

論文 レジンコンクリートの硬化収縮のモデル化

松尾 一四^{*1}・日比野 誠^{*2}

要旨：レジンコンクリートの硬化過程に生じる収縮挙動を予測するモデルの構築を試みた。重合反応の温度依存性を考慮して、発熱反応と収縮反応の反応速度を基準温度における基準反応速度項とアレニウス則に基づく温度依存項の積で表現した。打込み温度を変化させ断熱環境下で温度上昇と収縮ひずみの経時変化を測定したところ、発熱量と収縮量の終局値に温度依存性が認められたため、それぞれの終局値を反応速度の最大値との関係でモデル化した。結果として、提案するモデルを用いてレジンコンクリートの発熱挙動と収縮挙動を同時に再現することができた。

キーワード：レジンコンクリート, 硬化収縮, 温度依存性, アレニウスの式

1. はじめに

合成樹脂を結合材に用いたレジンコンクリートは、強度と化学的侵食に対する抵抗性が高いため、下水道やマンホールなどに広く利用されている。しかしながら、樹脂の硬化中に生じる体積収縮が大きく、製造・施工時の変形やひび割れの原因になっている。

大浜ら¹⁾は、不飽和ポリエステル樹脂を用いたレジンコンクリートの硬化収縮について検討を行い、0.3~0.5%の収縮ひずみが発生することを報告している。さらに小柳ら²⁾、山崎ら³⁾は鉄筋を埋設したレジンコンクリートに硬化収縮が生じた場合、鉄筋によって硬化収縮が拘束され、結果としてレジンコンクリートに引張応力が発生することを明らかにしている。このような製造時の硬化収縮による引張応力、ひび割れおよび変形の発生を抑制するためにポリスチレンなどの熱可塑性ポリマーが収縮低減剤として添加されているが、製造時、施工時の不具合が十分に解消されていないのが現状である。

そこで本研究では、レジンコンクリートの硬化収縮に起因する不具合を解消することを目的として、硬化時のレジンコンクリートの挙動を予測する手法を確立するため、硬化収縮のモデ

ル化を試みた。

2. モデル化の方針

不飽和ポリエステル樹脂の硬化収縮は、モノマーがラジカル重合を繰り返して分子量を増し、3次元網目構造を形成する際に分子間距離が縮むことに起因していると考えられる⁴⁾。さらに、不飽和ポリエステル樹脂の重合反応は発熱反応で、ラジカル重合の速度は温度の影響を受けるため、反応中の温度が高いほど、重合反応が速やかに進み、同時に発熱速度、収縮速度ともに大きくなると推測される。

したがって、レジンコンクリートの硬化収縮挙動を予測するためには、反応途中の発熱をも同時にモデル化する必要がある。

本研究では、内田ら⁵⁾、鈴木ら⁶⁾がセメントコンクリートの水和発熱のモデル化に用いた手法をレジンコンクリートの発熱および硬化収縮の予測モデルに応用することとした。不飽和ポリエステル樹脂の重合反応を



Θ : 発熱量, 収縮量

と捉え、発熱速度および収縮速度を重合度の関数で表される基準反応速度項と温度依存項の積で表すことにした。

*1 九州工業大学大学院 建設社会工学専攻 (正会員)

*2 九州工業大学 工学部 建設社会工学科助教授 博士(工) (正会員)

$$\Theta = \int \theta_s dt \quad (2)$$

$$\theta = \theta_{s(p)} \exp\left\{-\frac{E_{(p)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)\right\} \quad (3)$$

Θ : 結合材質量あたりの発熱量, 収縮量

θ : 結合材質量当りの発熱速度, 収縮速度

θ_s : 結合材質量当りの基準発熱速度, 基準収縮速度

p : 重合度

R : 気体定数 (J/K・mol)

E : 活性化エネルギー (J/mol)

T_s : 基準温度 (K) T : 絶対温度 (K)

このようなモデルでは, 重合度と発熱量の関係, 重合度と収縮量の関係を測定して, 基準反応速度項と温度依存項を定量化する必要がある。しかし, 硬化途中の重合度を直接測定することは極めて困難であるため, 重合度を一意的に表現できるパラメータが必要となる。不飽和ポリエステル重合反応では, 共有結合に伴い発熱するため, その積算値は重合度の進行を表現できると考えられる。また, 分子同士の結合によって生じる収縮量も重合度を表すパラメータとなり得ると考えられる⁴⁾。したがって, 収縮モデルを構築する際に重合度を表すパラメータとして積算発熱量と収縮量のどちらも用いることが可能ではないかと考えられる。よって式 (3) は以下のように書くことが出来る。

$$\theta = \theta_{s(\Theta)} \exp\left\{-\frac{E_{(\Theta)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)\right\} \quad (4)$$

