

論文 シラン・シロキサン系撥水材の開発

林 大介^{*1}・坂田 昇^{*2}・三村 俊幸^{*3}・神沢 弘^{*4}

要旨: 本研究では, 1 回の塗布でコンクリートに浸透し, かつ施工時に飛散や液ダレを生じないことを目標に開発したコンクリート用撥水材(シラン・シロキサン系撥水材)の性能を評価するために, 吸水試験, 耐水圧試験および凍結融解試験を実施した。その結果, コンクリートにシラン・シロキサン系撥水材を 1 回塗布することにより, 従来の撥水材を 3 回塗布した場合と同等の撥水効果が得られ, かつ施工のばらつきをほとんど生じないこと, また水深を 100mm 程度とした凍結融解試験において, 耐凍結融解性の向上に有効であること等が分かった。

キーワード: コンクリート, 撥水材, 吸水試験, 耐水圧試験, 凍結融解試験

1. はじめに

近年, コンクリート構造物において, 塩害や中性化等に起因する劣化が顕著となり, 補修を要するケースが増加している。そうしたコンクリート構造物に対して一般的に実施されている補修方法は, 劣化部のコンクリートを除去して断面を修復した後, 表面処理を施す方法¹⁾である。この表面処理方法の内, 撥水材を塗布する方法は, 表面に撥水材が含浸して層を形成することから, マイクロクラックによる機能低下がなく, はがれや膨れを生じないという利点を有している。また, 塗布後の撥水材は無色透明であり, 構造物の外観を損ねることがない。カリフォルニア州道路局がコンクリート構造物に適用し, 防水性および耐凍害性の向上に効果を発揮しているという報告²⁾もある。しかし, 現在市販されている撥水材の大半は数回にわたる塗布が必要であり, また施工時に飛散や液ダレを起こし, 塗布量の管理が十分にできないといった課題がある。

本論文では, 既往の撥水材に改良を加えたシラン・シロキサン系撥水材の性能を, 吸水試験, 耐水圧試験および凍結融解試験によって評価した結

果について示す。

2. シラン・シロキサン系撥水材の概要

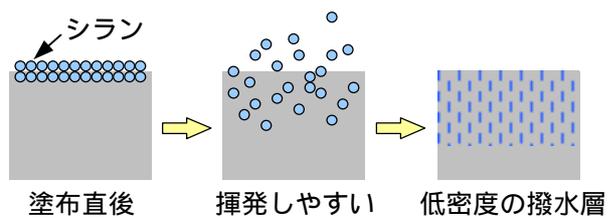
これまでに市販されている一般的な撥水材は, ほとんどがシラン系撥水材である。シラン系撥水材は, シリコンの中でも最小の分子であるシランの分子 5~7%と有機溶剤を中心に形成されており, 浸透性が高い反面, 揮発しやすいという特徴を有している。このため, シラン系撥水材の塗布に際しては, 材料自体の有効成分量が少ない上に揮発によってさらに有効成分が失われるので, 複数回の塗布が必要となる。一方, 揮発を生じにくい材料として, 高分子のシロキサンというシリコン分子を主成分とした撥水材が考えられるが, 浸透性が低く, 長期の耐久性に課題がある。これらの課題を解決するため, シランを主成分としながら揮発を押さえたシラン・シロキサン系撥水材を開発した。シラン・シロキサン系撥水材は粘性が高く, 施工時に飛散や液ダレをほとんど生じないため, 塗布量を管理することが可能である。また, 有効成分量が 80%程度と多く, 1 回の塗布で十分な撥水効果を得られるように設計されている。以

*1 鹿島建設(株)技術研究所 土木技術研究部 材料・施工グループ 研究員(正会員)

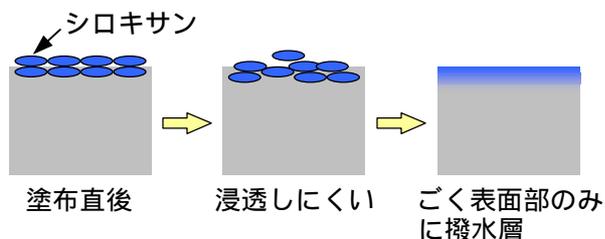
*2 鹿島建設(株)技術研究所 土木技術研究部 材料・施工グループ 主管研究員 工博(正会員)

