

論文 変性エポキシ樹脂を用いたポリマーセメントモルタルの基礎研究

西澤 彩*1・片岡 弘安*2・平田 隆祥*3

要旨：ポリマーセメントモルタルに液状のエポキシ樹脂を用いた事例は少ない。本研究は、水中で硬化する変性エポキシ樹脂を用いたポリマーセメントモルタルの物性について基礎的に検討した。ベースモルタルとポリマーセメントモルタル、およびポリマーセメントモルタルのセメントを石灰石微粉末に置換した場合とを比較し、樹脂とセメントの硬化が強度に及ぼす影響を確認した。その結果、水の存在下で本変性エポキシ樹脂とセメントの両者が硬化することにより、圧縮強さが 75.5N/mm^2 、曲げ強さが 28.0N/mm^2 に、ともに高い強度を示すことを確認した。さらに、電子走査型顕微鏡で樹脂が均一に分散していることを確認した。

キーワード：ポリマーセメントモルタル、エポキシ樹脂、水セメント比、圧縮強度、曲げ強度、接着強度

1. はじめに

樹脂をモルタルに混合するポリマーセメントモルタル(以下、PCM)は、接着性および曲げ強度が高く、劣化因子の侵入に対する抵抗性に優れた材料であるため、補修材料として多く用いられている¹⁾。しかし、圧縮強度は、樹脂の添加量の増加に伴い、低下する傾向がある²⁾。添加する樹脂の圧縮強度がモルタル、コンクリートよりも低いことが原因の一つである。

PCMには、樹脂の形態がポリマーディスパーションに分類されるエチレン酢酸ビニルおよびポリアクリル酸エステルエマルジョンや、スチレンブタジエンゴムラテックスが最も多く使用されている²⁾。

一方、液状のエポキシ樹脂は土木構造物の接着剤や、水およびセメントを用いずに結合材を樹脂のみとするポリマーコンクリートとして用いられることが多く、PCMとして用いられる例が少ない。エポキシ樹脂は、耐酸・耐アルカリ性や機械的性質に優れるが、硬化する過程で水分が含まれると、硬化反応が阻害される。被着材が高含水率の場合、接着力が低下する³⁾など、硬化性能は著しく低下する。そのため、ポリマーコンクリートの場合には、用いる骨材や充填材は乾燥させ、含水率は0.5%以下とする²⁾。

しかし、水環境下でも硬化反応が阻害されないエポキシ樹脂を用いることで、PCMの樹脂部の強度が向上し、曲げ強度や接着性に優れ、さらに高い圧縮強度をもつと考えた。

そこで、本研究では、水環境下でも硬化反応が阻害されにくく、かつ常温で硬化する2液混合型の変性エポキシ樹脂を用いて、PCMの樹脂部とセメント・モルタル部の硬化が強度に及ぼす影響について基礎的な検討を行った。ここでは、まず本変性エポキシ樹脂の基礎物性を確認し、

次にベースモルタル、PCMおよびPCMの粉体を石灰石微粉末に置換した場合を比較し、水の存在下での本変性エポキシ樹脂とセメントの硬化を確認した。さらにポリマーセメントペーストの水セメント比および樹脂の添加量と強度の関係を整理した。その一部の試験片を電子走査型顕微鏡で観察し、硬化体中の樹脂の分散性を確認した。

2. 変性エポキシ樹脂の基礎物性

2.1 変性エポキシ樹脂の概要

使用した樹脂は、水中で硬化する2液混合型の変性エポキシ樹脂で、主剤が液状エポキシ樹脂(以下、主剤)で、硬化剤が変性脂肪族ポリアミン(以下、硬化剤)である。一般的なエポキシ樹脂と比較し、水中で硬化反応を阻害させないため、硬化剤の成分を変性させた。なお、主剤と硬化剤の混合質量比率は6:4である。

2.2 変性エポキシ樹脂の硬化前の物性

(1) 比重

硬化前の主剤と硬化剤の混合物の比重を測定した。試験方法は、JIS K 7112-1999「プラスチック-非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法」のB法(ピクノメータ法)に従った。測定は規定に従い25°Cの室温で行った。

