

新しいポリマーセメント系複合材料の開発

—— 一成分形潜在硬化エポキシ樹脂を用いたポリマーセメントモルタルの性質 ——

小川 晴 果 奥 田 章 子
川 地 武

Development of New Polymer Cement Composites

—— Properties of One-Component Latent Curing Epoxy-Modified Mortars ——

Haruka Ogawa Akiko Okuda
Takeshi Kawachi

Abstract

Because there is no water absorption after curing for liquid epoxy resins, wetting strength and chemical resistance can be improved compared with emulsion polymers by combining them with a cement matrix. However, there is a problem of measuring and blending, because the main ingredient must usually be blended with a curing agent for the epoxy resin. Furthermore, pot life is limited after blending. This paper investigates experimentally the fundamental properties of a new epoxy-resin-modified cement mortar which uses a pot-life-free one-component epoxy resin. This one-component epoxy resin contains a latent curing agent which does not react at normal temperatures, but starts a chain reaction when the temperature exceeds 80 degrees centigrade. The epoxy-resin-modified cement mortars using this system have superior workability, flexural strength and elongation capacity than those of conventional two-component epoxy-resin-modified mortars and control unmodified mortars mixed in the same proportions. Furthermore, water absorption, water permeability and drying shrinkage are markedly decreased with this system.

概 要

水性ポリマーディスパージョンに比べ、エポキシ樹脂は養生後の吸水がないため、セメントマトリックスとの複合化を適切に行うことによって、湿潤強さや化学抵抗性の増大が期待できる。しかし、通常エポキシ樹脂は主剤と硬化剤の二成分混合を原則としているため計量・混合に手間がかかり、また、混合後は可使時間の制約を受ける問題があった。本研究では、可使時間の制約を受けない一成分形のエポキシ樹脂を用いた、新しいエポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの基礎物性について実験検討を行った。この1成分形エポキシ樹脂は、常温では反応せず80℃以上になると連鎖的に反応を開始する潜在性硬化剤を使用している。同一調合で樹脂未混入のセメントモルタルおよび従来の二成分形エポキシ樹脂を混入したポリマーセメントモルタルに比べ、このシステムを用いたエポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのワーカビリティ、曲げ強さおよび伸び能力は著しく向上した。さらに、吸水率、透水量および乾燥収縮は著しく減少した。

1. まえがき

現在、建築および土木材料として広範囲に用いられているポリマーセメントモルタルのほとんどは、セメント混和用ポリマーとして水性ポリマーディスパージョンを使用している。エポキシ樹脂は、このような水性ポリマーディスパージョンと比較して、強さ、接着性、耐薬品性などに優れるため、その性質を生かすことができるならば、より優れた性能を有するポリマーセメントモルタルの製造が可能であると考え^{1),2)}。しかし、通常エポキシ樹脂は主剤と硬化剤の二成分混合を原則としているため、混合に手間がかかるばかりでなく、軽量ミスあるいは混合不良に伴う品質のバラツキの恐れがあり、また、二成分混合後は可使時間(ポットライフ)内にすべて使いきらねばならないなどの問題がある。そこで、近年、セメント中のアル

カリとエポキシ樹脂の反応性を利用し、硬化剤を使用しない新しいポリマーセメントモルタルの製造技術の研究も進められている^{3),4)}。さらに、二成分形のエポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルにおいて、十分な改質効果を発揮させるには、50%以上の高いポリマーセメント比が必要であり、経済性の面でも問題となっている。

そこで、本研究では、常温では反応せず、80℃以上になると連鎖的に反応を開始するように設計された硬化剤を混合した、可使時間の制約を受けない一成分形のエポキシ樹脂(以下、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂と呼ぶ)による新しいポリマーセメントモルタルの製造法を確立する目的で、その曲げ強さ、圧縮強さ、変形能力、吸水率、透水量、長さ変化および凍結融解抵抗性に及ぼす、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂の混入効果について検討する。さらに、その諸性質を、従来の二成分型エポキシ樹脂混入ポリ

マーセメントモルタルおよびエポキシ樹脂未混入モルタルのそれらと比較検討する。

2. 使用材料

2.1 セメントおよび細骨材

セメントとしては、JIS R 5210(ポルトランドセメント)に規定する早強ポルトランドセメントの一部をシリカフェウムで置換したものを使用した。細骨材としては、旧JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に規定する豊浦標準砂を使用した。

