低温硬化性エポキシレジンモルタルの強度発現性と結合剤のゲル化以前の性質 (その 1)*

井 上 貞 弘**

Strength Development of Cold Setting Epoxy Resin Mortars and Properties of Binders before Gelation (Part 1)

by

Sadahiro INOUE

(Hokkaido Building Research Institute, Sapporo)

The main purpose of the present study is to obtain an epoxy resin mortar which can be used safely in environments below freezing point. The mechanism of curing of the binders used in the experiment consists of the ring opening of the epoxy radical by amine as the electron donor and the subsequent addition polymerization.

The tensile test specimens were briquets of ASTM C190, while the bending test specimens were prisms of JIS R 5201 or prisms of $2 \times 2 \times 10$ cm. The compressive test specimens were fragments of prisms of JIS R 5201 or of cylinders of 2.5 cm (diameter) $\times$ 5 cm (height). The aggregate used was absolutely-dried sea sand. The binder content was 15 per cent.

The experiments to find (1) properties of binders, and (2) short period strength development were conducted using 20 kinds of test manufactured products at -6°C . As for (1), the viscosity ranged from 400~557 000 cps, the gel time from 35~161 min, and the maximum exotherm temperature from -1 ~ $+195^\circ\text{C}$. The consistency, stench, and exotherm profile at $+4^\circ\text{C}$ or -1°C were also examined. As for (2), the curing time was 1, 2, 4, 8, or 16 days. The strengths in 8 day's curing were 22~130 kg/cm² (tensile), 63~360 kg/cm² (bending), and 128~645 kg/cm² (compressive), and it was possible to regard these value approximately as equilibrium values. The cured materials which showed good flexibility generally exhibited high strengths.

An epoxy resin mortar which showed the most prominent performance in these experiments was used for the experiments to find (3) long period strength development at -6°C , and (4) strength development at fluctuating temperatures. As for (3), the curing time was 0.5, 1, 2, 3, 4, or 6 months. The maximum strengths were 151 kg/cm² (tensile, 0.5 month), 417 kg/cm² (bending, 1 month), and 808 kg/cm² (compressive, 4 months). As for (4), the curing conditions were chosen from the combinations of -15° , -6° , and $+10^\circ\text{C}$. Sufficient strengths for practical applications were obtained under all the curing conditions.

(Received Dec. 11, 1974)

1 緒 言

エポキシ樹脂を建設工事に使用する場合に、経済性、機械的性質、耐久性、耐熱性、耐火性などを改善あるいは向上させるために、骨材を添加してエポキシレジンモルタルの形で使用することが非常に多い^{1)~10)}。エポキシレジンモルタルは、 10° ~ 15°C 以上で使用する場合には環境温度が事故の原因になることがないと考えられているが^{11)~14)}、寒冷地では環境温度が 10°C 以下の場合に

もエポキシレジンモルタル工事を行なう必要にせまられる場合が非常に多くなってきており、このような場合には次の手段によって温度の問題を解決しているのが現状である。

- (1) 液状レジン^{15)~17)}、硬化剤、骨材などをあらかじめ加熱する。
- (2) 打設箇所をシートで被い、内部をヒータで加熱する。¹⁸⁾
- (3) 電熱や加熱した熱媒体の循環などによって保温する。^{19)~20)}

* 原稿受理 昭和49年12月11日

** 正会員 北海道立寒地建築研究所 札幌市西区24軒4条

しかしこれらの加熱養生法は、いずれもかなりの費用を要するとともに工事を非常に煩雑にするので、加熱養生を必要としないエポキシレジンモルタルの開発が最も望ましい解決方法と考えられる。^{21)~24)} エポキシ樹脂の低温硬化の方法は種々開発されているが、^{25)~28)} 氷点付近においてレジンモルタルの結合剤として使用できるものの種類はかなり限定され、使用できるものも実用上の種々の欠点をもっている。

本研究ではこれらの既存のエポキシレジンモルタルの使用が全く不可能な氷点下の温度でも充分に使用できるエポキシレジンモルタルの開発を目的として、試作した20種類の結合剤を使用して、札幌地方の厳冬期の標準温度付近の -6°C で、主として実験を行ない検討を加えた。

