

論文

[1054] メタクリル酸誘導体を含む特殊高分子スルホン酸塩の流動化特性

正会員○米倉亜州夫 (広島大学第四類)

高橋 正利 (ライオン化学品事業本部)

中山 英明 (三菱マテリアル)

正会員 田澤 栄一 (広島大学第四類)

1. はじめに

近年、スランプロスの小さい流動化剤の開発や、低水セメント比における流動化コンクリートの使用が要求されるようになってきた。そこで本研究では、スランプロスおよび材料分離を小さくすることを目的に新たに開発された流動化剤、すなわちメタクリル酸およびメタクリル酸エステルをそれぞれ分子の一部に有する特殊高分子スルホン酸塩を単独あるいは混合して用いた流動化剤について、それがコンクリートの特性に及ぼす効果、特に、流動化効果、スランプロス低減効果、凝結速度、水和反応特性、強度発現性等について流動化剤添加量、水セメント比を変化させ、さらに材料分離改善のためにシリカフェームを混入した場合について調べるとともに、 ζ 電位の測定結果とも対比して検討した。その際、現在市販されている高性能AE減水剤とも比較検討した。

表-1 流動化剤の種類

記号	種別	成分	備考
C	特殊高分子スルホン酸塩	メタクリル酸	流動性向上
E	"	メタクリル酸エステル	スランプ保持
CE	"	メタクリル酸, メタクリル酸エステル	流動性向上
C/E	"	C, Eの混合物	スランプ保持, 流動性向上
CE/E	"	CE, Eの混合物	"
C/CE/E	"	C, CE, Eの混合物	"
A	市販品	ナフタリンスルホン酸塩	高性能AE減水剤
B	"	アミノスルホン酸塩	"

*平均分子量: 約100000,
GPCにより測定(分子量はポリスチレンスルホン酸ナトリウムを標準にして換算)

2. 実験概要

2.1 使用材料

a) 流動化剤

流動化剤は表-1に示す8種類であるが、EおよびCEは単独では使用していない。AおよびBは市販されている流動化剤である。

b) その他の材料

セメントは普通ポルトランドセメント(比重3.13)を用い、粗骨材は広島県産の石英粗面岩砕石(最大寸法20mm, 比重2.67, 吸水率0.31%, 粗粒率6.55)を、細骨材は広島県入野産の風化花崗岩系山砂(比重2.57, 吸水率1.99%, 粗粒率2.88)を用いた。また空気量を調整するためにAE剤およびAE助剤を用いた。さらに、混和材としてSiO₂を90%以上含有するシリカフェームを用いた。

表-2 コンクリートの配合

CE/E	添加量(%)	#W/C(%)	s/a(%)	W(kg)	C(kg)	S(kg)	G(kg)
C/E	Cx0.30	50	43	180	360	736	1013
	Cx0.35						
A	Cx0.6	30	40	160	533	648	1011
	Cx0.7						
C	Cx0.48						
C/E-1	Cx0.5						
C/E-2	Cx0.6						
C/CE/E	Cx0.6						
B	Cx0.5						

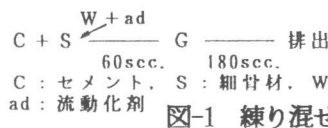
C/E-1とC/E-2はEの混合比率のみが異なっており、C/E-2の方がC/E-1よりもEの割合が多い。
#添加量はセメント重量(C)に対する流動化剤の固形分濃度の割合を示す。
シリカフェームを用いる場合は、W/C=30%の配合でセメント重量の10%置換している。

2.2 実験方法

a) コンクリートによる試験

コンクリートの配合は、スランプが18~22cm程度でかつ材料分離を生ぜずスランプロスが小さくなるような流動化剤添加率を求め、表-2に示すようなコンクリートの配合を決めた。

コンクリートの練り混ぜは、50ℓ用強制練りミキサを用い図-1に示す方法により行った。練り混ぜ後、直ちに排出し、



C: セメント, S: 細骨材, W: 水
ad: 流動化剤

スランプ試験およびスランプフローのひろがり速度と最終的なスランプフローを測定した。さらにこれらの経時変化を調べるため、練り混ぜ後30分、60分、90分後にも測定した。なお、コンクリートは排出後、練り板上に静置しビニルシートで覆い、水分の蒸発を防ぎ、測定前に試験に必要なコンクリートのみをスコップで練り返して測定に用い、測定後は廃棄した。

