

論文 廃発泡ポリスチレン溶液系結合材を用いたポリマーモルタルの初期性状

大濱 嘉彦*¹・諸岡 淳史*²

要旨：本研究では、廃発泡ポリスチレンの有効なリサイクル方法の開発を目的に、廃発泡ポリスチレンのメタクリル酸メチル溶液を結合材としたポリマーモルタルを製造し、その初期性状に及ぼす開始剤及び促進剤の影響について検討している。その結果、ポリマーモルタルの可使時間、最高発熱温度、長さ変化、並びに、曲げ及び圧縮強さは、開始剤添加率、促進剤の種類及び促進剤添加率の調整によって制御できる。本研究において提案した促進剤別の可使時間算定図を用いることで、所要の可使時間を持つ結合材及びポリマーモルタルの開始剤添加率、促進剤の種類及び促進剤添加率を算定できる。

キーワード：廃発泡ポリスチレン、メタクリル酸メチル、ポリマーモルタル、可使時間、強さ、長さ変化

1. はじめに

ポリマーコンクリート及びモルタルの施工において、その可使時間、硬化時の発熱温度及び長さ変化、並びに、強さ性状は、効率的な作業を行う上で非常に重要であり、これらに関する実験的研究が、以前から数多く行われてきた。特に、ポリメタクリル酸メチルコンクリートにおいては、その可使時間制御法^{1,2)}、硬化収縮の低減³⁻⁵⁾などに関する研究は多く、その実用化も進んでいる。一方、崔ら^{6,7)}は、廃発泡ポリスチレンのポリスチレン溶液を結合材に用いたポリマーモルタルの初期性状について検討しており、廃発泡ポリスチレンが、ポリマーモルタルにおける硬化収縮の低減に効果的で、その可使時間、発熱温度、長さ変化、並びに、曲げ及び圧縮強さが、開始剤添加率及び促進剤-開始剤比の調整によって制御できると結論付けている。しかし、促進剤-開始剤比によって可使時間を調整する場合、広範囲で制御可能な反面、結合材に使用する促進剤の添加率が直接読み取れず、実用上問題がある。

本研究では、廃発泡ポリスチレンのメタクリル酸メチル溶液を結合材に用いたポリマーモルタルの可使時間、発熱温度、長さ変化及び強さ性状に及ぼす開始剤添加率及び促進剤添加率の影響につ

いて検討している。

2. 使用材料

2.1 結合材用材料

廃発泡ポリスチレンとしては、その模擬品として、JIS A 9511 (発泡プラスチック保温材)に規定する、ビーズ法発泡ポリスチレンの「保温板 4 号」(以下、EPS と略称)を使用した。なお、EPS については、60°C で 48h 乾燥し、その含水率を 0.1%以下にして使用した。減容剤兼結合材用モノマーとしては、工業用メタクリル酸メチル (以下、MMA と略称)を使用した。開始剤としては、過酸化ベンゾイルを 50% 含むフタル酸ジシクロヘキシル (以下、BPO と略称)を使用した。促進剤としては、N,N-ジメチルアニリン (以下、DMA と略称)及び N,N-ジメチル-p-トルイジン(以下、DMT と略称)を使用した。カップリング剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (以下、silane と略称)を使用した。

2.2 充填材及び細骨材

充填材としては、重質炭酸カルシウムを、細骨材としては、JIS G 5901 (鋳型用けい砂)に規定する 26 号けい砂及び 100 号けい砂を使用した。充填材及び細骨材については、105°C で 48h 乾燥し、それらの含水率を 0.1%以下にして使用した。

*1 日本大学教授 工学部建築学科 工博 (正会員)

*2 日本大学大学院 工学研究科 建築学専攻 工修 (正会員)

