

トリアルユース実施報告書

ポリマーセメント 防水材における水和反応および水和物結晶構造解析

実験課題番号: 2003B0473-NI-np-TU (2003.11.24-26 6シフト)

実験責任者:(株)大関化学研究所 宮下景子

実施ビームライン: BL19B2

【はじめに】

ポリマーセメント系材料は、セメント材料とポリマーエマルジョンを混合させたものであり、エマルジョン中の水分によりセメントの水和・硬化反応を引き起こし、それと同時に造膜する材料である。このようにセメントの強靱性、およびポリマー樹脂の粘弾性、付着・密着性という全く異なる特性を有した有機/無機複合材料でもある。主に土木・建築分野における塗膜防水材として幅広く使用されており、原子力発電所での地下外壁など、材料の信頼性が特に要求される場所においても利用されている(図1)。この材料は、施工現場においてポリマーエマルジョンとセメント(塗工厚みの確保、あるいは塗りダレを防ぐ目的等により、実際には珪砂が混入されている場合が多い)を混合・攪拌した後、厚み 1

～2mm 程度に塗り付け、乾燥・硬化することにより防水塗膜となる。

このような防水塗膜においてはポリマー/セメント比(P/C)が100%以上の配合からなるものが大半であり、使用用途に応じてP/C比をコントロールすることでさまざまな特性を発現させることができる。たとえば図2に示すような、閉塞された地下・貯水池工事等の湿潤状態においては、セメント分率を大きく(P/C=100%程度)することで、下地との接着強度を増大させると同時に塗膜自体の強度を大きくし、耐水圧に対してその性能を維持させることができる。一方、ベランダやバルコニーなど人が歩行するような場所においては、ポリマー分率を大きく(P/C=300%程度)することで、樹脂塗膜の柔軟性を高め、下地基材の膨張・収縮に追従する形での防水塗膜として

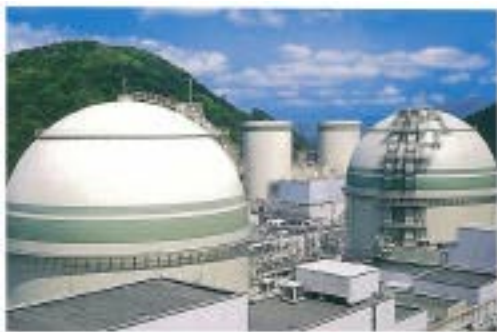


図1 施工例(関西電力(株)高浜原子力発電所3・4号機 地下外壁等(福井))



図2 地下施工現場

利用されている。

しかしながら、工期短縮の点からセメントの短時間硬化、さらにはそれに伴った材料特性が求められており、造膜と同時に起こるセメントの水和・硬化反応の制御は大きな課題となっている。われわれは、セメントおよびポリマーいずれもの特性を最大限に引き出すため、上述したように P/C 比が 100%を越えるように材料設計してきた。とりわけセメントについては、主成分としてアルミナの構成比率が大きく、早期強度・耐熱性・耐酸性に優れたアルミナセメントを使用している。このアルミナセメントについては、セメント単独での反応メカニズムに関する研究例は数多くなされているにも関わらず、ポリマーエマルジョン存在下においても、図 3 に示すような水分蒸発による造膜と同時に、水和反応によりセメント結晶が生成しているか否か、ま

