

論文 ポリエーテル系高性能減水剤の高流動コンクリートへの適用

浜田 大輔^{*1}・佐藤 孝洋^{*2}・柴 大介^{*3}・倭 富士桜^{*4}

要旨: ポリエーテル系高性能減水剤は長いエチレンオキサイド鎖を持つ特異的な構造からなり、分散性と低遅延性に優れた特徴を持つ。このポリエーテル系減水剤は、構成するカルボキシル基ユニットとエチレンオキサイド (EO) 鎖ユニットを変化させることで、初期分散性とレオロジー特性を制御することが可能となる。

本報は、高流動コンクリートの材料分離抵抗性や早期強度発現性に適応したポリエーテル系減水剤について報告する。

キーワード: 高性能減水剤, ポリエーテル, 高流動コンクリート, 分離抵抗性, 凝結遅延性

1. はじめに

高流動コンクリート (又は自己充てんコンクリート)^{1,2)} は、材料分離抵抗性と高流動性の両者を必要とする。通常、前者は炭酸カルシウムや高炉スラグといった微粉体をセメントの他に配合することで、後者は高性能減水剤の多量添加により得られている。しかしながら、高性能減水剤の多量添加は、凝結遅延を引き起こすことがあり、二次製品の生産サイクルタイムや建設工期の延長といった問題も生じている。

近年、凝結遅延性を著しく改善したポリエー

テル系高性能減水剤が開発され、その高分散性と低遅延性などが報告されている^{3,4)}。

本論では、高流動コンクリートに対するポリエーテル系高性能減水剤の流動性、凝結遅延性、及び材料分離抵抗性について、各種既存高性能減水剤、特にポリカルボン酸系と比較評価し、ポリエーテル系の優位性について検討する。

2. 実験方法

2.1 試験材料

本研究で用いた各種材料を表1に示す。

表 1 使用材料

材料	密度 (g/cm ³)	ブレン値 (cm ² /g)	粗粒率
普通ポルトランドセメント	3.16	3380	-
早強ポルトランドセメント	3.14	4460	-
高炉スラグ微粉末	2.90	3950	-
炭酸カルシウム微粉末	2.70	5200	-
細骨材(陸砂; 0-5mm)	2.62	-	2.68
粗骨材(碎石; 5-20mm)	2.63	-	6.72

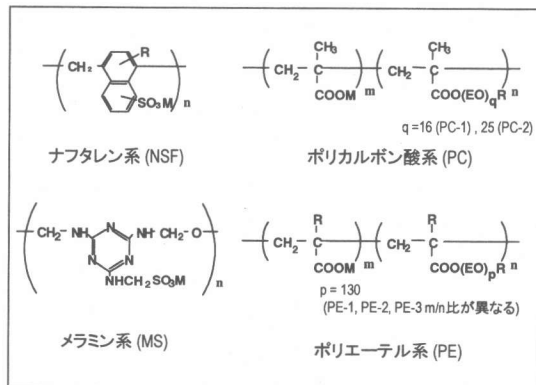


図 1 各種高性能減水剤の化学構造

*1 花王 (株) 化学品研究所研究員 (正会員)

