

論文 ポリマーセメント系仕上材料の材料分離が力学的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

中森 正基^{*1}・塚越 雅幸^{*2}・上田 隆雄^{*3}・田中 享二^{*4}

要旨：ポリマーセメント系仕上材料が、水平面に施工された場合における養生中でのセメントとポリマーとの比重差による材料分離について検討を行った。セメント、ポリマー、水の混合割合をパラメータとして作製した試験体について、引張試験および、EPMA を用いた断面方向での微細構造観察を行った。調合条件によっては材料中での分離が生じており、このような材料では伸び率が低いことが認められた。さらに、仕上材の造膜後の微細構造予測シミュレーションを作成した。この結果は EPMA 観察結果をよく再現しており、ポリマーセメント系仕上材料の微細構造と物性の関係を検討する上で有用であると考えられる。

キーワード：ポリマーセメント、塗膜防水層、力学的性質、EPMA、微細構造、シミュレーション

1. はじめに

ポリマーセメント系材料を、防水層として使用するために、ポリマーのセメントに対する割合を 100-200% と大きな値となるように調合し、防水性と伸び性能を向上させた材料として、ポリマーセメント系仕上材料がある。

この防水層を水平面に施工した場合、ポリマーに比べて比重が大きいセメント成分が沈降し、材料の下側にセメント水和物が多くなることが予想され、このような場合、様々な要因で発生する下地コンクリートのひび割れに対する抵抗性の低下が懸念される。ポリマーセメント系仕上材料では現状、断面方向に均質であるという前提で、防水材料の設計や防水仕様が組み立てられているが、実際に材料がどのような状況であるかを明らかにすることは、この防水層の性能を正しく理解し、適切に使用する上で不可欠の情報となる。

そこで本研究では、ポリマーセメント系仕上材料が厚さ方向にどのような構造になっているか、また構造と力学的性質の関係を明らかにする事を目的とし、実験と防水層の造膜シミュレーションによる検討を行った。

2. 既往の研究

ポリマーセメント系仕上材を形成する材料である、ポリマー単体での造膜過程¹⁾、およびセメント単体での水和進行過程²⁾については、それぞれの分野での研究例は多い。また、コンクリートへの添加剤としてポリマーの混入量が少ない場合については研究の蓄積も多い³⁾。

しかし、防水層として利用される場合、通常塗膜厚さが 1.0-2.0mm 程度と薄いため、養生時の環境条件の影響や⁴⁾、断面内での材料の不均一性について関心が低く、

厚さ方向への組織構造の違いと、それが物性に及ぼす影響については、筆者等の知る範囲では、ほとんど検討がなされていない。

3. 防水層の力学的性質

3.1 試験体の作製

セメントは、密度 3.16g/cm³、粒子径 100μm 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、密度は硬化時でおよそ 1.0g/cm³ である、エチレン酢酸ビニル共重合体(粉体)を使用した。

試験体の調合は表-1 に示す通り、ポリマーセメント比(質量比; 以下 P/C) 25, 50, 100, 200%, 水粉体比 70, 100, 150 (セメントとポリマーの合計質量に対する水の質量; 以下 W/B) とした。この調合にて、まずポリマーと水を混練し、その後セメントを混ぜ、離型剤を塗ったガラス板に塗布した。これを造膜塗膜厚さが 2.0mm となるように塗布量を調整し、20±2℃, 60±6%R.H. の試験室内で 28 日間養生し、シート状の防水層試験体を作製した。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 層で施工した。

3.2 引張試験方法

試験は JIS K 6251 に準拠し、写真-1 に示すようダンベル状 1 号型になるようシート状の防水層を切り出し、装置に設置した。引張速度は 50mm/min とし、20±2℃, 60±6%R.H. の試験室で行った。

*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)

*4 東京工業大学 建築物理研究センター名誉教授 (正会員)

表-1 調査表

W/B (%)		70								100		150	
P/C (%)		25		50		100		200		100			
W (kg/m ³)		607		563		515		475		603		695	
B (kg/m ³)	P (kg/m ³)	867	173	804	268	736	368	679	453	603	302	463	232
	C (kg/m ³)		694		536		368		226		302		232