ブリージングを生じるW/C=50%の場合についてはJIS A 1123に準じてブリージング試験を行い同時に凝結硬化速度試験 (ASTM C403) も行った。強度試験にはφ10×20cmの円柱供試体を用い材令3, 7および28日における圧縮強度を標準養生後に測定した。

b) セメントペーストによる試験

①と電位の測定 流動化剤添加時のセメントペーストのセメント粒子の分散程度の指標となると電位の測定を顕微鏡電気泳動法によって行った。試料は蒸留水を用いてビーカー内で手練りにより作成し、と電位の経時変化を測定した。ビーカー上面をビニルシートで覆い蒸発を防止し、測定前には30秒間手練りで練り返し、その都度、試料は蒸留水で1500倍に希釈して用いた。

②硬化収縮による水和反応速度試験 セメントペーストにおいて、水およびセメントの体積は水和反応に伴って反応後の体積が減少し、セメントペースト内に体積が減少した分だけ空隙を生じ、この部分にブリージング水が侵入していく。このことを利用してブリージング水面の高さおよびペースト面の高さの経時変化を測定していくことにより、ペーストの硬化収縮量が求まり、相対的な水和反応速度を求めることができる¹⁾。試験はW/C=30%および50%とし、流動化剤添加量はコンクリートに用いる最適添加量の50%として行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 フレッシュコンクリートおよびセメントペーストの特性

1) 流動化剤が流動特性に及ぼす影響

図-2はW/C=30%, 単位水量W=170 kg/m³における流動化剤Cを単独に用いたコンクリートのスランプおよびスランプフローと流動化剤添加率との関係を示したものである。図より、添加率がセメント量の0.2%前後ではわずかな添加率の変化に対してスランプが大幅に変化し、0.25%以上では材料分離を生じている。このように、低水セメント比においてはどの種の流動化剤を用いた場合もわずかな添加率の相違によって流動性が著しく異なり、流動性の変化が極めて鋭敏である。

2) スランプおよびスランプフローの経時変化

図-3および図-4はそれぞれW/C=30%, W=160 kg/m³およびW/C=50%, W=180 kg/m³のコンクリートのスランプおよびスランプフローの経時変化を示したものである。図より、特殊高分子スルホン酸塩の場合にW/C=30%で、スランプロスが90分まではほとんど生ぜずかつ材料分離がもっとも小さくなる最適の流動化剤添加率が存在することがわかる。市販されているBの流動化剤の場合もスランプロスは生じていないが、スランプフローロスが生じている。また同一添加量に対して、CとEの混合割合を比較すると、両者間で、スランプの差は生じていないが、Eの混合割合が高い場合 (C/E=2) には、スランプフローの経時変化が小さくなっている。C/CE/E

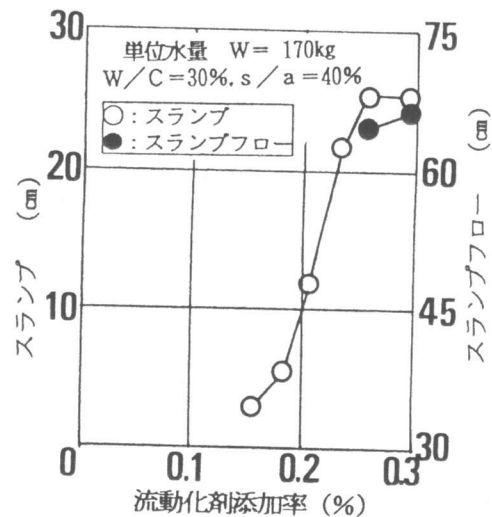


図-2 フレッシュコンクリートのスランプおよびスランプフローと添加率の関係

についても同様の傾向を示すと思われる。しかし、このデータは初期流動性の大きいスランプが22~25cmのコンクリートで得られたものである。そこで、単位水量や流動化剤添加量を変化させ、初期スランプ18cmで再実験を行ったが、どの流動化剤の場合もスランプロスや材料分離を生じない最適添加量は見出せなかった。また、W/C=50%の場合、スランプロスはほとんど生じていないが、スランプフローの経時変化は流動化剤の種別や添加量によって異なっている。特にCE/Eの流動化剤の場合、市販の流動化剤Aに比べ、約1/2の添加率であるにもかかわらず高い流動性が得られたことは注目し得る。

