ホットプレス成形による MDF セメント硬化体の耐水性改善[†]

大 濱 嘉 彦* 小 林 利 充** 出 村 克 宣*

Improvement in Water Resistance of Macrodefect-Free (MDF) Cements by Application of Hot Press Molding Process

by

Yoshihiko OHAMA*, Toshimitsu KOBAYASHI** and Katsunori DEMURA*

In general, MDF (macrodefect-free) cements are produced by using portland cements and water-soluble polymers, and applying mechanochemical processing techniques at very low water-cement ratios, and have flexural strengths of 50 to 70MPa under dry conditions. However, MDF cements have a poor water resistance because of the nature of the water-soluble polymers used, therefore, the precast products made of MDF cements have not been commercialized in the world. MDF cements using a portland cement, a water-soluble polyacrylamide, an epoxy resin and a phenol resin are prepared with various mix proportions by applying a kneader mixing process, hot press molding process and heat cure, and tested for water resistance through a change in flexural strength and water absorption during water immersion. The effects of the mix proportions for the hot press molding process on the water resistance of MDF cements are examined to find out the effective processing techniques for improving their water resistance. As a result, the water resistance of MDF cements is markedly improved by applying the hot press molding process and heat cure to them with the optimum mix proportions, i. e., a polyacrylamide content of 6.0%, an epoxy resin content of 6.0%, a phenol resin content of 2.0% and a water-cement ratio of 8.0%. The application of the hot press molding process to MDF cements is considered to be effective for the simplification of their manufacturing process.

Key words: Flexural strength, Macrodefect-free (MDF) cement, Polyacrylamide, Epoxy resin, Phenol resin, Hot press molding process, Heat cure

1 緒 言

Macrodefect-free (MDF) セメント硬化体は、1981 年にイギリスの ICI 社より、セメントに水溶性ポリマーを添加し、極めて低い水セメント比 (8 ~ 20%) で、メカノケミカルの効果を応用する手法によって、高曲げ強度を持つセメント系複合材料として開発された。¹⁾ その曲げ強度は、乾燥条件下において、普通ポルトランドセメントを用いた場合には 50 ~ 70MPa¹⁾、アルミナセメントを用いた場合には 100 ~ 150MPa にも達する。²⁾ しかしながら、使用されるポリマーが水溶性であることに起因して、その耐水性の不良が指摘されている。^{3), 4)} これまでに、MDF セメント硬化体の耐水性改善については、イソシアネート化合物中に浸漬し、その表面に耐水性のあるウレタン層を形成させる方法⁵⁾、架橋剤を用いて水溶性ポリマーを架橋させ、ポリマー自体を改質する方法⁶⁾、加熱養生やオートクレーブ養生⁷⁾ などの試みがあり、ある程度の耐水性の改善は見られるものの、抜本的な改善には至っていない。

著者らは、これまでに、硬化剤を用いずに、エポキシ樹脂 (主剤) のみをセメントモルタルに混入するだけで、エポキシ樹脂の硬化反応が起こり、その物理的性質および耐久性が著しく改善されることを明らかにしている。⁸⁾

従って、その構成成分のほとんどがセメントである MDF セメント硬化体中に、硬化剤無添加エポキシ樹脂を混入することによって、同様の硬化反応が期待でき、耐水性が著しく改善された MDF セメント硬化体の製造を可能にしている。⁹⁾ 本研究の目的は、このようなエポキシ樹脂を混入する製造法で得られる MDF セメント硬化体の耐水性を更に改善するために、フェノール樹脂の混和、ホットプレス成形と加熱養生を組み合わせた製造法を適用することにある。フェノール樹脂の混和とホットプレス成形の適用では、加圧締固めによる組織のち密化、セメントの水和、水溶性ポリマーの加水分解、セメント水和物とエポキシ樹脂の反応並びに硬化剤として働く水溶性ポリマーおよびフェノール樹脂によるエポキシ樹脂の硬化の促進などに基づいて、成形直後における高強度の発現が期待される。更に、成形後における加熱養生の適用では、ホットプレス成形中に起こる各種の化学反応が一層促進され、強度の増進と耐水性の改善が図られるものと考ええる。