*2 花王 (株) 化学品研究所研究員

*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

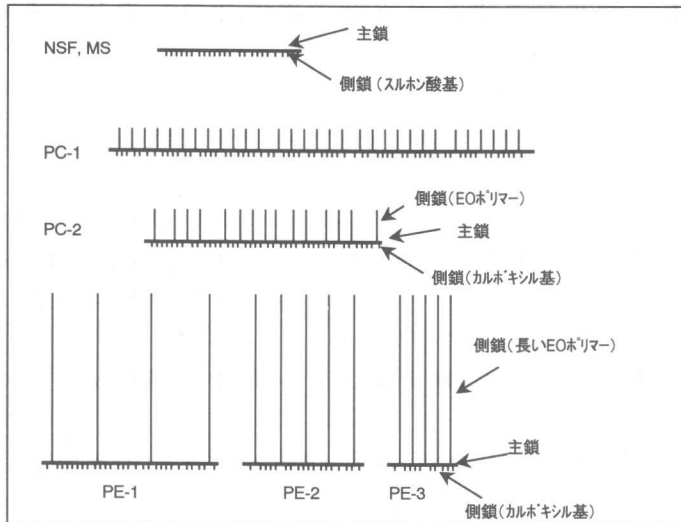


図 2 各種高性能減水剤の分子構造モデル

2.2 高性能減水剤の分子構造と化学構造

図1及び図2にそれぞれ高性能減水剤の化学構造と分子構造イメージを示す。

一般に使用されているナフタレン系高性能減水剤(NSF)やメラミン系高性能減水剤(MS)は、長い主鎖に加え、セメントを分散するのに必要な側鎖を有している。この種の高性能減水剤はその主鎖によってセメント粒子に吸着し、負に帯電した側鎖の官能基が静電反発力を付与することにより、粒子同士の凝集を妨げている⁵⁾。

ポリカルボン酸系減水剤(PC)^{6,7)}は、側鎖としてカルボキシル基とアルキレンオキサイド鎖を有しており、それぞれ静電反発と立体反発効果を付与していると考えられている。高いイオン強度下では、立体反発力は静電反発力よりも効果的であるため、低W/C領域等では、PCはNSFやMSと比較して著しく高い分散性を示す。本研究では、側鎖EOの鎖長の異なる2種のPCを使用した。(PC-1; 16mol, PC-2; 25mol)

ポリエーテル系減水剤(PE)^{3,4)}は、立体反発力によるセメント粒子分散効果を著しく高めた分散剤である。PEは短い主鎖と130molのエチレンオキサイド(EO)からなる長い側鎖を特徴としている。図1及び図2のPE系とPC系を比較すると、両者は非常に類似した化学構造を有し

ているが、その分子構造は大きく異なる。本研究では、図1の化学構造中のm/n比(カルボキシル基ユニットと長鎖EOユニットの比)の異なる3種のPE系減水剤を用いた(PE-1, PE-2, PE-3)。

試験に使用した高性能減水剤の一覧を表2に示す。

表 2 使用した高性能減水剤

略号	化学組成
NSF	ナフタレンスルホン酸縮合物
MS	メラミンスルホン酸縮合物
PC-1	ポリカルボン酸EO系 (EO鎖長16mol)
PC-2	ポリカルボン酸EO系 (EO鎖長25mol)
PE-1, PE-2, PE-3	ポリカルボン酸EO系 (EO鎖長130mol)
SP-1	PC-1 主成分の高性能減水剤
SP-2	PC-2 主成分の高性能減水剤
SP-3	PC-1, PE-3 が主成分の高性能減水剤
SP-4	PE-1, PE-2, PE-3 主成分の高性能減水剤

2.3 ペーストフロー試験

ペーストはW/C(P)=27.5%のセメントと水をモルタルミキサで63rpm, 1min, 126rpm, 2minかくはん混練して調整した。尚、高性能減水剤は予め水に溶解した。調製したペーストをコーン(φ75mm×φ90mm×高さ40mm)に充てんし、コーンを垂直に引き上げたときのペーストの広がり流動性の指標とした。

2.4 ペースト粘性試験

2.3で調整したペーストを内円筒回転型レ

オメーターMettler RM260 (容器外筒 27mm, 内筒 14mm, 試料高さ 65mm) を使用して, 塑性粘度を測定した。せん断速度を 50 秒間で $0\text{sec}^{-1} \rightarrow 100\text{sec}^{-1}$ に上昇させ, 低せん断歪み速度における ($1\text{sec}^{-1} \sim 11\text{sec}^{-1}$) 見かけの塑性粘度を求めた。

2.5 高性能減水剤の吸着量

2.3 で調整したペーストから遠心分離 (3000rpm, 10min) により上澄水を分離し, 全炭素量を測定 (Total Organic Carbon : SHIMADZU TOC-5050A) した。予め作成しておいた検量線より, 上澄水に残存する減水剤の濃度を求め, 添加した高性能減水剤との濃度差からセメントに対する吸着量を算出した。

