

論文 硫酸イオンの影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの流動性

小川彰一^{*1}, 山田一夫^{*2}, 岡田和寿^{*3}, 羽原俊祐^{*4}

要旨：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（PC）はペースト液相中の硫酸イオン濃度の違いにより、セメント粒子の分散能力が変化することが知られている。本研究では、硫酸イオンによりその分散能力が影響を受けにくい PC について検討した。その分散能力をペースト、モルタル、コンクリートの流動性により評価し、カルボキシル基含有率が高い減水剤は何れの配合においても硫酸イオンの影響を受けにくい、経時的な流動性低下は大きいことが分かった。

キーワード：ポリカルボン酸, 硫酸イオン, 分子構造, カルボキシル基, 流動性

1. はじめに

近年、高強度コンクリート、高流動コンクリートなどの高性能コンクリートのみならず、良質な骨材の枯渇から汎用コンクリートにおいても地域によってはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（PC）が必須の材料となっている。PC はその優れた減水能力と流動性保持能力が特徴であり、最近では多くの種類の市販品がある。

PC を用いたコンクリートの流動性は、他の減水剤を用いた場合と同様に予期しない原因により変動し、いわゆる材料間の相性が問題となる¹⁾。最近の研究から、セメント中の可溶性アルカリ量により、PC によるセメントの分散能力が変化することが分った²⁾。セメント中の可溶性アルカリは主に硫酸アルカリとして存在しコンクリート液相中の硫酸イオン濃度に影響する。PC が影響を受ける本質的な作用因子は硫酸イオン濃度であることが分った³⁾。その作用機構については、PC はセメント粒子表面に吸着して作用するが、その吸着は平衡吸着であり、硫酸イオンはその吸着平衡を脱離側に移動させると

する報告もある⁴⁾。

PC とセメントとの相性現象についての理解は深まり、コンクリート液相中の硫酸イオン濃度が重要であることが分かり、作用機構の理解も進展した。次は、実用的にポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用したコンクリートの流動性をいかに制御するかが課題である。前述の解析からは、液相中の硫酸イオン濃度を制御すればよく、それが可溶性 Ca 塩の使用により可能であることが示されている⁵⁾。しかし、コンクリートの液相中の硫酸イオン濃度は、配合、温度や材齢によっても変化し、硫酸イオン濃度を一定に制御することは容易ではない⁶⁻⁹⁾。

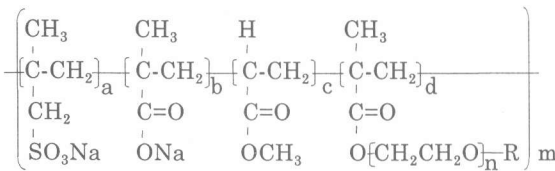
そこで、液相中の硫酸イオンにその分散能力が影響を受けにくい PC が望まれる。筆者らはこのような PC の化学構造を種々の PC を試作し、セメントペーストの流動性を指標に検討してきた^{10,11)}。本報告では、ペーストでの検討により硫酸イオンの影響を受けにくいと考えられる PC が、モルタルやコンクリートにおいても同様の効果を持つかどうかについて検討した。

*1 太平洋セメント(株)佐倉研究所コンクリート混和剤グループ主任研究員 (正会員)

*2 太平洋セメント(株)佐倉研究所セメント化学グループ主任研究員 工博 (正会員)

*3 竹本油脂(株)第三事業部 工修

*4 太平洋セメント(株)佐倉研究所テクノロジーマネジメントグループマネージャー 工博 (正会員)



a, b, c, d, n, m は基本構造の繰返し数を示す。

R: H または CH₃。

図-1 使用した PC の化学構造

2. 硫酸イオンの影響を受けにくい PC の化学構造

まず、本検討で用いた硫酸イオンの影響を受けにくい PC の化学構造の選定について簡単に述べる。

構造が異なる PC を合成し、各化学構造要素（主鎖重合度、側鎖長さ、主鎖中のカルボキシル基含有率）と PC の分散能力に及ぼす硫酸イオンの影響の関係について検討した。図-1 に合成した PC の基本構造を示す。側鎖はポリ（エチレンオキシド）（以下、PEO）であり、主鎖はメタクリル酸共重合体である。合成した PC の各構造要素は既報の手法¹²⁾により分析し、重量平均分子量を持つ分子の構造を計算した。

