

論文 高吸水性ポリマーによるスケーリング抵抗性改善機構

上原 典香*1・大山 和哉*2・五十嵐 心一*3

要旨：高吸水性ポリマー（SAP）による耐凍害性改善機構を明らかにすることを目的に、スケーリング試験を行った。その結果、AE 剤を使用したコンクリートと同程度のスケーリング抵抗性を発揮したが、表面劣化進行の様子はかなり異なり、両者のスケーリング抵抗性発現の相違が示唆された。また SAP 混入により、粒径 100 μm 以上の大きな空隙が多数存在し、それらが毛細管空隙ネットワークと多くの連結経路を有する粗大な空隙であることが、スケーリング抵抗性向上に寄与する可能性を指摘した。

キーワード：高吸水性ポリマー、スケーリング、粒度分布、毛細管空隙、粒子間隔

1. はじめに

高吸水性ポリマー（Superabsorbent polymers：以下 SAP と略す）は、水と接触すると急速に吸水・膨張しゲル状になる合成高分子であり、主に衛生用品として広く用いられている。SAP は乾燥状態の粒径が数 10~数 100 μm に及び、自重の数十倍から数百倍ほどの吸水能を持つといわれ、近年、コンクリートにおいてその吸水と放水性が注目されるようになった比較的新しい混和剤である。コンクリートへの SAP の導入は古くから検討されていたようであるが、高強度コンクリートの若材齢の自己収縮を抑制するための内部養生材としての提案を契機として改めて注目されるようになり¹⁾、その後 SAP の放水により残された空隙（以後、SAP 空隙と称す）が耐凍害性を改善することが指摘され²⁾、空気連行に代わる耐凍害性改善手段として改めて注目されて現在にいたっている。

SAP の製造においては、要求された粒度分布と吸水能および、適切な剛性を有した粒子として調整して提供することが可能であり、コンクリートの練り混ぜ、運搬、打込みおよび締固めの一連の過程にて、安定した SAP 粒子形状を保ちながらセメントペーストマトリックス中に分散させることができると考えられている。結果として、気泡とは異なり配合設計どおりの体積で導入することが可能で、粒子体積の損失を生ずることがない。さらに、早期にて吸水していた水分を放水した後の SAP 空隙は、AE 剤により連行される気泡と同程度の寸法を持つとされ、これが気泡と同様の役割を果たし、耐凍害性が改善されると説明されてきた。

しかし、その一方にて、コンクリートの高アルカリ環境下での SAP の吸水能を精度よく計測する方法はなく、結果としてコンクリート中での SAP 空隙の粒度分布を知ることは難しい。SAP の吸水膨張後の粒度分布は SAP 粒子間距離と密接に関係していて、SAP が凍結融解に対

して提供できる保護領域外の局所領域では、耐凍害性は改善されないことになる。また、SAP 空隙は初期には水分で満たされていた空隙であるので、これが残存しているという点で、毛細管空隙と類似の性質をもった空隙と考えられるが、その大きさは毛細管空隙とは大きく異なりうる。さらに、近年では、同じコンクリート用に開発された SAP であっても、内部貯水を比較的長時間保水する性質のものと、数時間内に放出してしまう性質のものがあり、これが内部養生材としての機能や気泡代替機能に影響を及ぼすことも指摘されている³⁾。しかし、気泡代替機能の発現を期待しながらも、SAP 粒子の吸水能や粒度分布および空間配置を気泡と比較しながら、その発現機構を検討した例は少ない⁴⁾。

そこで本研究においては、SAP による耐凍害性改善としてスケーリング抵抗性の向上に着目し、SAP 混入量によるスケーリング抵抗性の変化を、膨潤後の SAP 粒子の粒度分布と関連付けながら考察することを目的とした。特に、SAP 粒子の吸水前後の粒子寸法の変化、および SAP 空隙と気泡寸法を比較しながら、両者の耐凍害性発現機構の相違について論ずることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびコンクリートの配合

