

論文 養生方法の違いによるポリマーセメントコンクリートの強度および耐久性向上効果に関する検討

高木智子*1・橋本 学*2・渡邊有寿*3・森本正和*4

要旨：本検討では、ポリマーセメントモルタルおよびポリマーセメントコンクリートのうち、ポリマーが有するガラス転移温度および最低成膜温度に着目した強度向上に関する検討を行った。その結果、最低成膜温度以上の温度履歴を与え、乾燥養生を行うことでポリマーセメントモルタルの引張強度の向上に寄与することが確認された。さらに、ポリマーセメントコンクリートにおいても同様の養生を行うことで、引張強度の向上を確認するとともに、普通コンクリートの1.6倍の耐摩耗性が得られることが確認された。

キーワード：ポリマーエマルジョン、ガラス転移温度、最低成膜温度、乾燥養生、引張強度、耐摩耗性

1. はじめに

ポリマー混和剤（以下、ポリマー）には、ポリマー粒子を溶媒に分散させたポリマーエマルジョンがある¹⁾。これをモルタルに添加したポリマーセメントモルタル（以下、PCM）は、引張強度の向上が実現できること²⁾や、耐摩耗性、耐凍害性といった耐久性の向上が図られることが既往の研究より明らかとなっている³⁾。そのため、PCMは、補修材料や表面被覆材料として適用されることが多い³⁾。これまで、PCMやポリマーセメントコンクリート（以下、PCC）の養生は、モルタルおよびコンクリートの特性に合わせ、20℃環境下での気中養生や二次製品を想定した蒸気養生が実施されてきたが、ポリマーが有するガラス転移温度（以下、T_g）や最低成膜温度（以下、MFT）といったポリマー自体の物性に着目した検討事例は少ない。さらに、それらの諸性状は主にモルタルとして確認されたもので、粗骨材を有するコンクリートに添加したPCCの事例はほとんどない。PCMと同様にPCCにおいても耐久性を得ることが可能となれば、コンクリートで打替えが必要な箇所や新設部材への適用が可能となる。また、ポリマーの添加によってコンクリートの引張強度（ひび割れ発生強度）を著しく向上できれば、UFCと同じ思想⁴⁾で引張強度を部材耐力の一部として設計に組込むことが可能となるため、部材厚を薄くできるなどといった合理的な構造形式が実現できる可能性がある。また、コンクリート自体の引張強度を安定的に向上することができれば、温度ひび割れの発生リスクを低減することも可能となる。

本検討では、T_gやMFTといったポリマー自体の物性に着目した検討を行い、PCMの最も曲げ強度向上効果を発揮する養生方法を確認した。次に得られた知見による

養生方法にて、PCCの引張強度の向上に加え耐久性の向上効果についても確認した。

2. ポリマーエマルジョンの特性

一般に、ポリマーはT_g以下の環境では、ガラス状態のまま存在し、T_g以上の温度を与えると、粒子が熔融し始め、ガラス体からゴム状態に変化する。さらに、ゴム状態のポリマーにMFTを超える温度を与えることで、ゴム状態である粒子が連続した塗膜（以下、フィルム）になる。さらに、ポリマー中に含まれる水分（溶媒）を蒸発させることで、より強固なフィルムとなることが分かっている⁵⁾。JIS A 1171「ポリマーセメントモルタルの試験方法」⁶⁾では、ポリマーによるフィルムの形成を促す目的で、21日間の気中養生が定められている。ポリマーのMFTは、一般にT_g以上であり、一度T_g以上もしくはMFT以上の温度を与え、フィルム化したポリマーを再び冷却しても粒子には戻らず、熔融した状態を保持してガラス状態に戻ることが分かっている⁵⁾。

このようなポリマーの特性を活かし、フィルム化した状態でモルタルやコンクリート中の空隙等を埋めることで、界面の付着強度が上がり、引張強度（ひび割れ発生強度）が向上する可能性があると考えられる。

