

PVA を添加したコンクリートの 強度性状および改質メカニズムに関する検討

STRENGTH CHARACTERISTIC AND MECHANISM OF POLYMER-MODIFIED CONCRETE WITH PVA

田村悟士*・中村有里**・真鍋英規***

by Satoshi TAMURA, Yuri NAKAMURA and Hideki MANABE

1. はじめに

コンクリートの劣化が大きな問題とされている近年、コンクリート構造物の耐久性は、ひび割れの発生により大きく低下するという認識が施設管理者や建設業者の間で広がっている。そこで、膨張材やポリマー混和剤などをコンクリートに添加することで、コンクリートのひび割れ抑制を含めた耐久性向上を図ろうとする試みがなされている。

ポリマー混和剤については、コンクリートの収縮抑制効果に限らず、強度、水密性の向上などの物性改善効果があることが認識されている^{1)~3)}。

しかし、コンクリートに添加する場合、ポリマーの界面活性効果により空気が過大に連行されるため、プラントでの品質管理が難しいと指摘されている。また、その取り扱いの難しさから、一般プラントによる製造ではなく、現場に別途プラントを建設するなどの措置がとられるために過大なコストがかかる。それゆえ日本においては、ポリマーセメントコンクリートはほとんど使用されていない。

そうした中、従来ほとんど検討されることがなかった水溶性ポリマーのポリビニルアルコール (PVA) をコンクリートに添加し、コンクリートのひび割れ抑制効果について検討した実験がある⁴⁾。ここでは、従来の部分鹸化型 PVA ではなく、完全鹸化型 PVA を用いている。この完全鹸化型 PVA を添加した場合、コンクリートのフレッシュ性状にあまり影響を与えず、硬化後については表面性状による検討ではあるが、ひび割れ抑制の可能性を示唆している。また、一部で建築物における躯体防水用混和剤として使用した実績が数十例あり、コスト面など総合的に考慮した場合においても、汎用性のあるポリマーセメントコンク

リートとなる可能性がある。しかし、PVA についての検討報告が少なく、PVA を添加したコンクリートの物性については、さらに詳細な検討が必要である。

そこで本研究では、完全鹸化型 PVA を添加したコンクリートの強度性状を把握することを目的とした。また、微視的性状の観察および化学分析を行って、コンクリートに PVA を添加したときの改質メカニズムについて検討した。

2. 使用した PVA の物性とコンクリートの原材料

表 1 に PVA の基本物性を示す。PVA は完全鹸化型 PVA を使用した。完全鹸化型 PVA は固形分 7% として沸騰水に溶かし、常温にまで温度を下げた水溶液の状態にコンクリートに添加した (以下、この PVA 水溶液を PVA という)。

表 2 にコンクリートの原材料を示す。本実験は PVA を添加したコンクリートの実構造物に対する適用性を検討するための基礎的研究と位置づけ、その対象構造物を PC 床版とした。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。また、EVA 系や SBR 系のポリマー混和剤と違い、完全鹸化型 PVA は、それ自体に界面活性能力が無いため、AE 減水剤や空気量調整剤などの混和剤の併用を必要とすることが特徴である。

表 1 PVA の基本物性

項目	物性
外観	液体
色	透明懸濁色
鹸化度 (mol%)	99.0
比重	1.017
重合度	1400
PH (%)	7.2
粘度 (mPa・S)	22.5

*アイゾール産業(株)建材事業部 (〒169-0075 東京都新宿区高田馬場 1-12-8)、**アイゾール産業(株)専務取締役、***(株)富士ピー・エス関西支店技術部 土木技術チーム副部長

表2 コンクリートの原材料

構成材	使用材料	物性
セメント	早強ポルトランドセメント (C)	密度 3.13g/cm ³
水	上水道水 (W)	—
細骨材	揖斐川産川砂 (S)	表乾密度 2.58g/cm ³ 、吸水率 2.88%、粗粒率 2.85
粗骨材	高槻産砕石 (G)	表乾密度 2.69g/cm ³ 、吸水率 0.79%、粗粒率 6.67
混和剤	AE 減水剤 (AD)	リグニンスルホン酸系
	空気量調整剤 (気泡剤・AE)	変形アルキルカルボン酸化合物系陰界面活性剤
ポリマー	完全鹼化型 PVA	水溶液、ポリマー固形分 7%