測定結果を表-1に示す。比重は1.13であり、1.0以上であることから、水中で樹脂は沈降する。

(2) 可使用時間

可使用時間の測定は、粘度試験法で行った。粘度試験法は初期の粘度から硬化に伴う粘度の変化を測定する試験法である。粘度試験法による可使用時間の測定は、JIS K 6870-2008「多成分接着剤のポットライフ(可使用時間)の求め方」に準拠し、開始時粘度から2倍の粘度になるまでの時間を可使用時間とした。試料は主剤と硬化剤を合わせ

*1 株式会社大林組 技術本部技術研究所 生産技術研究部 工修(正会員)

*2 株式会社大林組 技術本部技術研究所 生産技術研究部 副主任研究員 工修(正会員)

*3 株式会社大林組 技術本部技術研究所 生産技術研究部 上級首席技師 工博(正会員)

て 50g を混合し、測定装置のローター回転数は 10rpm とした。測定は、規定に従い 25°C 一定の水中で行った。測定結果を表-1 に示す。可使時間は 58 分 20 秒であり、開始時粘度は 2 試料の平均で 2900mPa・s であった。

2.3 変性エポキシ樹脂の硬化後の物理的性質

(1) 比重

本変性エポキシ樹脂の硬化物の比重を測定した。試験方法は 2.2 節と同様に、JIS K 7112-1999「プラスチック-非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法」の B 法に準拠した。試験結果を表-1 に示す。

(2) 圧縮強さ

試験方法は、JIS K 7181-2011「プラスチック-圧縮特性の求め方」に準拠した。試験体の形状は、B 形(10×10×4mm)とし、試験体数は n=5 とした。試験温度は 23°C とした。

試験結果を表-1 に、圧縮ひずみと圧縮応力の関係を図-1 に示す。圧縮降伏強さの平均値は 98.3 N/mm² であり、図-1 より脆性的に破壊せず、圧縮応力が 60 N/mm² 程度で持続した状態で圧縮ひずみが大きくなることからわかる。これは降伏を伴う樹脂材料によく見られる挙動であるが、降伏後に樹脂が変形し、載荷板との接地面積が増大することが原因であると考えられる。圧縮降伏呼びひずみは、平均で 4.2% であり、一般的なコンクリートよりも大きい。

(3) 引張強さ、引張ひずみ、引張弾性係数

試験方法は、JIS K 7161-2014「プラスチック-引張特性の求め方-第 2 部」に準拠した。試験体の形状は、1B 形試験片(ダンベル形、幅の狭い平行部の長さ 60mm)とし、試験体数は n=5 とした。試験温度は規定に従い 23°C とした。

試験結果を表-1 に、引張ひずみと引張応力の関係を図-2 に示す。引張強さは 67.0 N/mm² であり、一般的なエポキシ樹脂と同等であった。引張弾性率は 3190 N/mm² であり、一般的なエポキシ樹脂が約 2400 N/mm² に対してやや高く、引張破断ひずみは 3.0% であった。

(4) 引張せん断接着強さ

試験方法は、JIS K 6850-1999「接着剤-剛性被着材の引張せん断接着強さ試験方法」に準拠した。これは、接着面に平行な引張せん断荷重により測定する試験方法である。基材は鋼板を用い、接着部は規定に従い長さ 12.5mm、幅 25mm とした。試験体数は n=5 とした。試験温度は規定に従い 23°C とした。試験体を気中で作製し、気中で 7 日間養生したものと、試験体を気中で作製し、直後に水中に浸漬して 7 日間養生したものの 2 種類の試験を行った。

