

学位論文題名

低温硬化性ビニル系ポリマーコンクリートの
開発に関する研究

学位論文内容の要旨

1. 研究の背景, 目的および必要性

近年、寒冷地の使用に適し、低温作業性に優れたポリマーコンクリートの開発が求められている。本研究は、これらの要請に応えるためになされ、新しいポリマーコンクリートの開発とその実用化および評価に至るまでの一連の研究からなる。

ポリマーコンクリート(POC)は、樹脂を結合材とするコンクリートでセメントコンクリートに比べ、強度、耐薬品性、耐水性、早強性などに優れている。従来、結合材として、不飽和ポリエステル樹脂(UP)、エポキシ樹脂(EP)が主に使用されてきた。これらの結合材は、組成中にプレポリマーを含むので粘度が高く、骨材と混合したPOCの施工作業に困難をきたすことがあり、硬化には品温を常温または加温保持する必要があるため、寒冷地における現場使用には適用できない現状にある。

本研究は、北国の寒冷な季節においても容易に使用可能なポリマーコンクリートの開発を目的として実施したもので、そのためビニルモノマーの組成配合について検討し、低温硬化性、早期強度発現性、低収縮性および現場作業性に優れたビニル系のポリマーコンクリートの開発を行なった。北海道におけるセメントコンクリート製造業は、冬期の稼働率が低下することが大きな問題となっており、寒冷期にも使用でき早期に高強度を発現する材料の開発は、企業の通年活動、人員の定常的確保の点からも意義あるものと思われる。また、工事を短時間に完了できる利便性がある。

2. 研究内容

本研究は、新しい結合材の開発とそのポリマーコンクリートへの適用および実用化試験から成っている。結合材の開発では、多官能成分のグリセロールメタクリレート(GM)にエチレン性単量体のスチレン(St)またはメタクリル酸メチル(MMA)を配合したビニルモノマー配合液の常温硬化性、低温硬化性について比較検討した。このなか、GM/St系は硬化収縮の低減が可能であり、コスト的にも有利であることから、実用化の上で最も適当であると判断され、以下この系を中心に研究された。ポリマーコンクリートの開発では、GM/St系POCの低温流動性、低温硬化性、収縮低減性、強度、耐薬品性などの硬化前、硬化後の諸性質の測定を行なった。さらに、いくつかの実用化のための施工試験を行なって、ビニル系(GM/St)ポリマーコンクリートの開発を行なった。なお、本研究においてポリマーコンクリート(POC)はモルタルも含むものとするが、特に必要のあるときは骨材が5mm未満の混練物をポリマーモルタル(POM)と称した。

3. 研究の方法

結合材の主成分モノマー組成液の硬化特性を可長時間（ゲル化）、硬化時間から検討した。つぎに、収縮低減剤、粘度調整剤を加えた配合樹脂液をつくり、結合材としての評価を硬化試験、硬化体の物性試験によって行ない結合材の最適組成を決めた。つぎに、結合材を配合骨材と混練して、POC 供試体をつくり、強度発現性、到達強度、低温硬化性、熱応力性状、耐薬品性、耐摩耗性その他の諸性質を測定し、ビニル系ポリマーコンクリートの総合的評価を行なった。さらに、現場施工試験を行なって実用化のための実証データを得た。

なお、本研究で使用された開始剤はベンゾイルパーオキシド (BPO)、メチルメタクリレートパーオキシド (MEKPO)、メチルセロソレートパーオキシド (MAAPO) である。促進剤は N,N' ジメチルアミン (DMA)、N,N' ジメチルパルメチジン (DMT) およびナフテン酸コバルト (CoN) である。GM/St系の重合には、BPO-DMA、MEKPO-(CoN+DMA)の二元系開始剤として使用された。硬化温度が 0～-20℃の低温時には、BPO-DMT、MAAPO-CoN を適用した。各添加量は使用時の温度と必要とする可長時間によって決められた。

4. 研究の新規性および成果

本研究の結果、新規なビニル系ポリマーコンクリートが開発され、次のような成果が得られた。

- (1) 結合材の主成分はビニル系モノマーのGM, St なので、非常に低粘度であり、骨材との混練性、施工の作業性が良く、POC中の結合材使用量は従来の POC中で最も少ない。
- (2) 結合材中のGMは架橋剤としてはたらき系の硬化反応性を高めると共に、モノ、ジエステル分子中に残存する水酸基は親水性無機表面をもった骨材との付着力増大に効果があると推察される。そのため強度の発現性が良く、高強度のPOCを形成する。
- (3) MMAを主成分とするアクリル系は硬化収縮が大きい、GM/St系はスチレン/酢酸ビニル共重合体及びスチレン/メタクリル酸メチル共重合体の添加により収縮を低減しうる。このため硬化収縮によるクラックの発生が少なく、厚いPOCの現場打設が可能になった。
- (4) 低温硬化性に優れ-20℃においても短時間で実用強度に到達するので、寒冷地の冬期に使用できる。
- (5) 線膨張係数が比較的小さいため、硬化後の温度変化による熱応力の発生が少ない。
- (6) 低温硬化したPOCは応力緩和を示すので、温度変化に対し熱応力の発生が小さい。
- (7) 従来のビニル系モノマー結合材がMMAを主成分とする熱可塑性樹脂であるのに対しGM/St系結合材は熱硬化性樹脂を形成する。
- (8) 施工作業性、強度発現性、低収縮性に優れた低温硬化性ビニル系ポリマーコンクリートをいくつかの現場に使用し、所期の目的が達成された。

