

論文 新規高性能 AE 減水剤を用いたコンクリート物性

北川 和重^{*1}・倭 富士桜^{*2}・神崎 彰二^{*3}・水沼 達也^{*4}

要旨： 近年、超高強度、高流動コンクリートが多く施工されているが多量の減水剤を使用する為、凝結遅延の問題（特に冬場）を抱えている。新規ポリエーテル系高性能 AE 減水剤は、高い分散性、分散保持性を有しながら且つ凝結時間が早い特徴を有することから凝結遅延の問題を解決することが期待される。そこで一連のコンクリート試験を行い、その諸物性を検討した結果、凝結時間が従来の高性能 AE 減水剤より短縮され、特に超高強度、高流動コンクリートほどその差はより顕著になることを確認した。この要因について、吸着量、吸着層の厚み及び分子構造から考察した。

キーワード： 高性能 AE 減水剤、ポリエーテル、分散、凝結、吸着形態

1. はじめに

高性能 AE 減水剤は、高い分散性と分散保持性能によってコンクリートの高品質化や施工性の改善に大きな役割を果たしている。しかし、高分散や分散保持性を追求すると減水剤の添加量が増大し、凝結遅延やそれに伴う初期強度低下が問題となる場合が多い。これは、本質的に減水剤自体が遅延剤の要因を有している為であり、従来の減水剤では問題の解決は難しかった。

新規ポリエーテル系高性能 AE 減水剤は、その特異な構造により、高分散性、分散保持性を有し且つ凝結時間の早い特徴を有する。従って、ポリエーテル系減水剤をコンクリート製造に用いることにより分散特性と凝結の両立を可能にすることが示唆された〔1〕。

本報では、このポリエーテル系減水剤を用いたコンクリートの諸物性及び凝結特性の解明について報告する。

2. ポリエーテル系減水剤の構造

ポリエーテル系減水剤の構造（以下 PE と略す）を図-1 に示す。PE 系は、カルボキシル基含有モノマー（A）と 60 モル以上のエチレンオキサイド（EO）鎖を持つモノマー（B）とモノマー（C）との三元共重合体である。モノマー（A）、（B）及び（C）の組成比を任意に変えることにより初期の分散性能と分散保持性能をコントロールすることができる。本実験には、高強度コンクリート用として PE-1 及び超高強度コンクリート用として PE-2 の 2 種を用いた。また、比較減水剤としてナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（高強度用 NS-1、超高強度用 NS-2 と略す）とポリカルボン酸系減水剤（高強度用 PC-1、超高強度用 PC-2 と略す）を使用した。

尚、実験に使用した剤の分子量は、重量平均分子量（Mw）で PE-1 = 4.5×10^4 、PE-2

* 1 花王（株）化学品研究所研究員（正会員）

* 2 花王（株）化学品研究所主任研究員（正会員）

* 3 花王（株）化学品研究所主任研究員

* 4 花王（株）化学品研究所主任研究員（正会員）

= 4.3×10^4 、比較NS-1 = 1.3×10^4 、NS-2 = 1.5×10^4 、比較PC-1 = 2.5×10^4 、NS-2 = 2.5×10^4 を使用した。分子量の測定はGPC（ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）により測定した。

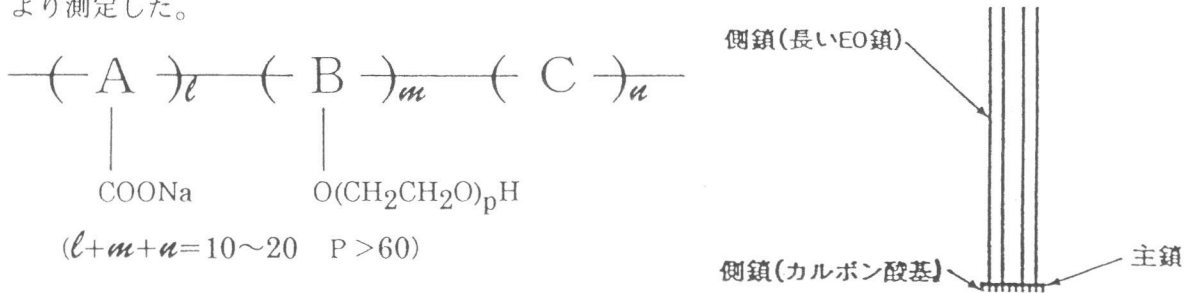


図-1 新規ポリエーテル系減水剤の構造

3. 実験方法

3.1 セメントペーストフローによる分散性の測定

セメント（普通ポルトランドセメント、比重=3.16）と水（減水剤を含む）をW/C = 30%の条件でモルタルミキサーに投入し低速1分、高速2分の計3分間混ぜて調製したペーストを、フローテーブル台（Φ500mm）に置いたコーン（Φ90×50mm）に詰め、コーンを引き上げた後のペーストの拡がり（フロー値）を測定し、分散性能を比較する指標とした。