試験結果を表-1 に示す。水中養生の場合、気中養生の場合に比べて 1 割程度の低下にとどまった。

表-1 変性エポキシ樹脂の物理的性質

試験項目	試験方法 (JIS)	試験結果	一般的なエポキシ樹脂 ^{4), 5)}
主剤と硬化剤の混合物の硬化前の比重	K 7112	1.13	-
主剤と硬化剤の混合物の粘度	K 6870	2900 mPa・s	-
可使時間	K 6870	58 分 20 秒	-
硬化物の比重	K 7112	1.19	1.11~1.40
圧縮降伏強さ	K 7181	98.3 N/mm ²	108 N/mm ²
引張強さ	K 7161	67.0 N/mm ²	27~89 N/mm ²
引張破断ひずみ	K 7161	3.0%	3~6%
引張弾性率	K 7161	3190 N/mm ²	2400 N/mm ²
引張せん断接着強さ (気中作製-気中養生)	K 6850	10.7 N/mm ²	-
引張せん断接着強さ (気中作製-水中養生)	K 6850	9.15 N/mm ²	-

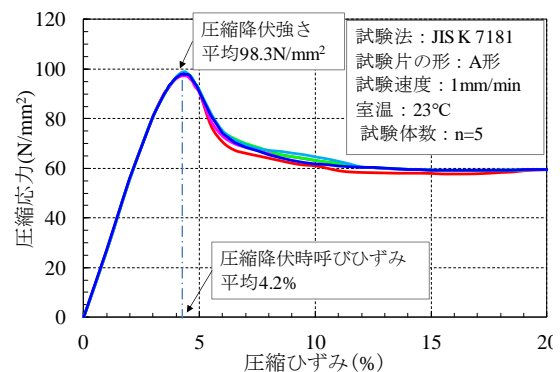


図-1 樹脂の圧縮ひずみと圧縮応力の関係

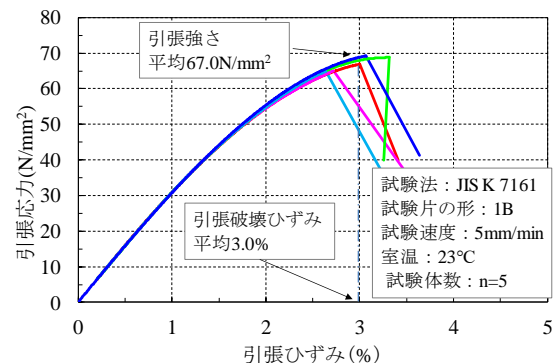


図-2 樹脂の引張ひずみと引張応力の関係

3. 変性エポキシ樹脂を用いたポリマーセメントモルタルの樹脂の硬化とセメントの水和反応の影響

3.1 使用材料とモルタルの配合

使用材料を表-2に、ベースモルタルおよびPCMの配合を表-3に示す。PCM中のセメントの水和反応を確認するため、ベースモルタル、PCMおよびPCMの普通ポルトランドセメントを石灰石微粉末に置換した試験体を作製した。ベースモルタルは普通ポルトランドセメントを用いて、樹脂を添加しない配合でNo.N-0とし、セメントを石灰石微粉末に置換して樹脂を添加した配合をNo.LP-Po、普通ポルトランドセメントを用いて樹脂を添加したPCMの配合をNo.N-Poとした。

配合は、樹脂の体積比を0、15.5vol.%の2水準とし、粉体の普通ポルトランドセメントと石灰石微粉末の体積比は一定とした。普通ポルトランドセメントを用いた場合の水セメント比は20.2%とした。細骨材にはセメント標準砂を使用した。なお、空気量を5.9%とした。

3.2 練混ぜ方法

練混ぜは、ホバート式の容量5Lのモルタルミキサを用いて行った。1バッチの練混ぜ量は、配合No.LP-PoおよびNo.N-Poは1L（標準砂1袋使用）とした。ベースモルタルの配合No.N-0については、練混ぜ量を1L以上で、かつセメント標準砂の粒度分布を一定とするため、セメント標準砂を2袋使用し、練混ぜ量は1.57Lとした。練混ぜ順序は、まずセメントまたは石灰石微粉末と細骨材を投入し、低速(140回転/分)で30秒空練りを行った。次に、水および高性能減水剤を投入し、高速(285回転/分)で30秒練り混ぜ、かき落としを行った後、高速で1分間練り混ぜた。ここに、あらかじめ樹脂の主剤に硬化剤を加えて、回転翼式攪拌機で1分間混合したものを、モルタルに添加し、再度高速で5分間練り混ぜた。練上がり状況を写真-1に示す。

