低温硬化性エポキシ樹脂の作業性*

井 上 貞 弘**

Workability of Cold Setting Epoxy Resins

by

Sadahiro INOUE

(Hokkaido Building Research Institute, Sapporo)

It has been found in this study that a correlation exists, at 1 per cent level of significance, between logarithmic viscosity and consistency or the degree of easiness of taking out from a vessel for 35 kinds of epoxy resin system of liquid resins and hardeners at 4 and 20°C. The relationship, which can be expressed by the equation " $Y=AX+B$ ", indicates that a good workability is obtainable at the viscosity under 50 000 cps.

The usable minimum temperature was obtained by either interpolation or extrapolation of the straight line in the plots of logarithmic viscosities against the reciprocal of absolute temperatures to the value of log 50 000 cps. 10 kinds of the liquid resins and 18 kinds of hardeners have the usable minimum temperature under 9°C.

The relation between viscosity and consistency or workability reveals that the widely-used liquid resins such as Epikote 828 have very poor workability at temperatures below 9°C but their workability can be improved sufficiently by the addition of a reactive diluent. In case of hardeners, some kinds of improved aromatic polyamines and some kinds of improved aliphatic polyamines have good workability at temperatures below 9°C.

Furthermore, 10 kinds of liquid resins and 10 kinds of hardeners have good workability at temperatures below 9°C, because both the viscosity and its temperature dependence were small enough for these materials.

(Received July 28, 1973)

1 緒 言

エポキシ樹脂の建設現場での使用量は、近年著しく増加を示している。そして寒冷期における使用が望まれるようになってきており、低温時の制約条件として強度発現性や平衡強度とともに作業性が非常に重要であり、これらの性質の温度依存性を考慮に入れて 5~15°C 以上で作業を行なっていることが多く、粘度を測定して作業性の目安とするのが普通である。

本研究は低温硬化に適した35種類の液状レジンと硬化剤の組合せについて、稠度や作業性と粘度の関係から可使粘度の上限、可使温度の下限、粘度の温度依存性の傾向などを求めることを目的として行なった。

2 実 験

ブルックフィールド型粘度計（東京計測社製ビストロン）を使用して4°Cと20°Cで粘度を測定した。一方、4°Cまたは20°Cで稠度、容器からの取り出しやすさ、混合しやすさ、塗布しやすさ、塗布時の伸びやすさな

どの作業性を官能的に調べて、下記の5段階に分けて記録し、これらと上記の粘度との関連性を検討した。

- 1: 非常に良い 2: かなり良い 3: 普通
4: やや悪い 5: かなり悪い

3 結果と考察

実験結果を Table I と II に示す。粘度の対数と稠度の間の関係をプロットして最小二乗法によって $Y=AX+B$ 形の関係式を求め、つぎに相関係数を求めて r 表で検定を行なった結果、有意水準1%で正の相関が認められた。容器からの取り出しやすさについては、硬化剤の場合は粘度の対数との間に有意水準1%で正の相関が認められたが、液状レジンの場合には粘度の対数との間に有意水準10%でも相関が認められなかった (Fig. 1~6)。粘度と稠度、作業性などとの間の関係から、普通程度（すなわち前述の段階の表示では3）の稠度または作業性に対応する粘度を求めると、液状レジンの20°Cの稠度との関係から 48 980 CPS
液状レジンの4°Cの稠度との関係から 112 200 CPS
硬化剤の20°Cの稠度との関係から 109 700 CPS

* 原稿受理 昭和48年7月28日

** 正 会 員 北海道立寒地建築研究所 札幌市西区

Table I. Viscosity of ingredients of epoxy resin systems.

