論文　界面活性効果により打継ぎ一体化を助長するプライマーの検討

浜中　昭徳 *1・丸田　浩 *2

要旨：セメント系材料の打継ぎに用いられる有機系プライマーについて検討を行なった。吸水調整目的の樹脂エマルションによるもの，及び界面活性成分をプライマーとしたものにつき一体性に与える影響とその耐久性に関する実験の結果，後者のうち水溶性に優れるブテンジオールビニルアルコールコポリマー（BVOH）に特に高い性能が認められた。プライマーを塗布したスリットへの飽和水酸化カルシウム水溶液の吸上げ実験より，上記 BVOH は打継ぎ材料の投錨を助長することにより一体性を高めていることが示唆された。

キーワード：プライマー，付着，一体化，打継ぎ，打継ぎプライマー，吸水調整材，投錨促進

1. はじめに

断面修復工法やコンクリートの打継ぎなどセメント系材料の新旧の一体化に際しプライマーが用いられている。有機系プライマーとしてエポキシ樹脂系などのもの，及びアクリル系やエチレン酢酸ビニル（以下，EVA という）系の樹脂エマルションからなるものが知られている [1)]。前者は新旧材料を直接接着する作用を有す。後者は塗布・乾燥し造膜することにより打継ぎ材料のドライアウトを防ぐ吸水調整機能を有することが示されている [2), 3)]。しかしながら樹脂エマルションの種類や量によっては，かえって剥離層になる不具合も生じている [4)]。

一方でセメント系材料の打継ぎのメカニズムとして投錨効果も重要であることが知られており，躯体側の細孔内に打継ぎ材料が投錨するには濡れが重要であるとされる [4)]。そこで樹脂エマルションからなるプライマー（以下，吸水調整プライマーとする）は吸水調整機能のみならず含有する乳化剤の界面活性効果により投錨が促進される効果もあると考え，その検証及び界面活性効果により一体性を高めることを狙ったプライマー（以下，打継ぎプライマーとする）の検討を行なった。なお，これらの名称は本報告中で便宜的に用いるものである。

2. 使用材料

2.1 基材

打継ぎ材料の基材及びそれぞれ使用した試験を**表－1**に示す。また基材 C-3 の使用材料を**表－2** に，コンクリート配合及びフレッシュ性状を**表－3** に示す。付着試験の基板として基材 C-2 が一般的に用いられているが [5)]，特に基材吸水によるドライアウトや乾湿繰返しにおける基材側からの水の影響を考慮した試験においてはより疎な基材として C-1 を，断面修復における実際の躯体を意識した試験においては C-3 を，打継ぎ曲げ試験においては粗骨材影響を排除するためモルタル基材 M-1 を用いた。

表－1　使用基材

記号	説明	使用した実験
C-1	JIS A 5372 推奨仕様 E-2 に定める上ぶた式 U 形側溝のふた 1 種 呼び 180	3.3(1) 3.4
C-2	JIS A 5371 推奨仕様 B-1 に定める普通平板 N 呼び 300	3.2 3.3(2)
C-3	W/C 50%，スランプ 8cm の普通コンクリート	3.5 3.7
M-1	JIS R 5201 に定める W/C 50%の 1:3 モルタル	3.6

表－2　基材 C-3 コンクリート使用材料

水	千葉県佐倉市上水道水
セメント	普通ポルトランドセメント，密度 3.16g/cm^3
細骨材	静岡県掛川市産山砂，表乾密度 2.56g/cm^3，吸水率 2.39%
粗骨材	茨城県桜川市産硬質砂岩砕石 2005，表乾密度 2.63g/cm^3，吸水率 0.86%
混和剤	AE 減水剤・標準形（Ⅰ種），C×1.0%

表－3　基材 C-3 コンクリートの配合とフレッシュ性状

スランプ (cm)	W/C (%)	空気量 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m^3)					フレッシュ性状	
				水	セメント	細骨材	粗骨材	混和剤	スランプ (cm)	空気量 (%)
8±2.5	50	4.5±1.5	47.0	156	312	842	342	3.12	6.5	4.5

