

# 有機系収縮低減剤の作用機構に関する考察

富田六郎\*

セメント硬化体の乾燥収縮の機構については、毛細管張力を主たる原因とする説が有力となっている。本研究においては、アルコールアルキレンオキシド付加物から成る数種の有機系収縮低減剤を用いたペースト、モルタルおよびコンクリートの乾燥収縮と、表面張力の低下機能との関連性を実験により検証した。その結果、セメント硬化体の乾燥収縮が表面張力の低下機能でよく説明できることがわかった。

**Keywords** : *drying shrinkage, concrete, mortar, paste, surface tension, shrinkage reducing agent, alcohol alkylene oxide adducts*

## 1. ま え が き

セメント硬化体の乾燥時に生ずる収縮が、ひびわれの直接の原因となっていることは周知の事実である。これらの現象を改善するための方策として、

- ① 減水剤等の使用による単位水量の低減
- ② 膨張性混和材の使用によるケミカルプレストレスの導入と収縮の補償
- ③ 有機系乾燥収縮低減剤の使用による乾燥収縮の低減

などが挙げられる。

また、セメント硬化体に生ずる乾燥収縮の機構については、毛細管張力を主たる原因とする説が有力となっている。この機構に関する報告として、近藤は硬化セメントペースト中の水分の挙動から、残留する揮発性水分に対して毛細管張力が作用するため硬化セメントペーストが収縮すると説明し<sup>1)</sup>、長滝らは幅広い細孔構造を有するコンクリートの変形から、コンクリートの乾燥収縮は毛細管張力による応力によって生ずる弾性ひずみとクリープひずみの和であると説明している<sup>2)</sup>。これらの理論によれば、セメント硬化体中の水の表面張力低下機能を有する薬剤を使用することにより、毛細管張力が低下し乾燥収縮の低減が可能となる。後藤らは低級アルコールのアルキレンオキシド付加物である有機系乾燥収縮低減剤を用いて、その作用を理論的に実証しているが<sup>3)</sup>、種々の薬剤を用い、コンクリートにまで拡大して実証した報告はみられなかった。

本論文では、セメント硬化体中の表面張力を低下させる機能を有する有機系の収縮低減剤である低級アルコール、アルキレンオキシドおよび両者の複合物である低級アルコールアルキレンオキシド付加物を対象として表面

張力と乾燥収縮との関連を検討し、その収縮低減における機構を解明した。また併せて、3種類の複合系の収縮低減剤をモルタルおよびコンクリートに用いて、同様に収縮低減の機構を検討した。

## 2. 各種組成物の収縮低減効果に関する試験

### (1) 試験方法

① ペーストの乾燥収縮：水セメント比40%のペーストをホバートミキサで混練した。供試体の寸法は2×2×8 cmで、1条件につき3体成形した。

供試体は成形の翌日に脱型し、湿空中(20°C, 100% RH)で養生後、材令7日より20°C, 60% RHの雰囲気中で乾燥した。長さ変化はコンパレータを用いて測定した。なお、各種収縮低減剤組成物はすべて練りませ水に置き換えて使用した。

② モルタルの乾燥収縮：モルタルの練りませおよび成形はJIS R 5201「セメントの物理試験方法」に従って行った。モルタルの配合は、水セメント比65%、砂セメント比2.0である。供試体の寸法は4×4×16 cmの角柱で、1条件につき3体成形した。

供試体はペーストと同様の方法で養生後、材令7日より20°C, 60% RHの雰囲気中で乾燥させた。長さ変化は、JIS A 1129「モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法」に従い、供試体長手方向に埋め込んだポイント間(16 cm)をダイヤルゲージ法で測定した。

③ 圧縮強度試験：乾燥収縮の場合と同様の方法で作製したモルタル供試体を、所定材令まで水中養生し、JIS R 5201に従って試験した。

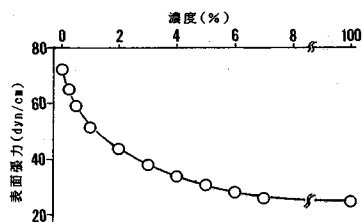
④ 表面張力：水溶液の表面張力の測定には、ウィルヘルミー表面張力計を用いた。

### (2) ブチルアルコールの乾燥収縮試験

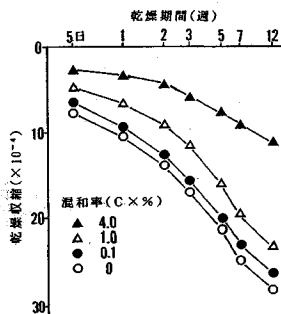
#### a) 概 要

アルコールとしては、水溶性の高い炭素数1~4のも

\*正会員 日本セメント(株)中央研究所コンクリート・建材研究部主任研究員(〒135 江東区清澄1-2-23)



図—1 ノルマルブチルアルコール水溶液の表面張力



図—2 ノルマルブチルアルコールの収縮低減効果

の中から、沸点が最も高く気中において安定性がよいと考えられるブチルアルコールを選んだ。さらに、4種のブチルアルコール異性体を比較し、表面張力が小さく、かつ沸点の高いノルマルブチルアルコールを中心に試験を行った。

b) 表面張力低下能力

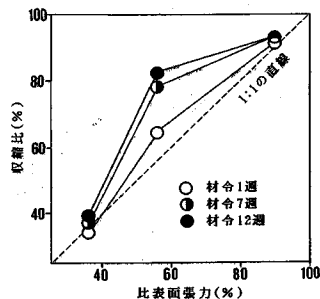
種々の濃度の水溶液の表面張力の測定結果を図—1に示す。

0.25%の濃度の水溶液の表面張力は、純水に比較して約10%低下し、濃度を増すとその表面張力はさらに低下した。100%濃度では純水の33%、すなわち約25 dyn/cm (25×10<sup>-3</sup> N/m)となった。なお、低い濃度で急速に表面張力が低下し、その後は低下効果が緩やかとなる図—1のような傾向は、界面活性剤に共通の挙動である。

