ポリメタクリル酸メチルコンクリートの 可使時間とその制御法[†]

大 浜 嘉 彦* 小 林 忠 司**

Working Life of Polymethyl Methacrylate Concrete and Its Control

by

Yoshihiko OHAMA and Tadashi KOBAYASHI

(College of Engineering, Nihon University, Koriyama)

Recently polymethyl methacrylate concrete (PMMA-REC) has become widely used for the patching work and precast concrete production because of its good workability and high early strength. It is significant to determine the working life of PMMA-REC on the condition comparable to the ambient temperature in the application field. The purpose of this study was to examine the working lives of PMMA-REC and its binder under various temperature conditions. PMMA-REC was prepared with variation of initiator and promoter contents, and the effects of initiator and promoter contents on the working lives of PMMA-REC and its binder were tested under various temperature conditions. In conclusion, the working life of PMMA-REC is possible to be controlled with variation of initiator and promoter contents, and the nomographs for determining the promoter content at each initiator content under various temperature conditions are proposed.

(Received June 29, 1982)

キー・ワード：ポリメタクリル酸メチルコンクリート，可使時間，促進剤，触媒，温度条件

1 緒 言

レジンコンクリートの1種であるポリメタクリル酸メチルコンクリート（以下，PMMA-REC と略称する）は，結合材として使用するメタクリル酸メチルモノマーの粘度が低いために良好なワーカビリティが得られること，熱硬化性樹脂を結合材とするレジンコンクリートに比べて，強度発現が早いことなどの特性を有する。したがって，このコンクリートは，短時間で補修作業を必要とする道路や倉庫の床などの補修材料，工場床などの防食材，内外装用パネルなどへの利用が期待でき，現在，アメリカや西ドイツなどでその実用化が試みられている。¹⁾²⁾ 当然，このような現場施工またはプレキャスト製品を製造する場合には，ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間を，その使用量，環境条件などに合わせて制御することが重要となる。しかし，ポリメタクリル酸メチルコンクリートは，最近，その研究・開発が始められたもので，可使時間をはじめ，他の基礎的な性状に関しても，あまり研究されていないのが現状である。

そこで，本研究は，ポリメタクリル酸メチルコンクリートを製造する上で重要な問題の一つとなる可使時間を，コンクリート自体と結合材の両面から検討し，それらと触媒量，促進剤量および試験温度との関係を明らかにするとともに，可使時間を考慮した結合材の配合法を提案するものである。

2 使用材料

2・1 結合材用モノマーおよび増粘剤

結合材用モノマーはメタクリル酸メチル（以下，MMA と略称する），増粘剤は粉末状のポリメタクリル酸メチル（以下，PMMA と略称する）を用いた。これらの性質は，Table I に示すとおりである。なお，本研究では，メタクリル酸メチル中にポリメタクリル酸メチルを溶解させ，結合材の粘度を 33 cP (20℃) として用いた。

Table I. Properties of chemical for binders.

Type of chemicals	MMA	PMMA	TMPTMA
Molecular weight	100	ca. 450 000	338
Specific gravity (20℃)	0.94	1.19	1.06
Viscosity (20℃, cP)	0.85	—	13.0

† 原稿受理 昭和57年6月29日

* 正 会 員 日本大学工学部 郡山市田村町

** 学生会員 日本大学工学部 郡山市田村町

2・2 架橋剤

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）を使用した。その性質は Table I に示すとおりである。

2・3 触媒および促進剤

触媒は、過酸化ベンゾイルの50% DOP 溶液（以下、BPO と略称する）を使用した。促進剤は、N, N-ジメチルアニリン（以下、DMA と略称する）および N, N-ジメチル-p-トルイジン（以下、DMT と略称する）を使用した。

2・4 充てん材および骨材

充てん材は市販の重質炭酸カルシウム、骨材は、粗骨材に山梨県初狩産安山岩碎石および細骨材に阿武隈川産川砂を使用した。なお、充てん材および骨材は乾燥し、含水率を0.1%以下として用いた。

3 試験方法

3・1 結合材およびポリメタクリル酸メチルコンクリートの配合

結合材の配合は、Table II に示すとおりである。

Table II. Formulations of binders.

