

論文

モルタルの物質移動特性に及ぼす分散性ポリマーの効果

八尋 瑠奈^{*1}, 神田 季彦^{*2}, 西村 和朗^{*3}, 伊代田 岳史^{*4}

Effect for Mass Transfer Properties on Mortar Using Dispersible Polymers

Runa YAHIRO^{*1}, Toshihiko KANDA^{*2}, Kazuaki NISHIMURA^{*3}, and Takeshi IYODA^{*4}

要旨：鉄筋コンクリート構造物の補修材として使用されるポリマーセメントモルタルは、ポリマー粒子同士が融着することでモルタル中にポリマーフィルムを形成し、曲げ強度や耐久性を向上させる。しかし、ポリマーフィルムは粒子の凝集し形成されるため硬化体内で偏りが生じていると考えられる。そこで本研究では他分野で使用されている分散性ポリマーの使用を試み、モルタルにおける物質移動特性を評価した。その結果、物質移動抵抗性の向上が確認され、ポリマーフィルムとは異なるメカニズムを有することが示唆された。

キーワード：ポリマーセメントモルタル、分散性ポリマー、物質移動特性、空隙構造

1. はじめに

多くのインフラ構造物には鉄筋コンクリートが使用されており、人々の生活を支える上で必要不可欠なものとなっている。鉄筋コンクリート構造物は半永久的にメンテナンスフリーであると考えられてきたが、中性化や塩害等様々な原因により劣化しそれに伴う事故も多数報告されている。重大な事故を未然に防ぐためにも構造物の維持管理、補修・補強を施すことが重要である。補修工法の1つとして断面修復工法がある。劣化した部分を除去することでコンクリート内部に侵入した劣化因子を取り除き、再度補修用モルタルで埋め戻し、当初の性能および形状、寸法に戻す工法である。断面修復工法に用いられる断面修復材には、既存コンクリートとの付着性や曲げ強さ等の力学的特性の他に二酸化炭素や塩化物イオンの侵入、水分浸透に対する抵抗性が求められる。ポリマーセメントモルタルはポリマー粒子の融着により形成されるポリマーフィルム¹⁾により、断面修復材の要求性能として挙げられる、中性化抵抗性等の優れた性質が付与²⁾されている。そのため、断面修復材を初めとした補修材として幅広く利用されている。しかし、ポリマーフィルムはポリマー粒子が凝集することにより形成されるため、モルタル内で偏りが生じているのではないかと考えられる。ポリマーフィルムがモルタル内で均一に分布することで更に耐久性向上を可能にするのではないかと考え、本来は樹脂の改質用として使用されている分散

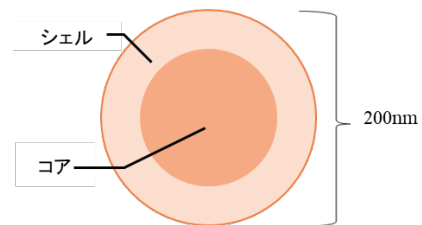


図-1 コアシェルポリマーイメージ図

性ポリマーとしてコアシェルポリマー（図-1）の使用を試みた。シェル層にセメントとの親和性を付与したことで、モルタル中ではセメント粒子と共に分散していると考えられる。これにより分散性を発揮させることを可能にした。本研究では、セメント硬化体の耐久性に大きく影響を与える物質移動特性に着目し、様々な物質や駆動力を利用した物質移動試験を実施することで分散性ポリマーの効果を評価した。

2. ポリマー添加時の物質移動特性

2.1 使用材料および配合

表-1 にモルタルの配合を示す。水セメント比は50%とし、セメント：細骨材の質量比を1：2.3で一定とした。セメントは普通ポルトランドセメント（以後 OPC、密度 3.16g/cm³、粉末度 3080cm²/g）細骨材は混合砂（表乾密度 2.61g/cm³、吸水率 2.21%、粗粒度 2.64）を用いた。3種類のポリマーを用いて検討を行った。分散性ポリマーはコアシェル型であり、

