

論文

[1045] レディーミックスセルフレベリング材の物性におよぼす特殊アクリル系流動化剤の影響

松久 真人\*<sup>1</sup>・副田 孝一\*<sup>2</sup>・木之下 光男\*<sup>3</sup>・三浦 義雅\*<sup>4</sup>

1. はじめに

床下地材の省力化工法の一つとしてセルフレベリング材（以下SL材と略す）が使用されているが、セメントと砂等をプレミックスし現場で練り混ぜるタイプが主流である。しかしながら、粉塵等の現場環境悪化、人手不足等の問題を抱えており、専用プラントで練り混ぜ、生コン車で現場へ届ける大量打設可能なレディーミックスSL材の開発が望まれていた。

レディーミックスSL材を開発するには、生コン車で輸送するため6時間程度の可使用時間を有し、かつ翌日床上で作業ができるだけの強度が必要であり、この双方を満足するためには新規流動化剤の開発がポイントである。流動化剤として、ナフタレンやメラミンそしてフェノールその他誘導体を用いた芳香族スルホン酸系のホルマリン高縮合物を主成分とするもの<sup>1)</sup>や、分子骨格に流動性保持機能を備えたポリカルボン酸系の流動化剤<sup>2)</sup>などが既に提案されている。しかしながら、本目的を達成するためには、充分で無い事が分かった。

筆者らは、SL材の可使用時間確保と初期強度発現の双方を達成するために流動性能及びその流動性の保持性能が優れ、同時に凝結遅延性の少ない流動化剤のSL材への適用を目的として分子設計により新規に流動化剤を合成した。本研究では、この新規流動化剤（以下特殊アクリル系流動化剤と略す）をSL材に使用した時の物性に及ぼす影響について分子構造の違う流動化剤と比較しながら検討し、可使用時間確保や凝結遅延性を少なくする理由について考察を加えた。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

(1) 使用材料及び配合

本実験で使用した材料は、セメントとして高炉セメントB種（O社製）、骨材として石灰石砕砂（F社製、最大粒径：1.2mm、FM2.00）、添加材として膨張材、増粘剤、消泡剤等を使用した。また、流動化剤は表-1の5種類について使用した。比較用

表-1 実験に使用した流動化剤一覧

A	特殊アクリル系流動化剤
B	メラミン系流動化剤
C	ナフタレン系流動化剤
D	ポリカルボン酸系流動化剤
E	メラミン系流動化剤に遅延剤（クエン酸）を添加したもの
F	比較用のプレミックスSL材

にセメントと砂等をプレミックスしたタイプのSL材についても実験の水準に加えた。配合についてはフロー値及び分離状況から流動化剤の適正添加量と水比を決定した。その関係を図-1に示す。また、流動化剤の適正添加量が決定されたSL材の配合を表-2に示す。

\*1 小野田セメント（株）建設材料研究所、（正会員）

\*2 小野田セメント（株）建設材料研究所、主席研究員、（正会員）

\*3 竹本油脂（株）第三事業部、主任研究員

\*4 竹本油脂（株）第三事業部

表-2 SL材の配合 (重量比)

流動化剤	セメント	骨材	添加材	水	流動化剤
A	42.5	50	7.5	23.0	0.8
B	42.5	50	7.5	24.0	1.4
C	42.5	50	7.5	24.0	1.3
D	42.5	50	7.5	23.0	0.8
E	42.5	50	7.5	24.0	注)
F		100		27.0	

注) クエン酸0.1、メラミン系流動化剤1.4

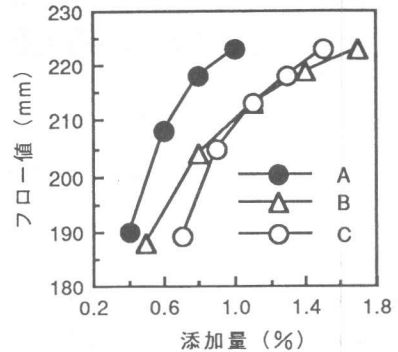


図-1 各流動化剤20°C条件下における添加量とフロ-値の関係

### (2) 特殊アクリル系流動化剤の合成

特殊アクリル系流動化剤の化学構造は、分子設計により官能基としてカルボキシル基及びスルホン基を有し、かつ部分的にカルボキシル基にエステル結合を介して結合したグラフト鎖 (ポリエチレングリコール鎖) を有するグラフトコポリマーに、さらにポリアクリルアミド鎖 (誘導體を一部含む) をグラフトした新規な構造であることを特徴とする。化学構造式を図-2 に示す。

