

論文 超吸水性ポリマーの混入がモルタルの収縮挙動に及ぼす影響

桑原 寛司*1・五十嵐 心一*2

要旨: 超吸水性ポリマー(SAP)の混入が、モルタルの自己および乾燥収縮特性に及ぼす影響について実験的に検討を行い、SAPの放水機構と関連付けながら論じた。SAPの混入により自己収縮は低減されるが、SAPが内部養生水を放出してしまいマトリックス中の水量を増大させたとしても、乾燥収縮に及ぼす影響は大きくない。内部養生水の供給により水和反応がより長期にわたって進行し、より剛な骨格形成を促す。これによって変形に対する抵抗性が増し、全収縮量は低減すると考えられる。

キーワード: 超吸水性ポリマー, 自己収縮, 乾燥収縮, 内部養生

1. 序論

超吸水性ポリマー(SAP: Super Absorbent Polymer)は、水に溶解することなく、自重の数十倍以上の水を吸収することができる高分子ゲルである。従来、SAPの物理的および化学的性質に関しては、最大の用途である介護の分野を始めとして、主に化学製品業界において性能改善が研究されてきた。しかし、SAPの優れた吸水能を活かし、機能性材料としてセメント系材料にSAPを適用することも考えられるようになってきている。既に、コンクリートの分野においては、低水セメント比のコンクリートの自己収縮を低減する内部養生材としての有用性が示されている¹⁾。これに加えて、近年、SAPは粒度分布が制御できること、および、コンクリートの練混ぜから打込み、締固めの一連の過程にて気泡とは異なり安定に存在するという点に着目した新たな展開が検討されている。例えば、比較的小さな粒子径のSAPは吸水速度が速く、フレッシュコンクリートのレオロジー特性に影響を及ぼす。これを適切に利用することによる吹付コンクリートへのレオロジー調整剤としての適用が考えられている^{2),3)}。一方、球状空隙として安定に残存することを利用して、空隙の導入による凍結融解抵抗性の改善手段^{2),4),5)}としての利用も検討されている。いずれにしても、コンクリート用SAPの製造技術や適用法は未だに確立されていないため、SAPの新たな用途展開を検討していく上で、コンクリート中での基礎的な特性に関して統一的な理解を得ることが重要である。

欧米を中心にSAPのセメント系材料への適用に関する様々な研究開発が進められている中^{6),7)}、SAPの基本的な性能の一つとして、SAPの吸水、保水および放水特性に関する議論が展開されている。例えば、Wyrzykowskiら⁸⁾はSAP内部水の放出機構に関して、セメントペーストマトリックスの組織形成と毛細管空隙内の水の移動の観点から考察している。そして、彼らは、練混ぜ時にSAP

が吸水してから1~1.5日以内に、ほぼ全ての内部水を周囲のマトリックス中に放出すると報告している。放出されたSAP内部水が化学収縮による空隙形成を補うように分配されるなら、水セメント比によって決定した初期固体粒子配置を変えることなく毛細管内に供給されると考えられる。乾燥により局所的にマトリックス中の水分が失われた場合でも、必ずしもSAPとは限らない周囲の貯水部からその位置への水分供給を行い、この場合はマトリックス水の再分配がなされる。

一方、SAPが周囲の環境の乾燥状態にとらわれずに、単純に周囲へと吐水してしまうのであれば、基本的にマトリックスの水セメント比を増大させる、もしくは、単位水量を増大させることになり、その影響が若材齢ではブリーディングとなって現れることも予想される。これに関連して、SAPがセメントペーストマトリックス中の水量を増大させる可能性を考慮し、SAPの混入が乾燥収縮挙動に及ぼす影響も検討されている。例えば、Mönnigら⁹⁾によると、SAPの混入は高強度コンクリートの乾燥収縮挙動に明確に影響を及ぼし、硬化体組織を緻密化させることにより、若材齢にてコンクリートの乾燥収縮ひずみを減少させるようである。一方、Jensenら¹⁰⁾は、SAPの混入によりセメントペーストマトリックス中の水量が単純に大きくなるため、これにより乾燥に伴う収縮量が大きくなると述べている。すなわち、単純に単位水量が増大する場合とは異なって、内部養生水として内包させた場合の乾燥収縮挙動に及ぼす影響については必ずしも意見が一致しているわけではない。

