

二成分型ポリサルファイトシーラントの汚染性

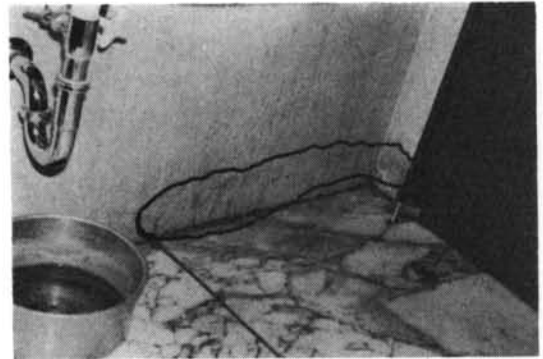
丸 一 俊 雄
沢 出 稔

§1. はじめに

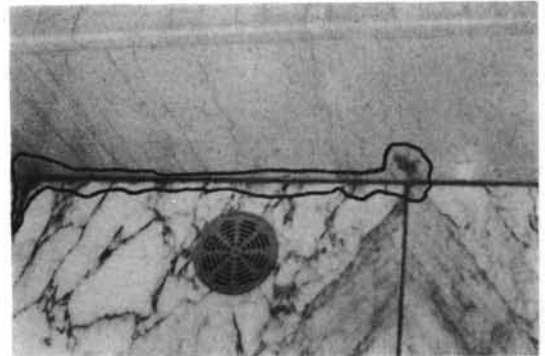
ポリサルファイト(商品名ではチオコールと呼ばれる)シーラントは一成分型と二成分型とがあつて、二成分型ポリサルファイトシーラントは一般に被着体への接着を良好にするためにフェノール系樹脂が混入されている。フェノール系樹脂にはアルコール可溶ノボラック型フェノール、アルコール可溶レゾール型フェノール、MEK可溶テルペン変性アルキルフェノール、MEK可溶アルキルフェノール、MEK可溶反応型アルキルフェノールなどが用いられる。ポリサルファイトシーラントは油性コーキング材に比して弾性が大きく、耐候性も良好なため、外壁カーテンウォールはもちろんのこと、石張り、タイル張り、コンクリートの伸縮目地などに多く用いられる傾向にある。しかし、コンクリート、モルタルなどに接触したポリサルファイトシーラントは特にコンクリート、モルタルが湿潤な状態にある場合、そのアルカリの影響を受けてシーラント中のフェノール系樹脂が赤褐色に変色し、コンクリート・モルタルはもちろん、張付けられた石類、タイル類まで汚染することがあり、最近大きな問題になっている。写真一1、写真一2、写真一3は、S会館浴室に使用したポリサルファイトシーラントによって、大理石が赤褐色に汚染された例である。



写真一1 ポリサルファイトシーラントによる大理石の汚染



写真一2 ポリサルファイトシーラントによる大理石立上り部の汚染



写真一3 ポリサルファイトシーラントによる大理石の汚染

本研究は二成分型ポリサルファイトシーラントの JIS 原案作成のための一連の研究のうち、その汚染性の試験方法を立案するために行なったものであるが、特に、シーラントの接触するモルタル、コンクリートの含水率がどの位のとき影響されるかを検討したものである。これはシーラントの充填時期および雨水による被着体(特にモルタル、コンクリート)の含水率の増加の影響を知る上で重要な点である。

なお、検討すべき事項を記せば次の通りである。

(i) 被着体が常時浸水されて飽水状態にある場合に、シーラントの硬化材令の相違が被着体の汚染にどのよう

に影響するか。

(ii) 被着体の含水率を変えた場合に被着体がシーラントにより汚染されるかどうか。

§ 2. 試験体および試験方法

2.1 試験材料

(i) 被着体用材料として用いたセメント，細骨材の諸性質は表-1 に示す通りである。

セメント	比重 cm ³ /g	凝 結				安定性	ig. loss (%)	MgSO ₃ (%)	Flow (mm)			
		水量 %	始発	終結								
アサノ普ボセメント	3.15	3240	28	1-59	2-41	良	1.0	1.5	1.9	216		
セメント	水 中 養 生				空 中 養 生							
	曲げ強度 kg/cm ²		圧縮強度 kg/cm ²		曲げ強度 kg/cm ²		圧縮強度 kg/cm ²					
	3日	7日	28日	3日	7日	28日	3日	7日	28日	3日	7日	28日
アサノ普ボセメント	30.8	46.5	71.1	124	221	418	20.3	331	346.7	96	153	186
骨 材	産地	最大寸法 (mm)	粗粒率	比重	単位体積重量 (kg/m ³)	吸水率 (%)	有機不純物					
								標準砂	豊浦	0.3	0.96	2.58

