

## [26] ポリメタクリル酸メチルコンクリートの低温硬化特性

正会員 ○小林忠司 (日本大学大学院)  
正会員 大浜嘉彦 (日本大学工学部)

### 1. はじめに

レジンコンクリートの一種であるポリメタクリル酸メチルコンクリート (PMMA-REC) は、結合材として使用するメタクリル酸メチルモノマーの粘度が低いために、良好なワーカビリティーが得られること、熱硬化性樹脂を結合材とするレジンコンクリートに比べて、強度発現が速いことなどの特徴を有する。一方、コンクリートの冬期施工、冷凍室の補修などでは、低温下での強度発現が要求され、その工程においては、時間に制約される場合も少なくない。そこで、本研究では、低温下でも短時間で硬化し、且つ、性能の優れたレジンコンクリートを得る目的で、材料の温度及び打設温度が  $0^{\circ}\text{C}$  ~  $-20^{\circ}\text{C}$  の範囲において、ポリメタクリル酸メチルコンクリートの硬化特性及び圧縮強度特性について検討する。

### 2. 使用材料

(1) 結合材用モノマー メタクリル酸メチルモノマー (MMA) (2) 増粘剤 ポリメタクリル酸メチル (PMMA)  
 (3) 架橋剤 トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA) (4) 触媒 過酸化ベンゾイルの 50% dicyclohexyl phthalate 粉末 (BPO)  
 (5) 促進剤 N,N-ジメチル-p-トルイジン (DMT) (6) 充てん材 重質炭酸カルシウム  
 (7) 骨材 粗骨材、山梨県初狩産安山岩砕石(粒径、5~20mm)及び細骨材、阿武隈川産川砂(粒径、5mm以下)  
 MMA, PMMA 及び TMPTMA の性質を表-1 に、充てん材及び骨材の性質を表-2 に示す。なお、充てん材及び骨材は、それらの含水率を 0.1% 以下にして用いた。

表-1 MMA、PMMA 及び TMPTMA の性質

Material for Binder	Molecular Weight	Specific Gravity ( $20^{\circ}\text{C}$ )	Viscosity ( $20^{\circ}\text{C}$ , cP)
MMA	100.12	0.94	0.85
PMMA	ca. 250,000	1.19	—
TMPTMA	338	1.06	13.0

表-2 充てん材及び骨材の性質

Type of Filler or Aggregate	Size (mm)	Specific Gravity ( $20^{\circ}\text{C}$ )	Water Content (%)	Organic Impurities
Calcium Carbonate	$<2.5 \times 10^{-3}$	2.70	< 0.1	Nil
Crushed Andesite	10 - 20	2.51	< 0.1	Nil
	5 - 10	2.51	< 0.1	Nil
River Sand	1.2 - 5	2.46	< 0.1	Nil
	< 1.2	2.46	< 0.1	Nil

### 3. 試験方法

(1) 試験の一般条件 以下に示す試験は、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $-10^{\circ}\text{C}$  及び  $-20^{\circ}\text{C}$  の温度条件下（結合材の粘度測定は  $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $20^{\circ}\text{C}$ ）で行った。但し、試験前に、使用材料はすべて各温度下に 24 時間以上保存した。

(2) 結合材の粘度 JIS K 6833 (接着剤の一般試験方法) に準じて、表-3 に示す配合の結合材（触媒及び促進剤は無添加）の粘度を測定した。又、比較のために、ポリエステルレジンコンクリート用結合材（不飽和ポリエステル樹脂、スチレン含有量、45%）の粘度を同様に測定した。

(3) 結合材の可使時間 JIS K 6833 に準じて、表-3 に示す配合の結合材の可使時間を測定した。測定に用いる結合材の総量は約 100g とし、触媒添加後から結合材が糸引き状態を示すまでの時間をその可使時間とした。

(4) ポリメタクリル酸メチルコンクリートの最小硬化時間 表-3 に示す配合の結合材を用い、表-4 に示す配合で調製した PMMA-REC について、その試料中央部で、硬化時の発熱温度を熱電対（クロメルーアルメル）を用いて測定した。測定に用いる PMMA-REC の総量は約 500g とし、触媒添加後から最高発熱温度を示すまでの時間をその最小硬化時間とした。