(1) 使用材料

普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm³ 比表面積 3310cm²/g）、川砂（密度 2.61g/cm³、吸水率 1.50%）、川砂利（密度 2.60 g/cm³、吸水率 1.81%）を使用した。AE 剤は市販品（アルキルエーテル系）である。使用した SAP（密度 1.38g/cm³）は、逆相懸濁重合合法により製造された多分散系の球状粒子の粉体である（図-1）、

(2) コンクリートの配合

コンクリートの水セメント比 0.50、目標スランプ12 ±

*1 金沢大学 理工学域地球社会基盤学類 (学生会員)

*2 金沢大学大学院 自然科学研究科博士前期課程社会基盤学専攻 (学生会員)

*3 金沢大学 理工学域地球社会基盤学類 教授 博(工) (正会員)

2cmとして配合を決定した。SAPの混入量はセメント質量の0.15%および0.25%とし、比較のためにAEコンクリートおよびAE剤、SAPとも使用しないコンクリート(non-AE)を加えた。コンクリートの配合を表-1に示す。なお、SAPを使用する場合、一般にはSAPの吸水能を適当に仮定してその分の水量を増やして、ワーカビリティ低下の生じないように対処している。しかし、前述のように、この方法では基本的には未知の吸水能を前提とするため、コンクリートの水セメント比が保証されない。そこで本研究においては、SAPが初期に吸水した水分はその後の短時間内に放出されて、水和に利用されることを考慮し、吸水量として見込んだ水量を増やすことなく、単位水量と単位セメント量を増大させてスランブ値を調整し、水セメント比が0.5に保たれるようにした。したがって、表-1に示すように、SAPを混入したコンクリートでは、ペースト体積が大きくなっている。

2.2 SAPの吸水能試験

RILEM TC260-RSCの提案法⁵⁾に基づいて、ティーバッグ試験によってSAPの吸水能を求めた。最初に、ティーバッグが吸水する水分 m_0 (g)を式(1)で求めた後、24時間攪拌した水セメント比W/C=5であるセメント溶解液のろ過液を約0.25gのSAPが入ったティーバッグに吸水させた。経過時間(1分、5分、10分、30分、60分、180分、24時間)ごとに、付着していた水分をふき取ったティーバッグの質量を計測し、式(2)により吸水能を求めた。

$$m_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m_{Bi} - m_{Ai}) \quad (1)$$

$$SC = \frac{m_3 - m_2 - m_0}{m_2 - m_1} \quad (2)$$

ここに、 n : サンプル数=10, m_{Ai} : 乾燥状態のティーバッグの質量(g), m_{Bi} : セメント溶解ろ過液に30秒浸した後、拭き上げたティーバッグの質量(g), SC : 吸水能(g/g), m_0 : ティーバッグの吸水量(g), m_1 : 乾燥状態のティーバッグの質量(g), m_2 : 乾燥状態のSAPが入った乾燥状態のティーバッグの質量(g), m_3 : セメント水に浸した後、拭き上げたSAP入りティーバッグの質量(g)。

2.3 圧縮試験

直径100mm、高さ200mmの円柱供試体を1配合につき3体作製し、材齢1日にて脱型後、水中養生(20±2°C)

を行った。材齢28日にてJISA1108に従って圧縮強度試験を行った。

2.4 スケーリング試験

ASTM C672⁶⁾およびJSCE-K-572⁷⁾に準じてスケーリング試験を行った。供試体寸法は100×100×100mm³の立方体とし、1配合につき3体の供試体を作製した。材齢1日にて脱型し、材齢7日まで水中養生(20±2°C)を行った。その後、材齢28日まで恒温室(20°C, 60%RH)にて気中養生を行った。この期間の材齢25日にて試験面(型枠面)とその対向面を除く側面4面にエポキシ樹脂を塗布して表面を保護した。材齢28日にて、試験面を6~8時間程度NaCl水溶液(濃度3%)に深さ5mmまで浸漬した後、低温室(温度-18±2°C)にて18時間静置した(凍結過程)。その後、供試体を取り出し室温20°Cにて6時間静置(融解過程)した。以上の24時間を1サイクルとして、これを50サイクル繰り返した。5サイクルごとに剝離したコンクリート片を回収し、その乾燥質量を計測した。式(3)より単位面積当たりの累積スケーリング量 m_n を求めた。