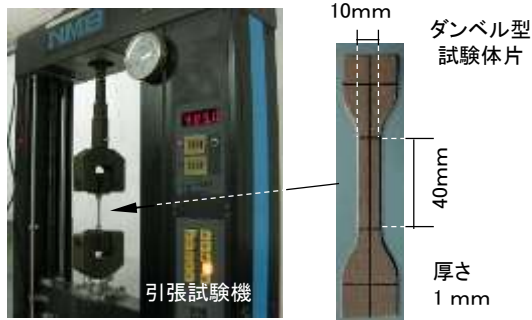


写真-1 試験体の形状・寸法と引張試験状況

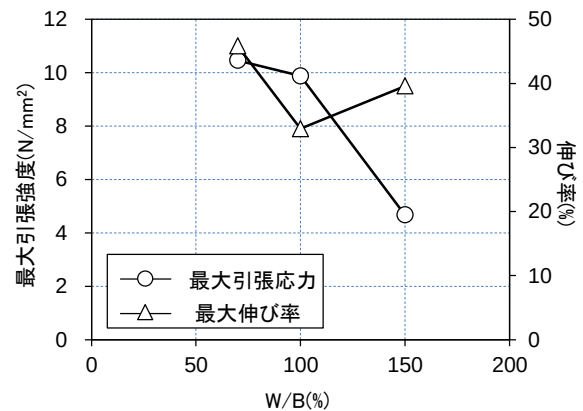
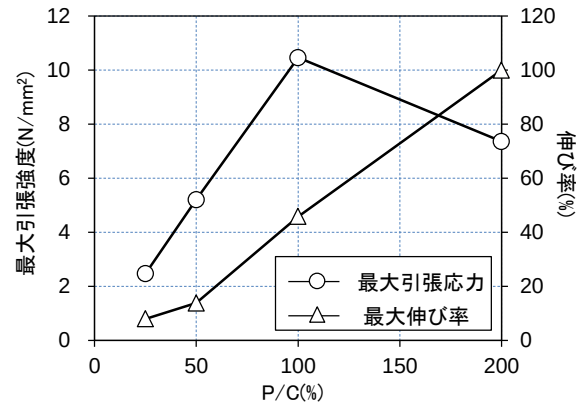


図-2 防水層の調合と力学的性質の関係

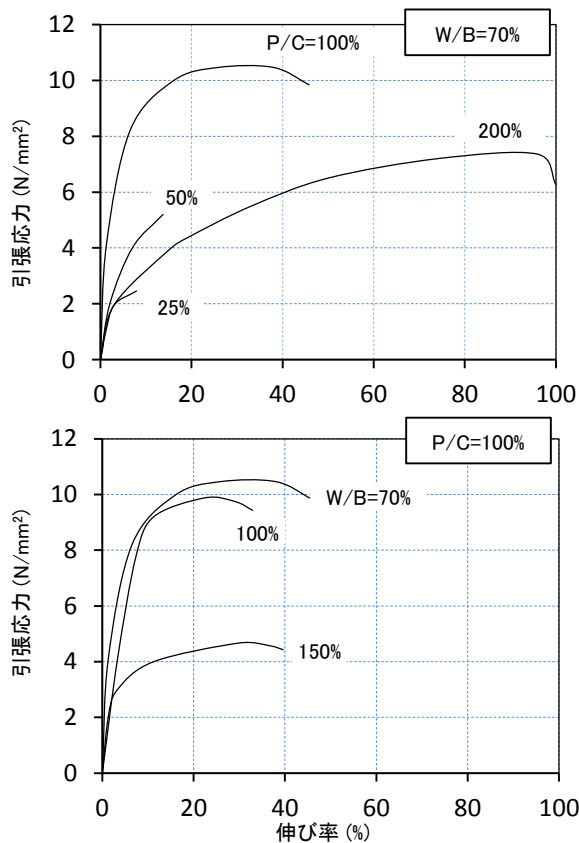


図-1 防水層の力学的性質

3.3 試験結果

試験の結果を図-1 に最大引張応力と、最大伸び率との関係を図-2 に示す。総じて、P/C の大きい調合で作製された試験体ほど引張応力と伸び率が高くなる傾向を示した。引張強度に関して、P/C=200%の場合において低下したが、これはポリマーの割合が大きく、セメントの強度が発揮できなかったためであると推測される。