(5) ポリメタクリル酸メチルコンクリートの圧縮強度 表-3 に示す配合の結合材を用い、表-4 に示す配

表-3 結合材の配合

Formulation No.	Formulation by Weight				
	MMA + PMMA*	TMPTMA	BPO (as solids)	DMT	
1	95	5	2.0	1.0	
2				2.0	
3				3.0	
4				5.0	
5				1.0	
6				2.0	
7	90	10		3.0	
8				5.0	
9				1.0	
10				2.0	
11				3.0	
12	80	20		5.0	

Note ; \*MMA : PMMA = 90 : 5 (By Weight)

合の PMMA-REC を、 JIS A 1181 (ポリエスチルレジンコンクリートの強度試験用供試体の作り方) に準じて練り混ぜ、寸法  $7.5 \times 15 \text{ cm}$  に成形し、その後、(1) 打設時の温度で 24 時間、(2) 打設時の温度で 24 時間、次いで、 $20^{\circ}\text{C}$  で 24 時間の 2 種類の養生を行って供試体を作製した。養生後の供試体について、 JIS A 1182 (ポリエスチルレジンコンクリートの圧縮強度試験方法) に準じて圧縮強度試験を行った。

#### 4. 試験結果及び考察

図-1 には、 PMMA-REC 結合材の温度と粘度の関係を示す。いずれの TMPTMA 量においても、温度の低下に伴い、結合材の粘度は増大するものの、結合材の温度が  $-20^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$  の範囲では、その粘度は 8 ~ 18 cP である。一般に、結合材の粘度は PMMA-REC のコンステンシーに影響を与えるが、本研究で用いた結合材配合では、コンステンシーに及ぼす温度の影響は非常に小さく、低温においても常温と同様に良好なワーカビリティが得られるものと考える。結合材の温度変化に伴う PMMA-REC の結合材の粘度及びポリエスチルレジンコンクリート結合材の粘度の変化を比較して、図-2 に示す。温度低下に伴い、ポリエスチルレジンコンクリート結合材の粘度は著しく増加するのに比べ、 PMMA-REC 結合材の粘度はほとんど変化せず、非常に小さな値である。このことからも、低温下の工事において、 PMMA-REC が非常に有効であることが分かる。

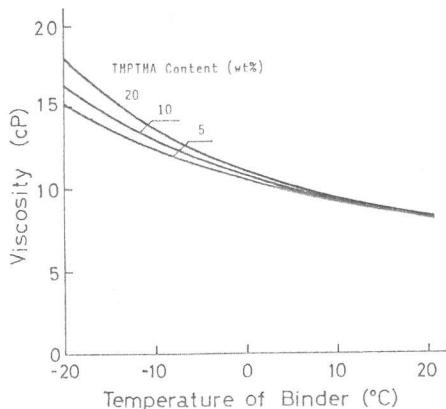


図-1 PMMA-REC 結合材の温度と粘度の関係

表-4 PMMA-REC の配合

Material		Weight Percent	
Binder	MMA + PMMA + TMPTMA	10.00	
Filler	Calcium Carbonate, Heavy	10.00	
Aggregate	Crushed Andesite	Size, 10-20 mm 5-10 mm	15.02 15.02
	River Sand	Size, 1.2-5 mm <1.2 mm	9.91 40.05

