

論文 化学混和剤の性能変化に関する基礎的研究

瀧川 瑞季*1・喜多 理王*2・橋本 紳一郎*3・伊達 重之*4

要旨: 本研究では施工性能に及ぼす熱刺激効果を静置下におけるレオロジー特性とモルタルのこわばりの程度の評価を行った。また、ポリカルボン酸系化学混和剤以外の化学混和剤への熱刺激効果の検証、長期保管を想定・模擬した混和剤を用いたポリマーの“からまり”のメカニズムも併せて検証を行った。その結果、熱刺激効果によってモルタルの塑性粘度およびこわばりが低減されることが確認された。また、化学混和剤に遠心処理を施すことで性能が若干低下し、熱刺激の効果が大きくなることが確認された。

キーワード: 熱刺激, 化学混和剤, モルタル, こわばり, レオロジー

1. はじめに

高性能減水剤や高性能 AE 減水剤といった減水効果だけでなく、流動性の保持性能をも兼ね備えた化学混和剤が広く使用され、研究開発されている^{3,4)}。特に様々な建設現場で主に用いられているポリカルボン酸系化学混和剤は、他種の化学混和剤に比べ、所要の流動性を確保するための添加量が少なく済むだけでなく、分子構造も容易に変えられるため⁵⁾、粉体粒子を分散させる効果やその保持性も改善できるためであると言われている⁶⁾。

これらの化学混和剤を添加したモルタル、コンクリートの流動性は使用する粉体、環境温度の違い、練混ぜ方法等により変化があることが指摘されている^{7,8,9)}。既往の研究^{10,11)}では、ポリカルボン酸系化学混和剤の主鎖と側鎖からなる分子構造の違いやその組み合わせに応じ、化学混和剤の性能が変化することが知られている⁸⁾。そして化学混和剤によるセメント粒子の分散機構はポリカルボン酸系化学混和剤中のポリマー分子の反発力による立体障害効果^{3,12)}により説明され、所要の流動性を確保・保持するために、分散性能の異なる数種類のポリマー分子が配合されている製品も多くある。

上述の化学混和剤は外部の環境温度の影響による物性変化によって施工時のコンクリートの流動性にも影響を与えることはあまり知られていない。これまで筆者らの研究¹⁾²⁾において化学混和剤が熱による刺激を受けることで化学混和剤内のポリマー分子の立体投影面積が変化し、セメント粒子への吸着領域が拡大するという仮説

(以下、熱刺激と称す)に基づき、様々な検証を行ってきた。それらの結果、熱刺激効果を与えることで流動性が向上し、加振下でのレオロジー特性の変化し、モルタルの充填性能の改善にもつながることが確認された。それだけでなく、化学混和剤のポリマー分子量に影響せず、

見かけ上のポリマー分子の幾何学的な大きさが変化することも確認され、熱刺激効果は化学混和剤中の絡み合ったポリマー分子の解砕・伸展効果を促していることが確認された。

しかしながら、化学混和剤の種類によって、セメントとの水和反応によるセメント粒子の分散や凝集の程度は異なる。そのため、熱刺激効果によっても化学混和剤中のポリマー分子とセメント粒子の吸着の程度にも差があると考えられる。これまでの研究^{1,2)}において熱刺激効果による流動性は経時的に低下することは確認されていないため、静置下での施工性能やこわばり¹³⁾を評価することで熱刺激効果による施工性能の改善につながると予想される。また、ポリマー分子についても検証はしてきたが、からまりの程度と熱刺激効果の関係性については未検討である。

本研究では、熱刺激を与えた化学混和剤を用いて静置下での施工性能(レオロジー特性)およびこわばりを定量的に評価することで施工性能の評価を行った。また、熱刺激を与えた4種類の化学混和剤を用いて、熱刺激による流動性の変化について検証を行った。併せて、静置環境下における長期保管を想定し、化学混和剤に遠心力を作用させて、溶質であるポリマーを強制的に沈降、分子間距離の短縮を試みた。そのうえで遠心処理を施した化学混和剤の性能変化の検証だけでなく、熱刺激効果による流動性への影響を評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料を示す。本実験ではポリカルボン酸エーテル系化学混和剤の他にリグニンスルホン酸カルシウム系化学混和剤、メラニンスルホン酸ナトリウム系化

*1 東海大学 大学院総合理工学研究科総合理工学専攻 (学生会員)