硫酸イオンが PC の分散能力に及ぼす影響は以下の方法により評価した。まず、各々の PC についてセメントペースト（水/セメント比=0.3）の流動性が一定（ Γ ：相対フロー面積比¹³⁾が 15）となる PC の添加量を決定する。次に、練り混ぜ水に Na₂SO₄ をセメント 1kg あたり 30mmol (0.426mass%) 添加し、ペーストを作製し Γ を測定する。そして、 Γ の 15 からの低下量を硫酸イオンの影響の指標とする。すなわちこの量が少ないほど硫酸イオンの影響を受けにくいといえる。

この評価の結果、主鎖重合度 $\{(a+b+c+d) \times m\}$ が高いほど、側鎖が長い (n が大) ほど、主鎖

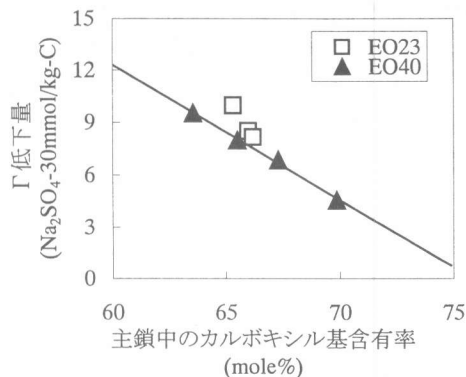


図-2 PC 中のカルボキシル基含有率と硫酸イオンの影響の受けやすさの関係

中のカルボキシル基含有率 (b/(a+b+c+d)) が高いほど硫酸イオンの影響を受けにくくなった。特に影響が著しかったカルボキシル基含有率の結果に関して、図-2 に示す。縦軸は Na₂SO₄ を添加した場合の Γ の低下量を示す。この結果から、主鎖中のカルボキシル基含有率が高いほど硫酸イオンの影響が小さいことが分る。

以上の検討を踏まえ、硫酸イオンの影響を受けにくい PC の分散能力について、ペースト、モルタル、コンクリートにおいて検討した結果について以下に示す。

3. 実験

3.1 材料

セメントとしては市販の普通ポルトランドセメント (NPC) 2 種類を用いた。そのキャラクターを表-1 に示す。鉱物組成は、石こう量、遊離石灰量、水酸化カルシウム量、炭酸カルシウム量を考慮したボーグ式より計算した。用いたセメントの硫酸アルカリ量は NPC1 で 0.9mass%, NPC2 で 1.3mass% と大きく異なるが、その他のキャラクターはほぼ一定である。液相中の硫酸イオン濃度の差は、セメント中の硫酸アルカリ量の違いに依存するので、硫酸イオンの影響を調べるという本検討の目的にこれらのセメントは合致したものである。

表-1 セメントのキャラクター

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	R ₂ SO ₄	ブレン比表面積
	mass%					cm ² /g
NPC1	57.8	16.4	8.5	8.5	0.9	3,440
NPC2	59.5	14.5	7.8	8.8	1.3	3,200

表-2 混和剤のキャラクター

種類	側鎖	分子量	カルボキシル基含有率
	エチレンオキシドの繰返し数	重量平均	mole%
SP1	23	33,400	67.7
SP2	23	33,500	74.5

表-3 配合

	S/C	W/C	s/a	W	C	S	G	PC
		%	%	kg				
ペースト	-	30	-	175	583	-	-	*
モルタル	1.38	30	-	175	583	803	-	*
コンクリート	1.38	30	49.5	175	583	803	823	*