No	Liquid resin	Hardener	Composition ratio PHR	Viscosity at 20℃						Viscosity at 4℃					
				Liquid resin			Hardener			Liquid resin			Hardener		
				CPS	rotor	rpm	CPS	rotor	rpm	CPS	rotor	rpm	CPS	rotor	rpm
1	Epikote 828, EP 4000	Adeka EH 651	50 50/60	10 100(<4000)	4	12	46 400	4	3	94 000(<4000)	4	1.5	980 000	4	0.3
2	Epikote 828	Adeka EH631, EH 651	35.35	24 400 (<828)	4	6	37 200	4	3	1 690 000	4	0.3	760 000	4	0.3
3	Adrak BR	Adeka KBRH	150	1 980	4	60	177 600	4	1.5	17 200	3	1.5	822 000	4	0.6
4	Epikote 828	Ajicure RX-1	60	24 400	4	6	18 400	4	12	1 690 000	4	0.3	196 000	4	1.5
5	Epikote 828	Anchormine LT	50	24 400	4	6	3 780	4	30	1 690 000	4	0.3	47 800	4	3
6	Epikote 828	Anchormine XT	20	24 400	4	6	103	2	60	1 690 000	4	0.3	380	2	12
7	Araldite GY 260	HY 830, HY 850	30.30	41 700	4	6	11 360 (830)	3	3	2 000 000<	4	0.3	180 800	4	1.5
8	Araldite GT 260	HY 830, HY 850	15.45	41 700	4	6	60 400 (850)	4	3	2 000 000<	4	0.3	1 088 000	4	0.3
9	Bond E200A	Bond E200B	25	45 900	4	6	314	2	30	676 000	4	0.6	1 560	3	12
10	Bond E250A	Bond E250B	33	2 000 000<	4	0.3	815	2	12	2 000 000<	4	0.3	2 720	3	6
11	Cemcine 1500	Cemcine G	100	41 400	4	3	59 000	4	3	1 912 000	4	0.3	337 000	4	0.6
12	Epikote 828	Epicure 100	50	24 400	4	6	838	2	12	1 690 000	4	0.3	5 940	4	30
13	Epikote 828	Epicure 100, 101	25.25	24 400	4	6	107	2	60	1 690 000	4	0.3	370	3	60
14	Epikote 828	Anchormine Y	50	24 400	4	6	3 665	2	6	1 690 000	4	0.3	59 900	4	6
15	Epikote 828	Sanyu H 182	20	24 400	4	6	58	1	12	1 690 000	4	0.3	213	1	6
16	Shobond BR	Shobond BR	54	4 260	4	30	40 720	3	1.5	52 400	4	3	386 000	4	0.6
17	Bostik 3003 AR	Bostik 3003 AH	100	12 960	3	3	65 600	4	1.5	108 400	3	3	341 000	4	0.6
18	Bostik 3003 WPR	Bostik 3003 WPH	50	9 000	3	6	35 200	4	1.5	72 000	3	6	1 096 000	4	0.3
19	Epikote 828	Anchormine LO	50	24 400	4	6	2 980	4	30	2 400	4	6	40 900	4	6
20	Scottchweid 1838 R	Scottchweid 1838 H	100	2 000 000<	4	0.3	2 000 000<	4	0.3	2 000 000<	4	0.3	2 000 000<	4	0.3
21	Shobond 202 LR	Shobond 202 LH	43	10 300	4	12	2 340	3	12	140 000	4	1.5	41 000	4	6
22	Shobond R	Hoechst H	70	1 340	1	1.5	6 680	3	6	14 300	4	6	116 400	4	1.5
23	ERL 2772	ZZLA 0372	25	23 400	4	6	101	1	30	1 000 000	4	0.3	438	2	12
24	Araldite GY 257	X-157-2401	18	780	2	12	309	2	30	5 040	4	30	1 250	4	60
25	Epikote 815	Fujicure X200	68	1 710	2	6	1 060	2	6	15 300	4	6	10 000	3	1.5
26	Sandite 82	Sandite 2021	100	174 000	3	0.6	2 000 000<	4	0.3	2 000 000<	4	0.3	2 000 000<	4	0.3
27	Epikote 815	Fujicure X250	76	1 535	2	6	14 720	4	12	17 400	4	6	186 800	4	1.5
28	Fujidite 8280	Tomide ZS-5	65	42 600	4	6	5 860	3	6	2 000 000<	4	0.3	37 300	4	6
29	Shobond T001R	Shobond T001H	50	12 750	4	12	20 050	4	12	312 000	4	0.6	250 400	4	1.5
30	Shobond KKR	Shobond KXH	100	39 800	4	6	70 800	4	3	831 000	4	0.6	397 000	4	0.6
31	Epikote 828	Sanyu H50	20	24 400	4	6	2 380	3	12	1 690 000	4	0.3	14 350	4	12
32	Cemcine IER	Cemcine IEH	100	15 600	4	1.5	560 000	4	0.6	2 000 000<	4	0.3	2 000 000<	4	0.3
33	Epikote 828, EP 4000	Adeka EH220	50.50/35	24 400	4	6	2 920	3	12	1 690 000	4	0.3	36 400	4	6
34	Aji HT2A	Aji HT2B	50	3 890	3	12	7 520	4	30	68 800	4	3	102 800	4	3
35	Epikote 828	Epicure 103	62	24 400	4	12	31 100	4	6	1 690 000	4	0.3	485 000	4	0.6

