

水溶性ポリマー混和モルタルの強度および乾燥収縮に関する 2, 3 の実験

庄谷 征美・米谷 裕・鈴木 恵吉*

Some Experimental Studies on the Properties of Strength and Drying Shrinkage of Mortar Admixed with Water-Soluble Polymer.

Masami SHOYA, Hiroshi YONEYA, Keikichi SUZUKI*

(昭和55年10月31日受理)

The purpose of the present study is to investigate the efficacy of addition of water-soluble polymers to cement mortars on their characters of strength and drying shrinkage. Polyvinyl alcohol, sodium polyacrylate, polyvinylpyrrolidone and methyl cellulose were examined as water-soluble polymers. The shape of mortar specimen was prism of $4 \times 4 \times 16$ cm. Flexural and compressive tests were made at the age of 21 days and the shrinkage test was conducted for the specimens cured for 1 day.

Results obtained were summarized as follows ;

- (1) Sodium polyacrylate and methyl cellulose were recognized to contribute the increase of strength of mortar, especially for compressive strength. Curing in dry condition for the specimens admixed with polymers was acknowledged to be effective for the development of strength.
- (2) The addition of methyl cellulose was found being profitable to reduce drying shrinkage.
- (3) From the measurement of degree of hydration of mortar, the addition of sodium polyacrylate was recognized to advance the hydration of cement and polyvinyl pyrrolidone to retard or restrain it. Since Methyl cellulose was observed to have little effect on the rate of hydration, its ability to reduce shrinkage and to enhance strength was thought dependent on the own property of the polymer with stiff structure having hydrophilic groups.

1. ま え が き

近年、セメントコンクリートにポリマーを添加、あるいはその結合材を全てポリマーに置きかえて、従来のコンクリート、モルタルの欠点を改善し、高強度、耐久性のある構造部材を製造しようとする試みが多くなされている。しかしながら、これを一般に適用するには、原料、設備などに相当の費用が必要であって、さらに製造に関して特別の配慮を要する場合が多いと思われる。この事は、ポリマーのみを結合材として用いるレジンコンクリート部材がその性能の優秀さに拘らず特殊用途のみに使用が制限されている実際例から理解される様に、ポリマー系結

合材の一つの大きな短所となっている。

そこで、ポリマーのうち、混和量が少なくても済み水溶性を有するものであって、特にセメントとの化学反応を期待できるか、もしくはセメントの水和作用の妨げとならずに、強度その他の特性の改善に寄与するものを見出すことができるならば、現場での取り扱いに苦勞することなく、通常の混和材料と同様にコンクリートの改質を図ることが可能であり、また、経済性の上からも有利となる場合が多いと考えられる。

本研究では、以上の観点にたつて、コンクリートの性質の内、ひび割れの主因となる乾燥収縮の改善を主眼において、種々のポリマーを混和した場合のモルタルの強度性状、収縮、水分逸散性状の検討を行った。本研究は現在継続中であり、ここでは基礎

* 建設省秋田工事事務所

水溶性ポリマー混和モルタルの強度および乾燥収縮に関する 2, 3 の実験

的検討の結果を述べるにとどめたい。

2. 実験概要

(1)使用材料：試料としてモルタルを使用した。用いたセメントは普通ポルトランドセメント、細骨材として豊浦標準砂を用いた。用いたモルタルの配合は、単位水量を330kg/m³とし、水セメント比を40および60%の2種とした。水溶性ポリマーとしては、市販のポリビニールアルコール（けん化度99~100%）、ポリビニールピロリドン（MW.700000）、ポリアクリル酸ナトリウム（重合度30,000~40,000）、メチルセルロースCPS 4000および8000の計5種を検討の対象とした。以下これらを記号で順にPVA, PVP, PANa, MC-4000およびMC-8000と呼ぶことにする。

(2)練りませおよび供試体作製：モルタルの練りませは5 l容量のモルタルミキサを使用し、供試体寸法は4×4×16cmの角柱とした。全材料投入後3分間練りませを行ったが、ポリマーは練りませ水に溶解させて使用した。用いたポリマーの水溶性を予じめ検討した所、完全に溶解せずフィルム状になって水面にただようものもみられたが、ここではセメントとの練りませにより分散すること、混和量も少ないことから特別の配慮を払わなかった。なお、ポリマー混和モルタルのフロー値を調べたが、本研究の範囲内の添加量では、その値にプレーンモルタルとの大きな差はみられなかった。ポリマーセメント比（重量）は0.01, 0.05, 0.1, 1, 5%に選定したが、大部分は前三者のポリマーセメント比で実験を行った。

