

論文 エポキシ樹脂の混入による MDF セメント硬化体の耐水性改善

落合 香織^{*1}・大濱 嘉彦^{*2}・出村 克宣^{*3}・小林 利充^{*1}

要旨:セメントとポリマーを主成分として製造されるMacrodefect-Free(MDF)セメント硬化体は、非常に高い曲げ強度を発現する。しかしながら、使用するポリマーが水溶性であることに起因して、耐水性の不良が指摘されている。本研究では、耐水性に劣る水溶性ポリマーの使用量を減じ、成形性及び曲げ強度発現を液状ポリマーであるエポキシ樹脂に依存させることによって、MDFセメント硬化体の耐水性改善を試みている。その結果、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の耐水性は、エポキシ樹脂混入率8.0%、水セメント比8.0%とし、湿空養生後に温水養生し、更に、加熱養生を行うことにより著しく改善されることを明らかにしている。

キーワード:MDFセメント硬化体, 耐水性, 曲げ強度, エポキシ樹脂, 温水養生, 加熱養生

1. はじめに

Macrodefect-Free(MDF)セメント硬化体は、1981年にイギリスのICI社より、Macro(巨視的な)Defect(欠陥)のFree(存在しない)セメント系複合材料として開発されたものであり、セメントとポリマーを主成分として製造される。その最大の特徴は、乾燥条件下において、非常に高い曲げ強度を発現することである[1]。しかしながら、使用するポリマーが水溶性であることに起因して、耐水性の不良が指摘されており[2]、これまで、イソシアネート化合物中に浸漬することにより、その表面に耐水性のあるウレタン層を形成させる方法[3]や架橋剤を用いて水溶性ポリマーを架橋させる試み[4]など、MDFセメント硬化体の耐水性改善に関する様々な研究が行われてきたが、いずれも抜本的な耐水性の改善には至っていない。一方、著者ら[5]は、硬化剤を用いずに、エポキシ樹脂のみをセメントモルタルに混入するだけで、エポキシ樹脂の硬化反応が生じ、その物理的性質及び耐久性が著しく改善されることを見だしている。従って、その構成成分のほとんどがセメントであるMDFセメント硬化体中にエポキシ樹脂を混入することによって同様の硬化反応が期待でき、耐水性に優れたMDFセメント硬化体の製造が可能になるものと考ええる。

本研究では、エポキシ樹脂の混入によるMDFセメント硬化体の耐水性改善を図ることを目的とし、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度に及ぼす調合条件及び養生条件の影響について検討する。

2. 使用材料

2.1 セメント

セメントとしては、JIS R 5210(ポルトランドセメント)に規定する普通ポルトランドセメントを使用した。

2.2 混和剤

(1) ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては、水溶性ポリマーであるポリアクリルアミド及び液状ポリマーであるビスフェノールA型エポキシ樹脂(Diglycidyl Ether of Bisphenol A)を使用した。なお、ポリマー混和剤の性質を

*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)

表-1, 表-2及び図-1に示す。

(2) 高性能減水剤

高性能減水剤としては、ポリアルキルアリールスルホン酸塩系高性能減水剤を使用した。

2.3 供試体用シール材

供試体用シール材としては、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)フィルムを使用した。

3. 試験方法

3.1 供試体の作製

調査条件を検討するために、ポリアクリルアミド混入率2.0%, 高性能減水剤混入率1.0%, 水セメント比(W/C)6.0, 8.0及び10.0%, エポキシ樹脂混入率1.0, 3.0, 5.0, 8.0及び10.0%とした調合のMDFセ

メントペーストを、次の手順で調製し、供試体を作製した。まず、セメント及び水溶性ポリマーを1分間空練りした後、水、高性能減水剤及び液状ポリマーを混入し、こねまぜ機を用いて、10分間練混ぜ、MDFセメントペーストを調製した。調製したMDFセメントペーストをツインロールミルを用いて、スリット幅2.0±0.2mmで10回通過させてシート状にした上で、カッターを用いて、寸法25×100×2mmに切断した。この切断したMDFセメントペーストを、反り防止のためにガラス板の間にはさみ、3日湿空[20℃, 80%(RH)]養生後、次に示す加熱養生を行い、供試体を作製した。