*1 太平洋セメント（株）　中央研究所　第２研究部　建設マテリアルチーム　主任研究員　農修　(正会員)
*2 太平洋マテリアル（株）　開発研究所　耐火・機能性材料グループ　工修

表－4　打継ぎ材料の配合（重量%）

		NCM	PCM
固体部	セメント	23.67%	21.17%
	フライアッシュ	10.00%	10.00%
	膨張材	1.33%	1.33%
	粉末樹脂	—	2.50%
	珪砂	65.00%	65.00%
	増粘剤	0.05%	0.05%
	有機繊維	0.10%	0.10%
	消泡剤	—	0.10%
	小計	100.15%	100.25%
水		14.00%	14.00%

表－5　打継ぎ材料の使用材料

水	千葉県佐倉市上水道水
セメント	普通ポルトランドセメント
フライアッシュ	常磐火力，JIS Ⅱ種
膨張材	生石灰系膨張材
粉末樹脂	アクリル系再乳化形粉末樹脂
珪砂	愛知県三河産
増粘剤	セルロースエーテル
有機繊維	ナイロン収束繊維，繊維長 5mm
消泡剤	特殊ノニオン配合型

2.2 打継ぎ材料

打継ぎ材料としては**表－4** に示す断面修復材を模擬した NCM と PCM の 2 種のモルタルを用いた。またその使用材料を**表－5** に示す。

2.3 プライマー

プライマーの実験水準を**表－6** に示す。従来の吸水調整プライマーとしてアクリルスチレンエマルション（以下 AS），カチオン系オールアクリルエマルション（以下 AA+），ノニオン系オールアクリルエマルション（以下 AA-），EVA を；打継ぎプライマーの候補としてポリビニルアルコール（以下，PVOH），PVOH の親水性を高めるよう変性されたブテンジオールビニルアルコールコポリマー（以下，BVOH），浸透性向上効果を有するジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（以下，DASS），エマルション乳化剤に用いられるポリオキシエチレンアルキルエーテル（以下，EOAE）を用いた。PVOH はケン化度 87.8%，4%水溶液粘度が 2.5mPa・s のものを用いた。またプライマーを用いない乾燥状態の PL，表乾状態に水湿しした W を比較とした。**表－7** に BVOH として用いた BVOH-A～D について示す。粘度は重合度の指標となり分子量が大きいほど高くなる。ケン化度は水溶性に影響し 70-90%程度（部分ケン化型）で最も水溶性が高くなる。尚，すべてのプライマーの標準塗布量は各々150g/m^{2}とした。

表－6　プライマー水準（濃度は液に対する固形分）

吸水調整プライマー（O/W 型エマルション）		
略号	成分	濃度
AS	アクリルスチレンエマルション	9%
AA+	カチオン系オールアクリルエマルション	11%
AA－	ノニオン系オールアクリルエマルション	11%
EVA	エチレン酢酸ビニルエマルション	11%
打継ぎプライマー（水溶液）		
略号	成分	濃度
PVOH	ポリビニルアルコール	1%
BVOH	ブテンジオールビニルアルコールコポリマー	1%
DASS	ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム	1%
EOAE	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	1%
プライマーなし		
略号	処理方法	
PL	無処理（乾燥状態）	
W	水湿し（表乾状態）	

表－7　BVOH プライマー水準

略号	ケン化度	粘度（4%水溶液，20℃）
BVOH-A	98.9%	3.0mPa・s
BVOH-B	99.8%	16.2mPa・s
BVOH-C	89.0%	3.0mPa・s
BVOH-D	89.7%	13.1mPa・s

3. 実験方法

3.1 付着試験

本論文における付着試験体は特に述べない限り打継ぎ材を鏝左官にて基材に塗り付けて作製した。施工厚は 10mm 厚を標準とし，乾燥や吸水による打継ぎ材料の長さ変化による付着への影響を考慮した試験においてはよりひずみが大きくなる 20mm 厚とした。付着試験は，40×40mm 方形断面について打継ぎ材表面から基材に至るまでカッターで切込みを入れ，建研式接着力試験器にて行なった。結果は付着強度，及び試験後の破断面 40×40mm のうち打継ぎ界面が占める面積割合（以下，界面破断率）を以って評価した。

