

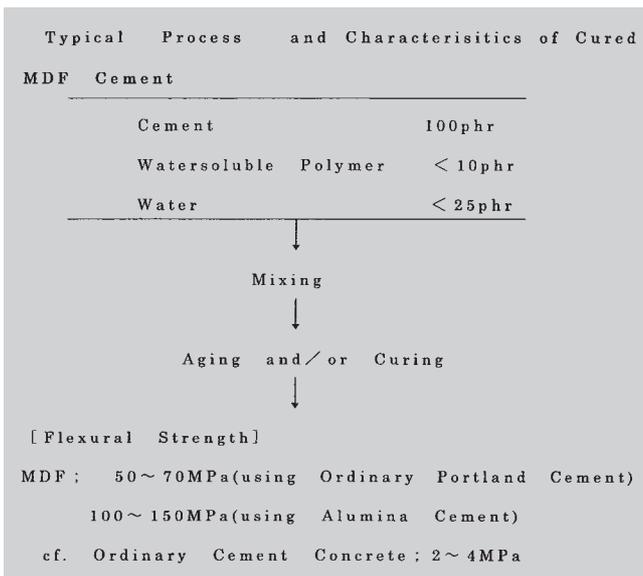
水溶性樹脂を用いたMacrodefect-Free (MDF) セメント硬化体の耐水性の改良

高機能材料研究所第四研究グループ 浦本義人 機能製品事業部名古屋駐在 阿知波政史

セメントを主成分とし、水溶性ポリマーと水を配合して成形することで、高い曲げ強さを示すMacrodefect-Freeセメント硬化体(以下MDF硬化体と略記する)を得ることができる。筆者らは、MDF硬化体の観察により、同硬化体の構造は部分水和したセメントが、粒子毎に水溶性ポリマーの緻密な三次元網目体に接着内包されたものとなっていることを確認し、その物性はこの構造により得られるものと考えた。更に、水溶性ポリマーとしてポリアクリルアミドを使用した場合、そのアミド基の加水分解を促進し、生成するカルボキシル基を多価金属イオンで封鎖してポリマー網目を不溶化すること、及びセメントの水和反応を促進させることによって、MDF硬化体の耐水性を大幅に向上させることが出来た。現在、この手法に改良を加えたMDF硬化体は実用レベルの耐水性が得られている。

1 緒言

1981年に英国で発表された¹⁾MDF硬化体は、水/セメント比を通常の1/3~1/5と極度に抑え、余剰水により生じる気泡などの巨視的欠陥をなくして、組織を緻密化したポリマーセメント系素材である。従来のセメント硬化体の最大の欠点である脆さ、即ち低い曲げ強さを飛躍的に改善し、セラミックスレベルに到達させたものである。一般的なMDFセメント硬化体の製造法と性能をScheme 1に示す。



Scheme 1

このようなMDF硬化体の高い曲げ強さは、応力の集中するような粗大な空隙を硬化体中から取り除くこと、及びセメント水和物ゲルの界面でのポリマーの接着力により発現するものとされている²⁻³⁾。我が国でもMDF硬化体について多くの検討が行われてきたが⁴⁻⁹⁾、低水分量下でのセメント分散剤とし

て、またバインダーとして利用する水溶性ポリマーのため、その耐水性に大きな問題があり、実用化された例は少ない。筆者らは、MDF硬化体の構造を調べ、その物性が発現する機構を解明するとともに、水溶性ポリマーを不溶化し、セメントの水和反応を促進させる手法を開発することにより、耐水性を大幅に改善することができた。

2 実験

2.1 原材料

主原料としてJIS R 5210 に規定する普通ポルトランドセメント、水溶性ポリマーとしてポリアクリルアミドを使用した。更に配合物にセメント成分に対して1重量%の減水剤を配合した。原材料の詳細を以下に記す。

ポルトランドセメント (粉末)

比重 3.16, 比表面積 3250cm²/g (Blain法),
マグネシア分 1.5%, 三酸化イオウ分 1.9%,
強熱減量1.4%

ガラス微粉末

比重 1.0, 比表面積 3000cm²/g

ポリアクリルアミド (以下PAAと記す) (粉末)

平均粒子径 125 μm, 重量平均分子量 1.3 × 10⁶

減水剤 (液状)

ポリアルキルアリールスルホン酸系,
商品名 マイティ ー 150 (花王(株)製)

2.2 試験方法

2.2.1 セメントペーストの調製

セメント、水溶性ポリマー等の材料を混合し、軽く混練した後、水を添加し双腕型ベンチネーター (入江商会(株)製 0.75kW) で10分間混練してMDFセメントペーストを調製した。

Table 1に記した組成物から上述の方法によりMDF硬化体を得た。以下M-1～4はTable 1の組成物を指す。

Table 1 Tested Compositions of MDF Cements (by wt.radio)

No.	Ordinary Portland Cement	Polyacryl -amide	Water	Water-reducing Agent
M-1	100	4.0	11	1.0
M-2	100	4.0	15	1.0
M-3	100	6.0	15	1.0
M-4	100	8.0	15	1.0