3. 試験方法

3.1 供試結合材の調製

EPS:MMA=2:3(質量比)となるように、EPS を MMA に溶解した。この際、EPS が MMA に溶解しやすいように、MMA を入れたステンレス鋼製容器を 60°C の恒温水槽に浸漬し、ステンレス鋼製棒を用いてかくはんしながら溶解した。EPS 溶解後、溶解中に MMA が蒸発した量を算出して再添加し、供試 EPS 溶液を調製した。更に、Table 1 に示す配合に従って、この供試 EPS 溶液に、silane, BPO 及び DMA 又は DMT を添加してかくはんしたものを供試結合材とした。

3.2 供試ポリマーモルタルの調製

JIS A 1181 (ポリエステルレジンコンクリートの強度試験用供試体の作り方) に従って、Table 2 に示す調合の供試ポリマーモルタルを練り混ぜた。なお、供試ポリマーモルタルの結合材量及び充填材-結合材比は、既往の研究結果に基づいて、そのワーカビリティを考慮し、それぞれ、23.0%及び 0.8(質量比)とした。

3.3 可使時間試験

JIS K 6833(接着剤の一般試験方法)の 7.1(可使時間)及び JIS A 1186(ポリエステルレジンコンクリートの可使時間測定方法)の 4.3(触感法)に従って、それぞれ、供試結合材及び供試ポリマーモルタルの可使時間を測定した。

3.4 長さ変化及び発熱温度試験

非接触型レーザー光変位計を用いて、供試ポリマーモルタルの長さ変化を測定した。同時に、供試ポリマーモルタルの中央部に被覆熱電対 (Model, VT3)を埋め込み、供試ポリマーモルタルの硬化反応に伴う発熱温度を測定した。なお、供試ポリマーモルタルの長さ変化及び発熱温度は、共に開始剤及び促進剤の添加後 10min から 600min(10h)まで、20°C, 60%(RH)の条件下において、5min 間隔で測定した。

3.5 供試体の作製

JIS A 1181 に準じて、供試ポリマーモルタルを、寸法 40×40×160mm に成形した後、次の 2 種類の養生を行い、供試体を作製した。

(1) 24h 乾燥[20°C, 60%(RH)] 養生

(2) 24h 乾燥[20°C, 60%(RH)] +3h 加熱(100°C)養生

3.6 曲げ及び圧縮強さ試験

JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に従って、供試体の曲げ及び圧縮強さ試験を行った。但し、曲げ及び圧縮強さ試験における荷重速度は、それぞれ、150N/s及び 1.5kN/sとした。なお、DMT添加率 0.10phrの結合材を用いた、乾燥養生を行ったポリマーモルタルでは、空気中の酸素によってMMAの重合が阻害され^{8,9)}、硬化不良であったため、強さ試験は行わなかった。しかし、低いDMA添加率を適用した、乾燥養生を行ったポリマーモルタルでは、硬化不良が認められなかった。

Table 1 Formulations of EPS-MMA-Based Binders.

Formulation No.	Formulations (%)				
	EPS Solution		Silane (phr*)	BPO (phr)	DMT (phr)
1-1				1.00	
1-2				2.00	0.50
1-3				3.00	
2-1				1.00	
2-2				2.00	1.00
2-3				3.00	
3-1				1.00	
3-2				2.00	1.50
3-3				3.00	
4-1	40.0	60.0	0.50	1.00	
4-2				2.00	0.10
4-3				3.00	
5-1				1.00	
5-2				2.00	0.25
5-3				3.00	
6-1				1.00	
6-2				2.00	0.50
6-3				3.00	

Note, *: parts per hundred parts of resin (by mass).

Table 2 Mix Proportions of Polymer Mortars Using EPS-MMA-Based Binders.