3.2 プライマー膜水洗後の付着試験

基材 C-2 に AS，AA+をそれぞれ塗布し，その後の水洗処理の有無について比較した。塗布面の水洗処理は 4 時間乾燥後にスポンジにて行なった。2 時間乾燥の後，NCM を 10mm 厚に施工し，20℃相対湿度 40%環境下で材齢 14 日まで養生の後，付着試験を実施した。

3.3 打継ぎプライマーの付着試験

(1) プライマーBVOH の比較

基材 C-1 に BVOH-A～D をそれぞれ塗布・乾燥し，2 時間後に NCM を 20mm 厚に施工した。20℃相対湿度 40%

環境下で材齢 28 日まで養生の後，付着試験を実施した。

(2) 各種打継ぎプライマーの比較

基材 C-2 に DASS，EOAE，PVOH，BVOH-C をそれぞれ塗布・乾燥し，水湿し W とともに 2 時間後に PCM を 10mm 厚に施工した。20℃相対湿度 40%環境下で材齢 28 日まで養生の後，付着試験を実施した。

3.4 乾湿繰返し負荷後の付着試験

基材 C-1 に AS，AA+，AA-，EVA，BVOH-C を塗布・乾燥し，水湿し W とともに 2 時間後に NCM を 20mm 厚に施工した。20℃相対湿度 40%環境下で材齢 28 日まで養生の後，乾湿繰返し負荷（1 サイクル：20℃水中 4 日間，40℃乾燥 3 日間）を行なった。負荷開始前（0 サイクル），10，37 サイクルにてそれぞれ付着試験を行なった。

3.5 打設タイミングを変えた付着試験

基材 C-3 を 300×300×60mm 平板に成形し，材齢 28 日まで 20℃水中で養生し，その後 20℃相対湿度 40%環境下で乾燥させたものを基材として用いた。AS，EVA，BVOH-C，標準の 2 倍量の BVOH-C をそれぞれ塗布後，同環境下で埃がつかないよう養生の上 24 時間，及び 7 日間おいた後，それぞれ打継ぎ材料 PCM を 10mm 厚に施工した。同環境下で打継ぎ材料の材齢 28 日まで養生して付着試験を行なった。

3.6 打継ぎ曲げ試験

基材 M-1 を用い，JIS R 5201 に規定する養生終了の後カットして 40×40×80mm の角柱とした。角柱の 40×40mm 型枠面を JIS R 6252 に規定する 40 番研磨紙を用いて研磨した後，AS，EVA，BVOH-C を塗布した。比較水準として PL，W についても行なった。同角柱をそれぞれ 40×40×160mm の型枠にセットし，JIS R 5201 に規定されるテーブルバイブレータにて PCM を打設した。20℃相対湿度 40%環境下で材齢 28 日まで養生した後，JIS A 1106 に準拠して 3 等分点載荷にて曲げ試験を実施した。

3.7 透水負荷後の付着試験

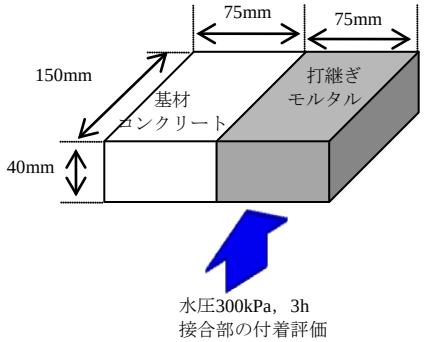
基材 C-3 を 150×150×530mm に成形し，材齢 28 日まで 20℃水中にて養生した。これを 150×150×40mm（基材-1）及び 150×75×40mm（基材-2）にカットし，20℃相対湿度 60%環境下で 7 日間乾燥させた後基材として用いた。プライマーとして AS，EVA，BVOH-C，標準塗布量の 2 倍量の BVOH-C；比較水準として W について試験を行なった。打継ぎ材料は PCM を用いた。

