ポリメタクリル酸メチル含浸による粘土質素地焼成体の物理的、力学的性質の改良*

平野 徹・佐藤勝信・皿井博美・
高田忠彦・丸山敏彦・菊地博男
(北海道立工業試験場)

Improvement of the Physical and Mechanical Properties of Fired Clay Bodies by PMMA-Impregnation*

By

Tōru HIRANO, Katsunobu SATO, Hiromi SARAI, Tadahiko TAKADA,
Toshihiko MARUYAMA and Hiroo KIKUCHI
(Hokkaido Industrial Research Institute)

In the recent works the procedure of monomer impregnation and *in situ* polymerization has improved the physical and mechanical properties of porous materials such as wood, concrete and gypsum.

The purpose of this work was to apply these technique above to fired clay bodies (base materials), which prepared by firing the bodies consisting of 63% Nopporo clay, 27% sand and 10% chamotte at temperature ranging from 800°C to 1,000°C. This study was directed toward the correlation between polymethyl methacrylate (PMMA)-impregnation treatments for the fired bodies and their properties of bending strength, abrasion resistance, water absorption, freeze-thaw durability and chemical resistance. Its procedure was that MMA monomer containing 0.1~1.0% benzoyl peroxide (BPO) was impregnated into the fired specimen and polymerized by heating at 70~90°C in a closed vessel after wrapping in aluminum foil. At above 50vol% of monomer loading, polymerization was almost completely performed. It was observed in scanning electron photomicrographs that the impregnated polymer gradually deposited to the innerface of pore with increasing polymer. The physical and mechanical properties of PMMA-impregnated specimen were more improved with increasing P_p which means volume percent of pore filled with polymer. The most remarkable improvements were obtained from the specimens impregnated with MMA under vacuum, and the P_p was about 75 vol%. Polymer efficiency for bending strength strongly increased when P_p reached to above 50~60 vol%. The maximum value of the increase of bending strength per a gram of polymer was obtained using the specimen fired at 1,100°C. Abrasion resistance was also improved from 120~140 mg for unimpregnated specimens to 40~50 mg for the impregnated ones. Water absorption decreased to less than 1.0 wt% above 50~60 vol% of P_p , and the impregnated specimens were not failed even after freeze-thaw test of 300 cycles.

It comes to the conclusion that polymer impregnation procedure was of great advantage to the improvement of the fired clay bodies (*i.e.* stone wares) of which the ceramic raw materials are relatively abounding in resources in our country.

[Received September 9, 1974]

1. 緒 言

重合性モノマーを有孔性物質中に含浸し、そのままの状態ではポリマー化して得られる複合体の製造技術は1956

年頃から始まった木材・ポリマー複合体(WPC)の研究¹⁻³⁾に端を発するものとされている。ついでこの技術はセメント成形品に応用され、ポリマー含浸コンクリート(PIC)についてはアメリカ原子力委員会(USAEC)を中心とした広範な研究⁴⁻⁶⁾が行われた。その他、石膏

* セラミック・ポリマー複合体に関する研究(II)
Studies on Ceramic-Polymer Composites (II)

成形品^{7,8)}、農業廃棄物⁹⁾などについても含浸法によるポリマーとの複合化が試みられている。このような複合体は基材となる有孔物質に固有の外観を残しながらも、内部空孔がポリマーで充填されるため、その物理的、化学的性質が複合前とくらべ数倍に向上することが特徴である。

著者らは、このような物性の著しい改良効果に着目し粘土焼成体など窯業材料へのポリマー複合化に関する研究を行ってきた¹⁰⁾。

窯業材料へのポリマー複合化については実はすでに、1939年に素焼にベークライトを含浸した高力陶管についての速水の研究¹¹⁾があったが、当時はその改良効果に関心が示されながらも、あまり発展しないままに終わってしまったようである。その後プラスチックが急速に発展する中で前記した PIC などが注目されるようになり、その応用としてポリマー含浸煉瓦の研究についても、最近二、三報告がみられる¹²⁻¹⁴⁾。

