

# 論文 シラン系はっ水剤の分子構造がコンクリートのはっ水性に与える影響

田中 博一\*1・堀 耕次\*2・服部 篤史\*3・宮川 豊章\*4

要旨：水分はコンクリート構造物の劣化の原因となることも多く、現在、コンクリート中の水分制御が可能な様々なコンクリート表面処理の検討が行われている。なかでも、アルカリ骨材反応や鉄筋腐食による劣化を生じたコンクリート構造物の補修方法として、シラン系はっ水剤による表面処理が注目を浴びている。本研究では、シランの分子構造を変化させ、それらがはっ水性に与える影響を検討し、アルカリ骨材膨張および鉄筋腐食に対する抑制効果を把握しようとするものである。

キーワード：シラン、分子構造、はっ水性、鉄筋腐食、アルカリ骨材膨張

## 1. はじめに

コンクリート構造物は半永久的なものと考えられてきたが、近年になってコンクリート構造物に劣化が生じたという報告が増えてきている。それらの劣化の原因の1つとして、アルカリ骨材反応による膨張、塩化物による鉄筋の腐食などが挙げられる。これらの劣化機構においては、水分が重要な要因となることも多く、現在、コンクリート中の水分制御が可能な多くの種類の表面処理工法がコンクリート構造物に適用されている。表面処理工法は、水分制御の観点から大きく次の2種類に分類できる。すなわち、コンクリート中への水分の浸入およびコンクリート内部からの水分の逸散を許さない遮水系と、コンクリート中への水分の浸入をある程度許し、かつコンクリート内部からの水分の逸散が可能なはっ水系である。しかし、遮水系を用いた場合、コンクリート中の水分が劣化の原因となることがあるため、はっ水系の工法が注目されている[1]。代表的なはっ水剤としてシランがあり、アルキルアルコキシシランとして用いられている[2]。

## 2. 実験概要

本研究は、シランの分子構造の相違によるシランのはっ水性を検討するシリーズ1とシラン処理によるアルカリ骨材膨張および鉄筋腐食抑制効果の検討を行うシリーズ2の2つのシリーズに分けて行った。

### 2.1 使用材料

細骨材としては滋賀県野洲川産の川砂（比重：2.58,吸水率：1.37）を使用し、粗骨材としては土山産の非反応性骨材（比重：2.61,吸水率：0.66）と豊島産の反応性骨材（比重：2.55,吸水率：1.05,化学法：Sc/Rc=3.82）とを使用した。なお、非反応性コンクリートについては前者のみを用い、反応性コンクリートについては両者をほぼベシマムに近い体積比(1:1)となるように混合使用した。セメントとしては普通ポルトランドセメント（比重：3.16,アルカリ量：1.88kg/m<sup>3</sup>）を用いた。コンクリートの練り混

\*1 京都大学大学院 工学部土木工学科（正会員）

\*2 ショーボンド建設

\*3 京都大学助手 工学部土木工学科、工修（正会員）

\*4 京都大学助教授 工学部土木工学科、工博（正会員）

ぜによる強制練りミキサを用いた。

## 2.2 シリーズ1 ー分子構造の相違によるシランのほっ水性を検討ー

供試体は、非反応性コンクリートを用いた角

表-1 シリーズ1の示方配合

柱供試体 (40 x 40 x 160mm) とした。シリーズ1の示方配合を表-1に示す。シランの疎水基 (アルキル基) および親水基 (アルコキシキ

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		水	セメント	細骨材	粗骨材
6.0	5.0	4.06	6.77	6.77	6.77

基) の種類、大きさおよび個数を変化させることによってシランの分子構造を変化させ、表-2に示す計9種類のシランを用意した。これら9種類のシランは、現在日本で入手できるシランモノマーを幅広く網羅したものである。なお、これらは全てイソプロピルアルコールの1mol溶液として用いた。

供試体は打設1日後に脱型し、約3ヶ月間水中養生した後、室内 (約15℃・約70%RH) において7日間気中乾燥させ、シランを含浸させた。含浸後、室内において2日間気中養生させた後、供試体をそれぞれ、室内、水中、促進 (20℃・60%RHと40℃・100%RHの12時間おきの繰り返し) および自然環境 (京都市内) 下に静置し、それぞれの環境下でのほっ水効果を重量変化率から検討した。重量変化率は、試験開始からの変化量を開始時重量に対する比率 (%) として求めた。

