不飽和ポリエステルレジンモルタルの水中接着性[†]

岡田 武司* 松浦 武利** 小中 庸夫**

Adhesion Strength of Unsaturated Polyester Resin Mortar in Water

by

Takeshi OKADA*, Taketoshi MATSUURA** and Tsuneo KONAKA**

The influences of materials and environmental factors on the adhesion strength of unsaturated polyester (UP) resin mortar in water have been studied.

The adhesion strength was found to be affected mainly by the shrinkage of UP resin at its early stage of hardening. The adhesion strength of conventional UP resin mortar varied widely because of its large shrinkage. It shrunk 0.3~0.4% in length just after the gelation. On the other hand, the low shrinkage UP resin mortar, which contains polyvinyl acetate as the low shrinkage additive and expands 0.2~0.3% in length, showed stable adhesion strength in water. The effects of other factors such as the joint structure, adhesion interval, pH in water and residual raw materials were also investigated.

キー・ワード：不飽和ポリエステル樹脂，レジンモルタル，水中接着，低収縮性

1 はじめに

不飽和ポリエステル (Unsaturated Polyester) 樹脂を結合材とし、砂利、砂などを増量材としたレジンコンクリートは高強度、耐薬品性に優れているため、近年、構造用材料として広く使用されている。

我々は UP 樹脂と砂 (粒径 5 mm 以下)、微粒炭酸カルシウムから構成されるレジンモルタルを地下環境下における現場打設用材料として適用することを試みた。

従来、レジンコンクリートあるいはレジンモルタルは工場等の比較的環境条件の良い所で使用されていたため、使用する骨材の含水、成形用型枠表面等に付着する水分、型枠内の水分に関する対策は考えられていなかった。

我々が目的とした地下構造物は Fig.1 に示したような地下 3m~数mに構築される小断面トンネルである。非開削工法の一つであるシールド工法により、内径 1.2m のトンネルを構築し、そのトンネル壁 (厚さ 10 cm) を UP 樹脂レジンモルタルで連続成形していく。Fig.1 で、トンネル壁は一回の打設で 50 cm ずつ成形される。トンネル壁の打設は 1~2 時間ごとに行われ、トンネル壁の接合強度は使用している UP 樹脂を結合材としたレジンモルタルの接着性、接合面の形状に依存している。

地下環境であるため、打設時に型枠内に水が存在することを考慮しなくてはならない。一方、UP 樹脂は油性であるため、水とのなじみは悪く、水の存在下で

Fig. 1. Schematic diagram of small diameter mechanical shield tunneling system.

の接着性はあまり良くないとされている。

我々はすでに、UP 樹脂レジンモルタルの水中接着性向上にシランカップリング剤が有効であることを報告しているが、この報告では使用する UP 樹脂の収縮性との関係、水中接着に影響する各種の要因、接着面の形状と接着強さの関係について述べる。

2 実験方法

2.1 材料

本報告で用いた UP 樹脂はオルソフタル酸系のもの (Conventional) と低収縮性を付与するため低収縮付与剤として UP 樹脂と相溶性の酢酸ビニル樹脂³⁾を添加したもの (Single Phase) と低収縮付与剤として UP 樹脂と非相溶のポリスチレン樹脂を添加したもの (Two Phase) を用いた。これらの UP 樹脂を用いたレジンモルタルの基本配合を Table I に示す。

[†] 原稿受理 昭和61年9月5日 Received Sep. 5, 1986

* 正会員 NTT 電気通信研究所 (現在、日立化成(株)) 茨城県那珂郡東海村, NTT Electrical Communications Laboratories, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki

** NTT 電気通信研究所 茨城県那珂郡東海村, NTT Electrical Communications Laboratories, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki

Table I. Mix proportion for resin mortar.

