合成高分子を含むコンクリート材料

西岡 達夫*・小林 貞雄*

Tatsuo NISHIOKA* and Sadao KOBAYASHI*

I. 緒 言

コンクリートは古い歴史をもち、すぐれた材料であるが、一方、たとえば(イ)引張強度や曲げ強度が小さく、(ロ)吸水率が大いなどの欠点がある。上記(イ)の欠点は、コンクリートの素材であるセメントと骨材(砂や砂利)との結合が不十分であることに起因する。また(ロ)の原因は、コンクリートを成形する際作業性をよくするために、セメントの必要水和水量以上の余剰な水を用いて流動性を与えるので、この余剰水が硬化したコンクリートから空气中に蒸発してその内部に連続した空隙ができることによる。こうした欠点を改良するために、コンクリートに合成高分子を加えて、一種の複合材料とすることが試みられている。そういう材料のうち、通常のセメントコンクリートに合成高分子を含有するものとして、ポリマー含浸コンクリート(以下 PIC)、およびポリマーセメントコンクリート(以下 PCC)があり、また骨材と樹脂とからなるものとしてレジンコンクリート(以下 REC)がある。

複合材料では、それを構成する物質を一般に素材と呼び、素材はさらに使用目的や量の割合によって基材とフィラーとに区別される。さらに、基材はバインダーとかマトリックスと呼ばれたり、フィラーは機能(形状)によって充てん剤(粉粒体)とか強化材(繊維)と呼ばれたりしている。

また、これらの素材を複合化する方法は複合過程と呼

- * 三井東圧化学(株)本社企画部 ( )
- * Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Planning Dept. ( )
- * 三井東圧化学(株)総合研究所 ( )
- * Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Research Center ( )

ばれている。

REC では基材が熱硬化性樹脂で、フィラーは砂や砂利である。また、PIC や PCC では普通コンクリート側も連続した構造をもち、合成高分子の使用量も 10% 程度であるところから、どちらを基材と見なすかは意見の別れるところである。本稿では、高弾性率の素材(無機物側)をすべてフィラーと見なしている。

II. レジンコンクリート(略称 REC)

1. 組成 REC の素材には、バインダーとして不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂などが使用される。また充てん剤には、川砂、碎石、ケイ砂、炭酸カルシウム粉末などが使用される。バインダーの使用量は 5~20 wt% であり、一方充てん剤はこのバインダー使用量を少なくして、しかも強度が維持できるような粒度分布をもっている必要がある。充てん剤はセメントコンクリートの例にならって骨材と呼ばれることが多い。充てん剤の水分は、バインダーとの接着を良好にするために 0.5% 以下にすることが好ましい。上記のバインダーは使用前は液体であるから、充てん剤と混合した後硬化させるために硬化剤が使用される。硬化剤は、不飽和ポリエステルの場合有機ラジカル開始剤およびその分解促進剤が用いられる。表 1 にはこの配合の一例を示す。

表 1 REC の配合例

不飽和ポリエステル樹脂	10(%)
炭酸カルシウム	12
細砂 (0.1~0.8 mm 径)	20
粗砂 (0.8~4.8 ")	25
砂利 (4.8~20 ")	33
その他 ガラスチョップ	少量
硬化剤	少量
促進剤	少量

2. 複合過程 REC 複合過程は素材の混合と注型である。混合にはミキサーが用いられる。REC は工事

現場でも、工場生産でも用いられている。そしていずれの使用先でも、この複合過程は同じである。充てん剤、バインダーおよび硬化剤を混練したものを型に流して硬化させ、工場現場ではそのまま、また工場では脱型して成形体を取り出し REC 製品を得る。

3. REC の特性 REC の物性値については、もっともよく使用されている不飽和ポリエステル系のものを例示する。不飽和ポリエステル系の中でも使用する樹脂によって強度が異なる。すなわち、22°C における曲げ強度がオルソフタル酸タイプで約 300 kg/cm²、イソフタル酸タイプで約 250 kg/cm²、ビスフェノールタイプで約 200 kg/cm² となる。表 2 には一般に得られる REC の物性値を示した。また比較のため、普通ポルトランドセメントコンクリートのそれとも併記した。前者と後者を