表-1 セメント・細骨材の諸性質

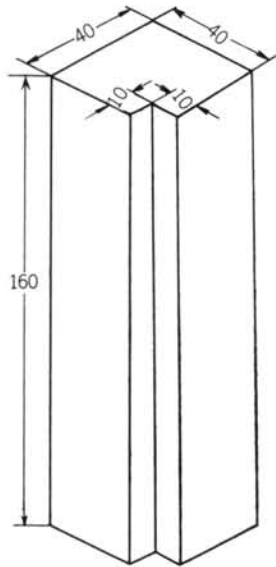


図-1 被着体の形状寸法
(単位 mm)

被着体の形状寸法は 図-1 に示す通りで，JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) 10. に準じて作製したものである。

(ii) 二成分型ポリサルファイトシーラントはセメダイン㈱にて試作したもので，主剤と硬化剤との混合割合は重量比で5 : 1 であり，アルコール可溶レゾール型フェノール樹脂がシーラント重量に対し，1%混入されている。硬化したシーラントの外観は銀白色を呈すものである。

2.2 試験方法

(i) 被着体が常時浸水され，かつ，シーラントの硬化材令を変えた場合の汚染。

モルタルを型枠に充填してから24時間後脱型し，温度 20±3℃，湿度45±5% R.H. の恒温恒湿室に7日間静置養生する。シーラントの充填はモルタル打込み後，8日目に，図-1の被着体のみぞ一杯に気泡の入らないよう十分注意して行なう。

試験体は総計10個とし，充填されたシーラントの硬化材令を直後，1日，1週，2週，13週の5種類に分割して，各々2個ずつの試験体を作製する。

試験体を水に浸漬するときは写真-4 に示すように試験体が1cm 水中に入るように静置する。汚染の観察は7日間にわたって行なう。

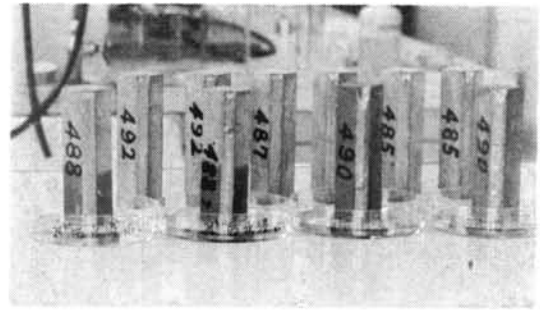


写真-4 試験体の水に浸漬の状態

(ii) 被着体の含水率を変えた場合のシーラントによる被着体の汚染。

被着体の形状寸法および作製方法は(i)の場合と同様である。被着体の総数を28個とし，被着体を作製し脱型してから，直後，0.5日，1日，1.5日，2.0日，2.5日，3.0日，3.5日，4日，6日，7日，14日，21日および28日の14種類の各材令について2個ずつとする。シーラントの充填は上記のそれぞれの材令について，被着体のみぞ一杯に気泡の入らないように十分注意して行ない，試験体はポリエチレンフィルムで被着体が乾燥しないように十分シールする。この場合，被着体の脱型直後，シーラント充填直前およびシーラント充填後1週間の重量測定を行なう。

被着体の汚染現象の観察はシーラント充填後約2週間してからポリエチレンフィルムを除去して行なう。

以上の実験を終了した試験体をシーラント充填前の被着体の含水率(被着体の放置材令)に応じて1個ずつ採取し，さらに次の試験を行なって，被着体の汚染の発生およびひろがりを観察する。

- (i) と同様な方法で試験体を水に浸漬する。
- 50±3℃の乾燥器中に3日間加熱してシーラントを完全硬化させた試験体を(i)と同様な方法で水に浸漬する。

§ 3. 試験結果および考察

材令を変えた場合の汚染。

観察結果は表-2および写真-5に示す通りであり、次

(i) 被着体が常時浸水され、かつ、シーラントの硬化のことがいえる。

シーラント 硬化材令	実験 No.	観 察 記 録 (日)							水溶液 PH	
		水浸	1	2	3	4	5	6		7
充 填 直 後	1	-	+	+	++	++	+++	+++	+++	8.30
	2	-	+	++	++	+++	+++	+++	+++	8.35
1 日	3	-	+	+	++	+++	+++	+++	+++	8.30
	4	-	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	8.35
1 週	5	-	-	+	+	++	++	++	++	8.30
	6	-	+	++	++	++	++	++	++	8.30
2 週	7	-	+	+	+	++	++	++	++	8.30
	8	-	+	+	+	++	++	++	++	8.30
13 週	9	-	-	-	±	+	+	++	++	8.35
	10	-	-	±	+	+	+	++	++	8.45