本研究においては、水セメント比およびSAP混入量の異なるモルタルを用いて、自己および乾燥収縮特性について実験的に検討を行い、SAPの若材齢期における周囲のマトリックスへの放水を考慮しながら、SAPの混入がこれらの収縮挙動に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

*1 金沢大学大学院自然科学研究科 環境デザイン学専攻 (学生会員)

*2 金沢大学理工研究域 環境デザイン学系 教授 (正会員)

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，比表面積：3310cm²/g）および石川県手取川産の川砂（密度：2.61g/cm³，吸水率：1.48%）を使用した。水セメント比をそれぞれ0.28, 0.40 および 0.55 とし，セメント：砂 = 1：2のモルタルを練り混ぜた。水セメント比0.28および0.40のモルタル供試体に対しては，混和剤としてポリカルボン酸エーテル系の高性能減水剤を用い，セメント質量に対してそれぞれ 2.2% および 0.6% 添加した。使用したデンマーク産の SAP はコンクリートの内部養生用に開発されたもので，アクリルアミド・アクリル酸共重合体（密度：1.25g/cm³）のほぼ単一粒度の粒子である。この SAP は乾燥時の質量の約 13 倍の吸水能を有し，吸水前の平均粒子径は約 200μm 程度，吸水後には約 500μm 程度にまで膨潤する¹¹⁾。図-1 に SAP の吸水前および吸水後の様子を示す。SAP の混入量は，SAP の自己収縮抑制機能と連行空気代替性および過剰混入による強度低下を考慮して，吸水後の SAP の体積がセメントペーストマトリックス全体積に対して 3%（モルタル体積に対して 1.5%）および 10%（同 4.8%）となるようにした。SAP の吸水量分の水（内部貯水）はあらかじめ練混ぜ水に加えて練り混ぜた。さらに，比較のため SAP を混入していないモルタル供試体も作製した。

2.2 長さ変化試験

ASTM C 1698-09¹²⁾に従い，ポリエチレン製のコルゲートチューブ（直径：約 30mm，長さ：約 420mm）供試体を作製し，密封養生下での長さ変化測定用供試体とした。打込み後，20℃の恒温室内にて水平に静置し，図-2 に示した長さ変化測定装置を用いて，供試体の長さ変化を継続的に測定した。本装置では打込み直後からの変形についてはレーザー変位計により測定し，硬化後の長さ変化は接触式のダイヤルゲージにて測定した。予備試験としてセメントペーストの凝結試験を行い，始発時を長さ変化の始点とした。

また，密封養生後に乾燥を受ける供試体として，直径約 30mm，長さ約 390mm の円柱供試体を作製した。打込み後 24 時間にて脱型し，気中養生（温度：20±2℃，湿

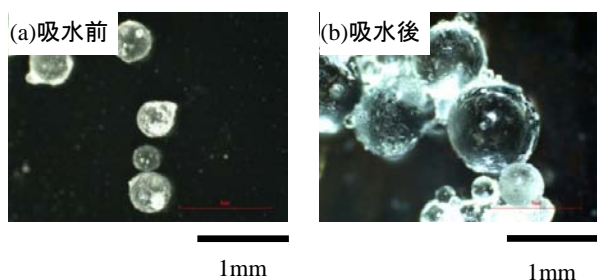


図-1 使用した SAP の吸水前後の様子

表-1 養生条件

養生条件	材齢(日)		
	1	7	28
自己収縮	密封		
自己および乾燥収縮	密封	気中	
自己および乾燥収縮	密封		

度：60±5%）を行った。一部の供試体についてはビニール袋を用いて密封状態を材齢 7 日まで保持し，この間の長さ変化を測定した後，気中養生を行った。気中養生を行った供試体の長さ変化はダイヤルゲージを用いて測定した。また，以上の養生条件を表-1 に示す。

