熱水加熱重合法によるポリスチレン含浸コンクリートの 製造方法に関する基礎的研究*

大 浜 嘉 彦**

Basic Study on Manufacturing Process of Polystyrene-Impregnated Concrete by Heat-Polymerization-in-Hot-Water Method

by

Yoshihiko OHAMA

(Building Research Institute, Ministry of Construction, Tokyo)

In the previous researches and developments of polymer-impregnated concretes (abbreviated as PIC), relatively expensive methyl methacrylate monomer was used for impregnation and the concretes (base materials) impregnated with such monomer were covered by polyethylene film, aluminium foil, etc., during the polymerization process in order to prevent the evaporation of monomer. It is the object of this study to eliminate these disadvantages in the previous studies and prepare low-priced polymer-impregnated concretes reasonably.

In the experiments reported here, styrene monomer having about 1/3 of the cost of methyl methacrylate monomer was selected for impregnation and the basic conditions for manufacturing polystyrene-impregnated concretes were examined by using the heat-polymerization-in-hot-water method, which enables impregnated monomer to polymerize, but prevents the evaporation of monomer from the base material by hydrostatic pressure. In this case, the polystyrene-impregnated mortar or concrete was specially prepared by the heat-polymerization-in-hot-water method after impregnating a dried mortar or concrete with styrene monomer (with addition of trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) as a crosslinking agent and benzoyl peroxide as a catalyst), and the basic conditions of its process, that is, the composition of impregnating monomer, the temperature of hot water, the immersion time and the polymer-impregnating thickness (or polymer-penetrating depth), were examined.

The conclusions obtained from these experiments are summarized as follows:

- (1) The composition of suitable impregnating monomer is: styrene 90, TMPTMA (crosslinking agent) 10, 50 % DOP solution of benzoyl peroxide (catalyst) 4~6 (by weight).
- (2) The heat-polymerization-in-hot-water can be attained by immersing the mortar or concrete impregnated with the monomer in hot water at temperature of 70°C to 90°C for 2 hours or more.
- (3) The polymer-impregnating thickness can be controlled by varying the evacuation time as well as the soaking time (in the monomer) of the base materials.

(Received Sep. 27, 1972)

1 緒 言

世界的にみても1966年ころから始まったポリマー含浸コンクリート (polymer-impregnated concrete, 略称 PIC) に関する研究, 開発も, 最近では, 国内外をとわず, 盛んになってきた。

これまでの研究では, 含浸用モノマーとしては主に, 比較的高価なメタクリル酸メチルが用いられ, また重合時に蒸発などによるモノマーの移動を防止するために, モノマーを含浸したコンクリートをポリエチレン

フィルム, アルミニウムはくなどで覆うことが行なわれてきた。

従来の研究におけるこれらの欠点を改善し, 合理的に, しかも安価にポリマー含浸コンクリートを製造することを目的として, 本研究は, 含浸用モノマーとして, メタクリル酸メチルの約1/3の価格であるスチレンを用い, 静水圧によるモノマーの移動を防止しながら重合を行なう方法として開発された熱水加熱重合法による基礎的製造条件を検討したものである。とくに, 基礎的製造条件としては, 含浸用モノマーの組成, 熱水の温度と浸漬時間およびポリマー含浸厚さの制御方

* 原稿受理 昭和47年9月27日

** 正 会 員 建設省建築研究所 東京都新宿区百人町

Table I. Chemical compositions and physical properties of cement for testing.

Chemical compositions (%)								
Ig. loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total
0.6	0.1	22.2	5.3	3.2	65.2	1.3	1.7	99.6

Physical properties										
Specific gravity	Fineness		Setting time		Bending strength of mortar (kg/cm ²)			Compressive strength of mortar (kg/cm ²)		
	Residue on sieve of 88 μ (%)	Blaine's specific surface area (cm ³ /g)	Initial set (hr-min)	Final set (hr-min)	3 days	7 days	28 days	3 days	7 days	28 days
3.17	1.4	3 220	2-31	3-24	34.6	50.0	68.3	147	244	416

法を採り上げて実験的検討を行なった。

2 使用材料

2・1 セメントおよび骨材

セメントは市販の普通ポルトランドセメントで、Table I に示すものを、骨材は豊浦標準砂および Table II に示す富士川産砂利と砂を用いた。

Table II. Properties of aggregate for testing.