〔表中の記号〕

- : 変化なし

± : 被着体が黄味を増す (汚染の徴候)

+: わずかに汚染

++ : 汚染がはっきり出る

+++ : 汚染が広がりかつ赤褐色の色が濃い状態

なお、上記の記号は以下の表にも適用される。

表-2 被着体が常時浸水され、かつ、シーラントの硬化材令を変えた場合の汚染の程度

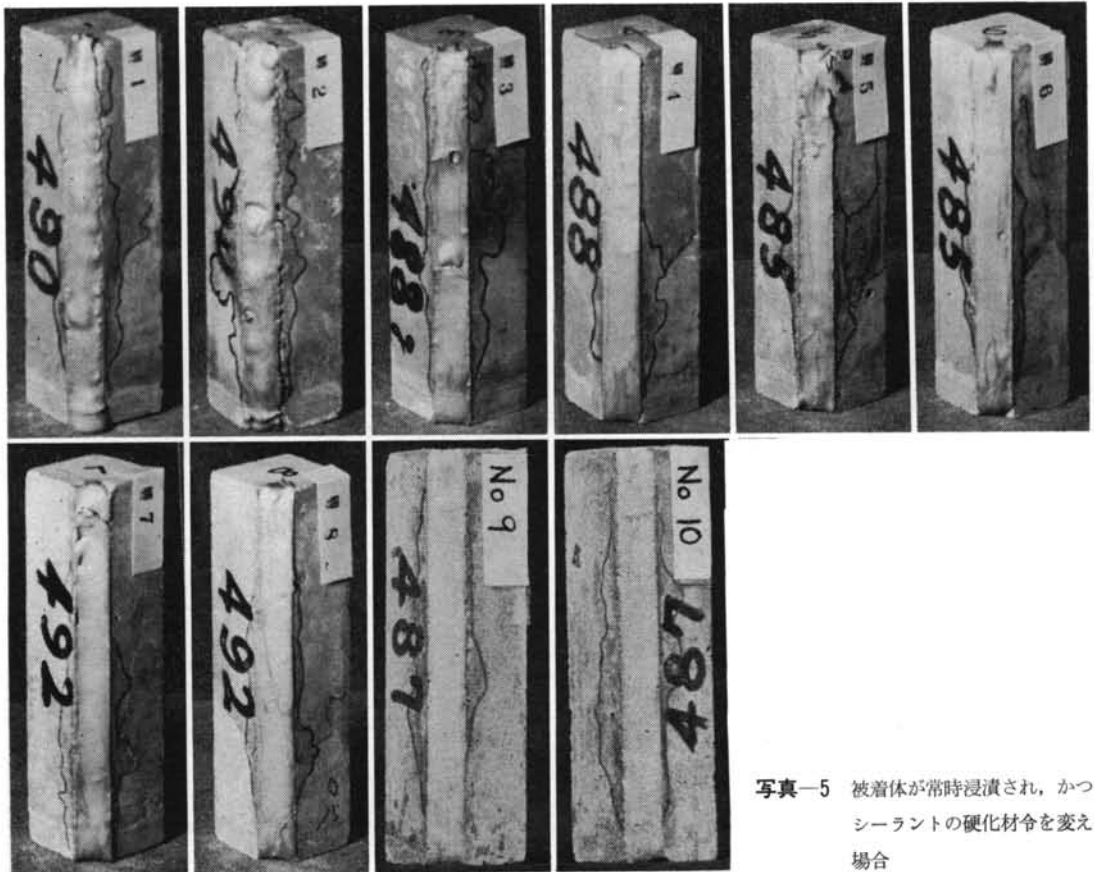


写真-5 被着体が常時浸漬され、かつ、シーラントの硬化材令を変えた場合

① シーラント充填後、その硬化材令を13週間としても、その試験体を水に浸漬すれば必ず被着体を汚染する。

その汚染する位置は水面から6~8cmのところからわれひろがる。被着体を汚染し始める時間はシーラントの硬化材令の長いものほど遅い傾向にある。しかし、一般にシーラントによる被着体の汚染は試験体を水に浸漬後約7日間中に生じ、大体6日目以後はほとんど汚染のひろがりが生じない傾向を有する。

② 被着体の汚染はシーラントの硬化材令の短いものほど汚染色も濃く、また汚染幅も大きくて甚だしい。し

かし、シーラントの硬化材令を長くしたものは被着体の材令も長くなっているため、毛管作用による水の吸い上げが少ないため、汚染の程度および汚染のひろがりがない。

③ 被着体の養生材令を1週間とし、そのものにシーラントを充填して水に浸漬しなければ、シーラントによる汚染は生じなかった。

④ 水をはった容器(この実験では15cmφ×4cmのシャーレ)中の水のPHは8.30~8.45の範囲にあり、加えた水のPHは7.35であるため、ややアルカリ性である