本研究では、耐水性に劣る水溶性ポリマーの使用量 (混入率) を減じて、成形性と曲げ強度発現を液状ポリマーであるエポキシ樹脂に依存させ、更に、熱硬化するフェノール樹脂を併用混入し、ホットプレス成形を適用

[†] 原稿受理 平成 12 年 11 月 8 日 Received Nov. 8, 2000

* 正 会 員 日本大学工学部建築学科 〒963-8642 郡山市田村町, Dept. of Architecture, College of Eng., Nihon Univ., Tamura-machi, Koriyama, 963-8642

** 西松建設(株)技術研究所 〒242-8520 大和市下鶴間, Technical Res. Inst., Nishimatsu Construction Co., Shimotsuruma, Yamato, 242-8520

する方法を用いて MDF セメント硬化体を製造し、その耐水性を検討している。

2 使用材料

2・1 セメント

セメントとしては、JIS R 5210（ポルトランドセメント）に規定する普通ポルトランドセメントを使用した。セメントの性質を Table I に示す。

2・2 ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては、水溶性ポリマーであるポリアクリルアミド（PAA）、液状ポリマーであるビスフェノール A 型エポキシ樹脂（diglycidyl ether of bisphenol A）および熱硬化性粉末状ポリマーであるノボラック型フェノール樹脂を使用した。ポリマー混和剤の性質を Table II、Table III、Table IV および Fig. 1 に示す。

Table I. Physical Properties and Chemical Compositions of Cement.

Density (g/cm ³)	Blaine Specific Surface (cm ² /g)	Setting Time (h-min)		Compressive Strength of Mortar (MPa)		
		Initial Set	Final Set	3d	7d	28d
3.16	3250	2-13	3-06	16.1	26.0	43.1
Chemical Compositions (%)						
MgO		SO ₃		ig. loss		
1.5		1.9		1.4		

Table II. Properties of Polyacrylamide.

Chemical Formula	Molecular Weight	Particle Size (μm)	Density (g/cm ³)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$	1300 × 10 ⁴	125	1.30

Table III. Properties of Epoxy Resin.

Epoxy Equivalent	Molecular Weight	Hue (Gardner)	Density (g/cm ³)	Viscosity (mPa·s, 20°C)
185	380	0.2-0.4	1.17	13100

Table IV. Properties of Phenol Resin.

Chemical Formula	Molecular Weight	Particle Size (μm)	Density (g/cm ³)
$(\text{HOH}_2\text{O})_m \left\{ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right\}_n (\text{CH}_2\text{OH})_m$	170-200	35	1.20

Fig. 1. Constitutional Formula of Epoxy Resin.

Note* : Average degree of polymerization (n = 0.1-0.2).

3 試験方法

3・1 供試体の作製

Table V に示す調合の MDF セメントペーストを、次の手順で調製し、供試体を作製した。まず、セメントおよび水溶性ポリマーを 1min 空練りした後、水および液状ポリマーを混入し、Z 形混合翼を持つ双腕形こねまぜ機を用いて 10min 練混ぜ、MDF セメントペーストを調製した。その後、MDF セメントペーストをホットプレスを用いて、温度 140℃、圧力 17.0MPa、プレス時間 15min の条件下でシート状に成形して、寸法 25 × 100 × 2mm に切断したものを供試体とした。又、ホットプレス成形後、2h 200℃加熱養生して作製した供試体についても、同様に試験を行った。

なお、予備実験によって、直径 100μm を超える細孔、すなわち、“macrodefect”^{10), 11)} が存在しないことを確認している。

3・2 曲げ強度試験

インストロン万能試験機を用いて、クロスヘッド速度 2mm/min で、中央集中載荷法（スパン：80mm）によって、48h 20℃の水中浸漬前後の供試体の曲げ強度試験を行った。なお、曲げ強度試験により求めた水中浸漬前後の曲げ強度から、次式によって残留強度を算出した。