表3 試験体の種類と配合

試験体 記号	PVA の 種類	PVA 添加量 (C*)	水中養生 日数	Ws/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg)					混和剤 (C×%)	
						W	C	S	G	PVA (内固形分)	AD	AE
Un	—	—	28	50	41.3	175	350	707	1044	—	0.25	0.0035
Un-0	—	—	0									
Un-3	—	—	3									
Un-7	—	—	7									
PVA3	完全	3	28	49.8	41.3	165	350	707	1044	10.5 (0.74)	0.25	0.0035
PVA4	完全	4	28	49.7	41.3	161	350	707	1044	14.0 (0.98)	0.25	0.0035
PVA5	完全	5	28	49.6	41.3	158	350	707	1044	17.5 (1.23)	0.25	0.0035
PVA7.5	完全	7.5	28	49.5	41.3	149	350	707	1044	26.3 (1.84)	0.25	0.0035
PVA10	完全	10	28	49.3	41.3	140	350	707	1044	35.0 (2.45)	0.25	0.0035
PVA5-0	完全	5	0	49.6	41.3	158	350	707	1044	17.5 (1.23)	0.25	0.0035
PVA5-3	完全	5	3									
PVA5-7	完全	5	7									

3. PVA を添加したコンクリートの強度性状

3.1 試験体の種類、配合および試験項目

試験体の種類と配合を表3に示す。PVAを添加したコンクリートの強度性状を把握するために、まず短期的な強度特性として、材齢初期における添加量および脱型後の水中養生日数の違いの影響について検討した。さらに、長期的な強度特性として、コンクリートの材料疲労試験を実施した。

PVAの添加量は単位セメント量(C)×wt%とし、PVAを添加した場合の水量(W)は無添加の場合(W=175kg)から添加するPVAの量を減量したものである。また、PVAは水溶液であるため、PVAの固形分質量を除いた実質の水量Ws(W+PVA-PVAの固形分)からWs/Cを算出した。Ws/Cは49.3~50%の範囲である。コンクリートの強度試験として、圧縮強度および引張強度を、JIS A 1108 および JIS A 1113 に従って実施した。試験体は JIS A 1132 に従って作製した。圧縮強度試験用試験体および

引張強度試験用試験体の寸法は、それぞれ直径10cm×高さ20cmおよび直径15cm×高さ15cmである。PVAを添加しないコンクリートのスランプおよび空気量は、それぞれを12±1cm および5±0.5%になるように設定した。

3.2 PVAの添加量の違いがフレッシュ性状および強度性状に与える影響

コンクリートへのPVAの添加量の違いが強度性状に与える影響を検討するため、PVAの添加量は単位セメント量(C)×3~10%とした。また、強度試験を行うまでは、コンクリートの打設翌日に脱型し、20℃の水槽にて水中養生を行った。強度試験実施材齢は、3日、7日および28日である。

図1に、コンクリートへのPVAの添加量による圧縮強度および引張強度の変化を示す。PVAの添加量が増加するとともに圧縮強度は大きくなった。PVAの添加量がC×5%の場合、無添加に比べて強度が増加した。ただし、材齢7日および28日の場

