

論文

[1060] 硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの性質

趙榮國\*1・大濱嘉彦\*2・出村克宣\*3

1. はじめに

一般に、エポキシ樹脂の利用に当っては、硬化剤の使用が不可欠であり、これまでに開発されたエポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルやコンクリートにおいても、主成分としてのエポキシ樹脂と硬化剤が混入されている [1, 2]。又、そのようなポリマーセメントモルタル及びコンクリートにおいて、エポキシ樹脂の持つ各種の特性を生かすためには、一般のポリマーセメントモルタルやコンクリートに比べて高いポリマーセメント比とする必要があり、その性能とコストとのバランスが悪いこと、エポキシ樹脂用硬化剤がセメントの水和を阻害しやすいことなどが指摘される。しかしながら、著者らは、これまで、硬化剤を含まずにエポキシ樹脂だけをセメントモルタル中に混入するのみで、モルタル中のアルカリの存在下でエポキシ樹脂が硬化することを見いだすと共に、そのような硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルにおいては、ポリマーセメント比10%程度で、エポキシ樹脂の混入効果が現れることを明らかにしている [3]。そこで、本研究では、セメントコンクリートの性能改善を目的に、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの製造法を試み、各種の性質について検討する。

2. 使用材料

2.1 セメント及び骨材

セメントとしては、JIS R 5210 (ポルトランドセメント) に規定する普通ポルトランドセメントを、骨材としては、阿武隈川産の川砂 (粒径, 2.5mm以下) 及び川砂利 (粒径, 5-20mm) を使用した。

2.2 セメント混和用エポキシ樹脂及び硬化剤

セメント混和用エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (diglycidyl ether of bisphenol A, 略称:

DGEBA) を、硬化剤としては、変性脂肪族アミンを使用した。エポキシ樹脂の性質を表-1, その化学構造を図-1 に示す。

表-1 エポキシ樹脂の性質

Epoxide Equivalent	Molecular Weight	Hue (Gardner)	Specific Gravity (20 °C)	Viscosity (mPa·s, 20 °C)	Flash Point (°C)
185	380	≤ 0.6	1.17	45000	>150

3. 試験方法

3.1 供試体の作製

JIS A 1138 (試験室におけるコンクリートの作り方) に準じて、単位セメント量を280kg/m<sup>3</sup>, 細骨材率を42%, ポリマーセメント比を0, 5, 10, 15, 20及び40%とし、そのスランプが8.0±1.0cmとなるように水セメント比を調整した硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンク

\* 1 日本大学大学院 工学研究科建築学専攻 (正会員)  
 \* 2 日本大学教授 工学部建築学科, 工博 (正会員)  
 \* 3 日本大学講師 工学部建築学科, 工博 (正会員)

リートを練混ぜた。一方、硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートについては、硬化剤を含まないもののそれと同一の水セメント比とし、

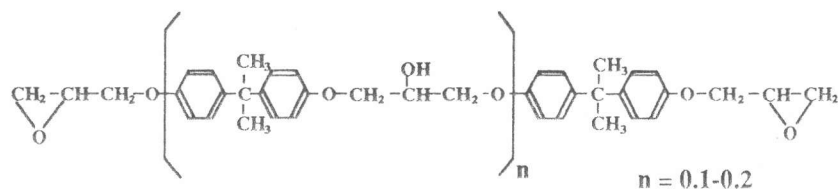


図-1 エポキシ樹脂の化学構造

ポリマーセメント比は、エポキシ樹脂及び硬化剤の総和のセメント重量に対する百分率とした。その後、JIS A 1132（コンクリートの強度試験用供試体の作り方）に準じて、供試コンクリートを、寸法φ7.5x15cm（圧縮強度及び引張強度試験用）、6x6x24cm（曲げ強度試験用）、10x10x10cm（塩化物イオン浸透及び促進中性化試験用）及び10x10x40cm（乾燥収縮試験用）に成形し、2日湿空（20℃、80%R.H.）、5日水中（20℃）、21日乾燥（20℃、50%R.H.）養生を行って、供試体とした。

### 3.2 圧縮及び引張強度試験

JIS A 1108（コンクリートの圧縮強度試験方法）及びJIS A 1113（コンクリートの引張強度試験方法）に準じて、寸法φ7.5x15cmの供試体の圧縮及び引張強度試験を行った。