2.2.2 供試体の作成

2.2.1にて調製したセメントペースト（以下ペーストと記す）を、以下の方法で賦形、養生して供試体とした。

- (1) 湿空養生：ツインロールミルを用いて、スリット幅 $2.0 \pm 0.2\text{mm}$ で10回通過させてシート状にした。シートを $25 \times 100 \times 2\text{mm}$ に切断後、ガラス板の間にはさみ（以下これを養生用試料という） 20°C 、80%R.H.の条件で所定時間養生を行った。
- (2) オートクレーブ養生：養生用試料を上記湿空養生を行った後、加圧スチーム式オートクレーブに入れ、所定温度と時間水熱養生を行った。
- (3) 加熱養生：養生用試料を通風乾燥機に入れ、所定温度と時間加熱養生を行った。
- (4) プレス成形・加熱養生：ペーストを加熱プレスにて成形（熱板温度 140°C 、圧力 15MPa 、加圧時間 15min 、 2mm のスペーサーにて熱板間隔を調整）した後、通風乾燥機に入れ、加熱養生（ 200°C 、 2h ）を行った。その後試料は $25 \times 100 \times 2\text{mm}$ のサイズに切断した。

2.2.3 水中浸漬試験

2.2.1～2にて作製した供試体を 20°C 水中に48時間浸漬した。供試体を水中から取り出し、表面水分を拭いた後、曲げ強さ及び吸水率を測定した。残留強さ及び吸水率の算出は下式による

$$\text{残留強さ}(\%) = \left(\frac{\text{〃}}{\text{〇}} \right) \times 100$$

ここに 〇：水中浸漬前の供試体の曲げ強さ

〃：水中浸漬後の供試体の曲げ強さ

$$\text{吸水率}(\%) = \left[\frac{W' - W_0}{W_0} \right] \times 100$$

ここに W_0 ：水中浸漬前の供試体の質量(g)

W' ：水中浸漬後の供試体の質量(g)

2.2.4 微細構造の観察

2.2.1～2にて作製した供試体のほぼ中央部を破断したものをを用いた。破断試料を脱気し、真空蒸着装置（日立製作所製）

にてその断面に金を蒸着して、走査型電子顕微鏡（日立製作所製）で断面を観察した。なお、水溶性ポリマー成分の観察は、試料破断面を3%塩酸水溶液に約5時間浸漬することによりエッチングして、セメント成分を溶解除去した後、脱気以降の操作を行い、被観察試料とした。

2.2.5 曲げ強さの測定

2.2.1～2にて作成した供試体を用いて、厚みを 2mm とした以外はJIS K 6911の規定に従い、インストロン万能試験機を用いて、クロスヘッド速度 $2\text{mm}/\text{min}$ 、スパン 80mm の条件で曲げ強さを測定した。

3 結果と考察

3.1 MDF硬化体の構造

M-1ペーストを3日間湿空養生し、更に 45°C で1日加熱養生したMDF硬化体の断面観察（Photo.1）及び同じく作製した供試体を3%塩酸でエッチングしたものの断面観察（Photo.2）を行った。エッチングにより未水和セメント粒子や水和セメントの結晶を溶解除去したMDF硬化体において見られる三次元網目状の残留物は、ポリマー成分PAAからなるものである。

空隙部の直径は平均して $20 \sim 30\mu\text{m}$ と、使用したセメント粒子の粒径にほぼ一致することから、MDF硬化体は均一化しており、セメント粒子がポリマー（PAA）網目中に粒子毎に内包されていることが分かる。エッチングを施していない供試体の観察では、水和セメントらしい結晶粒子は見られない。

PAAの吸水力がセメント粒子のそれよりも大きいことから考えると、配合した水の大部分はPAAに吸収され、消費されているものと思われる。PAAに吸収された水はアミド基の加水分解に消費されるため（後述）経時的にポリマー網目から水分がセメント粒子に移行し、その水和を進めることは期待できない。観察されるようにMDF硬化体中のセメント粒子は、ごく一部が水和する程度で、ほとんどが未水和の状態で存在するものと考えられる。

