



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低温領域におけるグルセロールメタクリレート/スチレン系（GM/St系）ポリマーコンクリートの熱応力性状
Author(s)	森吉, 昭博; 平野, 徹; 伊丹, 健一 他
Description	ノート
Citation	石油学会誌, 38(1), 57-61
Issue Date	1995-01-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40044
Type	journal article
File Information	moriyoshi_JJPI38_57.pdf



[ノート]

低温領域におけるグリセロールメタクリレート/スチレン系 (GM/St 系) ポリマーコンクリートの熱応力性状

森吉昭博^{†1)*}, 平野 徹^{†2)}, 伊丹健一^{†1)}, 徳光克也^{†1)},
高橋 将^{†1)}, 長田茂樹^{†3)}

^{†1)} 北海道大学工学部, 060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

^{†2)} 北海道立工業試験場, 060 札幌市北区北 19 条西 11 丁目

^{†3)} ホッコンアイピーシー(株), 061-32 北海道石狩郡石狩町新港南 1-33-2

(平成 6 年 4 月 6 日受理)

本研究は低温領域でも硬化するグリセロールメタクリレート/スチレン系ポリマーコンクリートの熱応力特性を他のポリマーコンクリートやセメントと比較し, 主に一定冷却速度の熱応力試験を行った結果について述べたものである。実験はこのほか曲げ試験, 線膨張係数の測定を行い, この混合物は低温領域では比較的熱応力を発生しにくく, 熱応力で破壊しにくいこと, また曲げ強度も温度に依存しないことを明らかにした。これに対して不飽和ポリエステルタイプの混合物やセメントコンクリート等は比較的小さな温度差でき裂が発生したり, 熱応力が大きいことを明らかにした。

1. 緒 言

ポリマーコンクリートは通常のセメントコンクリートと比較して, 圧縮強度が大きく, 耐薬品性や耐摩耗性に優れているため, コンクリート舗装や工場の床等の表面仕上げ材に使用されている¹⁾。しかし, エポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂を用いたポリマーコンクリートは, 低温時の作業性と硬化性に劣り, またメタクリル酸メチル樹脂を用いたポリマーコンクリートは硬化時の収縮が大きい等の問題点が指摘されていた²⁾。筆者等はグリセロールメタクリレート/スチレン系 (以下, GM/St 系と呼ぶ) のポリマーコンクリートを新たに開発し, 従来の問題点を著しく改良した³⁾。この結果, 硬化時の収縮と低温作業性については改良が図られた。しかし, ポリマー系の混合物は硬化後外気温の変化に伴い熱応力が過大となる場合, 施工後き裂が生ずる可能性があるので本研究はこの点について検討した。

2. 実験材料

本研究で使用した混合物はセメントコンクリート (以下, セメントと呼ぶ), 通常の不飽和ポリエステル系ポリマーコンクリート (以下, UP と呼ぶ) および 2 種のグリセロールメタクリレート/スチレン系のポリマーコンクリートすなわち, -10°C の低温でも硬化が可能なグリセロールメタクリレート/スチレン系 (以下, GM/St (-10) と呼ぶ) および常温 (23°C) で硬化するタイプのグリセロールメタクリレート/スチレン系 (以下, GM/St (23) と呼ぶ) の 4 種であり, これらの配合を Tables 1, 2, 3 に, またこれらの混合物に使用した樹脂の性状を Table 4 に示す。

3. 実験手法

3.1. 供試体作成法

セメントコンクリートは常温で水中養生を行い, 不飽和ポリエステル系のポリマーコンクリート (UP) および GM/St (23) のポリマーコンクリートは常温の気中で, また GM/St (-10) のポリマーコンクリートは -10°C の気中で養生を行った。いずれも材料を良く混練後, $18\times4\times30\text{ cm}$ の型枠内に投入し, バイブレーターを用いて, 締め固めをした。供試体はいずれも所定日数の養生後, ダイヤモンドカッターで $2.5\times2.5\times26\text{ cm}$, または $2.5\times2.5\times21\text{ cm}$ の六面カットしたものである。

3.2. 線膨張係数測定

硬化後の棒状供試体 ($2.5\times2.5\times26\text{ cm}$) の線膨張係数の測定はコンタクトゲージと一定温度の恒温水槽を用いて行った。測定は水槽内に供試体を 30 分間浸した後, 気中に取り出して行った。