$$m_n = \frac{\sum \mu_s}{A} \times 10^3 \quad (\text{kg/m}^2) \quad (3)$$

ここに μ_s : 各回に採取されたスケーリング質量(g), A : 試験面断面(mm²)である。さらに、試験面の劣化の程度を判断するために、スケーリング試験の5サイクルごとに

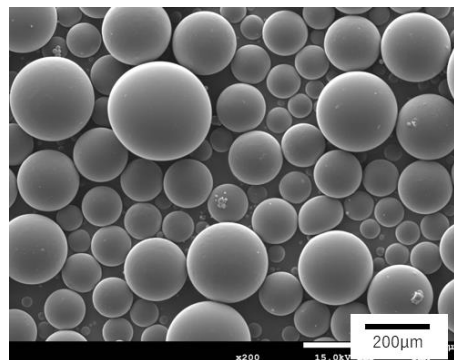


図-1 逆相懸濁重合法により製造された乾燥状態のSAP

表-1 コンクリートの配合

配合	Gmax (mm)	スランブ (cm)	W/C (%)	目標 空気量 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					
						W	C	S	G	SAP	AE剤
Non-AE	25	12	50	-	40	182	365	709	1068	0	0
SAP0.15%	25	12	50	-	40	187	373	701	1056	0.56	0
SAP0.25%	25	12	50	-	40	199	399	679	1023	0.997	0
AE	25	12	50	5.0	42	159	318	743	1041	0	0.045

表-2 レーティングレベル

レベル	試験面の状態
0	スケーリングなし
1	きわめてわずかなスケーリング (深さ最大 3mm, 粗骨材の露出なし)
2	わずか~中程度のスケーリング
3	中程度のスケーリング (粗骨材の露出部あり)
4	中程度~激しいスケーリング
5	激しいスケーリング (表面全体にわたって粗骨材が露出)

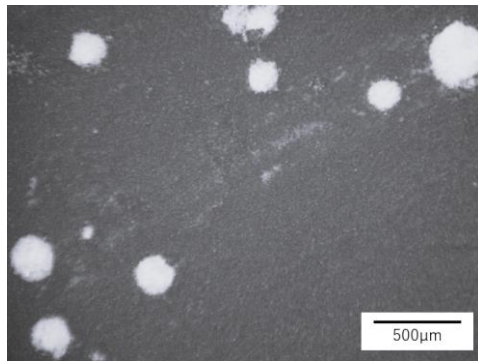


図-2 SAP0.25%の断面画像

定められた 6 段階のレーティングを行った。表-2 にレーティングレベルを示す。

2.5 画像解析

材齢 28 日の円柱供試体から厚さ約 15mm の板状試料を切り出して、その表面を耐水研磨紙により研磨した。実体顕微鏡下にて気泡もしくは空隙のエッジが識別できるようになった段階で、研磨面を洗浄し乾燥させた。その後、研磨面に黒色インクを塗布し、インクの乾燥後に表面に白色粉末（炭酸カルシウム）を充填し、余分な粉末をストレートエッジで除去して、表面空隙が白色粒子として識別できるようにした。表面の顕微鏡観察を行い、その画像を取得した（図-2）。画像解析（2560×1922, 1.06µm/画素）により、白色部（残存空隙）の面積と粒子寸法分布を求めた。

3. 結果および考察

3.1 SAP の吸水能

図-3 に SAP のティーバッグ試験結果を示す。溶液浸漬直後の短時間にて最大の吸水能 26g/g を示すが、その後浸漬 3 時間まで吸水能は急激に低下していく。その後の変化は小さいようであるが、浸漬 24 時間では初期の約 1/2 の吸水能まで低下している。これより、この SAP は放水タイプに分類され、早くからセメントの水和による水和反応生成物の析出空間になりうる事が分かる。