2.2 セメント混和用ポリマー

セメント混和用ポリマーとしては、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂(エポキシ樹脂にマイクロカプセル化した硬化剤を配合したもの)2種類および比較用としてセメント混和用の二成分形エポキシ樹脂2種類を用いた。二成分形エポキシ樹脂の硬化剤としては、水溶性変成脂肪族ポリアミンを使用した。エポキシ樹脂の性質をTable 1に示す。

2.3 高性能AE減水剤

高性能AE減水剤としては、アミノスルホン酸系のものを使用した。高性能AE減水剤の添加量は、セメントの4%(質量比)とし、練混ぜ水量の一部とした。

3. 試験方法

3.1 供試体の作製

JIS A 1171(試験室におけるポリマーセメントモルタルの作り方)に準じて、Table 2に示す調合の供試モルタルを練混ぜ、寸法40×40×160mm(曲げ強さ、圧縮強さ、吸水および長さ変化試験用)および寸法φ150×40mm(透水試験用)に成形した。エポキシ樹脂未混入および二成分形エポキシ樹脂を混入した供試体については、成形後2日湿空養生[20±2℃, 80%(RH)以上]を行い脱型し、5日水中養生(20±2℃)を行った後、材齢28日まで乾燥(20±2℃, 65±5%(RH))養生を行った。一成分形潜在硬化エポキシ樹脂を用いた供試体については成形後1日湿空養生(20±2℃, 80%(RH)以上)を行い脱型し、Fig. 1に示す温度勾配で80±2℃, 2時間の加熱養生を行った。ただし、強さ試験用の供試体は、脱型あるいは加熱養生後、強さ試験まで、乾燥[20±2℃, 65±5%(RH)]または水中(20±2℃)養生を行った。

3.2 硬化前の性質

JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に準じてフロー値を、JIS A 1173(ポリマーセメントモルタルのスランプ試験方法)に準じてスランプ値を求めた。また、JIS A 1128(まだ固まらないコンクリートの空気量の圧力による試験方法)に準じて、モルタル用エアメーターを用いて、空気量を測定した。

3.3 硬化後の性質

JIS A 1172(ポリマーセメントモルタルの強さ試験方法)に準じて、供試体の曲げ強さおよび圧縮強さ試験を行った。曲げ強さ試験時に、供試体中央の引張縁側にひずみゲージを張付け、引張縁ひずみを測定した。JIS A 6203(セメント混和用ポリマーディスペーションおよび再乳化形粉末樹脂)に準じて、供試体の吸水率および透水量を求めた。JIS A 1129(モルタルおよびコンクリートの長さ試験方法)に準じて、供試体の乾燥収縮率を求めた。JIS A 6204付属書2(コンクリートの凍結融解試験方法)に準じて、供試体の凍結融解試験を600サイクルまで行った。

Table 1 エポキシ樹脂の性質
Properties of Epoxy Resin

記号	種類	主 剤			硬化剤の組成	主剤：硬化剤(質量比)
		組成	比重	粘度(mPa·s)		
OEP1	一成分形	ビスフェノールA型	1.20*	18000*	マイクロカプセル化系硬化剤	10:4
OEP2		ビスフェノールA型	1.10*	3000-5000*		
TEP1	二成分形	ビスフェノールA/F自己乳化型	1.11	600-1000	水溶性ポリアミンアダクト	1:1
TEP2		ビスフェノールA型	1.12	500-1000		

*: マイクロカプセル化したアミン系硬化剤を含んだ性質

Table 2 モルタルの調合
Mix Proportions of Epoxy-Modified Mortar

記号	ポリマーセメント*比(%)	水セメント*比(%)	セメント*：砂(質量比)	シリカフェウム添加量(%)**	高性能減水剤添加量(%)**
CTRL	0				
OEP1	10	30	1:1.5	10	4
OEP2					
TEP1					
TEP2					