また、W/B をパラメータに作製した試験体の結果を見

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。P/C が同一、すなわち造膜時のポリマーセメント系仕上材料の全固形分が同一の調合であっても物性に大きな違いが生じた。水分はセメントの水和と、ポリマーの造膜に影響を与える因子であり、かつ混練時の粘性に影響を与える。

粘性は、現場では施工性を左右する要因であり、施工性を考慮して水分量を大きくした場合などでは、所定の防水層の物性が得られない危険性がある。また、粘性は材料の分離のしやすさにも影響を与える。ポリマーセメント系仕上材料は薄く、わずかな材料分離が物性に影響を与えてしまう危険性がある。W/B=100%を越えるような試験体においては、水分過多となり、材料分離が生じてしまったために、断面方向で物性に不均一性が生じ、引張力に弱いセメントが型枠面に多く存在し、この部分が脆性的に破壊してしまう事で、強度の低下が生じている可能性がある。

4. EPMA による防水層の断面方向での微細構造観察

ポリマーセメント系仕上材料の断面方向での、セメントとポリマーの分布を、EPMA（Electron Probe Micro Analyzer）により測定した。

4.1 試験体の作製

EPMA 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断面部が観察面となるように円筒形枠に入れ、この中にエポキシ樹脂を充填し固化させたものを使用した。

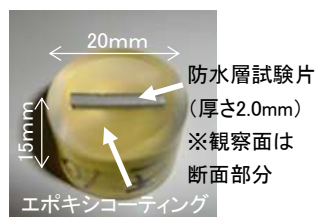


写真-2 EPMA用観察用試験体

4.2 EPMA による観察方法

測定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。なお測定は、加速電圧は15.0kV、ビームサイズ(分解能)は4 μ mで行った。

4.3 EPMA 観察結果

測定した Ca, C の両結果を重ね合わせると、EPMA の

分解能である4 μ m角の測定範囲内にはCa,Cの両元素が混在している領域が見られる。そこで、このCaとCが混在している部分を混在部として表わし、セメント硬化体部分（黒色）、ポリマー部分（白色）、両者の混在部分（灰色）の3値化処理をした画像と、厚さ方向に対して100 μ m毎にセメント、ポリマー、混在部の割合をグラフで表した結果を図-3に示す。

P/C が小さい調合で作製された試験体の場合では、全面的にセメント成分が多いことを示している。一方で、P/C が高い場合ではセメント成分は点在しており、このセメント成分以外の部分を充填するようにポリマー成分が存在する。

ポリマー成分が大きい試験体、もしくは水分量が多い試験体では、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、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た為であると考えられる。

