硬セッコウ系プラスターを用いたポリマーセッコウモルタル の水和特性および物理的性質[†]

若 杉 三 紀 夫* 山 本 高 広**

Hydration Characteristics and Physical Properties of Polymer-Modified Gypsum Mortars Using Anhydrite Plaster

by

Mikio WAKASUGI* and Takahiro YAMAMOTO**

The effects of three types of polymer modification on both hydration characteristics and physical properties of the gypsum pastes and mortars originated from anhydrite plaster have been studied at various polymer-gypsum ratios. The polymer dispersions used were ethylene-vinyl acetate (EVA), polyacrylic ester and styrene-butadiene rubber. The degree of hydration of the gypsum pastes and mortars was examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry and porosity measurement. The setting time of fresh gypsum mortars (polymer-modified and unmodified) as well as the physical properties of hardened gypsum mortars were also measured. The hydration was complete in about 3 days, and the degree of hydration of the polymer-modified gypsum mortars was smaller than that of unmodified mortar. The setting time of gypsum mortars was retarded by the addition of polymer, and was affected by the chemical structure of polymer. The flexural and tensile strengths of the EVA-modified mortar with a polymer-gypsum ratio of 5 % were higher than those of unmodified mortar. Its elastic modulus was the smallest of all, and further EVA-modified mortars showed small linear expansion. From the above test results, the EVA-modified gypsum mortar with a polymer-gypsum ratio of 5 % was shown to be one of the candidates of the better plastering materials for polystyrene and polyurethane foams.

Key words : Polymer modified, Gypsum mortar, Properties and hydration, Polystyrene form, Polyurethane form, Anhydrite plaster

1 は じ め に

最近の建築物には、コンクリートの内断熱材として、ポリスチレンフォームやポリウレタンフォーム等の有機質系発泡材が用いられている。その仕上げには乾式のセッコウボード直張り工法が一般的に採用されているが、内部結露、かびの発生、耐衝撃性および遮音性に劣る等の欠点が指摘されている。湿式工法で仕上げることができれば、上述した問題点は解決される。このような仕上げ用の湿式材料には、乾燥収縮がなく、弾性係数は低く、曲げおよび引張強度は高いという性質が必要とされる。代表的な湿式材料にはセメントモルタル、半水セッコウ系プラスターなどがある。しかし、セメントモルタルは乾燥収縮が大きく、半水セッコウ系プラスターは強度が不十分のため、ひびわれおよびはく離の危険性があり適用できない。

そこで、適用可能な湿式材料の開発を目的として、

乾燥収縮が小さく、強度が高いという特徴を持つ¹⁾硬セッコウ系プラスターに、種々のポリマーディスパージョンを混入したポリマーセッコウペーストおよびモルタル (PGP および PGM : polymer-modified gypsum paste および mortar) の物性を調べた。その結果、ある種の PGM では、前述した性質が付与されることがわかったので、実際の工事に適用し、追跡調査をしたところ、施工後 2～3 年を経ても、ひびわれおよびはく離の発生をみないことが確認された。

本研究では、有機質系発泡断熱材の表面仕上げ材の開発に当たって行った実験のうち、硬セッコウ系プラスターを用いた PGP および PGM の水和特性および物理的性質の測定結果について報告する。実験に当たって、ポリマーディスパージョンの種類および混入量を変えた PGP および PGM の供試体を作製し、粉末 X 線回折法 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)

† 原稿受理 平成 2 年 12 月 6 日 Received Dec. 6, 1990

* 正 会 員 大阪セメント(株)中央研究所 大阪市大正区南恩加島, Central Research Laboratory, Osaka Cement Co. Ltd., Minamiokajima, Taisho-ku, Osaka

** 大阪セメント(株)中央研究所 大阪市大正区南恩加島, Central Research Laboratory, Osaka Cement Co. Ltd., Minamiokajima, Taisho-ku, Osaka

Table I. Chemical compositions and physical properties of II CaSO_4 plaster.

Chemical compositions (%)							Specific gravity	Blaine's specific surface area (cm^2/g)
ig. loss	insol.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3		
2.3	0.2	6.7	3.0	0.5	41.6	43.5	2.94	7250

Table II. Properties of sand.

Cumulative percentage passing (%)						Fineness modulus	Water adsorption (%)	Specific gravity under saturated surface-dry conditions	Chloride content (%)
5 mm	2.5 mm	1.2 mm	0.6 mm	0.3 mm	0.15 mm				
—	100	92	63	21	3	2.21	1.40	2.60	0.001>

Table III. Properties of polymer dispersions.

