

報告 ポリマー混和材料として用いた変性エポキシ樹脂がポリマーセメントモルタルの強度特性に及ぼす影響に関する基礎研究

平田 隆祥*1・西澤 彩*2・片岡 弘安*3

要旨：ポリマーセメントモルタルは、セメントモルタルにポリマー混和材料を添加した汎用の建設材料で、その特徴は、セメントモルタルと比べて接着性、防水性、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。一方、建設分野では機械的、化学的性質から、エポキシ樹脂が使用されることが多い。しかし、このエポキシ樹脂をセメントモルタルに添加しても硬化が阻害されるため、ポリマー混和材料として使用されることは少なかった。本研究は、ポリマー混和材料にエポキシ樹脂を用いた場合の、ポリマーセメントモルタルの強度性能について検討した。その結果、本混和材料は、無添加に比べて曲げ強度を向上できる可能性があることを示した。

キーワード：ポリマーセメントモルタル、ポリマー混和材料、樹脂、圧縮強度、曲げ強度

1. はじめに

ポリマーセメントモルタル（以下、PCMと表記）は、セメントモルタルにポリマー（樹脂）混和材料を添加することで、セメントモルタルよりも接着性や防水性、耐薬品性、耐磨耗性などを改善している。これにより、補修・補強を目的とした断面修復材料や、左官材料の用途に用いられることが多い。

一般に、PCMに添加するポリマー混和材料は、ポリマーディスページョンや再乳化形粉末樹脂が使用される。代表的なポリマーディスページョンには、スチレンブタジエンゴム系ラテックス、アクリル酸エステル系エマルション、エチレン酢ビ系エマルションが、また再乳化形粉末樹脂は、アクリル系や酢酸ビニル系の樹脂が多い。これらの樹脂は、加水分解する性質がある。

一方、建設分野における汎用の樹脂に、エポキシ樹脂がある。エポキシ樹脂は、接着性や強度、耐薬品性、耐久性に優れているため、新旧コンクリートの打継ぎ剤、接着剤、補修鋼板の接着剤、ポリマーモルタル、注入材、塗り床材、防水防食塗料、各種ライニングなどに広く用いられている。この樹脂は、エピクロルヒドリンとビスフェノール類、または多価アルコールとの反応によって合成され、末端にエポキシ基を持つ主剤と、アミン類などの硬化剤との反応で硬化する。しかし、その反応は、水分や湿気の影響で阻害され易く、硬化後の樹脂の性能は低下する。また、ディスページョン化することで反応時の硬化阻害を受けにくくした水性エポキシ樹脂は、長期的な耐水性に劣ることが課題となっていた。

そこで本研究は、硬化阻害を受けにくく変性した2液混合型のエポキシ樹脂を対象とし、ポリマー混和材料としてセメントモルタルに適用した場合の、圧縮強度と曲

げ強度の基礎物性について報告する。

2. 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂

2.1 熱可塑性樹脂

樹脂の種類を分類すると、表1に示すように熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂¹⁾²⁾とに大別できる。

熱可塑性樹脂は、線状構造の高分子の集合で、常温では固体状であるが、加熱すると軟化して液状となる性質を有する。さらに常温まで冷却すると、再び固化する性質を有する。建設分野では、内装材や断熱材として熱可塑性樹脂を使用するケースが多いが、躯体材料は耐熱性も要求されるため、構造用途は少なかった。

2.2 熱硬化性樹脂

熱硬化性樹脂は、常温で液状であるモノマーを、加熱や材料混合により架橋、硬化させて成形する。樹脂の組成は、立体的な三次元の網目状に結合されるため、加熱しても液状に戻らない不可逆的な性質を有する。従って、耐熱温度が高く、特に、表1に示すようにエポキシ樹脂の耐熱性が高い。

2.3 エポキシ樹脂の選定理由

エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂に分類される。

分子の特徴は、歪の大きい三員環構造であるエポキシ基の反応性が高く、これと用途や目的に応じた硬化剤とを組み合わせることで反応させることにより、様々な特性を持った硬化樹脂とすることが可能³⁾となる。