Table II. Consistency and working properties of ingredients of epoxy resin systems.

No	Consistency at 20°C		Consistency at 4°C		Functional test results about working properties				
	Liquid resin	Hardener	Liquid resin	Hardener	Taking out R	Taking out H	Mixing	Application	Spreading
1	2 5 (4000)	2.5	2 5 (4000)	4	2(4000)	3	2	2	3
2	3	2 (631)	3 5	3.5 (631)	4	3(631)	2	2	3
3	1	3	2.5	4.5	2	3	3	3	3
4	3	2	3.5	3	4	3	3	3	3
5	3	1	3 5	3	4	3	2	3	3
6	3	1	3 5	1	4	3	2	2	2
7	3	1.5 (830)	4.5	3(830)	3	3	3	3	3
8	3	3 (850)	4 5	4(850)	3	3	3	3	3
9	2	1	3	2	2	2	2	2	2
10	3	1	4	3	3	2	2	2	3
11	3	3	5	4	4	3	4	4	3
12	3	1	3.5	2.5	4	3	3	3	3
13	3	1	3 5	1	4	1	2	2	2
14	3	1	3.5	3	4	3	3	3	3
15	3	1	3.5	1	4	1	2	2	2
16	1	2	3	4	3	2	2	2	2
17	2	3	3	3	2	2	2	2	2
18	1	3	3	3.5	2	2	2	2	2
19	3	1	3.5	3	4	2	2	2	2
20	3	3	5	5	5	5	5	4	4
21	1.5	2	3	3	3	3	2	3	3
22	1	1	1	3	3	2	3	3	3
23	3	1	4	1	2	1	2	2	2
24	1	1	1	1	2	2	2	2	2
25	1	1	1.5	1	2	1	1	2	2
26	3	5	5	5	5	4	4	4	3
27	1	2	2	2.5	1	2	1	1	1
28	2.5	1	2	5	4	2	4	3	3
29	3	1.5	3	3	2	3	4	3	3
30	3	2.5	3	4.5	2	2	2	3	3
31	3	1	3.5	2.5	4	1	1	1	1
32	3	3	4	4	3	2	3	3	3
33	3	1	3.5	3	2(4000)	1	2	2	3
34	1	2	3	3	2	2	2	3	3
35	3	3	3.5	3	4	2	2	3	3

硬化剤の4℃の稠度との関係から 42 660 CPS
液状レジンの4℃の取り出し作業性との関係から

Fig. 1. Viscosity vs. consistency relationship of hardener at 20°C.
 $y=1.02x+1.98$
 $r=0.8198$

硬化剤の4℃の取り出し作業性との関係から 186 200 CPS
と得られ、温度と材種によって異なるが、若干の安全性を考慮に入れて、稠度または作業性と粘度との関係

Fig. 2. Viscosity vs. consistency relationship of liquid resin at 4°C.
 $y=0.61x+3.22$
 $r=0.7024$

