

大日本インキ化学工業株式会社：○森 邦夫

前田製管株式会社：G.K.D.Pushpalal

## 1. 緒言

従来からセメントと各種合成樹脂の混合により有機無機複合材料が研究されてきている。<sup>1)</sup>その多くはセメントとPVA水溶液等を混合し、その存在する水がセメントと水和する事で硬化させるシステムであり、混合時の増粘や成形性、さらに耐水性等の性能に課題が残る物であった。本報告は有機無機複合体として、特殊セメントの一種であるカルシウムアルミネートセメント(以後、CACと略記)とレゾール型フェノール樹脂(以後、レゾールと略記)を研究したものである。同物質を混練、成形、加熱養生、硬化させることで、力学的、熱的、耐薬品性に優れた成形材が得られる。これは混練時に両者間で分子が絡み合い、イオニックインターフェースを形成し、熱をかけることで、レゾールが三次元架橋すると共に発生する縮合水により、カルシウムアルミネートが水和反応して硬化するシステムである。フェノール樹脂の宿命である縮合硬化を逆に有効活用するもので、種々の分野で広く使用される技術であると考えられる。

## 2. 研究内容及び結果

### (1)レゾールとセメントによる反応から最適基材を選定

汎用レゾール(表3:ExPS-3002)と各種セメント(組成は表1)及び同類の無機物を表4/No.1配合で混合した物を、硬化させ成型性、強度を確認した結果を表2に示す。

Table 1. Chemical compositions of the cements

Type of Cement	Chemical Composition (wt%)						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>
CAC - A	53.8	36.5	4.2	27.5	0.7	0.4	0.0
CAC - B	70.2	28.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.0
Ordinary Portland Cement	5.3	63.4	21.4	0.3	3.1	11.0	2.0

Table 2. Processing characteristics of several inorganic powders with resol and mechanical strength of molds

Type of Powder	Forming Ability	Flexural strength (Mpa)	Bending modu. (GPa)
CAC - A	Good	198	39.1
CAC - B	Good	167	34.9
Ordinary Portland Cement	Fair	86	27.2
CaO, Ca(OH) <sub>2</sub>	Immediately hardened	Data not obtained	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Did not harden	97	25.4

この結果、CAC をレゾールと混合、熱硬化させることで、従来のポルトランドセメント使用では得られない高い強度発現を確認した。特に反応性の高い CAC-A が最も良好な値を示す。本研究では CAC/レゾールの混合は、ニーダー等の混練装置によりシェアーをかけて混練する必要がある。Walberer 等<sup>2)</sup>はセメントと PVA 樹脂液を混練する際に図 1 に示すように分子が複雑に絡み合うことを報告している。本研究の系も同様に分子が絡み合い、まずイオンのインターフェースを形成し、さらに熱硬化時に発生する縮合水により、CAC が水和反応して硬化するシステムであり、反応スキームは図 2 のようであると推定する。<sup>3)</sup>混練時に  $Ca^{2+}$  イオンがフェノール樹脂に作用して錯体を形成し、加熱時に  $Al^{3+}$  を介して化学的架橋反応が進むと同時にメチロール基が三次元架橋し、縮合にて発生する水により CAC が水和反応して硬化する。

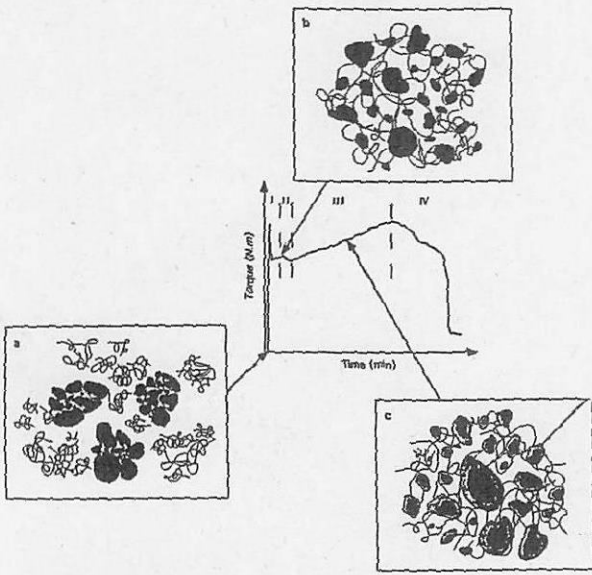


Fig. 1. The structure of the mixture of CAC and resin.