本検討にエポキシ樹脂を選定した理由は以下による。

- ① 機械的性質に優れる
- ② 熱可塑性樹脂に比べて耐熱性に優れる
- ③ 不可逆反応である
- ④ 耐水性や耐薬品性など耐久性に優れる

*1 (株)大林組 技術研究所生産技術研究部上級主席技師 工博 (正会員)

*2 (株)大林組 技術研究所生産技術研究部研究員 工修 (正会員)

*3 (株)大林組 技術研究所生産技術研究部副主任研究員 工修 (正会員)

表－1 樹脂の種類とその性質¹⁾²⁾

分類	JIS略語	樹脂名	性能（下段は試験方法（JIS） ²⁾					常用耐熱温度 ¹⁾ (℃)	主な用途 ³⁾
			密度 (g/cm ³)	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (GPa)	引張破断伸び (%)	耐酸・耐アルカリ性 (mm/min)		
			K7112	K7161-2	K7161-2	K7161-2	K7114		
熱可塑性樹脂	PE	ポリエチレン (高密度)	0.95～0.97	23～31	1.07～1.09	10～1200	酸化性酸に侵される	90～110	包装材(フィルム、袋、食品容器)、洗面器他、ガソリンタンク、灯油缶、コンテナ
	PP	ポリプロピレン	0.90～0.91	31～41	1.1～1.6	100～600		100～140	自動車部品、家電部品、包装フィルム、食品容器、繊維、医療器具、日用品
	PS	ポリスチレン	1.04～1.05	36～52	2.3～3.3	1.2～2.5		70～90	建築部材（室内用）、断熱材、電気製品、OA機器、自動車部品（内外装品）
	PVC	ポリ塩化ビニル (硬質)	1.30～1.58	41～52	2.4～4.1	40～80	強酸に わずかに侵される	60～80	上・下水道管、継手、雨樋、波板、サッシ、床材、壁紙、ホース、ラップ、電線被覆
	PMMA	メタクリル樹脂 (アクリル樹脂)	1.17～1.20	48～73	2.2～2.3	2～5	酸化性酸に侵される	70～90	照明板、水槽プレート、コンタクトレンズ、自動車リアランプレズ、食卓容器
	PC	ポリカーボネート	1.2	64～66	2.4	110～120	侵される	120～130	透明屋根材、DVD・CDディスク、自動車ヘッドランプレズ、カメラレンズ
熱硬化性樹脂	UP	不飽和 ポリエステル樹脂	1.04～1.46	4～89	2.1～4.4	<6	－	130～150	ヘルメット、塗料、人工大理石、浴槽、波板、漁船、ボタン
	EP	エポキシ樹脂	1.11～1.40	27～98	2.4	3～6	ほとんど侵されない	150～200	接着剤、塗料電気製品 (IC封止材、プリント配線基板)
	PUR	ポリウレタン樹脂	1.03～1.50	1～69	0.07～0.69	100～10000	－	90～130	発泡体：自動車シート、断熱材 非発泡体：工業用ベルト、塗料、防水材

※参考文献1)、2)より抜粋して作成

表－2 PCM の使用材料

区分	記号	種類
セメント	C	普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm ³ ）
砂	S	セメント標準砂（密度：2.64g/cm ³ ）
混和材料	Po	変性エポキシ樹脂（密度：1.13g/cm ³ ）
混和剤	Ad	ポリカルボン酸系高性能減水剤
水	W	上水道水

- ⑤ 建設分野で使用実績が多く、躯体用の材料として使用されている

3. 実験概要

3.1 使用材料

本実験に使用した材料を表－2に示す。

セメントは普通ポルトランドセメントを、細骨材はセメント標準砂を用いた。混和剤はポリカルボン酸系の高性能減水剤を使用した。また、ポリマー混和材料は、2液混合タイプの常温硬化型の変性エポキシ樹脂で、主剤が液状エポキシ樹脂（以下、主剤）、硬化剤がポリアミン（以下、硬化剤）とし添加剤を用いて変性した。変性は、水環境下でも硬化反応を良好とするため、主剤と硬化剤の混合質量比率は、6：4として使用した。