UP resin	20 wt%	Unsaturated polyester resin
Filler	24 wt%	Ground calcium carbonate
Aggregate	56 wt%	River sand <5 mm
Hardener	1 -3 phr	MEKPO (Methyl ethyl ketone peroxide, 30% soln.)
Promoter	0.5 -1.5 phr	CoOc (Cobalt octoate, 6% soln.)
Co-Promoter	0.05-0.5 phr	Aromatic amine (N,N Dimethyl aniline)
Inhibitor	0.01-0.05 phr	p-t-butyl catechol

UP 樹脂と骨材（川砂と微粒炭酸カルシウム）の重量比を 1 : 4 とし、硬化剤系としては MEKPO-CoOc の常温硬化の系に硬化補助剤として芳香族三級アミンである N, N-ジメチルアニリンを、さらに硬化時間調節剤として重合禁止剤を添加⁴⁾している。

我々は Table I の硬化剤系を適当に選んで硬化開始までの時間が 5 ~ 10 分で、硬化（ゲル化）が開始すると 1 時間で最終強度の 90 % 以上が得られる材料配合を使用して実験を行った。

ここで用いている砂は茨城県久慈川産の川砂で粒径 5 mm 以下にふるい分けてある。微粒炭酸カルシウムは重質炭酸カルシウムで、平均粒径 7.4 μm である。

2・2 砂のシラン処理

本報告で用いた川砂はケイ酸が主成分であるため FRP 用ガラス繊維の表面処理剤として用いられるシラン²⁾処理剤を表面へ化学的に結合させることができる。

前報では末端にビニル基を持つ三種類のシラン処理剤で水中接着性を検討した結果

γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane

が有効であることがわかったため、本報ではこれをシラン処理剤として用いた。

シラン処理剤を砂の表面に付着させる方法として湿式と乾式の二つの方法を用いた。

湿式とはシランカップリング剤を水に分散させ、砂をその中に入れ強制的にかく拌する。十分に混合した後、水と砂を分離する。砂を風乾させた後 120℃ で絶

Table II. The effect of silane coupling agent on resin mortar adhesion strength in water.

Silane coupling agent	Flexural strength
None	(kg/cm ²) 70
Vinyl triethoxy silane ($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)	133
Vinyl tris (β methoxy) silane ($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$)	127
γ -methacryloxy propyl tri methoxy silane ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) CH_3 O	183

乾状態にする方法である。

乾式とは噴霧装置付きかく拌機（レディゲミキサ）を用い、乾燥した砂の表面へシラン⁵⁾処理剤を含んだ水-メタノール混合溶媒を噴霧する方法である。

2・3 試験方法

a) 強度試験方法 水中接着強度の試験方法としては基本的には JIS A 1184 レジンコンクリートの曲げ試験方法に準拠し、三等分点曲げ試験法を採用した。

試験試料の大きさは 6×6×24 cm で、長手方向の中央に接着面を作った。載荷時のクロスヘッドスピードは 1 cm/min である。

b) 水中接着試験用試料片作製法 レジンモルタルの水中接着試験用試料の作製プロセスを Fig. 2 に示す。

試験片作製用の水槽に 6×6×24 cm の三連型枠を浸漬する。型枠の材質としてレジンモルタルと離型性が良い超高分子量ポリエチレンを採用した。これは、鉄製の型枠を使用した場合、離型性をよくするためのグリース等の塗布をしなければならないが、このグリース等が接着面に悪影響を及ぼさないためである。

Fig. 2. The preparation process of the adhesion test piece in water.

水温は 20±2℃ に保つ。Fig. 2 に示したように、最初の半分を成形する場合はスペーサとして超高分子量のブロックを 2 個組合せて用いる。

注型するレジンモルタルも硬化剤である MEKPO を除いた成分を十分混合し恒温槽等で 20±2℃ に温度を調節する。成形直前に MEKPO を添加し、十分混合した後、型枠に流し込む。注型は Fig. 2 に示したようにできるだけ一方の端から静かに流し込むようにする。

5 分程でゲル化が始まり 30 ~ 40 分では硬化が完了する。

最初の成形から 1 時間後、スペーサブロックをとりはずし、第一回目の成形と同様に調合したレジンモルタルを残りの半分に流し込む。

このようにして試験片を作製し、さらに 1 時間後に型枠からはずし水中で養生する。

強度試験は 24 時間後に水からとり出して行う。同一

条件で3本の試料を作り, その平均値を接着強度とした。また, 接着面の信頼性を向上させるため Fig. 3 に示すように接着面の構造を平面 (Butt) 以外に三種類の接着面形状についても検討をおこなった。

Butt
Lap		$a=15\text{ mm}$ $b=15\text{ mm}$
Scarf		$\theta=30^\circ$ 45° 60°
Landed scarf		$l=15\text{ mm}$ 30° 45°

Fig. 3. Joint structures.

