

〈学位論文の紹介〉

# 高い曲げ強度を有するフェノール 樹脂セメント複合材料の開発

(G. K. D. プシュパラール)

長谷川 正木

桐蔭横浜大学工学部 材料工学科

G.K.D. プシュパラール君（スリランカ国籍、現在、(株) 前田先端技術研究所主任研究員）は平成6年4月から本年3月までの3年間、本学工学研究科、材料工学専攻博士後期課程に在籍し、標記テーマ（英文名、Innovation of a High Strength Phenol Resin Cement Composite）による研究により、本年3月、工学博士の学位を得た。

セメントは非常に安価で便利な構造材料である。セメントを使用した硬化体は、圧縮強度が高く、型枠次第で自由な形状をつくることのできるためモルタルやコンクリートとして土木・建築分野で広範に使用されている。しかしながら、セメントは圧縮に比較して引張り並びに曲げ強度が小さいために、従来範囲を越えた分野への高度利用例は極めて稀である。

本研究はこの欠陥を克服すべく、“セメントは水無しでは固まらない”というこの分野での古くからの常識に挑戦した独創的発想に基づきスタートした。

この新しい複合体（以下、PC複合体と呼ぶ）の原料は、アルミナセメント、レゾール系フェノール樹脂前駆体（メタノール溶液）及びアルコール溶性ポリアミド、グリセリンなどの微量の添加剤からなる組成物である。その配合例を表1に示す。

表1 PC複合体の配合の一例

結合材量 (%)	配合(重量比)				
	セメント	結合材		メタノール	グリセリン
		フェノール樹脂前駆体	アルコール可溶性ナイロン		
14.76	100	13.06	1.70	8.24	2.30

この組成物を、図1に示すように、予備混合し、2本ロールで均一になるまで十分混合してからシート状にカレンダーリング成形して取り出してグリーンシートを得る。このシートは若干量のメタノールを含むレゾールとアルミナセメントの微粉末とからなるボイドの非常に少ない軟かい粘土状の固体である。このため、型に入れて賦形すれば可成り複雑な曲面をもつ立体成形をすることもできる。

その後、このシートを200℃で18時間加熱するとフェノール樹脂中のメチロール基の脱水縮合による三次元架橋反応（メチレン化反応）が進行して

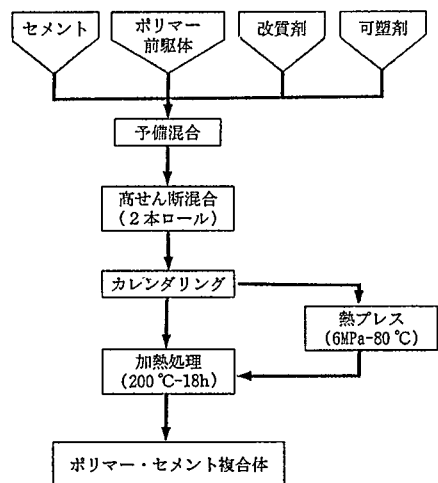


図1 PC複合体の製造方法

高強度を示す PC 複合体がえられる。加熱前に 80°C で熱プレスを行なうとさらに高い曲げ強度 (> 200 MPa) を示す複合体がえられる。この強度の向上は、熱プレスによってさらにボイドの減少する結果と解釈される。

加熱処理中に進行するメチレン化反応では水が生成する。この水が図 2 に示すようにセメントの固化に関与することは十分に考えられることである。しかしここで生成する水の量(計算量)はセメントの固化に必要なとされる水の量の数%程度である。また、PC 複合体材の粉末 X—線回折からは、通常、固化したセメントに見られるセメント水和物に対応するピークは見られず、この PC 複合体材は本質的に水のない系で固化したと結論できる。

PC 複合体材と木材、アルミニウム、FRP (繊維補強プラスチック) との諸物性値の比較を表 2 に示す。

PC 複合体材の曲げ強度は 120 ~ 220MPa であり、この値はアルミナセメント硬化体の実に 20 倍以上に達する。さらに、繊維補強なしでもこの複合体材の曲げ強度は FRP のそれを越える場合もある。

すなわち、PC 複合体の特徴としては、①木材に比べて強度に方向性がなく、かつ燃えにくいこと、②アルミニウムに比べて熱伝導率が低く、製造エネルギーコストも低いこと、③FRP に比べて、ポリマー量が少なく燃えにくく、弾性係数が大きいこと、などが挙げられる。

これまでにも PC 複合体材と同程度の曲げ強度を示すポリマー・セメント材料には、J.D.Birchall(英国)らによる MDF セメント (Macro Defect-Free-Cement) が知られていた。

しかし、MDF セメントはポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーを成分としているので耐水性・耐熱性に致命的欠陥があった。したがって、本研究による PC 複合体は”水の無い系でのセメントの固化”という斬新な発想の域に止まらず、実用面からも意義のある材料となった。

PC 複合体材の強度発現のメカニズムについては、SEM、EPMA などによるマイクロ組織の観察の結果、アルミナセメント成分とフェノール樹脂の水酸基との間での極めて強力な相互作用あるいは化学反応の進行が推定されている。現在のところ、ロール混合・成形時にフェノール樹脂前駆体中のフェノール性水酸基がアルミナセメントの  $Ca^{2+}$  イオンとイオン架橋し、次いで加熱処理中には  $Al^{3+}$  イオンとの間で架橋するメカニズムが考えられている。

