

ポリマー含浸コンクリート

—開発研究の現状と問題点—

Polymer Impregnated Concrete—A Review

小林 一 輔*

Kazusuke KOBAYASHI

いわゆる含浸強化の手法により多孔性材料とプラスチックを一体化して一つの新しい複合材料を得ようとする試みは決して新しいものでなく、すでに木材を基材とした WPC などが開発されているが、この数年来コンクリートを基材としたポリマー含浸コンクリートの開発研究が活潑に進められ、耐水・耐食性構造材料として海洋開発の分野における利用が見込まれている。本文ではその現状と問題点について解説する。

1. ま え が き

ポルトランドセメントが英国の Joseph Aspdin によって発明されたのは 1824 年であるから、これを用いたコンクリートが利用されるようになってからすでに 150 年を経過したことになる。この間、コンクリートの品質は、セメントの品質の著しい改善と、混合から成形に至る製造技術の長足の進歩によって、Aspdin の時代と比較すれば飛躍的に向上したといえるであろう。しかしながら、コンクリートが骨材と結合材であるセメント硬化体から構成され、しかもその硬化がセメントの水和反応に依存する限り、どのようにすぐれたセメントを使用し、また最新の製造技術を駆使してもコンクリートの多孔性材料としての特性はほとんど変化せず、コンクリートの品質向上の限界もこれによって決ってくる。

コンクリート中には、製造工程で生ずる粗大空げきから、セメントの水和過程で生ずるゲル粒子間の細孔に至るまでの種々の空げきが存在する。先づ練りたてのコンクリートは、これを型わくに打込んだ直後からブリーディングと称する 1 種の分離を開始する。すなわち、固体粒子が沈下して水が上昇するが、そのさい粒径の大きい骨材ほどその下面に水膜が残りコンクリートが硬化したあとは空げきを形成する。この種の空げきはコンクリートに構造的異方性を与えることになるが、ともかくセメントマトリックスと骨材との付着強度が失われるので強度が低下し、さらに水密性や凍害に対する抵抗性なども減少する。

一方、セメント硬化体中にはセメント粒子間の空隙である毛細管空隙 ($0.1 \sim 1,000 \mu$) とゲル粒子間のゲル空げき (約 20 \AA) があり、これらの空げきの全容積はセメントの完全な水和に要する最小の水量 (化学結合水 25% + ゲル水 15%) を使用した場合でも、水和反応度が 50% の場合にはセメント硬化体の約 40% におよび、水和反応度が 100% の場合 (10 年位は要するであろう)

でも約 30% を占めるとされている。これらの空げきはコンクリートに吸水性を与えるのみならず、乾湿作用を受けた場合に比較的大きい容積変化を生ぜしめる。

セメント硬化体中にはその他、製造工程で導入される気泡、外力、温度変化および乾燥などを受けた場合に骨材と物理常数が異なるために引きおこされる応力集中によって生ずる微小ひびわれ ($2 \sim 5 \mu$) などがある。

上述の各種の空げきは現在のコンクリート製造技術によって多少は減ずることが可能であるが、大部分の空げきは不可避的に形成される。

ポリマー含浸コンクリートとは、コンクリートのこのような多孔性を積極的に利用してこれらの空げきに粘性の非常に小さいモノマーを含浸によって充填せしめたあと重合させてポリマーとし、コンクリートとポリマーとを一体化させたものであって、複合強化の観点からすればマトリックス強化ということになる。

ポリマー含浸コンクリートは 1968 年末にアメリカの USBR と BNR との共同研究により、非含浸コンクリートに比べて圧縮強度が 285%、引張強度 292%、弾性係数が 80% それぞれ増加したことが報告されて以来各国で注目され、検討が行なわれている。一方、筆者はその数年前に都立大学の村田教授の協力を得て、主として耐水耐食性を高沸点樹脂の熱間含浸により飛躍的に改善する方式を開発しているが今回はこれについてはふれないことにする。

ポリマー含浸コンクリートは従来のコンクリートに比べて、前述のようにその力学的諸性質が飛躍的に改善されるばかりでなく、高度の水密性と凍結融解作用に対する耐久性が得られ、さらに耐食性や耐摩耗性も著しく向上する。しかし、これを実用化するに当ってはなお解決を要する問題点がいくつか残されている。