3.3. 熱応力試験

棒状供試体 ($2.5\times2.5\times21\text{ cm}$) を両端固定し, 初期温度 10°C より周囲のメタノールを $-30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の一定こう配で冷却し, これより熱応力と温度との関係を求めた。このとき, 熱応力はデジタルとアナログの併用計測とした。アナログ計測はモニター用, デジタル計測は 1~60 分間隔とした⁴⁾。ここでは破壊する温度を熱応力破壊温度, その時の破壊強度を熱応力破壊強度, また熱応力-温度曲線で初期の熱応力が直線となる温度を第 1 次転移点, この直線よりさらに小さいこう配の直線に入る温度を第 2 次転移点, またこの直線からはずれる温度を第 3 次転移点と呼ぶ。

3.4. 曲げ試験

棒状供試体 ($2.5\times2.5\times26\text{ cm}$) を用い, 両端単純支持の 3

* 連絡先

Table 1 Composition of Cement Concrete^{a)}

Material	Weight [%]
Cement	17.9
Water	7.4
Crushed stone (5-15 mm)	43.7
Sand (<5 mm)	31.0
Total	100.0

a) Portland cement, Water/Cement = 41.4%, Sand/Aggregate = 41.5%, Slump : 8 cm.

Table 2 Composition of Unsaturated Polyester/Styrene (UP) Polymer Concrete

Material	Weight [%]
UP Resin ^{a)}	10.0
Crushed stone (5-15 mm)	43.6
Sand (<5 mm)	31.2
Filler	15.2
Total	100.0

Hardening conditions at 23°C-Initiator : methyl ethyl keton peroxide, 2.0 wt% . Accelerator : 6% cobalt naphthenate, 0.2 wt%.

a) Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd. : TP-210 and TP-900 (added 20 wt% to TP-210).

Table 3 Composition of Glycerol Methacrylate/Styrene (GM/St) Polymer Concrete

Material	Weight [%]
GM/St Resin ^{a)}	7.4
Crushed stone (5-15 mm)	44.9
Sand (<5 mm)	32.1
Filler	15.6
Total	100.0

Hardening conditions at 23°C-Initiator : methyl ethyl keton peroxide, 3.0 wt% . Accelerator : 6% cobalt naphthenate, 0.7 wt%, *N, N'*-Dimethyl aniline, 0.7 wt%.

Hardening conditions at -10°C-Initiator : methyl acetoacetate peroxide, 4.0 wt%. Accelerator : 6% cobalt naphthenate, 3.0 wt%.

a) Hokkon IPC Co., Ltd. : Marvel Rec MR-05.

Table 4 Properties of Various Resins

Property	UP System	GM/St System
Main component	Unsaturated polyester styrene	Glycerol methacrylate styrene
Appearance	Clear liquid	Milky light brown
Viscosity (20°C, cp)	200	27
Specific gravity (20°C)	1.12	0.99

Table 5 Coefficient of Linear Expansion (10°C—-10°C) and Initial Thermal Stress (10°C)

	Coefficient of linear expansion [$\times 10^{-5}$ 1/°C]	Initial thermal stress [MPa]
Cement	1.0	1.1
UP	1.6	1.6
GM/St (-10)	1.3	0.0
GM/St (23)	1.2	1.5

点曲げ試験を種々の温度および 3×10^{-3} 1/sec のひずみ速度のもとで実施した。応力解析は弾性解を利用し、曲げ強度および破壊時のひずみを求めた⁵⁾。

4. 実験結果および考察

4. 1. 線膨張係数

Table 5 は測定された 4 種の供試体の線膨張係数を示す。線膨張係数は 10°C から -10°C の温度領域で温度下降と上昇の値の平均値から求めた。これより 4 種の供試体の線膨張係数は樹脂量の一番多い UP の混合物がいちばん大きく、次いで GM/St 系の混合物、最後にセメントと続く。GM/St 系の線膨張係数はセメントのそれにやや似た値である。また、この実験は室温以下で行っており、線膨張係数の算出は 10°C から -10°C の温度範囲で行っているが、常温付近ではいずれの樹脂タイプの混合物の線膨張係数もこれらの値より若干大きくなった。

室温から -10°C まで冷却し、その後また室温まで加熱すると、樹脂タイプの混合物はいずれの場合も初期の長さより若干長くなる傾向にあった。

4. 2. 曲げ試験

Fig. 1 は各混合物の曲げ強度と温度との関係を、また Fig. 2 は破壊時のひずみと温度との関係を示す。これよりどの混合物も曲げ強度の温度依存性はほとんどみられない。樹脂系の 3 種の混合物の曲げ強度は 25 MPa と温度に関係なくほぼ同一であり、かつそれらの曲げ強度はセメントの曲げ強度 (10 MPa) のほぼ 2.5 倍である。一方、破壊時のひずみも曲げ強度同様、温度依存性は顕著でない。