窯業原料として比較的豊富である低品位粘土、火山灰などを主原料とする吸水率数%以上の普通煉瓦、タイル、素焼製品などいわゆる多孔質窯業製品は焼成温度の高い磁器質窯業製品にくらべ、一般に曲げ、圧縮、衝撃強度、耐摩耗性などの機械的性質や耐寒性などにおいて劣っているため、その用途は限られたものである。そこで、本研究はこのような多孔質でかつ脆弱な窯業製品の諸性質を改善し、付加価値を高めることを目的としており、本報は粘土質素地焼成体を複合化用の基材とし、800~1,000℃の焼成体につき、メタクリル酸メチル(MMA)を含浸重合して複合化するときの含浸重合の条件および得られた複合材の物性の改良効果について検討した。

2. 実 験

2.1 実験材料

2.1.1 含浸用基材

野幌粘土 63%, 山砂 27%, シャモット 10% からなる配合物を水分 14% に調整し、半乾式で加圧成形 (75 kg/cm²) して、20×20×100 mm の直方体を作成した。これを乾燥後電気炉により、800, 900, 1,000, 1,100℃の各温度で焼成した粘土焼成体を含浸用基材とした。

2.1.2 含浸用モノマー溶液

メタクリル酸メチル (関東化学製工業用、重合禁止剤としてハイドロキノン 0.005% 含む) に重合開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO) の所定量を溶解した。

2.2 複 合 化

2.2.1 複合化工程

含浸法による複合材の製造は図-1に示すように基材製造工程とポリマー複合化工程よりなる。

2.2.2 モノマーの含浸

Fig. 1. Flow chart for preparing ceramic-polymer composite

乾燥した基材をモノマー中に浸漬し含浸せしめた。含浸量は浸漬時間を変えてコントロールできる。さらに含浸量を多くするためには、基材を真空デシケーター中に置き、5~7 mmHg で 10 min 脱気したのち、モノマー溶液を導入し常圧にもどして 10 min 含浸した。含浸モノマー量を次の二種類の量で表わした。

モノマーの重量含浸率 (wt%)

$$= \frac{\text{含浸したモノマー重量}}{\text{基材重量}} \times 100$$

モノマーの容量含浸率 (vol%)

$$= \frac{\text{含浸したモノマー容量}^*}{\text{基材中の気孔容量}} \times 100$$

* MMA の比重を 0.944 (20℃) として換算

2.3.3 含浸モノマーの重合

BPO 0.1~1.0% 含む MMA を含浸せしめた基材をアルミニウムホイルで包み MMA の蒸散を防止したのち、ステンレス製の容器に入れ、恒温水槽中で 70~90℃ で所定時間加熱重合した。得られた複合材は一夜放置後デシケーター中で減圧し、未反応のモノマーを除いたのち、含浸したポリマー量を次の二種類の量で表わした。

ポリマーの重量含浸率 (wt%)

$$= \frac{\text{含浸したポリマー重量}}{\text{基材重量}} \times 100$$

ポリマーの容量含浸率 (vol%)

$$= \frac{\text{含浸したポリマー容量}^*}{\text{基材中の気孔容量}} \times 100$$

* PMMA の比重を 1.18 (20℃) として換算

2.3 物性試験

2.3.1 吸 水 率

常圧吸水法 (JIS A 5209) および減圧吸水法により求めた。

2.3.2 曲げ強度

材料試験機、島津オートグラフ 5,000. 載荷条件、スパン 60 mm, クロスヘッドスピード 1 mm/min. 試験体 20×20×100 mm. 試験温度 20~22℃.

2.3.3 耐摩耗性

JIS H 0411 のカーボランダム落砂法で行った。摩耗減量 (mg) = 試験前重量 - 試験後重量

2.3.4 耐薬品性

基材、複合材を 10% HCl, 10% H₂S₂O₈, 10% NaOH

の各溶液に浸漬し、室温で 30, 60, 90 日後の重量変化について調べた。

2.3.5 耐寒性

耐寒性については -30°C に 30 min, 20°C に 30 min の凍結融解繰返しを 300 サイクル行った後の亀裂、剝離など凍害の有無を調べた¹⁵⁾。試験体は $20 \times 20 \times 100$ mm. なお、JIS 法 (A 5209) はこれより条件が緩く -20°C に 8 hr 以上, $15 \sim 20^{\circ}\text{C}$ に 6 hr 以上を 10 サイクル繰返すものである。