2 低温硬化に適するエポキシレジンモルタルの結合剤の製造の原理

氷点付近あるいは氷点下でのエポキシ樹脂の硬化の可能性のある反応としては、次の反応が考えられる。

(1) 求核性試薬としてのアミンによるエポキシ基の開環と、それに続くアミンの付加反応。

(2) 求電子試薬としてのルイス酸触媒 (BF_3 アミンコンプレックスなど) によるエポキシ基の開環と、それに続くエポキシ基相互の重合反応。

(3) 活性水素化合物としてのポリメルカプタンとの第3級アミン系触媒の存在下における付加反応。

しかしエポキシレジンモルタルの結合剤としては、ルイス酸触媒は可使時間と粘度、ポリメルカプタンは可使時間と臭気と粘度などの点で既存のものはいずれも使用できないので、現在ではアミンによるエポキシ基の開環と付加反応が可能な唯一の方法と考えられる。エポキシレジンモルタルの強度の発現は、結合剤自身の凝集力や結合剤と骨材との接着力の増加と、硬化収縮に起因する内部応力の差として起こるので、低温硬化に適するエポキシレジンモルタルの結合剤の製造の原理は、次のように考えるのが適切であろう。

(1) 求電子性試薬と求核性試薬を共存させることによって、エポキシ樹脂の硬化反応の律速段階であるエポキシ基の開環をより容易に起こさせ、硬化反応をより速やかに進行させる。

(2) エポキシ当量やアミン当量が小さく、粘度が低い成分の使用により、作業性を改善すると同時に反応の前提となるエポキシ基とアミノ基の衝突の頻度を高め、ゲル化点前後を通じて反応の進行を促進させる。

(3) 回転性と屈曲性に富む分子構造をもつ成分を使用することによって、硬化物の可とう性を高めて硬化収縮に基づく内部応力を、より多く緩和することによって硬化物の強じん性を高める。

(4) 低温で結晶化しがたい分子構造の成分の使用、

結晶化しがたい配合および使用方法によって、結晶化の防止を計る。この配慮は低分子量、高反応性の成分の場合に特に重要であり、アダクトの使用も有効な一つの方法と考えられる。

(5) 液状エポキシレジンの粘度が高過ぎるために希釈する必要がある場合は、希釈剤としてポリエポキサイドを使用して結合密度を高める。

(6) 液状エポキシレジンと硬化剤の分子量が大きいほど、ゲル化点における反応率が低く、ゲル化時間が短く、必要な強度に到達するに要する時間が短いので、高分子量の成分を使用する。

エポキシ樹脂組成物の硬化の過程は、液状レジンと硬化剤との混合によって化学反応が開始し、反応の進行に伴い液状エポキシ樹脂組成物の粘度が漸次高まり、粘度の測定が不可能になりゲル化点にいたるまでのゲル化時間に相当する過程と、ゲル化点を過ぎて化学反応の速度がほとんど停止するにいたるまでの強度発現の期間に相当する過程の2種類に分けることができる。ゲル化点以前の硬化過程は環境温度と硬化に伴う発熱による昇温によって、ゲル化以後の硬化過程は環境温度によって、おのの影響を受け、その程度は室温付近では共に 10°C 上昇によって反応速度が約2倍になる割合とされている。²⁹⁾

ゲル化時間はエポキシ樹脂配合物の反応性の指標とみなされている。ある種の液状エポキシレジン・アミン組成物については、加倉井らがゲル化過程を理論的、実験的に取り扱い、ゲル化過程に関する方程式を提出している。^{30)~35)} しかしエポキシ樹脂組成物の反応速度は、量、形状、反応に伴う昇温などによって著しく左右されるため、エポキシ基とアミノ基の反応性そのものが低くても条件によっては短いゲル化時間が得られる可能性があり、実用的に変性されたエポキシ樹脂系の場合には、条件が複雑であるためにゲル化過程に関する方程式を得ることがきわめて困難である。

結合剤の粘度も環境温度と硬化発熱の影響を受け、粘度 (cps) の対数を縦軸に、温度を横軸にとってプロットすると大体直線の関係が得られる。²⁹⁾

エポキシレジンモルタルの実用性を左右する性質として、強度発現性、粘度、可使時間 (ゲル化時間から求める) とともに臭気と毒性を加えるべきである。

3 実験材料と実験方法

低温硬化に適するエポキシレジンモルタルの結合剤の製造の原理に従って、汎用型とは異なる Table I に示す20種類のエポキシ樹脂組成物を作り、実験3・1 (結合剤の性質)、実験3・2 (-6°C における短期強度の発現性) に使用した。また実験3・1と3・2の結果の、短期強度の発現性、粘度、稠度、ゲル化時間、臭気などの性質を総合して判断して、最も優れた組成

Table I. Components and formulations of binders.

