

正会員 大浜 嘉彦 (日本大学工学部)

正会員 ○寺田 修 (三和建物株式会社)

1. はじめに

近年、プラスチックを利用した建築材料の研究・開発が進み、その一つに、結合材にレジン(合成樹脂)を用いて骨材を結合したレジンコンクリートがある。我が国では、不飽和ポリエステル樹脂を結合材とするポリエステルレジンコンクリートの研究・開発が最も活発に行われており、フロックマンホール、パイプ、シールド工法用セグメントやダム排水路の覆工、温泉地における建築物の基礎などに実用化されており、土木・建築の分野で広範囲にわたって使用されるようになった。このポリエステルレジンコンクリートの特徴の一つに、硬化時間が極めて短く、硬化促進剤及び触媒の添加量を変化させることにより、その硬化速度を調節することができることがあげられる。このため、ポリエステルレジンコンクリートによるフレキャスト製品の製造あるいは現場施工に当たっては、その可使時間を知ることが重要となる。

ここ2, 3年来、この可使時間の測定法に関する研究が進み、^{1), 2), 3)}貫入法、引抜抵抗法及び触感法が提案され、昨年4月に、JIS A 1186(ポリエステルレジンコンクリートの可使時間測定法)として制定された。又、新しい可使時間測定法として、ASTM C 403に規定されている貫入抵抗法が適用できることが報告されている。^{4), 5)}本報告は、この貫入抵抗法によるポリエステルレジンコンクリートの可使時間測定を行い、測定者の違いによる測定誤差及び再現性について検討したものである。

2. 使用材料

2.1 結合材

液状レジンには、表-1に示す性質の3種類の不飽和ポリエステル樹脂(記号、UP-1, UP-2及びUP-3)を使用した。

又、希釈剤として工業用スチレンを、促進剤には、オクテン酸コバルト8% mineral turpentin 溶液を、触媒にはメチルエチルケトンパーオキサイド55%DMP 溶液をそれぞれ使用した。

2.2 充填材

充填材には、重質炭酸カルシウムを使用した。

2.3 骨材

粗骨材として安山岩碎石(粒径、5~10, 10~20mm)を、細骨材には川砂(粒径、5~1.2, 1.2mm以下)を使用した。

なお、充填材及び骨材の一般的性質は、表-2に示す通りである。

表-1 不飽和ポリエステル樹脂の一般的性質

不飽和ポリエステル樹脂の種類	比重 (20℃)	粘度 (20℃, cP)	酸価	含有スチレン量 (%)
UP-1	1.125	630	22.2	38.0
UP-2	1.120	580	27.0	39.3
UP-3	1.122	640	25.4	38.0

表-2 充填材及び骨材の一般的性質

充填材及び骨材の種類	粒径 (mm)	比重	含水率 (%)	有機不純物
重質炭酸カルシウム	$< 25 \times 10^{-3}$	2.70	< 0.1	なし
安山岩碎石	5-10	2.64	< 0.1	なし
川砂	< 5	2.59	< 0.1	なし

3. 試験方法

3.1 試験の一般条件

各試験は、20±1℃, 50% R.Hの恒温恒湿の試験室内で行った。

3.2 ポリエステルレジンコンクリートの調製

表-3に示す配合の結合材を用い、表-4に示す割合で、JIS A 1181(ポリエステルレジンコンクリートの強度試験用供試体の作り方)に従って、ポリエステルレジンコンクリートを調製した。

表-3 結合材の配合

材 料	配 合 (phr*)	配 合 (phr*)			
		NO.1	NO.2	NO.3	NO.4
液状レジン	不飽和ポリエステル樹脂	100	100	100	100
希釈剤	ス テ レ ン	12	12	12	12
促進剤	オクテン酸コバルト	0.5	0.5	1.0	1.0
触 媒	メチルエチルケトンパーオキサイド	0.5	1.0	0.5	1.0