3. 実験概要と測定結果

鈴木ら⁶⁾の手法に倣い, 打ち込み温度を変化させて断熱環境下でレジコンクリートの発熱量と収縮量を測定し, 発熱速度および収縮速度の対数と絶対温度の逆数との関係 (アレニウスプロット) から基準反応速度項と温度依存項の定量化を行った。実験に用いたレジコンクリートの材料と配合を表-1, 2に示す。JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) に定める鋼製型枠

表-1 使用材料

使用材料	種類	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
結合材	不飽和ポリエステル	1.12	—
充填材	スラグ粉末	3.35	—
細骨材	ケイ砂	2.54	1.2
粗骨材	砕石1005	2.65	0.8

表-2 配合

	結合材	充填材	細骨材	粗骨材	空気量 (%)
単位質量 (kg/m ³)	290	400	1106	442	1.0

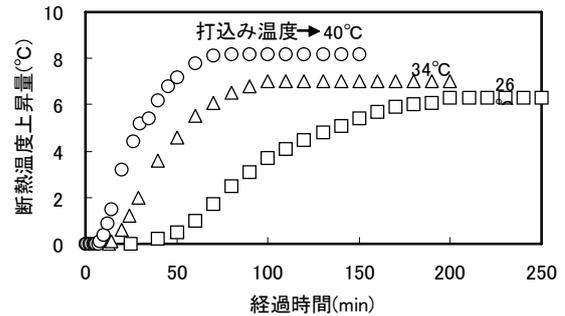


図-1 断熱温度上昇量

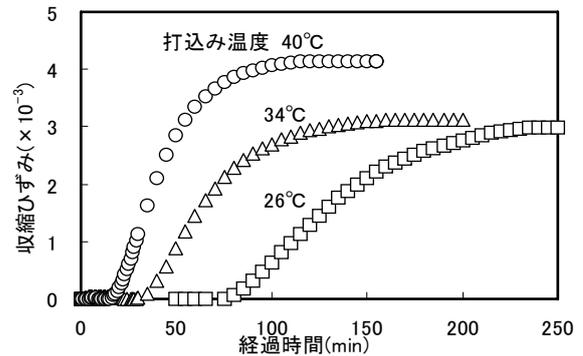


図-2 収縮ひずみ

を使用し, その中央にレジコンクリートを打ち込んだ。40×40×160mmの供試体の中心に, ネオプレーンゴム (10×80mm, t=1mm, 弾性係数; 1.5MPa) にポリエステルゲージ (ゲージ長 30mm) を貼付した埋込みケージと熱電対を設置した。供試体の中心の温度と同じになるように乾燥炉内の温度を制御して断熱環境を再現した。本実験では, 骨材を予熱して打ち込み温度を 26, 34, 40°Cの3水準に変化させた。供試体数は, 各1体とした。

図-1, 2に断熱温度上昇量と収縮ひずみの測定結果を示す。収縮ひずみは, 同程度の樹脂量を持つレジコンクリートの線膨張係数 (16×

$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) を参考⁷⁾にして温度変化による長さ変化を差引いている。両者の関係は非常に類似していることがわかった。さらに断熱温度上昇量および収縮ひずみの終局値が打込み温度によって異なる点がセメントコンクリートの断熱温度上昇量との相違点として認められる。一般的に反応時の温度が高いほど速やかに重合が進み、反応後の重合度も大きくなると考えられる。つまり、レジンコンクリートの場合、反応速度だけでなく反応率の終局値にも温度依存性があるのである。

4. 発熱モデルの構築

図-1 より樹脂質量当りの発熱速度と積算発熱量を求めた結果を図-3 に示す。レジンコンクリートの比熱は、樹脂の比熱を $1.26\text{J/g}\cdot\text{K}$ 、骨材の比熱を $0.96\text{J/g}\cdot\text{K}$ として、配合の質量比率より求めた。