表-2 シランの分子構造

名称	略称	分子式	分子量	備考
ジメチルジメトキシシラン	GMGMS	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120	アルコキシ基が2個
メチルトリメトキシシラン	MTMS	CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	136	アルコキシ基がメトキシ
エチルトリメトキシシラン	ETMS	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	150	
iso-ブチルトリメトキシシラン	IBTMS	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	178	
n-オクチルトリメトキシシラン	NOTMS	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	234	
n-デシルトリメトキシシラン	NDTMS	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	262	
n-オクタデシルトリメトキシシラン	NODTMS	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	374	アルコキシ基がエトキシ
メチルトリエトキシシラン	MTES	CH <sub>3</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	178	
n-オクタデシルトリエトキシシラン	NODTES	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	416	

## 2.3 シリーズ2 ーシラン処理によるアルカリ骨材膨張および鉄筋腐食抑制効果の検討ー

供試体は、角柱供試体 (100

表-3 シリーズ2の示方配合

x 100 x 400mm) とした。アルカリ骨材膨張および鉄筋腐食抑制効果を検討するために、コンクリートは、(1)非反応性骨材を用い塩化物(NaCl)をほとんど含まないもの、(2)非反応性骨材を用い塩化物を多量に含んだもの、(3)反応性骨材を用い塩化物をほとんど含まないもの、(4)反応性骨材を用い塩化物を多量に含むもの、の計4種類を用いた。シリーズ2のコンクリートの示方配合を表-3に示す。塩化物としてはNaClを用い、練り混ぜ水として水道水を用いるのと、鉄筋腐食劣化を想定したものに対しては、Cl<sup>-</sup>として7.0kg/m<sup>3</sup>用いる、2水準とした。コン

	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					減水剤 (ml)
			水	セメント	細骨材	粗骨材 非反応性	粗骨材 反応性	
非反応性	7.0	5.0	2.05	2.93	8.54	8.64	—	7.33
反応性	7.0	5.0	2.05	2.93	8.54	4.32	4.22	7.33

\*NaClを含むものは細骨材量をNaCl分だけ減少させた。

表-4 コンクリート中のCl<sup>-</sup>およびアルカリ量

	コンクリート中のCl <sup>-</sup> 量	コンクリート中の設定Cl <sup>-</sup> のNa <sub>2</sub> O換算量	セメントからのアルカリ量	減水剤中のアルカリ量	コンクリートの総アルカ
NaClを含まない場合	0.00	0.00	1.88	0.03	1.91
NaClを含む場合	7.00	6.12	1.88	0.03	8.03

単位: kg/m<sup>3</sup>

リート中の塩化物量および等価アルカリ量を表-4に示す。また、鉄筋腐食を想定したものは、コンクリート中に約30cmの鉄筋(D10)を3本、かぶりを2cmとして埋設した。

供試体は、打設1日後脱型し、材令2週間まで20℃下で湿布養生を行った後、材令4週間まで20℃、80±10%RHで気中養生を行った。その後、サンダーにより下地処理を行い、はけを用いてシリーズ1の結果より選んだシランを含浸させ2日間気中養生させた後、供試体をそれぞれ促進(20℃・60%RHと40℃・100%RHの12時間おきの繰り返し)、半水中(供試体が塩分濃度3.13%の人工海水に鉄筋位置(2cm)まで浸かるようにした)下に静置した。測定項目は、重量変化率、ひずみおよび自然電位である。重量変化率は、シリーズ1と同じ方法で求めた。ひずみは、打設時に供試体の長辺方向の相対する2面に埋め込んだプラグの間隔(基長25cm)をひずみ計を用いて計測し平均値を求めた。自然電位は、照合電極を塩化銀電極とし腐食モニター7635(東邦技研社製)を用いて計測した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 シリーズ1

シランは、コンクリート中の細孔に浸透し、細孔構造に存在する水分と加水分解反応を起こしシラノールを生成する。シラノールはコンクリート中のシリケート構造の水酸基と反応して下地と結合し、同時にシラノールが互いに網目構造を形成しこれら両反応の結果としてはっ水性が得られる[3]。

シランのアルキル基は、疎水基であり水と反発しはっ水性を生じる部分であるのに対し、アルコキシ基は、親水基であり下地との接着を生じる部分である。浸透深さは、アルキル基が小さいもの程大きい。遮水性や遮塩性についてはアルキル基が大きいもの程性能が良くなると報告されている[4]。

