

論文 低温下におけるポリウレタンメタクリレートモルタルの可使時間及び強さの算定式

北川真也*¹, 大濱嘉彦*², 出村克宣*³, 尾崎龍彦*⁴

要旨：本研究では，低温硬化性に優れたウレタンメタクリレート樹脂を用いて，-30，-20，-10，0，10及び20℃の温度条件下でポリマーモルタルを調製し，可使時間の測定，曲げ及び圧縮強さ試験を行った。その結果，使用環境温度に応じて，ポリウレタンメタクリレートモルタルの所要の可使時間を得るために必要な開始剤及び促進剤添加率の算定法を提案している。更に，所定の開始剤及び促進剤添加率におけるその曲げ及び圧縮強さの算定式を提案し，調合設計上の重要な知見を得ている。

キーワード：ポリマーモルタル，低温，可使時間，強さ，算定式，開始剤，促進剤

1. はじめに

ポリウレタンメタクリレートモルタルは，低温硬化性及び強さ発現性に優れるが，それらの性能は結合材配合によって影響される。従って，ポリウレタンメタクリレートモルタルの使用に先立って，使用環境温度を考慮した調合設計法を確立する必要がある。

本研究では，低温硬化性に優れたウレタンメタクリレート樹脂を結合材とするポリウレタンメタクリレート(PUM)モルタルについて，-30，-20，-10，0，10及び20℃の温度条件下での可使時間及び強さ性状を検討する。更に，可使時間の測定結果より，使用環境温度に応じて，PUMモルタルの所要の可使時間を得るために必要な開始剤及び促進剤添加率の算定法を，更に，所定の開始剤及び促進剤添加率における曲げ及び圧縮強さの算定式を提案している。

2. 使用材料

2. 1 結合材用材料

結合材としては，液状レジ
ンとしてのウレタンメタクリ
レート₆₀を含むウレタンメ
タクリレート樹脂(LUM)に，
開始剤として過酸化ベンゾイ
ル₅₀を含むdicyclohexyl

phthalate粉末(BPO)，促進剤としてN,N'-ジメチル-p-トルイジン(DMT)，希釈剤としてスチレンモノマー(St)，収縮低減剤としてポリメタクリル酸イソブチル(PIBMA)及び酸素遮断剤として流動パラフィン(LP)を添加したものを使用した。液状レジンの性質を表-1に示す。

表-1 液状レジンの性質

Appearance	Molecular Weight	Specific Gravity (20℃)	Viscosity (20℃, mPa s)	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃ Content (%)
Light Brown Liquid	540	1.10	54	40.00

*1 日本大学大学院 工学研究科建築学専攻 (正会員)

*2 日本大学教授 工学部建築学科，工博 (正会員)

*3 日本大学助教授 工学部建築学科，工博 (正会員)

*4 竹本油脂(株)開発部主任研究員

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、4号けい砂(粒径:0.21~1.19mm)及び7号けい砂(粒径:0.04~0.30mm)を使用した。なお、充填材及び細骨材は、乾燥し、含水率を0.1%以下として使用した。充填材及び細骨材の性質を表-2に示す。

3. 試験方法

3. 1 ポリウレタンメタクリレートモルタルの調製

JIS A 1181 (ポリエステルレジコンクリートの強度試験用供試体の作り方)に準じて、-30, -20, -10, 0, 10及び20℃の温度下で、表-3に示す結合材配合を用いて、表-4に示す調合のポリウレタンメタクリレート(PUM)モルタルを調製した。なお、その調製に当っては、使用材料の温度が各試験温度になるように調整して用いた。

3. 2 可使時間の測定

JIS A 1186 (ポリエステルレジコンクリートの可使時間測定方法)の触感法に準じて、-30, -20, -10, 0, 10及び20℃の温度下で調製したPUMモルタルの可使時間を測定した。