供試体は練りませ後直ちに20℃の恒温室へ搬入し、材令1日まで密封養生し、以後所定の材令まで20℃室内で養生を継続した。養生方法は、PVAを用いて添加量の影響を検討した例では、(1)材令7日まで水中養生(2)材令4日まで水中養生後気中養生3日(3)材令7日まで密封養生、の三養生法とした。なお、材令1日より開始した乾燥収縮試験を除いて、それ以外の強度試験は全て次の養生方法を採用した。即ち、(a)材令21日まで水中養生(b)材令7日まで水中養生後材令21日まで気中養生(c)材令21日まで密封養生、の三種とした。以後(a)をA養生、(b)をB養生、(c)をC養生と呼ぶ。

(3)試験項目および方法：試験の測定項目は、圧縮強度、曲げ強度、乾燥収縮および重量変化とし、一部水和度の算定、電顕による観察を併行した。

強度試験には、20t圧縮試験機を用い、曲げは二等分点載荷、圧縮は折片の4×4cm部分に載荷し

て、それぞれ曲げおよび圧縮強度を算定した。乾燥収縮試験は20℃、50% R.H.の恒温恒湿室内で実施した。測定期間は100日を目標とした。収縮の測定には1/1000mm最小読みのコンタクト型ストレインゲージを用い、検長100mmとしてゲージポイントとして使用した真鍮製チップに埋め込まれた鋼球間の距離を測定して、収縮量を求めた。水和度の算定には、モルタル試料の強熱減量試験を行い、その減量よりセメント、細骨材の強熱減量値を考慮に入れてペースト部分の結合水量を求め、3ヶ月間攪拌を続けたW/C=10のセメントペーストの結合水量を1として、前者モルタルの水和度(%)を算定した。

3. 実験結果および考察

(1)ポリマー混和量の検討

PVAを混和したモルタルについて、混和量の限度を調べる目的で一週強度試験を実施した。そのうち、圧縮強度の結果を図1に示した。これによると、

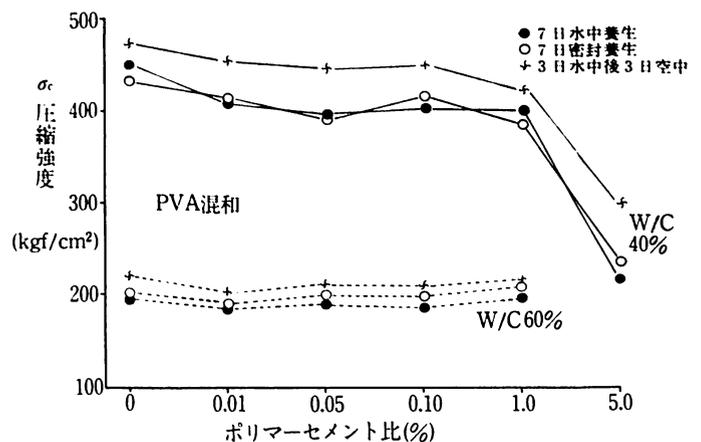


図1 PVA混和モルタルの圧縮強度に及ぼすポリマーセメント比の影響

気中養生の場合に強度が最も大きく発現し、密封、水中養生に比し1割以上の増大となっている。これは、乾燥により表面部に生じた引張応力が圧縮された場合プラス側に作用することが主原因と考えられる。混和量の影響をみると、無混和に比し混和したものではいく分強度の減少が認められるが、水セメント比40%の場合ポリマーセメント比0.1%以上の混和量では、混和量に応じて強度減少傾向が明瞭となり、1.0%以上では急激な低下を示すようになる。これは水中養生の場合に著しく認められ、おそらく吸水による相分離が関連しているものと思われる。曲げ強度について検討した結果も同様であるが、水セメント比60%では、それほど顕著な傾向はみられな

い。これは、セメント量の多少によりポリマーの効果に差を生ずることを示唆していると考えられる。またポリマーの粘性のためPVAを多量に用いた場合は練りませが困難になってくるので、混和量には一定の限度があり、又空気の連行も考慮する必要がある。