積算発熱量の終局値が打込み温度によって異なるため、アレニウスプロットから基準発熱速度と温度活性を求めることができる積算発熱量の範囲は約 40kJ/kg までである。この範囲で積算発熱量 2kJ/kg 毎にアレニウスプロット(図-4)を作製し、基準温度を 303K (30°C) とした基準発熱速度と積算発熱量との関係を図-5 に示す。発熱モデルにおいて基準発熱速度は、積算発熱量が終局値に達した時点でゼロとする必要がある。しかしながら、前述のようにレジンコンクリートの場合、積算発熱量の終局値に温度依存性が認められるため、セメントコンクリートの発熱モデルとは異なる処理が必要となる。そこで本研究では、図-3 から反応途中の発熱速度が大きいほど積算発熱量の終局値が大きくなっていることに着目し、図-6 に示す両者の関係を用いて、反応中最初に出現した発熱速度の極大値に基づいて積算発熱量の終局値を修正するモデルを採用した。採用した基準発熱速度を図-5 中に実線と破線で示す。初出の発熱速度の極大値は本来、式(3)における基準反応速度項は温度一定、つまり温度依存項が 1.0 のときの反応

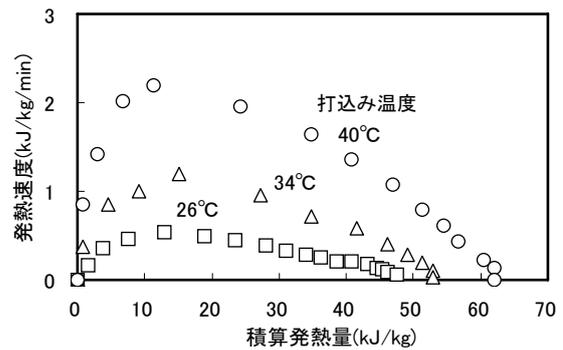


図-3 積算発熱量と発熱速度の関係

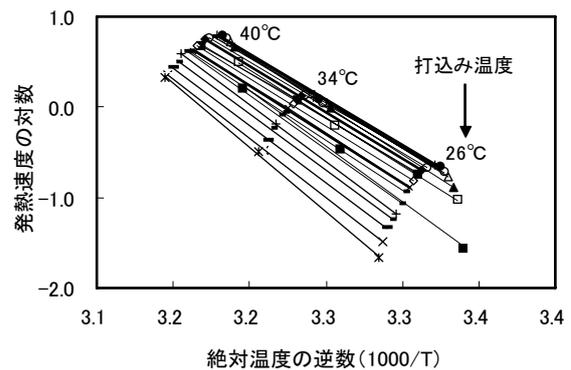


図-4 発熱速度に関するアレニウスプロット

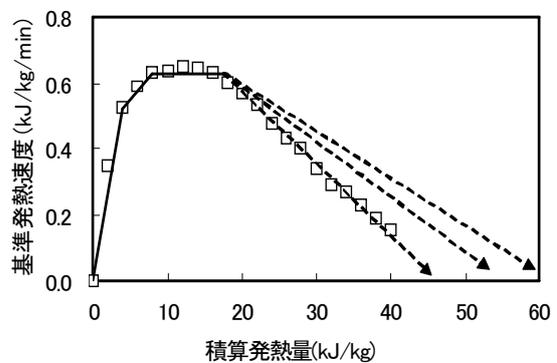


図-5 基準発熱速度

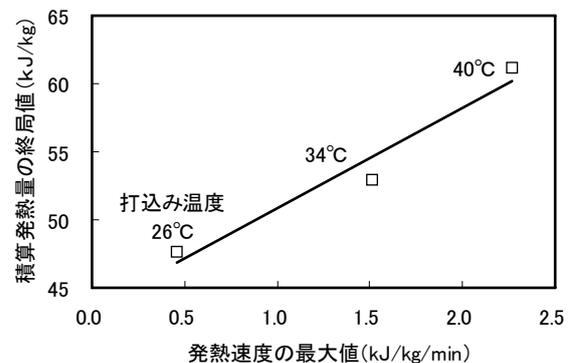


図-6 発熱速度の最大値と積算発熱量の終局値の関係

速度を与えるものである。したがって、温度一定の下で設定されるべき基準速度項が反応温度の影響を受けるというモデル化は式(3)の原則に反していると言わざるを得ない。しかしながら、打込み温度にしたがって積算発熱量の終局値を変更するのであれば、任意の温度履歴を再現できるモデルにはならないと考えられるため、反応開始時の条件ではなく反応途中の状態によって積算発熱量の終局値を設定するモデルを採用したのである。反応率の終局値が温度依存性を有する反応速度のモデル化については、さらに検討が必要である。