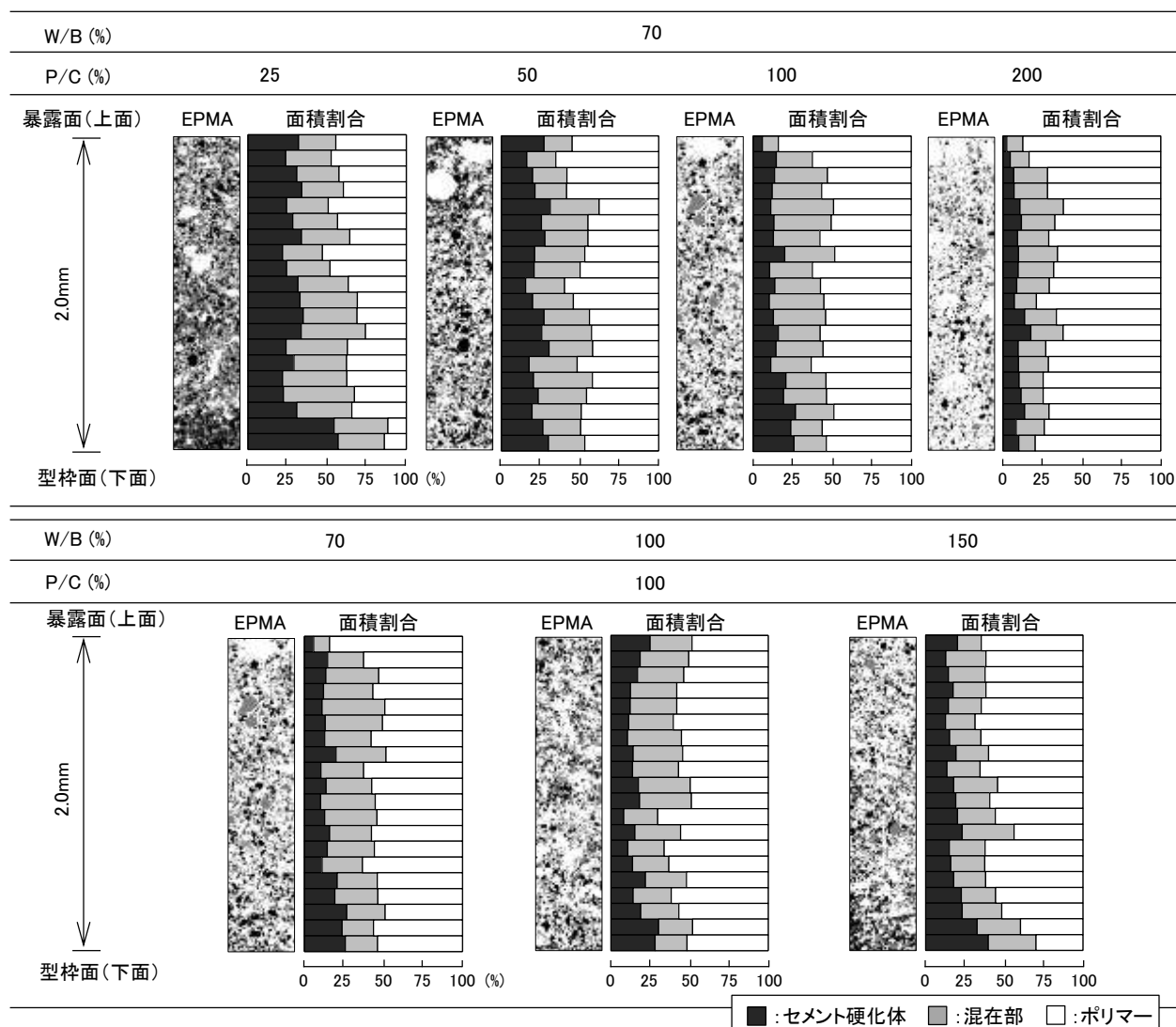


図-3 EPMAによる防水層の断面方向での面分析結果

4.4 力学的性質と微細構造との関係

力学的性質と微細構造は、比較的均質となるような調合下においては、造膜後のセメント粒子の水和を考慮した、ポリマーとセメントとの面積割合で傾向をつかむことが可能であった⁴⁾。しかし、今回のように防水層が断面方向でポリマーとセメントとの面積割合が異なるような場合では、断面方向に材料分離が生じているか、確認が必要となる。

5. 防水層の造膜シミュレーション

5.1 シミュレーションの概要

前報^{4,5)}にて作成したセメントの水和とポリマーの融着とを組み合わせ、ポリマーセメント系塗膜防水層形成モデルを、2次元断面方向に拡張し、さらにセメント粒子の沈降の影響を加味したシミュレーションモデルを作成した。

5.2 セメントの水和

既往の研究^{6,7)}と、先の EPMA 分析結果を基に、水和反応により水和生成物が形成される過程を、非定常拡散理論を用いて Ca の濃度分布で表した。この時、水和物による組織の形成による拡散抵抗性の増加により、水和速度が低下するものと考えられる。そのため、セメントの水和物の形成割合をセメントの見かけの水和率として、式(1)で表した。

$$\alpha = C_r / 0.62 \quad \dots (1)$$

ここで、 α :セメントの見かけの水和率(%), C_r :セメント粒子に対する水和生成物の形成割合(%)

