論文 水溶性ポリマーによるコンクリートの高機能化に関する研究

田村 悟士*1・山田 優*2・真鍋 英規*3・中村 有里*4

要旨:現在,コンクリート構造物のひび割れの発生に伴う耐久性の低下が問題として指摘されている。そこで,コンクリートの強度改善と収縮抑制による耐久性向上を目的として,水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)をコンクリートに添加し,物理的性状,最適な配合および適用性を検討した。その結果,従来使用されていた PVA とは異なる完全験化型 PVA を添加したコンクリートにおいて 強度改善効果および収縮改善効果が認められた。キーワード:PVA,鹸化度,強度改善,収縮抑制

1. はじめに

現在,コンクリート構造物において,コンクリート打設時の温度応力や供用後の乾燥収縮などの様々な原因によるひび割れの発生が報告されている。そこで,本研究では材料面からひび割れの発生を抑制する方法として,水溶性ポリマ・であるポリビニルアルコール(PVA)に注目し,その添加がコンクリートに及ぼす効果を検討した。特に,PVAとして完全鹸化型PVAを使用し,コンクリートのフレッシュ性状,強度,乾燥収縮ひずみを試験して,最適な配合や施工性などの適用性について検討した。

2. モルタル・コンクリート用混和剤として の PVA の現状

モルタルおよびコンクリート用混和剤としての PVA の適用性については ,昭和 40 年代から実験 ,検討されている。その結果として , PVA を添加したモルタルおよびコンクリートにおける諸物性について ,下記のことが報告されている 10 ~3)。

・ PVA の界面活性作用と増粘効果によってワーカビリティーが改善されるが,硬化後においては,強度改善は望めない。

・ PVA は耐水性に劣るため ,PVA - セメント硬化体が長期間滞水している場合や ,高湿度状況下に置かれる場合において ,PVA の水分吸着による軟化で ,硬化体の強度が著しく低下する。

このように、強度低下の特徴を示す傾向が報告されているため、セメント製品とともに用いる PVA の用途としては、グラウト用の増粘剤などに限られており、コンクリート部材用としてはほとんど使用されることはなかった。しかし従来から検討されてきた PVA は、鹸化度 80~90%の部分鹸化型 PVA であった。

一方で,耐水性を有し機械的強度が向上すると言われている,鹸化度98%以上の完全鹸化型

図 - 1 部分鹸化型 PVA(上)と 完全鹸化型 PVA(下)の化学構造式

- *1 大阪市立大学大学院 工学研究科 後期博士課程 土木工学専攻 (正会員)
- *2 大阪市立大学大学院 工学研究科 都市系専攻 教授 工博 (正会員)
- *3 (株)富士ピ-エス 大阪支店技術部設計課 課長 (正会員)
- *4 アイゾ・ル産業㈱ 技術営業部

PVA が製造されている。図 - 1に部分鹸 化型 PVA と完全鹸化型 PVA の化学構造 式を示す。PVA は、ポリ酢酸ビニルの酢 酸基を水酸基に置き換える反応、つまり 鹸化反応により生成する。鹸化度とは PVA 中の酢酸基と水酸基の合計数に対 する水酸基の百分率である。よって、水 酸基が 98%以上占める PVA を一般に完

全鹸化型 PVA と呼んでいる。また,完全鹸化型 PVA は水溶性ポリマーでありながら 100 以上に加熱しないと水に溶解しない。これに対し,部分鹸化型 PVA は冷水で溶解する。よって,混和材としての扱いやすさから部分鹸化型 PVA が選択され,その後長期に渡り,部分鹸化型 PVAが PVA の一般的性状として認識されてきたと考えられる。本研究では,完全鹸化型 PVA に着目した。