表 2 REC の物性表

項 目	単 位	REC	普通ポルトランドセメントコンクリート
比 重	—	2.2~2.5	2.3~2.4
引張強度	Kg/cm ²	90~140	20~70
引張弾性率	"	15~35×10 ⁴	20~40×10 ⁴
曲 げ 強 度	"	140~350	10~40
圧 縮 強 度	"	800~1,600	100~600
耐 摩 耗 性	g	1.05	2.4
熱 膨 張 率	cm/cm・°C	1.5~2.5×10 ⁻⁵	1.0~1.2×10 ⁻⁵
熱 伝 導 率	Kcal/m・h・°C	0.3~0.5	1.2~1.3
絶 縁 抵 抗	MΩ	8~10×10 ⁵	
体積固有抵抗	Ω・cm	10 ¹⁰ ~10 ¹²	
表面固有抵抗	Ω	10 ¹⁰ ~10 ¹²	
耐 電 圧	KV/mm	3~5	
誘 電 率		2~5	
耐アーク性	Sec	>190	
吸 水 率	%	0.13	

比較すると前者には次のような長所、短所がある。(イ)、早期に高強度を発現できる。(ロ)、硬化速度のコントロールが容易、(ハ)、力学的性質が大である、(ニ)、耐薬品性(特に耐酸性)が優れている、(ホ)、連続した空隙が少ない(透水性がなく凍結融解抵抗大)、(ヘ)、電気絶縁良好、(ト)、耐火性、耐熱性は悪い、(チ)、成形時の骨材の水分管理、樹脂の取り扱いなどに注意を要するなど。

そして、高強度を生かして成形体の肉厚をうすくして軽量化をはかり普通コンクリート製品の 1/3 程度の重量の成形体得られるため、その成形体を用いることにより従来の重い成形体と比較して、工事が容易となるという利点が注目されている。

4. REC の用途 REC のバインダーは既述のように不飽和ポリエステル樹脂が大部分であるので、本項ではその応用例を中心に述べていく。まず工事現場で施

工に用いられる例としては、工場床、廃液溝、廃液中和沈でん槽、道路、滑走路などがある。また成形体としては、ブロックマンホール、側溝板、U字溝、パイル、パイプ、護岸用棚板、人造大理石などがある。これらの用途に使用された不飽和ポリエステル樹脂の量は表 3 および表 4^{*1)} に示す通りである。

表 3 不飽和ポリエステル樹脂の用途別需要量^{*1)} (単位: t)

区分	品 目	47 年		48 年	
		需 要 量	百分率	需 要 量	百分率
F R P	建設資材	51,600	36.1	68,300	39.3
	輸送機器	14,100	9.9	22,800	13.1
	工業機械	16,800	11.8	21,000	12.1
	その他	13,000	9.1	12,900	7.4
	小 計	95,500	66.9	125,000	71.9
非 F R P	注 型	18,500	13.0	20,300	11.7
	塗料化粧板	27,700	19.4	27,100	15.6
	小 計	46,200	32.4	47,400	27.3
輸 出		1,000	0.7	1,400	0.8
合 計		142,000	100.0	173,800	100.0

^{*1)} 合成樹脂工業協会の資料による

表 4 最近の不飽和ポリエステル樹脂の需要量 (単位: t)

用 途		49 年		
		1 月	2 月	3 月
FRP 小 計		10,396	11,386	11,106
非 F R P	建 材	173	207	256
	電 気	291	264	244
	大 理 石	75	136	55
	その他注型	547	508	519
	(注 型 小 計)	(1,086)	(1,115)	(1,074)
	ポ タ ソ ン	587	708	641
	化 粧 板	1,362	1,425	1,479
	バ テ ー リー	144	136	135
非 FRP 小 計	塗 料	525	533	431
	(塗料化粧板小計)	(2,618)	(2,802)	(2,686)
	非 FRP 小 計	3,704	3,917	3,760
輸 出		104	148	194
合 計		14,204	15,451	15,060