*3 旭化成ワッカーシリコーン(株)パフォーマンスケミカル事業部営業部 副部長 工修

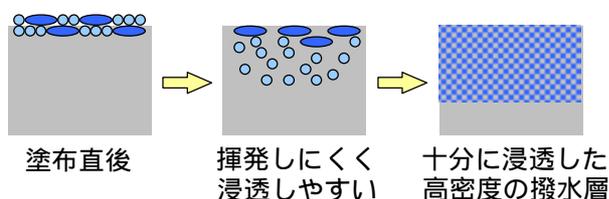
*4 旭化成ワッカーシリコーン(株)パフォーマンスケミカル事業部技術部 工修



(a) シラン系撥水材



(b) シロキサン系撥水材



(c) シラン・シロキサン系撥水材

図-1 撥水材の概念図

上の撥水材に関する概念図を図-1に示し、シラン・シロキサン系撥水材と一般的なシラン系撥水材との比較表を表-1に示す。

撥水材によってコンクリート表面に形成されるシリコンの撥水層には、水滴を通さない程度の微細な隙間が存在する。このため、撥水材を塗布したコンクリートは水蒸気等の気体を透過するが液体を透過しないという性質を有する。シリコンの撥水層のイメージを図-2に示す。しかし、水圧が加わる場合にはこの微細な隙間からコンクリート内部に水が圧入されることもある。

以下、前述したシラン・シロキサン系撥水材の性能を評価するために実施した試験について示す。なお、本研究で実施した試験は、JSCE-G501に準じた凍結融解試験を除き、シラン・シロキサン系撥水材およびシラン系撥水材を評価するために考案した相対的な比較試験である。

表-1 撥水材の比較表

比較項目	シラン・シロキサン系撥水材	シラン系撥水材
成分	シランを主成分とした揮発しにくいシリコン	揮発しやすいシランのみ
有効成分量	80%	5~7%
塗布方法	エアスプレー、ローラー等	刷毛、スプレー、ローラー
標準塗布回数	1回	3回
有機溶剤の有無	無し(水系)	有り
消防法の適用	非危険物	第4種第1類石油類(引火点21未満)

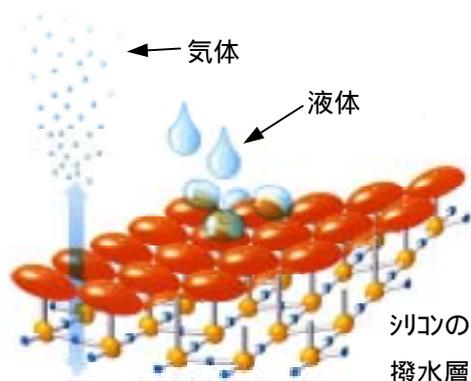


図-2 シリコンの撥水層のイメージ

表-2 使用材料

使用材料		摘要
撥水材	シラン系撥水材	密度: 0.84g/cm ³ 塗布量: 0.34kg/m ²
	シラン・シロキサン系撥水材	密度: 0.9g/cm ³ 塗布量: 0.2kg/m ²
mortar 供試体 (吸水試験)	セメント	普通ポルトランドセメント 密度: 3.16g/cm ³
	細骨材	豊浦標準砂 表乾密度: 2.60g/cm ³
concrete 供試体 (耐水圧試験, 凍結融解試験)	セメント	普通ポルトランドセメント 密度: 3.16g/cm ³
	細骨材	新潟産山砂 表乾密度: 2.60g/cm ³
	粗骨材	八王子産硬質砂岩碎石 表乾密度: 2.65g/cm ³
	高性能 A E 減水剤	リグニルスルホン酸化合物 ポリオール複合体

表-3 試験水準(吸水試験)

No.	撥水材の種類	塗布回数	供試体数
1	撥水材の塗布無し		3体
2	シラン系撥水材	1	3体
3	シラン系撥水材	2	3体
4	シラン系撥水材	3	3体
5	シラン・シロキサン系撥水材	1	3体

表-4 コンクリート配合表

試験名	W/C (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量(kg/m ³)				28日強度 (N/mm ²)
					W	C	S	G	
耐水圧試験	55	18	4.5	46.0	177	322	789	967	43.1
凍結融解試験	55	12	2.5 ^()	45.6	179	325	823	1000	45.0

