

論文 近赤外分光法によるポリマーセメント系仕上材料の組成分布評価手法

野並 優二*1・塚越 雅幸*2・上田 隆雄*3

要旨：ポリマーセメント系仕上材料の、硬化後の材料中のセメントとポリマーの分布状況について、近赤外分光法を用いた微破壊試験による評価試験方法の可能性について検討を行った。試験体はセメント、ポリマー、水の混合割合をパラメータとし、アクリル酸エステル系共重合体のポリマーエマルジョンを用いて作製した。これを厚さ方向に 0.2 mm ずつ研磨し露出面を近赤外分光法により測定した。この結果は SEM による測定結果と概ね同様の値を示しており、近赤外分光法によりポリマーセメント系仕上材料の養生状態や均質性、調合条件などの推定に有効であると考えられる。

キーワード：ポリマーセメント、仕上材料、材料分離、近赤外分光法、非破壊試験

1. はじめに

ポリマーセメント系仕上材料は、一般的にポリマーのセメントに対する重量割合を 100 から 200%と、かなり高い割合となるように調合し、防水性と伸び性能を向上させて使用される。一般にこの工法による仕上材料の塗膜厚さは数ミリメートルであるが、これを屋根や床スラブ面等の水平面に施工した場合は、ポリマーとセメントとでは比重が異なるため、塗膜には不均一性の生じる可能性があり、注意すべき点である。前報²⁾では、断面構造と力学的性質について検討を行い、セメントは比重が 3.15g/cm³とポリマーエマルジョンの 1.0g/cm³に比べて大きくセメント成分が沈降し、下地面側にセメント水和物が多くなり、そのような状態では、材料の伸び性能が大幅に低下することが明らかとしたり。

一方で、仕上材料の品質や性能の管理、評価をしようとした場合、現場よりそれら材料を一部剥ぎ取り、実験室等での試験等が行われるが、材料自体に大きく傷を付けることになり、かつ、大きな労力を必要とするために

簡便な微・非破壊試験方法が望まれている。ここで、コンクリートの塩害の評価の一手法として、近赤外分光分析がある。コンクリート表面の近赤外反射スペクトルから塩化物イオン濃度の推定が可能である事がこれまでに明らかになっており³⁾、その他にも中性化の進行予測⁴⁾や ASR の判定等⁵⁾への応用が進められている。そこで本研究では、近赤外分光法によるポリマーセメント系仕上材料中のポリマーとセメントの分布状況の測定の可能性について検討を行う事を目的とした。

2. 防水層の力学的性質

2.1 試験体の作製

セメントの水和速度と沈降速度はセメントの粒子径に依存するため、セメントは密度 3.15 g/cm³、粒子径 100 μm 以下に調整した、市販の普通ポルトランドセメントを使用した。また、ポリマーは、アクリル酸エステル系共重合体(エマルジョン)を使用した。密度は硬化時でおよそ 1.0 g/cm³である。

表-1 ポリマーセメント系仕上材の調合

W/B (%)		70								90	
P/C (%)		50	100		150		200		150		
W (kg/m ³)		562.3		515.2		490.5		475.4		553.2	
B (kg/m ³)	P	803.2	267.7	736.0	368.0	700.8	420.5	679.1	452.7	614.6	368.8
	C		535.5		368.0		280.3		226.4		245.9

※ W:水 P:ポリマー C:セメント B:ポリマー+セメント

*1 徳島大学大学院 知的力学システム工学専攻建設創造システム工学コース (学生会員)

*2 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門助教 工博 (正会員)

*3 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授 工博 (正会員)

試験体の調合は表-1に示す通り、水粉体比 70, 90 (セメントとポリマーの合計重量に対する水の重量比; 以下 W/B), ポリマーセメント比 (重量比; 以下 P/C) 50, 100, 150, 200%とした。これら調合条件にて、ポリマーと水を混練したポリマーエマルジョンにセメントを混ぜ十分混練し、離型剤を塗ったガラス板に、造膜後の塗膜厚さが 1.0 mm となるように調整し塗布した。その後、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \pm 6\% \text{R.H.}$ の恒温恒湿器内で 28 日間養生し、シート状の防水材料試験体を作製した。ポリマーセメント系塗膜防水工事施工指針や仕様書によれば、ポリマーセメント系仕上材料は造膜時の全固形分および塗膜比重を考慮して、造膜後の平均厚みを確保するように 2 層に分けて施工される場合もあるが、本研究では材料の比重差による厚さ方向での不均一性の検討を行う事を目的としているため 1 層で施工している。

