

論文 異なる種類のセメント及びエポキシ樹脂を用いた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強さ発現に及ぼす加熱養生の影響

大濱嘉彦¹・出村克宜²

要旨: 本研究では、異なる種類のセメント及びエポキシ樹脂を用いて、加熱養生した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曲げ及び圧縮強さと発現について検討している。その結果、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をPVDCフィルムでシールし、加熱養生を行うことにより、加熱養生期間及びポリマーセメント比の増加に伴って、その曲げ及び圧縮強さが著しく増加することを明らかにしている。

キーワード: 硬化剤無添加エポキシ樹脂, 加熱養生, 曲げ及び圧縮強さ

1. はじめに

これまでに、著者らは、硬化剤を使用することなく、エポキシ樹脂をセメントモルタルに混入するだけでエポキシ樹脂が硬化することを見だし、その硬化機構の解明を試みている¹⁾。更に、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は、ポリマーセメント比10%以上において、ポリマーセメント比の増加に伴って未硬化エポキシ樹脂が増加することを明らかにしている¹⁾。そこで、本研究では、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中の未硬化エポキシ樹脂の硬化を促進することを目的として、異なる種類のセメント及びエポキシ樹脂を用いて加熱養生を行った場合の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強さと発現について検討している。この場合、アルカリ性を呈するセメント水和物の種類と生成量が異なるセメントと、化学構造が異なる汎用エポキシ樹脂を選定した。

2. 使用材料

2.1 セメント

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及び低熱ポルトランドセメント, JIS R 5211(耐火物用アルミナセメント)に規定するアルミナセメントを使用した。なお、セメントの物理的性質及び化学成分をTable 1からTable 3に示す。

Table 1 Physical Properties and Chemical Compositions of Ordinary Portland Cement.

Specific Gravity (20°C)	Blaine's Specific Surface Area (cm ² /g)	Setting Time (h-min)		Compressive Strength of Mortar (MPa)		
		Initial Set	Final Set	3d	7d	28d
3.16	3230	2-08	3-03	15.3	25.9	42.6
Chemical Compositions (%)						
MgO	SO ₃	ig.loss				
1.5	1.9	1.4				

Table 2 Physical Properties and Chemical Compositions of Low-Heat Portland Cement.

Specific Gravity (20°C)	Blaine's Specific Surface Area (cm ² /g)	Setting Time (h-min)		Compressive Strength of Mortar (MPa)		
		Initial Set	Final Set	3d	7d	28d
3.22	3470	2-35	3-45	15.5	22.0	52.0
Chemical Compositions (%)						
MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ A	ig.loss		
0.6	2.2	54.0	3.0	0.8		

*1 日本大学教授 工学部建築学科 工博(正会員)

*2 日本大学助教授 工学部建築学科 工博(正会員)

Table 3 Physical Properties and Chemical Compositions of Alumina Cement.

Specific Gravity (20°C)	Blaine's Specific Surface Area (cm ² /g)	Setting Time (h-min)		Compressive Strength of Mortar (MPa)			
		Initial Set	Final Set				
3.13	3230	2-08	3-03	1d 55.0			
Chemical Compositions (%)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	ig.loss	Total
0.30	74.00	0.22	0.04	24.70	0.11	0.20	99.57

2.2 細骨材

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。

2.3 セメント混和用ポリマー

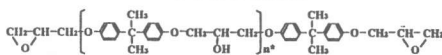
セメント混和用ポリマーとしては、ビスフェノールA及びF型エポキシ樹脂を使用した。なお、エポキシ樹脂の性質をTable 4に、又、その構造式をFig. 1に示す。

Table 4 Properties of Epoxy Resins.

Type of Epoxy Resin	Epoxide Equivalent	Molecular Weight	Hue (Gardner)
Bisphenol A	184-194	380	<0.6
Bisphenol F	160-170	350	<3.0

Specific Gravity (20°C)	Viscosity (mPa · s, 20°C)	Flash Point (°C)
1.17	12000	264
1.20	3000	250

Bisphenol A



Bisphenol F

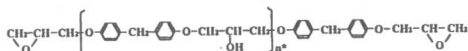


Fig. 1 Constitutional Formulas of Epoxy Resins.