(1) 接合面に垂直方向の透水

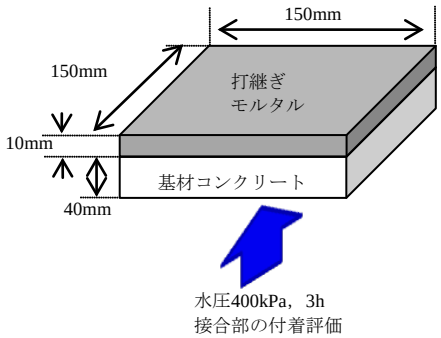
試験の概要を**図－1** に示す。基材-1 の 150×150mm の 1 面（カット面）を JIS R 6252 に規定する 40 番研磨紙で研磨した後プライマーを施工，2 時間乾燥後に打継ぎ材料を 10mm 厚に施工した。20℃相対湿度 60%環境下で 28 日間養生した後，JIS A 1404 に準拠して，但し水圧 400kPa，透水時間 3 時間として 150×150mm のコンクリート面から透水試験を行なった。試験体を 20℃相対湿度 40%で 24 時間乾燥の後付着試験を行なった。

(2) 接合面に平行方向の透水

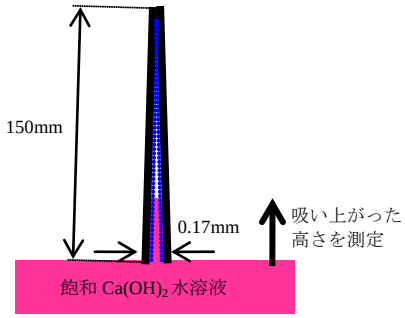
試験の概要を**図－2** に示す。基材-2 の 150×40mm 面（カット面）を (1) 同様に研磨・プライマーを施工した。150×150×40mm 型枠にセットして JIS R 5201 に規定するテーブルバイブレータで 30 秒間加振して打継ぎ材料を打設した。(1) と同様に養生の後，JIS A 1404 に準拠して，但し水圧 300kPa，透水時間 3 時間として 150×150mm 面から透水試験を行なった。



図－1　接合面に垂直方向の透水試験概要



図－2　接合面方向の透水試験概要



図－3　微細スリット吸上げ試験概要

3.8 微細スリット吸上げ試験

プライマーによる濡れと微細空隙への投錨の助長への影響を評価するため，微細スリット吸上げ試験を行なった。プライマーとして AS, AA+, EVA, PVOH, BVOH-C, DASS, EOAE について無塗布の PL と比較した。BVOH-C

については溶液濃度をそれぞれ 0.5 倍, 3 倍とした水準についても試験を行なった。試験の概要を**図－3** に示す。内側となる面にプライマーをそれぞれ 35g/m^{2}塗布した 150×80mm のガラス板 2 枚を合わせ，上端は閉じ，下端にスペーサーを挟み 0.17mm の隙間を設けた。フェノールフタレインで呈色させた飽和水酸化カルシウム水溶液に下端を漬け，吸い上がった高さを 5 箇所にて測定し平均値で評価した。

4. 実験結果及び考察

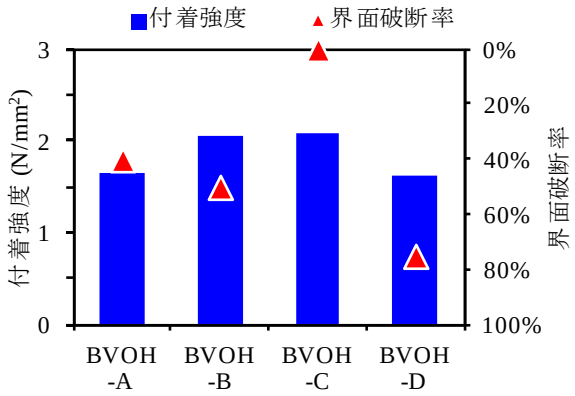
4.1 プライマー膜水洗後の付着試験結果

プライマー膜水洗の有無による付着試験における付着強度と界面破断率の結果を**図－4** に示す。以下すべての付着試験において, 界面破断率は軸を反転して表示する。また試験値は特に示さない限り 4 箇所における試験の平均値で示す。