3. 実験概要

3.1 使用材料

表 - 1 に使用材料を示す。本研究では , PVA 添加コンクリートの PC 床版への適用性を検討 するための基礎的研究として位置づけている。 そのため,セメントはPC床版製作において一般 的に使用されている,早強ポルトランドセメン トとした。PVA は , 完全鹸化型 PVA と , 従来か ら使用されてきた部分鹸化型 PVA についても実 験した。本実験では顆粒状の PVA を沸騰水に 7wt%溶かしたものを使用した。以下, PVA 水溶 液を PVA と表す。表 - 2 に完全鹸化型 PVA と部 分鹸化型 PVA の基本物性を示す。現在, 鹸化度 や重合度などにより数十種類の PVA が製造され ているが,本実験においては,鹸化度の違いに よる効果を確認するため,それ以外の各項目(重 合度 , 粘度など) については , 完全鹸化型 PVA と部分鹸化型 PVA が同様となるように選択した。

3.2 配合と実験供試体

示方配合を表 - 3 に , 表 - 4 に実験供試体の 種類を示す。本実験では PVA の鹸化度の種類 ,

表 - 1 使用材料

材料	物性				
セメント	早強ポルトランドセメント 密度 3.14g/cm ³				
細骨材	揖斐川産川砂 表乾密度 2.59g/cm ³				
粗骨材	高槻産砕石 表乾密度 2.69g/cm ³				
————— 混和剤	リグニンスルホン酸系 AE 減水剤				
たれれおり	変形アルキルカルボン酸系界面活性剤				
PVA	完全鹸化型または部分鹸化型				

表 - 2 PVA の基本物性

 項目	物性			
块口 	完全鹸化型	部分鹸化型		
外観	液体	液体		
色	透明懸濁色	透明懸濁色		
鹸化度(mol%)	99.0	87.5		
比重	1.021	1.025		
重合度	1400	1400		
PH(%)	7.2	7.1		
粘度 (mPa・S)	22.5	23.5		

PVA 添加前後の混練ぜ時間の違い, PVA 添加量 および養生条件の4項目について検討した。PVA の添加量は,単位セメント量×wt%とし,一般の 化学混和剤と同様に,単位水量中に含まれるも の(内割)とした。PVA の添加方法と練混ぜ時 間について, 例えば供試体-PVA5%では, 総練混 ぜ時間3分(空練0.5分を含む)に対して,練混 ぜから 2.5 分経過時に PVA を添加し,残り 0.5 分で全部を練り混ぜた。また,供試体-PVA5% -2.5a については ,あらかじめ水に PVA を添加し たものを空練後に投入し,2.5分練り混ぜた。ま た、コンクリートの練混ぜにはパン型強制練り ミキサーを使用した。コンクリートの物性試験 は,スランプ,空気量,圧縮強度,引張強度, 弾性係数および乾燥収縮ひずみを, JIS A 1101, JIS A 1128 , JIS A 1108 , JIS A 1113 , JIS A 1149 および JIS A 1129-2 に従って実施した。供試体は, JIS A 1132 に従って作製した。 圧縮強度試験用供 試体、引張強度試験用供試体および乾燥収縮ひ ずみ用供試体の寸法は,それぞれ直径 10cm×高 さ 20cm, 直径 15cm×高さ 15cm および 10cm× 10cm×40cm である。 強度試験用供試体は打設翌

表 - 3 示方配合

		単位量		(kg/m^3)		混和剤 (wt%)			設定 SI	設定 Air
W/C(%)	s/a(%)	W	C	骨	材		жинду (Wt/0)		(cm)	(%)
		, vv	W	S	G	AE 減水剤	AE 助剤	PVA	(CIII)	(70)
50	42	171	342	734	1040	C*0.85	C*0.05	C*3,5,7.5,10	12 ± 2	5 ± 1

日に脱型後,強度試験実施材齢まで水中養生した。強度試験実施材齢は,3,7 および28日である。乾燥収縮ひずみ用供試体については,打設翌日に脱型した後,水中養生し,材齢3日を乾燥開始材齢とした。乾燥収縮ひずみ試験の実施は,乾燥開始材齢で3,7,28,56,84 および168日である。水中養生時の水温は20 ,気中養生時の温度、湿度は,20 ,60% RHである。