Note,* : Average Degree of Polymerization (n=0.1~0.2)

2.4 供試体用シール材

供試体用シール材としては、食品包装用ポリ塩化ビニリデン(PVDC)フィルムを使用した。

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)に従って、Table 5からTable 7に示す調合の供試モルタルを、そのフロー値が170±5一定となるように、水セメント比を調整して練混ぜ、寸法40×40×160mmに成形した後、次の養生を行い、供試体を作製した。

- (1) 標準養生：2日湿空[20°C, 80%(RH)]+5日水中(20°C)+21日乾燥[20°C, 50%(RH)]養生
- (2) 加熱養生：1日湿空[20°C, 80%(RH)]+0,2,6及び13日加熱(85°C)養生

加熱養生の際に、供試体をPVDCフィルムでシール又はシールせずに養生を行った。

3.2 曲げ及び圧縮強さ試験

JIS A 1172(ポリマーセメントモルタルの強さ試験方法)に従って、供試体の曲げ及び圧縮強さ試験を行った。

4. 試験結果及び考察

Fig. 2からFig. 4には、異なる種類のセメント及びエポキシ樹脂を用いて標準及び加熱養生した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曲げ及び圧縮強さとポリマーセメント比の関係をセメントの種類別に示す。セメント及びエポキシ樹脂の種類にかかわらず、標準養生した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曲げ強さは、ポリマーセメント比10%で最大値に達し、エポキシ樹脂未混入モルタル(ポリマーセメント比0%)の約1.2~2.1倍となる。又、セメントの種類にかかわらず、標準養生した硬化剤無添加ビスフェノールF型エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、ビスフェノールA型を用いたものそれらと同等か若干大きくなる傾向にある。一般に、エポキシ樹脂は、Fig.1に示すように、三員オキシラン環構造からなるエポキシ基を有している。この環構造のひずみエネルギーは、114kJ/molと非常に大き

Table 5 Mix Proportions of Epoxy-Modified Mortars Using Ordinary Portland Cement and Bisphenol A or F Epoxy Resin without Hardener.

Type of Epoxy-Modified Mortar	Type of Epoxy Resin	Cement : Sand (by Mass)	Polymer-Cement Ratio (%)	Water-Cement Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
OA	A	1 : 3	0	82.0	3.8	172
			10	82.0	3.8	174
			20	82.0	2.9	175
			40	82.0	2.6	175
OF	F		10	78.0	7.2	173
			20	78.0	5.8	170
			40	78.0	4.2	172

Table 6 Mix Proportions of Epoxy-Modified Mortars Using Low-Heat Portland Cement and Bisphenol A or F Epoxy Resin without Hardener .

Type of Epoxy-Modified Mortar	Type of Epoxy Resin	Cement : Sand (by Mass)	Polymer-Cement Ratio (%)	Water-Cement Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
LHA	A	1 : 3	0	78.0	8.8	172
			10	73.0	7.4	165
			20	73.0	6.4	172
			40	73.0	5.8	171
LHF	F		10	73.0	7.2	166
			20	73.0	6.2	167
			40	73.0	4.3	170

Table 7 Mix Proportions of Epoxy-Modified Mortars Using Alumina Cement and Bisphenol A or F Epoxy Resin without Hardener.

Type of Epoxy-Modified Mortar	Type of Epoxy Resin	Cement : Sand (by Mass)	Polymer-Cement Ratio (%)	Water-Cement Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
ALA	A	1 : 3	0	70.0	7.4	172
			10	70.0	6.6	175
			20	70.0	5.4	172
			40	70.0	4.6	167
ALF	F		10	69.0	6.6	174
			20	69.0	5.5	175
			40	69.0	5.5	168

いこと、又、エポキシ基の構成原子の一つである酸素原子は、電気陰性度が大きく、エポキシ基には電子分布のかたよりのことから、反応性が高い²⁾。一方、ポリマーセメントモルタル中のセメントの水和反応によって、普通及び低熱ポルトランドセメントでは水酸化カルシウムCa(OH)₂、アルミナセメントではAl(OH)₃が生成し、これらからの水酸化イオン(OH)⁻によって、ポリマーセメントモルタルはアルカリ性を呈する。その刺激により、エポキシ基が開環し、エポキシ樹脂が硬化するものと推察される。このように、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硬化は、セメン

トの水和反応とエポキシ樹脂の硬化反応との相互作用によるものである。しかしながら、ポリマーセメント比10%以上では、ポリマーセメント比の増加に伴い、標準養生した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曲げ及び圧縮強さは減少する傾向にある。これは、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中のエポキシ樹脂の硬化度が、ポリマーセメント比の増加に伴い減少する¹⁾ためである。そこで、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を加熱養生することによって、ポリマーセメントモルタル中の未硬化エポキシ樹脂の硬化を促進することが