(): 凍結融解による劣化を速めるため、消泡剤を用いて空気量を 2.5% に調整した。

3. 試験概要

3.1 吸水試験

(1) 使用材料およびモルタル配合

使用材料を表-2 に示す。モルタルは、W/C = 65% ,セメント:砂 = 1:2 の配合の旧 JIS R 5201 に定められたモルタルを使用した。

(2) 試験方法

40 × 40 × 160mm のモルタル供試体を、最深部の水深が 80mm 程度となるように水中に浸漬し、浸漬前後の質量を測定した。質量測定は浸漬を開始してから 0.5, 1, 3, 72, 168, 456 時間後に行い、試験結果は吸水によって増加した質量を試験前の供試体の質量で除して示した。試験水準を表-3 に示す。

なお、供試体の養生および撥水材の塗布は以下のように実施した。前記の材料および配合のモルタルによって供試体を作製し、14 日間水中養生した。その後、供試体を水中から取り出し、1 日間気中で乾燥させてから撥水材を全面に塗布し、さらに 14 日間気中養生した。

3.2 耐水圧試験

(1) 使用材料およびコンクリート配合

使用材料を表-2 に、コンクリート配合を表-4 にそれぞれ示す。

(2) 試験方法

内径 30mm の底無しのアクリル管を 100 × 100 × 400mm のコンクリート供試体に取り付けて、あらかじめ定めた水深になるように水を入れ、供試体に吸水されて減少した水量を測定した。試験水準を表-5 に、試験概要を図-3 にそれぞれ示す。ここで、各アクリル管内の水面には、空气中に水が逸散しないようにオイルによる油膜を張った。

なお、供試体の養生および撥水材の塗布は以下のように実施した。前記の材料および配合のコン

表-5 試験水準 (耐水圧試験)

No.	撥水材の種類	アクリル管の水深(mm)	供試体数
1	撥水材の塗布無し	100, 200, 300, 400	1 体
2	シリ系撥水材 (3 回塗布)	100, 200, 300, 400	1 体
3	シリ・シロキサン系撥水材 (1 回塗布)	100, 200, 300, 400	1 体

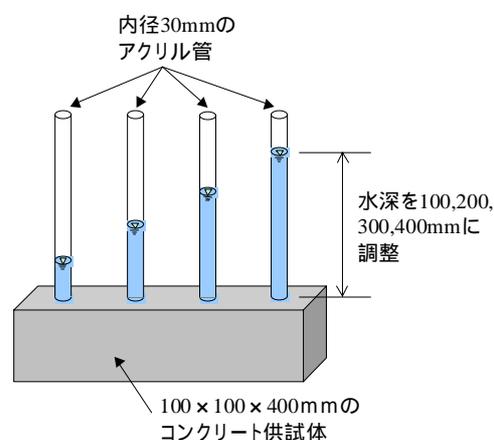


図-3 試験概要 (耐水圧試験)

クリートによって供試体を作製し、28 日間水中養生した。その後、供試体を水中から取り出し、1 日間気中で乾燥させてから撥水材を全面に塗布し、さらに 2 日間気中養生した。

3.3 凍結融解試験

(1) 使用材料およびコンクリート配合

使用材料を表-2 に、コンクリート配合を表-4 にそれぞれ示す。

(2) 試験方法

実験 1 (JSCE-G501 に準じた凍結融解試験)

実験 1 では、JSCE-G501 に準じた凍結融解試験を実施した。試験水準はシリ系撥水材の無塗布・塗布とし、各 3 体について行った。試験では、30 サイクル毎に測定を行い、測定の際に供試体の上下を入れ替えた。

なお、供試体の養生および撥水材の塗布は以下

のように実施した。前記の材料および配合のコンクリートによって供試体を作製し、6日間水中養生した。その後、供試体を水中から取り出し、1日間気中で乾燥させてから撥水材を全面に塗布し、さらに7日間気中養生した。

実験2 (水深100mm程度の凍結融解試験)

前述のとおり、撥水材を塗布したコンクリートであっても、水圧を受ける環境下では内部に水が浸透することが考えられる。よって、実験2では、コンクリート供試体に水圧がかからないように、JSCE-G501に規定されている供試体の寸法を100×100×100mmに変更して凍結融解試験を実施した。試験水準はシラン・シロキサン系撥水材の無塗布・塗布とし、各3体について行った。試験概要を図-4に示す。