*: 早強ポルトランドセメントとシリカフェウムの混合物

** : セメントに対するwt%

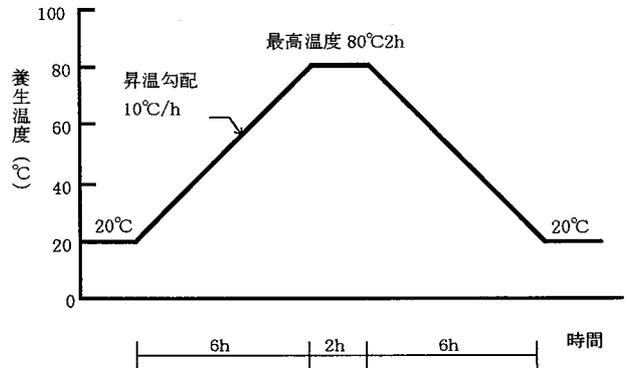


Fig. 1 一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの加熱養生曲線
Heat Curing Curve for One-Component Latent Curing Epoxy-Modified Mortar

4. 試験結果および考察

4.1 硬化前の性質

Fig. 1およびFig. 2には、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルおよびエポキシ樹脂未混入モルタルのフローおよびスランプを示す。一成分形潜在硬化エポキシ樹脂を混入したポリマーセメントモルタルのフローおよびスランプは、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれらに比べ、同様かやや大きい、二成分形エポキシ樹脂を混入したものでは減少する。一成分形潜在硬化エポキシ樹脂はフレッシュな状態では混練水と同じように機能するのに対して、二成分形エポキシ樹脂では、逆に、モルタルの粘度が増大しワーカビリティが低下する。趙らが指摘

しているように³⁾、二成分形エポキシ樹脂を用いた場合には、使用する硬化剤がセメントの挙動に影響を及ぼし、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのフレッシュな状態の性状が変化するものと考えられる。なお、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂では硬化剤をマイクロカプセル化しているため、このようなフローの低下が生じないものと推察される。

Fig. 3およびFig. 4には、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルおよびエポキシ樹脂未混入モルタルの空気量および単位容積質量を示す。エポキシ樹脂未混入モルタルに比べ、OEP1の調合を除いては、エポキシ樹脂の混入によってポリマーセメントモルタルの空気量は増大し、単位容積質量は減少する傾向にある。

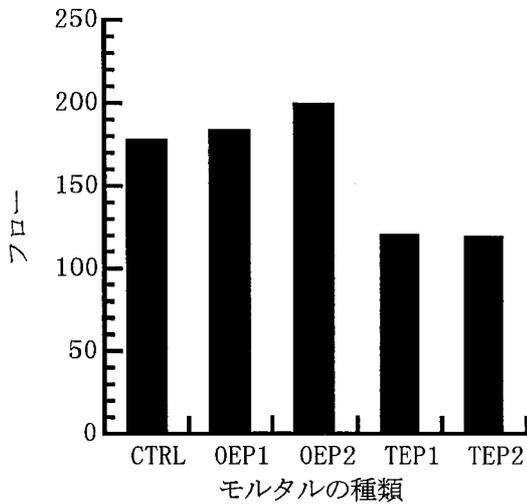


Fig. 1 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのフロー
Flow of Epoxy-Modified Mortars

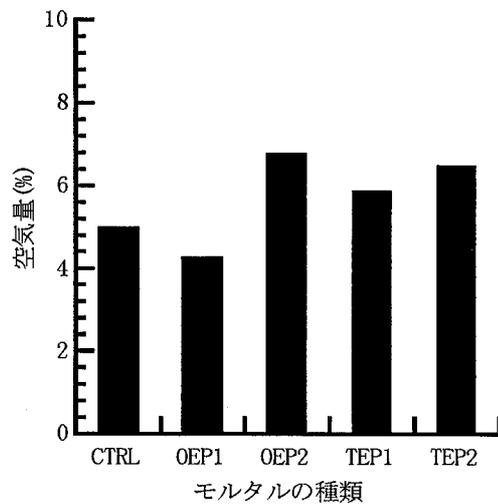


Fig. 3 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの空気量
Air Content of Epoxy-Modified Mortars

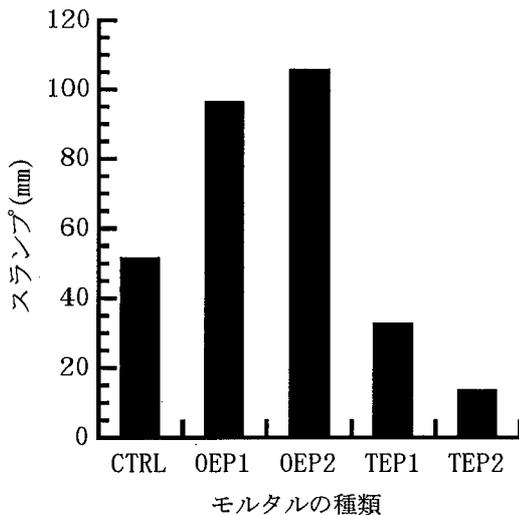


Fig. 2 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのスランプ
Slump of Epoxy-Modified Mortars