外部からの水分のコンクリート内部への浸入を抑制するという観点に立てば、透水性は小さい方が望ましいが、コンクリート内部の水分を逸散させるという観点に立てば、水分の移動をある程度許すような能力を持っていることが望まれる。前者は、主として液体状の水分での透水性に、後者は気体状の水分での透湿性に関連するものと考えられる。コンクリート中の水分は、アルカリ骨材膨張および鉄筋腐食の加速要因となる場合が多いと考えられるので、表面処理には液体状の水分をコンクリート内部に浸入させないことだけでなく、コンクリート中の水分を逸散させることが期待される。このことは、室内環境(約15℃・70%RH)下における重量減少率(透湿度)と定義する)を透湿性、水中環境下における重量増加率(透湿度)と定義する)を透水性の指標とすれば、ある程度透湿度が大きく(透湿度)/(透湿度)で示される値が大きいほど水分制御能力の高い、つまりはっ水性の高い表面処理であることを示していると考えられる。

##### 3.1.1 透湿度

シランの分子量と透湿度の関係を図-1に示す。9日目においては、メトキシ基のシリーズについては、分子量の小さいものほど透湿度が大きくなる傾向がみられる。同様な傾向が、エトキシ基についてもみられる。30日目においても、分子量による差は小さくなってきて

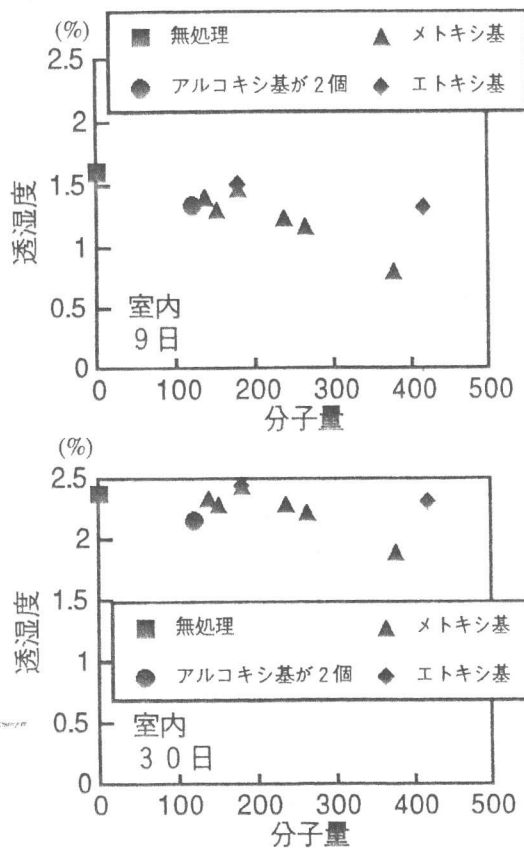


図-1 透湿度と分子量の関係

はいるが、その傾向は維持されている。このように、分子量の小さいものの方が分子量の大きなものより透湿度が大きくなる傾向がみられる。分子量374と416のシランは疎水基（アルキル基）は同じであるが、親水基（アルコキシ基）が分子量374のシランはメトキシ基であり、分子量416のシランはエトキシ基である。この点に注目して見ると、9日目、30日目いずれの場合もエトキシ基のものがメトキシ基のものよりも透湿度が大きくなっている。このことは、エトキシ基がメトキシ基よりも水分を逸散させることに優れていることを示している。

### 3.1.2 透湿度

シランの分子量と透湿度との関係を図-2に示す。メトキシ基のシリーズについては、分子量が大きいものほど透湿度が小さくなっており水分遮断性に優れていると考えられる。これは、親水基であるアルコキシ基は同じであっても、疎水基であるアルキル基の大きさが分子量が大きくなるにつれて大きくなるためと考えられる。エトキシ基のシリーズでも、同様に、分子量が大きい方が水分遮断性に優れている。メトキシ基とエトキシ基を比較して見ると、メトキシ基のものがエトキシ基のものよりも透湿度が低く抑えられており、メトキシ基がエトキシ基よりも水分遮断性に優れていることがわかる。