(1) 硬化前の樹脂の性質

硬化前の主剤と硬化剤の混合物の密度は、JIS K 7112「プラスチック-非発泡プラスチックの密度及び比重の

測定方法」のB法（ピクノメータ法）により測定した。

25℃の状態での測定した結果、密度は1.13であった。密度が1.0以上であることから、水中で樹脂は沈降する。

次に、樹脂の可使時間を測定した。試験方法は、JIS K 6870「多成分接着剤のポットライフの求め方」に準拠した。開始時粘度から2倍の粘度になるまでの時間をポットライフと判断している。測定用の試料は、主剤と硬化剤を合わせて100mL混合した。測定温度は25℃で、使用した測定装置のローター回転数は10rpmとした。測定結果を表－2に示す。

ポットライフは58分20秒であり、開始時粘度は2試料の平均で2900mPa・sであった。また、温度上昇法でも可使時間を測定した。測定方法は、舗装調査・試験法便覧 C014T「樹脂系舗装用バインダの可使時間試験方法」に従った。試験時の室温は5℃、10℃、20℃の3点とした。測定手順は、ポリマーの主剤と硬化剤を合わせて300g混合し、1分間練り混ぜた。その後、ポリマー試料の中央部に温度計を入れて、硬化発熱温度を測定して可使時間を算出した。可使時間の算出方法は以下の通りである。測定結果を表－3に示す

- 急激な発熱ピークが認められる場合
 - 立ち上がり点（分）×0.7＝可使時間
 - 室温20℃の結果：60分×0.7＝42分
- 急激な温度上昇が認められない場合
 - 最高発熱到達点（分）×0.5＝可使時間

表－3 樹脂の可使時間の測定結果

試験方法	試験温度	試料容積 /質量	開始時粘度	立ち上がり点/ 最高発熱到達時間	可使時間	試験終了時の状態
JIS K 6870 「多成分接着剤のポットライフの求め方」	25℃	100mL	2900 mPa・s	-	58分20秒	開始時の2倍の粘度
舗装調査・試験法便覧C014T 「樹脂系舗装用バインダの可使時間試験方法」	5℃	300g	-	なし	-	180分後、未硬化
	10℃	300g	-	265分	133分	380分後、完全に硬化
	20℃	300g	-	60分	42分	120分後、完全に硬化

・室温 10℃の結果：265 分×0.5＝133 分

但し、これらの樹脂の可使時間の測定方法は、樹脂単体の可使時間を測定するものであるため、セメントモルタルに添加した場合は、樹脂の温度上昇が抑制されるため可使時間はこれより長くなると判断できる。

(2) 硬化後の樹脂の性質

硬化後のエポキシ樹脂について測定した結果を表－4に示す。

比重は 1.19 であり、硬化前の 1.13 より 5%大きくなった。圧縮降伏強さの平均値は 98.3MPa で、引張強さは 67.0MPa、引張破断伸びは 3.0%、引張弾性率は 3.0%であった。これらの樹脂硬化後の性質は、一般的なエポキシ樹脂と変わらないことを確認した。

(3) 硬化剤の変性と水への溶出

エポキシ樹脂が水分環境下で反応が阻害される理由の一つとして、硬化剤の練混ぜ水への溶出の影響が考えられる。そこで、この硬化阻害を改善するために、各種のポリアミンを合成して硬化剤とした。

ここでいうポリアミンは、過剰のアミンとグリシジルエーテルの反応物から、反応後の過剰なアミンを取り除いたものとした。例えば、アミンには芳香族アミン系の化合物やエチレンアミン系の化合物、オクチルアミン系の化合物など様々な種類がある。

本実験では、これらの化合物であるポリアミン硬化剤の溶出特性を、水中に溶け出した樹脂の窒素量に着目することで確認することとした。この成分溶出が抑制できれば、硬化剤の性能低下が抑制されたと考えた。

