論文　コンクリートの粘性に及ぼすポリカルボン酸系混和剤の分子量の影響

岡田　和寿[*1]・河辺　伸二[*2]

要旨：高強度コンクリートにおいては，粉体量が多くなることによりコンクリートの粘性が大きくなるが，施工性の面では粘性の小さいものが要求される。ポリカルボン酸系混和剤では，そのエーテル鎖長による立体反発力や粘性についても調査されている。本研究では，まだ情報の少ないポリカルボン酸系混和剤の主鎖重合度を変化させた場合のコンクリートの粘性に与える影響について実験を行った。その結果，スランプフローやモルタルフローが同一の場合の粘性は主鎖重合度が大きい方が高い粘性であった。粒度分布，吸着量，自由水量は粘性への影響は小さかった。

キーワード：ポリカルボン酸系混和剤，重量平均分子量，粘性，粒度分布，吸着量，自由水

1. はじめに

近年，居住空間の拡大や建築物の高層化，また耐久性の向上のため高強度コンクリートが使用される機会が増えている。コンクリートの強度が高くなるにつれ，粉体である結合材の単位量が多くなりフレッシュコンクリートの粘性が増大する。それに対し，施工性，作業性の面では粘性の低いコンクリートが望まれている。

フレッシュコンクリートにおける粘性については，使用する高性能 AE 減水剤（以下 SP と略す）であるポリカルボン酸系混和剤の側鎖であるポリエチレンオキシド（EO）鎖長を変化させることにより粘性が変化するという報告[1)2)]や，ポリカルボン酸系混和剤のポリマーに新たなモノマーを組み込むことにより粘性が減少するという報告[3)]，リン酸基の使用やハイパーブランチポリマーを用いて吸着量が増し粘性が減少する報告[4) 5)]，ポリカルボン酸系混和剤の主鎖分子量（主鎖重合度）の違いによる粘性への影響の報告[2)]もされている。また，自由水量が粘性に影響する報告[6)]もされている。

ポリカルボン酸系混和剤の側鎖長ではなく主鎖長を変化させた場合の粘性への影響についての情報はまだ少ない。

本研究においては，分子量の変化として主鎖長（主鎖重合度）に注目し，主鎖重合度のフレッシュコンクリートの粘性への影響を考察した。主鎖重合度の影響を検討するため，マレイン酸系グラフト共重合体の側鎖である EO 鎖長を同一とし，主鎖長のみを変化させたグラフト共重合体を用いた。粘性への影響について，コンクリートにおいてはＬフロー初速度およびウエットスクリーニングしたモルタルの J_{14} 漏斗流下時間，モルタル試験において J_{14} 漏斗流下時間を測定した。粘性に影響する可能性が考えられる粒度分布，自由水量，SP 吸着量についてセメントペーストを用いて検討を行った。

2. 実験概要

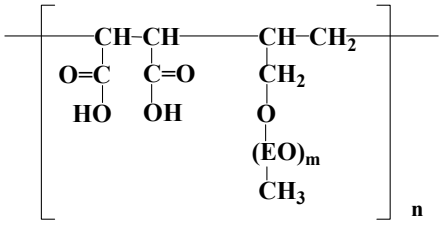
2.1 使用材料

(1) ポリカルボン酸系混和剤

本試験で検討を行った SP の化学構造を**図－1** に，分子量を**表－1** に示す。EO 鎖のモノマーセグメントの分子量を 1500（m≒33）と同一にし，主鎖方向の重合度のみを変化させたマレイン酸系グラフト共重合体 3 種（MPS，MPM，MPL）を用いた。

分子量は重量平均分子量とし，標準物質としてプルラン（昭和電工製）を用い，ゲル浸透クロマトグラフィーにより求めた。

本試験に用いた SP は固形分濃度を 25%とし，セメントに対する百分率（Cx%）とした。SP 固形分は練混ぜ水の一部として扱った。



EO : $-CH_2CH_2O-$

図－1　SP の化学構造

表－1　SP の分子量

記号	重量平均分子量	主鎖重合度 n
MPS	31,500	19.5
MPM	39,000	24.1
MPL	41,800	25.9

*1 名古屋工業大学大学院　都市循環システム工学専攻　工修　(正会員)
*2 名古屋工業大学大学院　都市循環システム工学専攻教授　工博　(正会員)