表 - 4 実験供試体

	要因					
記号	PVA の種類	練混ぜ時間 (PVA 添加前・後)	PVA 添加量	養生条件		
PVA0%	-	-	-	水中		
PVA0%気	-	-	-	気中		
PVA5%	完全鹸化型	(2.5 • 0.5)	C × 5%	水中		
部 PVA5%	部分鹸化型	(2.5 • 0.5)	C × 5%	水中		
PVA5%-2.5a	完全鹸化型	(0.5 · 2.5)	C × 5%	水中		
PVA5%-2.5b	完全鹸化型	(2.5 · 2.5)	C × 5%	水中		
PVA5%-4.5	完全鹸化型	(2.5 · 4.5)	C × 5%	水中		
PVA3%	完全鹸化型	(2.5 • 0.5)	C × 3%	水中		
PVA7.5%	完全鹸化型	(2.5 • 0.5)	C × 7.5%	水中		
PVA10%	完全鹸化型	(2.5 · 0.5)	C × 10%	水中		
PVA5%気	完全鹸化型	(2.5 · 0.5)	C × 5%	気中		

4. 実験結果および考察

4.1 フレッシュ性状

表 - 5 に , 各供試体のフレッシュ性状を示す。 コンクリートに部分鹸化型 PVA を添加した場合 (部 PVA5%), PVA 無添加 (PVA0%)と比較す ると, 酢酸基による界面活性効果を発揮した結 果,スランプや空気量が極端に上昇したと考え られる。しかし、完全鹸化型 PVA を添加した場 合 (PVA5%), PVA 無添加 (PVA0%) と比較す ると,スランプ,空気量ともに顕著な差はなか った。また , 完全鹸化型 PVA の添加量について は,C×3~7.5%までは添加によるフレッシュ性 状への影響は確認されなかった。ただし, PVA を C×10%添加すると,スランプ,空気量ともに PVA 無添加 (PVA0%) より低下した。これは, 粘性の上昇によるものと思われる。よって,フ レッシュ性状に影響を与えない完全鹸化型 PVA の混入割合には限界があり 本実験ではそれが C ×3~7.5%程度といえる。PVA を練混ぜ水にあら かじめ添加した場合には,空気量が低下した。

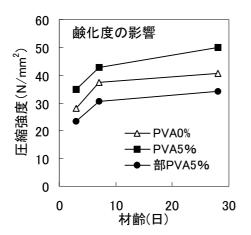
表 - 5 フレッシュ性状

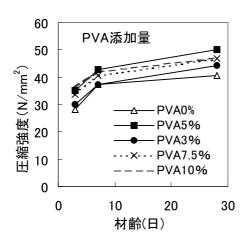
記号	Sl(cm)	Air(%)	Concrete Temp()
PVA0%	13.2	5.6	24.6
PVA5%	12.1	5.1	23.9
部 PVA5%	16.5	11.0	24.1
PVA5%-2.5a	13.5	3.8	24.4
PVA5%-2.5b	12.5	5.0	24.6
PVA5%-4.5	10.1	4.7	23.8
PVA3%	14.0	5.6	23.0
PVA7.5%	13.4	4.5	23.7
PVA10%	8.5	3.4	25.4

また ,PVA 添加後の練混ぜ時間が 4.5 分(PVA5% -4.5) で , スランプが低下する傾向がみられた。これより , 添加の方法および添加後の練混ぜ時間についても制約が存在するように思われる。 今後 , PVA の添加量や練混ぜ時間の違いがフレッシュ性状に影響する原因などについても検討が必要である。