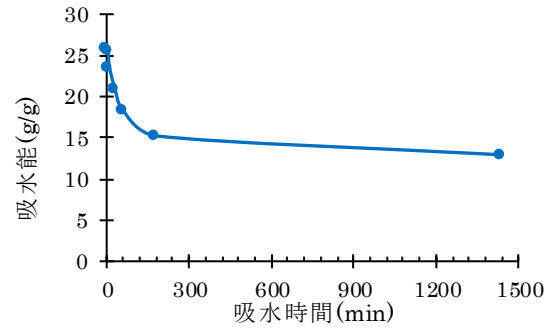


図-3 使用した SAP の吸水能の変化（24 時間）

表-3 圧縮強度

	non-AE	SAP0.15%	SAP0.25%	AE
強度 (N/mm ²)	48.1	47.8	42.6	34.3

3.2 圧縮強度

表-3 に圧縮試験の結果を示す。SAP を混入することにより圧縮強度が低下する傾向が認められる。一般に、SAP の使用量としては、このことを考慮してセメント質量の 0.1~0.2% が推奨されていて、本結果においても、0.15% ではその影響はほとんどない。また、AE コンクリートでは、空隙導入の影響が顕著に現れていて、他の配合よりも強度はかなり低くなっている。

3.3 スケーリングの進行

図-4 にスケーリングの進行の状況を示す。いずれの配合においても表面の剥落は均一に生じるのではなく、初期には粗骨材に近い試験面のポップアウトが生じ、サイクル数が経過するにつれて剥離が周囲へ広がる傾向が認められた。non-AE は 10 サイクル経過で表面がすべて剥離し、初期のペースト表面は残っていない。SAP0.15% も同様に早い段階でスケーリングが広範囲に拡大しているが、その後の進行は緩やかで表面の剥離は全面までは及んでいない。また non-AE では 20 サイクル目以降、SAP0.15% では 25 サイクル目以降に粗骨材の剥落も認められた。SAP0.25% も同様に比較的早い段階で表層の剥落を生じ、粗骨材が露出している。しかし、その後の進行は緩やかで、50 サイクル経過後でも、試験面の半分程度表面が残っている。AE は予想通りスケーリング抵抗性は大きく、10 サイクルと 50 サイクルでは、劣化進行にほとんど相違は認められない。

図-5 に累積スケーリング量の変化を示す。0.15% 混入、0.25% 混入ともに SAP 無混入の non-AE のスケーリング量よりかなり少なく、SAP を混入することによりスケーリングは著しく低減している。non-AE は 10 サイクル以降毎回約 3kg/m² のスケーリング量で、直線的にスケーリング量が増加している。SAP0.15% および 0.25% は 10 サ

イクルにてスケーリングが観測され始め、その後は直線的にスケーリングが増加していくのは non-AE と同様である。しかし、1 サイクル当たりのスケーリング量がかなり小さく、特に SAP0.25%では 50 サイクル終了時のスケーリング量は AE よりも若干大きい程度あり、明らかにスケーリング低減効果が表れている。しかし、図-2 に示すように、試験面の劣化状況は両者で明らかにその特徴が異なり、気泡と SAP 空隙ではスケーリング抵抗性の発現機構が相違する可能性が示唆される。

図-6 にスケーリング試験のレーティング結果を示す。供試体の平均値であるため、レーティング値は必ずしも整数値にはならない。non-AE では早い段階で表面全体にわたって粗骨材が露出し、最高段階の激しいスケーリングと判断された。SAP0.15%は徐々にレーティング値が増大していくが、25 サイクルぐらいからレーティング値の増大はなく、中程度から激しいスケーリングのままであった。SAP0.25%は供試体ごとのレーティング値の相違が大きい傾向が認められたが、初期には AE と同等かそれ以下のレーティング値であった。その後 AE コンクリートのレーティング値を上回るようになり、50 サイクル経過時にはレート 4 に達していた。AE は粗骨材の周辺で