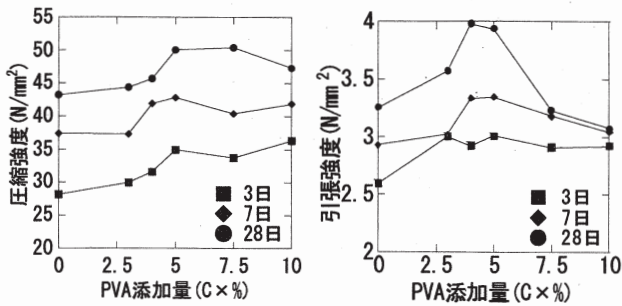


図1 PVA添加量による圧縮・引張強度の変化

合、添加量が5%あたりでピークを迎えた。一般にSBRなどのラテックス系のポリマーを添加すると、ポリマーフィルムが形成されるため、添加量が増えれば強度が比例して大きくなるといわれている⁵⁾。しかし、PVAをC×10%添加した場合には、添加量の少ない場合に比べて圧縮強度が小さくなった。PVAの添加量が多いと強度発現を阻害する不純物になる可能性がある。これについては、PVAを添加するとPVA分子がセメント粒子を取り巻くと考えられるが、PVAの添加量がC×5%程度の場合ではPVAの分子球間の相互作用が練混ぜによって生じる剪断作用により切断されるため、PVAがセメントの水和を阻害しないと考えられる。しかし、PVAの添加量がC×10%あたりになると、PVA分子がセメント粒子を取り巻いても、練り混ぜ時にそのままセメント粒子に固着してしまう可能性がある。引張強度についても、PVAの添加量が増加するとともに引張強度は大きくなった。特にPVAの添加量が4~5%で最大となり、PVAを添加しないものに比べて2割程度増加した。圧縮強度の場合と同様の理由によると考えられる。

以上より、PVAの添加量については最適な量が存在することがわかった。また、コンクリートの場合の圧縮強度および引張強度の向上に最も寄与する添加量は今回の実験ではC×5%であった。そこで、以下の検討ではPVAの添加量をC×5%に固定して実験を行った。

3. 3 養生方法の違いが強度性状に与える影響

PVAを添加したコンクリートの初期養生方法が強度発現に及ぼす影響を調べるために、初期硬化時の水中養生日数を変えた場合の強度性状の変化について検討を行った。コンクリートを打設し、翌日に脱型してから水中養生を行う日数を0日、3日および7日と3水準設定した。例えば、水中養生を行う日数が0日とは、水中養生を全く行わないことを示す。水中養生後は、温度20℃、相対湿度60%の恒温恒湿室にて気乾養生した。強度試験

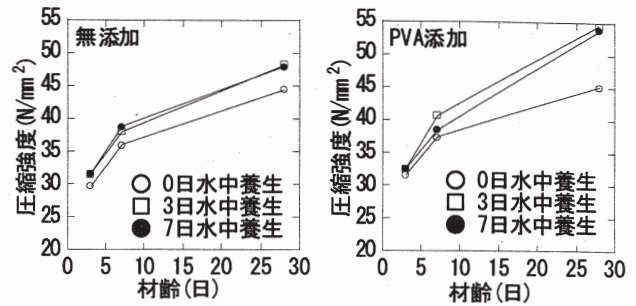


図2 各水中養生の場合の圧縮強度

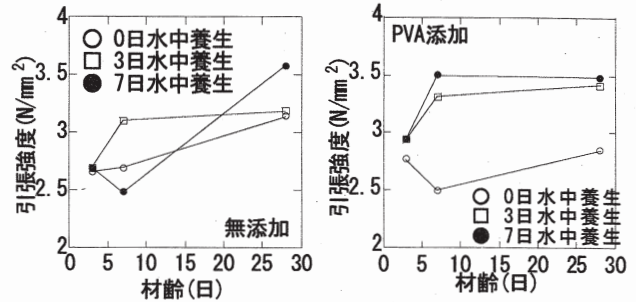


図3 各水中養生の場合の引張強度

実施材齢は、3日、7日および28日である。また添加量はC×5%である。

図2に、PVAを添加しないコンクリートおよびPVA添加コンクリートについて、各水中養生の場合の圧縮強度と材齢の関係を示す。同様に、図3にそれぞれの引張強度と材齢の関係を示す。