3 結果および考察

3・1 シラン処理方法および最適量

2・2節で述べたように, 本報告で使用したシラン処理剤は一種類であるが, シラン処理剤の最適量, 砂に対する処理方法について検討を行った。

結果を Fig. 4 に示す。使用した樹脂は Single Phase 低収縮性 UP 樹脂である。

Fig. 4. Relation between adhesion strength and treating method or the concentration of silane coupling agent.

Fig. 4 の湿式処理では水-アルコール 溶液 にシラン処理剤を分散させるのみであり, 砂を入れて強制かく拌を行っても砂表面へシラン処理剤が十分に付着しないためか, シラン処理剤濃度が 0.5 wt% (砂の重量に対して) 近くにならないと安定した接着強度は得られない。

一方, 乾式処理においては 0.1 wt% 以上は安定した接着強度が得られ, かつ強度のばらつきも小さい。以上の結果から, この報告では乾式処理, シラン処理剤濃度 0.1 wt% によって処理したものをを用いた。

3・2 水中接着と低収縮性

UP 樹脂を用いたレジンモルタルによる水中接着性はシラン処理をした砂を用いれば常に良好な結果が得られるとは限らない。シラン処理はむしろ補助的作用

で, 水分が存在してもシラン処理剤の作用で UP 樹脂と骨材の界面の付着強度の低下が防止できるのみで接着面での作用効果はないと思われる。実際に接着実験用試料の破断面観察でも, 接着面近傍の樹脂-骨材界面で破断が起きている。

水中接着性試験においては, 使用する樹脂によって全く接着しない場合も見られるため, 我々は水中接着性に及ぼす種々の要因を検討した結果, UP 樹脂の硬化初期における収縮量の差が水中接着強度に大きな影響を及ぼすことを見出した。

Fig. 5 は結合材に用いた三種類の UP 樹脂による水中接着強度のワイブル分布を示したものである。この図からわかるように, 低収縮付与剤を含まない UP 樹脂では水中接着強度のばらつきが大きく, ほとんど接着しないという状態から 200 kg/cm² まで分布している。Two Phase では 80~100 kg/cm² の接着強度, Single Phase では 150~160 kg/cm² の接着強度が得られている。

Fig. 5. Weibull plot of adhesion strength of resin mortars in water.

Fig. 6 は上記 UP 樹脂を用いて硬化の進行状態 (収縮率と発熱温度) を示したものである。この測定は Fig. 7 に示す測定系によって行った。

Fig. 6 の (a) は低収縮付与剤を含まない UP 樹脂を用いたレジンモルタルの硬化初期における挙動を示す。硬化剤系をすべて添加し 4~5 分でゲル化が開始する (Fig. 6 G 点)。

硬化発熱によりわずかに膨張のピークが見られるが, その後は UP 樹脂の架橋反応によりレジンモルタルは単調に収縮する。一時間後で 0.5%, 24 時間後では 0.9 % の収縮量に達する。

一方, Fig. 6 の (b), (c) のように, 低収縮付与剤を含む UP 樹脂レジンモルタルでもゲル化直後に収縮が起

Fig. 6. Behavior of resin mortars in the early stage of their curing process.

Fig. 7. Measuring method for the curing behavior.