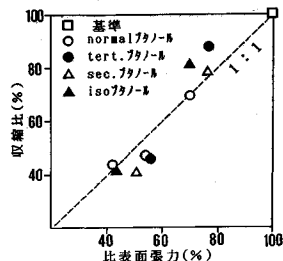
c) 収縮低減効果

図—1に示した水溶液の場合と同様の現象がセメント硬化体中の液相において生ずれば、乾燥収縮低減の効果が予測される。図—2は、ノルマルブチルアルコールの使用量をセメントの0.1、1.0および4.0%（水に対しては0.25、2.5および10%となる）として行ったペーストの乾燥収縮試験結果を示したものである。0.1%というきわめて少量の使用によっても、わずかではあるが乾燥収縮を低減する効果が認められた。また、使用量を増すと効果は大きくなり、4.0%使用での基準に対する収縮の比は約40%となった。

この結果を図—1と対比するため、基準に対する収縮の比を、純水の表面張力との比である比表面張力と対比



図—3 比表面張力と収縮比との関連



図—4 比表面張力が乾燥収縮に及ぼす影響

して材令ごとに示すと、図—3のとおりである。収縮比は必ずしも比表面張力と1:1の関係にはなく、また材令の進行につれて収縮比が大きくなる、すなわち材令の進行とともに収縮低減効果が減少する傾向を示したが、表面張力の低下が乾燥収縮に大きな影響を及ぼすことが認められた。

比表面張力が乾燥収縮に及ぼす影響をさらに検討するため、同様の効果を示すと考えられるブチルアルコールの異性体を含めて、混和率を1.0および5.0%（ノルマルブチルアルコールは2.5%を追加）としたペーストの乾燥収縮および20°Cにおける表面張力試験を行い、比表面張力と水を用いた場合に対する乾燥収縮の比の関係を、材令1週の結果について図—4にまとめた。

図中に示した1:1の直線と比較すると、よく一致した関係が得られており、使用する薬剤が同一の系統のものである場合には、練りませ水の表面張力が乾燥収縮を評価する物理的な指標となり得ることが認められた。しかし、図—3の場合と同様、材令の経過に伴って比表面張力に対する乾燥収縮の比は大きくなる傾向を示した。

(3) アルキレンオキシドの乾燥収縮試験

a) 概要

ブチルアルコールと比較的類似した組成を有するものとして、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコールを、また重合度を大きくし、平均分子量を600および1000としたエチレンオキシド（以下、EOと略す）ならびに分子量400のプロピレンオキシド（以下、POと略す）を試製し、これらが乾燥

表一 AO 系組成物の乾燥収縮試験結果

No	収縮低減剤組成物の種類	収縮比 (%)		
		1週	4週	12週
①	エチレングリコール*	174	182	172
②	ジエチレングリコール*	121	137	134
③	トリエチレングリコール*	95	77	82
④	エチレンオキシド(600)**	47	45	52
⑤	エチレンオキシド(1000)**	36	38	50
⑥	プロピレンオキシド(400)**	33	36	49

\* ①～③の一般式は、 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ,  $n$ は1～3  
 \*\* ④～⑥の内は平均分子量 ④～⑥は消泡剤を併用

収縮性状に及ぼす影響を検討するため、ペーストによる試験を行った。

b) 試験結果

セメントに対し重量で4%使用したペーストの乾燥収縮の試験結果は表一のとおりであった。なお、いずれも液体の化合物であるため、水に置き換えて使用することとした。また、EOおよびPO（以下、これらを総称するアルキレンオキシドをAOと略す）は、セメントペーストに起泡性をもたらしたため、消泡剤を併用して試験を行った。この結果、比較的分子量の大きいEOおよびPOは、4%の使用で乾燥収縮をほぼ半減させる作用を有することがわかった。しかし、分子量の小さいグリコール類は逆に収縮を増加させ、トリエチレングリコールにわずかな効果が認められただけであった。

以上のように、AO系の組成物には低級アルコールと同様にセメントの硬化を妨げることなく硬化体の乾燥収縮を低減する効果を有するものがあることが見出された。

(4) アルコールアルキレンオキシド付加物の乾燥収縮試験

a) 概要

前節までで効果の認められた低級アルコールおよびAO系組成物は、それぞれ単独で用いることにより収縮低減剤としての機能を有するものであった。しかし、アルコールは長期的に収縮低減効果を維持しにくいこと、AO系の組成物は起泡性が大きく、強度性状に悪影響を及ぼすことが推察され、また組成によっては溶解度の低いものがあること等の欠点を有していた。