### 3.3 曲げ強度試験

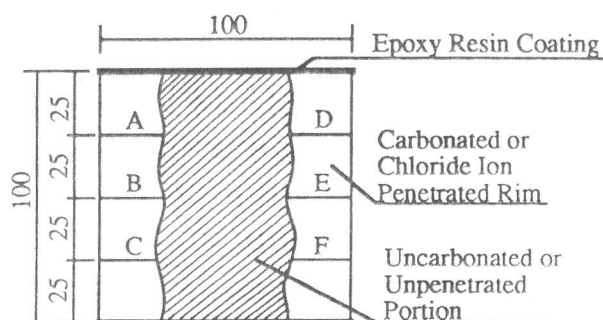
JIS A 1106（コンクリートの曲げ強度試験方法）に準じて、寸法6x6x24cmの供試体の曲げ強度試験を行った。

### 3.4 吸水試験

JIS A 6203（セメント混和用ポリマーディスページョン）に準じて、寸法φ7.5x15cmの供試体の吸水試験を行い、水中浸せき48時間における吸水率を算出した。

### 3.5 塩化物イオン浸透試験

日本コンクリート工学協会の「ポリマーセメントモルタルの試験方法 ポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さ試験方法（案）」に準じて、寸法10x10x10cmの供試体を28日間20℃の2.5%塩化ナトリウム溶液中に浸せきした。その後、供試体を二分割し、その断面に0.1%フルオレセインナトリウム溶液及び0.1N硝酸銀溶液を噴霧し、蛍光を発する部分を塩化物イオン浸透域として、図-2に示す6箇所の塩化物イオン浸透深さを測定した。



A,B,C,D,E and F: (Unit ; mm)  
Measured for Carbonation or Chloride Ion Penetration Depth, and Averaged.

図-2 供試体の塩化物イオン浸透及び中性化深さの測定箇所

### 3.6 促進中性化試験

寸法10x10x10cmの供試体を、28日間促進中性化試験装置（30℃、60%R.H.、CO<sub>2</sub>濃度5.0%）内に静置した。その後、供試体を二分割し、その断面にフェノールフタレインの1%アルコール溶液を噴霧し、赤色に変化しない部分を中性化域として、図-2に示す6箇所の中性化深さを測定した。

### 3.7 乾燥収縮試験

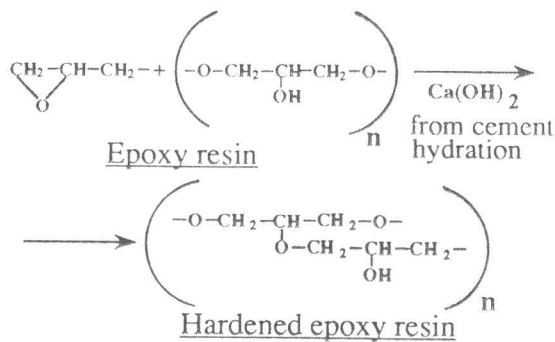
JIS A 1129（モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法）に準じて、水中養生直後の寸法10x10x40cmの供試体の基長を測定した後、乾燥材令28日の長さを測定して、その長さ変化を求めた。

#### 4. 試験結果及び考察

図-3には、硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの圧縮強度とポリマーセメント比の関係を示す。硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの圧縮強度は、ポリマーセメント比10%で最大値に達し、普通セメントコンクリートのそれよりも若干大きい。一方、硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの圧縮強度は、ポリマーセメント比の増加に伴って著しく増大し、硬化剤を含まないものそれよりも相当に改善される。

図-4及び図-5には、硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの引張及び曲げ強度とポリマーセメント比の関係を示す。硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの引張及び曲げ強度は、ポリマーセメント比の増加に伴って増加し、ポリマーセメント比10%で最大値に達する。この値は、ポリマーセメント比40%の硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートのそれらとほぼ同じであり、普通セメントコンクリート及び同一ポリマーセメント比の硬化剤を含むもののそれらの約1.2~1.3倍となる。

以上のことから、ポリマーセメント比10%以下においては、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの圧縮、曲げおよび引張強度は、ポリマーセメント比の増加に伴って改善される。このことは、硬化剤を含まなくても、セメント水和物として生成されるアルカリの存在下で、次に示すようなエポキシ樹脂の架橋反応が生じていることを示唆するも



のである。一般に、このような架橋反応は直鎖状のポリマーを生成すると言われていることから、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリート

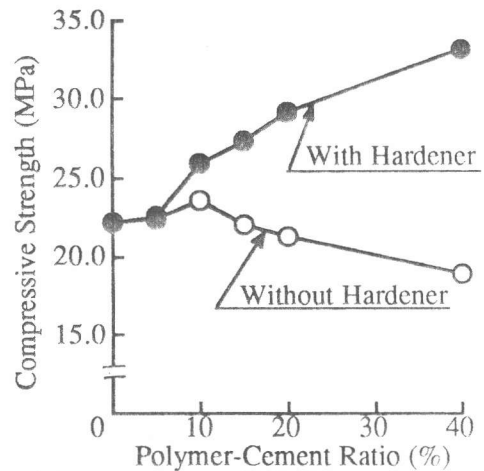


図-3 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの圧縮強度とポリマーセメント比の関係

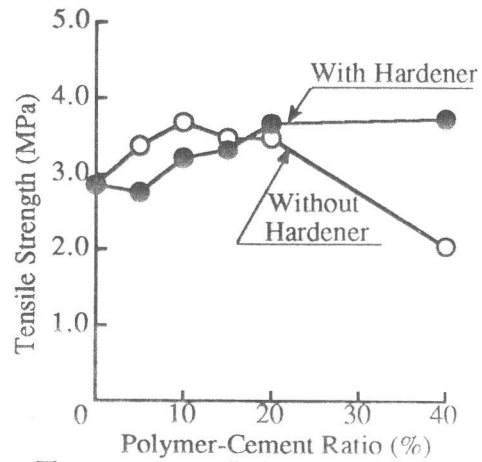


図-4 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの引張強度とポリマーセメント比の関係

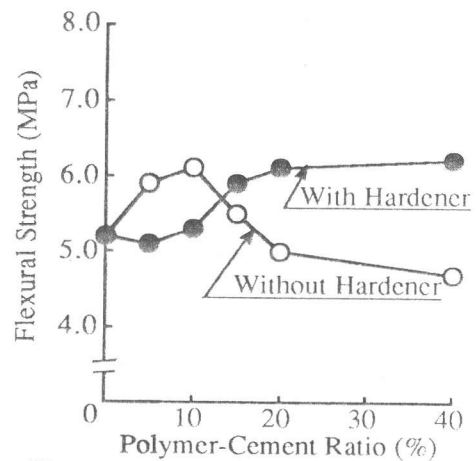
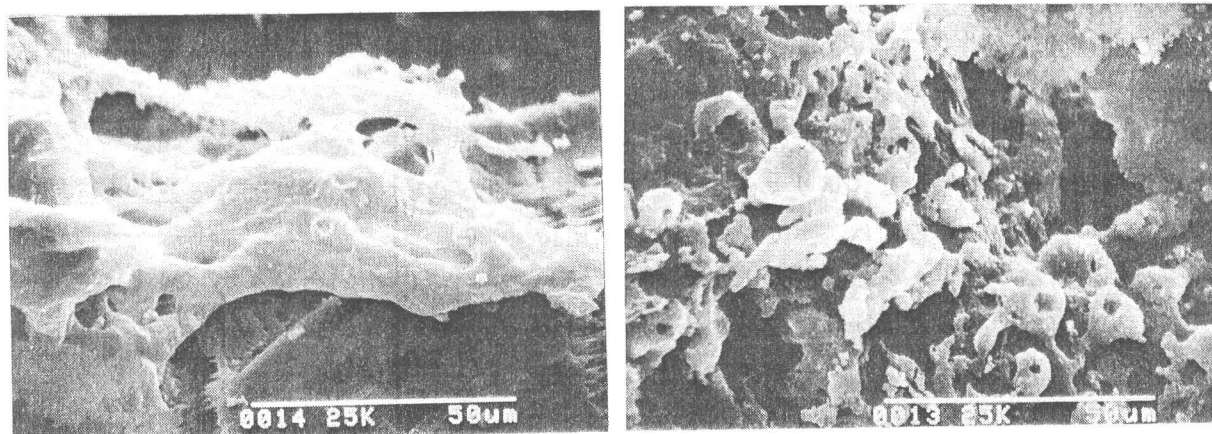


図-5 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの曲げ強度とポリマーセメント比の関係

トにおいては、引張及び曲げ強度の改善が著しいものと推察される [4]。しかし、ポリマーセメント比が著しく増大した場合には、未反応のエポキシ樹脂が残存し、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの強度が低下するものと考えられる。一方、硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートにおいても、上述のような反応が生じることも考えられるが、むしろ、硬化剤とエポキシ樹脂との反応が選択的に起こるものと推察される。