*2 東海大学 理学部物理学科 博士(工学)

*3 千葉工業大学 創造工学部都市環境工学科 博士(工学) (正会員)

*4 東海大学 工学部土木工学科 博士(工学) (正会員)

学混和剤を使用した。ポリカルボン酸エーテル系化学混和剤は主にプレキャストコンクリートの製造に用いられる高性能減水剤（以下、PCa タイプと称す）とレディーミクストコンクリート用の高性能 AE 減水剤（以下、RMC タイプと称す）の 2 種類を用いた。併せて、リグニンスルホン酸カルシウム系化学混和剤は主にレディーミクストコンクリート用に用いられる AE 減水剤（以下、LSC タイプと称す）と、メラミンスルホン酸ナトリウム系化学混和剤は主にアンカーグラウト用として用いられる高性能減水剤（以下、MSN タイプと称す）も使用し熱刺激効果における流動性の変化の検証を行った。また、細骨材には川砂と一部の実験にセメント強さ試験用標準砂を用いた。

2.2 加熱方法

化学混和剤をポリプロピレン製の小瓶に入れ、湯煎方式により 60℃まで加熱(昇温温度：概ね 1.5℃/min)し、その温度で 24 時間保温を行った。加熱・保温が終了した後、直ちにモルタルの練混ぜを使用した。

また、加熱による水分の逸散とそれに伴う化学混和剤中の固形分濃度上昇防止のため、加熱時、保温時共に常に小瓶には蓋をした。

2.3 実験条件

表-2 にモルタルの練混ぜ条件を示す。熱刺激効果による流動性への効果の検証を行うため、モルタルの流動性の変化を全ての条件においてフロー試験にて検証した。化学混和剤の添加量は配合ごとに熱刺激を与えていない状態での 0 打フロー値が 120±10mm になるように設定した。Case 2 において LSC と MSN では分散性能が異なり、S/C を 2.0 の条件では所定の流動性が確保することができなかった。その為、S/C を 1.5 にすることにより本研究内で用いた化学混和剤の熱刺激効果による流動性の向上を確認できるようにした。また、Case 3 では砂の種類が異なるため、所要の流動性を確保するために S/C を 1.5 とした。

本研究では全てのデータにおいて同様の実験を繰り返し行い、再現性を十分確認した。また全ての実験データにおける測定誤差は熱刺激なし・あり共に概ね±20mm であった。

2.4 練混ぜ方法

図-1 にモルタルの練混ぜ方法を示す。モルタルの練混ぜには 20 リットルのホバート型ミキサーを使用し、同様の手順で熱刺激を与えていない状態の場合においても練混ぜを行った。なお、練混ぜ時およびフレッシュ試験時の環境条件はともに 20℃-60%RH とした。熱刺激を与えているかに関わらず、図-1 に示すとおり化学混和剤は練混ぜ直前に水温 20℃(±2℃)の練混ぜ水に混ぜ、投入した。

2.5 試験項目

(1) モルタルフロー

表-1 使用材料

材料	記号	種類
セメント	N	普通ポルトランドセメント 密度：3.16 g/cm ³
細骨材	S1	川砂(神奈川県山北産) 密度：2.69 g/cm ³ 吸水率：1.46 %
	S2	JIS 標準砂 絶乾密度：2.64(g/cm ³) 吸水率：0.42%
化学混和剤	PCa	プレキャスト製品用 高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)
	RMC	生コン用 高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)
	LSC	生コン用 AE 減水剤 (リグニンスルホン酸カルシウム)
	MSN	アンカーグラウト用 高性能減水剤 (メラミンスルホン酸ナトリウム)

表-2 モルタルの練混ぜ条件

条件	混和剤	W/C (%)	S/C	混和剤 (C×%)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (hr)
Case 1	PCa	30	1.5	0.40	60	24
	RMC			1.80		
	LSC			1.50		
	MSN			3.00		
Case 2	PCa	30	2.0	0.56	60	24
	RMC			0.84		
Case 3	RMC	35	1.5	0.90	60	24