*1 芝浦工業大学大学院理工学研究科社会基盤学専攻 修士課程

*2 株式会社カネカ Performance Polymers (MOD) Solutions Vehicle

*3 株式会社フローリック 技術本部 コンクリート研究所

*4 芝浦工業大学工学部先進国際課程（兼任土木工学科）教授

コアとシェルの 2 層構造を有している。コアシェルポリマーの粒子は直径 200nm、シェルの厚み 20nm、弾性率約 2000MPa 程度である。本検討ではシェル層のガラス転移温度が異なる 2 種類を使用した。ガラス転移温度はポリマーがゴム状からガラス状に転移する温度のことであり、一般にガラス転移温度以上の温度でポリマー同士の接触により融着を起こすことが知られている³⁾。それぞれのガラス転移温度を表中に示した。なお、モルタルの練混ぜ及び各試験は 20±2℃の室内で実施した。現在流通しているタイプのポリマーを NP とし、分散性ポリマーをそれぞれ CS_A、CS_B とする。ポリマーを含む溶液（以後ラテックス）の固形分濃度が種類により異なることを考慮し、固形分量換算で C×5%添加した（NP：45.0%、CS_A、CS_B：47.9%）。また、ラテックスに含まれる界面活性剤により過剰に空気が含まれることを防ぐために、消泡剤をラテックスに対して 10%添加した。

本研究では、モルタルの物質移動特性の検討を行うため、空隙充填や水和反応に関係するシリカフェーム（以後 SF）及び C-S-H 系硬化促進剤（以後 ACX）を使用し、異なる方法で空隙構造を変化させた配合との比較を行った。SF はセメントに対して 5%を置換し、ACX は C×3%を水に対して置換し使用した。

2.2 試験項目と試験方法

モルタル打設後 1 日で脱型し、水中養生を 3, 7, 28, 56 日間施した。時間変化により空隙構造を変化させる目的で養生期間の異なる供試体を用い以下の試験を実施した。

(1) 透気試験

φ 100mm×25mm の円盤状の供試体を作製しアウトプット法により透気試験を実施した。供試体を 40℃RH30%環境の炉に静置し、質量が恒量になるまで静置し、乾燥処理を行った。その後 0.1MPa の一定圧力で空気を圧入し水上置換法（図-2 参照）により透過量を測定した。その値から、ダルシー則を用い透気係数を以下の式(1)により算出した。

$$K = \frac{2LP_2}{P_1^2 - P_2^2} \cdot \frac{Q}{A} \quad (1)$$

ここで、K：透気係数(cm⁴/(N・s))、L：供試体厚さ(cm)、P₁：載荷圧力(N/cm²)、P₂：流出側圧力(大気圧として 0.1N/cm²)、Q：透気量(cm³/s)、A：透気面積(cm²)とした。

(2) 水分浸透速度係数試験

JSCE-G 582-2018 に準拠して実施した。φ50mm×100mm の円柱供試体を作製し、養生終了後 40℃、RH30%環境の炉で質量が恒量になるまで静置した。炉から取り出し供試体の温度を室温まで下げ

表-1 モルタルの配合

配合名	混和材料	ガラス転移温度	W/C (%)	S/C (%)	混和率(%)
N		—	50	2.3	—
NP	EVA ポリマー	-20℃			P/C 5%
CS_A	コアシェルポリマー	60℃			
CS_B		5℃			
SF	シリカフェーム	—			C×5 (C 置換)
ACX	C-S-H 系硬化促進剤	—			C×5 (W 置換)

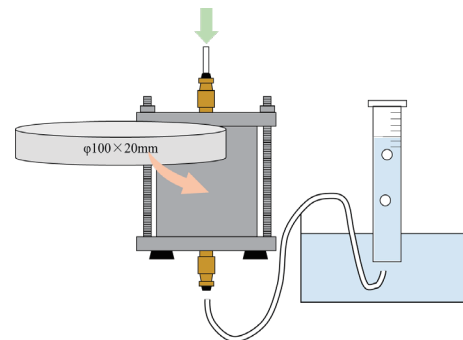


図-2 透気試験概要

た後、側面をアルミテープでシールし二面開放とした。質量を計測し、供試体の底面から 1cm を水に浸漬させ、5, 24, 48 時間後に取り出した。再度質量を計測した後割裂し水分検知剤を噴霧し呈色した範囲 s を水分浸透深さとした。また、浸漬前後で増加した質量を水分浸透量とした。