こった後、低収縮付与剤の作用によりレジンモルタルは膨張傾向になる。収縮の大きさは Two Phase UP 樹脂を用いた場合のほうが大きい。Single Phase UP 樹脂は収縮の値が小さくかつ0.3~0.4%膨張する。これらの傾向と Fig. 2 に示した試験片の作り方の (b) の接着面が形成される状況とを考えてみる。

まず、低収縮付与剤を含まない UP 樹脂レジンモルタルについて考えると、Fig. 2 の (b) のように二度目のレジンモルタルが最初のレジンモルタルの接着面に対して水を排除しながら接触したとする。被着面がきれいに成形されている場合には被着面に対する二度目のレジンモルタルの濡れ性は良好である。しかしながら、ゲル化が開始するとレジンモルタルが体積収縮を起し接着面において二つの現象が見られる。

一つは、被着面から二度目に流し込んだレジンモルタルが離れてしまうため接着強度はほとんど得られない。この場合は接着面に水が侵入して硬化するため接

着面はあばた状になる。

二つ目の現象としては、収縮が起った場合、最初に流し込んだレジンモルタル硬化物が新しく流し込んだ樹脂の粘着力により引き寄せられ接着面に水が侵入することができない場合である。収縮率が大きいレジンモルタルの場合には硬化したレジンモルタルが型枠からはく離しやすく、上で述べた動きをする可能性は十分ある。このような場合には接着強度は接着面上の樹脂の粘着性とすでに硬化しているレジンモルタルの型枠内での動きやすさに依存する。このことは Fig. 5 の低収縮付与剤を含まない UP 樹脂レジンモルタルの接着強度のばらつきの一つの要因である。

一方、ゲル化時の収縮が小さい Single phase 低収縮 UP 樹脂の水中接着強度は大気中に比較すればばらつきは大きい安定した接着強度を示す。

強度試験後の破断面の観察ではわずかな水が認められるがあばた状にはなっていない。試験片の破断は破断面近傍の樹脂と骨材の界面で起っている。Two Phase 低収縮 UP 樹脂の場合、ゲル化時の収縮量と収縮状態にある時間が長いから Single Phase UP 樹脂の接着強度には及ばないが比較的安定した接着強度であった。

Fig. 6 に示したゲル化直後のレジンモルタルの動きは接着面の直視観察でもわかる。収縮が大きい場合には接着面にわずかなすき間が見られるが、低収縮性の場合にはレジンモルタルの動きはほとんどわからない。

以上のことよりレジンモルタルの水中接着性はゲル化直後の収縮条件に大きく影響されること、水中接着強度を向上させるためにはゲル化直後のレジンモルタルの収縮ピークができるだけ小さい UP 樹脂組成を選択する必要があることがわかった。

3.3 水中接着強度と各種要因

UP 樹脂を用いたレジンモルタルの水中における接着強度は使用する樹脂の硬化時の収縮挙動に左右されることがわかった。

その他の要因として接着時間間隔、残留原材料の量、pH をとりあげそれらの水中接着に及ぼす影響を調べた。使用した樹脂は Single Phase 低収縮タイプのものである。

(a) 接着時間間隔 レジンモルタルの接着には被着面に残存する未反応スチレンモノマーが関与していると推定される。接着面のスチレンモノマーが関与している間接的な証明としてレジンモルタル硬化物の切断面への接着強度を調べた結果を Table III に示す。Table III の結果からわかるように接着面に骨材が露出する割合、すなわち残存モノマーが少ないと接着強度の低下が著しい。この傾向は水中接着の場合に大きい。一方、工事の中断で一日以内接着面が水中に放置され

Table III. Adhesion strength onto cut surface of resin mortar test piece.

Condition	Flexural strength (kg/cm ²)			
	Sample No.			Ave.
	1	2	3	
Adhered in air	177	171	123	157
Adhered in water	27	27	33	29

Fig. 8. Relation between adhesion strength and casting interval.

