

[89] レジンコンクリート添加剤の配合による可使時間の推定について

正会員 ○山 崎 竹 博 (九州産業大学工学部)

正会員 宮 川 邦 彦 (九州産業大学工学部)

1. まえがき

レジンコンクリートは結合材としての樹脂(レジン)と、増量材としての微粒充てん材および細・粗骨材とで組成される複合材料である。一般に、レジンには不飽和ポリエステル、エポキシ、フラン、フェノールなどの熱硬化性樹脂が使用可能であるが、我国では不飽和ポリエステル樹脂の使用例が多い。このようなレジンコンクリートと普通コンクリートの長短を概観すれば、レジンコンクリートは内部に水分を含まないため耐凍結融解性や耐酸性に優れている反面、硬化時に収縮することや物理的性質が温度に依存することなどの短所を持っている。従って、20℃から30℃以下の温度で、補強材料を制限して耐久的用途に用いるならば、その実用的価値は十分に發揮できるものと考えられる。このような観点から、本研究では不飽和ポリエステルレジンコンクリートを対象に、配合設計にまず必要なレジンの添加剤配合比と硬化時間および力学的性質との関係について考察した。

2. 実験概要

常温で硬化するレジンコンクリートの諸性質は、レジン量(R)、微粒充てん材量(F)、細骨材率(s/a)、添加剤量(希釈剤(D)、硬化促進剤(A)、硬化剤(H))などの配合比および養生温度によって異なる。ここでは、その内レジンの温度および添加剤の配合比と硬化時間および物理的性質の関係を、通常用いる代表的骨材配合の基で、実験的に推定する。

(1) 使用材料

本実験で使用した樹脂および添加剤を表-1に示す。ここで、基材としての不飽和ポリエステルには既に架橋剤としてのスチレンモノマーが40%含まれており、表中のスチレンは更に粘度調整用に使用するものを指す。微粒充てん材には、一般に多用されている炭酸カルシウム、比重2.70を用いた。使用骨材の性質は表-2に示す通りである。この時レジンが嫌水性であることから、材料の含水率は微粒充てん材で0.3%以内、骨材で0.1%以内であることが望ましく、実験では正確を期すため105℃で24時間乾燥した材料を所定の温度まで密封冷却して用いた。

(2) 使用配合

骨材の配合は、前もって実験より定めた表-3のような代表的実用配合とした。同表の配合Bは硬化時間測定用モルタルであり、配合Aのレジンコンクリートから粗骨材を取り除いたモルタルの配合に相当する。ただし、モルタルには豊浦標準砂を使用した。添加剤の配合は、表-4のような実用配合の範囲で変化させた。この時、配合の表示はポリエステル、スチレン、硬化促進剤、硬化剤の順に、ポリエステル重量/100に対する重量比で記すことにする。

表-1 レジンの成分ならびに性質

名 称	外 観	主 成 分	摩 造 式	比 重 20℃	注 記
不 飽 和 ポリエステル	淡黄色 液体	不飽和ポリエステル 60% スチレンモノマー 40%	$-(O-CH_2-CH_2-COO-CH=CH-COO-CH_2-CH_2-O)-$	1.11	基 材
スチレン	無 色 液体	スチレンモノマー		0.91	架橋剤 粘度調整
硬化促進剤	黄褐色 液体	ナフチン酸 コパラスト	$(C_{10}H_7O_2COO)_nCO_2R$	1.05	硬 化 促進剤
硬 化 剤	無 色	メチルメタクリレート55% ジメチルマレレート45%	$HO-(O-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)-O)_n-OH$ $n=1 \sim 4$	1.12	重 合 開始剤

表-2 骨 材 の 物 理 的 性 質

骨材の種類	粗 骨 材	細 骨 材
石 質	角せん安山岩	海 砂
最大粒径mm	20	—
比 重	2.96	2.55
単位容積重量	1690Kg	1590Kg
実 積 率	57.0%	62.4%
粗 粒 率	6.86	2.87
吸 水 率	0.47%	1.38%

表-3 コンクリートおよびモルタルの配合

No	レジン量 Kg/m³	CaCo Kg/m³	細骨材量 Kg/m³	粗骨材量 Kg/m³
A	234	279	637	1180
B	417	500	1125	—