### 3.1.3 (透湿度) / (透湿度)

シランの分子量と (透湿度) / (透湿度) の関係を図-3に示す。9日目においては、分子量が136, 150, 178(MTES)のシランは、無処理のものと同程度もしくは劣っており、ほとんどはっ水性が認められない。分子量が262, 234, 374, 416のシランは良好なはっ水性が認められる。30日目においては、分子量が120, 178(MTES)のシランはほとんどはっ水性が認められず、分子量が374, 262, 234, 416のシランの順に良好なはっ水性が認められる。メトキシ基のシリーズについては、9日目では分子量が374のシランを除いて、分子量が大きくなるに連れてはっ水性が優れている傾向が認められる。なお、以上の結果から良好なはっ水性が認められたものは、促進環境および自然環境下において得られた結果から良好なはっ水性を示したものとほぼ一致していた。

分子量が178(IBTMS), 178(MTES)のシランは、分子量は同じであるがIBTMSの方がMTESよりもはっ水性が優れている。これは、透湿度は同程度であるが、IBTMSの方

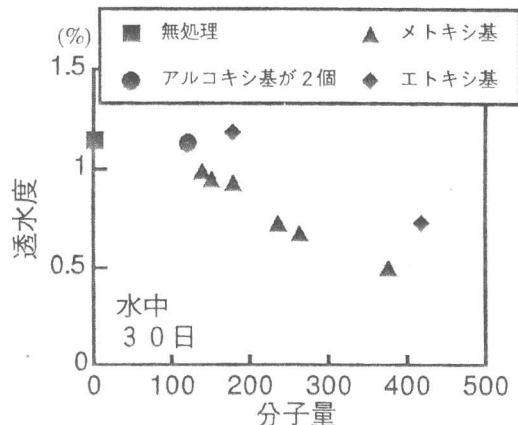
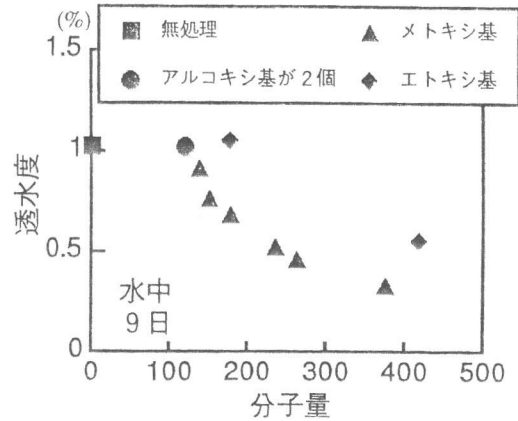


図-2 透湿度と分子量の関係

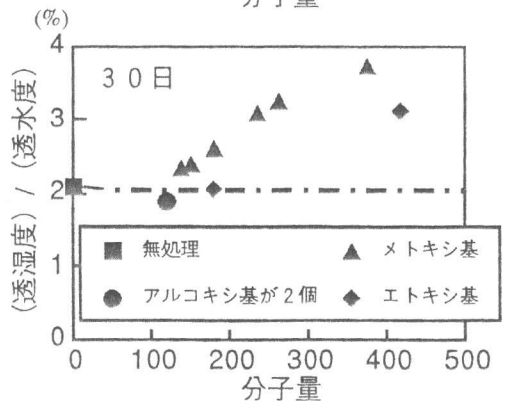
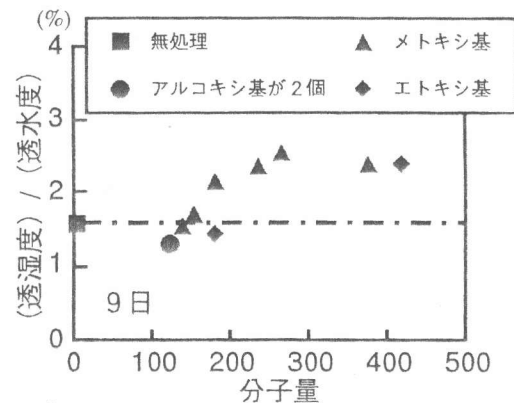


図-3 (透湿度) / (透湿度) と分子量の関係

がMTESよりも疎水基（アルキル基）が大きく親水基（アルコキシ基）が小さいために、IBTMSがMTESよりも水分遮断性に優れているためと考えられる。分子量が374のシランは、分子量416のシランよりも分子量が小さいにもかかわらずは水性が優れている。これは、分子量374と416のシランは、疎水基（アルキル基）の大きさは同じであるが、親水基（アルコキシ基）が分子量416のシランの方が大きいためより大きい透水性を示すためと考えられる。これらの結果から、ある程度分子量が大きいものについては、疎水基（アルキル基）が大きく親水基（アルコキシ基）が小さいものほどは水性が優れているものと考えられる。しかし、現実の土木構造物は、乾湿繰り返し作用を受ける場合が多く、この実験における供試体がかなり小さいことを考慮すると、短期の性能が極めて重要であり、分子量が374のものよりむしろ262の方が効果的である可能性が高い。