No.	Liquid resin	Hardener	PHR*
a	Modified DGEBA	Modified LAP	30
b	Modified DGEBA	Modified LAP	20
c	DGEBA + DGEHD	Modified ATU+XDA	50
d	DGER+ DGEHBA	LAP (Alkylene)	50 50/30
e	DGEBA + DGEHD	LAP (Alkylene)	25
f	DGER+ DGEHBA	LAP (Polyamide amine)	50 50/52
g	DGEBA + DGEHD	LAP (Polyamide amine)	42
h	DGER+ DGEHBA	Modified XDA (Polyamine)	50 50/40
i	DGEBA + DGEHD	Modified XDA (Polyamine)	30
j	DGER+ DGEHBA	Modified XDA (Polyamine)	50 50/55
k	DGEBA + DGEHD	Modified XDA (Polyamide amine)	42
l	PGEPN+ DGEHD	Modified ATU+XDA	60.40/58
m	DGESPA+ BGE	Modified XDA (Polyamine)	30
n	DGEBA+ BGE	Modified ATU+XDA	50
o	DGER+ DGEHBA	Modified LAP (Amine adduct)	26
p	Modified DGEBA+ DGEHD	Modified LAP (Amine adduct)	20
q	PGEPN+ DGEHD	Modified LAP (Amine adduct)	22
r	DGESPA+ BGE	Modified LAP (Amine adduct)	20
s	Modified DGEBA+ DGEHD	LAP (Blend)	20
t	DGER+ DGEHBA	Modified ATU+XDA	50 50/38

Glossary of abbreviations

ATU : 3, 9 Bis (3-aminopropyl) 2, 4, 8, 10 tetroxaspiro (5, 5) undecane

DGEBA : Diglycidyl ether of bisphenol A

DGEHBA : Diglycidyl ether of hydrobenzoic acid

DGEHD : Diglycidyl ether of 1,6 hexanediol

DGER : Diglycidyl ether of resorcinol

DGESPA : Diglycidyl ether of phthalic acid

LAP : Linear aliphatic polyamine

PGEPN : Polyglycidyl ether of phenolformaldehyde novolac

XDA : Xylenediamine

* Part per Hundred Resin

物と認められた Table I の No. c を使用して、実験 3・3（-6℃における長期強度の発現性）と実験 3・4（変動する温度条件における強度発現性）を行なった。

2.5 mm のふるいを通した錦岡産の未洗滌の絶乾の海砂を骨材として実験 3・2～3・4 に使用した。強度発現に及ぼす骨材の種類の影響を検討するために、絶乾の珪砂 4 号と 7 号の同重量の混合物を骨材として実

Table II. Quality of Nishikioka sea sand.

Sieve (mm)	0.15	0.30	0.60	1.2	2.5	5
Passing ratio (%)	1	17	53	85	99	100
FM*	SG**	Coef. water absorp.	Weight of unit volume (kg/m ³)			
2.45	2.77	1.11%	Standard meas. : 1805	Light meas. : 1702		

* Fineness modulus

** Specific gravity

験 3・4 に使用した。錦岡産の海砂の品質を Table II に示す。結合剤率は全部の実験について15%である。

引張試験片は ASTM C 190 のブリケットを全部の実験に使用した。曲げ試験片は JIS R 5201 の直方柱を実験 3・4 に、2×2×10 cm の直方柱を実験 3・2 と 3・3 に、おのおの使用した。圧縮試験片は JIS R 5201 の直方柱の曲げ試験による破片を実験 3・4 に、直径 2.5 cm、高さ 5 cm の円柱を実験 3・2 と 3・3 に、おのおの使用した。試験片の形状寸法を Fig. 1 に示す。1 条件に 5 個の試験片を全部の実験で使用した。

Fig. 1. Figures and dimensions of test specimens.

-6℃, 約70% RH に調節した低温室（容積約 24 m³）の中で24時間以上保存した液状レジン、硬化剤、およびそれらの混合物の粘度を東京計測(株)製のビスメトンVA-1型によって測定し、また官能試験によってそれらの稠度を検討した。-6℃, -1℃, +4℃に調節した低温室内で、容量 200 cc のガラス製ビーカーに液状レジンと硬化剤の当量配合物を 100 g 入れ、銅コンスタンタン熱電対と理研電子社製の XYT レコーダ F42B 型を使用して、温度法によってゲル化時間と最高発熱温度を測定した。硬化発熱による昇温がほとんど認められないために温度法でゲル化時間が測定できない-6℃における p, q, r については、容量 100 cc のガラス製ビーカーに液状レジンと硬化剤の当量配合物を 100 g 入れて、ハーケ社製のロトビスコ RV3 型によって粘度法で可使時間を測定した。

