

論文 MMA系レジンコンクリートに配合するフィラーの キャラクターゼーション

黒本 雅哲*¹・河村 彰男*²・浅井 茂雄*³・住田 雅夫*⁴

要旨：フィラーとMMA樹脂との親和性を、種々の溶剤の溶解性パラメータを介して評価した。また、両者の相互作用を評価するため、動力学的試験を実施した。シランで改質したアルミナは、改質前より樹脂との親和性や付着性が改善した。ステアリン酸で改質した場合には、樹脂との付着を示さないばかりか、界面付近の樹脂の性質を変化させた。動力学的試験から得られた相互作用パラメータは、強度試験の結果とよく一致した。

キーワード：レジンコンクリート、メタクリル酸メチル、フィラー、親和性、相互作用

1. はじめに

レジンコンクリートに使用するフィラーの主な役割は、骨材の空隙を充填し、緻密な硬化体を得ることであるとともに、ワーカビリティを改善し、材料分離を防止することとされている[1]。しかしながら、こうした条件を同様に満足していても、使用するフィラーによって、レジンコンクリートの性能は著しく変化する。また、カップリング剤の有無が、その性能に大きな影響を与えることは周知のとおりである[1]。そこで筆者らは、現在、フィラーの種類や大きさ、形状、表面特性などに着目し、メタクリル酸メチル（以下、MMA）系レジンコンクリートにとって最適な、フィラーの特徴づけを行なっている。本報では、特に、フィラーとMMA樹脂との、界面における親和性や付着性を評価できるいくつかの手法と、得られた知見について述べる。

2. 材料

(1) フィラー：使用したアルミナと沈降性の炭酸カルシウム（以下、CaCO₃と略記することもある）の物性を表-1に示した。アルミナBとCaCO₃Bの表面には、カップリング剤による改質処理が施されている。なお、アルミナについては、メタクリル基を有するという理由からγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（以下、シラン）、炭酸カルシウムについては、シラン系カップリング剤の効果が期待できないこと、および入手が容易であるという理由から、ステアリン酸で改質したものを採用した。また、

いずれも市販のものであり、吸湿を防ぐため、使用直前までデシケータ内に保管した。

表-1 使用したフィラーとその物性

名称	略称	真比重	平均粒径 [μm]	比表面積 [m ² /g]
アルミナA	アルミナA	3.95	2.2	3.0
同上 シラン改質品	アルミナB			
アルミナC	アルミナC	3.95	3.7	1.4
炭酸カルシウム	CaCO ₃ A	2.71	3.0	1.2
同上 ステアリン酸改質品	CaCO ₃ B			

注) シラン：γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

* 1 (株)熊谷組 技術研究所環境系研究開発部、工修(正会員)

* 2 (株)熊谷組 技術研究所材料系研究開発部(正会員)

* 3 東京工業大学助手 工学部有機材料工学科、工博

* 4 東京工業大学助教授 工学部有機材料工学科、工博

(2) 結合材：結合材には、MMAを主成分とする市販の液状レジンを用いた。液状レジン、MMAの他に、ポリメタクリル酸メチル（以下、PMMA）、架橋性モノマー、重合促進剤、および若干量の重合禁止剤を含んでおり、20°Cにおける密度は0.965g/cm³、粘度は2cPである。

(3) 重合開始剤：重合開始剤は、過酸化ベンゾイルとPMMAの1：1混合物とし、通常、この混合物を樹脂の質量に対して6.5%添加した。

3. 実験

3.1 レジンペーストの圧縮強度

表-1に示した5種のフィラーについて、フィラーと液状レジンとの配合比を変えた、数種のレジンペーストを調製し、圧縮強度試験（JIS A 1182に準拠）を行なった。いずれも、供試体の寸法はφ5×10cmとし、材齢7日まで、20°C・R.H60%の室内で気乾養生した。

3.2 溶解性パラメータによる

樹脂とフィラーのキャラクタリゼーション

溶解性パラメータ（以下SP値： β ）の概念を利用して、樹脂と無機粉体との親和性を考える試みが多くなされている。

小林らは、各種溶剤と無機粉体および樹脂との親和性を、それぞれ沈降法や溶解性で定性的に評価し、三次元SP値（ $\beta_d, \beta_p, \beta_h$ ）での親和範囲や溶解範囲に表して、無機粉体と樹脂との特性づけを行なった[2]。