表-4 添加剤配合表

No	ポリエステル : スチレン : 硬化促進剤 : 硬化剤 U P D A H
1	100 : D : 0.5 : 0.7 (0 ≤ D ≤ 15)
2	100 : D : 1.0 : 0.5 (0 ≤ D ≤ 9)
3	100 : 5 : 0.1 : H (0.1 ≤ H ≤ 1.0)
4	100 : 5 : 0.3 : H (0.3 ≤ H ≤ 0.9)
5	100 : 5 : 0.7 : H (0.3 ≤ H ≤ 0.7)
6	100 : 6 : 0.5 : H (0.1 ≤ H ≤ 1.0)
7	100 : 6 : 1.0 : H (0.3 ≤ H ≤ 0.9)
8	100 : 6 : A : 0.5 (0.1 ≤ A ≤ 1.3)
9	100 : 6 : A : 0.7 (0.1 ≤ A ≤ 0.9)

(3) 製造

打設順序は、まず、絶乾した骨材および微粒充てん材を所定の温度まで冷却した後、計量し混合する。次に、ポリエステルに硬化促進剤を添加してかくはんする。続いて、硬化剤を添加し、分間かくはんしたレジン骨材に混合し約3分間練り混ぜる。この時、打設時刻を硬化剤添加時刻と定義する。締固めにはバイブレータを使用した。

(4) 硬化時間の測定法

レジンモルタルの硬化時間はJIS R 5210 に準じてビカー針装置を用い測定した。この時、始発用針が下面のガラス板に届かなくなる時刻を硬化時刻とし、打設時刻からの時間を硬化時間とした。試験には3個の供試体を用い、測定値の偏差が1分以内となったもののみを実測値とした。レジンコンクリートの硬化時刻は、φ15×30cm 円柱供試体中央に設置された埋込み型ひずみ計に、打設後始めて収縮ひずみが測定される時刻とした。

(5) 強度試験

レジンコンクリートの圧縮強度、引張強度ならびに弾性係数の各試験にはφ75×15cm 円柱供試体を使用した。載荷速度は圧縮強度試験で毎秒25 Kgf/cm² (1 ton 当り3秒)、割裂試験で10 Kgf/cm² (1 ton 当り34秒)とした。

3. 温度および添加剤の配合比と硬化時間

不飽和ポリエステル樹脂の硬化時間は主として添加剤の配合比および材料温度の相互関係によって変化する。そこで、本研究では任意の添加剤配合比における硬化時間を、添加剤の3成分の配合比から推定できる3変数関数を導くため、20°Cでの硬化時間が50分となる配合比(100:6:0.5:0.7)を標準として、各添加剤の配合比と硬化時間との関係を実測より求めた。

(1) スチレン配合比と硬化時間

スチレン配合比($\bar{D}$)を0から15まで変化させ硬化時間を測定した。その結果、図-1に示すように希釈剤配合比の増加に伴ない、硬化時間は長くなる傾向を示した。しかし、その割合は実用範囲内のスチレン配合比に対して30%程度に過ぎない。これらの測定値を式-1のような分数関数で表示すれば、硬化時間は図-1に併記のように、実測値をよく近似できることが判る。ただし、式-1の t は硬化時間(分)、 $\bar{D}$ は希釈剤配合比(%)を表わす。

$$t = \frac{\bar{D}}{0.386 + 0.0463 \bar{D}} + 34.25 \quad \dots (1)$$

(2) 硬化促進剤の配合比と硬化時間

硬化促進剤の配合比($\bar{A}$)を0から0.9まで変化させて硬化時間を測定した結果、配合比0では硬化せず、また0.1では72時間以上の硬化時間となった。硬化促進剤の配合比が0.3以上の場合の硬化時間は図-2の通りである。その関係を分数式で表わせれば式-2のようになる。ただし、同式で $\bar{A}$ は硬化促進剤配合比(%)。

$$t = \frac{24.42}{\bar{A} + 0.0876} \quad \dots (2)$$

(3) 硬化剤の配合比と硬化時間

硬化剤の配合比($\bar{H}$)を0.1から1.0まで変化させ硬化時間を測定した結果、図-3に示すように硬化促進剤の効果に匹敵する影響を与えることが判った。その関係を分数関数で示せば式-3のように表示され、図中の実線のようにになる。ただし、式中の $\bar{H}$ は硬化剤配合比(%)である。