重合方法はマクロモノマー法<sup>3)</sup>としてメトキシポリエチレングリコールメタクリレートを用い、メタクリル酸、2-ヒドロキシ

シメタクリレート、メタリルスルホネート等の共モノマーとラジカル共重合してプレカーサーを得た後、アクリルアミドをグラフト重合する二段法で行った。

### 2. 2 実験方法

#### (1) 特殊アクリル系流動化剤の分子構造の推定

<sup>13</sup>CNMRにより特殊アクリル系流動化剤中の官能基を測定し、化学構造式の推定を行なった。

#### (2) 流動化剤のセメントへの吸着量測定

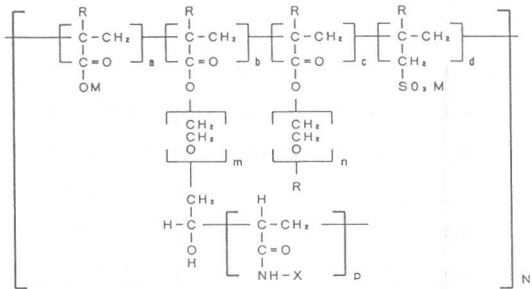
特殊アクリル系、ポリカルボン酸系、ナフタレン系の流動化剤について各セメントへの吸着量を測定した。セメントペーストを遠心分離 (4000r.p.m) し、上澄み液中の流動化剤残存量より計算して求めた。流動化剤の定量は特殊アクリル系流動化剤とポリカルボン酸系流動化剤については、熱分解ガスクロマトグラフィー (島津製作所製PYP-1A) で、ナフタレン系流動化剤については、分光光度計 (UV吸収228nm) を用いて行なった。

#### (3) 流動化剤の表面張力の測定

特殊アクリル系流動化剤、ポリカルボン酸系流動化剤それにナフタレン系流動化剤の希釈液について、濃度を変えて20°Cの表面張力をデュヌイ界面張力計を用いて測定した。

#### (4) SL材の物性測定

練り混ぜ方法は、2 kg練りのミキサーを用いて、低速1分練り、その後高速2分で練り混



R=H or CH<sub>3</sub>      M:Alkali Metal

X:H or Alkylsulfonate

図-2 特殊アクリル系流動化剤の化学構造式

ぜた。S L材の物性として、特殊アクリル系、ポリカルボン酸系、ナフタレン系の流動化剤について、日本建築学会の建築工事標準仕様書によるS L材の品質基準JASS15M-103に準じて、フロー、凝結時間（JIS A5201）、圧縮強さ（JIS A5201）、下地接着強度、表面接着強度、衝撃の6項目について測定した。また、JIS A1129に準じて長さ変化についても測定し、流動化剤を添加したときの乾燥収縮に対する抵抗性も調べた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3. 1 特殊アクリル系流動化剤の化学構造の特徴

実験に用いた特殊アクリル系流動化剤のアミド基含有グラフト鎖導入前（プレカーサー）と導入後の分子量分布を図-3に示す。尚、 $M_n$ は数平均分子量、 $M_w$ は重量平均分子量を示す。図-3の結果よりアミド基含有グラフト鎖を導入することにより分子量が大きくなることが確認された。図-4に特殊アクリル系流動化剤の $^{13}\text{C}$ NMRチャートを示す。この結果より180ppm付近にポリアクリルアミド鎖の $^{13}\text{C}$ 及び70ppm付近にポリエチレングリコール鎖の $^{13}\text{C}$ ピークが見られ、新規流動化剤の分子構造を確認した。以上の点より特殊アクリル系流動化剤は、一般的なアクリル系の構造と比較して、アミド基含有のグラフト鎖が結合している新規な流動化剤であることが特徴として上げられる。