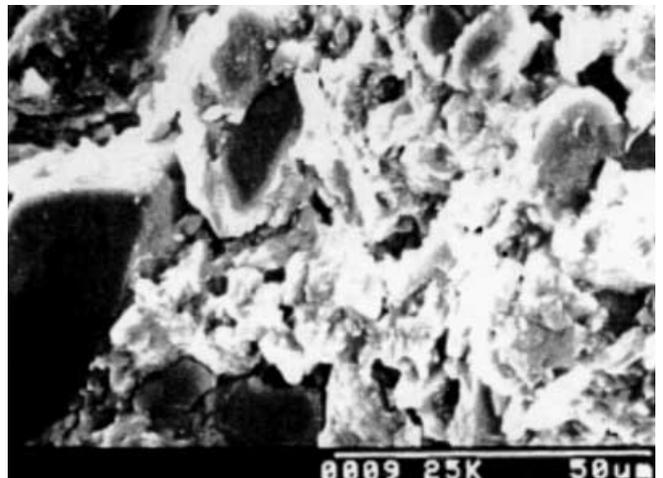


Photo.1 Microstructure of MDF Cement without Etching

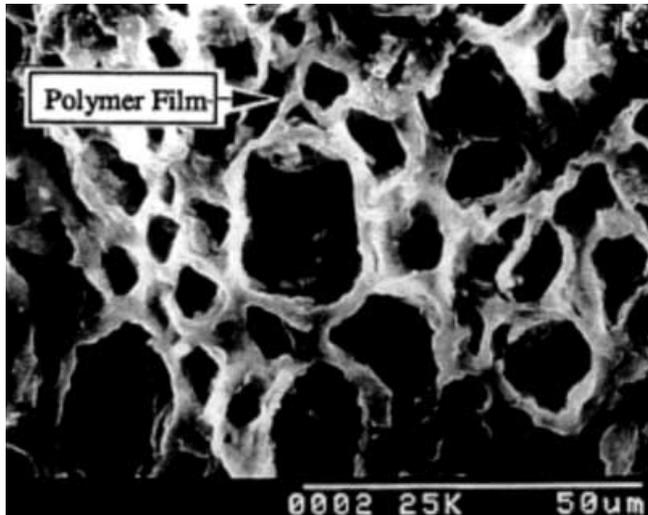


Photo.2 Microstructure of MDF Cement Etched by Hydrochloric Acid

3.2 ポリマー網目

3.2.1 混練時間と網目構造

セメント/PAA/水 配合品をニーダー混練すると、混練トルクは徐々に上がって行き、20分強で最高になり、その後急速にトルクが低下する (Fig.1) これは混練により吸水したポリマーが、後述の不溶化反応を伴いながらセメント粒子を内包して行く (Fig.2) ことにより、網目構造 (Photo.2) が完成されていく過程と、更にその後、高いせん断力により形成されたポリマー鎖が切断され、網目構造が破壊されて行く過程を現しているものと考えられる。

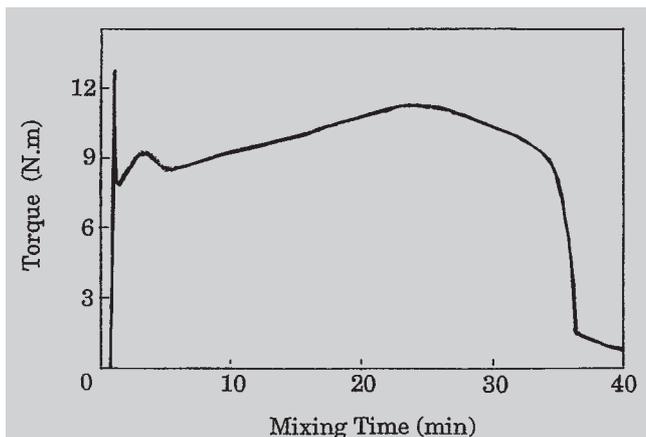


Fig.1 Torque vs. Mixing Time of MDF Cement Paste

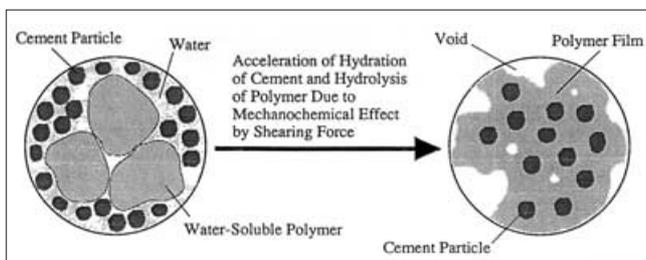


Fig.2 Role of Water-Soluble Polymer in Production of MDF Cement Paste

3.2.2 水/ポリマー比

セメント/PAA/水配合品の組成比を変えたペーストを、3日間湿空+45 で1日加熱養生して作製したMDF硬化体の曲げ強さ、及び同硬化体を水中浸漬した後の曲げ強さを測定した (Fig.3) 水/ポリマー (PAA) 比と初期の曲げ強さとは、直線的な関係があり、水/ポリマー比が小さくなる程大きくなっている。水中浸漬後の曲げ強さは全般に低いが、水/ポリマー比が100~250%までは徐々に増大し、250~400%ではほぼ一定となり、以降は減少している。水/ポリマー比の低いところでは、水中浸漬前のMDF硬化体のポリマー網目の凝集力は強く、初期の曲げ強さも高い値を示しているが、水中浸漬によりポリマー網目が急激に膨潤し、緻密な構造を破壊しているものと考えられる。水/ポリマー比が250%以上では、ポリマー網目が緩やかに膨潤して水中浸漬後の曲げ強さに近づいて行く。更に水量の多いところではポリマー網目の膨潤と凝集力の低下が甚だしく、構造強度を示さなくなるものと考えられる。

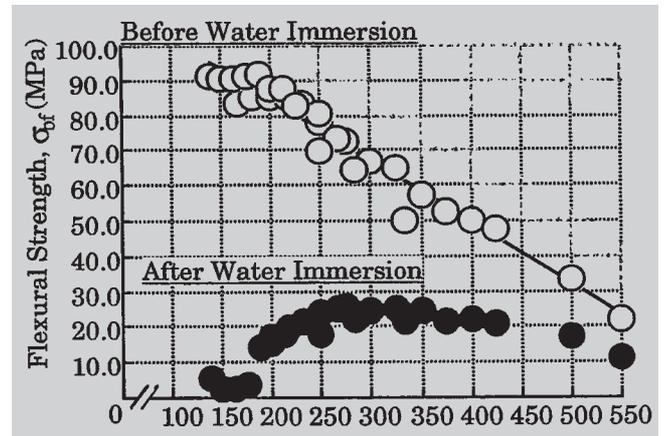


Fig.3 Water-Polymer Ratio vs. Flexural Strength before and after Water Immersion of MDF Cement

3.2.3 ポリマー網目の不溶化

MDF硬化体は水溶性ポリマーの三次元網目により構造強度を発現している。PAAを使用したMDF硬化体は、水中浸漬後も僅かながら曲げ強さを示しており (Fig.3) 後述のように養生条件によっては更に高い耐水強度を示すものがある。PAAからなるポリマー網目が耐水性を得るメカニズムは次のように考えられる。