Binder	Mix Proportions (%)		
	Filler		Fine Aggregate
	Ground Calcium Carbonate	Silica Sand No.26	Silica Sand No.100
23.0	18.4	44.0	14.7

4. 試験結果及び考察

Fig.1 には、促進剤として DMA 又は DMT を用いた結合材及びポリマーモルタルの可使時間と DMA 又は DMT 添加率の関係を示す。促進剤の種類にかかわらず、結合材及びポリマーモルタルの可使時間は、BPO 添加率及び DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って短くなる。DMT を用いた結合材及びポリマーモルタルの可使時間の短くなる割合の方が、DMA を用いたもののそれよりも大きくなる傾向にある。

Fig.2 には、促進剤として DMA 又は DMT を用いた結合材の可使時間とポリマーモルタルの可使時間の関係を示す。促進剤の種類にかかわらず、ポリマーモルタルの可使時間は、結合材のそれよりも約 2.5~3.5 倍長くなる傾向にある。これは、結合材の重合時に発生する熱が、周囲の充填材及び細骨材に奪われ、結合材の重合を促進させる発熱の効果が抑制されるためと考えられる¹⁰⁾。ポリマーモルタルの可使時間と結合材の可使時間との間には、それぞれ、高い相関性が認められ、両者の関係は、次の実験式で表される。

$$\text{DMA}; W_m = 2.27W_b + 16.6 \quad (\gamma = 0.98) \quad (1)$$

$$\text{DMT}; W_m = 3.65W_b - 15.4 \quad (\gamma = 0.98) \quad (2)$$

ここに、 W_m : ポリマーモルタルの可使時間 (min)
 W_b : 結合材の可使時間 (min)
 γ : 相関係数

更に、**Fig.1** 中の結合材の可使時間と DMA 又は DMT 添加率の関係、並びに、前述の式(1)及び式(2)を用いて、結合材及びポリマーモルタルの可使時間と DMA 又は DMT 添加率の関係を、それぞれ、図示すると、**Fig.3** 及び **Fig.4** のような関係図が得られる。**Fig.3** 及び **Fig.4** を用いることによって、結合材及びポリマーモルタルの所要の可使時間を得るために必要な BPO 添加率、DMA 又は DMT 添加率を算定することができる。なお、所要の可使時間が 50min のポリマーモルタルを製造するための BPO 添加率及び DMA 又は DMT 添加率を定める手順を、**Fig.3** 及び **Fig.4** の中に示す。

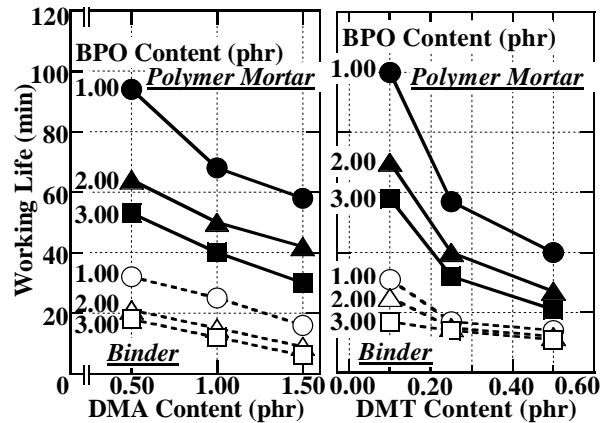


Fig.1 DMA or DMT Content vs. Working Lives of EPS-MMA-Based Binders and Polymer Mortars.

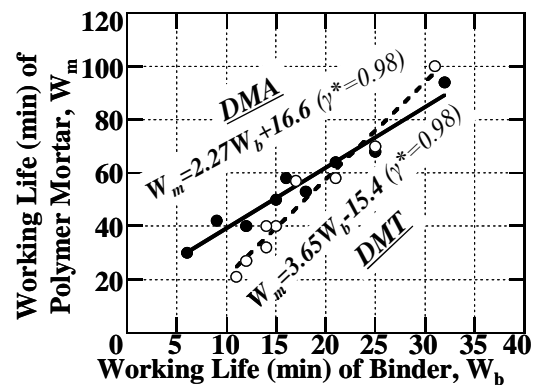


Fig.2 Working Life of Polymer Mortars vs. Working Life of EPS-MMA-Based Binders Using DMA or DMT as Promoter.