残留強度 (%) = (σ_i/σ₀) × 100

ここに、σ₀：水中浸漬前の供試体の曲げ強度 (MPa)

σ_i：水中浸漬後の供試体の曲げ強度 (MPa)

3・3 吸水率試験

48h 20℃の水中に浸漬して供試体の吸水率試験を行い、水中浸漬前後の供試体の質量を測定し、次式によって吸水率を算出した。

Table V. Mix Proportions of Hot Press-Molded MDF Cements.

Mix No.	Water- Cement Ratio (%)	Mix Proportions (mass%)				
		Cement	PAA	Epoxy Resin	Phenol Resin	Water
1	8.0	100	6.0	0	0	8.0
2	8.0	100	6.0	3.0	0	8.0
3	8.0	100	6.0	0	3.0	8.0
4	8.0	100	6.0	3.0	3.0	8.0
5	8.0	100	6.0	5.0	2.0	8.0
6	8.0	100	6.0	5.0	5.0	8.0
7	8.0	100	6.0	6.0	0	8.0
8	8.0	100	6.0	6.0	1.0	8.0
9	8.0	100	6.0	6.0	2.0	8.0
10	8.0	100	4.0	3.0	3.0	8.0
11	8.0	100	4.0	8.0	0	8.0

$$\text{吸水率}(\%) = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$$

ここに、 W_0 ：水中浸漬前の供試体の質量 (g)

ここに、 W_1 ：水中浸漬後の供試体の質量 (g)

4 試験結果および考察

Fig. 2 には、ホットプレス成形した MDF セメント硬化体の 48h 水中浸漬前後の曲げ強度および残留強度と調合条件の関係を示す。ポリアクリルアミド系 (調合 No.1) MDF セメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、それぞれ、56.0 および 18.0MPa であり、水中浸漬後の曲げ強度は著しく低下する。耐水性検討のための基準となるポリアクリルアミド系 (調合 No.1) MDF セメント硬化体と比較して、ポリアクリルアミド-エポキシ樹脂系 (調合 No.2, 7 および 11) およびポリアクリルアミド-フェノール樹脂系 (調合 No.3) MDF セメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は大きいのか又は小さいが、その残留強度から見た耐水性はほとんど改善されない。特に、このようなポリマー混和剤の 2 種類の組合せを含む MDF セメント硬化体では、フェノール樹脂混入の効果はほとんど認められない。同様に、ポリアクリルアミド系 (調合 No.1) MDF セメント硬化体と比較して、ポリアクリルアミド-エポキシ樹脂-フェノール樹脂系 (調合 No.4 から 6 および No.8 から 10) MDF セメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度およびその残留強度から見た耐水性は、一部の例外はあるものの、ポリアクリルアミド混入率、エポキシ樹脂混入率およびフェノール樹脂混入率が大きいほど改善される傾向にある。この場合、セメント水和物としての $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からの水酸化物イオンだけでなく、ポリアクリルアミドおよびフェノール樹脂がエポキシ樹脂の硬化剤として作用する可能性も示唆される。^{12), 13)} 11 種の調合の MDF セメント硬化体の中で水中浸漬後の曲げ強度および残留強度の最高値を与えるものは、調合

No.6 および 9 のポリアクリルアミド-エポキシ樹脂-フェノール樹脂系 MDF セメント硬化体である。この場合の水中浸漬後の曲げ強度および残留強度は、調合 No.6 において 32.0MPa および 62%，又、調合 No.9 において 30.0MPa および 50% である。このようなポリマー混和剤 3 種類の組合せを含む系の MDF セメント硬化体においては、フェノール樹脂もエポキシ樹脂との併用によって、その効果が顕著に現れる。これは、前述したように、フェノール樹脂がエポキシ樹脂の硬化剤として働く可能性があり、¹³⁾ エポキシ樹脂の硬化を助長させ、MDF セメント硬化体の水中浸漬後の曲げ強度および残留強度が向上したものと推察される。しかしながら、ホットプレス成形のみでは、MDF セメント硬化体の耐水性が抜本的に改善されたとは言いきれない。