- (1) 12時間加熱(100℃)養生
- (2) 24時間加熱(100℃)養生
- (3) 48時間加熱(100℃)養生

なお、加熱養生の際には、MDFセメントペーストをPVDCフィルムでシールして養生を行った。

又、養生条件を検討するために、上述の調合のうち、曲げ強度は若干低下するが成形性が最も良好な調合である水セメント比8.0%及びエポキシ樹脂混入率8.0%を採用し、上述した方法でMDFセメントペーストを調製し、3日湿空養生後、次の養生を行い、供試体を作製した。

- (4) 6, 12, 24, 48及び72時間加熱(45, 80, 100及び200℃)養生
- (5) 1, 3及び7日温水(70及び80℃)養生
- (6) 3及び7日温水(70℃), 1及び2日加熱(70, 80及び100℃)養生

なお、加熱養生の際には、MDFセメントペーストをPVDCフィルムでシールして養生を行った。

3.2 曲げ強度試験

各養生終了後の供試体及び各養生終了後に更に48時間水中(20℃)浸漬した供試体について、イン

表-1 ポリアクリルアミドの性質

Chemical Formula	Molecular Weight	Particle Size (μ m)	Specific Gravity (20℃)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$	1300 × 10 ⁴	125	1.3

表-2 エポキシ樹脂の性質

Epoxide Equivalent	Molecular Weight	Hue (Gardner)	Specific Gravity (20℃)	Viscosity (mPa·s, 20℃)
185	380	0.2-0.4	1.17	13100

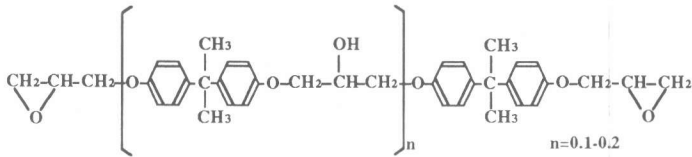


図-1 エポキシ樹脂の化学構造

ストロン万能試験機を用いて、クロスヘッド速度を2mm/minとし、供試体の中央集中載荷法（スパン，80mm）による曲げ強度試験を行った。

4. 試験結果及び考察

4.1 エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の調査条件の検討

図-2には、3日湿空養生後に、(1)～(3)の条件で加熱養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の48時間水中浸漬前後の曲げ強度とエポキシ樹脂混入率の関係を示す。エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度は、水セメント比によって異なり、いずれの加熱養生期間においても、水セメント比6.0%では、エポキシ樹脂混入率5.0%以上で、エポキシ樹脂混入率の増加に伴って若干減少する傾向にある。なお、エポキシ樹脂混入量5.0%未満では、MDFセメントペーストの成形が不可能であった。又、水セメント比8.0%では、MDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度は、エポキシ樹脂混入率5.0%で最大値を与える。特に、3日湿空養生後に48時間加熱養生して製造したMDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度は、約65.0MPaに達する。更に、水セメント比10.0%の場合、エポキシ樹脂混入率1.0から5.0%の範囲において、エポキシ樹脂混入率の増加に伴い、MDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度は増大する傾向にあり、それ以上のエポキシ樹脂混入率では、MDFセメントペーストの成形が不可能であった。これらのことから、水セメント比6.0から10.0%の範囲では、加熱養生期間にかかわらず、エポキシ樹脂混入率5.0%としたエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度が最も高い。これまでの研究[5]によれば、セメントモルタル中のエポキシ樹脂は、セメントから溶出する水酸化物イオンの作用により、エポキシ樹脂のヒドロキシル基と他のエポキシ基の酸素とが反応（水素結合）し、エポキシ基を開環させ、硬化するが、エポキシ樹脂混入モルタルにおいて、エポキシ樹脂混入率が大きくなると、未硬化のエポキシ樹脂が存在するようになることが明らかである。エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体においては、その水セメント比が非常に低いため、セメントモルタルに比べて水酸化物イオンの生成量は非常に低いものと推察される。本研究の範囲では、エポキシ樹脂混入率5.0%において、エポキシ樹脂が最も効率よく硬化するが、それ以上のエポキシ樹脂混入率では、未硬化エポキシ樹脂が増大し、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の曲げ強度が減少するものと推察される[5]。一方、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬後の曲げ強度は、エポキシ樹脂混入