*PCは水に所定量を内割り添加

PC としては、基本的な化学構造は図-1 に示すような、PEO 側鎖を有するメタクリル酸系共重合物の試作品 2 種類を使用した。本検討に用いた PC の化学構造についても、既報の手法¹²⁾により分析評価した。分子量は PEO を標準試料とした寸法排除クロマトグラフィ (SEC, 使用カラム Shodex OHpack SB806M, 溶離液 NaNO₃-50mmol/l) により測定し、重量平均分子量を計算した。側鎖長さは n=23 とした。主鎖重合度を一定とし、カルボキシル基含有率 (以下、COOH 率と略す) を変化させた。

表-2 に用いた PC の化学構造の分析値を示す。COOH 率は図-1 中の b と c を相補的に増減させることで調整した。SP1 と SP2 の COOH 率の違いは 6.8% であるが、図-2 を参考にすると、硫酸イオンの影響という観点では十分な差を有している。SP1 よりも SP2 の方が COOH 率が高いため、硫酸イオンの影響をより受けにくいと予想される。

3.2 配合

配合条件を表-3 に示す。配合は、高強度・高流動コンクリートを模擬した、水/セメント比が 30% で粉体量が多いものを基本とした。まずコンクリートの配合を定め、コンクリートの配合から粗骨材を除いたものをモルタルの配合に、モルタルの配合からさらに細骨材を除いたものをペーストの配合とした。コンクリートでは、粉体をすべてセメントとしたために単位セメント量は大きな値となった。細骨材は小笠産陸砂 (FM=2.80, 表乾比重=2.60)、粗骨材は岩瀬産碎石 (2005, 表乾比重=2.63) である。PC は練り混ぜ水に溶解させ使用した。添加量は有効成分質量に換算した値を示す。

3.3 流動性の評価

練り混ぜは、コンクリートではセメント、粗骨材、細骨材を 5 秒間空練し、水を投入後 90 秒間練り混ぜた。モルタルでは JIS R 5201 の方法により練り混ぜた。ペーストはホバートミキサを用い、1 分間低速で練り混ぜ後、3 分間高速で練り混ぜた。

流動性は、セメント2種類とPC2種類を組み合わせた4水準について、各々、ペースト、モルタル、およびコンクリートにより、20℃80%RH下にて評価した。コンクリートではスランプフロー値を測定した。モルタルではJIS R 5201によるフロー値(ただしフロー板の落下無し)を、ペーストではJASS 15 M103-3.5に従いφ50mmH51mmのパイプを用い引抜きフロー値を測定した。

4. 結果と考察

4.1 流動性に及ぼすNa₂SO₄の影響

図-3にペーストによる結果を示す。硫酸アルカリ量の少ないNPC1において流動性が一定となるようにSP1とSP2の添加量を調節したところ、COOH率の高いSP2ではSP1の半分の添加量でほぼ同一の流動性を示した。SP1とSP2の添加量を一定とし、硫酸アルカリ量の多いNPC2を用いペーストの流動性を評価すると、SP2ではフロー値は15mm低下したのみであったが、SP1ではフロー値は57mmの大きい低下を示した。この結果から、図-2に示したようにCOOH率の高いSP2はセメント中の硫酸アルカリ量による流動性の変化が小さいことが確認された。

図-4にモルタルによる結果を示す。ペーストの結果をもとに、SP1の添加量をSP2の添加量の2倍とし、セメント毎にフロー値を測定した。この結果、SP2ではセメントが変化してもフロー値は156-172mmと近い値を示した。SP1では、硫酸アルカリの少ないNPC1では218mmであったが、硫酸アルカリの多いNPC2では130mmと大きな差が認められた。モルタルにおいても、高COOH率のSP2はセメント中の硫酸アルカリ量の影響を受けにくいことが確認された。

図-5にコンクリートによる結果を示す。コンクリートでは現実の配合設計を考慮し、一定スランプフロー値を得るためのPC添加量を求める実験を行った。この結果、セメント中の硫酸アルカリ量の影響を受けにくいSP2ではセメン