* phr ; parts per hundred parts of resin

表-4 ポリエステルレジンコンクリートの調査

材 料	結合材量 (重量%)	結 合 材 量 (重 量 %)			
		9.00	11.25	13.00	
結合材	不飽和ポリエステル樹脂など	9.00	11.25	13.00	
充填材	重質炭酸カルシウム	9.00	11.25	13.00	
骨 材	安山岩	10-20 mm	15.39	14.55	13.89
	砕 石	5-10 mm	15.39	14.55	13.89
	川 砂	5-1.2 mm	10.16	9.60	9.17
		<1.2 mm	41.05	38.80	37.05

3.3 貫入抵抗法によるポリエステルレジンコンクリートの可成時間測定

貫入抵抗法は、ASTM C 403 (Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixture by Penetration Resistance) に規定されているが、ポリエステルレジンコンクリートの可成時間測定に適用するため、多少異なった方法を試した。

まず、内径 25 cm、高さ 20 cm の鋼製円筒形の容器に、練り混ぜたポリエステルレジンコンクリートを 2 層詰めし、各層を外部振動機で締固め、その表面を平らにならした。ポリエステルレジンコンクリートのコンシステンシーに応じて、適当な支圧面積を有する貫入針を選んで測定器に取り付け、この貫入針を粗骨材の影響を受けないようなポリエステルレジンコンクリート中に、10秒間で 1 in の深さまで貫入させた。その時の荷重を貫入針の支圧面積で除して貫入抵抗値 (psi) を求めた。なお、ポリエステルレジンコンクリートは硬化時間が極めて速いことを考慮して、可成時間前の貫入抵抗値が 0 psi となるように、結合材量が 9% では 1/10 in の、11.25% 及び 13% では 1 in の支圧面積を有する貫入針を用いた。又、可成時間は液状レジンに触媒を添加してから、貫入抵抗値が 0 psi 以上となり、貫入跡が残るまでの時間とした。

3.4 触感法によるポリエステルレジンコンクリートの可成時間測定

貫入抵抗法による可成時間と比較するために、JIS A 1186 (ポリエステルレジンコンクリートの可成時間測定法) の触感法に従って可成時間を測定した。厚さ 0.02 mm 程度で、内容積が約 400 cm³ のポリエチレン袋にポリエステルレジンコンクリートを詰め、ポリエチレン袋の上から指で触れ、液状レジンに触媒を添加した時からこわばりを感じた時までの時間を可成時間とした。

4. 試験結果

試験結果は表-5 に示す通りである。

使用する樹脂の違いにかかわらず、ポリエステルレジンコンクリートの可成時間に及ぼす結合材量の影響

表-5 ポリエステルレジンコンクリートの可成時間

液状レジン の 種 類	促進剤量 (phr)	触媒量 (phr)	結合材量 (重量%)	貫入抵抗法による 可成時間 (min)	触感法による 可成時間 (min)	
UP-1	0.5	0.5	9.00	4 0	4 0	
			11.25	4 2	4 2	
			13.00	4 1	4 2	
	0.5	1.0	11.25	1 8	1 7	
			13.00	1 7	1 6	
			1.0	0.5	11.25	2 9
	13.00	3 0	3 1			
	1.0	1.0	9.00		1 4	1 3
			11.25	1 3	1 4	
			13.00	1 4	1 3	
	UP-2	0.5	0.5	9.00	6 3	6 2
				11.25	6 1	6 3
13.00				6 1	6 0	
0.5		1.0	11.25	2 1	2 3	
			13.00	2 2	2 2	
			1.0	0.5	11.25	3 5
13.00		3 6			3 7	
1.0		1.0			9.00	1 7
			11.25	1 6	1 5	
			13.00	1 7	1 7	
UP-3		0.5	0.5	9.00	8 0	8 1
				11.25	7 8	7 7
	13.00			7 9	7 8	
	0.5	1.0	11.25	2 9	2 8	
			13.00	3 0	3 0	
			1.0	0.5	11.25	4 4
	13.00	4 5			4 6	
	1.0	1.0			9.00	2 2
			11.25	2 0	2 0	
			13.00	2 1	2 1	