Fig. 3 には、ホットプレス成形後に加熱養生した MDF セメント硬化体の 48h 水中浸漬前後の曲げ強度および残留強度と調合条件の関係を示す。ポリアクリルアミド混入率、エポキシ樹脂混入率、フェノール樹脂混入率および水セメント比にかかわらず、一部の例外を除き、加熱養生 MDF セメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、加熱養生しない MDF セメント硬化体のそれよりも高くなる傾向にある。その傾向は、ポリアクリルアミド-エポキシ樹脂-フェノール樹脂系 (調合 No.4 から 6 および No.8 から 10) MDF セメント硬化体において顕著である。特に、加熱養生した調合 No.9 の MDF セメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は、それぞれ、100.0 および 92.0MPa に達し、加熱養生しないものの約 1.5 ～ 3.0 倍となる。これは、ポリアクリルアミドおよびフェノール樹脂によるエポキシ樹脂の硬化が促進されることに起因するものと推察される。ポリアクリルアミド混入率、

Fig. 2. Mix Proportions vs. Flexural Strengths before and after 48-h Water Immersion of Hot Press-Molded MDF Cements.

Fig. 3. Mix Proportions vs. Flexural Strengths before and after 48-h Water Immersion of Hot Press-Molded and Heat-Cured MDF Cements.

エポキシ樹脂混入率, フェノール樹脂混入率および水セメント比にかかわらず, 一部の例外を除き, 加熱養生した MDF セメント硬化体の残留強度は, 加熱養生しないもののそれよりも高くなる傾向にある。この傾向は, ポリアクリルアミド-エポキシ樹脂-フェノール樹脂系 (調合 No.4 から 6 および No.8 から 10) MDF セメント硬化体において顕著である。特に, 加熱養生した調合 No.9 の MDF セメント硬化体の残留強度は 92.0% に達し, 加熱養生しないもののそれの約 2.0 倍となる。

Table VI には, ホットプレス成形および, ホットプレス成形後に加熱養生した MDF セメント硬化体の 48h 吸水率と調合条件の関係を示す。一般に, ポリアクリルアミド系 (調合 No.1), 調合 No.2 および 11 のポリアクリルアミド-エポキシ樹脂系, ポリアクリルアミド-フェノール樹脂系 (調合 No.3) および調合 No.10 のポリアクリルアミド-エポキシ樹脂-フェノール樹脂系 MDF セメント硬化体の吸水率は, 他の調合の MDF セメント硬化体のそれよりも大きく, 加熱養生を適用してもほとんど改善されず, 一部の例外はあるものの, それらの残留強度とも対応しており, 耐水性が劣る傾向にある。調合 No.3 の MDF セメント硬化体の吸水率は 6.7% で最も大きく, その残留強度が最も小さい。吸水率 3.0% 未満の MDF セメント硬化体は, 調合 No.4 から 6 および No.8 から 9 のポリアクリルアミド-エポキシ樹脂-フェノール樹脂系および調合 No.7 のポリアクリルアミド-エポキシ樹脂系である。加熱養生の適用によって, これらの吸水率は相当に低下する傾向にあり, 調合 No.5, 6, 8 および 9 の場合は, 2.0% 未満の吸水率を与え, ほぼ残留強度に対応しており, 耐水性に優れるといえる。又, ポリアクリルアミド-エポキシ樹脂系 (調合 No.2, 7 および 11) およびポリアクリルアミド-エポキシ樹脂-フェ