2.2 引張試験方法

引張試験は JIS K 6251 に準拠し、写真-1 に示すよう 1.0 mm 厚で施工したシート状ポリマーセメント防水材料より、ダンベル型 1 号型の試験体を切り出し試験に用いた。引張速度は 50 mm/min とし、それぞれ 3 体ずつ $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の試験室内で行った。

2.3 試験結果と考察

試験結果を図-1 に示す。総じて、P/C が高いものほど、伸び率が大きく強度の低い低モジュラスな物性となる傾向があった。P/C=50%, 100%の試験体は、セメントの割合が大きいため、伸び率が低下したものと推測される。

W/B をパラメータに比較した結果を見ると、伸び率はさほど変わらないものの、引張強度は W/B の大きい調合で作製された試験体ほど小さくなる傾向を示した。W/B=90%の調合で作製された試験体は、引張強度の大きな低下が見られたが、これは材料分離が生じ引張強度の低下が生じたものと推測される。

3. SEM による防水層の厚さ方向での微細構造観察

ポリマーセメント系仕上材料の厚さ方向での、セメントとポリマーの分布を、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) により測定した。

3.1 試験体の作製

SEM 測定用の試験体は、写真-2 に示すように、ポリマーセメント系仕上材料の暴露面が露出面となるように円筒形枠に配置し、これにエポキシ樹脂を充填し固化させた。その後、図-2 に示すように、暴露面より厚さ方向に 0.2mm ずつ 10 段階で耐水研磨紙 (320, 500, 1000, 2400, 4000 番) にて研磨し、測定面を露出させ、ノギスを用いて誤差 $\pm 0.01\text{mm}$ 以内となるように試料厚さの管理を行った。

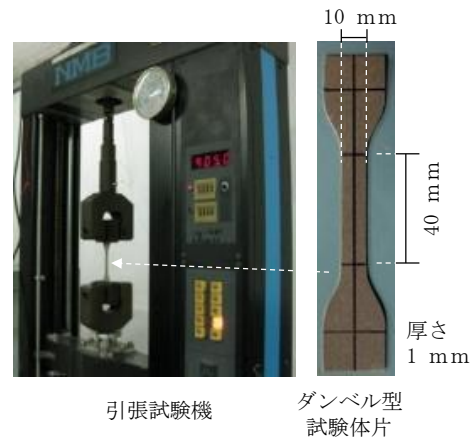


写真-1 試験体の形状と引張試験状況

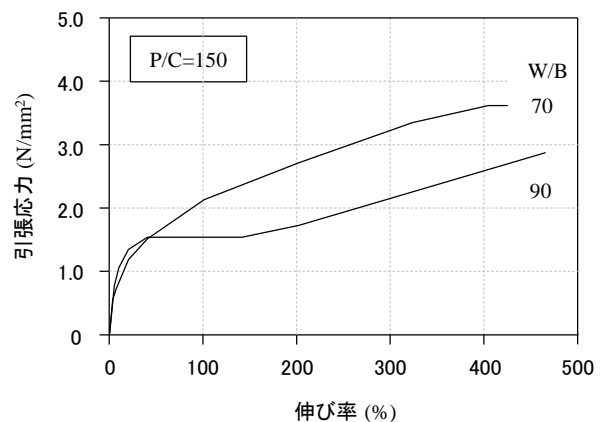
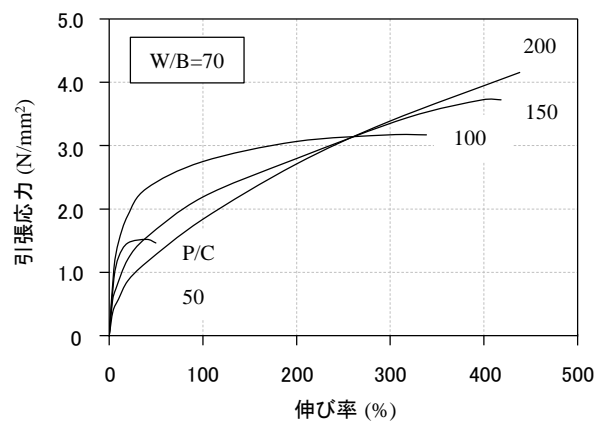