(2) セメント

セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3，記号 C）を用いた。

(3) 細骨材

細骨材は大井川水系産陸砂（表乾密度 2.58g/cm^3，粗粒率 2.72，記号 S）を用いた。モルタル試験においては，同細骨材を 2.5mm ふるいで通過したものを用いた。

(4) 粗骨材

粗骨材は岡崎産砕石（表乾密度 2.68 g/cm^3，最大寸法 20mm，記号 G）を用いた。

2.2 モルタルによる評価

(1) 調(配)合と練混ぜ方法

モルタルの調(配)合は W/C=30%，S/C=1.0 とした。空気量の影響を軽減するため，消泡剤を用いて空気量を 2%未満とした。練混ぜは，5L 容量のモルタルミキサにセメント，細骨材，SP を含む水を投入し，温度 20℃，湿度 80%の条件にて低速で 4 分間練り混ぜた。注水後 30 分にて各測定を行った。

(2) モルタルフローと粘性評価

モルタルフローの測定は JIS R 5201 の方法に準じ，落下なしモルタルフローを測定した。粘性の評価は JSCE-F 541-1999 に規定される J_{14} 漏斗の流下時間を測定し，同一モルタルフローの場合において流下時間が短いものが低い粘性であると判断した。

2.3 コンクリートによる評価

(1) 調(配)合と練混ぜ方法

コンクリートの調(配)合を**表－2** に示す。練混ぜ量は 30L とした。練混ぜは，温度 20℃，湿度 80%の条件下，強制パン型ミキサ（55L）を使用し，細骨材，セメント，粗骨材を入れ，SP を含む水を投入（この時点を注水とする）後 120 秒間練り混ぜた。各測定は注水後 30 分にて行った。連行空気によるコンクリートの粘性への影響を軽減するため，空気量を 2%未満となるよう消泡剤を添加した。

(2) 試験項目

コンクリートの試験項目を以下に示す。

・スランプフロー：目標値を 57.5±2.5cm とした。

・空気量：JIS A 1228 に準拠して測定した。

・L フロー初速度 [7]： 流れ始動面より 3cm から 8cm までの流動速度を L フロー初速度とした。同一フローである場合，L フロー初速度が大きいものが低い粘性であると判断した。

・J_{14} 漏斗流下時間：コンクリートを 5mm ふるいでふるって粗骨材を除去したモルタルでの J_{14} 漏斗流下時間を測定した。

・圧縮強度試験：JIS A 1108 に準拠し，供試体（φ10x20cm）を用い，20±2℃にて水中養生を行った。材齢 7 日と 28 日についての測定を行った。

表－2　コンクリート調(配)合

W/C	s/a	空気量	単位量（kg/m^3）			
(%)	(%)	(%)	W	C	S	G
30	48.8	2>	160	533	826	900

2.4 セメントペーストによる評価

(1) 調(配)合と練混ぜ方法

W/C=30%とし，5L 容量のモルタルミキサにセメントと SP を含む水を投入し，温度 20℃，湿度 80%の条件にて低速で 10 分間練り混ぜた後 20 分間静置しセメントペーストを調整した。

(2) 粒度分布の測定

モルタル試験にてモルタルフローが 240mm となる添加量を推定し，その添加量において調整したセメントペーストをエタノール中に分散させ，超音波による分散を行わずにレーザー回折式粒度分布測定装置により粒度分布の測定を行った。

(3) 自由水量の測定

セメントペーストを 3000rpm で 10 分間遠心分離を行い，得られた上澄水を 105℃にて 2 時間乾燥させ固形分を測定し，固形分を除いた上澄水をセメントペースト中の自由水とし，自由水量を練混ぜ水に対する自由水の百分率として表した。