3. 3 曲げ及び圧縮強さ試験

-30, -20, -10, 0, 10及び20℃の温度下で調製したPUMモルタルを、寸法40x40x160mmに成形して、調製時の試験温度下で24時間養生し、供試体を作製した。その後、JIS A 1184 (ポリエステルレジコンクリートの曲げ強度試験方法)及びJIS A 1183 (はりの折片によるポリエステルレジコンクリートの圧縮強度試験方法)に準じて、-30, -20, -10, 0, 10及び20℃の温度下で、供試体の曲げ及び圧縮強さ試験を行った。

表-2 充填材及び細骨材の性質

Type of Filler and Silica Sand		Size (mm)	Specific Gravity (20℃)	Water Content (%)	Organic Impurities
Ground Calcium Carbonate		$<2.5 \times 10^{-3}$	2.70	<0.1	Nil
Silica Sand	No.4	0.21-1.19	2.51	<0.1	Nil
	No.7	0.04-0.30	2.51	<0.1	Nil

表-3 PUMモルタルの結合材配合

Formulations by Mass					
LUM	St	PIBMA	LP	BPO (phr*)	DMT (phr*)
74.61	15.00	7.48	2.91	0.10-1.75	0.13-6.67

Note,* : Parts per hundred parts of resin (LUM+St+PIBMA+LP).

表-4 PUMモルタルの調合

Mix Proportions by Mass					Binder-Filler Ratio, B/F
Binder	Filler	Silica Sand		Viscosity-Reducing Agent (phr*)	
		No.4	No.7		
15.00	20.00	19.50	45.50	0.44	0.75

Note,* : Parts per hundred parts of resin.

4. 試験結果及び考察

図-1には、PUMモルタルの可使時間と開始剤(BPO)及び促進剤(DMT)添加率との関係を示す。BPO及びDMT添加率の減少に伴い、PUMモルタルの可使時間は長くなり、試験温度が低下すると、その可使時間は更に長くなる。そこで、BPO及びDMT添加率とPUMモルタルの可使時間の関係は、各試験温度別に、次のような実験式で表すことができる。

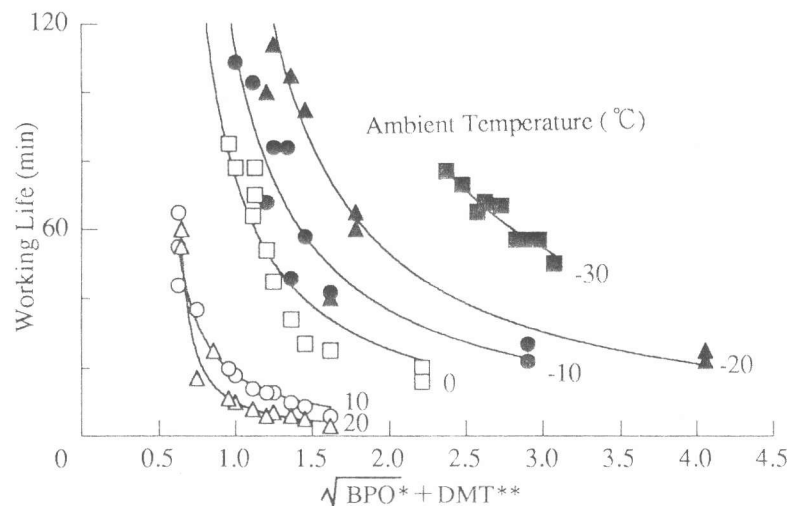


図-1 PUMモルタルの可使時間と開始剤及び促進剤添加率の関係

注) *: BPO添加率(phr)
**: DMT添加率(phr)

$$-30^{\circ}\text{C}: W_m = 1 / \{0.00859(\sqrt{\text{BPO}} + \text{DMT}) - 0.00744\} \quad (\gamma = 0.96) \quad (1)$$

$$-20^{\circ}\text{C}: W_m = 1 / \{0.0141(\sqrt{\text{BPO}} + \text{DMT}) - 0.00933\} \quad (\gamma = 0.92) \quad (2)$$