Type of aggregate	Grading (mm)	Specific gravity	Amount of water absorption (%)	Organic impurities
Fuji River gravel	<20	2.65	1.11	No
Fuji River sand	<2.5	2.59	1.96	No

2・2 含浸用モノマー、架橋剤および触媒

含浸用モノマーは工業用のスチレン、架橋剤はトリメチロールプロパントリメタクリレート（以下、TMPTMA と略称することもある）、重合触媒は過酸化ベンゾイルの50% DOP（ジ-2-エチルヘキシルフタレート）溶液（以下、BPO と略称することもある）を用いた。

3 実験

3・1 含浸液組成の検討

3・1・1 基材の作製 セメント：豊浦標準砂＝1：3（重量比）、水セメント比 80.0%，フロー値 174 mm なる配合のモルタルを JIS R 5201（セメントの物理試験方法）に準じて、寸法 4×4×16 cm に成形後、1 日湿置（20℃、80% R.H.）、6 日水中（20℃）養生を行なったのち、100℃で約 20 時間、恒量になるまで乾燥して基材を作製した。

3・1・2 実験方法 基材を 20℃、1 mmHg の条件下で 15 分間脱気したのち、スチレン：TMPTMA＝100：0、98：2、95：5、90：10、80：20、60：40（重量比）の混合物に、固形分として 1、2、3% の過酸化ベンゾイルを添加して調製した含浸液中に、15 分間浸漬した。含浸せしめた基材を 90℃の熱水中に 2 時間

浸漬して、加熱重合を行ない、常温まで冷却して PIC 供試体とした。なお、PIC 供試体のモノマー含浸率およびポリマー含浸率は次式によって求めた。

モノマー含浸率 (%)

$$= \frac{[\text{含浸直後の基材の重量 (g)}] - [\text{基材の重量 (g)}]}{[\text{基材の重量 (g)}]} \times 100$$

ポリマー含浸率 (%)

$$= \frac{[\text{重合直後の PIC 供試体の重量 (g)}] - [\text{基材の重量 (g)}]}{[\text{基材の重量 (g)}]} \times 100$$

PIC 供試体は JIS R 5201 に準じて、曲げ、圧縮強度試験を行なった。

3・1・3 結果と考察

実験結果は Table III、Fig. 1 および Fig. 2 に示すとおりである。これらの図表からみれば、含浸液の組成がスチレンに対して架橋剤である TMPTMA の添加量が増加するにつれて、PIC 供試体の強度は重合触媒である過酸化ベンゾイルの添加率にかかわらず、急激に増大する傾向にあり、曲げ強度はスチレン：TMPTMA＝95：5 のところで最大値を与え、圧縮強度はスチレン：TMPTMA＝90：10 付近から一定値に達するようである。これは架橋剤の添加量が多くなれば、生成するポリマーの架橋密度が高くなり、ち密な構造が形成されるためと考えられるが、曲げ強度と圧縮強度に関する傾向の差は本実験の結果からは明らかでない。

また、一般に、過酸化ベンゾイルの添加率は高いほど、PIC 供試体の曲げおよび圧縮強度は大きい。しかし、実際の工業化に当たっては、過酸化ベンゾイルの添加率を 3% 以上にするには含浸液の貯蔵安定性を著しく悪くし、その再使用を困難にするおそれがあるので注意すべきである。

3・2 重合条件の検討

3・2・1 基材の作製 3・1・1 と同様の方法によって基材を作製した。

3・2・2 実験方法 3・1 の含浸液組成の検討結

Table III. Relation between compositions of monomer and strength of mortar-based PIC.