被着体材令(日数)	実験No.	充シールしたものの後の	シーラント硬化材令14日経過後のもの*							水溶液PH	シーラント完全硬化促進のもの*							水溶液PH	
			水浸	1日	2日	3日	4日	5日	6日		7日	水浸	1日	2日	3日	4日	5日		6日
直後	1	+++								8.70	-	-	-	-	-	-	-	-	8.60
	2	+++	-	-	+	++	+++	++++	++++	8.35	-	-	-	-	-	-	±	±	10.40
0.5	3	+++								8.30	-	+	+	+	+	+	+	+	8.40
	4	++	-	-	+	++	+++	++++	++++	8.40	-	+	+	+	+	+	+	+	8.40
1.0	5	++								8.30	-	+	+	+	+	+	+	+	8.40
	6	++	-	-	+	++	+++	++++	++++	8.30	-	+	+	+	+	+	+	+	8.40
1.5	7	+								8.20	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++	8.40
	8	+	-	-	++	+++	+++	+++	+++	8.20	+	+	++	+++	+++	+++	+++	+++	8.40
2.0	9	+								8.25	+	+	++	+++	+++	+++	+++	+++	9.15
	10	+	-	-	++	+++	+++	+++	+++	8.25	+	+	++	+++	+++	+++	+++	+++	9.15
2.5	11	+								8.25	+	+	++	++	++	++	++	++	9.80
	12	+	-	+	++	++	+++	+++	+++	8.25	+	+	++	++	++	++	++	++	10.10
3.0	13	+								8.30	+	+	++	++	++	++	++	++	10.10
	14	-	-	+	++	+++	+++	+++	+++	8.30	+	+	++	++	++	++	++	++	10.10
3.5	15	-								8.20	-	+	+	++	++	++	++	++	8.25
	16	-	-	+	++	++	++	+++	+++	8.20	-	+	+	++	++	++	++	++	8.25
4	17	-								8.25	+	+	++	++	++	++	++	++	8.35
	18	-	-	+	++	+++	+++	+++	+++	8.25	+	+	++	++	++	++	++	++	8.35
6	27	-								8.25	-	+	++	++	++	++	++	++	8.45
	28	-	-	+	++	+++	+++	+++	+++	8.25	-	+	++	++	++	++	++	++	8.45
7	19	-								8.20	-	+	+	+	++	++	++	++	8.45
	20	-	-	-	++	++	+++	+++	+++	8.20	-	+	+	+	++	++	++	++	8.50
14	21	-								8.20	-	±	+	+	++	++	++	++	8.50
	22	-	-	-	+	++	++	+++	+++	8.20	-	±	+	+	++	++	++	++	8.50
21	23	-								8.20	-	±	+	++	++	++	++	++	8.40
	24	-	-	-	+	+	++	++	++	8.20	-	±	+	++	++	++	++	++	8.40
28	25	-								8.95	-	-	±	+	+	++	++	++	8.30
	26	-	-	-	-	+	+	+	+	8.95	-	-	±	+	+	++	++	++	8.30