このため、AO系組成物と低級アルコールを付加させることにより、収縮低減剤の機能として必要な表面張力の低下能力を維持したまま、揮発性の軽減、起泡性状のコントロール等が可能となる両者の複合系の材料（アルコールアルキレンオキシド付加物）を検討した。また、実用性を考慮して圧縮強度を同時に評価することとし、モルタルを用いて試験を行った。なお、これら材料の使用量は、セメントに対し重量比で2%とした。

b) 付加するアルコールの種類に関する試験

試験は、AOの種類をEOおよびPOとし、それらの平均重合度を3としたものに、炭素数1～4の4種類のアルコールを付加し行った。これら8種類の材料をセメ

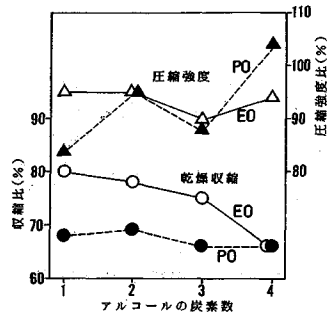


図-5 EO および PO のアルコール付加物の試験結果

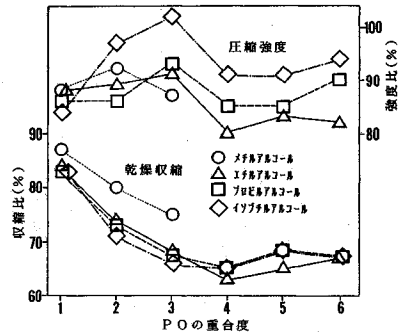


図-6 PO アルコール付加物の試験結果

ントの重量の2%混和したモルタルの乾燥収縮および圧縮強度試験結果を図-5に示す。乾燥収縮は乾燥期間13週における値、圧縮強度は標準養生材令4週の値で、アルコールアルキレンオキシド付加物を用いていない基準モルタルの結果に対する比率で示している。POにアルコールを付加した系は、全体として30%を超える収縮低減効果を示した。EOの場合は、付加するアルコールの炭素数が大きくなるほど収縮低減効果が大きくなり、炭素数4（ノルマルブチルアルコール）ではPOと同等の結果となった。このように、AOの種類に加えてアルコールの種類の影響が大きいことが見出された。なお圧縮強度は、EO系では基準に対して90%以上、PO系はアルコールの種類によって異なるが基準に対して85%以上の値が得られた。

c) プロピレンオキシド付加物の試験

相対的に良好な結果を示したPO系について、その平均重合度を1～6、アルコールを4種類選び（メチル・エチル・プロピル・イソブチルアルコール）、これらを組み合わせた21種類の薬剤を再度試製し、2%混和して同様の試験を行った。

基準に対する比率で示した試験結果は図-6のとおりである。POの重合度については、大きくなるに従って収縮低減効果の大きくなることが認められた。平均的にみると、重合度を4とした場合に若干収縮低減効果が大きいようであるが、3以上では効果は大きく変わらな

表—2 収縮低減剤の化学組成と物理的特性

低減剤の略号	目標化学組成*	比重	表面張力 (dyn/cm)	平均分子量
A	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	0.98	38.9	150
B	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	0.99	29.1	250
C	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$ $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-\text{H}$	0.99	28.9	300

\* 試験時の目標組成で、重合度は幅をもって分布している

かった。すなわち、重合度が1の場合は、80~90%の収縮比を示したが、重合度を3以上とすると60~70%の収縮比にまで効果が増大した。収縮比が84, 74および68であったエチルアルコールプロピレンオキシド付加物の重合度1, 2および3の表面張力を求めた結果、それぞれ39.6, 36.5および32.5 dyn/cm(比表面張力は、55, 50, 45)であった。このように、表面張力が小さくなると、収縮低減効果が大きくなることがわかった。

アルコールの種類については、メチルアルコールを付加した場合に効果が小さく、他のものはほぼ同程度の結果を示した。なお、圧縮強度比はいずれも80%程度以上と低下が大きくないことから、実用上も有効な材料と考えられた。

#### d) まとめ

以上の結果から、アルコールアルキレンオキシド付加物の収縮低減効果の有無、あるいは効果の大小を、化合物の重合度あるいは使用するアルコールの種類といった組成物の系で判別できた。すなわち、AOとアルコールを複合した系においては、POを用いその重合度を3~6、付加するアルコールはエチルアルコール、プロピルアルコール、あるいはブチルアルコールを用いることで、収縮低減効果の大きい薬剤の得られることが見出された。

### 3. モルタルおよびコンクリートの乾燥収縮試験

#### (1) 試験計画

##### a) 概要

本章では、2.の結果に基づいて試製したAOとアルコールの複合系の薬剤(以下、収縮低減剤と称する)を、モルタルおよびコンクリートに用い、乾燥収縮試験を行った。また、同時に表面張力の測定を行い、その低下能力と乾燥収縮との関連を検討した。

使用した収縮低減剤は、構造組成、分子量等の異なる3種類のものである。それらの内容は以下に述べるもので、代表的な物性をとりまとめて表—2に示す。

低減剤AはEOにメチルアルコールを付加したものであり、低分子量で水に対する溶解性の非常に高い系のものである。2.の結果によると、乾燥収縮の低減効果は比較的小さく、またわずかな気泡連行性を有している。この材料については、既往の文献において多くの研究報

告がなされていたことから評価に加えた。

低減剤BはPOにノルマルブチルアルコールを付加したもので、2.で検討した系の中では最も収縮低減効果の大きな部類に入る組成物であった。しかし、水溶性がやや低く、また弱い消泡性を有する材料である。

低減剤CはEOおよびPOを順次重合したものにノルマルブチルアルコールを付加したものである。乾燥収縮性状はPO系に近い結果が得られるもので、気泡性状はEO系に、水溶性はPO系に似た挙動を示す。2種類のAOを順次重合させるため、構成成分の重合度は二次元の広い分布を有し、平均分子量は約300と他と比べて大きい。