スケーリングが進行したが、その進行は中程度であり、レーティング値が上昇することはなかった。

3.4 観察された空隙の粒度分布の比較

図-7 にコンクリート中の切断面にて観察された空隙の円相当直径分布をヒストグラムとして示す。non-AE では 100 μm 以上の空隙の割合はかなり少なく、観測された粒子径は 30~50 μm 付近に多く分布していた。この配合で光学顕微鏡観察にて同定された空隙は、その寸法から毛細管空隙と判断されるような空隙は少なく、多くはエントラップトエアとその他の欠陥に起因する空隙である。3.3 にて述べたように、これらの空隙にはスケーリング低減効果を期待できない。SAP0.15%は 120 μm 程度以下の空隙径の小さいものの割合がほぼ同程度で、空隙径の増大とともに確率は小さくなっていく。概して、全体的に卓越して存在する頻度の高い径は存在しないと判断され、また、直径が数 100 μm 以上の大きな空隙も多数観察されたことが、non-AE とは特徴的に異なっていた。一方、SAP0.25%は 0.15%と同様に径の大きな空隙が多数観察された。また、径が 100 μm 以下の空隙の割合が大きく、30~40 μm の空隙径にて頻度が大きくなっている。一方、

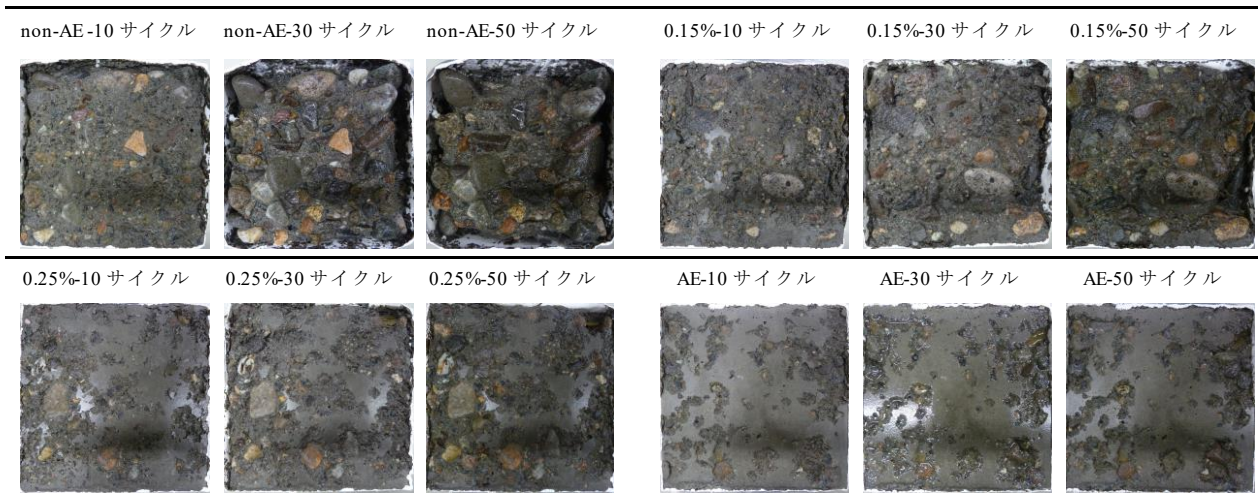


図-4 スケーリング進行の様子 (10cm×10cm)