3) コンクリートのブリーディング

W/C=30%の場合、どの流動化剤を用いても、最適添加率の場合にはブリーディングは生じなかった。しかし、W/C=50%の場合は、図-5に示すように流動化剤添加率によってブリーディングが著しく異なることが認められた。すなわち、CE/Eの場合、図-4に示すようにスランプロスが小さい添加率=0.25または0.3%の場合、ブリーディングは比較的小さいが、添加率が0.4%になると、ブリーディングは2.5~3倍となり著しく増大している。またAの流動化剤の場合、ややスランプロスを生じた添加率=0.6%の場合のブリーディングは比較的小さいが、スランプロスがほとんどなかった添加率0.7%の場合のブリーディングは0.6%の場合の約3倍となっている。また、ブリーディングが終了するまでの期間は、CE/Eより長くなっている。このように、スランプロスを1~2時間ほとんど生じないようにするため、流動化剤添加率をやや大きくするとブリーディングが著しく増大することがあるので注意を要する。

4) コンクリートの凝結時間

図-6および図-7は、W/C=30%および50%について凝結試験の結果を示したものである。図-6よりW/C=30%においてC/E-1およびC/CE/Eの場合の凝結時間は、流動化剤添加率が0.5%から0.6%に変化してもほとんど差を生じていないが、Eの割合が多いC/E-2の場合は、凝結時間が遅くなっている。また、B流動化剤の場合の凝結時間は、添加率0.5%の場合、図-7に示すW/C=50%のプレーンコンクリートの場合と大差ないのに、添加率が0.55%の場合は著し

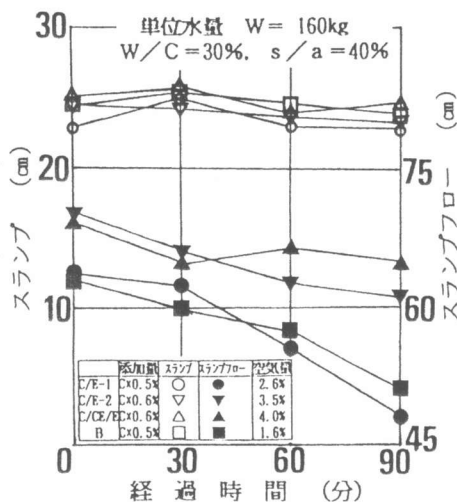


図-3 フレッシュコンクリートのスランプおよびスランプフローの経時変化

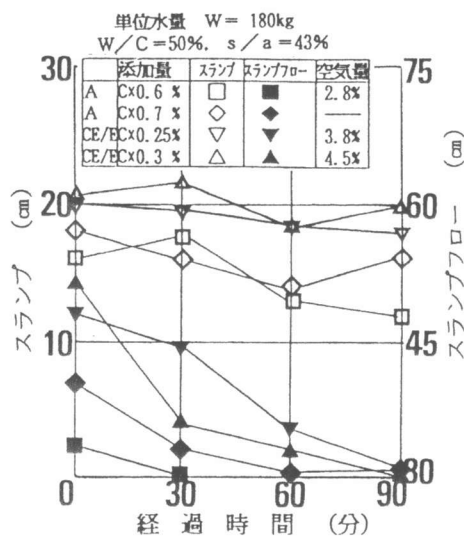


図-4 フレッシュコンクリートのスランプおよびスランプフローの経時変化

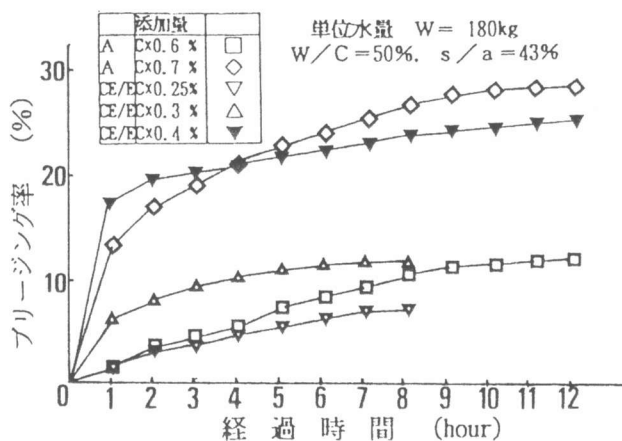


図-5 コンクリートのブリーディング

く遅延している。図-7より、 $W/C=50\%$ の場合、CE/Eの凝結時間は、プレーンコンクリートの場合より、1.5~2倍程度遅くなっているが、A流動化剤の場合2~2.5倍遅くなっている。これは、同一スランプを得るに必要な流動化剤添加率がCE/Eの場合、Aの場合の1/2であることが関係していると思われる。