た場合を想定して接着強度を測定した結果を Fig. 8 に示す。接着時間間隔が長くなると接着強度のばらつきが大きくなり、平均的強度も徐々に低下している。

(b) 残存原料 UP 樹脂はプロピレングリコールと無水フタル酸、フマル酸の縮合反応によって合成されるが、反応終了時も僅かに原材料が残ってしまう。この原材料が水中接着に及ぼす影響を調べた結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 は Single Phase UP 樹脂に三種類の原材料を微量添加して、その水中接着強度への影響を調べたものである。1~3 phr の添加で水中接着強度がかなり低下する。特にプロピレングリコールの影響が大きく現れている。このように残存原材料は水中接着に影響してくるため UP 樹脂製造時に未

Fig. 9. Relation between adhesion strength and the amount of residual raw materials.

反応原料、特にプロピレングリコールの管理を十分行う必要がある。実際に UP 樹脂に含まれているプロピレングリコールの量は 0.7 % 程度であった。

(c) 水の pH 地下環境下で用いる材料であること、特にトンネル掘削工事においては掘削後の地盤強化のためセメントミルク等のアルカリ性物質を大量に用いることが多い。そこで水の pH が水中接着性に及ぼす影響を調べた結果を Fig. 10 に示す。

Fig. 10. Relation between adhesion strength and pH in water.

pH 11 までは水中接着性にあまり影響はないが pH 12 以上になると打設したモルタル表面に白い膜状物質、さらに pH が大きくなると油状物質が析出してレジンモルタルの硬化が阻害される。

3・4 接着面形状効果

今まで述べてきたレジンモルタルの水中接着強度は平面接着 (Butt joint) であったが、一般的には、接着面の信頼性向上のためには Fig. 3 に示した種々の接着面構造が考えられている。

このうち Lap 構造の接着は接着力の向上にほとんど効果がなかったが、Scarf 構造については Scarf 角依存性があり、かつ強度向上に効果があったので検討を加えた。

Fig. 11 に Scarf 角と曲げ強度の関係を示す。曲げ強度は明らかに角度依存性を示す。Fig. 11 には水中面で接着面なしで硬化させた場合の強度を参考に示した。

Scarf joint については同種の弾性等方性の材料については合理的な接合形であり、被着体および接着剤が完全に均質で、弾性である場合について応力解析がなされている。Scarf joint に曲げモーメント (M) が作用するときには、接着剤がかたく、その厚さが薄ければ接着物表面に近い Scarf joint の最大垂直応力 σ とせん断応力 τ は次式で表される。

$$\sigma_{\theta} = \frac{6M}{bt^2} \sin^2 \theta$$

$$\tau_{\theta} = \frac{6M}{bt^2} \sin \theta \cdot \cos \theta$$

ここで M : 曲げモーメント

Fig. 11. Relation between adhesion strength and scarf angle.

b : 被接着物の幅

t : 被接着物の厚さ

θ : Scarf 角 (Fig. 3 参照)

上式より σ_θ , τ_θ の (Butt joint) に対する比は Fig. 12 に示すような関係が得られる。ここからせん断強度が十分大きければ $\theta = 45^\circ$ において Butt joint の 2 倍の曲げ強度が得られる。しかしながら、実際にはそれまでの強度向上効果はなく接着部のせん断強度が小さいことを示唆していると考えられる。

Fig. 12. Relation between $\sigma_\theta/\sigma_{90}$ or τ_θ/τ_{90} and scarf angle.

Scarf 角 30° ではほぼ接着面なしの強度と同程度の値が得られている。Fig. 11 からわかるように接着時間間隔が 16 時間という条件や、Butt joint では接着強度のばらつきが大きかった条件でも Scarf 角が 30° であれば水中硬化接着面なしの強度に近づく。

このように Scarf joint にすることにより接着部の信頼性を向上させることができる。

また、トンネル掘削工法からの要求により Fig. 2 の接着部構造に示したうち Landed scarf タイプの構造を採用せざるを得なかったため、Scarf 角を 30° に固

Fig. 13. Relation between adhesion strength and scarf length.