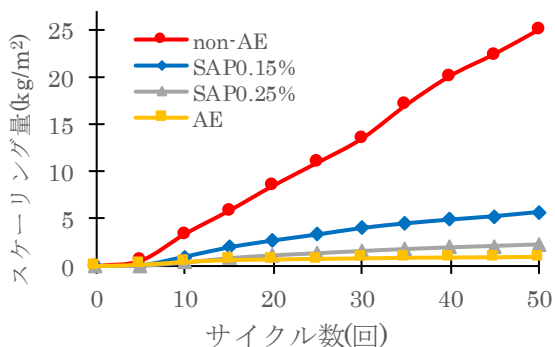


図-5 累積スケーリング量

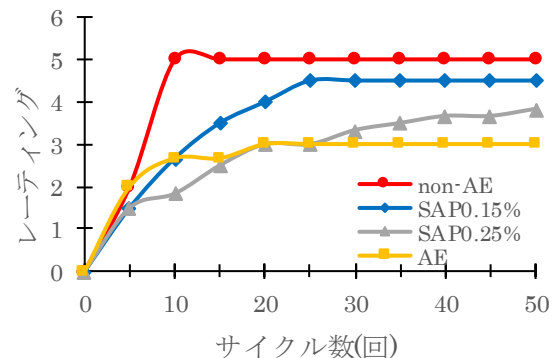


図-6 表面のレーティング

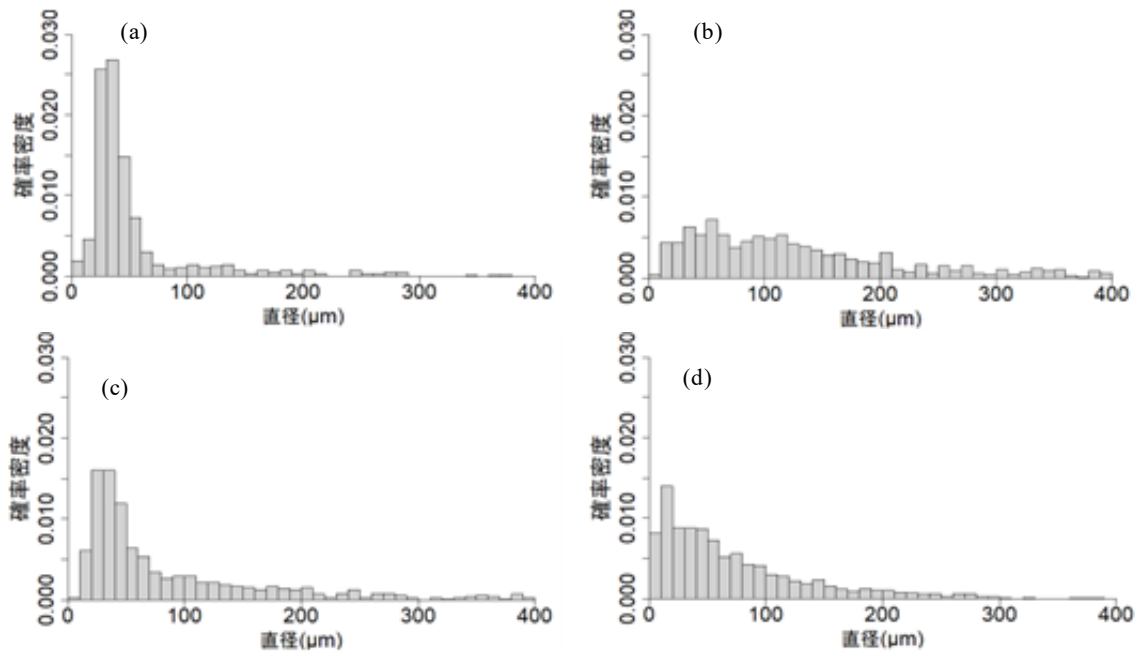


図-7 コンクリート中の空隙系の2次元直径分布(a)non-AE, (b)SAP0.15%, (c)SAP0.25%, (d)AE

AEでは、数10~300 μm 程度まで万遍なく存在し、AE剤による空気連行の効果として、空隙径分布の連続的な変化が挙げられるように思う。粒子数が多く、内圧を持ったエントレインドエアがスケーリング抵抗性を発揮したと考えられる。