(3) 空隙率試験

水分浸透速度係数試験実施後の供試体を用いて空隙率の測定を行った。供試体を破碎し 30mm 角程度の試験片を取り出した。絶乾質量を計測した後真空環境にて飽水処理を行い飽水質量、水中質量を計測し、これらの値を用いてアルキメデス法により空隙率を算出した。

3. 試験結果および考察

3.1 透気試験

図-3 に養生日数の延長による各配合の透気試験の結果を示す。全配合に共通して、養生日数の増加に伴い透気係数が減少していること認められたが、その傾向には配合により差が生じていることが分かる。また、N と比較して他の配合では養生日数の別によらず透気係数は小さい値を示していることが分かる。特にポリマーを使用した NP、CS_A、CS_B では、著しく透気係数が小さいことが確認された。

水和反応が十分ではないと考えられる養生 3 日の透気係数は N の養生 28 日に相当しており、ポリマーの混和による物質移動抵抗性に与える影響が大きいことが分かる。NP とコアシェルポリマー 2 種類を比較すると、養生日数が短い場合では NP は最も小さな値を示しているのに対し、CS_A は養生日数の延長により NP と同等程度の値を示し、CS_B は養生日数の延長により NP より小さい値を示した。養生日数の延長すなわち水和反応の進行に伴い、CS_A の物質移動抵抗性が NP に比べ大きく向上したことが考えられる。また、SF では、養生 3 日でも透気係数は N より小さいが、他の配合に比較し養生 7 日以降の減少が大きいことがわかる。氏家ら⁴⁾が指摘しているように養生が短い場合では微粒子による空隙充填作用により、N と比較し空気が透過しにくくなり、養生日数が長くなるとポズラン反応により生成された水和物により、更に緻密な硬化体となったためと考えられる。また、ACX は養生 7 日で大きな減少を示している。C-S-H 系硬化促進剤を添加したことで、水和反応が促進され緻密な構造を形成したと推察される。また、C-S-H 系硬化促進剤の特徴である養生日数が長い場合においても、水和反応が滞ることないことが示された。一方でポリマーを添加した NP、CS_A や CS_B ではこのような大きな変化は確認されなかったことから、ポリマー粒子自体は反応性を有しておらず、ポリマー粒子による空隙充填の他に空隙構造自体を変化させ連続性の低い空隙構造を構築したのではないかと考えられる。

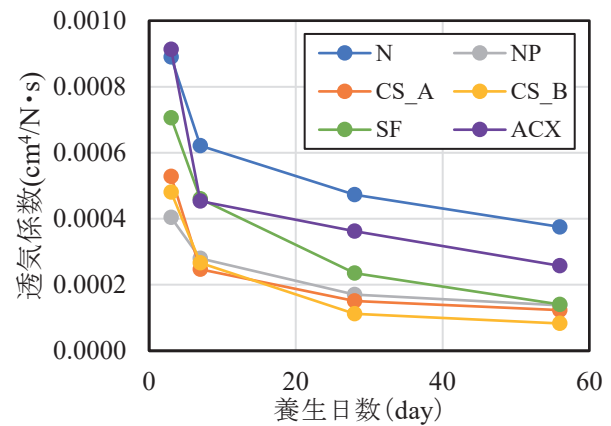


図-3 各養生日数における透気係数

3.2 水分浸透速度係数試験

養生日数、浸漬時間によらず検知剤を用いた水分浸透深さは概ね同様の傾向を示した。このことから、代表例として図-4 に養生を 7、28 日施した供試体を水に 48 時間浸漬した際に、水分検知剤を噴霧した割断面の様子を示す。養生日数 7 日及び 28 日において 48 時間浸漬した養生 7 日において呈色を示す様子から、NP、CS_A、CS_B では水分の浸透を抑制していることは明らかである。また、吸い上がりの様子から水分は直線的に吸い上がっていること確認された。既往の研究⁹⁾では、インクボトル空隙のような複雑な空隙構造を有する硬化体では、前処理による表面付近の乾燥の影響を受け、外側の空隙構造が変化し水分の吸い上がりは直線的にならないことが示されている。本研究では上記のような結果は