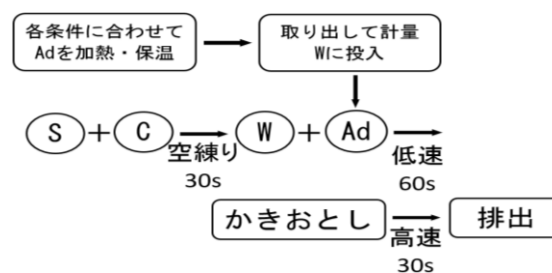


図-1 練混ぜ方法

本研究では JIS R 5201 「セメントの物理的試験方法」に準拠し、モルタルフロー試験を行った。モルタルフロー値におよぼす熱刺激の効果は以下の式(1)によって評価した。

$$\Delta FL (\%) = \frac{F_s - F_i}{F_i} \times 100 \quad (1)$$

Fi ; 熱刺激前のモルタルフロー値 (mm)

Fs ; 熱刺激後のモルタルフロー値 (mm)

(2) モルタルの塑性粘度

モルタルのレオロジー特性に及ぼす熱刺激の影響を確認するため、これまでの研究²⁾でも使用した羽根沈入式粘度測定試験¹⁴⁾を用いて塑性粘度の評価を行った。図-2に羽根沈入式粘度測定試験装置の概略図を示す。モルタル試料 8.2 リットルを円筒容器(φ10×27cm)に詰め、容器をセメント強さ試験に用いるテーブルバイブレータに固定した。図-2のような3枚の羽根を有する器具をモルタル試料に自重で沈入させ、羽根が受けるせん断抵抗によって変化する沈降速度(≒せん断ひずみ速度)と自重(≒せん断応力)との関係によって見かけの塑性粘度を測定するものである。段階的に沈入羽根の質量を変化させ、沈入時間を測定した。本試験では沈入時に作用する浮力およびせん断面積が一定となるように羽根が完全にモルタル試料内に埋まった状態から沈入させたのち測定を開始した。

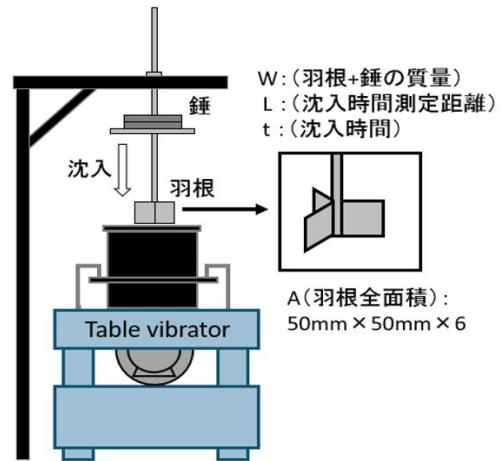


図-2 羽根沈入式粘度測定試験装置の概略図

(3) モルタルのこわばり

モルタルのこわばりの程度を確認するため、ベーンせん断試験¹⁵⁾を用いた。なお、本研究内でのこわばりについてはフレッシュ時のモルタルの流動性が静置状態で低下する現象を「こわばり」と定義¹³⁾した。図-3にベーンせん断試験の概要図を示す。モルタル試料 8.2 リットルを円筒容器(φ10×27cm)に詰め、容器をセメント強さ試験に用いるテーブルバイブレータに固定した。十字に交差した羽根型ベーンをモルタル試料に挿入し、手動にてシャフトを回転させ、最大トルク値 M_{max} を得た。この M_{max} を Cading¹³⁾の式に簡素化した式(2)に代入し、最大せん断応力を算出した。本実験では角速度 6rpm と仮定し、手動でベーンを回転させた。また、本実験ではシャフトはφ8mm、ベーン幅およびベーンの高さは30mmおよび60mmのものを使用した。

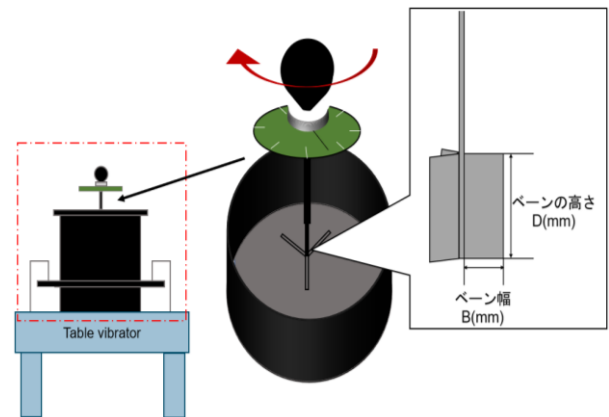


図-3 ベーンせん断試験の概要図

$$\tau_v = \frac{M_{max}}{\pi \left(\frac{D^2 H}{2} + \frac{D^3}{6} \right)} \quad (2)$$