3.3 強度試験方法

JISR 5201-2015「セメントの物理試験方法」に準じて、寸法40×40×160mmの角柱供試体を各3体採取した。採取した試験体を写真-1に示す。翌日に脱型して、5日間20℃で水中養生を行った。水中養生後、温度20℃湿度60%の気中で1日養生した。材齢7日で、JISR 5201-2015「セメントの物理試験方法 強度試験」に従い、圧縮強さおよび曲げ強さを測定した。

3.4 接着強さ試験方法

ベースモルタルの配合No.N-0およびPCMのNo.N-Poについて、JISA 1171「ポリマーセメントモルタルの試験方法 接着強さ試験」に従い、接着強さ試験を行った。打込み後、温度20℃湿度60%の気中で27日養生した。材齢28日で試験を行い、試験数は各6体とした。なお、試験体の採取および試験は20℃の室内で行った。

表-2 PCMの使用材料

区分	記号	種類
粉体	C	普通ポルトランドセメント (密度:3.16g/cm ³)
粉体	LP	石灰石微粉末(密度:2.72g/cm ³)
細骨材	S	セメント標準砂(密度:2.64g/cm ³)
混和材料	Po	変性エポキシ樹脂 (密度:1.13g/cm ³)
混和剤	Ad	ポリカルボン酸系高性能減水剤
水	W	上水道水

表-3 PCMの配合

No.	樹脂体積比率 (vol.%)	水粉体比 W/C, W/LP (%)	単位量 (kg/m ³)					混和剤 添加率 C×% Ad
			水	樹脂	セメント	石灰石 微粉末	細骨材	
			W	Po	C	LP	S	
N-0	0	20.2	128	0	635	0	1616	0.2
LP-Po	15.5	23.4	107	175	0	457	1350	0
N-Po	15.5	20.2	107	175	531	0	1350	0

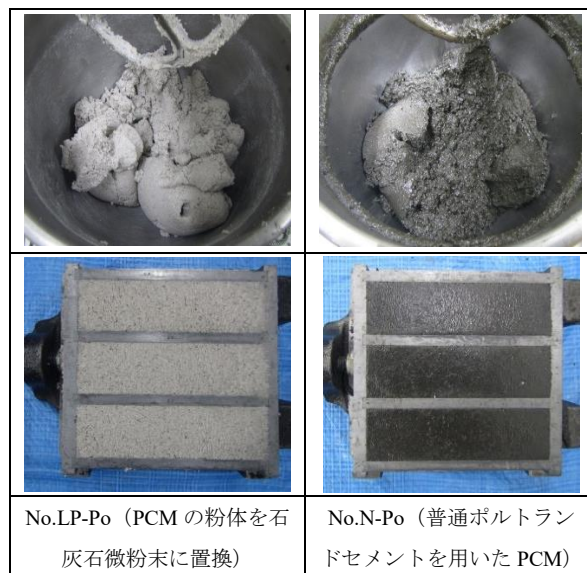


写真-1 PCMの練上がり状況と試験体採取状況

3.5 強度試験結果

曲げ強さと圧縮強さの比較を図-3に、圧縮強さ試験の変位と荷重の関係を図-4に示す。樹脂を添加しないNo.N-0はセメントの水和反応による強度を示す。一方、PCMの粉体を石灰石微粉末に置換したNo.LP-Poは、結合材が樹脂のみであり、セメントの水和反応による強度発現がない場合の強度を示す。図-3のNo.LP-Poの曲げ強度は、樹脂を添加しないNo.N-0と同程度であり、圧縮強度はNo.N-0の28%程度であった。図-4の変位と荷重の関係をみると、No.LP-Poは変位2mm程度まで荷重が緩やかに増加し、脆性的な破壊ではないことがわかる。このことから、水の存在下に置いて、15.5vol.%の本変性エポキシ樹脂が硬化したことが考えられる。