4.2 硬化後の性状その1 圧縮強度

図 2 に圧縮強度の推移を示す。まず,部分鹸 化型 PVA を C×5%添加した場合(部 PVA5%) では, PVA 無添加(PVA0%)より材齢 28 日で





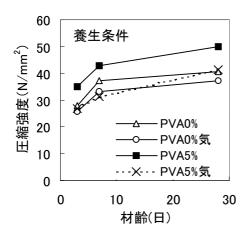


図 - 2 圧縮強度の推移

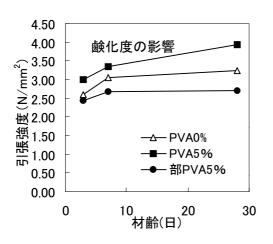
18%低下した。これは,著しく変化したフレッシュ性状,つまりスランプおよび空気量の上昇に起因しているものと思われる。それに比べて完全鹸化型 PVA を C × 5%添加した場合(PVA5%)

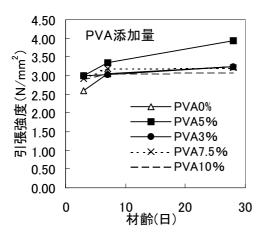
では PVA 無添加 (PVA0%)より , 材齢 3 日で 24%, 材齢 28 日では 22%の向上が見られた。こ れにより完全鹸化型 PVA を使用することの強度 改善効果が確認できた。ただし ,完全鹸化型 PVA の添加量を変えたパターンで , PVA 添加量 C× 3% (PVA3%), C×7.5% (PVA7.5%) および C ×10%(PVA10%)は , 圧縮強度が PVA 無添加 (PVA0%)より向上しているものの, PVA の添 加量と強度向上が比例しなかった。これにより、 PVA の添加量には適当な量が存在し,本実験に おいては , 完全鹸化型 PVA を C×5% で混入する ことが,最も強度の向上効果を発揮することが わかった。また,養生条件が気中の場合,材齢 28 日まで達しないと完全鹸化型 PVA 添加による 効果が期待できないが,水中の場合には,完全 鹸化型 PVA 添加による強度向上効果を材齢 3 日 から発揮した。よって,実施工の場合には,十 分な散水養生を行うことが,より完全鹸化型 PVA の効果の発揮に有用であると考えられる。 また,完全鹸化型 PVA を使用すると,水中養生 下において強度が向上するため、耐水性に関し て,従来の報告と異なる結果が得られる可能性 がある。ただし,長期的に水中や高湿度化に暴 露された場合の性状についても今後検討が必要 である。

4.3 硬化後の性状その2 引張強度

図 - 3 に引張強度の推移を示す。部分鹸化型PVAをC×5%添加した場合(部PVA5%),PVA無添加(PVA0%)より引張強度が17%低下した。それと比較して,完全鹸化型PVAをC×5%添加した場合(PVA5%)はPVA無添加(PVA0%)より材齢3日で17%,材齢28日では22%向上している。引張強度についても圧縮強度の場合と同様に,完全鹸化型PVA使用による強度向上効果が確認できた。ただし完全鹸化型PVAの添加量の影響については,圧縮強度の場合と同様に,完全鹸化型PVAの添加量と強度向上が比例せず,PVA添加量C×10%(PVA10%)においては強度がPVA無添加(PVA0%)より低下した。引張強

度においても、C×5%で完全鹸化型 PVA を添加することが、最も強度の向上効果を発揮することがわかった。強度の向上効果については、コンクリートへのポリマー添加効果として一般に認識されている、架橋構造の形成が PVA についてもあてはまると思われるが、更なる検討が必要である。





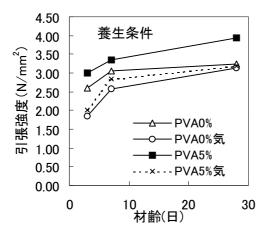
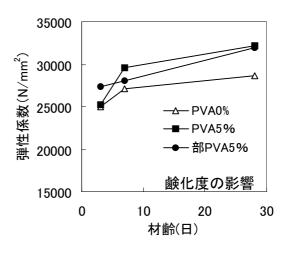