注) *印のものの汚染の判定は、充填後シールしたものの汚染がさらに広がるかどうかについて記した。判定の記号は表-2に同じ。

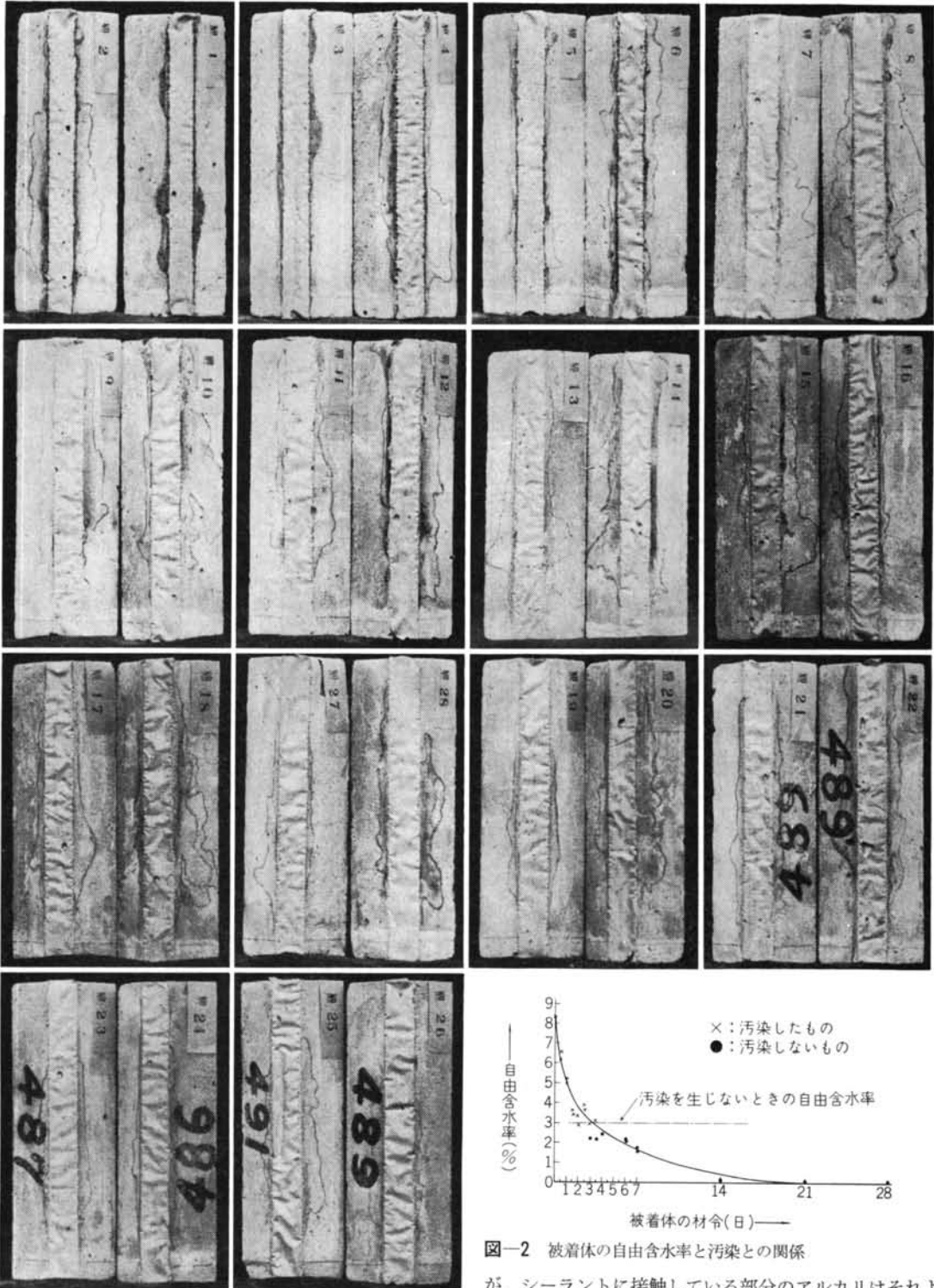
表-3 被着体の含水率を変えた場合



(No. 1~No.13.....汚染あり)
 (No.14~No.28.....汚染なし)

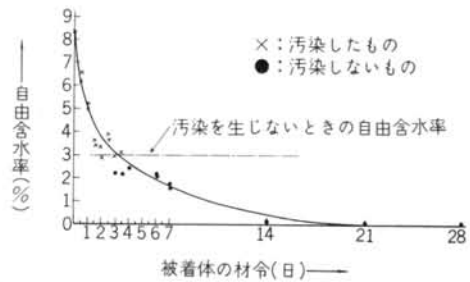
- | | |
|----------------|----------------|
| No. 1 脱型直後 | No.15 脱型後 3.5日 |
| No. 2 脱型直後 | No.16 脱型後 3.5日 |
| No. 3 脱型後 0.5日 | No.17 脱型後 4.0日 |
| No. 4 脱型後 0.5日 | No.18 脱型後 4.0日 |
| No. 5 脱型後 1.0日 | No.19 脱型後 7.0日 |
| No. 6 脱型後 1.0日 | No.20 脱型後 7.0日 |
| No. 7 脱型後 1.5日 | No.21 脱型後14.0日 |
| No. 8 脱型後 1.5日 | No.22 脱型後14.0日 |
| No. 9 脱型後 2.0日 | No.23 脱型後21.0日 |
| No.10 脱型後 2.0日 | No.24 脱型後21.0日 |
| No.11 脱型後 2.5日 | No.25 脱型後28.0日 |
| No.12 脱型後 2.5日 | No.26 脱型後28.0日 |
| No.13 脱型後 3.0日 | No.27 脱型後 6.0日 |
| No.14 脱型後 3.0日 | No.28 脱型後 6.0日 |