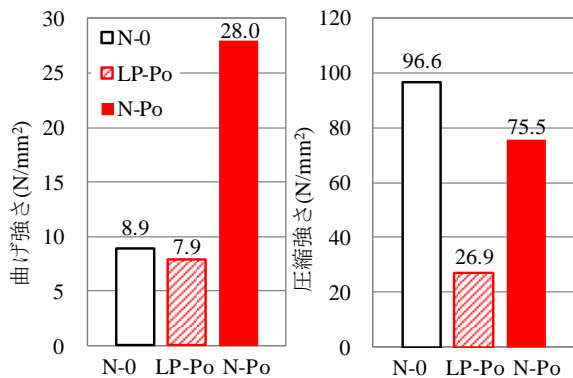


図-3 石灰石微粉末と普通セメントの強度の違い

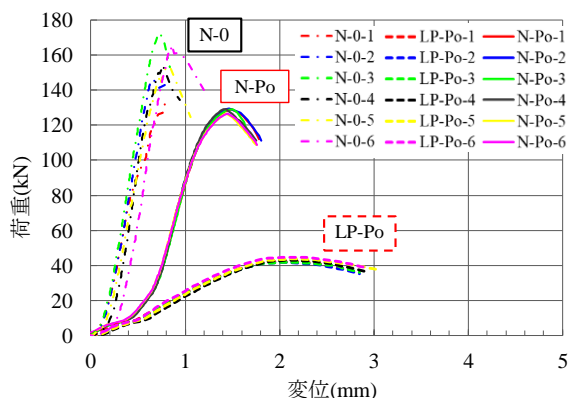


図-4 圧縮強さ試験の変位と荷重の関係

また、粉体に普通ポルトランドセメントを用いて、かつ樹脂を添加した PCM である No.N-Po は、曲げ強度が石灰石微粉末を用いた No.LP-Po の約 3.5 倍に向上し、圧縮強度は約 2.9 倍に向上した。水の存在下において、樹脂とセメントの両者が硬化したことにより、本変性エポキシ樹脂を用いた PCM は高い曲げ強度と圧縮強度を有することを確認した。

また、ベースモルタルの No.N-0 の圧縮強度に対する曲げ強度の割合が 9% であるのに対し、PCM の No.N-Po はその割合が 37% であり、4 倍程度向上した。このことから、本変性エポキシ樹脂を用いた PCM は、ベースモルタルに対して靱性が向上したと考える。図-4 の変位と荷重の関係を見ると、樹脂を添加しない No.N-0 と比較して、PCM の No.N-Po は荷重に対する変位が 2 倍程度大きいことがわかる。

3.6 接着強さ試験結果

配合 No.N-0 と No.N-Po の接着強さの試験結果を表-4 に示す。ベースモルタルの No.N-0 では 6 体の試験体のうち 3 体の試験体の一部が基材と試験体の界面で破壊したのに対し、樹脂を添加した PCM の No.N-Po は 1 体の試験体の一部のみが界面で破壊したものの、98% が基材凝集破壊であった。本変性エポキシ樹脂を用いた PCM 高い接着性を有することを確認した。

表-4 PCM の接着強さ試験結果

配合No.	樹脂の体積比率 (vol.%)	接着強度平均 (N/mm ²)	破壊形態の6体平均面積率(%)		
			基材凝集	基材と試験体との界面	試験体凝集
N-0	0	2.39	85	15	—
N-Po	15.5	2.78	98	2	—

表-5 PCP の使用材料

区分	記号	種類
粉体	C	普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm ³)
混和材料	Po	変性エポキシ樹脂 (密度: 1.13g/cm ³)
混和剤	Ad	ポリカルボン酸系高性能減水剤
水	W	上水道水

表-6 PCP の配合

No.	配合体積比率		水セメント比 W/C (%)	単位量 (kg/m ³)			混和剤添加率 (C%)
	樹脂 Po (vol.%)	水 W (vol.%)		水 W	樹脂 Po	セメント C	
0-1	0	33	15.6	330	0	2117	0.5
0-2		40	21.1	400	0	1896	0.1
0-3		50	31.6	500	0	1580	0.0
10-1	10	25	12.2	250	115	2054	0.5
10-2		30	15.8	300	115	1896	0.5
10-3		35	20.1	350	115	1738	0.3
10-4		40	25.3	400	115	1580	0.0
10-5		45	31.6	450	115	1422	0.0
10-6		50	39.6	500	115	1264	0.0
20-1	20	20	10.5	200	230	1896	0.5
20-2		40	31.6	400	230	1264	0.0
20-3		50	52.7	500	230	948	0.0
30-1	30	20	12.7	200	345	1580	0.5
30-2		30	23.7	300	345	1264	0.0
40-1	40	15	10.5	150	460	1422	0.5
40-2		20	15.8	200	460	1264	0.5
40-3		25	22.6	250	460	1106	0.1
40-4		30	31.6	300	460	948	0.1