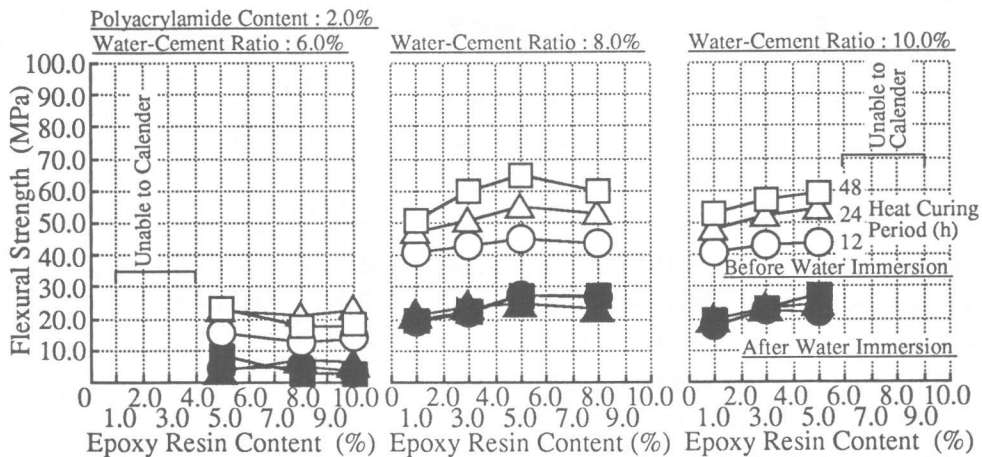


図-2 100℃で加熱養生したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の曲げ強度とエポキシ樹脂混入率の関係

率の増加に伴って一定になるか又は増大する傾向にある。特に、水セメント比8.0%及びエポキシ樹脂混入率5.0～8.0%又は、水セメント比10.0%及びエポキシ樹脂混入率5.0%とし、3日湿空養生後に、48時間加熱養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬後の曲げ強度は、約30.0MPaに達する。しかしながら、いずれの調合においても、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の48時間水中浸漬後の曲げ強度は、水中浸漬前のその約1/2まで低下する。なお、供試体成形時の観察結果から、水セメント比8.0%及びエポキシ樹脂混入率8.0%とした調合のMDFセメントペーストが最も成形性に優れていた。

4.2 エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の養生条件の検討

図-3には、水セメント比8.0%、エポキシ樹脂混入率8.0%とし、3日湿空養生後に加熱養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の48時間水中浸漬前後の曲げ強度と加熱養生期間の関係を示す。エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、加熱養生温度200℃を除けば、加熱養生期間の増加及び加熱養生温度の上昇に伴って増大する傾向にあり、特に、72時間100℃で加熱養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度は、約60.0MPaに達する。これは、加熱養生を行う際に、供試体をシールしているため、水分の蒸発が緩慢になり、加熱養生期間の増加に伴い、セメントからの水酸化物イオンの生成が容易になり、エポキシ樹脂の硬化が促進されたことに起因するものと考えられる。越智ら[6]によれば、80℃以上の温度では、一度、エポキシ基が開環してヒドロキシル基が生成すれば、その後はこの基を介して、エポキシ樹脂の硬化反応が連鎖的に進むことが明らかであり、本研究の場合も、加熱養生によって、同様の効果が期待できるものと考えられる。なお、200℃で加熱養生したMDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度は、100℃で加熱養生したもののそれより低下している。又、その強度は加熱養生期間の経過に伴って低下する。これは、岸谷ら[7]の報告でも明らかなように、110℃以上の加熱養生温度では、結合水の脱離により、セメント水和物の組織が破壊されることに起因しているものと推察される。以上のように、湿空養生後に加熱養生することで、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度は、加熱養生温度100℃までは、加熱養生期間の増加及び加熱養生温度の上昇に伴って増大する。しかしながら、水中浸漬前に比べて、水中浸漬後の曲げ強度の低下が著しく、水中浸漬後のエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の最大曲げ強度は30.0MPa程度である。