$$t = \frac{66.5}{3.01 \bar{H} - 0.51} \quad \dots (3)$$

(4) 添加剤の配合比と硬化時間

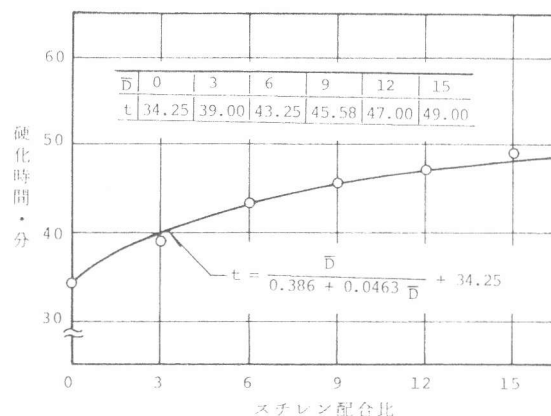


図-1 スチレン配合比と硬化時間

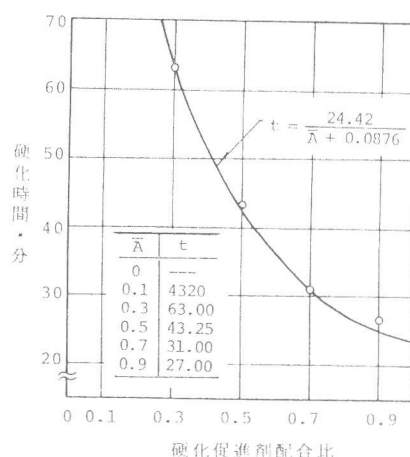


図-2 硬化促進剤配合比と硬化時間

レジンコンクリートの硬化時間は添加剤相互の影響によって決まるので、任意の配合での値は式-1から式-3のような単独な関数では計算できない。そこで、ここでは「各添加剤成分の硬化時間に与える影響は各成分の効果の積により評価される。」と仮定し、硬化時間の算定式を誘導する。すなわち、図-2に示す硬化促進剤の配合比と硬化時間の関係は、硬化剤および希釈剤の配合比が変わっても相似な関係を保つと仮定する。そうすれば、任意の配合比での硬化時間は次のように求めることができる。まず、硬化剤配合比が変化した時の硬化時間の、標準配合のそれに対する比を $f(\bar{H})$ として求めると式-4のようになる。次に、希釈剤配合比が変化した時の硬化時間の、標準配合のそれに対する比を $f(\bar{D})$ とすれば、式-5が得られる。そこで、仮定により式-2で与えられる関数に $f(\bar{H})$

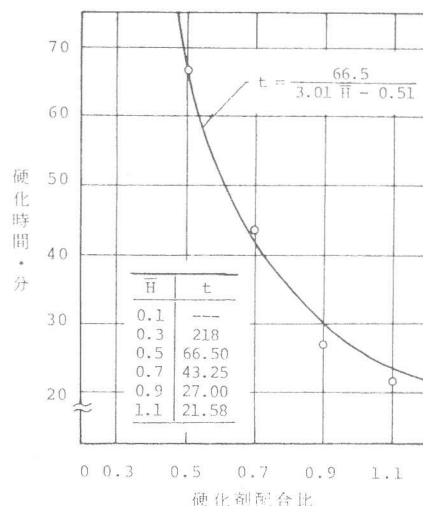


図-3 硬化剤配合比と硬化時間

と $f(\bar{D})$ を乗ずれば、硬化時間は式-6のような3変数関数で計算することができる。この時、各変数の値域は実用配合比から考えて、 $\bar{D} \geq 0$ 、 $\bar{H} \geq 0.2$ 、 $\bar{A} \geq 0$ 程度であれば良いので十分に式-6を満足する。

$$f(\bar{D}) = \frac{1}{43.15} \left\{ \frac{\bar{D}}{0.384 + 0.0458 \bar{D}} + 34.15 \right\} = \frac{\bar{D}}{16.61 + 1.98 \bar{D}} + 0.790 \dots (5)$$