レジンモルタルの強度発現性に関する実験 3・2 と 3・3 において、実験材料の保存、計量、混合、金型

への充てん、硬化、圧縮強度試験以外の強度試験などの実験操作を、 -6°C 、約70% RH に調節した低温室（容積約 24 m^3 ）の中で行なった。引張試験と曲げ試験は島津製作所製 RS 2 型万能試験機を使用して行なった。圧縮試験は森試験機社製の30トンムスラー型万能試験機（ $4\times 4\times 16\text{ cm}$ 直方柱破片）または東京衡機社製10トンムスラー型万能試験機（直径 2.5 cm 、高さ 5 cm の円柱）を使用して、試験片を低温室からとり出した直後に、室温約 20°C の実験室内で行なった。実験 3・2 の硬化時間は1、2、4、8、16日間、実験 3・3 の硬化時間は0.5、1、2、3、4、6か月間である。硬化時間終了後ただちに強度試験を行なっ

た。実験 3・4 の硬化時間は Table III のとおりであり、硬化時間終了後に、 10°C で1日間状態調節を行ない、 10°C で強度試験を行なった。

4 結果および考察

実験 3・1（結合剤の性質）の結果を Table IV と Fig. 2 に示す。粘度は $50\,000\text{ cps}$ 以下であることが望ましいので、b、c、d、e、g、i、l、m、n、p、r、s が適切な結合剤といえる。稠度はb、c、e、i、l、m、n、q、r、s が適切である。ゲルタイムと最高発熱温度に関してはいずれも使用できるが、d、f、h はゲルタイムがやや短く、最高発熱温度が高い。結合剤の臭気と毒性を官能的に調べた結果、d と e は実用上支障がある程度の悪臭と毒性がある（取り扱うと異常に疲労する）が、その他の結合剤は問題がなかった。

Fig. 2. Relationships of viscosities vs. time.

Table III. Kinds of fluctuating temperatures.

No	Curing condition
A1	-6°C . 3 day $\rightarrow$ $+10^{\circ}\text{C}$. 3 day $\rightarrow$ -15°C . 3 day
A2	-6°C . 3 day $\rightarrow$ -15°C . 3 day $\rightarrow$ $+10^{\circ}\text{C}$. 3 day
B1	$+10^{\circ}\text{C}$. 3 day $\rightarrow$ -6°C . 3 day $\rightarrow$ -15°C . 3 day
B2	$+10^{\circ}\text{C}$. 3 day $\rightarrow$ -15°C . 3 day $\rightarrow$ -6°C . 3 day
C1	-15°C . 3 day $\rightarrow$ $+10^{\circ}\text{C}$. 3 day $\rightarrow$ -6°C . 3 day
C2	-15°C . 3 day $\rightarrow$ -6°C . 3 day $\rightarrow$ $+10^{\circ}\text{C}$. 3 day

Table IV. Working properties of binders (at -6°C).

No	Viscosity (cps)			Consistency (Functional test)			Gel time (min)	Max. temp. ($^{\circ}\text{C}$)
	Resin	Hardener	Binder	Resin	Hardener	Binder		
a	77 000	557 000	117 000	G ~ F	F ~ P	F ~ P	128	+5
b	44 000	400	6 500	E	E	E	125	+10
c	27 000	18 800	21 000	G	G	G	93	+3
d	365 000	2 000	20 900	G	G	F	44	+195
e	27 000	2 000	8 200	G	E ~ G	E ~ G	143	+18
f	365 000	103 000	140 000	F	F	P	56	+149
g	27 000	103 000	40 000	G	F	F	76	+5
h	365 000	21 500	70 000	F	G	F	47	+148
i	27 000	21 500	26 300	G	G	G	106	+96
j	365 000	208 000	313 200	F	F	P	95	+114
k	27 000	208 000	87 000	G	F	F	145	+6
l	106 000	18 800	40 200	G	G	E	35	0
m	321 000	21 500	32 500	G	G	G	133	+6
n	113 000	18 800	47 500	G	G	G	68	-1
o	365 000	21 200	81 000	F	G	F ~ P	36	+1
p	27 000	21 300	26 000	G	G	G ~ F	74*	+1**
q	106 000	21 300	52 500	G	G	G	112*	+4**
r	321 000	21 300	29 000	G	G	G	85*	+1**
s	27 000	900	5 500	G	G	G	139	+130
t	365 000	18 800	100 400	G ~ F	G	F ~ P	161	+28