(4) 吸着量の測定

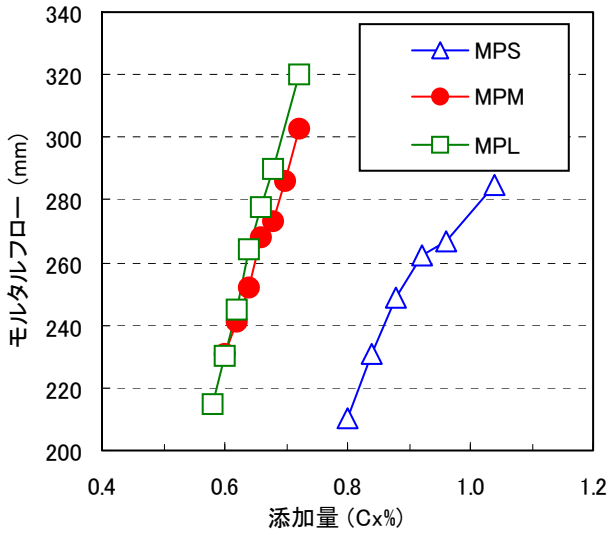
自由水測定のために得られた上澄水を孔径 0.2μm のメンブレンフィルターにてろ過したサンプルを用い，高速液体クロマトグラフィーにて，残存する SP の濃度を非吸着量とし，添加した SP と非吸着量の差分を吸着量とした。SP の濃度は，あらかじめ作成した SP の濃度に対する検量線により算出した。カラムは Shodex OHpak SB-804HQ と SB-802.5HQ（昭和電工社製）を直列に配置し，溶離液として 100mM $NaNO_3$ 水溶液を用いた。吸着量と非吸着量の単位は，セメント 1g あたりの量(mg/g)とした。

3. 実験結果および考察

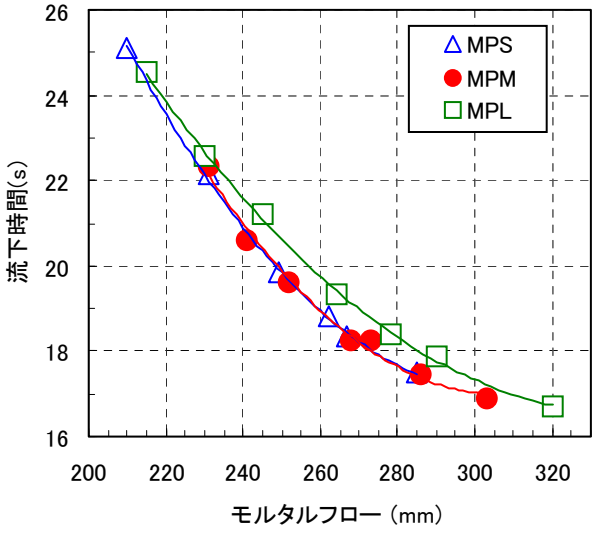
3.1 モルタルによる評価

SP の添加量に対するモルタルフローを**図—2** に示す。添加量に対するモルタルフローは主鎖重合度の大きい方が大きいフローとなった。

モルタルフローに対する J_{14} 漏斗流下時間を**図—3** に示す。モルタルフローに対する J_{14} 漏斗流下時間は MPL が最も長く，MPM と MPS はほぼ同等であった。モルタル試験より分子量が大きい方が高い粘性となることが推測される。



図－2　SP 添加量に対するモルタルフロー



図－3　モルタルフロー対する J_{14} 漏斗流下時間

モルタル試験において，添加量と流下時間として MPS と MPM を比較してみると，同一モルタルフローを得るための添加量は異なるが流下時間の差は小さいため，添加量と粘性には明確な関係はないものと考えられる。

3.2 コンクリートによる評価

コンクリートにおいてもモルタルと同様な粘性の傾向が得られるか検討した。

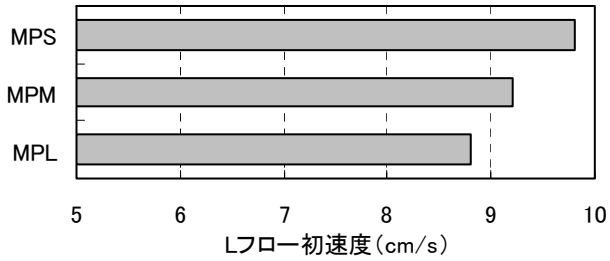
コンクリート試験の結果を**表—4** に示す。スランプフローと空気量はほぼ同一となったため，粘性の評価に支障がないものと判断した。

粘性の評価である L フロー初速度を**図—4** に，ウエットスクリーニングしたモルタルの J_{14} 漏斗流下時間を**図—5** に示す。なお，ウエットスクリーニングしたモルタルの各 SP におけるモルタルフローは 235±2mm と同程度であることを確認した。