3. 結果と考察

3.1 複 合 化

3.1.1 モノマーの含浸性

図-2 に基材を MMA モノマーに浸漬したときの含浸速度を示した。モノマーの含浸性は $800 < 900 < 1,000^{\circ}\text{C}$ の順に焼成温度の高い基材ほど初期の含浸速度が大きく、10~30 min で 90 vol% 強の含浸率に達し、その後は極めて徐々に進行した。1,100 $^{\circ}\text{C}$ の基材は 60~70 vol% まで急速に含浸されるがそれ以上は緩慢な増加を示した。このようなモノマーの含浸性の差異は基材焼成中における焼き締め状態の変化によるものであろう。本実験の基材素地は 800 $^{\circ}\text{C}$ の基材体積に対し、900 $^{\circ}\text{C}$ で、0.54%, 1,000 $^{\circ}\text{C}$ で 3.2%, 1,100 $^{\circ}\text{C}$ で 13.8% の体積収縮を示し、見掛け気孔率も焼成温度が高くなるにしたが

— volume of monomer/volume of pore
--- weight of monomer/weight of base material

Fig. 2. Impregnation rate of MMA monomer into pore of base material.

い、28.5%, 28.2%, 25.8%, 15.5% (1,100 $^{\circ}\text{C}$) と減少するのでこれに伴い気孔形状も複雑に変化していると考えられる。この素地の 1,200 $^{\circ}\text{C}$ までの焼成過程において気孔径と積算気孔容積率の関係から、気孔の平均径は焼成温度の上昇に従いこの間若干大きくなってゆくことが示されており¹⁶⁾、このことは 800~1,000 $^{\circ}\text{C}$ 間の基材の含浸速度の増大傾向と一致する。これに対し 1,100 $^{\circ}\text{C}$ の基材では気孔の平均径は大きくなっているが、体積収縮にみられるように急激な焼き締めによる焼成体の緻密化に伴う気孔の不連続化と形状に極めて狭い部分が生ずるためモノマーの含浸性が低下するのであろう。最大

含浸率は 800, 900 $^{\circ}\text{C}$ の基材が約 14%, 1,000 $^{\circ}\text{C}$ で約 12.5%, 1,100 $^{\circ}\text{C}$ で約 7.5% であった。なお、減圧下に含浸を行うと、いずれの基材も数分間で最大含浸率に達した。

3.1.1 含浸モノマーの重合性

有孔性物質中に含浸されたモノマーの重合挙動はモノマーの分布状態や物質との相互作用により 図-3 に示す

(a) In a test tube
(b) In fired clay body (monomer loading 7.4%)
(c) In preformed red mud (monomer loading 27 wt%)
(d) In concrete (monomer loading 5.4 wt%)

Fig. 3. Exothermic polymerization curves of MMA with 1 wt% BPO in various porous materials and in a test tube.

Firing temperature of base materials: 1100 $^{\circ}\text{C}$
Polymerization condition: 70~90 $^{\circ}\text{C}$, 90 min.

Fig. 4. Effect of BPO concentration on polymerization of MMA impregnated (under vacuum).

Firing temperature of base materials : 1,100°C
Polymerization temperature : 90°C

Fig. 5. Polymerization rate of MMA impregnated (under vacuum).

ようにそれぞれ異なった硬化曲線を示す。例えば、木材中やコンクリート中ではその中に含まれる inhibitor の作用で重合率を高めるには塊状重合におけるよりも多くの開始剤と時間などを要する。粘土質素地焼成体には inhibitor はとくに含まれていないが、基材の単位容積当りのモノマー含量が少ないため、図-3 の (b) に示すように塊状重合 (a) に比べ重合の加速効果は小さい。複合材では含浸ポリマーの複合効果を高めるには含浸モノマーの重合率を良くする必要がある。図-4 に各重合温度における BPO 使用量と重合率の関係を示した。90°C では BPO 0.1% 以上で重合率 92~95% となり重合過程での蒸散によるモノマー損失を除くとほぼ重合は完結したと考えられる。80°C, 70°C の場合は BPO 0.3% としても重合率が低く、重合率を高めるには 5 hr 以上を要した。図-5 に BPO 0.1% と 0.5% における重合速度曲線を示した。BPO 0.1% では重合の開始は

Polymerization conditions : ○ MMA with 0.3 wt% BPO, 90°C, 90 min.
● MMA with 0.7 wt% BPO, 80°C, 90 min.

Impregnation under vacuum

Fig. 6. Relation between monomer conversion and firing temperature.