Note, *: correlation coefficient.

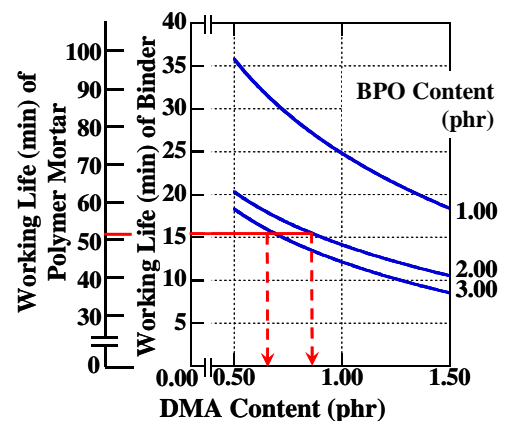


Fig.3 Nomogram for Determining BPO Content and DMA Content of EPS-MMA-Based Binders for Polymer Mortars.

Note, \rightarrow : process for estimating the desired BPO and DMA contents for polymer mortars using EPS-MMA-based binders with a working life of 50 min.

Fig.5 には、促進剤として DMA 又は DMT を用いたポリマーモルタルの最高発熱温度と DMA 又は DMT 添加率の関係を示す。BPO 添加率の増加に伴って、DMA を用いたポリマーモルタルの最高発熱温度は、BPO 添加率 2.00phr で最大値に達するか、上昇し続けるか、又は BPO 添加率 2.00phr でほぼ一定になる傾向にある。DMT 添加率にかかわらず、DMT を用いたポリマーモルタルの最高発熱温度は、BPO 添加率の増加に伴って上昇し、BPO 添加率 2.00phr において最大値に達する。DMA を用いたポリマーモルタルの最高発熱温度は、DMA 添加率の増加に伴って上昇し続けるか又は DMA 添加率 1.00phr でほぼ一定になる。BPO 添加率にかかわらず、DMT を用いたポリマーモルタルの最高発熱温度は、DMT 添加率の増加に伴って急激に上昇し、DMT 添加率 0.25phr でほぼ一定になる傾向にある。

Fig.6 には、促進剤として DMA 又は DMT を用いたポリマーモルタルの乾燥養生材齢 10h における長さ変化と DMA 又は DMT 添加率の関係を示す。DMA0.50phr のポリマーモルタルでは、BPO 添加率の増加に伴って膨張が減少し、BPO 添加率 2.00phr 前後において無収縮になり、その後、収縮が増加する。DMA1.00 以上のポリマーモルタルでは、BPO 添加率の増加に伴って収縮が増加する。DMT 添加率 0.10phr のポリマーモルタルでは、BPO 添加率の増加に伴って膨張が減少し、BPO 添加率 2.40phr 前後において無収縮になり、その後、収縮が増加する。DMT 添加率 0.25 及び 0.50phr のポリマーモルタルでは、BPO 添加率の増加に伴って収縮が増加する。促進剤の種類にかかわらず、BPO 添加率 1.00 及び 2.00phr のポリマーモルタルでは、DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って膨張が減少し、DMA 添加率 0.50~0.80phr 又は DMT 添加率 0.10~0.20phr の範囲において無収縮になり、その後、収縮が増加する。BPO 添加率 3.00phr のポリマーモルタルでは、DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って収縮が増加する。本研究の結果から見ると、EPS 溶液を用いたポリマーモルタルでは、促進剤の種類にかかわらず、硬化速度が短いもの程、硬化収縮が大きくなるといえるが、BPO 添加率及

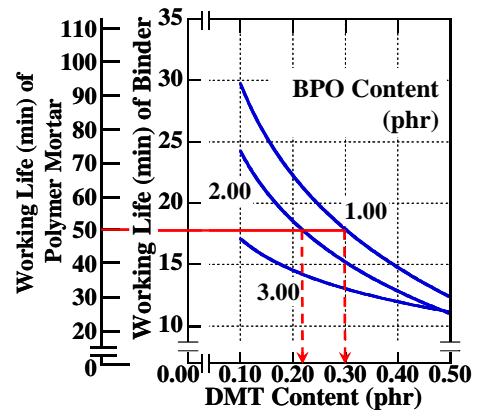


Fig.4 Nomogram for Determining BPO Content and DMT Content of EPS-MMA-Based Binders for Polymer Mortars.