乾燥収縮に影響を及ぼすと考えられる収縮低減剤の表面張力は、表中に示すようで、収縮低減効果が小さいと予想される低減剤Aは表面張力が他と比べて大きい。比重はいずれもほぼ1で、水と同じコンシステンシー改善の効果をもつため、練りませ水に重量で置き換えて使用することを基本とした。また、コンクリート用混和剤としては異常な空気連行性がないこと、セメントの水和を妨げないこと等が要求されるが、これらの点についても適合する材料である。

#### b) 使用材料

モルタル試験においては、セメントに普通ポルトランドセメントを、練りませ水には表面張力の影響をできるだけ取り除くため純水を用いた。なお、純水の表面張力は約72 dyn/cm ( $72 \times 10^{-3}$  N/m)であった。細骨材としては、骨材とペースト間の水の出入りをなくす目的で吸水率がほぼ0とみなせるガラス(比重2.50)を用いた。この細骨材は、直径3 mmから0.07 mmまでの球形のもの33%と、5~0.088 mmの範囲の破砕物67%を混合したものである。

コンクリート試験においては、セメントとして普通ポルトランドセメントを、練りませ水は水道水を、骨材は川砂および最大寸法20 mmの碎石を用いた。混和剤は、樹脂酸塩系のAE剤およびリグニン系のAE減水剤を用いた。

#### c) モルタルの配合条件

モルタルの配合は、水セメント比50%とし、セメントと細骨材の比率(C/S)は2.48とした。3種類の収縮低減剤の混和率は、それぞれセメント重量の1, 2および4%の3水準とした。これらに収縮低減剤を用いない基準配合を加えた10種類について試験を行った。

#### d) コンクリートの配合条件

コンクリートの配合条件は表—3に示すとおりである。収縮低減剤の使用量は、低減剤BおよびCでは上限を3~3.5%とし、低減剤Aについては最大10%まで使用量の範囲を拡大して試験を行った。収縮低減剤を用いる配合は、基準のコンクリートの単位水量の一部を

表-3 コンクリート試験の配合条件<sup>4)-6)</sup>

略号	低減剤の 使用量 (CX)(kg/m <sup>3</sup> )	単位 水セメント比 (kg/m <sup>3</sup> )	水セ メント比 (%)	スラン プ容積 (cm)	空気 量 (%)	混和剤
A	0~7.5 (30)	400	44.3	12	4	A E 減水剤
	0~10 (30)	300	59.0	18		
B	0~3 (12.6)	420	50.0	18	4	A E 剤
	0~3 (10.5)	350	60.0	18		
C	0~3.5(10.5)	300	55.0	12	5	A E 減水剤

所定量の収縮低減剤で置き換えたものとし、空気量が同等となるよう AE (助) 剤量だけを調整した。

e) 試験方法

① 練りませおよび成形

モルタルの練りませにはオムニミキサを用いた。1バッチの練りませ量は3.3 lとし、練りませ時間は2分とした。また、乾燥条件の異なる3水準の供試体は同一バッチのもので成形した。ガラス骨材は乾燥状態で使用した。モルタル供試体の寸法は4×4×16 cmの角柱で、1条件につき3体製作した。成形時に表面の仕上げを行い、成形、脱型後は20°Cの水中で養生し、材令7日より乾燥を開始した。

コンクリートの練りませには50 l強制練りミキサを用いた。成形は、JIS A 1138「試験室におけるコンクリートの作り方」に従って行った。供試体の寸法は10×10×40 cmとし、突き棒により締め固めた。脱型後はモルタルと同様に20°Cの水中で養生し、材令7日より乾燥を開始した。

② 乾燥条件

モルタルは20°C、60% RHの恒温、恒湿室での乾燥条件、および30ならびに80% RHの条件で乾燥した。この場合の湿度調整は共沸化合物を用いて行った。共沸化合物として、前者には塩化カルシウム(6水塩、32% RH)、後者には塩化アンモニウム(79% RH)を用いた。

コンクリートは20°C、60% RHの条件の恒温、恒湿室で乾燥した。

③ 長さ変化

モルタルの乾燥収縮の測定方法は、2. で述べたものと同様である。乾燥期間は26週とした。なお、長さ変化測定と同時に供試体の重量を測定した。

コンクリートの乾燥収縮はJIS A 1129に従って、供試体の打込み面および底面にあらかじめ埋め込んだプラグ間(25 cm)をダイヤルゲージ法で測定した。また、同時に供試体の重量を1 gの精度で測定した。乾燥期間は、収縮低減剤の種類によって異なるが、供試体の乾燥収縮および重量の変化が安定するまでの十分な期間をとった。

④ 細孔容積

硬化体の細孔容積の測定は水セメント比50%のペーストを用いた。ペーストには、ブリージングによる分離を防止するために増粘剤を、また増粘剤による気泡の混

表-4 モルタルの乾燥収縮試験結果

配合条件 種類	湿和率 (CX%)	乾燥条件				溶液の 表面張力 (dyn/cm)		
		30XRH		60XRH			80XRH	
		実測値 (X10 <sup>-4</sup> )	収縮比 (%)	実測値 (X10 <sup>-4</sup> )	収縮比 (%)	実測値 (X10 <sup>-4</sup> )	収縮比 (%)	
基準	0	13.47	100	13.02	100	11.17	100	72.2
A	1	12.01	89.2	11.72	90.0	10.16	91.0	60.5
	2	11.75	87.2	10.58	81.3	9.61	86.0	57.3
	4	10.19	75.8	9.29	71.4	8.70	77.9	52.6
B	1	10.78	80.0	10.58	81.3	9.87	88.4	49.2
	2	9.16	68.0	9.06	69.6	8.99	80.5	45.4
	4	8.16	60.6	8.44	64.8	7.79	69.7	40.4
C	1	10.06	74.7	10.10	77.6	9.25	82.8	41.8
	2	9.37	69.6	9.29	71.4	8.57	76.7	37.0
	4	9.12	67.7	8.38	64.4	8.21	73.5	32.0