第一段階は、セメントから派生するアルカリ雰囲気下でのPAAのアミド基の加水分解である。ペーストのニーダー混練が進むにつれ、アンモニア臭気が感じられることから、このことは推察される。M-2ペーストをそれぞれ (a) 7日間湿空+45 で1日加熱養生したMDF硬化体、(b) 7日間湿空+45 で1日加熱+180 で7時間オートクレーブ養生したMDF硬化体、及び (c) PAAフィルムの赤外線吸収スペクトルを示す (Fig.4)

アミド基のC=O伸縮振動の特性吸収は 1680cm^{-1} 、N-H伸縮振動の特性吸収は 3430cm^{-1} 、カルボキシル基のC-O伸縮振

動の特性吸収は 1410cm^{-1} と 1570cm^{-1} に現れている。MDF硬化体のスペクトルはPAAのそれに比較して、N-Hの特性吸収が大幅に減少していること、及びPAAでは認められないC-Oの特性吸収が出現していることが分かる。更に、養生条件の異なる二つのMDF硬化体を比較すると、C-Oの特性吸収の深さとC=Oの特性吸収の深さの比(C-O/C=O)は強い水熱条件にて硬化したオートクレーブ硬化体の方がより大きくなっている。水/セメント分散液のpHは12以上と高いことから、PAAを使用したペーストは、セメント由来のアルカリ雰囲気のもとでアミド基の加水分解が起こっているもの判断される。

第二段階は、加水分解により生じたカルボキシル基が、セメント中に多量にあるカルシウムイオンなどの多価金属イオンにより封鎖され、不溶化していくことである。多価金属イオンは分子内キレートを生じる他に、分子間の配位結合をも生じ、水溶性のポリマー網目が一部架橋(イオン架橋)した形で不溶化する。以上の模式図をScheme 2に示した。

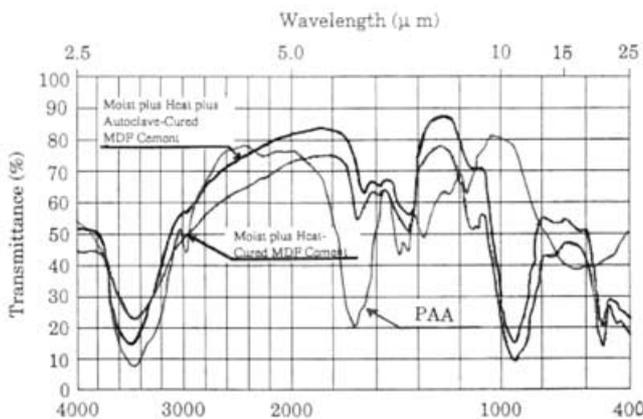
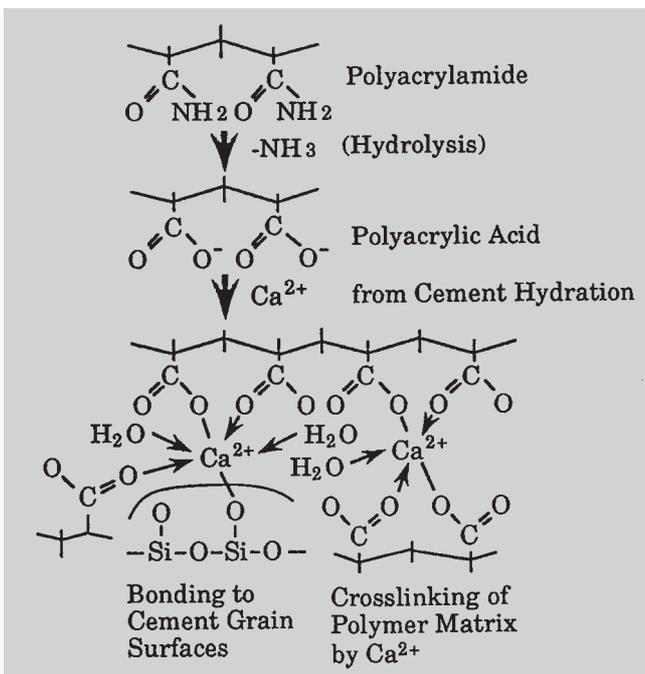


Fig.4 Infrared Spectra of PAA and MDF Cement Prepared under Different Curing Conditions



Scheme 2

3.3 セメント粒子

ポルトランドセメントの代わりに、化学的に不活性なガラス微粉末を用いたMDFモデルを作製し、物性を比較した。ガラス粉/PAA/水 配合品の組成比を変えたペーストを、3日間湿空+45 で1日加熱養生して作製したMDF硬化体の曲げ強さ(Fig.5)は、セメントの場合(Fig.3)と同様に、水/ポリマー(PAA)比と直線的な関係があるが、セメント使用品より低く、水の増量によるその低下度合いも大きい。また、ガラス粉を使用したMDF硬化体は、耐水性を示さず、水中浸漬時に溶解して原形を留めなかった。これらのことから水硬性のセメントは、MDF硬化体の強度向上や、耐水性の向上に効果があることが分かる。その理由は、前述のセメント成分によるポリマー網目の不溶化やイオン架橋の他に、セメント粒子表面にできる水和層と親水性のポリマー網目界面とが良好に接着するためと推定している(Fig.6)