* These values were decided from variation of viscosities

** These values mean generation of heat by mixing.

Consistency

E. excellent, G: good, F: fairly good, P. poor, E>G>F>P

−6℃, −1℃, +4℃における結合剤の硬化発熱曲線は Fig.3 に示す3種類の型に分類できた. 液状エポキシレジン, 反応性希釈剤, 硬化剤などの成分の種類に従ってこれらの結果をまとめ, Tables V〜VIIの結果を得た. これらの結果から求めたゲル化時間は, 一般にL型>M型>H型の傾向があり, 特にL型は発熱が少ないものほどゲル化時間が不明確で長い. 結合剤の硬化に伴う発熱の速度と程度を左右する要素の中で, 構成成分以外の要素を一定にした場合に, 液状エポキシレジン, 反応性希釈剤, 硬化剤(促進剤を含む)の3種類の組合せが, 結合剤の硬化発熱の速度と程度を支配するものと考えられる.

−6℃で発熱のピークを示さない結合剤のうち, p, q, rについて粘度の経時の変化を求め, Fig.2 に示

Fig. 3. Types of exotherm profile.

Table V. Relation of the kind of liquid epoxy resin and exotherm profile.

Liquid epoxy resin	Type of exotherm profile		
	L	M	H
DGEBA	a	c, g, n, p	b, e, i, k, s
DGEHBA+DGER		o	d, f, h, j, t
PGEPN	q	l	
DGESPA		r	m

Table VI. Relation of the kind of reactive diluent and exotherm profile.

Reactive diluent	Type of exotherm profile		
	L	M	H
No contained		g	d, f, j, t
Monoepoxide	a	n, r	b, m
Polyepoxide	q	c, l, o, p	e, h, i, k, s

Table VII. Relation of the kind of hardener and exotherm profile.

Hardener	Type of exotherm profile		
	L	M	H
LAP	a, q	g, o, p, r	b, d, e, f, s
ATU+XDA		c, l, n	t
XDA			h, i, j, k, m

す直線の関係を得た. いずれも前述の限界値(50 000 cps)を最初から超過しており(Table IVの結果と異なる点があるのは測定に使用した機械の相違によるものと考えられる), 一応その3倍を限界値として可使用時間を求めた(それ以上の場合でも使用できないことはなかったが).

実験 3・2 (−6℃における短期強度の発現性)の結果を Fig.4 に示す. Fig.5 は比較のためにわが国の代表的な汎用型の結合剤を使用して20℃で行なった実験の結果である. Fig.4 と Fig.5 を比較すると, 試作した場合の方が高い強度を示している例が多い. 引張り, 曲げ, 圧縮の各強度は, 共に8日間の硬化でだいたい平衡値に達しているように考えられるので,

Fig. 4. Experimental results of short term strength development at −6°C.

Fig. 5. Experimental results of short term strength development at +20°C.

8日間硬化時の各強度の間の関係を調べた結果, 圧縮強度 σ_c と曲げ強度 σ_b の間には $\sigma_c = \sigma_b + 236$ という関係があり, 相関係数 $r_{cb} = 0.7277$ であった. 圧縮強度 σ_c と引張強度 σ_t の間には $\sigma_c = 2.58\sigma_t + 250$ という関係があり, 相関係数 $r_{ct} = 0.6725$ である. 相関係数を r 表で検定すると, $r(18, 0.01) = 0.5614$, ゆえ

Table VIII. Relation of the kind of liquid epoxy resin and $\sigma_e(8d)$.

Liquid epoxy resin	Number of epoxy resin	Maximum (kg/cm ²)	Range* (kg/cm ²)	Arith. mean (kg/cm ²)	Coef. of variation (%)
DGEBA	10	645	289	473	18.62
DGEHBA + DGER	6	452	232	336	28.89
PGEPN	2	590	105	538	9.76
DGESPA	2	500	154	423	18.20

* Range=Maximum value-Minimum value

Table IX. Relation of the kind of reactive diluent and $\sigma_e(8d)$.

Reactive diluent	Number of epoxy resin	Maximum (kg/cm ²)	Range* (kg/cm ²)	Arith. mean (kg/cm ²)	Coef. of variation (%)
No contained	5	462	242	370	25.87
Monoepoxide	5	552	206	447	18.84
Polyepoxide	10	645	430	468	24.76

* Range=Maximum value-Minimum value

Table X. Relation of the hardener and $\sigma_e(8d)$.