3.2 水和熱ピークによる凝結時間の測定

2.2と同条件のセメントペーストを調製し、水和反応の発熱曲線を測定した（コンダクションカロリメーター：東京機工 TCC-2-6）。その第2水和発熱ピークまでの時間を凝結時間の指標とした。

3.3 コンクリート試験条件

コンクリート試験は、一般的な中高強度コンクリート配合（W/C = 50%）、超高強度コンクリート配合（W/C = 30%）及び高流動コンクリート配合（スラグ系）にて行った。これら配合条件を表-1に示す。

表-1 試験コンクリートの配合

コンクリートの調製には、60リットル強制二軸ミキサーを使用し、粗骨材→細骨材→セメントの順序で材料を投入して10秒空練りを行った後、水（減水剤を含む）を投入して90秒練り混ぜた。セメントは、高強度コンクリートの場合普通ポルトランドセメント（秩父小野田、アサノ、住友大阪の三社混合 比重=

| | 水セメント比 W/C (%) | 砂骨材比 s/a (%) | 単位量(kg/m ³) | | | | |
|------------|----------------|--------------|-------------------------|----------|------------------------|---------|---------|
| | | | 水 (W) | セメント (S) | スラグ [*] (SLG) | 細骨材 (S) | 粗骨材 (G) |
| 中高強度コンクリート | 60 | 48.7 | 170 | 283 | — | 882 | 930 |
| | 50 | 47.4 | 170 | 340 | — | 836 | 929 |
| | 40 | 44.4 | 170 | 425 | — | 753 | 942 |
| 超高強度コンクリート | 30 | 43.8 | 165 | 550 | — | 732 | 937 |
| | 25 | 40.7 | 165 | 660 | — | 645 | 937 |
| 高流動コンクリート | 34 | 49.0 | 170 | 400 | 100 | 792 | 835 |

3.16)、超高強度コンクリートの場合ビーライト系セメント（秩父小野田 比重=3.22）、高流動コンクリートの場合普通ポルトランドセメント（前述三社混合）と高炉スラグ微粉末（新日鐵化学 比重=2.90 ブレーン値4000cm²/g）を使用した。細骨材は、いずれのコンクリートも紀

ノ川産川砂（比重=2.59、粗粒率=2.87、吸水率=1.89%）を、粗骨材は、和歌山産碎石（比重=2.61、粗粒率=6.54、 $G_{max}=20\text{mm}$ 、吸水率=0.46%）を使用した。

流動性の目標値は、中高強度コンクリートではスランプ $18 \pm 2\text{cm}$ 、超高強度コンクリート及び高流動コンクリートではスランプフロー $60 \pm 5\text{cm}$ とし、減水剤の添加量で調整した。連行空気量は中高強度コンクリートでは $4.5 \pm 1.5\%$ 、超高強度コンクリート及び高流動コンクリートでは $2 \pm 1\%$ になるように消泡剤で調整した。

コンクリートの物性として、スランプ、スランプフロー、空気量の経時変化、凝結時間及び圧縮強度を測定した。中高強度コンクリートでは、ブリージングも測定した。

3.4 動的光散乱による吸着層の厚み測定

セメントモデル系（平均粒径 100nm のコロイダルシリカスラリー 0.3MNaCl添加）に減水剤を $0.02\text{wt}\%$ 添加し、その時の平均粒径を測定（コールター社 コールターカウンターN4）した。測定した平均粒径からコロイダルシリカの平均粒径を引いて吸着層の厚みを概算した。

3.5 吸着量

2.2と同条件のセメントペーストを調製し、遠心分離（島津製作所 2000rpm ）によって水層を分離する。水層の全有機炭素量を測定し（TOC：島津製作所 TOC-500）、予め作成しておいた検量線より水層に残存する減水剤の濃度を求め、セメントに対する吸着量を算出した。