2.3 反射電子像の画像解析による水饱和度測定

材齢 1 日，すなわち脱型直後の円柱供試体高さの中央部から直径 100mm×高さ 50mm 程度の円盤型試料を切り出し，エタノールに 24 時間含浸して水分と置換し，t-ブチルアルコールを用いてさらに溶媒置換を行い，試料内部の水分を t-ブチルアルコールと置換した。凍結真空乾燥を行った後にエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後，耐水研磨紙およびダイヤモンド懸濁液を用いて試料表面の研磨を行った。さらに，研磨後の試料表面に金パラジウム蒸着を施して走査型電子顕微鏡試料を得た。走査型電子顕微鏡を用いて観察倍率 500 倍にて 1148×1000 画素の反射電子像を取得した。このとき，1 画素は約 0.22μm に相当する。取り込んだ反射電子像に対し，グレースケールに基づく 2 値化処理を行い，未水和セメント粒子および分解能以上の大きさの毛細管空隙（以後，粗大毛細管空隙と称す）の 2 値画像を得た。

さらに，取得した未水和粒子の面積率を計算し，対象材料のランダム性を仮定したモデルベースのステレオロジーの原理に従い，これを体積率に等しいとした。得られた体積率(V_c)および配合時のセメントの体積率(V_{c0})を用いて式(1)に基づき水饱和度 α を算出した。

$$\alpha = 1 - \frac{V_c}{V_{c0}} \quad (1)$$

3. 結果および考察

3.1 密封養生供試体における収縮挙動

図-3 は密封養生を行った供試体の収縮ひずみの経時変化を示したものである。水セメント比 0.28 の場合，SAP 体積率 3% においては，材齢 1 日程度までの自己収縮は



図-2 長さ変化測定装置

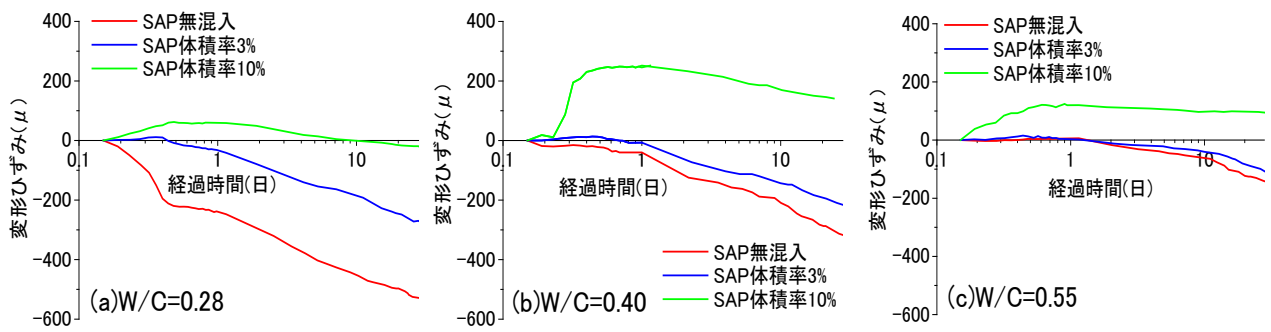


図-3 密封養生期間における変形ひずみの経時変化

大きく抑制されるが、その後は無混入のものと同様な増加傾向を示す。一方、SAP体積率10%では、初期にわずかな膨張が認められるが、同様に材齢1日以降もわずかな自己収縮傾向を示している。水セメント比0.40の場合、SAP体積率3%程度では材齢1日までの自己収縮が抑制されるが、その後は単調に増大しており、無混入との差は大きくない。一方、SAP体積率10%の供試体では初期に大きな膨張が認められ、水セメント比0.28の場合と同様に、材齢1日以降にわずかな自己収縮傾向を示した。水セメント比0.55の場合、セメントの水和反応の進行に十分な量の水がマトリックス中に存在するため自己収縮は生じず、SAP無混入およびSAP体積率3%においては、材齢1日以降に若干の収縮傾向を示すのみである。これに対して、SAP体積率10%においては、初期に膨張し、その後も収縮がほとんど認められなかった。以上より、いずれの水セメント比においてもSAPの混入により収縮が抑制され、その混入量が収縮挙動に及ぼす影響は水セメント比により異なる。