図-1 ポリマーセメント系仕上材料の引張試験結果

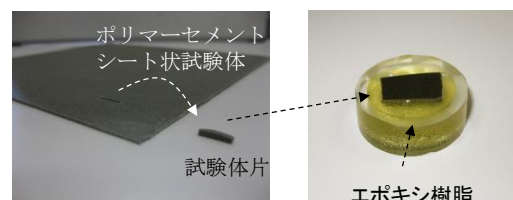


写真-2 SEM観察用試験体の作製

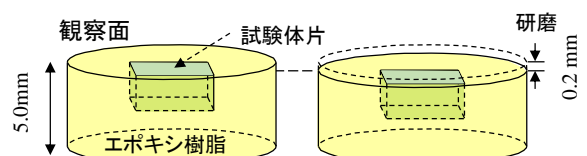


図-2 SEM観察用試験体の観察面の処理方法

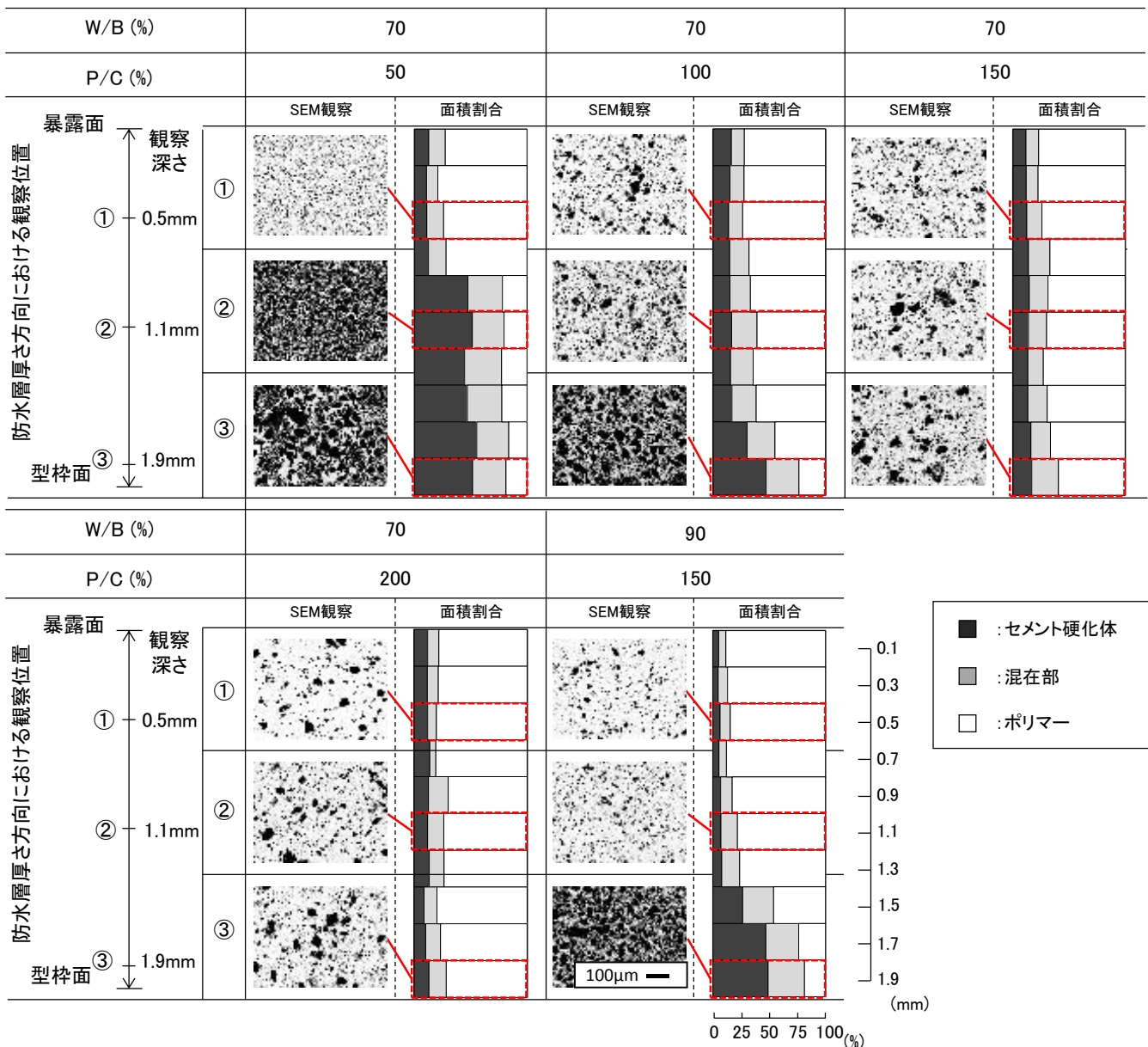


図-3 SEMによる厚さ方向でのポリマーセメント系仕上材料の微細構造観察結果

3.2 微細構造観察

観察を行う前に、電気伝導性を与えるために約 10 nm の白金コーティングを行った。観察には反射電子検出器を付属している走査型電子顕微鏡を使用して、倍率 200 倍にて反射電子像（以下 BEI）の測定を行った^{6,7)}。加速電圧は 15kV でワーキングディスタンスは 10 mm で行った。また、観察の対象元素としては、セメント硬化体の主成分と考えられるカルシウム (Ca) 元素と、ポリマーの構成成分である炭素 (C) 元素とした。

BEI では元素番号の違いにより輝度が異なり、元素番号が小さい方が暗く、明るいほど元素番号が大きい。既往の研究⁸⁾より、元素番号とそのコントラストを表す BSE 係数の関係は以下の式 (1) によって表せる。

$$\eta_0 = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4}Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3 \quad (1)$$

ここで、 η_0 : BSE 係数, Z : 元素番号

これより、Ca 元素の BSE 係数は約 0.23、C 元素は約 0.064 となる。このことから BSE 係数が 0.23 以上を Ca、0.064 以下を C とし、この間を混在部と判別した。

3.3 SEM 観察結果と考察

観察結果の一例として、セメント硬化体部分（黒色）、ポリマー部分（白色）、また、測定解像度の都合上生じる両者の混在部分（灰色）の 3 値化処理をした画像を図-3 に示す。厚さ方向での P/C の変化を図-4 に示す。