$$-10^{\circ}\text{C}: W_m = 1 / \{0.0185(\sqrt{\text{BPO}} + \text{DMT}) - 0.00967\} \quad (\gamma = 0.95) \quad (3)$$

$$0^{\circ}\text{C}: W_m = 1 / \{0.0261(\sqrt{\text{BPO}} + \text{DMT}) - 0.0129\} \quad (\gamma = 0.97) \quad (4)$$

$$10^{\circ}\text{C}: W_m = 1 / \{0.0988(\sqrt{\text{BPO}} + \text{DMT}) - 0.0441\} \quad (\gamma = 0.97) \quad (5)$$

$$20^{\circ}\text{C}: W_m = 1 / \{0.233(\sqrt{\text{BPO}} + \text{DMT}) - 0.134\} \quad (\gamma = 0.98) \quad (6)$$

ここに、 W_m :PUMモルタルの可使時間 (min) , BPO :BPO添加率(phr) ,
 DMT :DMT添加率(phr) , γ :相関係数

又、これらの実験式は、次のような一般式で表される。

$$W_m = 1 / \{a(\sqrt{\text{BPO}} + \text{DMT}) - b\} \quad (7)$$

ここに、 a, b :実験定数

ここで、式(7)における実験定数 a 及び b は、試験温度によって定まるものであり、その推定式は次の通りである。

$$0 \sim 20^{\circ}\text{C}: a = 0.0103T + 0.0159 \quad (\gamma = 0.98) \quad (8)$$

$$b = 0.00606T + 0.00312 \quad (\gamma = 0.96) \quad (9)$$

$$-30 \sim 0^{\circ}\text{C}: a = 0.000569T + 0.0254 \quad (\gamma = 0.99) \quad (10)$$

$$b = 0.000167T + 0.0123 \quad (\gamma = 0.95) \quad (11)$$

ここに、 T :試験温度 ($^{\circ}\text{C}$)

従って、式(8)～(11)を用いて実験定数a及びbを求め、BPO及びDMT添加率を決定し、式(7)に代入することによって、PUMモルタルの可使時間が推定できる。換言すれば、PUMモルタルの使用環境温度及び可使時間を設定することによって、その結合材を配合する際のBPO及びDMT添加率が算定できる[1]。使用環境温度及びPUMモルタルの可使時間からBPO及びDMT添加率を求めるための算定図を図-2に示す。例えば、図-2を用いて、PUMモルタルの使用環境温度を0℃、その可使時間を、60分とした場合のBPO及びDMT添加率を求める場合、まず、PUMモルタルの可使時間60分に相当する点を、使用環境温度0℃の曲線上にとり、その点からx軸に直角な直線を引けば、BPO添加率別に4つの交点が得られ、その交点からx軸に平行な線を引くことによって、各BPO添加率に見合ったDMT添加率を求めることができる。最終的には、それらのBPO及びDMT添加率の組合せの中から、強さ特性などを考慮し、適当なものを選択することになる。なお、図中に示すように、本研究で用いた開始剤-促進剤系においては、図からの値の読みやすさを考慮して、その可使時間は、使用環境温度が0、-10及び-20℃では20～120分、10及び20℃では10～60分、-30℃では40～80分の範囲で制御可能である。使用環境温度が高い場合には、長い可使時間を得るためにBPO及