樹脂から水に溶けだす窒素分濃度測定は、日本化学会誌「液体有機化合物の水に対する溶解度測定」の方法⁴⁾に従い、試料量を容積から重量に変更し、調整して計測した。

3.2 モルタルの配合

実験に使用したモルタルの配合を表－5に示す。

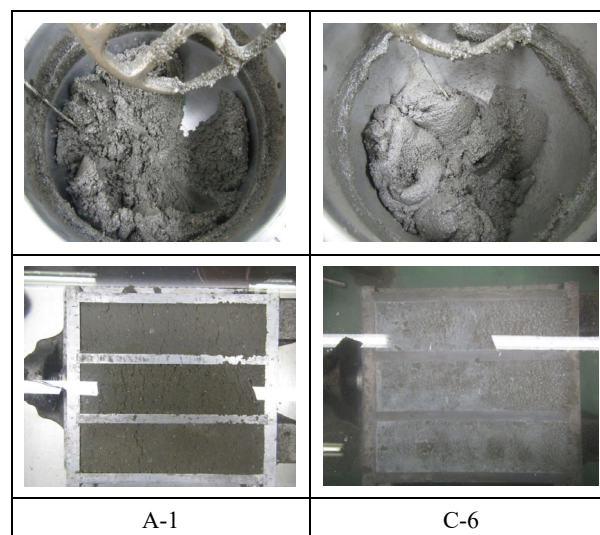
ベースモルタルの配合は、水セメント比 20.2%とし、セメントと砂との比は、1：2.5 で一定とした。PCM の種類は、エポキシ樹脂の硬化剤を変性した。芳香族アミン系の化合物である A 系、直鎖エチレンアミン系の化合物である B 系、オクチルアミンの化合物の C 系とし、全部で 3 系統、ベースモルタルを含めて 18 種類について検討を行った。各系の若い番号ほど、硬化剤が高分子化さ

表－4 硬化後の樹脂の性質

試験項目	試験方法 (JIS)	試験結果
硬化物の比重	K 7112	1.19
圧縮降伏強さ	K 7181	98.3 MPa
引張強さ	K 7161	67.0 MPa
引張破断伸び	K 7161	3.0%
引張弾性率	K 7161	3.19 GPa
引張せん断強さ（常態）	K 6850	10.7 MPa
引張せん断強さ（水中）	K 6850	9.15 MPa

表－5 PCM の配合

No.	樹脂の 体積 比率 (vol.%)	水セメント比 W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				混和 剤 添加 率 C×% Ad
			水 W	樹脂 Po	セメント C	細骨 材 S	
N	0	20.2	128	0	635	1616	0.2
A-1~A-5 B-1~B-6 C-1~C-6	15.5	20.2	107	175	531	1350	0.5



写真－1 練上りの状況と水中養生の様子

れている。

3.3 練混ぜ方法

練混ぜは、ホバート式の容量 5L のモルタルミキサを用いて行った。1 バッチの練混ぜ量は 1L とした。練上りの状況と水中養生の様子例として、A-1 と C-6 の様子を写真－1 に示す。

表－6 強度試験結果と樹脂硬化剤の窒素濃度

樹脂硬化剤の種類	普通モルタル	A系					B系						C系					
No.	N	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
圧縮強度(N/mm ²)	96.6	79.7	77.2	72.8	58.3	21.7	67.4	66.4	50.5	17.9	7.9	8.1	55.4	48.3	41.1	40.9	24.5	5.5
曲げ強度(N/mm ²)	8.9	12.9	10.4	12.2	10.0	8.4	11.1	8.4	10.2	6.1	4.2	4.1	10.6	9.0	7.8	7.3	6.1	1.7
樹脂硬化剤中の有機物由来の窒素濃度 (mg/mL)	0	350	450	730	1100	1900	190	430	790	1100	1700	3600	160	330	610	980	1800	3500

PCM の練り混ぜ手順は、水道水にポリカルボン酸系高性能減水剤を溶解させ、普通ポルトランドセメントと練り混ぜ機で 30 秒攪拌し、続けて標準砂を投入し、更に 30 秒攪拌し、90 秒休止の後、さらに 60 秒攪拌した。その後、予め混合しておいた変性エポキシ樹脂を投入し、均一になる様に 5 分間混練した。

3.4 供試体の整形と養生方法、試験方法

練混ぜ後の各種の PCM は、寸法：40×40×160mm の金型 3 本に打ち込んだ後、表面を左官こてで平滑に均し、20℃の水中にて 7 日間養生した。硬化後、金型から試験片を取り出し、材齢 7 日で圧縮強度及び曲げ強度の測定を行った。試験は JIS R 5201「セメントの物理試験方法 強さ試験」に従って測定を行った。