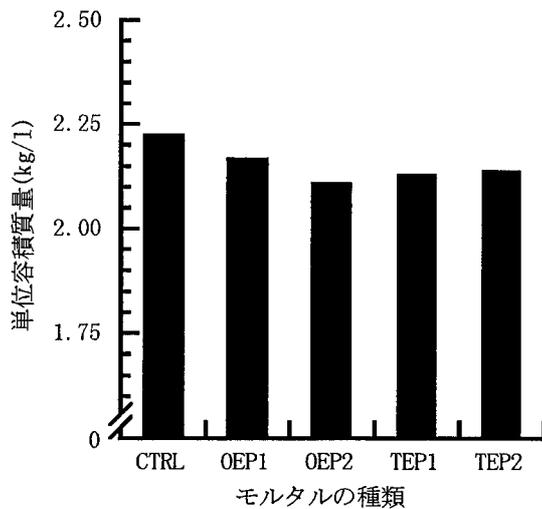


Fig. 4 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの単位容積質量
Unit Weight of Epoxy-Modified Mortars

4.2 硬化後の性質

Fig.5およびFig.6には、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルおよびエポキシ樹脂未混入モルタルの曲げ強さおよび曲げ応力-引張縁ひずみ曲線を示す。一成分形潜在硬化エポキシ樹脂を混入したポリマーセメントモルタルの曲げ強さは養生条件にかかわらず、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれに比べ増大する。特に、乾燥養生した供試体では、エポキシ樹脂未混入モルタルの曲げ強さの約1.7~2.0倍の曲げ強さを発現する。一方、二成分形エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルでは、乾燥養生した供試体ではエポキシ樹脂未混入モルタルの曲げ強さを上回るものの、水中養生したものでは下回っている。一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの引張縁ひずみは、エポキシ樹脂未混入

モルタルのそれに比べ、著しく増大し、曲げ靱性が改善される。ただし、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂を混入したポリマーセメントモルタルの曲げ応力-引張縁ひずみ曲線の勾配は、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれとほぼ同等であるのに対して、二成分型エポキシ樹脂を混入したもののそれは、小さくなっており、曲げ弾性係数が低下していると考えられる。

Fig.6およびFig.7には、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルおよびエポキシ樹脂未混入モルタルの圧縮強さおよびぜい度係数(曲げ強さ/圧縮強さ)を示す。エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは養生条件にかかわらず、コントロールに比べ低下する。しかし、このような圧縮強さの低下は、二成分形エポキシ樹脂に比べ、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂を混入したポリ