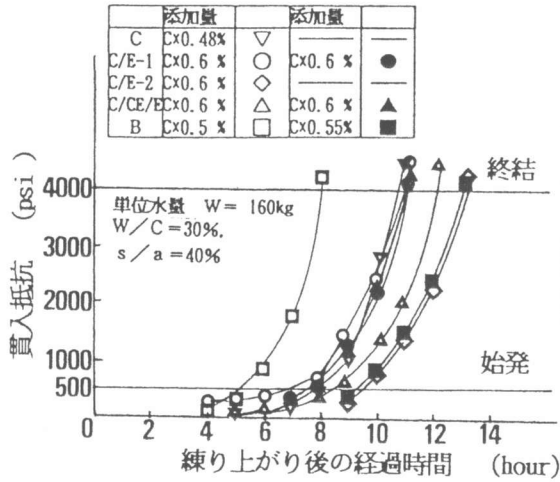


図-6 コンクリートの凝結試験結果

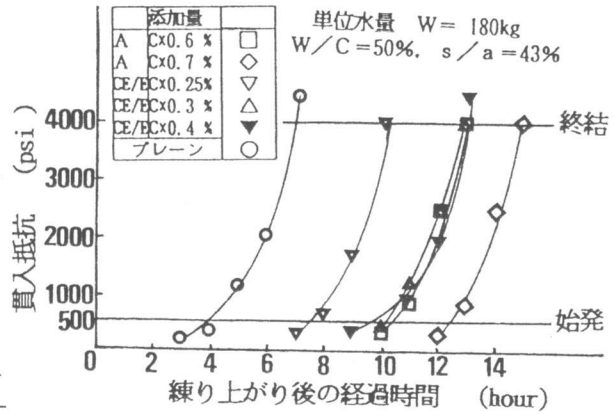


図-7 コンクリートの凝結試験結果

3・2 流動化剤種別および添加量がフレッシュセメントペーストの特性に及ぼす影響

1) セメントペーストのζ電位

図-8および図-9に

$W/C=60\%$ で各種流動化剤を用いたペースト中に懸濁したセメント粒子のζ電位の測定結果を示す。流動化剤添加率はCE/Eのみ0.15%で、他の場合は0.25~0.3%である。これらの図で、流動化剤を用いた場合、ζ電位の絶対値が、プレーンペーストの場合より著しく

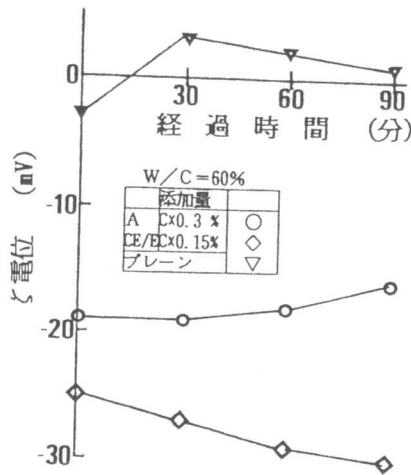


図-8 セメントペーストのζ電位の経時変化

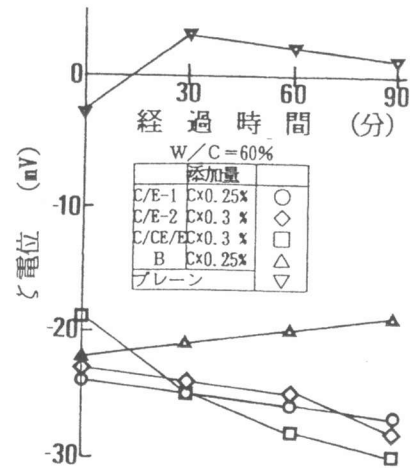


図-9 セメントペーストのζ電位の経時変化

大きく、セメント粒子の分散性が高くなっていることが認められる。また、特殊高分子スルホン酸塩の場合は、どの場合も時間の経過とともにζ電位の絶対値が次第に大きくなっている。一方、プレーンペーストの場合にはζ電位は負から正へ、AおよびB流動化剤の場合にはζ電位の絶対値が、逆に小さくなっている。一般にセメント粒子は、接水直後、負に帯電しているが、水和反応により Ca^{2+} が溶出してくると、 Ca^{2+} がセメント粒子表面に吸着するため、その電荷は正に転換し、流動化剤を用いた場合には一旦は負に帯電するが、 Ca^{2+} の吸着とともに、その絶対値が次第に小さくなるといわれている[2]、[3]。