表-4に各配合のコンクリートのフレッシュ時の空気量と断面の画像解析から求めた空隙率を示す。硬化コンクリート中の空隙には気泡、SAPおよびその他の欠陥状の空隙を含むことに注意する必要がある。non-AEではフレッシュ時と硬化時で体積率の差は小さい。また、AEでは硬化コンクリート中の空隙率がフレッシュ時よりやや小さいが、粒子数は多く、気泡以外の空隙には損失はないと考え、打込みから締固めの過程にて若干の空気量の損失を生じていたと考えられる。一方、SAP混入コンクリートは、フレッシュ時の空気量よりも硬化時の空隙量が明らかに大きく、それらのコンクリートのワーカビリティに差がなかったこと、およびSAPコンクリートのセメントペースト部の体積率と空隙体積の増大を考えると、SAPの吸水膨張により数%のSAP空隙が導入できていたと考えられる。さらに、図-7の空隙の粒度分布から、その空隙は径の大きな空隙として導入されたことになる。また、表-4の単位面積当たりの粒子としての空隙数をSAP0.25%とAE間で比較すると、硬化時の空隙体積はほぼ同程度であるのに対して、粒子数はAEのほうが多く、SAPの粒子数は少ない。断面に現れた粒子数は、式(4)に示すように、存在する粒子の平均径と単位体積当たりの粒子数の積に関係づけられる⁸⁾。

$$N_A = E[H]N_V \quad (4)$$

ここに、 N_A ：単位面積当たりの粒子数、 $E[H]$ ：観察面に

表-4 SAPと気泡の体積と粒子数の比較

	空気量 (フレッシュ) (%)	空隙量 (硬化) (%)	粒子数 (/mm ²)
non-AE	1.1	1.3	1.94
SAP0.15%	0.8	2.8	1.14
SAP0.25%	0.7	5.3	3.25
AE	5.4	4.4	5.42

対して垂直な断面への粒子の投影高さの期待値、 N_V ：単位体積当たりの粒子数である。図-7より求められる平均径はSAP空隙の方が15 μm ほど大きいにもかかわらず、断面に現れた空隙数がAEコンクリートよりも小さいことから、SAPコンクリートではSAP粒子の単位体積当たりの個数が小さく、SAP粒子間隔がAEコンクリートの気泡間隔よりも大きいと考えられる。それに関わらず、SAP粒子は、AEコンクリートと同程度のスケーリング抵抗性をコンクリートに付与できたことになる。スケーリングは多くの要因が影響する複雑な劣化機構であり、一般の耐凍害性試験で評価される内部損傷とはそのメカニズムが異なることが指摘されている⁹⁾¹⁰⁾。しかし、気泡導入によりスケーリング抵抗性が増大することは、内部損傷同様に微細な気泡を小間隔で分散させることが有効であることが指摘されている。SAP混入によるスケーリング抵抗性の向上は粒子分布状況がそれとは明らかに異なる。よってSAPによる耐凍害性改善、スケーリング抵抗性の増大は、短い気泡間隔と未凍結水の移動距離を根拠とする従来の保護領域の考え方では、必ずしも説明できないように思われる。

一方、図-7の粒度分布により推定されるSAP粒子間隔から、気泡よりもかなり大きなSAP空隙が少ない数

でセメントペースト中に疎らに分散した状態と考えられる。基本的にそのようなコンクリート中の粗大な空隙は、空な空隙として存在していて内部に水分を含まない¹¹⁾。このことが、SAP空隙が気泡代替として機能することの一因となるが、初期に内部貯水が放水され、その後、早期に空隙の飽水状態から空状態へと変化していったと考えるならば、毛細管空隙同様に、初期に水で満たされていた空隙が反応生成物で充填されずに残存した空隙とみなすことができる。その場合、SAP空隙は毛細管空隙のネットワーク上に分散して存在する極めて粗大な空隙であり、毛細管を移動してきた未凍結水の凍結場として機能する。また近年、Hasholt¹²⁾はSAPによる耐凍害性の向上に関して、SAP空隙と毛細管空隙の連続性が関係し、粗大なSAP空隙は毛細管空隙ネットワークとの連結確率が高いことが影響すると指摘している。本研究の粗大なSAP空隙によるスケーリング抵抗性の改善はこの考え方とは矛盾せず、また内部貯水粒子では間隔よりも、その粗大な空隙（空間）の利用性が重要であると考えられるならば¹³⁾、気泡よりも大きな間隔にて存在していても、氷晶形成の場として利用できる確率が高いことが、耐凍害性改善に寄与したと考えられる。