水和速度の低下を考慮した、Ca の拡散係数はこの値を用いて式(2)で表した。なお、Ca の初期の拡散係数 D は、既往の文献⁸⁾より、普通ポルトランドセメントの水和速度に合わせて $1.2 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{sec}$ を用いた。

$$R_\alpha = 1 - \log(1.0/\alpha) \quad \dots (2)$$

ここで、 R_α :水和物の形成による水和速度の変化率(%)

これより、セメントの水和過程は式(3)により求める。

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} = D \cdot R_\alpha \left(\frac{\partial^2 Ca}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Ca}{\partial y^2} \right) \quad \dots (3)$$

ここで、D:初期のセメントの拡散係数($\mu\text{m}^2/\text{sec}$) Ca:Ca の濃度(%), x, y:横・縦方向単位幅(μm)

5.3 ポリマーエマルションの造膜

ポリマーエマルションは、施工面より水分が蒸発に伴い、徐々に粘度を増しながら最終的にポリマー同士が融着し造膜する。そこで、ポリマーエマルションからの水分蒸発速度を測定した。試験は、W/P=200%のポリマーエマルションが 2.0mm となるようにガラス面に塗布し、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $60 \pm 6\% \text{R.H.}$ の試験室内に暴露し、所定の時間

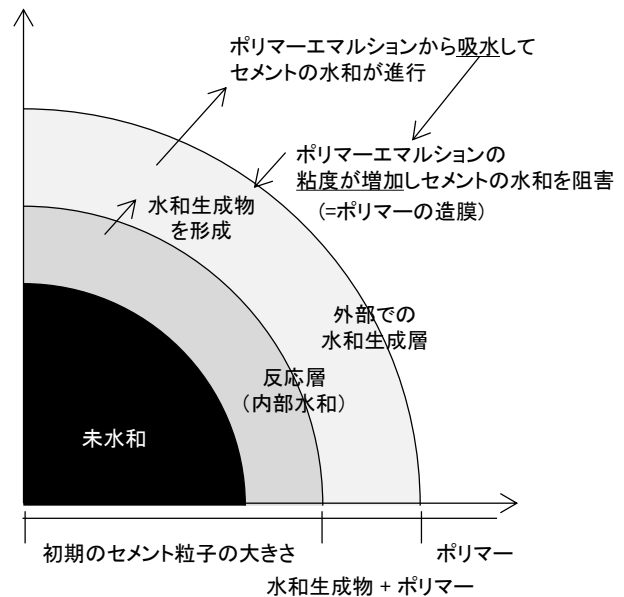


図-4 セメントの水和とポリマーの造膜の関係の概念図

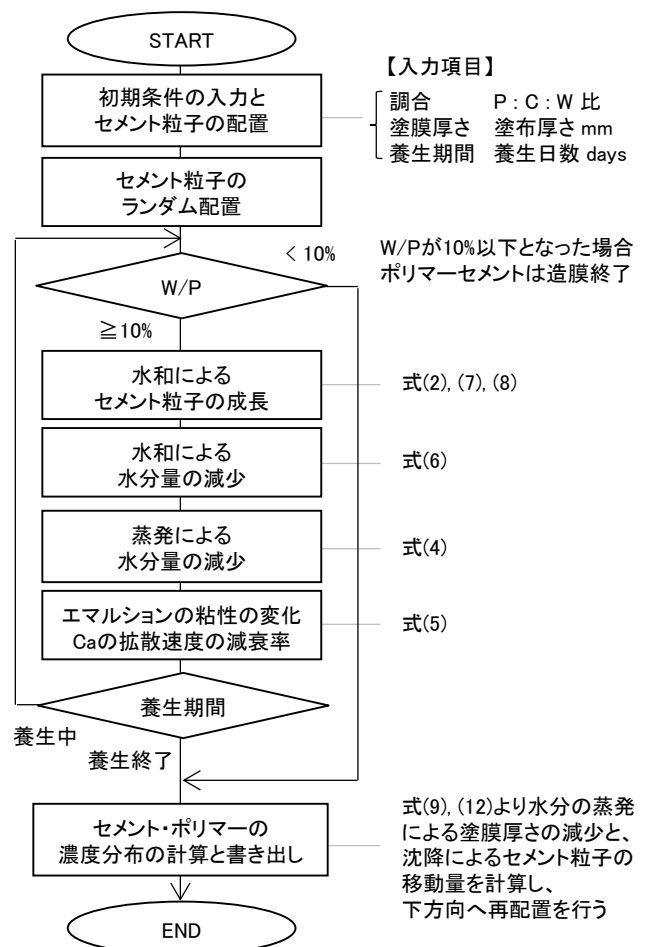


図-5 ポリマーセメント防水層形成シミュレーションの流れ

間隔にて重量を測定する事で水分の蒸発速度を求めた。実験結果より、式(4)の水分の減少速度曲線を得た。

$$W_{ev} = P(0.5(2.04 \log(WP_t) - 5.51))/100 \quad \dots (4)$$

ここで、 W_{ev} :1時間当たりの水分の減少量(g), WP_t :ある時間 t における W/P, P:ポリマー量(g)

また、W/B と粘性の関係を粘度計により測定し、式(5)の関係式を得た。

$$V = 13.65 \cdot \exp(0.025PC + (-0.00013PC - 0.034)WB_t) \quad \dots (5)$$

ここで、V:粘度(P), WB_t :ある時間 t における W/B

5.4 ポリマーエマルション中でのセメントの挙動

セメントの水和とポリマーの造膜が同時に進行し防水層を形成するこの2つの過程を水分量が制御している。