なお、自己収縮が顕著である水セメント比0.28のモルタルの配合に注目すると、膨潤後のSAP体積率10%という混入量はセメント質量の0.5%に相当し、Jensenら¹⁾により与えられている自己収縮を抑制するのに必要な内部養生水の量を満たしている。このため、材齢1日程度までの自己収縮が顕著に現れる若材齢における収縮が著しく低減されている。しかし、そのような場合であっても、材齢1日以降の収縮挙動より明らかなように、自己収縮が完全には抑制されていないことがわかる。また、こ

のことに関連して、自己収縮の抑制には不足する内部水であるSAP体積率3%でも、初期の急激な自己収縮を抑制できていることになる。

3.2 気中養生下における収縮挙動

図-4は材齢1日および7日から気中養生を行った供試体の収縮ひずみの経時変化を示したものである。水セメント比0.28の場合、材齢1日から気中養生を行うと、SAPの有無が収縮挙動に及ぼす影響はほとんど認められない。一方、材齢7日から気中養生を行った供試体においてもSAPの有無により生じた収縮量の差は大きくはないが、SAP体積率10%の収縮ひずみ差は明瞭である。水セメント比0.40においては、自己収縮と乾燥収縮の両影響を強く受けていると考えられるが、水セメント比0.28のものと同様に、材齢1日から気中養生を行ったものにおいては、SAPの有無が収縮挙動に及ぼす影響はほとんど認められない。また、材齢7日まで密封養生を行った後に気中養生を行った場合は、SAPを混入したものが無混入のものよりも収縮が若干低減されているが、概して収縮量の差は大きくないようである。水セメント比0.55の場合には、乾燥収縮による挙動であるが、材齢1日および7日から気中養生を行ったいずれの場合においても、SAPの混入による収縮の低減傾向がみられる。しかし、全体の収縮量から考えると、SAPの有無による差が最大でも100 μ 程度であり、SAPの混入が全体の収縮ひずみに及ぼす影響は大きくはないようである。