4. 3. 熱応力試験

Fig. 3 は各混合物の一定冷却速度のもとでの熱応力と温度との関係を示す。初期温度 10°C で GM/St (-10) の混合物以外の混合物で熱応力が若干存在するのは、各供試体を機械にセットしたとき供試体の周囲温度を常温から 10°C に強制的に変化させたためである。これらはその後 30 分間 10°C の一定温度を保持したものの供試体の応力緩和現象が見られず、一定冷却速度で熱応力試験を開始するまでの間に応力が緩和しなかったものである。なお、セメント以外の混合物はこの実験では破断しなかった。

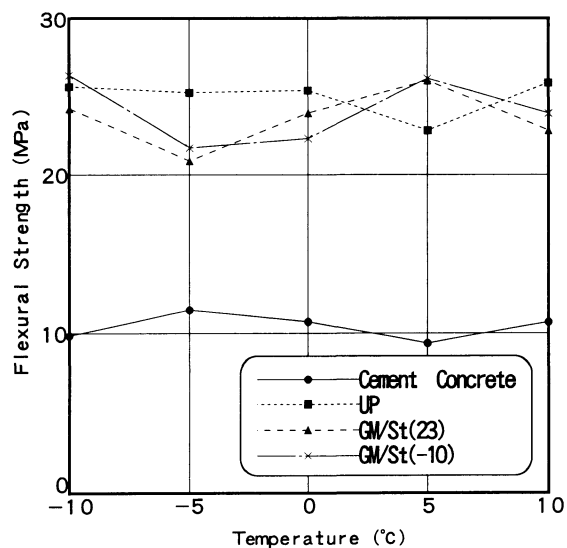


Fig. 1 The Relation between Flexural Strength and Temperature

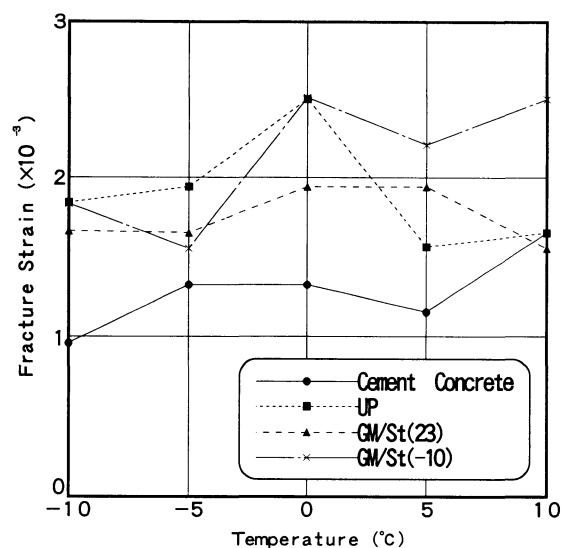


Fig. 2 The Relation between Fracture Strain and Temperature

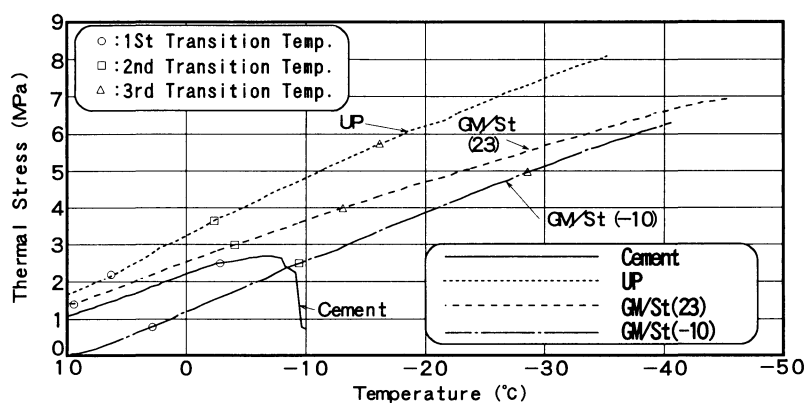


Fig. 3 The Relation between Thermal Stress and Temperature

ほぼ 1°C 毎に測定したデジタルの熱荷重から熱応力の変化量を計算し、その値が下二けたで急に変化する温度を求めると、Fig. 3 の各曲線の図中の 3 種の転移点が得られた。これらの各転移点は区間内で直線のあてはめを行った後、これらの曲線上にこれらの直線を描き、転移点であることを確認した後確定した。この転移点の間の直線のこう配は冷却とともに各試料とも少しずつ小さくなる傾向にある。各試料の○印の第 1 次転移点は各混合物で異なり、Table 6 に示すようになる。一方、セメントでは直線的な熱応力の増加状態から次第に減少状態となり、かつその応力の低下が顕著であり、破壊に至る。また、Fig. 3 よりセメントについて熱応力が 0 となる真の初期温度を外挿により求めると 19°C であった。これより第 1 次転移点との温度差を求めると約 22°C であった。この第 1 次転移点を境にセメントは急激に破壊に至るので、セメントは約 22°C の温度差で破壊すると考えてよいと思われる。

初期温度 10°C の熱応力の大きさは供試体温度を常温から

Table 6 First Transition Temperature of Various Mixtures

First transition temp. [$^{\circ}\text{C}$]	