4. 変性エポキシ樹脂を用いたポリマーセメントペーストの配合と強度の関係

4.1 使用材料とモルタルの配合

PCM において、セメントペーストと樹脂の配合割合が圧縮強度や曲げ強度に大きく影響すると考え、水とセメントと樹脂の 3 種類の材料の体積割合を変化させ、強度への影響を確認した。セメントペーストに樹脂を添加したポリマーセメントペースト (以下、PCP とよぶ) の使

用材料を表-5 に示す。粉体には普通ポルトランドセメントを用いた。

PCP の配合を表-6 に示す。配合は、樹脂および水の体積比率を変化させ、樹脂の体積比率は、0, 10, 20, 30, 40vol.%の5水準とした。水の体積比率を15~50%の範囲で5%ずつ変化させた。また、樹脂を添加しない普通セメントペーストは、練混ぜ可能な水の体積比率を考慮して、水の体積比率33vol.%を最小値とした。

4.2 練混ぜ方法

PCP の練混ぜは、3.2 節と同様に、ホバート式の容量5Lのモルタルミキサを用いて行った。水、セメント、高性能減水剤を入れて、低速(140回転/分)で30秒、高速(285回転/分)で30秒練り混ぜ、かき落としを行った後、高速で1分間練り混ぜた。あらかじめ、樹脂の主剤に硬化剤を加えて、回転翼式攪拌機で1分間混合したものを、練り混ぜたセメントペーストに添加し、再度高速で5分間練り混ぜた。1バッチの練混ぜ量は1Lとした。

4.3 試験体の養生および強度試験方法

3.3 節と同様に、JIS R 5201-2015「セメントの物理試験方法」に準じて、寸法40×40×160mmの角柱供試体を各3体採取し、翌日に脱型して、5日間20℃で水中養生、温度20℃湿度60%の気中で1日養生した。材齢7日で、JIS R 5201-2015「セメントの物理試験方法 強度試験」に従い、圧縮強さおよび曲げ強さを測定した。

4.4 強度試験の結果と配合の関係

曲げ強さ、圧縮強さおよび見かけの密度と、各試験体の水セメント比との関係をそれぞれ図-5、図-6、および図-7に示す。図-5より曲げ強さは、樹脂の体積比率が大きいほど、また水セメント比が小さくなるほど高くなる傾向を示した。例えば、水セメント比15%程度の場合、樹脂を混入しない0vol.%のNo.0-1と比較すると、樹脂の体積比率40vol.%のNo.40-2は、曲げ強度が約2倍に向上した。また、樹脂の体積比率10vol.%の場合は、樹脂を混入しない0vol.%の場合に比べて、曲げ強さが同等以下であった。これは、体積比率10vol.%では樹脂量が少なく、PCP中の樹脂が連続していないことが考えられる。

図-6より圧縮強さは、一般的なセメントペーストと同様に、水セメント比が小さいほど高い値を示す傾向にある。樹脂を混入しない体積比率0vol.%の場合に比べて、樹脂を添加した試験体は、圧縮強さが低下するが、樹脂の体積比率が増加しても、圧縮強さは大きく変化しない。図-1から、樹脂の圧縮降伏強さは高いものの、圧縮降伏呼びひずみがセメントペースト部よりも大きいので、樹脂部の変形が大きく、セメントペースト部にひび割れが生じ、PCPの圧縮強さが樹脂を添加しない普通セメントペーストに比べて小さくなったと考えられる。また、樹脂の圧縮強さが高いため、樹脂の体積比率が増加して

