

粒子径の異なる超吸水性ポリマーの自己収縮低減効果

金沢大学大学院 学生会員 ○横田 光一郎
金沢大学理工学域 正会員 五十嵐 心一

1. 序論

高強度コンクリートは、自己収縮に起因したひび割れの発生により、耐久性が低下することが懸念されている。そこで、自己収縮を抑制する手法として内部養生法が提案され、検討がなされてきた。自己収縮低減効果は、内部養生材の空間分布や内部貯水量によって異なると予想され、広範囲に分散が可能で、かつ保水性の高い粒子ほど内部養生材として適していると考えられる。近年、注目されている内部養生材の一つに超吸水性ポリマー(SAP)がある。SAPとは、コンクリートの練り混ぜ中に速やかに水分を吸水して膨張し、ゲル状化する高分子材料であり、これを用いることにより、安定した粒子分布構造を導入することが可能である。

本研究では、SAPの粒子径に着目し、自己収縮低減効果を粒子径の相違による内部貯水量および空間分布の変化と関連付けながら論ずることを目的とする。

2. 実験概要

2. 1 使用材料および配合

結合材として普通ポルトランドセメント(密度: 3.15g/cm^3 , 比表面積: $3310\text{cm}^2/\text{g}$)およびシリカフェーム(密度: 2.20g/cm^3)を用いた。細骨材には珪砂(密度: 2.62g/cm^3 , 吸水率: 0.40% , 最大骨材寸法: 5mm)を使用し、水結合材比が 0.28 , 砂結合材比が 1.72 のモルタルを練り混ぜた。シリカフェーム置換率はセメント質量に対して 9.4% , SAPの添加量はセメント質量に対して 0.3% とし、混和剤にポリカルボン酸エーテル系の高性能減水剤を用いた。使用したSAPは水溶液重合法により製造され、アルカリ性の細孔溶液の吸水能が 10g/g として提供されたものであり、この分の水を余分に加えた。

この水は練り混ぜ中にすべてSAPが吸水し、水結合材比は変化しないとして配合設計を行った。なお、画像解析法により求めたSAPの平均径(D_{50})は $900\mu\text{m}$ 程度であり、このSAPを $300\mu\text{m}$ で分級して粒径を変化させ、全粒径範囲、 $0\sim 300\mu\text{m}$ (小径)および $300\sim 1200\mu\text{m}$ (大径)の3つの粒度範囲のSAPをモルタルに混入した。

2. 2 長さ変化試験

ASTM C 1698-09に従って、ポリエチレン製のコルゲートチューブ(直径: 約 30mm , 長さ: 約 420mm)内にモルタルを注ぎ、長さ変化測定用供試体とした。これを 20°C の恒温室内にて水平に静置し、長さ変化を継続的に測定した。予備試験にて別途、セメントペーストの凝結試験を行い、凝結始発時を自己収縮の始点とした。

2. 3 モルタル断面の画像解析

モルタル供試体($40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$)から厚さ 10mm 程度の板状試料を切り出し、研磨した後、エタノールに浸漬して内部水との置換を行った。真空乾燥した試料に赤色染料含有エポキシ樹脂を含浸させ、樹脂の硬化後に研磨を施し、空隙を染色した試料を作製した。この試料に対し、スキャナーを用いて解像度 1200dpi でカラー画像を取得した。1画像は 1652×1653 画素からなり1画素は $21.2\mu\text{m}$ に相当する。画像解析ソフトウェアを用いて染色部を抽出し、手動補正を施したうえで、SAPおよび気泡の抽出画像とした。また、SAP無混入の試料に対しても同様に、空隙量と空隙径分布を求めた。この結果を基にして、SAPを混入した2値画像から、マトリックス中の気泡に相当する粒子をランダムに除去し、SAP粒子を抽出した2値画像を得た。

2. 4 2点相関関数

2点相関関数とは、ランダムに落とした線分の両端が、同一相に載る確率関数である。ここでは、着目相であるSAPに相当する空隙をPとし、任意の点($\mathbf{x}_i, i=1,2$)に関して次のような指示関数 $I(\mathbf{x}_i)$ を定義する。

$$I(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_i \in P) \\ 0 & (\mathbf{x}_i \notin P) \end{cases} \quad (1)$$

$\mathbf{x}_i \in P$ である確率を $P\{I(\mathbf{x}_i)=1\}$ と書くことにすると、任意の線分 r の両端($\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$)が同一相に載るということは、同時確率 $P\{I(\mathbf{x}_1)=1, I(\mathbf{x}_2)=1\}$ で与えられ、これより2点相関関数 $S_2^{(P)}(r)$ は式(2)で定義される。

$$\begin{aligned} S_2^{(P)}(r) &= \langle I(\mathbf{x}_1) \cdot I(\mathbf{x}_2) \rangle \\ &= P\{I(\mathbf{x}_1)=1, I(\mathbf{x}_2)=1\} \end{aligned} \quad (2)$$

キーワード 自己収縮, 内部養生, 超吸水性ポリマー, 画像解析

連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学大学院自然科学研究科環境デザイン学専攻 TEL076-264-6373