3. PCMでの検討

3.1 使用材料および配合

UFCと同等の高い引張強度（ひび割れ発生強度）を達成することを目的に、水セメント比30%の高強度モルタルを基準として実験を行った。

PCMの使用材料を表-1に、配合を表-2に示す。セメントには普通ポルトランドセメントを用いた。細骨材

*1 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 研究員 工修(正会員)

*2 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 工修(正会員)

*3 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 工修(正会員)

*4 (株)日本触媒 機能性化学品事業部 機能性化学品研究部 主任研究員 工修

には硅砂7号を用いた。混和剤としては、ポリカルボン酸化合物の高性能減水剤（以下、SP）およびアルコール系の消泡剤（以下、DA）を使用した。

本検討では、ポリマーのTgおよびMFTに着目した検討を行うため、Tgの幅が広いポリアクリル酸エステル（以下、PAE）を採用した。このうち、TgおよびMFTの違いがフレッシュ性状や硬化性状に与える影響を確認するため、80℃と50℃の異なる2種類のTgのポリマーを用いて検討を行った。

Tgが80℃のポリマー（P80）をセメント質量に対して20%添加したケースを「P80-20」、Tgが50℃のポリマー（P50）を20%添加したケースを「P50-20」とした。なお、ポリマーを添加しないケースは「P80-0」、「P50-0」とした。PCMの配合は、ポリマーの固形分（以下、Ps）を外割とし、Psとセメントの質量比をポリマーセメント比（Ps/C）とした。なお、ポリマーの溶媒（以下、Wp）を単位水量から減ずることで、ポリマーを添加した場合においても水セメント比（W/C）が一定となるようにした。

3.2 実験方法および養生手順

表-3に示す内容でモルタルでの検討を行った。モルタルの練混ぜには、モルタルミキサを使用し、セメント、細骨材を投入した後に30秒間の空練りを行った。その後、水、混和剤、ポリマーを投入し5分間の練混ぜを行った。供試体は、圧縮強度用の供試体としてφ50×100mm、曲げ強度用の供試体として□40×40×160mmを用い、翌日に脱型しそれぞれの養生を行った。

養生条件の一覧を表-4に示す。本実験の養生温度の条件は、Tg以上かつMFT以下の温度を与える目的で「Tg以上」、Tg以上かつMFT以上の温度を与える目的で「MFT以上」とした。さらに、乾燥養生の有無をパラメータとした。封緘養生は相対湿度80%環境にて養生を実施したのに対し、乾燥養生は相対湿度50%環境にて養生を実施した。なお、P80、P50のケースそれぞれで積算温度が同等となるよう養生時間を調整し、養生終了後すぐに強度試験に供した。P50を用いたケースは曲げ強度のみを確認した。

強度試験後、供試体中心部において走査型電子顕微鏡（以下、SEM）による観察を行い、各養生条件における水和組織を確認した。

3.3 実験結果

(1) フレッシュ性状

フレッシュ性状を表-5に示す。P80-0ではSPを使用した。ポリマーを添加したケースでは、SPを添加しなくともモルタルフローがポリマーを添加していないケースと比較して平均値がP80のケースで274mmから319mmへ、P50のケースで253mmから350mmへと約40mm以上大きくなった。これは、溶媒に含まれる界面

表-1 使用材料

材料	記号	種類
水	W	上水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント、密度3.16g/cm ³
細骨材	S	硅砂7号、密度2.61g/cm ³
混和剤	P80	ポリマーエマルジョン、Tg=80℃、MFT=約100℃ 固形分40.5%、Ps：固形分、Wp：溶媒
	P50	ポリマーエマルジョン、Tg=50℃、MFT=58℃ 固形分40.3%、Ps：固形分、Wp：溶媒
	SP	高性能減水剤、ポリカルボン酸系化合物
	DA	消泡剤、アルコール系