Compositions of monomer (Styrene: TMPTMA, by weight)	1				2				3			
	Monomer content (%)	Polymer loading (%)	Bending strength (kg/cm ²)	Compressive strength (kg/cm ²)	Monomer content (%)	Polymer loading (%)	Bending strength (kg/cm ²)	Compressive strength (kg/cm ²)	Monomer content (%)	Polymer loading (%)	Bending strength (kg/cm ²)	Compressive strength (kg/cm ²)
	Content of benzoyl peroxide (wt. %)	Polymer loading, strength, etc.										
100 : 0	14.9	*	*	*	15.6	15.4	117	352	15.7	15.5	171	653
98 : 2	15.6	*	*	*	15.8	15.1	173	413	15.5	15.5	220	675
95 : 5	15.7	*	*	*	15.3	14.9	318	544	15.1	14.9	325	736
90 : 10	15.0	14.2	248	978	15.4	15.4	257	1 050	15.3	14.9	280	1 140
80 : 20	15.8	14.6	218	1 000	15.4	15.1	226	1 060	15.5	14.8	232	1 130
60 : 40	15.0	15.0	197	1 020	15.5	15.5	220	1 090	15.3	15.3	225	1 110

Note: * Not to polymerize

Fig. 1. Relation between compressive strength of mortar-based PIC and bound TMPTMA content.

Fig. 2. Relation between bending strength of mortar-based PIC and bound TMPTMA content.

果に基づいて、一応、含浸液の組成を次のように定めて重合条件を検討することにした。

スチレン 90重量部
 TMPTMA 10 “
 BPO の50% DOP 溶液 6 “

基材を20℃、1 mmHg の条件下で15分間脱気したのち、上述の組成の含浸液中に15分間浸漬した。含浸せしめた基材を70、80、90℃の熱水中に、1、2、3、5時間浸漬して、加熱重合を行ない、常温まで冷却してPIC供試体とした。なお、本実験におけるPIC供試体のポリマー含浸率は15±0.5%であった。

PIC供試体はJIS R 5201に準じて、曲げ、圧縮強度試験を行なった。

3・2・3 結果と考察 実験結果はTable IVに示すとおりである。この表によれば、70℃の熱水中に1時間浸漬という条件では重合しないので、この条件を除けば、70℃から90℃の温度範囲で、2時間以上加

Table IV. Relation between polymerization condition and strength of mortar-based PIC.

Polymerization condition		Strength (kg/cm ²)	
Temperature of hot water (°C)	Hot water immersion time (hrs.)	Bending	Compressive
70	1	Not to polymerize	Not to polymerize
	2	308	1 120
	3	310	1 240
	5	290	1 250
80	1	307	1 100
	2	294	1 120
	3	307	1 220
	5	295	1 220
90	1	290	1 150
	2	280	1 140
	3	305	1 240
	5	321	1 230

熱重合すると、PIC 供試体の曲げおよび圧縮強度はほぼ一定値に達し、重合反応が終了したものとなされる。このような熱水加熱重合においては、時間的にみると、圧縮強度よりも曲げ強度の方が早期に発現するようである。また、この温度範囲では5時間熱水中に浸せきしても、重合後の PIC 供試体の強度低下は認められない。

3・3 ポリマー含浸厚さの検討

3・3・1 基材の作製 Table V に示す配合のコンクリートを JIS A 1132 (コンクリートの強度試験用供試体の作り方) に準じて、寸法 $\phi 10 \times 20$ cm に成形後、1日湿空 (20℃, 80% R.H.), 6日水中 (20℃)

Table V. Mix proportion of concrete for testing.

Cement (kg/m ³)	Water (kg/m ³)	Sand (kg/m ³)	Gravel (kg/m ³)	Water-cement ratio (%)	Slump (cm)
348	204	790	980	58.6	20.5

養生を行なったのち、100℃で約70時間、恒量になるまで乾燥して基材を作製した。

3・3・2 実験方法 基材を20℃, 1mmHg の条件下で、0, 10, 30分間、1時間脱気したのち、3・2・2と同じ組成の含浸液中に、10, 20, 30分間、1, 2時間浸漬した。このほかに、基材を同一条件下で1時間脱気後、窒素ガスで4kg/cm²の圧力をかけて、同じ含浸液中に1時間の浸漬も行なった。3・2の実験結果および寸法 $\phi 10 \times 20$ cm のコンクリートを

Fig. 3. Cross section of concrete-based PIC after tensile test.

Table VI. Control of polymer-impregnating thickness of concrete-based PIC by variation of evacuation and soaking time.