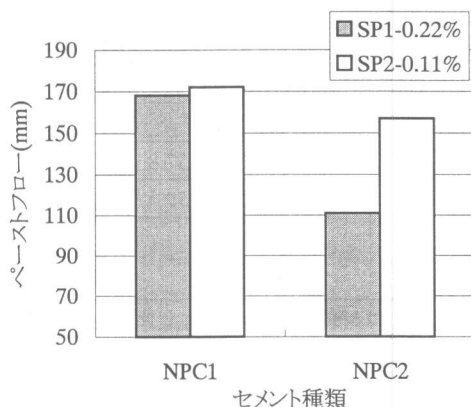


図-3 セメントと減水剤の組み合わせによるペーストの流動性

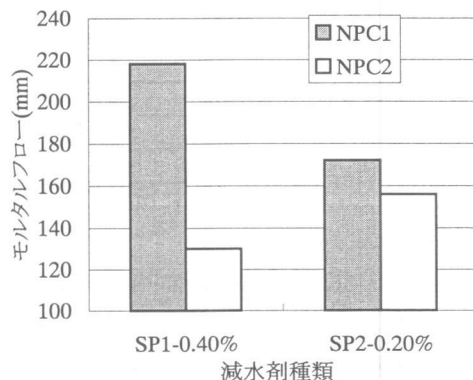


図-4 セメントと減水剤の組み合わせによるモルタルの流動性

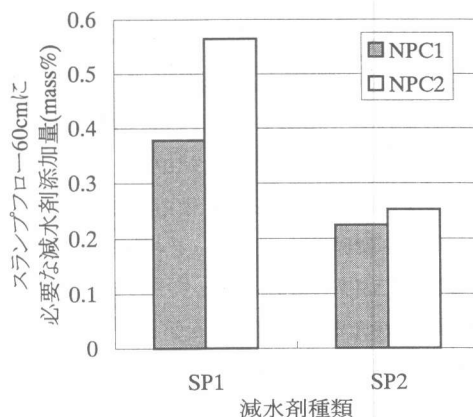


図-5 セメントと減水剤の組み合わせによる同一流動性のコンクリートを得るために必要な減水剤量

トの種類によらず 0.22~0.25mass%とほぼ一定の添加量で同一の流動性を得ることができた。一方、硫酸アルカリ量の影響を受けやすい SP1 については、硫酸アルカリ量の少ない NPC1 では 0.38mass%、硫酸アルカリ量の多い NPC2 では 0.56mass%と添加量が SP2 よりも多量に必要なばかりでなく、硫酸アルカリ含有量の違いによりセメント毎に大きくばらつく結果となった。

以上の結果から、第2章で述べた高 COOH 率の PC が液相中の硫酸イオン濃度の影響を受けにくいという効果は、硫酸アルカリ量が異なる2種類のセメントを用いたペースト、モルタル、コンクリートによる実験においても同様であることを検証できた。

4.2 流動性の経時変化

高 COOH 率の PC が液相の硫酸イオンの影響を受けにくく、高硫酸イオン濃度環境下においても高い分散能力を示すのは、セメント粒子表面への吸着力が強いためであると考えられる。一方、PC の良好な流動性の保持特性は、材齢の経過とともに液相に残存していた PC が遅れてセメントに吸着する性質を有しているためであると指摘されている¹⁴⁾。ここで用いたような硫酸イオンの影響を受けにくい高 COOH 率の PC は練り混ぜ直後にセメント粒子に大量に吸着するため、図-3などに示したように練り混ぜ直後には低添加量で高い分散能力を発現するが、経時的な流動性低下が大きいことが予測される。そこで、NPC1 についてモルタルの流動性の経時変化を調べた。その結果を図-6に示す。

低 COOH 率の SP1 については 60分まで経時的にフロー値の増加が認められた。一方、高 COOH 率の SP2 では経時的にフロー値は低下した。予想されたように、高 COOH 率となり、セメント粒子への吸着力が高い PC では練り混ぜ直後により多くセメント粒子上へ吸着するため、初期流動性は高まるが、液相中に残存する量が少なくなるため、経時的に吸着量が増加しにくく、流動性は低下したものと推定される。