Type of polymer dispersion	Appearance	Total solids (%)	pH (20°C)	Specific gravity (20°C)	Viscosity (20°C, cP)	Minimum film forming temperature (°C)
EVA	Milk-white	45.8	6.0	1.06	1300	0
PAE	Milk-white	47.6	9.0	1.07	8500	0
SBR	Milk-white	45.1	9.5	1.00	120	0

観察, 元差走査熱量測定 (DSC) による水和物およびポリマーの同定を行い, 細孔径分布を測定し, 凝結時間, 強度, 弾性係数および乾燥収縮等の物性を測定し, ポリマーディスパージョンの種類および混入量が PGP および PGM の水和特性および物理的性質にどのように影響するかを調べ, 考察を加えた。

2 使用材料

2・1 硬セッコウ系プラスター

硬セッコウ系プラスターは, フッ酸製造時に副生する II 型無水セッコウを主成分とし, これに高炉スラグ微粉末, 消石灰, 硬化促進剤および増粘剤を添加して製造される。本試験に使用した硬セッコウ系プラスターの化学成分, 比重および粉末度を Table I に示す。

2・2 骨材

本試験に使用した砂は, 愛知県瀬戸産の山砂を水洗し, 乾燥および粒度調整したもので, その粒度分布, 吸水率, 比重および塩分を Table II に示す。

2・3 ポリマーディスパージョン

本試験に使用したポリマーディスパージョンは, エチレン-酢酸ビニル (EVA) 系, ポリアクリル酸エステル (PAE) 系およびスチレン-ブタジエン合成ゴム (SBR) 系の 3 種類である。それらの外観, 固形分, 比重, pH, 粘度および最低造膜温度を Table III に,

また, それらの主成分ポリマーの基本的な化学構造式を Fig. 1 に示す。

3 試験方法

3・1 供試体の作製および養生

供試体は, 温度 20°C で, 湿度 85% の恒温室内で作製した。所定量の水とポリマーディスパージョンを 30 秒かく拌した後, JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) の機械練り方法に準じて練り混ぜた。

ポリマーディスパージョンの混入量は, 硬セッコウ系プラスターに対して, 固形分の重量比 (P/G) で 0, 1, 2.5, 5 および 10% とした。

ペースト供試体の場合, 水は JIS R 5201 のフロー試験でフロー値が 250 ± 5 となる量とした。モルタル供試体の場合, 砂は重量比でプラスターの 2.5 倍とし, 水はフロー値で 180 ± 2 となる量とした。水量はポリマーディスパージョン中の水分と混和した水との全重量を硬セッコウ系プラスターの重量で除して, W/G で表した。

ペースト供試体は, XRD および SEM 観察に用い, モルタル供試体は, DSC, 細孔径分布, 凝結時間, 圧縮, 曲げおよび引張強度, 圧縮および曲げ弾性係数ならびに長さ変化試験に用いた。ペーストおよびモルタル供試体の配合を Table IV に示す。長さ変化試験用の供試体は温度 20°C, 湿度 60% の気中で, それ以外の供試体は温度 20°C, 湿度 85% の気中で養生した。

3・2 XRD および SEM 観察

材令 3 日および 7 日で寸法 $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ のペースト供試体を 2 mm 以下の粒径に粉碎し, 多量のアセトンで洗浄後, 1 日間減圧乾燥し, 測定用試料とした。XRD には理学電機社製の装置を用い, 測定条件は, $\text{CuK}\alpha$ 線, 40 kV-100 mA, $2\theta = 5 \sim 30^\circ$ とした。

Fig. 1. Outline of chemical structures of polymer dispersions.

Table IV. Mix proportions of PGP and PGM.

Type of paste and mortar	P/G	S/G	W/G	Flow
Unmodified	0	0	0.39	246
	0	2.5	0.44	181
EVA-modified	0.05	0	0.38	247
	0.01	2.5	0.45	182
	0.025	2.5	0.46	182
	0.05	2.5	0.47	181
	0.10	2.5	0.49	178
PAE-modified	0.05	0	0.43	248
	0.01	2.5	0.44	180
	0.025	2.5	0.45	181
	0.05	2.5	0.46	182
	0.10	2.5	0.48	180
SBR-modified	0.05	0	0.23	251
	0.01	2.5	0.44	181
	0.025	2.5	0.45	179
	0.05	2.5	0.45	180
	0.10	2.5	0.48	179

"Notes"

P/G: total solids of polymer dispersion / gypsum.

S/G: sand / gypsum.

W/G: water / gypsum.

