

[1047] メタクリル酸メチルを用いたレジンモルタルに関する基礎的研究

正会員 ○飯坂 武男 (名城大学理工学部)
 正会員 杉山 秋博 (名城大学理工学部)
 正会員 吉田 弥智 (名古屋工業大学工学部)
 正会員 梅原 秀哲 (名古屋工業大学工学部)

1 まえがき

合成樹脂は高分子化学の発展によりその種類も多く、用途も多岐にわたっている。それに伴いレジンコンクリートに用いられる結合材の種類も多数開発されているが、我が国では主にエポキシ系、ポリエステル系等の樹脂が多い。そしてこれらの樹脂を用いたレジンコンクリートについては十分に研究がなされている〔1〕〔3〕。

本研究はこれら合成樹脂のなかで粘度が低い、耐候性、速硬性、低温硬化性等に優れていると言われるアクリル系樹脂をレジンモルタルのバインダーに用いることを検討し、この樹脂の特徴を有効に生かせば従来用いられているエポキシ系、ポリエステル系樹脂等と同等に使用でき、またより適性のある用途や新材料として利用でき、コンクリートの建設材料としてのシェアは更に広がるものと思われる。

このような事からレジンモルタルのバインダーにメタクリル酸メチルを主成分としたモノマーを用い、モルタル等の基礎的性質について実験を行いその結果を報告するものである。

2 使用材料

2-1 バインダー

実験に用いたバインダーの主成分はメタクリル酸メチル(Methyl Methacrylate, 以下 MMAと略記)モノマーであるが、粘度の調整等に粉末状のポリメタクリル酸メチル(以下 PMMAと略記)を添加して硬化しやすい溶剤として用いた。また、バインダーの強度を向上させる目的でトリメタクリル酸トリメチロールプロパン(以下 TMPTMAと略記)およびジメタクリル酸エチレングリコール(以下 EGDMAと略記)の二種類の架橋剤を使用した。反応促進剤としてはN,N-ジメチルアニリン(以下 DMAと略記)およびN,N-ジメチル-p-トルイシン(以下 DMTと略記)を使用した。また、これらPMMA、架橋剤、反応促進剤等をあらかじめMMAに混合しMMA系樹脂としたものも用いた。重合開始剤(触媒)は過酸化ベンゾイル(Benzoyl Peroxide, 以下 BPOと略記)を用いた。BPOの純粋なものは衝撃感度が高く危険であるが実験では50%の希釈品(細かい粒状で溶解性もよく秤量や取り扱いが容易)を使用した。

これらモノマー等の性質を表-1に示す。

表-1 モノマーの化学的性質

種類	MMA	PMMA	TMPTMA	EGDMA
分子量	100	700000 ~ 750000	338	198
比重	0.94	1.19	1.07	1.05
粘度(20℃,cP)	0.56	----	57.0	3.20

2-2 骨材
 実験に用いた細骨材は市販の

硅砂4号、5号、6号、7号を等量混合して使用した。増量材（充填材）は市販の重質炭酸カルシウムを用いた。また、レジンモルタルおよびコンクリートとして簡単に使用できるように配慮した専用骨材（各種骨材、重合開始剤等の混合物）をも用いた。これら実験に用いた骨材は絶乾状態のものである。また、表-2にはモノマー、表-3にはモルタルの配合の一例を示す。

表-2 モノマーの配合

種類	重量百分率 (wt%)
M M A	90
P M M A	5
T M P T M A E G D M A	5

3 実験方法

3-1 可使時間

レジンモルタルおよびレジンコンクリートのバインダーに用いられる合成樹脂は一般に速硬性であるが、樹脂の種類、使用温度等により硬化時間は大きく異なる。このため使用に先立ち硬化時間を知っておく必要がある。

表-3 モルタルの配合

	使用材料	重量割合(wt%)
バインダー	MMA + PMMA + TMPTMA MMA + PMMA + EGDMA	1 2
フィラー	重質炭酸カルシウム	1 2
細骨材	硅砂 No. 4 19% No. 5 19% No. 6 19% No. 7 19%	7 6