表-2 モルタルの配合

ケース	Ps/C (%)	単位量 (kg/m ³) 内割						外割
		W	Wp	C	S	SP	DA	
P80-0	0	283	添加なし	943	1038	9.4	9.4	添加なし
P80-20	20	6	277			添加なし	9.4	189
P50-0	0	283	添加なし			9.4	9.4	添加なし
P50-20	20	4	279			添加なし	4.7	189

表-3 実験内容（モルタル）

ケース	モルタルフロー	空気量	圧縮強度	静弾性係数	曲げ強度	SEM観察
P80-0	○	○	○	○	○	○
P80-20	○	○	○	○	○	○
P50-0	○	○	—	—	○	—
P50-20	○	○	—	—	○	—

表-4 養生条件

ケース	Tg	MFT	Tg以上		MFT以上	
			封緘	乾燥	封緘	乾燥
P80	80℃	約100℃	90℃48h →20℃88h (7440℃・h)		90℃48h →100℃24h (7440℃・h)	
P50	50℃	58℃	50℃48h →20℃60h (4680℃・h)		50℃48h →65℃24h (4680℃・h)	

表-5 フレッシュ試験結果

ケース	モルタルフロー (mm)	平均 (mm)	空気量 (%)
P80-0	277×270	274	5.4
P80-20	320×318	319	3.7
P50-0	253×253	253	4.2
P50-20	354×345	350	4.5

活性剤の分散効果によるものと、ポリマーの粒子がボールベアリングおよびマイクロファイラー効果を発揮したことによるものと推察される。

(2) P80を用いた圧縮強度および静弾性係数

P80を用いた圧縮強度および静弾性係数の結果を図-1に示す。圧縮強度は、70N/mm²から90N/mm²の範囲でばらつきがあるものの、TgおよびMFTといった養生温度の違いや乾燥養生の有無に関わらずポリマーの有無による強度向上は確認されなかった。

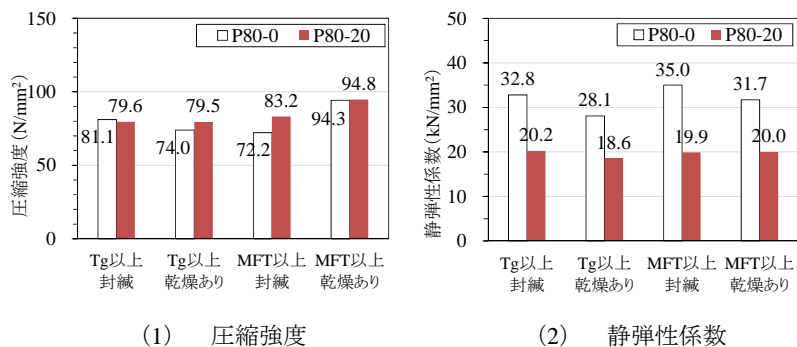


図-1 P80 を用いた強度試験結果

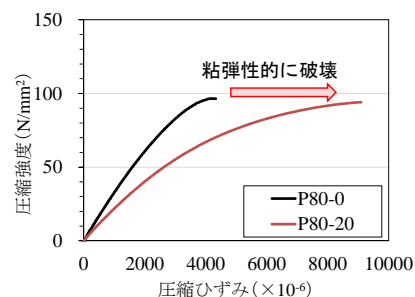


図-2 圧縮強度と圧縮ひずみの関係

一方、静弾性係数は、ポリマーを添加することで大きく低下する結果となった。これは、図-2 に示すように、ポリマーの添加によりひずみが増大し、粘弾性的に破壊するためと考えられる。

(3) P80 を用いた曲げ強度

P80 を用いた曲げ強度は、図-3 に示すように、ポリマーを添加せず封緘養生を行ったケースは養生温度に依らず、11N/mm²程度となった。一方、乾燥養生を行ったケースは封緘養生のケースと比較して 8.0N/mm²程度に低下する結果が得られた。本実験では、乾燥養生を行っていることから、セメントの水和に必要な水分の不足による強度低下が懸念される。しかし、乾燥養生の前に蒸気養生を実施しているため、水分の供給は不足しておらず、強度は最終強度に達していると考えられる。今後、詳細な分析が必要であるが、100℃の乾燥養生によって供試体に微細ひび割れが発生したものと考えられる。