Polymerization condition : MMA with 0.3 wt% BPO, 90°C, 90 min.

Fig. 7. Relation between monomer loading (volume of monomer/volume of pore) and monomer conversion to polymer.

緩慢であるが、その後次第に重合の自動加速効果がみられ、50~60 min で急速に進行し、90 min でほぼ完結した。また BPO 0.5% では 70~80 min で完結した。図-6 は基材の焼成温度とモノマーの重合性の関係を調べたものである。減圧含浸して重合した場合、各重合条件のもとで 800~1,100°C の焼成体に差異はほとんどなく重合速度を除くと焼成温度の異なる基材間で含浸モノマーの重合性はほぼ変りないものと判断される。図-7 にはモノマーの容量含浸率と重合率の関係を示した。この条件下では含浸率が 50~60 vol% 以下では重合率が急激に低下するが、70~80 vol% 以上では概して良かった。この理由として、低含浸率ではモノマーが気孔中で不連続に存在し、かつ蒸散により未含浸の気孔中に移動したりして反応速度が遅くなると考えられるのに対し、高含浸率の場合は単位容積当りのモノマー含量も比較的多いので重合熱も加わって反応が加速されるためと推察される。

3.1.3 複合材の電子顕微鏡観察

図-8 の (a)~(d) は 1,100°C の基材および複合材の切断面の走査型電子顕微鏡写真である。(a) は基材で数 μ から数百 μ の気孔が分布している。(b) は P_b 約 30% の複合材で一見基材とあまり変りなくみえるが、細い気孔が減っており、ポリマーが細孔部分に入っていることを示している。(c) は P_b 約 50% の複合材で、細い気孔部はほぼポリマーが充填され、残された比較的大きな気孔は連続部分が減少し周囲がまるみのある形になっている。これはポリマーが気孔の周壁に固着したことを示している。(d) は P_b 約 75% 減圧含浸を行って得た複合材である。重合収縮により生じたと思われる小さな気孔がまだ少し残されているがほぼ一様にポリマーが充填されている。

(a)

(b)

(c)

(d)

- (a) Base material (unimpregnated)
 (b) P_p 30% (c) P_p 50%
 (d) P_p 75%

Fig. 8. Scanning electron photomicrographs of PMMA-impregnated specimens with various P_p .

3.2 複合材の物性

3.2.1 複合材の改良効果解析法

ポリマー含浸法によってつくられた複合材の物性を論ずる際、ポリマー含浸率、ポリマー体積分率、残存気孔の体積分率、比重などとの関係が検討され、相関性が認められている^{18,19}。また、田沢らは樹脂含浸セメントの強度改良効果について検討し、脆性材料の破壊強度はクラックなど欠陥先端への応力集中によるとするグリフィス理論¹⁷の正当性を支持する結果を得ている²⁰。しかしながらまだ複合材の力学的性質について十分に解明されたとはいえない。当実験におけるような気孔率が一定範囲内にある同種基材のポリマー含浸による改良効果については、含浸ポリマー量とそのポリマーの物理的、化学的性質および基材に対する親和性の三つが重要な因子と考えられる。それはポリマーが基材気孔中に充填されることによって、吸水性など薬液の浸透性を減じ、力学的には欠陥への応力集中を緩和し、さらに基材焼結粒子間の接着剤として働き、総じて欠陥構造の補強の役目をすると考えられるからである。本報では複合材の以下の諸物性を検討するに当たって、気孔に対するポリマーの容量含浸率 (P_p) との関係求めた。

3.2.2 曲げ強度

図-9に示すように、 P_p の増加にともない曲げ強度も徐々に大きくなるが、50~60 vol% から急に増大する傾向が各焼成温度の複合材についてみられた。このことは P_p 50% 以下と 60% 以上では複合材料の強度的性質の改善に対する含浸ポリマーの寄与の程度が異なることを示唆している。この理由を解明する手がかりとして、気孔中のポリマーの充填状態について考えてみたい。PIC²⁰やGPC²¹中のポリマーは球状の中空を残した形で気孔をうめているのが観察されているが、当実験の複合材も図-8の電子顕微鏡写真にみられるように、含浸ポリマーは気孔の内壁部分に順次固着すると考えられる。そこで

Firing temperature of base materials: ● 1,100°C, ○ 800°C

P_p : volume of polymer/volume of pore

Fig. 9. Effect of P_p on bending strength of PMMA-impregnated specimen.