5. 今後の展望

POCは、土木建設材料としてはまだコストが高いが、強度、耐食性、耐摩耗性、非透水性など共通した優れた性質を持っているので、表層材料として有効に活用する用途は沢山あると思われる。しかし、これまでは現場施工はなかなか用途が進展しなかったのが実状である。本研究の結果、施工作業性、低収縮性、低温硬化性、強度発現性および熱応力性状に優れたビニル系POCが開発されたのに伴い、従来のプレキャスト製品指向から、現場打設指向へと用途開発が進むと期待される。北海道では、魚野菜市場、厨房の床、自動車整備工場、印刷工場などの内装フロアコーティング材として、あるいは道路、トンネル、橋などの補修に野外使用される例がこの5,6年増加した。本州では主に内装用途に需要が伸びている他、地下鉄工事などの際路面の仮設に用いられる覆工板の滑り止め舗装にも多量に使用されている。また、平成5年9月に本ビニル系ポリマーコンクリートは、(財)土

本研究センターより耐摩耗性舗装材料としての認定を受けた。これを契機に今後も本研究の成果の一層の進展が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 森 吉 昭 博
副 査 教 授 山 崎 巖
副 査 教 授 佐 伯 昇
副 査 教 授 鎌 田 英 治

学 位 論 文 題 名

低温硬化性ビニル系ポリマーコンクリートの 開発に関する研究

ポリマーコンクリート（POC）は、樹脂を結合材とするコンクリートでセメントコンクリートに比べ、強度、耐薬品性、耐水性、早強性などに優れているため、近年その研究が盛んに行われている。

しかし、従来のPOC用結合材は、高粘度のため骨材と混合したPOCの施工作業が困難であり、低温では硬化が不十分であった。また施工作業性と低温硬化性の良い結合材は収縮が大きいという欠点があったため、寒冷地においても現場で使用できるPOCの開発が求められていた。

本論文は、このような現状にあるPOC用の結合材に対する改良の要請に応えるため、結合材としてビニル系モノマーの配合組成について検討し、低温硬化性、強度発現性、低収縮性および現場作業性に優れたビニル系ポリマーコンクリートの開発を目的とした研究を行ない、寒冷地仕様の新しい建設材料としてのポリマーコンクリートを創出したものである。

研究の主要な成果とその評価は、以下に要約される。

1. グリセロールメタクリレート（GM）とスチレン（St）を主成分とする低温硬化性の新しいビニル系（GM/St）ポリマーコンクリート用結合材を開発した。
2. この結合材は、非常に低粘度である。そのため骨材との混練り性や施工の作業性が良く、機械施工が可能であり、従来のものと比較して結合材の使用量が少なく、線膨張係数の比較的小さなポリマーコンクリートを形成できた。
3. ビニル系モノマーは硬化時の収縮が大きいですが、GM/St系はスチレン/酢酸ビニル共重合体の適量添加により収縮を大幅に低減することができた。このた

め硬化収縮によるクラックの発生が少なく、厚打の現場施工が可能になった。

4. 低温硬化性に優れ -20°C においても短時間で実用強度に到達する。そのため冬期工事やプレキャスト製品の製造など寒冷地における通年使用が可能となった。
5. 強度の発現が早い。このため現場施工において工事期間を短縮でき、施工後短時間で供用を開始することができる。
6. 低温下で硬化したPOCは若干の応力緩和性状を示し、温度変化に対し熱応力の発生が小さい。このため寒冷期の施工においては、残留応力の小さな硬化体を形成すると推察される。
7. 本研究のビニル系ポリマーコンクリートをいくつかの現場に使用し、低温硬化性、強度発現性、低収縮性および施工作業性の点で、施工試験の目的が達成された。

POCは、研究が始まってから約30年の歴史しかない若い材料である。

これまでは、土木・建築など使用する側から既存の樹脂を用いたPOCの配合設計や物性の評価的な研究が多かった。これに対して、本論文は新しいPOC用結合材の開発という化学分野から土木建設分野への応用という実用性に至るまでの一貫した一連の研究に取り組む所期の成果を上げたものである。

これを要するに、著者は、寒冷地用の新しいビニル系ポリマーコンクリートの開発し、その実用性についても実証したものであり、土木工学、特に建設材料学の発展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。