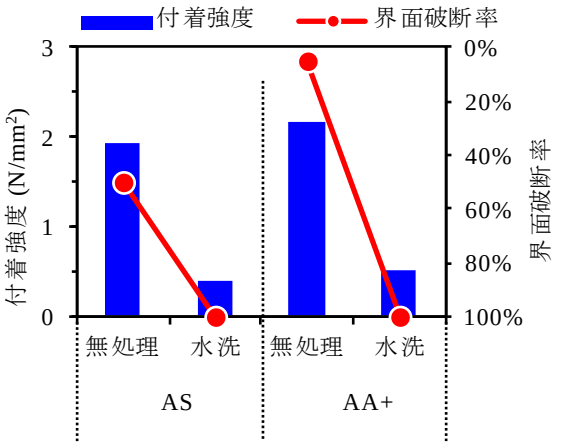
プライマーAS，AA+とも，水洗処理を行うことにより著しい付着強度の低下と界面破断率の増加が認められた。吸水調整プライマーは乾燥して造膜する過程で，ポリマー粒子が融着して粒子表面を覆う界面活性剤（乳化剤）が表面に押し出されて配向することが知られている。造膜したポリマー膜自体はある程度の耐水性を有するが，界面活性剤は水洗により除去されたと考えられる。本結果より，界面活性成分が打継ぎ材料の付着一体化に大きく寄与していることが示唆される。