Fig. 3. Viscosity vs. consistency relationship of liquid resin at 20°C.
 $y = 0.68x + 2.65$
 $r = 0.8021$

Fig. 4. Viscosity vs. consistency relationship of hardener at 4°C.
 $y = 1.19x + 1.06$
 $r = 0.7539$

Fig. 5. Viscosity vs. working property (taking out) relationship of liquid resin at 4°C.
 $y = 0.26x + 4.30$
 $r = 0.2610$

から、可使粘度の上限を 50 000 CPS と決めるのが妥当と考えられる。

粘度の対数値と絶対温度の逆数との間にはほぼ直線関係が成立する性質を利用して、この直線を log 50 000 CPS ラインにまで内挿または外挿し、交点に相当する温度を可使下限温度として求めた (Table III, Fig. 7)。

Fig. 6. Viscosity vs. working property (taking out) relationship of hardener at 4°C.
 $y = 0.77x + 2.96$
 $r = 0.4950$

Table III. Minimum usable temperatures obtained from viscosity vs. working property relationships (°C).

No	Liquid resin	Hardener	No	Liquid resin	Hardener	No	Liquid resin	Hardener
1	+ 8 (4000)	+19 (651)	13	+17	-48	25	- 5	- 7
2	+17	+18 (631)	14	+17	+ 5	26	—	—
3	- 3	+27	15	+17	-44	27	- 3	+12
4	+17	+12	16	+ 4	+16	28	+19	+ 1
5	+17	+ 4 (LT)	17	+ 9	+22	29	+12	+13
6	+17	-45 (XT)	18	+ 7	+18	30	+19	+22
7	+19	+10 (830)	19	+17	+ 2	31	+17	- 8
8	+19	+21 (850)	20	—	—	32	—	—
9	+19	-25	21	+10	+ 2	33	+ 8	+ 2
10	—	-29	22	- 3	+ 8	34	+ 5	+ 8
11	+19	+22	23	+16	-36	35	+17	+17
12	+17	-12	24	-12	-30			

Empty columns mean the case that impossible to measure the viscosity.

Fig. 7. Determination of minimum usable temperature from viscosity-working property-reciprocal temperature relationship.
 1. Epikote 828
 2. Araldite GY 257

Table IV. Coefficients of equation of the first degree ($\log V=A \cdot 1/T+B$) regarding temperature dependence of viscosity.

Coef. \ No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R	A ($\times 10^3$)	(4.85) <4000>	9.20	(4.70)	9.20	9.20	9.20	—	—	5.85	—	8.30
	—B	12.5385	26.9820	12.7270	26.9820	26.9820	26.9820	—	—	15.2885	—	23.6830
H	A ($\times 10^3$)	6.60 <651>	6.55 <631>	3.30	5.15	5.50	(2.85)	6.00	6.30	(3.45)	(2.60)	3.80
	—B	17.8360	17.7655	6.0030	13.3015	14.5650	7.7085	16.4000	16.7030	9.2645	5.9560	8.1880
Coef. \ No		12	13	14	15	16	17	18	19	21	22	23
R	A ($\times 10^3$)	9.20	9.20	9.20	9.20	(5.45)	(4.65)	(4.55)	9.20	5.70	(5.15)	8.15
	—B	26.9820	26.9820	26.9820	26.9820	14.9545	11.7465	11.5655	26.9820	15.4270	14.4315	23.4215
H	A ($\times 10^3$)	(4.25)	(2.70)	6.10	(2.85)	4.90	3.55	7.45	5.70	6.20	6.25	(3.20)
	—B	11.5725	7.1770	17.2410	7.9585	12.0990	7.2855	20.8545	15.9670	17.7720	17.4925	8.9120
Coef. \ No		24	25	27	28	29	30	31	33	34	35	Avr.
R	A ($\times 10^3$)	(4.05)	(4.75)	(5.25)	—	6.90	6.60	9.20	9.20	(6.25)	9.20	7.20
	—B	10.9205	12.9675	18.9525	—	19.4190	17.9060	26.9820	26.9820	17.7225	26.9820	20.6234
H	A ($\times 10^3$)	(3.05)	4.85	5.50	(4.00)	5.50	3.75	(3.90)	5.45	5.65	6.00	4.78
	—B	7.9105	13.5085	14.5850	9.8700	14.4550	7.9375	9.9190	15.1145	15.3865	15.9700	12.5837

Missing numbers mean viscosity couldn't be measured. Parentheses mean desirable materials from the view of temperature dependence and low viscosity values.