■◆▼: Sealed with PVDC Film □◇▽: Unsealed

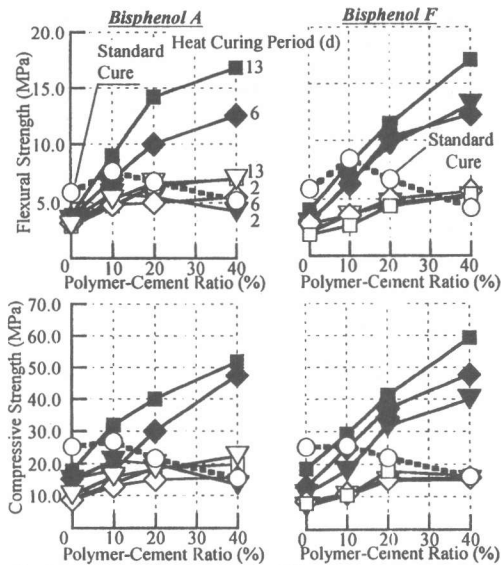


Fig. 2 Polymer-Cement Ratio vs. Flexural and Compressive Strengths of 85°C-Heat-Cured Epoxy-Modified Mortars Using Ordinary Portland Cement and Bisphenol A or F Epoxy Resin without Hardener.

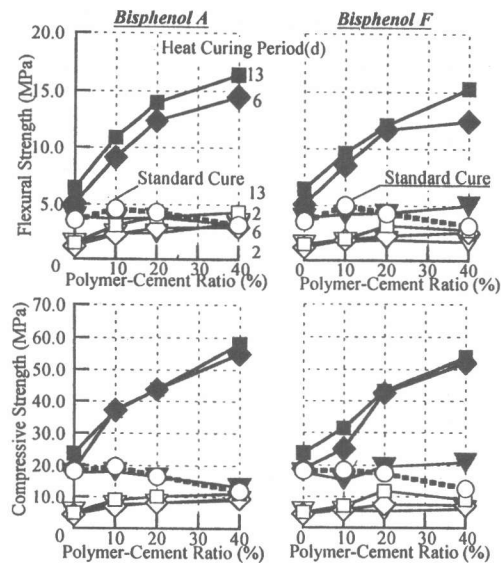


Fig. 3 Polymer-Cement Ratio vs. Flexural and Compressive Strengths of 85°C-Heat-Cured Epoxy-Modified Mortars Using Low-Heat Cement and Bisphenol A or F Epoxy Resin without Hardener.

できるものとする。一部の例外はあるものの、PVDCフィルムによるシールの有無にかかわらず、加熱養生した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曲げ及び圧縮強さは、加熱養生期間及びポリマーセメント比の増加に伴って増大する傾向にある。これは、ポ

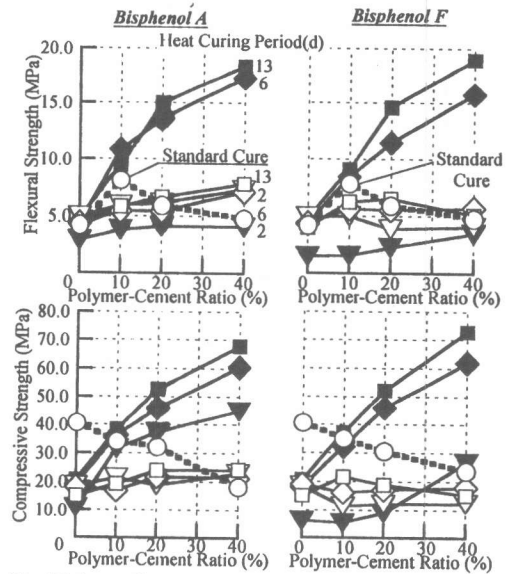


Fig. 4 Polymer-Cement Ratio vs. Flexural and Compressive Strengths of 85°C-Heat-Cured Epoxy-Modified Mortars Using Alumina Cement and Bisphenol A or F Epoxy Resin without Hardener.