図-4のアレニウスプロットの傾きとして求めた温度活性を図-7に示す。積算発熱量が20kJ/kg付近まではほぼ一定で、それ以降では減少傾向を示している。レジンコンクリートの場合、積算発熱量の終局値に温度依存性があるため、打込み温度が低いものは積算発熱量が小さな段階で発熱速度がゼロとなる。同じ積算発熱量であっても打込み温度が高いものは、発熱を継続しているため発熱速度が非ゼロとなり、発熱速度ゼロの対数(-∞)に対するアレニウスプロットの傾きが無限大に近づき、結果として反応の終盤で温度活性が見かけ上減少しているのである。このような現象を考慮して、本研究では図-7に実線で示すように20kJ/kgまでの平均値を延長した温度活性を採用し、図-5に示す基準発熱速度がゼロとなる積算発熱量の範囲まで、この平均値を用いて計算を行うことにした。

今回提案する発熱モデルを用いて断熱温度上昇量を計算した結果を図-8に実線で示す。実験結果を概ね再現することができた。

5. 収縮モデルの構築

発熱モデルと同様に図-2の結果から、アレニウスプロットを作製し、基準収縮速度と収縮反応の温度活性を求める。硬化収縮に伴う発熱と収縮はともに反応重合によって生じるため、収縮反応の反応率を表すパラメータとして積算発

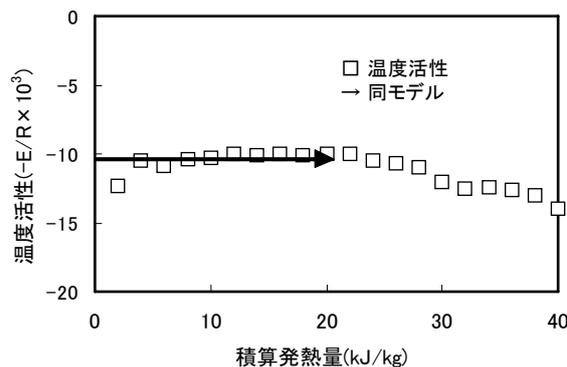


図-7 積算発熱量と温度活性

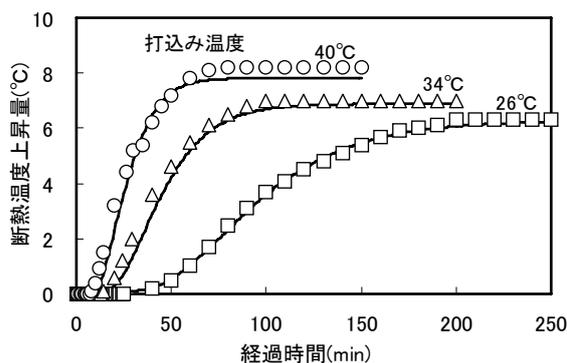


図-8 断熱温度上昇量の計算結果

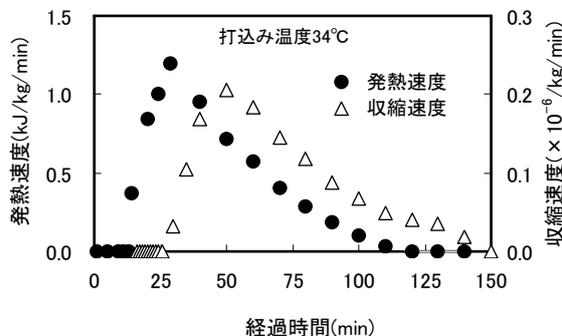


図-9 発熱速度と収縮速度の経時変化

熱量を採用することが合理的であると考えられる。

そこで、収縮反応を表わすパラメータとしての積算発熱量の適用性について検討を行った。発熱速度と収縮速度の経時変化を図-9に示す。まず反応の開始段階において収縮は発熱よりも反応の開始が遅延していることが分かる。ひずみゲージとレジンコンクリートとの剛性の違いも考えられるが、発熱速度が最大に近づく時間においても収縮速度は小さいままである。したがって、積算発熱量が増加しても収縮速度はほ

とんど上昇していないことを示している。次に反応の終盤において、発熱速度が十分ゼロに近づき、積算発熱量が終局値に達した時点でも収縮速度はゼロにならず、収縮が進行していることが認められる。このような傾向はその他の打込み温度でも観測された。したがって、収縮挙動を予測するモデルで収縮反応の反応率をあらわすパラメータとして積算発熱量は必ずしも適当ではないと考えられる。そこで本研究では、収縮反応の反応率を表すパラメータに収縮量を用いることにした。収縮量は温度変化に伴う体積変化を差引けば、温度のように逸散することがないので、収縮ひずみで表すことができる。