ここで、三次元SP値は、Hansenらによって導入された考え方で、各種溶剤について表-2のような値が与えられている[2,3]。なお、添字のd, p, hは、それぞれ分散力、双極子相互作用、水素結合力の寄与を示している。また、表-2には、三次元SP値を三角座標上で表示するため、小林らと同様に、Teasの方法によって、三次元SP値を変換した値（ f_d, f_p, f_h ）を示した[2,4]。ここで、 $f_d = (\beta_d/\beta') \times 100$ 、 $f_p = (\beta_p/\beta') \times 100$ 、 $f_h = (\beta_h/\beta') \times 100$ 、 $\beta' = \beta_d + \beta_p + \beta_h$ である。これによって、無機粉体と溶剤との親和範囲や、樹脂の溶剤への溶解範囲を、平面的な領域としてとらえることが可能になる。また、さらに両者の重なり合う部分の面積を比較することによって、樹脂に対する各種無機粉体の親和性を評価できる。

表-2 Hansenの溶解性パラメータとTeasの三角座標[2,3]

Solvents	β_d	β_p	β_h	f_d	f_p	f_h
Methanol	7.42	5.5	11.2	31	23	46
Ethanol	7.73	4.0	9.7	36	19	45
1-Butanol	7.81	2.5	7.8	43	14	43
4-Methyl-2-pentanol	7.47	1.0	6.1	51	7	42
Ethylene glycol	8.25	4.5	13.3	32	17	51
Cyclohexanol	8.50	2.0	6.6	50	12	38
Dipropylene glycol	7.77	6.5	11.7	30	25	45
Ethylene glycol monobutyl ether	7.76	3.5	5.7	46	20	34
Diacetone alcohol	7.65	4.9	4.5	37	29	34
Ethylene glycol monobutyl ether acetate	7.78	5.4	2.5	50	34	16
Ethylene glycol monomethyl ether	7.90	4.5	7.9	39	22	39
1,4-Dioxane	8.55	4.2	2.0	58	28	14
Dimethyl sulfoxide	9.42	6.5	5.9	37	33	30
Propylene carbonate	9.83	8.8	2.0	48	43	9
γ -Butyrolactone	9.26	7.6	4.5	43	36	21
Acetone	7.58	5.7	2.0	50	37	13
Methyl ethyl ketone	7.77	4.4	2.5	53	30	17
Methyl isobutyl ketone	7.49	3.0	2.8	56	23	21
Isophorone	8.10	4.0	3.6	52	25	23
Acetophenone	8.55	3.8	2.5	58	25	17
Cyclohexanone	8.65	3.4	3.4	56	22	22
Ethyl acetate	7.44	4.6	2.5	51	32	17
Butyl acetate	7.67	2.0	3.0	60	16	24
Acetonitrile	7.90	8.3	3.0	41	43	16
Nitrobenzene	8.95	4.9	3.0	59	29	12
2-Aminoethanol	8.35	8.5	9.8	31	32	37
Morpholine	8.89	3.5	4.5	53	21	26
Chloroform	8.65	1.2	3.0	67	10	23
Dichloromethane	8.91	3.0	3.1	59	20	21
1-Chlorobutane	7.86	2.8	1.3	66	23	11
Trichloroethylene	8.78	1.5	2.6	68	12	20
Chlorobenzene	9.20	1.9	2.0	70	15	15
Toluene	8.67	1.0	2.0	78	6	16
Xylene	8.50	1.2	2.0	82	6	12
Hexane	7.24	0	0	96	2	2
Water	7.00	8.0	20.9	20	22	58

実験には、表-2に示した小林らと同様な36種類の溶剤と、市販のPMMA、およびアルミナCを除く4種類のフィラーを用いた。なお、樹脂の溶剤への溶解領域は、PMMA 0.5gを各溶剤10mlに漬浸し、24時間後の溶解状態で、また、フィラーの親和領域は、同様に0.5gのフィラーを各溶剤10mlに強制的に分散させ、1時間静置後の沈降状態で評価した[2]。特に、フィラーについては、沈降せずに懸濁状態を維持していた溶剤を、親和性ありと評価した。

3.3 動力学的試験によるフィラーのキャラクタリゼーション

レジンペーストのような粒子充填系高分子複合材料において、動力学的試験を実施し、粒子の分散状態や、高分子・粒子間の相互作用を評価する試みが広く行なわれている[5,6]。