ただし、式-6で計算できる硬化時間は温度20℃のときのみであり、任意の温度における硬化時間を求めるためには、

$$t = \frac{24.42}{A + 0.0876} \cdot \frac{0.532}{\bar{H} - 0.169} \left\{ \frac{\bar{D}}{16.61 + 1.98 \bar{D}} + 0.790 \right\} = \frac{16.80 (\bar{D} + 5.12)}{(\bar{D} + 8.39)(\bar{H} - 0.169)(A + 0.0876)} \dots (6)$$

式-6で得られる値に温度補正を加えなければならない。以下、その方法について述べる。

(5) 材料温度と硬化時間

添加剤の配合比を100:6:0.7:0.7として、材料温度10℃から33.5℃までの硬化時間を測定した。その結果を図-4に示す。図-4の実測値から材料温度と硬化時間の関係を関数表示してみたところ、分数関数よりも指数関数の方が実測値をよく近似できることから、温度補正の算定式を式-7のように表示し、係数 β および γ を求めてみた。本実験値から $\beta=3$ 、 $\gamma=0.08$ が得られ、式-7は結局式-8として実用される。ここで、 t_0 は基準温度 T_0 (℃)の時の基準硬化時間(分)

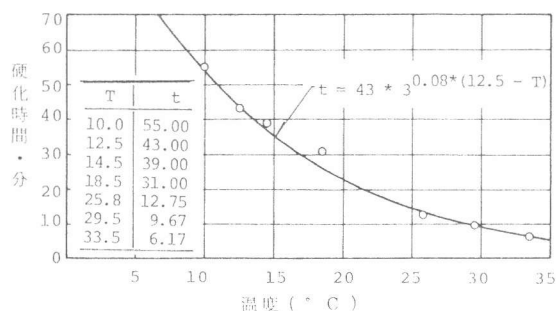


図-4 温度と硬化時間

$$t = t_0 \beta^{\gamma(T_0 - T)} \dots (7)$$

$$t = t_0 \cdot 3^{0.08(T_0 - T)} \dots (8)$$

T は任意の温度(℃)を表わす。いま、基準温度 $T=12.5$ ℃の時の基準硬化時間 t_0 43分を式-8に代入し温度と硬化時間の関係を求めると、図-4の実線のようにほぼ完全に実測値を代表し得ることが判った。

(6) 硬化時間算定式の誘導

以上述べて来たように、レジンモルタルの硬化時間は式-6および式-8を併用して計算できることが判った。そこで、確認のため温度30℃から32℃で測定した硬化時間を、式-8を用いて20℃の値に補正し、その値と式-6から算定した値とを図-5で比較した。図-5中の実線が理論値であり、各配合ともよく実験値を近似していることが判る。さて、次に、このようなレジンモルタルの硬化時間と、レジンコンクリートの硬化時間との違いを調べてみよう。レジンコンクリートの硬化時間は前述のように埋込ゲージで測定した。それらの値とピカー針を用いたモルタルの硬化時間とを図-6に比較する。その結果、コンクリートの硬化時間はモルタルのそれより3倍から4倍長くなる傾向を示す。その原因は、硬化時間の測定方法が異なることや、コンクリートとモ

ルタルでは単位レジン量が異なるため、反応熱による上昇温度が異なり、硬化速度も違うものと考えられる。よって、コンクリートの硬化時間を推定するには式-6に3.5を乗じなければならない。

一般に、レジンコンクリートの可使時間はJIS-K-6840によっても測定できる。そこで、ピカー針を用いた本方法とJIS-K-6840に準じた大浜の方法との値を表-5に比較してみた。大浜はレジンの硬化状態として、糸引き状態、プリン状態、完全固結状態の3態について硬化時間を測定しているが、本法による値は完全固結状態の値にほぼ等しくなっている。また、大浜の結果からも判るように、糸引き状態と完全固結状態での硬化時間の比は0.6:1であるので、本法による値から可使時間として糸引き状態の値を推定するには、式-6に0.6を乗ずればよい。その結果は表-6に示すようにJISに準じた値と極めてよく一致する。