以上より以後の実験的検討には、0、0.01、0.05および0.1%ポリマーセメント比の場合についてのみ検討を行うこととした。

(2)各種ポリマー混和モルタルの強度性状

(1)節での検討より、ポリマーセメント比0、0.01、0.05および0.1%の場合の各種ポリマー混和モルタルの曲げおよび圧縮強度をA養生、B養生、C養生の場合について調べた。図2、3、4はそれぞれA、BおよびC養生下の曲げ強度、図5、6、7は同様に圧縮強度の変化性状を示した。これより、養生方法別では、圧縮強度ではB養生、曲げ強度ではW/C=60%を除いてはA養生が最も強度が大きく発現していることが認められる。さらに、A養生とC養生、

即ち水中養生と密封養生では強度発現性状が非常に似通っており曲げ強度では水中養生下の方がいく分強度は大きくでているが、圧縮強度ではこの養生方法の違いによる差は明瞭でない。水中浸漬の場合、一般に密封養生よりも強度がいく分大きくなること

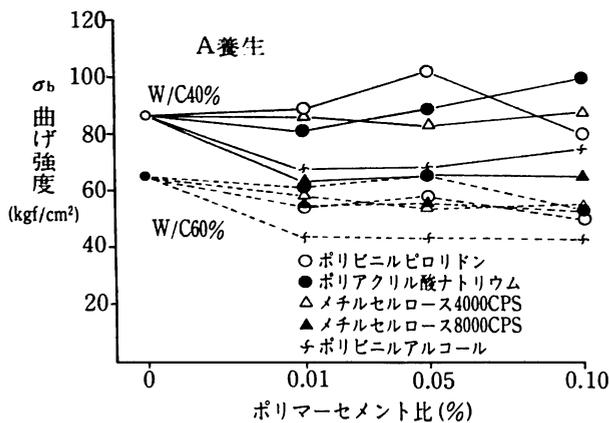


図2 A養生におけるポリマー混和モルタルの曲げ強度とポリマーセメント比の関係

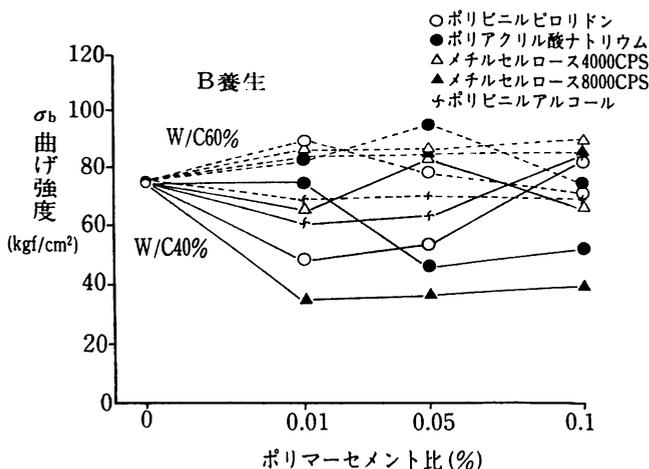


図3 B養生におけるポリマー混和モルタルの曲げ強度とポリマーセメント比の関係

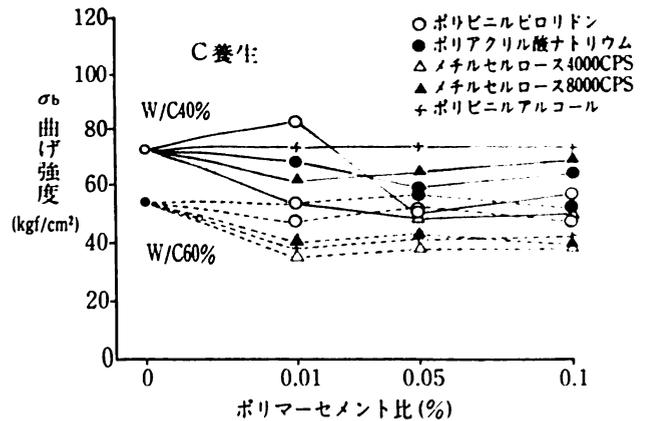