2.6 水和発熱ピーク

2.3 で調整したセメントペーストの水和発熱挙動を調査した。(カロリメーター; 東京機工 TCC 2-6) 主に C_3S の水和反応に由来する第 2 水和発熱ピークの時間について各種ペーストで比較した。

2.7 高流動コンクリート試験

ミキサーは, 容量 50 ㇿの強制 2 軸型を用い, 練混ぜ量を 30 ㇿとした。コンクリートは, 粗骨材, 細骨材およびセメントを投入し, 10 秒間空練りを行った後, 水 (高性能減水剤含有) を投入し 60 秒間練り混ぜた。コンクリートの練上がり温度と実験室内の温度は, $20.0^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。

・コンクリート中のモルタル物性測定 :

表 3 に示すようにコンクリート中のモルタル物性 (流動性及び粘性) は製品品質 (表面美観)

表 3 モルタル物性と製品品質の関係例

モルタルフロー	250mm < 又は 16秒 >	250-310mm 且つ 13-16秒	<310mm 又は >13秒
モルタル粘性			
材料分離抵抗性	高い	適当	低い

製品品質 (表面美観)	空気泡	良好	水路
	SF 650mm MF 280mm 粘性 25sec	SF 650mm MF 290mm 粘性 15sec	SF 710mm MF 305mm 粘性 8sec

と関連性があり, 材料分離抵抗性の定量的指標として有効である。

得られたコンクリートから 5mm の篩を使用してモルタルを採取した。モルタルをコーン ($\phi 70 \times \phi 100 \times 60\text{mm}$) に充てんし, コーンを引き上げた時のモルタルの広がり (モルタルフロー値) を測定した。また, 得られたモルタルを逆円錐型の漏斗 ($\phi 100 \times \phi 20 \times 300\text{mm}$) に充填後, 下方の栓を抜いて流れ落ちるまでの時間 (流下時間) を測定し, モルタル粘性の指標とした。

・強度試験 :

コンクリートを型枠に無振動条件下で充てんした。得られたサンプルは気中養生 (20°C) と蒸気養生 (65°C) の 2 通りで養生し, 所定の時間養生後, 圧縮強度を測定した。尚, 蒸気養生は, コンクリート充てん後, 30 分静置後 (前置き時間) より開始した。

3. 実験結果と考察

3.1 各種高性能減水剤の分散性

図 3 にセメントペーストフロー試験の結果を示す。ポリエーテル系 PE-1, PE-2 やポリカルボン酸系 PC-1, PC-2 は, ナフタレン系 (NFS) やメラミン系 (MS) に比べ, 約 5~6 倍の高い分散性を示した。一方, ポリエーテル系 PE-3 は殆ど初期

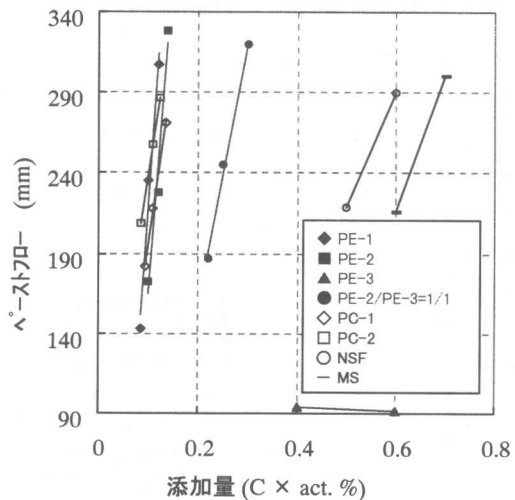


図 3 各種高性能減水剤の分散性

(ペースト試験 W/C=27.5%)

分散性を示さず、PE-2に混合した場合も分散性が低下した。

3.2 各種高性能減水剤のレオロジー特性

図4に各種ペーストの流動性（フロー）と塑性粘度の関係を示す。PE-1のペーストはPC-1やPC-2とほぼ同様な粘性挙動を示したが、PE-2のペースト粘性はそれらより高かった。PE-2/PE-3=1/1混合品については更に高いペースト粘性を示した。