図-3 引張強度の推移

4.4 硬化後の性状その3 弾性係数

図 - 4 に弾性係数の推移を示す。PVA の添加量の違いに関しては、PVA 添加量 C×5%(PVA5%), C×7.5%(PVA7.5%)において、弾性係数の向上効果が確認され、強度の向上効果と同様の傾向が得られた。しかし、PVA 無添加(PVA0%)に対し、完全鹸化型 PVA および部分鹸化型 PVA を添加すると、弾性係数がそれぞれ約 10%向上した。鹸化度による顕著な差が確認されず、強度の傾向と異なる結果であった。PVA 添加による弾性係数の向上メカニズムが強度の場合と異なることが考えられるが、再検討の余地がある。

4.5 硬化後の性状その 4 乾燥収縮ひずみ図 - 5 に,乾燥収縮ひずみの推移を示す。部分 酸化型 PVA を C×5%添加した場合,PVA 無添加 (PVA0%)とほぼ同様の推移を示した。つまり, 圧縮強度や引張強度の場合と同様に,部分鹸化



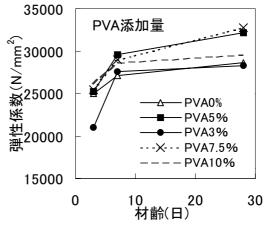


図 - 4 弾性係数の推移

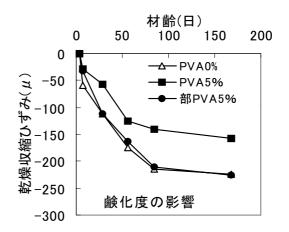
型 PVA を添加することによる乾燥収縮ひずみの抑制効果が確認できなかった。これは,過大に連行された空気量も,影響を与えていると考えられる。完全鹸化型 PVA を C×5%添加した場合(PVA5%)の乾燥収縮ひずみは, PVA 無添加(PVA0%)の約 65%に抑制された。また,添加量の違いについては, C×5%で完全鹸化型 PVAを添加することが最も効果を発揮した。以上の乾燥収縮抑制効果は,強度の場合と同様に,コンクリート中に PVA ポリマーが架橋構造を形成することによるものと考えられるが,今後そのメカニズムを明らかにするとともに,収縮ひずみ減少によるひびわれの抑制効果の有無について,鉄筋拘束による条件下での乾燥収縮ひずみの推移など,検討が必要であると言える。

5. まとめ

PVA を添加したコンクリートを作製し,強度, 乾燥収縮性状から,鹸化度や添加量などの各種 要因による影響および適用性について検討した。 その結果,以下の知見が得られた。

- (1) 完全鹸化型 PVA を添加したコンクリートは、PVA 無添加のコンクリートに比べて、空気量やスランプともに顕著な差異はなかった。部分鹸化型 PVA を添加すると、スランプや空気量が著しく増大した。
- (2) 硬化後の性状では、完全鹸化型の PVA をコンクリートに添加することで、強度改善効果および乾燥収縮低減効果が得られた。ただし、PVA の添加量を増やすことによる改善効果には限界があり、今回の実験では単位セメント量×5%の PVA添加量が最適であった。

なお、完全鹸化型 PVA の効果についてはコンクリート中に PVA ポリマーが架橋構造を形成することによるものと考えられるが、今後そのメカニズムを明らかにするとともに、添加方法、各種配合による影響、長期性状および耐久性などについての更なる検討が必要である。



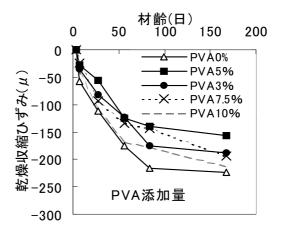


図 - 5 乾燥収縮ひずみの推移

参考文献

- 小和田 秀雄,後藤 誠史,木村 脩七: PVA - セメント硬化体の機械的性質に及ぼ す湿度の影響,セメント技術年報,Vol.39, pp.396-399,1985
- 2) 笠井 芳夫,小林 正几編:セメント・コンクリート用混和材料,技術書院,pp.189-230,1993
- 3) 小林 忠司:セメント-ポリマ-複合材料 (MDFセメント)の最近の動向,セメントコンクリート, No.600, pp.53-62, 1997.2