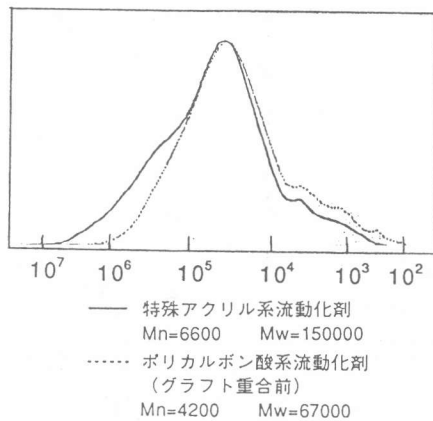


図-3 特殊アクリル系流動化剤の分子量分布

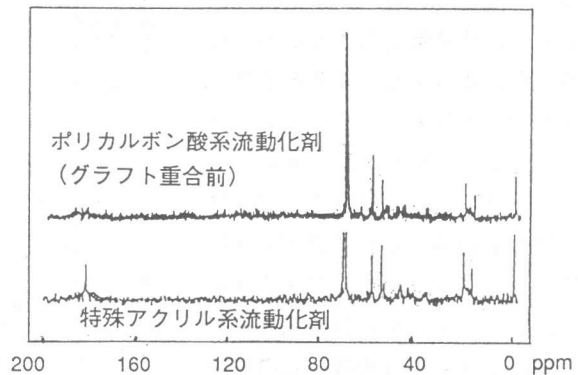


図-4 特殊アクリル系流動化剤の $^{13}\text{C}$ NMRチャート

#### 3. 2 表面張力

図-5に特殊アクリル系、ポリカルボン酸系、ナフタレン系の各流動化剤の表面張力測定結果を示す。この結果から特殊アクリル系、ポリカルボン酸系の表面張力が、ナフタレン系よりも極端に低くなっていることが分かる。通常ノニオン性を示す官能基が存在すると表面張力が低下するといわれているが、この場合についても、特殊アクリル系、ナフタレン系の流動化剤にノニオン性を示すポリエチレングリコール鎖が分子構造内にあるため、表面張力の低下が起こったものと考えられる。

#### 3. 3 流動化剤のセメント粒子への吸着量

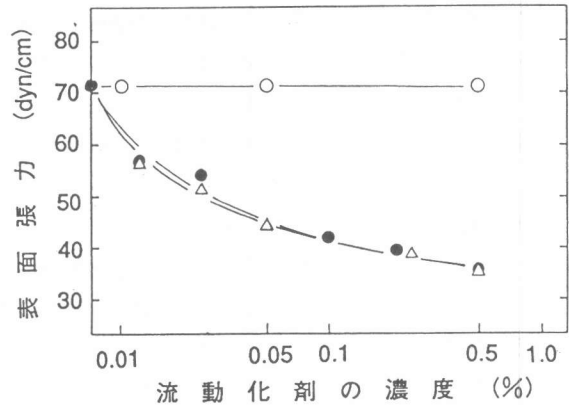
普通セメント、及び高炉Bセメントへの特殊アクリル系、ポリカルボン酸系、ナフタレン系流動化剤の吸着量の結果を図-6に示す。どちらのセメントに対してもポリカルボン酸系、

特殊アクリル系、ナフタレン系の順に吸着量が大きくなっている。また、ナフタレン系は、添加量が増すに連れて吸着量が増加する。しかし、特殊アクリル系及びポリカルボン酸系は、添加量の増加に対して吸着量の増加は小さい。特殊アクリル系及びポリカルボン酸系流動化剤のセメント粒子への吸着量が少ない理由は、吸着形態によるグラフト鎖の立体障害によるためと考えられる。

また、特殊アクリル系がポリカルボン酸系流動化剤よりも吸着量が大きくなった理由は、次の様に考えられる。すなわち、特殊アクリル系は、ポリカルボン酸系に比較してポリアクリルアミド（誘導体を一部含む）のグラフト鎖導入により、分子量が大きくなったために吸着量は少なくなると予想されたが、ポリアクリルアミド系グラフト鎖の成分は、全てノニオン性からなるものではなく、アクリルアミド誘導体としてのアニオン性の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩が一部共重合されているためにこの部分がセメント粒子に吸着して、グラフト鎖の拡がりの自由度が減少するために立体反発による作用が少し弱まった事により、結果としてポリカルボン酸系の流動化剤よりも吸着量が少し増したものと推定される。