収縮ひずみと収縮速度の関係を図-10に示す。積算発熱量と発熱速度との関係と非常に良く似ており、反応途中の収縮速度だけでなく反応が停止する収縮ひずみの終局値も温度に影響されていることが見て取れる。

収縮ひずみが $10 \times 10^{-6} \text{kg}$ までの範囲で、 $1 \times 10^{-6} \text{kg}$ ごとのアレニウスプロットを作製した(図-11)。図中の直線は、各打込み温度を最小二乗法で直線に近似したものである。それを基に、基準温度を 303K (30°C) として求めた基準収縮速度と収縮ひずみとの関係を図-12に示す。発熱モデルと同様に収縮ひずみの終局値の温度依存性を再現する必要がある。図-13に示す収縮速度の最大値と収縮ひずみの終局値との関係を用いて、反応中最初に出現した収縮速度の極大値から収縮ひずみの終局値を修正するモデルを採用した。図-12中に実線と破線で示す。

図-11に示す収縮速度に関するアレニウスプロットの傾きとして求められる収縮速度の温度活性と収縮ひずみとの関係を図-14に示す。収縮ひずみが $8 \times 10^{-6} \text{kg}$ までの範囲では温度活性はほぼ一定値を示しているが、それ以上では急激に減少している。発熱モデルでも述べたように、アレニウスプロットは反応速度を対数で表すため、反応の終盤において収縮速度の差が大きく表れたのが原因である。本研究では、図-14中の実線で示すように $8 \times 10^{-6} \text{kg}$ までの平均