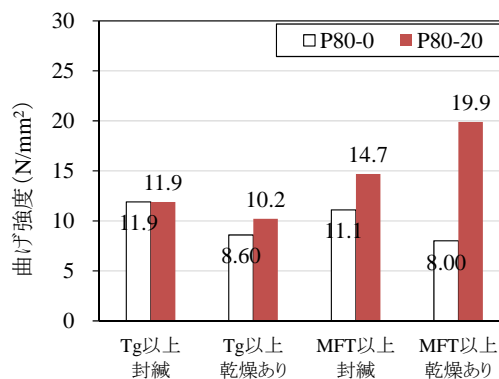


図-3 P80 を用いた曲げ強度試験結果

Tg 以上の温度履歴を与えた場合、ポリマーによる強度向上効果は確認されなかったが、MFT 以上の温度履歴を与え封緘養生を行った場合、P-0 の 11.1N/mm² に対して 14.7N/mm² と 1.3 倍の強度向上効果が確認された。さらに、MFT 以上の温度履歴を与え乾燥養生を行った場合、P-0 の 8.0N/mm² に対して 19.9N/mm² と 2.5 倍の強度向上効果が得られた。これは、供試体を乾燥させることによってポリマーの溶媒が蒸発し、フィルム化した状態で空隙や骨材の界面を埋めたことによるものと考えられる⁵⁾。

(4) P50 を用いた曲げ強度

P50 を用いた曲げ強度試験結果を図-4 に示す。MFT 以上の温度履歴を与え、乾燥養生を行った場合、P50-20 は P50-0 と比較して 8.37N/mm² に対して 17.8N/mm² と 2.1 倍の強度向上効果が得られた。また、P80 とは異なり、Tg 以上の温度履歴を与えた場合においても、乾燥養生の有無に依らず、P50-0 が 8.42N/mm² に対して P50-20 が 12.6N/mm²、P50-0 が 9.02N/mm² に対して P50-20 が 12.9N/mm² とそれぞれ 1.5 倍および 1.4 倍の強度向上効果が得られた。なお、MFT 以上の温度履歴を与えた後に封緘養生を行ったケースは、Tg 以上の温度履歴を与えた