Cement	-2.6
UP	6.4
GM/St (-10)	2.6
GM/St (23)	9.1

10°C に変化させたときに発生したので、この熱応力の大きさは線膨張係数の大きさと温度差に比例すると考えられる。GM/St (-10) 以外の UP, GM/St (23) およびセメントの各混合物の初期熱応力の大きさの順序は Table 5 の線膨張係数の大きさの順序と対応関係にある。Fig. 3 より低温領域において GM/St 系の混合物の熱応力は UP のそれより一般に小さい。このため GM/St 系の混合物はこの領域で応力緩和性状が

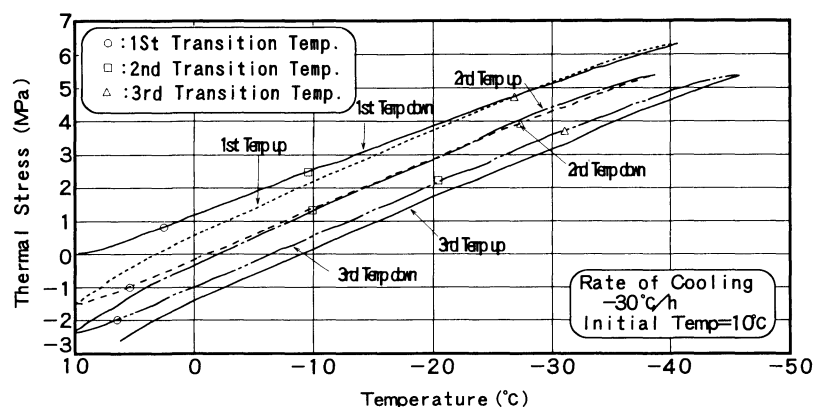


Fig. 4 The Relation between Thermal Stress and Temperature by Thermal Repeated Load (GM/St (-10))

UP のそれより優れており、また -40°C の低温でも破壊に至らない。

Fig. 4 は GM/St (-10) の混合物の繰り返し熱応力試験の結果を示す。これよりこの混合物は繰り返し回数とともに、第2次および第3次転移点は次第に上昇する傾向にあるものの、3回の繰り返しでは破壊には至らない。

アスファルト混合物の熱応力-温度曲線の下に凸の曲線から直線に移り、またこの直線から離れる温度よりさらに低くなり、熱応力が破壊強度の7~8割に達すると供試体よりパチパチと破壊音が聞こえる⁶⁾。この温度を超えない状態で供試体温度を元に戻し、その後同一温度まで同一速度で冷却することを繰り返し実施すると、熱応力-温度曲線は全体に低応力側に移動し、初期温度付近の熱応力として圧縮力が作用し、この応力が繰り返し回数の増加とともに次第に大きくなることがすでに確認されている⁷⁾。一方、弾性体は一定冷却速度のもとで、熱応力は線膨張係数に比例し、直線的に増加する。

したがって、Fig. 3 において樹脂系の混合物は実験の初期に若干の応力緩和現象を示し、ある直線区間を経た後、第2次転移点を境に直線こう配が小さくなる。このように直線的な熱応力-温度曲線が第2次転移点で変化し、Table 7 に示すように4種の混合物が温度低下とともにわずかながらこれらのこう配が小さくなるのは、この区間が低温なので応力緩和現象が期待されないため線膨張係数がこの区間で若干小さくなるためと考えられる。したがって、Fig. 4 の繰り返し熱応力試験の場合は混合物の線膨張係数が繰り返し熱応力試験中に次第に変化していると考えられる。