M_{max} ; 最大トルク値(cN・m)
D ; ベーン幅(mm)
H ; ベーンの高さ(mm)

(4) 熱刺激効果に及ぼす遠心処理を施した化学混和剤の性能変化に関する検討

Case 3 では熱刺激効果に及ぼす、化学混和剤の長期保管の影響を評価するため、工業的にウラン濃縮を行う場合¹⁶⁾を参考に遠心分離機を用いて遠心処理を施した。また、それによってポリマー分子のからまりを強制的に付与したと推定した。本研究では、RMCタイプの化学混和剤を用い、遠心分離機によって回転数 2500rpm で 8 時間、沈降力を作用させた。

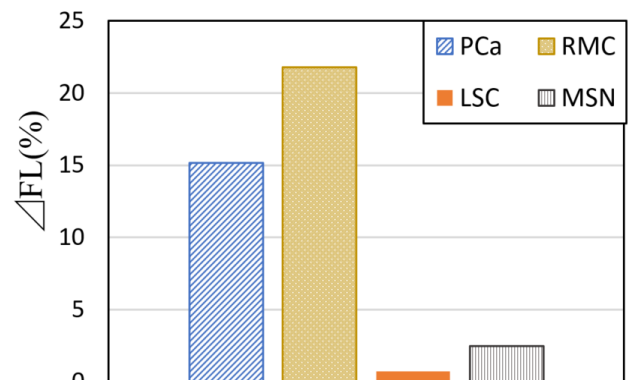


図-5 化学混和剤のポリマー分子の違いと熱刺激効果

図-5 に PCa, RMC, LSC, MSN タイプの化学混和剤への熱刺激効果の影響を示す。熱刺激効果により、すべての化学混和剤において流動性の向上が確認されたが、ポリカルボン酸系化学混和剤がより顕著にその効果が現れた。一般的に PCa, RMC タイプのようなポリカルボン酸系化学混和剤はグラウト重合鎖を有するため、櫛形あるいは側鎖状というような形態をしており LSC や MSN のような剛直な棒状分子ではないため主鎖・側鎖の構造

3. 実験結果および考察

3.1 熱刺激効果に及ぼす化学混和剤の原料の影響

が他の種類の化学混和剤とは異なることが知られている^{3, 17)}。これらの結果から、熱刺激効果はポリマー分子内の複雑な重合鎖の解砕・伸展効果を促進することがベースになっていると推察される。

3.2 モルタルの塑性粘度およびこわばりに及ぼす熱刺激の効果

これまでの研究¹⁾で PCa タイプと RMC タイプだけでなくポリカルボン酸系化学混和剤の中でも高分散タイプ(以下、DP タイプと称す)の高性能減水剤と高保持タイプ(以下、SK タイプと称す)の高性能減水剤を用い、熱刺激効果による流動性の経時変化を 0 打フローにて評価した。なお、PCa タイプおよび RMC タイプの化学混和剤は DP タイプおよび SK タイプのポリマーを混合している。PCa タイプよりも RMC タイプの方がスランプの保持性能を必要とするため、保持ポリマーが多く含まれている。結果を図-6 および図-7 に示す。これらの結果から熱刺激効果により、流動性が向上するだけでなく、流動性の保持効果には悪影響をおよぼさないことが確認された。熱刺激効果によるポリマーの解砕・伸展効果によるものと推察された。

また、これまでの研究²⁾の中で加振下での施工性能および充填性能に関して熱刺激効果がおよぼす影響について行ってきた。しかし、実際の施工現場やプレキャスト製品工場における作業のなかで引き起こされるこわばりについて、熱刺激効果がそれらにも影響を与えるのかどうかについては行っていない。また、こわばりは静置下で起こる現象であり、評価するにあたって静置化での流動性だけでなく、こわばりの大小に関するレオロジー特性(降伏値、塑性粘度)も同じ条件で評価・考察を行った。