図4 C養生におけるポリマー混和モルタルの曲げ強度とポリマーセメント比の関係

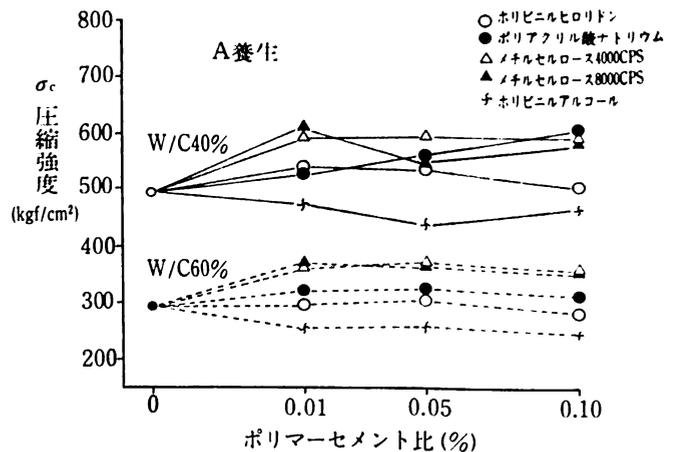


図5 A養生におけるポリマー混和モルタルの圧縮強度とポリマーセメント比の関係

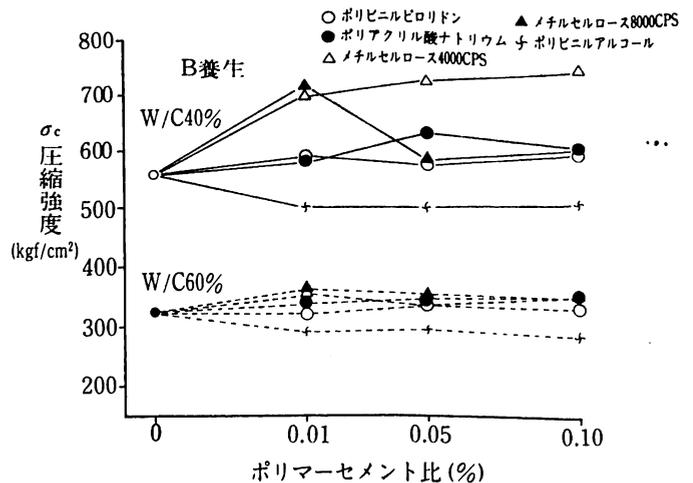


図6 B養生におけるポリマー混和モルタルの圧縮強度とポリマーセメント比の関係

水溶性ポリマー混和モルタルの強度および乾燥収縮に関する 2, 3 の実験

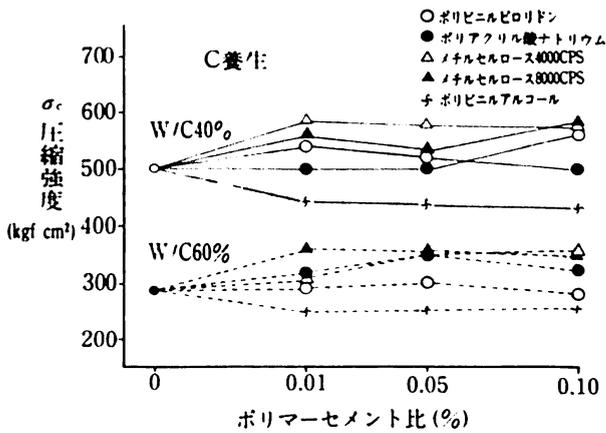


図7 C養生におけるポリマー混和モルタルの圧縮強度とポリマーセメント比の関係

が認められており、これは外部の養生水がコンクリート体内部に滲透し水和反応を進行させる為と思われる。圧縮強度でB養生、即ち材令7日まで水中養生後気乾養生したものが最も大きな強度を発現するのは、表面部の引張応力、ペースト部の収縮により密度が大となること、および載荷時に発生する静水圧の軽減、などによると考えられるが、一部ポリマーが水分の乾燥を庶断し、水和反応を進行させることも考える。曲げ強度では乾燥により水セメント比の小さい40%の場合に強度低下が著しいが、これは表面部に発生する収縮応力の程度が大きい為と理解される。W/C60%では逆にB養生で最も大きな強度発現がみられる。これは、表面部の収縮応力がすでにほぼ消失し、ポリマー自体の効果が有効に作用するためと考えられる。