4. 実験結果及び考察

4.1 セメントペーストによる分散性

図-2に $W/C=30\%$ の分散性能を示す。尚、減水剤の添加量は、有効分換算で表した。

図より明らかなように、PE系及びPC系が優れた分散性を発現し、特にPE系が少量添加で大きな分散性を発現していることを確認した。

4.2 水和熱の測定結果

セメントは水と接触すると化学反応により発熱することが知られている。接水直後に C_3A と激しく反応し、その後凝結に起因する発熱が徐々に起こる。従ってその最大発熱ピークまでの時間が凝結時間と関連づけされる。図-3にPE系、NS系及びPC系の最大発熱量の測定結果を示す。

NS系、PC系は添加量の増加によって発熱時間が長くなるのに対してPE系は添加量が増加しても発熱時間に対する影響は少ない。すなわち、PE系は凝結遅延の少ない減水剤であることが示唆された。

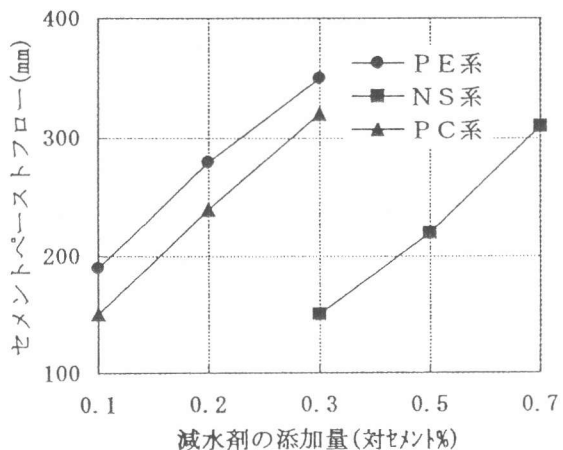


図-2 セメントペーストによる分散性

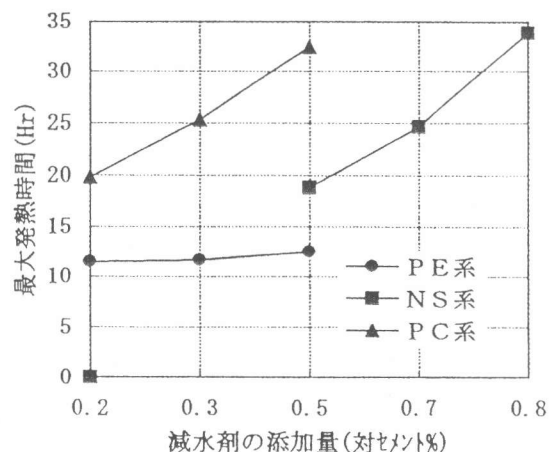


図-3 セメントペーストの発熱時間

4. 3 コンクリートの諸物性

高い分散性と特異な凝結特性を有するPE系を実際のコンクリートに用いその諸物性を検討した。

(1) 中高強度コンクリート

表-2に各減水剤を使用した中高強度コンクリートの諸物性を示した。

表-2 中高強度コンクリートの諸物性 (W/C=50%)

| 減水剤 添加率(%) | 物性 | 経時変化(分) | | | | ブリージング率 (%) | 凝結時間(h:m) | | 圧縮強度(N/mm ²) | | |
|---------------|--------|---------|------|------|------|----------------|-----------|------|--------------------------|------|------|
| | | 直後 | 30 | 60 | 90 | | 始発 | 終結 | 24時 | 7日 | 28日 |
| PE-1 0.70 | SL(cm) | 18.5 | 18.5 | 17.5 | 17.0 | 1.33 | 5:36 | 7:02 | 5.51 | 31.5 | 43.1 |
| | AIR(%) | 4.4 | 4.0 | 4.2 | 4.1 | | | | | | |
| NS-1 1.50 | SL(cm) | 19.0 | 17.5 | 17.0 | 16.0 | 3.21 | 6:50 | 8:46 | 4.75 | 30.2 | 42.3 |
| | AIR(%) | 4.5 | 4.2 | 3.8 | 3.5 | | | | | | |
| PC-1 1.10 | SL(cm) | 18.5 | 17.5 | 17.0 | 16.0 | 3.07 | 6:31 | 8:05 | 5.05 | 31.2 | 42.8 |
| | AIR(%) | 4.5 | 4.5 | 4.7 | 4.8 | | | | | | |

