

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2)

——大型パネルの製作とレジンコンクリート表層部の接着性能——

青 山 幹
林 好 正

Study on Thermosetting Acrylic Resin/Cement Composite (Part 2)

——Production of Large-sized Panels and Adhesive Performance
of Thermosetting Acrylic Resin Concrete——

Tsuyoshi Aoyama
Yoshimasa Hayashi

Abstract

This study is concerned with composite consisting of layers of thermosetting acrylic resin concrete and cement concrete characterized by physical and chemical combining of gels of polymer and portland cement. The main purposes of the investigations described in this report are to produce large-sized panels based upon the results of the preceding report and to investigate performance of resin concrete in adhesion to cement concrete, and durability. As a result, it is clarified that it is easy to produce large-sized panels and adhesive performance is excellent, while exposed-aggregate panels made by using an aqueous solution of ager can be utilized as exterior wall cladding.

概 要

本研究は、プレキャストコンクリート板に意匠性、耐汚染性、耐水性、耐薬品性等の優れた化学・物理的性質を付与させるために、熱硬化型アクリル樹脂を結合材とするレジンコンクリートを注型し、その未硬化状態のうちにその上にセメントコンクリートを打設することによって、合成樹脂の重合とセメントの水和硬化を同時進行せしめて一体成形することを目的とする複合板の製造方法に関するものである。

前報の成果を利用して、ショックベトン・ジャパン川越工場において大型パネルを製作し、屋外暴露による仕上げ面の外観と接着強度の変化およびレジンコンクリート表層部の熱冷繰返しによる複合板の接着強度の変化を検討している。また小型試験体における接着強度の経時的変化についても併せて検討している。以上の結果、本複合板の製造は通常のプレキャストコンクリート工場においても可能であり、また建築材料として十分に応用できることが判明した。

1. まえがき

近年、プレキャストコンクリート建築の増大と共に、製造技術や施工法の研究も進み、また左官の技巧の範疇にとどまっていた表面仕上げの手法に関しても、画一的なものに陥り易い弊害を改め、その質感効果の向上や多様化並びに性能の向上に関する技術的進歩は目ざましいものがある。

本研究は、プレキャストコンクリート板に意匠性、耐汚染性、耐水性、耐薬品等の優れた化学・物理的な性質を付与させるために、熱硬化型アクリル樹脂を結合材とするレジンコンクリートを注型し、その未硬化状態のう

ちにその上にセメントコンクリートを打設することによって、合成樹脂の重合とセメントの水和硬化を同時に進行せしめて一体成形することを目的とする複合板の製造方法に関するものである。

前報においては、一体成形する上での要因として、熱硬化型アクリル樹脂の組成、裏打ちコンクリートの水セメント比等が、その接着強度に及ぼす影響について検討した。その結果、メチルメタクリレート単独ではその接着強度は低いが、2,3-エポキシ・プロピル・メタクリレート、ヒドロキシ・エチル・メタクリレート、メタクリル酸等の反応性モノマーの混入で共重合化することにより、強固な接着強度が得られることが判明した。また

裏打ちコンクリートの水セメント比および養生条件がその接着強度に重大な影響を及ぼすことが判明した¹⁾。

本報においては、前報の成果を利用して、(株)シヨックベトン・ジャパン・川越工場において大型パネルを製作し、屋外暴露による仕上げ面の外観と接着強度の変化およびレジンコンクリート表層部の熱冷繰返しによる複合板の接着強度の変化を検討した。また小型試験体における接着強度の経時的変化についても併せて検討した。

2. 実験

2.1. 検討項目

(1) レジンコンクリート表層部の熱冷繰返しによる複合板表層部の接着性能の耐久性

(2) レジンコンクリート表層部の接着強度の経時的変化

2.2. 使用材料

2.2.1. レジンコンクリート

(1) メチルメタクリート部分重合体(以下MMAと称す) 重合率: 25%, 粘度: 6ポイズ(20℃), 比重: 0.94

(2) 反応性モノマー

a. エチレングリコール・ジメタクリレート(以下1Gと称す)

b. 2,3-エポキシ・プロピル・メタクリレート(以下GMAと称す)

c. メタクリル酸(以下MAAと称す)

d. 2-ヒドロキシ・エチル・メタクリレート(以下HEMAと称す)