次に、水溶性ポリマーの種別によって強度発現状況を考察する。使用したポリマーのうち、PVA, PANaなどは、それ自身の水和およびセメント水和物との反応を期待できる分子構造を持つものと思われる、MCはセルロース誘導体の一つであり、セメント水和物との作用はそのこわばった棒状構造の補強効果にあると推察される。圧縮強度がA, BおよびC養生を通じてプレーンモルタルより下回るものはPVA混和モルタルだけで、MC-4000, MC-8000, PANa, PVPの順に強度が大きく発現している。特に、MC-4000混和モルタルでは、強度がプレーンのそれより2割から3割も増大している点が注目される。MC-4000のポリマーセメント比と強度の関係は、A, C養生では明瞭でないが、B養生の場合前者の増加に伴い後者も明確に増大傾向を示す。PANaは全ての養生でポリマーセメント比の増加に伴ない強度は増加しているが、PVP混和では恐らく膨潤が関係して

いると思われるがA, C養生で逆に強度は低下の傾向にあることが認められる。曲げ強度は、先に述べた様に全般的にプレーンモルタルのそれより低下傾向にあるがPANaとMC-4000が比較的有効に作用していると考えられる。特にW/C60%でのB養生ではその傾向がはっきりと見受けられる。

以上、MC-4000およびPANaは全般的な強度改善に有効なポリマーとみなす事ができるが、今回の検討では界面活性作用による空気連行効果を見逃しており、今後はこの点を考慮して、各種ポリマーの効果を調べる必要があろうと考える。

(3)各種ポリマー混和モルタルの乾燥収縮特性

各種ポリマー混和モルタルの乾燥収縮および水分逸散特性を試験開始材令1日の供試体について検討した。表1に各ポリマー混和モルタルの収縮試験結果を示した。なお表中には、 $S = t / (a + bt)$ の双曲線式の適応が可能であるとして、t日の収縮量Sより、最小自乗法によりa, bを算定し、a/bで示される最終収縮値 S_{∞} の1/2に達する日数Nと1/bで示される最終値 S_{∞} を評価した結果を併記した。重量変化データにも上式を適用し最終逸散水量 W_{∞} を求めている。表1より、一般的にポリマー混和モルタルでは収縮のたちあがり速やかになり、ポリマーセメント比の増加に伴ないその傾向が明瞭になることがわかる。これは、ポリマー添加によりセメントゲル構造、ポアの分布等に何らかの影響が及ぼされたと考えるのが妥当と思われる。ポリマーの種類によっては収縮量が無混和に比し増大するものがあり、また水セメント比の違いによりその傾向を異にするものもある。逸散水量は全般的にポリマー混和モルタルでは無混和のそれに比し多くなる傾向にあることが認められた。

ポリマー種類およびポリマーセメント比の収縮、重量変化に及ぼす影響を調べるため、図8, 9には水セメント比40%および60%の場合について、乾燥50日目の収縮量と、双曲線式より求めた最終収縮量 S_{∞} を、無混和の場合のそれらの値と対比させ示した。図10, 11には乾燥50日目における試験開始前の供試体重量に対する逸散水量の比率を示してある。ポリマー種別では、PVP混和モルタルの収縮は水セメント比の違いにより無混和の場合との大小関係が異なる傾向にあるが、最終の収縮量は無混和と等しいかあるいはやや小さくなるようである。重量変化は無混和とほぼ同様となっている。PANa混和の場合、ほぼ無混和と同様であるが、逸散水量は大きくなっている。混和量の影響は明確でないが、ポ