写真-1には、ポリマーセメント比10%の硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリート中で硬化したエポキシ樹脂の1000倍の走査型電子顕微鏡写真を示す。硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリート中で硬化したエポキシ樹脂はフィルム状を呈している。しかし、硬化剤を含むものは、ポリマーフィルムを形成しておらず、硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートにおいて、圧縮強度に比べて、引張及び曲げ強度が改善されないのは、このように、ポリマーフィルムが引張及び曲げ応力を負担しにくい状態にあるためと考える。



(硬化剤未添加)

(硬化剤添加)

写真-1 ポリマーセメント比10%の硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリート中で硬化したエポキシ樹脂の電子顕微鏡写真 (x1000)

図-6には、硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの水中浸せき48時間における吸水率とポリマーセメント比の関係を示す。硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの水中浸せき48時間における吸水率は、ポリマーセメント比の増加に伴って減少するが、硬化剤を含まないものの減少の程度が大きい。又、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの吸水率は、普通セメントコンクリート及び硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートのそれよりも著しく小さい。ポリマーセメント比10%の硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの吸水率は、普通セメントコンクリートのその約1/2、ポリマーセメント比40%では、約1/5である。吸水は、

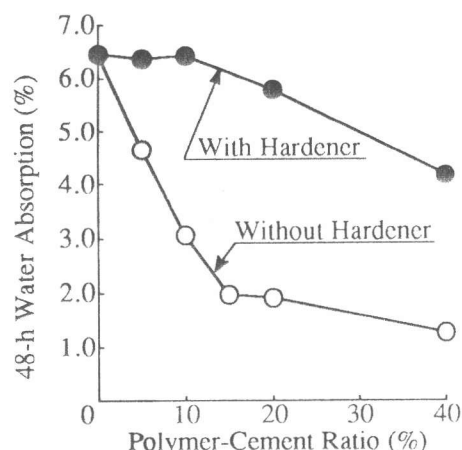


図-6 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの吸水率とポリマーセメント比の関係

ポリマーセメントコンクリート組織の毛管作用によるものであるため、これらの結果から推察すれば、硬化剤を含まないものに比べて、硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートに多くの毛管が存在することを意味する。一方、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートにおいては、セメント水和物が触媒として機能するため、セメントマトリックスとエポキシ樹脂の界面で、エポキシ樹脂の硬化が起こり、毛管をふさいでいるものと推察される。又、未硬化のエポキシ樹脂が存在しても、その表層部では、硬化反応が起こると共に、未硬化部分は水分を透過させないため、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの吸水率は、ポリマーセメント比の増加に伴って減少する。

図-7には、2.5%塩化ナトリウム溶液中に28日間浸せきした硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの塩化物イオン浸透深さとポリマーセメント比の関係を示す。硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの塩化物イオン浸透深さは、ポリマーセメント比の増加に伴って小さくなる傾向にある。又、ポリマーセメント比40%の場合、硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの塩化物イオン浸透深さは、普通セメントコンクリートのその約1/4であるのに比べ、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートでは、塩化物イオンの浸透が全く認められない。同一ポリマーセメント比で、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの塩化物イオン浸透深さは、硬化剤を含むもののそれよりも著しく小さい。このような傾向は、吸水率の減少と関連しており、エポキシ樹脂を混入することで、セメントコンクリートに優れた防水性及び遮塩性を付与できることが明らかである。

図-8には、硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの中性化深さとポリマーセメント比の関係を示す。ポリマーセメント比の増加に伴って、硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの中性化深さは小さくなる。特に、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの中性化深さは、同一ポリマーセメント比で、硬化剤を含むもののそれよりも著しく小さい。ポリマーセメント比40%の硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの中性化深さは、普通セメントコンクリートのその約1/3であるのに対して、硬化剤を含まないのものでは、中性化が全く認められない。これは、前述したように、硬化剤を含まない又は含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリート中に形成されるポリマーフィルム形態の差異によるものと考えられる。

図-9には、硬化剤を含まない及び含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの乾

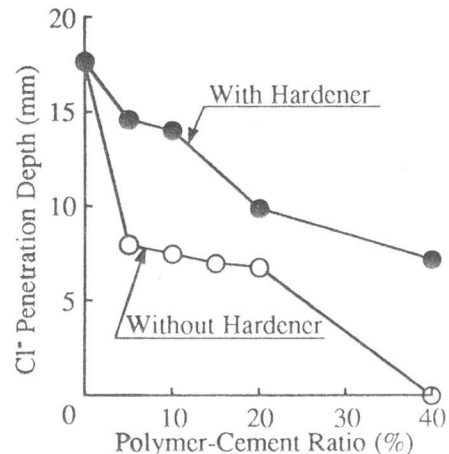


図-7 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの塩化物イオン浸透深さとポリマーセメント比の関係