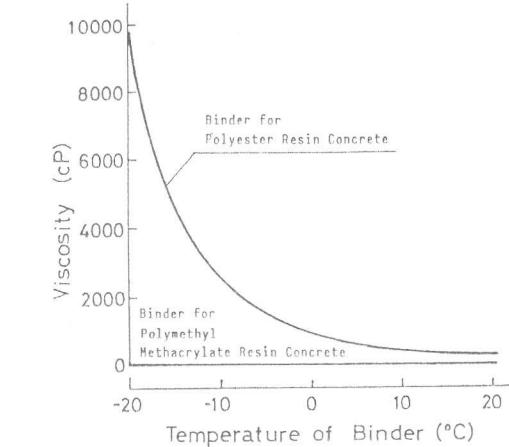


図-2 PMMA-REC 結合材の粘度とポリエスチルレジンコンクリート結合材の粘度の比較

図-3 には、 DMT 添加量、 TMPTMA 量及び試験温度と結合材の可使時間の関係を示す。いずれの試験温度においても、 DMT 添加量及び TMPTMA 量の增加に伴い、結合材の可使時間は短くなり、その短縮の程度は徐々に小さくなる傾向を示す。試験温度が結合材の可使時間に及ぼす影響は顕著で、試験温度の低下に伴い、結合材の可使時間は著しく長くなる。試験温度  $-20^{\circ}\text{C}$  における結合材の可使時間は、試験温度  $0^{\circ}\text{C}$  におけるそれの 2 ~ 3 倍程度長くなる。

図-4 には、 DMT 添加量、 TMPTMA 量及び試験温度と PMMA-REC の最小硬化時間の関係を示す。結合材の可使時間と同様、 DMT 添加量及び TMPTMA 量の增加に伴って、 PMMA-REC の最小硬化時間は短くなり、又、

