

論文 水溶性高分子圧入法によるコンクリート空隙構造推定方法

渡邊賢三*1・堺 孝司*2・熊谷守晃*3・大野俊夫*4

要旨: コンクリート構造物の耐久性を検査・評価することを目的に、水溶性高分子溶液をコンクリートに圧入して、透過後の水溶性高分子溶液の分子量分布から空隙構造を推定する方法について実験的検討を行った。その結果、コンクリートを透過させた高分子溶液は、コンクリートの含水状態、配合などによってその分布が異なる結果が得られた。また、コンクリートの空隙構造と高分子溶液の分子量分布との間に相関が見られ、本手法によって空隙率、空隙径分布の推定が可能であることを示した。

キーワード: 耐久性、空隙構造、ポリエチレングリコール、分子量分布形状

1. はじめに

現在、コンクリート構造物の設計は仕様規定型から性能照査型に移行しつつある。性能照査型設計に移行すると、これまで仕様によって間接的に評価していた構造物の性能を、直接評価する必要があり、原位置における実構造物の検査技術の確立が重要視される。近年問題となっているコンクリート構造物の耐久性を阻害する塩害や炭酸化など多くの劣化現象は、コンクリート表面からの物質の浸入をとまうため、耐久性検査の観点からはコンクリート表面近傍の物質透過性の評価が重要である。コンクリート中における物質移動の経路は空隙であり、現状では空隙構造を把握する室内試験として水銀圧入式空隙径分布測定が挙げられる。しかし、水銀圧入法は構造物からコンクリート片を採取しなければならない一種の破壊を伴う試験であり、最大 400MPa もの高圧を要する、コンクリート中のモルタル部分の評価しか出来ない、原位置での試験が不可能、といった問題もある。著者らはこれまで、水銀圧入法に替わる試験方法として、現地でも適用可能な程度の低圧で水溶性高分子溶液をコンクリート中に

圧入して、圧入前後の分子量分布の相違から空隙構造を推定する方法について検討を行い、この手法により空隙量を推定することが可能であることを明らかにしてきた¹⁾²⁾。本研究では、高分子圧入法における高分子溶液透過量、コンクリートの含水率、水セメント比（以下 W/C）の影響を明らかにするとともに、透過した高分子溶液の分子量分布からコンクリートの空隙分布を推定する方法について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 測定原理

水溶性高分子圧入法は、コンクリートの空隙による「ふるい効果」を用いて空隙構造を評価するものである(図-1 参照)。分子量の分布を持つ高分子溶液を、様々なサイズの空隙を有するコンクリートに圧入透過させることにより、各

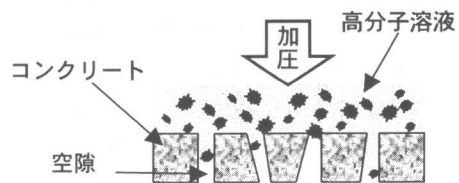


図-1 高分子溶液圧入法概念図

*1 鹿島建設(株)技術研究所 土木技術研究部 材料・LCEグループ(正会員)

*2 香川大学 工学部 教授(正会員)

*3 国土交通省 北海道開発局 防災対策室長(前 開発土木研究所材料研究室長)(正会員)

*4 鹿島建設(株)技術研究所 土木技術研究部 構造・海洋グループ(正会員)

表-1 コンクリート配合

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	空気量 (%)	スランプ (cm)	含水状態	単位量 (kg/m ³)			
					W	C	S	G
40	41.0	4.5±1.5	8.0±2.5	気乾	168	420	705	1027
55	45.0			絶乾	168	305	817	1010
				湿潤				
70	47.0			気乾	168	240	879	1002

表-2 PEG 水溶液分子量

平均分子量	混合率
20,000	水(精製水)に対して それぞれ0.00333wt%、 全体で0.01wt%
500,000	
4,000,000	

空隙径に相当するサイズの分子が選択的に吸着してふるい分けが生じる。この圧入前後における高分子溶液の分子量分布を測定・比較することによって、コンクリートの空隙構造を把握しようとするものである。なお、今回の試験には水溶性高分子として、高アルカリ環境下においても安定で、電気的に中性であり、かつ工業的に安定した分子量分布が得られるポリエチレングリコール(以下 PEG と称す)を使用した。