可使時間の測定としてバイン

ダーの場合は J I S K 6901 液状不飽和ポリエステル樹脂試験方法、J I S K 6833 接着剤の一般試験方法に準じ、また、レジンモルタルの場合は J I S A 1186 ポリエステルレジンコンクリートの可使時間測定方法に準じて実施した。なお、試験時の温度はバインダーの場合は -10℃, 0℃, 10℃, 20℃, 30℃ で、モルタルの場合は 10℃, 20℃, 30℃ の各温度下で行なった。

重合熱の測定は 20℃ の恒温室において容量 100 cc の容器に 50 cc の試料を入れ、その中央部の温度を測定した。

3-2 強度

レジンモルタルの強度等はセメントモルタルと同等に使用する目的から J I S R 5201 セメントの物理試験方法に準じて実施した。

4 実験結果および考察

各種レジンコンクリートの特徴として硬化時における発熱温度が高いことが上げられる。この発熱は重合反応に起因するもので避けることはできない。モノマーに重合開始剤を加えた直後は重合は進行せず、この期間を誘導期間と称しているが、この誘導期間を過ぎると重合は一定の速度で進行するが、ある程度進み、重合率 20~40% にまで達すると急激に反応が進む。この現象をゲル効果と呼び、重合率がさらに進行し重合の大部分が終了して固体状態となる〔4〕。

図-1 は重合開始剤量、架橋剤量、温度が一定で促進剤量を変化した場合に、バインダーが硬化に至るまでの発熱温度を測定した結果である。可使時間直後より急激に温度は上昇し短時間にて最高温度 125℃ 程度に達する。また、促進剤量が増加するにつれて発熱温度曲線の立ち上がり急激となり可使時間時の温度もそれにつれて上昇する。

一方レジンモルタルの場合は重合反応熱が充填材や細骨材等に吸収されるので、バインダーの場合のような急激な温度上昇はみられず、可使時間直後から徐々に発熱温度は上昇し、最高温度 60℃ 程度に達するがバインダーのみの場合に比べかなり低くなる。また、バインダーの場合、促

進剤量の増加にと
もない発熱温度曲
線は時間軸上を左
に移動するととも
に曲線の立ち上が
りもやや急になる
が、レジンモルタル
の場合は配合条件
が異なっても充填
材、細骨材等が
その反応熱を吸収
するので可使用時
間の発熱温度はほ
ぼ一定となる。

図-2は各試験
温度による可使用
時間の変化を調べ

ものであるが架橋剤、促進剤の影響に比べ
温度による影響が非常に大きい事がわかる。
例えば架橋剤としてTMPTMAを、促進
剤としてDMAを用いた場合には試験温度
30℃の時に比べ、温度10℃の場合は可使用
時間が4倍も長くなり、これにDMTを添加
していくと10℃まではやや緩やかに可使
時間が長くなるが、それより低温領域にお
いては急激に可使用時間は長くなる。例
えば10℃に比べて-10℃では可使用時間
は45分程度長くなり温度による可使時間
への影響が大きいことがわかる。このこと
から促進剤は1種類用いるよりも2種類
を組み合わせて用いることにより可使時
間の調整にも役立つと思われる〔2〕。

図-3は表-3の配合をベースに炭酸カル
シウム（以下 フィラーという）と細骨
材を加えた量に対するフィラー量の割合
を変化させた場合の曲げ強度試験結果
である。

この結果によるとフィラー量が少ない場合は、
バインダー量による強度の影響はよく表
れていると思われる。しかし、フィラーを
加えていくとその差は縮み、適当なフィ
ラー量になると強度は最大となる。この
ことはある程度まではバインダーの含有
量により強度は影響され、それ以上の