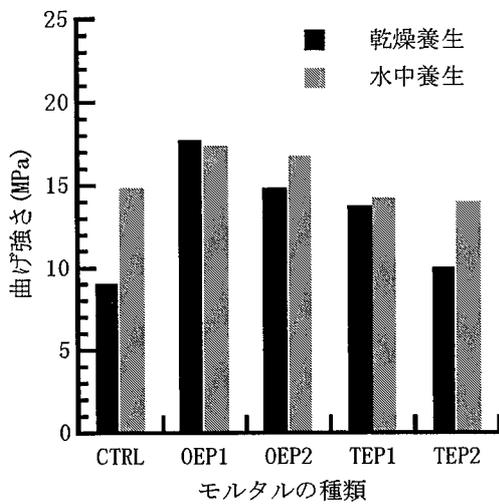


Fig.5 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さ

Flexural Strength of Epoxy-Modified Mortars

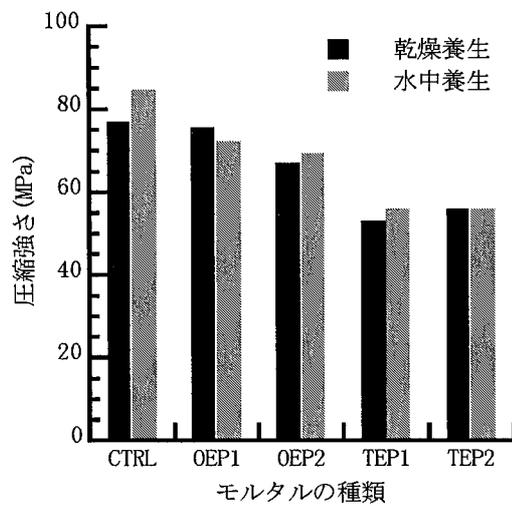


Fig.7 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さ

Compressive Strength of Epoxy-Modified Mortars

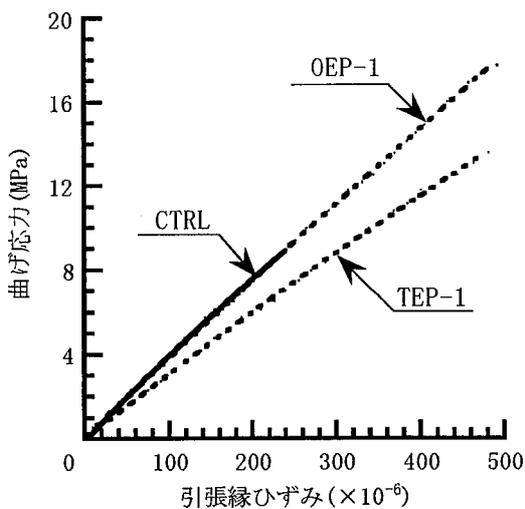


Fig.6 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ応力-引張縁ひずみ曲線
Flexural Stress-Tension Fiber Strain Curves for Epoxy-Modified Mortars

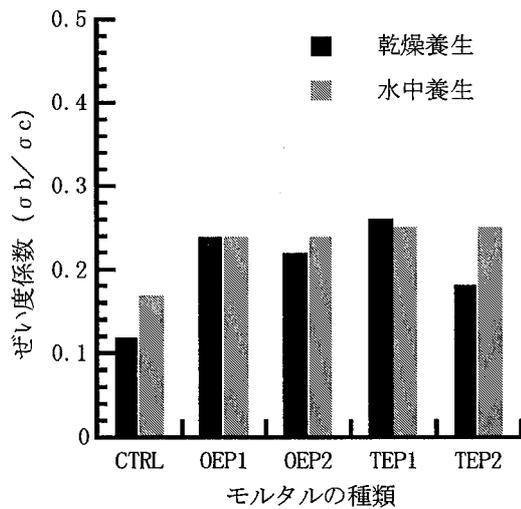


Fig.8 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのぜい度係数(曲げ強さ/圧縮強さ)
Fragility Coefficient of Epoxy-Modified Mortars

マーセメントモルタルの方がわずかである。エポキシ樹脂未混入モルタルのぜい度係数は、乾燥養生したものは、0.12水中養生したものは、0.17であるのに対して、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのそれは、それぞれ0.18~0.26および0.24~0.25と増大しており、エポキシ樹脂の混入によってモルタルの脆性が改善されている。

Fig. 9およびFig. 10には、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルおよびエポキシ樹脂未混入モルタルの吸水率および透水量を示す。エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルでは、エポキシ樹脂未混入モルタルよりも吸水率および透水量が減少する。特に、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルでは、そ

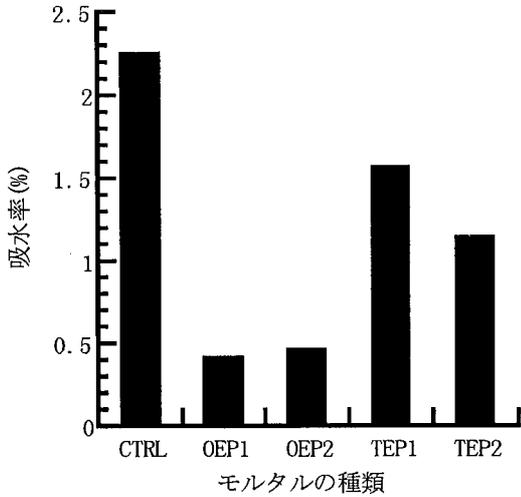


Fig. 9 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの吸水率
Water Absorption of Epoxy-Modified Mortars