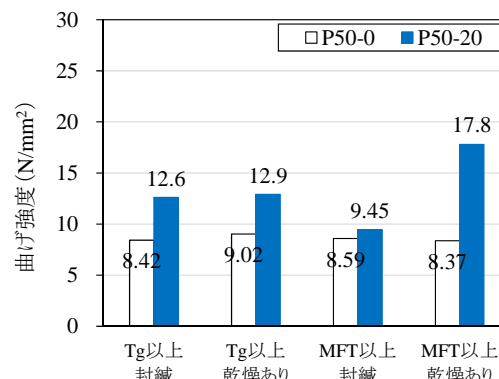


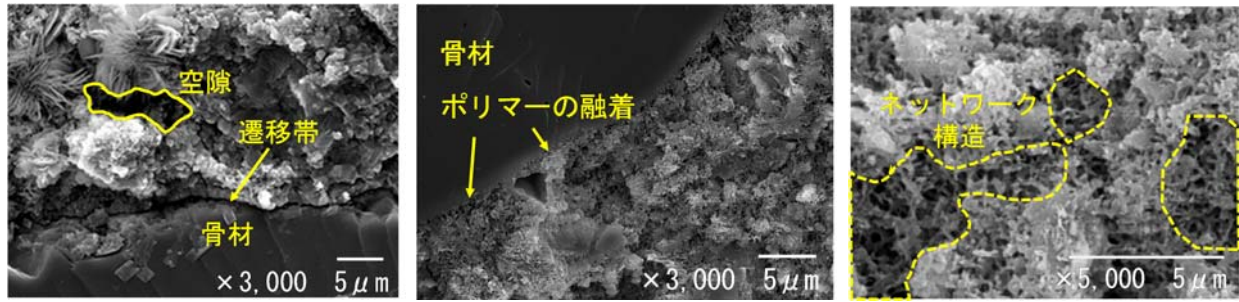
図-4 P50 を用いた曲げ強度試験結果

ケースよりも強度が低下した。この理由については今後、詳細な分析が必要であるが、ポリマー粒子の弾性率が P80 よりも P50 の方が小さいことも一因として考えられる。

以上の結果より、ポリマーの効果を発揮させるためには、「MFT 以上」の温度履歴を与えることに加え、「乾燥養生」が必要であることが確認された。曲げ強度（曲げひび割れ発生強度）が 20N/mm²程度という結果は、既存の UFC (12.4N/mm²)⁴⁾以上の曲げ強度であり、安定的に同等の強度が得られるのであれば、構造設計時に反映できる可能性があると考えられる。

(5) SEM による観察

MFT 以上の温度履歴を与えれば、前述のとおり、ポリ



(1) ポリマー無し

(2) MFT 以上, 乾燥あり

(3) 拡大図

図-5 SEM 観察写真

マー粒子がガラス体からフィルムに変化し、フィルムに変化したポリマーは、骨材等に融着してポリマーのネットワーク構造を形成するため、密実な組織が形成され、強度向上につながると考えられている²⁾。本検討では、ポリマーのネットワーク構造に着目し観察を行った。

P80-0 および P80-20 について「MFT 以上」で乾燥養生を実施したケースにて、SEM による観察を行った結果を図-5 に示す。

ポリマーを添加していない (1) は、骨材とペーストとの界面に遷移帯の存在が確認される。さらに、ペースト中の空隙についても確認される。P80 のポリマーを添加し、MFT 以上の温度履歴を与え乾燥養生を行った (2) は、骨材界面の遷移帯にポリマーが融着し、遷移帯が密実になっている状態が確認される。(2) を拡大した (3) では、モルタル全体およびモルタル中のセメントの水和によって形成される空隙がポリマーのネットワーク構造によって充填している状態が確認された。このネットワーク構造は供試体の内外に関わらず供試体全てで確認された。これは、MFT 以上の温度を与えることによりポリマーがモルタル全体にフィルム化し、ペースト中の空隙にもポリマーが融着したためであると考えられる。すなわち、ポリマーの添加による強度向上のメカニズムとしては、硬化体内部で破壊の起因となる遷移帯がポリマーの融着によって強固になるためと考えられる。

4. PCC での検討

PCM での検討結果をもとに、ポリマーをコンクリートに添加した場合のフレッシュ性状や硬化性状、さらには、耐久性に与える影響について確認すべく、P80 および P50 を用いて物性を取得した。

4.1 使用材料および配合

PCC の使用材料を表-6 に示す。ここでは、ポリマーの特性を活かし、汎用的に PCC を適用することを目的に、W/C=55%の一般的な配合を採用した。セメントには普通ポルトランドセメントを用い、ポリマーには、PCM での検討と同じものを使用した。コンクリートの配合を

表-6 使用材料 (コンクリート)

材料	記号	種類
水	W	上水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント, 密度 3.16g/cm ³
細骨材	S	山砂, 千葉県君津産, 密度 2.61g/cm ³
		砕砂, 東京都青梅産, 密度 2.65g/cm ³
		山砂: 砕砂=23:77
粗骨材	G	碎石, 東京都青梅産, 密度 2.65 g/cm ³ 粗骨材最大寸法: 20mm
混和剤	P80	ポリマーエマルジョン, 固形分 40.6%, Tg: 80°C MFT: 約 100°C, Ps: 固形分, Wp: 溶媒
	P50	ポリマーエマルジョン, 固形分 40.3%, Tg: 50°C MFT: 58°C, Ps: 固形分, Wp: 溶媒
	AD1	AE 減水剤, 主成分: リグニンスルホン酸塩, メチルカルボン酸塩とポリカルボン酸系化合物
	AD2	AE 剤, 主成分: 樹脂酸塩
	AD3	空気調整剤, ポリアクリレングリコール誘導体
混和剤	VIS	無機系増粘剤