3.3 SAP混入が質量変化へ及ぼす影響

図-5は気中養生期間中の質量変化を示したものであ

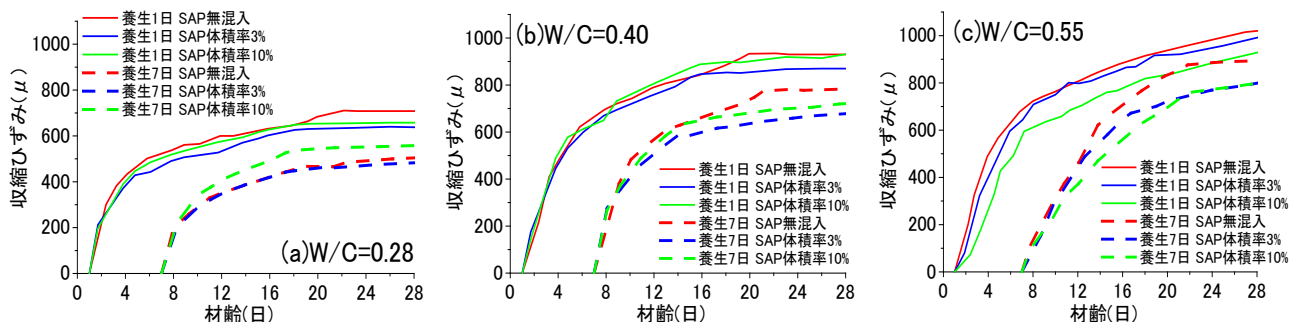


図-4 収縮ひずみの経時変化

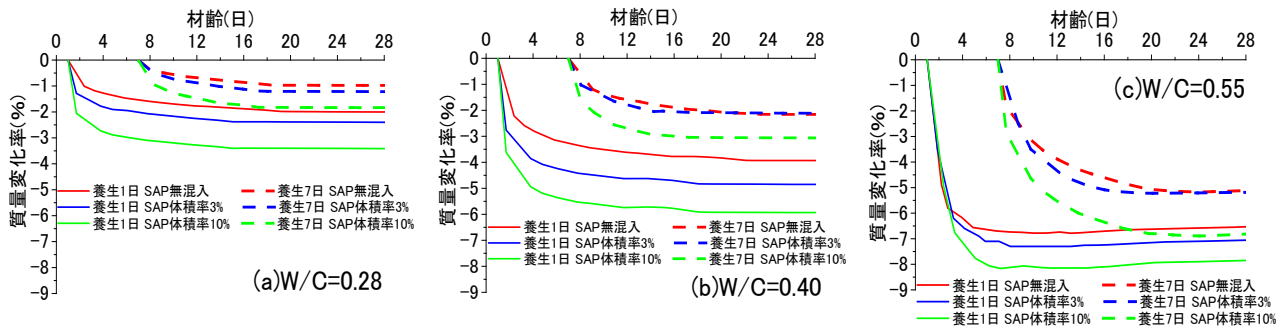


図-5 質量変化率の経時変化

る。水セメント比によらず SAP の体積率が大きくなるほど水分逸散量は多くなる。水セメント比 0.28 においては、気中養生を開始する材齢に関わらず、SAP 体積率が大きいほうが質量変化率も大きくなる。また、SAP を混入すると、乾燥初期における水分逸散量は大きくなるが、その後の質量変化は無混入のものと同様の傾向を示す。水セメント比 0.40 の場合も、材齢 1 日から気中養生を行った場合の SAP 体積率 3% および 10% 間における質量変化率の差は明瞭である。これに対して、材齢 7 日から気中養生を行った場合は、SAP 無混入と SAP 体積率 3% 間の差は小さいが、やはり SAP を多量に混入した場合の質量変化が大きくなっていることがわかる。いずれの場合においても、SAP の混入が質量変化率に及ぼす影響は、養生期間が長い方が小さくなる傾向がみられる。一方、水セメント比 0.55 の場合は、SAP 体積率 3% と SAP 無混入に注目すると、質量変化率の差は密封養生が長い方が小さくなるものの、SAP 体積率 10% においては、材齢 7 日から乾燥した場合の長期における収縮ひずみは、材齢 1 日から乾燥したものと同様に変わらない結果を示す。

3.4 収縮ひずみと質量変化率との関係

図-6 は気中養生期間の収縮ひずみと質量変化率の関係を示したものである。いずれの水セメント比においても逸散水量の増大とともに収縮ひずみが増大し、乾燥開始材齢が遅いほど同じ水分逸散量に対する収縮ひずみが大きくなることが明らかである。水セメント比 0.28 の場合、SAP を混入した方が SAP 無混入のものよりも水分逸散量が多いにもかかわらず、収縮ひずみにはほとんど差

が認められない。そのため、SAP の混入率の多い方が、同じ逸散水量における収縮ひずみが SAP 無混入のものよりも小さくなり、乾燥開始材齢を遅らせることによりこの差は小さくなることがわかる。水セメント比 0.40 の場合も同様に、密封養生を長く行うほど同じ逸散量における収縮ひずみが無混入のものよりも減少する傾向を示している。一方、水セメント比 0.55 では、同じ逸散水量に対する収縮ひずみの SAP の有無による差が密封養生期間によってほとんど変化がない。したがって、SAP を混入すると、水セメント比によらず同じ逸散量における収縮ひずみが無混入のものよりも著しく小さくなる。

3.5 全収縮ひずみの経時変化

図-7 は密封養生後に乾燥環境におかれた場合の全ひずみ変化として、自己収縮と乾燥収縮を合わせて示したものである。水セメント比 0.28 においては、乾燥開始材齢によらず、SAP の混入により変形ひずみが低減されている。水セメント比 0.40 では SAP 混入により変形ひずみが低減されているが、乾燥開始が材齢 7 日のものの方が材齢 1 日のものよりも SAP の有無による変形ひずみの差が大きいことがわかる。水セメント比 0.55 の場合も同様に、SAP 混入により変形ひずみが低減され、材齢 7 日から乾燥を開始した場合の方が SAP 混入による影響が大きい。概して、SAP 混入モルタルでは無混入のものよりも変形ひずみが低減される傾向があり、SAP の混入量が多ければ低減効果も大きいように見える。しかし、実際には SAP 体積率 10% においては、密封期間である材齢初期の膨張が顕著であり、これにより長期においてひず