静置下での塑性粘度およびこわばりの程度の結果を図-8 および図-9 に示す。図-8 および図-9 より、熱刺激効果により PCa タイプは約 12%、RMC タイプは約 45%、それぞれ塑性粘度の低減効果が確認された。また、こわばりの程度も PCa タイプは約 11%、RMC タイプは約 16% の低減効果が確認された。既往の研究¹⁴⁾において、水和初期におけるセメント粒子の凝集がモルタルやコンクリートのこわばりを引き起こす原因と報告されている。熱刺激効果によってセメント粒子の分散性が向上することによって粒子の凝集しにくくなり、こわばらなくなったと考えられる。このように、熱刺激効果はモルタルの流動性の向上と流動性の保持に効果があるだけでなく、こわばりの低減効果もあることが確認された。

これらの結果より、化学混和剤を単に加熱するというきわめて単純な処理によって得られる熱刺激の効果は、施工性能の改善が可能となると考えられる。

3.3 遠心処理を施した化学混和剤の性能変化

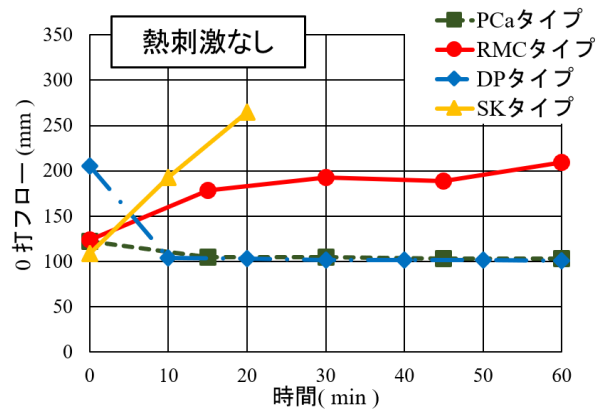


図-6 0打フローの経時変化(熱刺激なし)¹⁾

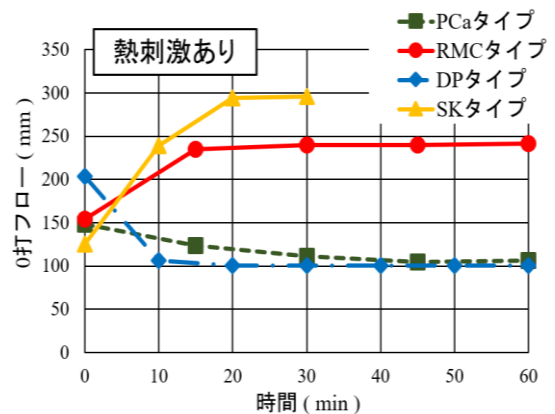


図-7 0打フローの経時変化(熱刺激あり)¹⁾

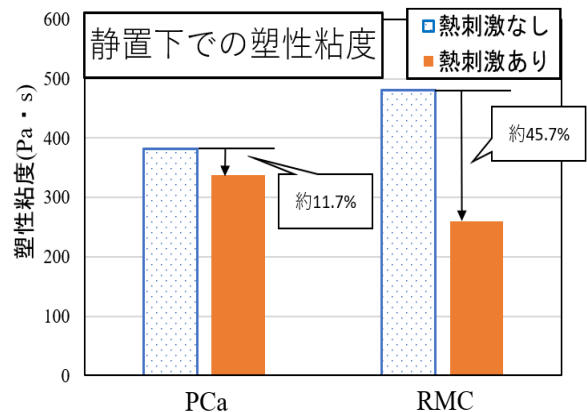


図-8 静置下での塑性粘度におよぼす熱刺激効果

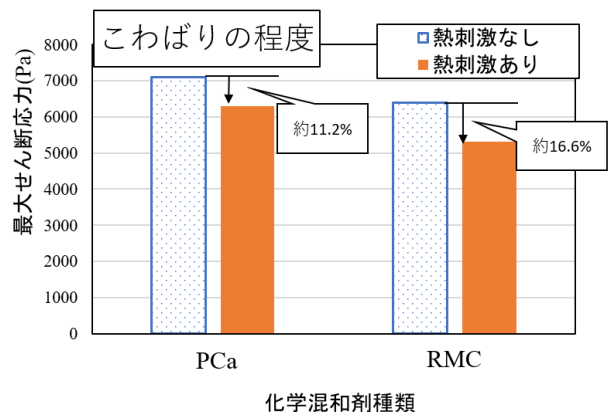


図-9 モルタルのこわばりにおよぼす熱刺激効果

図-10 に遠心力をかけた化学混和剤とそうでないものとの0打フロー値の比較を示す。遠心処理を施した化学混和剤は処理していないものに比べて流動性が低下することが確認された。筆者らは長期保管後の化学混和剤の分散性能が低下する事例を散見している。本実験の結果は同様な傾向を示すものであったと推察する。