同一分散性を得るのに必要な添加量は、PE系が最も少なかった。また、分散保持性に着目すると、比較減水剤NS系及びPC系とほぼ同等程度の分散保持性を有していることが確認された。凝結時間については、比較の減水剤に比べ1時間程度の差が確認された。ブリージングも、PE系減水剤は明らかに少ない。これは、ブリージングが凝結時間と相関関係にあることを示唆しており、その意味でPE系はブリージングの改善にも効果が期待できる。

硬化コンクリートの物性では、7、28日強度は比較減水剤とほとんど変わらない。

(2) 超高強度コンクリート

表-3に超高強度コンクリートの諸物性を示す。

表-3 超高強度コンクリートの諸物性 (W/C=30%)

| 減水剤 添加率(%) | 物性 | 経時変化(分) | | | | 凝結時間(h:m) | | 圧縮強度(N/mm ²) | | |
|---------------|--------|---------|------|------|------|-----------|------|--------------------------|------|------|
| | | 直後 | 30 | 60 | 90 | 始発 | 終結 | 24時 | 7日 | 28日 |
| PE-2 1.10 | FL(cm) | 61.0 | 62.0 | 61.0 | 60.0 | 4:55 | 6:35 | 23.6 | 57.2 | 81.9 |
| | AIR(%) | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.1 | | | | | |
| NS-2 2.00 | FL(cm) | 61.0 | 64.5 | 63.0 | 61.0 | 7:25 | 8:56 | 11.9 | 48.4 | 79.0 |
| | AIR(%) | 1.9 | 1.8 | 1.5 | 1.3 | | | | | |
| PC-2 1.40 | FL(cm) | 60.5 | 63.5 | 63.0 | 60.0 | 6:32 | 8:05 | 15.6 | 50.8 | 80.1 |
| | AIR(%) | 2.0 | 2.5 | 2.6 | 2.1 | | | | | |

分散性能については、比較減水剤より低添加量で同一分散性のコンクリートを調製することが可能であった。また、分散保持性はほぼ同等で90分程度流動性を保持した。凝結時間については、比較減水剤より更に短縮され、24時間強度はNS系の約2倍、PC系の約1.5倍の顕著な差を確認した。

(3) 高流動コンクリート

高流動コンクリートには、幾つかの種類があるが本実験ではスラグを使用した粉体系高流動コンクリートについて検討した。減水剤は、超高強度コンクリート用のPE-2を使用した。その結果を表-4に示す。

表-4 高流動コンクリートの諸物性

| 減水剤 添加率(%) | 物性 | 経時変化(分) | | | | 凝結時間(h:m) | | 圧縮強度(N/mm ²) | | |
|---------------|--------|---------|------|------|------|-----------|-------|--------------------------|------|------|
| | | 直後 | 30 | 60 | 90 | 始発 | 終結 | 24時 | 7日 | 28日 |
| PE-2 1.40 | FL(cm) | 61.0 | 62.0 | 61.0 | 60.0 | 8:37 | 10:07 | 15.3 | 28.2 | 42.1 |
| | AIR(%) | 4.0 | 3.8 | 3.8 | 4.0 | | | | | |
| NS-2 2.60 | FL(cm) | 61.0 | 64.5 | 63.0 | 61.0 | 13:40 | 15:55 | 6.58 | 26.5 | 40.7 |
| | AIR(%) | 4.5 | 3.5 | 2.8 | 2.5 | | | | | |
| PC-2 1.80 | FL(cm) | 60.5 | 63.5 | 63.0 | 60.0 | 12:15 | 14:23 | 7.01 | 26.7 | 41.0 |
| | AIR(%) | 3.8 | 3.7 | 4.0 | 3.9 | | | | | |

分散保持性については、比較NS系及びPC系とほぼ同等の結果となった。しかし、注目すべきは凝結時間の早さ及び初期強度の高さである。高流動コンクリートは、超高強度コンクリート同様多くの粉体量を使用し長時間大きな流動性を維持する必要がある為、減水剤の添加量が通常より多量になり凝結遅延が生じる傾向にある。実際、NS系やPC系は終結で15時間程度に対してPE系は10時間であった。24時間強度についても、PE系はNS系及びPC系の約二倍の強度を発現した。こうして、PE系の凝結時間については、凝結遅延の大きくなる環境ほど従来の減水剤との差が大きくなることが示唆され、冬場の凝結遅延の改善が期待される。