以上より、シリーズ2で用いるシランを分子量234,262,374,416の4種類に決定した。

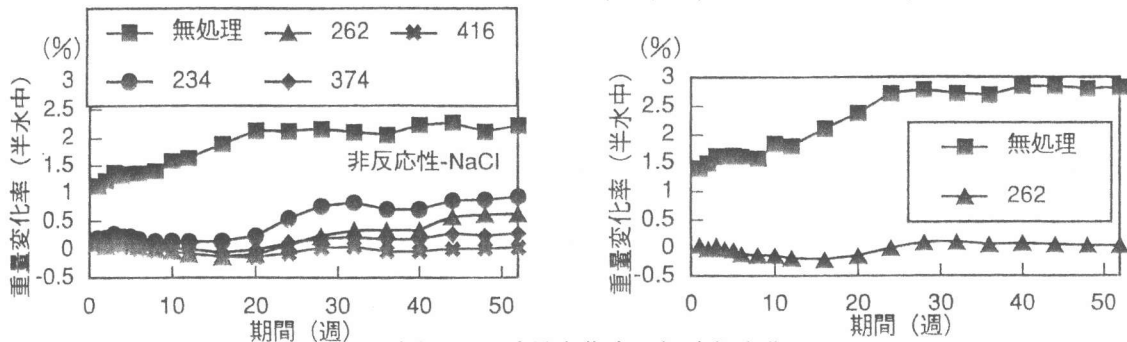


図-4 重量変化率の経時的変化

### 3.2 シリーズ2 \*グラフ中の数字はシランの分子量を表している。

#### 3.2.1 重量変化率

促進、半水中下のいずれにおいても、シランで処理したものの重量変化率が無処理のものよりも小さかった。これは、本実験で用いたシランが水分を制御することが可能であることを示している。特に半水中環境下において、シランの重量変化率における効果が顕著に現れている。半水中環境下における重量変化率の経時的変化を図-4に示す。シランで処理したものの重量変化率は、無処理のものよりも小さくなっている。しかし、シランで処理したものでも塩化物を多量に含むものの重量変化率は、塩化物をほとんど含まないものに比べてかなり大きくなっているものもある。これは、塩化物の潮解現象より吸水性が増大したためと考えられる。

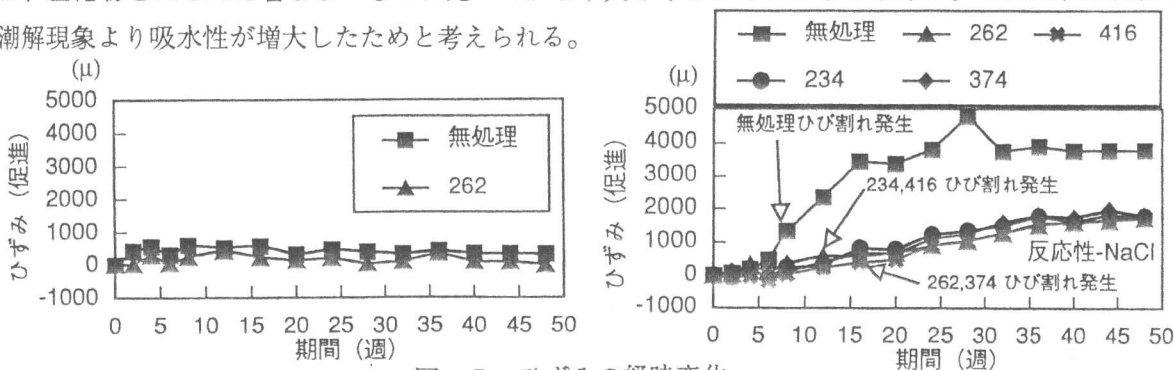


図-5 ひずみの経時変化

\*グラフ中の数字はシランの分子量を表している

#### 3.2.2 アルカリ骨材膨張抑制効果

促進環境下において塩化物を多量に含んだ供試体のひずみの経時的変化を図-5に示す。無処理のものが反応性骨材と塩化物の影響で顕著に膨張している。しかし、シランで処理したものは、無処理のものに比べて膨張量がずっと小さい。この結果は、シランがコンクリート中の水分を制御しアルカリ骨材膨張に対してかなり効果的であることを示している。しかし、反応性コンクリートでは、シラ