C/E, CE/E, C/CE/Eの場合に、ζ電位の負の絶対値が時間の経過とともに測定を継続した90分程度まで増大していく点については、今後検討する必要があるが、このことは、この流動化剤を用

いたコンクリートがスランプロスを生じ難くなった点と照合している。図-8より、CE/Eの添加率はA流動化剤の場合の半分であるが電位の負の絶対値は大差なく、このことが、流動化剤の使用量を少なくしてもコンクリートが流動化できる原因であると思われる。

2) セメントペーストの硬化収縮率

図-10および図-11は各種流動化剤を用いた場合の硬化収縮試験結果をW/C=30%および50%の場合について示したものである。収縮率が大きいほど水和反応速度が大きいことを示している。流動化剤を用いた場合の水和反応速度は、プレーンペーストの場合より小さく、特にW/C=30%の場合に著しく小さく、Eの添加率が大きいと水和反応速度が低下している。W/C=50%の場合の水和反応速度はプレーンペーストの場合よりやや小さい程度である。これらの事実から、コンクリートの強度発現を一概に論ずることは無意味に近い。ブリージングの影響などを含めた総合的な評価が必要になる。

3・3 シリカフュームによる流動特性の改善

以上のように本流動化剤を用いた場合、スランプロスが無く、かつ、材料分離を生じない添加率の範囲が狭くなる。つまり、品質管理の上でその取扱いが困難になることが予想される。しかし、図-12に示すようにシリカフュームを10%セメントに置換し、W/C=30%とした場合、流動化剤添加率を無混入の場合の約2倍に増大させても、材料分離を生ぜず、スランプおよびスランプフローのロスをほぼ完全に無くすることが認められた。すなわち、シリカフュームを添加することにより、流動化剤添加率による流動性の鋭敏な変化に対処することが可能になった。