FRP (繊維強化プラスチック) は本稿の題材としては含まれるのであるが、この材料の解説には REC とは別の見方が必要であるために割愛したが、参考のために FRP の用途別の不飽和ポリエステル樹脂の使用量も併記した。REC は、表 3 および表 4 の「注型」の欄に含まれる。総需要抑制策による影響で、その需要量は本年

^{*1)} 合成樹脂工業協会の資料による

4月以降は減少していると推定しているが、それでもFRPで約15万t、RECで約1.5万tの不飽和ポリエステル樹脂が無機物との複合化に使用されるであろう。また、不飽和ポリエステルメーカーも9社にのぼっている。

5. REC の今後の開発対象^{*2)}

i. 海洋関係 (a) 海中浮上構造物、たとえば船、バージ、ポンツーン。(b) 海岸防護構造物、たとえば消波ブロック、護岸ブロック、矢板、モーメントくい。(c) 海洋開発用資材、たとえば海上プラットフォーム、海底沈埋液体貯蔵施設、タンク類、洋上係留施設、塩水用パイプなど

ii. 建設資材 例、パイル基礎、耐酸性ブロック、道路用集水マス

iii. 電気電波用資材 例、高压配電板、送電塔資材

iv. ポーラス REC 例、棚板、集水パイプ、ストレーナーパイプ、断熱材など。

III. 樹脂含浸コンクリート (略称 PIC)

1. PIC の製造法 PIC 製造のフローシートを図1に示す。PICの製造は、まず成形ベース材を製造する工程と、このベース材にモノマーを含浸重合させる複合化工程とからなる。ベース材の成形に用いられる素材はセメントおよび焼石こうが代表例である。成形方法としてはこれらの素材と添加物とを水で混練後、型枠に注形硬化させる打設法、土練棧の先端に金型を取り付けて押出成形する方法、およびプレスによって加圧成形する方法

図1 フローシート

法などがある。得られたベース材中の余剰の水分を乾燥した後、モノマーを含浸させる。含浸する直前にベース材を真空容器中で脱気した状態にしてモノマーを注入す

る方が、モノマー液中にベース材を単に浸漬するよりも、含浸速度も含浸量も大である。重合方法には、熱触媒法と放射線法とがあるが、前者すなわち、モノマー中に予め重合開始剤(触媒)を溶解しておき加熱重合する方法が一般に広く採用されている。ベース材中に生成したポリマーはベース材と一体化して複合材、つまり樹脂含浸コンクリート(PIC)が得られる。一般に用いられているモノマーはメチルメタクリレート、スチレン、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどである。

2. PIC の物性 PIC のうち、ベース材にコンクリートおよび石こう成形体を用い、モノマーにメチルメ

表5 PIC と GPC の物性値

測定項目	試験法	単位	PIC	GPC
比重		g/ml	2.3	1.7
圧縮強度	JISR 5201	Kg/cm ²	1,500 ~1,800	720
曲げ強度	JISA 1106	"	300~360	150~200
剪断強度		"	130~170	
引張強度	JISA 1113	"	150~180	60~80
圧縮弾性率	ASTM 469~65	"	4.3×10 ⁵	
曲げ弾性率	"	"	4.3×10 ⁵	1.7×10 ⁵
耐摩耗性	JISK 6902	g/100 回転		0.10
熱伝導率		Kcal/m・h・°C	1.93	
熱膨張率		cm/em・°C	9.85 ×10 ⁻⁶	26.9×10 ⁻⁶
吸水率	水中 120 日後	%	1.4	1.3
体積抵抗	JISK 6911	Ω・cm	7.6×10 ¹¹	4.3×10 ¹²
耐電圧	"	KV/mm	5.12	