表-7 実験内容 (コンクリート)

ケース名	スランプ	空気量	圧縮強度	静弾性係数	割裂引張強度	すり減り	収縮
P-0	○	○	○	○	○	○	○
P-80	○	○	○	○	○	○	○
P-50	○	○	○	○	○	-	○

表-8 養生方法 (コンクリート)

P	脱型	養生方法
P-0, P-80	1 日	90°C48hr 蒸気, 100°C48hr 乾燥
P-50		50°C48hr 蒸気, 65°C96hr 乾燥

表-9 に示す。ポリマーを添加しない普通コンクリートは、スランプ 8.0cm, 空気量 4.5%を目標値とした。ポリマーを添加したケースは、モルタルでの検討と同様に、Ps/C=20%でポリマーを添加した。前述の PCM での知見より、ポリマーの高い減水効果を考慮し、本実験では、ポリマーを使用した際の過度な材料分離を抑制するために、PCC の配合については、無機系の増粘剤 (VIS) を添加した。

4.2 実験方法および養生手順

表-7 に示す内容でコンクリートでの検討を行った。

表-9 コンクリートの配合およびフレッシュ試験結果

ケース名	W/C (%)	s/a (%)	Ps/C (%)	単位量 (kg/m ³) 内割									外割		フレッシュ性状	
				W	Wp	C	S	G	AD1	AD2	Ad3	Ps	VIS	スランプ (cm)	空気量 (%)	
P-0	55	48.3	0	165	添加なし	300	876	949	2.85	1.3A	添加なし	添加なし	添加なし	9.0	3.6	
P-80			20		88				添加なし	2.0A	0.90	60	23	22.0	2.3	
P-50			20		89				添加なし	4.0A	添加なし	60	23	23.0	1.9	

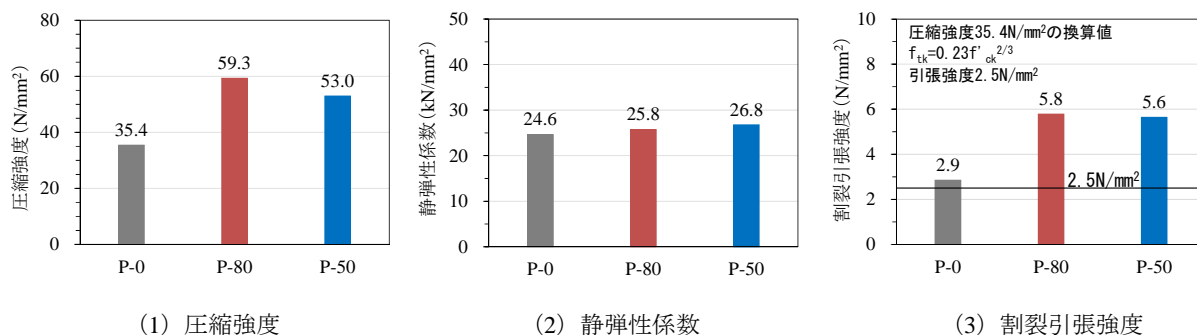


図-6 PCCの強度試験結果

コンクリートの練混ぜには強制二軸ミキサを使用し、セメント、細骨材、粗骨材を投入して30秒の空練りを行い、水、混和剤およびポリマーを投入して90秒間の練混ぜを行った。

養生方法は表-8に示すように、PCMでの検討した結果をもとに、「MFT以上」の温度履歴を与えることとし、その後、「乾燥養生」を行うこととした。この養生条件にて、P80およびP50を用いて練混ぜを行い、下記の試験を実施した。