(3) 酸化環元系重合開始剤

過酸化ベンゾイル(以下BPOと称す)とジメチルアミン(以下DMAと称す)の混合系

(4) 骨材として天然石砕石を使用した。

2.2.2. セメントコンクリート 大型試験体としては、早強ポルトランドセメントと人工軽量骨材等を、小型試験体としては、普通ポルトランドセメントと豊浦標準砂等を使用した。

2.3. 試験体の製作

(1) 大型試験体の製作

図-1の製造工程に従って大型パネルを製作した(写真-1~5参照)熱冷繰返し用試験のパネルの寸法は600mm×1,300mm(厚み: 100mm)であり、その詳細は、図-2と表-1~2に示す。屋外暴露試験用のパネルの寸法は、1,000mm×2,000mm(厚み100mm)であり、レジンコンクリートの厚みは約15mmである。化粧面の仕上げは、①テトロンフィルムを離型材として用いる平滑面仕上げと②型枠に寒天水溶液(寒天: 7g, 水: 1,000ml)を流し込み、冷却してゲル化した層を用いる骨材洗

い出し仕上げの2種類とした。

(2) 小型試験体の製作

130mm×160mm×40mm(深さ)の鋼製型枠を用いて、上記の方法に準じて製作し、24時間室内養生後(20℃, 65% R.H.), ①室内(20℃, 65% R.H.), ②室内水中(20℃), ③屋外南面45°および④屋外水中に放置した。

2.4. 試験方法

(1) 熱冷繰返し試験

材令7日後にレジンコンクリート表層部の四隅に、10cm×10cmの鉄製アタッチメントをエポキシ樹脂で張付け、その硬化後に油圧ジャッキを用いて熱冷繰返し前の接着強度を求めた(図-3参照)。次に試験体を熱冷装置内に設置し、レジンコンクリート表層部を加熱4時間(最高温度: 約60℃), 冷却4時間(最低温度: 約0℃)を1サイクルとする雰囲気にした。但し裏面のセメントコンクリート側は室内温度(約18℃)に保たれている。103サイクル後に試験体を取り出し、上記同様に接着強度を求めて、試験前の結果と比較した。

また熱電対を試験体の各部に取付け、熱冷繰返し中の温度履歴を調べた。更にダイヤルゲージを試験体裏面の四隅および中央部に取付け、温度変化による試験体中央部のたわみ量を測定した。軽量コンクリート単体の試験体(600mm×1,300mm×100mm)においても同様の測定を行ない、複合板の結果と比較した。

(2) 大型試験体の屋外暴露について

図-1の製造工程に従って製作した1m×2mのパネル30枚を技術研究所(東京都清瀬市)の屋外暴露場において、レジンコンクリート表層部が南面になる様垂直に取付けた。

(3) 小型試験体の接着強度試験

所定の材令後に、4cm×4cmの断面になる様に複合板をダイヤモンドカッターで切断し、レジンコンクリート表層部と裏面に4cm×4cmの鉄製アタッチメントをエポキシ樹脂で張付け、オートグラフIS-5000(鳥津製作所製)を用いて0.5mm/minの速度で引張った。その最大荷重を断面積で割って試験体の接着強度とした。

2.5. 結果および考察

(1) 熱冷繰返し試験結果

レジンコンクリート表層部に温度変化を与え、そのムーブメントによるレジンコンクリート表層部の接着強度変化を求め、その耐久性を検討した。熱冷103サイクル時における試験体各部の温度変化と中央部のたわみ量 δ の変化を図-4に示す。樹脂コンクリート部の温度差 Δt_1 と軽量コンクリート部の温度差 Δt_2 と中央部のたわみ量との関係を求めたところ、下記の実験式が得られた。