Note, \rightarrow : process for estimating the desired BPO and DMT contents for polymer mortars using EPS-MMA-based binders with a working life of 50 min.

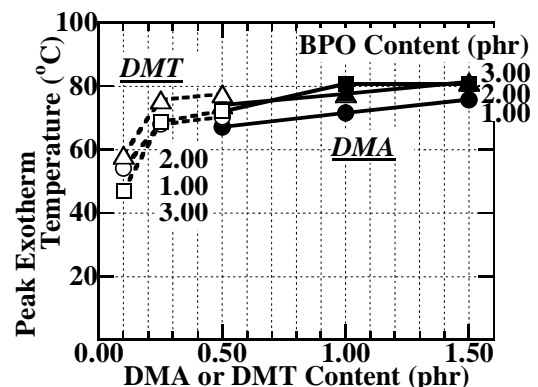


Fig.5 DMA or DMT Content vs. Peak Exotherm Temperature of Polymer Mortars Using EPS-MMA-Based Binders.

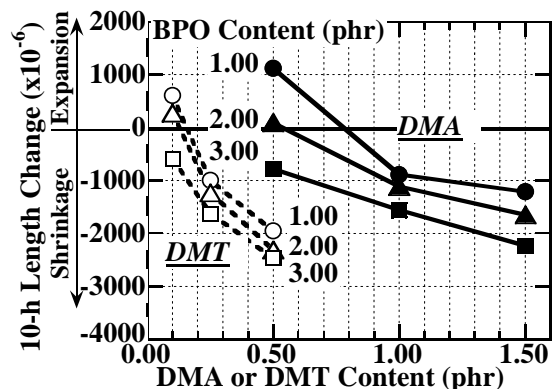


Fig.6 DMA or DMT Content vs. 10-h Length Change of Polymer Mortars Using EPS-MMA-Based Binders.

び DMA 又は DMT 添加率を調整することによって、EPS 溶液を用いた無収縮型ポリマーモルタルを製造することが可能である。

Fig.7 には、乾燥及び乾燥+加熱養生を行った、促進剤として DMA 又は DMT を用いたポリマーモルタルの曲げ強さと DMA 又は DMT 添加率の関係を示す。乾燥養生を行った、促進剤として DMA を用いたポリマーモルタルの曲げ強さは、BPO 添加率の増加に伴って増加するが、乾燥+加熱養生を行ったもののそれは、BPO 添加率の増加に伴って若干減少する傾向にある。乾燥養生を行った、促進剤として DMT を用いたポリマーモルタルの曲げ強さは、BPO 添加率の増加に伴って増加し、BPO 添加率 2.00phr においてほぼ一定になるが、乾燥+加熱養生を行ったもののそれは、BPO 添加率の増加に伴って増加する傾向にある。促進剤の種類、BPO 添加率及び養生条件にかかわらず、ポリマーモルタルの曲げ強さは、DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って増加する傾向にある。乾燥養生を行った、促進剤として DMA 又は DMT を用いたポリマーモルタルの曲げ強さは、更に加熱養生を行うことによって、それぞれ、約 2~22%及び約 15~66%増加し、その増加割合は、BPO 添加率及び DMA 又は DMT 添加率の小さいもの程顕著である。養生条件にかかわらず、促進剤として DMA を用いたポリマーモルタルの曲げ強さの方が、DMT を用いたもののそれよりもやや高いが、いずれのポリマーモルタルも、24MPa 以上の高い曲げ強さを発現する。