本研究では、市販の強制振動型動力学的試験機を用い、樹脂（結合材）単体および各種フィラーを10~30vol%充填したレジンペーストの、複素弾性率の実数部（貯蔵弾性率： G' ）と虚数部（損失弾性率： G'' ）を測定し、フィラーと樹脂との相互作用について考察した。測定は、周波数を10Hz、雰囲気温度を40℃として行なった。いずれの場合にも、サンプルは、幅1cm、長さ3cm、深さ0.5cmのテフロン製型枠を用いて得られた硬化体の、深さ方向の中心部から切り出した、厚さ0.05~0.07cmの薄片である。

4. 結果と考察

4.1 レジンペーストの圧縮強度

アルミナと炭酸カルシウムを用いたレジンペーストの圧縮強度を、それぞれ図-1および図-2に示した。結果には、 $n=3$ の平均値を採用している。

表面改質を施さないアルミナを用いた場合、レジンペーストの圧縮強度は、アルミナA<Cとなった。比表面積の大きいアルミナAは、樹脂との界面の面積が大きく、界面を弱点とした破壊を生じやすいため[7]と思われる。

また、アルミナAとBの結果から、シランによる表面改質は、圧縮強度を高める優れた効果のあることがわかった。さらに、強度が最大となるフィラーの配合量は、アルミナBを用いる方が大きい。つまり、アルミナBを用いた場合、少ない樹脂量で、かつ高い圧縮強度に達するレジンペーストを得ることができる。表面改質によって、樹脂とフィラーとの親和性や付着性が改善されたためと思われる。

一方、炭酸カルシウムを用いた場合には、ステアリン酸による表面改質によって、強度特性が悪化した。これは、MMA樹脂とステアリン酸の、相性の悪さを示唆している。

以上のように、樹脂に対する親和性や付着性は、粒径や比表面積などの物性ととともに、フィラーを評価する際の重要な項目と言える。特に、表面改質の有無や種類によって、強度や配合に

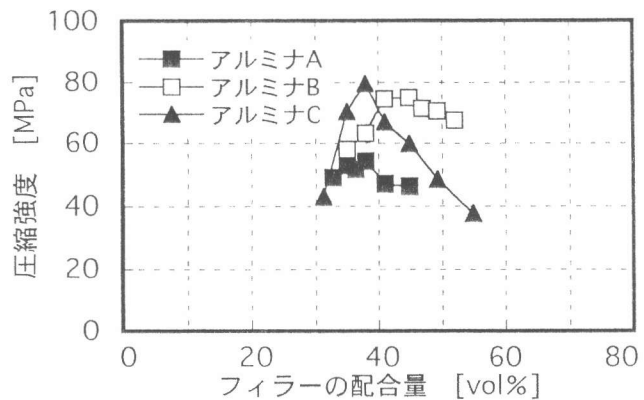


図-1 圧縮強度試験結果（アルミナ）

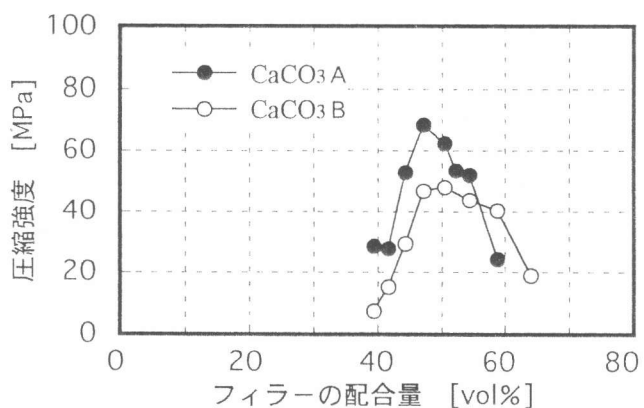


図-2 圧縮強度試験結果（炭酸カルシウム）

著しい差を生じることは注目に値する。そこで、次節以降には、樹脂とフィラーとの親和性や付着性を評価する手法、ならびに得られた結果について考察する。

4. 2 溶解性パラメータによる樹脂とフィラーのキャラクタリゼーション

図-3および図-4は、表-2に示した36種類の溶剤について、それぞれ、三次元SP値をTeasの三角座標上にプロットし、溶解性ならびに沈降性に係る実験結果を、3段階で表示したものである。例えば、図-3の「●」は、PMMAを溶解可能な溶剤の、三角座標上における位置を示している。従って、PMMAの溶解溶剤領域は、網かけで示す範囲と決定することができる。図-4にも、こうしたPMMAの溶解溶剤領域を、注目する範囲として、実線で囲った。