$$\delta_1 = -73.6 - 33.04t_{11} - 25.64t_{21} (R^2 = 0.990)$$

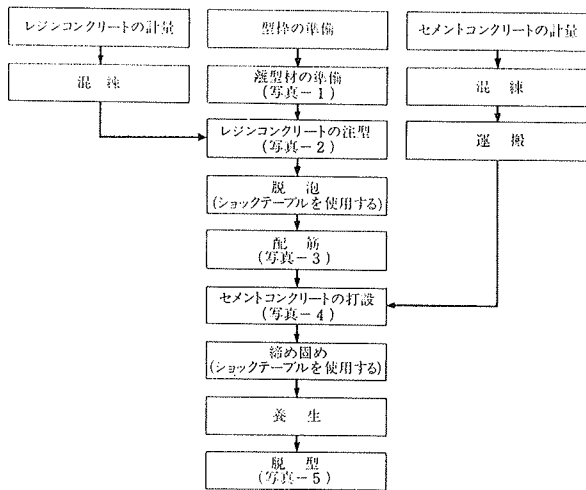


図-1 大型パネルの製造工程

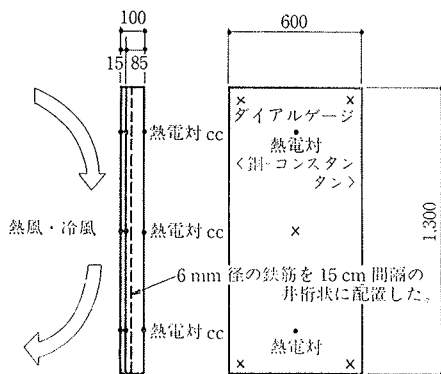


図-2 熱冷繰返し試験体の形状・寸法と熱電対・ダイヤルゲージの取付け位置

MMA	IG	MAA	BPO	DMA	結合材 骨材(W.T)
100	5	3	1	0.5	23 77

表-1 レジンコンクリートの調合 (骨材: はんれい岩 0.6~10 mm)

早強セメント	水	細骨材	粗骨材	ポゾリス	W/C	砂	スランプ	見掛け比重	圧縮強度	弾性係数
(kg/m ³)	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(kg/m ³)	no.5L	(%)	(vol%)	(cm)	(kg/cm ³)	(kg/cm ²)	(×10 ⁴ kg/cm ²)
320	170	601	570	0.8	53.1	47.0	10	1.71	366	1.89

表-2 軽量コンクリートの調合と強度試験結果 (材令28日, 3体の平均値)