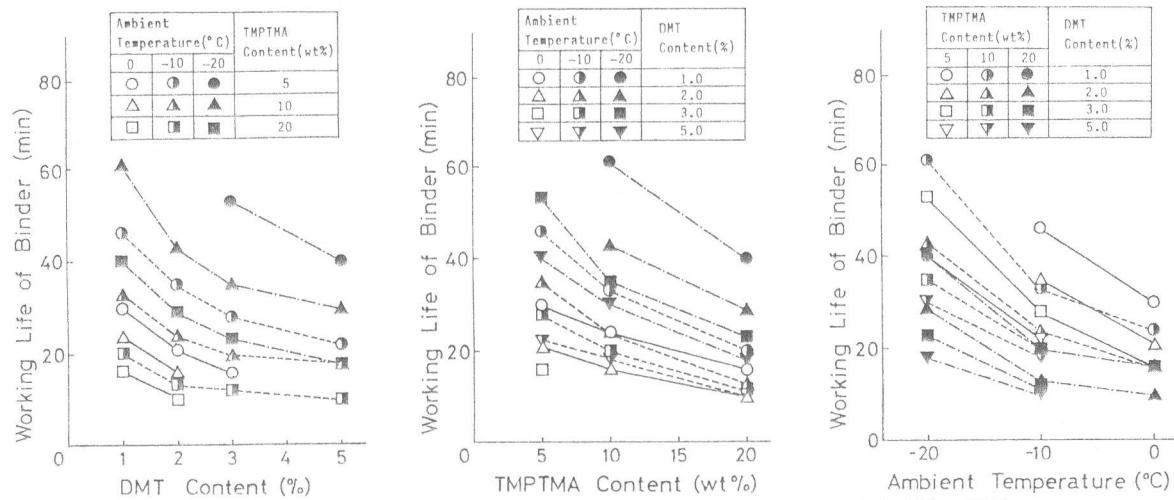


図-3 DMT 添加量、TMPTMA 量及び試験温度と結合材の可使時間の関係

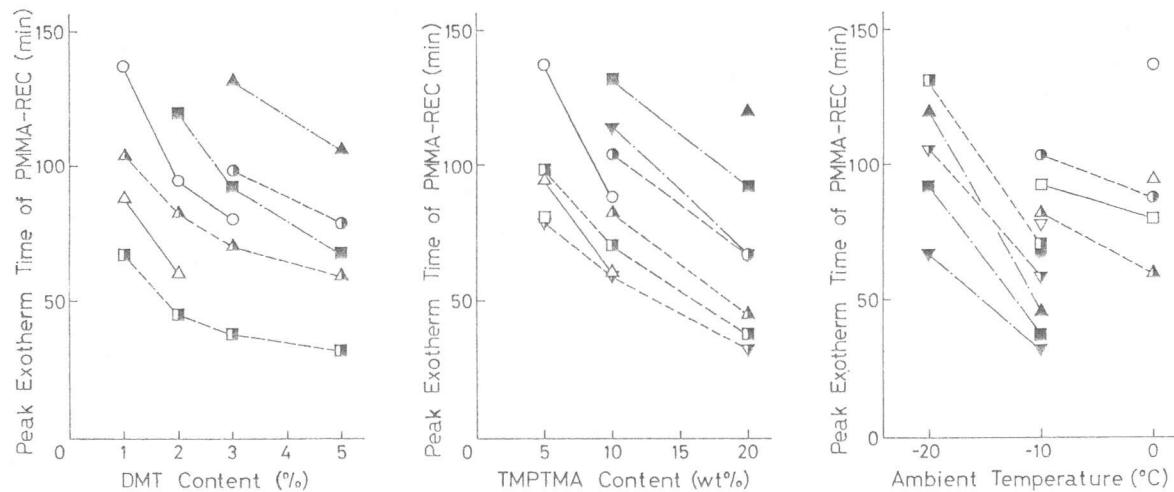


図-4 DMT 添加量、TMPTMA 量及び試験温度と PMMA-REC の最小硬化時間の関係

試験温度の低下に伴って、最小硬化時間は長くなる。

結合材の可使時間と PMMA-REC の最小硬化時間の間には高い相関性が認められ、それらの関係は、図-5 及び次式のように表される ( $r$  は相関係数を表す)。

$$P_c = 3.8 W_b - 1.6 \quad (r = 0.93)$$

ここに、 $P_c$  : PMMA-REC の最小硬化時間 (min)

$W_b$  : 結合材の可使時間 (min)

この関係式は結合材配合及び試験温度の差異に関係なく成り立つ。従って、結合材の可使時間を知ることにより、PMMA-REC の最小硬化時間を推定することができる。PMMA-REC 打設後、脱型可能な時間あるいは床などの補修を行った場合の機械の搬入可能な時間を決定する上で、この最小硬化時間が目安となるものと考える。

図-6 には、DMT 添加量と PMMA-REC の圧縮強度の関係を示す。いずれの試験温度においても、DMT 添加量の増加に伴って、PMMA-REC の圧縮強度は増大する。打設温度で 24 時間養生した直後の圧縮強