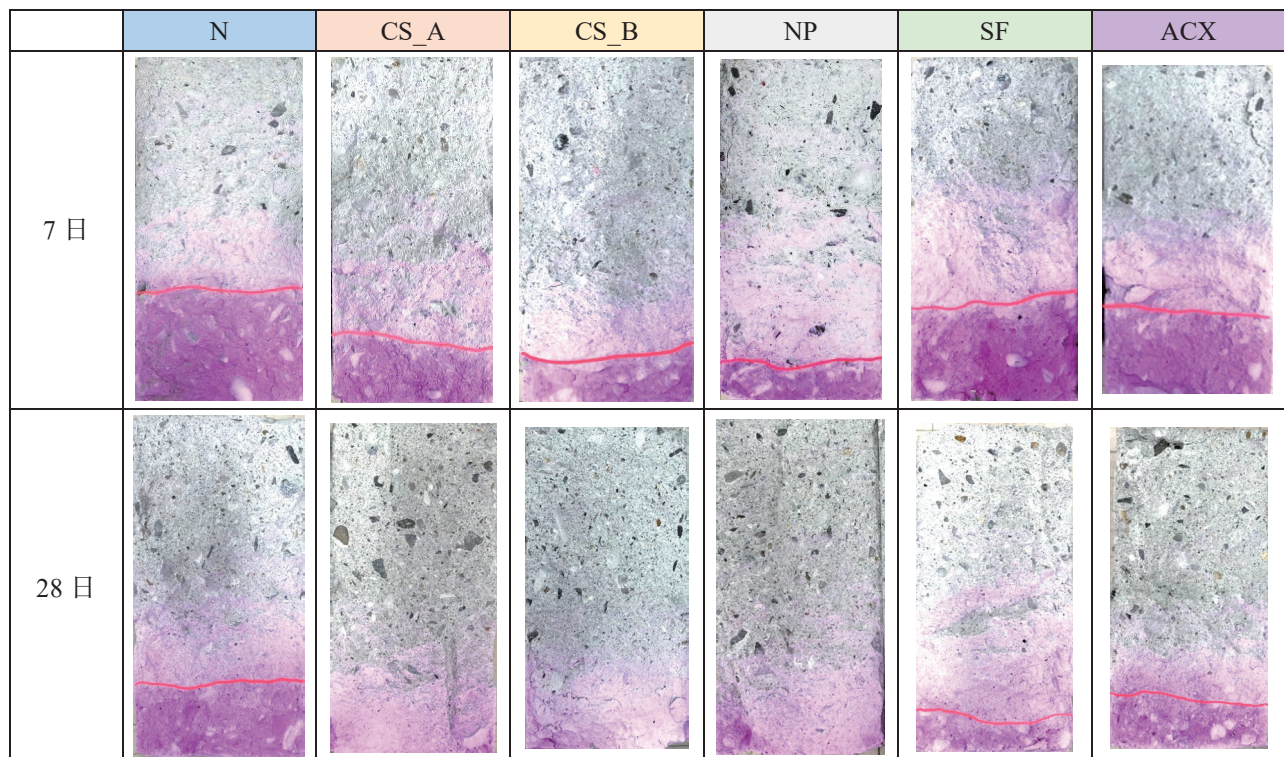


図-4 水分浸透試験 48 時間後の様子

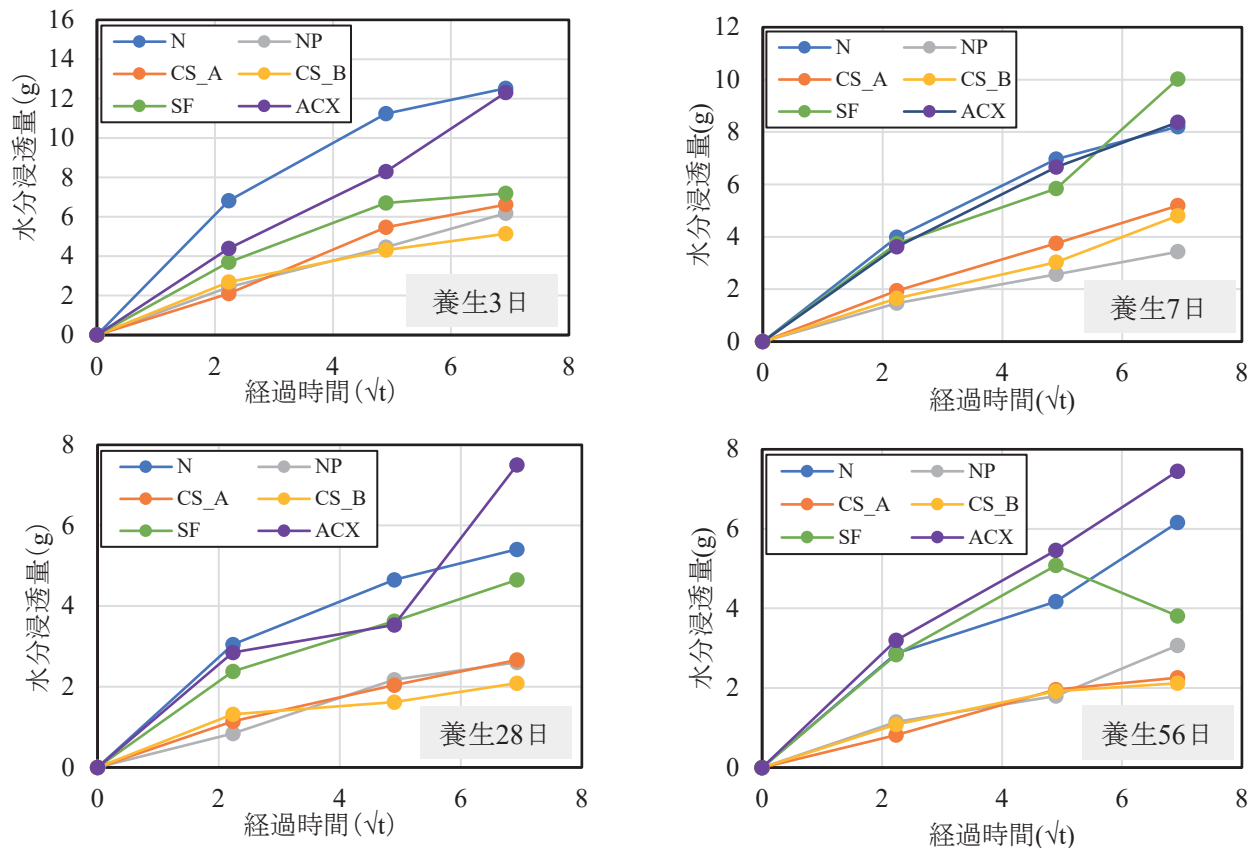


図-5 各養生日数における水分浸透量

得られず、硬化体は乾燥による影響はあまり受けていないと考えられる。また、養生 28 日においては、N や SF、ACX では水分検知剤の噴霧により目視により呈色を確認できたが、NP、CS_A、CS_B ではほとんど呈色を確認することはできなかった。粉状の水分検知剤をスプレーで吹きかけているため、微細な空隙に浸透した水分は検知することができなかった可能性が考えられる。

前述の通り、養生日数が長くなると水分検知剤では水分浸透深さを計測することができなかったため、ここでは浸漬前後の質量増加量を水分浸透量として図-5 にその経時変化を養生日数毎に整理した結果を示す。配合や養生日数により多少ばらつきは生じているが、水分浸透量は浸漬時間の平方根に比例する $\sqrt{t}$ 則の挙動が確認できた。SF や ACX では水分浸透の抑制効果は小さい一方で、NP、CS_A、CS_B では N の 1/2 程度でありその効果は非常に大きいことが分かる。また、透気試験の結果同様、ポリマー種による差としては、養生が短い場合では CS_A は NP に比較し浸透量がやや多い結果となったが、養生が長い場合で同等以下の値を示していることが確認できた。