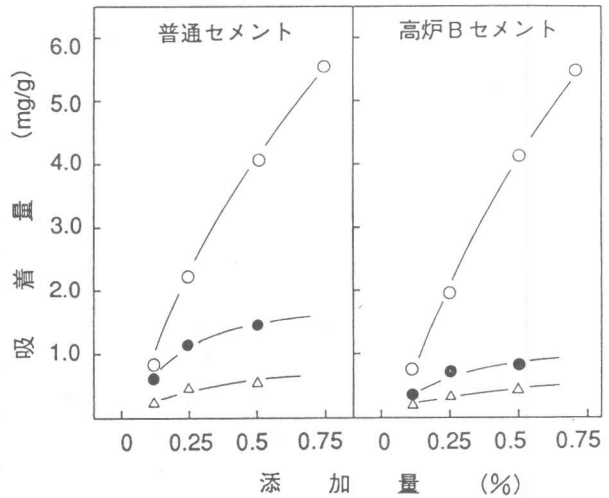
### 3. 4 セメント粒子の物理凝集抑制による可使用時間確保

特殊アクリル系流動化剤及び比較用の流動化剤をS L材に使用した時のフロー可使用時間の結果を図-7に示す。一般にS L材は、作業性を損なわないためにはフロー値で200mm以上を必要とする。この図-7より可使用時間6時間（フロー値200mm以上）を確保できる流動化剤は特殊アクリル系及びポリカルボン酸系であることが確認された。この理由は、前の項に述べたように特殊アクリル系、ポリカルボン酸系の立体的吸着構造が起因して立体障害を起こすこと、それにスルホン基より吸着力の強いカルボキシル基を有しているこの2点より、



●特殊アクリル系流動化剤、△ポリカルボン酸系流動化剤  
○ナフタレン系流動化剤

図-5 各流動化剤の表面張力濃度曲線



●特殊アクリル系流動化剤、△ポリカルボン酸系流動化剤  
○ナフタレン系流動化剤

図-6 各流動化剤のセメント粒子への吸着量

粒子間の衝突による物理凝集が抑制され可使時間確保につながったものと考えられる。

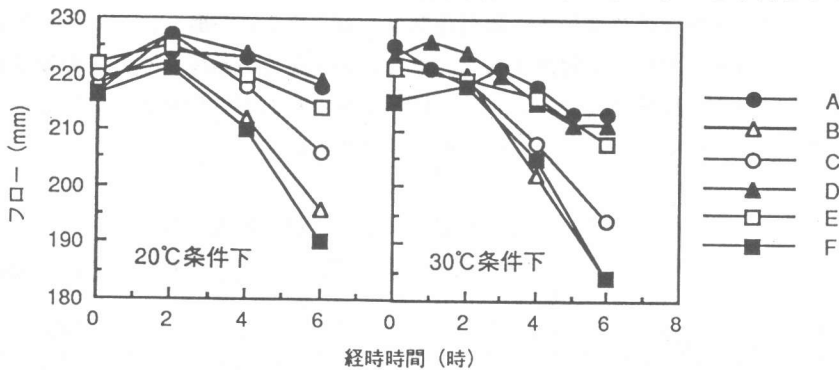


図-7 各流動化剤のフロ-値の経時変化

### 3. 5 凝結時間への影響

それぞれの流動化剤を加えたS L材の凝結時間を比較した結果を図-8に示す。S L材は翌日軽歩行可能であることが要求される。そのため凝結時間は18時間程度が適当であると考えられる。よって終結18時間程度の流動化剤は特殊アクリル系、メラミン系、ナフタレン系である。ポリカルボン酸系の終結時間が20時間以上と大きいのは遅延成分の1種のカルボキシル基が多く分子骨格に結合しているためと思われる。また、特殊アクリル系は、カルボキシル基を有しているが、その含有率がポリカルボン酸系より格段に少なく、しかも添加量が他の流動化剤に比較して少なく水

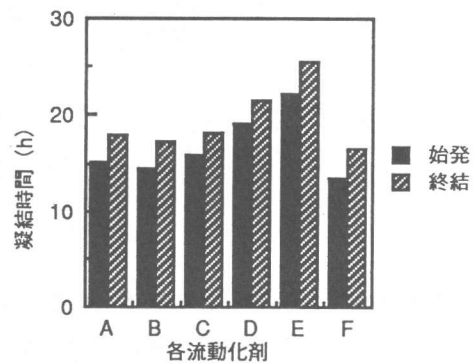


図-8 20°C条件下における各流動化剤使用のS L材の凝結時間

反応を阻害することが極めて少ない点が凝結遅延性を少なくしているものと思われる。

### 3. 6 増粘剤との組み合わせによる流動化剤の特性

特殊アクリル系流動化剤のセルロース系及びアクリル系増粘剤存在下のフロ-経時変化と凝結の測定結果を表-3に示す。ナフタレン系流動化剤は、一般的に単体及びアクリル系増粘剤のもとでは諸物性に悪影響を与えないが、セルロース系増粘剤と併用することにより、流動化