さらに PC 複合体材については、実用化を念頭に種々の条件下における諸物性の試験が実施された。さきに触れた様に、MDF セメントに比べて耐水性は非常に優れており、3ヶ月以上水中に浸せきしても初期曲げ強度はほとんど低下せず(図 3 参照)、また、耐熱性は予想される通り、フェノール樹脂の耐熱性と同等であることが確認されている。

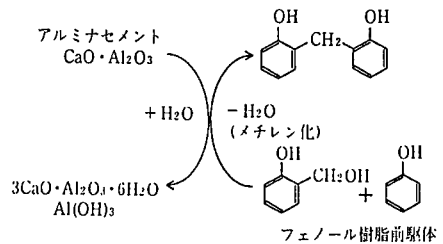


図 2 フェノール樹脂前駆体による水の生成とアルミナセメントの水和のモデル反応

表 2 PC 複合体と他材料の性質

物 性	P C	木 材	アルミニウム	F R P
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.2	0.38 (気乾)	2.69	> 1.41
曲げ強度 (MPa)	120 ~ 220	66	150	220
引張強度 (MPa)	54 ~ 100	—	47 ~ 120	130
圧縮強度 (MPa)	約 300	34	—	290
曲げ弾性係数 (GPa)	30 ~ 45	8	70	10
吸水率 (%)	0.5 以下 (水中 28 日浸漬)	—	—	—
熱膨張率 (× 10 <sup>-6</sup> /°C)	17.8	—	23.9	—
熱伝導率 (W/m · K)	0.8	—	222	—
体積抵抗率 (Ω · cm)	13 <sup>13</sup> ~ 10 <sup>14</sup>	—	10 <sup>-6</sup>	—
安全使用温度 (°C)	110 ~ 150	—	—	—

このほかにも数多くの物性試験をへて、昨秋にはこのPC複合材を本体に使用したソーラーカーの試作・試走による実用テストも行われた(写真1参照)。

セメントは省エネルギー時代のニーズにマッチした材料であり、本研究でえられたPC複合材は、有望な材料となる可能性を秘めている。PC複合体の今後の発展を期待したい。

(本研究の成果によりブシュパラル君は、本学材料工学科、高田朋典講師らとともに、本年5月、セメント協会論文賞を受賞している。)

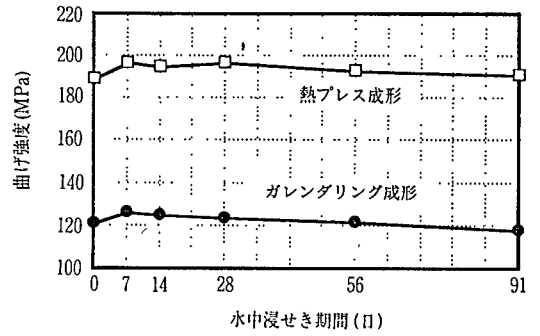


図3 PC複合体の耐水性

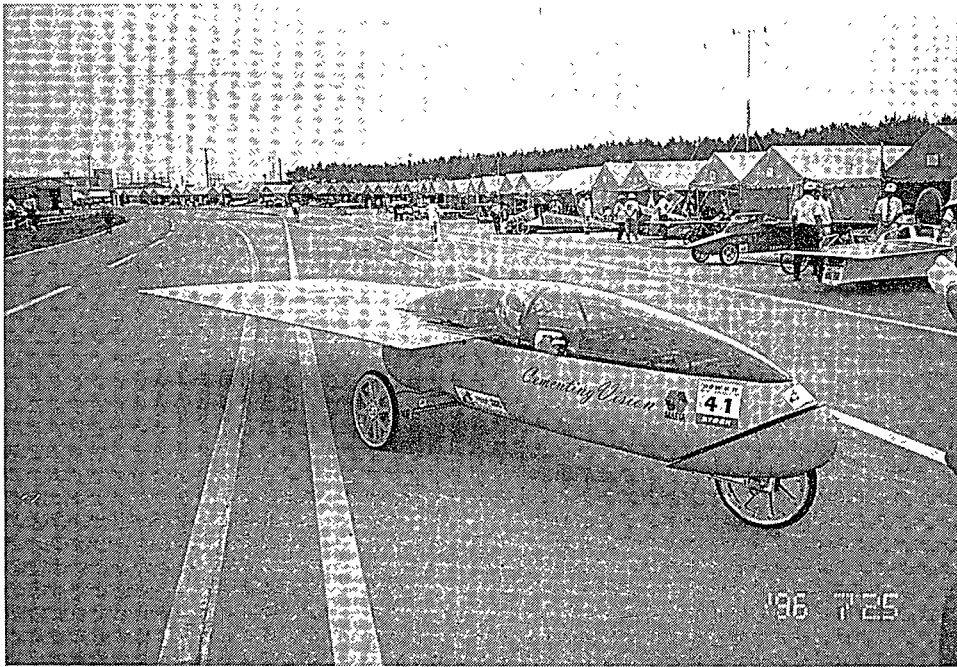


写真1 PC複合材料で試作されたソーラーカー