Formulation No.	Formulation by weight					
	MMA	PMMA	TMP TMA	BPO (as solids)	DMA	DMT
1	90	5	5	15	0	0.5
2						1.0
3					0.5	0
4						0.5
5						1.0
6					1.0	0 *
7						0.5
8						1.0*
9					1.5	0 *
10						0.5
11						1.0*
12				20	2.0	0 *
13						0.5
14						1.0*
15					0	0.5
16						1.0
17					0.5	0 *
18						0.5*
19						1.0*
20					1.0	0 *
21						0.5*
22						1.0*
23					1.5	0
24						0.5
25						1.0
26					2.0	0 *
27						0.5*
28						1.0*

Note ; * Formulations for measuring of exotherm temperature.

Table III. Mix proportions of PMMA-REC.

Material			Weight percent
Binder	MMA+PMMA+TMPTMA		10.00
Filler	Calcium carbonate, heavy		10.00
Aggregate	Crushed andesite	Size, 10-20 mm	15.02
		5-10 mm	15.02
	River sand	Size, 1.2-5 mm	9.91
		<1.2 mm	40.05

この表中の BPO 量は固形分換算の値である。

ポリメタクリル酸メチルコンクリートの配合は、性能と経済性のバランスがとれるものとし、その配合は Table III に示すとおりである。

3・2 試験の一般条件

結合材およびポリメタクリル酸メチルコンクリートの調製および可使時間測定は、10℃、20℃および30℃の3種の温度条件下で行った。なお、試験前に、使用材料はすべて各種温度下に24時間以上保存した。

3・3 結合材の可使時間測定

結合材の可使時間測定は、JIS K 6833（接着剤の一般試験方法）に準じて行った。測定に用いる結合材の総量は約 100 g とし、触媒添加後から結合材が糸引き状態を過ぎ、直径 6 mm、長さ 200±5 mm のガラス棒が、結合材中に貫入しなくなった状態、すなわち、プリン状態に至るまでの時間を結合材の可使時間とした。

3・4 ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間測定

JIS A 1181（ポリエステルレジンコンクリートの強度試験用供試体の作り方）に準じて調製したポリメタクリル酸メチルコンクリートを、厚さ 0.02 mm のポリエチレン袋に約 500 g 詰め、JIS A 1186（ポリエステルレジンコンクリートの可使時間測定方法）の触感法に準じて可使時間を測定した。ただし、結合材の可使時間が長い場合、この JIS による測定法では、コンクリートにこわばりを感じる時間に幅が生じ、こわばりを感じる時点を適確に測定することが困難であることから、本研究では、コンクリートの可使時間測定は、その結合材の可使時間が25分以内のものについてのみ行った。

3・5 発熱温度の測定

Table II の * 印の配合の結合材 および 結合材配合 No. 19 を用いたポリメタクリル酸メチルコンクリートは、可使時間測定時に、クロメル-アルメルの熱電対を試料中央部に設置し、多点温度計を用いて硬化時の発熱温度を測定した。ただし、この測定は 20℃、50% R.H. の条件下で行った。

4 試験結果および考察

結合材およびポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間に及ぼす DMA および DMT (促進剤) 量の影響を Fig. 1~4 に示す。当然のことながら, BPO (触媒) 量が1.5%, 2.0%のいずれにおいても, DMA および DMT 量の増加に伴って, 結合材およびポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間が短くなると同時に, 可使時間(以下, 単に可使時間と述べた場合には, 結合材とポリメタクリル酸メチルコンクリートの両方を意味する)の差異はほとんど認められなくなる。DMT 量の多少による可使時間の変化は,

Fig. 1. Effects of DMA and DMT contents on working life of binder with BPO content 1.5 %.

Fig. 2. Effects of DMA and DMT contents on working life of binder with BPO content 2.0%.

Fig. 3. Effects of DMA and DMT contents on working life of PMMA-REC with BPO content 1.5%.

Fig. 4. Effects of DMA and DMT contents on working life of PMMA-REC with BPO content 2.0%.

DMA 量の多少による変化よりも顕著であることから, DMA よりも DMT の方が, 可使時間に及ぼす影響は大きいことがわかる。また, Fig. 5 には, BPO (触媒) 量と可使時間の関係の一例を示す。促進剤である DMT 量の差異が可使時間に及ぼす影響に比べて, BPO が1.5%~2.0%の範囲では, BPO 量の増加に伴う可使時間の短縮の程度はわずかである。

Fig. 6 および 7 には, BPO 量がそれぞれ 1.5%, 2.0% の場合の試験温度と結合材の可使時間との関係を示す。試験温度が上昇するに伴い, 結合材の可使時間は著しく短くなる。これは, ポリメタクリル酸メチ

Fig. 5. BPO content vs. working life.