P/C が小さい調合で作製された試験体の場合、全面的にセメント成分が存在し骨格をなしているような状態が見て取れる。一方で、P/C が高い場合では、セメント成分はポリマー中に点在しているような状態であった。

W/B が大きい調合で作製された試験体では、試験体上部ではポリマー成分が多くなり、下部ではセメント成分と混在部が多くなるような、材料の断面方向に不均一性

が観察された。これは、養生中徐々に造膜し粘性の変化するポリマーエマルジョン中をセメント粒子が沈降し材料分離が生じたためであると考えられる。

4. 近赤外分光法による成分分析

4.1 近赤外分光法の概要⁹⁾

物質は様々な分子で構成されており、各分子にはその分子特有の光を吸収する性質を持っている。近赤外分光法は、その吸光特性を利用して物質に含まれる特定の分子や濃度を検出する技術の一つである。近赤外分光法は1960年代に穀物の蛋白、水分、脂質の測定法として開発され、現在では有機物ばかりでなく無機物の分析等、幅広く応用されており、コンクリートの分野ではたとえば塩害による塩化物イオン濃度の推定や、中性化、ASRの判定などに用いられている。本研究ではこの手法を用いて、ポリマーセメント系防水材料の材料中の成分の分布状況の推定を試みた。

4.2 試験体の作製

厚さ方向でのセメントとポリマーの分布を測定に用いる試験体は SEM に用いる試験体と同様に作製した。ポリマーセメント試料は、近赤外分光法による測定プローブの寸法に合わせ、観察面がおよそ 10×5 mm となるように切り出してあり、暴露面より厚さ方向に 0.2 mm 間隔で 10 段階に研磨し、測定面を露出させた。

4.3 近赤外分光法による測定

近赤外分光法によるスペクトル測定は 350 から 2500 nm の高波長域をサンプリング間隔 1.4 nm と 2.0 nm で高速スキャンでき、リアルタイム連続波長を表示することが可能である ASD 社製の Field spec pro を用いた。測定の概要は図-5 に示す通りである。