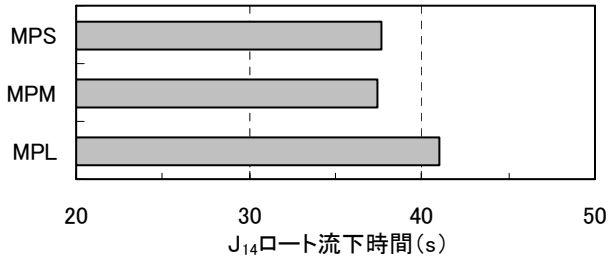
L フロー初速度においては，SP の添加量によらず，SP の主鎖重合度の大きいものの粘性が大きかった。また，ウエットスクリーニングしたモルタルにおいても MPM と MPS の差は小さいが，分子量の大きい MPL の粘性が高く，**図—3** に示す粘性と同様な結果となった。

表－4　コンクリートの粘性評価

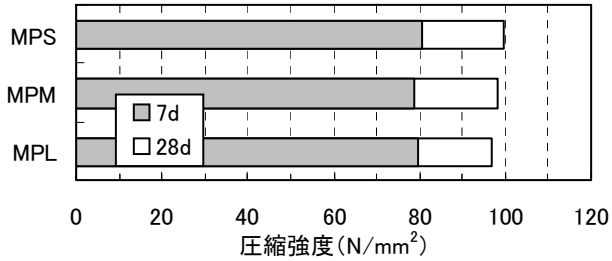
記号	添加量 (Cx%)	空気量 (%)	スランプフロー (cm)
MPS	1.44	1.5	59.0
MPM	1.09	1.7	59.0
MPL	1.09	1.7	57.5



図－4　L フロー初速度による粘性評価



図－5　J_{14} 漏斗流下時間による粘性評価



図－6　圧縮強度

材齢 7 日および 28 日における圧縮強度試験結果を**図—6** に示す。SP の種類による差はほとんどなかった。SP の分子量は本使用条件においては圧縮強度には影響しないものと考えられる。

モルタル試験およびコンクリート試験結果より，主鎖重合度の大きい方が大きな粘性となることが確認され，主鎖重合度としての分子量は粘性に影響を及ぼすことを確認した。

主鎖重合度が粘性に与える影響については粒度分布，

自由水量，吸着量が関係していることも考えられる。そこで，骨材の影響を受けないセメントペーストにてこれらの測定を行った。

3.3 セメントペーストによる評価

(1) セメントペーストの粒度分布

モルタル試験は図—2 に示すモルタルフローが 240mm となる添加量を推定した添加量（MPS，MPM，MPL それぞれ Cx0.88，0.64，0.62%）におけるセメントペーストの粒度分布を図—7 に示す。比較のため，SP 無添加（Plain）のセメントペースト，および粉末としてのセメント（Powder）をエタノール中で超音波により分散させた粒度分布も示した。

粒度分布においては SP 無添加の Plain が SP の影響がないため凝集状態となり粒子径が大きくなっているが，超音波により分散させたため凝集していないと考えられる Powder[9]と SP 添加のものはほぼ同等な粒度分布となった。この添加量ではセメントはほぼ分散状態である考えられる。コンクリート試験の添加量は表—4 に示すように更に添加量が多く，凝集状態でないことは容易に推測できる。

本 SP においてセメントの分散凝集状態を表す粒度分布が同一であり，粒度分布は粘性に対する影響が小さかった。

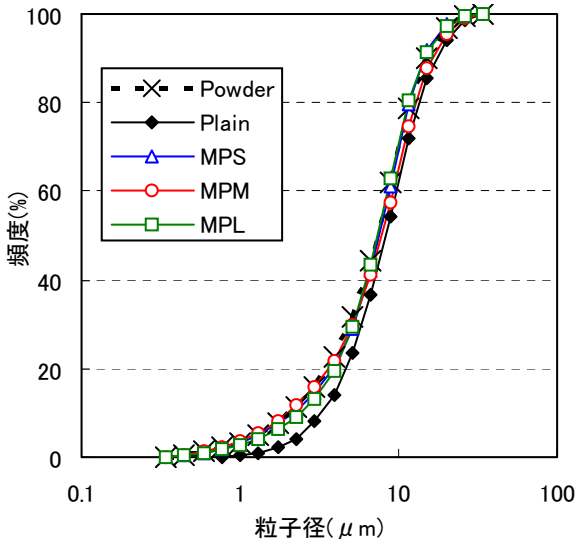
(2) 自由水量

各 SP の添加量に対する自由水量を図—8 に示す。MPL と MPM は同程度の自由水量であり，粘性の低い MPS はこれらより低く，自由水量と粘性の差は確認できなかった。SP の低添加量側で自由水量が多くなる現象は，粒度分布測定における Plain が凝集していると考えられる結果であったため，水が凝集していない場合のセメント粒子表面をすべて覆っているのではなく，凝集しているためセメントの水と接触できる表面積が減少したため，セメント粒子による水の固定化が小さくなり，遠心力により多く脱水したと考えられる。