図-11 にモルタルの流動性におよぼす遠心処理を施した化学混和剤とそうでないものとの熱刺激の影響を示す。遠心処理の有無にかかわらず、熱刺激による流動性の向上は確認された。しかしながら、その効果については遠心処理を施した化学混和剤のほうがより大きく表れた。

図-10 および図-11 の結果より、現段階においてはあくまでも仮説、推定に過ぎないが、この現象について考察する。化学混和剤は様々な構造のポリマーが混合された製品である。筆者らはこれまでの研究^{1,2)}によって、特定のポリマーを含む製品は熱刺激の効果が高くなることを報告している。熱刺激によって萎縮・もつれの状態にあるポリマーの伸展・解砕が熱刺激の基本メカニズムであるが、そのような効果を示すポリマーは製品に含まれるすべてではなく、製品中の一部のポリマーと考えられる。今回の実験結果は、遠心力を作用させた試料は、その処理によって主鎖・側鎖が萎縮したり他の分子ともつれたりする分子の比率が増加するものと考えられる。遠心処理による性能低下は、本実験において遠心作用によって比較的活性度の低い（セメントの分散に対する貢献度の低い）ポリマーが増加し、相対的に分散性能が低下したことによるものと推察される。一方、熱刺激の作用は比較的活性度の低いと推察される、萎縮し、もつれたポリマーに対して有効であると考えられる。したがって、遠心処理を施すことによってこのようなポリマーの比率が増大した分、熱刺激効果が未処理品に比べて強くでたものと考えられる。

図-11 の結果から、比較的活性度の低い、萎縮・もつれポリマーの比率が 1/5、そのようなポリマーが遠心作用によって増加する比率を 1/10、熱刺激によってそれらが活性化される（伸展・解砕）比率が 1/3 とすると、活性度の高いポリマー比率とモルタルフロー値の値が概ね整合する。しかしながら、モルタルフロートとポリマー量は線形関係であるとの明確な根拠はない。活性度の低いポリマーの比率および熱刺激による活性化率について、データの蓄積は不十分である。化学混和剤の性能変化に及ぼす様々な要因の影響を精査するためには、今後ともこれらの検証を続けていく必要があると考えている。

4. まとめ

ポリカルボン酸系高性能減水剤および高性能 AE 減水

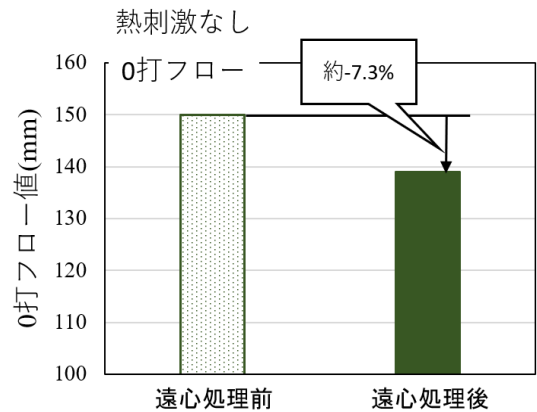


図-10 遠心処理を施した化学混和剤のフローの変化

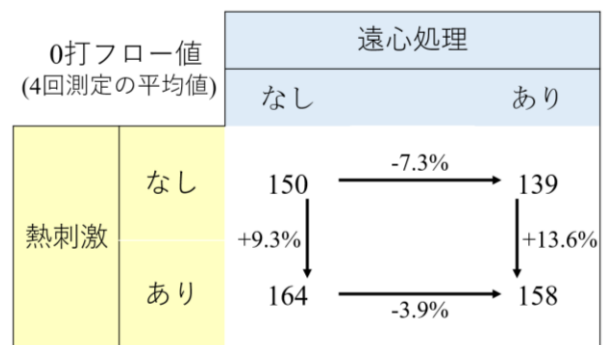


図-11 モルタルの流動性におよぼす遠心処理を施した化学混和剤とそうでないものとの熱刺激の影響

剤を加熱することによる静置下でのモルタルの施工性能への影響を評価した。また、ポリカルボン酸系化学混和剤以外でも熱刺激効果によって流動性の向上効果についての検証を行った。そして遠心処理を施した化学混和剤の性能変化ならびにその際の熱刺激効果について確認した。本研究の範囲内で以下の知見を得た。