表-6 貫入抵抗法及び触感法によるポリエステルレジンコンクリートの可使時間

促進剤量 (phr)	触媒量 (phr)	測定者	貫入抵抗法による可使時間 (min)					触感法による可使時間 (min)				
			測定回数					測定回数				
			1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
0.5	0.5	A ₁	41	42	44	43	42	42	42	43	43	42
		A ₂	41	42	44	43	42	42	42	43	43	42
		A ₃	43	43	41	40	41	42	43	41	41	41
		A ₄	42	43	41	40	41	42	43	41	41	41
1.0	1.0	A ₁	13	15	14	13	14	13	14	14	13	14
		A ₂	13	14	13	13	14	13	14	14	13	14
		A ₃	13	13	14	14	14	13	13	14	13	14
		A ₄	14	13	13	13	13	13	13	14	13	14

はほとんど認められず、貫入抵抗法による可使時間と触感法による可使時間の差はほとんどないと言える。

5. 貫入抵抗法による可使時間測定における測定誤差及び再現性の検討

5.1 分散分析法による解析

貫入抵抗法による可使時間測定において触感法との測定誤差及び再現性について検討するため、UP-1の液状レジンを用い、表-3のNo.1及びNo.4の配合で、結合材量が11.25%の調合のポリエステルレジンコンクリートについて、測定者を4人(記号、A₁, A₂, A₃, A₄)とし、各々貫入抵抗法及び触感法による可使時間測定を各々5回行った。この試験結果は、表-6に示す通りである。測定者を因子A、測定方法を因子B (B₁は貫入抵抗法、B₂は触感法を示す)、繰り返し数を5とし、2元配置法の繰り返しのある場合の分散分析に従って、試験結果を解析した。

5.2 解析手順

5.2.1 促進剤量が0.5 phr, 触媒量が0.5 phrの配合の場合

(1) 表-7のデータ表の標本の総計から、総平均値 \bar{x} を求める。 $\bar{x} = 41.975$

(2) 仮の平均値 α_0 を $\alpha_0 = 42.00$ とし、各数値から引き補助表-1を作成する。

$$U_{ijk} = \bar{x} - \alpha_0$$

次に、補助表-1の枠内の数の和を求め、補助表-2を作成する。

表-7 データ表

測定者	測定法	
	B ₁ (貫入抵抗法)	B ₂ (触感法)
A ₁	41	42
	42	42
	44	43
	43	43
	42	42
A ₂	41	42
	42	42
	44	43
	43	43
	42	42
A ₃	43	42
	43	43
	41	41
	40	41
	41	41
A ₄	42	42
	43	43
	41	41
	40	41
	41	41

補助表-1

測定者	測定法		計	T _{i...} ²
	B ₁ (貫入抵抗法)	B ₂ (触感法)		
A ₁	-1	0	4	16
	0	0		
	2	1		
	1	1		
	0	0		
A ₂	-1	0	4	16
	0	0		
	2	1		
	1	1		
	0	0		
A ₃	1	0	-4	16
	1	1		
	-1	-1		
	-2	-1		
	-1	-1		
A ₄	0	0	-5	25
	1	1		
	-1	-1		
	-2	-1		
	-1	-1		
計	-1	0	T=1	$\sum T_{i...}^2 = 73$
T _{ij...} ²	1	0		T ² =1

補助表-2

測定者	測定法		計
	B ₁ (貫入抵抗法)	B ₂ (触感法)	
A ₁	2	2	4
A ₂	2	2	4
A ₃	-2	-2	-4
A ₄	-3	-2	-5
計	-1	0	-1