なお、供試体の養生および撥水材の塗布は以下のように実施した。前記の材料および配合のコンクリートによって供試体を作製し、6日間水中養生した。その後、供試体を水中から取り出し、1日間乾燥させてから撥水材を全面に塗布し、さらに27日間気中養生した。

4. 試験結果および考察

4.1 吸水試験

吸水試験結果を表-6および図-5に示す。

撥水材を塗布した供試体は、塗布しない供試体と比較して明確な撥水効果を示した。

シラン・シロキサン系撥水材を1回塗布した供試体は、シラン系撥水材2回塗布および3回塗布

の供試体とほぼ同様の吸水率であった。また、シラン・シロキサン系撥水材を塗布した供試体の試験値のばらつきは、シラン系撥水材を1回あるいは2回塗布した供試体よりも小さかった。

以上の結果から、シラン・シロキサン系撥水材は1回の塗布でシラン系撥水材を3回塗布した場合と同程度の高密度のシリコン層を形成し、施工のばらつきをほとんど生じないことが確認された。

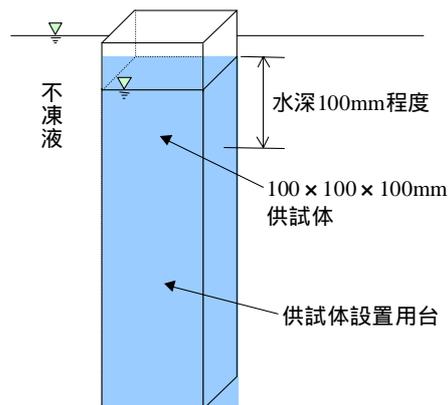


図-4 JSCE-G501に準じた凍結融解試験装置
試験概要 (凍結融解試験の実験2)

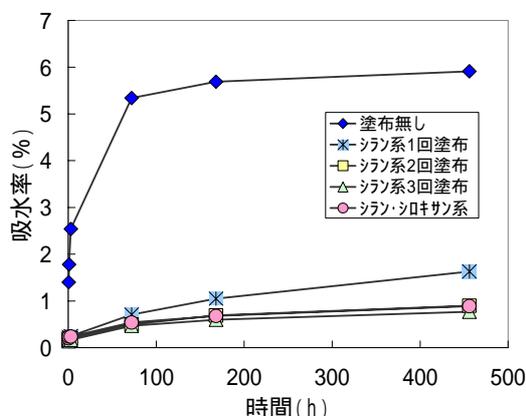


図-5 吸水試験結果

表-6 吸水試験結果

No.	撥水材の種類	時間 (h)						
		0.5	1	3	72	168	456	
1	撥水材無し	吸水率 (%)	1.4	1.8	2.5	5.3	5.7	5.9
		標準偏差	0.276	0.370	0.548	0.762	0.554	0.484
2	シラン系撥水材 1回塗布	吸水率 (%)	0.2	0.2	0.3	0.7	1.1	1.6
		標準偏差	0.013	0.016	0.039	0.111	0.182	0.196
3	シラン系撥水材 2回塗布	吸水率 (%)	0.2	0.2	0.2	0.5	0.7	0.9
		標準偏差	0.022	0.034	0.025	0.059	0.107	0.114
4	シラン系撥水材 3回塗布	吸水率 (%)	0.1	0.2	0.2	0.5	0.6	0.8
		標準偏差	0.017	0.024	0.016	0.041	0.059	0.054
5	シラン・シロキサン系 撥水材1回塗布	吸水率 (%)	0.2	0.2	0.2	0.5	0.7	0.9
		標準偏差	0.005	0.005	0.013	0.026	0.025	0.057

() 吸水率は3体の供試体の平均値を示してある。

4.2 耐水圧試験

14日間経過時の耐水圧試験結果を図-6に示す。

同図より、撥水材を塗布したコンクリート供試体の撥水性能は、水深200mm以下の水圧を受ける環境下では低下せず、水深300mm以上の水圧を受ける環境下において若干低下する結果となった。

4.3 凍結融解試験

(1) 実験1(JSCE-G501に準じた凍結融解試験)