JSCE-G 582-2018 にて規定される水分浸透速度係数試験では浸漬時間の平方根に対する水分浸透深さ

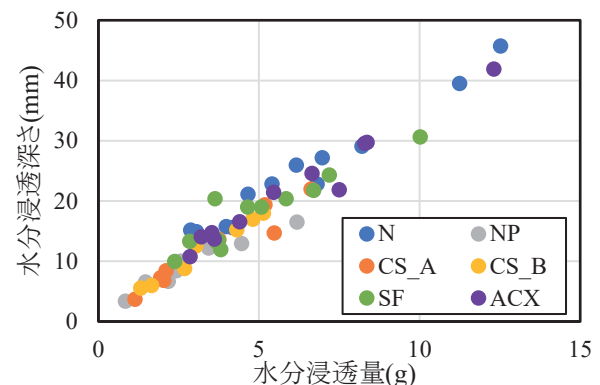


図-6 水分浸透量と水分浸透深さの関係

の傾きを水分浸透速度係数として算出しているが、前述したように、養生の長い供試体では水分検知剤で浸透深さを確認できない配合があったため、水分浸透量を利用した水分浸透量係数に代替できるのではないかと考えた。ここで、図-6 に水分浸透量と水分浸透深さの関係を示す。水分浸透深さが計測不能であったものは除外して示した。両者の間には一定の関係が確認でき、この結果より水分浸透深さを水分浸透量で置き換えることが可能であると考え、図-5 で確認した $\sqrt{t}$ 則の挙動から、その傾きを水分浸透速度係数として図-7 に示す。澁谷ら⁹⁾により、水分浸透速度係数試験では空隙径の大きな空隙から浸透

していくことが指摘されている。ポリマーを添加した場合、径の小さい空隙を多く有することを示していると考えられる。

4. 物質移動と空隙から考察する空隙構造

4.1 空隙率と水分浸透量係数の関係

図-8 に空隙率と水分浸透量係数の関係を示す。両者の間には空隙率が小さくなると水分浸透量係数が小さくなるという正の相関が認められた。しかし、全配合では水分浸透量係数のばらつきが大きいことが分かる。鎌田ら⁷⁾の研究により、水分浸透速度係数試験では、空隙内に残存した水や気泡が水分の浸透を阻害することが示唆されており同等の空隙率でも水分浸透量係数が小さい程、空隙が複雑であると示すことができると考えられる。ポリマーを使用した配合は空隙率に対して水分浸透量係数が小さい傾向にあり、他の配合に比べ複雑な空隙の形成に寄与していると推察される。

4.2 空隙率と透気係数の関係

図-9 に空隙率と透気係数の関係を示す。配合の別によらず養生日数が増加すると空隙率が減少し、それに伴い透気係数が減少する傾向が認められた。しかし、その傾向には差が生じており、物質移動 N や SF, ACX はそれぞれ空隙率や透気係数は異なるものの概ね同じ線上にプロットすることができ、同様の傾向が確認された。ポリマーを添加した配合では、NP は養生 3 日から N や CS_A, CS_B と比較し、やや大きく減少しており養生日数の延長に伴い緩やかに減少する傾向が認められた。一方 CS_A では、養生日数が短い場合では N などに近い減少傾向であるが、その後は緩やかである。さらに、CS_B では養生が短い場合は CS_A 同様であるが、その後は CS_A とは異なり大きく減少していることが読み取れる。

(1) 分散性が異なる場合の空隙構造

分散性が異なる NP と CS_A を比較し空隙構造について考察を行った。普通ポルトランドセメント(N)を使用した場合、養生日数の増加に伴いセメントの水和反応が進行するため、空隙径が小さくなることは既往の研究⁸⁾からも明らかである。この結果から N の減少傾向が空隙径の減少によるものであると考えられ、SF や ACX でも空隙径が小さくなったため同様の傾向を示したと考えられる。この 2 つの配合では、シリカフェームのポゾラン反応や C-S-H 系硬化促進剤による作用により水和物が生成されたことで、空隙径を小さくしたと推察される。NP では、養生が短い場合ではセメントの水和反応は十分ではなく、粗大な空隙が形成されているのにも関わらず透気係数が大きく改善していることから、セメントの水和反応による空隙径の減少やポリマーによる空隙