Test No.	Testing condition		Monomer content (%)	Polymer loading (%)	Polymer-impregnating thickness (mm)	Tensile strength (kg/cm ²)
	Evacuation time at 1 mmHg	Soaking time in monomer				
A	1 hr	2 hrs	6.7	6.6	50.0	84.9
		1 hr	5.6	5.5	31.0	66.6
		30 min	4.9	4.8	25.3	44.3
		20 min	4.3	4.2	17.9	42.9
		10 min	3.6	3.6	15.7	38.6
		Soaked under N ₂ gas pressure of 4kg/cm ² for 1 hr.	6.6	6.5	50.0	84.0
B	30 min	2 hrs	6.4	6.2	43.5	83.6
		1 hr	5.2	5.2	30.2	61.3
		30 min	4.6	4.6	22.9	48.4
		20 min	3.9	3.9	16.5	42.5
		10 min	3.6	3.5	14.2	37.8
C	10 min	2 hrs	5.6	5.4	38.7	71.8
		1 hr	5.2	5.1	27.6	56.7
		30 min	4.4	4.3	20.5	44.1
		20 min	3.5	3.4	14.8	41.3
		10 min	3.0	3.0	12.7	37.4
D	0 min (Not to evacuate)	2 hrs	3.4	3.3	21.4	39.6
		1 hr	2.7	2.6	14.3	36.0
		30 min	2.2	2.2	10.8	35.8
		20 min	1.8	1.8	7.8	34.3
		10 min	1.4	1.4	3.5	34.2

基材に用いて行なった予備実験の結果から重合条件を定め、その結果、含浸せしめた基材を90℃の熱水中に3時間浸漬して加熱重合を行ない、常温まで冷却してPIC供試体とした。

PIC供試体はJIS A 1113（コンクリートの引張強度試験方法）に準じて引張強度試験を行ない、引張強度を求めると同時に、割裂によって2分割されたPIC供試体の断面において、Fig. 3に示すように、その長さ方向の側面の6箇所から中心部に向い、ノギスを用いて、ポリマー含浸厚さを測定し、その平均値を求めた。なお、この場合、最大ポリマー含浸厚さは50 mmである。

3・3・3 結果と考察 実験結果は Table VI およびFig. 4に示すとおりである。これらの図表によれば、製造条件として脱気時間と含浸時間を長くすれば、PIC供試体のポリマー含浸厚さは大きくなり、また、ポリマー含浸厚さが大となればなるほど、その引張強度も増大する傾向にあることがわかる。さ

らに、同一の脱気時間においても、加圧下で含浸を行なうとその時間を短縮して、同一のポリマー含浸厚さを得ることができる。

この実験結果を利用するならば、用途に応じて、ポリスチレン含浸コンクリート製品におけるポリマー含浸厚さを任意に制御できそうである。

4 結 論

熱水加熱重合法によるポリスチレン含浸コンクリートの基礎的製造条件について、これまでに検討してきたところの実験結果をとりまとめると、本研究の範囲では次のように結論づけることができる。

(1) 含浸液の組成はスチレン：TMPTMA(架橋剤)＝90：10（重量比）、この混合物に対する重合触媒過酸化ベンゾイルの50% DOP 溶液の添加率4～6%程度が望ましいといえる。この場合、過酸化ベンゾイルの添加率をこれ以上にするとは含浸液の貯蔵安定性を悪くし、その再使用を困難にするおそれがあるので充分注意すべきである。

(2) 熱水加熱重合は70℃から90℃の温度範囲の熱水中で、2時間以上加熱すればよく、また、この加熱時間を5時間まで延長してもポリスチレン含浸コンクリートの強度低下は認められない。

(3) 脱気時間と含浸時間を長くすればするほど、ポリスチレン含浸コンクリートのポリマー含浸厚さは大きくなり、また、加圧下では含浸時間を短縮することができる。この結果を利用すれば、用途に応じて、ポリスチレン含浸コンクリートのポリマー含浸厚さを任意に制御できそうである。なお、ポリマー含浸厚さが大きくなるほど、ポリスチレン含浸コンクリートの引張強度も増大する傾向にある。

参 考 文 献

- 1) "Concrete-Polymer Materials(First Topical Report)", BNL 50134 (T-509) & USBR GEN. REP. 41, Brookhaven National Laboratory & U. S. Bureau of Reclamation (Dec., 1968).

Fig. 4. Relation between polymer-impregnating thickness of concrete-based PIC and soaking time in monomer.