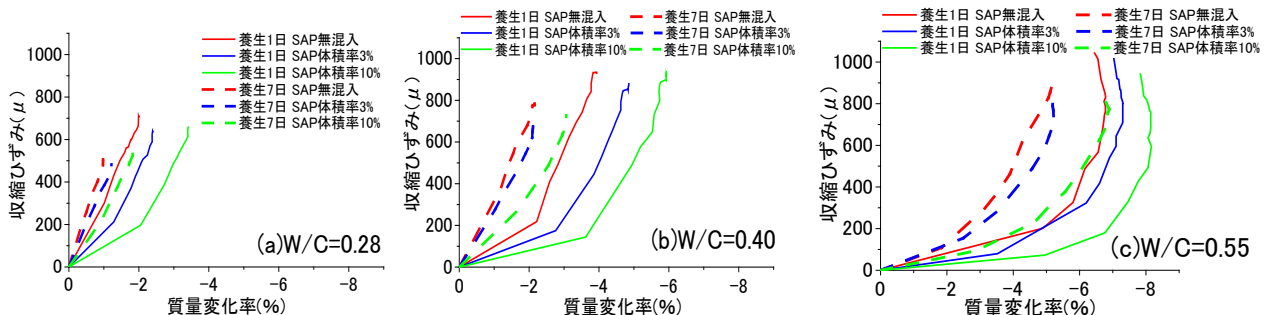


図-6 質量変化率と収縮ひずみの相関

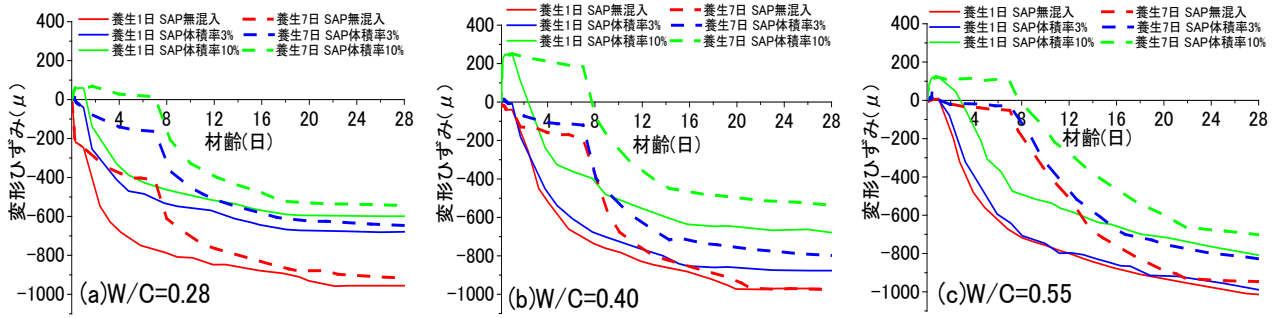


図-7 全収縮ひずみの経時変化

みに SAP の有無による差が生じていただけであるため、図-4 に示すように乾燥期間における収縮量は SAP 無混入と同程度であることに留意せねばならない。一方、乾燥開始材齢の影響に関しては、水セメント比 0.28 では材齢 12~16 日程度、水セメント比 0.40 では 16 日程度、そして水セメント比 0.55 では 20 日程度で、乾燥開始材齢 7 日の供試体の収縮が開始材齢 1 日のものに追いつく。また、概して、SAP 混入の場合は無混入に比べて乾燥開始材齢によるひずみの差は大きいようである。