4.4 高分散性と凝結特性について

(1) 吸着層の厚み

吸着した層の厚みをモデル系での動的光散乱の測定から概算した(表-5)。表から明らかなようにPE系は他の減水剤に比べ一桁違う厚さを有しており大きな立体反発力を発生していることが推察された[2]。すなわちPE系は長大なEO鎖を有していることでより厚い吸着層を形成し大きな反発力を発現しているものと推察した。

表-5 吸着層の厚み

| 減水剤 | 吸着層厚み Δ (Å) |
|-----|-----------------------|
| PE | 130 |
| NS | <10 |
| PC | 25 |

(2) 吸着量の測定

PE-1、NS-1及びPC-1についてその飽和吸着量を測定した(表-6)。PE-1及びPC-1はNS-1に比べ飽和吸着量が小さく、特にPE-1の吸着量が小さい。従って、実際に吸着に関与している分子は更に少なく、EO鎖による非常に厚い吸着層の形成と相まって、図-6の様なセメントの被覆が異常に小さい吸着形態をとることが推察された。この構造は、セメントの分散及び水和反応の促進という観点から非常に有利であると考えられる。

表-6 飽和吸着量

| 減水剤 | 飽和吸着量 Γ (mg/g) |
|-----|--------------------------|
| PE | 1.2 |
| NS | 6.0 |
| PC | 1.5 |

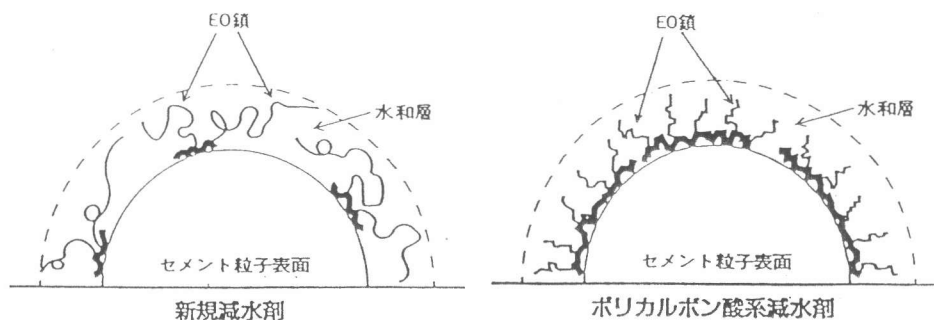


図-6 PE系の吸着形態の推察

5. まとめ

(1) コンクリート物性

高い分散性、分散保持性を有し且つ凝結時間が早い特徴をもつ新規ポリエーテル系高性能AE減水剤を種々のコンクリートに使用した場合、次の様な物性面での特徴を示した。

◎中高強度コンクリート

従来の減水剤に比べ、低添加量で流動性を発現し、凝結時間を約1時間程度短縮した。またその結果、ブリージングの改善についても示唆された。

◎超高強度コンクリート

中高強度コンクリート同様、低添加量で流動性を発現し、90分間流動性を維持することを確認した。また、凝結時間が短縮し、その結果初期強度が非常に高く、早期の型枠脱型の可能性を示唆した。

◎高流動コンクリート

多量添加による凝結遅延が危惧される高流動コンクリート配合においても、凝結時間は非常に早く、従来の減水剤と比較した場合24時間で約2倍の強度が得られることを確認した。

(2) 分散、凝結機構の考察

実際に、モデル粉体系で減水剤の吸着層の厚さを測定した結果、ポリエーテル系減水剤が非常に大きな層を形成していることが示唆された。この大きな吸着層により大きな立体反発力を発生していることが推察された。

また、飽和吸着量の測定から従来の減水剤に比べ吸着分子が少なく、水和反応を阻害しにくい構造をとっていることが推察された。

これらのことから、ポリエーテル系減水剤は、その特徴的な構造ゆえに、従来の減水剤に比べ、様々なコンクリートに対して、物性、施工の両面において有効な減水剤であることを確認した。

6. 参考文献

- [1] 倭富士桜ほか、"新規高性能AE減水剤の構造と特性" コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 17, No. 1, 1995
- [2] 吉岡一弘ほか、"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報告集、Vol. 16, No. 1, 1994