① 水和による水分の減少量は、水和反応によって流出するセメント成分量と同一であり、水分の蒸発、水和により減少する W/B は式(6)のように計算できる。

$$WB_t = (W_i - W_{ev} - 3.15 \cdot \alpha \cdot C)/(P + C) \quad \dots (6)$$

ここで、 W_i :初期水分量(g), C:セメント量(g)

② 水分の蒸発速度試験結果より W/P がおよそ 10%となった時にはほぼ造膜は完了しており、この時の粘度が 1880Ps・sec であることから、粘度がこの値になった時にセメント粒子外部への水和生成物の形成が停止するものとして、粘度が拡散係数に与える係数を式(7)で表した。

$$R_v = \max(1 - V/1880, 0) \quad \dots (7)$$

これより、図-4 に示すセメント粒子の水和とポリマーの造膜の関係の概念図に示すように、ポリマー中のセメントの水和は式(8)に従って進行するものとした。

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} = D \cdot R_{av} \left(\frac{\partial^2 Ca}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Ca}{\partial y^2} \right) \quad \dots (8)$$

ここで、 R_{av} :セメントの水和速度に与える影響係数

③ ポリマーセメント系塗膜防水層は、水分の蒸発量分、初期の塗布厚さに比べ塗膜厚さが減少する。そこで、セメント粒子は、水分が蒸発して膜厚さが減少した割合だけ、垂直方向の相対的な位置関係を保ちつつ全体的に沈むと仮定し式(9)で求めた。

$$Y_m = Y_b \left(\frac{H - Y_n}{H} \right) \quad \dots (9)$$

ここで、 Y_m :セメント粒子の移動量 (μm), Y_b :塗膜厚さの減少量(μm), H:初期の塗膜厚さ (μm), Y_n :セメント粒子の上面からの距離 (μm)

④ 流体中に存在する粒子の濃度が低い場合、粒子単独での運動を考えれば良いが、今回のポリマーセメント系仕上材料の場合、流体に相当するポリマーエマルションに対するセメント粒子の濃度が高く、粒子群の運動として沈降量を算出する必要がある。ここで、個々の粒子の沈降が互いに影響を与え合い、干渉沈降する場合での粒子群の運動方程式を導くにあたり、粒子単独での自由沈降の運動方程式は、式(10)で与えられる。

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho - \rho_w)g r^2}{\eta} \quad \dots (10)$$

ここで、 u :セメント粒子の沈降速度(m/sec), r :セメント粒子の半径(m), ρ :セメント粒子の密度 (kg/m³), ρ_w :ポリマーエマルションの密度 (kg/m³), g :重力加速度(m/sec²), η :ポリマーセメントの粘度 (Pa・sec)