本文ではポリマー含浸コンクリートの開発研究の現状について紹介し、さらにこれを実用化するに当たっての問題点について述べることにする。

* 東京大学生産技術研究所 第 5 部

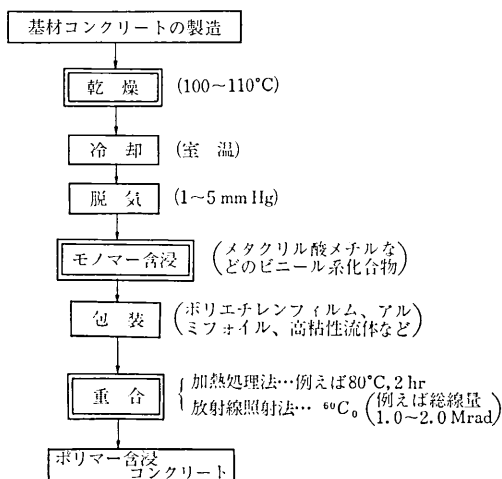


図1 ポリマー含浸コンクリートの製造工程

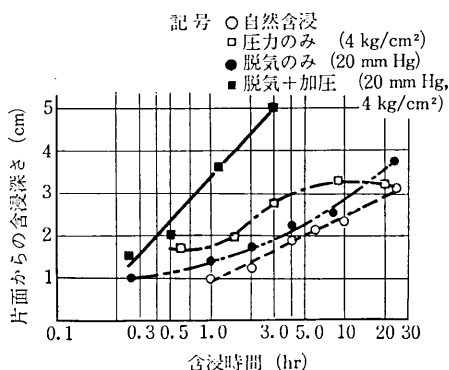


図2 含浸方法と含浸深さの関係³⁾

2. ポリマー含浸コンクリートの製造

(1) 製造方法

ポリマー含浸コンクリートの一般的な製造方法の1例を図1に示す。先づ基材コンクリートの乾燥であるが乾率の点から加熱乾燥が一般に行なわれる。この場合、乾燥後の基材コンクリートは相当な高温となっているので、含浸工程におけるモノマーの暴走反応を防止するために一たん冷却する。含浸工程では後述するように粘性の小さいモノマーを用いるが、含浸効率を高めるためには脱気をしたあと加圧を行なう方法がとられる(図2)。

含浸後は蒸発などによる含浸モノマーの逸散を生じないような条件下で重合させることが必要であって、包装はこの目的のために行なわれる。重合法としては50~120°Cの温度範囲における加熱、または⁶⁰Coなどによる放射線照射などが用いられるが、最近では加熱重合法によって、放射線重合法によるポリマー含浸コンクリートと比較してほとんど品質に差のないものが得られるようになったので、加熱重合法が専ら用いられている。

(2) 含浸用モノマー

含浸用のモノマーとしては粘性が低く、しかも低価格である点で、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリロ

表1 含浸用モノマーの性質

モノマー	モノマーの蒸気圧(mmHg)	モノマーの沸点(°C)	ガラス転移点(°C)
アクリロニトリル	85(20°C)	77	270
メタクリル酸メチル	35(20°C)	100	95
クロロステレン	0.68(20°C)	180	90
ポリエステル	7(24°C)	—	>159
スチレン	4.9(20°C)	135	93
トリメチロールアプロパントリメタクリレート(TMPTMA)	1(155°C)	—	>188
塩化ビニール	1,660(20°C)	-13.9	75
塩化ビニリデン	599(25°C)	32	100

ニトリル、ポリエステルなどのビニール系化合物が用いられる。これらは単独で用いられる場合と2種または3種が混合されて用いる場合がある。また、これらのモノマーの大半は液状であって、蒸気圧の低いものが多いので、(表1)コンクリート中へのモノマーの拡散は加圧下において行なわれる。

現在比較的多く用いられているモノマーはメタクリル酸メチルであるが、これを用いた場合にコンクリート中に片面より含浸可能な最大の深さは約5cmである。

なお、重合触媒としては過酸化ベンゾイルなどが用いられる。

(3) 基材コンクリート

含浸効率を高める目的で比較的養生材令が若く、従ってそれ自体の強度も小さいコンクリートが用いられている。また、鋼繊維を混入したコンクリートに対する含浸なども試みられている。被含浸基材としてはその他、石綿スレート、木毛セメント板、セッコウ製品、軽量骨材コンクリート、発泡コンクリートなども利用可能であるが、一般にこれらの材料を用いるとポリマーの含浸率が高くなりコスト高となるので、含浸深さをコントロールしてコストと見合った性状の改善を図るべきであろう。