4.2 打継ぎプライマーの付着試験結果

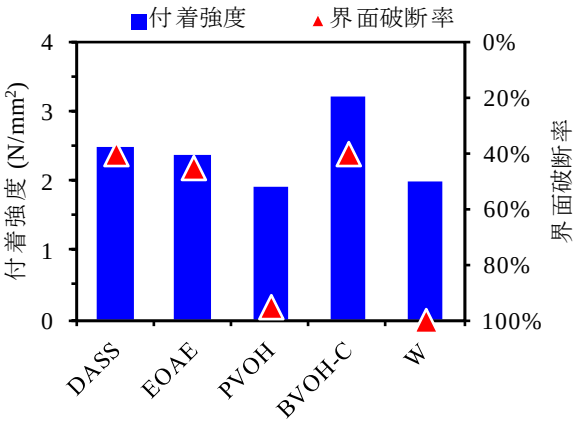
打継ぎ一体化向上の可能性を鑑みて界面活性能を有す



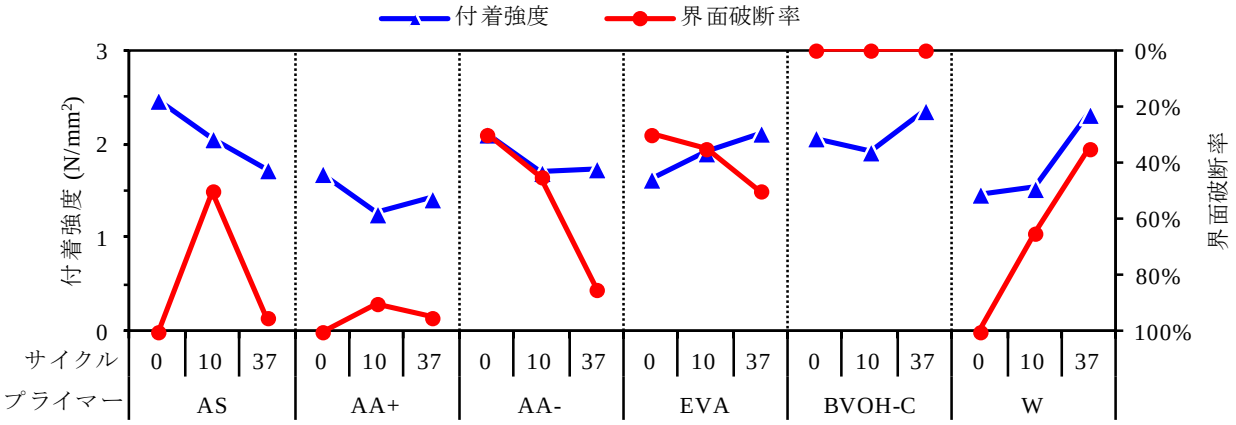
図－5　打継ぎプライマーの付着試験結果



図－4　プライマー膜水洗の有無による付着試験結果



図－6　打継ぎプライマーの付着試験結果
（各種打継ぎプライマーの比較）

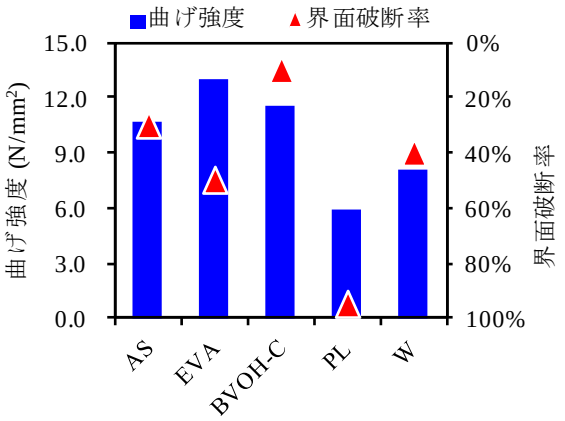


図－7　乾湿繰返し負荷後の付着試験結果

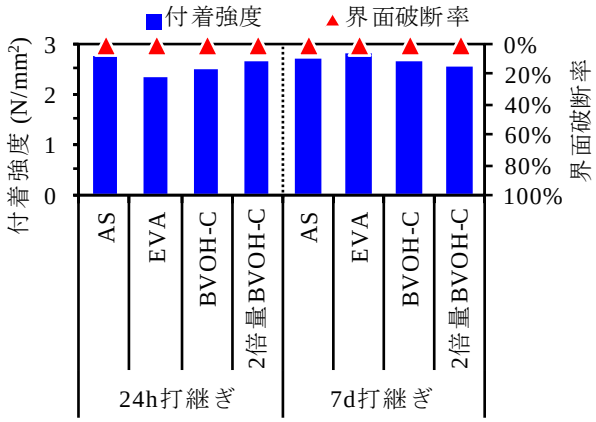
るプライマーの比較試験を行なった結果を**図－5**，**図－6**に示す。BVOH の比較では部分ケン化型で水溶液粘度の低い（重合度が低い）BVOH-C で付着強度が高く，界面破断率の低い結果となった。これは水溶性に優れるため打継ぎ材料を施工した際に速やかに溶解して効力を発揮したためと考えられる。その他の打継ぎプライマーとの比較においても BVOH-C は高い付着強度と界面破断率の低さから優れた一体性を示した。以後の付着性能の評価試験においては打継ぎプライマーとして BVOH-C，及び各種吸水調整プライマーの比較を行なった。

4.3 乾湿繰返し負荷後の付着試験結果

図－7 に乾湿繰返し負荷を加えた過程での付着性能の変化について試験した結果を示す。W では初期の一体性は低いものの乾湿繰返しの進行に伴い付着強度，界面破断率ともに改善傾向となった。これは水分の供給によって水和が進行し界面付近の結晶成長が促進されたためと推定される。また吸水調整プライマーはいずれも乾湿繰返し進行により界面での破断が増加する傾向にあり，アクリルを含むものはさらに付着強度も低下する傾向にあった。これは界面に存在するプライマー膜が水分の供給により膨潤・軟化する影響によるものと考えられる。それに対し打継ぎプライマーBVOH-C は乾湿繰返し過程で一貫して高い一体性を示した。