前述のように、SAP の混入が乾燥収縮特性に及ぼす影響については必ずしも明らかにされているわけではない。本実験結果からは SAP の混入が乾燥収縮に及ぼす影響は大きくないと判断される。強度低下の観点から実用的な配合内で SAP 混入量が少ない場合は、早期に SAP 内部水を放出しても、周囲のマトリックス中の水量の増大は大きくないためである。また、たとえ多量の SAP 水が放出されマトリックス中の水量が増大しても乾燥収縮開始材齢を遅らせるならば、内部乾燥の急激な進行が抑制され、その間の水和の進行によって剛性が増大し、結果として収縮ひずみがわずかに低減傾向を示したと考えられる。

3.6 SAP 内部養生水の放出範囲

使用した SAP は懸濁液重合法により製造されたもので、アルカリ性溶液を吸収した場合は、比較的早い時間に内部水を放水し始める⁸⁾。前述のように、内部養生水を材齢 1 日程度で放出してしまうと考えたとき、その内

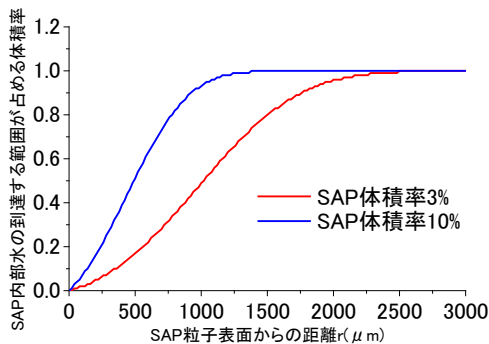


図-8 SAP 粒子表面からの距離 r とその範囲が占めるマトリックスの体積割合の関係

部水が放水しうる範囲を計算してみる。Garboczi ら¹³⁾の提案する骨材周囲の遷移帯(ITZ)体積の占める割合を導出する計算式(2)を用いると、SAP 表層から一定の厚さの殻状領域の体積(V_{ITZ})が計算できる。

$$V_{ITZ} = 1 - V_{agg} - (1 - V_{agg}) \exp[-\pi\rho(cr + dr^2 + gr^3)] \quad (2)$$

ここに、 V_{agg} は骨材の体積、 ρ は単位体積当たりの骨材粒子の個数、 c, d および g は骨材粒子半径により決定される係数¹³⁾を表す。

この骨材粒子を飽水した SAP 粒子に置き換えることで、SAP 粒子表面から任意の距離内にあるセメントペースト体積が計算される。さらに、材齢 1 日の水和度から Powers の水和反応モデルにしたがって全毛細管空隙率を算出し、SAP 粒子からの内部養生水が毛細管空隙の飽水状態を保持させ得るセメントペースト体積を計算した。

図-8 は全セメントペーストマトリックスの体積に対する SAP 粒子表面から距離 r 以内にあるセメントペースト部分の体積率を示したものである。SAP 体積率 3% の場合は、2.5mm の距離まで離れると全セメントペーストマトリックスが包含されるようになり、体積率 10% の場合は 1mm を超えるとほぼマトリックス全体が含まれるようになる。表-2 は、それぞれの水セメント比における SAP 内部水が飽水しうるセメントペースト体積率を示したものである。水セメント比が低いものほど組織が緻密であるため、SAP の内部養生水で飽水状態を維持できる範囲は大きくなる。水セメント比 0.28 の場合には、SAP の体積率によらず SAP 内部養生水でマトリックス体積の大半の空隙を満たすことが可能であり、SAP 体積率 10% においては、マトリックス全体積のいずれの部分

表-2 SAP 養生水により飽水可能なマトリックスの体積割合

	水セメント比		
	0.28	0.40	0.55
SAP体積率3%	0.72	0.36	0.24
SAP体積率10%	0.99	0.83	0.65

にも行き渡らせることが可能なほどの内部養生水を有していたことになる。一方、水セメント比 0.40 および 0.55 の場合には、材齢 1 日程度の硬化体組織は疎であるため、SAP から放出された水分が飽水する範囲はかなり小さい。