実験1の相対動弾性係数と凍結融解サイクル数の関係を図-7に、質量減少率と凍結融解サイクル数の関係を図-8にそれぞれ示す。

ここで、試験に供したコンクリートは、撥水材の効果をもより明確にするため、空気量を2.5%として、凍結融解抵抗性の小さいものとした。

図-7より、シラン・シロキサン系撥水材を塗布した供試体の方が、塗布しない供試体よりも早いサイクル数において相対動弾性係数が低下する結果となった。この原因として、以下に述べるような機構が考えられる。JSCE-G501に準じた凍結融解試験方法では、融解時に供試体の最下部に水深約400mmの水圧がかかるため、耐水圧試験で確認したように供試体内部に水が圧入される。内部の細孔中に水が存在する状態で供試体が凍結すると、水の凍結に伴う体積膨張により未凍結の水が押し出され、水の強制移動による水圧が生じる。その際、供試体のコンクリート表面部には撥水層が存在するため、水が供試体外部に移動しにくい状態となり、供試体の内部が水圧による劣化を受ける。よって撥水材を塗布した供試体の方が、塗布しない供試体よりも早いサイクル数で相対動弾性係数が低下することとなる。しかし、コンクリート供試体が凍結する際、凍結はコンクリート表面から内部に向かって徐々に進行するため、撥水材を塗布しない供試体の凍結においても、少なからず水が外部に移動しにくい状態となることが考えられ、上述の機構が結果にどの程度影響を及ぼしたのかは明確ではない。いずれにせよ、この考察については今後の課題としたい。

図-8より、撥水材を塗布した供試体は、塗布

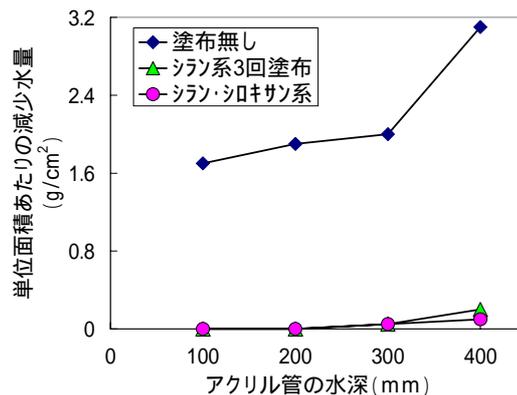


図-6 耐水圧試験結果

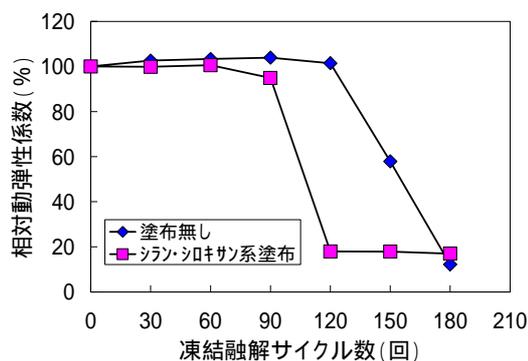


図-7 相対動弾性係数と凍結融解サイクル数の関係 (実験1)

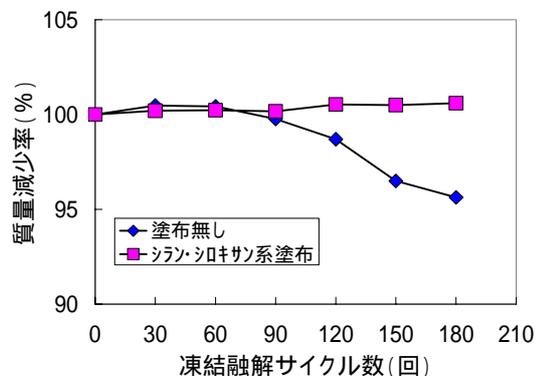


図-8 質量減少率と凍結融解サイクル数の関係 (実験1)

しない供試体と比較して、質量減少率の低下を抑制する傾向が見られた。また、試験終了後に供試体を確認したところ、撥水材を塗布しない供試体の表面には骨材の露出等の劣化が見られたが、塗布した供試体にはそのような現象は見られず、むしろ光沢があった。このことから、シラン・シロキサン系撥水材の塗布は、凍結融解を受けるコンクリートのスケール防止に有効であることが確認された。

(2) 実験 2 (水深 100mm 程度の凍結融解試験)