4. 結論

SAPを混入したコンクリートのスケーリング抵抗性の変化を膨潤後のSAP粒子の粒度分布および粒子密度と関連付け、SAP混入による耐凍害性発現機構について考察した。本研究にて得られた結果は以下の通りである。

- (1) SAPを混入したコンクリートは、AE剤を使用しないコンクリートに比べると、スケーリング抵抗性が改善される。
- (2) SAPをセメント質量の0.25%配合したコンクリートのスケーリング量は、AEコンクリートと同程度であったが、表面劣化の様子は異なっていて、両者のスケーリング抵抗性の発現の相違が示唆された。
- (3) SAPが放水後に残す空隙は粒子径が大きく、その粒子間隔も大きい。気泡間隔と未凍結水の移動距離に基づく従来の保護領域の考え方では、SAPによる耐凍害性改善は必ずしも説明できない。
- (4) SAP空隙は初期には水で満たされていて、その後反応生成物で充填されないで空になった空隙と考えると、毛細管空隙ネットワークと連結性のある粗大な空隙であることが、スケーリング抵抗性向上に寄与する可能性を指摘した。

謝辞

本研究は科研費(21K04211)の助成を受けたものである。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 1. Principles and theoretical background, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, No.4, pp.647-654, 2001
- 2) Mechtcherine, V. and Reinhardt H.W.: Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction, State of the art report prepared by technical committee 225-SAP”, Springer, Heidelberg/Germany, 2012
- 3) Schröfl, C. et al.: Recent progresses in superabsorbent polymers for concrete, *Cement and Concrete Research*, 151, 106648, 2022
- 4) 山下総司, 五十嵐心一: セメントペースト中の超吸水性ポリマーの吸水能の推定と空間分布の評価, *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 73, pp. 451-458, 2020
- 5) Snoeck, D., Schröfl, C, and Mechtcherine, V.: Recommendation of RILEM TC 260-RSC: testing sorption by superabsorbent polymers (SAP) prior to implementation in cement-based materials, *Materials and Structures*, 15, 116, 2018
- 6) ASTM C672/C672M-12: Standard Test method for Scaling Resistance of Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals, 2012
- 7) JSCE-K 572-2012: けい酸塩系表面含浸材の試験方法(案), けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案) *コンクリートライブラリー*, 137, 土木学会, 2012
- 8) Baddeley, A. and Vedel Jensen, E.B.: *Stereology for Statisticians*, Chapman & Hall/CRC, 2005
- 9) コンクリート構造物の耐凍害性確保に関する調査研究小委員会(359委員会)委員会報告書およびシンポジウム論文集, *コンクリート技術シリーズ* 127, 土木学会, 2021
- 10) Kamran, A. et al.: Linking air-void system and mechanical properties to salt-scaling resistance of concrete containing slag cement, *Cement and Concrete Composites*, 104, 103364, 2019
- 11) Muller, A.C.A et al.: Densification of C-S-H Measured by 1H NMR Relaxometry, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.117, No.1, pp.403-412, 2013
- 12) Hasholt, M.T.: Air void structure and frost resistance: a challenge to Powers' spacing factor, *Materials and Structures*, 47, 911-923, 2014
- 13) Zhutovsky, S., Kovler, K. and Bentur, A.: Revisiting the protected paste volume concept for internal curing of high-strength concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp.981-986, 2011