(3) 補助表-1を2乗して、補助表-3を作成する。

(4) 修正項 (CT) を求める。

$$CT = T^2 / l \cdot m \cdot r$$

ここで、 l は因子Aの数で $l=4$ 、 m は因子Bの数で $m=2$ 、 r は繰り返し数で、 $r=5$ であるから、

$$CT = 0.025$$

(5) 総平方和 (ST) を求める。

$$ST = \sum \sum U_{ij}^2 - CT = 38.975$$

(6) 区画間平方和 (SAB) を補助表-2を2乗して補助表-4から求める。

$$SAB = \frac{1}{r} \sum \sum T_{ij}^2 - CT = 7.375$$

(7) 誤差平方和 (SE) を求める。

$$SE = ST - SAB = 31.6$$

(8) A間平方和 (SA) を求める。

$$SA = \frac{1}{m \cdot r} \sum T_{i..}^2 - CT = 7.275$$

(9) B間平方和 (SB) を求める。

$$SB = \frac{1}{l \cdot r} \sum T_{.j}^2 - CT = 0.025$$

(10) A x B 平方和 (SAB) を求める。

$$S_{A \times B} = SAB - SA - SB = 0.075$$

(11) 各々の値を用いて、表-8に示す分散分散表を作成する。

5.2.2 促進剤量が1.0 phr, 触媒量が1.0 phrの場合

5.2.1の場合と同様の手順で、表-9に示す分散分析表を作成する。

5.3 解析結果

分散分析表より、A (測定者) 間、B (測定方法)

補助表-3

測定者	測定法		計
	B ₁ (貫入抵抗法)	B ₂ (触感法)	
A ₁	1	0	8
	0	0	
	4	1	
	1	1	
	0	0	
A ₂	1	0	8
	0	0	
	4	1	
	1	1	
	0	0	
A ₃	1	0	8
	1	1	
	4	1	
	1	1	
	0	0	
A ₄	1	1	13
	1	1	
	4	1	
	1	1	
	1	1	
計	12	27	$\sum \sum U_{ij}^2 = 39$

補助表-4

測定者	測定法		計
	B ₁ (貫入抵抗法)	B ₂ (触感法)	
A ₁	4	4	8
A ₂	4	4	8
A ₃	4	4	8
A ₄	9	4	13
計	21	16	$\sum \sum T_{ij}^2 = 37$

表-8 分散分析表 (促進剤量 0.5 phr, 触媒量 0.5 phrの場合)

要因	偏差平方和 (S.S.)	自由度 (d.f.)	分散 (m.s.)	分散比 (F ₀)	有意性 (F _{0.05} ^φ)
A	7.275	3	2.425	2.4	F ₃₂ ³ (0.05) = 2.9
B	0.025	1	0.025	0.03	F ₃₂ ¹ (0.05) = 4.15
A x B	0.075	3	0.025	0.03	
AB	7.375	7			
E	31.6	32	1		
計	41.35	39			

表-9 分散分析表 (促進剤量 1.0 phr, 触媒量 1.0 phrの場合)

要因	偏差平方和 (S.S.)	自由度 (d.f.)	分散 (m.s.)	分散比 (F ₀)	有意性 (F _{0.05} ^φ)
A	0.8	3	0.27	0.79	F ₃₂ ³ (0.05) = 2.9
B	0	1	0	0	F ₃₂ ¹ (0.05) = 4.15
A x B	0.4	3	0.13	0.38	
AB	1.2	7			
E	10.8	32	0.34		
計	13.2	39			

間及びA x B間には、危険率5%で差はない。

6. 総括

以上の結果をまとめると、ポリエステルレジコンクリートの可使時間測定法として、貫入抵抗法は、測定者の違いによる測定誤差及び触感法との測定差もほとんど認められず、再現性についても問題がないことから、極めて有効な方法であると言える。

<参考文献>

- 1) 大沢, "ポリエステルレジコンクリートの可使時間測定法", 日本建築学会大会学術講演梗概集, 1976, Oct., pp. 255-256.
- 2) Y. Ohama, "Determination Methods for Working Life of Polyester Resin Concrete." The Twentieth Japan Congress on Materials Research, pp. 177-175.
- 3) 大沢, 寺田, "ポリエステルレジコンクリートの可使時間測定法に関する研究", 日本材料学会第26回学術講演会前刷, 1977, May, pp. 191-192.
- 4) 大沢, 寺田, "貫入抵抗法によるポリエステルレジコンクリートの可使時間測定", 第21回材料研究協会講演会前刷, 1977, Oct., pp. 41-42.
- 5) 大沢, 寺田, "貫入抵抗法によるポリエステルレジコンクリートの可使時間及びコンシステンシー測定に関する研究", 日本建築学会大会学術講演梗概集, 1977, Oct., pp. 289-290.
- 6) 国沢, "確率統計演習 2. 統計", 培風館, 1978, Apr. pp. 195-228.