混合の容易さ、塗布の容易さ、塗布時のひろがりの容易さなどの、液状レジンと硬化剤の混合物の作業性については、No.11, No.20, No.26, No.28, No.29などが多少劣るが、これらの性質が実用に際して致命的な影響を及ぼすことはない (Table II)。

粘度の温度依存性を表現する一次式のこう配は、材料の種類によってかなり異なり、液状レジンについては $4.05 \times 10^3 \sim 9.20 \times 10^3 \text{CPS}^\circ\text{K}$ (平均 $7.20 \times 10^3 \text{CPS}^\circ\text{K}$)、硬化剤については $2.60 \times 10^3 \sim 6.60 \times 10^3 \text{CPS}^\circ\text{K}$ (平均 $4.78 \times 10^3 \text{CPS}^\circ\text{K}$) であり、一般に硬化剤の粘度の温度依存性の方がかなり少ない。粘度と稠度または作業性の関係から得た可使温度の下限が 9°C 以下で、粘度の温度依存性に関する一次式のこう配 (Table IV では A で示している値) が平均値以下の材料の A の値は括弧に入れて示す (Table IV)。

4 結 論

稠度や作業性と粘度との関係から、能率良い作業を行なうためには、 $50\,000 \text{CPS}$ 以下の粘度を示すことが必要であり、この粘度に対応する温度を求めて、これを可使下限温度と呼ぶことにすると、実験を行なった材料の中には、この温度が 9°C 以下の液状レジンが 10 種類 ($9 \sim 0^\circ\text{C}$ が 5 種、 $0 \sim -10^\circ\text{C}$ が 4 種、 -10°C 以下が 1 種)、硬化剤が 18 種類 ($9 \sim 0^\circ\text{C}$ が 8 種、 $0 \sim -10^\circ\text{C}$ が 2 種、 -10°C 以下が 8 種) あることがわかった (Table III)。

9°C 以下での稠度または作業性と粘度との関係から、液状レジンの場合には、はん用型樹脂 (エポコート 828 など) は、そのままではきわめて作業が行ない難く、反応性希釈剤などの添加ではじめて作業を容易に行なうことができる性状の得られることがわかった。

したがって希釈を必要としないような低粘度の液状レジンの使用、はん用型の液状レジンを使用する場合には、希釈しても硬化物の性能をそこなう度合の少ない反応性希釈剤の併用などが望ましい。硬化剤の場合は、芳香族ポリアミン変性物の一部のものと脂肪族ポリアミン変性物の一部のものがさらに変性を行なうことなしに作業を容易に行なうことができる性状を示すことがわかった。

誤ることなく作業に関する性状を予測するためには、粘度の値そのものが小さいと同時に粘度の温度依存性が小さい材料であることが望ましい。液状レジン 10 種類、硬化剤 10 種類がこの条件を満足していることがわかった。

(昭和46年6月2日 日本接着協会第9回研究発表会にて講演)

参 考 文 献

1) 中小企業振興事業団, 中小企業技術実態調査報告書, No.244, p.13, p.19 (1969).
2) 日本接着剤工業会, “接着剤および接着剤業会の現状”, p.7, p.10 (1971).