図－8　打継ぎ曲げ試験結果



図－9　打設タイミングを変えた付着試験結果

4.4 打継ぎ曲げ試験結果

図－8 に打継ぎ曲げ試験結果を示す。ここで試験値は各水準につき 3 本の試験体の平均値とした。プライマー不使用の W，PL に比較し，各種プライマーの使用によりいずれも著しい曲げ強度の向上が認められた。さらに打継ぎプライマーBVOH-C では界面破断率も低く，曲げ載荷に対しても一体性の向上が示された。

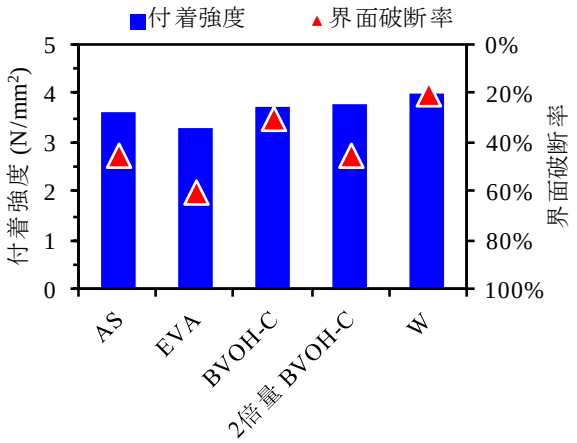
4.5 打設タイミングを変えた付着試験結果

図－9 にプライマー塗布から打継ぎ材料打設までのタイミングを変えた付着試験の結果を示す。吸水調整プライマー，打継ぎプライマーBVOH-C ともに打継ぎ材料打設まで埃のつかない環境下にあればプライマー塗布から 7 日経過後に打設打継ぎを行なった場合においても安定した付着一体性を示した。

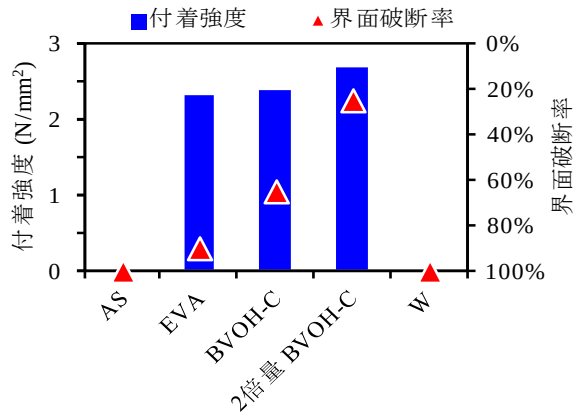
4.6 透水負荷後の付着試験結果

透水試験は各水準につき 3 体の試験体について行い，各試験体につき 3 箇所の付着試験を実施した。また結果は 3 体×3 箇所の計 9 個の試験値の平均値で評価した。

図－10 に接合面に垂直方向の透水負荷後の付着試験結果を示す。W，各プライマーともに高い付着強度を示したが， EVA では界面破断率の増加が認められた。



図－10　接合面垂直方向の透水負荷後の付着試験結果



図－11　接合面平行方向の透水負荷後の付着試験結果

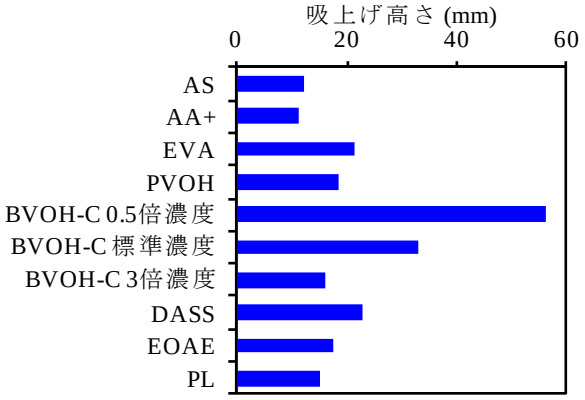
図－11 に接合面に平行方向の透水負荷後の付着試験結果を示す。W，AS は透水負荷中に接合面から割れてしまった。EVA，BVOH-C とも高い付着強度を示したが，EVA ではほとんど界面からの破断となった。BVOH-C は界面に厳しい水圧が作用した場合においても比較的界面破断率が低く，2 倍量塗布したものはさらに界面破断率の改善が認められた。