Fig. 4 は GM/St (-10) の混合物について3回繰り返しの熱応力試験を行った結果を示す。ここでも初期の応力緩和現象と第1次転移点から第3次転移点が現れており、この現象は繰り返し回数と無関係である。ただし、第1次転移点と第2次転移点との間の温度範囲は繰り返し回数の増加とともに著しく広くなる傾向にある。

この熱応力試験機は -30°C 以下において冷却能力が低下するため -30°C/h より冷却速度が小さくなる。したがって、これらの混合物の熱応力の増加がこの領域で次第に小さくなるのは単に見かけ上破壊しやすくなっているように見えるにすぎない。

Table 7 The Ratio of Stress/Temperature between First Transition Temperature and Second Transition Temperature (first region), between Second Transition Temperature and Third Transition Temperature (second region)

	First region [MPa/°C]	Second region [MPa/°C]
Cement	0.11	—
UP	0.17	0.15
GM/St (-10)	0.14	0.13
GM/St (23)	0.12	0.11

いものと考えられる。

以上のことを総合すると GM/St (-10) の混合物は UP やセメントの混合物と比較して熱応力も小さく、熱応力発生時にも破壊に対して安定した混合物といえる。

5. 結 語

以上の実験より以下のことが結論される。

- 1) 樹脂系混合物の低温領域での破壊性状の温度依存性は小さいように思われる。
- 2) セメントコンクリートは熱応力だけでも破壊し、その破壊は真の初期温度と約 22°C の温度差で生じる。
- 3) GM/St 系の低温で硬化する混合物 (GM/St (-10)) は熱応力破壊に対しても安定で、かつ発生する熱応力も比較的小さい。
- 4) UP および GM/St 系の樹脂混合物は低温で熱的性状が若干変化するように思われる。
- 5) 樹脂系混合物の熱応力は同一条件のもとでセメントコンクリートのそれより大きいものの、セメントコンクリートのように熱応力により簡単に破壊しない。

References

- 1) Okada, K., Ohhama, Y., "The Production Performance & Potential of Polymers in Concrete," ed. by Staynes, B. W., Brighton Polytechnic, Brighton (1987), p. 13.

- 2) Peschke, H. J., Proc. of the Second International Congress on Polymers in Concrete, Austin, America, 477 (1978).
- 3) Hirano, T., Nagano, N., Katsuse, K., "Polymers in Concrete," ed. by Schultz, H., (Institut fur Spanende Technologi und Werkzeugmaschinen, Darmstadt), (1984), p. 333.
- 4) Moriyoshi, A., Mizusawa, T., Proc. of JSCE, (384), V-7, 137 (1987).
- 5) Moriyoshi, A., Kamijima, T., Sugawara, T., Proc. of JSCE, (210), 57 (1973).
- 6) Moriyoshi, A., Mizusawa, T., Proc. of JSCE, (384), V-7, 137 (1987).
- 7) Moriyoshi, A., Fujiwara, M., Proc. of JSCE, (396), V-5, 129 (1988).

.....

Summary

Thermal Properties of Polymer Concrete Using GM/St Resin at Low Temperatures

Akihiro MORIYOSHI^{†1)}, Toru HIRANO^{†2)}, Ken-ichi ITAMI^{†1)}, Katsuya TOKUMITSU^{†1)},
Masaru TAKAHASHI^{†1)}, and Shigeki NAGATA^{†3)}

^{†1)} Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo 060

^{†2)} Hokkaido Industrial Research Institute, Nishi 11, Kita 19, Kita-ku, Sapporo 060

^{†3)} Hokkon IPC Co., Ltd., 1-33-2 Sinkohminami, Ishikari-cho, Ishikari-gun, Hokkaido 061-32

This paper describes thermal stress and flexural properties of polymer concretes using Glycerol Methacrylate/Styrene (GM/St type) which can solidify at low temperatures, compared with the polymer concretes using Unsaturated Polyester (UP) and cement concrete itself.

It was concluded that thermal stress of GM/St type mixtures was smaller than that of UP mixtures, and the flexural strengths of the polymer concretes using the resin did not depend upon temperature, and they could resist thermal stresses at low temperatures, comparing with cement concrete.

.....

Keywords

Polymer concrete, Thermal fracture test, Flexural test, Vinyl type resin, Low temperature