2.2 検討要因および水準

検討要因は、コンクリートの W/C、含水状態である。コンクリートの配合を表-1 に示す。配合的な検討要因として、W/C を 40, 55, 70% の 3 水準とし、現地における試験を想定して、コンクリートの含水状態を変化させた場合についてもあわせて検討することとした。

2.3 PEG 分子量混合率

水溶液中の PEG の分子量混合率を表-2 に示す。PEG 溶液は濃度が高くなると粘性が大きくなるため、圧入に影響しないと推測される粘度である 0.01wt% (水に対する重量比) とした。

2.4 試験方法

試験は、コンクリートの初期含水率の測定、水銀圧入法による空隙径分布の測定、透過前後の PEG 分子量分布の測定を行った。初期含水状態は湿潤、気乾、絶乾の 3 水準について検討した。試料の含水率調整方法を表-3 に示す。PEG の透過は、金属製セルに円盤状に成形したコンクリート供試体 (φ10×2 cm) をセットして、3.0N/mm² の圧力で PEG 水溶液を加圧した。透過した溶液の分子量分布をゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography, 以下 GPC と称す) にて測定した。なお透過後の

表-3 供試体含水率調整方法

含水状態	調整方法
絶乾	温度20℃の恒温室で、真空ポンプを用いて試料中の水分を24時間脱水
気乾	温度20℃、湿度60%の恒温恒温室で24時間保管
湿潤	温度20℃の水に24時間浸漬

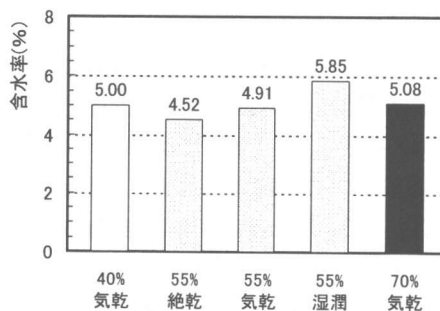


図-2 コンクリートの初期含水率

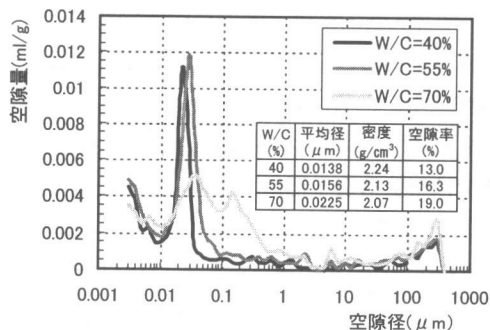


図-3 コンクリートの空隙径分布

PEG 溶液には GPC の結果にノイズを発生させる微細な無機質微粒分が多く存在するため、測定試料をクロロフォルムにて脱無機質処理を行ってから測定した。また、混和剤は GPC の測定結果に影響を及ぼさないことを別途確認している。GPC 測定によるアウトプットは溶液の粘度から求める濃度 (mV·sec) であるため、ここでは全高分子透過量に対して各分子量が占める割合を含有率 (%) と称して整理に用いた。

3. 試験結果および考察

3.1 コンクリートの初期物性

図-2 に含水率測定結果を示す。各試料の含水率は、絶乾で4.5%，気乾で5.0%，湿潤で6.0%程度となった。図-3 に水銀圧入式空隙径分布測定結果を示す。この結果から、W/Cが大きくなると空隙量，空隙率，平均空隙径が大きくなる結果となっていることがわかる。いずれのW/Cにおいても，分布の最大ピークは空隙径が0.02~0.05 μm の範囲にあり，そのピークは，W/Cが大きくなると空隙径が大きい側へシフトしている。

3.2 透過量による PEG 溶液の分子量分布変化の検討

高分子溶液をコンクリートに透過させた後の分布を評価するにあたり，まず透過した量による高分子分布の変化を検討した。含水状態が気乾の場合のW/C=70%における透過PEG溶液の分子量分布の変化を図-4 に示す。この図から，透過PEG溶液の分子量分布形状は，累積透過量により大きな変化がないことがわかる。分布は，分子量2万付近と20万付近にピークが見られ，各累積透過量におけるピーク的位置（分子量）と高さ（含有率）を整理すると，ピーク位置，高さともに透過量が増加してもほとんど変化していないことがわかる（図-5，6 参照）。ごく初期には空隙中の水が押し出されるため，高分子の存在しない水が透過する可能性はあるが，このケースの場合，透過量が30g程度以上であれば，コンクリート中の水分は排出され，同一の溶液が透過されるものと考えられる。