また、図-4の(a)~(d)は、フィラーと各溶剤との親和性を表す結果である。特に、フィラーの親和溶剤領域とPMMAの溶解溶剤領域とが重なる範囲は、網かけで表示した。この範囲の大きさが、PMMAに対する各フィラーの親和性の高さを示している。

図-4の(a)と(b)からわかるように、シランを用いた表面改質によって、MMA樹脂に対するアルミナの親和性は著しく改善した。一方、炭酸カルシウムを用いた系では、(c)と(d)に示すように、表面改質を行なっても、親和性の改善はあまり認められない。

なお、大きさや比表面積の異なる異種のフィラーについては、表面特性の差を正確に評価することは難しい。しかし、強度などの力学的試験に比べて、本方法は、フィラーの表面特性を選択的にとらえることが可能と思われるので、無改質の(a)アルミナAと(c)CaCO₃Aについて、樹脂・フィラー親和領域の大きさを比較した。樹脂に対する両者の親和性は、ほぼ同等であることがわかった。

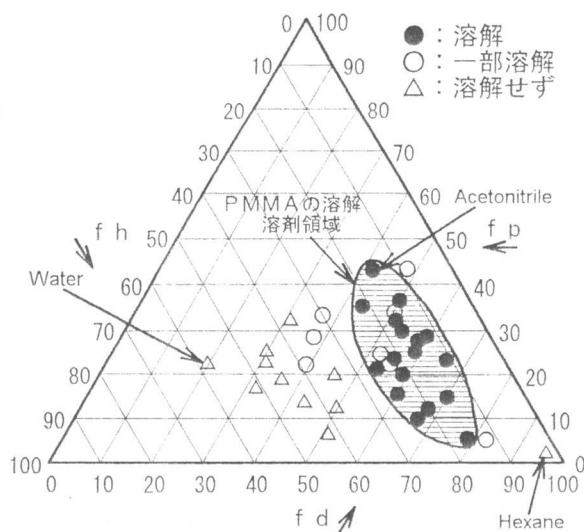


図-3 PMMAの溶剤溶解領域

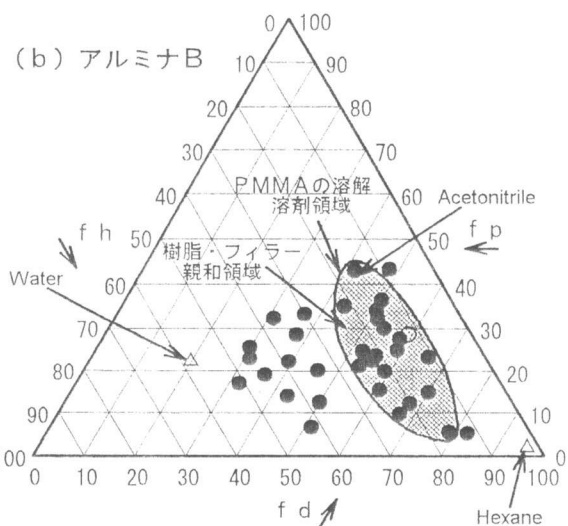
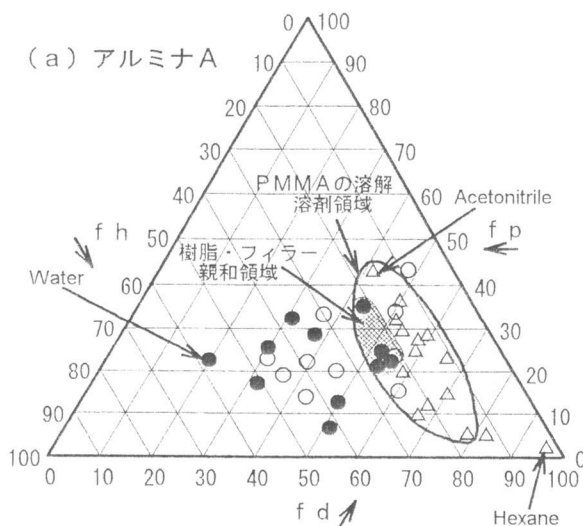