3. ポリマー含浸コンクリートの物性

(1) 強度

ポリマー含浸コンクリートの強度は一般にポリマーの含浸率(基材コンクリートの重量に対する含浸されたポリマーの重量百分率)、基材コンクリートの品質、部材断面における含浸部の面積、含浸モノマーの種類、重合方法などによって左右される。

ポリマー含浸率が強度に及ぼす影響は基材コンクリートの品質と密接に関連し、基材コンクリートの品質が一定であればポリマー含浸率が高いものほど強度が増加する(図3)、基材コンクリートの品質が異なればポリマー含浸率の高いものが必ずしも最大の強度とはならない。しかし、最近になってポリマー含浸後のポロシチー(P)によって整理すると、基材コンクリートの品質如何にかかわらず圧縮強度(σ_c)との間に $\sigma_c = A \exp(-BP)$ という簡単な関係が成立することが報告されている⁶⁾。すなわち、ポリマー含浸コンクリートの強度は、そのポ

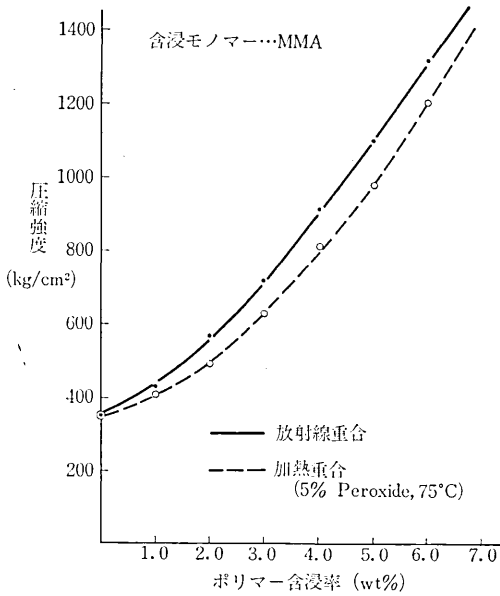


図3 ポリマー含浸率と圧縮強度との関係¹⁾

ロシチーによって支配されるということになる。

基材コンクリートとしてスチールファイバーを混入したものをを用いた場合には、ポリマー含浸による圧縮および曲げ強度の増加率は普通の基材コンクリートを用いた場合とほぼ同程度であることが明らかにされている(表2)。

表2 鋼繊維混入コンクリートに対する含浸効果²⁾

実験番号	鋼繊維混入量 (Vol %)	ポリマー含浸率 (%)	圧縮強度 σ (kg/cm ²)	$\frac{\sigma_1(\sigma_2) - \sigma_0}{\sigma_0}$ (%)
A ₀	0	0	291	0
A ₁	0	10.2	1,273	338
A ₂	0	10.8	1,441	396
B ₀	2	0	347	0
B ₁	2	9.7	1,675	383
B ₂	2	9.7	1,458	321

註1) 鋼繊維 0.2 mm ϕ × 25 mm

註2) 重合は放射線照射 (総線量 5.6 × 10⁶ rads)

註3) ポリマー...PMMA

表3 含浸モノマーの種類および重合方法と圧縮強度³⁾

実験番号	モノマーの種類	重合方法	含浸率 (%)	圧縮強度 (kg/cm ²)	$\frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_0}$ (%)	$\frac{\sigma_T - \sigma_R}{\sigma_R}$ (%)
P ₀	コントロール		0	370	—	—
P ₁	MMA + 10wt%	R	6.3	1,518	310	—
		T	7.3	1,336	260	-12
P ₂	MMA	R	6.3	1,392	276	—
		T	5.8	1,162	215	-16
P ₃	アクリロニトリル	R	5.4	1,013	173	—
		T	5.5	756	104	-25
P ₄	スチレン	R	5.0	994	168	—
		T	4.7	618	67	-38

註) R=放射線重合, T=加熱重合

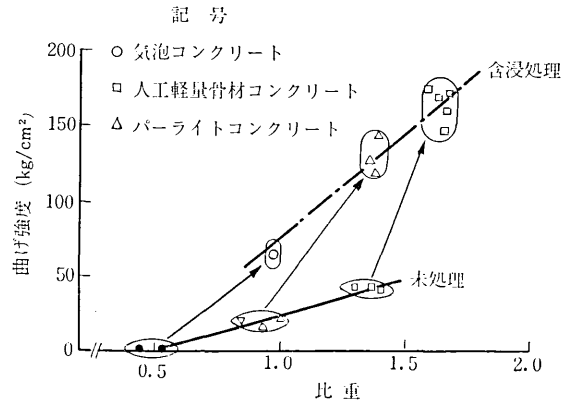


図4 比重と軽量コンクリートの曲げ強度³⁾

図4は各種の軽量骨材コンクリートおよび気泡コンクリートを基材としたポリマー含浸コンクリートの曲げ強度を示したものであって、これによると比重が1.6程度で曲げ強度が150 kg/cm²程度の軽量コンクリートが得られることがわかるが、ポリマー含浸率は普通のコンクリートを基材とした場合の4倍程度を要する。