図5に、ペースト中へのエチレンオキシド(EO)ユニットの導入量とペースト粘性（フロー250mm時）の関係を示す。EO導入量とペースト

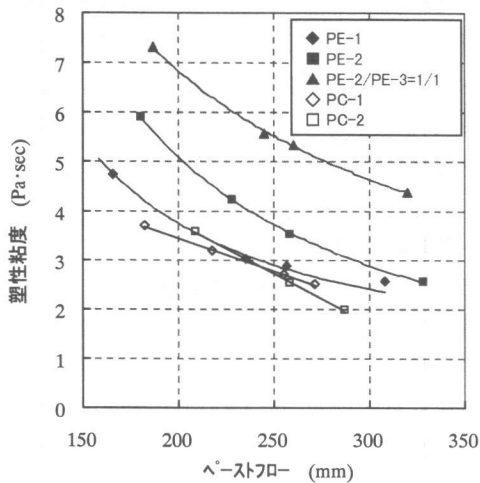


図4 各種高性能減水剤のペースト粘性(w/c=27.5%)

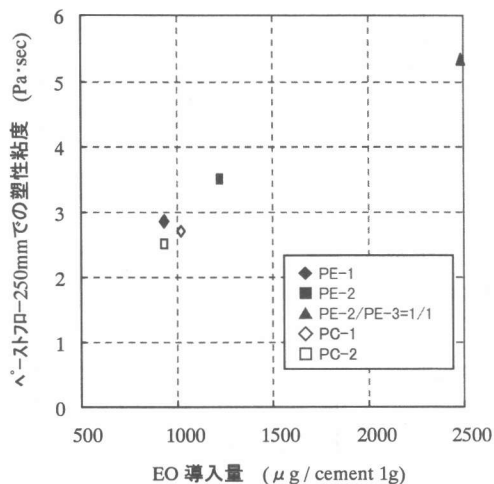


図5 EO導入量とペースト粘性の関係

ト粘性には良い相関が確認された。つまり、PE-3はEO含量が多いために、高い増粘効果を示したものと推察される。

以上のように、ポリエーテル系の中でも、PE-1、PE-2及びPE-3は異なる分散性とレオロジー特性を示した。即ち、PE系減水剤は化学構造の構成比 m/n (カルボキシル基ユニット/長鎖EOユニット)により、初期分散性と粘性を任意に制御可能であった。