図-4 フィラーの親和溶剤領域

● : 分散、○ : やや分離、△ : 分離

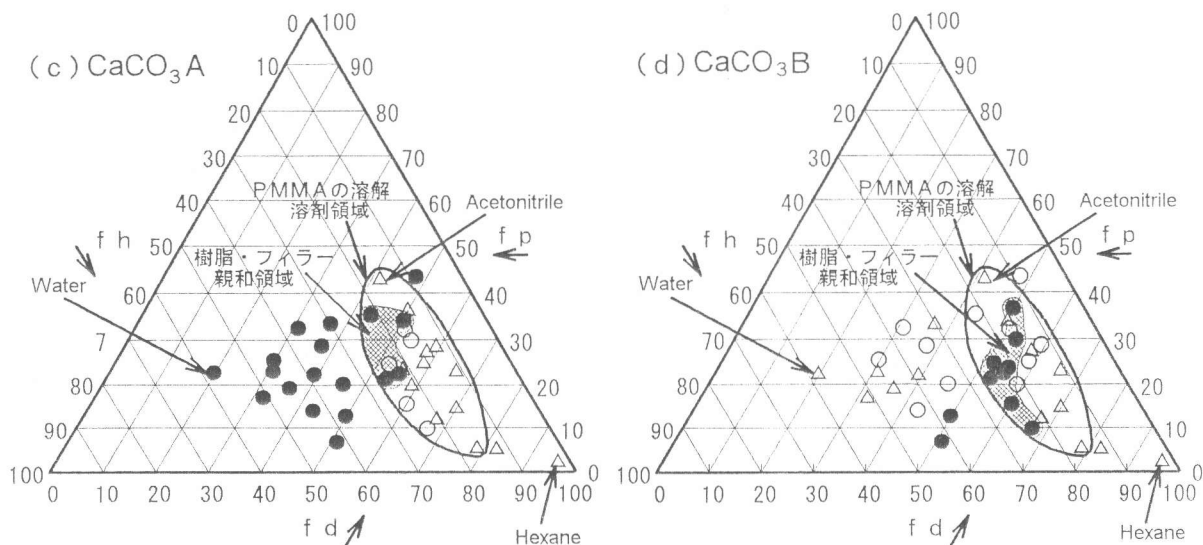


図-4 フィラーの親和溶剤領域 ●：分散、○：やや分離、△：分離

4.3 動力学的試験によるフィラーのキャラクタリゼーション

測定結果の一例を、表-3に示した。測定は各3回行ない、平均値を採用した。また、各ケースごとに、貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') から、力学的減衰 ($\tan \delta = G''/G'$) を計算し、図-5に示した。

表面改質を施したフィラーを用いた場合、 $\tan \delta$ は、無改質のものより大きくなるのがわかった。ただし、 $\tan \delta$ の増加については、樹脂・フィラー間の付着による摩擦の増加ばかりでなく、例えば、「高分子の形態の変化のために、界面付近の高分子の減衰が過多になることによっても起こり得る[5]」と言われており、正確な解釈は難しい。

そこで、筆者らは、Ziegelらの理論[6]をもとに、フィラー界面の相互作用についてさらに考察を進めた。Ziegelらは、複合材中に分散しているフィラーの表面で、相互作用によって不動化(つまり、付着)した高分子層は、フィラーと一体化して挙動すると考え、エネルギー散逸状態に着目して、式(1)を提案した。

ここで、 G''_c 、 G''_r は、それぞれフィラーを充填した系と、充填していない系(樹脂単体)の損失弾性率である。また、 ϕ_c は有効体積分率で、フィラーの体積分率(ϕ_f)と相互作用による不動化層から構成され、相互作用の無い系では $\phi_c = \phi_f$ 、 $B = 1$ である。なお、 B は相互作用パラメータであり、樹脂との付着が強いフィラーほど大きくなる。

$$G''_c/G''_r = 1/(1 - \phi_c) = 1/(1 - \phi_f \cdot B) \quad (1)$$

表-3 測定結果例(フィラー: 10vol%)

サンプル	G' [GPa]	G'' [GPa]	$\tan \delta$ [-]	B [-]
アルミナA	1.103	0.176	0.160	1.76
アルミナB	0.920	0.189	0.205	2.33
CaCO ₃ A	1.065	0.161	0.151	0.99
CaCO ₃ B	0.728	0.150	0.206	0.33
樹脂単体	0.660	0.145	0.220	-