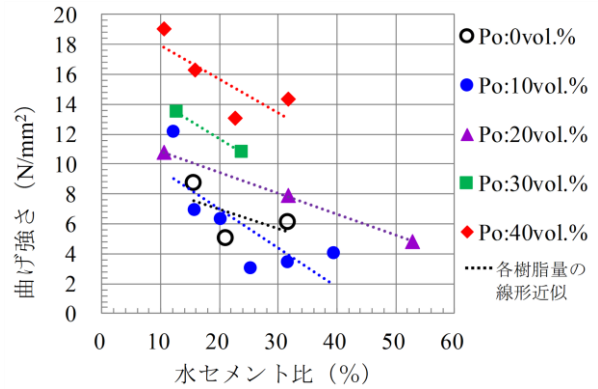


図-5 PCPの水セメント比と曲げ強さの関係

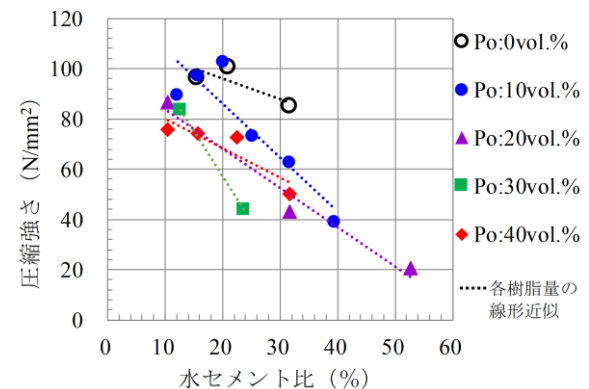


図-6 PCPの水セメント比と圧縮強さの関係

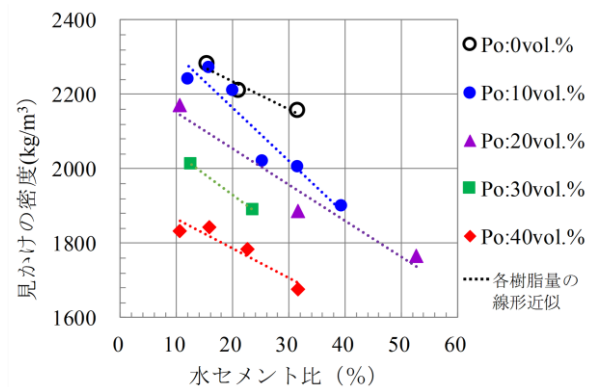


図-7 PCPの水セメント比と見かけの密度の関係

も、PCPの圧縮強さは大きく低下しないと考えられる。見かけの密度は、樹脂の体積比率が大きいほど、小さくなる傾向にある。これは、樹脂の体積比率が大きいほど、相対的にセメントの体積比率が小さくなった密度差の影響と考えられる。樹脂の体積比率が大きいほど、見かけの密度は小さくなるものの、圧縮強度にその影響は見られない。

4.5 電子顕微鏡による観察結果

強度試験を実施したPCPのうち、樹脂の体積比率40vol.%、水セメント比15.8%のCase40-2の試験片を用い

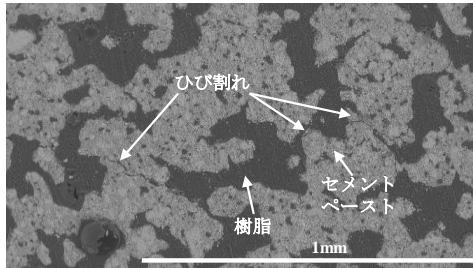
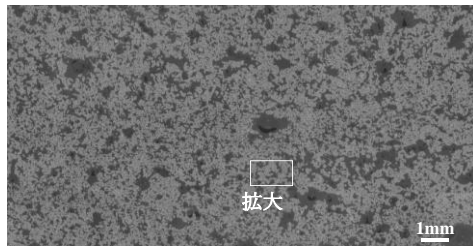