SEM 観察には日本電子社製の走査型電子顕微鏡を用い、倍率 100 倍、1500 倍および 3500 倍での観察を行った。

3・3 DSC および細孔径分布

寸法 4×4×16 cm のモルタル供試体を用いて、DSC は材令 14 日で、細孔径分布は材令 3 日、7 日、14 日および 28 日で測定した。試料の調製は XRD および SEM 観察試料と同様に行った。DSC にはリガク社製の装置を用い、 α - Al_2O_3 を基準物質とし、温度範囲を室温から 650°C、昇温速度を 5°C/min とした。細孔径分布の測定には、細孔径 37.5 Å まで測定できるカルボ・エルバ社製の水銀圧入式ポロシメーターを用いた。

3・4 凝結時間

JIS A 6904 (せっこうプラスター) の凝結試験に準じて、温度 20°C、湿度 85% の気中でフレッシュモルタルの凝結時間を測定した。

3・5 圧縮、曲げおよび引張強度

圧縮および曲げ強度は、寸法 4×4×16 cm のモルタル供試体を用いて、引張強度は寸法 4×4×8 cm のモルタル供試体を用いて、材令 3 日、7 日、および

Fig. 2. XRD patterns of unmodified paste and EVA-PGP.

28 日で、島津製作所製の小容量万能試験機を用いて測定した。

3・6 圧縮および曲げ弾性係数

ASTM C469 (Static Modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression) に準じて、材令 7 日および 28 日で、寸法 $\phi 10 \times 20$ cm の円柱モルタル供試体の圧縮弾性係数を測定した。また、日本建築学会の「GRC の曲げ試験方法 (案)」に準じて、材令 7 日および 28 日で、寸法 25×5×1 cm のモルタル供試体を用いて曲げ弾性係数を測定した。

3・7 長さ変化

JIS A 1129 (セメントおよびコンクリートの長さ変化試験方法) のコンパレーター法に準じて、寸法 4×4×16 cm のモルタル供試体を用い、打設後 1 日を基長として長さ変化を測定した。

4 試験結果および考察

4・1 XRD

PGP の XRD の測定結果の一例として、材令 3 日および 7 日における未混入セッコウペーストと P/G 5% の EVA 系の PGP の測定結果を Fig. 2 に示す。また、Table V には、その粉末 X 線回折結果より二水および無水セッコウのメインピーク ($2\theta = 11.7^\circ$ および 25.5°) の高さ比を算出した結果を示す。これより水和反応の程度を比較すると、PGP の水和率は、いずれも未混入セッコウペーストより小さく、

PAE 系 PGP < SBR 系 PGP < EVA 系 PGP < 未混入セッコウペースト

の順であった。また、材令 3 日と 7 日で水和率を比較すると、いずれもほとんど変化していないので、セッ

Table V. Hydrated / unhydrated gypsum ratio of PGP.

Age (day)	Hydrated/unhydrated gypsum ratio of peak height			
	Unmodified	EVA-modified	PAE-modified	SBR-modified
3	2.06	1.32	0.42	0.76
7	2.07	1.19	0.49	0.60

"Notes"; Hydrated gypsum: $2\theta = 11.7^\circ$.Unhydrated gypsum: $2\theta = 25.5^\circ$.

Fig. 3. SEM micrographs of unmodified paste ($\times 1500$).

Fig. 4. SEM micrographs of EVA-PGP with P/G of 5% ($\times 3500$).

コウの水和反応は材令3日ではほぼ完了しているものと考えられる。

未混入セッコウペーストおよびPGPは、いずれも材令3日で $2\theta=9.1^\circ$ のエトリンガイトのピークが見られ、材令7日では消失しており、モノサルフェート相に転移したものと考えられる。

4・2 SEM観察

PGPのSEM観察結果の一例として、材令3日での未混入セッコウペーストの空げき部分のSEM写真をFig. 3に、 P/G 5%のEVA系PGPの空げき部分のSEM写真をFig. 4に示す。Fig. 3の空げき部分では硬化体に膨張性を付与するエトリンガイトの針状結晶が見られ、Fig. 4では角柱状の二水セッコウの結晶と半透明質のりん片状のポリマーフィルム相が見られた。

ポリマーディスページョンの界面活性作用によって、PGP中に連行された数十～数千 μm の気泡内では、水和物の結晶がよく成長しており、気泡以外の部分と比較して、二水セッコウやエトリンガイトの結晶が多く存在していた。また、材令3日と7日で比較すると、二水セッコウの量および結晶の大きさに大差はなかった。

4・3 DSC

PGMのDSC測定結果をFig. 5に示す。ポリマー

Fig. 5. DSC curves for PGM.