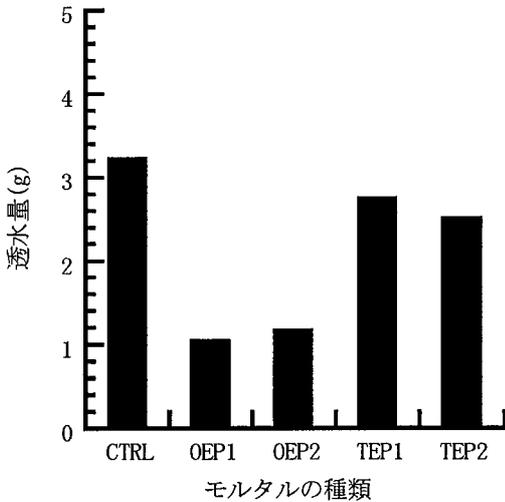


Fig. 10 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの透水量
Water Permeation of Epoxy-Modified Mortars

の吸水率および透水量が著しく減少し、それぞれエポキシ樹脂未混入モルタルの19~20%および32~37%となる。

Fig. 11および12には、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルおよびエポキシ樹脂未混入モルタルの乾燥収縮率および質量減少率と材齢の関係を示す。初期に加熱養生を行った一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの材齢182日の乾燥収縮率および質量減少率は、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれらの58~61%および52~58%であり、著しく減少する。しかし、二成分形エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの乾燥収縮率および質量減少率は、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれらに比べ増大する。

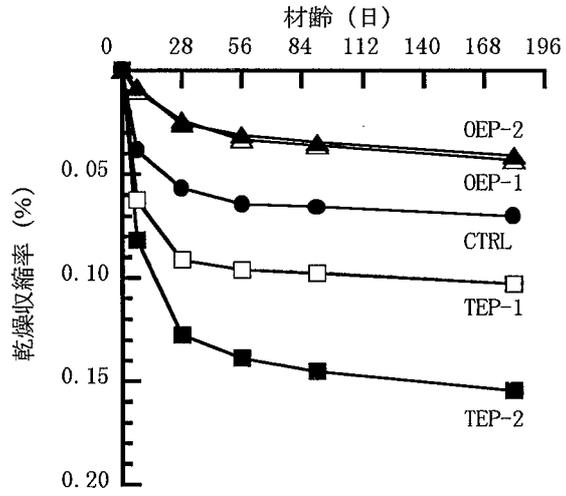


Fig. 11 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの材齢と乾燥収縮率の関係
Curing Age vs. Drying Shrinkage of Epoxy-Modified Mortars

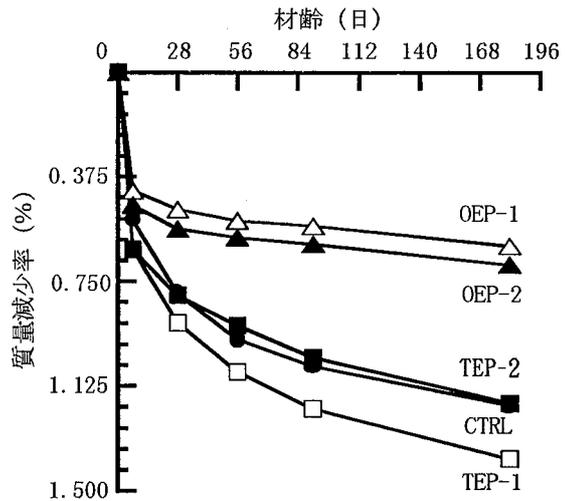


Fig. 12 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの材齢と質量減少
Curing Age vs. Mass loss of Epoxy-Modified Mortars

Fig. 13には、エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルおよびエポキシ樹脂未混入モルタルの凍結融解サイクル数と相対動弾性係数の関係を示す。いずれの供試体においても、凍結融解600サイクル後の相対動弾性係数の低下はほとんど認められず、凍結融解に対する抵抗性は高いと判断される。

5. まとめ

以上の結果を総括すれば、次の通りである。

1) 一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのワーカビリティは、エポキシ樹脂未混入モルタルあるいは二成分形エポキシ樹脂を混入したもののそれらよりも改善される。