図-8 PCPのひび割れ部のSEM画像

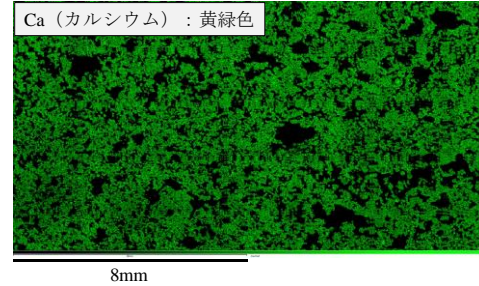
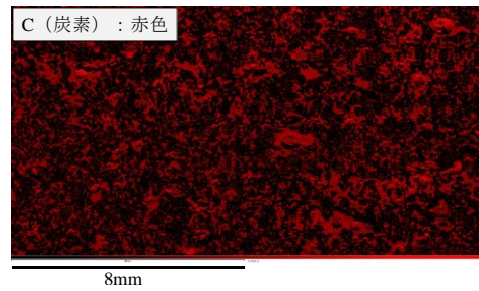


図-9 PCPのEDX分析画像

て、電子走査型顕微鏡(以下, SEM)による画像の観察およびエネルギー分散型X線分光法(以下, EDX)による元素分布の分析を行った。そのSEMによる画像および一部拡大した画像を図-8に、EDX分析画像を図-9に示す。

図-8のSEM画像において、暗色の部分が樹脂を示し、明色の部分がセメントペーストを示す。図-9は約9×17mmの範囲でのEDX分析連結画像である。赤色が炭素であり、主に樹脂を示す。緑色がカルシウムであり、セメントペースト部を示す。赤色の炭素と緑色のカルシウムが重なる箇所は、炭酸カルシウムである。

SEM画像およびEDX分析の画像から、樹脂がセメントペースト中に均一に分散していることが確認できる。また、図-8のSEM画像の拡大ではひび割れを確認でき、明色のセメントペースト部にひび割れが生じ、暗色の樹脂の部分にはひび割れが進展していないことが分かる。樹脂を添加した試験体は、分散した樹脂が架橋したことにより、曲げ強さが向上したと考える。

今後、さらに力学的性能および耐久性の高いPCMを検討していきたい。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) PCMのセメントを石灰石微粉末に置換し、結合材が15.5vol.%の本変性エポキシ樹脂のみ場合と、ベースモルタルとを比較すると、曲げ強度は同程度であった。
- 2) 本変性エポキシ樹脂を用いたPCMと、PCMのセメントを石灰石微粉末に置換した場合とを比較すると、前者のほうが圧縮強さは2.8倍の75.5N/mm²に、曲げ強さは3.5倍の28N/mm²に大きく向上した。本変性エポキシ樹脂とセメントの硬化により、曲げ強度および

圧縮強度が大きく向上した。

- 3) ベースモルタルは圧縮強度に対する曲げ強度の割合が9%であるのに対し、本変性エポキシ樹脂用いたPCMはその割合が37%であり、4倍程度向上したことから、PCMはベースモルタルに対して靱性が向上したと考える。
- 4) PCPの低水セメント比の配合において、樹脂の添加量が多いほど曲げ強度が向上し、水セメント比15%程度で樹脂の体積比率40vol.%の場合には、樹脂を添加しない場合に比べて、約2倍の16.3N/mm²に向上した。
- 5) PCPの強度試験後の試験片を電子顕微鏡で観察したところ、セメントペースト部に生じたひび割れは、樹脂部に進展していないことが分かった。樹脂の架橋効果により曲げ強度が向上したと考えられる。

謝辞 本実験の推進にあたり、三光(株)の皆様にご協力いただきました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) 宮川豊章, 他: コンクリート補修・補強ハンドブック, 朝倉書店, pp.425-430, 2011.6
- 2) 大濱嘉彦, 他: よくわかる「ポリマーセメントコンクリート/ポリマーコンクリート」の基本と応用, 建設技術, pp.14-25, 2002
- 3) 井上貞弘: 低温硬化性エポキシ樹脂の性能に及ぼす水分の影響, 材料, 第23巻, 第250号, pp.67-71, 1974
- 4) 一般社団法人プラスチック循環利用協会: プラスチックリサイクルの基礎知識, pp.14-15, 2017
- 5) 宮川豊章, 六郷恵哲: 土木材料学, 朝倉書店, pp.65-66, 2012