まず圧縮強度について、PVAを添加しない場合とPVAを添加した場合で水中養生日数による強度の向上性が異なった。つまり、PVAを添加する場合、水中養生を初期3日ないし7日行うことで、PVAの添加効果が得られる。一方、水中養生を行わないと、PVA無添加の場合とほぼ同程度の強度で推移してPVAの添加効果が得られない。引張強度の場合は特にその傾向が強く、水中養生を行わない場合のPVAを添加したコンクリートは、無添加のものより引張強度が低下した。ゴムラテックス系のポリマーセメントコンクリートの養生についても、初期に水中養生を行わないと、セメントマトリックス部の水和が十分に進まないことを指摘しており、初期に水中養生を行ってから乾燥状況下に放置することを推奨している⁶⁾。これは、ポリマーの優れた性質である保水性が強度の増進に寄与する場合と、逆に保水性が強度の増進を阻害してしまう場合があるためと想定される。つまり、水和し始めてから凝結、そして硬化に至る時に、コンクリート中で水を吸収したポリマーがセメントの水和を進めるための水を奪って離さない

と考えられる。そのため、水中養生を行わないと水和に必要な水が減少し、強度性状に影響を及ぼす可能性がある。硬化初期に水中養生を行えば、外部から水が供給されるためにその影響はないものと考えられる。一方、硬化初期に水中養生を行えば、水中養生をしない場合よりもセメントマトリックスの水和、硬化が促進される。その後、気乾状態に放置されると、PVA の保持していた水が浸透圧の関係で水をセメント硬化体に徐々に離していくことが想定され、無添加の場合よりも水和反応が進んでいくものと考えられる。

以上、PVA を添加したコンクリートの養生方法を検討した結果、硬化初期に水分を供給する、つまり水中養生もしくは散水養生を行うことで、PVA 添加による強度向上効果が得られることがわかった。本実験条件では、硬化初期に7日程度水分を供給することで最も高い結果が得られた。

3. 4 PVA 添加コンクリートの水中疲労強度試験

(1) 試験概要

コンクリート材料には、長期間供用するに当たり、静的強度以下の応力の繰り返しによって起こる材料破壊、つまり疲労破壊が存在する。特に、コンクリート材料は湿潤状況、つまり水中に放置されたときの疲労強度は大きく低下することがいわれている⁷⁾。PVA を添加したコンクリートの耐久性や汎用性を議論するうえでは、厳しい使用条件である、水中における材料疲労特性を検討することは重要なことといえる。そこで、引張割裂試験体を作製し、水中での材料疲労試験を実施し、材料疲労特性を検討した。

試験体は、PVA を添加しないコンクリートと完全鹼化型PVAをC×5%添加したコンクリートである。配合は表3のUnとPVA5と同様である。試験体はコンクリートの打設翌日に脱型し、材齢28日まで20℃の水温で水中養生を行った。その後、温度20℃、相対湿度60%の恒温恒湿室にて材齢56日まで気乾養生した。再び20℃の水中に浸漬し、その10日後に水中疲労試験を実施した。

疲労試験を行うに当たり、まず水中での静的引張割裂試験を行い、繰り返し応力を決めるための基準強度を決定した。繰り返し応力は下限応力を基準強度の10%の一定とし、上限応力を60、70、80%と、10%間隔で変化させた。上限応力ごとに試験体5本ずつを試験に供した。試験体が割裂破壊するか、下限応力以下になった場合に試験を終了した。載荷速度は5Hzで行った。

また、本試験の場合は試験体の本数が同一載荷

表4 水浸静的割裂引張試験結果

試験体記号	静的引張強度 (N/mm ²)	上限応力 S_1			下限応力 S_2
		80%	70%	60%	10%
Un	137.8	110.2	96.5	82.7	13.8
PVA5	152.1	121.7	106.5	91.3	15.2

表5 水浸疲労試験結果

試験体記号	上限応力比 S_1 (%)	疲労寿命 N_r (回)
Un	80	80
		164
		198
		550
		1050
	70	2660
		7059
		7933
		9892
		10879
	60	13511
		63115
		181938
		255533
		303807
PVA5	80	613
		817
		1994
		2550
		3911
	70	7603
		15201
		28464
		35769
		83234
	60	44306
		99820
		276513
		355911
		534356