4 添加剤の配合比と力学的性質

添加剤の配合比を表-4のように変化させてレジンコンクリートの圧縮強度を調べた。その結果、図-7に示すように、硬化促進剤の配合比が大きくなれば硬

化速度は速く

なるが強度の

変化は見られ

ないこと、硬

化剤の配合比

が0.3以上の

場合では配合

比の増加に伴

なって圧縮強

度が増加する

こと、スチレン配合比が大きくなれば強度の低下は生ずる

ものの低下率は無添加時の5%に過ぎないこと等が判った。これらの傾向から、常温で安定した強度を得るには、硬化剤の配合比を大きくし、必要な作業時間は式-6から硬化促進剤の配合比を算定して確保すれば良いことになる。

5 結論

1) レジンモルタルの硬化時間推定式は式-6のように求められたが、レジンコンクリートも含む一般式には、材料の相異による係数 α_1 、硬化状態を表わす係数 α_2 、添加剤の性質を表わす係数 α_1 , α_2 , α_3 , α_4 を用いた式-9の表示が適切と考えられる。

$$t = \alpha_1 \alpha_2 \frac{(\bar{D} + a_1)}{(\bar{D} + a_2)(\bar{H} + a_3)(\bar{A} + a_4)} \dots (9)$$

2) 硬化時間の温度による修正は式-8で行なうことができる。

3) 硬化時間は硬化促進剤配合比で調節することが好ましい。

引用文献 *大浜嘉彦、「ポリエステルレジンコンクリートの可使時間測定法」、日本建築学会大会学術講演概要集、昭和51年10月

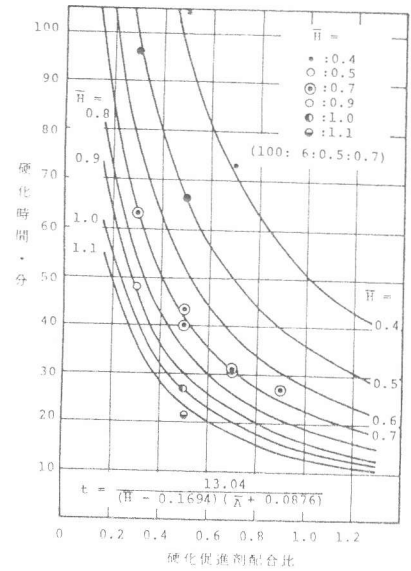


図-5 添加剤配合比と硬化時間

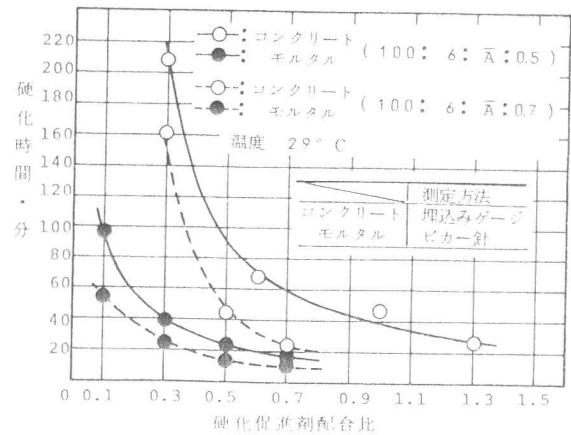


図-6 コンクリートおよびモルタルの硬化時間

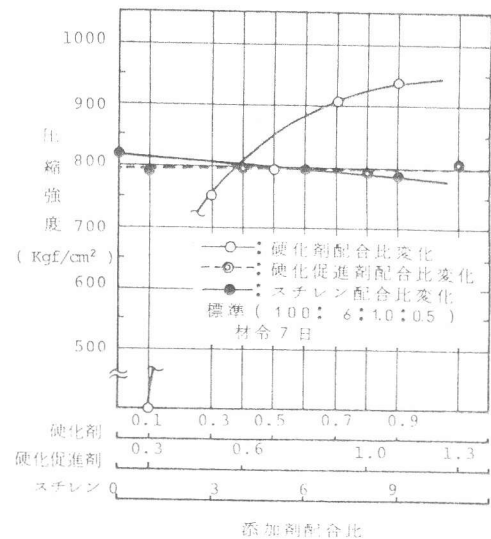


図-7 添加剤配合比と圧縮強度