ここに、 $r = |x_2 - x_1|$ であり、 $\langle \rangle$ は期待値を表す。また、2点相関関数は $r = 0$ にて着目相の体積率を表す。

2. 5 吸水能試験

メスシリンダー法を用いて、SAP の吸水能試験を行った。本試験方法では吸水前後の実積率は等しいことを仮定し、式(3)によって吸水率 K を求めた。

$$K = \frac{\rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{SAP}}} \left(\frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{m_1}{m_2} - 1 \right) \quad (3)$$

ここに、 ρ_{SAP} : 吸水前の SAP の密度(g/cm³)

ρ_{water} : 水溶液の密度(g/cm³)

m_1 : 基準体積まで緩詰した SAP 質量(g)

m_2 : 吸水前の SAP の質量(g)

V_1 : 基準体積(本研究では 100cm³)

V_2 : 吸水後に沈降したときの SAP 体積(cm³)

3. 結果および考察

図-1 は、凝結始発時を始点とした自己変形ひずみの経時変化を示したものである。SAP を混入したことにより、自己収縮ひずみが低減されている。粒径の大きい SAP を混入したモルタルでは、初期に膨張がみられ、自己収縮低減効果も大きい。一方、粒径の小さい SAP を混入したモルタルは、無混入のモルタルと比較して 40×10^{-6} 程度の差となり、自己収縮低減効果は小さい。また、その変形挙動は粒径の大きい SAP のような膨張は認められず、無混入のモルタルの挙動と同様であった。内部貯水量が同程度と仮定すれば、粒子間隔が狭くセメントペーストマトリックス全体に水分を供給しやすいと考えられる小径の SAP の方が、自己収縮低減に有利と考えられたが、結果は逆に粒子間隔の広い方がより効果が大きいことを示している。

図-2 は、SAP 粒子の 2 点相関関数を示したものである。SAP の分散性を特徴づける関数の収束距離は、小径の SAP では 1mm 程度でそれ以降はランダム分布となっているが、大径の SAP では 2.5mm 程度まで増大しており、空間構造単位は 2.5 倍程度に拡大したといえる。また、関数の初期値($r=0$)は大径の SAP を用いた場合は 4.3% 程度であるのに対し、小径の SAP は 2.4% 程度である。このことより、SAP の吸水能が粒子径により異なり、内部貯水量が変化することが考えられる。

表-1 に、メスシリンダー法による SAP の吸水能試験結果を示す。SAP に吸水させる溶液として、飽和水酸化カルシウム溶液を用いた。SAP の吸水能は粒子径が大きいほど高く、小径の SAP は大径の 1/2 以下程度の

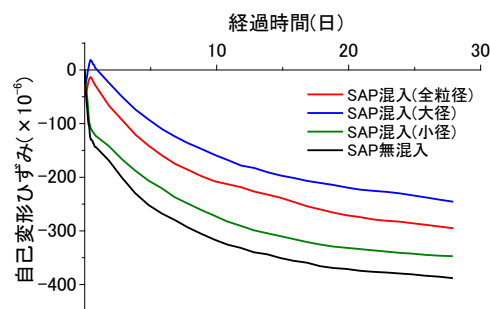


図-1 自己変形ひずみの経時変化

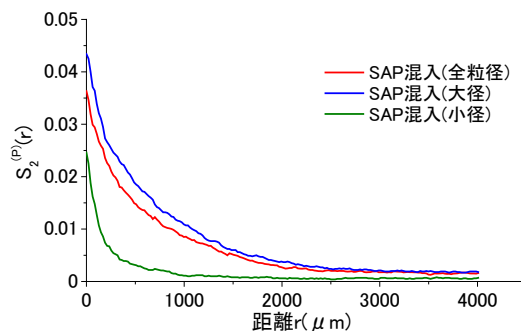


図-2 SAP 粒子の 2 点相関関数

表-1 飽和水酸化カルシウム溶液中の SAP の吸水能

粒子径(μm)	吸水能(g/g)
600~	49
300~600	42
150~300	27
~150	12

吸水能でしかない。すなわち、配合上同量の SAP を混入しても、吸水能の低い小径粒子は、内部貯水槽として有効に機能していないと考えられる。

以上のことより、図-1 に示したように自己収縮挙動が異なるのは、SAP の粒子径によって吸水能が異なることが一因といえる。小径の SAP を用いた場合は、SAP の吸水能が低いために内部貯水せずに、周囲のマトリックスの水結合材比をわずかに増大させたに過ぎず、結果として低結合材比のまま自己乾燥に陥ったものと考えられる。このことより、SAP 粒子の間隔に基づく配合設計の前提であり、かつ内部養生法の一般的な仮定である、SAP 粒子の様な吸水能について再考の余地があると考えられる。また同時にコンクリート用 SAP 自体のさらなる品質改善の必要性を示しているといえる。

4. 結論

SAP は粒子径により吸水能が異なり、内部貯水能が異なるといえる。よって、自己収縮低減のため SAP 粒子の空間構造と関連付けて配合設計を行うためには、SAP 粒子寸法による内部貯水能の変動を考慮する必要があると考えられる。