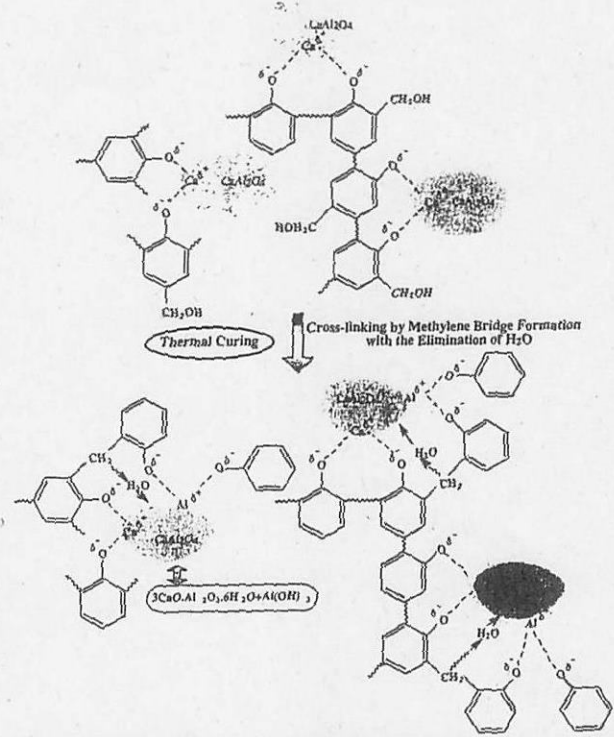


Fig. 2. Proposed cross-linking scheme for calcium-aluminate/phenolic resin composite.

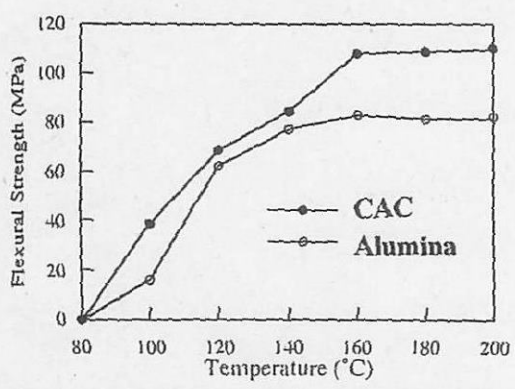


Fig. 3. Development of flexural strength of the composite during stages of thermal curing.

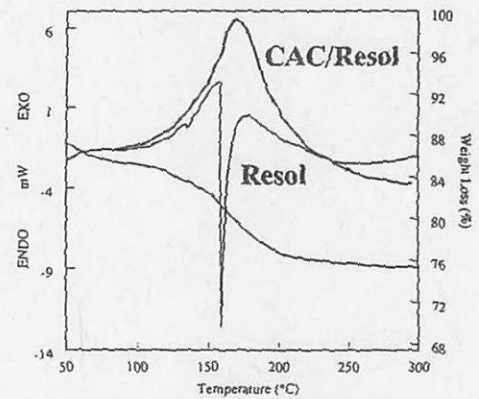


Fig. 4. DSC thermogram of resol and mixtures (CAC and resol).

図3に以前の研究<sup>2)</sup>で得られた、アルミナ単体を基材に成形した物とCACを基材にしたものの各温度下での熱硬化履歴時の成型物強度変化を紹介する。この結果からも140℃～160℃に於いて縮合水利用の水和反応が起こり、強度の伸びに差が生じているのが解る。また、図4で示す様にレゾール樹脂はDSCにて発熱反応と共に縮合水を放出することに依る吸熱ピークが見られるが、図5の様にセメントと混合した場合にはその吸熱ピークが消失する。よって、縮合水がセメントと水和反応を起こし硬化に寄与することが裏付けされる。3)

## (2)同システムに最適なレゾール樹脂の選定

表3に樹脂の合成条件と性状値、及び同樹脂を表4/No.2の配合、表5の条件下にて成形した板の強度性能をまとめて記す。尚、ExPS-3001-3006はアンモニア触媒下、ExPS-3007とExPS-3008は水酸化ナトリウム触媒下、80℃にて反応させ、減圧脱水後NV調整及びメタノールにて希釈する公知の方法で合成した。

Table 3. Synthetic conditions of resol, the specifications and mechanical strength of hardened composites processed with several kind of resols.

Resin No.	F/P	Solvent	NV (%)	Mn /GPC	-CH <sub>2</sub> OH (mol/Phe)	H <sub>2</sub> O (%)	Flex. str. (Mpa)	Bend.modu. (GPa)
ExPS-3001	1.0	MeOH	69	310	0.49	1.2	130	27.2
ExPS-3002	1.2	MeOH	60	535	0.44	1.2	145	32.0
ExPS-3003 (Std)	1.2	MeOH	69	535	0.44	1.2	158	33.2
ExPS-3004	1.2	MeOH	69	334	0.62	1.3	170	33.4
ExPS-3005	1.4	MeOH	69	349	0.75	1.2	177	35.6
ExPS-3006	1.6	MeOH	69	342	0.92	1.0	180	37.6
ExPS-3007	1.2	H <sub>2</sub> O	69	225	0.95	27	-----	-----
ExPS-3008	1.2	H <sub>2</sub> O	84	285	0.65	6	130	29.2
ExPS-3009	1.2	-----	Solid	643	0.30	1.2	121	26.3

Table 4. Mix proportions.