ノール樹脂系 (調合 No.4 から 6 および No.8 から 10) MDF セメント硬化体の吸水率は, エポキシ樹脂混入率の増加に伴って減少する傾向にある。

5 結 論

以上の試験結果を総括して結論づければ, 次の通りである。

普通ポルトランドセメントに対して, 水溶性ポリマーであるポリアクリルアミド, エポキシ樹脂およびフェノール樹脂を併用混和し, ホットプレス成形後に加熱養生することで, MDF セメント硬化体の耐水性は著しく改善される。特に, 水溶性ポリマーであるポリアクリルアミド 6.0%, エポキシ樹脂 6.0%, フェノール樹脂 2.0% および水セメント比 8.0% の調合で製造することで, MDF セメント硬化体の水中浸漬前後の曲げ強度は, それぞれ, 100.0 および 92.0MPa, 更に, 残留強度は 92% に達し, 従来のものに比べ¹⁾耐水性に優れた MDF セメント硬化体の製造が可能になる。又, ホットプレス成形の適用は, 製造工程を簡略化できることから有効であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendall, *Nature*, **289**, 388 (1981).
- 2) 後藤誠史, 小谷田秀雄, 安田栄一, 木村修七, セメント技術年報 37, 109 (1983).
- 3) P. P. Russell, J. Shunkwiler, M. Berg and J. F. Young, "Ceramic Transactions, V.16, Proceedings of the Conference on Advances in Cementitious Materials", p.501 (1991) American Ceramic Society, Westerville.
- 4) G. V. Chandrashekhar and M. W. Shafer, *J. Materials Science*, **24**, 3353 (1989).
- 5) J. F. Young, "Materials Research Society Symposium, V.179, Specialty Cements with Advanced Properties", p.101 (1991) Materials Research Society, Pittsburgh.
- 6) J. A. Lewis and M. A. Boyer, *Advanced Cement Based Materials*, **2**, 2 (1995).
- 7) 小林利充, 大濱嘉彦, 出村克宣, コンクリート工学論文集, **8**, 1, 225 (1997).
- 8) 大濱嘉彦, 出村克宣, 内川 浩, セメント・コンクリート論文集, No.49, 252 (1995).
- 9) 落合香織, 大濱嘉彦, 出村克宣, 小林利充, コンクリート工学年次論文報告集, **19**, 1, 529 (1997).
- 10) K. Kendall, A. J. Howard and J. D. Birchall, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **310**, 139 (1983).
- 11) J. F. Young and M. Berg, "Proceedings of the 5th Symposium on Better Ceramics through Chemistry", Vol. 271, p. 609 (1992) Materials Research Society, Pittsburgh.
- 12) 垣内 弘編著, "新エポキシ樹脂", p.5 (1994) 昭晃堂.
- 13) 室井宗一, "わかりやすいエポキシ樹脂", p.39 (1994) 工文社.

Table VI. Mix Proportions vs. Water Absorption after 48-h Water Immersion of Hot Press-Molded, and Hot Press-Molded plus Heat-Cured MDF Cements.

Mix No.	Mix Proportions (mass% of cement)			Water Absorption (%)		
	PAA	Epoxy Resin	Phenol Resin	Water	Hot Press Molding	Hot Press Molding plus Heat Cure
1	6.0	0	0	8.0	3.1	4.3
2	6.0	3.0	0	8.0	3.7	3.8
3	6.0	0	3.0	8.0	6.7	6.4
4	6.0	3.0	3.0	8.0	2.9	2.6
5	6.0	5.0	2.0	8.0	2.9	1.6
6	6.0	5.0	5.0	8.0	2.3	1.9
7	6.0	6.0	0	8.0	2.5	2.1
8	6.0	6.0	1.0	8.0	2.3	1.0
9	6.0	6.0	2.0	8.0	2.1	1.2
10	4.0	3.0	3.0	8.0	3.3	2.2
11	4.0	8.0	0	8.0	4.1	4.4