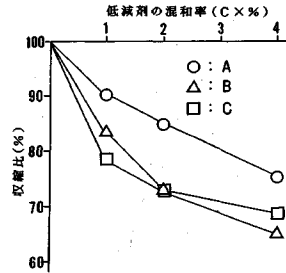


図-7 収縮低減剤の使用量と収縮比

入を防止するため消泡剤を併用した。初期の材令を除けば、各ペーストの細孔容積に与える影響はほとんどないと考えられるため、これら混和剤を使用した。成形後7日間水中養生した後、窒素ガスを用いたBET法により吸着時の等温曲線から半径約10~500 Åの範囲の細孔容積を求めた。

(2) モルタル試験結果および考察

a) 収縮低減剤の使用量および種類

材令26週における乾燥収縮の試験結果を表-4に示す。表中には基準に対する乾燥収縮の比率を併記した。

収縮低減剤の使用量と乾燥収縮の関連を検討するため、基準に対する各湿度条件の収縮比を平均し、図-7に示した。いずれの収縮低減剤も使用量の増加に応じた明らかな収縮低減効果を示している。しかし、収縮低減剤の種類を比較すると、低減剤Aの効果が最も小さかった。また、効果の大きい低減剤BとCを個別のケースごとに比較すると、使用量の少ない範囲では低減剤Cの効果が大きく、逆に使用量4%では低減剤Bの効果が大きかった。このように、低減剤の種類によって、それぞれの特徴を有することがわかった。

b) 表面張力と乾燥収縮

ここで使用した3種の収縮低減剤を、モルタルの配合中と同一の比率となるよう純水と混合し、それらの20°Cにおける表面張力を測定した。その結果を表-4中に併記した。

この結果から、濃度が増すと表面張力が低下すること、3種類の収縮低減剤を比較すると同一濃度における表面張力はA, B, Cの順に小さくなるのがわかる。

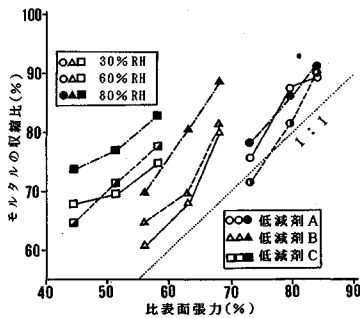


図-8 モルタル試験における比表面張力と収縮比

純水の表面張力に対する比率（比表面張力）と収縮低減剤を用いない基準供試体の乾燥収縮に対する比率（収縮比）の関連を比較すると図-8のとおりである。

各収縮低減剤ごとにみると、両者には直線的な関係が認められ、低減剤 A の場合比表面張力と収縮比の値がほぼ一致する。しかし、低減剤 B および C では、比表面張力の低下に対して、収縮比の値は大きく、表面張力低下の効果がそのまま現れていない。このように、ほぼ同一の組成を有する材料を用いた図-4の結果が1:1の直線に近似したものとなるのに対し、収縮低減剤の種類が異なると両者の関係はかなり差のあるものとなった。

c) 供試体中の水分

乾燥時の湿度が高いと、同一細孔構造を有する硬化体では水分の逸散量が減少し、その結果乾燥収縮は小さくなる。言い換えると、平衡細孔半径が大きくなり、収縮応力が小さくなる。この関連は、乾燥収縮を表面張力との関連で議論した既往の文献において、下式で説明されている<sup>1)</sup>。すなわち、供試体の細孔構造が同一で、また供試体各湿度条件で完全に水分的に平衡状態にあると仮定すると、平衡となる細孔半径は溶液の表面張力および湿度の関数となる。

$$\frac{1}{r} = -\frac{RT}{\gamma MV_f} \ln(RH)$$

ここで、 $r$  : 液面の主曲率半径 (cm)

$\gamma$  : 液の表面張力 (dyn/cm)

$M$  : 液の分子量 (g/mol)

$V_f$  : 液の比容積 (cm<sup>3</sup>/g)

$R$  : ガス定数 (erg/K·mol)

$T$  : 絶対温度 (K)

RH : 相対湿度

この式から表-4中の表面張力の測定結果を用いて平衡細孔半径を算出すると表-5のとおりで、表面張力および湿度に応じて4~45 Åとなった。有機化合物を用いて液の表面張力を下げた場合には、純水に比較して液面からの蒸発速度が変化することが考えられる。しかし、

表-5 平衡細孔半径および供試体中の水分量

種類	混和率 (CX%)	平衡細孔半径 (Å)			重量減少率 (%)		
		30%RH	60%RH	80%RH	30%RH	60%RH	80%RH
基準	0	9.4	20.9	45.3	4.45	3.60	1.27
	1	7.9	17.5	37.9	4.45	3.68	1.53
	2	7.4	16.6	35.9	4.32	3.55	1.56
	4	6.8	15.2	33.0	4.09	3.52	1.64
A	1	6.4	14.2	30.9	4.61	3.84	1.66
	2	5.9	13.1	28.5	4.54	3.77	1.71
	4	5.2	11.7	25.3	4.37	3.67	1.67
	1	5.4	12.1	26.2	4.70	3.86	1.64
B	2	4.8	10.7	23.2	4.72	3.96	1.73
	4	4.2	9.3	20.1	4.30	3.83	1.74