近赤外分光法での成分分布評価は以下の方法で吸光度を算出し、成分量と比例関係にある差吸光度を算出し、P/C と差吸光度の関係式を用いて定量的に行う。差吸光度の概念を図-6 に示す。

- 1) 白板の反射光の強さ $I_s(\lambda)$ を測定
- 2) 試料の反射光の $I(\lambda)$ を測定
- 3) 以下の式 (2) を用いて反射率 $R(\lambda)$ を算出し、これを式 (3) を用いて吸光度 $A(\lambda)$ を算出

$$R(\lambda) = \{I(\lambda)/I_s(\lambda)\} \quad (2)$$

$$A(\lambda) = \log\{1/R(\lambda)\} \quad (3)$$

4.4 P/C と吸光度の関係

まず、近赤外分光法による結果からポリマーセメントの P/C を定量的に評価するため、別途 P/C 0~200% までの範囲で差吸光度と P/C との関係の検量線の作成を行った。検量線作成用の試験体は SEM 観察による結果から調査によっては断面方向でポリマーとセメント成分に不均一性が生じることが観察されたため、近赤外分光法に

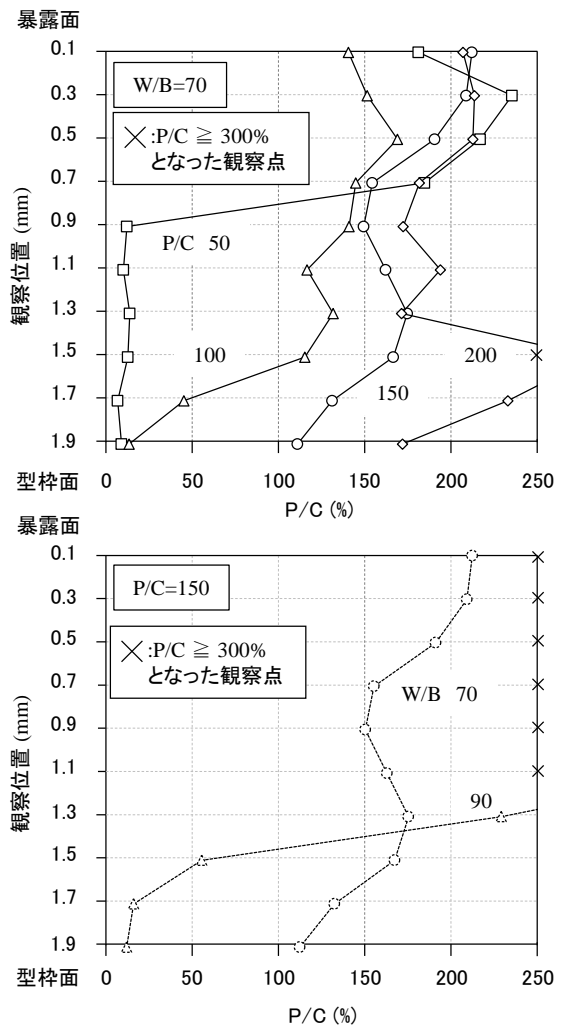


図-4 SEMでの厚さ方向に見た P/C の分布状況

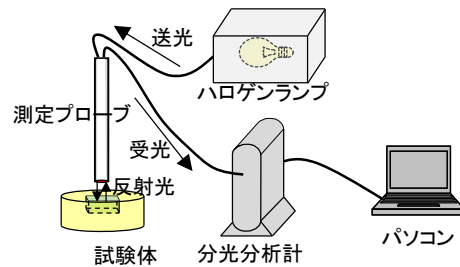


図-5 近赤外分光法による測定方法の概要

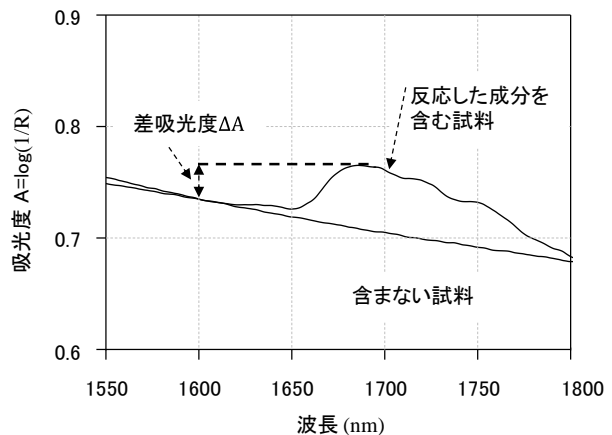


図-6 差吸光度の概念

よる測定面で不均一性が生じにくくなるように目標厚さが0.2mmとなるように施工を行った。養生後SEM観察に用いる試験体と同様にケース内に設置しエポキシ樹脂を充填し固化させ、表面を0.1mm研磨したものを用いた。本研究で用いた仕上材に成分が含まれないと考えられる1600nmでベースライン補正を行ったものの波長域1100nmから2000nmの範囲のスペクトルの一例を図-7に示す。