3.3 水和発熱挙動

図6に各種高性能減水剤の添加量と第2水和発熱ピーク時間の関係を示す。ポリカルボン酸

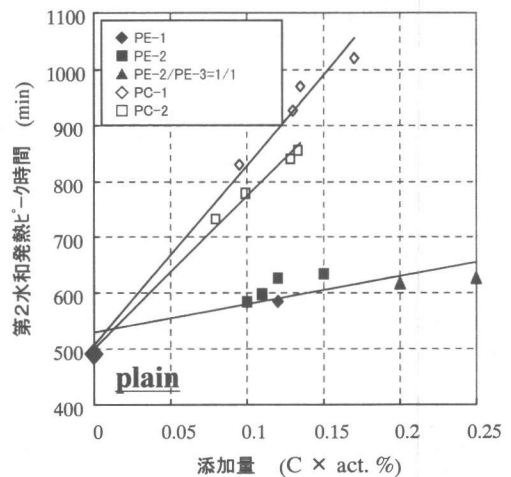


図6 各種ペーストの水和発熱ピーク時間

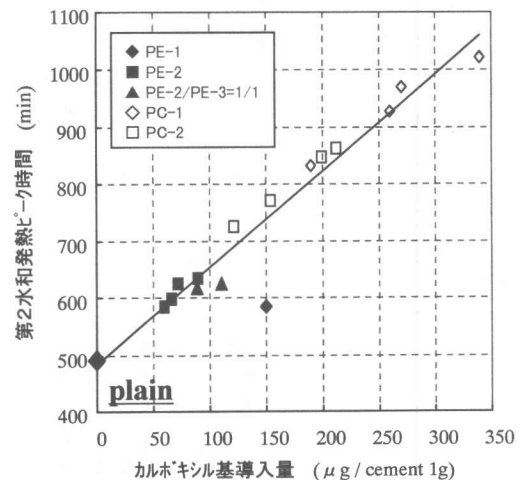


図7 カルボキシル基導入量と水和発熱ピークの関係

系(PC)の場合、添加量の増加に伴いピーク時間は遅れる傾向にあるが、ポリエーテル系(PE)の場合、添加量の影響は小さい。

図7に、セメントペースト中に導入されたカルボキシル基ユニット含量(COO-)と水和発熱ピーク時間の関係を示す。構造の違いによらずほぼ比例関係にあり、カルボキシル基導入量が凝結遅延性を支配しているものと推察される。即ち、PE系減水剤のカルボキシル基含量は極僅かであり、ほぼ立体反発のみでセメント粒子を分散しているため、凝結遅延性が小さいものと考えられる。

3.4 高流動コンクリート試験

3.4.1 コンクリート配合検討(分離抵抗性)

高流動コンクリートは、流動性(フロー値)と材料分離抵抗性(粘性)を用途によって適切な範囲にコントロールする必要がある。例えば材料分離抵抗性が高すぎると作業性を困難としたり、充てん不足により二次製品の表面美観を悪化させることがある。一方、低すぎると材料分離を引き起こしたり、製品表面に水路(みずみち)の発生をまねく恐れがある。

3.2で示したように、各種高性能減水剤によってレオロジー特性は異なった。即ち、減水剤によって、高流動コンクリートの諸物性は異なり、建造物や製品の品質も異なるものとなる。

使用する分散剤の種類によって微粉体(filler)の適切配合量が異なるため、コンクリート配合を調整する必要がある。

そこで、微粉体配合量/細骨材配合量比を調整することにより、各種分散剤でフロー/粘性を同一にする配合を求めた。今回のターゲットは、

コンクリートフロー… 650±50mm
モルタルフロー … 250~310mm
モルタル粘性 … 13~16sec

と設定し、高流動コンクリートの物性が同等になるよう配合を調整した。

表4 各種高性能減水剤 最適化配合

減水剤種	単位量 (kg/m ³)				
	水	セメント ^{*1}	スラグ	砂	砂利
SP-1	165	350	250	768	854
SP-2	165	350	250	768	854
SP-3	165	350	200	813	854
SP-4	165	350	150	859	854

*1; 普通セメント

Air 2.0%

表5 各種高性能減水剤を用いた

高流動コンクリートの物性

減水剤種	添加量 (kg/m ³)	スランプロー (mm)	珪砂物性	
			フロー(mm)	粘性(sec)
SP-1	1.05	650	281	13.7
SP-2	1.20	650	271	14.5
SP-3	1.25	655	275	14.2
SP-4	0.85	665	280	14.2