含浸モノマーの種類が異なればこれらを含浸させたコンクリートの強度にも差が出てくる。表3は4種類のモノマーを含浸させたコンクリートの圧縮強度を示したものであるが、これによると高強度を得る点ではメタクリル酸メチルがすぐれているようである。この表にはさらに重合方法と圧縮強度との関係が示されており、その程度はモノマーの種類によって差があるが加熱重合よりも放射線重合を行なった場合に高い強度が得られることがわかる。

(2) 弾塑性的性質

図5はポリマー含浸コンクリートの応力ひずみ曲線を基材コンクリートのものと対比して示したものであるが、これをみるとポリマー含浸コンクリートでは破壊に至るまでの応力ひずみ関係がより直線的になっている。この理由は基材コンクリート中の空けきがポリマーで充填され、さらに骨材とセメントマトリックスとの結合も強化されたので材料としての塑性が減じたことによるものと考えられる。図6は上記の傾向をより明確に示したものである。

ポリマー含浸コンクリートの弾性係数は基材コンクリートの値に比べて15~80%程度大きくなるが、その程度は含浸モノマーの種類、ポリマー含浸率、基材コンクリートなどによって異なる(表4)。

クリープに関しては未だ実験資料が十分でなく、現時点でまとまったことは言いえないようである。

(3) 耐久性

図7~8はそれぞれポリマー含浸コンクリートの硫酸塩溶液および塩酸溶液に対する抵抗性を調べた結果である。図7の硫酸塩溶液を用いた場合には、非含浸コン

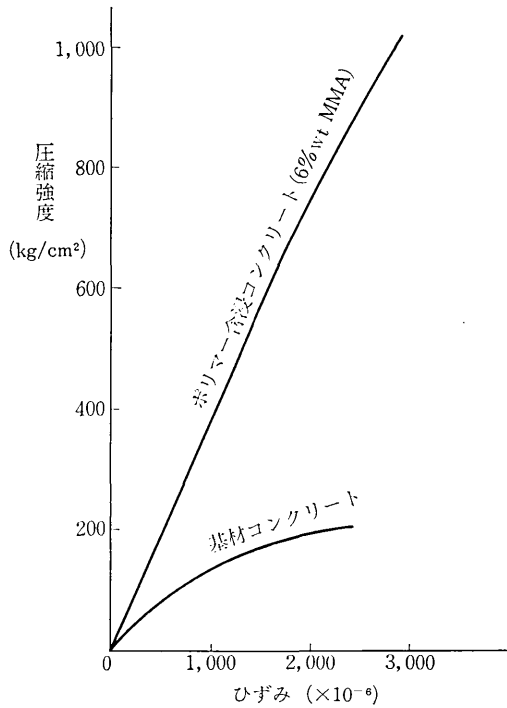


図 5 ポリマー含浸コンクリートと基材コンクリートの応力ひずみ曲線

リートがエトリングait生成により大きい膨張を示しているのに対し、ポリマー含浸コンクリートではこのような容積変化が認められない。図 8 の 15% 塩酸溶液を用いた場合には、非含浸コンクリートが 112 日で崩壊しているのに対し、ポリマー含浸コンクリートでは 480 日で