条件で5本と少ないため、生存確率を考慮して順序統計量の理論を適用することとした⁸⁾⁻¹⁰⁾。つまり、各試験体の疲労寿命 N_r から算出した試験体の

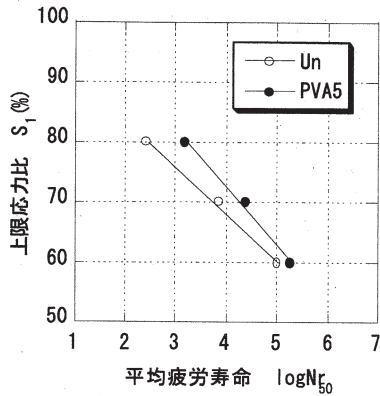


図4 S1-logNr₅₀ 関係

生存確率の期待値 P (Nr) が 50%のときの logNr の値を平均疲労寿命 logNr₅₀として、同一载荷条件における疲労寿命の代表値とした。

(2) 試験結果

表4に、疲労試験に供する前に水中における静的引張割裂試験を実施した結果を示す。上限応力および下限応力は基準強度から計算した数値である。水中における静的引張強度は、PVA を添加することで1割程度の増加となった。使用したPVAは完全鹼化型PVAであり、その特長に高い耐水性が上げられる。よって、水中における引張強度増加についても、その効果を発揮した結果であるといえる。

表5に、疲労試験の結果を示す。また図4に、平均疲労寿命 logNr₅₀ と上限応力比との関係を示す。PVAを添加することで、それぞれのN回疲労強度が向上している。一般に引張強度はセメントペーストと骨材の界面である遷移帯の密実さによって影響を受ける。コンクリートにPVAを添加することで遷移帯付近が密実になったことが、N回疲労強度の違いになって現れたと考えられる。

また、試験体を水に浸漬しているため、疲労試験中に水の表面張力がコンクリートの内部ひび割れに影響を及ぼすことが考えられるが、静的引張強度がPVAを添加することで増加していたことより、疲労耐久性が向上したものと考えられる。

4. PVAを添加したコンクリートの改質メカニズム

4.1 試験概要

前章でPVAを添加することにより、コンクリートの静的強度や疲労強度が向上することがわかったが、PVAの強度向上メカニズムについても他のポリマーと同様のメカニズムであるのか検討する必要がある。

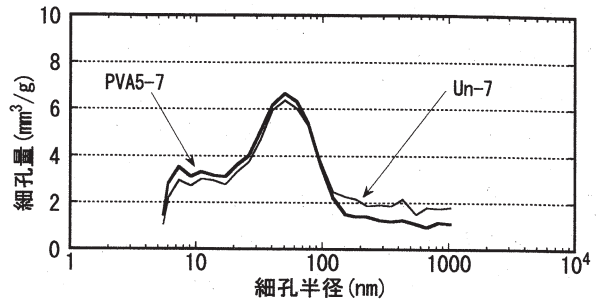


図5 細孔径分布

表6 細孔量 (mm³/g)

試験体	1.5nm~25nm	25nm~1μm	Total
Un-7	22.6	54.5	77.1
PVA5-7	24.0	51.8	75.8

そこで、細孔径分布、粉末X線回折および電子顕微鏡による微視的観察から、PVAを添加したモルタルおよびコンクリートの改質メカニズムと強度特性との関係について検討した。

4.2 細孔径分布

(1) 試験体の種類と試験方法

試験体はPVAを添加しないコンクリートと、完全鹼化型PVAをC×5%添加したコンクリートである。配合および養生方法は、表3のUn-7とPVA5-7と同様である。また、試験は水銀圧入法により行った。

(2) 試験結果と考察

図5に、Un-7 および PVA5-7 の細孔径分布を示す。表6に細孔量を示す。PVAを添加することで、遷移帯に多く存在すると考えられている半径25nm~1μmの空隙がPVAを添加しない場合より減少している。一方、バルクに多いと見られている1.5nm~25nmの空隙が、PVAを添加した場合にPVAを添加しない場合よりも増えていることがわかる。つまり、PVAを添加したコンクリートの細孔径分布が径の小さくなるほうへ移動し、また細孔量が減少したため、コンクリートの水密性が向上したと考えられる。遷移帯付近が密実になった結果、前述の強度、特に引張強度が向上したと考えられる。