Hardener	Number of epoxy resin	Maximum (kg/cm ²)	Range* (kg/cm ²)	Arith. mean (kg/cm ²)	Coef. of variation (%)
LAP	11	645	350	410	23.49
ATU+XDA	4	590	170	496	15.41
XDA	5	540	325	338	35.24

* Range=Maximum value-Minimum value

に上記の2種類の関係の間には相関が存在する。これらの理由によって、エポキシレジンモルタルの強度を8日間硬化時の圧縮強度 σ_e で代表させ、これと構成材料との関係を調べ、Tables VIII~Xの結果を得た。

実験3・1と3・2の結果を総括して、次のように整理することができる。-6℃で100gスケールのゲルタイム t_{ge1} と、-6℃で8日間硬化したエポキシレジンモルタルの圧縮強度 σ_e の間には、 $\sigma_e = 1.93 t_{ge1} + 37.77$ の関係があり、相関係数 $r = 0.4694$ である。 r 表から $r(12-2, 0.01) = 0.7079$ 、ゆえに相関が認められない。この事実は、高反応性の結合剤を使用しても必ず高強度を得ることができることにはならないことを示す。

液状エポキシレジンとしてDGEPN系を使用した場合に最も低発熱性で、最高の強度が得られた理由は、液状エポキシレジンの分子量、分子構造、反応性と、組み合わせたポリエポキシサイドの分子量、可とう性などのつりあいがとれているために、硬化に伴う内部応力による強度損失が少なく、化学反応の進行に伴うゲルの生長とともに効果的に強度発現が進行したためと考えられる。液状エポキシレジンとしてDGEBA系を使用した場合は、他の成分との組合せによってM型またはH型の発熱となることが多く、PGEPN系に

つぐ強度を示す。液状エポキシレジンとしてDGEHBA+DGER系を使用する場合は、ほとんどH型の発熱となり、最低の強度を示すが、DGER系自身がかなり低粘度のために、反応性希釈剤を添加しなかったため、DGER系液状エポキシレジンに起因する硬化収縮に伴う内部応力による強度損失が反応性希釈剤の添加によって改善されなかったためであろう。液状エポキシレジンとしてDGESPA系を使用した場合は、M型またはH型の発熱となり、やや低い強度を示す。

反応性希釈剤を添加しない場合の強度が最低で、大部分がH型の発熱であり、ポリエポキシサイド系反応性希釈剤を添加した場合の強度が最高で、他の成分との組合せによって3種の型の発熱が認められたことも上述の考え方と合致している。ポリエポキシサイド系の反応性希釈剤を添加した場合の強度が最高となる理由は、硬化物の可とう性の増加の他に結合密度の増加が考えられる。モノエポキシサイド系反応性希釈剤を添加した場合には、結合密度がポリエポキシサイド系反応性希釈剤よりも低いために、より低い強度が得られるものと考えられる。

硬化剤としてATU+XDA系を使用した場合は、反応性と硬化物の可とう性が硬化条件に適合しているために、ほとんどM型の発熱を示し、かつ最高の強度が得られたものと考えられる。LAP系を使用した場合は、他の成分との組合せによってどの発熱形式もとれるし、強度の範囲が非常に広い。XDA系の硬化剤を使用した場合は、非常に高反応性でH型の発熱のみが認められ、反面硬化物の可とう性が乏しく、内部応力による強度損失が大きいため最低の強度が得られたものと考えられる。

実験3・3(-6℃における長期強度の発現性)の結果をFig.6に示す。引張強度は0.5か月、曲げ強度は1か月、圧縮強度は4か月でおのおのだいたい最高値に達している。最高強度到達時間が強度の種類によって異なる原因は、各強度に対する結合剤層の凝集力、結合剤層と骨材粒子の界面における接着力、骨材粒子の凝集力などの寄与率が異なるためと考えられる。最高強度に到達した後、各強度がわずかに低下した理由

Fig. 6. Experimental results of long term strength development at -6°C.

は、この期間の硬化に伴う内部応力の増加が強度の増加よりも大きいためと考えられる。この点で本実験結果は B. N. Orlov の¹⁷⁾-10℃における実験の結果(強度低下がない)とやや相違している。しかし発生した強度低下は実用上支障ない程度である。

実験 3・4 (変動する温度条件における強度発現性)の結果を、Table XI に示す。エポキシレジンモルタルの強度は、骨材として海砂を使用した場合の方が珪砂を使用した場合よりも強く、引張強度が約 1.10～3.05 倍、曲げ強度が約 1.08～1.76 倍、圧縮強度が約 1.05～2.75 倍である。F 検定の結果、骨材および強度の種類にかかわらず、1%有意水準で硬化温度条件による有意差が認められた。しかしいずれの条件の場合にも実用上十分な強度が得られることを確かめることができた。

Table XI. Experimental results of strength development at fluctuating temperatures.