- 3) 原田 宏, 中原 康, 田沢雄二郎, 鹿島建設技術研究所年報, 15, p.1, 8 (1966).
- 4) 中島常雄, 日本接着協会誌, 7, 4, p.15~29 (1971).
- 5) PB184936, "Development of a Rapid Set Epoxy Adhesives for California Highway Markers", Appendix-p. 4.
- 6) ИГОНИН, Л. А., Л. В. ЗАХАРОВ, and Е. Н. ТАЛДЕНКОВА, Ветон и Железобетон, 1, p.23~24 (1972).
- 7) ОРЛОВ, Б. Н., Изв вуз Строит и Архитект, 12, 1, p.91~95 (1969).
- 8) ЛШЕНИЦЫН, Л. А., and Е. Н. ТАЛДЕНКОВА, Гидротех Строит, 41, 3, p.19~22 (1971).
- 9) ИНЖЕНЕ РЫ, М. Я., А. А. КЛОВСКИЙ, А. А. БЕНЕВОЛЬСКИЙ, Ю. Л. МЕЛЬНИКОВ, and Л. В. ЗАХАРОВ, Трансл Строит, 12, p.8~9 (1968).
- 10) ACI Committee 403, "Guide for Use of Epoxy Compounds with Concrete", p.1129 (1962).
- 11) エポキシ委員会 (西 忠雄), 建築技術, 242, p.250 (1971).
- 12) エポキシ委員会 (渡辺敬三), 建築技術, 243, p.225, 229 (1971).
- 13) コンクリート工事用樹脂委員会, 材料, 16, 592 (1967).
- 14) コンクリート工事用樹脂委員会, 材料, 16, 590~591 (1967).
- 15) British Plastics Federation Ltd, Cement Concrete Association, Guide for the Use of Epoxy Resins with Concrete for Building and Civil Engineering, p.16 (1972).
- 16) 西 忠雄, "建築の接着工法", p.343 (1969) 建築技術社
- 17) 建築用接着剤研究協議会, 建築材料, 9, 8, p.51 (1969).
- 18) 高分子学会編, "高分子工学講座-2", p.186 (1963).
- 19) エポキシ委員会, "建築工用 エポキシ樹脂の性能判定および工法の標準化のための基礎研究", p.32, 34, 41 (1969).

書 評

Stresses in Shells (2nd Edition)

Wilhelm Flügge 著

(xi+525ページ, Springer-Verlag, 1973年)

1960年に出版された第1版の序文で「engineers のために engineer によって書かれたシェル力学書」と著者が述べているように, 本書は, シェル力学の初学者のための優れた入門書であると同時に, 各種シェル構造の力学特性を知ろうとする技術者にとっての正確な情報源でもある。第2版の序文でも, 「多かれ少なかれコンピュータ化 (computerized) された力学書が出版されつつある現況を著者は十分意識しているが, 本書は, 微分方程式の定式化から解析結果の検討に至るまで, シェル力学を読者が理解し易くすること, 計算方法自体については他書にゆずるが, 計算結果を表わす図表を含めることによって, それぞれのシェルが与えられた荷重に如何に感応 (feel) し, どのように荷重支持作用を遂行するかを示すこと」(序文)を主眼として書かれている。本書は, この目的で書かれたシェル力学書としては, 正確な記述と懇切でわかり易い説明, そして豊富な解析結果という点で最も優れているといえよう。

第2版で追加された主な部分は, 第7章偏平シェルと, 第4章任意形状シェルの膜理論の中の「変形」に関する第5節とみられる。他に, 数値計算過程の記述の削除された部分, 整理減縮された部分が若干みられる。偏平シェルの章は, 1. 微分方程式, 2. 二次曲面型偏平シェル, 3. 温度応力特異解から成っている。これは同著者の1934年の世界最初のシェル力学専門書の第3版(1962年) Statik und Dynamik der Schalenの第7章偏平シェルとほとんど同じ内容のものである。第1版の bibliography は整理再分類され, 若干の1960年代の論文著書が追加されている。その後新たに, 著者の指導の下にスタンフォード大学で書かれた学位論文等38編が, 数行ずつの内容紹介文を附して分類列挙されている。これらは, 著者のスタンフォード大学におけるシェル力学研究のほぼ全貌を表わしていると思われる。

(京都大学工学部 中村恒善)