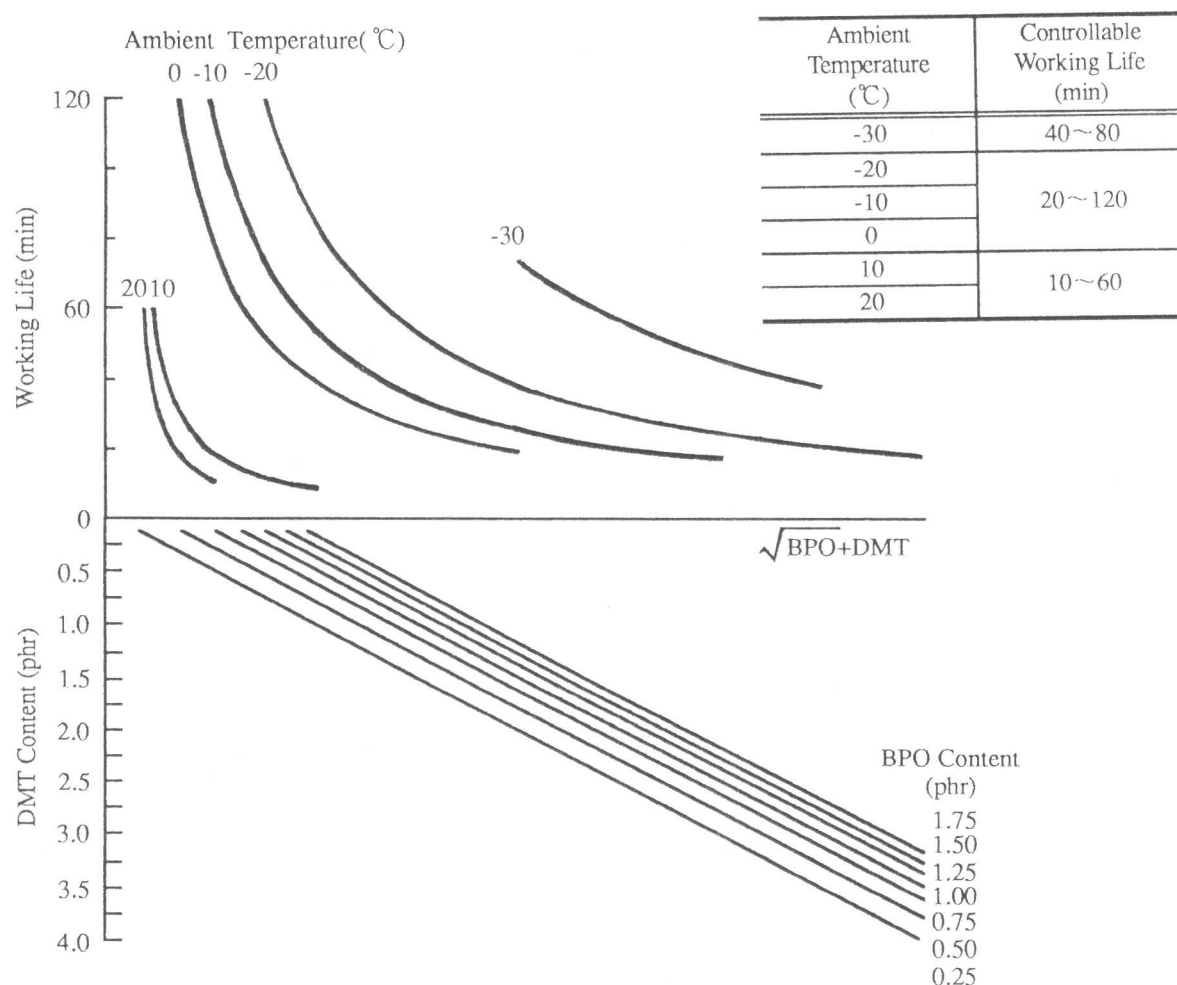


図-2 ポリウレタンメタクリレートモルタルの所要の可使時間を得るための開始剤及び促進剤添加率の算定図

びDMT添加率を少なくする必要があるが、その計量が実用的ではなくなること及び、使用環境温度が-30℃の場合には、結合材の性質上、短い可使時間が得られないが、長い可使時間を得るためにBPO及びDMT添加率を少なくすると硬化不良を起こすことに注意すべきである。