表1 各種ポリマー混和モルタルの収縮データの整理

ポリマー種類			収 縮 量 ($\times 10^{-5}$)				N days	S_{∞} ($\times 10^{-4}$)
			1 日 目	7 日 目	25 日 目	50 日 目		
ポリ ピロ ニリ ド ン	W/C 40 %	0.01%	1.108	7.310	11.952	13.049	8.71	15.121
		0.05	1.416	7.371	14.157	18.665	14.93	24.207
		0.1	2.230	9.340	17.400	20.233	5.76	26.050
	60 %	0.01%	1.921	8.147	14.927	18.576	11.37	22.695
		0.05	1.553	7.718	13.658	15.939	8.07	18.386
		0.1	1.049	7.878	13.304	15.787	7.54	17.980
ア ク ナ リ ト ル リ ウ ム	W/C 40 %	0.01%	1.253	9.148	17.146	21.056	11.23	25.884
		0.05	1.460	9.214	17.267	20.513	8.95	23.908
		0.1	1.828	9.964	17.533	21.382	9.35	25.062
	60 %	0.01%	0.426	7.848	13.970	15.789	6.06	17.614
		0.05	0.540	8.419	15.956	17.566	6.43	19.847
		0.1	0.377	9.568	13.868	15.318	4.27	16.465
ポ リ ア ビ ル コ ル ル	W/C 40 %	0.01%	1.654	8.703	17.492	20.805	—	24.843
		0.05	1.749	8.920	18.661	19.333	—	23.909
		0.1	1.907	9.572	19.280	23.930	—	26.230
	60 %	0.01%	1.258	3.859	13.758	15.321	—	16.789
		0.05	0.808	4.309	13.594	15.521	—	16.954
		0.1	0.456	5.803	13.506	15.639	—	17.483
メ チ ロ ル セ ル ス 4000	W/C 40 %	0.01%	0.620	8.290	15.454	19.302	10.59	22.845
		0.05	0.458	6.864	13.493	17.868	12.05	21.120
		0.1	1.970	11.899	18.357	22.351	5.41	23.062
	60 %	0.01%	0.747	6.872	12.224	13.307	5.48	14.685
		0.05	0.603	6.088	10.868	13.233	8.26	15.019
		0.1	2.153	9.588	13.518	14.305	2.43	14.880
メ チ ロ ル セ ル ス 8000	W/C 40 %	0.01%	1.925	9.755	16.634	20.839	8.25	23.249
		0.05	1.682	9.541	18.018 ^(27日)	20.867	8.18	23.900
		0.1	1.650	8.919	16.091 ^(27日)	18.190	7.32	20.670
	60 %	0.01%	0.767	6.944	12.751 ^(27日)	15.670	9.23	18.228
		0.05	0.751	7.561	12.468 ^(27日)	13.594	4.95	14.874
		0.1	0.133	5.681	9.596 ^(27日)	10.429	4.47	11.279
無 混 和	W/C 40%		2.217	8.334	16.181	20.371	11.98	25.142
	60%		1.869	5.603	13.793	15.620	9.00	18.242