リマーセメントモルタル中の未硬化エポキシ樹脂の硬化反応が加熱により促進され、硬化度が高くなるためと考えられる。又、セメント及びエポキシ樹脂の種類にかかわらず、PVDCフィルムでシールし、加熱養生した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曲げ及び圧縮強さは、PVDCフィルムでシールしないもの及び標準養生したものに比べて、加熱養生期間6日以上において相当に大きい。更に、一部の例外はあるものの、セメントの種類にかかわらず、加熱養生した硬化剤無添加ビスフェノールA及びF型エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さの差異は余り認められない。

Fig. 5及びFig. 6には、加熱養生期間13日における異なる種類のセメント及びエポキシ樹脂を用いて加熱及び標準養生した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曲げ及び圧縮強さとポリマーセメント比の関係を示す。セメント及びエポキシ樹脂の種類にかかわらず、PVDCフィルムでシールし、加熱養生した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曲げ及び圧縮強さは、ポリマー

セメント比の増加に伴って著しく増大する。この場合、ポリマーセメント比が高くなるにつれて、アルミナセメントを用いたものの曲げ及び圧縮強さは、普通及び低熱ポルトランドセメントを用いたもののそれらより高くなる傾向にある。これは、上述した普通及び低熱ポルトランドセメントとアルミナセメントの水和生成物の相違によるものと推察される。セメント及びエポキシ樹脂並びにポリマーセメント比にかかわらず、PVDCフィルムでシールしない加熱養生及び標準養生と比較して、PVDCフィルムでシールし、加熱養生した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強さ発現が著しく優れることが分かる。Table 5 から Table 7 に示すように、ポリマーセメント比の増加に伴って、空気量が減少するにもかかわらず、Fig. 5及びFig. 6に見られるように、標準養生したものの強さが減少するのは、エポキシ樹脂の硬化度が低下するためである。しかし、加熱養生すると、ポリマーセメント比10%以上においても、エポキシ樹脂の硬化度が高くなり、その強さが著しく増大することになる。又、PVDCフィルムでシールしない加熱養生及び標準養生においても、例外はあるものの、エポキシ樹脂の種類及びポリマーセメント比にかかわらず、アルミナセメントを用いたものの強さ発現が良好である。

Photo 1には、普通ポルトランドセメントを

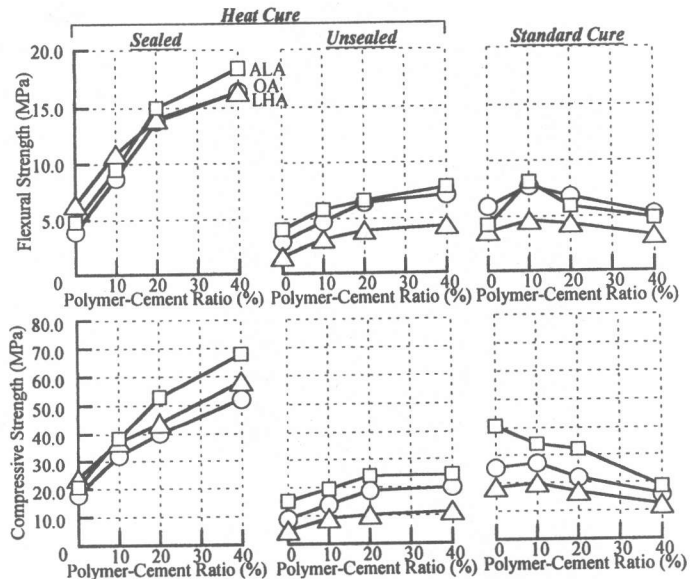


Fig.5 Polymer-Cement Ratio vs. Flexural and Compressive Strengths of 13-d Heat and Standard-Cured Epoxy-Modified Mortars Using Ordinary, Low-Heat Portland or Alumina Cement, and Bisphenol A Epoxy Resin without Hardener.

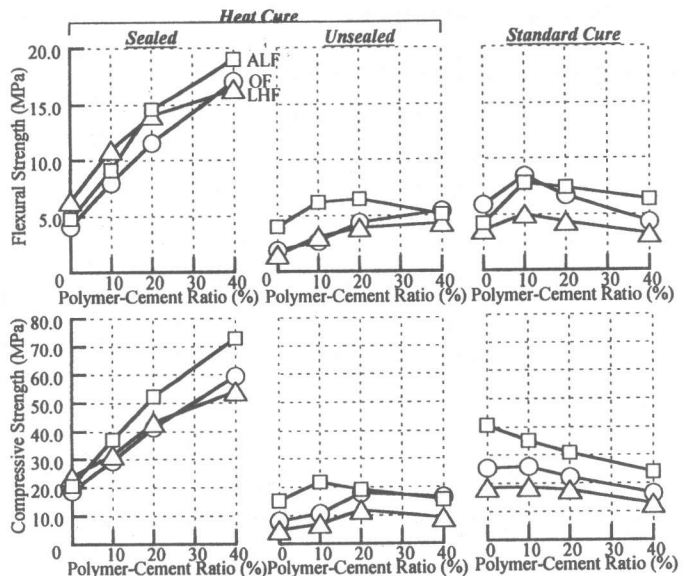


Fig.6 Polymer-Cement Ratio vs. Flexural and Compressive Strengths of 13-d Heat-Standard-Cured Epoxy-Modified Mortars Using Ordinary, Low-Heat Portland or Alumina Cement, and Bisphenol F Epoxy Resin without Hardener.