図-3及び図-4には、PUMモルタルの曲げ及び圧縮強さとBPO及びDMT添加率の関係を示す。PUMモルタルの曲げ及び圧縮強さは、試験温度、BPO及びDMT添加率によって異なる。試験温度にかかわらず、PUMモルタルの曲げ及び圧縮強さは、BPO及びDMT添加率の増加に伴い増大する傾向にある。一方、BPO及びDMT添加率を一定とした場合には、PUMモルタルの曲げ強さは、-10～20℃の範囲では、試験温度が低下しても、ほとんど減少しないが、-20及び-30℃におけるPUMモルタルの曲げ強さは減少する傾向にある。その圧縮強さは、試験温度の低下に伴い減少する傾向にある。そこで、PUMモルタルの曲げ及び圧縮強さとBPO及びDMT添加率の関係は、各試験温度別に、次のような実験式で表すことができる。

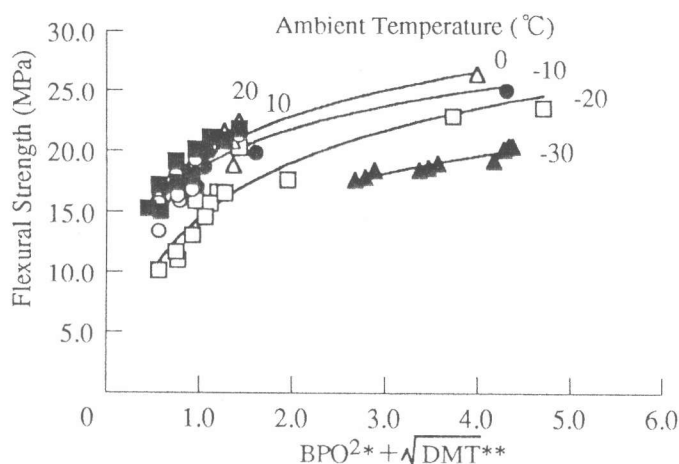


図-3 PUMモルタルの曲げ強さと開始剤及び促進剤添加率の関係

注) *: BPO添加率(phr)
**: DMT添加率(phr)

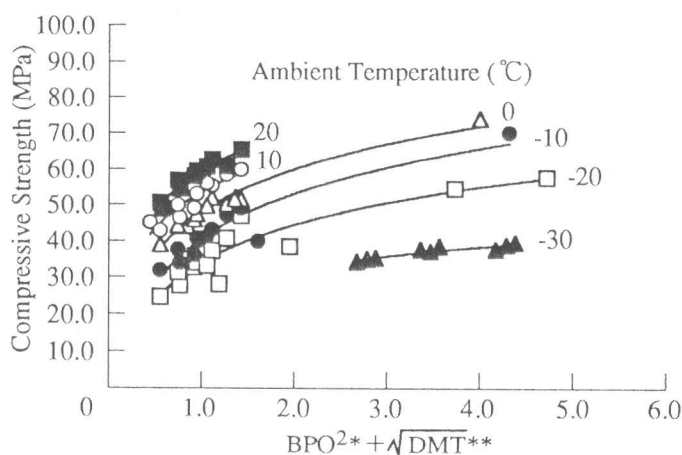


図-4 PUMモルタルの圧縮強さと開始剤及び促進剤添加率の関係

注) *: BPO添加率(phr)
**: DMT添加率(phr)

PUMモルタルの曲げ強さに関する実験式

$$-30^{\circ}\text{C} : F_m = 11.6 \log(BPO^2 + \sqrt{DMT}) - 12.6 \quad (\gamma = 0.94) \quad (12)$$

$$-20^{\circ}\text{C} : F_m = 15.0 \log(BPO^2 + \sqrt{DMT}) - 14.5 \quad (\gamma = 0.94) \quad (13)$$

$$-10^{\circ}\text{C} : F_m = 10.9 \log(BPO^2 + \sqrt{DMT}) - 18.5 \quad (\gamma = 0.91) \quad (14)$$

$$0^{\circ}\text{C} : F_m = 12.4 \log(BPO^2 + \sqrt{DMT}) - 19.1 \quad (\gamma = 0.92) \quad (15)$$

$$10^{\circ}\text{C} : F_m = 17.7 \log(BPO^2 + \sqrt{DMT}) - 18.9 \quad (\gamma = 0.92) \quad (16)$$

$$20^{\circ}\text{C} : F_m = 13.7 \log(BPO^2 + \sqrt{DMT}) - 19.7 \quad (\gamma = 0.92) \quad (17)$$