これらの結果は，吸水調整プライマーでは水圧によりプライマー膜が膨潤・軟化するのに対し，打継ぎプライマーでは界面を隔てる膜が存在せず，直接的な付着を助長しているためであると考えられる。

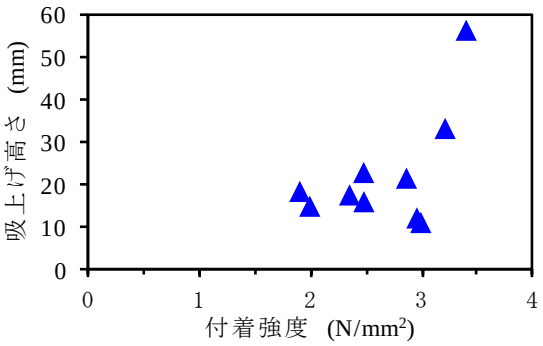
4.7 微細スリット吸上げ試験

図－12 に微細スリットへの飽和水酸化カルシウム水溶液の吸上げ高さの結果を示す。BVOH-C は従来の吸水調整プライマー及びその他の打継ぎプライマーの候補のいずれよりも著しく吸上げ高さの増加が認められた。

一般に一定の径の毛細管における吸上げ高さは，液体の表面張力と接触角によって決まる。各プライマー塗布による吸上げ高さの変化は，プライマーによる液体の表面張力や接触角への影響と考えられる。



図－12　微細スリット吸上げ試験結果



図－13　吸上げ高さと付着強度の関係

吸上げ高さと 3.3 (2)の条件で行なった付着試験における付着強度との関係を**図－13** に示す。概ね吸上げ高さの増加に応じて付着強度の向上の傾向が認められた。これより打継ぎプライマーの一体性の向上は打継ぎ材料の投錨の助長による可能性が示唆された。

5. まとめ

(1) 吸水調整プライマーの水洗後の付着試験より，プライマーが含有する界面活性成分が打継ぎ材料の付着一体化に大きく寄与していることが示唆された。

(2) 界面活性成分に打継ぎ一体化向上への寄与を期待して各種界面活性成分をプライマーとして比較試験を行なった結果，BVOH のうち特に水溶性に優れる BVOH-C が高い付着一体性を示した。

(3) BVOH-C をプライマーとして使用した打継ぎは乾湿繰返し負荷，透水負荷に対しても高い一体性を保持した。また曲げ載荷においても高い一体性を示した。

(4) 吸水調整プライマー及び打継ぎプライマーとも塗布から打継ぎ材料打設まで埃のつかない環境下にあれば塗布から 7 日経過後に打継ぎを行なった場合においても安定した付着一体性を示した。

(5) 微細スリットへの飽和水酸化カルシウム水溶液の吸上げ高さの増加に伴い付着強度の向上が認められた。これより打継ぎプライマーによる付着一体性の向上は打継ぎ材料の投錨促進による可能性が示唆された。

参考文献

1) 日本コンクリート工学会編：コンクリート診断技術'14，コンクリート工学会，pp.252，2014

2) 阿部　宏，平居孝之，本橋健司：セメントモルタル塗り用吸水調製材の接着機構に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.51，pp.62-67，1997

3) 阿部　宏，本橋健司：モルタル塗り用吸水調製材による接着性向上メカニズムに関する研究：その 2 熱重量分析による接着界面におけるセメント水和程度の追跡，日本建築学会大会梗概集，pp.1337-1338，1994

4) 小俣一夫：塗り材料の基礎知識，工文社，pp.22-59，1991 改訂第 1 版

5) 例えば，土木学会編：コンクリート構造物用断面修復材の試験方法（案）（JSCE-K 561-2013），2013 年制定コンクリート標準示方書[規準編]土木学会規準および関連規準，pp.458-464，2013