Fig. 10. Schematic model of pore occupied by polymer impregnated

一般に、気孔容積に対するポリマーの充填率が低い場合と高い場合のポリマーの充填状態を 図-10 のように想定してよいものと思われる。(a) の状態では残されている気孔がまだ鋭角な部分をもっているため、外力が加わった場合応力集中を生じ強度の改良効果は小さい。しかしポリマー含浸率が高く、重合収縮によって生じた球形の気孔を残すのみの (b) の状態まで充填された複合材では気孔先端部への応力集中が緩和され、改良効果は大きい。従って、図-9 の P_p -曲げ強度の関係から P_p 50~60 vol% のところで複合材気孔中のポリマー充填状態が (a) タイプから (b) タイプに次第に移ると解釈される。

図-11 は含浸ポリマー重量と 図-9 の曲線上から得られる曲げ強度の関係を表わしている。図-11 の曲線上の各 P_p における接線の勾配はその近傍における含浸ポリマー量の変化に対する強度の変化を表わすもので、ポリマー効率ともいうべき値である。曲線上の各 P_p におけるポリマー効率と含浸ポリマー単位重量当りの平均強度増加量の値を表-1 に示した。ポリマー効率は P_p 50~60 vol% から急増し、平均強度増加量は、1,100>1,000>900>800℃ の順となり、1,100℃ 焼成基材の改良効

Fig. 11. Effect of polymer weight on bending strength of PMMA-impregnated specimen.

Table 1. Polymer effect for bending strength of PMMA-impregnated specimen.

Impregnated specimen		P_p			
		30	50	60	75
1,100℃	(A)	12.8	12.6	16.5	28.8
	(B)	13.5	19.1	46.0	108
1,000℃	(A)	9.6	10.1	13.2	20.3
	(B)	10.0	15.6	32.0	75.0
900℃	(A)	6.7	7.7	11.5	18.9
	(B)	7.1	16.0	37.5	77.1
800℃	(A)	4.0	5.2	8.1	18.4
	(B)	5.4	10.4	32.0	105

(A) Increase of bending strength per a gram of polymer ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{g}$)

(B) Polymer efficiency ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{g}$) expressed by the gradients of polymer-bending strength curves of fig. 11.

率が一番大きい。なお、 P_p 75 vol% では 800~1,100℃ の複合材の曲げ強度は 525~540 kg/cm^2 でほぼ一定を示し、図-11 から基材強度の小さい焼成温度 800℃ の基材では約 7 倍に、また強度の大きい 1,100℃ の基材では約 4 倍に強化された。

3.2.3 耐摩耗性

普通煉瓦など粘土質素地焼成体は耐摩耗性の弱いのが一つの欠点である。図-12 に示したように基材の摩耗減量は 120~140 mg であるが、複合材では P_p 30% で 60~80 mg, P_p 75% で 35~40 mg まで減少し、ポリマーの接着効果により耐摩耗性が向上したことが明らかである。

Fig. 12. Improvement of abrasion resistance of PMMA-impregnated specimen for various P_p .

3.2.4 吸水率

図-13, 14 に P_p と吸水率を示した。基材の吸水率は 800, 900, 1,000, 1,100℃ の順に小さくなる。複合材

Fig. 13. Effect of P_p on water absorption of PMMA-impregnated specimens.

Fig. 14. Water absorption of PMMA-impregnated specimens.

では P_p の増加に伴い各焼成体の吸水率は減少し、 P_p 70% 以上では基材吸水率の如何に拘らずほぼ一定値となった。このときの吸水率は JIS 法（常圧 24 hr 水中浸漬）では約 0.5% でこの値は JIS A 5209 に表示されている磁器質の吸水率 1.0% 未満よりも小さい。減圧吸水法では約 2% であった。

3.2.5 耐薬品性

図-15 の (a)~(d) に基材、複合材の耐酸、耐アルカリ性を示した。まず基材についてみると元来焼物は薬品に強い性質をもっているので、1,100°C の基材では 10% NaOH に対し 60~90 日で 1% 弱の重量減少を示すのみである。しかし 1,000°C では NaOH によりかなり浸

Fig. 15. Resistance to chemical attack by 10% HCl, 10% H_2SO_4 and 10% NaOH.