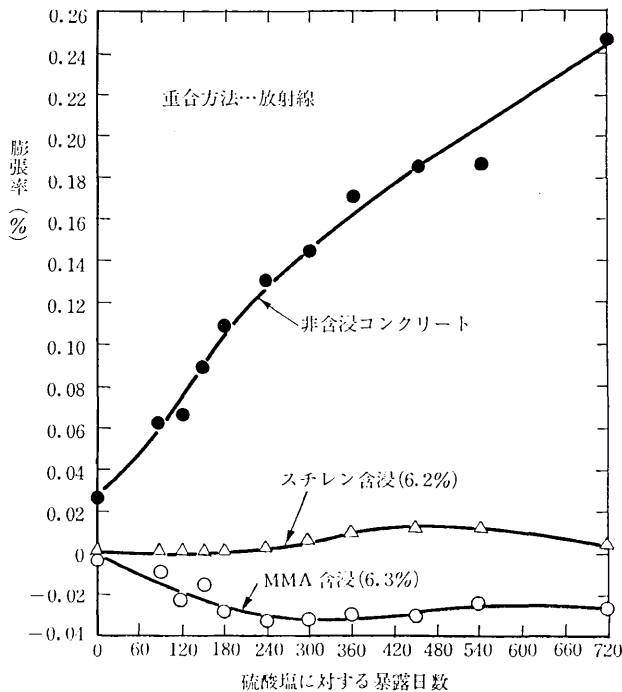


図 7【ポリマー含浸コンクリートの硫酸塩溶液に対する抵抗性²⁾】

表 4 ポリマー含浸コンクリートの弾性係数¹⁾

実験番号	モノマー	重合方法	ポリマー含浸率 (%)	圧縮強度 (kg/cm ²)	弾性係数 E (kg/cm ²)	E ₁ (E ₂)-E ₀ (%)
P ₀	コントロール		0	370	24.5 × 10 ⁴	0
P ₁	MMA	R	6.4	1,418	43.5	77
		R	6.2	1,355	43.5	77
		R	6.4	1,374	44.3	80
		T	4.9	960	39.5	61
		T	5.8	1,254	41.8	71
		T	6.6	1,271	43.5	77
P ₂	スチレン	R	5.0	968	45.8	87
		R	5.0	970	53.6	120
		R	5.1	1,230	33.5	42
		T	5.1	699	51.7	110
		T	4.7	533	24.0	-2
		T	4.3	614	33.5	36

註) R=放射線重合, T=加熱重合

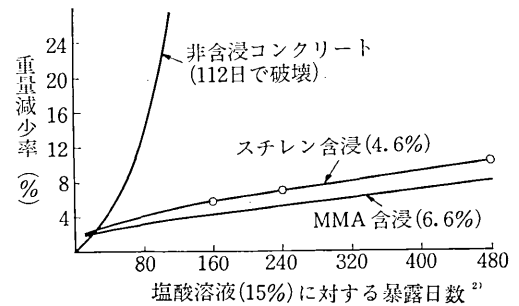


図 8 15% 塩酸溶液による化学侵食

の重量減少が 10% 程度であって浸食はされるがその速度は非常に遅い。

図 9 は加熱重合によるポリマー含浸コンクリートの凍結触解試験結果を示したもので、非含浸コンクリートは約 500 サイクルで破壊したが、MMA を 6.6% 含浸したコンクリートでは 3,450 サイクルのくり返しを受けても 2% 程度の重量減にとどまり、ポリマー含浸コンクリートの凍結触解作用に対する抵抗性が著しく高いことを示している。

この結果はモノマー含浸時に基材コンクリートを

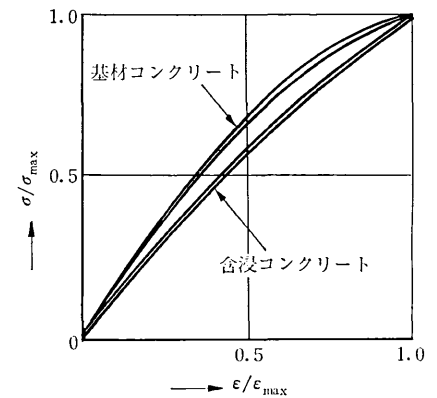


図 6³⁾

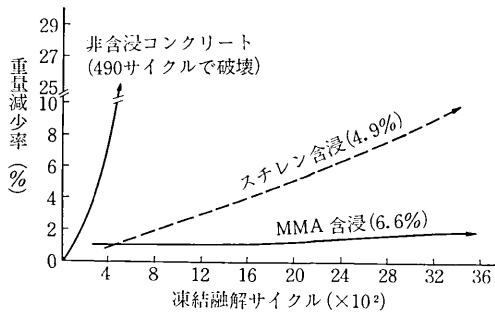


図9 ポリマー含浸コンクリートの凍結融解作用に対する耐久性²⁾

十分に乾燥するのでコンクリート中に水分がほとんどなく、ポリマー含浸コンクリートとしたあとは外部からの透水がゼロに近いことから容易に予測できる。

なお、すりへりに対する抵抗性も MMA またはスチレンを使用し、加熱重合法によって製造したポリマー含浸コンクリートでは、非含浸コンクリートに比して 50% 程度増大することが明らかにされている。