Fig. 6. Ambient temperature vs. working life of binder with BPO content 1.5%.

ルコンクリートの場合も同様で、試験温度10℃における可使時間は、30℃における可使時間の2～3倍長くなり、試験温度が可使時間に及ぼす影響は顕著であることがわかる。したがって、ポリメタクリル酸メチルコンクリートを製造する場合には、製造場所の気温および使用材料の温度を十分考慮したうえで結合材配合を決定すべきである。

Table IV には、結合材の可使時間とその時の発熱温度および最小硬化時間と最高発熱温度を示す。また、Fig. 8 には、触媒添加後の結合材およびポリメタクリル酸メチルコンクリートの発熱温度曲線の一例を示す。いずれの結合材配合においても、結合材の発熱温度は可使時間直前から急激に上昇し、わずかの時間で

Fig. 7. Ambient temperature vs. working life of binder with BPO content 2.0%.

Fig. 8. Exotherm curves for binder and PMMA-REC tested at 20°C.

Table IV. Exotherm temperature data of binder tested at 20°C.

BPO content (%)	DMA content (%)	DMT content (%)	Working life		Peak exotherm	
			Time (min)	Temperature (°C)	Time (min)	Temperature (°C)
1.5	1.0	0	27	71	32	188
		1.0	8	71	14	188
	1.5	0	21	67	25	177
		1.0	8	76	13	180
	2.0	0	17	64	21	181
		1.0	7	76	12	181
2.0	0.5	0	24	55	28	182
		0.5	10	57	15	176
		1.0	8	64	12	178
	1.0	0	19	56	22	179
		0.5	9	85	12	180
		1.0	8	71	11	181
	2.0	0	15	62	19	178
		0.5	8	64	12	180
		1.0	7	85	11	180

180℃前後の最高発熱温度を与える。結合材の可使時間経過直後の発熱温度は、その配合に関係なく、55℃

～85℃の範囲にあることから、この温度範囲を目安として、結合材の可使時間を測定することが可能であると考えられる。一方、ポリメタクリル酸メチルコンクリートでは、充てん材や骨材によって反応熱が吸収されるため、結合材の場合ほどの温度上昇はないものの、その可使時間直後から発熱温度は急激に上昇し、最高発熱温度は60℃前後に達する。

結合材の可使時間とポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間の関係を Fig.9 に示す（図中の r は相関係数を表す）。結合材の可使時間に比べて、ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間は2～3倍長くなる。これは、重合時の反応熱が充てん材や骨材に吸収され、反応を促進させる要因の一つとなる

Fig. 9. Working life of binder vs. working life of PMMA-REC.

発熱温度の効果が抑制されることに起因するものと考えられる。しかし、ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間と結合材の可使時間との間には高い相関性が認められる。ポリエステルレジコンクリートの可使時間（Y）がその結合材の可使時間（X）と一致し、 $Y=X$ なる関係式で示される傾向とは異なるが、試験温度、触媒量および促進剤量の差異にかかわらず、ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間と結合材の可使時間との関係は、次のような一次式で表される。

$$W_c = \alpha \cdot W_b + \beta \quad (1)$$

ここに、 W_c : ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間 (min)

W_b : 結合材の可使時間 (min)

α, β : 実験定数

したがって、この関係式を用いれば、結合材の可使時

間を知ることにより、ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間を推測することが可能である。

さて、ここで、DMA 量を A 、DMT 量を T とし、 $A+4\sqrt{T}$ の値を求めれば、Fig.1 および 2 の 3 次元グラフで表した DMA および DMT 量と結合材の可使時間の関係は、Fig.10 および 11 のような 2 係数次元グラフとして表すことができる（図中の r は相関を表す）。この図から明らかなように、いずれの試験温度においても、 $A+4\sqrt{T}$ の値と結合材の可使時間の間には、高い相関性が認められ、それらの関係は次式のごとく示される。

Fig. 10. $A+4\sqrt{T}$ vs. working life of binder with BPO content 1.5%.