このスペクトルは1700nm付近の波長でP/Cが増加するにつれ吸光度の増加しており、これはこの波長域がポリマーに含まれるメチル基、メチレン基のピークのためと推察される。このことから、1700nm付近の波長からポリマー量を評価し、P/Cの推定を試みることにした。そこで、波長1700nm付近における差吸光度とP/Cとの関係をまとめたものを図-8に示す。差吸光度とP/Cとは図中に示すような直線の比例関係にあり、波長1700nm付近における差吸光度からポリマーセメントのP/Cが推定可能ではないかと考えられる。

4.5 近赤外分光法によるP/Cの推定

ポリマーセメント系仕上材料の厚さ方向でのスペクトルの一例を図-9に示す。P/C=50%の試料においては、試料上部部では波長1700nm付近の吸光度が高く、下部では吸光度が低くなっている。一方で、P/C=100の試料では厚さ方向に吸光度は、ほぼ均一となっていた。

このように、各試料で厚さ方向に測定した差吸光度の結果を図-10にまとめて示す。また、図-10の結果を図-8の検量線を用いて差吸光度をP/Cに変化させた近赤外分光法の結果とSEMの結果を比較したものを図-11に示す。近赤外分光法による結果はSEMによる結果とおおよそ同様の傾向を確認することができた。すなわち、近赤外分光法によって、波長1700nm付近の吸光度を測定することでポリマーセメント中のポリマーとセメント成分の分布を把握することが可能であり、現場などで簡便に測定、評価を行う際には有効な方法になりうると考えられる。

5. 結論

近赤外分光法によるポリマーセメント系仕上材料中の成分の分布状況の測定の可能性について検討を行うため、アクリル系ポリマーエマルジョンを用いた、ポリマーセメント系防水材料のポリマー成分を構成するメチル基およびメチレン基のピークである波長1700nm付近での吸光度を、近赤外分光法により測定した。この測定結果は、調合による成分の計算量と同程度の値を示しており、近赤外分光法によりポリマーセメント系仕上材料の特定の吸光度を測定することで、P/Cの推定が可能であると考えられる。