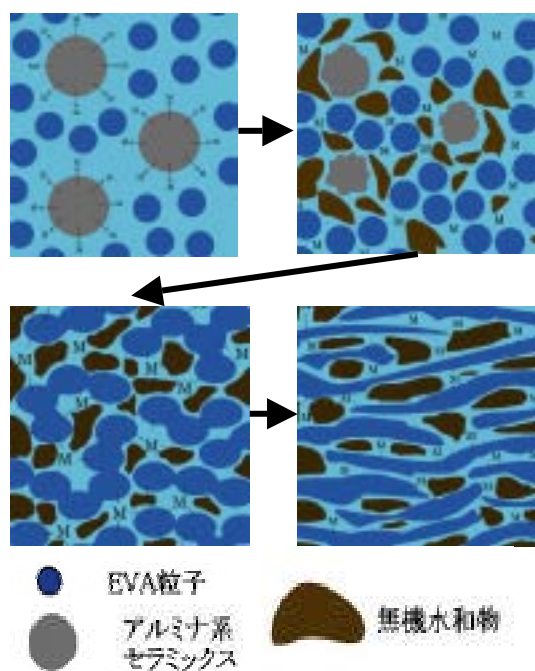


図 3 ポリマーセメント系材料の造膜メカニズム予想図

たその反応メカニズムに関しては不明であった。

本実験においては、ポリマーエマルジョン存在下でのアルミナセメントを取り上げ、X線回折法により反応温度の点から水和反応機構の解明を行った。これによって、実際の施工現場の温度・湿度等の環境を考慮して、求める材料特性を引き出すためにアルミナセメント水和反応を制御することを最終目標とする。

【実験方法】

ポリマーエマルジョンとしては変性エチレン酢酸ビニル(EVA)エマルジョン(粘度:18000±5000cP/30°C, pH6.0±1, ポリマー固形分濃度 53±2%)を、セメントはアルミナセメントを試料として用いた。今回の実験においては、ポリマーエマルジョン存在下でのアルミナセメントの水和反応過程を追跡するため、反応には寄与しない珪砂はセメント中へ混合させていない。

これらを室温にて P/C=100%となるように、混合・攪拌することによりペースト状とし、厚み 2.5μm のマイラーフィルムに包み込み測定試料として供した。このような状態の測定試料を用いることにより、エマルジョン中の水分蒸発は押さえられ、湿潤条件下での測定が行えると仮定した。また、試料厚みは実際の施工現場で塗布する厚み(1mm)とした。測定にはコリメーター(0.3mm(H)×3mm(W))にて成形された X 線($\lambda=1.0\text{\AA}$)を試料に照射し、イメージングプレートを備え付けた BL19B2 第 2 ハッチ大型デバイシエラカメラ(カメ

ラ距離 286.5mm) により、試料からの回折 X 線を検出した。なお、試料への X 線照射時間は 15 分であり、30 分毎の X 線照射によりアルミナセメントの硬化反応を追跡した。また、反応時間の温度依存性を検討するために、装置に付随した窒素ガス吹き付け型高温装置にて試料温度の制御を行った。

【結果・および考察】

セメント分野においては、一般にその主な構成化合物を $\text{CaO}=\text{C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$, $\text{H}_2\text{O}=\text{H}$ という略称を用いて表現する。たとえばアルミナセメントについては、主成分の $\text{CA}(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ が水和反応によって CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 の水和物を生成することが知られている。以下、このような化合物の略称で表記する。

図 4 には、混合直後および 975 分後の室温にて測定を行った X 線回折プロファイルを示した。混合 15 分後においては、アルミナセメント未水和物に帰属される CA のピークが $2\theta=19.4^\circ$ 付近に確認された。一方、混合 975 分後においては、 CA のピークはほとんど消滅し、水和物に帰属される C_2AH_8 および C_3AH_6 のピークがそれぞれ $2\theta=5.3^\circ$, 11° 付近に確認

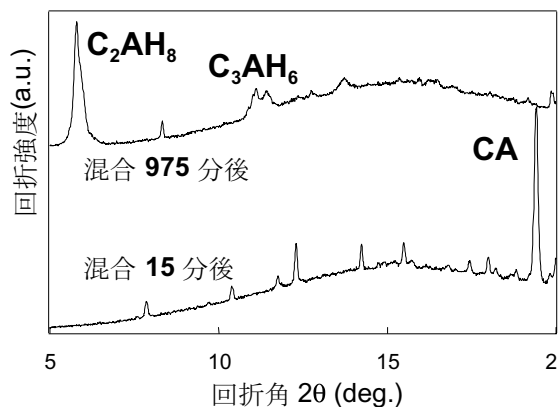


図 4 水和反応前後におけるアルミナセメントの X 線回折プロファイル

された。ちなみに、 $2\theta=10\text{-}20^\circ$ 付近のなだらかなハローは、非晶性であるポリマーエマルジョンからの散乱である。さらに、目視による硬化試料の状態は、マイラーフィルムによって乾燥が抑制されていた系であったにも関わらず、塗膜が形成されていた。これらのことから、アルミナセメントを用いたポリマーセメントは、造膜と同時にセメント水和反応を起こしており、エマルジョン中の水分は大部分が水和反応により消費されたと考えられた。