図-4には、水セメント比8.0%及びエポキシ樹脂混入

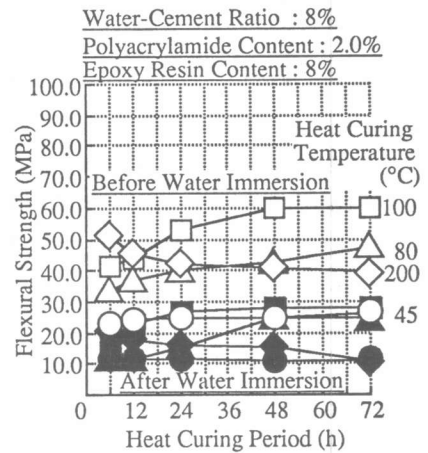


図-3 加熱養生したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の曲げ強度と加熱養生期間の関係

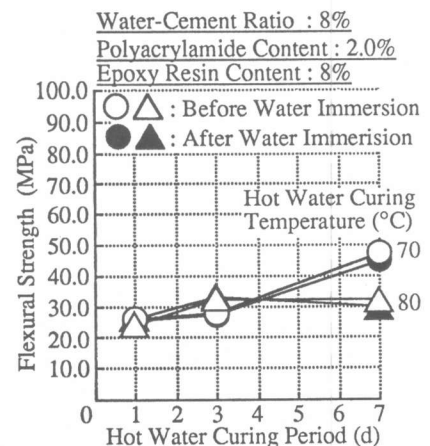


図-4 エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の曲げ強度と温水養生期間の関係

率8.0%とし、3日湿空養生後に温水養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の48時間水中浸漬前後の曲げ強度と温水養生期間の関係を示す。温水養生温度にかかわらず、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、温水養生期間の増加に伴って増大する傾向にあり、特に、7日70℃で温水養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、それぞれ、48.0及び46.0MPaに達する。又、いずれのMDFセメント硬化体においても、水中浸漬後の曲げ強度の低下は認められない。しかしながら、図-3と図-4を比較すると、80℃で温水養生したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前の曲げ強度は、3日までのいずれの養生期間においても、80℃で加熱養生したものより小さい。これは、温水養生を行った場合には、乾燥条件下での強度発現に寄与する水溶性ポリマーの溶解及び加水分解[8]が生じるためと推察される。又、温水養生期間7日において、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、温水養生温度80℃よりも、温水養生温度70℃で製造したものの方が高くなる傾向にある。これは、温水養生温度の上昇によって、温水養生中に、硬化体中のポリマーの溶解及び加水分解が促進されるためと考える。

図-5には、水セメント比8.0%及びエポキシ樹脂混入率8.0%とし、3日湿空養生後に70℃で温水養生し、更に、加熱養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の48時間水中浸漬前後の曲げ強度と加熱養生温度の関係を示す。温水養生期間及び加熱養生期間にかかわらず、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、加熱養生温度の増加に伴って増大する傾向にあり、特に、3日湿空養生後に3日温水養生し、更に、2日100℃で加熱養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、それぞれ、約70.0及び65.0MPaに達し、前

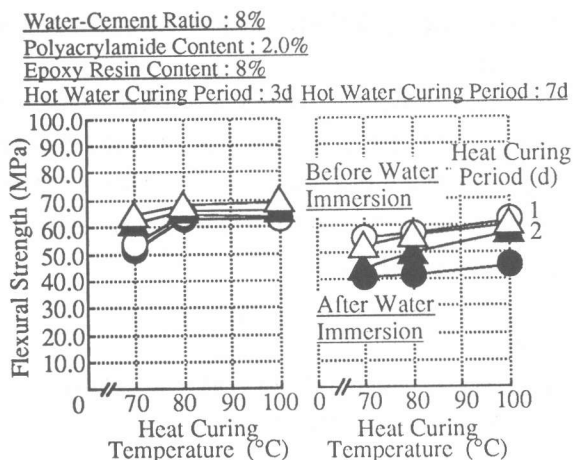


図-5 温水養生後加熱養生したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の曲げ強度と加熱養生温度の関係