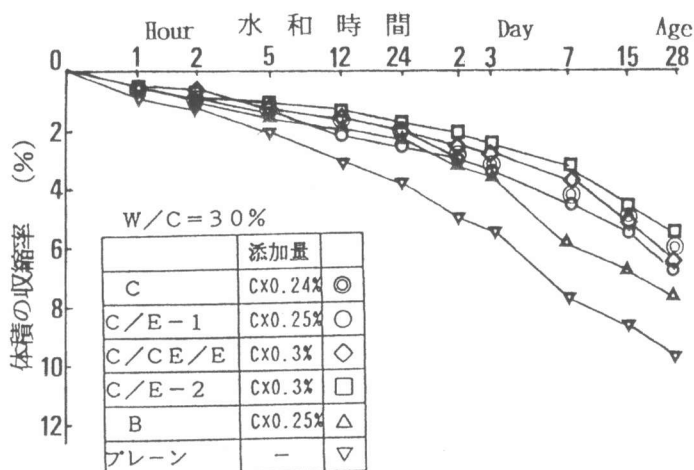


図-10 セメントペーストの硬化収縮試験結果

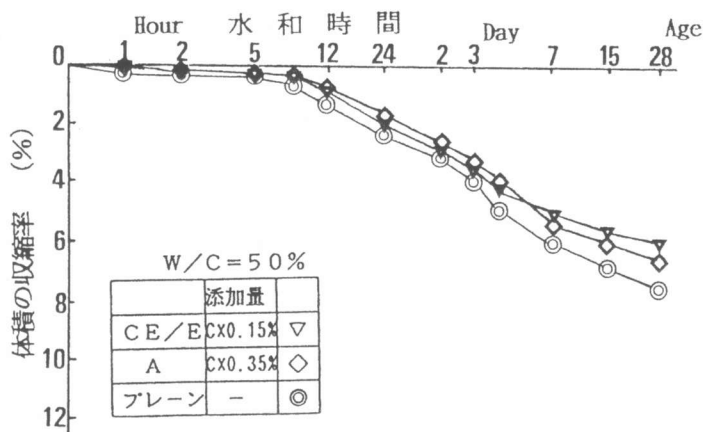


図-11 セメントペーストの硬化収縮試験結果

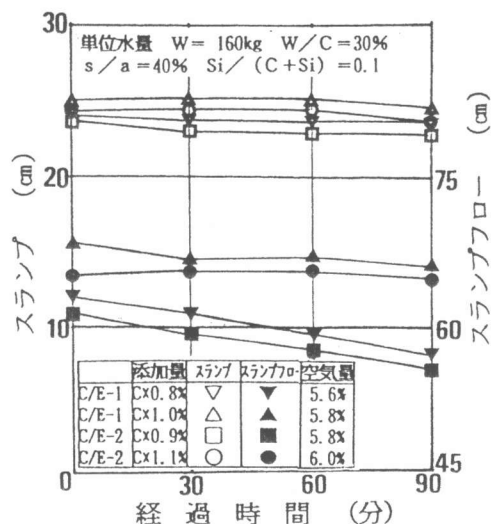


図-12 シリカフュームを添加したフレッシュコンクリートのスランプおよびスランプフローの経時変化

3・4 硬化したコンクリートの特性

図-13は各種流動化剤を用いたり、シリカフュームを用いた場合の圧縮強度を材令3日、7日および28日の場合について示したものである。

W/C=30%の場合、強度発現状況はC/CE/Eを除いて、極めて良好である。またシリカフュームを混入した場合、材令初期に強度発現が無混入の場合よりやや小さいが、材令28日では、同様の値となっている。W/C=50%

の場合、A流動化剤を用いた場合、添加率が7%の場合には、ブリージングが極めて大きくなったため、粗骨材下面に欠陥部が生じ強度が小さくなっている。

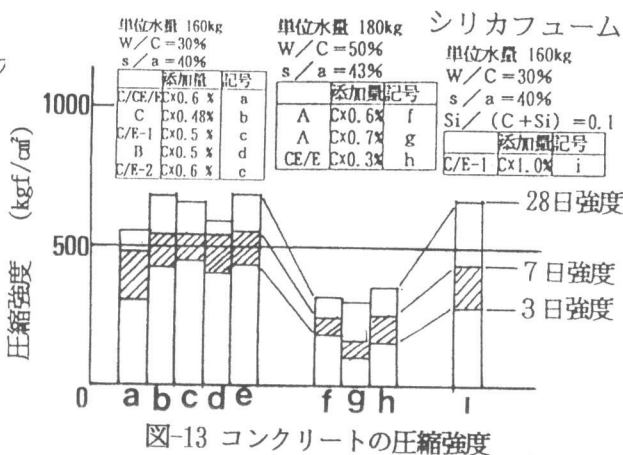


図-13 コンクリートの圧縮強度

4. まとめ

新しく開発されたメタクリル酸誘導体を含む特殊高分子スルホン酸塩を流動化剤として用いたコンクリートおよびセメントペーストの特性について調査したが、本研究の範囲内で次のことが認められた。

- 1) W/C=50%において、所要の流動性を得るに必要なCE/Eの添加量は、固形分による比較でナフタリンスルホン酸系のAで必要とする量の約 $\frac{1}{2}$ である。
- 2) W/C=30%の場合、特殊高分子スルホン酸塩のC/EまたはC/CE/Eを用いることにより、練り混ぜ後90分程度までは、スランプロスがなく、かつ材料分離を生じない最適流動化剤添加率が存在するが、その添加率の範囲は小さく、品質管理上取扱いがやや困難である。しかし、シリカフュームをセメント重量の10%置換することにより、添加率を2倍にしても材料分離やスランプロスを生じないようにでき、添加率の範囲を広げることが可能である。
- 3) C/E, CE/EおよびC/CE/Eを各々添加したセメントペーストのセメント粒子の ζ 電位は負で、その絶対値は90分まで時間の経過と共に増大しており、セメント粒子の分散性を高めている。このことがスランプロス低減の主原因と思われる。
- 4) W/C=50%の場合、流動化剤添加率のわずかな増大により、ブリージングが著しく増大することがある。
- 5) 流動化剤を用いることにより、コンクリートの凝結時間は無添加の場合より6~8時間遅くなり、硬化収縮率から求めた水和反応速度もやや遅くなるが、強度発現におよぼす影響は小さい。

あとがき

本研究を実施するにあたり、ライオン（株）の石崎康雄氏、広島大学卒論生の小湊康宏君に多大なご協力を賜った。ここに記して御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 笠井哲郎、田澤栄一：硬化収縮の測定によるセメントの水和度の簡易推定法、広島大学工学部研究報告、第37巻、第1号、1988。
- 2) 田澤栄一、笠井哲郎：フレッシュセメントペーストのダブルミキシング効果、土木学会論文集、第3965号、1988。
- 3) 笠井哲郎：コンクリートの新しい練り混ぜ方法に関する研究、学位論文、1990。