タクリレートを用いた複合材の物性値を表5に示した。表5の説明文中の GPC は石こう-ポリマー複合材の略である。

前述の REC と PIC とはかなり一致した物性値を示すが、圧縮強度の2/3の荷重下でのクリープでは PIC の方が REC の半分程度である。また、耐酸性は REC が pH 1 程度でも優れた耐久性を示すが、REC の泣き所であるアルカリ液とか、あるいは酸とアルカリの液に繰返しさらされる条件下では PIC がきわめて優れた耐久性を示す。

一方 GPC では、元来二水石こうが約0.2の水に対する溶解度があるために耐水性が悪かった石こう成形体が、含浸処理によって屋外や水まわりでも使用できるようになることが特徴といえる。

3. PIC の用途 PIC はセメントコンクリートの欠点を補う目的で開発されたために、後者の欠点を補な

^{*2)} 日本プラスチック加工技術協会による

った上で従来使用できなかった酸性液のかかるところとか、肉厚をうすくして軽量化して使用するといった使われ方が行なわれている。具体的な例としては、送電資材としてケーブルピット、ケーブル埋設用多孔管、化学工業用資材として廃液ピット（特にイオン交換塔、発酵工場まわり）、海洋構造物部材などがある。また GPC としては、洗面化粧台、人造大理石、彫像などに使用されている。

PIC と GPC とは現在開発段階であり、PIC の研究の本家である米国でも Brookhaven 国立研究所を中心に基礎研究が進められているところである。日本では弊社が年産数百トンのパイロットプラントを稼動中で、上記した用途もその中の一例を示したものである。

4. PIC の今後の展開 PIC は現在実用化が進められている分野で次第にその需要が拡大していくものと思われる。一方含浸重合技術の進歩も見られるであろう。REC との競合分野では、それぞれ特徴によって選択が行なわれるであろう。

IV. ポリマーセメントコンクリート (略称 PCC)

1. PCC について PCC は従来のセメントモルタルまたはコンクリート組成にエマルジョンやラテックス、または粉末状の高分子混和剤を混入し、混練して成形したものである。複合過程は混練と成形とからなる。素材としては天然ゴムラテックスや、SBR、NBR などの合成ゴムラテックス類、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの熱硬化樹脂エマルジョン、セルローズ誘導体（たとえばメチルセルロース）、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどの水溶性高分子など

が使用されている。

2. PCC の特徴 PCC の力学的性質を普通セメントコンクリートのそれと比較すると特に著しい特徴は認めがたい。むしろ、他材料への付着性とか混練物の成形作業性を改善するために使用されている場合が多く、混練物の性質が重要視される。

3. PCC の用途 PCC は、その良好な作業性や接着性などの特徴を生かして工事現場において、左官材、表面仕上げ材として使用されている。たとえばラテックスについて 47 年度の統計を見ると土木建設資材として 1,700 t (固型換算) として使用されている。

4. PCC の将来 セメントコンクリートの表面改質を目的として、今後少量づつではあるが用途が拡大するであろう。それにまた PCC が REC や PIC 並の力学的性質を持つようになれば飛躍的に使用されるという潜在的需要も持っている。

V. 結 言

以上の REC、PIC、PCC のうち、PCC は歴史が古いにもかかわらずセメント改質剤の性格を脱していない。PIC はここ数年来の研究開発で歴史も浅く実用化段階に入ったばかりで、これからの材料である。REC は 15 年ほどの歴史もあり、物性的にも普通コンクリートよりはるかに優れた面を持ち、すでに一本立ちした材料といえる。REC はさらにその特徴を生かした新しい用途を見出そうと多数の研究者が鋭意努力をしている。

筆者らは、これらの材料が省資源とか省力化の面で少しでもお役に立てばという気持ちで研究開発を続けており、また本稿がこの分野に興味を持たれている読者に少しでも役立れば幸甚である。(昭和 49 年 11 月 5 日受理)