ところで、アルミナセメントの水和反応については、図 5 に示すようにその雰囲気温度に依存した異なる反応経路をとり、得られる水和物もそれに依存することが知られている。従って雰囲気温度がその反応過程へ及ぼす影響に関する知見を得ることは、その材料特性を制御する上で大変重要である。

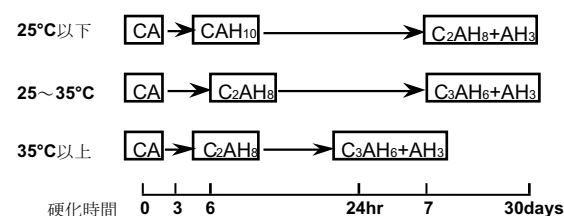


図 5 アルミナセメント水和反応の温度依存性

図 6 には、室温にて硬化させた水和物について見かけ反応率の経時変化を示した。見かけ反応率は各水和物のピーク強度を読み取り、未水和物である CA (●) については反応開始時を 100%に、水和物である C_2AH_8 (○) および C_3AH_6 (◎) については測定終了時(混合 975min.後)を 100%と規格化して算出した。図より、混合約 300 分後から CA 量が減少していくと共に、 C_2AH_8 が生成し始めている。

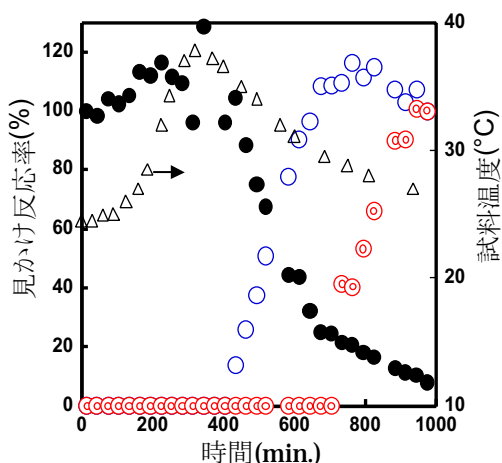


図 6 室温でのアルミナセメント水和反応の経時変化
 (●):CA, (○):C₂AH₈, (⊙):C₃AH₆, (△):試料温度

しかしながら、C₂AH₈は600分後に一旦100%を越え、700分過ぎで最大となりその後は減少している。さらに、この減少し始める時間とはほぼ同時に、新たにC₃AH₆が生成し始めていることが明らかとなった。つまり、C₂AH₈が反応途中において100%を越えた値を示したことは、約700分後まではCAからC₂AH₈への反応が優先的に進行するが、その後生成したC₂AH₈は、より安定な構造を有するC₃AH₆へと転移していることが示唆され、見かけ上C₂AH₈量が減少したと考えられる。

また図には別途180gの試料を混合後、熱電対にて測定した試料内部温度の変化(△)も併せて示している。この温度変化は、約100分後から急激に上昇し、37°C付近まで達している。その後は徐々に室温付近まで低下した。さらに反応によって減少し続けるであろうCA量に着目すると、混合後300分頃までは逆に増加し続け、その後は減少している。このようにCAの見かけ反応率の挙動は、試料内部温度変化の挙動と良く一致している。と