$$S = \frac{t}{a + bt} \quad \text{で } N = a/b, \quad S_{\infty} = 1/b$$

水溶性ポリマー混和モルタルの強度および乾燥収縮に関する 2, 3 の実験

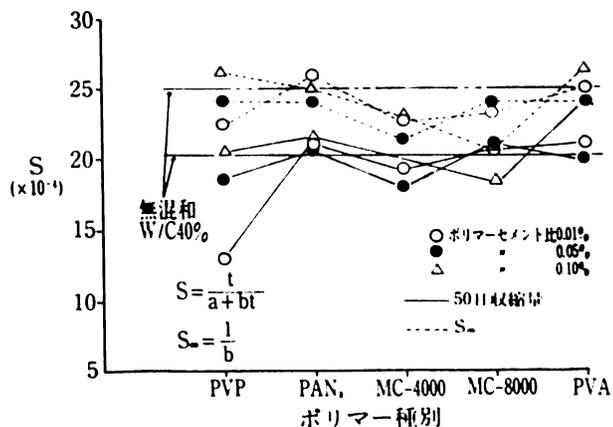


図8 収縮量に及ぼすポリマー種別の影響

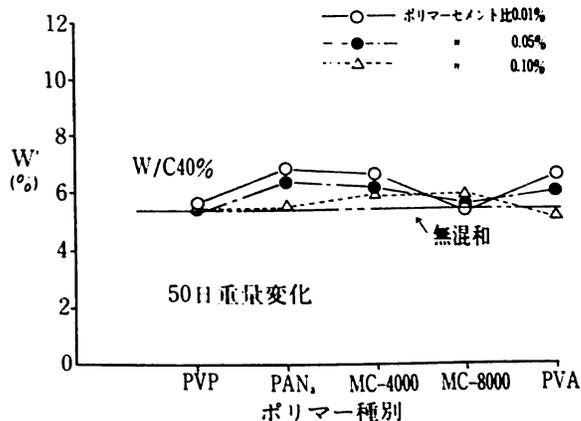


図10 ポリマー混和モルタルの逸散水量比とポリマー種別の関係

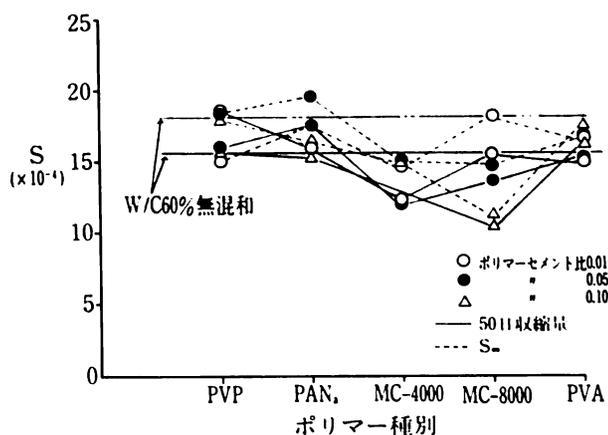


図9 収縮量に及ぼすポリマー種別の影響

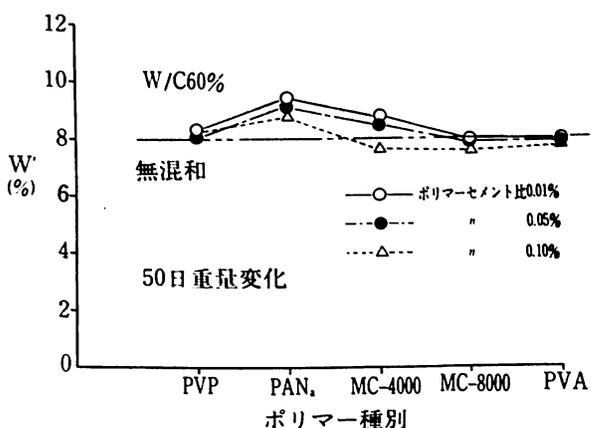


図11 ポリマー混和モルタルの逸散水量比とポリマー種別の関係

ポリマーセメント比0.1%では重量損失は混和したものの中で最も小さいに拘らず収縮は最も大きくなっている。これは、セメント水和物との反応により生成したゲルの構造に対応したものと考えられる。PVA混和モルタルでは、重量変化および収縮量ともに無混和と大差ない様である。MC混和の場合、特にMC-8000で収縮低減の効果が著しい。ポリマーセメント比の増加に伴ない収縮量は無混和の場合より著しく減少し、W/C40%で最大15%程度、60%の場合で約30%にも達している。しかしながら、逸散水量は無混和の場合に比し評価しうる差はない。これは、MCがセメントゲル中で収縮を拘束する効果を持つためか、あるいは表1よりもわかるように収縮の進行が非常に速やかとなっていることから、全般的にゲル中のポアを狭める様な働きを持つものか、水和速度を遅延させる為か、などの原因の推察ができる。MCの粘性による違いにより若干の効果がみられ、粘性が増す、即ち分子量が大きいものほど収縮低減の効果が大きくなることが予想される。

ポリマーの種類が収縮に及ぼす影響を種々調べたが、本実験よりセルロース系のものが収縮低減に有効に作用することが把握されたと思われる。今後の検討事項として、分子量の影響、養生材令との関係が指摘できると思われる。

4. セメントの水和機構に及ぼすポリマー混和の影響

各種ポリマーがセメントの水和に与える影響を把握するため、ポリマーセメント比0.05%、W/C40%および60%のモルタルを材令7日まで水中養生した場合について、950℃の強熱減量試験からセメント1g当りの結合水量を求め、W/C=1,000%3ヶ月攪拌後のペースト自体の結合水量C_{pi}との比から水和度H_yを次式より算定した。

$$H_y = \frac{Li - \{AX(W_i - W_{ci}) + (B+C)W_{ci}\}}{W_{ci} \times C_{pi}} \times 100\% \quad (1)$$