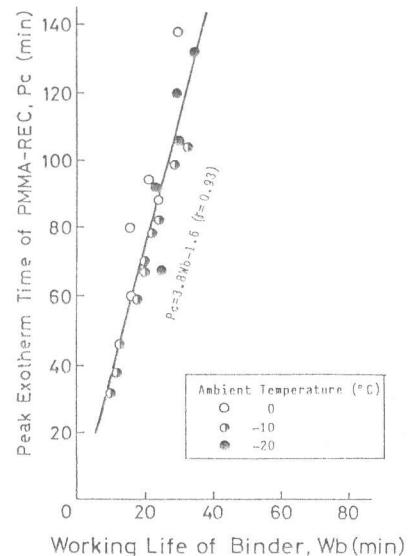


図-5 結合材の可使時間と PMMA-REC の最小硬化時間の関係

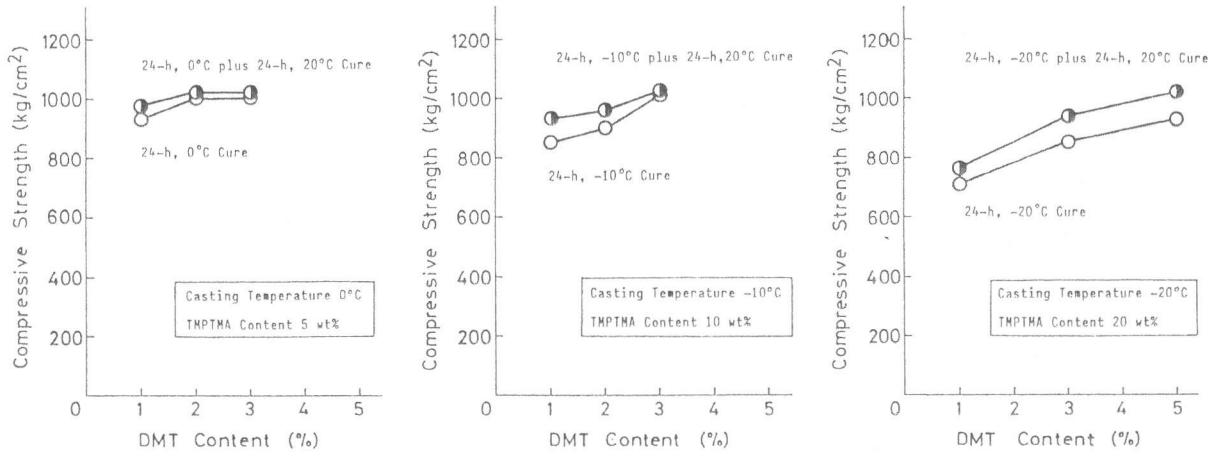


図-6 DMT 添加量と PMMA-REC の圧縮強度の関係

度に比べ、その後、更に、 $20^{\circ}\text{C}$ で24時間養生を行った後の圧縮強度は高い値を示す。この傾向は、 $-20^{\circ}\text{C}$ で打設したPMMA-RECで顕著に現れる。これは、打設温度から $20^{\circ}\text{C}$ まで養生温度が上昇することで、結合材中に残存した未反応モノマーの重合が促進されるためと推察される。

図-7には、TMPTMA量と $-20^{\circ}\text{C}$ で打設したPMMA-RECの圧縮強度の関係を示す。いずれの養生法においても、PMMA-RECの圧縮強度に及ぼすTMPTMA量の影響はほとんど認められない。

ここで、施工の簡略化の観点から、PMMA-RECをプレパッケイジド（prepackaged）型で使用することを考慮すれば、その性能と経済性の面から、結合材は一種低温用( $0^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ )及び二種低温用( $-20^{\circ}\text{C}$ 程度)に分けて配合することが推奨される。本研究の限りでは、その最適配合は表-5に示す通りである。この結合材配合を用いれば、施工場所及び材料の温度が $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲であっても、約1時間で最小硬化時間を与え、材令1日で圧縮強度 $900\text{ kg/cm}^2$ 以上でのPMMA-RECの製造が可能となる。

このように、PMMA-RECは、低温においても優れた性能を有し、寒冷地の工事用として有望視される。

## 5. 結論

- (1) 結合材の温度低下に伴う結合材粘度の増加する割合は非常に小さいことから、温度変化がPMMA-RECのコンステンシーに及ぼす影響はほとんどないものといえる。
- (2) DMT添加量及びTMPTMA量の増加に伴い、結合材の可使時間及びPMMA-RECの最小硬化時間は短くなり、又、試験温度の低下に伴い、それらの値は長くなる。結合材の可使時間とPMMA-RECの最小硬化時間の関係は、前述したことく、一次式で表すことができる。
- (3) いずれの養生法においても、DMT添加量の増加に伴い、PMMA-RECの圧縮強度は増大するが、TMPTMA量がその圧縮強度に及ぼす影響はほとんど認められない。
- (4) 表-5に示した最適な結合材配合を用いれば、施工場所及び材料の温度が $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲であっても、約1時間で最小硬化時間を与え、材令1日で圧縮強度 $900\text{ kg/cm}^2$ 以上のPMMA-RECの製造が可能である。
- (5) 以上の結果から、PMMA-RECは低温環境下での工事用コンクリートとして非常に有望視できる。

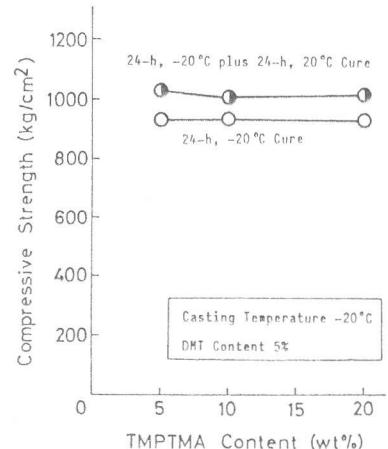


図-7 TMPTMA量と $-20^{\circ}\text{C}$ で打設したPMMA-RECの圧縮強度の関係

表-5 推奨される結合材の配合

Ambient Temperature	Formulation by Weight			
	MMA+PMMA*	TMPTMA	BPO (as solids)	DMT
$0^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$	90	10	2.0	2.0-3.0
$-20^{\circ}\text{C}$	80	20	2.0	5.0

Note: \* MMA:PMMA=90:5 (By Weight)