次いで、粒子間の相互作用や、粒子の沈降に伴って生じた流体の移動等を考慮するため、体積に占めるセメントの存在しない空間、すなわちポリマーエマルションの割合を空間率とし、この空隙率を関数とした、補正係数は式(11)となり、セメント粒子群粒子の沈降速度は式(12)で各セメント粒子の移動量を算出した。

$$F_\varepsilon = \frac{3}{4} \cdot \frac{10^{1.82(1-\varepsilon)}}{\varepsilon^2} \quad \dots (11)$$

$$u_h = u/F_\varepsilon \quad \dots (12)$$

以上の計算を、図-5 に示す流れにしたがって、1 サイクル (30 分) として 28 日間分を繰り返した。領域内に、調合時の割合でセメント粒子とポリマーを配置させる必要があるが、セメント粒子は、普通ポルトランドセメントの粒度分布を参考に⁹⁾、直径 20, 10, 5, 2 μm の粒子が、それぞれ面積比で 1:5:20:10 となるように乱数を用いてランダムに配置した。シミュレーション結果は、実験と同様に厚さ方向に 2.0mm、横方向に 400μm となるように計算を行った。また、シミュレーション結果においても EPMA の観察結果同様、3 値化処理を行った。

5.5 EPMA 観察結果と予測結果との比較

シミュレーションによるポリマーセメントの断面の予測画像と各成分の面積割合を、EPMA 観察結果と合わせて図-6 に示す。シミュレーション結果において、W/B=150%の結果において、セメント粒子の沈降の影響について若干の差異がみられた。これは、ポリマー自体の分散作用を考慮していないためであると推測され、今後の課題である。ただし、総じて EPMA 観察結果を比較的良好に再現しており、また材料分離の影響においても傾向を把握する上では、十分に有用であると考えられ、ポリマーセメント系仕上材料の設計において、基礎モデルとしての適用の可能性があると言える。

6. 結論

ポリマーセメント系仕上材料の断面方向における材料分離の影響に注目し、仕上材料の微細構造と力学的性質について検討した、本研究の結論は以下の通りである。

(1) EPMA 観察により、ポリマーセメント系仕上材料は、ポリマーとセメントの比重差により、断面方向に対して上部ではポリマー量が多く、下部ではセメント量が多くなる材料の不均一性が生じる事を明らかとした。