表4に各種分散剤の適切配合を示し、表5に適切配合でのコンクリートおよびモルタル物性を示

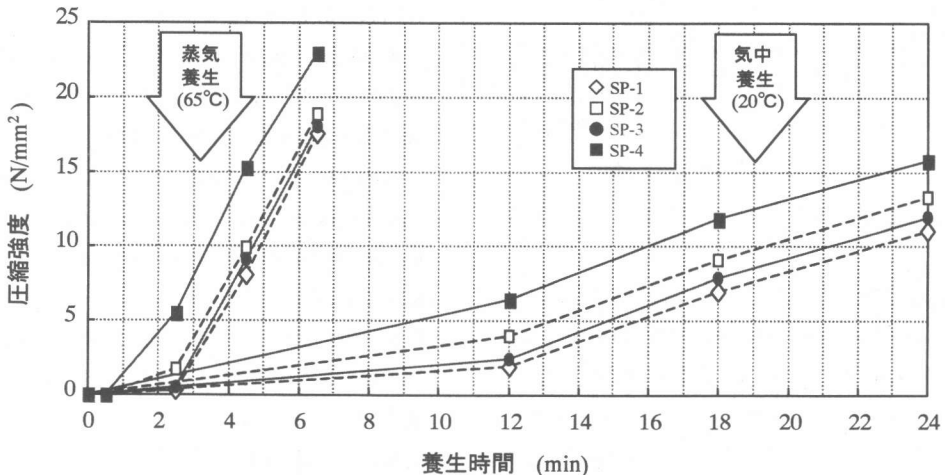


図8 各種高性能減水剤を用いたコンクリートの養生時間と圧縮強度の関係

した。

今回の条件では、ポリエーテル系の SP-4 のスラグ微粉末必要配合量は PC 系分散剤 SP-1, SP-2 と比較して 100kg/m^3 ほど低くなった。また、PC-1 と PE-3 を主成分とした SP-3 は、PC-1 主成分の SP-1 より 50kg/m^3 程度、必要粉体配合量が低減され、PE-3 の粘性安定化効果が確認された。尚、炭酸カルシウム微粉末についても同様な結果が得られた。

3. 4. 2 強度発現

3. 4. 1 で決定した各種高性能減水剤のコンクリート配合にて強度試験用サンプルを調整し、強度発現挙動を調査した。図8に養生時間と圧縮強度の関係を示す。ポリエーテル系高性能減水剤 SP-4 は明らかに、他のポリカルボン酸系 (SP-1, SP-2, SP-3) よりも強度発現が早く、水和発熱ピークの挙動と対応した結果となった。PE 系 SP-4 は蒸気養生の場合 1 時間以上、標準養生の場合で 2.5 時間程度強度発現が早く、PE 系の使用によるサイクルタイムの短縮が期待できる。

次に、表6に示した配合で高流動コンクリートを製造し、練混ぜから 4 時間後 (0.5 時間前置き + 3.5 時間蒸気養生) の早期強度を測定した。

表7に結果を示す。

表 6 早強型高流動コンクリート配合 (3回転用)

減水剤種	単位量 (kg/m^3)				
	水	セメント ²	炭灰	砂	砂利
SP-3	165	500	50	819	854
SP-4	165	500	0	867	854

*2; 早強ポルトランドセメント

Air 2.0%

表 7 早強型高流動コンクリート物性

減水剤種	添加量 (kg/m^3)	スラフ ^o フロー (mm)	4h 強度 (N/mm^2)
SP-3	1.75	660	10.2
SP-4	1.35	690	20.8

ポリエーテル系 SP-4 は、4 時間で 20N/mm^2 以上の強度を確保している。二次製品分野において、一般に脱型に必要な強度は 15N/mm^2 と言われているが、本配合では PE 系 SP-4 の使用により、コンクリート練混ぜから 4 時間脱型が可能であることが分かった。即ち、高流動コンクリート

であっても型枠の 1 日 3 回転使用も可能となる。

4. 結論

- 1) ポリエーテル系分散剤の初期分散性やレオロジー特性は、化学構造組成 m/n 比 (カルボキシル基ユニット / 長鎖 EO ユニット) より任意に制御可能であった。
- 2) ポリエーテル系分散剤のカルボキシル基含量は、他のポリカルボン酸系と比較して少量であるため、凝結遅延性が小さいものと考えられる。
- 3) 高流動コンクリートの配合設計にあたって、ポリエーテル系分散剤を使用した場合、その材料分離抵抗性から単位粉体量の低減が可能であった。
- 4) 高流動コンクリートにおいてポリエーテル系分散剤の早期強度発現の優位性が確認された。

参考文献

- 1) 岡村甫: 新しいコンクリート材料への期待, セメント・コンクリート, No.475, pp.2-5, 1986.9
- 2) 岡村甫 ほか: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993
- 3) 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
- 4) 北川和重 ほか: 新規高性能 AE 減水剤を用いたコンクリート物性, コンクリート工学年次論文報告集, vol.18, No.1, 1996
- 5) Hattori, K. : Experience with Mighty Superplasticizer in Japan, American Concrete Institute Publication "Superplasticizer in concrete", SP-62, pp.37-66, 1979
- 6) 太田晃 ほか: ポリカルボン酸系分散剤の分散機構に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.138-143, 1995
- 7) 木之下光男 ほか: 新規高性能 AE 減水剤の構造と特性, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.222-227, 1990