写真—6 被着体の含水率を変えた場合——充填後シールしたもの



奇数番号：シーラント硬化材令14日経過後のものの浸漬
偶数番号：シーラント完全硬化促進のものの浸漬

写真一七 被着体の含水率を変えた場合



図一七 被着体の自由含水率と汚染との関係

が、シーラントに接触している部分のアルカリはそれよりもさらに大きいと考えられる。しかし、水のPH値は汚染の度合と関係するとはいえないようである。

(ii) 被着体の含水率を変えた場合のシーラントによる

被着体の汚染

観察結果は表-3, 図-2, 写真-6, および写真-7に示す通りであり, 次のことがいえる。

① シーラント充填後直ちにポリエチレンフィルムにてシールしたものでは被着体作製後2.5日まで試験体のシーラントに沿って被着体が汚染された。その汚染は被着体作製後1日目で明確に出ているが, 被着体の材令が長くなるに従い少なくなり, 被着体作製後3日以後では生じない。このときの被着体の自由含水率は図-2より3%であった。したがって, 被着体の自由含水率が3%以上になるとき, シーラントによって被着体が汚染されるものと考えられる。

② シーラントの硬化材令が14日(シーラントの物性上から完全硬化と考えられる材令)してから試験体を水に浸漬したものはすべて被着体を汚染した。しかし, (i)の場合と同様, 被着体の材令が21日以上の場合では汚染が少なかった。

③ シーラントの硬化材令が14日後さらに50℃にて3日間加熱し, シーラントを完全硬化してから試験体を水に浸漬したのも, すべて被着体を汚染した。

また, 被着体の汚染の度合は②の場合に比して少なかった。

④ 加熱してシーラントが完全硬化した試験体のうちシーラント充填時の被着体の材令を14日以上にとったものは試験体を水に浸漬しても被着体の汚染が少なく, そのひろがりも少なかった。

⑤ 試験体を水に浸漬したときの容器中の水のPHはi)の場合と同様, 8.20~10.40の範囲にあるが, その被着体の汚染の度合との相関性は認められない。

§ 4. 総括

以上の実験結果および考察から総括すれば, 次のことがいえる。

① ポリサルファイトシーラントによる被着体の汚染性を試験する場合は図-1の被着体にシーラントを充填して, 2.2 (i)の試験方法を用いることにより判定することができる。したがって, この方法はJIS(案)として提案することができる。

② 2.2 (i)の試験方法で汚染を生じるシーラントは十分に硬化した後でもセメントのようなアルカリ性を有する被着体に接触し, かつ, 常時被着体が湿潤している場合には必ず被着体を赤褐色に汚染する。このことはシーラント使用上, 湿潤の状態(雨水の侵入または水に浸漬

されるような条件など)におかれる場合には特に注意が必要であることを示すものである。

③ 被着体が空中養生にて3日間以上養生されていれば, その目地にシーラントを充填してもシーラントによる被着体が汚染されることはない。この状態は厳密に言えば被着体の自由含水率が3%以下の場合である。

④ シーラントの硬化材令の長いものおよび被着体の養生材令の長いものは一般にシーラントによる汚染の度合が少ない。

§ 5. 建築用二成分型ポリサルファイド系シーリング材(JIS案)の汚染性試験方法

5.1 規格内容

(i) 試験器具

(a) モルタル片 JIS R 5210 (ポルトランドセメント)に合格する普通ポルトランドセメントを用いて, JIS R 5201 (セメントの物理試験方法)の10.によりモルタルを調製する。