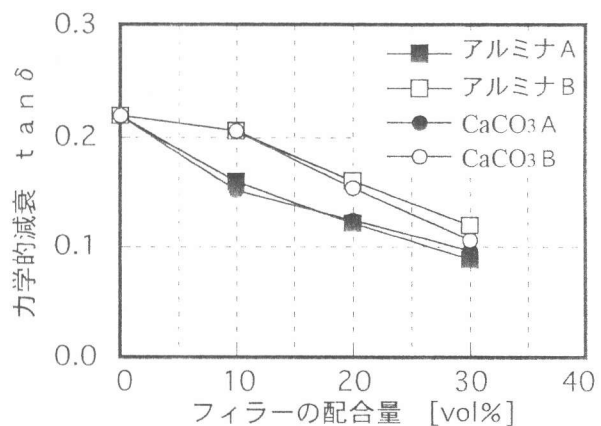


図-5 力学的減衰

図-6は、相互作用パラメータの計算結果である。本来、フィラーの配合量によらず、一定となる相互作用パラメータは、全体的に、右下がりの傾向を示した。配合量の増加とともに、フィラーが集塊を形成し、理想的な分散状態に比べて、不動化層が小さくなるため[8]と思われる。

同一配合におけるアルミナの系では、表面改質によって、相互作用パラメータが大きくなった。界面における樹脂との付着が強くなっていることを証明する結果である。一方、炭酸カルシウムの系では、表面改質によって、同パラメータが低下した。特に、CaCO₃Bの相互作用パラメータは、いずれの配合でも1を大きく下まわった。すなわち、CaCO₃Bの界面には、樹脂との本質的な付着が存在しないばかりでなく、負の相互作用が働いていることが示された。つまり、ステアリン酸で改質した炭酸カルシウムの界面付近では、樹脂の性質が変化している可能性が高い。おそらくこれが、図-2に示した強度低下の最大の原因と思われる。

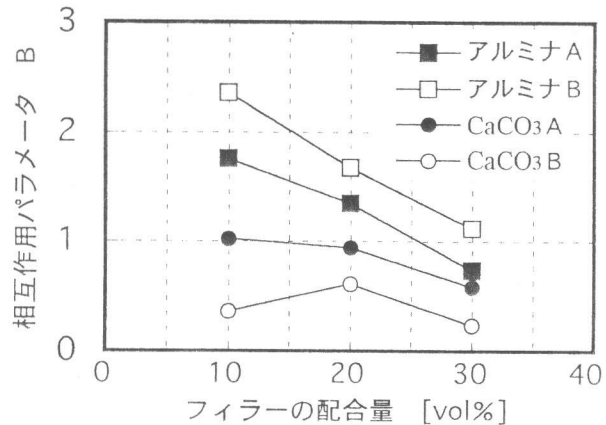


図-6 相互作用パラメータ

5. まとめ

得られた主な結論は、以下のとおりである。

- 1) シランで改質したアルミナを用いたレジンペーストの圧縮強度は、改質前より大きくなった。一方、炭酸カルシウムをステアリン酸で改質した場合、強度は低下した。
- 2) シランによる表面改質は、MMA樹脂に対する親和性や付着を大幅に改善した。
- 3) ステアリン酸で改質した系では、親和性に改善が認められなかった。また、樹脂との本質的な付着を生じることはなく、逆に界面付近における樹脂の性質を変化させている可能性がある。
- 4) 溶解性パラメータや相互作用パラメータを用いて、フィラーとカップリング剤の評価ができる。

参考文献

- [1]小柳 治: レジンコンクリートの現状, コンクリート工学, Vol.31, No.4, pp.5-13, 1993.4
- [2]小林敏勝ほか: 流動式微小熱量計によるアルキド樹脂の酸化チタン顔料に対する吸着熱の測定, 日本化学会誌, No.7, pp.771-777, 1992.7
- [3]Hansen, C.M.: The Three Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities, J. Paint Technol, Vol.39, No.505, pp.104-117, Feb. 1967
- [4]Teas, J.P.: Graphic Analysis of Resin Solubilities, J. Paint Technol., Vol.40, No.516, pp.19-25, Jan.1968
- [5]Nielsen, L.E.: 高分子と複合材料の力学的性質, 化学同人, pp.223-269, 1995.8
- [6]Ziegel, K.D.: Role of the Interface in Mechanical Energy Dissipation of Composites, J. Colloid and Interface Sci., Vol.29, No.1, pp.72-80, Jan. 1969
- [7]黒本雅哲ほか: メタクリル酸メチルを用いたレジンコンクリートに配合するフィラーの基礎的研究, 土木学会第50回年次学術講演会講演概要集, 第5部, pp.154-155, 1995.9
- [8]Asai, S., et al.: Effect of Oxidized Carbon Black on the Mechanical Properties and Molecular Motions of Natural Rubber Studied by Pulse NMR, J. Appl. Polym. Sci., Vol.43, pp.1253-1257, Jan. 1991