4. 用途と問題点

ポリマー含浸コンクリートは従来のコンクリートに比べて強度、耐水・耐食性などが飛躍的に改善されるので、その特性が活用できるような用途、例えば (1) 多段フラッシュ法による海水淡水化プラントの蒸発缶体、(2) 液化天然ガス貯蔵タンク、(3) コンクリート圧力管、(4) 海中トンネル、海底居住基地などの海中構造物などに対する利用が考えられているが、実験的な検討にまで進んでいるものは上記のうち (1) と (3) である。(1) に対する利用は米国が非常に熱心に検討しており、米国の政府研究機関によるポリマー含浸コンクリートの開発研究には内務省の The Office of Saline Water が当初から関係している。海水淡水化装置用蒸発缶体の内部は運転時に 100°C またはそれ以上の熱海水と水蒸気で満たされるので耐食性が重視されるのみならず、機能上高度の気密性と高強度が要求されるので、ポリマー含浸コンクリートに打ってつけの用途と言えよう。

その他、コンクリート圧力管やシールドセグメントなど耐水・耐食性と高強度を要する二次製品に対する利用を目指した検討が行なわれている。

以上のように、ポリマー含浸コンクリートの実用化が意外に遅れている理由は、まだ解決を要する問題点がいくつか残されているためである。これを列挙すると以下のようなになる。

- (1) すべて工場生産を要するために大型の構造物の製作は含浸処理部材の組立てによることになるが、これら部材間の接合技術が開発されていない。
- (2) 含浸処理部材の断面が限定される。
- (3) 耐火性が劣る。
- (4) ポリマー含浸によりコンクリート素材としての

強度は著しく改善されるが、鉄筋コンクリート部材としての性質、たとえばひびわれ耐力などはほとんど改善されない。

- (5) セメントコンクリート、鋼材などに比べて製造コストが高すぎる。

以上のうち (3) については火災によってポリマー分がほとんど燃焼するためであり、(4) については被含浸基材としての鉄筋コンクリート部分を熱乾燥するさいに、コンクリートと鉄筋の熱に対する変形挙動が異なるために、コンクリート部材にひびわれを生ずるためである。

(5) については現在の時点で 1 m³ 当りの価格が約 14~16 万円、1 ton 当りでは約 4 万円と言われているのはほぼ鋼材に匹敵する価格であり、セメントコンクリートの約 15 倍の価格になる。ポリマー含浸コンクリートの価格が上記のように高くなるのは、その処理工程に手間を要するからである。例えば含浸モノマーとして MMA を用いた場合では上記の価格の約 1/2 が材料費であると処理に要する費用となる。とくに加熱による強制乾燥の工程は上記の (4) において述べたように基材コンクリートの品質に悪影響を与えると同時に、全工程の中でも相当にコストのかかる工程である。またこのあとモノマー含浸のさいには冷却を要するなど製造工程を複雑にしている。ポリマー含浸コンクリートの実用化を図るためには先づ基材コンクリートの乾燥工程について再検討を加える必要がある。もし、この点について顕著な改良が行なわれるならば、先づ (4) の問題が解決するとともに、1 m³ 当りの単価が 10 万円を割るようなコンクリートをつくることも可能となるので実用化は大きく促進されるであろう。

以上のようにポリマー含浸コンクリートの実用化に当たってはなお解決を要する課題が残されているが、来るべき海洋開発の分野ではレジンコンクリートとともに大きい役割を果たすことが期待される。(1973年1月27日受理)

参考文献

- 1) Steinberg, M et al., Concrete Polymer Materials, First Topical Report, BNL 50134 and USBR Gen. Rep. 41 (1968)
- 2) Steinberg, M et al., Concrete Polymer Materials, Second Topical Report, BNL 50218 and USBR REC-OCE-70-1 (1969)
- 3) Dikeou, J. et al., Concrete Polymer Material, Third Topical Report, USBR REC-ERC-71-6 and BNL 50275 (1971)
- 4) Dikeou, J et al., Concrete Polymer Materials, Fourth Topical Report, REC-ERC-72-10 and BNL 50328 (1972)
- 5) 田沢栄一他：樹脂含浸セメント製品に関する基礎研究，コンクリートジャーナル，Vol. 9, No. 1 (1971.1)
- 6) David, G et al., The Effect of Porosity on the Compressive strength and Elastic Modulus of Polymer Impregnated Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 1, No. 6 (1971.11)