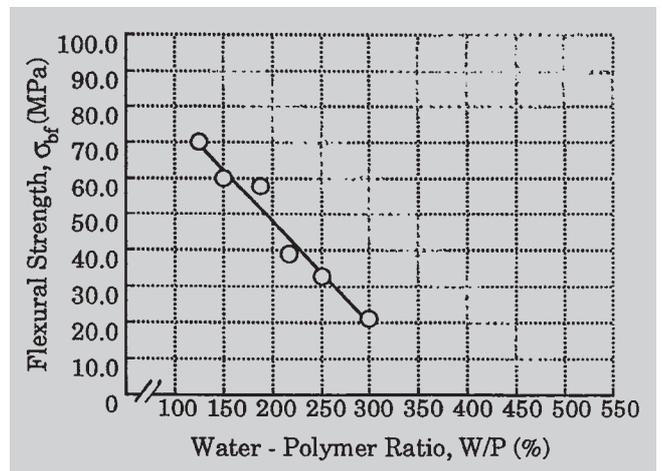


Fig.5 Water-Polymer Ratio vs. Flexural Strength before Water Immersion of Cured Glass Powder-PAA Composites

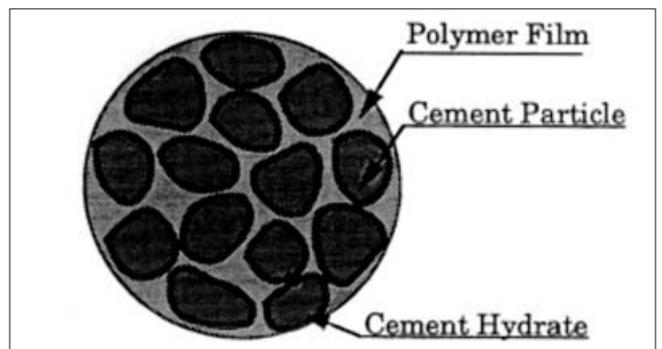


Fig.6 Schematic Profile of MDF Cement

3.4 養生条件

3.4.1 湿空養生

M-2~4のペーストをそれぞれの期間湿空養生し、更に45で1日加熱乾燥したMDF硬化体につき、初期及び水中浸漬後の曲げ強さを測定した(Fig.7)。湿空養生期間中の供試体の重量変化は認められず、水分の逸散はないものと想定できる。

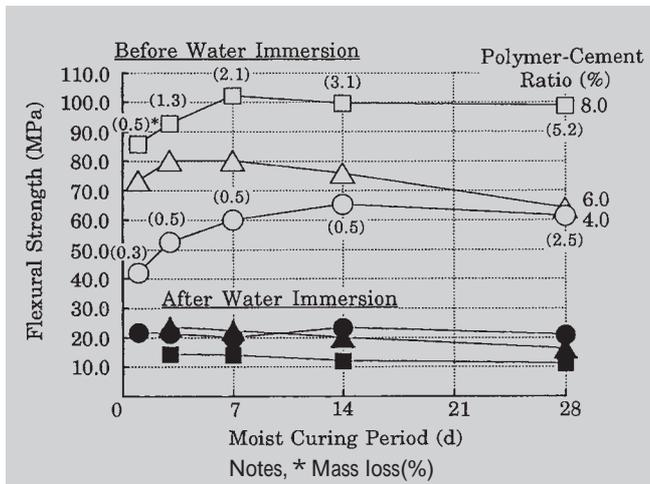


Fig.7 Moist Curing Period vs. Flexural Strength before and after Water Immersion of MDF Cement

初期の曲げ強さは、湿空養生期間が約1週間まで徐々に増加するが、その後は通常的水泥水和に要する1ヶ月後においてもほとんど増加しない。耐水性も低いことから、湿空養生条件ではポリマー網目の不溶化も、セメントの水和もほとんど進まないものと考えられる。

3.4.2 加熱養生

M-2ペーストを3日間湿空養生し、更に45 から200 までの温度で加熱養生したMDF硬化体につき、初期及び水中浸漬後の曲げ強さを測定した (Fig.8) 初期及び水中浸漬後とも加熱温度が高くなる程、曲げ強さは低下している。これは後述するオートクレーブ養生での温度効果と逆であり、高温加熱は水分の逸散を進めるため、PAAの加水分解が妨げられるものと考えられる。その結果として、水中浸漬後の曲げ強さも低くなっている。