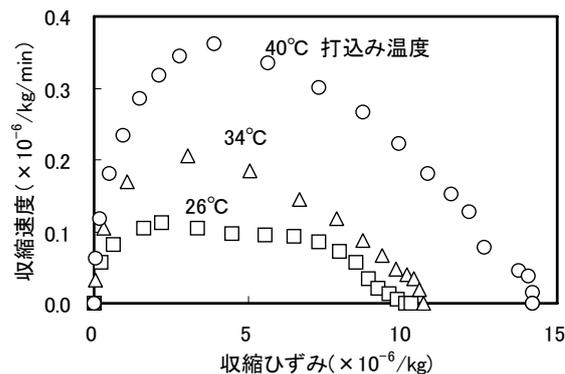


図-10 収縮ひずみと収縮速度の関係

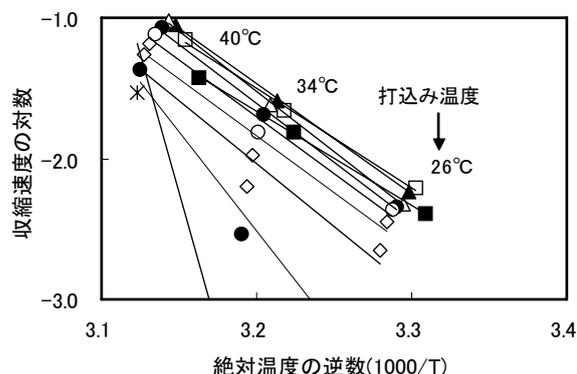


図-11 収縮速度に関するアレニウスプロット

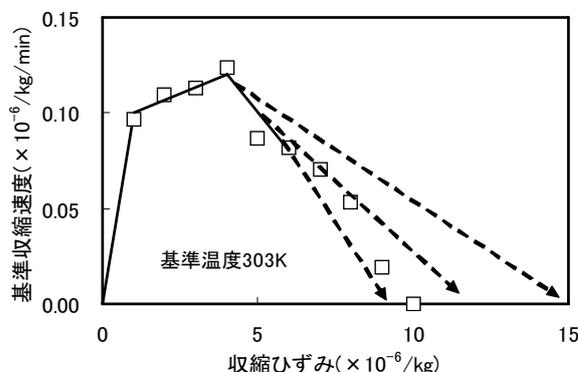


図-12 基準収縮速度

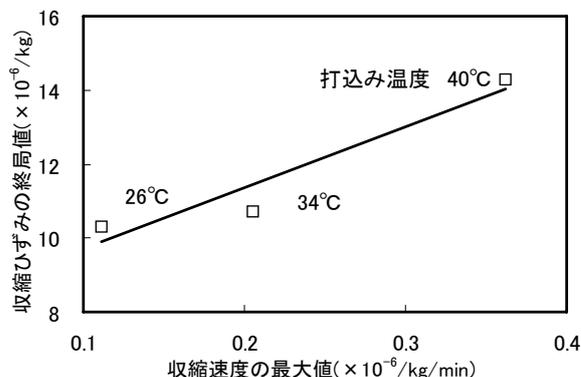


図-13 収縮速度の最大値と収縮ひずみの終局値の関係

を延長したモデルを採用し、図-12 に示す基準収縮速度がゼロとなる収縮ひずみの範囲までこの平均値を用いて計算を行うことにした。

今回提案する発熱モデルと収縮モデルを連成させて断熱環境下における収縮挙動を計算した結果を図-15 に実線で示す。実験結果を概ね再現することができた。

6. まとめ

レジンコンクリートの硬化収縮を予測するために、発熱反応と収縮反応の反応速度を基準反応速度項と温度依存項の積で表現するモデルの構築を試み、断熱環境下で温度上昇と収縮ひずみを測定しモデルの定量化を行った。本研究の範囲で以下のことが明らかとなった。

(1) レジンコンクリートの硬化過程において、発熱反応および収縮反応の反応速度とそれぞれの反応率の終局値は温度依存性を有する。

(2) 打込み温度を変化させ、断熱環境下で温度上昇と収縮ひずみを測定して、それぞれの反応速度の対数と絶対温度の逆数との関係から、基準温度に対する反応速度項と反応の温度活性を定量化することができた。

(3) 反応途中の反応速度の極大値から反応率の終局値を修正することによって、反応率の終局値の温度依存性を再現することができた。

参考文献

- 1) 大浜義彦, 出村克宣: ポリエステルレジンコンクリートの硬化収縮, 日本建築学会大会学術講演概要集 (構造系), pp.253-254, 1976.10.
- 2) 小柳 洽ほか: REC の収縮性状と補強筋による拘束応力の発現, 第2回コンクリート工学年次講演会講演論文集, Vol.2, pp.241-244, 1980.
- 3) 山崎竹博, 宮川邦彦, 渡辺明: 補強されたレジンコンクリートの硬化収縮応力算定に関する研究, 土木学会論文集 No.318, pp.127-137, 1982.2.

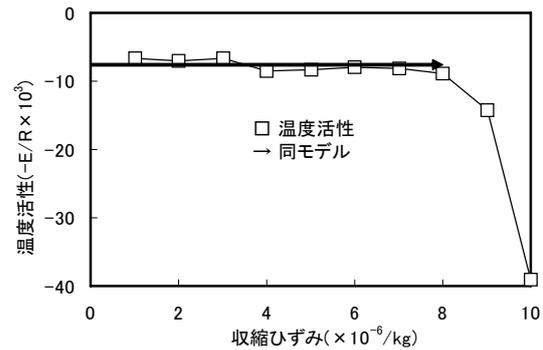


図-14 収縮ひずみと 温度活性

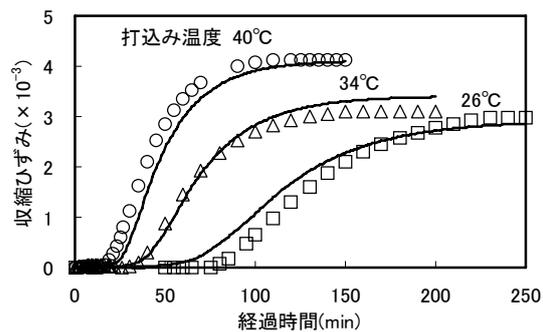


図-15 収縮ひずみの計算結果

謝辞: 本研究を実施するにあたり、ご協力いただいた(株)アソウレジコンの関係各位に感謝いたします。

- 4) 滝山栄一郎: ポリエステル樹脂ハンドブック, p.250-253, 日刊工業新聞社, 1988.
- 5) 内田清彦, 榊原弘幸, 斉藤豊: 積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測, コンクリート工学, Vol.24, No.4, pp.105-113, 1986.4.
- 6) 鈴木康範ほか: コンクリート中に存在するセメントの水和発熱過程の定量化, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.155-164, 1990.2.
- 7) 清水茂夫: 実用レジンコンクリート, p.36, 山海堂, 1979.