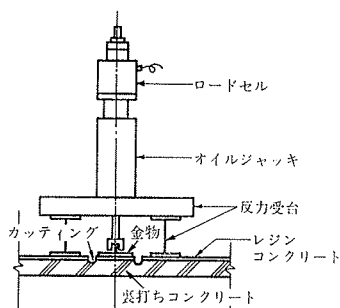


図-3 大型パネルの接着試験方法

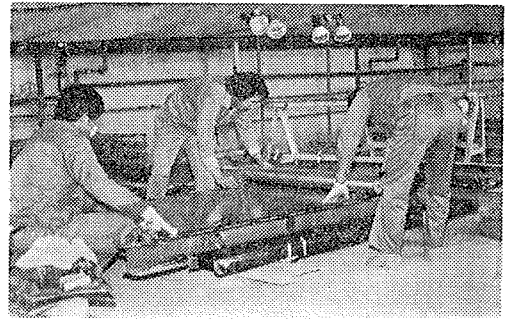


写真-1 離型材(テトロンフィルム)の準備

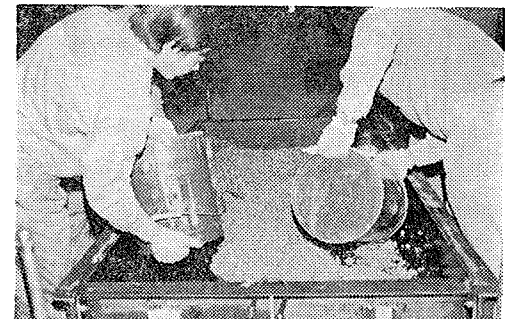


写真-2 レジンコンクリートの注型

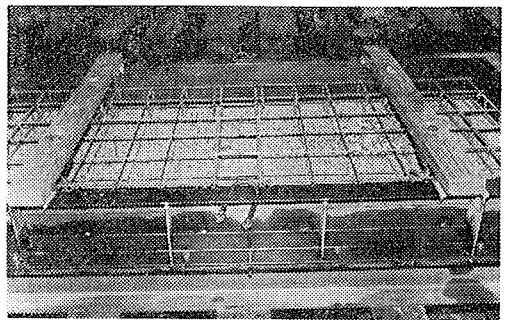


写真-3 配筋

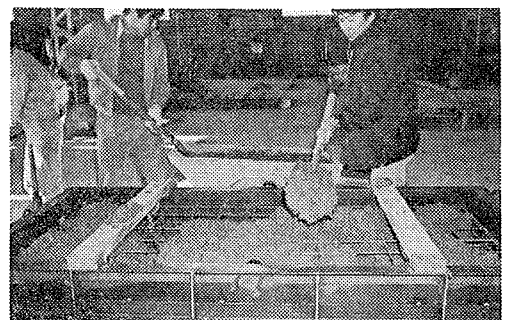


写真-4 セメントコンクリートの打設

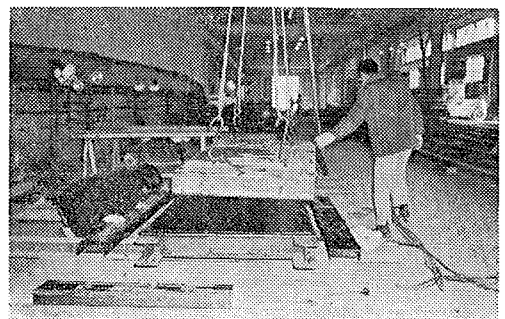


写真-5 脱型

ただし、 δ_1 : 中央部のたわみ量 ($\times 10^{-3}$ mm)

Δt_{t1} : レジンコンクリートの厚み方向の温度差 ($^{\circ}\text{C}$)

Δt_{t2} : 軽量コンクリートの厚み方向の温度差 ($^{\circ}\text{C}$)

図-4は、複合板と軽量コンクリート単体の板の中央部のたわみ量の変化を示しているが、加熱中においては両者のたわみ量の差は大きく、温度の上昇に伴ないその差は大きくなるが、冷却中においては殆んど差がない。その理由としては、レジンコンクリートの線膨張係数、弾性係数等の性質が、軽量コンクリートに比して高温時の温度変化により敏感であるためだと考えられる。

熱冷繰返し前と103サイクル後の接着強度試験結果を表-3に示す。レジンコンクリート表層部の熱冷繰返しのムーブメントの影響による強度低下は見られず、むしろ材令の増加および加熱養生による強度の大幅な増加が認められる。破壊状態も裏打ちの軽量コンクリートの凝集破壊を示すものもある。またレジンコンクリート表層部のひび割れ、表層の結合材と骨材との剝離現象は見られなかった。従って本製造方法によって得られる複合板の表層部の接着性能の耐久性は優れているものと判断される。

(2) 小型試験体におけるレジンコンクリート表層部の接着強度の経時的変化

試験結果を図-5~7に示す。樹脂組成の違いにより多少異なるが、材令の増加に伴う接着強度の低下は少なく、むしろ暴露条件による違いが大きい。室内に放置した試験体の接着強度は3~8 kg/cm²の範囲にあり、他の暴露条件に比して低い値を示している。その他3つの暴露条件の試験体の接着強度は、材令12カ月まではそれらの間に差はあるが、材令25カ月になるとほぼ同等の値を示す様になる。また樹脂組成の違いによる差は、MMA/1Gの樹脂組成の試験体の接着強度は他に比して若干低い値を示している。

(3) 大型試験体の屋外暴露試験結果

レジンコンクリート表層部の接着強度試験結果を表-4に示す。メタクリル樹脂板は、建築で使用されているプラスチックの中で一番耐候性が優れていることが知られている。L. Rechnerの研究報告²⁾に依ると、メタクリル樹脂の注型板は、屋外暴露10年後でも外観の変化は殆んどなく、引張強度が30~45%低下する程度である。しかし本複合板においては、熱膨張係数の異なる骨材が混入されているため、熱硬化型アクリル樹脂の紫外線劣化の相乗作用も加味されて、平滑面仕上げのパネルの外観の劣化が著しく、骨材と結合材との間に剝離現象を生じている。しかしながら、寒天水溶液のゲル化層を利用して作る骨材洗出し仕上げのパネルにおいては、表層部