Fig.8 には、乾燥及び加熱+加熱養生を行った、促進剤として DMA 又は DMT を用いたポリマーモルタルの圧縮強さと DMA 又は DMT 添加率の関係を示す。促進剤の種類にかかわらず、乾燥養生を行ったポリマーモルタルの圧縮強さは、BPO 添加率及び DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って増加する傾向にある。乾燥養生を行った、DMA 又は DMT を用いたポリマーモルタルの圧縮強さは、更に加熱養生を行うことによって、それぞれ、約 5~23%及び約 15~70%増加する。乾燥養生を行った、促進剤として DMA を用いたポリマーモ

ルタルの圧縮強さの方が、DMT を用いたもののそれよりも増加する傾向にあるが、乾燥+加熱養生を行ったものの圧縮強さに及ぼす BPO 及び DMA 又は DMT の影響は、余り顕著でない。

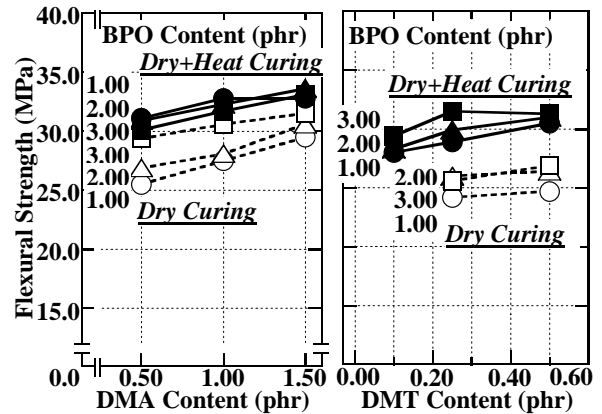


Fig.7 DMA or DMT Content vs. Flexural Strength of Dry- and Dry+Heat-Cured Polymer Mortars Using EPS-MMA-Based Binders.

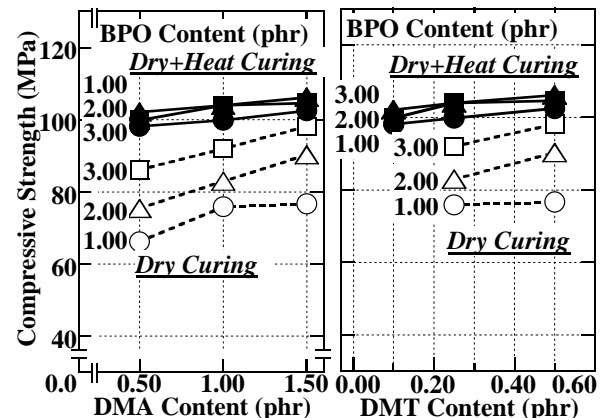


Fig.8 DMA or DMT Content vs. Compressive Strength of Dry- and Dry+Heat-Cured Polymer Mortars Using EPS-MMA-Based Binders.

5. 結論

- (1) EPS 溶液を用いた結合材及びポリマーモルタルの可使時間は、BPO 添加率及び DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って短くなり、又、ポリマーモルタルの可使時間は、結合材のその約 2.5~3.5 倍長くなる傾向にある。促進剤として DMA 又は DMT を用いた結合材の可使時間とポリマーモルタルの可使時間の間には、高い相関性が認められるので、両者の

関係を，次の実験式で表すことができる。

$$\text{DMA} ; W_m = 2.27W_b + 16.6 \quad (\text{a})$$

$$\text{DMT} ; W_m = 3.65W_b - 15.4 \quad (\text{b})$$

ここに， W_m ：ポリマーモルタルの可使時間 (min)

W_b ：結合材の可使時間 (min)