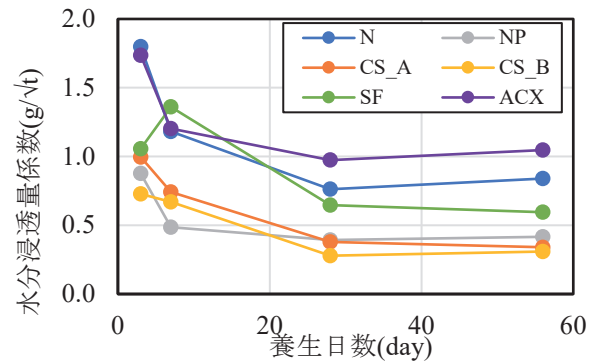


図-7 各養生日数における水分浸透量係数

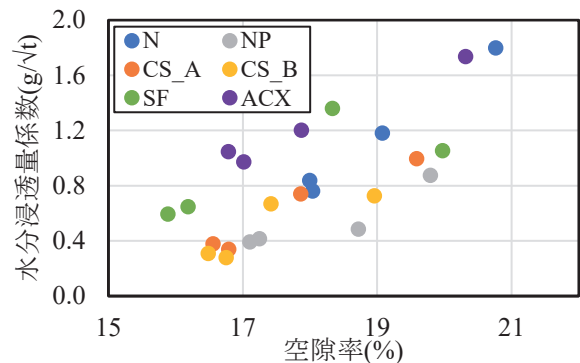


図-8 空隙率と水分浸透量係数の関係

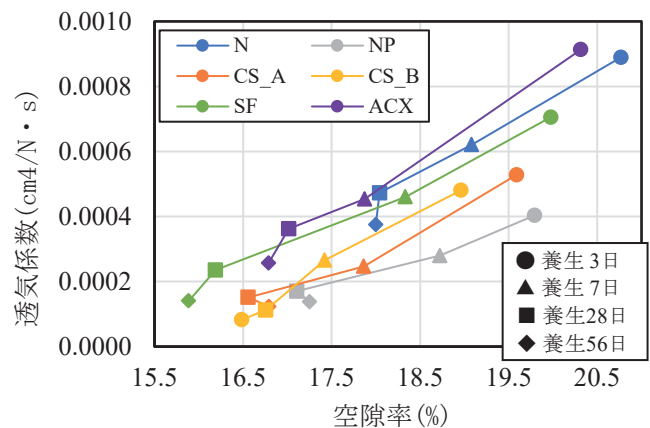


図-9 空隙率と透気係数の関係

充填だけでなく、ポリマーフィルムが物質の移動を妨げる構造を構築し、非常に高い物質移動抵抗性を発揮すると考えられる。一方、CS_A は養生が短い段階においては N と近い傾向であり、NP とは異なっている。そのため、CS_A の物質移動抵抗性向上は、NP のようなポリマーフィルムが要因ではないと考察した。高い分散性を有することでポリマーフィルムの形成に不可欠な粒子の融着が起らず、ポリマーフィルムは形成されなかったのではないかと推察した。つまり、CS_A では図-10 に示すようにポリマー粒子が空隙内に存在していることで物質移動抵抗性が向上したと考えられる。この考察を踏まえると、養生が短い場合、セメントの水和により空隙径が小さくなったことに加え、ポリマーフィルムの形

成に至らなかったポリマー粒子が空隙を充填していることで見かけ上空隙径が小さくなりNと似た傾向を示したと推察する。養生が長い場合では、ポリマー粒子間の距離が小さくなり、物質の移動を阻害しやすい構造となったことでNPと同等程度の物質移動抵抗性を示したと考えられるが、空隙率と物質移動の関係からの推測に過ぎないため今後SEMを用いた直接的観察等更なる検討を行う必要がある。