Fig. 11. $A+4\sqrt{T}$ vs. working life of binder with BPO content 2.0%.

$$W_b = 100 / [a(A + 4\sqrt{T}) + b] \quad (2)$$

ここに, W_b : 結合材の可使時間 (min)

A : DMA 量 (%)

T : DMT 量 (%)

a, b : 実験定数

このように, $A + 4\sqrt{T}$ の値を求めることにより, 促進剤量と結合材の可使時間の関係が, 簡単なグラフあるいは数式で表現できる. また, Fig. 10 および 11 の関係から, 式(2)中の実験定数 a, b は, 試験温度の関数として, BPO 量別に, 次のように表すことが可能である.

BPO 量 1.5% の場合

$$a = 0.00252 t^2 + 0.999 \quad (r = 0.99) \quad (3)$$

$$b = 0.00559 t^2 + 0.396 \quad (r = 0.93) \quad (4)$$

BPO 量 2.0% の場合

$$a = 0.00215 t^2 + 1.11 \quad (r = 0.99) \quad (5)$$

$$b = 0.00530 t^2 + 1.29 \quad (r = 0.99) \quad (6)$$

ここに, t : 試験温度 (°C)

上述の式(1)~(6)を利用して, 結合材およびポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間と促進剤量ならびに試験温度との関係を図示すれば, BPO 量別に, Fig. 12 および Fig. 13 のごとくなる. したがって, この関係図を用いることにより, 結合材配合から結合材およびポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間を推測することが可能となる. 換言すれば, 所要の可使時間をもつポリメタクリル酸メチルコンクリー

Note; → indicates the process for determining promoter content for PMMA-REC with working life 30 minutes.

Fig. 12. Nomograph for determining promoter content for binder with BPO content 1.5%.

Note; → indicates the process for determining promoter content for PMMA-REC with working life 30 minutes.

Fig. 13. Nomograph for determining promoter content for binder with BPO content 2.0%.

トの結合材配合は, Fig. 12 および 13 の関係図から決定可能であるといえる.

ここで, 気温 16°C において (使用材料も 16°C とする), ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間を30分とするための結合材配合を定める手順を示せば, 次のとおりである.

Fig. 12 および 13 において, ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間30分に相当する点を, 気温16°Cの曲線上にとり, その点からx軸に直角な直線を降ろせば, 五つの交点を得られる. この交点が促進剤である DMA と DMT の添加量の五つの組合せを示し, これらの中から, 強度特性, コストなどを考慮し, 適当なものを選択して結合材配合を決定することができる. その一例を挙げれば,

BPO 量	1.5%	2.0%
DMA 量	1.0%	1.0%
DMT 量	0.5%	0.3%

となる.

なお, 本研究においては, ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間のみを対象として考察を行ってきたが, 今後, その強度特性をも考慮した配合設計法を確立すべく, 詳細な検討を行う予定である.

5 結 論

以上の試験結果を総括し, 結論づければ, 次のごとく要約できる.

(1) 結合材の可使時間に比べて, ポリメタクリル酸

メチルコンクリートの可使時間は2～3倍長くなる傾向にあり、それらの関係は次式で表される。

$$W_o = \alpha \cdot W_b + \beta$$

ここに、 W_o : ポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間 (min)

W_b : 結合材の可使時間 (min)

α, β : 実験定数

(2) 結合材の可使時間と促進剤量の関係は、次式のごとく示される。

$$W_b = 1/[a(A + 4\sqrt{T}) + b]$$

ここに、 W_b : 結合材の可使時間 (min)

A : DMA 量 (%)

T : DMT 量 (%)

a, b : 実験定数

(3) 上述した二つの式を利用して提案した結合材およびポリメタクリル酸メチルコンクリートの可使時間と促進剤量および温度との関係図 (Fig. 12 および 13)

を用いることによって、製造時の気温 (使用材料の温度は気温と同じとする) に見合った結合材配合を容易に決定できる。

(昭和57年5月26日 日本材料学会第31期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) M. T. McNerney, "Applications of Polymer Concrete, SP-69", p. 93 (1981) American Concrete Institute, Detroit
- 2) P. Koblischek, "Polymers in Concrete, Second International Congress on Polymers in Concrete", p. 413 (1978) The University of Texas at Austin, Austin, Texas
- 3) Y. Ohama, K. Demura and T. Kobayashi, "Transactions of the Japan Concrete Institute, V. 3", p. 97 (1981) Japan Concrete Institute
- 4) Y. Ohama, Proc. 20th Jap. Cong. Mat. Res., 173 (1977).