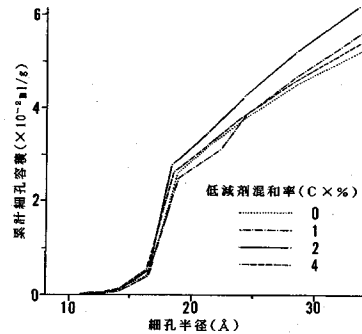


図-9 セメントペーストの細孔容積

低減剤を10%まで純水に混合した自由液面からの水分の蒸発速度は、純水とほとんど差のないことが確かめられ、また乾燥期間が18か月以上と長期であるため、供試体は同一条件にあるものとして水分量に考察を加えた。低減剤の混和率が変化する場合について平衡細孔半径と重量減少率を対比すると、平衡細孔半径は必ずしも重量減少率と対応していない。高湿度の条件では、低減剤混和による平衡細孔半径の低下に伴って重量減少率がわずかに増加しており、表面張力の低減に伴う平衡細孔半径の低下が重量減少率から推察された。しかし、低湿度の条件では、逆の傾向を示す結果もみられた。

d) 平衡細孔半径と乾燥収縮

近藤の報告<sup>1)</sup>にあるように、同一の細孔構造を有する硬化体において平衡細孔半径が同一であれば、乾燥収縮は細孔中に存在する水分の表面張力に比例する。収縮低減剤を用いても細孔構造にほとんど変化が生じないことは、後藤および著者らがすでに報告しているが<sup>3), 4)</sup>、低減剤 C を用いた場合の細孔容積を示す図-9の結果からもこのことは明らかであった。そこで、各試験体の平衡細孔半径および表面張力が表-5および表-4に示されるものとして、収縮低減剤を混和した場合の乾燥収縮を基準コンクリートに対比して求めた。すなわち、同一の平衡細孔半径の条件では、乾燥収縮は単に表面張力の比で表せることから、基準モルタルの乾燥収縮に比表面張力を乗じたものを低減剤混和の場合の計算値として図中にプロットした。その結果を実測値と対比して示すと、図-10のとおりである。

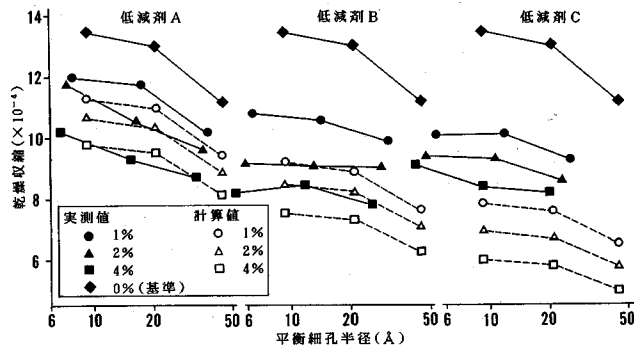


図-10 平衡細孔半径と乾燥収縮

表-6 コンクリートの試験結果

種類	単位セメント量 (kg/m <sup>3</sup> )	低減剤混和率 (GX%)	乾燥収縮 <sup>1)</sup> (X10 <sup>-4</sup> )	重量減少率 (%)	スラブ厚 (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		
							7日	28日	91日
A	400	0	9.85	2.790	14.0	5.3	354	467	504
		2.5	8.39	2.903	10.0	4.7	362	465	492
		3.75	7.48	2.914	11.0	4.8	360	470	536
		5.0	6.77	2.839	10.5	2.8	355	488	539
		7.5	5.23	2.977	10.0	2.9	301	417	516
	300	0	10.01	3.440	17.0	4.0	281	374	405
		3.33	8.14	3.652	18.5	3.9	250	349	391
		5.0	7.26	3.694	20.0	4.3	225	338	374
		6.67	6.35	3.638	19.5	4.1	209	319	386
		10.0	4.81	3.760	19.0	4.9	180	285	352
B	420	0	11.05	3.825	18.5	3.9	223	348	433
		2.0	8.71	4.494	20.5	3.6	217	358	440
		3.0	7.20	4.488	20.5	3.6	207	354	423
	350	0	10.91	4.108	18.5	3.6	158	312	367
		2.0	8.02	4.641	21.5	3.8	145	294	373
		3.0	7.51	4.720	21.0	3.2	146	295	378
C	300	0	8.84	3.125	11.0	4.5	299	400	452 <sup>2)</sup>
		2.0	7.01	3.435	18.5	5.8	268	370	437 <sup>2)</sup>
		2.5	6.63	3.413	13.0	5.4	273	383	444 <sup>2)</sup>
		3.5	6.31	3.340	13.5	4.9	274	379	459 <sup>2)</sup>

1) 最終測定材令 A: 18ヶ月、B: 72ヶ月、C: 22ヶ月  
 2) 材令6ヶ月で強度試験を行った

低減剤 A を使用した場合、実測値と計算値がよく一致しており、なかでも平衡細孔半径の大きい場合にその傾向が認められる。すなわち低減剤 A では、硬化体の乾燥後も、練りませ水の表面張力低下の作用が飽和することなく持続的に保たれ、4% までの範囲では乾燥収縮低減の機構が表面張力の低下と平衡細孔半径の低下から説明できる。

これに対し、低減剤 B は計算値に比較して実測値が  $1 \times 10^{-4}$  程度大きく、比較的一致しているといえるが、低減剤 C は計算値と比較して実測値は大きく、すでに図-8 において概略認められているように、低減剤の大きな表面張力低下機能が収縮低減効果として発揮されていない。このような差は、収縮低減剤の溶解度、分子量の影響と考えられる。すなわち、収縮低減剤はセメント水和物に取り込まれることはなく細孔中の水に均一に溶解しているが、硬化の段階で濃度が高められる。この濃度の変化の推定は容易ではないが、PO 系の溶解度が相対的に低いこと、逆に EO 系が高いことから、溶解度が高く、かつ界面活性能力の小さい低減剤 A が使用量に比例して持続的に収縮低減効果を発現するのに対し、低減剤 B および C は少ない使用量で大きな効果を発現するが、使用量が多くなる場合に表面張力の低下が頭打ちとなり収縮低減効果が早くに収斂していくと考えられる。