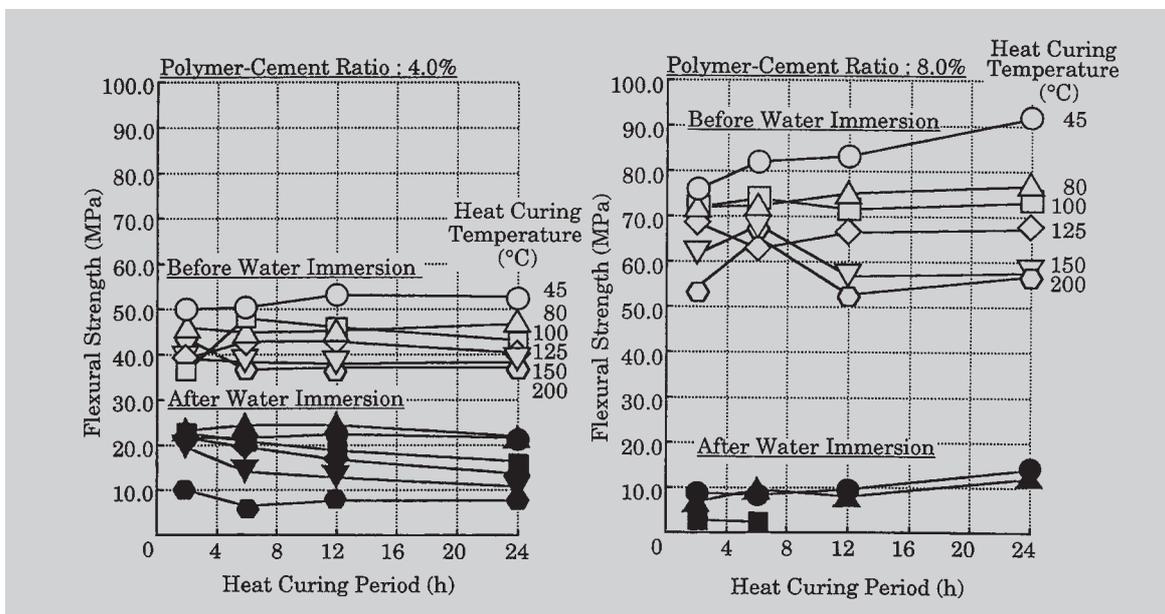


Fig.8 Heat Curing Period vs. Flexural Strength before and after Water Immersion of MDF Cement

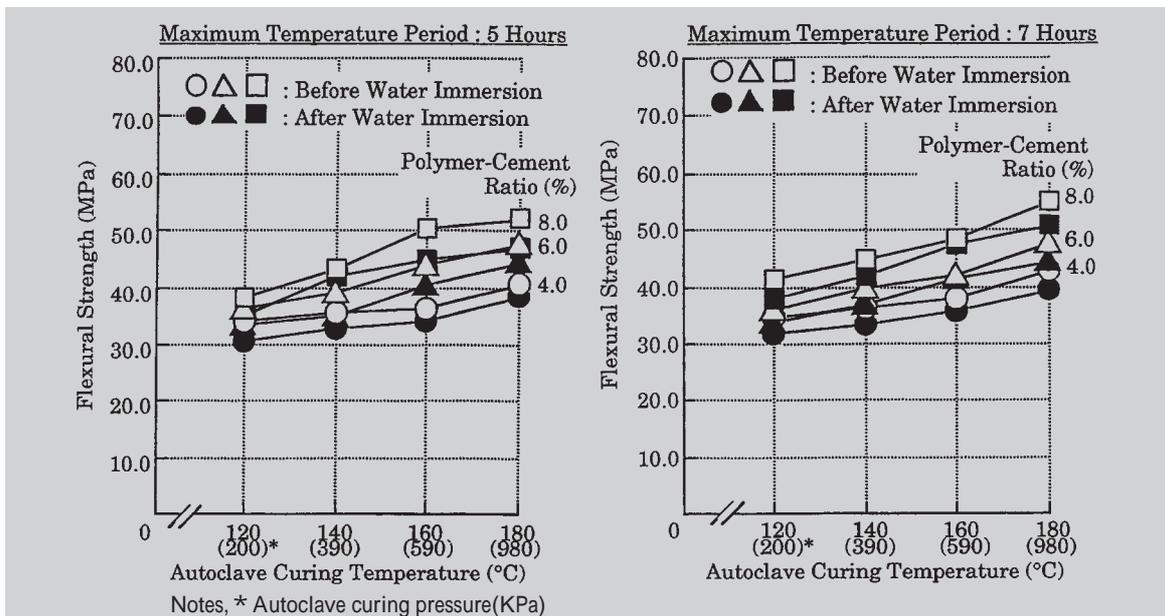


Fig.9 Autoclave Curing Temperature vs. Flexural Strength before and after Water Immersion of MDF Cement

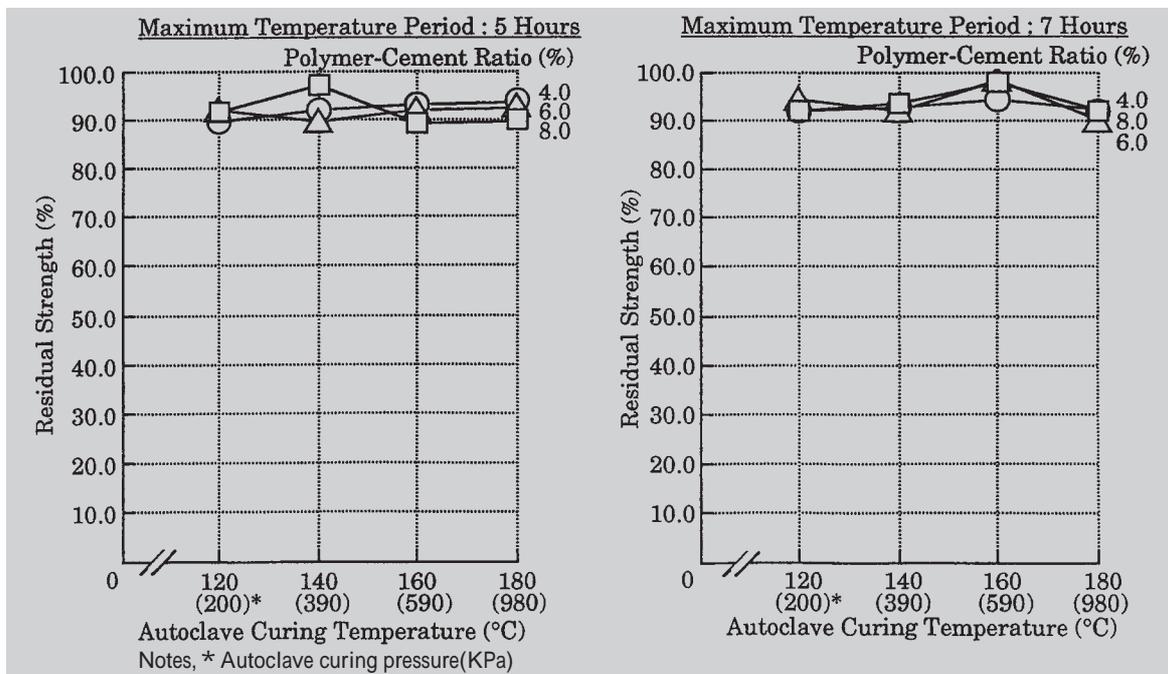


Fig.10 Autoclave Curing Temperature vs. Residual Strength after Water Immersion of MDF