ンで処理しても、非反応性コンクリートのひずみよりも大きくなっている。したがって、シランは過度の膨張を完璧に抑止することは困難であると考えられる。

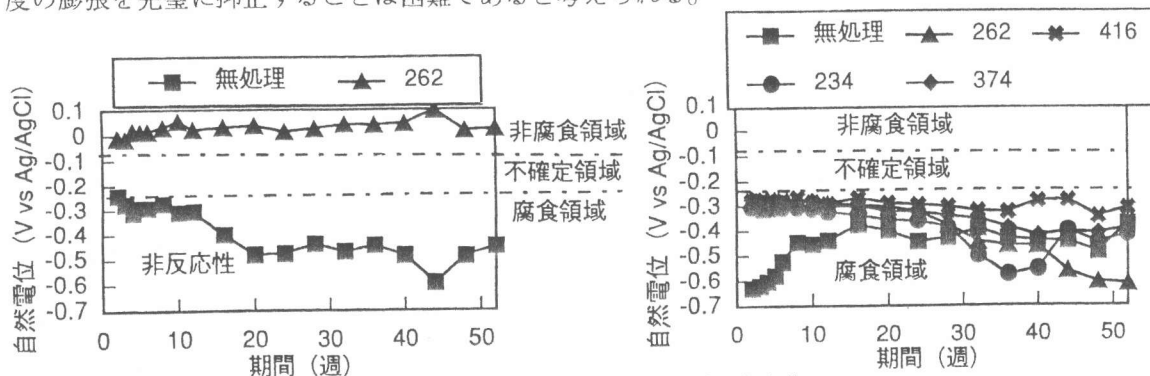


図-6 自然電位の経時変化

\* グラフ中の数字はシランの分子量を表している。

### 3.2.3 鉄筋腐食抑制効果

半水中環境下における非反応性骨材を用いた供試体の自然電位の結果をASTMによる判定区分とともに図-6に示す。塩化物をほとんど含まないものについては、無処理のものは腐食領域にあるが分子量262のシランで処理したものは非腐食領域にある。これは、シランが塩水による鉄筋腐食に対して効果的であることを示している。しかし、塩化物が多量に含まれている場合、短期においては、シランで処理したものの自然電位は無処理のものよりも貴にあるが、長期においては、シランで処理したものが無処理のものと同程度かむしろ卑になっているものもある。したがって、シランによって長期的に過度の鉄筋腐食を抑制することは困難である可能性が高いと考えられる。

## 4. 結論

本研究で行った検討の範囲で得られた主な結論を以下に述べる。

1. シランは分子量が小さいほど透湿度は大きい、疎水基（アルキル基）が長く分子量が大きいほど水分遮断性に優れている。本実験で用いたシランの中では、分子量262のシランが最もはっ水性に優れていた。
2. NaClをほとんど含まないコンクリートにおいては、反応性骨材、非反応性骨材のいずれを用いてもシランで表面処理を施すことによってアルカリ骨材膨張、鉄筋腐食を抑制することが可能である。しかし、NaClを多量に含んだようなコンクリートにおいては、長期的にはアルカリ骨材膨張および鉄筋腐食を完璧に抑止することは困難である可能性が高い。

### 参考文献

- 1) 宮川豊章・久田真・藤井學ほか：コンクリートの表面処理によるASR膨張の抑制効果について、コンクリート工学論文集、Vol.2, No1, pp.135~148, 1991.1
- 2) S.C.EDWARDS : Surface coatings, THE REPAIR OF CONCRETE STRUCTURES, BLACKIE A&P, pp.122~148, 1987
- 3) Ohama, Y., Demura, K. and Wada, I., "Inhibiting Alkali-Aggregate Reaction with Alkyl Alkoxy Silane", Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Volume 2, pp.750~757, 1992
- 4) 和田環、山下千明、新藤竹文：シラン系含浸材料に関する基礎的研究、土木学会第42回年次講演会講演概要集、pp.422~423, 1987.9