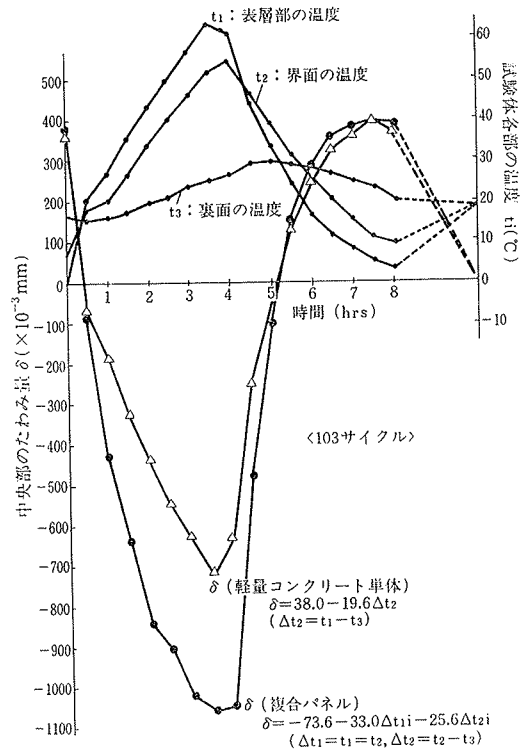


図-4 中央部のたわみ量 δ の経時的変化

サイクル	レジンコンクリート表層部の接着強度 (kg/cm ²)				
0	8.7	8.5	9.4	8.6	(8.8)
103	16.0	15.6	18.1	15.3	19.8
	14.3	18.8	15.6	16.1	(16.6)

表-3 接着強度試験結果 [()内の数値は平均値]

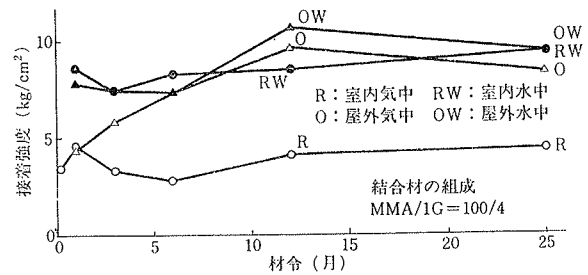


図-5 接着強度の経時的変化(小型試験体)

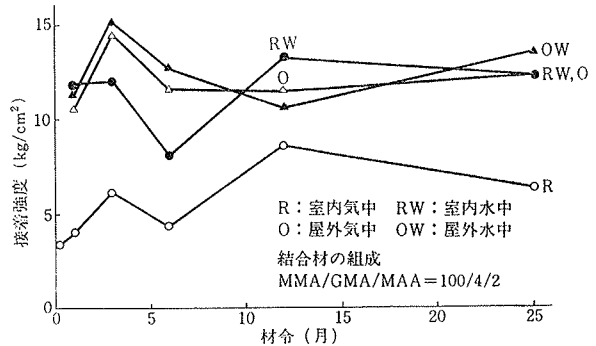


図-6 接着強度の経時的変化(小型試験体)

no	結合材の組成					骨材	結合材 骨材wt	軽量コン クリートの 打設時期 (時間)	レジンコンクリート表層部の接着強度 (kg/cm ²)															
	MMA	GMA	HEMA	BPO	DMA				7日				1ヶ月				8ヶ月				1年			
1	100	3	3	1	0.3	万成の砕石	75	3	17.1	10.3	11.5	16.9	15.1	9.1	11.6	12.7	14.4	10.3	8.3	20.4	9.9	4.9	2.5	6.9
							350		14.9	(14.2)				16.9	(13.1)				19.2	(14.5)				16.1
2	100	3	3	1	0.1	万成の砕石	100	3	6.5	8.5	7.2	1.3	3.8	10.2	6.7	7.9	12.5	13.6	12.9	13.3	9.3	10.9	12.6	9.6
							400		2.3	(5.2)				5.2	(6.8)				12.0	(12.9)				10.7
3	100	3	3	1	0.05	万成の砕石	100	3	17.4	10.5	11.4	9.1	13.9	14.3	12.6	11.1	12.8	14.8	14.0	12.3	11.8	8.9	11.1	15.3
							400		7.4	(11.2)				13.1	(13.0)				14.7	(13.7)				4.6
4	100	3	3	1	0.05	三重の紅	100	3	14.3	14.9	14.2	17.3	7.3	12.9	15.5	17.3	19.3	10.0	8.2	22.4	6.2	8.3	10.8	12.2
							400		10.0	(14.1)				18.9	(14.4)				15.2	(15.1)				13.8