3.3 コンクリートの含水状態の影響

図-7 にW/C=55%の場合の各含水状態における透過後のPEG溶液の分子量分布を示す。全ての含水状態において，ピークが2つ見られるが，分布形状は含水状態によって異なっている。特に分子量が大きい側のピーク位置，ピーク高さに顕著に違いが見られる。各含水状態における含水率とピーク位置や高さといった分布特性の関係を図-8，9 に示す。分子量が小さい側の

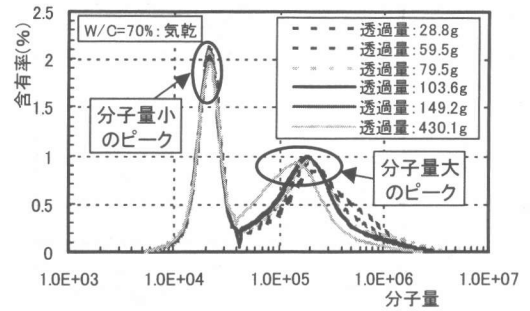


図-4 透過量による PEG 溶液分子量分布の変化

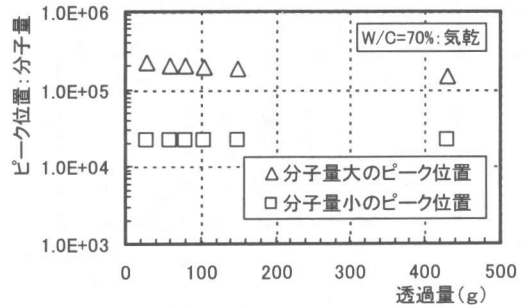


図-5 PEG 分布における透過量とピーク位置

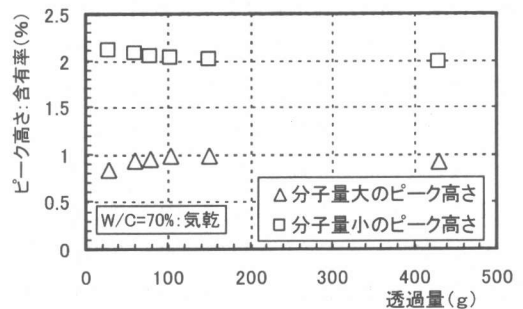


図-6 PEG 分布における透過量とピーク高さ

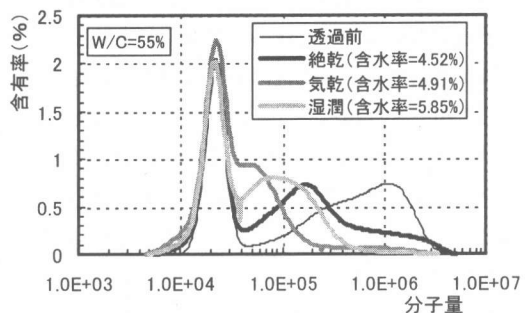


図-7 各含水状態における透過前後のPEG分布

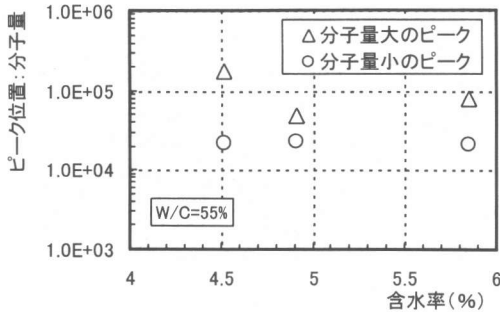


図-8 含水率と PEG 分布のピーク位置

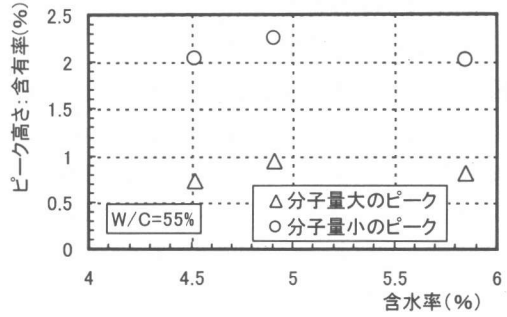


図-9 含水率と PEG 分布のピーク高さ

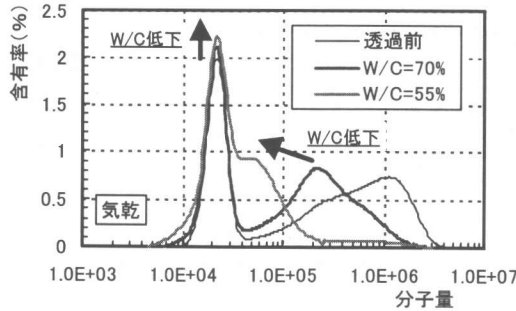


図-10 各水セメント比における
透過前後の PEG 分布

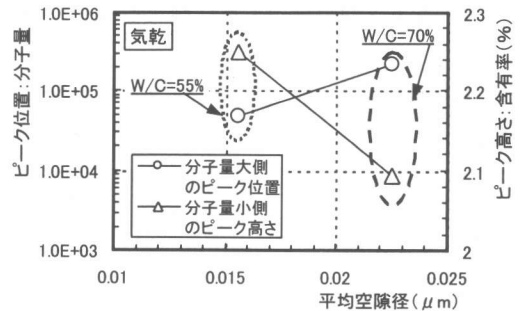


図-11 平均空隙径と PEG 分布特性の関係