遷移帯が密実になった理由としては、PVAを添加したコンクリートの材料分離抵抗性が大きな要因として考えられる。一般に程度の差はあるが、コンクリートは骨材とセメントペーストとの間で材料分離を起こすため、その分離によりフレッシュコンクリートでは骨材の周囲に水膜が形成され、遷移帯となるといわれている¹¹⁾。PVAをコンクリ



写真1 電子顕微鏡による微視構造 (1,000倍)

ートに添加した場合、セメントペーストの粘性が高くなり、またPVAが有する保水性能により材料分離抵抗性が改善される。そのため、骨材とセメントペーストの界面付近に水膜が形成されにくくなり、遷移帯が密実になったと考えられる。

4.3 粉末X線回折

(1) 試験体の種類と配合および使用材料

試験体は、PVAを添加しないモルタル(U)と、完全鹼化型PVAをC×5%添加したモルタル(P)である。配合および使用材料は、JIS R 5201セメントの物理試験方法に従った。細骨材はISO標準砂を使用した。養生方法は表3のUn-7とPVA5-7と同様である。

(2) 試験結果と考察

図6に、UのX線回折チャートおよびPのX線回折チャートを示す。使用したサンプルがモルタ

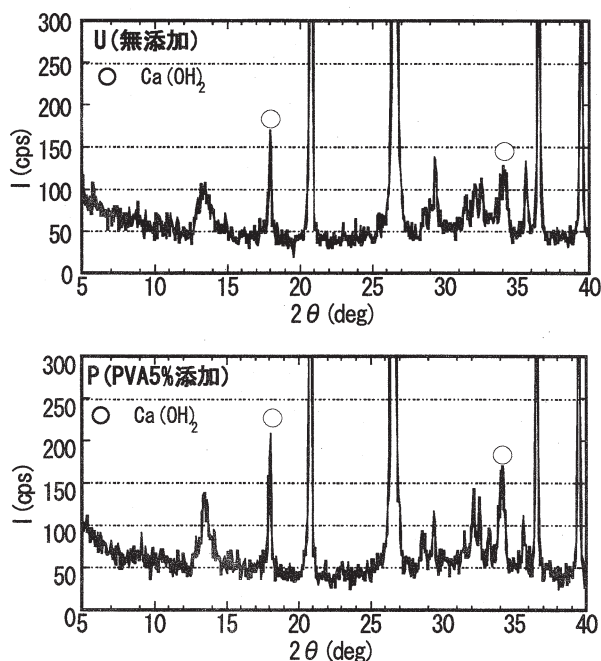


図6 X線回折チャート (上:U,下:P)

ルであったため、大きいピークはISO標準砂に含まれる SiO_2 のピークである。回折角度 18.1° および 34.1° のピーク(○印)は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を示している。PVAを添加したものは、PVAを添加していないものより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが大きく出る結果となり、ピーク強度比が約1.3倍となった。ピーク強度については、ある程度の誤差もあると考えられるが、PVAを添加することで水和反応が進んだ可能性がある。これは、PVAが保水性を有していることから、水中養生後の材齢28日までの気乾養生されているときに、PVAに保持されていた水分がセメントの水和反応に使われたものと想定される。

4.4 電子顕微鏡による微視的観察

(1) 試験体の種類と配合および使用材料

試験体は、PVAを添加しないモルタル(U)と、完全鹼化型PVAをC×5%(P5)およびC×40%(P40)添加したモルタルである。配合、使用材料、および養生方法は、粉末X線回折で使用したサンプルと同様である。PVA40を設けた理由としては、PVA5の場合は固形分が少ないことから、連続したPVAフィルムが観察できない場合が想定されたためである。

(2) 試験結果と考察

写真1に、U、P5およびP40の電子顕微鏡による微視構造(1,000倍)を示す。PVAの添加量が5%の場合(P5)、連続したフィルムは確認できなかったが、断片的にPVA状のものが確認できた。またPVAの添加量が40%の場合(P40)、水和物の奥側にPVAの連続フィルム(黒色部分)が確認できた。PVAをコンクリートに添加した場合、強度が最も向上した添加量C×5%程度では、PVAの固形分量が少ないために、連続したポリマーフィルムは形成されないと考えられる。ただし、保水性の向上や細孔径分布の変化によりコンクリートが改質され、強度が向上すると想定される。一方、PVAの添加量を増加させれば、PVAの固形分量が多くなるために、PVAによる連続したポリマーフィルム