近赤外分光法により、ポリマーセメント系仕上材料の

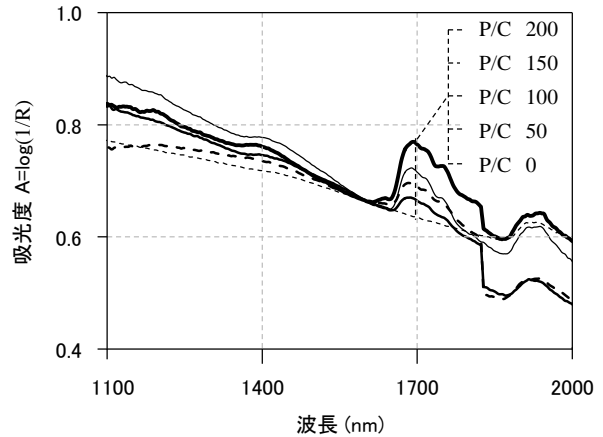


図-7 P/Cとスペクトルの関係

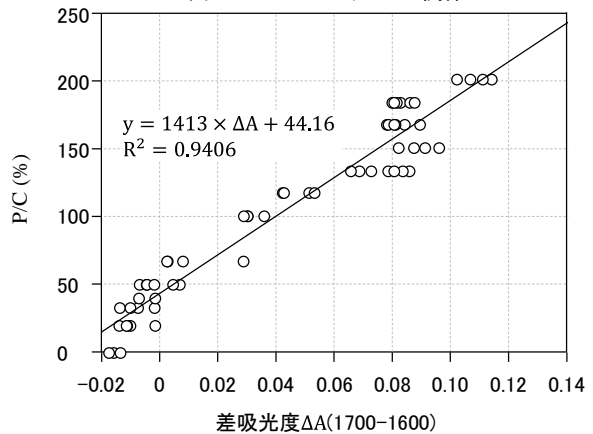


図-8 P/Cと差吸光度の関係

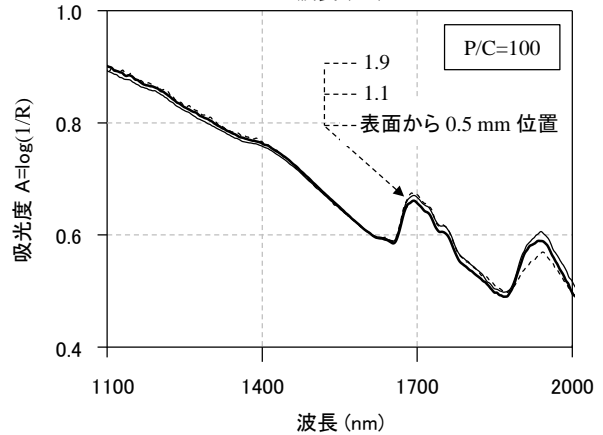
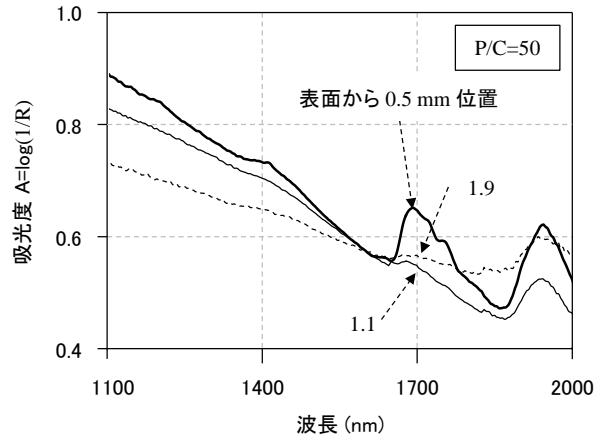


図-9 厚さ方向でのスペクトルの変化

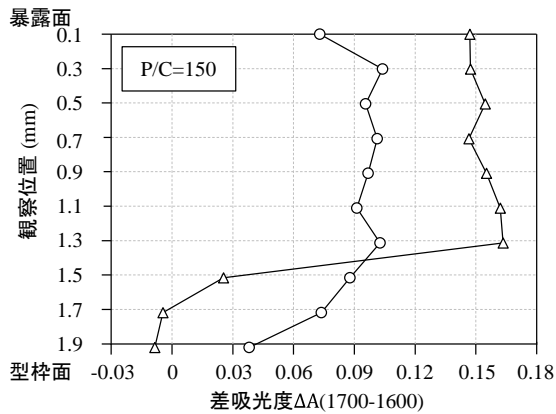
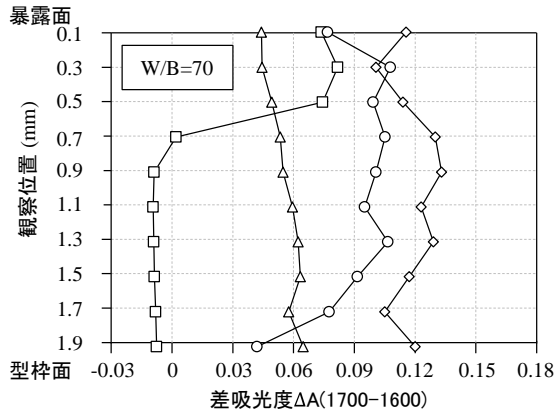
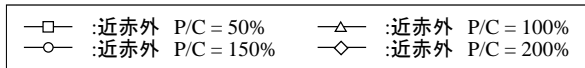