- (1) 立体構造が複雑で高分子量のポリマーであるポリカルボン酸エーテル系化学混和剤は他の種類の化学混和剤に比べが熱刺激効果を受けやすいことが確認された。
- (2) 熱刺激効果により塑性粘度の低減効果だけでなく、モルタルのこわばりも軽減されることが確認された。これは熱刺激効果により、セメント粒子が凝集しにくくなったことに起因すると推察される。
- (3) 化学混和剤の遠心処理による性能低下は、製品中のポリマーの主鎖・側鎖が絡み合っている比較的活性度の低いポリマーが増加することに起因すると推察される。
- (4) 熱刺激の効果は、前項に示す遠心処理を施した化学混和剤のように比較的活性度の低いポリマーの比率が高い製品ほど大きくなることが確認された。今後は塑性粘度およびこわばりの程度等の施工性

能を経時的に評価するだけでなく、化学混和剤そのものの濃度を変化させることにより熱刺激効果にも差異があるのかについて検証を行っていきたいと考えている。また、異なる加熱方法による検証も行い、より実際の施工現場での活用方法を検討していく予定である。

参考文献

- 1) 瀧川瑞季, 土井駿, 喜多理王, 伊達重之: モルタルの流動性におよぼす化学混和剤への熱刺激に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.225-300, 2018
- 2) 瀧川瑞季, 佐々木海渡, 喜多理王, 伊達重之: モルタルのフレッシュ特性におよぼす化学混和剤への熱刺激効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.1139-1144, 2019
- 3) 守屋慶隆, 太田晃: 高性能減水剤の最近の動向, 「材料」(J. Soc. Mat. Sci., Japan), Vol.43, No.491, pp919-929, 1994
- 4) 太田晃: 建築・土木分野で利用されている最近の高分子系分散剤, Journal of the Society of Inorganics, 12, 448-454, 2005
- 5) 菅侯匠, 日比野誠, 大内雅博, 岡村甫: セメント粒子の分散性に及ぼすポリカルボン酸ポリマーの分子構造の影響, 土木学会論文集, V-49, No.662, pp17-27, 2000
- 6) Ohta, A., Sugiyama, T., and Tanaka, Y.: Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers, 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp.359-378, 1997
- 7) 芳賀孝成, 青木茂, 三浦律彦, 近松竜一: 地下連続壁コンクリートの超強高度化に関する基礎的研究, 土木学会第46回年次学術講演会, V, pp.648-649, 1999
- 8) 太田晃, 魚本健人: 高性能 AE 減水剤の化学構造とモルタルの流動性に及ぼす作用効果の基礎的研究その(1), 生産研究, Vol.49, No.12, pp.637-640, 1997
- 9) R.J. Flatt, J.Zimmermann, Cc.Hampel, C.Kurz, I.Schober, L.Frunz, C. Plassard, and E. Lesniewska: The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition, ACI International Conference, Vol.262, pp.153-164, 2009
- 10) Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. and Shen: Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.336, No.2, pp.624-633, 2009
- 11) K.Yamada, S. Ogawa, and S.Hanehara: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, Cem Concr Res, Vol.31, No.3, pp375-383, 2001
- 12) 杉山知己, 松尾茂美, 太田晃: ポリカルボン酸系分散剤の最近の研究動向について, エヌエムビー研究所報, No.13, pp.1-10, 2000
- 13) 根本浩史, 平野修也, 伊達重之, 橋本紳一郎: コンクリートのこわばりを低減する化学混和剤の効果, コンクリート工学, Vol.57, No.8, pp.565-573, 2019
- 14) 室賀陽一郎, 伊達重之, 大須賀哲夫: モルタルの粘性評価試験装置の開発, 土木学会年次学術講演会講演概要集 第5部, Vol.55, pp. 814-815, 2000
- 15) 柴田徹: 粘土のベーンせん断強度に関する研究, 土木学会論文集, No.138, pp.39-48, 1967
- 16) 高島洋一: 第2章ウラン濃縮, 電気学会雑誌, Vol.92, No.5, pp.518-522, 1972
- 17) 吉岡一弘, 坂井悦郎, 大門正機, 北原文雄: セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No.1, pp.335-340, 1994