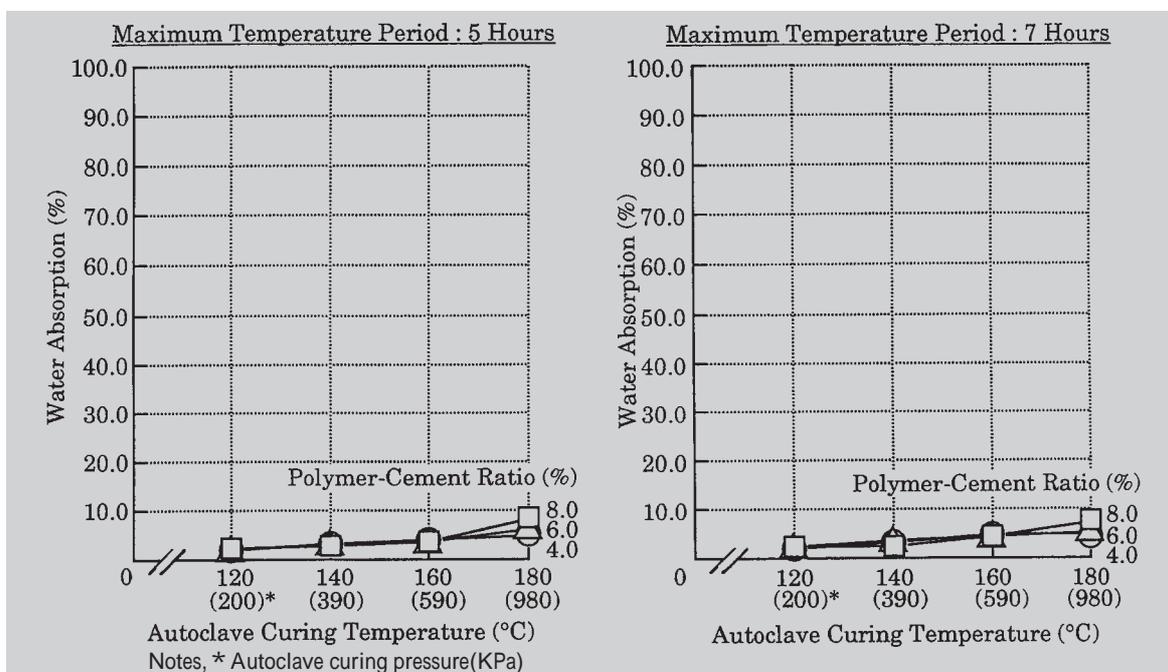


Fig.11 Autoclave Curing Temperature vs. Water Absorption after Water Immersion of MDF Cement

3.4.3 水熱養生

3.4.3.1 オートクレープ養生

M-2～4ペーストを7日間湿空+45 で1日加熱養生した後、高圧スチーム雰囲気での5時間及び7時間養生（オートクレープ養生）したMDF硬化体につき、初期及び水中浸漬後の曲げ強さを測定した。初期及び水中浸漬後の曲げ強さは、ポリマー（PAA）/セメント比が高い程高くなっており、また、加熱養生の場合と異なり、スチーム温度が高い程高くなっている（Fig.9）

水中浸漬後の残留強さは、いずれも初期の90%以上と改良された値を示している（Fig.10）吸水率も160以下の条件では、いずれも5%以下と改良された値を示している（Fig.11）

3.4.3.2 オートクレープ養生での耐水性改善機構

前述のオートクレープ養生したM-2及びM-4のMDF硬化体の断面観察（Photo.3）及びその塩酸エッチング品の断面観察（Photo.4）を示した。オートクレープ養生したMDF硬化体は、オートクレープ養生していないもの（Photo.1）に比べて、未水和のセメント粒子が減少し、代わりに空隙内部にまで多量の水和物結晶が成長していることが認められる（Photo.3）

このように未水和セメントの大幅な減少と、水和結晶の増加は、MDF硬化体の耐水性の大幅な向上をもたらす大きな要因であると考えられる。即ち、未水和セメントの減少は水中浸漬後の吸水率の低下（Fig.11）に寄与し、また、水中浸漬

でのセメント成分の一時的な溶出が抑えられることにより、構造体の変形が防止され、耐水強度の向上 (Fig.9及びFig.10) をもたらしているものと考えられる。

塩酸エッチング品の観察からは、ポリマー網目の外観上の変化は認められない (Photo.4)。しかしながら、前述のようにオートクレーブ養生は、他の養生条件に比べてPAAの加水分解を強く促進するため (Fig.4) カルボキシル基と多価金属イオンの結合による (Scheme 2) ポリマー網目の不溶化が充分進んでいるものと考えられる。