定し、Scarf 長さ l と曲げ強度の関係を調べた。

結果を Fig. 13 に示す。接着時間間隔一時間では $l = 3$ cm 以上では母材破壊を示し、ほぼ一定の強度となった。

以上示したように、接着面構造を変化させることにより材料的接着強度を補足することができ、トータルで接着部強度を向上させることができる。

4 ま と め

不飽和ポリエステル (UP) 樹脂を結合材としたレジンモルタルの水中での接着性について検討し以下の結果を得た。

(1) シラン処理法および最適濃度 シラン処理剤のうち γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane を選定した。レジンモルタル骨材として用いる砂に対してシラン処理剤を作用させる方法として、乾燥した砂へシラン処理剤のメタノール溶液を噴霧する乾式処理法を採用した。使用するシラン処理剤の量は砂の重量に対して 0.1% 使用すれば十分であることがわかった。

(2) 水中接着と UP 樹脂の収縮特性 水中接着強度とその再現性は使用する UP 樹脂の硬化時における収縮特性と関係することがわかった。

低収縮付与剤を含まない UP 樹脂では硬化収縮に伴う接着面での UP 樹脂の微妙な動きのため接着強度のばらつきが大きい。一方、低収縮付与剤を含む UP 樹脂では、その低収縮性の程度に応じてばらつきが少なくなりかつ高い接着強度が得られる。

(3) 接着面形状効果 平面接着のみでは水中接着強度を要求される厳しい状況下で信頼性の高い接着強度を得ることは困難である。このため、接着面構造として Scarf joint を検討した。Scarf 構造をもつ接着面構造にすれば接着面のない場合の 90% 以上の強度が

得られることがわかった。

以上, UP 樹脂を結合材としたレジンモルタルの水
中での接着強度向上策について材料面, 構造面から考
察した。本来ならば UP 樹脂レジンモルタルは乾燥し
た状況下で使用する事が望ましいが, 本報告のよう
に現場打設による利用を考えた場合には水に対する対
策を十分に考えておく必要がある。

参 考 文 献

1) 鶴田秀典, 杉本慎男, 高塚外志夫, 阿南修平, 土学誌,

69, No. 4, p. 2 (1984).

2) 松浦武利, 材料, 23, 660 (1974).

3) T. Okada and T. Konaka, Prep. "Third International
Congress on Polymers in Concrete" Nippon Univ.
(Koriyama, Japan) p. 407 (1981).

4) T. Matsuura and T. Konaka, Prep. "Third Inter-
national Congress on Polymers in Concrete" Nippon
Univ. (Koriyama, Japan) p. 569 (1981).

5) 松浦武利, 工業材料, 32, No. 10, 119 (1984).

6) 芝崎一郎, "接着百科(下)", p. 3 (1976) 高分子刊行会,

書 評

“粉 碎 と 粉 体 物 性”

八 嶋 三 郎 (編)

(1986年, (株)培風館発行, B 6 判, 236ページ, 3 900円)

近年, ファインセラミックスや機能性材料等のいわゆる新工業材料に対する開発・研究が一段と活発になって
きている。それらの素材には粒度のよくそろった高品位な微粉が一般に用いられている。

本書は粉体の創成と評価に関して基礎的観点から精説したものである。6章から成っている。1章では粉碎の
基礎となる破壊について概説されている。2章では粉体の基本的特性, 特に粒子径, 粒子形状, 粒度分布等につ
いて述べられている。3章, 4章は本書の中心をなすもので単粒子破碎について詳述されている。3章では強度
と破碎エネルギー, 破碎エネルギー法則, 力学的性質と Bond の仕事指数との関係等が, 4章では疲労破壊, 衝撃破
碎, 材料力学的性質の荷重速度依存性, 破碎挙動の特異性等が精述されている。5章では集合粉碎について, 特
に粉碎速度, 開回路および閉回路粉碎, 粉碎限界と粉碎助剤, 摩砕による超微粉体の製造等が記されている。6
章では粉体層の破壊について述べられている。粉体層の構造, 粉体のせん断崩壊, 粉体層の引張破断等が記され
ている。

本書は, 模式図や表, 写真, グラフ等を多く用い理解を容易ならしめるよう工夫されている。粉体に携わる研
究者や技術者, 粉体に興味を持っておられる方々それに若い学徒にとって一読すべき好書といえよう。

(金沢大学工学部 黒部 利次)