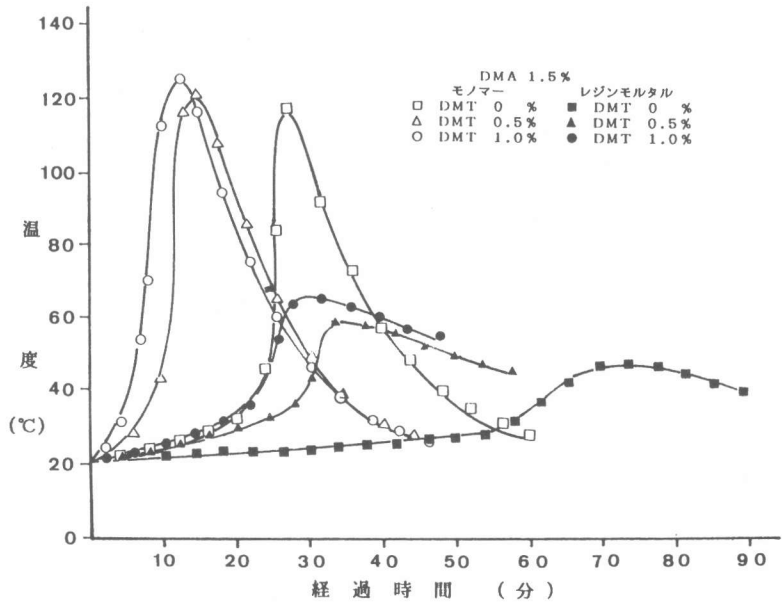


図-1 経過時間による発熱温度

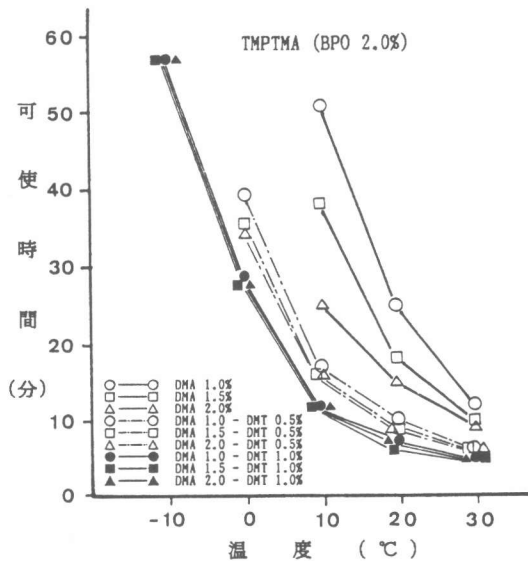


図-2 温度変化による可使用時間

強度になるとフィラー量が多くなることにより骨材充填率が最適な状態となり流動性、強度等に影響をおよぼすものと思われる。

レジンモルタル、レジンコンクリートに用いるMMA系バインダーの特徴はその組成、配合、温度等によりその特性が変化することである。また普及の程度にもよるが、レジンモルタルおよびレジンコンクリートと聞くとその使用方法が複雑であるように思われている。そこでできるだけ簡単に使用できるようにMMAモノマーに架橋剤、促進剤等数種類の添加剤を混合したバインダーと各種骨材と重合開始剤等をあらかじめ混合した専用骨材を用いることにした。次にこれらを使用したレジンモルタルの特性について述べる。

図-4はバインダーと専用骨材の最適と思われる配合を決定するために実施したバインダー対専用骨材の重量比を変化させた場合のフロー値と24時間強度を示したものである。練り混ぜたモルタルはセメントモルタルと同一なフロー値であっても粘性は異なり、バインダー量が多くなるとフロー値は大きくなるが、バインダーと骨材の分離や硬化収縮等が大きくなる。一方骨材量を多くするとバインダーの不足により練り混ぜ不能となる。