蝕され、900°C、800°C では 10% HCl、10% H_2SO_4 に対しても経時日数とともに大きな重量減少を示した。これに対し複合材では、1,000°C 以下焼成温度のものでも重量減少は基材の 1/3 以下であり、とくに耐酸性が 1% 以下と良かった。ここで 800°C の基材、複合材は 10% NaOH に対して重量増加がみられ、900°C 以上の場合と異なった挙動を示した。これは焼成体の鉱物構造的な要因によると察せられるが、まだ十分な検討は行っていない。

3.2.6 耐寒性

屋根瓦、外装タイルなど建築用セラミックは凍害に強いことが要求される。耐凍害性を左右する因子として吸水率、力学的強度、気孔分布と構造などが上げられるが複合材では上記したようにこれらについて非常に改良されており、耐凍害性のすぐれていることが予測される。耐凍結融解試験の結果、基材では 1,100°C 焼成体以外は凍害をうけるが、複合材では 800~1,100°C ですべて亀裂、剝離などは生じなかった。

4. 結 言

煉瓦素地に相当する粘土、山砂、シャモットからなる配合物を 800~1,100°C で焼成して作製した含浸用基材に MMA を含浸重合して得られる複合材の諸性質は基材にくらべて著しく向上し、以下の改良効果が認められた。①複合材の力学力的強度、耐摩耗性は数倍に増大した。とくに曲げ強度では P_p 50~60 vol% からその効果は著しく現われポリマー効率の大きいことがわかった。②含浸ポリマーの単位重量当りの強度増加では 1,100°C

の複合材が最も良かった。③複合材の諸物性は耐薬品性を除くと焼成温度の異なる基材間での差が P_p の増加につれて次第に減少し、ほぼ同一値まで向上した。④ P_p 60 vol% 以上の複合材の吸水率は 1% 以下に減少し、耐凍害性が改善された。また耐薬品性も向上した。

以上の結果から、ポリマー含浸法を用いると、10 wt% 程度の少ないポリマー含浸率で煉瓦などいわゆる低品位粘土を主原料とする粘土質素地焼成体の諸性質の改良に非常に有効であり、窯業資源あるいは石油資源の見地からも意義あるものとする。

本報の内容は昭和 48 年窯業協会年会において発表した。

文 献

- 1) A. Shapiro 特許出願 昭 34-10491.
後藤 材料 16 [169] 809-18 (1967).
- 2) J.A. Kent, *Nucleonics* 20 [3] 94 (1962).
J.A. Kent, *ibid.*, 22 [8] 83 (1964).
- 3) 村山敏博, 第7回アイソトープ会議報文集 351 (1966).
- 4) M. Steinberg ら *Concrete-Polymer Materials* First Topical Report BNL 50134 (T-509) (1968).
Second " " " 50218 (T-560) (1969).
Third " " " 50275 (T-602) (1971).
Fourth " " " 50328 (1972).
- 5) L.E. Kukacka; M. Seinberg ら BNL 11263 (1967).
- 6) B. Monowitz; M. Steinberg IAEA-SM-123127 (1969).
- 7) 小林貞雄, 林 定雄, 石油と石油化学 16 No. 7 (1972).
- 8) 林 定雄, プラスチック 23 No. 9 (1972).
- 9) 村山敏博, 原子力利用成績年報(林試) 昭45年度 p. 50.
- 10) 平野 徹ら, 北工試報告 No. 209.
- 11) 速水永夫, 土木工学 8 [4] 241 (昭14年).
- 12) 大浜嘉彦, 建築研究所年報, 昭46年 p. 367.
- 13) 黄登文, 日本建築学会関東支部学術研究発表会梗概集, 昭47年 p. 501.
- 14) J. Gebauer ら *Ceramic Bulletin* 51 [5] (1972).
- 15) 高田忠彦, 北工試報告, No. 183 (1971).
- 16) " 窯業協会 46 年会発表.
- 17) A.A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 221 163 (1920).
- 18) 村山敏博, *Plastics. Age.* p. 51 Dec. (1971).
- 19) 田沢栄一ら, セメントコンクリート [292] 3 (1971).
- 20) " コンクリートジャーナル 9 [1] (1971).
- 21) 丸山敏彦ら, 未発表.

(9/9/1974 受付)