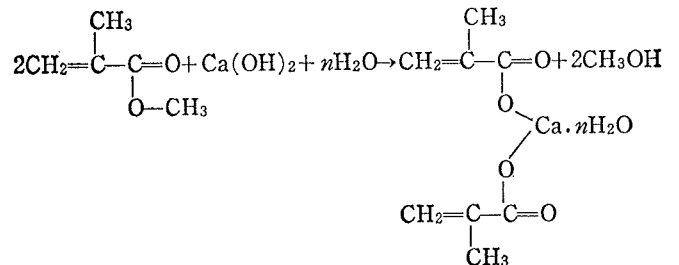
図一1 BPOとDMAの添加量とMMAの重合時間の関係

3.2. メチルメタクリレート部分重合体への添加剤の選定に関する検討

本試験に使用した樹脂組成及びそれらの接着強度試験結果は表一1に示す通りである。

MMAのみの場合、その接着力は低く（平均で3.6 kg/cm²）、その破壊は界面において起きている。ま

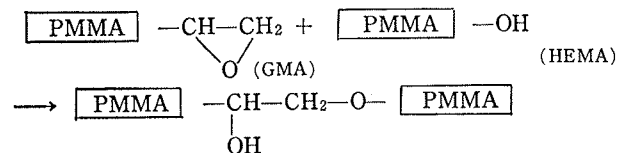
た界面近くのセメントモルタルの水和硬化は阻害されている。Gebauer 及び Coughlin はMMAの存在はポルトランドセメントの水和反応を阻害し、その結果結合水量はセメントペーストのみに比してより少なくなるという事を確認しており、また示差熱分析を行い、水酸化カルシウム個有の530℃における吸熱ピークの著しい減少により、水酸化カルシウムの量が著しく減少しているという事を報告している¹⁾。なお水の存在下におけるMMAと水酸化カルシウムとの化学反応は図一2に示される如くであると思われる²⁾。



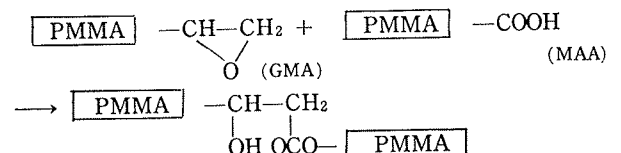
図一2 水の存在下におけるメチルメタクリレートと水酸化カルシウムの化学反応

MMAに添加された各種添加剤の中で界面における接着力の向上が認められたものは、1G、GMA、GMAとHEMAの混合系及びGMAとMAAの混合系であり、それらの中で特にGMAとHEMAの混合系及びGMAとMAAの混合系が優れた接着力を示している。

一般に熱可塑性ポリマーは以上の如く反応性モノマーの共重合により3次元網状化され、その結果機械的性質の温度依存性、ゴム状域における機械的性質及び耐薬品性において顕著な効果が発揮される事が認められている³⁾。特にGMAとHEMAの混合系及びGMAとMAAの混合系のMMAへの添加による反応は各々図一3及び4に示される如く、生成されるポリマーに親水性を示す水酸基が付与されるため、架橋化との相乗作用により生モルタルとの接着力が向上しているものと推測される。



図一3 GMAとHEMAの混合系の添加によるMMAの架橋反応



図一4 GMAとMAAの混合系の添加によるMMAの架橋反応

3.3. メチルメタクリレート部分重合体への添加剤の添加量に関する検討

前記検討により1G, GMA, MAA及びHEMAのMMAへの添加により, 複合板の界面における接着力が向上する可能性が認められた。そこで本検討においては, 表-2に示す如く, 各種の添加剤の添加量を変え, それらが接着力に及ぼす影響について検討した。