表-4 大型パネルの接着強度試験結果 [()内の数値は平均値を示す。]

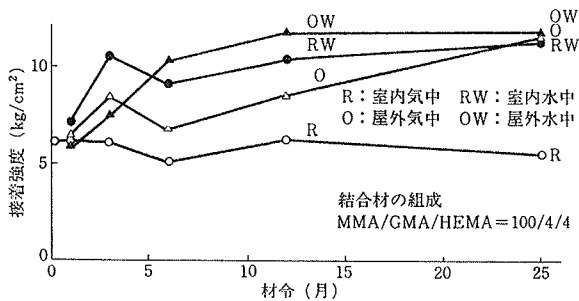


図-7 接着強度の経時的変化 (小型試験体)

の結合材が除去されているため、その外観の変化は屋外暴露4年経ても殆んどなく、外装材としての応用も十分考えられる。

接着強度試験結果を表-4と5に示す。表-4の試験体においては、DMAの添加量を変えているが、その違いによる差は余り認められない。材令7日から8カ月にかけては、10~15 kg/cm² (No.2は除く)の接着強度を示しているが、1年後では若干低下している。表-5の屋外暴露3年5ヵ月後の試験においては、仕上げ方法の違いによる比較を行なっているが、レジンコンクリート表層部の接着強度には余り影響がなく、むしろ使用する骨材の違いによる差が大きい。三重の紅(珪石)の破碎石をレジンコンクリートの骨材として使用しているパネルにおいては、その接着強度は約12 kg/cm²の値を示しているのに対して、表面がなめらかで丸味を持つ玉石を使用しているパネルにおいては、その接着強度は前者に比して低く、6~7 kg/cm²の値を示している。従ってレジンコンクリートに使用する骨材は、その形状および表面性状および表面性状に十分な配慮が必要である。また天然石の種類によっては、熱硬化型アクリル樹脂の重合反応を阻害するものもあるので、その選定には十分に留意する(例えば、金属イオンを含むもの)。

3. あとがき

no	結合材の組成				結合材 骨材	骨材	仕上げ	接着強度 (kg/cm ²)		
	MMA	IG	GMA	HEMA				1	2	3
5	100	1	2	2	10	三重の紅	平滑面	14.2	11.4	12.6
					50			11.6	12.7	(12.5)
6	100	1	2	2	10	三重の紅	洗出し	15.0	11.8	13.5
					50			9.9	11.8	(12.4)
7	100	0.7	2	2	8	玉石	平滑面	6.5	9.0	5.6
					50			6.5	8.0	(7.1)
8	100	0.8	2.4	2.4	8	玉石	洗出し	7.3	8.8	3.4
					50			4.4	(6.0)	

表-5 大型パネルの3年5ヵ月後の接着強度試験結果

本製造方法によって得られる表層部に熱硬化型アクリル樹脂を結合材とするレジンコンクリートを持つプレキャストコンクリート板において、その表層部の接着性能の耐久性は優れており、特に寒天水溶液のゲル化層を利用する骨材洗い出しパネルは外装材としての応用が可能であることが判明した。また平滑面仕上げのパネルは外装への応用は困難であるが、セメントコンクリート表面部の耐薬品性、耐衝撃性、耐摩耗性等が大幅に改善されるため、例えば床材あるいは海岸構築物用部材としての利用が考えられる。なお本複合板の製造方は、日本では昭和52年12月に出願公告されており³⁾、米国では既に特許が成立している⁴⁾。

本研究を行なうに当たっては、藤倉化成(株)長瀬汎氏、(株)ショックベトン・ジャパン諸橋滋己氏、高須峯男氏、各氏の御助言およ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) 青山, 林: 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), 大林組技術研究所報, No. 12, (1976)
- 2) L. Rechner: Vieillessement naturel des matières plastiques utilisables dans la construction, CAHIERS No. 181, (Juillet/Aout. 1977), pp. 31~32
- 3) 青山, 他: 特公昭52-49804
- 4) Aoyama et al.: United States Patent, 4049874