上述の式(a)及び式(b)を用いて提案した，結合材及びポリマーモルタルの可使時間と DMA 又は DMT 添加率の関係図(Fig.3 及び Fig.4)を用いることで，結合材及びポリマーモルタルの所要の可使時間を得るための BPO 添加率及び DMA 又は DMT 添加率を算定できる。

- (2) 促進剤として DMA を用いたポリマーモルタルの最高発熱温度は，BPO 添加率の増加に伴って上昇し，DMT を用いたもののそれは，BPO 添加率の増加に伴って上昇し，BPO 添加率 2.00phr において最大値に達する。促進剤に DMA を用いたポリマーモルタルの最高発熱温度は，DMA 添加率の増加に伴って増加するが，DMT を用いたもののそれは，DMT 添加率の増加に伴って上昇し，DMT 添加率 0.25phr においてほぼ一定となる傾向にある。
- (3) DMA 添加率 0.50phr 及び DMT 添加率 0.10phr のポリマーモルタルでは，BPO 添加率の増加に伴って膨張が減少し，BPO 添加率 2.00～2.50phr で無収縮になった後，収縮が増加するが，DMA 添加率 1.00phr 以上及び DMT 添加率 0.25phr 以上のものは，BPO 添加率の増加に伴って収縮が増加する。BPO 添加率 2.00phr 以下のポリマーモルタルでは，DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って膨張が減少し，DMA 添加率 0.50～0.80phr 及び DMT 添加率 0.10～0.20phr において無収縮になり，その後，収縮が増加する傾向にある。BPO 添加率 3.00phr のポリマーモルタルでは，DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って収縮が増加する。
- (4) 乾燥養生を行った，促進剤として DMA 又は DMT を用いたポリマーモルタルの曲げ及び圧縮強さは，BPO 添加率及び DMA 又は DMT 添加率の増加に伴って増加する傾向にある。乾燥+加熱養生を行った，DMA 又は DMT を

用いたポリマーモルタルの曲げ及び圧縮強さに及ぼす BPO 添加率及び DMA 又は DMT 添加率の影響は，余り認められない。

参考文献

- 1) 平野 徹，勝世敬一，長野伸泰，丸山敏彦：ビニルタイプモノマー組成液の常温硬化性とポリマーコンクリートへの応用，第 24 回材料研究連合講演会前刷集，No.279，pp.111-116，1980.9.
- 2) 大濱嘉彦，小林忠司：ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間とその制御法，材料，Vol.32，No.353，pp.215-221，Feb. 1983.
- 3) McNerney, M.T. : An Investigation of the Use of Polymer-Concrete for Rapid Repair of Airfield Pavements, CI-78-112, The University of Texas at Austin, Texas, U.S.A., 147p, May 1980.
- 4) 平野 徹，勝世敬一，長野伸泰，丸山敏彦，越前谷昌史：グリセロールメタクリレート・スチレン系樹脂液を結合材とするポリマーコンクリートの諸特性，北海道立工業試験場報告，No.281，pp.155-163，1982.11.
- 5) 平野 徹：アクリル系ポリマーコンクリートの特性と応用，ポリマーダイジェスト，Vol.35，No.5，pp.25-43，1983.5.
- 6) 崔 洛運：産業廃棄物を用いた建築用複合材料の開発，日本大学博士学位論文，pp.30-47，2003.
- 7) 崔 洛運，大濱嘉彦：廃発泡ポリスチレン溶液を用いたポリマーモルタルの可使時間及び強さ性状に及ぼす開始剤及び促進剤の影響，セメントコンクリート論文集，No.56/2002，pp.727-732，2003.2.
- 8) 浅見 高：アクリル樹脂，日刊工業新聞社，pp.24-25，1970.
- 9) 片山将道：高分子概論(改訂版)，日刊工業新聞社，pp.53-58，1978.
- 10) McNerney, M.T. : Research in Progress: Rapid All-Weather Pavement Repair with Polymer Concrete, Applications of Polymer Concrete, Publication SP-69, American Concrete Institute, Detroit, pp.93-105, 1981.