試験結果を図-5, 6, 7及び表-4, 5, 6に示す。但し以上のデータは種々の要因(例, 骨材の種類, 樹脂量, 裏打ちモルタルの水セメント比 etc.)を含むものであり, それらの中から樹脂組成比に関する情報を得ている。従ってデータの変動は大きくなっている。また環境温度及び樹脂組成が異なると重合時間が変化し, その結果裏打ちセメントモルタルの打設時期に影響を及ぼす。本複合板の製造に当たっては, 樹脂とセメントの接触のタイミングは主なる要因である。

以下結果をまとめると,

(1) エチレングリコール・ジメタクリレート(1G)の添加量に関する検討。

表-4の分散分析表で示す通り, 接着強度に対して有意水準1%で1Gの添加量に差が認められる。

MMA単独の場合, 前記検討結果と同様にその接着力は低く, 平均で4.2kg/cm²であり, データの変動係数は26%である。

1Gの添加により樹脂の架橋率を向上させると, 界面における接着力は大きくなるが, データの分散は大きくなっている。(1G3重量部添加の時の変動係数:39%)

(2) 2,3エポキシ・プロピル・メタクリレート(GMA)とメタクリル酸(MAA)の混合系の添加量に関する検討。

表-5の分散分析表が示す通り, GMAとMAAの混合系の添加量の間有意水準1%で差が認められる。それらの中でMMA100重量部に対してGMAを4重量部, MAAを2重量部添加したものが他に比して優れた接着力を示しているが, データの変動は大きくなっている。(変動係数:49%)

(3) 2,3エポキシ・プロピル・メタクリレート(GMA)と2ヒドロキシ・エチル・メタクリレート(HEMA)の混合系の添加量に関する検討。

表-6の分散分析表が示す通り, GMAとHEMAの混合系の添加量の間有意水準1%で差が認められる。接着力の向上が認められるのは, GMA及びHEMA MMA100重量部に対して各々3重量部以上添加した場合である。この場合も上記と同様にデータの変動は大きい。(変動係数:39%GMA/HEMA=4/4)

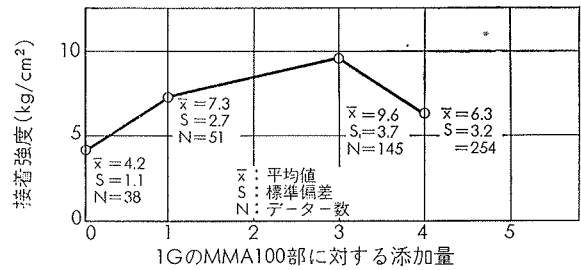


図-5 1Gの添加量による接着強度の変化

要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比
級間変動(A)	1534	3	511.3	49.45**
級内変動(E)	5004	484	10.34	
全変動(T)	6538	487		

**印は有意水準1%で有意であることを示す。(以下同じ)

表-4 分散分析表(1G)

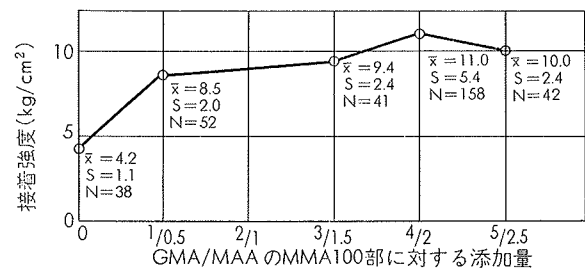


図-6 GMAとMAAの混合系の添加量による接着強度の変化

要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比
級間変動(A)	1495	4	373.8	22.82**
級内変動(E)	5339	326	16.38	
全変動(T)	6834	330		

表-5 分散分析表(GMA/MAA)

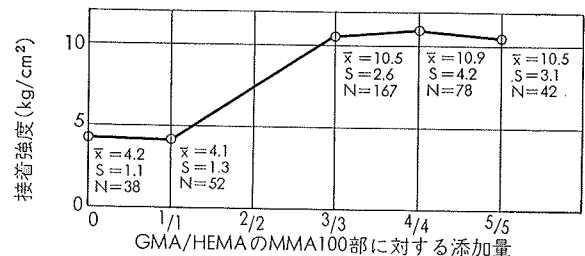


図-7 GMAとHEMAの混合系の添加量による接着強度の変化

要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比
級間変動(A)	2634	4	658.5	80.80**
級内変動(E)	3043	372	8.180	
全変動(T)	5677	376		