ピーク位置、高さは含水率によらずほぼ一定となっているが、分子量の大きい側のピーク位置、高さは含水率によって変化している。分子量が大きい側のピーク位置は含水率 4.5% (絶乾) でやや大きく、ピーク高さは含水率 4.9% (気乾) で他に比べて大きい結果となっている。含水率によって分子量が大きい側のピーク形状が異なるが、含水率による明確な傾向は見られなかった。

3.4 W/C の影響

図-10 に各 W/C における PEG 溶液透過前後の分子量分布を示す。なお、W/C=40% においては溶液が透過せず、透過後の分子量分布を測定することができなかった。この図から、各 W/C においてピークが 2 つ認められるが、W/C によって分子量が大きい側のピーク位置、および分子量が小さい側のピークの高さが異なっていることがわかる。W/C が小さくなると、分子量が大きい側のピーク位置は分子量が小さい側へシフトし、分子量が小さい側のピーク高さは、

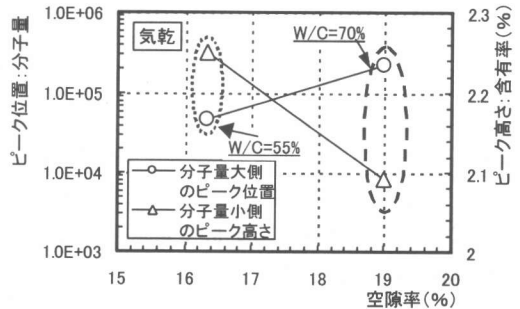


図-12 空隙率と PEG 分布特性の関係

大きくなっている。W/C が小さくなると空隙径も小さくなるため、分子量が大きいものが透過し難くなり、その結果分布が小さい側にシフトして、分子量が大きい側の含有率が相対的に小さくなったものと考えられる。そこで、W/C によって異なっている分子量が大きい側のピーク位置、分子量が小さい側のピーク高さに着目し、水銀圧入法により得られたコンクリートの平均空隙径、空隙率 (図-3 中の表参照) との関係を整理すると、空隙特性によってピーク位置、高さが異なっていることがわかる (図-11, 12

参照)。分子量が大きい側のピーク位置、分子量が小さい側のピーク高さは、平均空隙径、空隙率と関係があることがわかる。この結果、高分子溶液の分子量分布特性から、コンクリートの空隙特性を推定できるものと考えられる。