Sand	Temperature (No)	A2	A1	B1	B2	C1	C2
	Strength (kg/cm ²)						
Sea sand	Tensile	161	160	143	149	150	162
	Bending	346	365	372	375	304	360
	Compressive	651	683	611	618	718	793
Silica sand	Tensile	127	122	130	129	54	53
	Bending	296	288	332	348	194	205
	Compressive	463	543	518	587	261	297

5 結 言

エポキシレジンモルタルを氷点下で充分実用化するために結合剤が満たすべき条件、および条件と成分との関連は次のとおりである。

(1) 適度の硬化期間以内で必要な反応の量の大部分を終了できる程度の反応性をもつこと。液状エポキシレジンでは PGEPN 系、DGEBA 系、DGER 系、硬化剤は LAP 系、XDA 系が良い。

(2) 硬化収縮に伴う内部応力による強度損失を充分に軽減できる程度の可とう性をもつこと。液状エポキシレジンに対するポリエポキシサイド系反応性希釈剤の添加、および XDA 系に対する ATU の配合がきわめて有効である。

(3) 結晶化しないこと。液状エポキシレジンでは DGEBA、DGER、硬化剤は ATU、XDA が氷点下で結晶化するので、改善が必要である。

(4) 作業性が良いこと。反応性希釈剤はモノエポキシサイドが良いが、添加による強度低下が少ないのはポリエポキシサイドである。硬化剤は LAP 系が良い。液状エポキシレジンでは PGEPN が悪い。

(5) 成分の蒸気による悪臭と毒性が実用上支障ない

程度であること。主に硬化剤がこの欠点の原因になり、多少はこの欠点をもつものが多いが、LAP 系の一部に使用できないものがある。

参 考 文 献

- 1) Parfenov, V. D., Veton i Zhelezobeton, No. 4, p. 41 (1965).
- 2) Hallquist, A., Materials and Structures, **37**, p. 233 (1967).
- 3) Fritzell, G., and B. Warris, RILEM Symposium on Synthetic Resins in Building Constructions, (1967).
- 4) Bishara, A., and W. L. Shia, Journal of ACI, **66**, (11), p. 916 (1969).
- 5) Johnson, R. P., The Structural Engineer, **48**, (6), p. 227 (1970).
- 6) 前川静男, 岡村 武, 上島文夫, 北海道開発局技術研究 発表論文集, **15**, p. 13 (1971).
- 7) 月成 稔, 小島逸平, 土木技術資料, **13**, (6), p. 13 (1971).
- 8) Agthe, R., Schweizerische Bauzeitung, **90**, (5), p. 94 (1972).
- 9) Doanides, P. J., Plasticonstruction, **2**, (5), p. 220 (1972).
- 10) 奥田 徹, 発電水力, No. 121, p. 50 (1972).
- 11) ACI Committee 403, Journal of the ACI, **59**, p. 1129 (1962).
- 12) コンクリート工事用樹脂委員会, 材料, **16**, 592 (1967).
- 13) エポキシ委員会, 建築技術, No. 243, p. 229 (1971).
- 14) British Plastics Fed., Cement Concrete Assoc., Advisory Note, No. 12, p. 16 (1972).
- 15) Harding, G. N., Duvall, B. U., ACI Publ., SP-21, p. 125 (1968).
- 16) McElroy, J. A., ACI Publ., SP-21, p. 83 (1968).
- 17) Orlov, B. N., Izv. vuz Stroit i Arkhitekt, **12**, (1), p. 91 (1969).
- 18) Goodall, P. D., and H. C. Husband, The Structural Engineer, **50**, (12), p. 495 (1972).
- 19) Goodmann, S., The Journal of the Institution of Highway Engineers, **18**, (5), p. 17 (1971).
- 20) 特許出願公告, 昭46-5752.
- 21) Schklovskii, M. Ya., A. A. Benevolskii, Yu. L. Melnikov, and L. V. Zakharov, Transl. Stroit, **12**, p. 8 (1968).
- 22) Ishenitsyn, L. A., and E. N. Taldenkova, Gidrotekh. Stroit, **41**, (3), p. 19 (1971).
- 23) Igonin, L. A., L. V. Zakharov, and E. N. Taldenkova, Veton i Zhelezobeton, (1), p. 23 (1972).
- 24) Motoviln, G. B., V. P. Shakhraev, E. M. Blyakman, and N. A. Sycheva, Plasticheskie Massy, **15**, (3), p. 53 (1973).
- 25) 特許出願公告, 昭44-31473.