表-6 分散分析表(GMA/HEMA)

3.4. 裏打ちセメントモルタルの水セメント比及び養生方法に関する検討

試験結果を図一8に、分散分析表を表一7に示す。以下結果をまとめると、

(1) 前記と同様に樹脂組成によって界面の接着強度は異なる。有意水準1%で樹脂組成間に差が認められる。

(2) いずれの樹脂組成も、裏打ちセメントモルタルの水セメント比によって界面の接着力は影響を受けている。有意水準1%で水セメント比間に差が認められる。水セメント比が0.5及び0.6の方が0.4の場合に比して安定した接着力を示している。

(3) 養生方法によっても界面の接着力は著しく影響を受けており、水中養生された試験体の接着強度は気中養生された試験体に比して大きな値を示している。有意水準1%で養生間に差が認められる。

(4) 水セメント比と養生方法間に交互作用が認められる。(有意水準: 5%)

以上の結果が示す如く、接着強度の発現に対して、水の作用が大きな役割りを果たしているものと思われる。

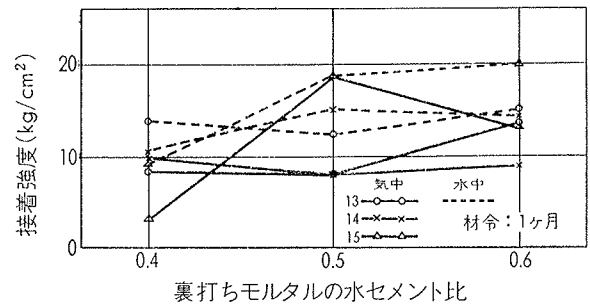
4. あとがき

以上の検討からメチルメタクリレート部分重合体とセメントとの複合材料が得られる事が判明した。しかしながら本複合板の製法に当たっては、樹脂組成及び裏打ちセメントモルタルの水セメント比等の他に、樹脂量、骨材の影響が裏打ちセメントモルタルの打設時期等重要な要因に関する検討が残されており、それらについてはおって報告する予定である。

また今回の実験においては、巨視的観点から検討しているため、界面状態の把握が不十分である。今後は微視的観点からメチルメタクリレート部分重合体相とセメント相との結合状態を電子顕微鏡等を用いて追跡し、その接着機構を解明していこうと考えている。

謝辞

本研究をおこなうにあたっては、藤倉化成(株)長瀬汎



図一8 裏打ちモルタルの水セメント比による接着強度の変化

要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比
A 間変動	121	2	61.5	10.42 **
B 間変動	79	2	39.5	6.69 **
C 間変動	193	1	193.0	32.71 **
A × B 間変動	57	4	14.3	2.42
B × C 間変動	46	2	23.0	3.90 *
級内変動 (E)	255	43	5.9	
全変動 (T)	751	54		

*印は有意水準5%で有意であることを示す。
**印は有意水準1%で有意であることを示す。
A: 樹脂組成, B: セメント比, C: 養生

表一7 分散分析表

氏, ショックベトン・ジャパン(株)諸橋滋己氏, 高須峯男氏, 各氏の御助言及び多大なる御協力を受けました。ここに深甚な謝意を表する次第であります。

参考文献

- 1) Gebauer, Couglin: Preparation, Properties and Corrosion Resistance of Composite of Cement Mortar and Organic Polymers. Cement and Concrete Reserch Vol. 1 1971
- 2) CONCRETE-POLYMER MATERIALS FIFTH TOPICAL REPORT December 1973
- 3) 室井宗一: 高分子ラテックスの化学 高分子刊行会