述した湿空養生後に温水養生を行ったもの(図-4)のそれらの2倍以上となる。これらのことから、3日湿空養生後に3日温水養生し、更に2日100℃で加熱養生することによって、60.0から70.0MPa程度の高い曲げ強度を有し、且つ、耐水性に富んだMDFセメント硬化体の製造が可能となる。ここで、温水養生後加熱養生した時のエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の曲げ強度発現について、養生過程別に考察すると、温水養生においては、セメントの水和反応が促進され、硬化体組織がち密になると共に、セメントからの水酸化物イオンの溶出が活発に起こり、水酸化物イオンの存在下でのエポキシ樹脂の硬化反応が促進されるものと推察される。加熱養生においては、MDFセメントペーストをシールして加熱養生を行っているため、水分の蒸発が緩慢であり、高温下において、セメントの水和が進み、エポキシ樹脂の硬化反応が促進されるものと考え。又、温水養生中に、MDFセメントペースト中の水溶性ポリマーの加水分解が促進され、セメント粒子との架橋が生じて不溶化するものと推察される[9]。加熱養生温度及び温水養生期間にかかわらず、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、一部を除き、加熱養生期間の増加に伴って増大する傾向にある。更に、加熱養生期間及び加熱養生温

度にかかわらず、エポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、7日温水養生したものよりも、3日温水養生したものの方が高くなる傾向にある。前述したように、湿空養生後に温水養生を行ったMDFセメント硬化体においては、温水養生期間が長くなるとその曲げ強度は増加する傾向にある。しかしながら、湿空養生後に温水養生を行い、更に、加熱養生を行った場合には、温水養生期間が短い方が、水中浸漬後において高い曲げ強度を発現している。このことから、湿空養生後に温水養生し、更に、加熱養生を行うことで、それぞれの養生を単独で行った場合より、その効果が顕著に現れ、水中浸漬前の曲げ強度向上もさることながら、水中浸漬後の曲げ強度低下もほとんどなく、耐水性に富んだMDFセメント硬化体の製造が可能となる。

5. 結論

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

- (1) 3日湿空養生後に、48時間加熱養生して製造したエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度及び成形性を考慮に入れば、水セメント比8.0%及びエポキシ樹脂混入率8.0%とした調合が推奨される。しかしながら、この調合条件のみでは必ずしも耐水性がよいとは言いきれない。
- (2) (1)による推奨調合を用いたエポキシ樹脂混入MDFセメント硬化体の耐水性改善のためには、湿空養生後に温水養生し、更に、加熱養生を行うことが推奨される。その場合、それぞれの養生を単独で行うより、その効果が顕著に現れ、水中浸漬前の曲げ強度向上もさることながら、水中浸漬後の曲げ強度低下もほとんどなく、60.0から70.0MPaの高い曲げ強度を有する耐水性に富んだMDFセメント硬化体の製造が可能となる。

参考文献

- [1] Birchall, J.D., Howard, A.J. and Kendall, K. : Flexural Strength and Porosity of Cements, *Nature*, V.289, No.5796, pp.388-389, Jan. 1981
- [2] Russell, P.P., Shunkwiler, J., Berg, M. and Young, J.F. : Moisture Resistance of Macro-Defect-Free Cement, *Ceramic Transactions*, Volume 16, Proceedings of the Conference on Advances in Cementitious Materials, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, pp.501-519, 1991
- [3] Young, J.F. : Macro-Defect-Free Cement : A Review, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, Volume 179, Specialty Cements with Advanced Properties, Materials Research Society, Pittsburgh, pp.101-121, 1991
- [4] Lewis, J.A. and Boyer, M.A. : Effects of an Organotitanate Cross-linking Additive on the Processing and Properties of Macro-Defect-Free Cement, *Advanced Cement Based Materials*, V.2, No.1, pp.2-7, Jan. 1995
- [5] 大濱嘉彦, 出村克宣, 内川 浩: 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメント系におけるエポキシ樹脂とセメント水和物の相互作用, セメント・コンクリート論文集, No.49, pp.252-257, 1995. 12
- [6] 越智光一, 田中裕子, 新保正樹: エポキシ樹脂の硬化機作, 日本化学会誌, No.9, pp.1600-1605, 1975. 9
- [7] 岸谷孝一, 高 英雄, 椎葉大和: 20~300℃の高温にさらされたコンクリートの諸性質, セメント・コンクリート, No.315, pp.12-20, 1973. 5
- [8] 大森英三: 高分子凝集剤, 高分子刊行会, 京都, pp.63-65. 1986. 11
- [9] Kobayashi, T., Ohama, Y., and Demura, K., : A Few Trials for Improvement in Water Resistance of Macrodefect-Free Cements, *Proceedings of the VIIIth International Congress on Polymers in Concrete*, Technological Institute of the Royal Flemish Society of Engineers, Antwerp, Belgium, pp.527-532, July 1995