流動性に関する硫酸イオンの影響と経時変化

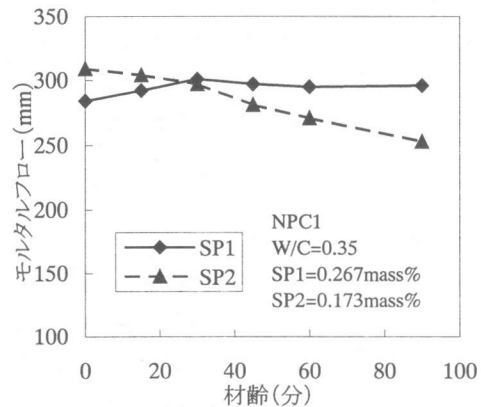


図-6 セメントと PC の組み合わせによるモルタルの流動性経時変化

の両立を考えると、SP2 のような高 COOH 率の PC 単独では経時変化を減少させることは難しいと考えられる。むしろ、SP1 と SP2 を適当量混合し、初期の流動性は SP2 により確保しつつ、経時変化は SP1 により少なくするなどの方策を講じた方がよいと考えられる。

5. まとめ

コンクリート液相中の硫酸イオン濃度の影響を受けにくい PC の分子構造について概要を述べ、その効果について、ペースト、モルタル、およびコンクリートにより検証した。

- (1) 液相中の硫酸イオンの影響を受けにくい PC の化学構造は、高 COOH 率、長い側鎖、高主鎖重合度である。
- (2) 硫酸アルカリ量の異なる2種類の NPC、COOH 率の異なる2種類の PC を組み合わせた実験によると、ペースト、モルタル、コンクリートの何れの配合条件においても、高 COOH 率の PC ではセメントの種類によらず一定添加量で、同等の流動性を得ることができることが分った。
- (3) 流動性の経時変化の観点では、高 COOH 率の PC は練り混ぜ直後には低添加量で高い流動性を示すが、経時的な低下が大きく、低 COOH 率の PC は練り混ぜ直後の

流動性は低いが、経時的に増加する傾向を示した。流動性の経時変化を最小にするには、高 COOH 率と低 COOH 率の PC との組み合わせが必要であると考えられた。

参考文献

- 1) Hanehara, S. and Yamada, K.: Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, admixture adsorption and paste rheology, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, No.8, pp.1159-1165, 1999
- 2) 山口修, 中島裕, 菅谷秀幸, 高橋真理: 各種の減水剤を添加したペースト及びモルタルの流動性, セメント・コンクリート論文集, No.49, pp.216-221, 1995
- 3) 加藤弘義, 吉岡一弘: 高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンの影響, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.144-151, 1998
- 4) 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人: 混和剤の吸着挙動から解析したポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動化機構, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp73-78, 1998
- 5) 山田一夫, 本間健一, 羽原俊祐: 練り混ぜ水中のイオン濃度制御によるポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着制御, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp128-133, 1999
- 6) 岡村隆吉, 松浦茂, 橋本誠一, 宇智田俊一郎: 練混ぜ温度が高ピーライトセメントの流動特性に及ぼす影響, コンクリート工学論文集, Vol.6, No.2, pp.127-137, 1995
- 7) 山田一夫, 本間健一, 羽原俊祐: セメントペースト液相組成の定量方法, 日本セラミックス協会年会講演要旨集, p.452, 1998
- 8) 柳澤太一, 山田一夫, 羽原俊祐, 須藤俊吉: 練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす影響の作用機構, コンクリート工学年次論文報告集, No.21, No.2, pp.547-552.
- 9) 加藤弘義, 吉岡一弘, 中村明則: 高性能 AE 減水剤によるセメント粒子の分散効果に及ぼす温度の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.163-168, 1999
- 10) 山田一夫, 松久真人, 金田由久, 羽原俊祐: 流動性に関する相性現象が少ない新ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.85-90, 1999
- 11) 山田一夫, 小川彰一, 高橋智雄, 羽原俊祐: 硫酸イオンの影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の化学構造, 第 54 回セメント技術大会講演要旨(投稿中)
- 12) Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S. and Matsuhisa, M.: Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate type superplasticizer, *Cement and Concrete Research* (in press)
- 13) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993
- 14) 例えば, 中村秀三, 小川彰一, 内田俊一郎, 本多進: 減水剤の効力に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.116-121, 1998