2) 一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、養生条件にかかわらず、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれに比べ増大し、特に、乾燥養生した供試体ではエポキシ樹脂未混入モルタルの1.7～2.0倍の曲げ強さを発現する。一方、二成分形エポキシ樹脂の曲げ強さは、乾燥養生した供試体では、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれを上回るが、水中養生したものは下回る。

3) エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの引張縁ひずみは、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれに比べ著しく増大し、靱性が向上する。

4) エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、養生条件にかかわらず、エポキシ樹脂未混入モルタルに比べ低下するが、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルでは、二成分形エポキシ樹脂混入のものに比べ圧縮強さの低下が少ない。

5) エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの吸水率および透水量は、エポキシ樹脂未混入モルタルのそれらよりも減少する。特に、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルでは、吸水率および透水量が著しく減少し、それぞれエポキシ樹脂未混入モルタルのそれらの19～20%および32～37%となる。

6) 二成分形エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルでは、エポキシ樹脂未混入モルタルに比べ、乾燥収縮率が増大するが、一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルでは、乾燥収縮率が著しく減少し、エポキシ樹脂未混入モルタルのその58～61%となる。

7) 以上のことから、潜在硬化一成分形エポキシ樹脂を混入することにより、ポリマーセメント比10%以下の低いポリマーセメント比でも、従来の二成分形エポキシ樹脂を混入したポリマーセメントモルタルに比べ、優れた物理的および力学的性質を有するポリマーセメントモルタルが製造できる。また、高曲げ強さを有し、靱性および寸法安定性に優れた一成分形潜在硬化エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルを、カーテンウォールや打込み型枠などのプレキャスト部材の製造に応用することにより、その部材断面を薄くし、軽量化を図ることが可能である。

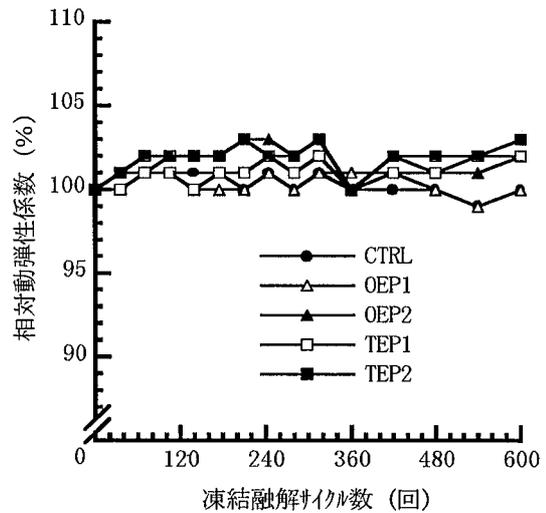


Fig. 13 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの凍結融解サイクルと相対動弾性係数の関係
Freeze-thaw Cycles vs. Relative Dynamic Modulus of Elasticity of Epoxy-Modified Mortars

参考文献

- 1) L. J. Daniels : Development in Epoxy Modified Portland Cement Mortars, Surface Coatings, International Journal of the Oil and Colour Chemists' Association, Properties/Weathering, Vol. 76, No. 6, p. 240-245, (1993. 6)
- 2) S. Popovics : Principles of Epoxy Modification of Portland Cement Concrete, Polymers in Concrete, Publication SP-137, American Concrete Institute, Detroit, p. 73-92, (1993).
- 3) 趙 榮國, 大濱嘉彦, 出村克宣 : 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの力学的性質, 日本建築学会構造系論文集, No. 464, p. 1-6, (1994. 10)
- 4) 大濱嘉彦, 出村克宣, 内川 浩 : 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメント系におけるエポキシ樹脂とセメント水和物の相互作用, セメント・コンクリート集, No. 49, p. 252-257, (1995. 12)
- 5) R. A. Raff and H. Austin : Epoxy Polymer Modified Concrete, Polymers in Concrete, Publication SP-40, American Concrete Institute, Detroit, p. 339-345, (1973)
- 6) E. G. Nawy, M. M. Ukadike, and J. A. Sauer : Optimum Polymer Content in Concrete Modified by Liquid Epoxy Resins, Polymers in Concrete, Publication SP-58, American Concrete Institute, Detroit, p. 329-355, (1978)
- 7) Y. Mai and B. Cotterell : Porosity and Mechanical Properties of Epoxy-Resin Modified Cement Mortar, Cement and Concrete Research, Vol. 16, No. 5, p. 646-652 (1986. 9)