ここに、 F_m : PUMモルタルの曲げ強さ (MPa), BPO: BPO添加率 (phr),
DMT: DMT添加率 (phr)

PUMモルタルの圧縮強さに関する実験式

$$-30^{\circ}\text{C}: C_m = 20.9 \log(\text{BPO}^2 + \sqrt{\text{DMT}}) - 25.7 \quad (\gamma = 0.93) \quad (18)$$

$$-20^{\circ}\text{C}: C_m = 35.3 \log(\text{BPO}^2 + \sqrt{\text{DMT}}) - 33.7 \quad (\gamma = 0.92) \quad (19)$$

$$-10^{\circ}\text{C}: C_m = 42.2 \log(\text{BPO}^2 + \sqrt{\text{DMT}}) - 40.2 \quad (\gamma = 0.94) \quad (20)$$

$$0^{\circ}\text{C}: C_m = 39.9 \log(\text{BPO}^2 + \sqrt{\text{DMT}}) - 47.8 \quad (\gamma = 0.98) \quad (21)$$

$$10^{\circ}\text{C}: C_m = 34.6 \log(\text{BPO}^2 + \sqrt{\text{DMT}}) - 53.4 \quad (\gamma = 0.92) \quad (22)$$

$$20^{\circ}\text{C}: C_m = 37.1 \log(\text{BPO}^2 + \sqrt{\text{DMT}}) - 59.4 \quad (\gamma = 0.96) \quad (23)$$

ここに, C_m : PUMモルタルの圧縮強さ (MPa), BPO : BPO 添加率 (phr),

DMT : DMT 添加率 (phr)

更に, これらの実験式は, 次のような一般式で表される。

$$F_m \text{ 又は } C_m = c \log(\text{BPO}^2 + \sqrt{\text{DMT}}) - d \quad (24)$$

ここに, c, d : 実験定数

なお, 式(24)及び前述した式(7)から明らかなように, PUMモルタルの可使時間は BPO 添加率よりも DMT 添加率に支配される反面, その強さは, BPO 添加率によって大きく左右される。従って, 前述したように, 所定の使用環境温度において所要の可使時間が得られる BPO 及び DMT 添加率の組合せを選択する場合には, 強さ性状も考慮する必要がある。

5. 結論

以上の試験結果を結論づけると, 次の通りである。

- (1) PUMモルタルの可使時間は, 試験温度の低下並びに BPO 及び DMT 添加率の減少に伴い長くなる。
しかし, その結合材配合を選べば, -20°C 以下の低温においても, 実用的な可使時間を得ることができる。
- (2) PUMモルタルの可使時間算定式として, 実験式(7)～(11)が提案でき, それによって作成した算定図(図-2)を用いることによって, PUMモルタルの使用環境温度及び可使時間を設定すれば, その結合材を配合する際の BPO 及び DMT 添加率を容易に算定できる。
- (3) 試験温度にかかわらず, PUMモルタルの曲げ及び圧縮強さは, BPO 及び DMT 添加率の増加に伴い, 増大する傾向にある。又, BPO 及び DMT 添加率を一定とした場合には, 試験温度の低下に伴って, それらの強さは減少する傾向にある。
- (4) PUMモルタルの曲げ及び圧縮強さ算定式として, 実験式(12)～(23)が提案でき, その一般式は式(24)のように表される。
- (5) 結合材として使用したウレタンメタクリレート樹脂は低温硬化性に優れるため, 使用環境温度に見合った BPO 及び DMT 添加率を選択することによって, -20°C 以下の低温においても, 常温とほぼ同様の曲げ及び圧縮強さを持つPUMモルタルが製造可能である。又, その製造に当っては, 本研究で提案した可使時間及び強さ算定式を用いることによって, 合理的な調合設計が可能となる。

参考文献

- [1] 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, 1983. 2