ができ、【co-matrix】相を形成する。しかし、コンクリートの強度特性について検討した結果、最適なPVAの添加量が存在し、それ以上多く添加した場合には添加効果がないことがわかった。つまり、コンクリートにPVAを添加する場合は、PVAを多く添加して【co-matrix】相を形成することは必要ないといえる。これは、ラテックス系ポリマーのように【co-matrix】相の形成がコンクリートの強度向上に必要であるとの認識と異なる結果となった。

5. まとめ

添加したコンクリートの各種物性が向上するといわれながら、コストの問題などにより、ほとんど使われることのなかったポリマー混和剤の中であって、完全鹼化型PVAはコンクリートの性能の向上はもちろんのこと、汎用性についても十分に可能性があるものである。ただし、完全鹼化型PVAについては知見が少なく、物性を詳細に把握する必要があった。本研究では、完全鹼化型PVAを添加したコンクリートの強度特性や改質メカニズムを詳細に把握した。以下に結果を示す。

- (1) PVA 添加コンクリートの強度性状について、完全鹼化型PVAを用いたコンクリートはPVAを添加しないコンクリートより圧縮強度および引張強度が増加した。ただし、PVAの添加量には最適な量が存在し、養生方法の違いで強度特性が大きく異なることがわかった。
- (2) 長期的に使用する上で重要な指標となる、コンクリートの疲労性状を確認するため、PVAを添加したコンクリートの水中疲労試験を行った。その結果、PVAをコンクリートに添加することで疲労寿命が延び、疲労耐久性の向上が確認できた。
- (3) PVAを添加したコンクリートの強度向上メカニズムの把握を行った。その結果、PVAによるコンクリートの強度向上効果は、PVA自身がセメントマトリックスとは別に働くのではなく、セメント硬化体の水密性の向上や、保水性の向上による水和反応の促進といった副次的な作用により、コンクリートが改質されるといえる。

pp. 52-86, (1995)

- 2) 大濱嘉彦：建築用ポリマーセメントモルタルの性状と調合設計に関する研究，建築研究報告，No. 65， pp. 190-192， (1973)
- 3) J. M. Geist, S. V. Amagna and B. B. Mellor : Improved Portland Cement Mortars with Polyvinyl Acetate Emulsions, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 45, No. 4, pp. 759-763, (1953)
- 4) 東野正明・西沢義人・中村有里・麓隆行：PVAを混練した高強度コンクリートの耐久性向上を目的とした実験，第11回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集， pp. 909-912， (2001)
- 5) Y. Ohama : Handbook of polymer-modified concrete and mortars Properties and Process Technology, Noyes publications, pp. 131-141, (1995)
- 6) Y. Ohama : Handbook of polymer-modified concrete and mortars Properties and Process Technology, Noyes publications, pp. 77-80, (1995)
- 7) 松下博通：水中におけるコンクリートの圧縮疲労強度に関する研究，土木学会論文集，No. 296， pp. 87-95， (1980)
- 8) 松下博通・徳光善治：生存確率を考慮したコンクリートの圧縮疲労強度に関する研究，土木学会論文集，No. 284， pp. 127-138， 1979.
- 9) E. J. Gumbel (河田竜夫ら訳)：極値統計学， pp. 45-51， (1963)
- 10) 堀素夫：セメントおよびコンクリートの破壊現象に関する確率論的研究，小野田セメント中央研究所報， pp. 176-178， (1961)
- 11) P. Kumar Mehta and Paulo J. M. Monteiro (田沢榮一ら訳)：コンクリート工学 微視構造と材料特性，技報堂出版， pp. 36-42， (1998)

(2005年7月22日受付 2005年8月12日受理)

参考文献

- 1) Y. Ohama : Handbook of polymer-modified concrete and mortars Properties and Process Technology, Noyes publications,