(2) ポリマーセメント系仕上材料の厚さ方向に対する材料の不均一性を、構成材料の比重差による沈降速度を考

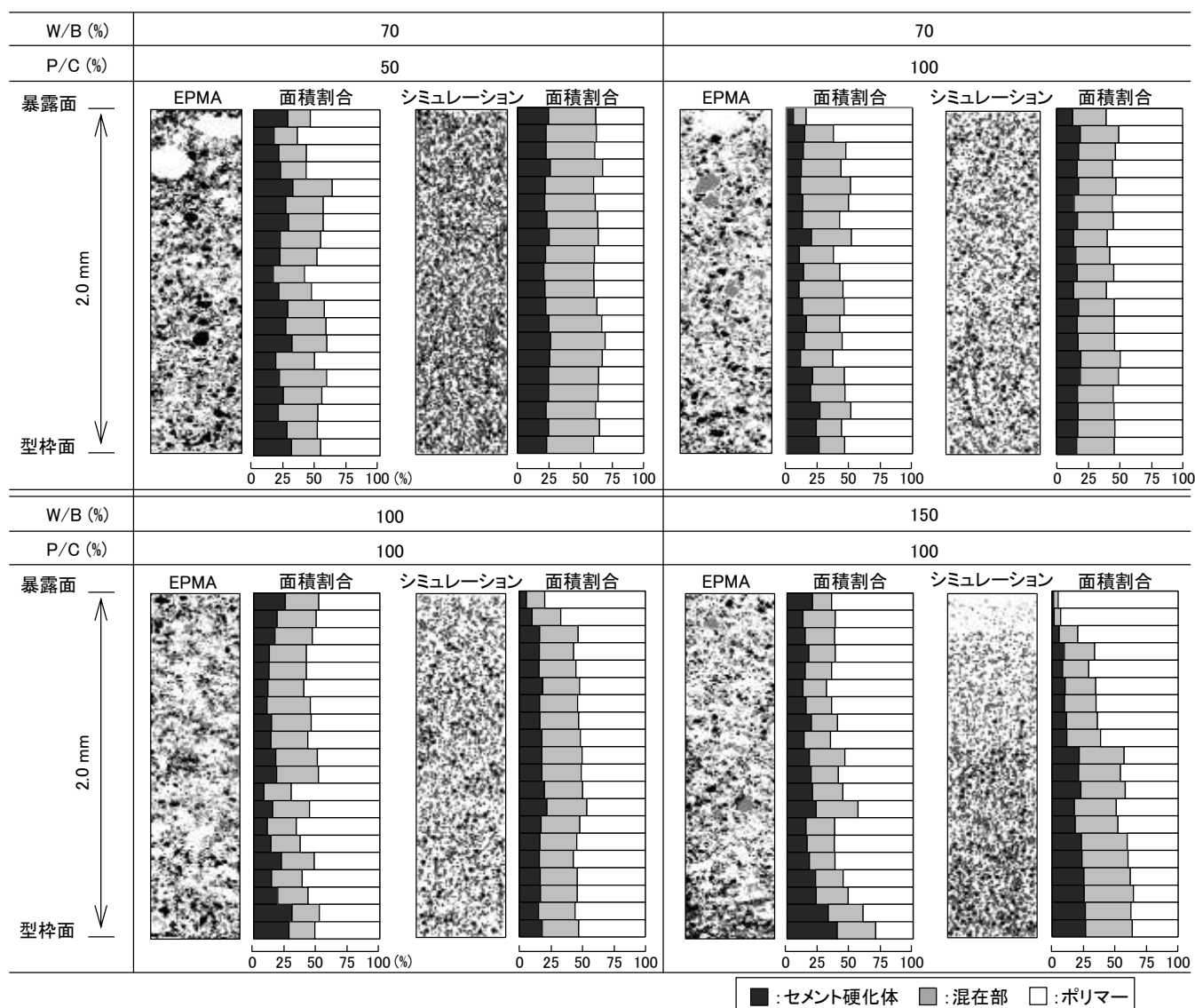


図-6 EPMAによる微細構造観察結果およびシミュレーションによる微細構造予測結果の比較

慮したポリマーセメントのモデル化を行い再現し、仕上材形成のシミュレーション手法を開発した。本シミュレーションは、今後この材料の微細構造と物性の関係を議論する上で有用であると考えられる。

参考文献

- 菅原享，細川均ほか：ポリマーエマルション被膜の被膜特性に及ぼすポリマー粒子の癒着の影響，日本化学会誌 No.8, pp.463-468, 2001.8
- 丸山一平，松下哲郎ほか：エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究，日本建築学会構造系論文集，Vol.75, pp.681-688, 2010.4
- R.Ollitrault-Fichet：Microstructure Aspects in a Polymer-Modified Cement，Cement and Concrete Research, Vol.28, No.12, pp.1687-1693, 1998.12
- 塚越雅幸ほか：ポリマーセメント系塗膜防水層の構造観察とシミュレーション，日本建築学会構造系論

文集 Vol.75, No.647, pp.33-40, 2010.01

- 塚越雅幸，鴻上嘉延，田中享二：ポリマーセメント系塗膜防水層の力学的性質に及ぼす水分蒸発速度の影響，日本建築学会構造系論文集，Vol.75, No.652, pp.1057-10643, 2010.01
- 杉山央，榎田佳寛：非定常拡散理論に基づくセメントの水和反応・組織形成モデル，Cement Science and Concrete Technology, No.53, pp.50-57, 1999.12
- E. J. GARBOCZI, D. P. BENTZ：Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials，Journal of Materials Science Vol.27, pp.2083-2092, 1992
- 丸山一平，野口貴文，松下哲郎：ポルトランドセメントの水和反応モデルに関する研究，日本建築学会構造系論文集 Vol.593, pp.1-8, 2005.07
- 黒川大亮，久保田修ほか：粒子の充てん性を考慮した高強度コンクリート用セメントの設計，セメント・コンクリート論文集，Vol.63, pp.2-8, 2010.02