表-3 増粘剤との組み合わせによる影響

	セルロース系	アクリル系
フロ- (mm)		
0時間	218	217
3時間	222	219
6時間	218	211
凝結始発 (時一分)	15-20	14-10
凝結終結 (時一分)	18-50	17-20

効果不十分、空気量の過剰連行、凝結時間への影響等、適合性に欠けることが報告されている<sup>4)</sup>。表-3より、特殊アクリル系流動化剤はセルロース系、アクリル系どちらの増粘剤に対しても流動性、凝結への悪影響は少なく、汎用性のある流動化剤であることが確認された。

### 3. 7 S L材の物性

特殊アクリル系、ポリカルボン酸系、ナフタレン系の3種類の流動化剤を添加したS L材

について物性比較した結果を表-4に示す。また、長期材令による長さ変化の結果も表-4に示す。この結果より特殊アクリル系流動化剤は、ポリカルボン酸系、ナフタレン系に比較して同等以上の値を示すことが確認された。また、長さ変化の結果からも、乾燥収縮に対しても安定していることが分かった。よって、特殊アクリル系流動化剤は、レディーミックスS L材への流動化剤としての適用が可能であるといえる。

表-4 各流動化剤を添加したS L材の物性一覧

	特殊アクリル系	ポリカルボン酸系	ナフタレン系
フロー値 (mm)	218	220	216
凝結試験 始発 (時一分)	15-20	19-10	16-20
終結 (時一分)	18-50	21-40	19-00
圧縮強度 28日 (kgf/cm <sup>2</sup> )	420	411	407
下地接着強度 14日 (kgf/cm <sup>2</sup> )	23.5	22.2	22.8
表面接着強度 14日 (kgf/cm <sup>2</sup> )	11.3	10.8	10.5
衝撃	割れ及び はがれなし	割れ及び はがれなし	割れ及び はがれなし
長さ変化 7日 (×10 <sup>-4</sup> )	0.79	0.51	-0.10
28日 (×10 <sup>-4</sup> )	-2.9	-3.5	-4.8

#### 4. まとめ

S L材の可使用時間確保と初期強度発現を達成するために新規流動化剤を合成し、それを使用したときの物性に及ぼす影響について検討した結果、次のような知見が得られた。

- (1) ポリアクリルアミド鎖を導入した特殊アクリル系流動化剤を使用することにより、S L材の可使用時間が確保され、かつ凝結遅延性を少なくすることができた。
- (2) 可使用時間が確保された理由として、特殊アクリル系流動化剤の分子構造の特徴である、ポリエチレングリコール鎖及び、ポリアクリルアミド鎖導入によりセメント粒子への吸着時に立体障害が有効に作用し、物理凝集抑制をしたためと考えられる。
- (3) 凝結遅延性を少なくした理由として、特殊アクリル系流動化剤のS L材に対する添加量が少なく、しかも遅延成分であるカルボキシル基が少ないためと考えられる。
- (4) 特殊アクリル系流動化剤は、S L材に使用してもその諸物性に及ぼす影響は少なく、他の流動化剤よりも優れた性能を示すことが確認された。

#### 参考文献

- 1) 八巻真覧・浜田真治・玉生征人：高性能AE減水剤を用いたコンクリートの性状、セメント技術年報、Vol.41、pp78-81、1987
- 2) 木之下光男・山口昇三・山本常夫・友沢史紀：新型高性能AE減水剤の構造と特性、セメント・コンクリート論文集、No.44、pp222-227、1990
- 3) 伊藤浩一：界面活性高分子の分子設計、表面、Vol.44、pp739-749、1990
- 4) 松本輝壽ほか：水中不分離性コンクリート・マニュアル、財団法人沿岸開発技術研究センター・財団法人漁港漁村建設技術研究所、pp38、1990