4. 分子量分布に基づく空隙分布形状の評価

コンクリートを透過させた高分子溶液の分布(分子量大側のピーク位置、分子量小側のピーク高さ)と平均空隙径や空隙率との間には、**図-11, 12** に示す関係があることがわかったが、空隙分布形状を推定するためには他の評価方法、評価指標が必要であると考えられる。そこで、分布形状を求める手法について検討した。

4.1 粗粒係数による整理

分子量分布の形状を評価するために、骨材の粒度を評価する指標として用いられている粗粒率的な考え方のもとに整理することとした。分布形状の特性を明確にするために、形状がW/Cによって異なる範囲(分子量が小さい側のピークよりも大きい分子量)について計算した。分子量が小さい側のピークから等間隔になるような10点の分子量を選択し、各点における不透過分子量の割合(=100-累積透過PEG含有率[%])を求め、粗粒係数を算出した(**図-13**参照)。**図-14**に透過前、およびW/C=55, 70%の透過後の粗粒係数を示す。この図から、透過後は粗粒係数が小さくなり、またW/Cの低下によっても粗粒係数は小さくなることわかる。粗粒係数の低下は分子量が小さくなることを意味しており、この指標を用いることで、溶液が透過することによって、溶液中の分子量の大きいものの割合が減り、小さいものの割合が増加する、という現象を表現できることがわかる。

4.2 PEGの理論粒径の算出

PEGはエーテル結合を多数持った長鎖の二価アルコールであり、その分子式は $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表され、化学構造は**図-15**のようになる³⁾。各原子間の結合距離はC-Cの場合で0.1393nm、C-Oの場合で

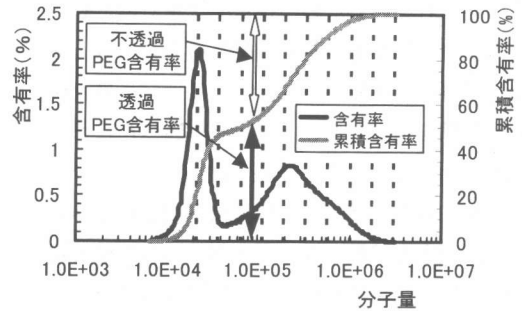


図-13 粗粒係数計算対象分子量

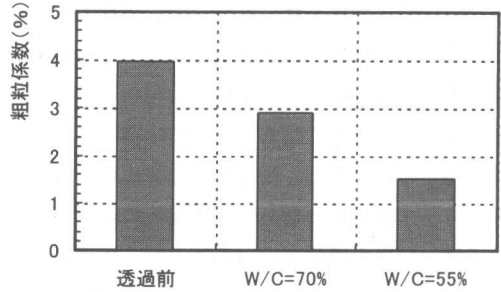


図-14 透過前後のPEG溶液の粗粒係数

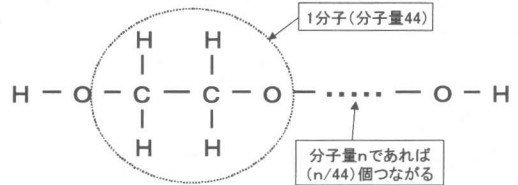


図-15 PEGの化学構造

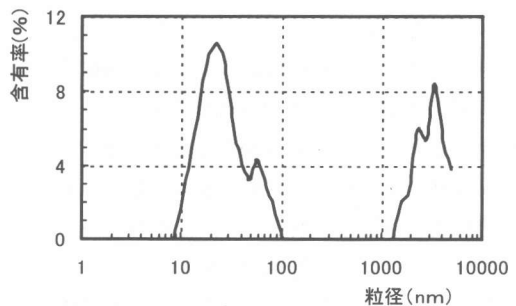


図-16 動的散乱法によるPEG粒径分布

0.1162nmとなるので、PEG 1分子あたりの結合長さは $0.1162[\text{C-O}] \times 2 + 0.1393[\text{C-C}] = 0.3717\text{nm}$ となる⁴⁾。また、PEG溶液の粒径を動的散乱法により測定したところ、**図-16**に示すように2つのピークが見られる結果が得られた。GPCによる分子量分布の結果においても、ピークが