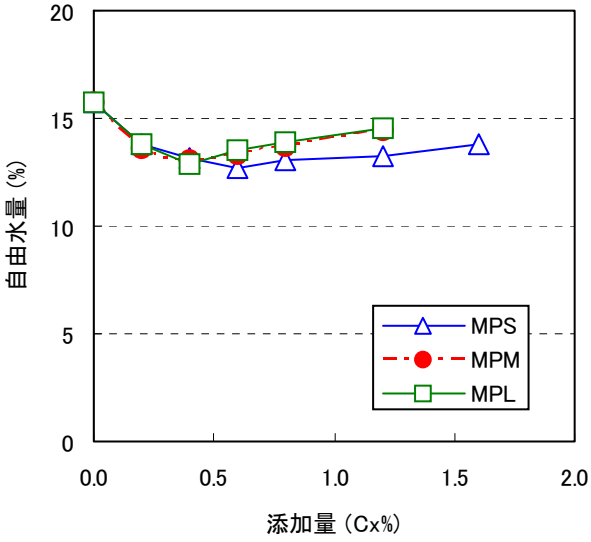
自由水量が多い方が低粘性である[5]と考えられたが，本試験においては，例えば表—4 に示すコンクリート試験での添加量における自由水量は図—7 より MPS, MPM, MPL それぞれ 13.0，13.4，13.5%，粒度分布測定での添加量においても 13.6，14.2，14.2%となり，粘性の低い MPS の自由水量が少なかった。同一構造である SP を用いる場合，同一流動性であるときの粘性の違いは，自由水量よりも SP の主鎖重合度の方が影響が大きいと考えられる。

(3) 吸着量

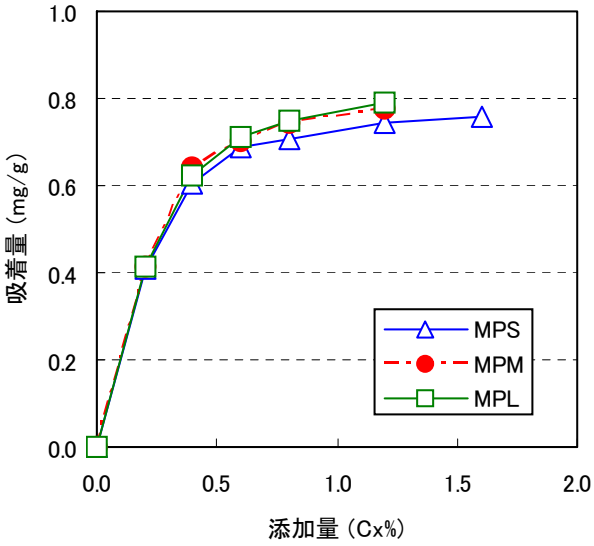
各 SP の添加量に対する吸着量を図—9 に，自由水中に残存する SP（非吸着量）を図—10 に示す。添加量に対する吸着量および非吸着量は，SP の種類によらずほぼ一