4. 実験結果および考察

実験に使用した各 PCM の圧縮強度、曲げ強度、および樹脂硬化剤から溶け出す窒素濃度の測定結果を表－6 に示す。

芳香族アミン系の化合物である A 系、直鎖エチレンアミン系の化合物である B 系、オクチルアミンの化合物の C 系ともに、No.が大きくなるほど硬化剤から溶け出す窒素濃度が増大した。

4.1 圧縮強度

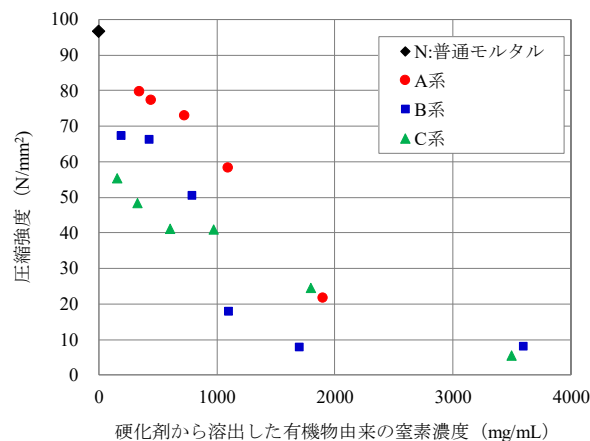
圧縮強度が 96.6N/mm² のベースモルタルに、硬化後の圧縮強さ 98.3MPa のエポキシ樹脂を変性して添加した。樹脂の添加量は、体積比率 15.5% で一定とした。

実験の結果、いずれの PCM も変性エポキシ樹脂の添加により圧縮強度が低下した。

これは、ベースモルタルも樹脂も圧縮強度はほぼ同等であるものの、樹脂の弾性係数が小さいため、樹脂をモルタルに添加すると圧縮変形量が増加した結果、圧縮強度の低下が生じたものと考ええる。

次に、圧縮強度と、硬化剤から溶け出す窒素濃度の関係を図－1 に示す。

A 系、B 系、C 系の何れの変性においても、窒素濃度が大きくなるほど、PCM の圧縮強度は低下した。また、概ね窒素濃度が 0~1000mg/mL の範囲で A 系>B 系>C



図－1 硬化剤から溶出した窒素濃度と圧縮強度の関係

系の順で圧縮強度は低下した。また、窒素濃度が 1000mg/mL 以上では、変性の種類による強度低下の順番はなかった。

4.2 曲げ強度

曲げ強度が 8.9N/mm² のベースモルタルに、硬化後の引張強さ 67.0MPa のエポキシ樹脂を、体積比率一定で 15.5% 添加した結果、表－6 に示すように各種の変性樹脂の添加により、PCM の曲げ強度は、ベースモルタルより増加する場合と低下する場合が生じた。

4.1 節で示したように、変性エポキシ樹脂をベースモルタルに添加することにより、PCM の圧縮強度は低下するので、曲げ強度も比例して低下すると想定されるが、ベースモルタルより曲げ強度が増加するケースがあることを確認した。これは、変性エポキシ樹脂による PCM 内の接着効果によると考える。

次に、曲げ強度と、硬化剤から溶け出す窒素濃度の関係を図－2 に示す。A 系、B 系、C 系の何れの変性においても、概ね窒素濃度が大きくなるほど、PCM の曲げ強度は低下した。A 系では、窒素濃度が 1500mg/mL 以上で、B 系は 1000mg/mL 以上で、C 系は 500mg/mL 以上で曲げ強度が低下した。

このように、溶出する窒素濃度と PCM の曲げ強度には負の相関関係があることが明らかとなった。しかし、

変性に用いたアミン化合物の種類により、ベースモルタルより曲げ強度が低下する窒素濃度の絶対値は異なっていた。これは、硬化剤から窒素の溶出する程度が同量であっても、アミン化合物の種類により、エポキシ樹脂の硬化を阻害する程度が異なることによると考える。