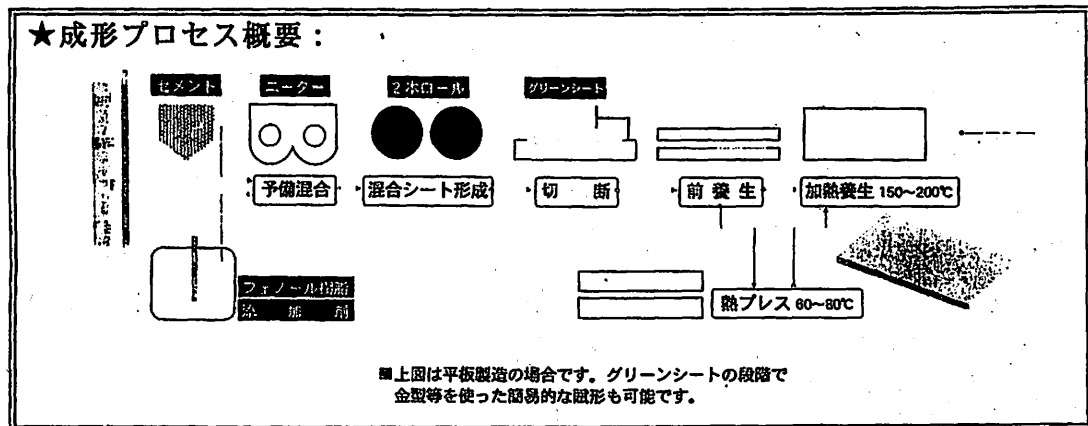
	CAC-A	Resol	N-Methoxymethyl 6-Nylon	Glycerol
No.1	80wt	17	1.4	1.8
No.2	75wt	25	0	0

Table 5. Molding conditions.

Pre-heating : Temperature	70 °C / 1Hr
Mold : Temperature/Time	160 °C / 1Hr.
Press/Pressure	6MPa

### 3. まとめ

樹脂に含有される水分が少なく、縮合水の放出が多いメチロール基を多く含むレゾールのメタノール溶液が良好な性能を示した。水溶性レゾールの如き水分を多く含有する物は混練時に水和による硬化が始まり、成形不可能であった。濃縮高 NV タイプの樹脂も混練時にトルクが高くなり安定した作業が困難であった。尚、ExPS-3009 の様な固形レゾールはメタノールを添加して混練できるが、メチロール含有率が低いため低強度である。メタノールは粘性付与剤として効果のある N-メキシチルピロンの良溶媒、且つレゾールの縮合反応の遅延剤でもあり、混練性を良好にする働きを示すものである。但し、密な成形体を得るためには混練時及び予備加熱により、メタノール成分は成形前に揮散させる必要がある。



★複合体の特徴：①高強度——比強度(比重は約 2.2)が高い複合体。 ②高耐熱性——100℃/長時間使用にも耐える。 ③低熱伝導率——金属に比べ熱伝導率が小さい。 ④高弾性率——FRP に比べ高弾性率で変形しにくい。 ⑤耐水性——水浸漬1年でも強度低下無し。吸水率 0.8%以下。 ⑥成形性——どんな形状のものも容易に成形可能。 ⑦加工性——切削加工性に優れ、微細孔も可能。

★考えられる用途：不燃建材、輸送機器材料<sup>9)</sup>、断熱板、機械部品、等

★ポイント：フェノール樹脂の硬化時に発生する縮合水がセメントと水和反応を起こして硬化する。

### 4. 参考文献

- 1) N.M.Alford, J.D.Birchall : Mater Res Soc Symp Proc,42265-276 (1985)
- 2) J.A.walberer, A.J.McHugh : J.Advn. Cement-Based Mater. 8; 91 (1998)
- 3) G.K.D.Pushpalal, T.Kawano,T.Kobayashi,M.Hasegawa : J.Advn. Cement-Based Mater. 6; 45-52 (1997)
- 4) G.K.D.Pushpalal, K.Sato : Joint ISHR & ICSTR extended abstracts (2000)
- 5) G.K.D.Pushpalal, T.Kawano, T.Kobayashi, N.Maeda : Cement and concrete research 29;121-132 (1999)