また、強度試験結果においてもバインダーの量が多くなるほど強度は大きくなる傾向を示すが、バインダー量がある程度になると強度の増進も少なくなったり一定となる。また、

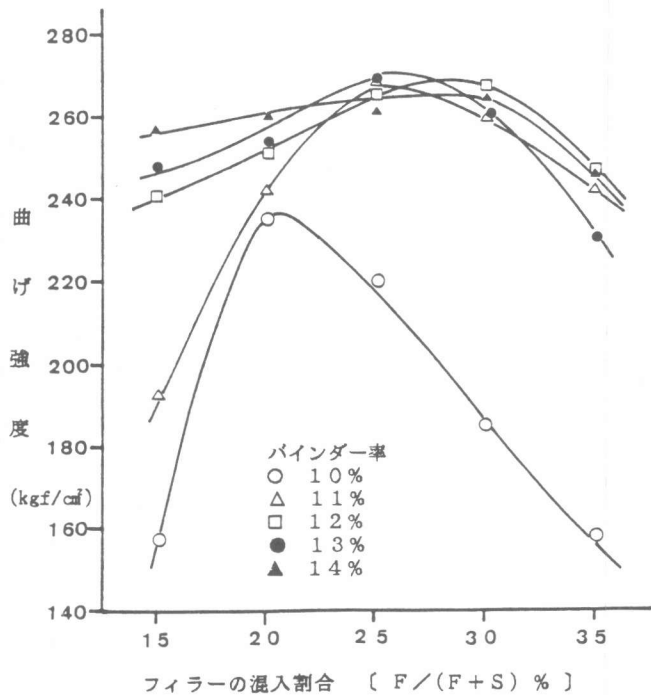


図-3 フィラー混入量による曲げ強度

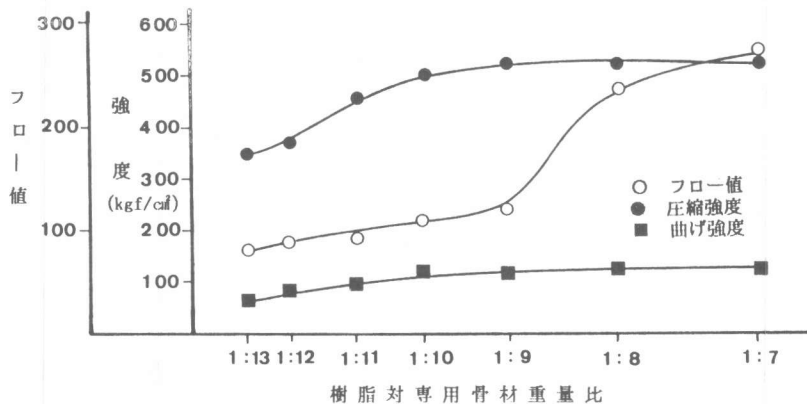


図-4 配合によるフロー値と強度

バインダー量が少なくなると強度低下、硬化不良となる。これらのことからワーカビリチー、フィニッシュビリチー、強度等を考えるとバインダー対専用骨材の重量比は1対9～10程度が望ましいと考えられる〔5〕。この配合にて材令と強度の関係を示したのが図-5で、表-4にはその配合を示した。このバインダーはどちらも主成分は同じであるが、添加剤の量や種類を変え、できるだけ使用しやすくした樹脂である。樹脂Aは比重0.93～0.95、粘度1～8cp(20℃)にて専用骨材との組み合わせであり、樹脂Bは粘性を高くし骨材は珪砂を用いたものである。もし舗装等のオーバーレイに用いるならば硬化したモルタルから、樹脂Aはセメントコンクリートと同色で破断時等の状況からセメントコンクリートに対応し、樹脂Bを用いたモルタルは骨材の色調に支配されるが、これは顔料を入れることにより任意に調整でき、破断時からアスファルトコンクリートに適應するように思われる。一般にレジンコンクリートの特徴として初期強度が大きいことが上げられるが、この図からもレジンモルタルの強度は練り混ぜ後1.5時間で材令24時間圧縮強度の80%以上、曲げ強度の75%以上に達し材令24時間でほぼ100%程度に達する。そして最終圧縮強度600kgf/cm²と大きく、緊急工事等には十分に利用できるものと思われる。また、通常のセメントコンクリートは使用する混和材料、配合により異なるが-3℃程度になると凍結し、一度凍結するとその後どのような養生をほどこしても強度の回復は50～60%と言われておりセメントコンクリートの弱点となる。しかし現実にはこのような低温度下においても緊急工事等は発生するため、レジンモルタルを用いることは有効と考えられる。そこで、メタクリル酸メチルは低温度下においても常温と同じように速やかに重合反応を起こし硬化する特徴を有することを利用して、表-4に示すMMA系バインダー、樹脂Bを用いた。この樹脂は淡黄色の液体