ディスページョンの種類に関係なく、どのPGMも 100°C 、 $150\sim 170^\circ\text{C}$ 、および 580°C に吸熱ピークがみられた。 100°C および $150\sim 170^\circ\text{C}$ のピークは、セッコウの二水塩から半水塩および半水塩からⅢ型無水塩への転移反応に伴うものであり、 580°C のピークは骨材の主成分である石英の相転移によるものと考えられる。

また、 $200\sim 500^\circ\text{C}$ にかけて、ポリマーの燃焼によるなだらかな発熱ピークが見られ、ポリマーディスページョンの種類によってピークの形状が異なっていた。既知のポリマーディスページョンについては、ピークの形状からある程度、種類を同定することができ、ピークの面積から P/G を推定することができるものと考えられる²⁾。

4・4 細孔径分布

未混入セッコウのモルタルおよび P/G 5%のEVA系PGMの細孔径分布の測定結果をFig. 6に示

Fig. 6. Pore size distribution of unmodified mortar and EVA-PGM.

す。いずれも3日以上材令では細孔量の変化はほとんどなかったので、PGMの水和反応は3日ではほぼ完了しているものと考えられる。EVA系PGMでは、未混入セッコウモルタルと比較して、7500~75000 Åの細孔が多く、これはポリマーディスページョンの界面活性作用により連行された空気によるものと考えられる。また、738 Å以下の細孔が少なく、これはポリマーにより充てんされたためと考えられる。³⁾

4・5 凝結時間

PGMの凝結時間は、Fig. 7に示すようにP/Gの増加に伴って遅延され、同じP/Gでは、

未混入セッコウモルタル < SBR系PGM < EVA系PGM < PAE系PGM

の順で凝結時間が長くなり、P/G 5%では、未混入セッコウモルタルの約5時間に対して、SBR系PGMで約7時間、EVA系PGMで約8時間、PAE系PGMで約10時間の終結時間であった。

これはFig. 1に示したように、SBR系ポリマーが分子構造中に酸素原子を含む官能基をほとんど持たないのに対して、PAE系ポリマーではアルコキシカルボニル基(—COOR)を、EVA系ポリマーではメトキシカルボニル基(—OCOCH₃)を有し、これらの官能基の遅延作用によるものと思われる。また、P/Gの増加に伴って遅延されるのは、同じフロー値にするW/Gが増加していることの影響も考えられる。

4・6 圧縮、曲げおよび引張強度

P/G 5%のPGMについて、材令と圧縮、曲げおよび引張強度の関係をそれぞれFig. 8, Fig. 9およびFig. 10に示す。また、材令28日におけるP/GとPGMの圧縮、曲げおよび引張強度の関係をそれぞれFig. 11, Fig. 12およびFig. 13に示す。

SBR系ポリマーディスページョンを混入したβ半水セッコウモルタルの圧縮強度が未混入よりも低下することは既に報告されている⁵⁾。本研究でも、いずれの

Fig. 7. Relationship between setting time and P/G.

ポリマーディスページョンを用いても、P/Gの増加に伴って圧縮強度は低下することが確認された。同じP/Gでは、

PAE系PGM = SBR系PGM < EVA系PGM < 未混入セッコウモルタル

の順であった。

曲げ強度は、PAE系およびSBR系PGMでは、P/Gの増加に伴って低下するのに対して、EVA系PGMではP/G 5%で未混入セッコウモルタルより大きくなる傾向がみられた。

引張強度は、P/G 1%で、

PAE系PGM < SBR系PGM < EVA系PGM < 未混入セッコウモルタル

の順で大きく、PAE系PGMでは1%以上のP/Gでもほとんど変わらないのに対して、SBR系およびEVA系PGMでは増加し、特に、EVA系PGMでは、未混入セッコウモルタルを上回る引張強度が得られた。

EVA系PGMにおける曲げおよび引張強度の増大は、水和物および骨材間げきにおけるポリマー架橋構

Fig. 8. Effect of type of polymer dispersion on compressive strength of PGM.

Fig. 9. Effect of type of polymer dispersion on flexural strength of PGM.

Fig. 10. Effect of type of polymer dispersion on tensile strength of PGM.

Fig. 11. Relationship between compressive strength and P/G .

Fig. 12. Relationship between flexural strength and P/G .

Fig. 13. Relationship between tensile strength and P/G .