(1) 強度試験

PCCの強度向上効果を確認するため、φ100×200mmを用いて圧縮強度試験、静弾性係数の測定および、割裂引張強度試験を行った。

(2) 収縮試験

既往の研究⁷⁾より、樹脂材料を添加したモルタルの収縮量を長さ変化試験によって測定した場合、樹脂材料を添加しない場合と比較して収縮量が増大する場合と抑制する場合の両方の結果が得られている。そこで、検討中のポリマーを用いたPCCの自己収縮および乾燥収縮を合わせた全収縮量を確認すべく、収縮量試験を行った。□100×100×400mmの供試体にひずみ計を埋め込み、凝結の始発を基長とした。

(3) すり減り試験

既往の研究²⁾より、PCMは耐摩耗性を有するとされている。そこで、PCCにおいても耐摩耗性を有していることを確認するために、(財)電力中央研究所にて考案された奥田式すり減り試験⁹⁾を採用し、幅143mm×長さ

297mm×厚さ32.5mmの供試体にコンクリートを打込み、ポリマーの有無や養生方法の違いを確認した。すり減り係数は、試験開始4時間後の供試体質量から算出した。

4.3 実験結果

(1) 強度試験

強度試験結果を図-6に示す。PCMの圧縮強度は、ポリマーなしの供試体が35.4N/mm²に対し、P80を用いた場合59.3N/mm²、P50を用いた場合53.0N/mm²と、それぞれ1.7倍、1.5倍に向上し、PCMでの結果とは異なる結果であった。これは、コンクリートの場合、モルタルと骨材の界面にひび割れが発生にすることによって破壊に至るが、PCCの場合は骨材にポリマーが融着することによって骨材界面の遷移帯が埋まり、破壊の要因である骨材周辺が強固になるためであると考えられる。

静弾性係数についても、PCMではポリマーを添加することにより、大幅に低下する結果が得られていたが、PCCではP-0と同等の静弾性係数が得られた。これは、コンクリートの弾性係数は、コンクリート中に含まれる粗骨材の影響が支配的であることから、PCCの弾性係数の低下が抑えられたものと考えられる。

割裂引張強度は、MFT以上の温度履歴を与え乾燥養生を行った供試体は、P80を用いた場合は5.8N/mm²、P50を用いた場合は5.6N/mm²とP-0の2.9N/mm²と比較してそれぞれ2.0倍、1.9倍の強度向上が確認された。

図-6(3)に圧縮強度から推定される引張強度⁸⁾を実線で示す。図より、ポリマーを添加した供試体は示方書の推定式から得られる引張強度(2.5N/mm²)よりも2倍

以上高い引張強度を発現した。今後は、様々なコンクリートに適用した際にも安定的に同様の効果が得られれば、温度ひび割れの抑制効果等に寄与する可能性がある。

(2) 収縮試験

材齢 28 日時点での収縮試験の結果を図-7 に示す。図より、ポリマーを添加したケースは、ポリマーの種類に依らず材齢 1 日時点で $700 \mu\text{m}$ 程度の急激な収縮が確認された。材齢 1 日までは給熱養生を行っておらず、ポリマーはガラス状態の粒子としてコンクリート中に存在しているものと考えられる。PCM での検討より、ポリマーの添加によって弾性変形しやすい結果となっていることから、外割りで 20% という多量のポリマーを添加した影響で、収縮応力に対して抵抗できなかったと考えられるが、硬化過程のポリマーの状態について、今後も検討が必要である。なお、材齢 2 日以降のひずみが平衡状態となっているのは、蒸気養生および乾燥養生を行った際の給熱によるものと考えられ、収縮量は収束傾向であるとされる。今後、終局ひずみについても確認を行うとともに、今回の挙動が PCC の破壊時のひび割れ発生に及ぼす影響を引き続き確認していく。