図-1に示す寸法に成型し, 24時間後脱型して3日間試験室内に放置する。

(ii) 試験方法

シーラントを図-3に示すように, モルタル片のみぞに気泡の入らないように十分注意して充填する。これを温度 $20 \pm 3^{\circ}$

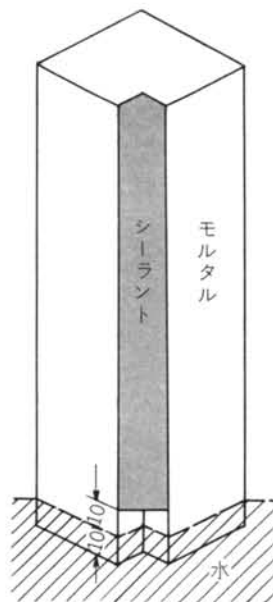


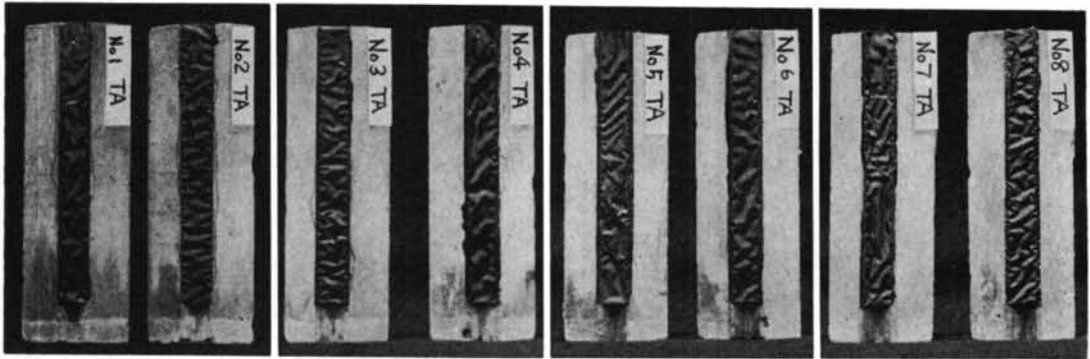
図-3 試験方法(単位 mm)

のように清浄な水に浸漬し, 7日間にわたってモルタル面における汚染の有無を観察する。その際, 汚染が認められない場合を合格とする。

5.2 市販されている2, 3のポリサルファイトシーラントについての汚染性

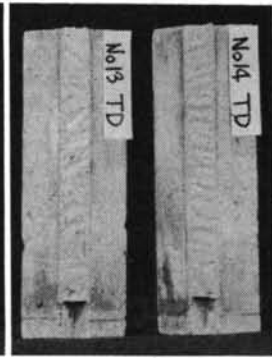
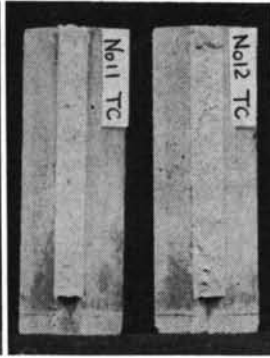
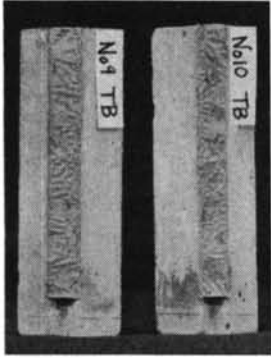
(i) 材料および試験

5.1の内容はシーラントのプライマーについても試験できるように考慮しているため, 表-4の6種類の市販シーラントと3種類のプライマーについて表-5の組合せ



汚染あり

汚染あり



汚染あり

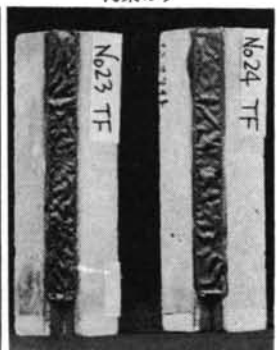
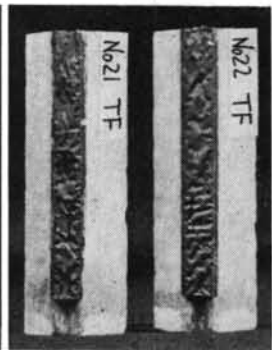
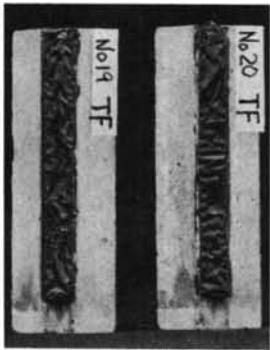
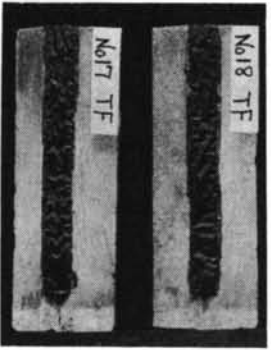
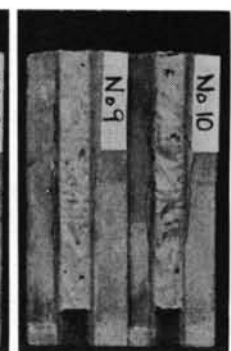
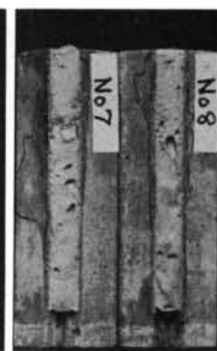
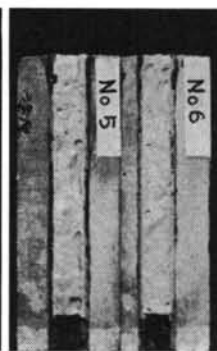
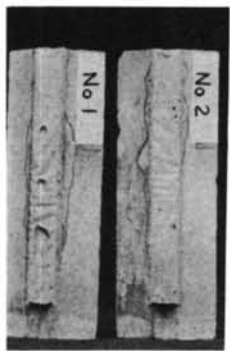