前述のように、SAP は打ち込み後の短時間のうちに内部水をほぼ放出し、その水分は数 mm の距離で移動して、自己乾燥による空隙に水分を供給しうることが指摘されている⁸⁾。図-8 および表-2 より、本研究の配合においても、Wyrzykowski ら⁸⁾の示す結果と同様な内部貯水配置および水分移動距離の空間構造となっていたと考えられる。図-3 の自己収縮抑制の結果から、水分が到達するための経路の遮断性は低かったと考えられる。また、そのような系にて乾燥を受けると、マトリックス中の水量が増大しているため逸散水量が大きくなる。しかし、これが必ずしも乾燥収縮ひずみの増大には結びついておらず、SAP 内部水の水和反応への寄与により、収縮に対する抵抗性が増し、マトリックス中の水分が多くて、全体の収縮量は小さくなったと考えられる⁹⁾。

4. 結論

本研究では、SAP の内部養生水が自己および乾燥収縮に及ぼす影響を、若材齢における放水の観点から実験的に検討した。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 自己収縮の抑制に必要とされる量より少ない量の内部養生水でも、SAP 内部水が早期に放出されることにより、水分移動が可能である材齢 1 日程度までの自己収縮は著しく低減する。
- (2) 自己収縮と乾燥収縮を同時に受けるような場合でも、SAP 混入量が自己収縮抑制程度であれば、マトリックス中の水量を増やしたとしても、乾燥収縮への影響はほとんどない。
- (3) SAP の混入はマトリックス中の水量を増大させるが、内部水が水和反応に資することで収縮に対する抵抗性を大きくし、結果として全収縮量が低減する。
- (4) SAP の混入により初期に膨張が観察され、結果としてこれが乾燥収縮を相殺するので、SAP 混入系での収縮ひずみは小さい。

謝辞

本研究の実施にあたり 2012 年度セメント協会研究奨励金および日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(C), 課題番号 21560482) の交付を受けた。ここに記して、謝意を表す。

参考文献

- 1) Jensen, O.M. and Hansen, P.F.: Water-entrained cement

based materials: I. Principles and theoretical background, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.4, pp.647-654, 2001

- 2) Jensen, O.M.: Use of Superabsorbent Polymers in Concrete, Concrete international, Vol.35, No.1, pp.48-52, 2013
- 3) Esteves, L, M.: Superabsorbent Polymers: On their interaction with water and pore fluid, Cement and Concrete Composites, Vol.33, No.7, pp.717-724, 2011
- 4) Cusson, D., Mechtcherine, V. and Lura, P.: Practical Applications of Superabsorbent Polymers in Concrete and Other Building Materials, RILEM State of the Art Reports Volume 2, pp.137-148, 2012
- 5) Laustsen, S., Hashholt, M.T. and Jensen, O.M.: A new technology for air-entrainment of concrete, Proc. of the International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, RILEM Proceedings, PRO61, pp.1223-1230, 2008
- 6) Schröfl, C., Mechtcherine, V. and Gorges, M.: Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage, Cement and Concrete Research, Vol.42, No.6, pp.865-873, 2012
- 7) Wyrzykowski, M. and Lura, P.: Controlling the coefficient of thermal expansion of cementitious materials – A new application for superabsorbent polymers, Cement and Concrete Composites, Vol.35, No.1, pp.49-58, 2013
- 8) Wyrzykowski, M., Lura, P., Pesavento, F. and Gawin, D.: Modeling of Water Migration during Internal Curing with Superabsorbent Polymers, Journal of Materials in Civil Engineering, pp.1006-1016, Aug.2012
- 9) Mönnig, S. and Reinhardt, H.W.: Results of a comparative study of the shrinkage behavior of concrete and mortar mixtures with different internal water sources, Internal RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, pp67-75, 2006
- 10) Jensen, O.M. and Hansen, P.F.: Water-entrained cement based materials: II. Experimental observations, Cement and Concrete Research, Vol.32, No.6, pp.973-978, 2002
- 11) 荒金延明, 五十嵐心一, 小池祐輝: 空間分布特性から見た超吸水性ポリマーの内部養生効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.449-454, 2010
- 12) ASTM C 1698-09: Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar, 2009
- 13) Garboczi, E.J. and Bentz, D.P.: Analytical Formulas for Interfacial Transition Zone Properties, Journal of Advanced Cement-Based Materials, Vol.6, pp.99-108, 1997