表-4 モルタルの配合の一例

樹脂の種類	A	B
配合比	1 : 9	1 : 4
樹脂(g)	287	541
細骨材(g)	2580	2163
BPO(g)	0～5.7	10.8

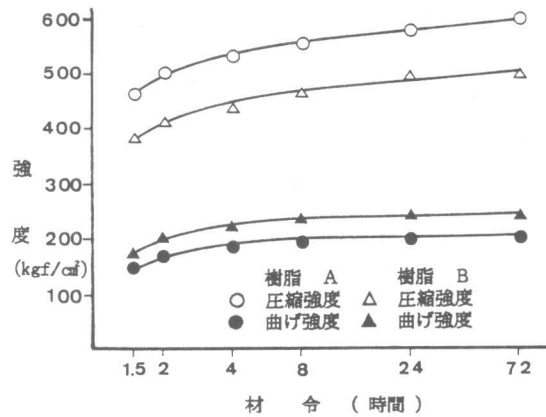


図-5 強度と材令の関係

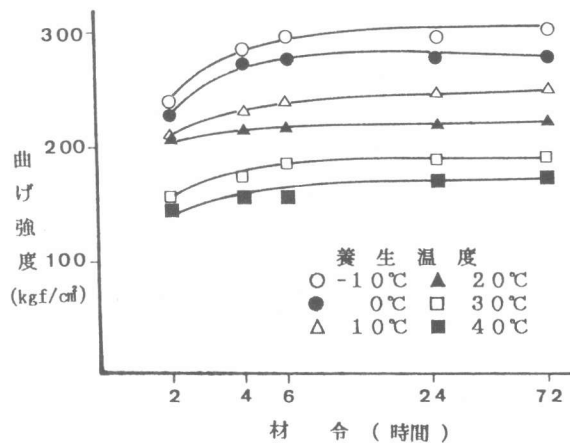


図-6 養生温度による曲げ強度と材令

にてモノマーの過度の揮散と酸素の硬化におよぼす悪影響を防ぐため少量のパラフィンを含み、粘度200～250cP(20℃)、比重0.99と主成分モノマー、樹脂Aより粘度は高いものである。図-6はこれを用いて常温下でモルタルを打ち込み、直ちに各温度にて養生を行なった場合の曲げ強度試験結果である。この結果よりMMA系バインダーを用いたレジンモルタルは低温度下においても重合反応が起こり硬化すること、さらに温度が低い程、例えば20℃の養生で材令6時間の曲げ強度は210 kgf/cm²程度であるが-10℃では300 kgf/cm²程度の強度が得られることがわかる。また、各々の図には主に曲げ強度を示しているが、これはレジンモルタルでなければ達し得ない値であることから、メタクリル酸メチルを主成分としたモノマーをモルタルとして用いる場合、強度に関してはこの曲げ強度を生かした利用法が望ましいと思われる。

5 結論

アクリル系樹脂メタクリル酸メチルを主成分としたバインダーをレジンモルタルに使用した基礎的な実験結果から、以下のような結論が得られた。

- 1) メタクリル酸メチルモノマーの可使時間は促進剤の違いにより長短はあるが、添加する量が多い程短くなる傾向である。また可使時間は添加剤の種類によっても影響されるが温度による影響が大きく使用時は注意を要する。
- 2) メタクリル酸メチル系モノマーは粘度が低く、また、その調整も可能であり、クラック等の注入剤に使用できる。
- 3) レジンモルタルの配合において微粉末の影響は大きく、フィラー等を混入し細密充填となるようにすると流動性、強度等が増進される。
- 4) メタクリル酸メチル系モノマーを用いたレジンモルタルは常温及び低温度下においても速硬性を示し、特に初期強度は著しい。

以上MMA系モノマーをバインダーとしたレジンモルタルの特徴のみの結果であり、今後の課題も多いと思われるが更に検討を行ない、この樹脂の特徴を生かし建設材料として有効に活用したいと考えている。

最後に本実験を実施するにあたり名古屋工業試験所 大野正徳氏、美州興産(株) 小林恒巳氏、試料を提供して頂いた三菱レイヨン(株)各位には多大なご指導ご協力を得ましたことに謝意を表わす次第です。

参考文献

- [1] 岡田 清：ポリマーコンクリートの問題点と可能性、セメントコンクリート、1982 2月号、PP2～8
- [2] 大浜嘉彦、小林忠司：ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間とその制御法、材料、1983 2月号、PP87～93
- [3] 波木 守、大浜嘉彦：プラスチックコンクリート、高分子刊行会
- [4] 浅見 高：アクリル樹脂、日刊工業
- [5] 飯坂武男、吉田弥智、杉山秋博、小林恒巳：レジンコンクリートに関する研究、第37回土木学会全国大会年次学術講演会講演概要集 V PP187～188