写真-8 JIS 規格による試験結果



汚染あり プライマーの効果なし

汚染なし

プライマーの効果あり

汚染あり

プライマーの効果なし

写真-9 プライマーの効果

を行なって5.1の方法で試験した。

商品名の記号	シーラントの色	プライマーの種類
TA	黒	PA 一液成分溶剤型
TB	灰	PB エポキシ系二液成分
TC	灰	
TD	灰	
TE	灰	
TF	黒	PF 二液成分溶剤型

表-4 検査したシーラントおよびプライマーの種類

(ii) 試験結果および考察

試験結果は表-5, 表-6, 写真-8, および写真-9に示す通りであり, 次のことがいえる。

① 市販されているポリサルファイトシーラントのうちにもモルタル片を汚染しないものがある。すなわち, 最も甚だしく汚染したTE, およびやや汚染したTAを除いて他のものはモルタル片を汚染させなかった。

② 最も汚染性の大きいTEのシーラントについてプライマーの効果を検討した結果, プライマーの塗布回数にもよると思われるが二成分型のエポキシプライマーが最も良好であり, 一成分型のプライマーは不十分であった。

試料番号	商品名	プライマーの種類	塗布回数	水浸	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	水溶液 P H
1	TA	—	—	-	-	-	-	-	+	+	+	8.45
2	TA	—	—	-	-	-	-	+	+	+	+	8.45
3	TA	PA	1	-	-	-	-	-	-	±	+	8.65
4	TA	PA	1	-	-	-	-	-	-	±	+	8.55
5	TA	PA	2	-	-	-	-	-	-	-	-	8.55
6	TA	PA	2	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50
7	TA	PA	3	-	-	-	-	-	-	-	-	8.35
8	TA	PA	3	-	-	-	-	-	-	-	-	8.60
9	TB	—	—	-	-	-	-	-	-	-	-	8.60
10	TB	—	—	-	-	-	-	-	-	-	-	8.80
11	TC	—	—	-	-	-	-	-	-	-	-	8.30
12	TC	—	—	-	-	-	-	-	-	-	-	8.60
13	TD	—	—	-	-	-	-	-	-	±	±	8.55
14	TD	—	—	-	-	-	-	-	-	-	-	8.65
15	TE	—	—	-	+	++	+++	++++	++++	++++	++++	8.45
16	TE	—	—	-	-	+	+++	++++	++++	++++	++++	8.60
17	TF	—	—	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50
18	TF	—	—	-	-	-	-	-	-	-	-	8.45
19	TF	PF	1	-	-	-	-	-	-	-	-	8.65
20	TF	PF	1	-	-	-	-	-	-	-	-	9.40
21	TF	PF	2	-	-	-	-	-	-	-	-	8.70
22	TF	PF	2	-	-	-	-	-	-	-	-	8.65
23	TF	PF	3	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50
24	TF	PF	3	-	-	-	-	-	-	-	-	8.60

注) 判定の記号は表-2に同じ

表-5 実験の組合せおよび試験結果

試料番号	充填する シーラント	プライマー の種 類	塗布回数	水 浸	1 日	2 日	3 日	4 日	5 日	6 日	7 日	水 溶 液 P H
1	TE	PF	1	-	-	±	+	+	++	++	++	8.50
2	TE	PF	1	-	+	++	++	++	++	++	++	9.35
3	TE	PB	1	-	-	-	-	-	-	-	-	9.45
4	TE	PB	1	-	-	-	-	-	-	-	-	8.65
5	TE	PB	厚塗	-	-	-	-	-	-	-	-	7.95
6	TE	PB	厚塗	-	-	-	-	-	-	-	-	9.10
7	TE	PA	1	-	+	++	+++	+++	+++	+++	+++	8.10
8	TE	PA	1	-	+	++	+++	+++	+++	+++	+++	8.10
9	TE	PA	3	-	-	-	+	++	++	++	++	8.60
10	TE	PA	3	-	-	+	++	++	++	++	++	9.10

注) 判定の記号は表-2に同じ

表-6 プライマーの効果

しかし、二成分型のプライマーでも効果のないものがあり、とくに厚塗を行なわねば有効でないように考えられる。

§6. あとがき

ポリサルファイトシーラントの汚染性は、セメントを

使用した被着体について特に考慮しなければならない問題であり、プライマー塗布のみにて汚染を防止することは不可能であるため、特に湿潤状態下にある場合には上記の試験を行なって、汚染性のないものを使用しなければならない。

このとき、シーラントの汚染性以外の他の特性（特に接着性など）を十分満足しなければならないことはいうまでもない。