以上、オートクレーブ養生は、セメント水和とポリマー網目の不溶化促進の両面で大きな効果を示す。スチーム温度が高い程、初期及び水中浸漬後の曲げ強さが高くなる (Fig.9) 理由は、高温のスチーム程、水和反応と加水分解反応を促進するためと考えられる。最高温度の180 スチームでの養生で、吸水率が若干上昇している (Fig.11) 理由は、供試体をオートクレーブから取り出した直後の水分の逸散が高温になる程多くなり、その時に生じた微少な気泡が吸水率を若干上げるためと考えられる。

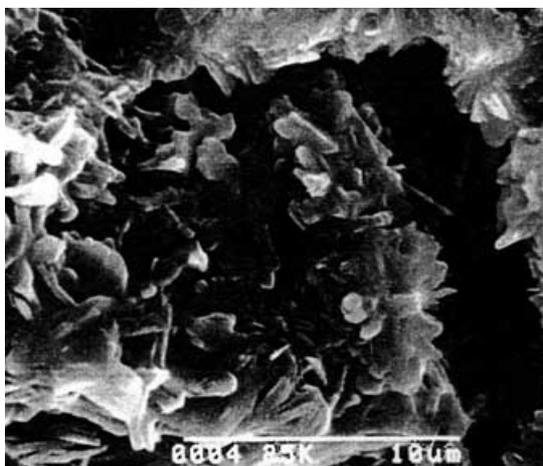


Photo.3 Cement Hydration in Moist+Heat +180
-Autoclave-Cured MDF Cement

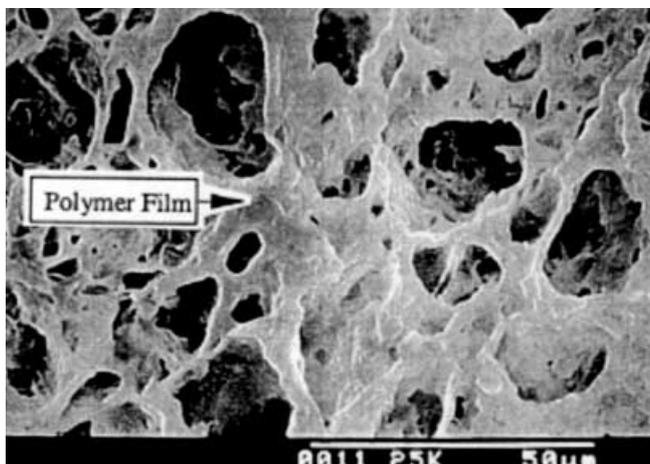


Photo.4 Microstructure of Moist+Heat +180 -Autoclave-Cured MDF Cement Etched by Hydrochloric Acid

3.5 改良されたMDF硬化体

筆者らは、セメント/PAA/水に数種類の熱硬化性樹脂を配合したペーストを、金型に入れて熱プレスし、加熱養生を行うことにより更に優れた耐水性を示すMDF硬化体を得た (Table 2)。これにより初めてMDF硬化体を実用化することに成功したものである。

Table 2 The Properties of Advanced Water-Resistive MDF Cement

Flexural Strength (MPa)	
Initial	> 100
After Water Immersion	> 95
Residual Strength after Water Immersion (%)	> 90
Water Absorption (%)	< 0.2

4 結言

セメント/ポリアクリルアミド/水系のMDF硬化体を検討した結果、以下のことが分かった。

- (1) MDF硬化体は、三次元ポリマー網目構造の中に、僅かに水和したセメント粒子が内包された緻密な構造をなしている。
- (2) ポリマー網目の凝集力、及びポリマー網目とセメント表面の水和層との接着が、MDF硬化体の構造強度を発現する主な要因であると考えられる。その初期曲げ強さは、ポリマーの膨潤に関する水/ポリマー比によりほぼ決定される。
- (3) ポリアクリルアミドを使用したMDF硬化体の耐水化メカニズムは、ポリマー網目中のアミド基が、セメントの存在下で加水分解し、カルボキシル基を生じ、多価金属とのキレートを形成して不溶化していくためである。
- (4) MDFペーストを高温のスチームで養生することにより、ポリマー網目の不溶化と、セメントの水和を大幅に促進することができる。この方法で作製したMDF硬化体は良好な耐水性を示す。

MDFペーストは成形加工が簡単であり、高い剛性を持つその硬化体は薄肉成形品として利用できる特長がある。ここに紹介した実用的な耐水性を示すMDF成形品は、例えば建築外装パネル、家具材、床材・タイル、輸送機器のポディー、電気機器ケーシング、ダクト、ポール、一体化コンクリート型枠など多くの製品への適用が考えられるものである。プラスチックとセラミックスの間を占める新たな素材として、MDF成形体の大きな発展を期待したい。

謝 辞

本研究は日本大学工学部建築学科教授の大濱嘉彦氏、同助教授の出村克宣氏、同大学院生（当時）の小林利充氏、ニッコー株式会社の西田斉氏などの多くの方々のご指導とご協力のもとに行われたものである。ここに深く謝意を表したい。

引用文献

- 1) J.D.Birchall,A.J.Howard,K.Kendall,*Nature*,289,388(1981)
- 2) Y.W.Mai,B.Brakat,B.Cottrell,M.Swain,*Proc.MRS Intern. Meet. Adv. Mater.*,13,187(1989)
- 3) I.Titchill,R.W.Davidge,*J.Mater.Sci.Lett.*,8,629(1989)
- 4) 特開平4-240145 宇部興産（株）
- 5) 特開平4-254485 宇部興産（株）
- 6) 特開平5-97494 日本化薬（株）
- 7) 特開平5-97495 日本化薬（株）
- 8) 特開平7-286011 日本化薬（株）
- 9) 特開平7-291691 日本化薬（株）