本実験では、芳香族アミン系の化合物である A 系の硬化剤が最も水環境に強いと判断できる。

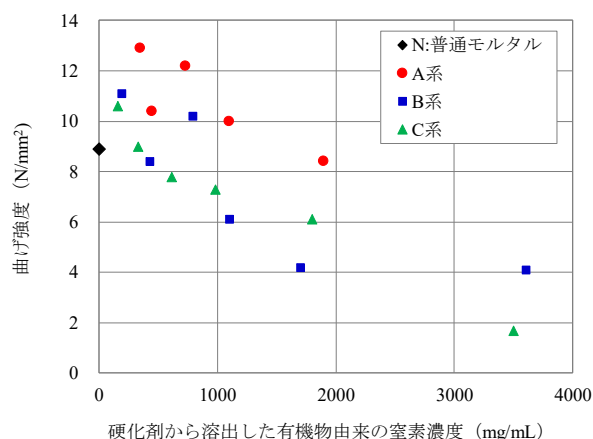
今回の実験では、変性エポキシ樹脂の添加により、圧縮強度が低下するものの、PCM の曲げ強度を向上できる可能性があることを確認したが、その詳細のメカニズムを明らかにすることは今後の課題である。

5. まとめ

ポリマー混和材料として、エポキシ樹脂を用いた場合に、硬化剤の高分子化によるエポキシ樹脂の変性が、PCM の強度性能に与える影響について基礎的な検討を行った。

実験の結果、以下の知見が得られた。

- (1) 今回実験に使用したエポキシ樹脂は、圧縮強さが 98.3MPa, 引張強さ 67.0MPa で汎用のエポキシ樹脂と機械的性能が変わらないことを確認した。
- (2) 水環境下のエポキシ樹脂の硬化反応が、硬化剤に使用するポリアミンの種類の違いにより変化することを、水中で硬化剤から溶出する窒素量に着目して把握する方法を提案した。
- (3) PCM に変性エポキシ樹脂を 15.5 体積%添加すると、圧縮強度が低下することを確認した。また、高分子化した硬化剤を用いた変性エポキシ樹脂の圧縮強度は、同一の系の硬化剤と比較すると溶出する窒素量が多いほど、圧縮強度が低下することを確認した。
- (4) PCM に変性エポキシ樹脂を 15.5 体積%添加すると、圧縮強度は低下するものの、曲げ強度がベースモルタルよりも向上する場合があることを明らかにした。また、圧縮強度の評価と同様に、曲げ強度も同一の系の硬化剤では、溶出する窒素量が多いほど、曲げ強度が低下することを確認した。
- (5) エポキシ樹脂の硬化剤から、水に溶解出した有機物の窒素量に着目する方法により、変性エポキシ樹脂の PCM への添加後の強度特性を評価できることを確認した。



図ー2 硬化剤から溶出した窒素濃度と曲げ強度の関係

謝辞 本実験の推進にあたり、三光(株)の皆様にご協力いただきました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) 一般社団法人プラスチック循環利用協会：プラスチックリサイクルの基礎知識, pp.14-15, 2017
- 2) 宮川豊章, 他：コンクリート補修・補強ハンドブック, 朝倉書店, pp.425-430, 2011.6
- 3) 大濱嘉彦, 出村克宣：ポリマーセメントコンクリート/ポリマーコンクリート, シーエムシー出版, pp.86-87, 2002
- 4) 芳賀史浩, 中島 剛, 三島彰司, 平井 誠：給水管コーティング用エポキシ樹脂の物性とアミン硬化剤の水道水への溶出との関係, 日本化学会誌, pp.1045-1050, No.12, 1996
- 5) 若杉三紀夫：ポリマーセメント系補修材の開発と無機系複合表面処理工法の ASR 抑制効果に関する研究, 京都大学博士論文, 2014
- 6) 井上貞弘：低温硬化性エポキシ樹脂の性能に及ぼす水分の影響, 材料, 第 23 巻, 第 250 号, pp.67-71, 1974
- 7) 宮川豊章, 六郷恵哲：土木材料学, 朝倉書店, pp.65-66, 2012
- 8) 「プラスチック・機能性高分子材料事典」編集委員会：プラスチック・機能性高分子材料事典, pp.448-465, 2005
- 9) コンクリート工学協会編：コンクリート便覧, 技報堂出版, 1996.2