図-10 近赤外分光法での厚さ方向での差吸光度の変化

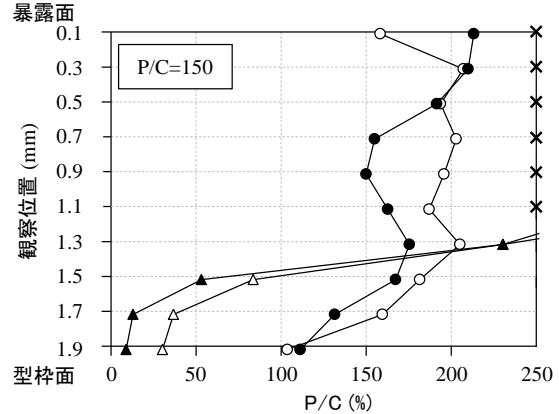
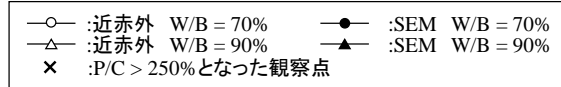
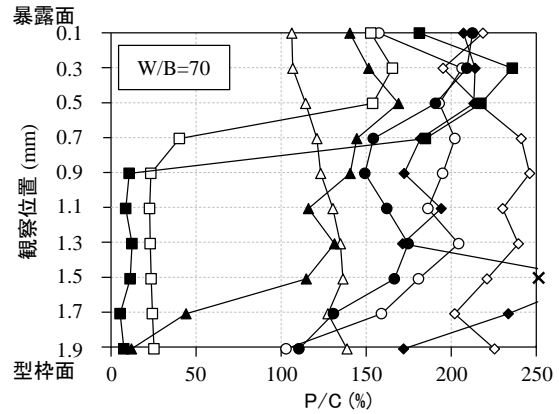
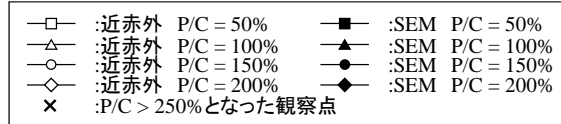


図-11 近赤外分光法での厚さ方向でのP/Cの変化

厚さ方向に測定することで、成分分布状況を定性的ではあるが評価することが可能であった。近赤外分光法により、ポリマーセメント系仕上材料の厚さ方向での成分分布状況を定性的ではあるが測定が可能であった。現在、仕上材施工時における材料分離等の初期不具合の早期発見等への利用に向け、さらなる精度向上を目標に研究を進めている。

参考文献

- 1) 塚越雅幸ほか：ポリマーセメント系塗膜防水層の厚さ方向での組織構造観察，日本建築学会関東支部研究報告集，Vol.81， pp.93-96， 2010.3
- 2) 中森正基ほか：ポリマーセメント系仕上材料の材料分離が力の性質に与える影響と材料中の微細構造予測モデルの提案，コンクリート工学年次論文集 No.34， pp.1306-1311， 2012.7
- 3) 石川幸宏，金田尚志，魚本健人，矢島哲司：近赤外分光イメージングによるコンクリート中の塩分の定量化に関する提案，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.28， No.1， pp.1865-1870， 2006

- 4) 上田隆雄ほか：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオンの検出，コンクリート工学論文集， Vol.29， No.2， pp.769-774， 2007
- 5) 松本義安章ほか：近赤外分光法による ASR 劣化コンクリートの診断に関する検討，コンクリート工学論文集，Vol.33， No.1，pp.1787-1792,2011
- 6) Karen L. Scrivener：Backscattered Electron Imaging of Cementitious Microstructures： understanding and quantification， Cement and Concrete Composites， No.26， pp.935-945， 2004
- 7) 胡桃澤清文：反射電子像及びエネルギー分散型 X 線解析により測定した元素分布像による硬化セメントペーストの観察，日本建築学会構造系論文集，No.595， pp.9-15， 2005.9
- 8) Hong Zhao：Quantitative Backscattered Electron Analysis of Cement Paste， Cement and Concrete Research， Vol. 22， pp. 695-706， 1992 日本建築学会
- 9) 尾崎幸洋，河田聡：近赤外分光法，日本分光学会 測定法シリーズ 32，学会出版センター， 1998