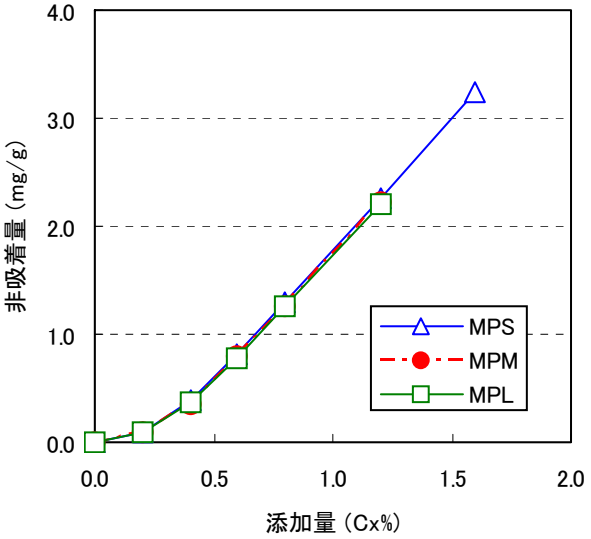
図—7　セメントペーストの粒度分布



図—8　自由水量



図—9　セメントへの吸着量



図－10　非吸着量

定であった。

表—4 に示すコンクリート試験での添加量において，図—9 と図—10 からの吸着量と非吸着量の推定は MPS，MPM，MPL それぞれ吸着量で 0.75，0.77，0.78mg/g，非吸着で 2.85，2.00，1.95mg/g となり，モルタルフロー 240mm となる添加量でも 0.71，0.71，0.72 mg/g，非吸着で 1.40，0.89，0.83 mg/g となる。SP のアニオン量や側鎖長が異なる場合は吸着量に変化がある [8]と考えられるが，検討した SP は同じ構造で主鎖重合度のみが違うものであるため，吸着量に変化がなかったものと考えられる。吸着量はほとんど変わらず，非吸着量は添加量の多さに応じ，MPS，MPM，MPL の順に少なくなる。一方，MPM と MPL は吸着量と非吸着量がほぼ等しいにもかかわらず粘性が違うため，吸着量が粘性に及ぼす影響についての明確な差はない。

粘性は分子量（主鎖重合度）に影響する。その原因として，自由水中に残存する SP 分子同士のからみ合いやセメント粒子に吸着している SP と自由水中に残存する SP との絡み合い [10]が考えられる。また，松尾らが報告している非吸着特性を有するポリアルキレングリコール誘導体の摩擦低減効果 [11]を，分子量の小さい SP が有している可能性があると考えられる。

4. まとめ

コンクリートの粘性に及ぼすポリカルボン酸系混和剤の分子量の影響について，カルボン酸系混和剤の主鎖方向の重合度が粘性に影響を及ぼすと考え，側鎖（EO）長を同一とし主鎖方向の重合度のみを変化させたマレイン酸系グラフト共重合体 3 種（MPS，MPM，MPL）について，モルタルとコンクリートにて粘性を評価し，セメントペーストによる粒度分布，自由水量，SP の吸着量を検討し，次の結果を得た。

(1) 同一流動性（スランプフロー，モルタルフロー）である場合，主鎖重合度が高い（分子量が大きい）ものが高い粘性を示した。

(2) 粒度分布測定より，主鎖重合度による分散状態の違いは小さかった。

(3) 吸着量および非吸着量は主鎖重合度に関係なく，添加量にのみ依存し，主鎖重合度の影響は小さかった。

(4) 自由水量においては粘性の低かった MPS が低かったが，MPM と MPL の差がないため，SP の種類による差はなかった。

(5) 粘性の違いは主鎖重合度による影響が最も大きかった。

参考文献

1) T. Mizunuma, D. Hamada, T. Sato. and M. Shimoda : The Optimization of the Superlasticizer for the Self-Compacting Concrete, Proceedings of the 1st fib congress on japan, session 9, pp.23-24, 2002

2) 小川彰一，Ammar YAHIA，市川高央，伊藤昭則：減水剤の分子構造とセメントペーストの流動性に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.134-139，1999

3) 菅俣匠，杉山知巳，梅沢健，岡沢智：超高強度コンクリート用高性能減水剤のフレッシュ性状改善効果, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.1, pp.927-932，2002

4) 代田協一，下田政朗，谷所美明，泉達男：コンクリート粘性低減効果に優れた高性能 AE 減水剤の開発, コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.1，pp.161-166，2003

5) 浜田大輔，濱井利正，下田政朗，正中雅文：フレッシュコンクリートの作業性を追求した新規高性能減水剤, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.28, No.1，pp.185-190，2006

6) 泉達男，下田政朗，小島俊治，正中雅文：高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの施工性に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.2, pp.187-192，2000

7) 米澤敏男，和泉意登志，三井健郎，奥野亨：高強度コンクリートのワーカビリチーに関する L 型フロー試験法による研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.11，pp.171-176，1989

8) 杉山知巳，魚本健人：種々のセメント分散剤の分散効果が微細構造形成に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 26，No.1，pp.243-248，2004

9) 飯場栄二，稲垣順司，木之下光男，名和豊春：ポリ

カルボン酸系分散剤の化学構造が流動性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 22，No.2，pp.151-156，2000
10) 例えば, 尾崎邦宏 : レオロジーの世界, 工業調査会, 2004
11) 松尾茂美，永峯秀則，太田晃：新規なポンプ圧送向上剤の作用機構，セメント・コンクリート論文集，No.52，pp.224-229，1998