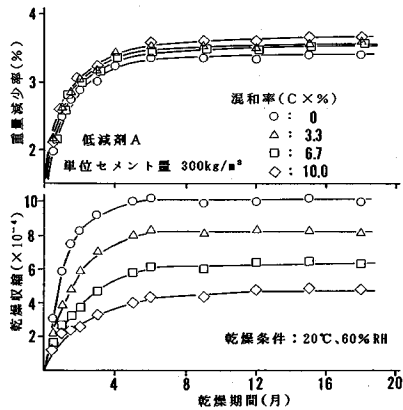
また、分子レベルである 10 Å 以下の細孔半径を平衡半径とすることに無理があると近藤は述べている<sup>1)</sup>が、表面張力低下機能の著しいものほど計算上の平衡細孔半径が小さくなるため、理論的な説明との不一致を生ずるものと思われる。このことは、低減剤 A においても平衡細孔半径が小さい場合に実測値と計算値とがややかい離したことから説明される。さらに、図-9 にみられるように、硬化体中の 15 Å 以下の細孔量が非常に少ないため、このレベルの平衡半径を定量的に議論することに無理があったと考えられる。

### (3) コンクリートの試験結果および考察

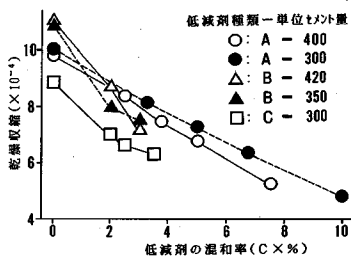
#### a) 試験結果

最終的に測定した時点におけるコンクリートの乾燥収縮を表-6 に一覧で示した。なお表中には、フレッシュコンクリートの性質、圧縮強度の結果を併記した。乾燥収縮については、長期にわたり経時的に測定を続けたが、乾燥期間 6 か月から 1 年程度でほぼ収束し、その後は大きな変化を示さなかった。一例として材令に伴う乾燥収縮および重量減少率の変化を、低減剤 A、単位セメント量 300 kg/m<sup>3</sup> の場合について示すと図-11 のとおりであった。乾燥収縮の進行は材令 6 か月でほぼ収束しており、それ以降ほとんど変化はみられなかった。重量の経時変化は、長さ変化と同様に材令 6 か月以降ほぼ安定していることが認められた。この傾向は低減剤混和の有無および混和率によらず同様で、10×10×40 cm の供試体全体は、いずれもその最終測定時点においてほぼ水分的に平衡状態にあると考えることができた。

ワーカビリティは、空気量の変動がやや大きかったため、結果としてスラブの変動が大きいものがあったが、収縮低減剤の混和によらずほぼ同等の結果が得られた。



図—11 乾燥収縮および重量減少率の経時変化



図—12 収縮低減剤使用量と乾燥収縮

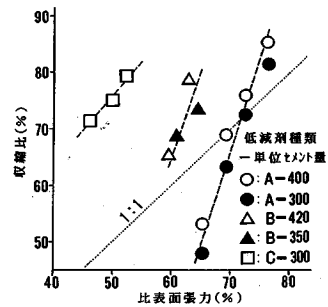
圧縮強度について全体的にみれば、初期材令は収縮低減剤の添加によって強度発現性が遅れ、長期材令ではその差が回復する傾向を示している。これらは有機物を比較的少量に添加することによる強度発現の遅れと考えられ、従来からこの種の薬品に対して指摘されている点で、3種の収縮低減剤について共通にいえることであった。

b) 収縮低減剤の種類および混和率

各収縮低減剤を用いた場合の最終材令における乾燥収縮を、使用量との関連で示すと図—12のとおりである。低減剤Aは混和量に応じて直線的に乾燥収縮を低下させる効果を示した。これに対し、低減剤BおよびCは少量の混和により著しい効果を示すが、使用量を増してもその効果の増大は大きくなく、異なる傾向の結果を与えた。このような傾向は前節におけるモルタル試験の結果と符合するものであった。すなわち、単位セメント量の4%程度までの範囲の使用量で3種の収縮低減剤の効果と比較すると、低減剤BおよびCが効果に優れており、低減剤Aはその効果がやや小さかった。

c) 表面張力と乾燥収縮

収縮低減剤の混和量を増すと、練りませ水の表面張力が低下し、このことが乾燥収縮の低減に結びつくことは前章までで説明した。そこで、モルタルの場合と同様に、収縮低減剤溶液の表面張力を求め、収縮比との関連を図—13にまとめた。なお、表面張力の値は表—4の実験値