2つ見られているため、各ピークを対応させ、最大粒径・最小粒径をそれぞれ最大分子量・最小分子量に対応させることにより、分子量と粒径の関係を推定することとした(図-17 参照)。GPCにより測定した分子量(最小分子量、分子量が小さい側のピーク、分子量が大きい側のピーク、最大分子量)と、原子間の結合距離を用いて算出した粒径(計算値、ここでは長さ)、および動的光散乱法による測定値から推定した粒径(測定値)の関係を図-18に示す。結合距離から算出した粒径は、測定値より大きくなっている。これは、溶液中のPEG粒子は鎖状に伸びていたり、らせん状に絡まったりして様々な形状で存在しているため、長さとして算出した計算値の方が大きくなったものと考えられる。この分子量と粒径の関係をを用いることで、透過溶液中の粒径ごとの含有率がわかる(図-19 参照、測定値使用)ため、透過前後の含有率からコンクリートの空隙分布の評価が可能であると考えられる。

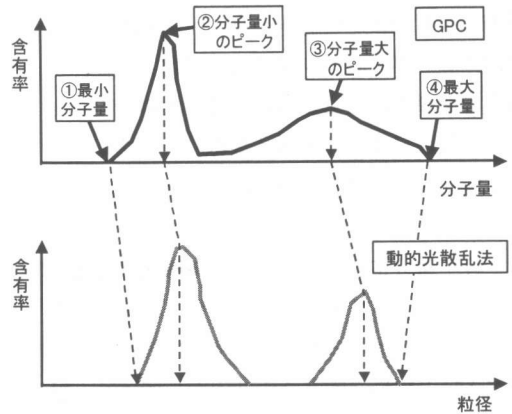


図-17 分子量から粒径への変換方法

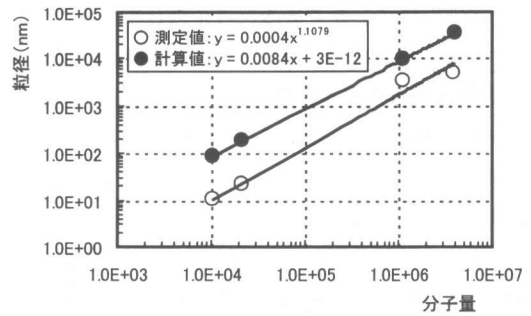


図-18 分子量と粒径の関係

5. まとめ

今回の試験より以下の知見が得られた。

- (1) 本試験の検討範囲では、透過量が 30g 以上であれば透過後の PEG の分子量分布はほとんど変化しない。
- (2) コンクリートの含水状態によって、透過後の PEG 溶液の分子量分布は異なる。
- (3) W/C によって透過後の PEG の分子量分布は異なり、水セメント比が小さくなると分子量の大きい部分が減少して、分布のピークは分子量が小さい側へシフトする。
- (4) PEG の分子量分布からコンクリートの空隙構造を推定する方法として、粗粒係数による評価方法や、PEG の理論粒径と分子量の関係を推定する手法を考案し、空隙構造の評価が可能であることを明らかとした。

謝辞: 本試験では、動的光散乱法による PEG 溶液の粒径分布を大塚電子(株)に測定して頂いた。この場を借りて謝意を表す。

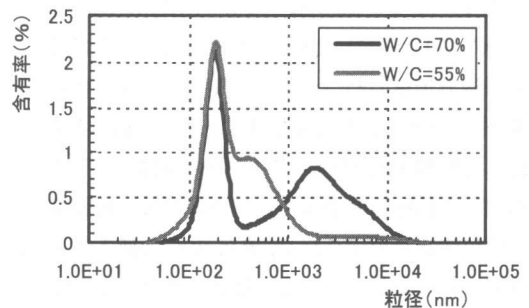


図-19 透過後の PEG 溶液の粒径含有率曲線

【参考文献】

- 1) 古澤 靖彦ら：水溶性高分子圧入法による空隙構造推定に関する基礎的実験，土木学会第 54 回年次講演会，V-35 pp.68-69 1999
- 2) 渡邊 賢三ら：高分子溶液圧入法によるコンクリートの空隙構造推定について，構造物の診断と補修に関する第 11 回技術・研究発表論文集，pp.20-25 1999
- 3) 藤本 武彦：高分子薬剤入門，三洋化成工業株式会社，1992.11
- 4) M.J.Moore (藤代 亮一訳)：物理化学(第 4 版)，東京化学同人，1988