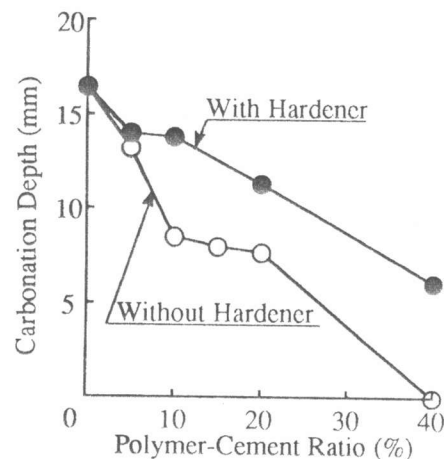


図-8 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの中性化深さとポリマーセメント比の関係

燥材令28日の乾燥収縮とポリマーセメント比の関係を示す。ポリマーセメント比にかかわらず、硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの乾燥収縮は、普通セメントコンクリートのそれとほぼ等しい。それに比べて、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの乾燥収縮は、ポリマーセメント比の増加に伴って減少し、普通セメントコンクリートのそれよりも著しく小さい。エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートにおいても、その乾燥収縮は、コンクリート中の水分の逸散に起因するものとするれば、硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリート中からも普通セメントコンクリートと同程度の水分の逸散があると考えられる。

換言すれば、硬化剤を含むものでは、普通セメントコンクリートと同程度の連続した間隙が存在することを示唆している。一方、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートにおいては、硬化剤を含むものに比べて、水分が逸散しにくい、ち密な組織が形成されて、保水性が向上すると共に、未硬化エポキシ樹脂は、乾燥に伴って発生する応力の緩和相として機能するものとする。

## 5. 結論

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

- (1) ポリマーセメント比10%以下において、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの圧縮、引張及び曲げ強度は改善され、特に、ポリマーセメント比10%のものの引張及び曲げ強度は、ポリマーセメント比40%の硬化剤を含むエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートのそれらとほぼ同じである。
- (2) ポリマーセメント比の増加に伴って、硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの防水性、遮塩性、中性化に対する抵抗性及び保水性は著しく改善される。
- (3) 本研究の限りでは、硬化剤を含むことなく、ポリマーセメント比を10%としてエポキシ樹脂を混入することによって、普通セメントコンクリートの力学的性質及び耐久性の改善が可能であり、低廉で、優れた性質を持つエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの製造が可能である。

## 参考文献

- 1) Nawy, E. G., Ukadike, M. M., and Saure, J. A. : Optimum Polymer Content in Concrete Modified by Liquid Epoxy Resin, SP-58, ACI, Detroit, pp. 329-355, 1978
- 2) Mai, Y. W., and Cotterell, B. : Porosity and Mechanical Properties of Epoxy-Resin Modified Cement Mortar, Cement and Concrete Research, Vol. 16, No. 5, pp. 646-652, Sept. 1986
- 3) Ohama, Y., Demura, K., and Endo, T. : Polymer-Modified Mortars Using Epoxy Resin without Hardener, Polymer-Modified Hydraulic-Cement Mixtures, STP 1176, ASTM, Philadelphia, pp. 90-103, June 1993
- 4) 垣内 弘：新エポキシ樹脂、昭晃堂、pp. 25-26, 140-141, 1989

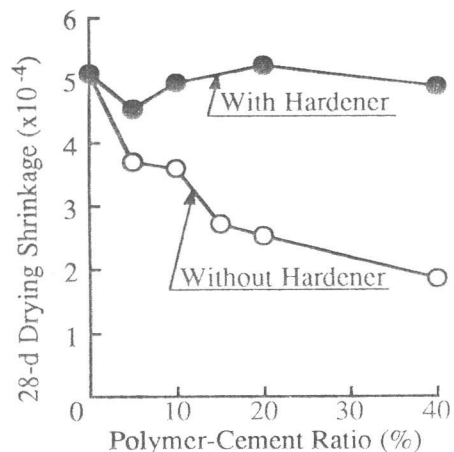


図-9 エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの乾燥収縮とポリマーセメント比の関係