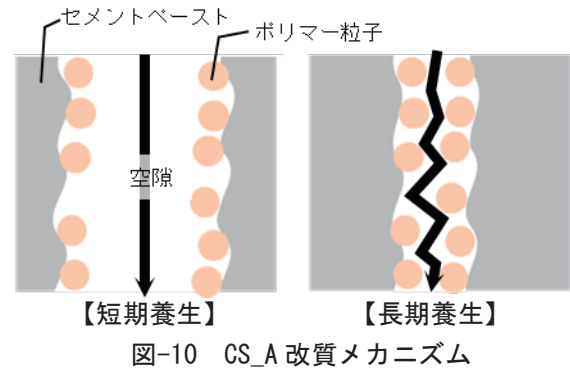
(2) ガラス転移温度が異なる場合の空隙構造

「2.1 使用材料と配合」で示したように、CS_AとCS_Bは分散性を有するが、ガラス転移温度が異なる。前述したようにガラス転移温度以上の温度環境ではポリマーは融着を生じる。CS_Bはガラス転移温度が低いため、練混ぜ時の温度がガラス転移温度以上となり粒子同士が接触することで融着を生じると考えられる。したがって、養生が短い場合はCS_Aと似た傾向を示したことから、CS_A同様ポリマーフィルムは形成されていないと考えられる。一方養生が長くなるに伴い、より大きな減少を示しており、水和反応により空隙が小さくなったことで、粒子同士が接触しやすくなり、ポリマーフィルムが形成されたのではないかと考察した。練混ぜ時の温度よりも高いガラス転移温度を有するポリマーでは、ポリマー粒子同士の接触が起きやすい状態であってもポリマーフィルムは形成されず、逆にガラス転移温度が低い場合にはポリマー粒子の存在する空間が小さい等、粒子同士の接触が生じる場合にはフィルムの形成が生じることが推察される。分散性が高いためモルタル内で均一にポリマーフィルムが形成されたことで高い物質移動抵抗性を示したと考えられる。

5. まとめ

本研究では、新規に開発された高分散型コアシェルポリマーが硬化体の物質移動特性に及ぼす効果、使用や使用した際の空隙構造について検討を行った。以下に本研究から得られた結論をまとめる。

- (1) 複数の物質移動を評価する試験の結果より、分散性ポリマーにおいても物質移動抵抗性が向上することが確認できた。
- (2) ポリマーセメントモルタルはシリカフェームやC-S-H系硬化促進剤のような水和反応に関係する反応は確認できず、ポリマーにより空隙を充填し空隙構造に変化を与えることにより、物質移動抵抗性が向上していると考えられる。
- (3) 分散性ポリマーでは、モルタル内で粒子が分散することにより、粒子同士の融着が起こりにくくなるためフィルムを形成しないことが示唆



された。

- (4) ポリマー粒子のガラス転移温度により、ポリマーフィルムの形成は決定され、物質移動特性にも影響を与える。

参考文献

- 1) 出村克宣：有機ポリマーの混和によるセメント系複合材料の改質機構，無機マテリアル，Vol.5，pp.542-550，1998
- 2) 大濱嘉彦，出村克宣，三宅雅之：ポリマーセメントモルタルの中性化速度係数の推定，日本建築学会構造系論文集，Vol.61，No.484，pp.7-12，1996
- 3) 菅原享，細川均，飯田武揚，鈴木敏幸：ポリマーエマルション皮膜の皮膜特性の及ぼすポリマー粒子の融着の影響，日本化学学会誌，No.8，2001
- 4) 氏家勲，長瀧重義：コンクリートの透気性の定量的評価に関する研究，土木学会論文集，第396号，pp.79-87，1988
- 5) 土木学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの品質・性能評価に関する調査研究小委員会成果報告書(コンクリート技術シリーズ129)，土木学会，IV17-21，2021.11
- 6) 澁谷亜香里，伊代田岳史：物質移動試験に基づくセメント硬化体内の空隙ネットワークの理解，コンクリート工学年次論文集，Vol.43，No.1，pp.335-340，2021
- 7) 鎌田知久，岸利治：セメント硬化体中への液状水浸透に対する抵抗の支配要因に関する検討，コンクリート年次論文集，Vol.39，No.1，2017
- 8) 齋藤淳，福留和人，古川幸則，庄野昭：湿潤養生条件がコンクリートの細孔径分布に及ぼす影響評価手法に関する研究，土木学会論文集，Vol.69，No.3，pp.270-280，2013