実験 2 の相対動弾性係数と凍結融解サイクル数の関係を図-9 に示し, 質量減少率と凍結融解サイクル数の関係を図-10 に示す。

図-9 および図-10 より, シラン・シロキサン系撥水材を塗布した供試体および塗布しない供試体とも, 凍結融解 300 サイクル時点において, 相対動弾性係数および質量減少率に大きな低下は見られない結果となったが, シラン・シロキサン系撥水材を塗布した供試体の方が, 相対動弾性係数および質量減少率の低下を抑制する傾向が見られた。このことから, シラン・シロキサン系撥水材は, 水深 100mm 程度の水圧環境下において, コンクリート内部への水の浸透を抑制し凍結融解抵抗性向上に効果を発揮することが確認された。

なお, 本試験において, コンクリート供試体が凍結融解 300 サイクルに達しても劣化しなかった原因として, 供試体を長期間養生したことによるコンクリート強度の向上が考えられる。

本研究では, 撥水材を塗布したコンクリートの凍結融解抵抗性を評価するために 2 とおりの凍結融解試験を実施した。その結果, 水深 400mm 程度の試験においては凍結融解抵抗性を低下させる結果となり, 水深 100mm 程度に変更した試験においては逆に凍結融解抵抗性を向上させる結果となった。今回の試験は, 空気量が 2.5% の比較的凍結融解抵抗性の小さいコンクリート 1 配合において実施したものであり, 今回の結果からはその機構を解明するまでには至らなかった。しかし, 前述のように多くの文献において, 撥水材はコンクリートの耐凍害性を向上させることが示されている。今後, 撥水材を塗布したコンクリートの凍結融解作用の機構を解明し, かつ適切な評価方法について検討を進める。

5. まとめ

本研究のまとめを以下に示す。

- (1) シラン・シロキサン系撥水材は, 1 回の塗布でシラン系撥水材 3 回塗布と同等の撥水効果を発

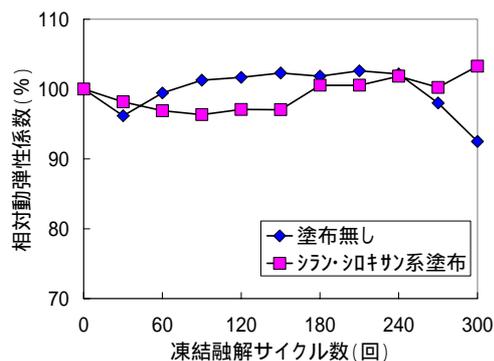


図-9 相対動弾性係数と凍結融解サイクル数の関係 (実験 2)

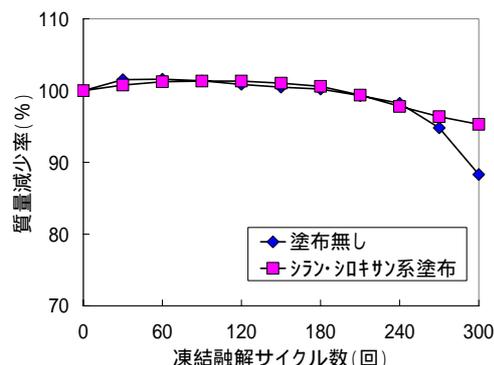


図-10 質量減少率と凍結融解サイクル数の関係 (実験 2)

揮し, 施工のばらつきをほとんど生じない。

- (2) 撥水材を塗布したコンクリートの撥水性能は, 水深 200mm 程度以下の水圧を受ける環境下では低下せず, 水深 300mm 程度以上の水圧を受ける環境下において若干低下する。
- (3) JSCE-G501 に準じた凍結融解試験において, 撥水材を塗布した供試体は, コンクリート内部が劣化を受けるが, スケーリング防止に有効である。
- (4) 水深が 100mm 程度となるように供試体寸法を 100 × 100 × 100mm に変更した凍結融解試験において, 撥水材を塗布した供試体は凍結融解抵抗性向上に有効である。

参考文献

- 1) 例えば, 出村克宣: 補修工法と補修材料, コンクリート工学, Vol.36, No.7, 1998.7
- 2) Glauz D L, Jain V K: Evaluation of Silane Sealer Application on Concrete, Infrastruct New Mater Methods Repair, pp.155-162, 1994