用い、PVDCフィルムでシールし又はシールせずに13日加熱養生した、ポリマーセメント比40%の硬化剤無添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの走査型電子顕微鏡観察による微細構造を示す。PVDCフィルムでシールし、加熱養生したものでは、ポリマーセメントモルタル中に形成された連続したポリマーフィルムが観察できるので、その

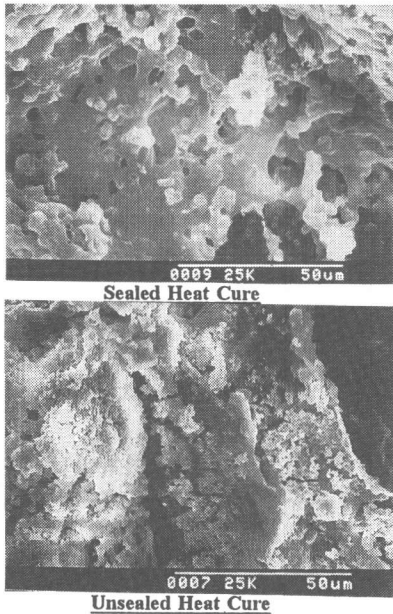


Photo 1 Microstructures of 13-d Sealed- and Unsealed- Heat-Cured Epoxy-Modified Mortars without Hardener.

強さの発現が優れるものと考えられる。しかしながら、PVDCフィルムでシールせずに加熱養生したものでは、ポリマーセメントモルタル中に形成された極めて粗な塊状ポリマー相が観察できる。このことは、PVDCフィルムでシールしない加熱養生後の供試体の質量が、PVDCフィルムでシールしたものに比べて相当に減少し、更に、養生中の供試体からのエポキシ樹脂の流出が認められることから、養生中における多量のエポキシ樹脂の流出に起因するものと考えられる。供試体からのエポキシ樹脂の流出は、加熱によって、エポキシ樹脂の粘度が20°Cの時の約1/300に著しく低下する⁹⁾ためと推察される。従って、シールせずに加熱養生したものは、連続したポリマーフィルムの形成には至らず、強さ発現が劣るものと考えられる。

以上のことから、ポリマーセメントモルタル中のエポキシ樹脂(未硬化エポキシ樹脂)の硬化を促進させ、硬化度を高くするためには、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をPVDCフィルムでシールし、加熱養生することが有効な手段であると考えられる。

5. 結論

以上の試験結果を総括し、結論づければ、次の通りである。

- (1)セメントの種類にかかわらず、標準養生した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曲げ強さは、ポリマーセメント比10%で最大値に達し、エポキシ樹脂未混入モルタル(ポリマーセメント比0%)の約1.2~2.1倍となる。
- (2)セメント及びエポキシ樹脂の種類にかかわらず、PVDCフィルムでシールし、加熱養生した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曲げ及び圧縮強さは、PVDCフィルムでシールせずに加熱養生したもの及び標準養生したもののそれらに比べて、加熱養生期間6日以上において相当に大きい。
- (3)エポキシ樹脂の種類にかかわらず、アルミナセメントを用いて、PVDCフィルムでシールし、加熱養生した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曲げ及び圧縮強さは、他のセメントを用いたもののそれらよりも若干高くなる。
- (4)異なる種類のセメント及びエポキシ樹脂を用いた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中のエポキシ樹脂(未硬化エポキシ樹脂)の硬化を促進させ、硬化度を高くするためには、PVDCフィルムでシールし、加熱養生することが有効な手段であると考えられる。

参考文献

- 1)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・コンクリート論文集，No.49, Dec. 1995, pp.252-257.
- 2)室井宗一・石村秀一：入門エポキシ樹脂，高分子刊行会，京都，Mar. 1988, pp.27-29.
- 3)新保正樹：エポキシ樹脂ハンドブック，日刊工業新聞社，東京，Dec. 1987, p.50.