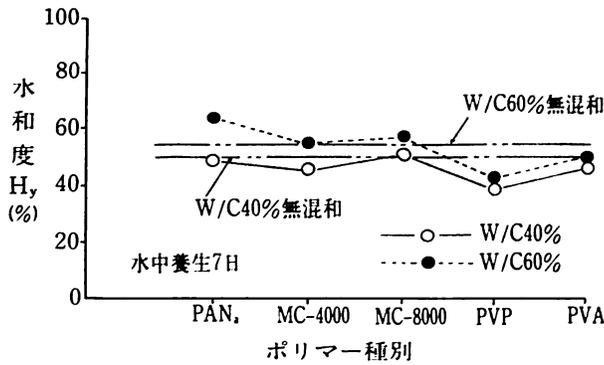


図12 水中養生モルタルの水和度とポリマー種別の関係

ここでA, B, Cはそれぞれ標準砂, セメントの強熱減量値およびポリマーの混和率を示す定数であり, $A=0.003177$, $B=0.003144$ および $C=0.0005$, L_i はモルタル試料の強熱前重量(絶乾)から強熱後の重量 W_i を差し引いた減量, W_{ci} は強熱後のモルタル試料中のセメント重量で, W/C40%では $W_i/2.1804$, W/C60%と $W_i/3.1825$ となった。

図12に上記のようにして求めた水和度を各ポリマー混和モルタル毎に示した。これより, PVP, PVAなどはセメントの水和を阻害するか, 遅延させる効果を持つことが推察できる。この事は強度発現がPVA混和の場合に低下する一つの原因となっていると思われる。一般に水和の抑制は, 未反応セメントの収縮拘束効果により収縮を低減させるといわれている。PVP混和では, 強度, 収縮ともにこの水和の傾向からは説明できない。おそらく, セメントペースト中では非解離の状態で, 水和反応を抑制し, ペーストのゲル構造にも影響を及ぼしていると思われる。PANaは, W/C60%の場合にみられるように水和反応を阻害せず, むしろ水和の進行を助長する効果を示している。この事は強度, 収縮性状を良く説明できるとと思われる。ポリアクリル酸塩のセメントペースト中での挙動については興味ある課題となろう。MC-4000, MC-8000の混和によりセメントの水和はほとんど影響を受けない事が予想されたが, この結果からも確認されたと考える。しかしながら, 電顕によるSEM像により一部観察した結果からはセメント水和物の形態に何らかの変化を生じさせているようであり, さらに検討を要する。

MCおよびPANaの強度, 収縮性状に及ぼす効果から判断して, これら性質の改善のためには剛な棒

状構造を有し側鎖にカルボキシル基などの親水基を有するポリマーが, その水和機構から判断しても非常に有効であろうと推察される。

5. むすび

5種の水溶性ポリマー混和モルタルの強度および収縮性状について検討を加え, セメントの水和に及ぼす影響を考察した。その結果, 強度にはポリアクリル酸塩およびメチルセルロースの混和が有効であり, 気乾養生が好ましい事, 収縮低減にはメチルセルロースが有効であることが認められた。セメントの水和状況の観察から, ポリアクリル酸塩はセメントの水和を進行させること, ポリビニールピロリドンは水和を遅延あるいは妨げる効果をもち, メチルセルロースは水和に直接影響を及ぼさないことなどが明らかとなった。

今後は, 界面活性作用による空気連行の程度の把握とその強度および収縮性状に及ぼす効果の検討, メチルセルロースの分子量の影響およびポリアクリル酸塩のセメントの水和反応, 水和物への寄与などの諸点を解明してゆく所存である。最後に本研究に際し多大な御助言, 御教示を頂いた本校工業化学科大野進通助教授に厚く感謝の意を表わすとともに, 追加実験を担当した5年次学生真坂寿君に感謝致します。

参考文献

- (1) 波木守, 大浜嘉彦, “プラスチックコンクリート”, 高分子刊行会, 1965。
- (2) 鈴木, 庄谷, 米谷, “水溶性ポリマー混和コンクリートの強度, 収縮性状に関する2, 3の実験”, 昭和54年度東北支部技術研究発表会講演概要, 1980。
- (3) 町田篤彦, “水溶性合成樹脂混和コンクリートの性状”, 土木学会第33回年次学術講演会講演概要集, 第5部, 1978。
- (4) 土田英俊, “高分子の科学”, 培風館, 1975。
- (5) 清水茂夫, “実用レジンコンクリート”, 山海堂, 1979。
- (6) W.Czernin, “建設技術者のためのセメント・コンクリート化学”, 徳根訳, 技報堂, 1969。