図—13 コンクリート試験における比表面張力と収縮比

から補間で求め、混和量がこの範囲を超える低減剤Aは新たに測定した結果を用いた。

図—13の傾向は、図—8におけるモルタルの結果とほぼ一致するもので、コンクリートの収縮機構がモルタルと同様の現象と解釈できた。使用量の範囲を拡大した低減剤Aにおいては、比表面張力が大きく低下しないにもかかわらず、乾燥収縮は直線的に低減され比表面張力以上の収縮低減効果を示す結果となった。このことは、収縮低減剤の多量の使用が重量減少の増加をもたらさず、平衡細孔半径を理論上の値と比べて大きくとどめているため、表面張力低下の作用と水分蒸発の抑止の効果累加されて現れていることによると考えられる。

d) 供試体の重量減少率

液相の表面張力の低下が重量減少率の増加を伴うことは理論的に説明される。しかし、コンクリートにおいては骨材中に存在する水分が多量にあることや、重量に比して水分の逸散量が相対的に少ないため、著者らの既往の報告では、マクロ的にみて重量減少率は収縮低減剤の混和によらず同等と説明していた<sup>5)</sup>。しかし詳細にみると、本試験の表—6に示すように、収縮低減剤を混和したものの重量減少率は基準と比べて0.2~0.6%とわずかに大きくなるのが認められたが、モルタルの場合と同様に混和率の違いによる差は明確には認められなかった。

4. 結 論

セメント硬化体の乾燥収縮に対する各種組成物の効果を検討するとともに、乾燥収縮と表面張力との関連をペーストおよびモルタルで基礎的に検討した。また、その結果をもとに試製したアルコールアルキレンオキシド付加物から成る3種類の収縮低減剤を用いて、モルタルおよびコンクリートの乾燥収縮試験を行い、表面張力低下機能を有するこれら材料の乾燥収縮低減の機構を考察した。

(1) アルキレンオキシドおよび低級アルコールには、セメントの水和を妨げることなく乾燥収縮を低減する効果を有するものがあることが認められた。これらは、



液の表面張力を低下させる機能を有しており、同一系統の組成物である場合、乾燥収縮低減の効果は表面張力の低下量に比例することが実証できた。

(2) アルキレンオキシドと低級アルコールを複合した材料、アルコールアルキレンオキシド付加物は、表面張力を低下させる機能を有しており、広範な組成範囲において乾燥収縮の低減効果のあることが判明した。なかでも、プロピレンオキシドを用いてその重合度を3~6、付加するアルコールとしてエチルアルコール、プロピルアルコールあるいはブチルアルコールを組み合わせさせた組成物が、最も大きな収縮低減効果を示した。

(3) 表面張力低下機能の比較的小さいメチルアルコールエチレンオキシド付加物は、比表面張力にほぼ比例した収縮低減効果を示したが、低下機能の大きいものでは両者に比例関係はなく、収縮低減剤の種類により異なる結果を示した。

(4) 湿度の高い条件では、収縮低減剤の使用により乾燥時の平衡細孔半径が低下し、供試体からの水分の逸散による重量減少率が増加する傾向が確認できた。しかし、低湿度の条件では、収縮低減剤の混和と重量減少率に一定の傾向は認められなかった。

(5) メチルアルコールエチレンオキシド付加物の場合、同一の平衡細孔半径での乾燥収縮は表面張力の比で定まるとして乾燥収縮を推定すると、実測値と良く一致した。これに対し、さらに界面活性能力の高い収縮低減剤の場合、計算値に比べ実測値が大きくなった。このように、湿度の高い条件で比較的界面活性能力の小さい収縮低減剤を用いると、乾燥収縮の機構を表面張力でよく説明できることがわかった。

(6) コンクリート供試体における表面張力と乾燥収

縮の関連は、モルタルの場合と同様であった。

メチルアルコールアルキレンオキシド付加物を多量に用いると、比表面張力以上の収縮低減効果が得られた。これは、表面張力低下の効果に加えて、水分の揮散を抑制する効果が累加されているためと考えられた。

謝 辞：本論文の作成にあたり貴重なお助言を賜った東京工業大学 長瀧重義教授、日本セメント(株) 中央研究所 西岡思郎取締役所長および中山紀男部長、また、実験にご尽力いただいた三洋化成工業(株) 研究本部ならびに日本セメント(株) 中央研究所の各位に、誌上を借りて厚く感謝の意を表する次第である。

#### 参 考 文 献

- 1) 近藤 実：硬化セメントペーストの物理的諸性質の研究 (博士論文), 昭和34年12月。
- 2) 長瀧重義・米倉亜州夫：コンクリートの乾燥収縮およびクリープの機構に関する考察, コンクリート工学, Vol.20, No.12, pp.85~95, Dec. 1982。
- 3) 後藤孝治・酒井公武・佐藤 健：セメント硬化体の乾燥収縮を低減する有機質混和剤, セメントコンクリート, No.442, pp.9~15, Dec. 1983。
- 4) 富田六郎：収縮低減剤を用いたコンクリートの乾燥収縮性状, 土木学会第39回年次学術講演会梗概集, 第5部, pp.159~160, 昭和59年10月。
- 5) 富田六郎・竹田邦夫・城所卓明：収縮低減剤を用いたコンクリートの乾燥収縮性状, セメント技術年報, 37, pp.386~389, 昭和58年。
- 6) 富田六郎：収縮低減剤, コンクリート工学, Vol.26, No.3, pp.55~59, March 1988。

(1990.12.19 受付)

## A STUDY ON MECHANISM OF REDUCING DRYING SHRINKAGE BY USING ORGANIC SHRINKAGE REDUCING AGENT

Rokuro TOMITA

Many researchers reported that drying shrinkage of cementitious materials was introduced by compressive force caused by surface tension of pore water. Author's group had invented shrinkage reducing agent whose main ingredient was lower alcohol alkylene oxide adducts. This is a kind of surfactant that can act to reduce surface tension of pore water. In this study, most effective composition of the organic agents had been investigated. In addition, a mechanism on decrease in drying shrinkage of hardened cement paste, mortar and concrete had been discussed. As the results, drying shrinkage could be explained by degree of decrease in surface tension.