(3) すり減り試験

奥田式すり減り試験の結果を図-8 に示す。MFT 以上の温度履歴を与え、乾燥養生を行った P-80 は、ポリマーを添加していない P-0 の $419\text{mm}^3/\text{cm}^2$ と比較して $260\text{mm}^3/\text{cm}^2$ と 1.6 倍の耐摩耗性が得られた。これは、UFC の耐摩耗性に近い値である⁹⁾。

以上の結果より、MFT の温度履歴を与え、乾燥養生を実施することで、ポリマーがフィルム化した状態となり空隙や骨材の界面を埋めたためであると考えられる。

5. まとめ

ポリマーによる引張強度および耐久性の向上を目的に、養生条件に着目して検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) PCM および PCC の引張強度を向上させる目的で、ポリマーが有する物性および養生方法に着目して強度試験を実施した結果、MFT 以上の温度履歴および乾燥養生を行うことで最も引張強度（ひび割れ発生強度）向上効果を発揮した。
- (2) PCC の収縮特性については、ポリマーの種類に依らずポリマーを添加した場合は、ポリマーを添加しない場合よりも初期の収縮量が大きくなる傾向が得られた。
- (3) 奥田式すり減り試験の結果、ポリマーを添加し乾燥養生を実施したケースは、UFC に近い耐摩耗性が得られた。

参考文献

- 1) 大濱嘉彦：よくわかる「ポリマーセメントコンクリ

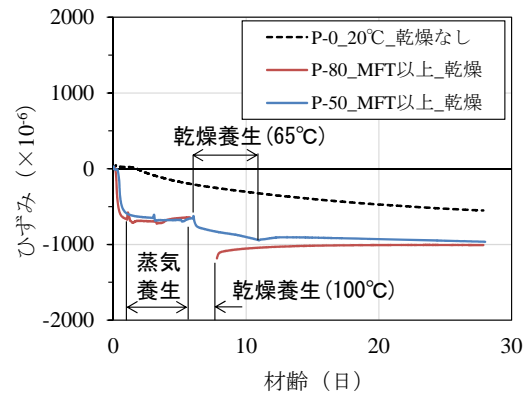


図-7 収縮ひずみ（自己収縮+乾燥収縮）

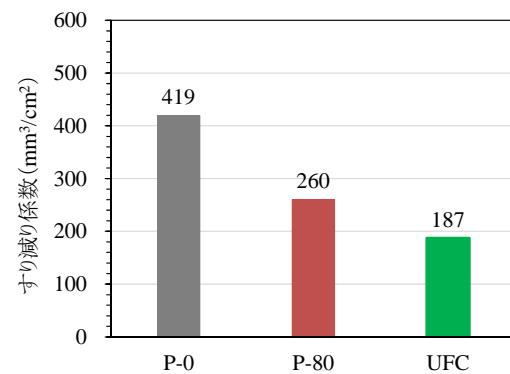


図-8 すり減り試験結果

ート/ポリマーコンクリート」の基本と応用，株式会社建築技術，2007

- 2) 林志翔：高曲げ強さを持つポリマーセメントモルタルの研究，材料，Vol.54，No.9，pp958-964，2005
- 3) 土木学会：2018年制定コンクリート標準示方書【維持管理編】，2018
- 4) 土木学会：超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針（案），2004
- 5) 室井宗一：建築塗料における高分子ラテックスの応用，工文社，1983
- 6) 日本工業規格：「JIS A 1171 ポリマーセメントモルタルの試験方法」，2016
- 7) サクセム研究会：サクセム 設計・施工マニュアル（案），2014
- 8) 山辺智典ほか：断面修復材の長期接着性能に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.439-444，2001
- 9) 土木学会：2018年制定コンクリート標準示方書【設計編】，2018
- 10) 木村有希ほか：超高強度繊維補強コンクリート製パネルのダム減勢エライニング材への適用（浜田ダム再開工工事），土木学会第73回年次学術講演会，VI-1064，2018