- 26) 特許出願公告, 昭45-2107.
 27) 特許出願公告, 昭45-39946.
 28) 特許出願公告, 昭49-16559.
 29) Lee, H., and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, p. 17-8, (1967) McGraw Hill Inc.
 30) 文献 29) と同一, p. 17-9.
 31) 垣内 弘, エポキシ樹脂, p. 215 (1970) 昭晃堂
 32) 加倉井敏夫, 野口達弥, 工化, **64**, 398 (1961).
 33) 加倉井敏夫, 野口達弥, 高分子化学, **19**, 547 (1962).
 34) 加倉井敏夫, 野口達弥, 高分子化学, **20**, 17 (1963).
 35) 加倉井敏夫, 浅沼仁子, 野口達弥, 高分子化学, **20**, 27 (1963).
 36) 井上貞弘, 材料, **22**, 1064 (1973).

書 評

材 料 強 度 学 第2版

横 堀 武 夫 著

(B 6 版, 334頁, 1,000円, 昭和49年岩波書店発行)

材料強度と破壊の問題を総合的に把握する学問を提唱した著者は, 1955年に材料強度学(技報堂), 1964年に岩波全書材料強度学第1版を著した。その斬新な内容は, 広く研究者, 技術者, 学生から, 特色ある勝れた著書として好評を博し, その英語版, ソ連版も刊行された。

著者は, 「破壊や強度の学問は, 1. 現象が極めて複雑であること, 2. 系統的・総合的な研究結果が少なく, むしろ断片的な結果が多い」ことを指摘し, 「1. 学際的・総合的研究が必要であり, 2. 総合的研究によって組合せ, 統一体系づけを行なっていくという意味での情報の選択が必要である」と述べているが, 本書は, 「材料強度学のアプローチを一層明確な形として, 方法論そのものを主体」とするものである。

本書は次の11章および付録I。すなわち, 第1章 材料強度学一般(27頁) 第2章 弾性体の力学および塑性体の力学的基礎(15頁) 第3章 転位論要説(49頁) 第4章 切欠きおよびき裂の連続体力学(25頁) 第5章 破壊のクライテリオン(17頁) 第6章 巨視破壊力学(現象論的破壊力学)の基本概念(7頁) 第7章 ミクロとマクロを結合した破壊力学(物性論的破壊力学)の基本概念(20頁) 第8章 物質および固体の強度と破壊の確率過程論(58頁) 第9章 物質および固体の流動と破壊の移動論および速度過程論(31頁) 第10章 物質および固体の破壊の核生成論(22頁) 第11章 塑性流動と各種破損とその関連性(31頁) 付録I 時間依存型破壊の動的理論(10頁)からなっており, 1964年刊行の第1版とは, その配列も内容も大巾に書き改められている。

著者は強度と破壊の問題を総合的に 1. 連続体力学のアプローチ 2. 転位論など格子欠陥および分子論的アプローチ 3. 確率論的アプローチ 4. 熱力学および統計力学のアプローチ 5. 材料組織学のアプローチ 6. 環境効果論的アプローチ 7. 材料試験的アプローチ 8. 現象論的アプローチ a. ミクロとマクロの結合力学のアプローチ b. 時間依存型破壊のミクロ・マクロを結合した運動論的アプローチ c. ミクロとマクロの結合確率論的アプローチ によってとらえようとしており, 「アプローチ1は第2, 4, 6章に, 2は3章に, 3は8章に, 4は9, 10章に, 5, 6, 7は11章その他に, 8は2章に, aは7章に, bは9, 10章および付録に, cは8章に」のべられている。

各章において, それぞれの分野の進歩に応じて, 新しく書き直されているが, 第1章における複合強化に関する項, 第2章の弾性体の力学, 第4章のき裂の力学, 第7章のき裂と転位列の諸問題などは全く新しく取り入れられた部分である。第2版の頁数は第1版のそれに比して約40頁多いが, 第1版に書かれてある部分に, 新しい事項が単に加えられたのではなしに, 第1版の内容が取捨選択され, 取り入れるべき部分が更に全面的に書き直され, 基本的な方法, 技法が詳細に述べられているのであって, 第2版は第1版とは別の新しい本と考える方が当たっているといえよう。

著者は, 本書が「機械や構造物を取扱う分野のみならず, 粉碎の問題, 岩石力学, 信頼性工学, 地震の分野」における応用の役立つこと, 「一般の科学技術者や学生の考え方」についての指針として役立つことを期待している。

(京都大学工学部 田中吉之助)