ここで、アルミナセメント中のCAには結晶性および非晶性のCAが混在しており、非晶性CAに比較し結晶性CAの方が水に対する溶解が早く、イオン化しやすいとの報告がある。そのため、結晶性CAがエマルジョン中の水にイオン化することで溶解し、発生する溶解熱によって試料内部の温度上昇を引き起こす。この温度上昇によって非晶性CAは結晶化をし、結果的に水中へイオン化しやすい状態であるCA結晶が増加すると考えられた。結晶化は通常発熱現象と考えられるため、この結晶化熱によって試料内部は37°C付近まで温度上昇し、イオン化しやすい状態であるCA結晶を連鎖的に増加させる一方、次第に水和反応を起こす状態(イオン化)へと変化するものと考えられた。

これまでは、エマルジョンとセメント混合時に見られた温度上昇をCAからC₂AH₈への水和反応熱として捉え、アルミナセメントの硬化を確認してきたが、今回の結果より、発熱挙動とC₂AH₈生成挙動には大きな時間差があり、アルミナセメントの硬化過程を理解するためには、試料の温度情報のみでは不十分であることが明らかとなった。

図5にも示したように、雰囲気温度の違いは水和物形成およびその材料特性に大きな影響を及ぼし、たとえば施工現場において高温となる夏場には通常よりも材料の硬化および造膜時間が早まるため、塗工作業性に問題が生じる場合がある。このような高温下における塗膜中のセメント水和反応挙動については、材料設計を行う際に必要な情報である。そこで、次に室温よりも高温となる夏場を想定し

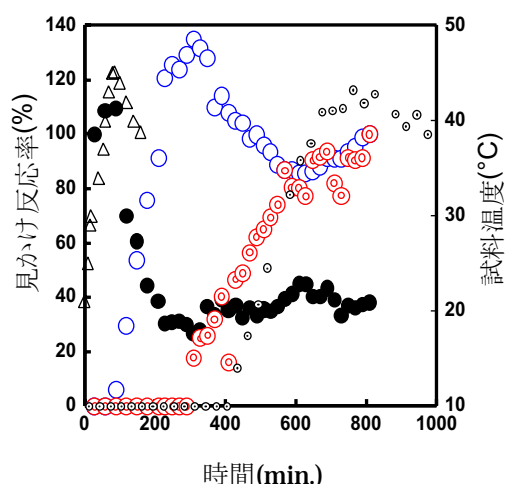


図 7 35°C でのアルミナセメント水和反応の経時変化
 (●):CA, (○):C₂AH₈, (⊙):C₃AH₆, (△):試料温度

た温度 (35°C) での硬化反応を追跡した。

図 7 には、35°Cにて硬化させた水和物について見かけ反応率の経時変化を、室温で反応させた C₂AH₈ の生成率 (○) の結果と併せて示している。35°Cで硬化させた場合、CA から C₂AH₈ への転移開始時間 (90min.) は、室温の場合 (400min.) と比較して極端に早まっていることが確認された。それに伴い C₃AH₆ への転移開始時間 (300min.) も早まっている。このように 35°Cにおけるアルミナセメントの水和反応は、CA→C₂AH₈→C₃AH₆への転移と、室温での反応過程と基本的には同じ挙動であるが、その反応・転移時間は室温に比較し 35°Cの方がかなり早まっていることが明らかとなった。このことは、エマルジョンの水分が大気中へ蒸発しにくい地下施工現場において、高温となる夏季に塗膜の硬化時間が早くなる現象と対応している。

【結論】

以上のように、X線回折法を用いることに

よって、ポリマー中でのアルミナセメントの硬化反応を追跡した。今回の試料のように、P/C=100%とポリマーからのバックグラウンドが大きく、反応過程を追跡するという短時間測定で S/N 比の良いデータはラボ装置では得られず、放射光ならでの測定であった。室温から夏季を想定した高温下においても、セメント水和物が生成していることを確認した。さらに、雰囲気温度がその反応速度に大きく影響を及ぼすことを確認することが可能となった。このような雰囲気温度による反応速度の相違は、塗膜中の微細構造、ひいては得られる材料物性にも大きく反映する。従って、これらの結果を踏まえて、温度により変化する各水和物の反応速度および結晶成長を制御することで、さらに目的とする材料を設計することが可能と考えられた。