造の形成によるものと考えられる。また、硬セッコウ系プラスターにおけるセッコウの水和反応は前述のように、材令3日ではほぼ完了しているにもかかわらず、強度は材令7日、28日と増大している。これは、一般的にセッコウ硬化体の細孔に存在する水分が結晶の絡み合い抵抗を減少させ、強度を低減させるといわれており、したがって、乾燥に伴って細孔水が減少して強度が増大したためと考えられる。また、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性による強度発現も一部影響しているものと考えられる。

4・7 弾性係数

材令28日における P/G と PGM の圧縮および曲げ弾性係数の関係をそれぞれ Fig. 14 および Fig. 15 に示す。圧縮および曲げ弾性係数は、 P/G の増加に伴って低下し、同じ P/G では、

EVA系 $PGM \leq$ SBR系 $PGM <$ PAE系 $PGM <$ 未混入セッコウモルタル

の順であった。

P/G 5% の PGM における圧縮弾性係数は、未混入セッコウモルタルと比較して、EVA系およびSBR系 PGM で約70%、PAE系 PGM で約20%低

Fig. 14. Relationship between static elastic modulus and P/G .

Fig. 15. Relationship between flexural elastic modulus and P/G .

下し、また、それらの曲げ弾性係数は、EVA系 PGM で約60%、SBR系 PGM で約50%、PAE系 PGM で約30%低下した。

弾性係数に関する試験結果は、必ずしも強度試験結果と対応するものではなかったが、一般的に、ポリマーセメントモルタルまたはコンクリートでもポリマーの種類および P/G によって弾性係数が相当に異なり、強度試験結果と対応しないことが報告されている。

4・8 長さ変化

P/G 5% の PGM の長さ変化を Fig. 16 に示す。

EVA系 PGM では、弱膨張パターンを、SBR系 PGM では、未混入セッコウモルタルとEVA系 PGM の中間的なパターンを、また、PAE系 PGM では、未混入セッコウモルタルよりも早い時期に収縮に向うパターンを示すなど、ポリマーディスパージョンの種類によって膨張収縮の挙動パターンが異なっていた。

弱膨張パターンをとるEVA系 PGM でも、Fig. 17 に示すように、 P/G が5%から2.5%、1%と少なくなるにつれて膨張も減少し、未混入セッコウモルタルの挙動パターンに近づく傾向がみられた。

Fig. 16. Effect of type of polymer dispersion on length change of PGM.

Fig. 17. Relationship between length change and P/G of EVA-PGM.

本来、セッコウの水和生成物は無収縮性を示すのに対して、未混入セッコウモルタルでは 1.8×10^{-4} 程度の膨張性を示した後、 -1.2×10^{-4} 程度の収縮性を示している。初期の弱膨張性はセッコウと高炉スラグ微粉末の水和反応によるエトリンガイト ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) の生成によるものであり、その後の収縮はエトリンガイトのモノサルフェート相 ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) への転移および高炉スラグ微粉末とセッコウの水和反応により生成するカルシウムシリケート水和物 (CSH ゲル) およびカルシウム

アルミネート水和物 (CAH ゲル) の収縮性の起因するものと考えられる。

5 ま と め

硬セッコウ系プラスターとポリマーディスパージョンを用いた PGM の水和反応は、ポリマーの種類および混入量に関係なく、材令 3 日では完了していた。PGM の水和率は未混入セッコウモルタルより小さく、またポリマーの種類によって異なり、

PAE 系 PGM < SBR 系 PGM < EVA 系 PGM < 未混入セッコウモルタル

の順であった。PGM の凝結時間は P/G の増加に伴って遅れ、遅延の程度はポリマーの種類によって異なり、ポリマーの化学構造に影響されていた。

P/G 5% の EVA 系 PGM の曲げおよび引張強度は、未混入セッコウモルタルに比べて、それぞれ 10% および 20% 高く、24 および 42 kgf/cm^2 であった。その圧縮弾性係数は同じ P/G で最も低く、 $4 \times 10^4 \text{ kgf/cm}^2$ であり、また EVA 系 PGM の長さ変化は弱膨張性を示した。

これらの試験結果より、 P/G 5% の EVA 系 PGM が、ポリスチレンフォームおよびポリウレタンフォームにより適する湿式材料の一候補であることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) 嶋谷宏文, 四方良一, 三橋道雄, 中川民郎, 檀原義明, 大阪セメント技報, 45, 60 (1979).
- 2) 嶋谷宏文, 辻本 博, 若杉三紀夫, 四方田信明, 渡辺健治, 大阪セメント技報, 53, 29 (1986).
- 3) A. T. D. Gorton, T. D. Pendle, Rubber Development, 18, 2, 43 (1965).
- 4) 山本泰彦, セメント技術年報, 27, 148 (1973).
- 5) 古川 宏, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (近畿), p. 251 (1980).
- 6) 関谷道夫, “石膏”, p. 229 (1964) 技報堂
- 7) 橋本 寛, 大浜嘉彦, 日本建築学会東北支部研究報告集, 31, 119 (1978).